



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102668156 A

(43) 申请公布日 2012.09.12

(21) 申请号 201080046890.X

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理

(22) 申请日 2010.08.17

有限公司 11280

(30) 优先权数据

代理人 郭广迅

2009-188846 2009.08.18 JP

(51) Int. Cl.

(85) PCT申请进入国家阶段日

H01L 51/50 (2006.01)

2012.04.17

C09K 11/06 (2006.01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/005087 2010.08.17

(87) PCT申请的公布数据

W02011/021385 JA 2011.02.24

(71) 申请人 大电株式会社

地址 日本福冈县

(72) 发明人 纳户光治 板井由美 柿木泉

后藤康之

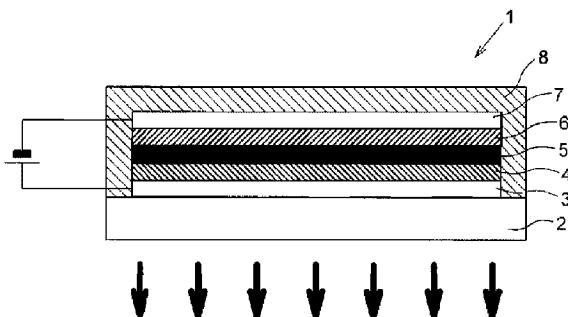
权利要求书 9 页 说明书 60 页 附图 1 页

(54) 发明名称

有机电致发光元件及新型的醇可溶性磷光发光材料

(57) 摘要

本发明提供具有在具有多层结构的有机电子元件的制造中可以通过湿式法形成且电子注入特性、电子传输特性、耐久性和发光效率优异的发光层的有机电致发光元件以及可以适用于其制造中的新型醇可溶性磷光发光材料。有机电致发光元件(1)，具有以插入到阳极(3)与阴极(7)之间的方式层压的多层有机化合物层(4)、(5)、(6)，空穴传输层(5)由在醇类溶剂中不溶的有机化合物形成，在空穴传输层(5)与阴极(7)对置一侧的表面上以与空穴传输层(5)相接的方式通过湿式法形成的发光层(6)含有主体材料和客体材料，所述主体材料由在醇类溶剂中可溶的氧化膦衍生物形成，所述客体材料在醇类溶剂中可溶、可以电激发而发光。



1. 有机电致发光元件,该有机电致发光元件具有以插入到阳极与阴极之间的方式层压的多层有机化合物层,其中,所述多层有机化合物层具有:由在醇类溶剂中不溶的有机化合物形成的空穴传输层,和

在所述空穴传输层与所述阴极对置一侧的表面上以与该空穴传输层相接的方式通过湿式法形成的发光层,

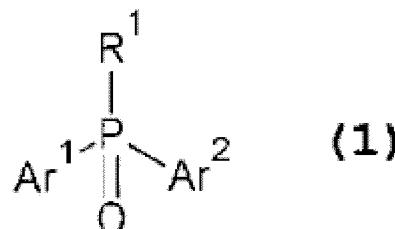
所述发光层含有主体材料和客体材料,所述主体材料由在醇类溶剂中可溶的一种或多种氧化膦衍生物形成,所述客体材料由在醇类溶剂中可溶的一种或多种有机化合物和/或有机金属化合物形成、通过所注入的电子与空穴的再结合可以电激发而发光。

2. 如权利要求1所述的有机电致发光元件,其特征在于,所述客体材料具有不与过渡金属元素或离子配位键合的氧化膦基。

3. 如权利要求1和2中任意一项所述的有机电致发光元件,其特征在于,所述发光层进一步含有含一种或多种电负性为1.6以下的金属的金属盐和/或金属化合物中的一种或多种。

4. 如权利要求1~3中任意一项所述的有机电致发光元件,其特征在于,构成所述主体材料的所述氧化膦衍生物以下述通式(1)表示,

[化学式1]

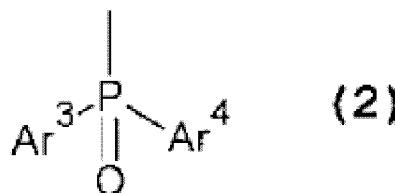


在式(1)中,

R¹表示具有一个或多个芳基和杂芳基中的一者或两者的、在任意的一个或多个碳原子上可以具有下述式(2)表示的氧化膦基的原子团,

Ar¹和Ar²各自独立地表示可以具有一个或多个取代基的芳基,Ar¹和Ar²可以通过键合而形成含有磷原子的杂环,

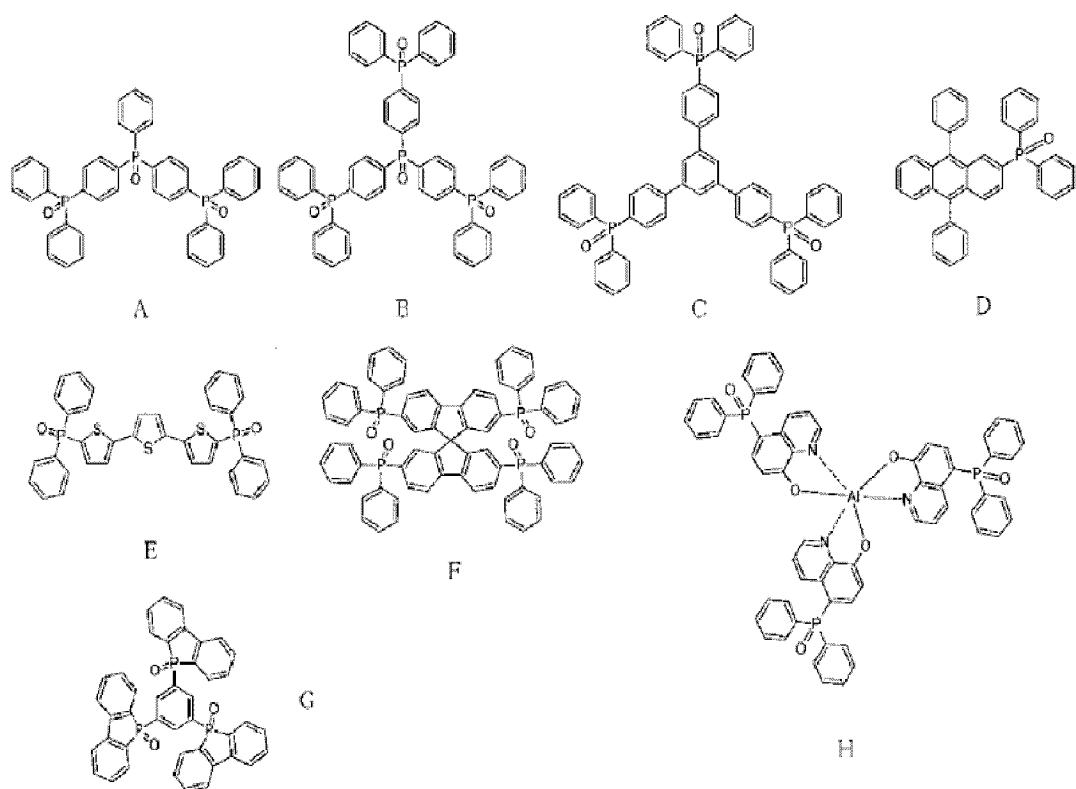
[化学式2]



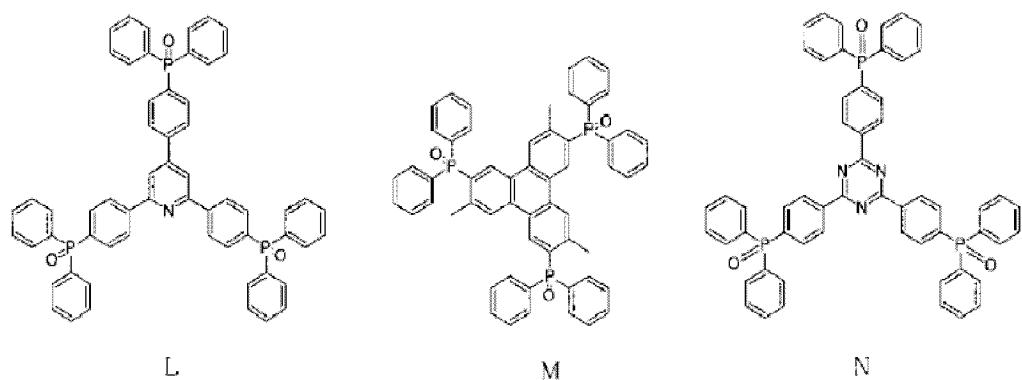
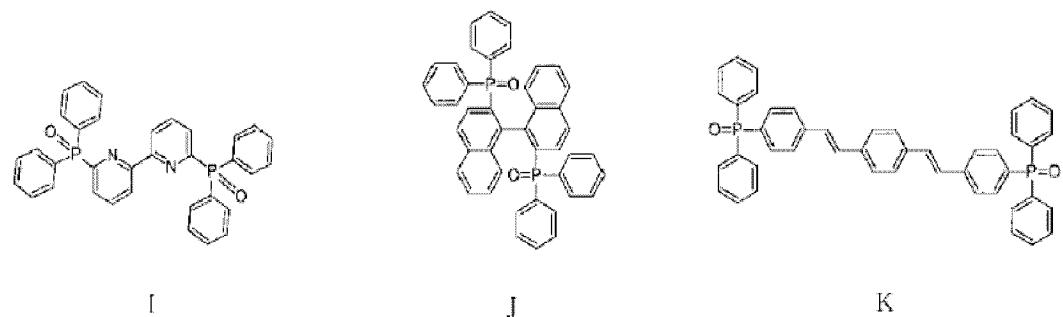
在式(2)中,Ar³和Ar⁴各自独立地表示可以具有一个或多个取代基的芳基,Ar³和Ar⁴可以通过键合而形成含有磷原子的杂环。

5. 如权利要求4所述的有机电致发光元件,其特征在于,上述式(1)表示的所述氧化膦衍生物为选自由下述式A~Q中的任意一式表示的氧化膦衍生物构成的组中的一种或多种氧化膦衍生物,

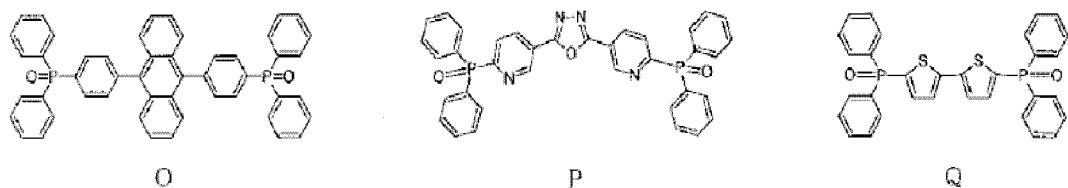
[化学式3]



[化学式 4]

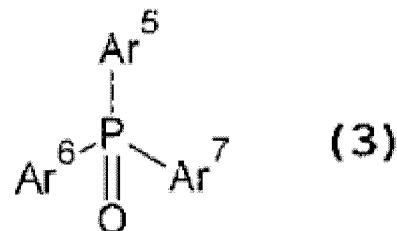


[化学式 5]



6. 如权利要求1～5中任意一项所述的有机电致发光元件，其特征在于，构成所述客体材料的所述有机化合物和/或有机金属化合物以下述通式(3)表示，

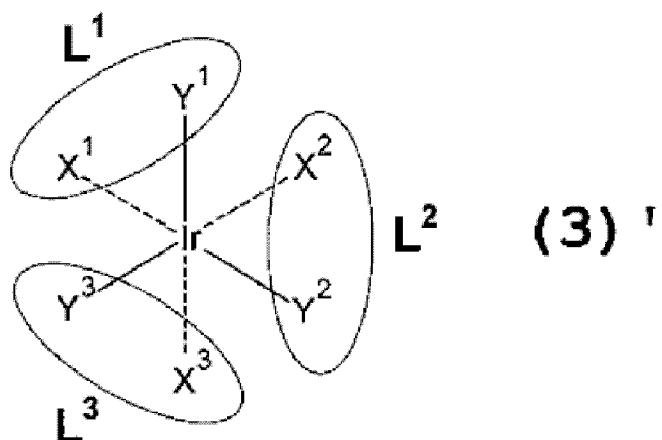
[化学式 6]



在式(3)中, Ar^5 、 Ar^6 和 Ar^7 各自独立地表示可以具有一个或多个取代基的芳基或杂芳基, 且 Ar^5 、 Ar^6 和 Ar^7 中的一个或多个含有通过所注入的电子与空穴的再结合可以电激发而发光的发光性芳香族残基。

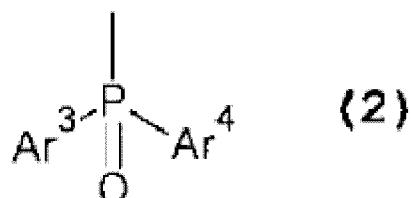
7. 如权利要求6所述的有机电致发光元件,其特征在于,上述式(3)表示的所述有机化合物和/或有机金属化合物为下述式(3)'表示的铱络合物,

〔化学式 7〕



在式(3')中, L^1 、 L^2 和 L^3 为双齿配体, X^1 、 Y^1 、 X^2 、 Y^2 、 X^3 和 Y^3 分别为双齿配体 L^1 、 L^2 和 L^3 的构成原子, 各自独立地为选自由碳原子、氧原子和氮原子构成的组中的配位原子, 且 L^1 、 L^2 和 L^3 中的一个或多个具有下述式(2)表示的氧化膦基,

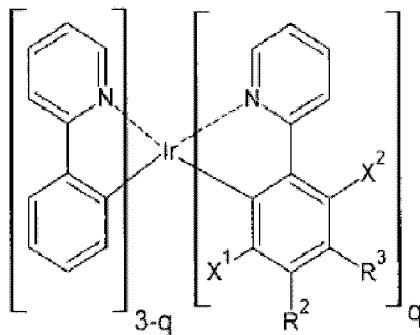
〔化学式 8〕



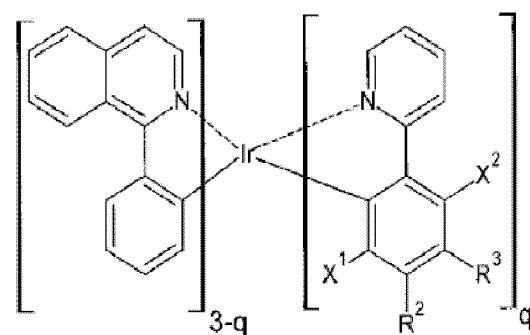
在式(2)中, Ar^3 和 Ar^4 各自独立地表示可以具有一个或多个取代基的芳基, Ar^3 和 Ar^4 可以通过键合而形成含有磷原子的杂环。

8. 如权利要求 7 所述的有机电致发光元件, 其特征在于, 上述式 (3)' 表示的所述铱络合物为下述式 (4) ~ (15) 中的任意一式表示的铱络合物,

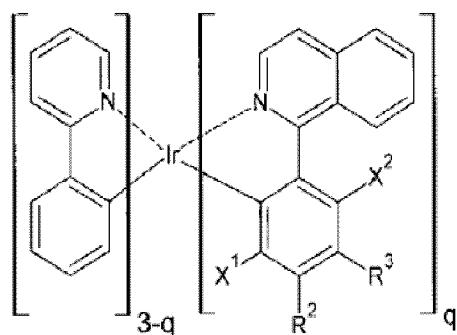
[化学式 9]



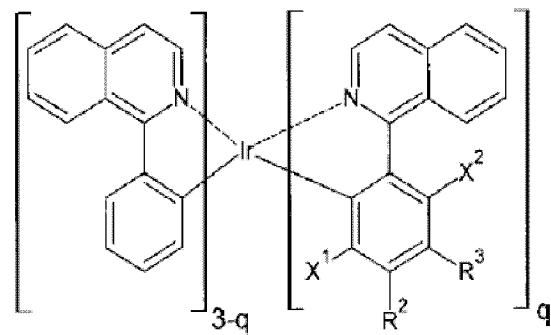
(4)



(5)

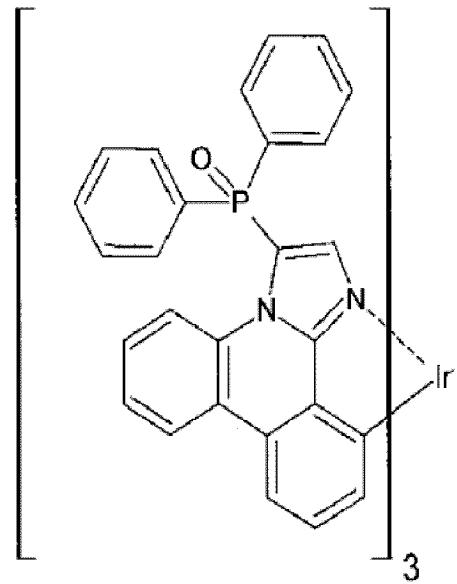


(6)

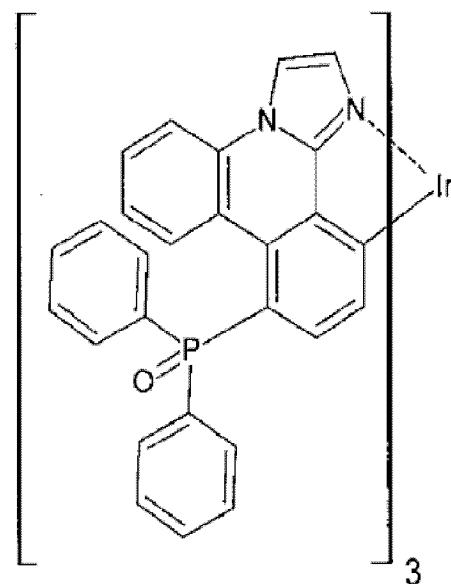


(7)

[化学式 10]

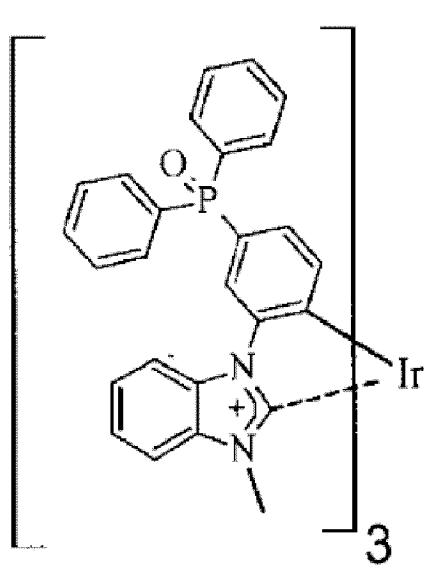


(8)

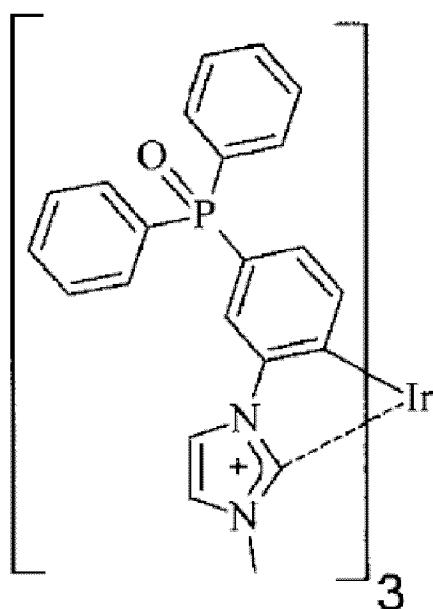


(9)

[化学式 11]

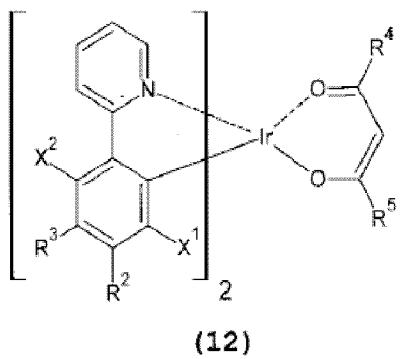


(10)

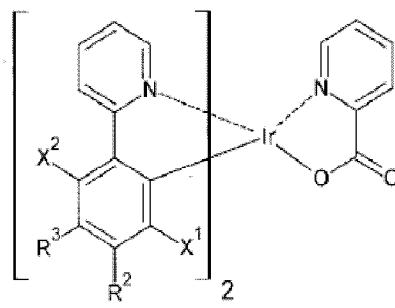


(11)

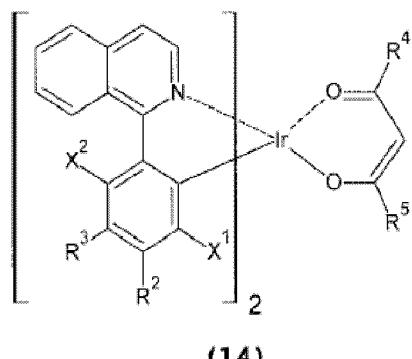
[化学式 12]



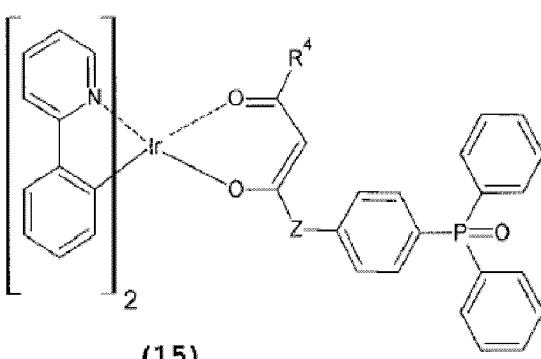
(12)



(13)



(14)

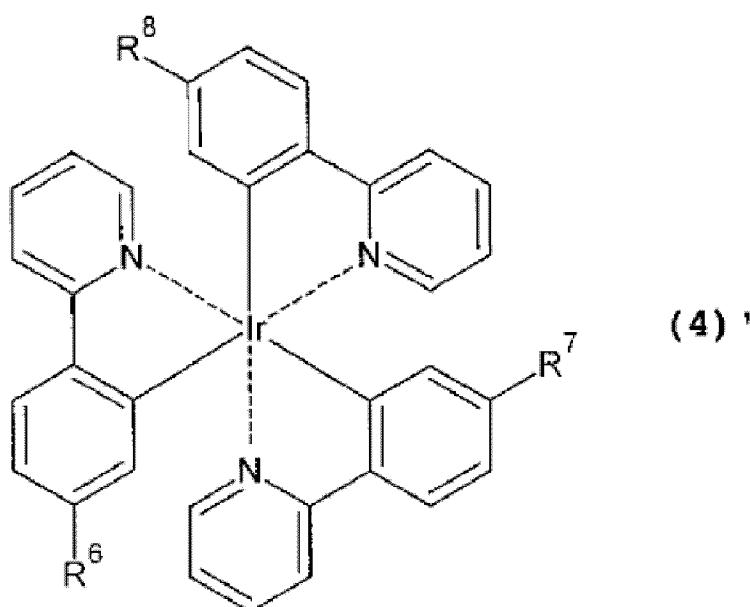


(15)

在式 (4) ~ (15) 中, R^2 和 R^3 中的任意一者表示下述式 (2) 表示的氧化膦基, 所述 R^2 和 R^3 中的另一者、 X^1 和 X^2 各自独立地选自氢原子和氟原子, q 表示 1、2 和 3 中的任意一个自然数, R^4 和 R^5 各自独立地为选自由碳原子数为 1 ~ 12 的直链或支链烷基、直链或支链氟代烷基、芳基和杂芳基构成的组中的官能团, Z 为直接键合或碳原子数为 1 ~ 12 的直链亚烷基。

9. 如权利要求 6 ~ 8 中任意一项所述的有机电致发光元件, 其特征在于, 上述式 (3)' 表示的所述铱络合物为下述式 (4)' 表示的铱络合物,

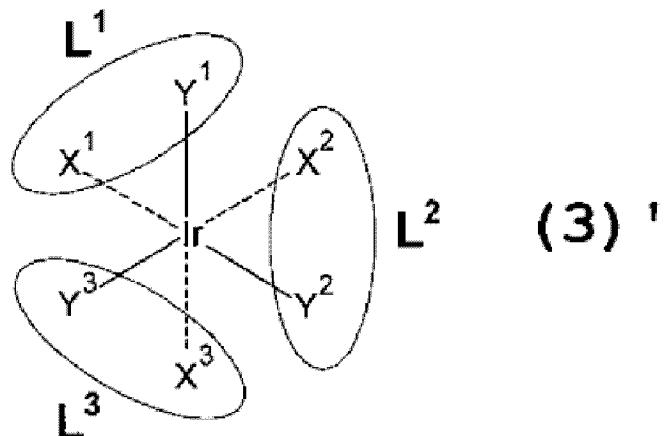
[化学式 13]



在式 (4)' 中, R^6 、 R^7 和 R^8 表示氢原子和上述式 (2) 表示的氧化膦基中的任意一种, 且 R^6 、 R^7 和 R^8 中的至少一个为上述式 (2) 表示的氧化膦基。

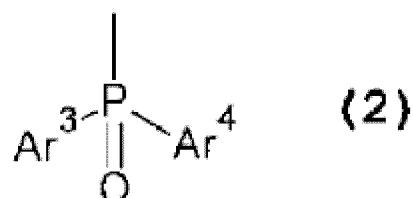
10. 醇可溶性磷光发光材料, 其特征在于, 该醇可溶性磷光发光材料以下述式 (3)' 表示,

[化学式 14]



在式 (3)' 中, L^1 、 L^2 和 L^3 为双齿配体, X^1 、 Y^1 、 X^2 、 Y^2 、 X^3 和 Y^3 分别为双齿配体 L^1 、 L^2 和 L^3 的构成原子, 各自独立地为选自由碳原子、氧原子和氮原子构成的组中的配位原子, 且 L^1 、 L^2 和 L^3 中的一个或多个具有下述式 (2) 表示的氧化膦基,

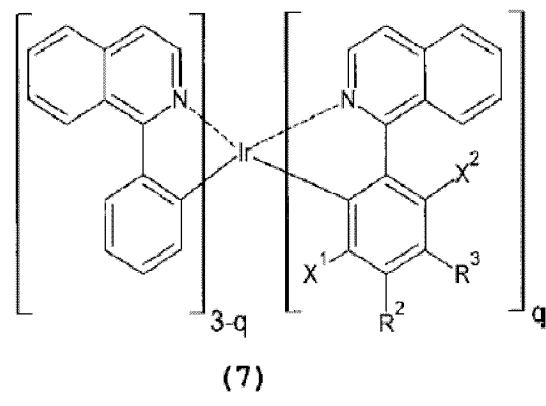
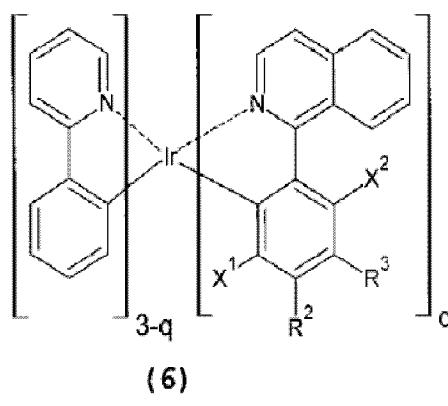
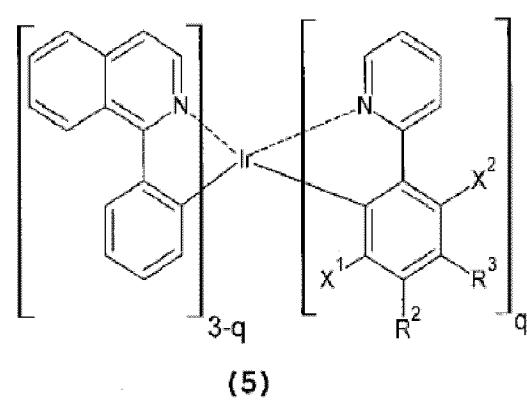
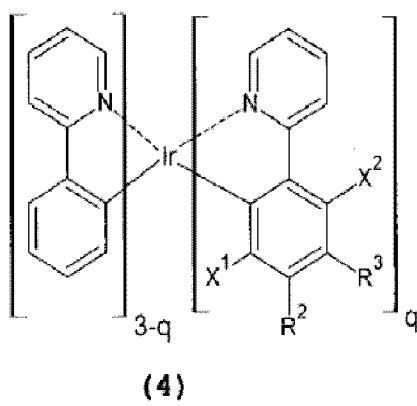
[化学式 15]



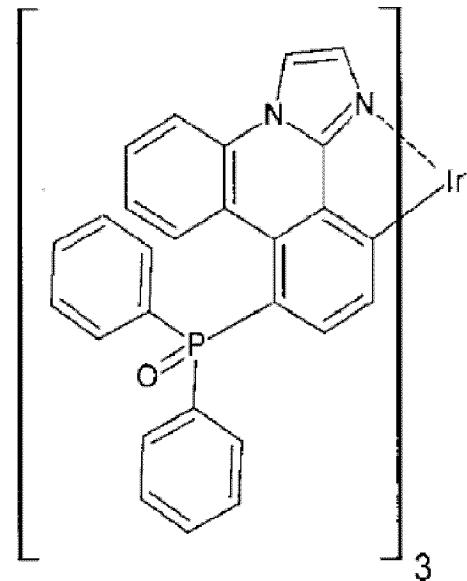
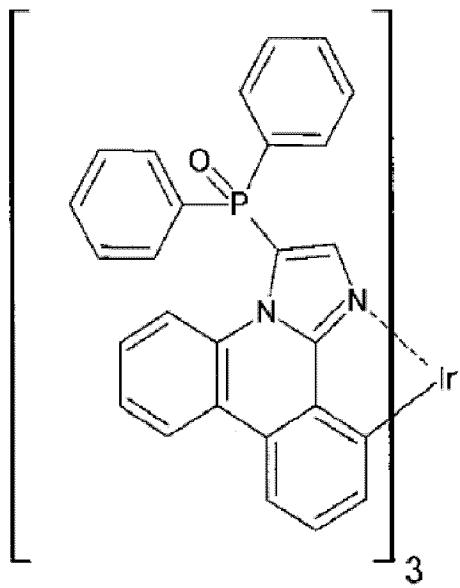
在式 (2) 中, Ar^3 和 Ar^4 各自独立地表示可以具有一个或多个取代基的芳基, Ar^3 和 Ar^4 可以通过键合而形成含有磷原子的杂环。

11. 如权利要求 10 所述的醇可溶性磷光发光材料, 其特征在于, 上述式 (3)' 表示的所述铱络合物以下述式 (4) ~ (15) 中的任意一式表示,

[化学式 16]



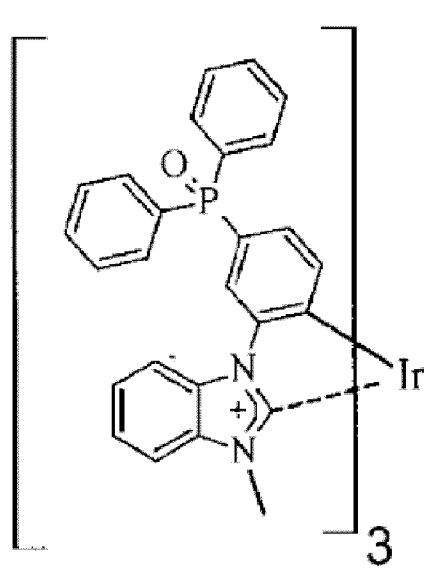
[化学式 17]



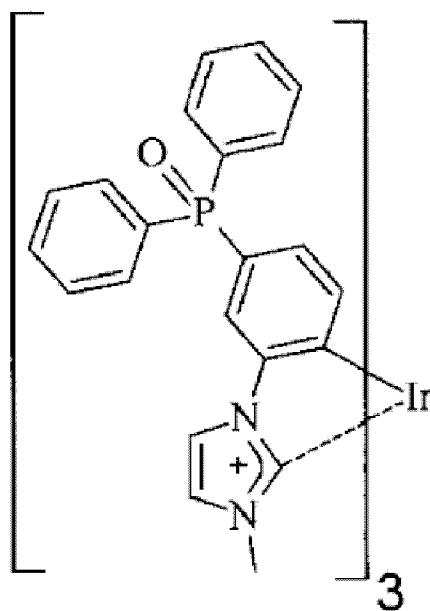
(8)

(9)

[化学式 18]

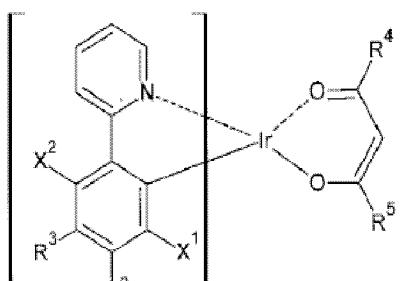


(10)

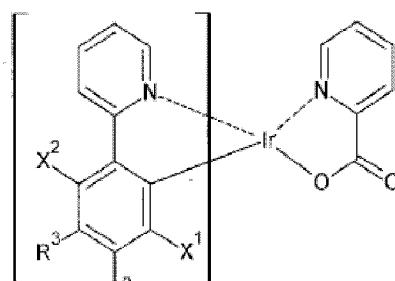


(11)

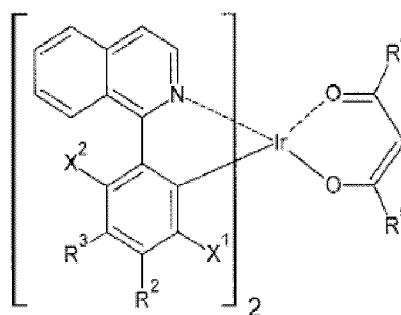
[化学式 19]



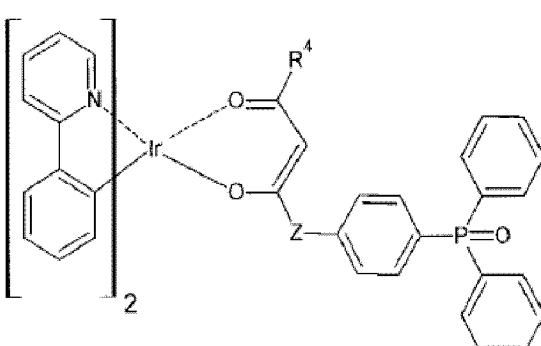
(12)



(13)



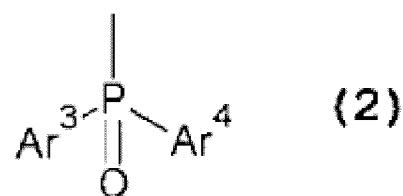
(14)



(15)

在式 (4) ~ (15) 中, R^2 和 R^3 中的任意一者表示下述式 (2) 表示的氧化膦基, 所述 R^2 和 R^3 中的另一者、 X^1 和 X^2 各自独立地选自氢原子和氟原子, q 表示 1、2 和 3 中的任意一个自然数, R^4 和 R^5 各自独立地为选自由碳原子数为 1 ~ 12 的直链或支链烷基、直链或支链氟代烷基、芳基和杂芳基构成的组中的官能团, Z 为直接键合或碳原子数为 1 ~ 12 的直链亚烷基,

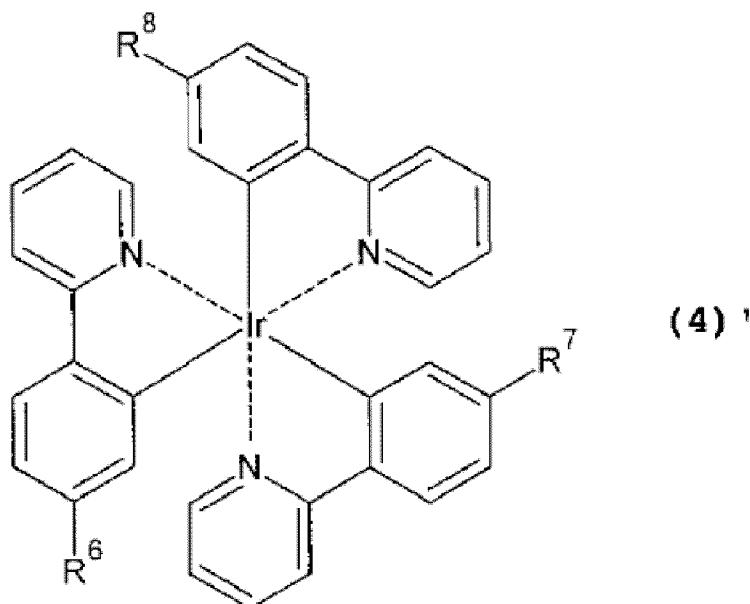
[化学式 20]



在式 (2) 中, Ar^3 和 Ar^4 各自独立地表示可以具有一个或多个取代基的芳基, Ar^3 和 Ar^4 可以通过键合而形成含有磷原子的杂环。

12. 如权利要求 10 和 11 中任意一项所述的醇可溶性磷光发光材料, 其特征在于, 所述醇可溶性磷光发光材料以下述式 (4)' 表示,

[化学式 21]



在式 (4)' 中, R^6 、 R^7 和 R^8 表示氢原子和上述式 (2) 表示的氧化膦基中的任意一种, 且 R^6 、 R^7 和 R^8 中的至少一个为上述式 (2) 表示的氧化膦基。

有机电致发光元件及新型的醇可溶性磷光发光材料

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光元件以及新型的醇可溶性磷光发光材料,更具体地说,涉及具有在具有多层结构的有机电子元件的制造中可以通过湿式法来形成、且电子注入特性、电子传输特性、耐久性和发光效率优异的发光层的有机电致发光元件以及可以适用于其制造中的新型的醇可溶性磷光发光材料。

背景技术

[0002] 在阳极与阴极之间设置有发光性有机层(有机电致发光层)的有机电致发光(EL)元件(以下称为“有机EL元件”)与无机EL元件相比,具有可以在直流低电压下驱动、亮度和发光效率高的优点,作为下一代的显示装置受到关注。最近市售全彩显示面板,盛行对于显示面的大型化、耐久性的提高等进行研究开发。

[0003] 有机EL元件为通过所注入的电子与空穴(hole)再结合而将有机化合物电激发使其发光的电发光元件。在说明有机层压薄膜元件以高亮度发光的コダツク社的Tang等人的报告(参照非专利文献1)以后,很多企业及研究机构对于有机EL元件进行研究,コダツク社提出的有机EL元件的代表性的结构为在作为透明阳极的ITO(氧化铟锡)玻璃基板上依次层压有作为空穴传输材料的二胺化合物、作为发光材料的三(8-羟基喹啉)铝(III)、作为阴极的Mg:Al,在10V左右的驱动电压下观测到约1000cd/cm²的绿色发光。现在研究及实用化的层压型有机EL元件基本上沿袭该コダツク社的结构。

[0004] 有机EL元件根据其构成材料大致被分为高分子类有机EL元件和低分子类有机EL元件,前者通过湿式法制造,后者通过气相沉积法和湿式法中的任意一种制造。高分子类有机EL元件由于难以获得元件的制造中使用的导电性高分子材料的空穴传输特性与电子传输特性的平衡,因此近年,将电子传输、空穴传输和发光的功能分离的层压型低分子类有机EL元件趋向成为主流。

[0005] 在层压型低分子类有机EL元件中,由于设置在发光性有机层与电极之间的电子传输层、电子注入层和空穴传输层的性能大幅影响装置特性,因此盛行对它们的性能提高进行研究开发,对于电子传输层和电子注入层有很多改良研究的报告。例如,在专利文献1中,提出了通过将电子传输性的有机化合物与含有作为功函数(电负性)低的金属的碱金属的金属化合物气相共沉积,使金属化合物混入到电子注入层中,由此实现电子注入层的特性的改善的技术方案。

[0006] 此外,在专利文献2中,提出了使用氧化膦化合物作为电子传输材料的技术方案。进一步地,在专利文献3中,提出了作为电子传输层的构成,在具有配位部位的有机化合物中掺杂碱金属的方法。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2005-63910号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2002-63989号公报

[0011] 专利文献 3:日本特开 2002-352961 号公报

[0012] 非专利文献

[0013] 非专利文献 1:C. W. Tang, S. A. VanSlyke 著、《Organic electroluminescent diodes》、Applied Physics Letters(美国)、美国物理学会(The American Institute of Physics)、1987 年 9 月 21 日、第 51 卷、第 12 号、p. 913-915

发明内容

[0014] 然而,专利文献 1~3 中记载的电子注入层、电子传输材料和电子传输层都是以实现工作电压的降低、发光效率的提高为目的,虽说实现了利用湿式法形成多层结构、耐久性的提高。此外,在这些发明中,由于电子传输层和电子注入层通过真空气相沉积法成膜,必需大型设备,并且同时将两种以上材料气相沉积时难以精密调整气相沉积速度,还存在生产性差的问题。

[0015] 利用湿式法进行的层压型低分子类有机 EL 元件的制造方法大致分为两种,一种是将下层制膜后、通过热或光进行交联或聚合不溶化来将上层制膜的方法,另一种是下层和上层使用溶解性大不相同的材料的方法。前者的方法中,材料的选择范围宽,另一方面在交联或聚合反应结束后难以除去反应引发剂或未反应物,耐久性存在问题。此外,后者的方法中,难以选择材料,另一方面不伴随有交联或聚合等化学反应,因此与前者的方法相比,可以形成纯度高且耐久性高的元件。如上所述,认为在利用湿式法进行的层压型低分子类有机 EL 元件的制造中,尽管存在难以选择材料的问题,然而利用了各层的构成材料的溶解性不同的后者的方法是合适的。然而,难以进行利用了各层的构成材料的溶解性不同的层压的主要原因之一为,导电性高分子或可以进行旋涂的有机半导体大部分仅溶于甲苯、氯仿、四氢呋喃等溶剂性能比较高的溶剂中,若用 P 型的导电性高分子将空穴传输层成膜后,使用同样的溶剂利用 N 型导电性高分子进行旋涂,则侵蚀底层的空穴传输性高分子,存在不能形成具有平坦、缺陷少的 PN 界面的层压结构的问题。特别是使用喷墨法时,由于溶剂通过自然干燥而除去,溶剂的滞留时间延长,因此空穴传输层或发光层的侵蚀变得剧烈,有可能非常难以得到实用上没有问题的装置特性。

[0016] 在通过使用最适于电子传输、空穴传输和发光的各种功能的材料,可以期待性能提高方面,优选分离各功能,增多层压在阳极与阴极之间的层的数目。然而,层压数的增大有可能产生步骤数或制造所需的节拍时间的增大、以及随着溶剂所导致的下层的侵蚀而性能降低等问题。

[0017] 本发明是鉴于上述情况而提出的,其目的在于,提供具有具有多层结构的有机电子元件的制造中可以通过湿式法形成且电子注入特性、电子传输特性、耐久性和发光效率优异的发光层的有机电致发光元件以及可以适用于其制造中的新型醇可溶性磷光发光材料。

[0018] 按照上述目的的本发明的第一方案通过提供下述有机电致发光元件来解决上述课题,该有机电致发光元件为具有以插入到阳极与阴极之间的方式层压的多层有机化合物层的有机电致发光元件,其中,上述多层有机化合物层具有由在醇类溶剂中不溶的有机化合物形成的空穴传输层、和在上述空穴传输层与上述阴极对置一侧的表面上以与该空穴传输层相接的方式通过湿式法形成的发光层,上述发光层含有主体材料和客体材料,所述主

体材料由在醇类溶剂中可溶的一种或多种氧化膦衍生物形成,所述客体材料由在醇类溶剂中可溶的一种或多种有机化合物和 / 或有机金属化合物形成、通过所注入的电子与空穴的再结合可以电激发而发光。

[0019] 由于发光层中含有的主体材料和客体材料两者在醇类溶剂中可溶,可以通过使用醇类溶剂的湿式法形成发光层。此外,由于空穴传输层在醇类溶剂中不溶,即使在空穴传输层的形成后形成发光层的情况下,也可以制造有机电致发光元件,而不会产生醇类溶剂所导致的空穴传输层的侵蚀及溶胀,不会产生缺陷或性能降低。进一步地,被用作主体材料的氧化膦衍生物由于具有吸电子性的氧化膦基 ($P = O$),发光层本身可以兼具高的电子传输特性和电子注入特性。因此,即使不另外形成电子传输层,也可以实现充分的元件特性,所以可以降低制造步骤中的工时,同时可以缩短制造所需的节拍时间。

[0020] 在本发明的第一方案中,上述客体材料优选具有不与过渡金属元素或离子配位键合的氧化膦基。通过也向被用作客体材料的氧化膦衍生物中导入吸电子性的氧化膦基 ($P = O$),可以进一步提高发光层的电子传输特性和电子注入特性。

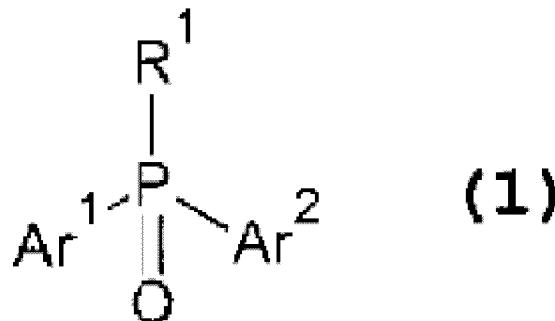
[0021] 在本发明的第一方案中,上述发光层优选进一步含有含一种或多种电负性为 1.6 以下的金属的金属盐和 / 或金属化合物中的一种或多种。

[0022] 通过电负性低 (1.6 以下) 的金属 (元素或离子) 与吸电子性的氧化膦基配位,进一步提高构成主体化合物的氧化膦衍生物的电子传输特性和电子注入特性,同时大幅提高耐久性。

[0023] 在本发明的第一方案中,构成上述主体材料的上述氧化膦衍生物可以以下述通式 (1) 表示。

[0024] [化学式 1]

[0025]



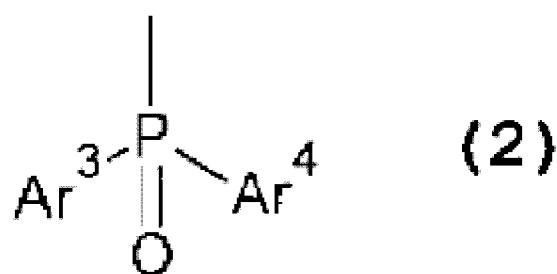
[0026] 在式 (1) 中,

[0027] R¹ 表示具有一个或多个芳基和杂芳基中的一者或两者,在任意的一个或多个碳原子上可以具有下述式 (2) 表示的氧化膦基的原子团,

[0028] Ar¹ 和 Ar² 各自独立地表示可以具有一个或多个取代基的芳基, Ar¹ 和 Ar² 可以通过键合而形成含有磷原子的杂环,

[0029] [化学式 2]

[0030]

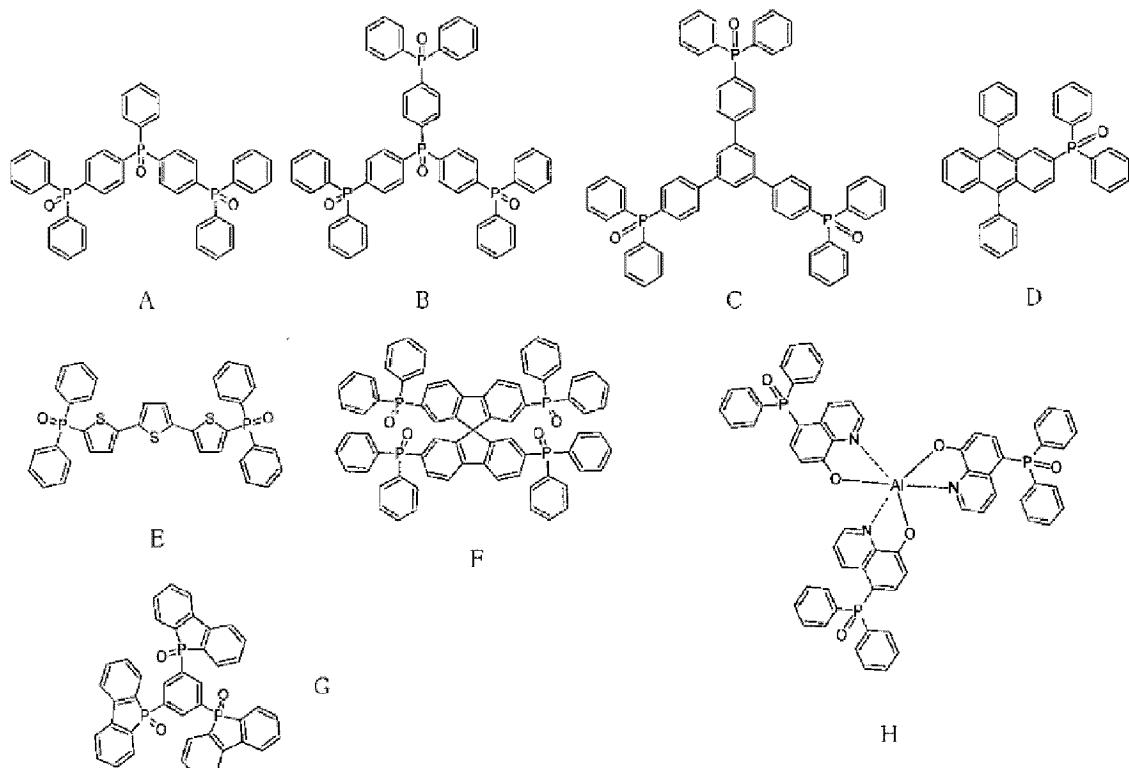


[0031] 在式 (2) 中, Ar^3 和 Ar^4 各自独立地表示可以具有一个或多个取代基的芳基, Ar^3 和 Ar^4 可以通过键合而形成含有磷原子的杂环。

[0032] 该情况下, 上述式 (1) 表示的上述氧化膦衍生物优选为选自由下述式 A ~ Q 中的任意一式表示的氧化膦衍生物构成的组中的一种或多种氧化膦衍生物。

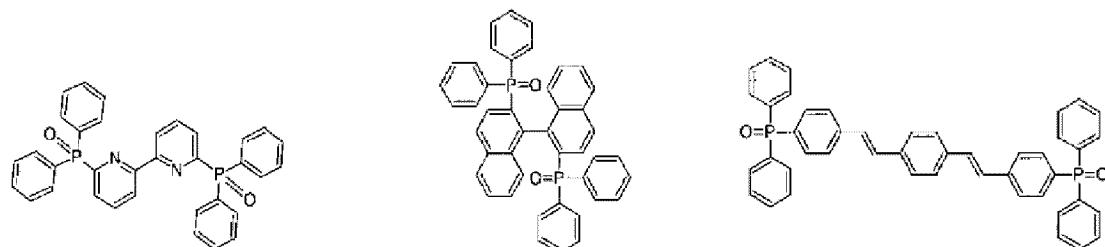
[0033] [化学式 3]

[0034]



[0035] [化学式 4]

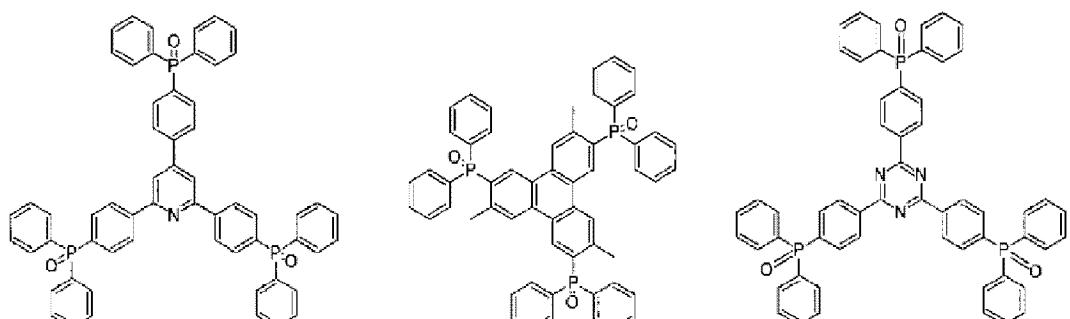
[0036]



I

J

K



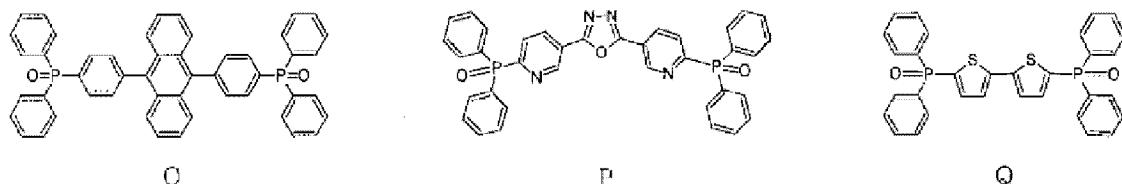
L

M

N

[0037] [化学式 5]

[0038]



O

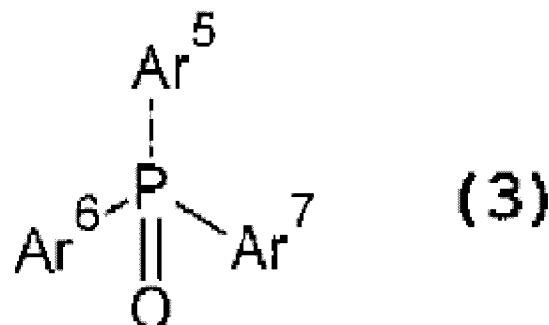
P

Q

[0039] 在本发明的第一方案中,构成上述客体材料的上述有机化合物和 / 或有机金属化合物可以以下述通式 (3) 表示。

[0040] [化学式 6]

[0041]

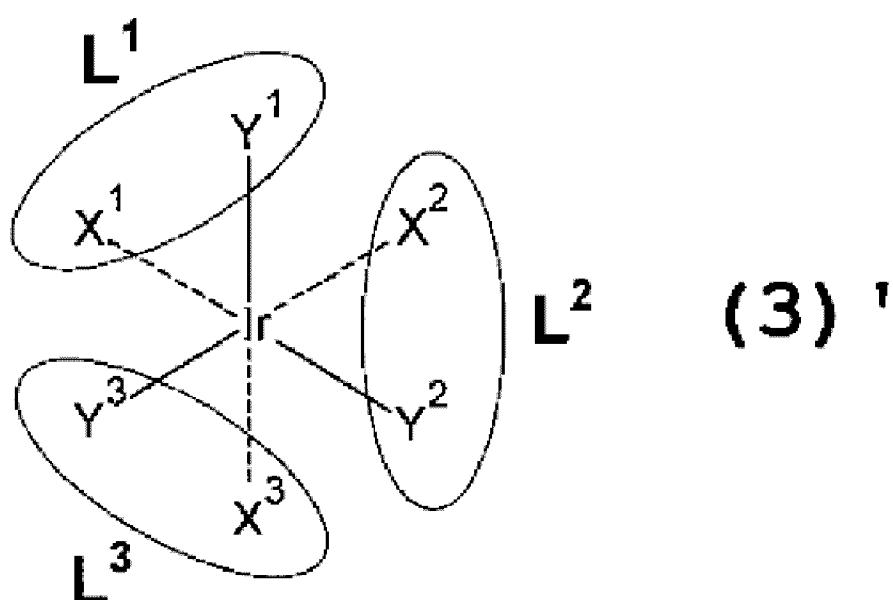


[0042] 在式 (3) 中, Ar^5 、 Ar^6 和 Ar^7 各自独立地表示可以具有一个或多个取代基的芳基或杂芳基,且 Ar^5 、 Ar^6 和 Ar^7 中的一个或多个含有通过所注入的电子与空穴的再结合可以电激发而发光的发光性芳香族残基。

[0043] 该情况下,上述式 (3) 表示的上述有机化合物和 / 或有机金属化合物优选为下述式 (3)' 表示的铱络合物,更优选为下述式 (4) ~ (15) 中的任意一式表示的铱络合物,特别优选为下述式 (4)' 表示的铱络合物。

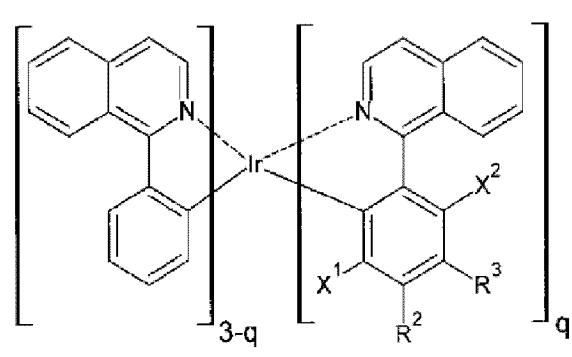
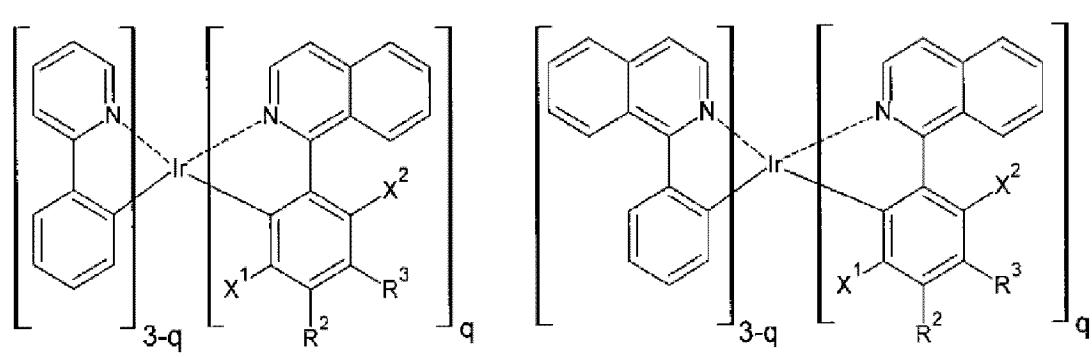
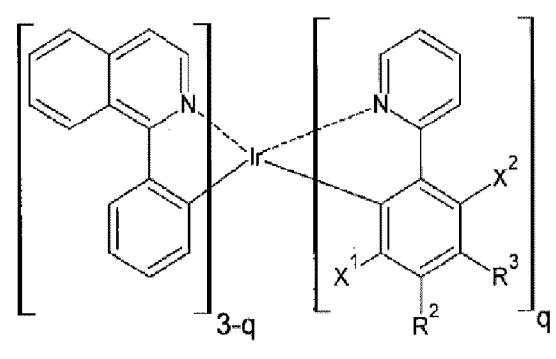
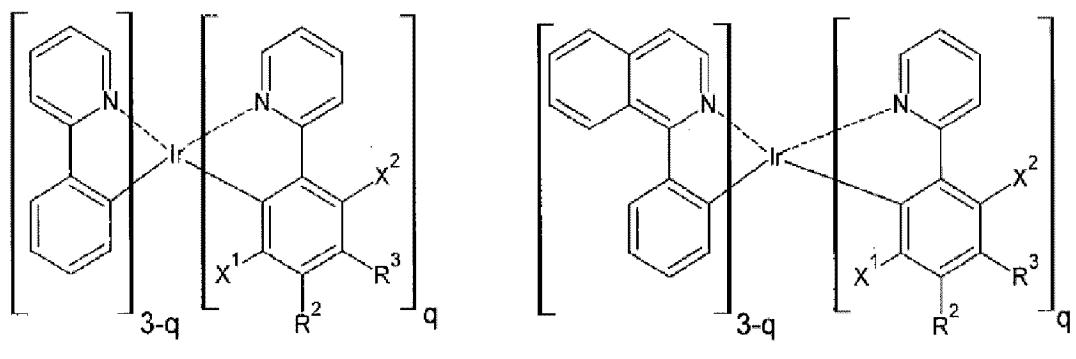
[0044] [化学式 7]

[0045]



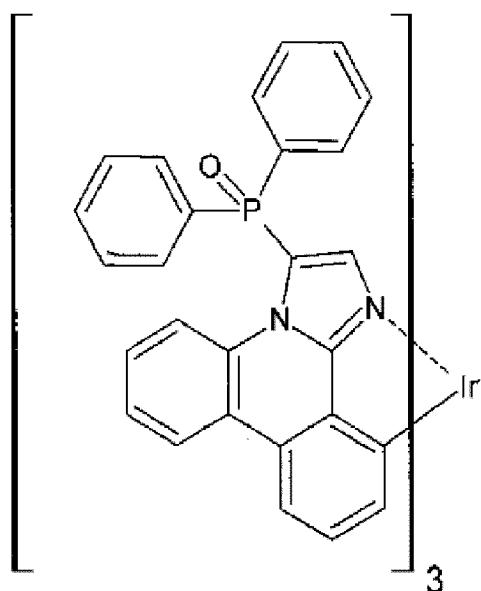
[0046] [化学式 8]

[0047]

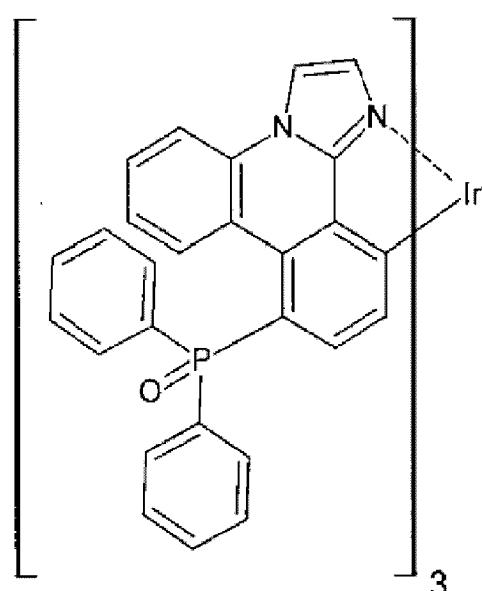


[0048] [化学式 9]

[0049]



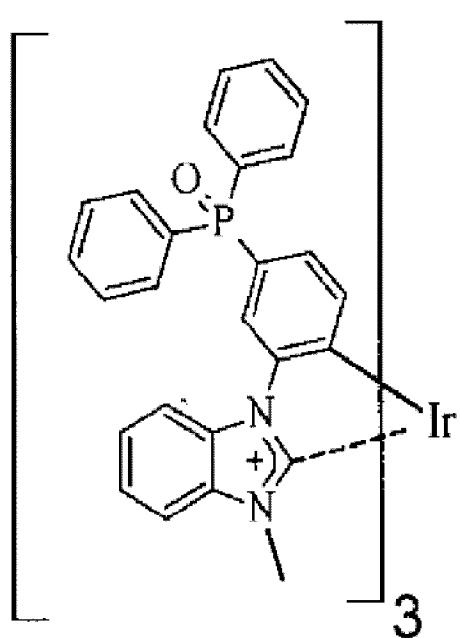
(8)



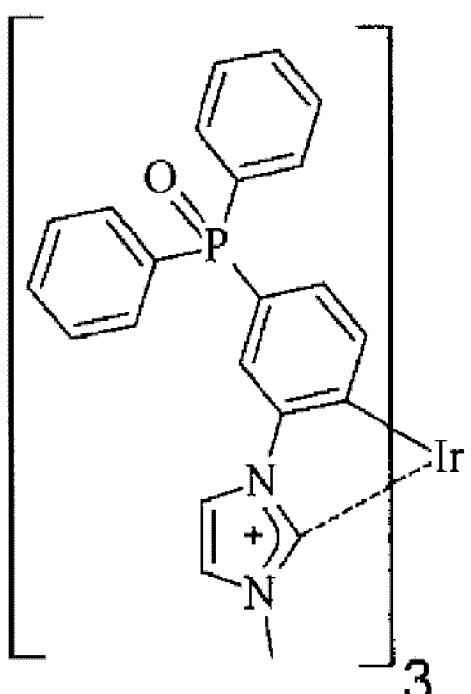
(9)

[0050] [化学式 10]

[0051]



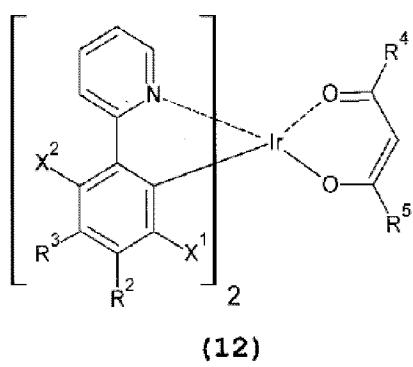
(10)



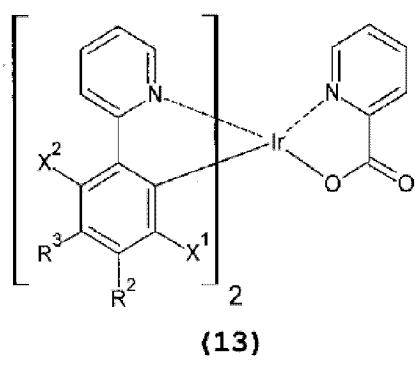
(11)

[0052] [化学式 11]

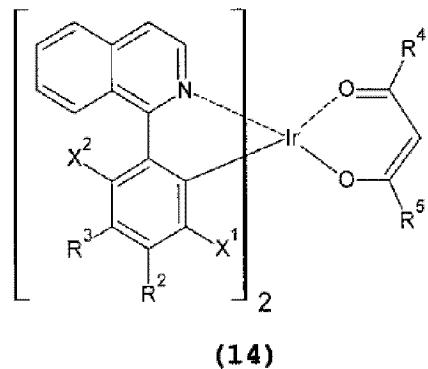
[0053]



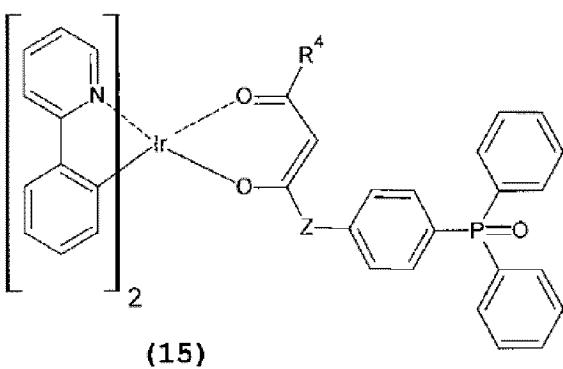
(12)



(13)



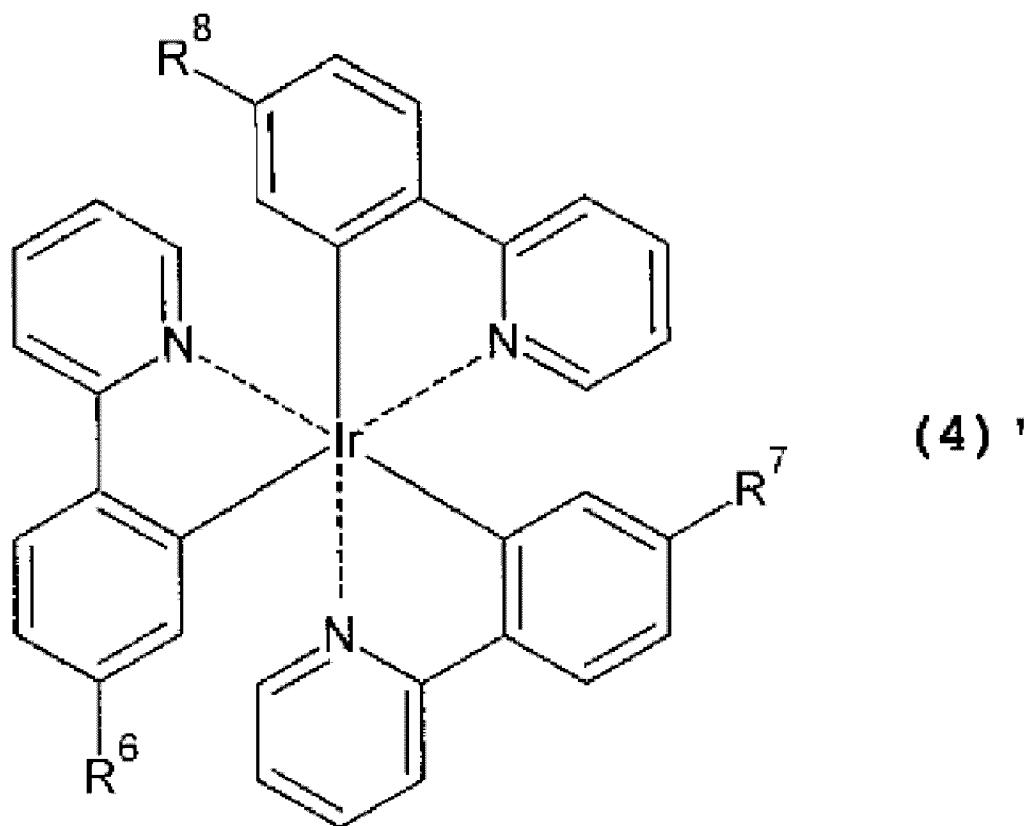
(14)



(15)

[0054] [化学式 12]

[0055]



[0056] 在式 (3)' 中, L¹、L² 和 L³ 为双齿配体, X¹、Y¹、X²、Y²、X³ 和 Y³ 分别为双齿配体 L¹、L² 和 L³ 的构成原子, 各自独立地为选自由碳原子、氧原子和氮原子构成的组中的配位原子, 且 L¹、L² 和 L³ 中的一个或多个具有上述式 (2) 表示的氧化膦基。

[0057] 在式 (4) ~ (15) 中, R^2 和 R^3 中的任意一者表示下述式 (2) 表示的氧化膦基, 上述 R^2 和 R^3 中的另一者、 X^1 和 X^2 各自独立地选自氢原子和氟原子, q 表示 1、2 和 3 中的任意一个自然数, R^4 和 R^5 各自独立地为选自由碳原子数为 1 ~ 12 的直链或支链烷基、直链或支链氟代烷基、芳基和杂芳基构成的组中的官能团, Z 为直接键合或碳原子数为 1 ~ 12 的直链亚烷基。

[0058] 此外, 在式 (4)' 中, R^6 、 R^7 和 R^8 表示氢原子和上述式 (2) 表示的氧化膦基中的任意一种, 且 R^6 、 R^7 和 R^8 中的至少一个为上述式 (2) 表示的氧化膦基。

[0059] 此外, 本发明的第二方案通过提供上述式 (3)' 表示的醇可溶性磷光发光材料来解决上述课题。

[0060] 在本发明的第二方案中, 优选上述醇可溶性磷光发光材料以上述式 (4) ~ (15) 中的任意一式表示, 更优选上述醇可溶性磷光发光材料具有上述式 (4)' 表示的结构。

[0061] 式 (3)'、优选式 (4) ~ (15) 中的任意一式、更优选式 (4)' 表示的铱络合物通过电激发, 可以经过三重态以高的量子收率进行磷光发光。此外, 上述结构式中的任意一式表示的铱络合物由于在醇类溶剂中可溶的同时具有膨松的氧化膦基, 因此在醇类溶剂中和发光层中不易形成缔合体。所以, 不易产生浓度猝灭所导致的发光效率的降低, 具有高的发光效率。

[0062] 根据本发明, 可以提供具有在具有多层结构的有机电子元件的制造中可以通过湿式法形成且电子注入特性、电子传输特性、耐久性和发光效率优异的发光层的有机电致发光元件以及可以适用于其制造中的新型醇可溶性磷光发光材料。此外, 若使用本发明涉及的醇可溶性磷光发光材料, 则在电子传输层、层压型低分子 EL 元件的制造时无需昂贵的气相沉积装置的同时, 无需进行用于金属与有机电子传输材料的气相共沉积的复杂条件设定。因此, 可以降低电子传输层、层压型低分子 EL 元件的制造成本的同时, 可以提高生产性。通过适用本发明, 提供可以以高生产性且低成本制造、发光效率优异、具有高的耐久性的有机电致发光元件。

附图说明

[0063] 图 1 为表示本发明的第一实施方式涉及的有机电致发光元件的纵截面的示意图。

具体实施方式

[0064] 接着, 对将本发明具体化的实施方式进行说明, 用于理解本发明。

[0065] (1) 有机电致发光元件

[0066] 如图 1 所示, 本发明的第一实施方式涉及的有机电致发光元件 1 为具有以插入到阳极 3 与阴极 7 之间的方式层压的多层有机化合物层 (从阳极 3 侧依次为空穴注入层 4、空穴传输层 5、发光层 6) 的有机电致发光元件。阳极 3 设置在透明的基板 2 上, 整体被密封部件 8 密封。空穴传输层 5 由在醇类溶剂中不溶的有机化合物形成。在空穴传输层 5 与阴极 7 对置一侧的表面上以与空穴传输层 5 相接的方式通过湿式法形成的发光层 6, 含有由在醇类溶剂中可溶的一种或多种氧化膦衍生物形成的主体材料 (介质), 和由优选具有不与过渡金属元素或离子配位键合的氧化膦基、在醇类溶剂中可溶的一种或多种有机化合物和 / 或有机金属化合物形成, 通过所注入的电子与空穴的再结合可以电激发而发光的客体材料

(发光中心)。

[0067] 基板2形成有机电致发光元件1的支撑体。本实施方式涉及的有机电致发光元件1由于为从基板2侧取出光的结构(底部发光型),基板2和阳极3分别由实质上透明(无色透明、着色透明或半透明)的材料构成。作为基板2的构成材料,可以举出例如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚丙烯、环烯烃聚合物、聚酰胺、聚醚砜、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯等树脂材料,石英玻璃、钠玻璃等玻璃材料等,可以使用其中的一种或组合两种以上来使用。

[0068] 对基板2的平均厚度不特别限定,优选为0.1~30mm左右,更优选为0.1~10mm左右。而且,有机电致发光元件1为从基板2的相对侧取出光的结构(顶部发光型)时,基板2可以使用透明基板和不透明基板中的任意一种。作为不透明基板的例子,可以举出由氧化铝等陶瓷材料构成的基板、在不锈钢等金属基板的表面上形成有氧化膜(绝缘膜)的基板、由树脂材料构成的基板等。

[0069] 阳极3为向后述的空穴注入层4中注入空穴的电极。作为该阳极3的构成材料,优选使用功函数大、导电性优异的材料。作为阳极3的构成材料,可以举出例如ITO(氧化铟锡)、IZO(氧化铟锆)、In₂O₃、SnO₂、含Sb的SnO₂、含Al的ZnO等氧化物,Au、Pt、Ag、Cu或含有它们的合金等,可以使用其中的一种或组合两种以上来使用。对阳极3的平均厚度不特别限定,优选为10~200nm左右,更优选为50~150nm左右。

[0070] 另一方面,阴极7为向后述的电子传输层6中注入电子的电极,设置在电子传输层6的与有机发光层5相反一侧。作为该阴极7的构成材料,优选使用功函数小的材料。作为阴极7的构成材料,可以举出例如Li、Mg、Ca、Sr、La、Ce、Er、Eu、Sc、Y、Yb、Ag、Cu、Al、Cs、Rb或含有它们的合金等,可以使用其中的一种或组合任意两种以上(例如多层的层压体等)来使用。

[0071] 特别是使用合金作为阴极7的构成材料时,优选使用含有Ag、Al、Cu等稳定的金属元素的合金,具体地说,优选使用MgAg、AlLi、CuLi等合金。通过使用这种合金作为阴极7的构成材料,可以实现阴极7的电子注入效率和稳定性的提高。对阴极7的平均厚度不特别限定,优选为50~10000nm左右,更优选为80~500nm左右。

[0072] 顶部发光型的情况下,使功函数小的材料或含有它们的合金为5~20nm左右,使其具有透过性,进而在其上表面以100~500nm左右的厚度形成ITO等透过性高的导电材料。而且,本实施方式涉及的有机电致发光元件1由于为底部发光型,不特别要求阴极7的光透过性。

[0073] 在阳极3上设置空穴注入层4和空穴传输层5。空穴注入层4具有接受由阳极3注入的空穴、并传输至空穴传输层5的功能,空穴传输层5具有将由空穴注入层4注入的空穴传输至发光层6的功能。作为空穴注入层4和空穴传输层5的构成材料,可以举出例如酞菁、酞菁铜(CuPc)、酞菁铁等金属或无金属的酞菁类化合物,聚芳基胺、芴-芳基胺共聚物、芴-联噻吩共聚物、聚(N-乙烯基咔唑)、聚乙烯基芴、聚乙烯基蒽、聚噻吩、聚烷基噻吩、聚己基噻吩、聚(对亚苯基亚乙烯基)、聚亚乙炔基亚乙烯基(ポリチニレンビニレン)、芘甲醛树脂、乙基咔唑甲醛树脂或其衍生物等,可以使用其中的一种或组合两种以上来使用。其中,空穴传输层5的构成材料有必要在醇类溶剂中不溶。

[0074] 此外,上述化合物还可以与其它化合物的混合物的方式使用。作为一例,对于含

有聚噻吩的混合物,可以举出聚(3,4-亚乙基二氧噻吩/苯乙烯磺酸)(PEDOT/PSS)等。空穴注入层4和空穴传输层5中,根据阳极3和发光层6使用的材料的种类,从空穴的注入效率及传输效率的最优化、防止来自发光层6的放射光的再吸收、耐热性等观点考虑,适当选择或组合适当的一种或多种材料来使用。

[0075] 例如,空穴注入层4优选使用空穴传导水平(E_v)与阳极3中使用的材料的功函数之差小、为了防止放射光的再吸收而在可见光区域无吸收带的材料。此外,空穴传输层5优选使用在与发光层6的构成材料之间不会形成激基复合物(exciplex)、电荷转移复合物,为了防止发光层6中生成的激发子的能量的转移或电子从发光层6注入,与发光层6的激发子能量相比单重态激发能大、带隙能大、电子传导电位(E_c)低的材料。阳极3使用ITO时,作为适用于空穴注入层4和空穴传输层5的材料的例子,可以分别举出聚(3,4-亚乙基二氧噻吩/苯乙烯磺酸)(PEDOT/PSS)和聚(N-乙烯基咔唑)(PVK)。

[0076] 而且,在本实施方式中,在阳极3与发光层6之间以单独的两层形成空穴注入层4和空穴传输层5,然而根据需要,也可以为进行从阳极3注入空穴以及向发光层6传输空穴的单一的空穴传输层,还可以为相同组成或组成互不相同的三层以上的层层压而成的结构。

[0077] 对空穴注入层4的平均厚度不特别限定,优选为10~150nm左右,更优选为50~100nm左右。此外,对空穴传输层5的平均厚度不特别限定,优选为10~150nm左右,更优选为15~50nm左右。

[0078] 在空穴传输层5上、即邻接于与阳极3相反一侧的表面来设置发光层6。向该发光层6中由阴极7直接或通过电子传输层(未图示)供给(注入)电子、此外由空穴传输层5供给(注入)空穴。于是,在发光层6的内部,空穴与电子再结合,利用该再结合时释放的能量生成激发子(exciton),激发子返回到基态时释放(发光)能量(荧光或磷光)。

[0079] 发光层6,作为构成材料,含有:

[0080] (I)由在醇类溶剂中可溶的一种或多种氧化膦衍生物形成的主体材料,和

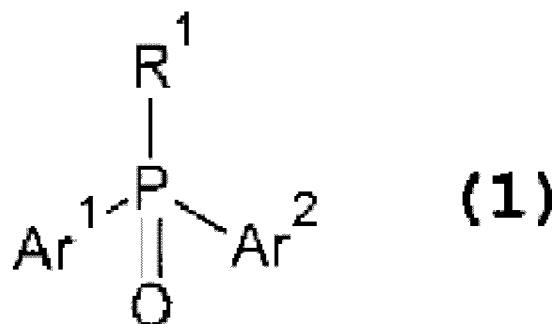
[0081] (II)由具有不与过渡金属元素或离子配位键合的氧化膦基、在醇类溶剂中可溶的一种或多种有机化合物和/或有机金属化合物形成,通过所注入的电子与空穴的再结合可以电激发而发光的客体材料。

[0082] (I)主体材料

[0083] 作为构成主体材料的上述氧化膦衍生物,优选使用下述通式(1)表示的衍生物。

[0084] [化学式13]

[0085]



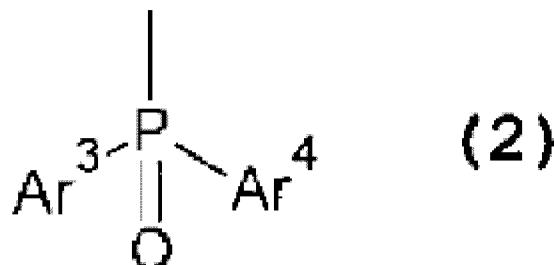
[0086] 在式(1)中,

[0087] R^1 表示具有一个或多个芳基和杂芳基中的一者或两者, 在任意的一个或多个碳原子上可以具有下述式 (2) 表示的氧化膦基的原子团,

[0088] Ar^1 和 Ar^2 各自独立地表示可以具有一个或多个取代基的芳基, Ar^1 和 Ar^2 可以通过键合而形成含有磷原子的杂环,

[0089] [化学式 14]

[0090]



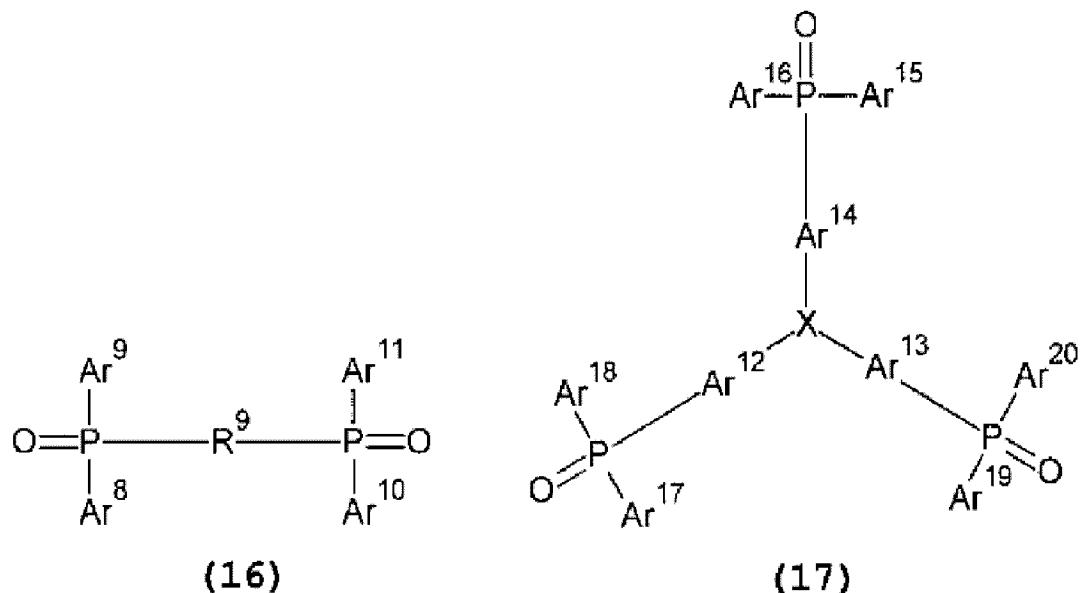
[0091] 在式 (2) 中, Ar^3 和 Ar^4 各自独立地表示可以具有一个或多个取代基的芳基, Ar^3 和 Ar^4 可以通过键合而形成含有磷原子的杂环。

[0092] 对 R^1 中含有的芳基和杂芳基的碳原子数不特别限定, 优选为 2 ~ 30, 更优选为 2 ~ 20。更具体地说, 可以举出苯基等单环式的芳香族烃基, 嘧吩环、三嗪环、呋喃环、吡嗪环、吡啶环、噻唑环、咪唑环、嘧啶环等单环式的杂环基, 萘环、蒽环等稠合多环式芳香族烃基, 嘧吩并 [3,2-b] 呋喃环等稠合多环式的杂环基, 联苯环、三联苯环等环集合式的芳香族烃基, 联噻吩环、双环呋喃环等环集合式的杂环基, 吲哚环、异喹啉环、吲哚环、咔唑环、咔啉环、喹啉环、二苯并呋喃环、噌啉环、硫茚、1,10-菲咯啉环、吩噻嗪环、嘌呤环、苯并呋喃环、噻咯环等芳香族环与杂环的组合的基团。对于 Ar^1 ~ Ar^4 中含有的芳基也与上述原子团 R^1 的情况相同, 但是优选为苯基。

[0093] 式 (1) 表示的氧化膦衍生物中, 作为主体材料, 优选使用下述通式 (16)、(17) 和 (18) 表示的氧化膦衍生物。

[0094] [化学式 15]

[0095]



(18)

[0096] 在式 (16)、(17) 和 (18) 中，

[0097] X 和 R⁹ 表示具有一个或多个芳基和杂芳基中的一者或两者，可以具有一个或多个取代基的原子团，

[0098] Ar⁸ ~ Ar²⁸ 各自独立地表示可以具有一个或多个取代基的芳基，

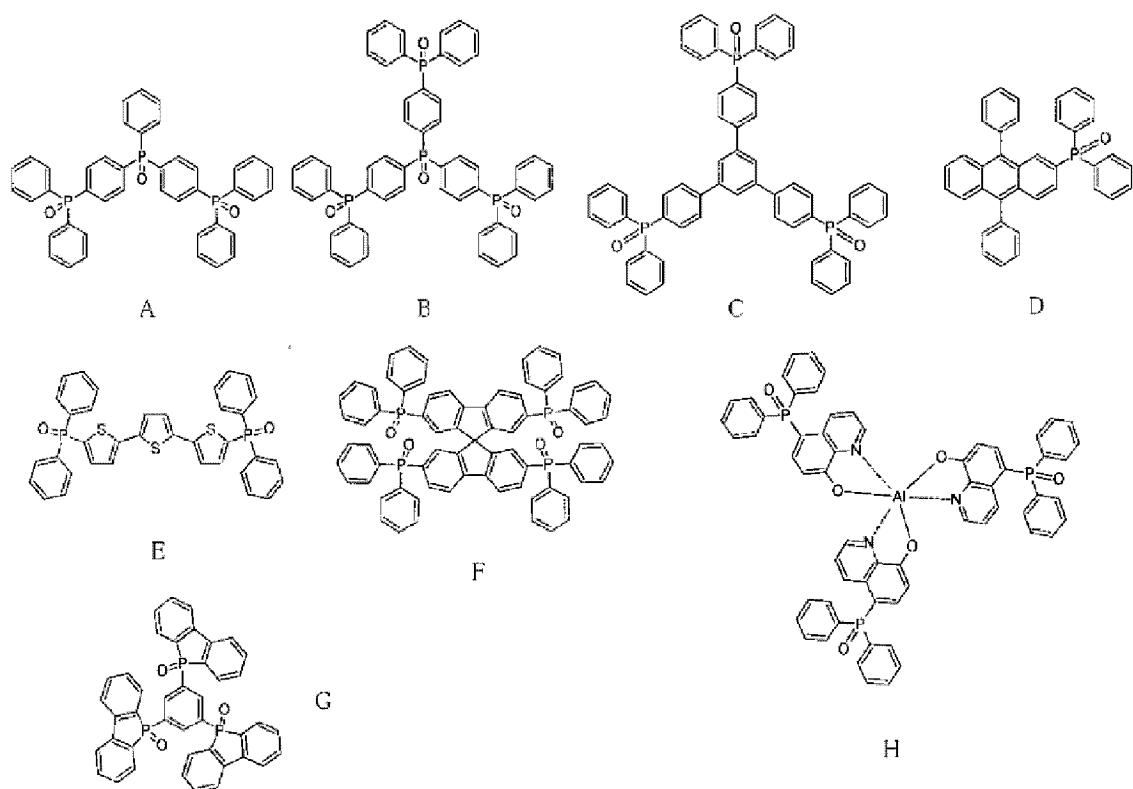
[0099] Ar⁸ 与 Ar⁹、Ar¹⁰ 与 Ar¹¹、Ar¹⁵ 与 Ar¹⁶、Ar¹⁷ 与 Ar¹⁸、Ar¹⁹ 与 Ar²⁰、Ar²¹ 与 Ar²²、Ar²³ 与 Ar²⁴、Ar²⁵ 与 Ar²⁶ 以及 Ar²⁷ 与 Ar²⁸ 分别可以通过键合而形成含有磷原子的杂环。

[0100] 对于 X、R⁹、Ar⁸ ~ Ar²⁸ 中含有的芳基，与上述原子团 R¹ 的情况相同，但是 Ar⁸ ~ Ar²⁸ 优选为苯基。

[0101] 作为氧化膦衍生物的具体例，可以举出下述结构式 A ~ Q 表示的氧化膦衍生物。

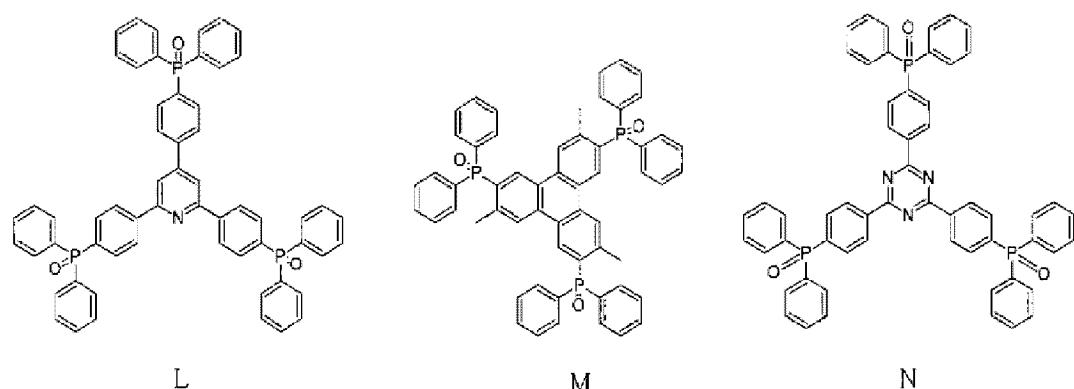
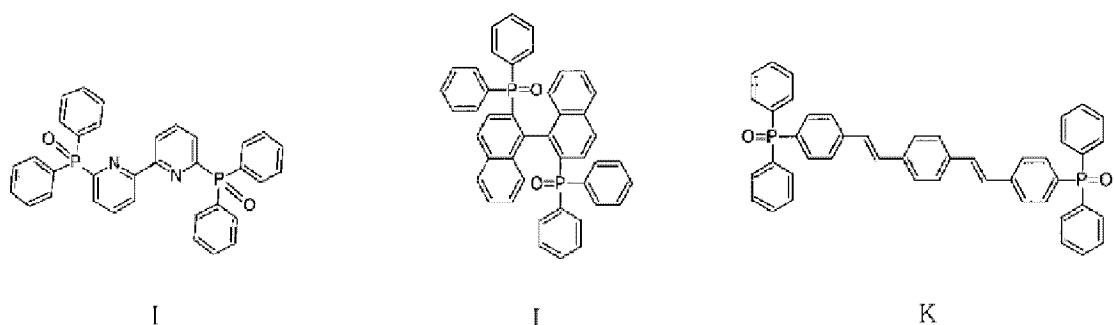
[0102] [化学式 16]

[0103]



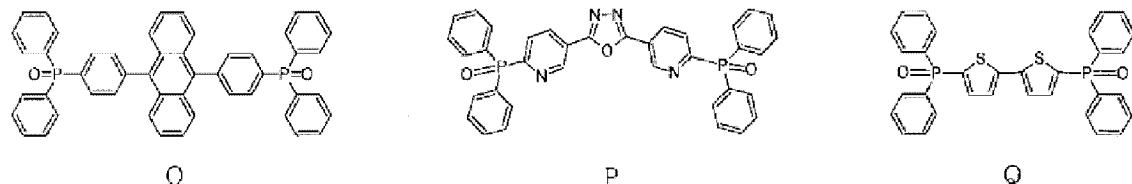
[0104] [化学式 17]

[0105]



[0106] [化学式 18]

[0107]



[0108] 氧化膦衍生物可以使用市售品,也可以使用叔膦的氧化、氯化氧膦或磷酰二氯与格氏试剂的反应、卤化芳基与二芳基氧化膦的偶合、二卤代磷杂环戊烷的水解等任意公知的方法合成来使用。

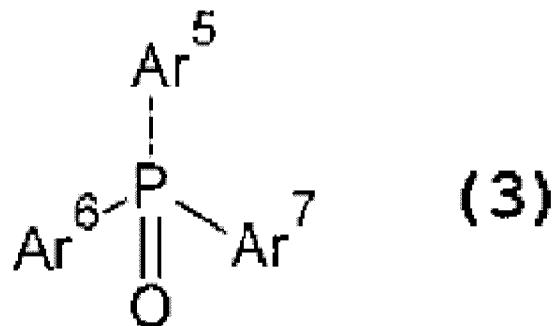
[0109] 氧化膦衍生物可以单独使用任意一种,也可以以任意的比例混合任意的两种以上来使用。通过对对于有机电致发光元件 1 的制造中使用的阴极材料、发光层 6 中含有的客体材料的种类等适当选择氧化膦衍生物或其组合,可以使电子注入特性、电子传输特性和发光特性最优化。

[0110] (II) 客体材料

[0111] 作为构成客体材料的上述有机化合物和 / 或有机金属化合物,可以从在醇类溶剂中可溶、通过所注入的电子与空穴的再结合可以电激发而发光的任意化合物中选择一种或多种来使用,但是优选为具有未与过渡金属元素或离子配合键合的氧化膦基的化合物,更优选为下述通式 (3) 表示的化合物。

[0112] [化学式 19]

[0113]



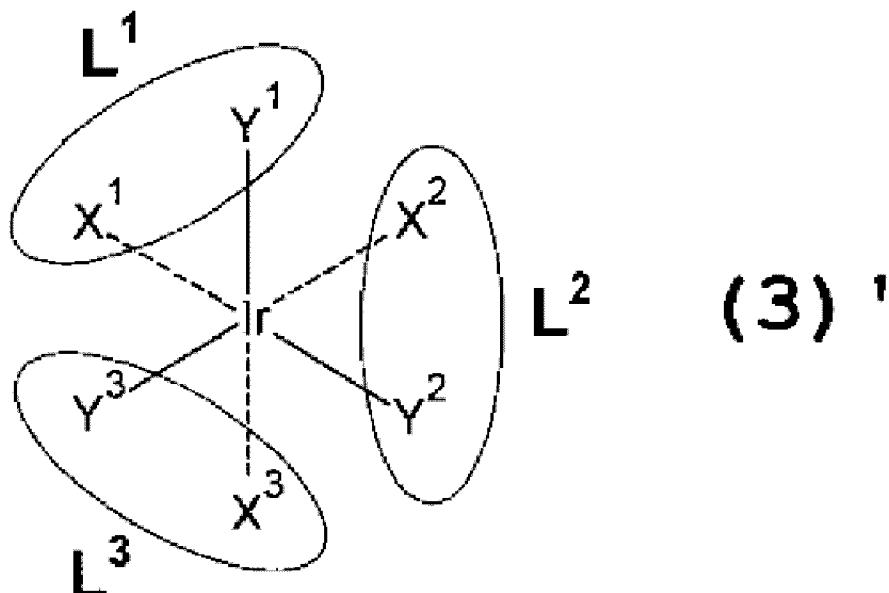
[0114] 在式(3)中, Ar^5 、 Ar^6 和 Ar^7 各自独立地表示可以具有一个或多个取代基的芳基或杂芳基, 且 Ar^5 、 Ar^6 和 Ar^7 中的一个或多个含有通过所注入的电子与空穴的再结合可以电激发而发光的发光性芳香族残基。

[0115] 作为发光性芳香族残基的例子,可以举出1,3,5-三[(3-苯基-6-三氟甲基)喹喔啉-2-基]苯(TPQ1)、1,3,5-三[{3-(4-叔丁基苯基)-6-三氟甲基}喹喔啉-2-基]苯(TPQ2)等芳基或杂芳基,三(8-羟基喹啉)铝(Alq₃)、面式三(2-苯基吡啶)铱(Ir(ppy)₃)等以芳香族化合物作为配体的有机金属络合物等,可以使用其中的一种或组合两种以上来使用。

[0116] 作为优选的客体材料的例子,可以举出下述式(3)'表示的铱络合物(本发明的第二实施方式涉及的有机单致发光材料)。

[0117] 「化学式 20」

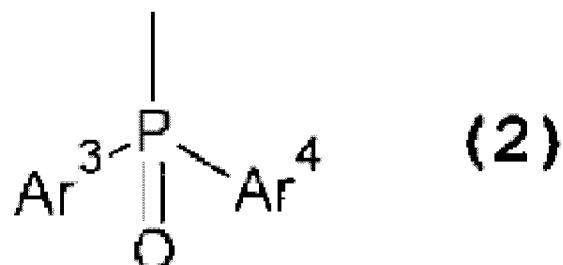
[0118]



[0119] 在式 (3)' 中, L^1 、 L^2 和 L^3 为双齿配体, 其中一个或多个具有上述发光性芳香族残基, X^1 、 Y^1 、 X^2 、 Y^2 、 X^3 和 Y^3 分别为双齿配体 L^1 、 L^2 和 L^3 的构成原子, 各自独立地为选自由碳原子、氧原子和氮原子构成的组中的配位原子, 且 L^1 、 L^2 和 L^3 中的一个或多个具有下述式 (2) 表示的氧化膦基 (可以为一种或多种中的任意一种情况)。

[0120] [化学式 21]

[0121]

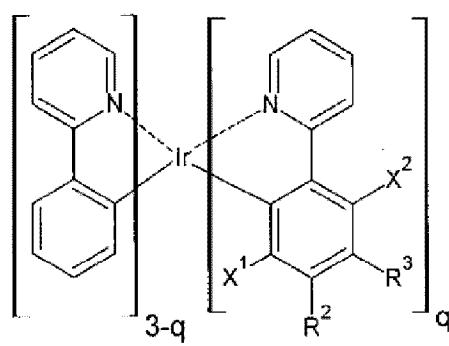


[0122] 在式 (2) 中, Ar^3 和 Ar^4 各自独立地表示具有一个或多个取代基的芳基, Ar^3 和 Ar^4 可以通过键合而形成含有磷原子的杂环。

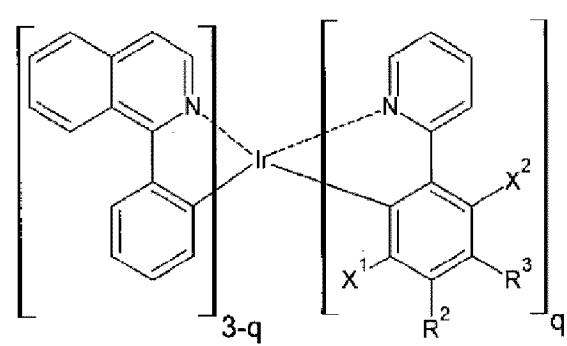
[0123] 更优选的客体材料为下述式 (4) ~ (15) 表示的铱络合物, 特别优选的客体材料为下述式 (4)' 表示的铱络合物。

[0124] [化学式 22]

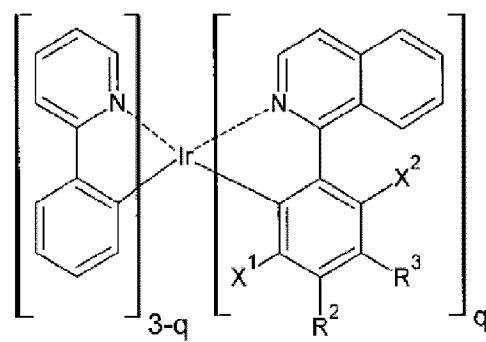
[0125]



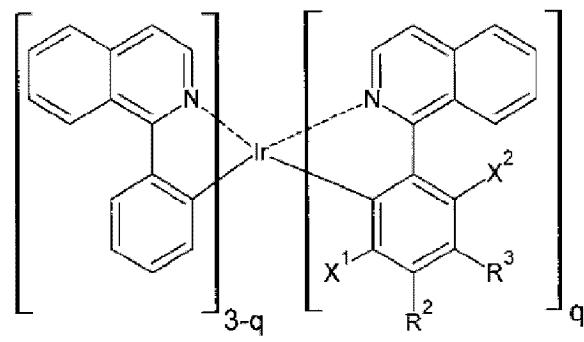
(4)



(5)



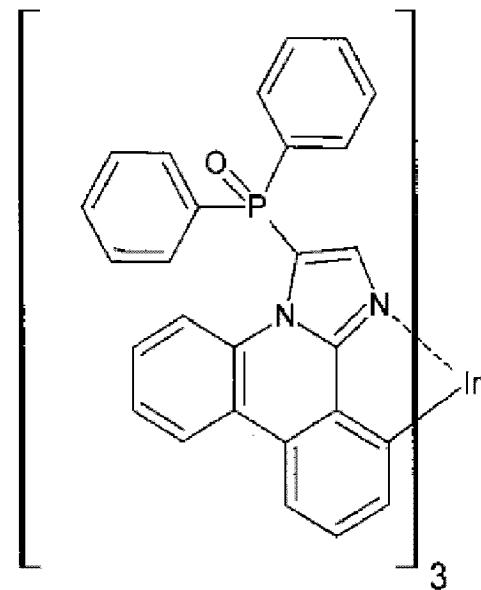
(6)



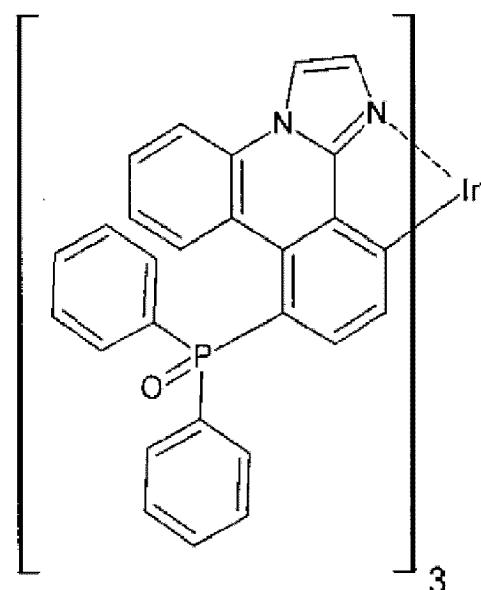
(7)

[0126] [化学式 23]

[0127]



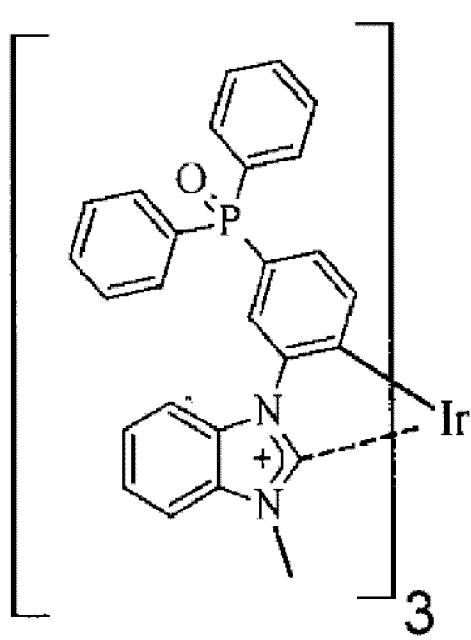
(8)



(9)

[0128] [化学式 24]

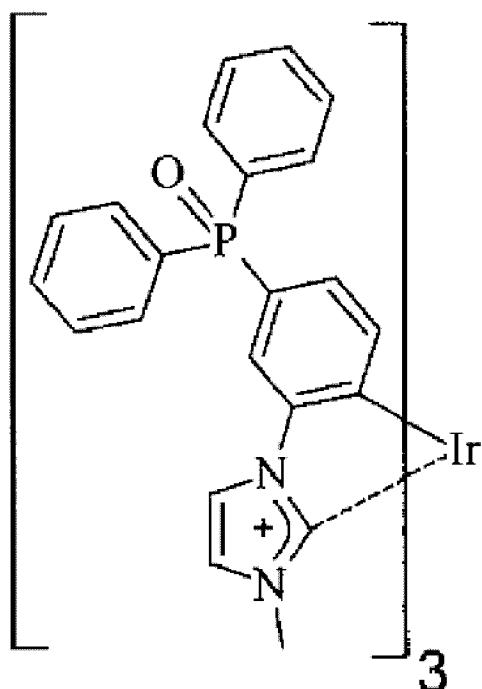
[0129]



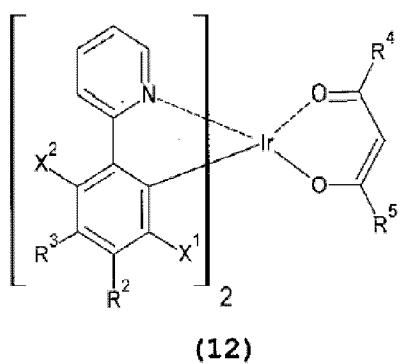
(10)

[0130] [化学式 25]

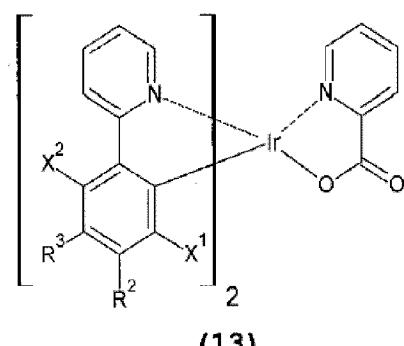
[0131]



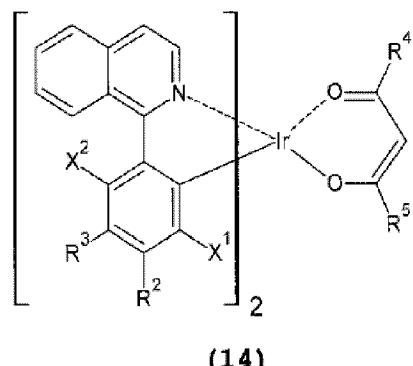
(11)



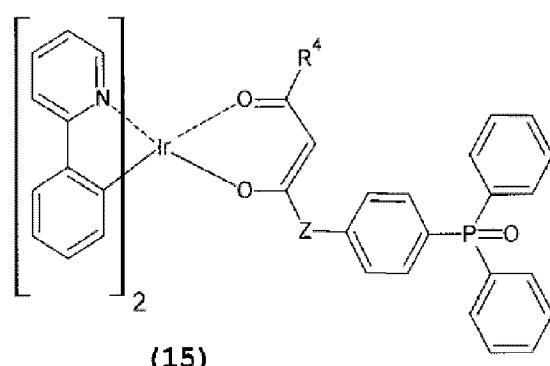
(12)



(13)



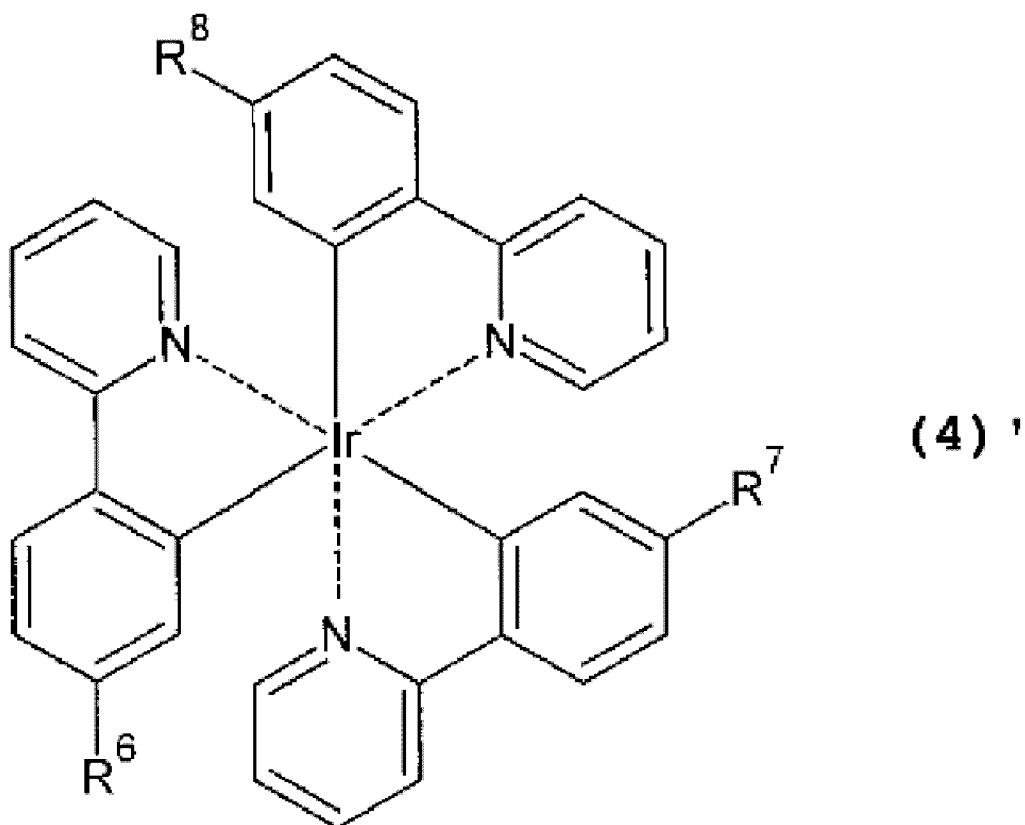
(14)



(15)

[0132] [化学式 26]

[0133]



[0134] 在式 (4) ~ (15) 中, R^2 和 R^3 中的任意一者表示上述式 (2) 表示的氧化膦基, R^2 和 R^3 的另一者、 X^1 和 X^2 各自独立地选自氢原子和氟原子, q 表示 1、2 和 3 中的任意一个自然数, R^4 和 R^5 各自独立地为选自由碳原子数为 1 ~ 12 的直链或支链烷基、直链或支链氟代烷基、芳基和杂芳基构成的组中的官能团, Z 为直接键合或碳原子数为 1 ~ 12 的直链亚烷基。此外, 在式 (4)' 中, R^6 、 R^7 和 R^8 表示氢原子和上述式 (2) 表示的氧化膦基中的任意一种, 且 R^6 、 R^7 和 R^8 中的至少一个为上述式 (2) 表示的氧化膦基。

[0135] 发光层 6 可以含有含一种或多种电负性 (x) 为 1.6 以下的任意的金属元素或离子的金属盐和 / 或金属化合物中的一种或多种。通过这些金属盐和 / 或金属化合物中含有的金属元素或离子与吸电子性的氧化膦基配位, 进一步提高构成主体化合物的氧化膦衍生物的电子传输特性和电子注入特性的同时大幅提高耐久性。而且, 电负性的最小值为 Cs 中的 $x = 0.79$ 。

[0136] 作为电负性为 1.6 以下的金属的具体例, 可以举出碱金属 (Li、Na、K、Rb、Cs)、碱土类金属 (Be、Mg、Ca、Sr、Ba) 和镧 (La)。若电负性超过 1.6, 则从阴极注入电子的效率降低, 因此电子传输特性降低。此外, 即使电负性为 1.6 以下, 对于镧以外的过渡元素, 由于 d-d 跃迁等而激发能被猝灭, 因此电子传输特性降低。所以, 优选为典型金属盐, 特别优选为电负性小的碱金属盐和碱土类金属盐。

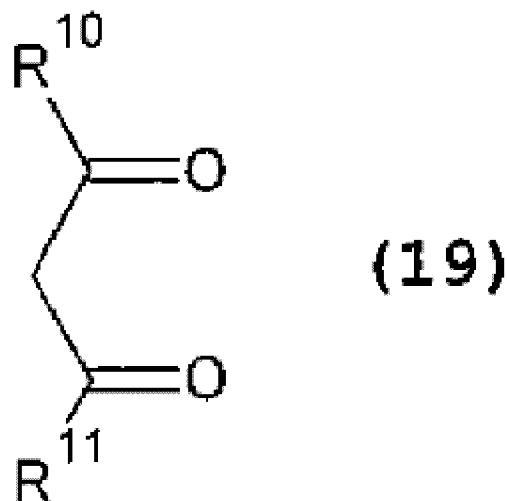
[0137] 作为含有这些金属的原料, 优选为金属醇盐、或配位了一种或多种 β -二酮的 β -二酮络合物, 而后者的情况下, 可以使在醇类溶剂中可溶的盐与游离的 β -二酮在溶液中反应 (络合), 在反应体系内生成。此时, 对所使用的金属盐的种类不特别限定, 若在醇类溶剂中可溶, 则可以使用氯化物等卤化物、硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐、乙酸盐、磺酸盐等任意的盐。

[0138] 以游离的状态或在金属 β -二酮络合物中与中心金属配位的状态用于有机电子

传输材料形成组合物的制备中的 β - 二酮具有下述通式 (19) 表示的结构。

[0139] [化学式 27]

[0140]

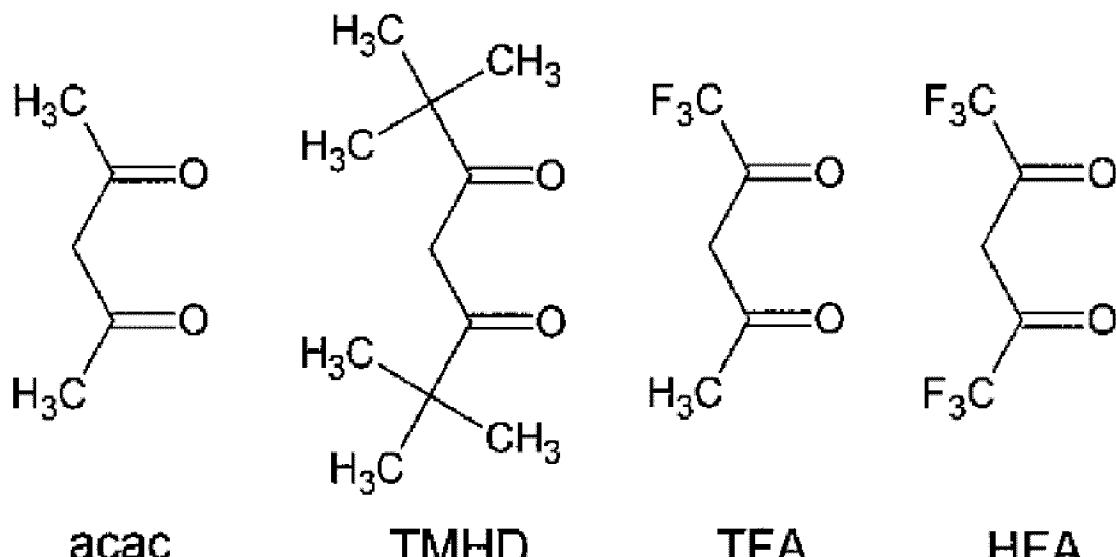


[0141] 在式 (19) 中, R^{10} 和 R^{11} 各自独立地表示选自由碳原子数为 1 ~ 12 的直链或支链烷基、直链或支链氟代烷基、芳基和杂芳基构成的组中的官能团。

[0142] 作为用于添加到发光层 6 中而可以优选使用的 β - 二酮的具体例, 可以举出下式表示的例子。下式表示的 β - 二酮, 从左边起为乙酰丙酮 (acac)、2,2,6,6- 四甲基庚烷 -3, 5- 二酮 (TMHD)、1,1,1- 三氟乙酰丙酮 (TFA)、1,1,1,5,5,5- 六氟乙酰丙酮 (HFA)。

[0143] [化学式 28]

[0144]



[0145] 利用湿式法形成发光层 6 中, 可以通过将主体材料、客体材料以及金属盐或金属化合物溶解在醇类溶剂中得到发光层形成用材料, 将该材料供给到空穴传输层 5 上后, 进行干燥 (脱溶剂或脱分散介质) 来形成。

[0146] 作为发光层形成用材料中使用的醇类溶剂, 可以使用不易使空穴注入层 4 和空穴传输层 5 溶解或溶胀, 对主体材料、客体材料以及金属盐或金属化合物的溶解性高的任意的醇类溶剂, 优选使用碳原子数为 1 ~ 7 的一元醇、更优选使用碳原子数为 1 ~ 4 的一元醇。作为这种醇类溶剂的具体例, 可以举出甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、叔丁

醇、1-戊醇、1-己醇、环己醇等。它们可以单独使用或以任意的比例混合任意的两种以上来使用。

[0147] 发光层形成用材料中含有的主体材料、客体材料以及金属盐或金属化合物的优选浓度范围,由于取决于这些材料的溶解度以及溶剂的挥发性等而未必可以明确地决定,然而例如按照总浓度计为 0.1 ~ 5 重量%、优选为 0.2 ~ 2 重量%。若主体材料、客体材料以及金属盐或金属化合物的浓度过低,则形成膜厚大的发光层 6 所必需的操作时间增大,因此生产性降低。相反地若主体材料、客体材料以及金属盐或金属化合物的浓度过高,则存在这些材料沉淀、或溶液(发光层形成用材料)的粘度过高而操作性降低的情况。

[0148] 在有机电子传输材料形成用组合物的制备中,也可以将分别制备的各原料的溶液混合。此时,各溶液中使用的溶剂可以相同,然而如果可得到均一的溶液则也可以互不相同。由此,即使在氧化膦衍生物与金属化合物的溶解性大幅不同,难以以所需的量比混合时,也可以制备溶液。进一步地,在上述任意一种液态材料的制备方法中,也可以进行混合以使主体材料、客体材料以及金属盐或金属化合物的比为所需的值。而且,客体材料的含量相对于主体材料优选为 1 ~ 25wt%,金属盐或金属化合物的含量相对于主体材料优选为 1 ~ 50wt%。

[0149] 而且,发光层 6 可以进一步含有其它的发光物质。此时,所添加的发光物质有必要在醇类溶剂中可溶。

[0150] 对发光层 6 的平均厚度不特别限定,优选为 10 ~ 150nm 左右,更优选为 40 ~ 100nm 左右。

[0151] 密封部件 8 以覆盖有机电致发光元件 1(阳极 3、空穴注入层 4、空穴传输层 5、发光层 6 和阴极 7) 的方式设置,具有气密性地密封它们、阻断氧或水分的功能。通过设置密封部件 8,得到有机电致发光元件 1 的可靠性提高、防止变质及劣化(耐久性提高)等效果。

[0152] 作为密封部件 8 的构成材料,可以举出例如 Al、Au、Cr、Nb、Ta、Ti 或含有它们的合金,氧化硅,各种树脂材料等。而且,使用具有导电性的材料作为密封部件 8 的构成材料时,为了防止短路,优选在密封部分 8 与有机电致发光元件 1 之间根据需要设置绝缘膜。此外,密封部件 8 可以以平板状与基板 2 对置,将它们之间例如用热固化性树脂等密封材密封。

[0153] 在发光层 6 与阴极 7 之间可以设置未图示的电子传输层。该电子传输层具有将由阴极 7 注入的电子传输至发光层 6 的功能。作为电子传输层的构成材料,例如可以使用以三唑衍生物、噁唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、芴酮衍生物、蒽醌二甲烷衍生物、蒽酮衍生物、二苯基苯醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物、碳二亚胺衍生物、亚芴基甲烷衍生物、二苯乙烯基吡嗪衍生物、萘或花等的芳香环四羧酸酐、酞菁衍生物、8-羟基喹啉衍生物的金属络合物,金属酞菁,将苯并噁唑或苯并噻唑作为配体的金属络合物为代表的各种金属络合物,有机硅衍生物等。

[0154] 此外,电子传输层中可以含有供电子性掺杂剂。导入到电子传输层中的供电子性掺杂剂具有利用供电子性将有机化合物还原的性能即可,优选使用 Li 等碱金属、Mg 等碱土类金属、含有稀土类金属的过渡金属或还原性有机化合物等。作为金属,可以举出 Li、Na、K、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、Cs、La、Sm、Gd 和 Yb 等。此外,作为还原性有机化合物,可以举出例如含氮化合物、含硫化合物、含磷化合物(还包括在发光层 6 中用作主体材料的氧化膦衍生物)等。此外,还可以使用日本特开平 6-212153 号公报、日本特开 2000-196140 号公报、日

本特开 2003-68468 号公报、日本特开 2003-229278 号公报、日本特开 2004-342614 等中记载的材料。

[0155] 对电子传输层的平均厚度不特别限定, 优选为 1 ~ 100nm 左右, 更优选为 10 ~ 50nm 左右。进一步地, 还可以在阴极 7 与发光层 6 或电子传输层之间根据需要设置 LiF 等形成的电荷注入层。

[0156] 有机电致发光元件 1 可以如下制造。

[0157] 首先, 准备基板 2, 在该基板 2 上形成阳极 3。

[0158] 阳极 3 例如可以使用等离子体 CVD、热 CVD、激光 CVD 等化学气相沉积法 (CVD), 真空气相沉积、溅射、离子镀等干式镀敷法, 电场镀敷、浸渍镀敷、无电场镀敷等湿式镀敷法, 喷涂法, 溶胶・凝胶法, MOD 法, 金属箔的接合等来形成。

[0159] 接着, 在阳极 3 上依次形成空穴注入层 4 和空穴传输层 5。

[0160] 空穴注入层 4 和空穴传输层 5 可以如下形成: 将空穴注入材料溶解在溶剂中或分散在分散介质中而成的空穴注入层形成用材料供给到阳极 3 上后, 进行干燥 (脱溶剂或脱分散介质), 接着将空穴传输材料溶解在溶剂中或分散在分散介质中而成的空穴传输层形成用材料供给到空穴注入层 4 上后, 进行干燥, 由此形成空穴注入层 4 和空穴传输层 5。作为空穴注入层形成用材料和空穴传输层形成用材料的供给方法, 例如可以使用旋涂法、铸塑法、微凹版印刷涂布法、凹版印刷涂布法、棒涂法、辊涂法、绕线棒涂布法、浸涂法、喷涂法、丝网印刷法、苯胺印刷法 (フレキソ印刷法)、胶版印刷法 (オフセット印刷法)、油墨印刷法等各种涂布法。通过使用这种涂布法, 可以比较容易地形成空穴注入层 4 和空穴传输层 5。

[0161] 作为在空穴注入层形成用材料和空穴传输层形成用材料的制备中使用的溶剂或分散介质, 可以举出例如硝酸、硫酸、氨、过氧化氢、水、二硫化碳、四氯化碳、碳酸亚乙酯等无机溶剂, 甲乙酮 (MEK)、丙酮、二乙基酮、甲基异丁基酮 (MIBK)、甲基异丙基酮 (MIPK)、环己酮等酮类溶剂, 甲醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、二甘醇 (DEG)、甘油等醇类溶剂 (其中, 空穴注入材料和空穴传输材料不溶的情况下, 可以仅作为分散介质使用)、二乙基醚、二异丙基醚、1,2-二甲氧基乙烷 (DME)、1,4-二噁烷、四氢呋喃 (THF)、四氢吡喃 (THP)、苯甲醚、二甘醇二甲基醚 (diglyme)、二甘醇乙基醚 (卡必醇) 等醚类溶剂, 甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、苯基溶纤剂等溶纤剂类溶剂, 己烷、戊烷、庚烷、环己烷等脂肪族烃类溶剂, 甲苯、二甲苯、苯等芳香族烃类溶剂, 吡啶、吡嗪、呋喃、吡咯、噻吩、甲基吡咯烷酮等芳香族杂环化合物类溶剂, N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、N,N-二甲基乙酰胺 (DMA) 等酰胺类溶剂, 氯苯、二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷等卤化合物类溶剂, 乙酸乙酯、乙酸甲酯、甲酸乙酯等酯类溶剂, 二甲基亚砜 (DMSO)、环丁砜等硫化合物类溶剂, 乙腈、丙腈、丙烯腈等腈类溶剂, 甲酸、乙酸、三氯乙酸、三氟乙酸等有机酸类溶剂等各种有机溶剂, 或含有它们的混合溶剂等。

[0162] 而且, 干燥例如可以通过在大气压或减压氛围气体中的放置、加热处理、惰性气体的喷吹等来进行。

[0163] 在本步骤之前, 还可以对阳极 3 的上表面实施氧等离子体处理。由此, 可以对阳极 3 的上表面赋予亲液性、除去 (洗涤) 附着在阳极 3 的表面上的有机物、调整阳极 3 的上表面附近的功函数等。

[0164] 其中, 作为氧等离子体处理的条件, 例如优选为等离子体功率 100 ~ 800W 左右、氧

气流量 $50 \sim 10 \text{mL/min}$ 左右、被处理部件（阳极 3）的搬运速度 $0.5 \sim 10 \text{mm/sec}$ 左右、基板 2 的温度 $70 \sim 90^\circ\text{C}$ 左右。

[0165] 接着，在空穴传输层 5 上（阳极 3 的一方表面侧）形成发光层 6。

[0166] 发光层 6 可以如下形成：将上述主体材料和客体材料溶解在溶剂中或分散在分散介质中形成发光层形成用材料，将该材料供给到空穴传输层 5 上后，进行干燥（脱溶剂或脱分散介质），由此形成发光层 6。发光层形成用材料的供给方法及干燥的方法与空穴注入层 4 和空穴传输层 5 的形成中说明的方法相同。

[0167] 接着，根据需要，将有机电子传输材料形成用组合物供给到发光层 6 上后干燥，由此得到电子传输层。有机电子传输材料形成用组合物的供给方法和干燥的方法与空穴注入层 4 和空穴传输层 5 的形成中说明的方法相同，因此省略具体的说明。

[0168] 最后，在电子传输层 6 上（与有机发光层 5 相反一侧）形成阴极 7。

[0169] 阴极 7 例如可以使用真空气相沉积法、溅射法、金属箔的接合、金属微粒油墨的涂布及烧结等来形成。

[0170] 最后，以覆盖所得到的有机发光元件 1 的方式覆盖密封部件 8，与基板 2 接合。

[0171] 经过以上步骤，得到有机电致发光元件 1。

[0172] 根据以上的制造方法，在有机层（空穴注入层 4、空穴传输层 5、发光层 6）的形成、使用金属微粒油墨的情况下，在阴极 7 的形成中，无需真空装置等大型设备，因此可以实现有机发光元件 1 的制造时间和制造成本的降低。此外，通过适用喷墨法（液滴吐出法），大面积元件的制造或多色的分别涂布变得容易。

[0173] 而且，在本实施方式中，对通过液相步骤制造空穴注入层 4 和空穴传输层 5 进行了说明，然而根据所使用的空穴注入材料和空穴传输材料的种类，这些层也可以通过真空气相沉积法等气相步骤形成。

[0174] 这种有机电致发光元件 1 例如可以用作光源等。此外，通过将多个有机电致发光元件 1 配置成矩阵状，可以构成显示装置。

[0175] 而且，作为显示装置的驱动方式不特别限定，可以为有源矩阵方式、无源矩阵方式中的任意一种。

[0176] 作为供给到有机电致发光元件 1 中的电能源，主要为直流电流，然而也可以使用脉冲电流或交流电流。对电流值和电压值不特别限定，若考虑到元件的消耗功率、寿命，则应以尽可能低的能量得到最大的亮度。

[0177] 构成显示装置的“矩阵”指的是用于显示的像素（pixel）被配置成点阵状，通过像素的集合来显示文字或图像。像素的形状、尺寸由用途决定。例如个人计算机、监视器、电视机的图像和文字显示中，通常使用一边为 $300 \mu\text{m}$ 以下的方形的像素，显示面板等大型显示器的情况下，使用一边为 mm 数量级的像素。单色显示的情况下，排列相同颜色的像素即可，彩色显示的情况下，排列显示红、绿、蓝的像素。此时，典型地有三角形型和条纹型。而作为该矩阵的驱动方法，可以为无源矩阵方式和有源矩阵方式中的任意一种。前者具有结构简单的优点，然而考虑到工作特性的情况下，有时后者的有源矩阵优异，因此有必要将其根据用途区别使用。

[0178] 有机电致发光元件 1 可以为段型的显示装置。“段型（セグメントタイプ）”指的是形成规定形状的图案，使所决定的区域发光以显示预先决定的信息。可以举出例如数字

钟表或温度计中的时刻或温度显示、音频仪器或电磁烹调器等工作状态显示、车辆的面板显示等。而且，上述矩阵显示和段型显示可以共存于相同的面板中。

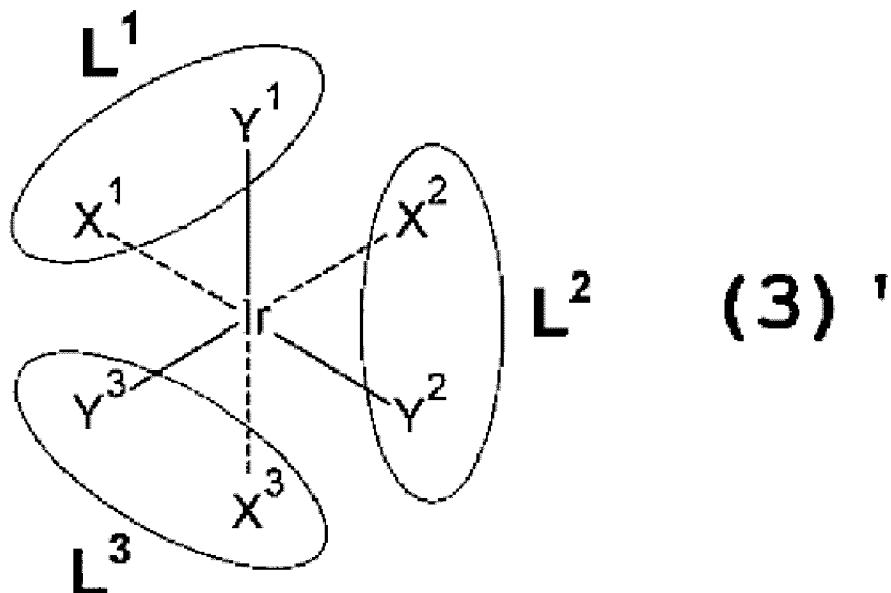
[0179] 有机电致发光元件 1 被用于提高不能自发光的显示装置的可视性，可以为液晶显示装置、钟表、音频仪器、车辆面板、显示板、标识等中使用的背光源。特别是作为液晶显示装置、其中薄型化成为课题的个人计算机用途的背光源，与荧光灯或导光板构成的以往的背光源相比，可以实现薄型化、轻量化。

[0180] (2) 有机电致发光材料

[0181] 本发明的第二实施方式涉及的有机电致发光材料为具有下述式 (3)'、优选下述式 (4) ~ (15) 中任意一式表示的结构的铱络合物。

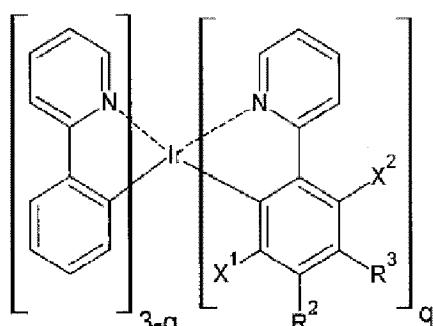
[0182] [化学式 29]

[0183]

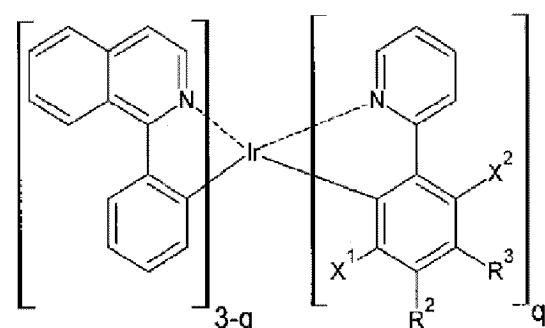


[0184] [化学式 30]

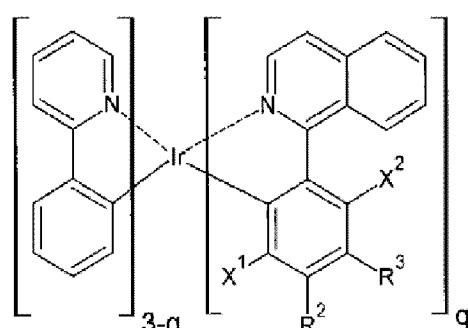
[0185]



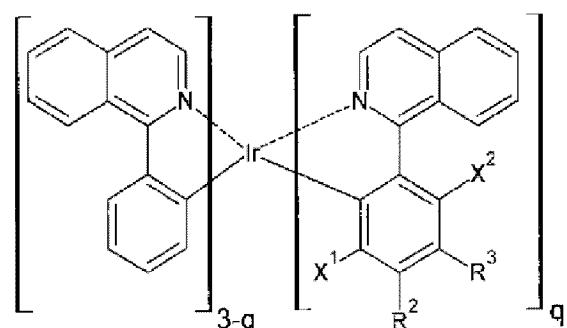
(4)



(5)



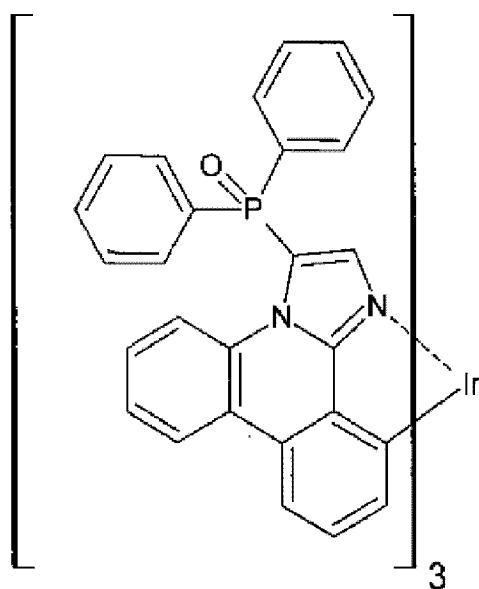
(6)



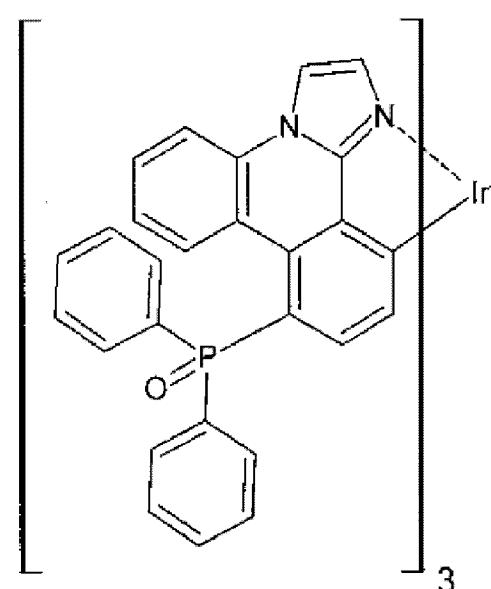
(7)

[0186] [化学式 31]

[0187]



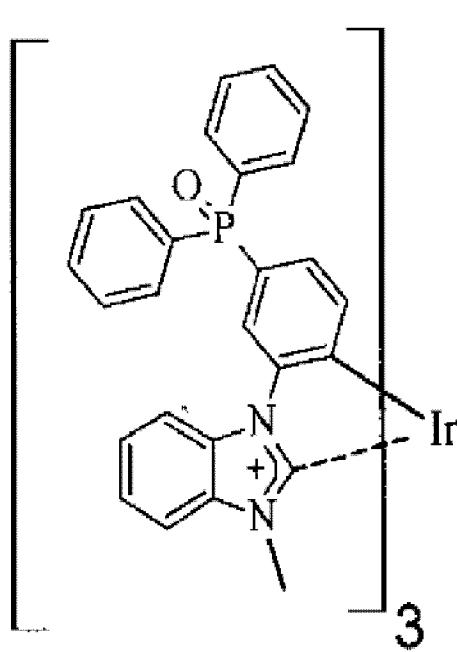
(8)



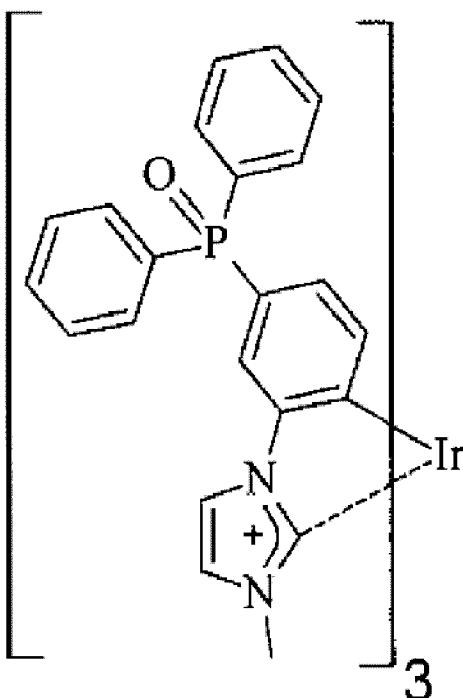
(9)

[0188] [化学式 32]

[0189]



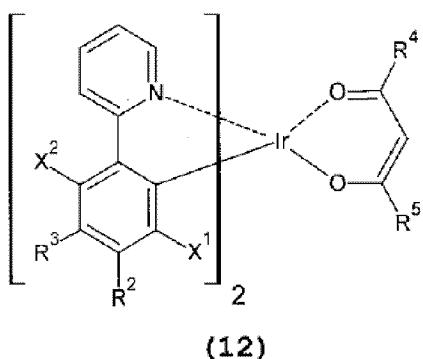
(10)



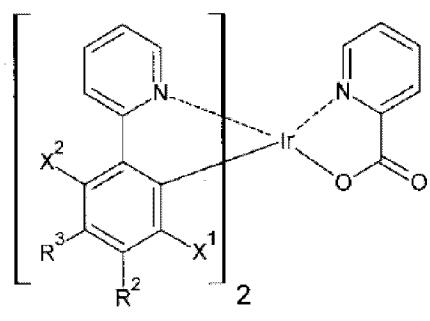
(11)

[0190] 「化学式 33」

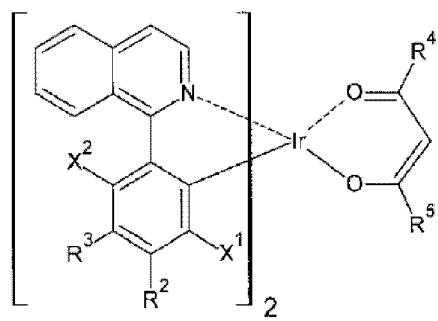
[0191]



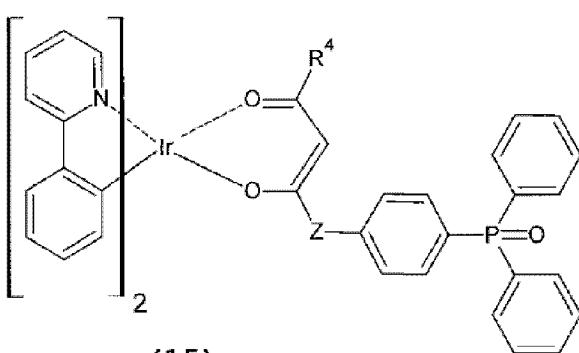
(12)



(13)



(14)

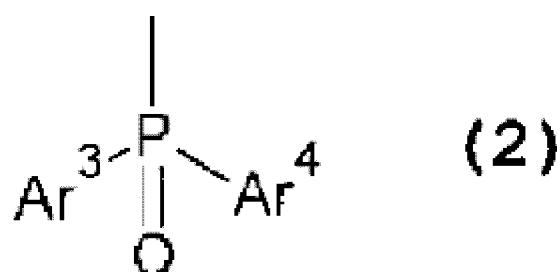


(15)

[0192] 在式(3)'中, L^1 、 L^2 和 L^3 为双齿配体, X^1 、 Y^1 、 X^2 、 Y^2 、 X^3 和 Y^3 分别为双齿配体 L^1 、 L^2 和 L^3 的构成原子, 各自独立地为选自由碳原子、氧原子和氮原子构成的组中的配位原子, 且 L^1 、 L^2 和 L^3 中的一个或多个具有下述式(2)表示的氧化膦基(可以为一种或多种中的任意一种)。

[0193] [化学式 34]

[0194]



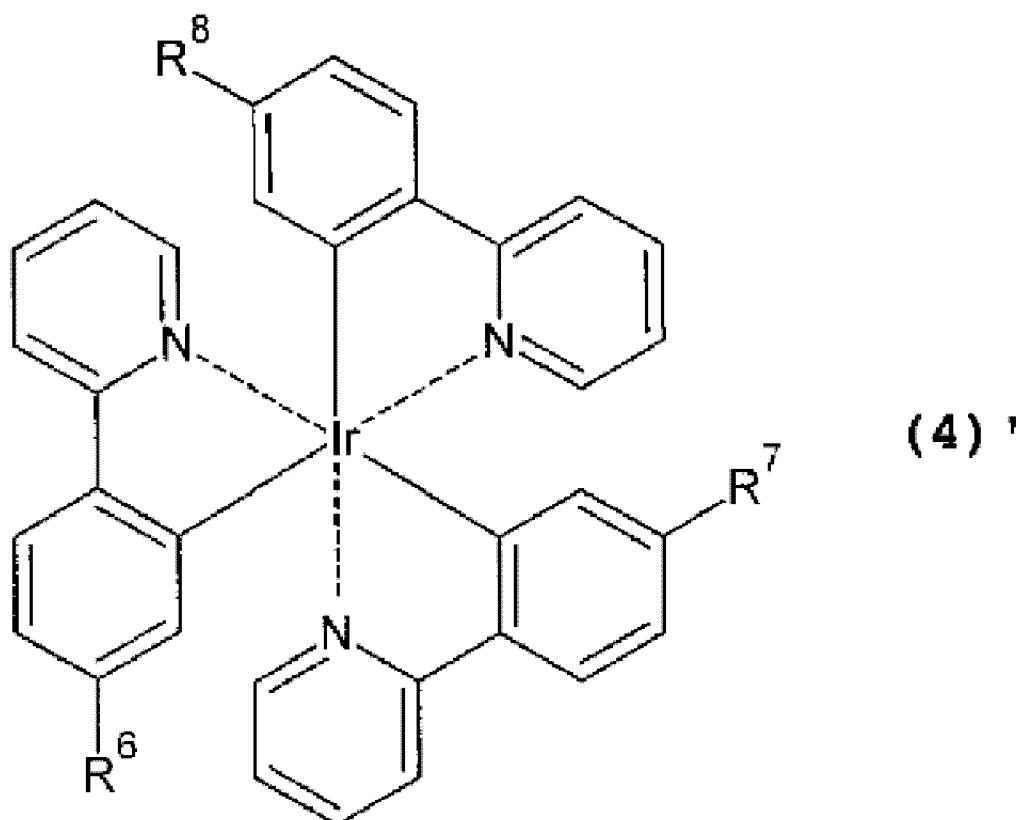
[0195] 在式 (2) 中, Ar³ 和 Ar⁴ 各自独立地表示可以具有一个或多个取代基的芳基, Ar³ 和 Ar⁴ 可以通过键合而形成含有磷原子的杂环。

[0196] 此外, 在式 (4) ~ (15) 中, R² 和 R³ 中的任意一者表示上述式 (2) 表示的氧化膦基, R² 和 R³ 的另一者、X¹ 和 X² 各自独立地选自氢原子和氟原子, q 表示 1、2 和 3 中的任意一个自然数, R⁴ 和 R⁵ 各自独立地为选自由碳原子数为 1 ~ 12 的直链或支链烷基、直链或支链氟代烷基、芳基和杂芳基构成的组中的官能团, Z 为直接键合或碳原子数为 1 ~ 12 的直链亚烷基。

[0197] 其中, 特别优选为具有下述式 (4)' 表示的结构 (相当于式 (4) 中, R² 为存在于 2- 吡啶基的对位的二芳基氧化膦基, R³、X¹ 和 X² 为氢原子的结构) 的铱络合物。

[0198] [化学式 35]

[0199]



[0200] 此外, 在式 (4)' 中, R⁶、R⁷ 和 R⁸ 表示氢原子和上述式 (2) 表示的氧化膦基中的任意一种, 且 R⁶、R⁷ 和 R⁸ 中的至少一个为上述式 (2) 表示的氧化膦基。

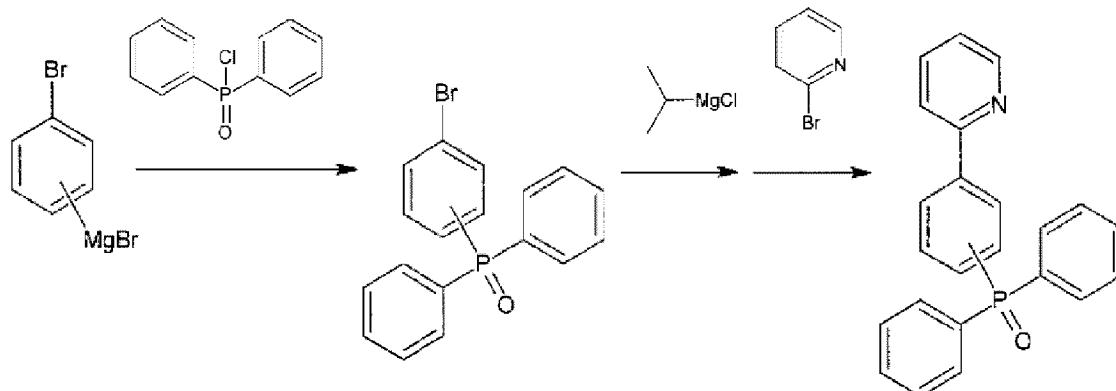
[0201] 式 (4) ~ (15) 表示的铱络合物中的具有 2- 苯基吡啶骨架或 1- 苯基异喹啉骨架

的配体例如可以按照下述方案 1 和方案 2 中的任意一种合成。而且,方案 1 和方案 2 中,对具有 2- 苯基吡啶骨架的配体进行了说明,然而通过使用 1- 氯异喹啉来替代 2- 溴吡啶,也可以合成具有 1- 苯基异喹啉骨架的配体。此外,在方案 1 中,可以使用二苯基氯化膦来替代二苯基次膦酰氯,将得到的膦衍生物用过氧化氢等氧化而转换为氧化膦衍生物。

[0202] 方案 1

[0203] [化学式 36]

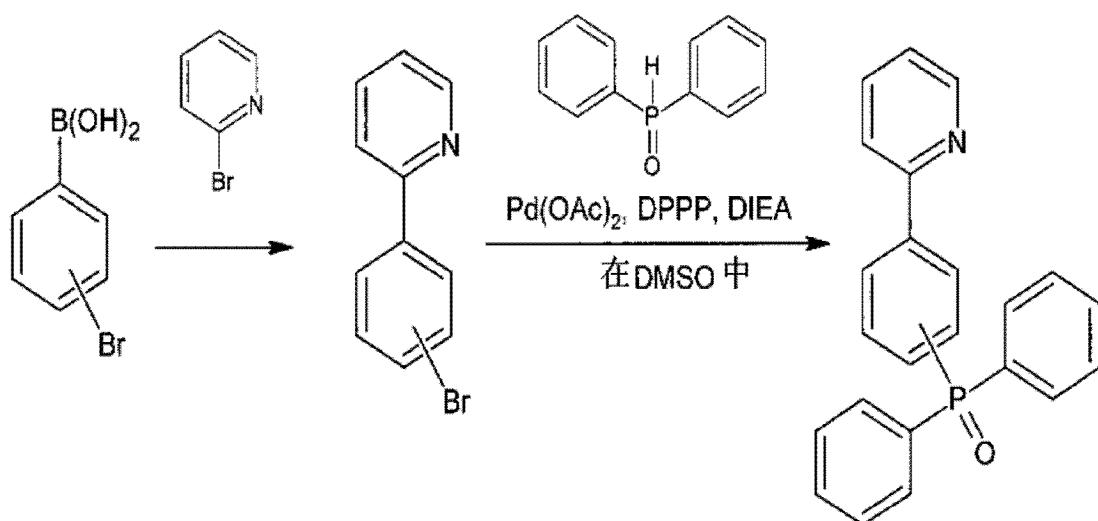
[0204]



[0205] 方案 2

[0206] [化学式 37]

[0207]

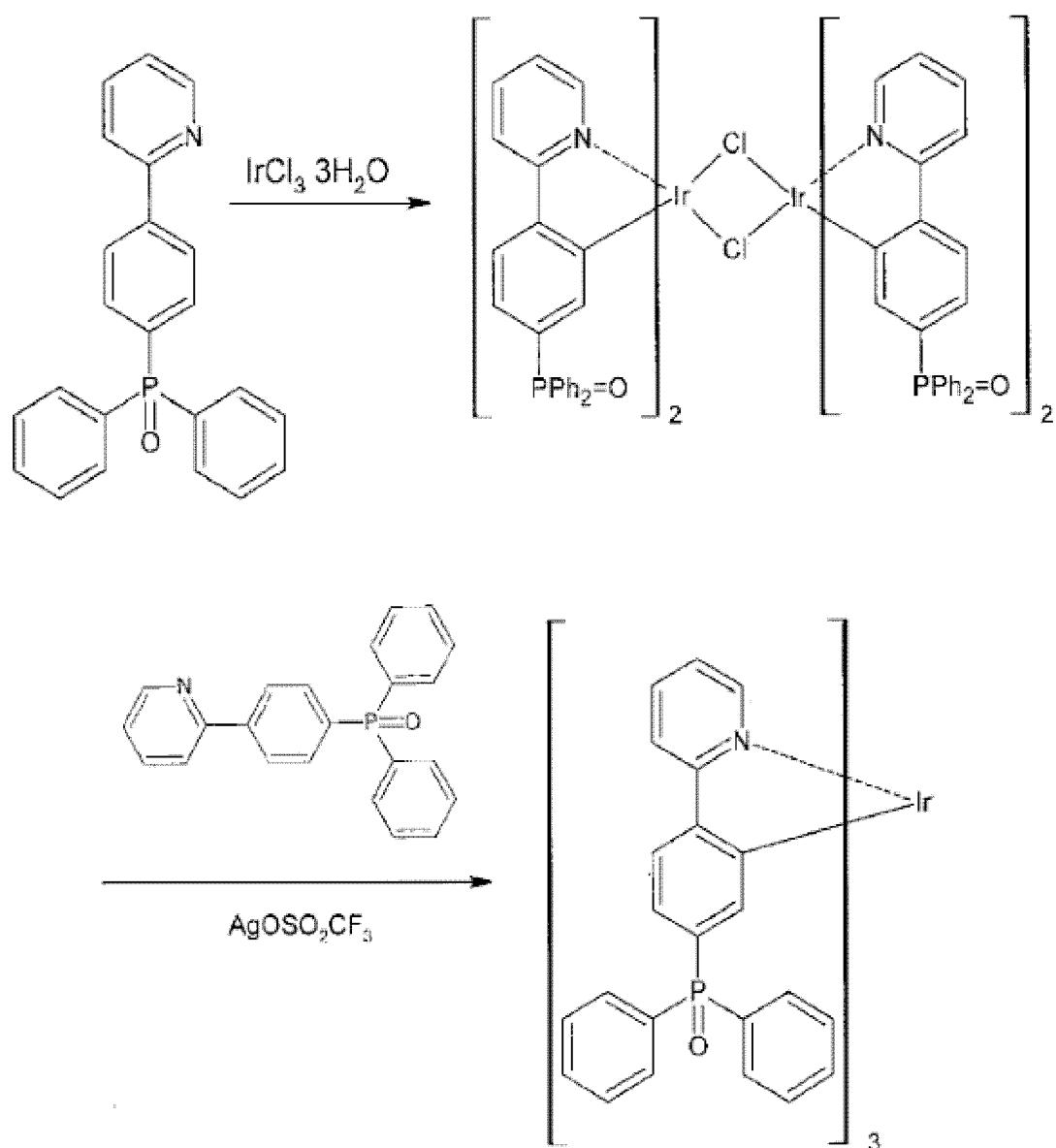


[0208] 如此得到的配体与 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 反应,则得到氯交联型双核络合物。若使其进一步与配体反应,则得到目的的铱络合物(参照方案 3)。

[0209] 方案 3

[0210] [化学式 38]

[0211]

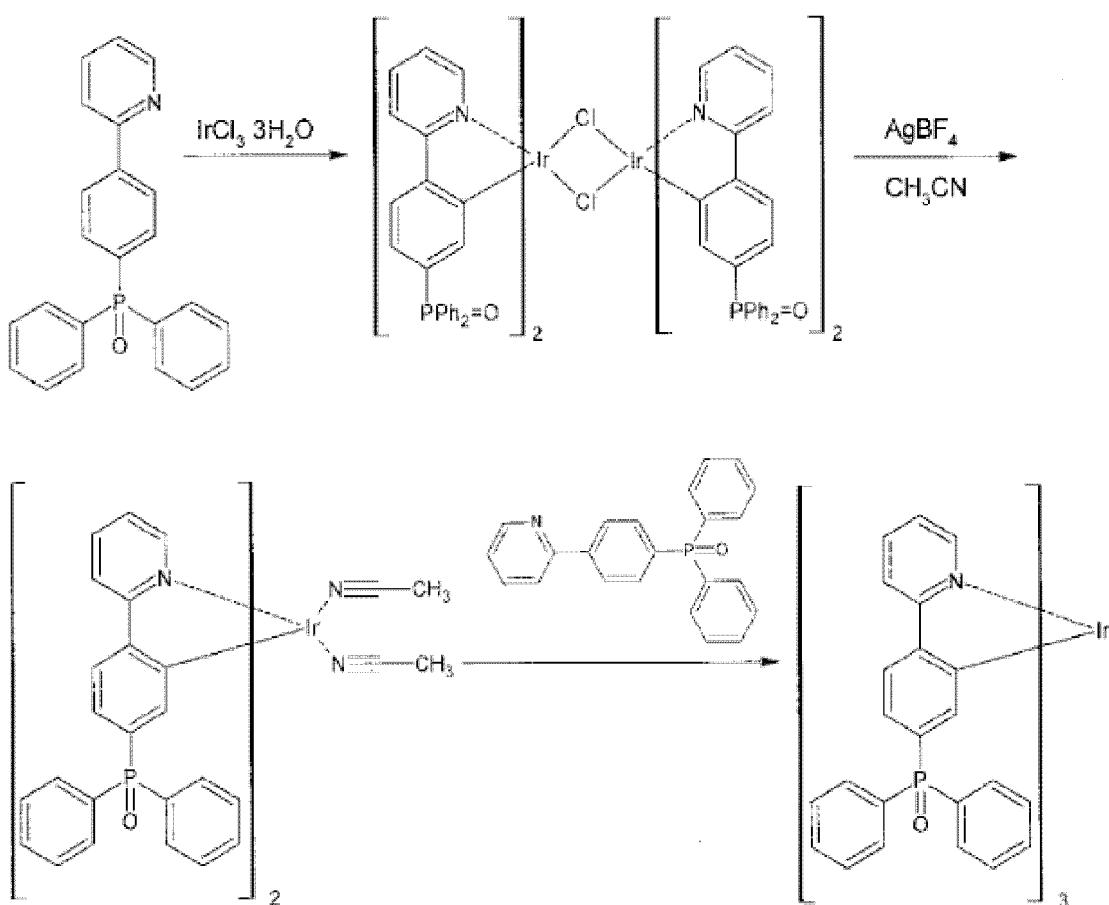


[0212] 此外,也可以使氯交联型双核络合物在银盐的存在下与乙腈反应后,进而与配体反应(参照方案 4)。

[0213] 方案 4

[0214] [化学式 39]

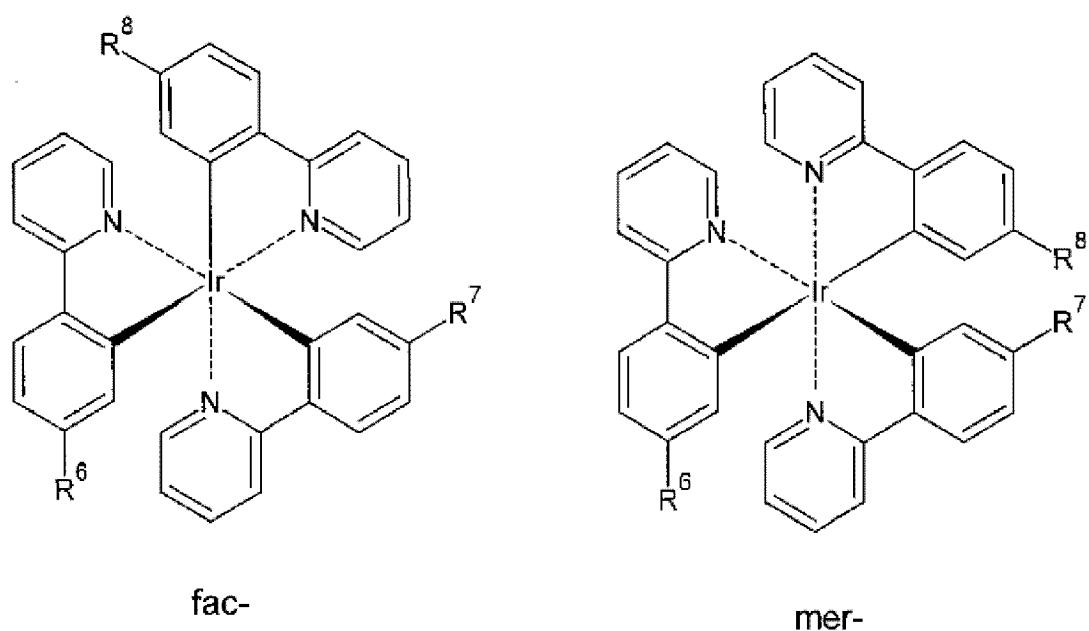
[0215]



[0216] 如此得到的铱络合物如下式所示,根据配体的构象存在两种异构体(经式异构体(mer-体)和面式异构体(fac-体))。这些异构体的存在比取决于反应条件等。任意一种异构体都表现出磷光发光,然而通常 fac- 体的发光寿命长、量子收率也高。因此,得到两异构体的混合物时,可以通过紫外光照射等使 mer- 体异构化为 fac- 体。

[0217] [化学式 40]

[0218]



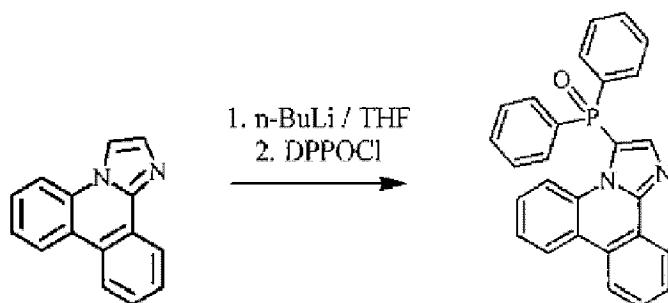
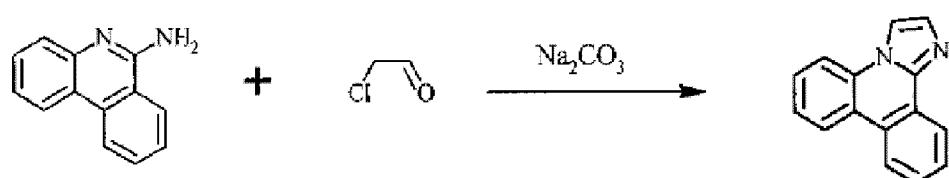
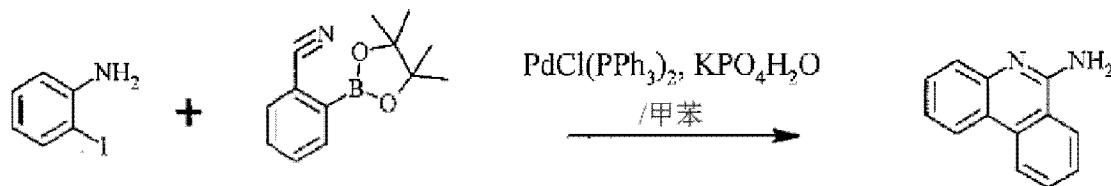
[0219] 式(8)表示的铱络合物的配体 3-(二苯基磷酰基)咪唑并[1,2-f]菲啶可以通过

方案 5 表示的方法合成。使用与上述方案 3 相同的方法, 可以由该配体合成铱络合物, 也可以使用乙酰丙酮等 β -二酮来替代乙腈。

[0220] 方案 5

[0221] [化学式 41]

[0222]

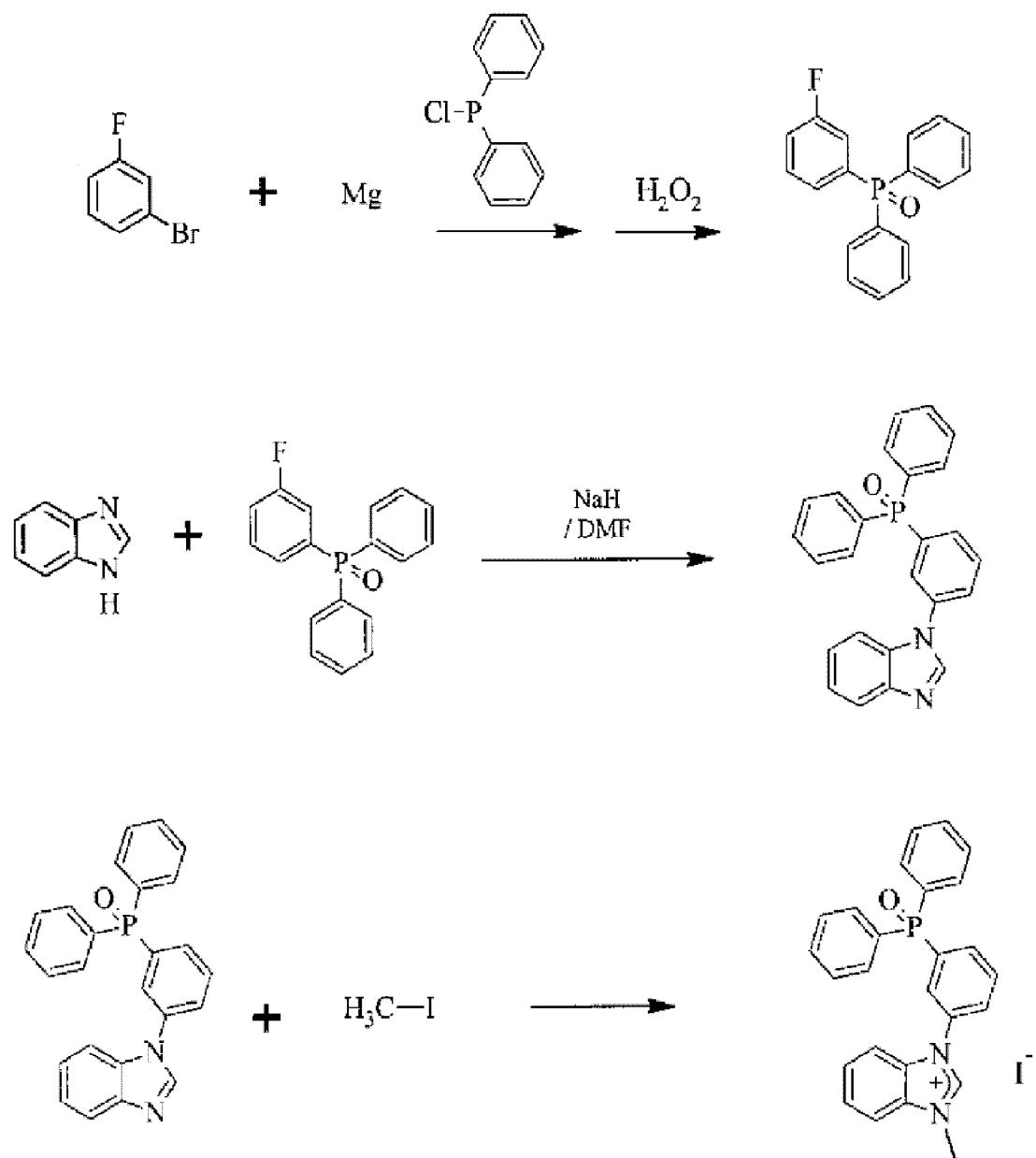


[0223] 式 (10) 表示的铱络合物的配体碘化 1-(3-(二苯基磷酰基)苯基)-3-甲基-咪唑鎓可以通过方案 6 表示的方法合成。通过使该配体与 IrCl_3 反应, 可以合成目的的铱络合物 (参照方案 7)。

[0224] 方案 6

[0225] [化学式 42]

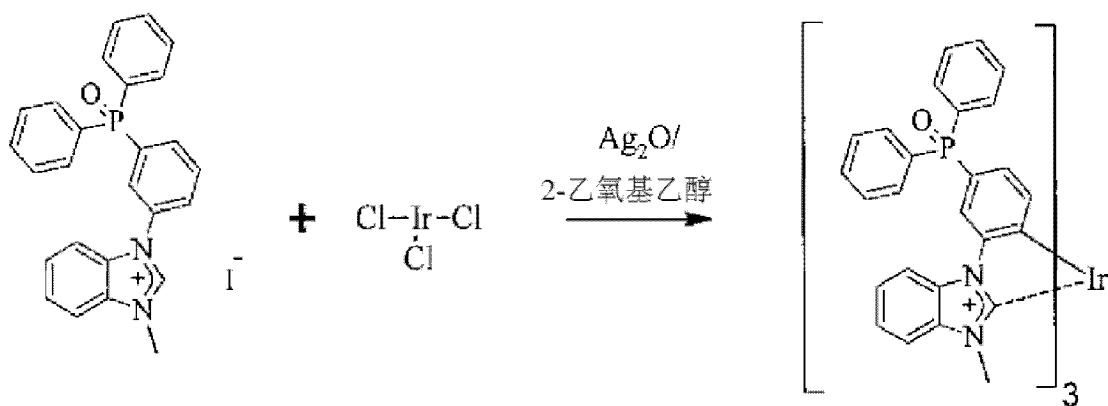
[0226]



[0227] 方案 7

[0228] [化学式 43]

[0229]



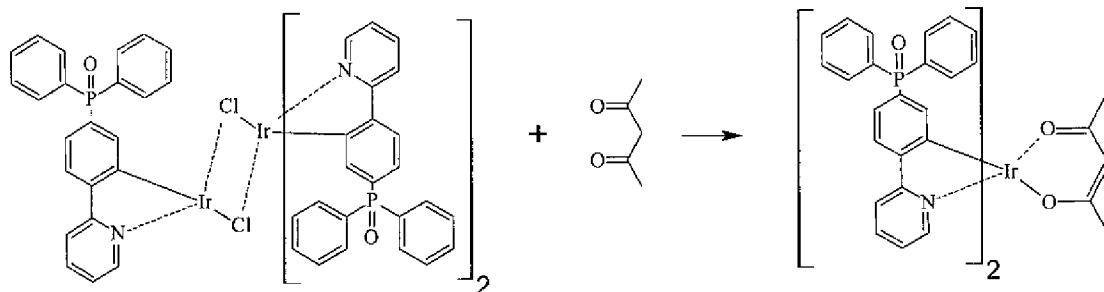
[0230] 式 (12)、(14)、(15) 表示的铱络合物可以通过使按照方案 3 的前半部分表示的方法合成的氯交联型双核络合物与上述通式 (19) 表示的 β -二酮反应来合成 (参照方案 8)。

式(13)表示的铱络合物除了使用吡啶甲酸来替代 β -二酮之外,可以使用同样的方法合成。

[0231] 方案 8

[0232] [化学式 44]

[0233]



实施例

[0234] 以下,对用于确认本发明效果而进行的实施例进行说明。

[0235] 主体材料的合成

[0236] 所使用的主体材料(氧化膦衍生物:上述式A~Q表示的衍生物)中国公开第2005/104628号小册子中记载的材料按照该小册子中记载的方法来合成。

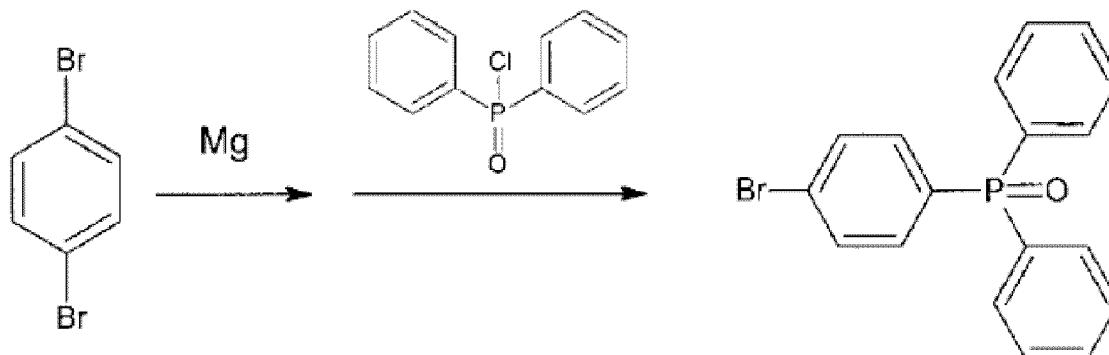
[0237] 客体材料的合成

[0238] [I] [双 (2- 苯基吡啶 -N, C^{2'})- 单 (2-(4- 二苯基磷酰基苯基) 吡啶 -N, C^{2'})] 铱 (III) (Ir(ppy)₂(pdppy)) 的合成

[0239] (I-1)4- 溴苯基二苯基氧化膦 (pBrdppo) 的合成

[0240] [化学式 45]

[0241]



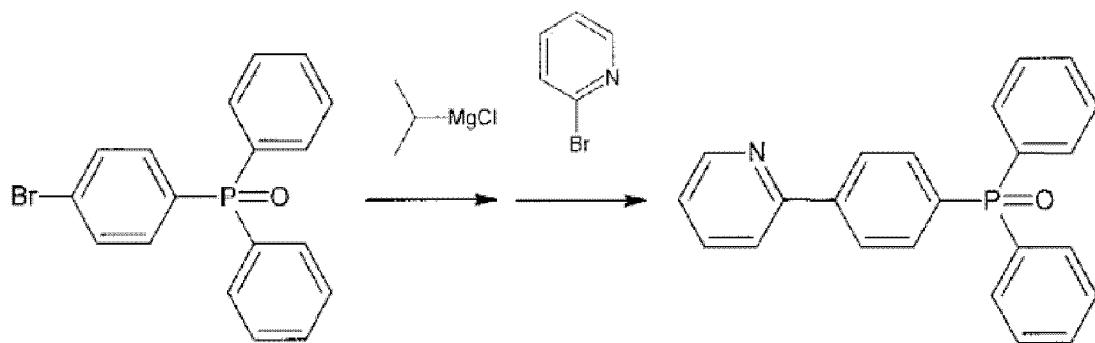
[0242] 向镁 2.16g (88.9mmol) 中加入 5mL 的 THF, 0℃下滴加 1,4- 二溴苯 22g (93.2mmol) 的 THF 溶液。进行搅拌直至镁消失, 加入 40mL 的 THF, 进一步搅拌 1 小时。冷却至 0℃, 滴加二苯基次膦酰氯 15.7mL (84.5mmol)。在室温下搅拌一夜。反应结束后, 用 1N 盐酸水解。用二氯甲烷萃取, 有机层用硫酸镁干燥。浓缩有机层, 通过填充剂为硅胶的柱色谱 (展开溶剂: 二氯甲烷 / 乙醇) 进行纯化。将该溶液浓缩, 用环己烷重结晶。通过 FAB-MS 确认 m/z = 357 ([M]⁺)。

[0243] 产量: 13.4g、收率: 44.2%

[0244] (I-2)2-[(4- 二苯基磷酰基) 苯基] 吡啶 (pdppy) 的合成

[0245] [化学式 46]

[0246]



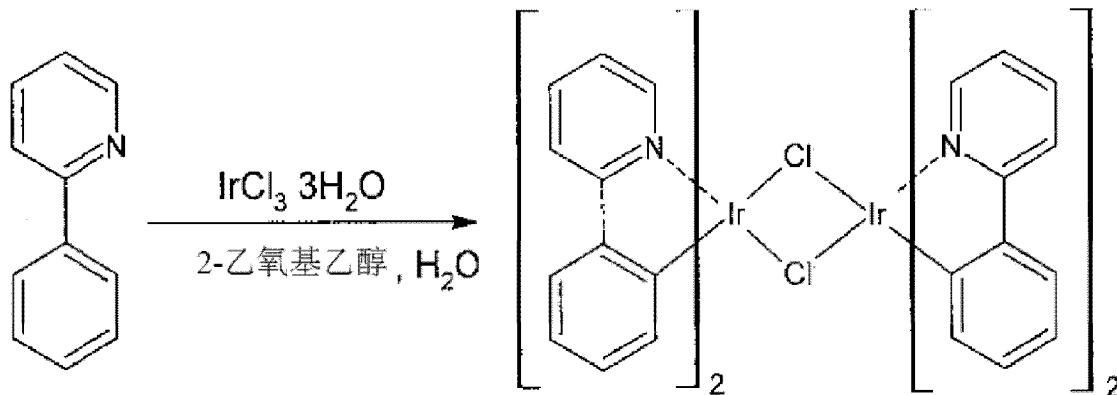
[0247] 在室温下向 pBrdppo (上述 I-1 中合成) 4.28g (12mmol) 的 THF (12mL) 溶液中滴加异丙基氯化镁 (iPrMgCl) (2M 二乙基醚溶液) 7mL (14mmol)，搅拌 2 小时。加入 [1,3-双(二苯基膦基)丙烷] 二氯化镍 (II) ($\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$) 0.22g (0.4mmol)、2-溴吡啶 1.55mL (16mmol)，回流 48 小时。反应结束后，加入饱和氯化铵水溶液，将反应溶液骤冷。用二氯甲烷萃取 2 次，向有机层中加入 6N 盐酸，萃取 2 次。中和水层，用二氯甲烷萃取。有机层用硫酸镁干燥。浓缩溶液，通过填充剂为硅胶的柱色谱 (展开溶剂：二氯甲烷 / 乙醇) 分离。将该溶液通过蒸发器浓缩，用环己烷重结晶。通过 FAB-MS 确认 $m/z = 356 ([\text{M}+1]^+)$ 。

[0248] 产量 :2.04g、收率 :47.9%

[0249] (I-3) 四 (2-苯基吡啶-N, C^{2'}) (μ -二氯) 二铱 (III) ($[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$) 的合成

[0250] [化学式 47]

[0251]



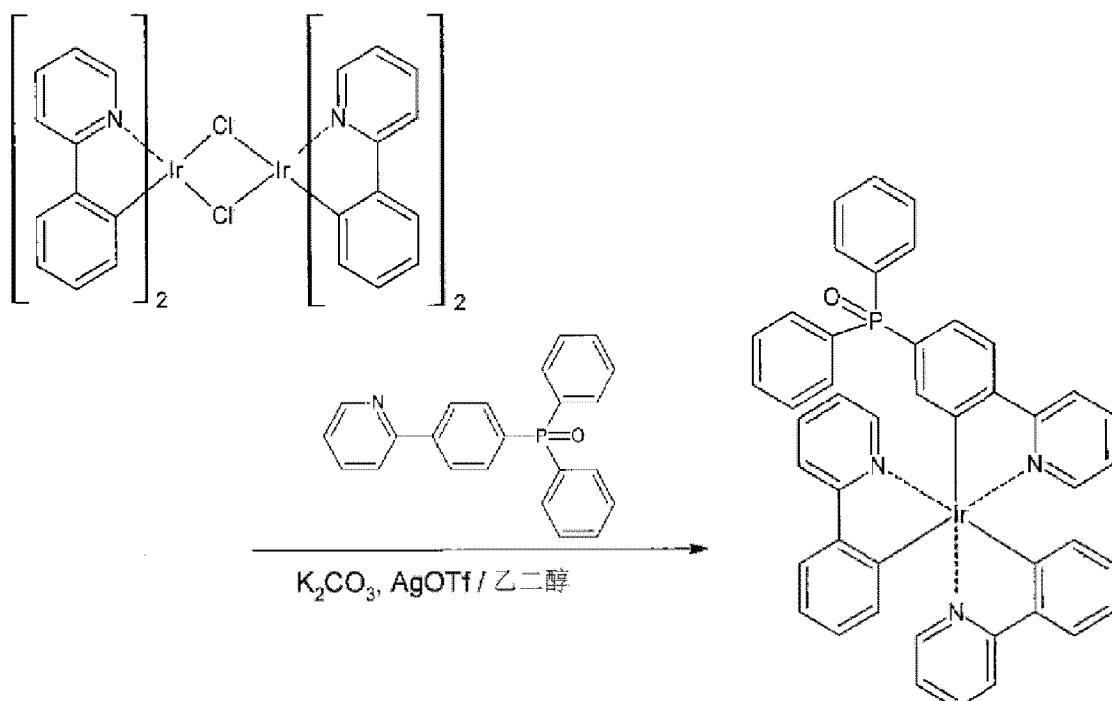
[0252] 向 2-苯基吡啶 0.25g (1.6mmol)、氯化铱 0.23g (0.66mmol) 中加入 2-乙氧基乙醇 (10mL)、水 3mL，回流一夜。反应结束后，冷却至室温，加入水使生成物沉淀。过滤沉淀物。通过 FAB-MS 确认 $m/z = 536 ([\text{M}/2]^+)$ 、 $499 ([\text{M}-\text{Cl}]^+)$ 。

[0253] 产量 :0.32g、收率 :90.1%

[0254] (I-4) [双 (2-苯基吡啶-N, C^{2'}) - 单 (2-(4-二苯基磷酰基苯基) 吡啶-N, C^{2'})] 铱 (III) ($\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pdppy})$) 的合成

[0255] [化学式 48]

[0256]



[0257] 向 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ (上述 I-3 中合成) 0.54g (0.5mmol)、pdppy (上述 I-2 中合成) 0.5g (1.4mmol)、碳酸钾 0.34g (2.5mmol)、三氟甲磺酸银 0.32g (1.23mmol) 中加入乙二醇 13mL, 回流一夜。反应结束后, 加入二氯甲烷, 使用硅藻土过滤, 除去杂质。浓缩滤液, 用填充剂为硅胶的柱色谱 (展开溶剂: 二氯甲烷 / 乙醇) 纯化。通过 FAB-MS 确认 $m/z = 855$ ($[\text{M}]^+$)。

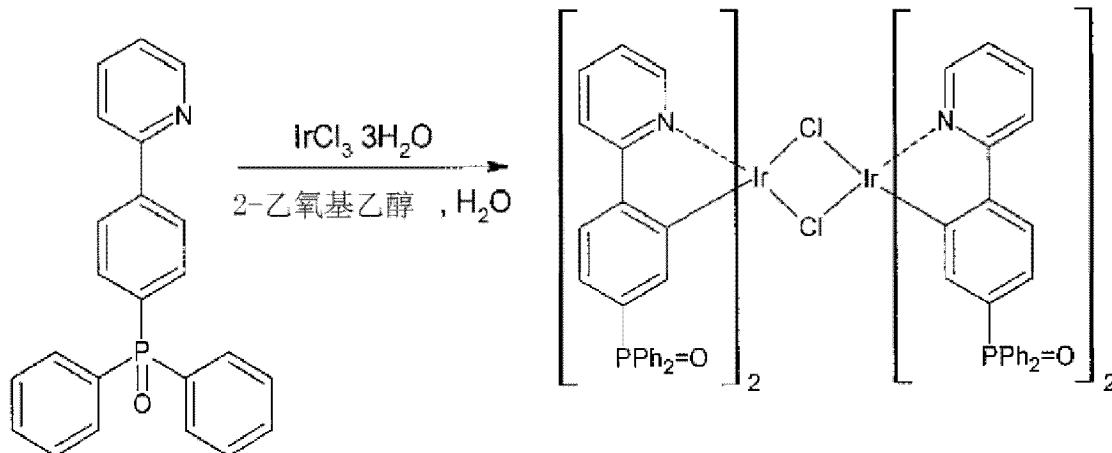
[0258] 粗产量: 0.27g, 粗收率: 31.8%

[0259] [II] [单 (2-苯基吡啶-N, C^{2'}) - 双 (2-(4-二苯基磷酰基苯基) 吡啶-N, C^{2'})] 铑 (III) ($[\text{Ir}(\text{ppy})(\text{pdppy})_2]$) 的合成

[0260] (II-1) 四 (2-(4-二苯基磷酰基苯基) 吡啶-N, C^{2'}) (μ -二氯) 二铱 (III) ($[\text{Ir}(\text{pdppy})_2\text{Cl}]_2$) 的合成

[0261] [化学式 49]

[0262]



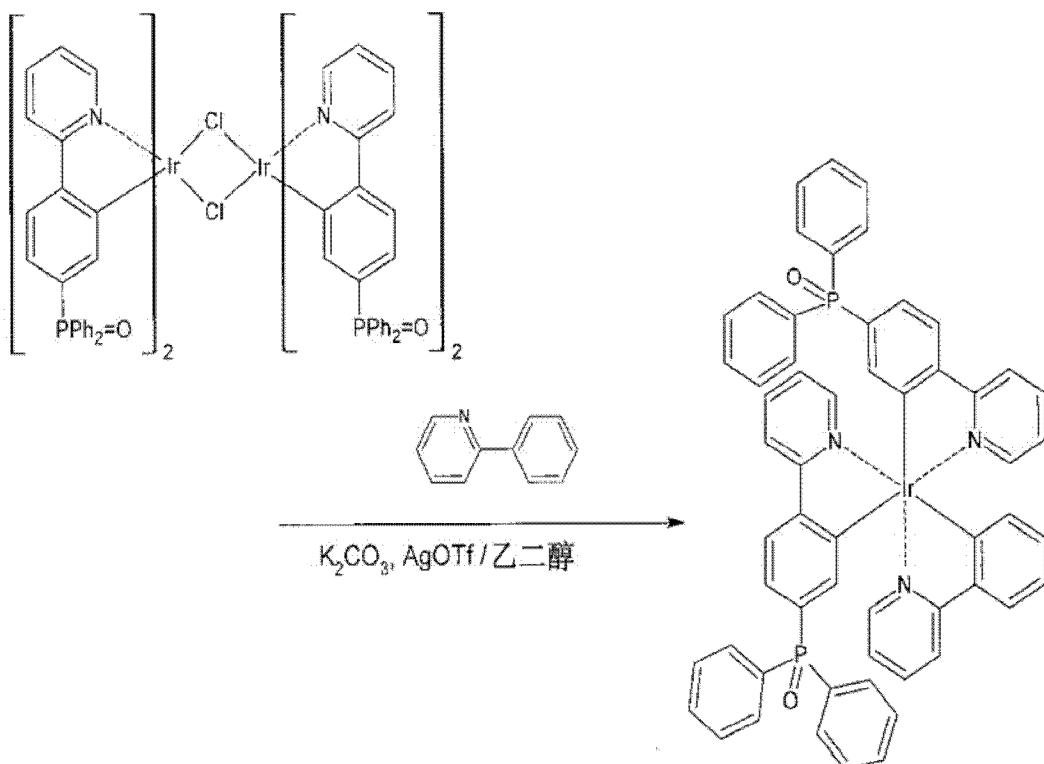
[0263] 向 pdppy (上述 I-2 中合成) 0.29g (0.82mmol)、氯化铱 0.12g (0.33mmol) 中加入 2-乙氧基乙醇 (5mL)、水 1.5mL, 回流一夜。反应结束后, 冷却至室温, 加入水使生成物沉淀。过滤沉淀物。通过 FAB-MS 确认 $m/z = 937$ ($[\text{M}/2]^+$)、 901 ($[(\text{M}-\text{Cl})/2]^+$)。

[0264] 产量:0.28g、收率:90.6%

[0265] [单(2-苯基吡啶-N,C^{2'})-双(2-(4-二苯基磷酰基苯基)吡啶-N,C^{2'})]铱(III)(Ir(pdppy)₂)的合成

[0266] [化学式 50]

[0267]



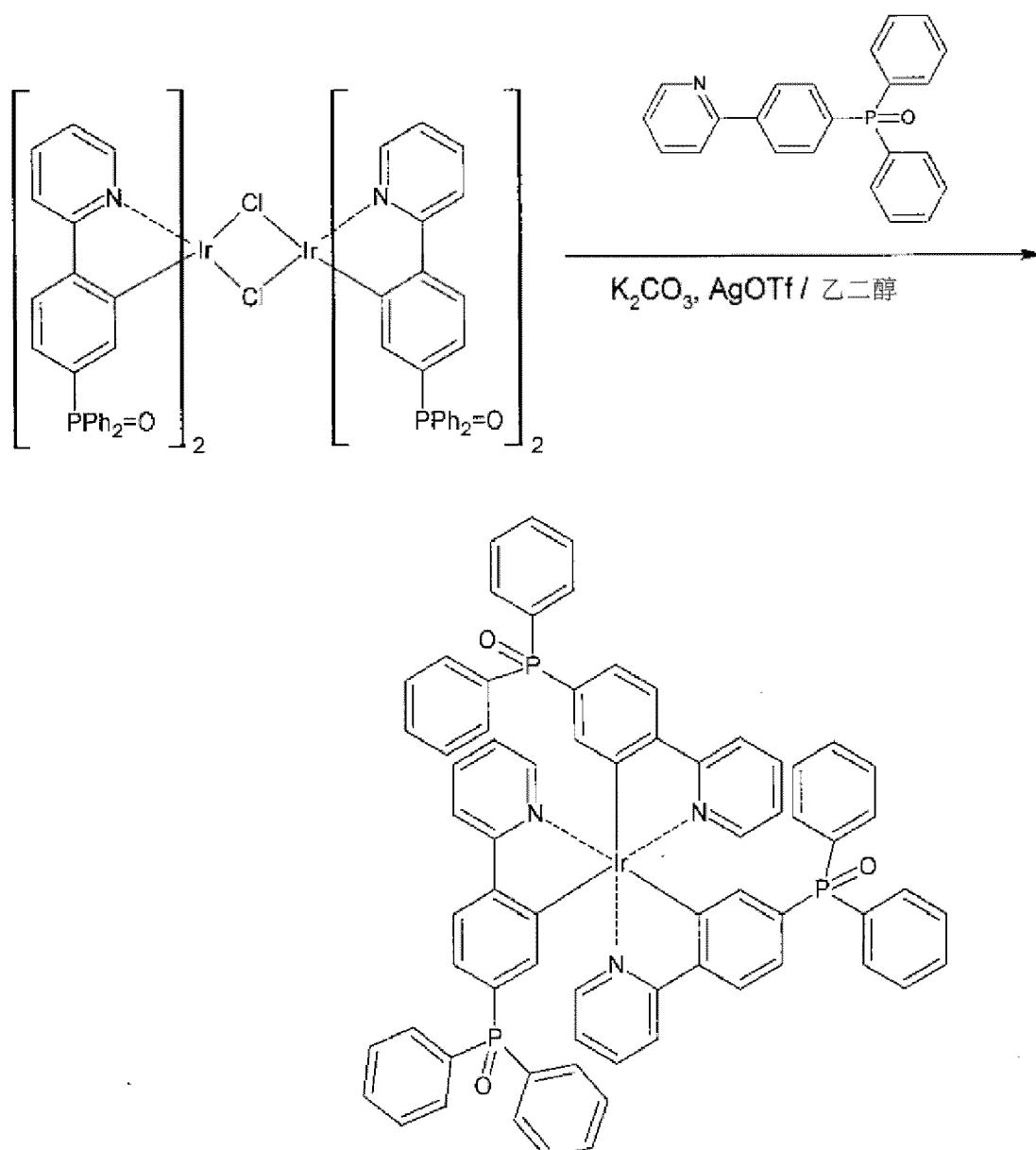
[0268] 向 [Ir(pdppy)₂Cl]₂ (上述 II-1 中合成) 0.19g (0.1mmol)、2-苯基吡啶 0.04mL (0.28mmol)、碳酸钾 0.076g (0.51mmol)、三氟甲磺酸银 0.063g (0.25mmol) 中加入乙二醇 2.6mL, 回流一夜。反应结束后、冷却, 加入氯仿, 使用硅藻土过滤除去杂质。浓缩溶液, 用填充剂为硅胶的柱色谱 (展开溶剂: 二氯甲烷 / 乙醇) 分离目的物。通过 FAB-MS 确认 1054 ([M-1]⁺)、1056 ([M+1]⁺)。

[0269] 粗产量:0.13g、粗收率:61.9%

[0270] [III][三(2-(4-二苯基磷酰基苯基)吡啶-N,C^{2'})]铱(III)(Ir(pdppy)₃)的合成

[0271] [化学式 51]

[0272]



[0273] 向 $[Ir(pdppy)_2Cl]_2$ (上述 II-1 中合成) 0.76g (0.406mmol)、pdppy (上述 I-2 中合成) 0.41g (0.15mmol)、碳酸钾 0.29g (2.09mmol) 中加入乙二醇 11mL, 200℃下搅拌 32 小时。反应结束后, 加入二氯甲烷, 用硅藻土过滤。滤液用蒸发器浓缩, 通过填充剂为硅胶的柱色谱 (展开溶剂: 二氯甲烷 / 乙醇) 分离。通过 FAB-MS 确认 $1257([M+2]^+)$ 。

[0274] 粗产量: 0.3g、粗收率: 30%

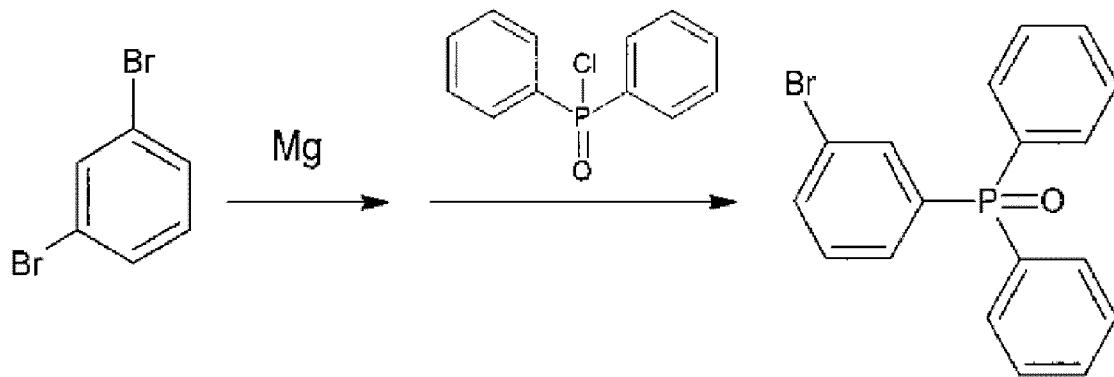
[0275] [IV] [双 (2-苯基吡啶-N,C^{2'}) - 单 (2-(3-二苯基磷酰基苯基) 吡啶-N,C^{2'})] 铷 (III) ($Ir(ppy)_2(mdppy)$) 的合成

[0276] (IV-1) mdppy 的合成 (使用二苯基次膦酰氯的合成方法)

[0277] (IV-1-1) 3-溴二苯基氧化膦 (mBrdppo) 的合成

[0278] [化学式 52]

[0279]



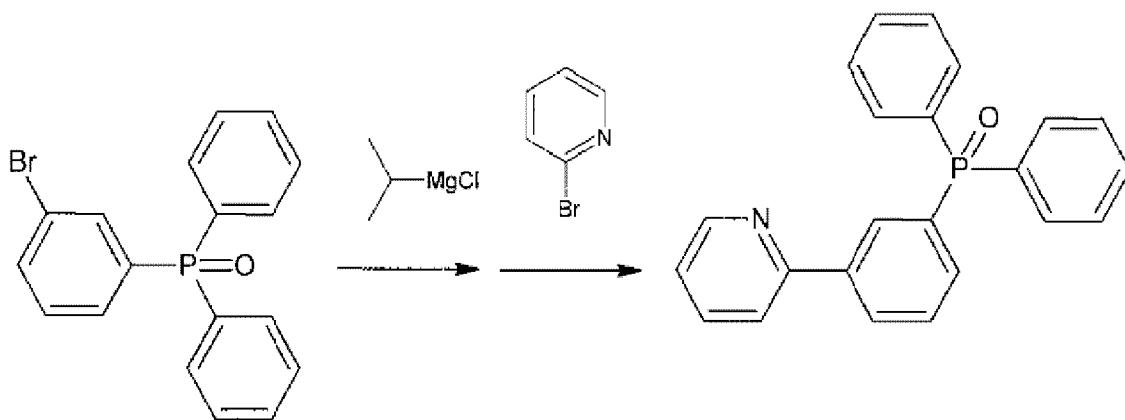
[0280] 向镁 0.24g (10mmol) 中加入 0.6mL 的 THF, 0 °C 下滴加 1,3-二溴苯 2.45g (10.4mmol) 的 THF 溶液。搅拌直至镁消失, 加入 4mL 的 THF, 进一步搅拌 1 小时。冷却至 0°C, 滴加二苯基次膦酰氯 1.83mL (9.5mmol)。室温下搅拌一夜。反应结束后, 用 10% 盐酸水解。用二氯甲烷萃取, 有机层用硫酸镁干燥。浓缩溶液, 通过填充剂为硅胶的柱色谱 (展开溶剂: 二氯甲烷 / 乙醇) 纯化。将该溶液浓缩, 用环己烷重结晶。通过 FAB-MS 确认 $m/z = 357 ([M]^+)$ 。

[0281] 产量: 0.82g、收率: 23.0%

[0282] (IV-1-2) 2-[(3-二苯基膦酰基) 苯基] 吡啶 (mdppy) 的合成

[0283] [化学式 53]

[0284]



[0285] 在室温下向 mBrdppo (上述 IV-1-1 中合成) 3.21g (9mmol) 的 THF (9mL) 溶液中滴加 iPrMgCl (2M 二乙基醚溶液) 5.25mL (14mmol), 搅拌 2 小时。加入 Ni (dppp) Cl₂ 0.16g (0.3mmol)、2-溴吡啶 1.16mL (12mmol), 回流 48 小时。反应结束后, 加入饱和氯化铵水溶液, 使反应骤冷。用二氯甲烷萃取 2 次, 有机层用 6N 盐酸萃取 2 次。中和水层, 用二氯甲烷萃取。有机层用硫酸镁干燥。用蒸发器浓缩, 通过填充剂为硅胶的柱色谱 (展开溶剂: 二氯甲烷 / 乙醇) 纯化。将该溶液通过蒸发器浓缩, 用环己烷重结晶。通过 FAB-MS 确认 $m/z = 356 ([M+1]^+)$ 。

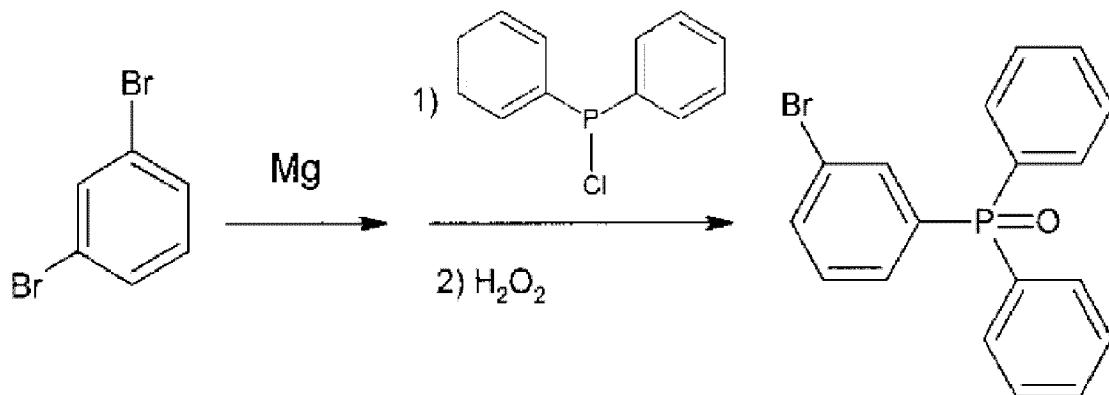
[0286] 产量: 0.36g、收率: 11.5%

[0287] (IV-1') mdppy 的合成 (使用二苯基氯化膦的合成方法)

[0288] (IV-1'-1) 3-溴二苯基氧化膦 (mBrdppo) 的合成

[0289] [化学式 54]

[0290]



[0291] 向镁 2.16g (88.9mmol) 中加入 5mL 的 THF, 0 °C 下滴加 1,3-二溴苯 17.5g (74.1mmol) 的 THF 溶液。搅拌直至镁消失, 加入 40mL 的 THF, 进一步搅拌 1 小时。冷却至 0°C, 滴加二苯基氯化膦 15.7mL (84.5mmol), 室温下搅拌一夜。反应结束后, 用 1N 盐酸水解。用二氯甲烷萃取, 有机层用硫酸镁干燥。用蒸发器浓缩后, 溶解在氯仿 (戊烯添加品) 中, 冷却的同时缓慢滴加 30% 过氧化氢水, 搅拌一夜。用水洗涤后, 用饱和亚硫酸氢钠水溶液洗涤, 用二氯甲烷萃取。有机层用硫酸镁干燥, 浓缩溶液。通过填充剂为硅胶的柱色谱 (展开溶剂: 二氯甲烷 / 乙醇) 分离。将该溶液浓缩, 用环己烷重结晶。通过 FAB-MS 确认 $m/z = 357 ([M]^+)$ 。

[0292] 产量: 4.84g、收率: 18.3%

[0293] (IV-1'-2) 2-[(3-二苯基磷酰基)苯基]吡啶 (mdppy) 的合成

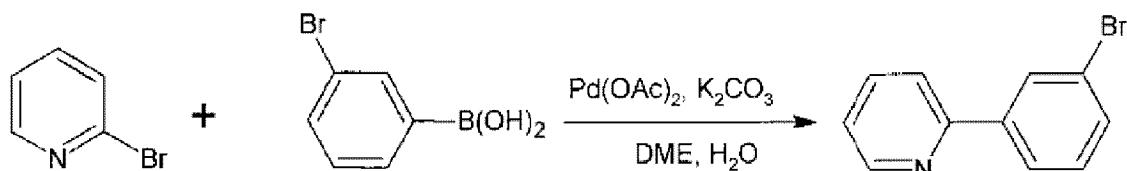
[0294] 通过与 (IV-1-2) 同样的反应合成。

[0295] (IV-1'') mdppy 的合成 (通过 suzuki 偶联进行的合成方法)

[0296] (IV-1''-1) 2-(3-溴苯基) 吡啶 (2(3BrPh)py) 的合成

[0297] [化学式 55]

[0298]



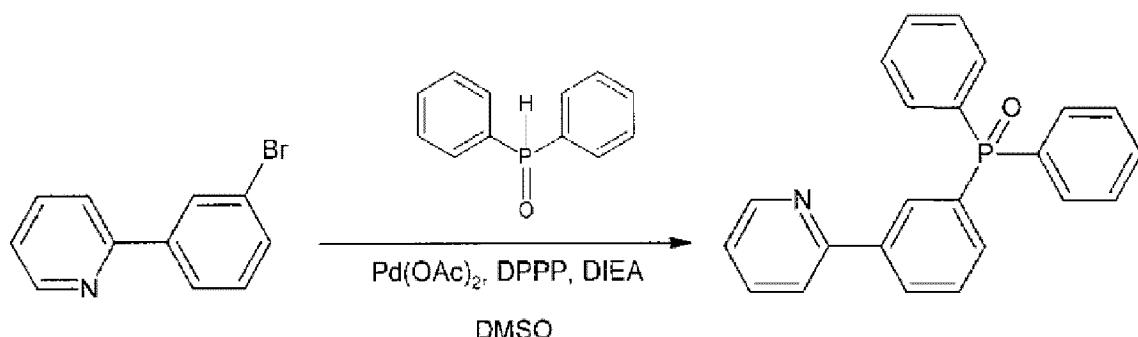
[0299] 向 2-溴吡啶 1.82g (11.5mmol)、3-溴苯基硼酸 1.54g (7.68mmol)、乙酸钯 ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) 0.043g (0.19mmol)、碳酸钾 2.93g (21.2mmol)、三苯基膦 0.20g (0.78mmol) 中加入 1,2-二甲氧基乙烷 16mL、水 9.6mL, 反应一夜。反应结束后, 用二氯甲烷萃取 2 次, 接着向有机层中加入 6N 盐酸, 萃取 2 次。中和水层, 用二氯甲烷萃取 3 次。用蒸发器浓缩。通过填充剂为硅胶的柱色谱 (展开溶剂: 二氯甲烷) 纯化。浓缩溶液。通过 FAB-MS 确认 $m/z = 235 ([M+1]^+)$ 。虽然认为含有溶剂等, 也用于接下来的反应中。

[0300] 粗产量: 1.88g、粗收率: 104%

[0301] (IV-1''-2) 2-(3-二苯基磷酰基) 吡啶 (mdppy) 的合成

[0302] [化学式 56]

[0303]



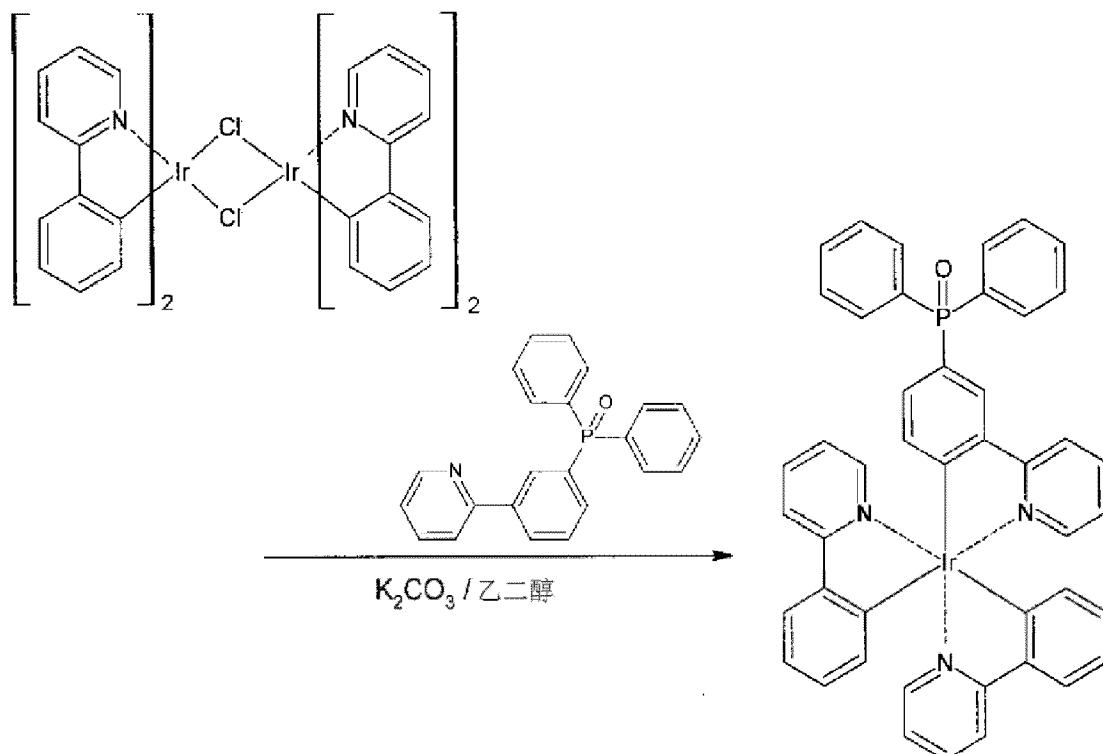
[0304] 加入 2(3BrPh)Py(上述 IV-1”-1 中合成)1.8g(7.68mmol)、二苯基氧化膦 1.86g(9.2mmol)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 0.12g(0.54mmol)、1,3-二苯基膦基丙烷(DPPP)0.32g(0.77mmol)DMSO 19mL, 进行搅拌。进一步加入 N-乙基二异丙基胺(DIEA)7.29mL(42.6mmol), 100℃下反应一夜。反应结束后, 用二氯甲烷萃取有机层。向有机层中加入 6N 盐酸, 萃取 2 次, 中和所萃取的水层, 用二氯甲烷萃取 3 次。有机层用硫酸镁干燥。浓缩溶液, 通过填充剂为硅胶的柱色谱(展开溶剂:二氯甲烷/乙醇)分离, 用环己烷重结晶。通过 FAB-MS 确认 $m/z = 356$ ($[\text{M}+1]^+$)。

[0305] 产量:0.77g、收率:28.3%

[0306] (IV-2) [双(2-苯基吡啶-N, C²)-单(2-(3-二苯基膦酰基苯基)吡啶-N, C²)]铱(III)($\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{mdppy})$)的合成

[0307] [化学式 57]

[0308]



[0309] 向 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ (上述 I-3 中合成)0.43g(0.4mmol)、mdppy(上述 IV-1 中合成)0.4g(1.1mmol)、碳酸钾 0.29g(2.1mmol) 中加入乙二醇 1mL, 回流一夜。反应结束后, 加入二氯甲烷, 使用硅藻土过滤除去杂质。浓缩滤液, 通过填充剂为硅胶的柱色谱(展开溶剂:二氯甲烷/乙醇)分离。通过 FAB-MS 确认 $m/z = 855$ ($[\text{M}]^+$)。

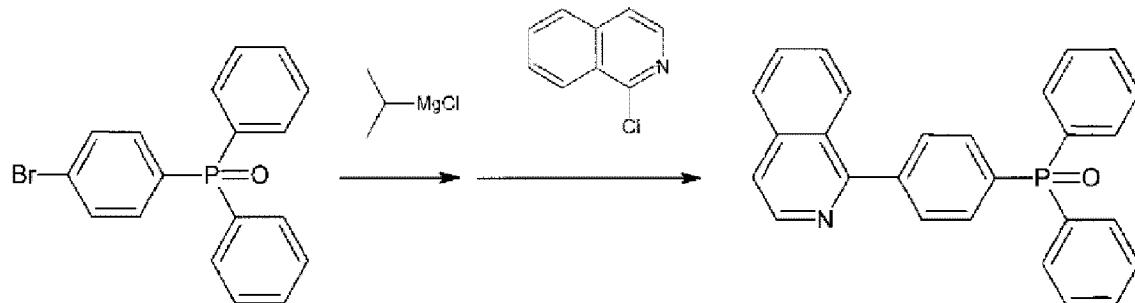
[0310] 粗产量 = 0.33g、粗收率 : 48.5%

[0311] [V] 三 [(1-(4-二苯基磷酰基)异喹啉-N, C^{2'})] 铱 (III) (Ir(pdpiq)₃) 的合成

[0312] (V-1) 1-(4-二苯基氧化膦)异喹啉 (pdpiq) 的合成

[0313] [化学式 58]

[0314]



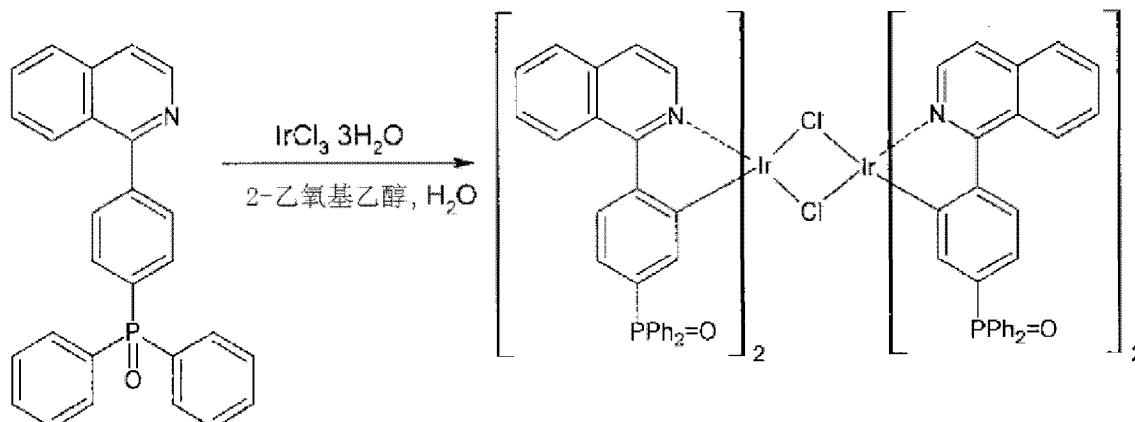
[0315] 在室温下向 4-溴苯基二苯基氧化膦 10.7g (30mmol) 的 THF (30mL) 溶液中滴加 iPrMgCl (2M 二乙基醚溶液) 17mL (34mmol)。搅拌 2 小时。加入 1-氯异喹啉 5.89g (36mmol)、Ni (dppp)Cl₂ 0.54g (1mmol)，回流 48 小时。反应结束后，用饱和氯化铵水溶液使反应骤冷。用二氯甲烷萃取，向有机层中加入 6N 盐酸，萃取 2 次。中和水层，用二氯甲烷萃取。有机层用硫酸镁干燥，并进行浓缩。通过填充剂为硅胶的柱色谱 (展开溶剂：二氯甲烷 / 乙醇) 纯化。通过 FAB-MS 确认 m/z = 406 ([M]⁺)。用环己烷重结晶。

[0316] 产量 : 2.30g、收率 : 18.8%

[0317] (V-2) 四 (1-(4-二苯基磷酰基)异喹啉-N, C^{2'}) (μ-二氯) 二铱 (III) ([Ir(pdpiq)₂Cl]₂) 的合成

[0318] [化学式 59]

[0319]



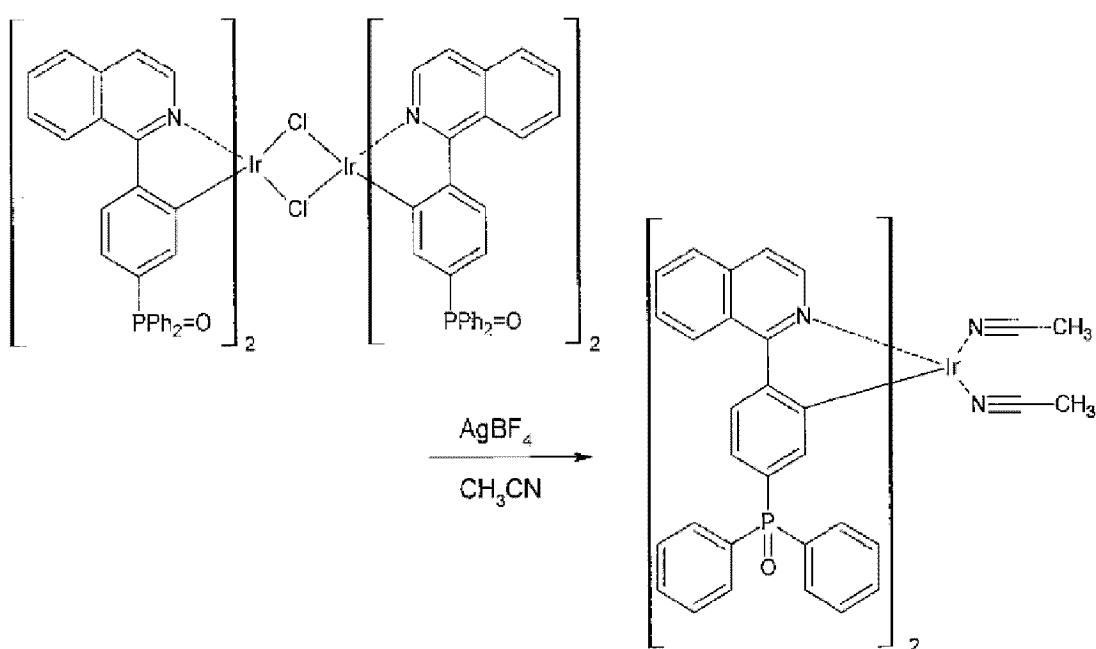
[0320] 向 pdpiq (上述 V-1 中合成) 1.3g (3.2mmol)、氯化铱 0.42g (1.2mmol) 中加入 2-乙氧基乙醇 20mL、水 6mL，搅拌的同时回流一夜。反应结束后，冷却至室温，加入水使生成物沉淀。滤取沉淀物，用水洗涤，进行干燥。

[0321] 产量 : 1.24g、收率 : 100%

[0322] (V-3) 双 (乙腈) 双 [(1-(4-二苯基磷酰基)异喹啉-N, C^{2'})] 铱 (III) 四氟硼酸 (Ir(pdpiq)₂(CH₃CN)₂BF₄) 的合成

[0323] [化学式 60]

[0324]



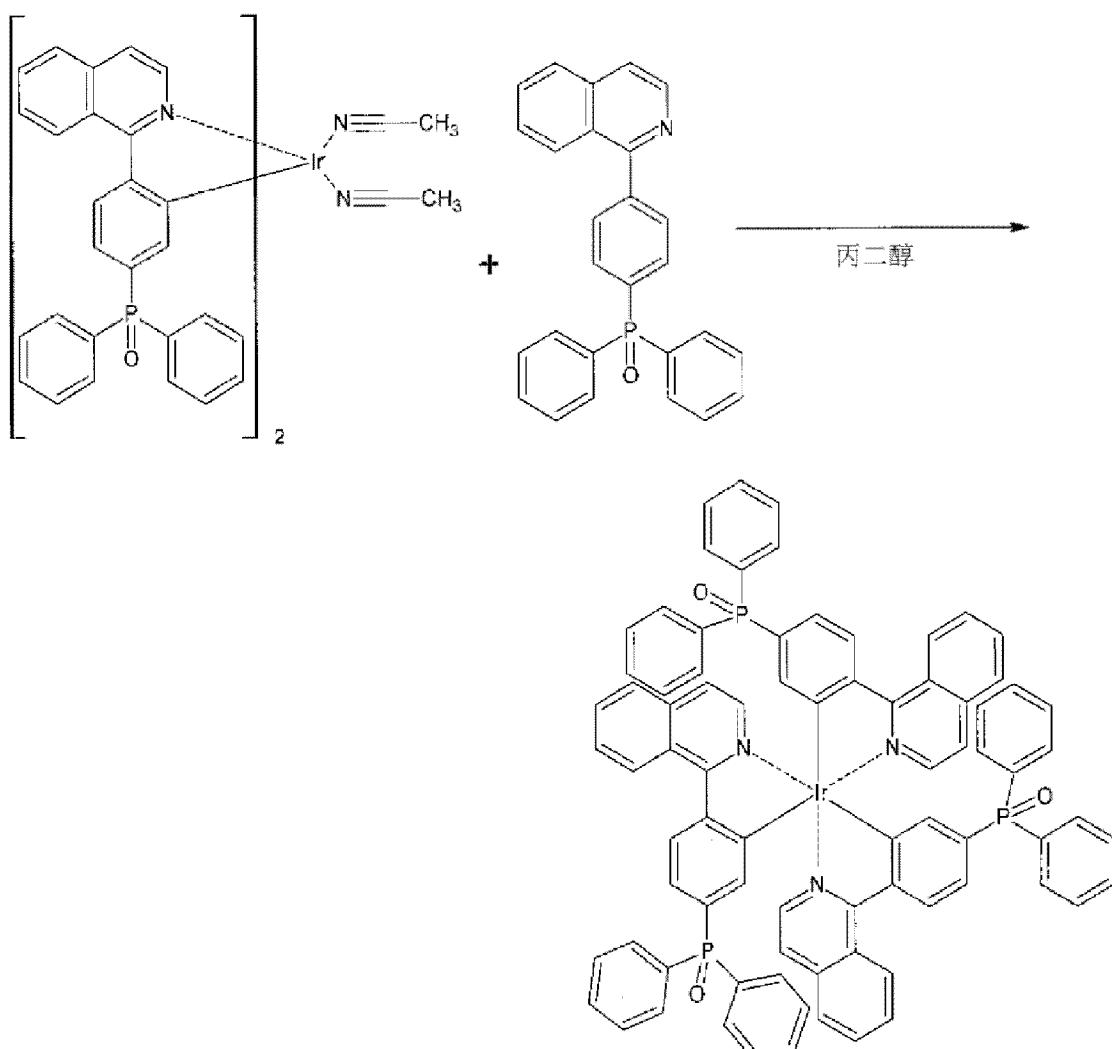
[0325] 向 $[\text{Ir}(\text{dp iq})_2\text{Cl}]_2$ (上述 V-2 中合成) 1.24g (0.60mmol)、四氟硼酸银 0.26g (1.35mmol) 中加入乙腈 34mL, 回流 6 小时。反应结束后, 通过过滤除去白色沉淀物, 溶液用蒸发器浓缩。

[0326] 产量: 1.37g、收率 = 98.6%

[0327] (V-4) 三 [(1-(4-二苯基磷酰基)异喹啉- N, C^2')] 铑 (III) ($\text{Ir}(\text{pd iq})_3$) 的合成

[0328] [化学式 61]

[0329]



[0330] 向 $[\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{BF}_4$ (上述 V-3 中合成) 1.33g (1.14mmol)、pdpiq (上述 V-1 中合成) 1.38g (3.4mmol) 中加入丙二醇 40mL, 160℃下进行反应。反应结束后, 用二氯甲烷萃取, 有机层用硫酸镁干燥。将溶液用蒸发器浓缩, 通过填充剂为硅胶的柱色谱 (展开溶剂: 二氯甲烷 / 乙醇) 纯化。通过 FAB-MS 确认 $m/z = 1408 ([M+3]^+)$ 。

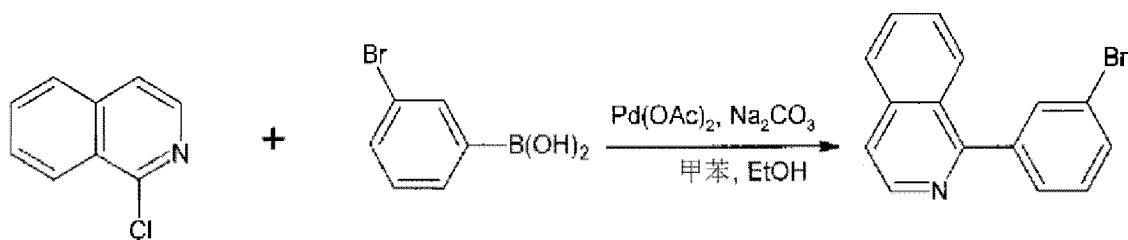
[0331] 粗产量: 1.25g、粗收率: 78.1%

[0332] [VI] 三 [(1-(3-二苯基磷酰基)异喹啉-N, C^{2'})] 铑 (III) ($\text{Ir}(\text{mdpiq})_3$) 的合成

[0333] (VI-1) 1-(3-溴苯基)异喹啉 (mBrpiq) 的合成

[0334] [化学式 62]

[0335]



[0336] 向 3-溴苯基硼酸 1.83g (15mmol)、1-氯异喹啉 3.69g (22.5mmol) 中加入甲苯 15mL、乙醇 75mL 和 2M 碳酸钠水溶液 15mL, 在氩气氛围气体下搅拌。加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 0.63g (0.55mmol), 回流搅拌一夜。反应结束后, 冷却至室温, 加入水、甲苯进行萃

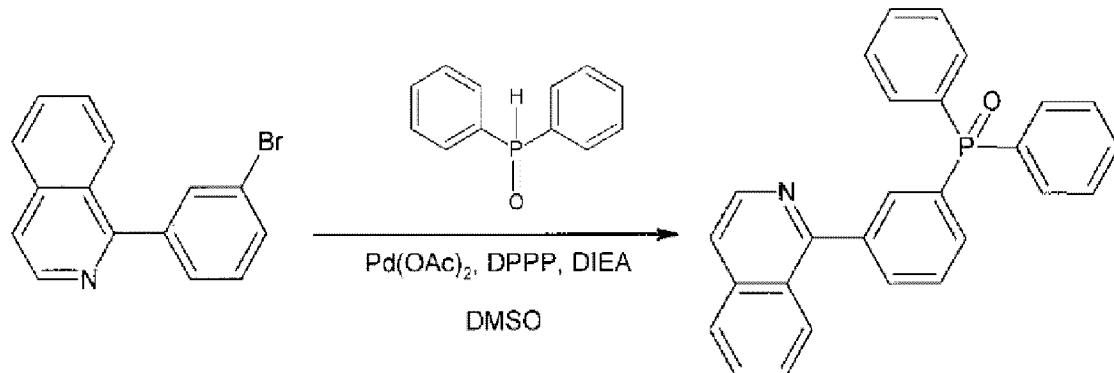
取。有机层用食盐水洗涤,用硫酸镁干燥。通过填充剂为硅胶的柱色谱(展开溶剂:二氯甲烷)纯化。通过 FAB-MS 确认 $m/z = 206$ ($[M]^+$)。

[0337] 粗产量:3.04g、粗收率:71.4%

[0338] (VI-2) 1-(3-二苯基磷酰基苯基)异喹啉(mdpiq)的合成

[0339] [化学式 63]

[0340]



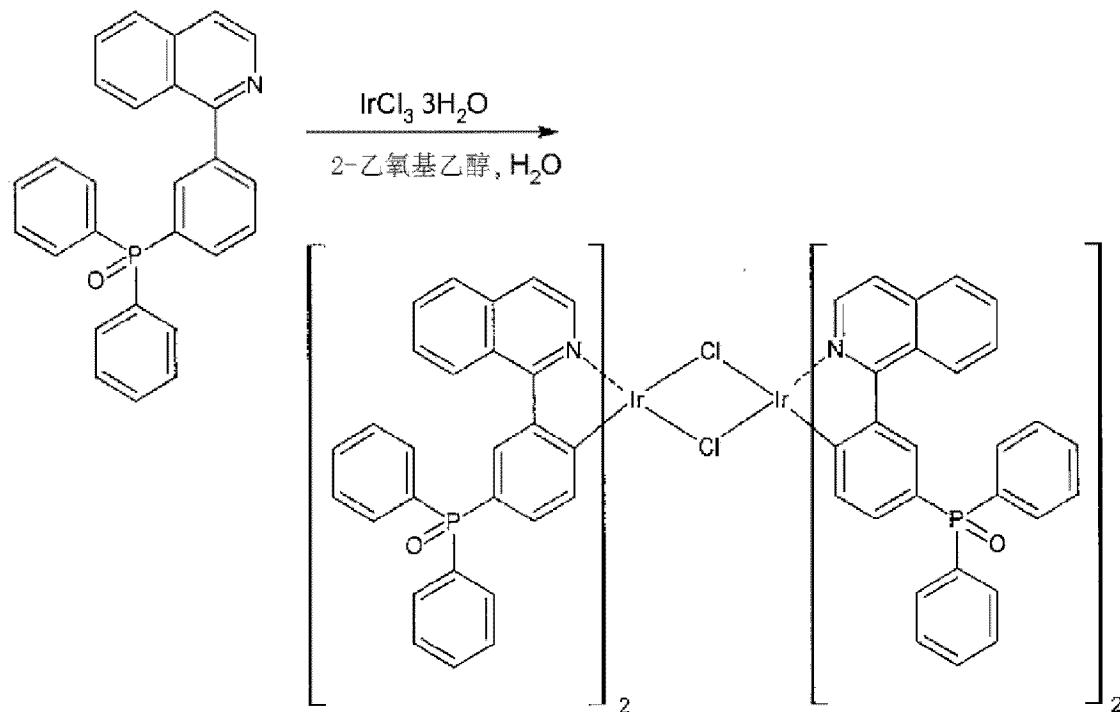
[0341] 向 mBrpiq(上述 VI-1 中合成)0.85g(3mmol)、DPP0 1g(4.9mmol)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 0.054g(0.24mmol)、DPPP 0.16g(0.39mmol) 中加入 DMSO 9mL 并进行搅拌。进一步加入 DIEA 2.24mL(13.1mmol), 回流一夜。反应结束后, 用二氯甲烷萃取。向有机层中加入 6N 盐酸, 萃取 2 次。中和水层, 用二氯甲烷萃取, 有机层用硫酸镁干燥, 用蒸发器浓缩。通过 FAB-MS 确认 $m/z = 406$ ($[M]^+$)。

[0342] 粗产量:1.11g、粗收率:91.0%

[0343] (VI-3) 四(1-(3-二苯基磷酰基)异喹啉- N , $C^{2'}$)(μ -二氯)二铱(III) ($[\text{Ir}(\text{mdpiq})_2\text{Cl}]_2$) 的合成

[0344] [化学式 64]

[0345]



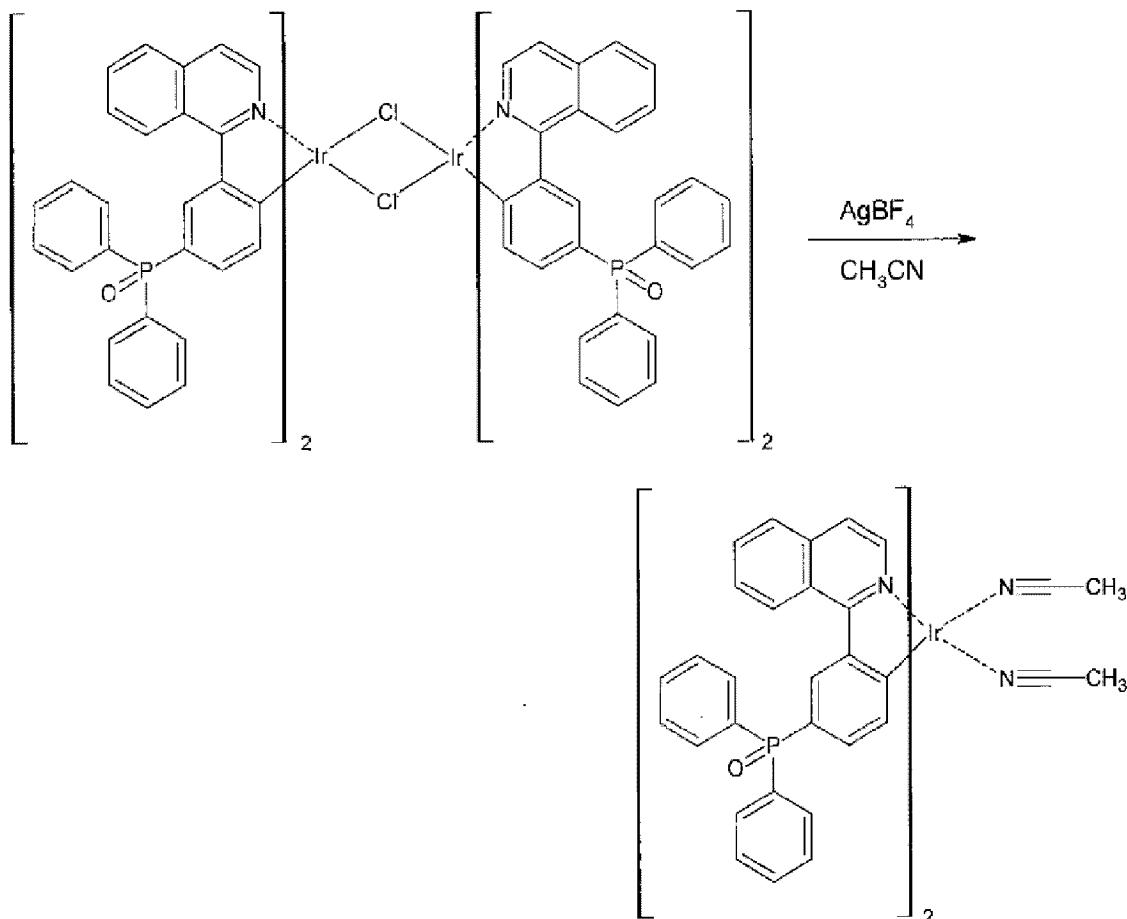
[0346] 向 $[\text{Ir}(\text{mdpiq})_2\text{Cl}]_2$ (上述 VI-2 中合成) 0.75g (1.85mmol)、氯化铱 0.21g (0.6mmol) 中加入 2-乙氧基乙醇 10mL、水 3mL, 回流一夜。反应结束后, 加入水生成沉淀物。滤取沉淀物。通过 FAB-MS 确认目的物的生成 ($m/z = 1001 ([(\text{M}-\text{Cl})/2]^+)$)。

[0347] 产量: 0.56g, 收率: 90.8%

[0348] (VI-4) 双 (乙腈) 双 [(2-(3-二苯基膦基苯基) 异喹啉 -N, C^{2'})] 铱 (III) 四氟硼酸 ($\text{Ir}(\text{mdpiq})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{BF}_4$) 的合成

[0349] [化学式 65]

[0350]



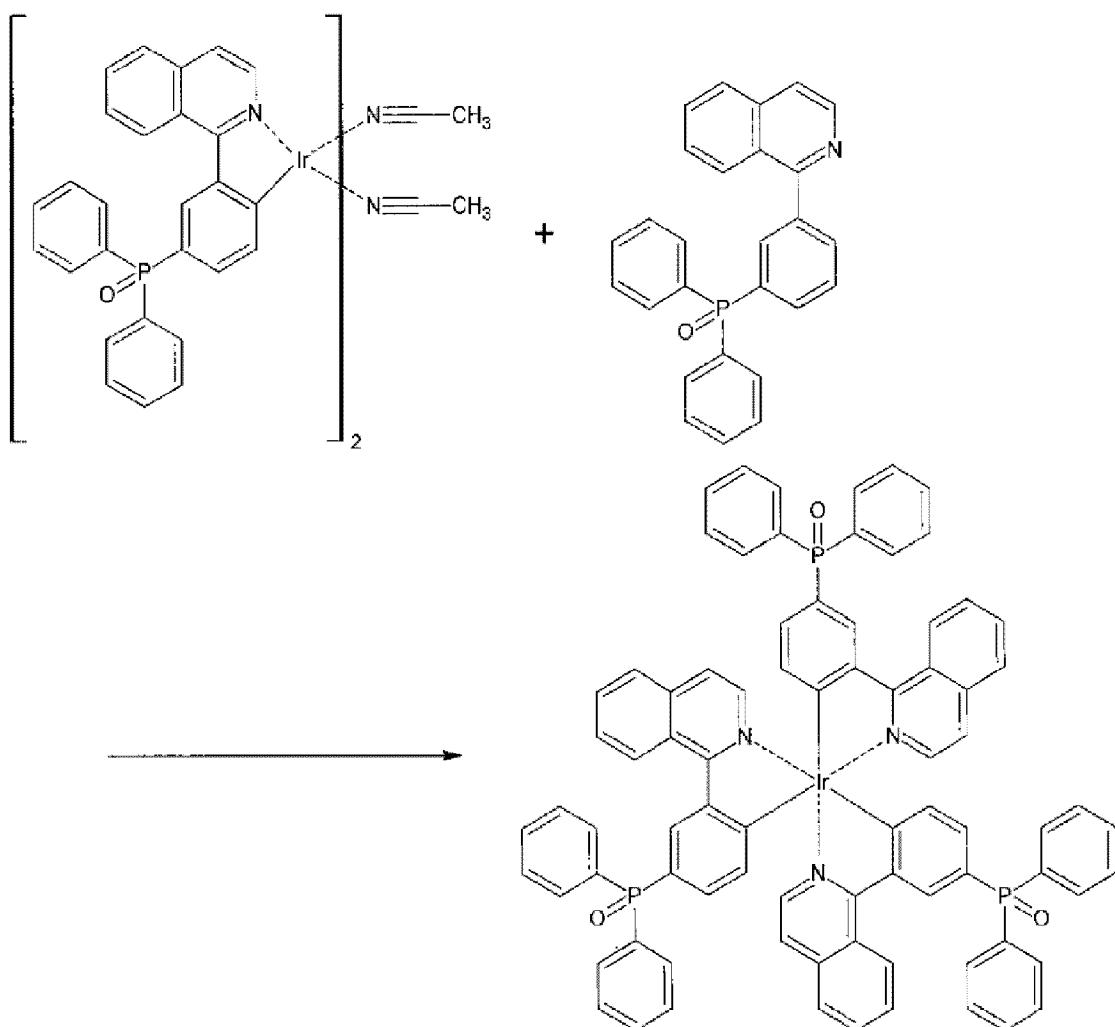
[0351] 向 $[\text{Ir}(\text{mdpiq})_2\text{Cl}]_2$ (上述 VI-3 中合成) 0.56g (0.27mmol)、四氟硼酸银 0.12g (0.62mmol) 中加入乙腈 15mL, 回流 4 小时。冷却后, 通过过滤除去不溶的白色沉淀物。将滤液用蒸发器浓缩。

[0352] 虽然为含有溶剂的状态, 收率超过 100%, 然而假定收率为 100% 用于接下来的反应中。

[0353] (VI-5) 三 [(1-(3-二苯基膦酰基) 异喹啉 -N, C^{2'})] 铱 (III) ($\text{Ir}(\text{mdpiq})_3$) 的合成

[0354] [化学式 66]

[0355]



[0356] 向 $\text{Ir}(\text{mdpiq})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{BF}_4$ (上述 VI-4 中合成) 0.63g (0.54mmol)、mdpiq (上述 VI-2 中合成) 0.64g (1.6mmol) 中加入丙二醇 17mL, 回流 5 小时。反应结束后, 用二氯甲烷萃取。用蒸发器浓缩, 通过填充剂为硅胶的柱色谱 (展开溶剂: 二氯甲烷 / 乙醇) 纯化。通过 FAB-MS 确认 $m/z = 1409$ ($[\text{M}+4]^+$)。

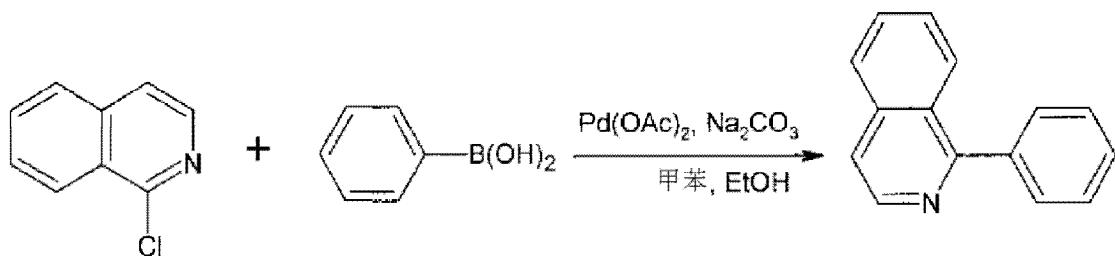
[0357] 粗产量: 0.65g、粗收率: 85.6%

[0358] [VII] [(双(2-(4-二苯基膦基苯基)吡啶 N, C^{2'})-单(1-苯基异喹啉 N, C^{2'}))铱(Ir(pdppy)₂(piq))的合成

[0359] (VII-1) 1-苯基异喹啉的合成

[0360] [化学式 67]

[0361]



[0362] 向苯基硼酸 1.83g (15mmol)、1-氯异喹啉 2.44g (15mmol) 中加入甲苯 15mL、乙醇 7.5mL 和 2M 的 Na_2CO_3 水溶液 15mL, 在氩气氛围气体下搅拌。加入

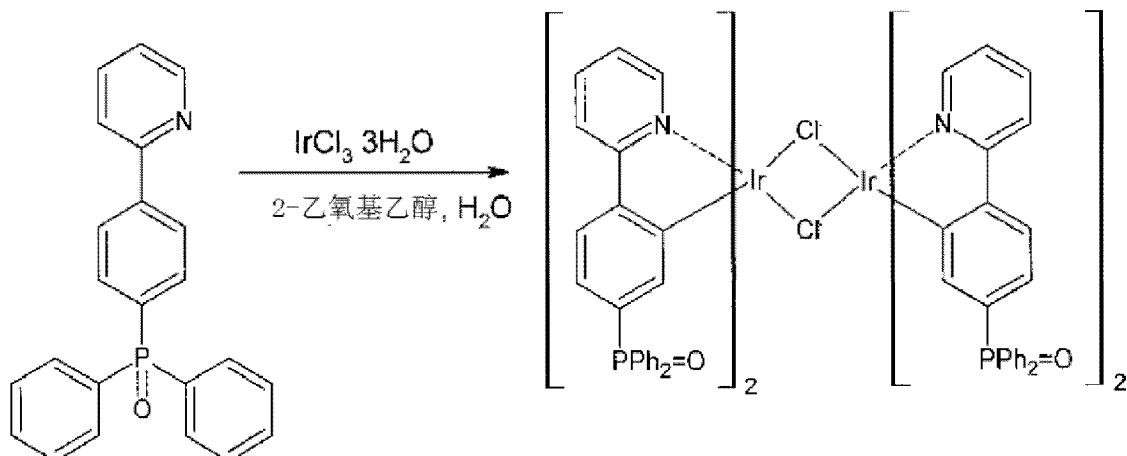
Pd(PPh₃)₄ 0.59g (0.51mmol), 回流搅拌一夜, 反应结束后, 冷却至室温, 加入水、甲苯进行萃取。有机层用食盐水洗涤, 有机层用硫酸镁干燥。通过填充剂为硅胶的柱色谱 (展开溶剂: 二氯甲烷) 纯化。通过 FAB-MS 确认 $m/z = 206$ ($[M]^+$)。

[0363] 产量: 2.59g, 收率: 84.1%

[0364] (VII-2) 四 (2-(4-二苯基膦酰基苯基) 吡啶-N, C^{2'}) (μ -二氯) 二铱 (III) ($[\text{Ir}(\text{pdppy})_2\text{Cl}]_2$) 的合成

[0365] [化学式 68]

[0366]



[0367] 向 pdppy (上述 I-2 中合成) 0.4g (1.13mmol)、氯化铱水合物 0.16g (0.46mmol) 中加入 2-乙氧基乙醇 6.8mL、水 2mL, 搅拌一夜的同时回流使其反应。反应结束后, 加入水, 滤取生成的沉淀物, 用水进行洗涤。

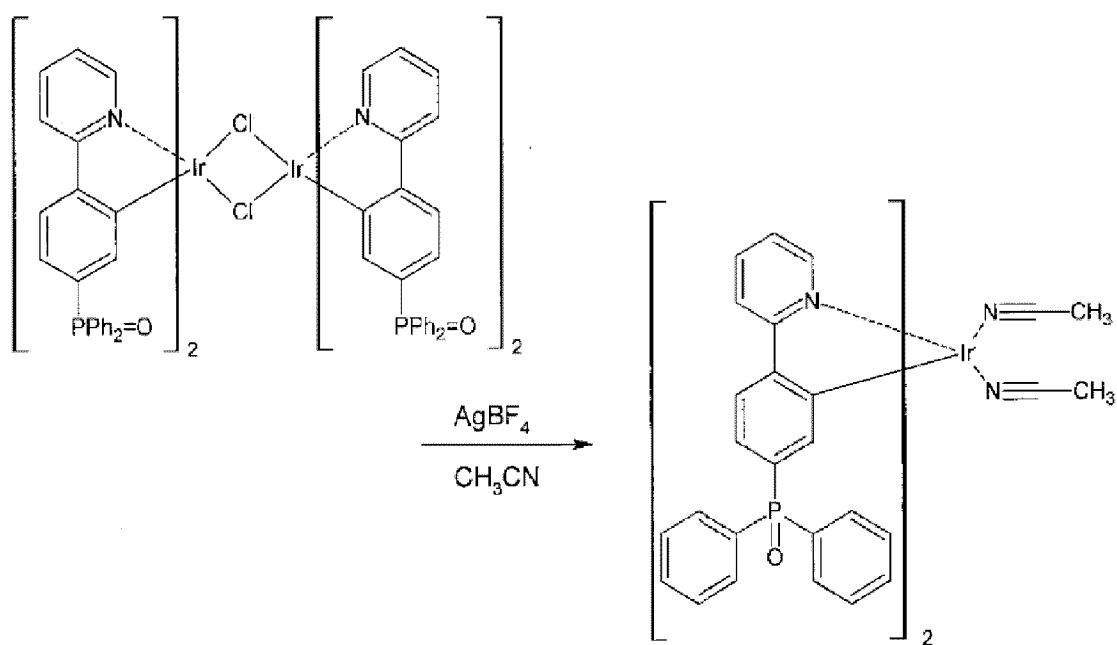
[0368] 通过 FAB-MS 确认目的物的生成 ($m/z = 901$ ($[(M-\text{Cl})/2]^+$)、 937 ($[M/2]^+$))。

[0369] 产量: 0.42g, 收率: 98.5%

[0370] (VII-3) 双 (乙腈) 双 [(2-(4-二苯基膦基苯基) 吡啶-N, C^{2'})] 铱 (III) 四氟硼酸 ($[\text{Ir}(\text{pdppy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{BF}_4]$) 的合成

[0371] [化学式 69]

[0372]

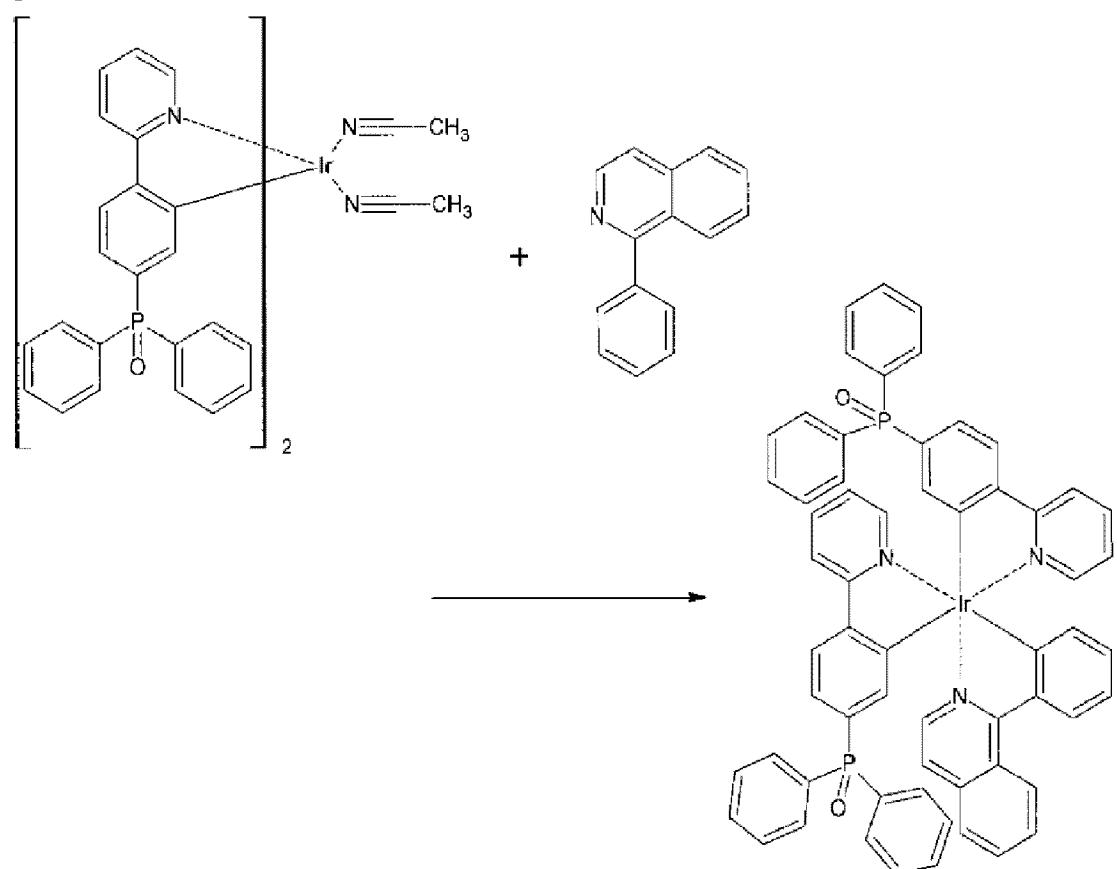


[0373] 向 $[\text{Ir}(\text{pdppy})_2\text{Cl}]_2$ (上述 VII-2 中合成) 0.21g (0.12mmol)、四氟硼酸银 0.05g (0.26mmol) 中加入乙腈 7mL, 回流 4 小时。冷却后, 通过过滤除去不溶的白色沉淀物。滤液用蒸发器浓缩, 通过 FAB-MS 确认 $m/z = 901$ ($[\text{M}-\text{BF}_4-2\text{CH}_3\text{CN}]^+$)、942 ($[\text{M}-\text{BF}_4-\text{CH}_3\text{CN}]^+$)。

[0374] (VII-4) [(双(2-(4-二苯基膦基苯基)吡啶 N, C^{2'})-单(1-苯基异喹啉 N, C^{2'}))铱 (Ir(pdppy)₂(piq)) 的合成

[0375] [化学式 70]

[0376]



[0377] 向 $\text{Ir}(\text{pdppy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{BF}_4$ (上述 VII-3 中合成) 0.16g (0.15mmol)、1-苯基异喹啉 (上述 VII-1 中合成) 0.09g (0.43mmol) 中加入丙二醇 5mL, 160°C 下进行反应。反应结束后, 用二氯甲烷萃取, 有机层用硫酸镁干燥。浓缩溶液, 通过填充剂为硅胶的柱色谱 (展开溶剂: 二氯甲烷 / 乙醇) 纯化。通过 FAB-MS 确认 $m/z = 1105$ ($[\text{M}]^+$)。

[0378] 粗产量: 60mg、粗收率 = 24.0%

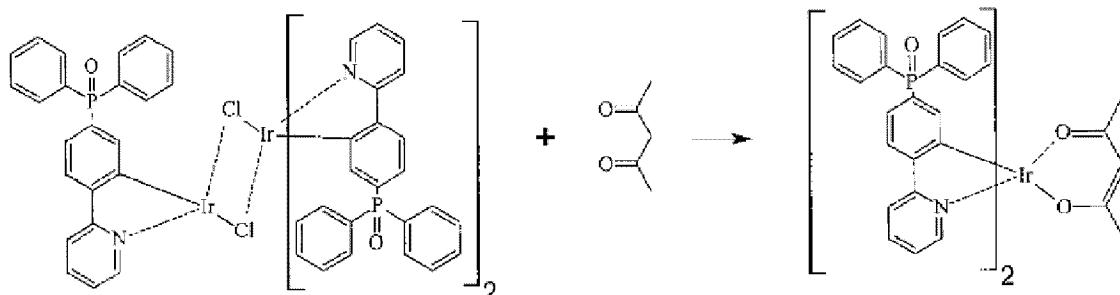
[0379] (3) 向 fac- 体异构化的条件的研究

[0380] 使用上述 (2) 的 [I] 中合成的 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pdppy})$, 对利用紫外光照射进行的 mer- 体向 fac- 体的异构化条件进行研究。通过反相 HPLC (YMC-Pack ODS-AQ: $\phi 50 \times 500\text{mm}$ 、 $\text{H}_2\text{O} : \text{MeOH} = 20 : 80$) 求得的异构化前的 fac- : mer- 比为 45 : 55。将其溶解在各种溶剂中, 用高压汞灯 (オーラ制作所 HANDYUV 500 : 500W) 照射, 使用 THF (57.2mg/40mL) 作为溶剂, 照射 3 小时后, 通过反相 HPLC 分析确认完全异构化为 fac- 体。

[0381] [VIII] [双 (2-(4-二苯基磷酰基苯基) 吡啶-N, C2') (乙酰丙酮)] 铑 (III) ($\text{Ir}(\text{pdppy})_2(\text{acac})$) 的合成

[0382] [化学式 71]

[0383]

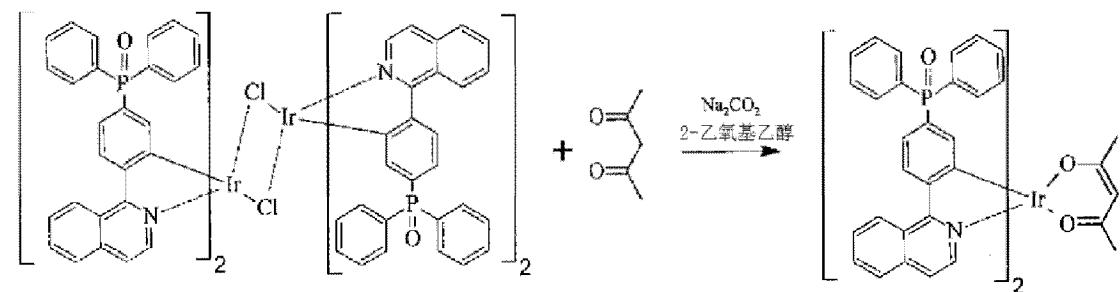


[0384] 向 $[\text{Ir}(\text{pdppy})_2\text{Cl}]_2$ (上述 II-1 中合成) 1.05g (1.13mmol)、乙酰丙酮 1.8mL (18mmol)、碳酸钠 0.72g (6.8mmol) 中加入 2-乙氧基乙醇 18mL, 80°C 下加热搅拌 1.5 小时。反应结束后, 用二氯甲烷萃取, 进一步用二氯甲烷萃取水层。将有机层合并, 用硫酸镁干燥。浓缩后, 通过硅胶的柱色谱 (展开溶剂: 二氯甲烷 / 乙醇) 纯化。用甲苯 / 乙醇重结晶。产量: 0.178g、收率: 26.6%

[0385] [IX] [双 (1-(4-(二苯基磷酰基) 苯基) 异喹啉-N, C2') (乙酰丙酮)] 铑 (III) ($\text{Ir}(\text{pdpiq})_2(\text{acac})$) 的合成

[0386] [化学式 72]

[0387]



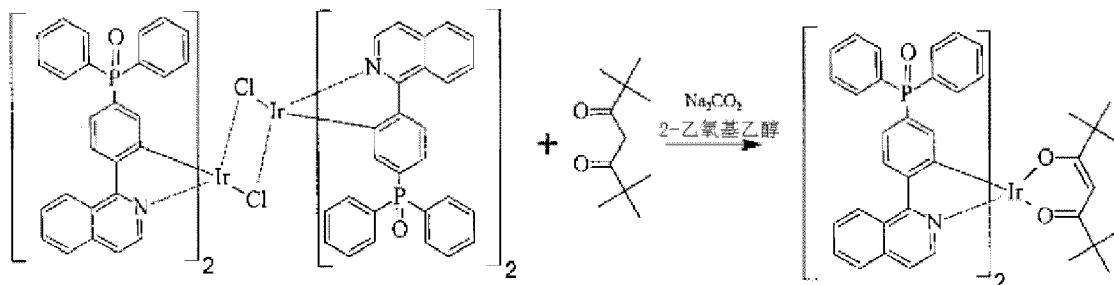
[0388] 加入 $[\text{Ir}(\text{pdpiq})_2\text{Cl}]_2$ (上述 V-2 中合成) 0.3g (0.15mmol)、乙酰丙酮 0.08mL (0.8mmol)、碳酸钠 0.32g (3.0mmol), 进一步加入 2-乙氧基乙醇 8mL, 室温下搅拌 1 小时, 加热反应一夜。反应结束后, 冷却至室温, 用二氯甲烷萃取。进一步用二氯甲烷萃取水

层,将有机层合并,用饱和氯化钠水溶液洗涤。有机层用硫酸镁干燥,用蒸发器浓缩。通过硅胶的柱色谱(展开溶剂:二氯甲烷/乙醇)纯化。通过FAB-MS确认 $m/z = 1101([M+1]^+)$ 。粗产量:0.15g、粗收率:45.5%

[0389] [X][双(1-(4-(二苯基磷酰基)苯基)异喹啉-N,C2')(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)]铱(III)(Ir(pdpiq)₂(TMHD))的合成

[0390] [化学式73]

[0391]

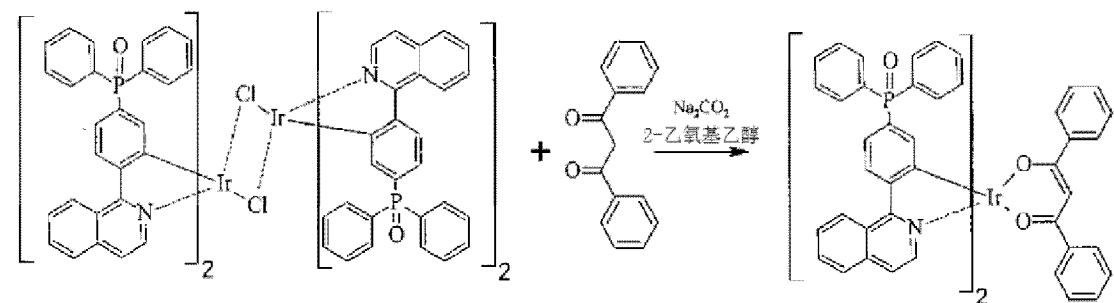


[0392] 加入[Ir(pdpiq)₂Cl]₂(上述V-2中合成)0.3g(0.15mmol)、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮0.16mL(0.8mmol)、碳酸钠0.32g(3.0mmol),进一步加入2-乙氧基乙醇8mL,室温下搅拌1小时,加热反应一夜。反应结束后,冷却至室温,用二氯甲烷萃取。进一步用二氯甲烷萃取水层,将有机层合并用饱和氯化钠水溶液洗涤。有机层用硫酸镁干燥,用蒸发器浓缩。通过硅胶的柱色谱(展开溶剂:二氯甲烷/乙醇)纯化。通过FAB-MS确认 $m/z = 1184([M]^+)$ 。粗产量:0.39g、粗收率:109%

[0393] [XI][双(1-(4-(二苯基磷酰基)苯基)异喹啉-N,C2')(1,3-二苯基-1,3-丙二酮)]铱(III)(Ir(pdpiq)₂(DBM))的合成

[0394] [化学式74]

[0395]

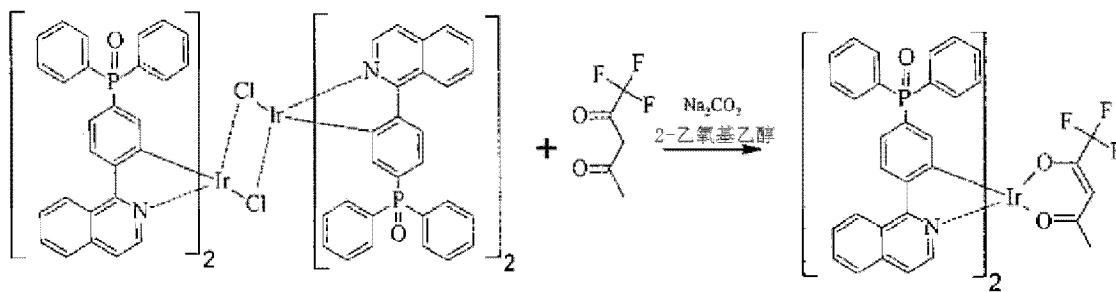


[0396] 加入[Ir(pdpiq)₂Cl]₂(上述V-2中合成)0.3g(0.15mmol)、1,3-二苯基-1,3-丙二酮0.18g(0.8mmol)、碳酸钠0.32g(3.0mmol),进一步加入2-乙氧基乙醇8mL,室温下搅拌1小时,加热反应一夜。反应结束后,冷却至室温,用二氯甲烷萃取。进一步用二氯甲烷萃取水层,将有机层合并,用饱和氯化钠水溶液洗涤。有机层用硫酸镁干燥,用蒸发器浓缩。通过硅胶的柱色谱(展开溶剂:二氯甲烷/乙醇)纯化。通过FAB-MS确认 $m/z = 1225([M+1]^+)$ 。粗产量:0.24g、粗收率:65.4%

[0397] [XII][双(1-(4-(二苯基磷酰基)苯基)异喹啉-N,C2')(1,3-二苯基-1,3-丙二酮)]铱(III)(Ir(pdpiq)₂(TFA))的合成

[0398] [化学式75]

[0399]



[0400] 加入 $[\text{Ir}(\text{pdpiq})_2\text{Cl}]_2$ (上述 V-2 中合成) 0.3g (0.15mmol)、三氟乙酰丙酮 0.096mL (0.8mmol)、碳酸钠 0.32g (3.0mmol)，加入 2-乙氧基乙醇 8mL，室温下搅拌 1 小时，加热反应一夜。反应结束后，冷却至室温，用二氯甲烷萃取。进一步用二氯甲烷萃取水层，将有机层合并，用饱和氯化钠水溶液洗涤。有机层用硫酸镁干燥，用蒸发器浓缩。通过硅胶的柱色谱 (展开溶剂：二氯甲烷 / 乙醇) 纯化。通过 FAB-MS 确认 $m/z = 1155$ ($[\text{M}+1]^+$)。粗产量：0.23g、粗收率：66.5%

[0401] [XIII][三(3-二苯基磷酰基苯基咪唑并[1,2-f]菲啶-N, C^{2'})]铱(III) $\text{Ir}(\text{3dpoipt})_3$ 的合成

[0402] [XIII-1] 菲啶-6-胺的合成

[0403] [化学式 76]

[0404]

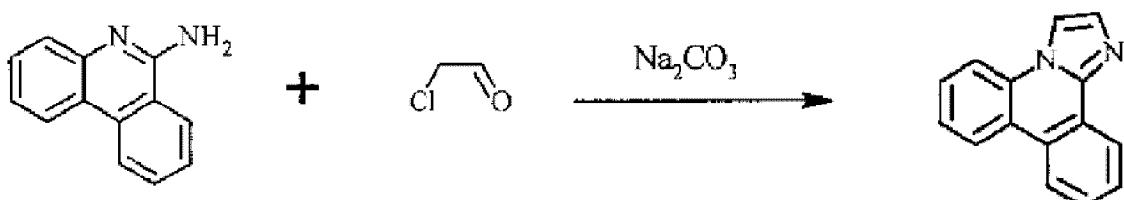


[0405] 向 2-碘苯胺 3.42g (15.6mmol)、2-氰基苯基硼酸频哪醇酯 431g (18.8mmol)、二氯双(三苯基膦)钯 0.56g (0.8mmol)、磷酸三钾一水合物 7.39g (32mmol) 中加入甲苯 65mL，回流 4 小时。若冷却至室温则生成沉淀，因此进行过滤。沉淀物用甲苯、水洗涤。通过 FAB-MS 确认 $m/z = 195$ ($[\text{M}+1]^+$)。粗产量：2.21g、粗收率：73%

[0406] [XII-2] 咪唑并[1,2-f]菲啶的合成

[0407] [化学式 77]

[0408]



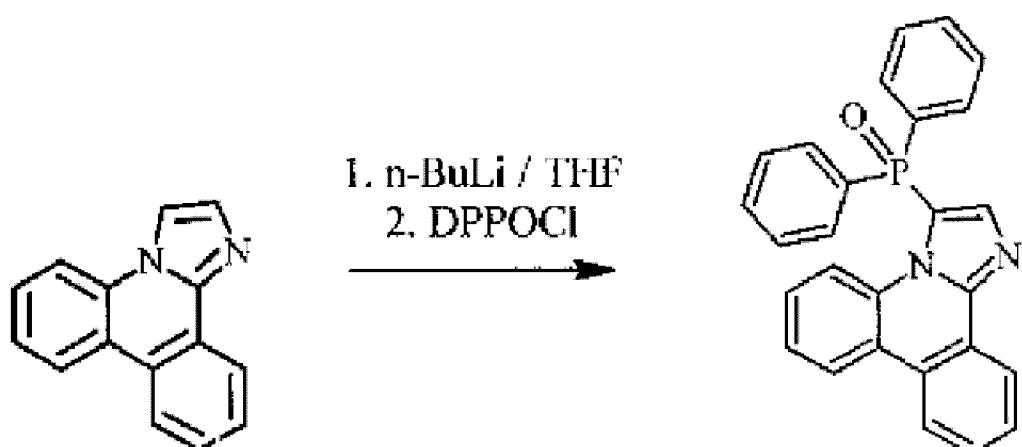
[0409] 向菲啶-6-胺 (上述 XIII-1 中合成) 2.2g (11.3mmol)、氯乙醛 1.96g (10mmol)、碳酸钠 1.76g (16.6mmol) 中加入 2-丙醇 33mL，80℃下搅拌 2 小时。反应结束后，通过蒸发器除去溶剂，残渣用二氯甲烷萃取。通过填充剂为硅胶的柱色谱 (展开溶剂：二氯甲烷 / 乙醇) 纯化。通过 FAB-MS 确认 $m/z = 219$ ($[\text{M}+1]^+$)。

[0410] 粗产量：1.29g、粗收率：52.4%

[0411] [XIII-3] 3-(二苯基磷酰基)苯基咪唑并[1,2-f]菲啶 (3dpoipt) 的合成

[0412] [化学式 78]

[0413]

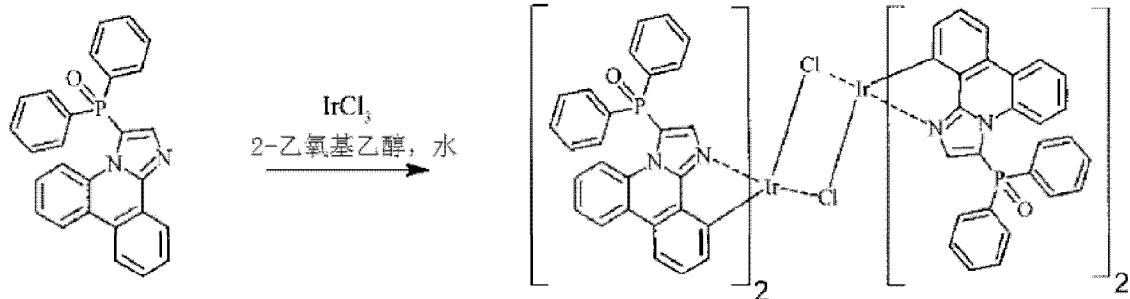


[0414] 在 -80°C 以下、氩气氛围气体下向咪唑并 [1,2-f] 咪唑并菲啶 2.09g (9.6mmol) (上述 XIII-2 中合成) 中加入 THF 20mL。缓慢滴加正丁基锂 (1.6M 己烷溶液) 14.5mL (23.2mmol), 搅拌 3 小时。滴加二苯基次膦酰氯 5.68g (24mmol), 搅拌 1 小时。缓慢返回到室温, 搅拌一夜。反应结束后, 加入饱和氯化铵水溶液。用二氯甲烷萃取, 有机层用硫酸镁干燥, 用蒸发器浓缩。通过 FAB-MS 确认 $m/z = 419 ([M+1]^+)$ 。通过填充剂为硅胶的柱色谱 (展开溶剂: 二氯甲烷 / 乙醇) 纯化。用少量的二氯甲烷洗涤。产量: 3.18g、收率: 79.1%

[0415] [XIII-4] [四 (3- (二苯基磷酰基) 苯基咪唑并 [1,2-f] 菲啶 -N, C^{2'})] (m- 二氯) 二铱 (III) ($[\text{Ir}(\text{3dpoipt})_2\text{Cl}]_2$)

[0416] [化学式 79]

[0417]

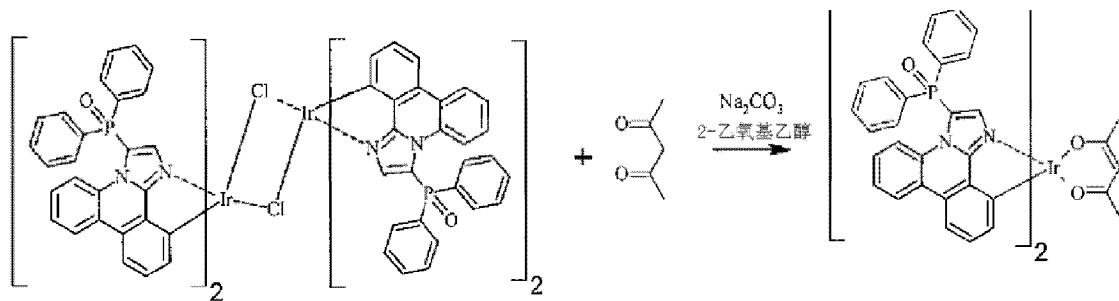


[0418] 向 3dpoipt (上述 XIII-3 中合成) 1.67g (4mmol)、氯化铱水合物 0.53g (1.5mmol) 中加入 2-乙氧基乙醇 25mL、水 7.5mL, 回流一夜。反应结束后, 冷却至室温, 滤取生成的沉淀物, 用水洗涤。通过 FAB-MS 确认 $m/z = 1027 ([(\text{M}-\text{Cl})/2]^+)$ 、 $1062 ([\text{M}/2-1]^+)$ 。粗产量: 1.18g、粗收率: 37%

[0419] [XIII-5] 双 [(3- (二苯基磷酰基) 苯基咪唑并 [1,2-f] 菲啶 -N, C^{2'})] (乙酰丙酮) 铱 (III) ($[\text{Ir}(\text{3dpoipt})_2(\text{acac})]$) 的合成

[0420] [化学式 80]

[0421]

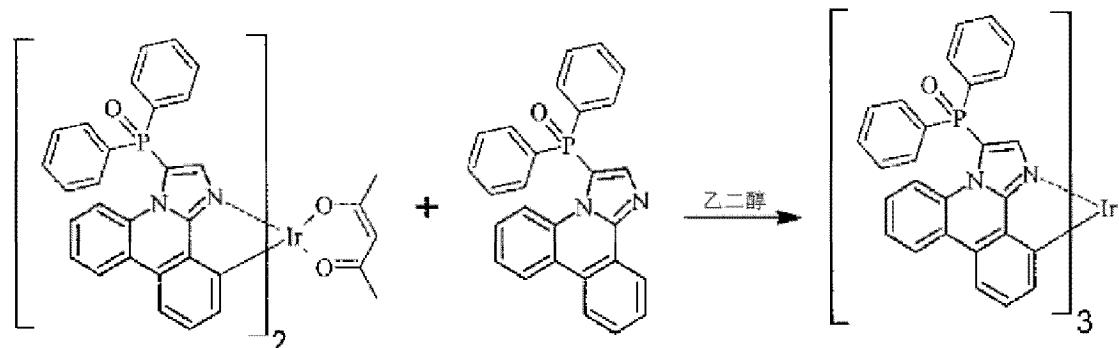


[0422] 向 $[\text{Ir}(\text{3dpoipt})_2\text{Cl}]_2$ (上述 XIII-4 中合成) 0.79g (0.33mmol)、乙酰丙酮 0.18mL (1.8mmol)、碳酸钠 0.73g (6.8mmol) 中加入 2-乙氧基乙醇 18mL, 80℃ 下加热搅拌 1.5 小时。反应结束后, 加入甲醇, 过滤生成的沉淀 (滤液 1), 进一步用水洗涤该沉淀 (沉淀)。通过 FAB-MS, 确认滤液 1 和沉淀中含有目的物 ($m/z = 1127 ([\text{M}+1]^+)$)。将滤液与沉淀合并, 通过填充剂为硅胶的柱色谱 (展开溶剂: 二氯甲烷 / 乙醇) 纯化。产量: 0.56g, 收率: 76%

[0423] [XIII-6] [三(3-二苯基磷酰基苯基咪唑并[1,2-f]菲啶-N, C^{2'})]铱(III) ($\text{Ir}(\text{3dpoipt})_3$ 的合成)

[0424] [化学式 81]

[0425]



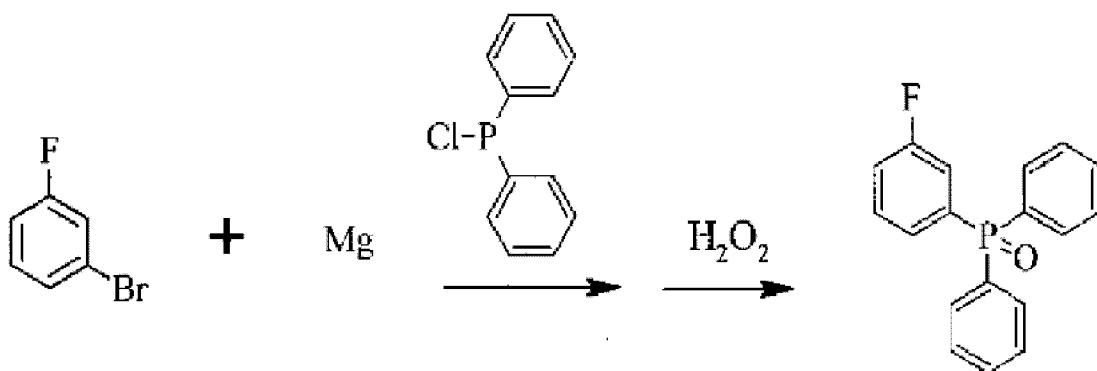
[0426] 向 $\text{Ir}(\text{3dpoipt})_2(\text{acac})$ (上述 XIII-5 中合成) 0.56g (0.50mmol)、3dpoipt 0.69g (1.65mmol) 中加入乙二醇 40mL, 150℃ 下加热搅拌 1 小时、进一步在 170℃ 下加热搅拌 2.5 小时。反应结束后, 用二氯甲烷 / 水萃取, 有机层用硫酸镁干燥。有机层用蒸馏器浓缩, 通过 FAB-MS 确认 $m/z = 1446 ([\text{M}+2]^+)$ 、 $1447 ([\text{M}+3]^+)$ 。通过填充剂为硅胶的柱色谱 (展开溶剂: 二氯甲烷 / 乙醇) 纯化。粗产量: 0.69g, 粗收率: 96%

[0427] [XIV] [三(1-(3-二苯基磷酰基)-3-甲基-苯并咪唑-C, C^{2'})]铱(III) ($\text{Ir}(\text{mdpopmbiz})_3$) 的合成

[0428] [XIV-1] 3-二苯基磷酰基氟苯 (mFDPPOPh) 的合成

[0429] [化学式 82]

[0430]



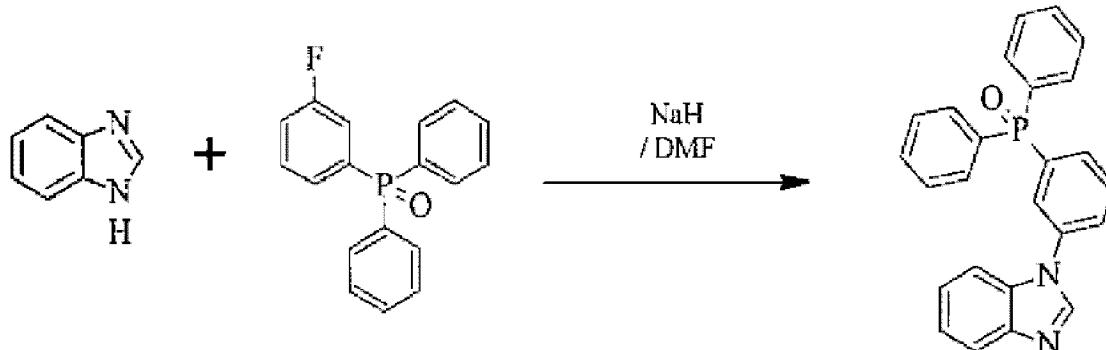
[0431] 向 Mg 1.10g (45.3mmol) 中加入 THF 20mL, 冷却至 0 °C, 滴加 3- 溴氟苯 5.1mL (46.6mmol) 的 THF (20mL) 溶液。在 Mg 几乎消失后, 室温下搅拌 1 小时。冷却至 0°C, 滴加二苯基次膦酰氯 7.58mL (42.3mmol)。然后, 在室温下搅拌一夜。反应结束后, 用 1N HCl 水解。用二氯甲烷萃取, 有机层用硫酸镁干燥。用蒸发器浓缩。使生成物溶解在氯仿 (戊烯添加品) 40mL 中, 冷却的同时加入 30% 过氧化氢 4.5mL (45mmol), 室温下搅拌 3 小时。反应结束后, 用水洗涤, 进一步用饱和亚硫酸钠水溶液洗涤。有机层用硫酸镁干燥, 用蒸发器浓缩。用环己烷 / 甲醇重结晶。通过 FAB-MS 确认 $m/z = 297 ([M+1]^+)$ 。

[0432] 产量: 9.8g、收率: 78.4%

[0433] [XIV-2] 1-(3-(二苯基膦基)苯基)-苯并咪唑 (mdpophbiz) 的合成

[0434] [化学式 83]

[0435]

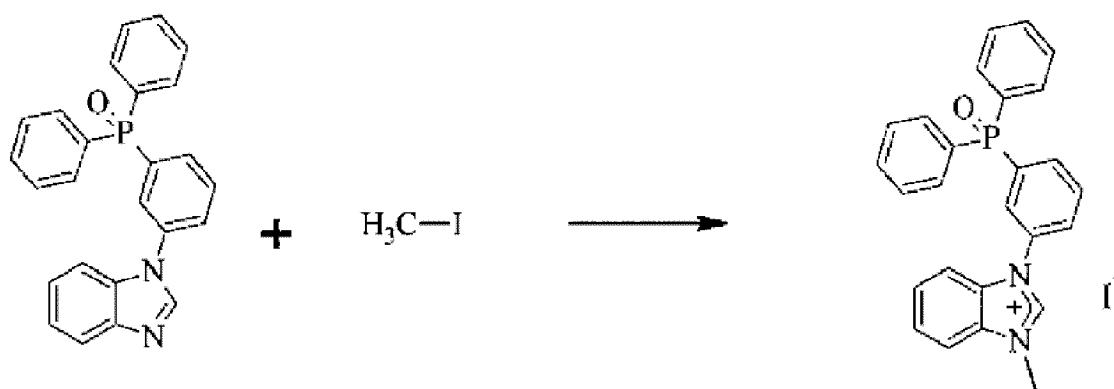


[0436] 氩气氛围下, 加入苯并咪唑 2.37g (20.1mmol)、氢化钠 (55% 链烷烃) 1.06g (24.3mmol)、DMF 100mL, 搅拌 10 分钟。进一步加入 mFDPPOPh (上述 XIV-1 中合成) 5.93g (20.0mmol), 100°C 下加热搅拌 18.5 小时。然后, 加入氢化钠 0.48g (11.0mmol), 130°C 下反应一夜。反应结束后, 冷却至室温, 投入到冰中。用二氯甲烷萃取, 向有机层加入饱和氯化铵水溶液, 用二氯甲烷萃取 2 次。有机层用硫酸镁干燥, 用蒸发器浓缩。通过硅胶的柱色谱纯化 (展开溶剂: 二氯甲烷 / 乙醇)。通过 FAB-MS 确认 $m/z = 395 ([M-1]^+)$ 。用环己烷、乙醇重结晶。产量: 2.82g、收率: 35.6%

[0437] [XIV-3] 碘化 1-(3-(二苯基磷酰基)苯基)-3- 甲基-苯并咪唑 (mdpophbiz-I) 的合成

[0438] [化学式 84]

[0439]

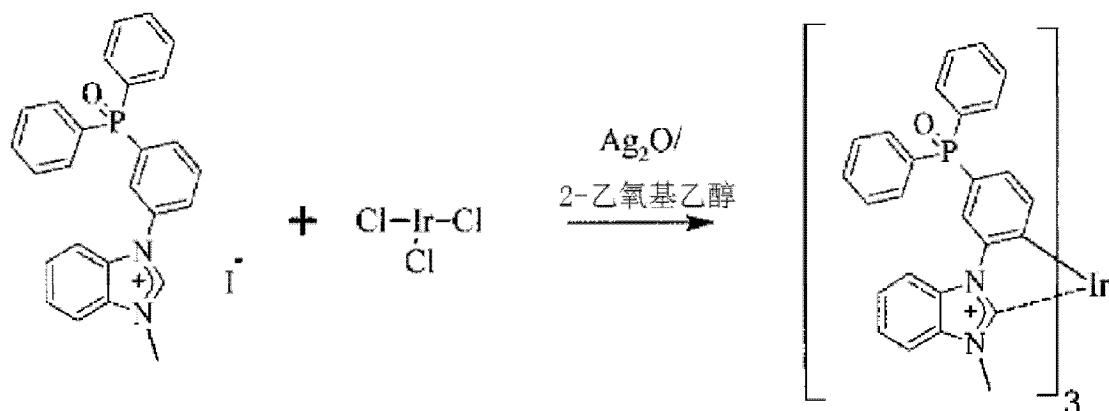


[0440] 向 mdpophbiz (上述 XIV-2 中合成) 2.82g (7.11mmol) 中加入 THF 40mL, 加热至 60℃ 使其溶解。加入碘甲烷 2.29mL (2.29mL), 室温下搅拌一夜。用蒸发器浓缩, 通过硅胶的柱色谱 (展开溶剂: 二氯甲烷 / 乙醇 / 甲醇) 纯化。通过 FAB-MS 确认 $m/z = 409$ ($[M-I-1]^+$)。粗产量: 1.36g, 粗收率: 35.7%

[0441] [XIV-4] [三(1-(3-(二苯基磷酰基)苯基)-3-甲基-苯并咪唑-C, C^{2'})] 铑 (Ir(mdpophbz)₃) 的合成

[0442] [化学式 85]

[0443]



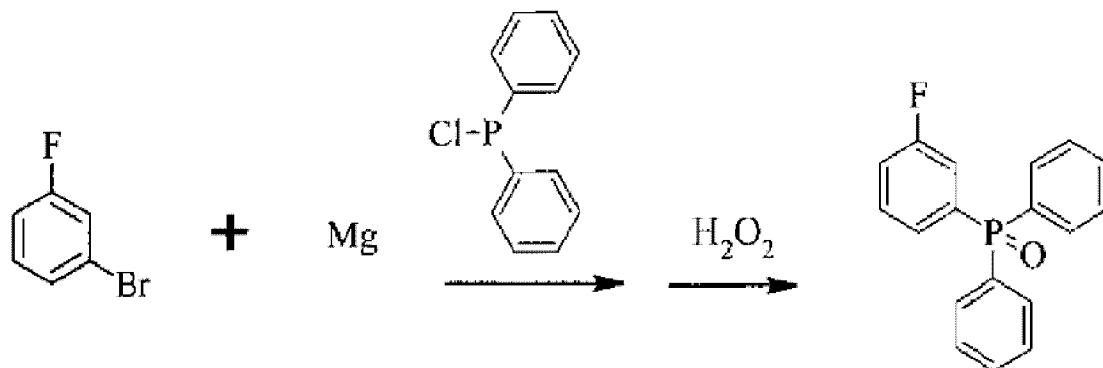
[0444] 向 Mdpophbz-I (上述 XIV-3 中合成) 2.15g (4.00mmol)、氯化铱 0.33g (1.1mmol)、氧化银 0.93g (3.98mmol) 中加入 2-乙氧基乙醇 84mL, 用铝箔遮光, 120℃ 下反应 24 小时。反应结束后, 用蒸发器干燥溶剂, 加入二氯甲烷。用硅藻土过滤不溶物, 滤液用蒸发器浓缩。通过填充剂为硅胶的柱色谱 (展开溶剂: 二氯甲烷 / 乙醇) 纯化。通过 FAB-MS 确认 $m/z = 1416$ ($[M+2]^+$)。粗产量: 0.22g, 粗收率: 14.2%

[0445] [XV] [三(1-(3-(二苯基磷酰基)苯基)-3-甲基-咪唑-C, C^{2'})] 铑 (III) Ir(mdpomiz)₃ 的合成

[0446] [XV-1] 3-二苯基磷酰基氟苯 (mFDPPOPh) 的合成

[0447] [化学式 86]

[0448]

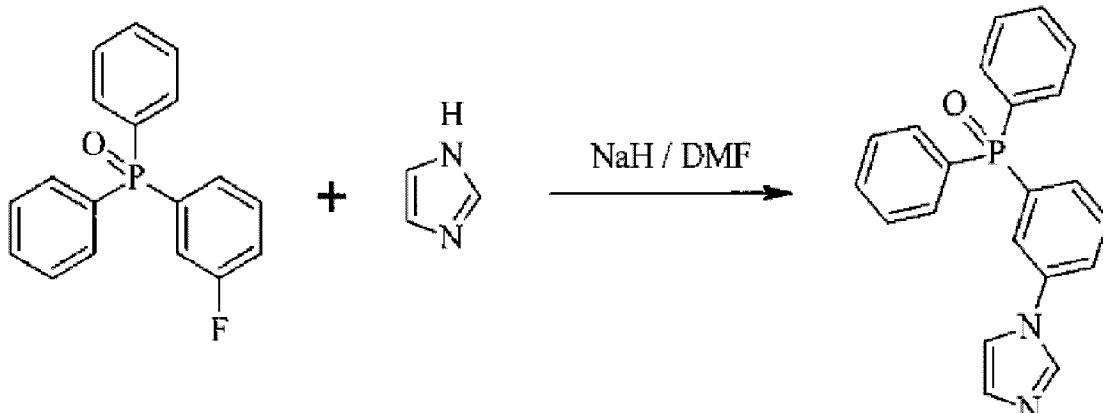


[0449] 向 Mg 1.10g(45.3mmol) 中加入 THF 20mL, 冷却至 0 $^{\circ}\text{C}$, 滴加 3-溴氟苯 5.1mL(46.6mmol) 的 THF(20mL) 溶液。在 Mg 几乎消失后, 室温下搅拌 1 小时。冷却至 0 $^{\circ}\text{C}$, 滴加二苯基氯化膦 7.58mL(42.3mmol)。然后, 在室温下搅拌一夜。反应结束后, 用 1N HCl 水解。用二氯甲烷萃取, 有机层用硫酸镁干燥。用蒸发器浓缩。使生成物溶解在氯仿(戊烯添加品)40mL 中, 冷却的同时加入 30% 过氧化氢 4.5mL(45mmol), 室温下搅拌 3 小时。反应结束后, 用水洗涤, 进一步用饱和亚硫酸钠水溶液洗涤。有机层用硫酸镁干燥, 用蒸发器浓缩。用环己烷 / 甲醇重结晶。通过 FAB-MS 确认 $m/z = 297$ ($[\text{M}+1]^+$)。产量: 9.8g、收率: 78.4%。

[0450] [XV-2] 1-(3-(二苯基磷酰基)苯基)-咪唑的合成

[0451] [化学式 87]

[0452]

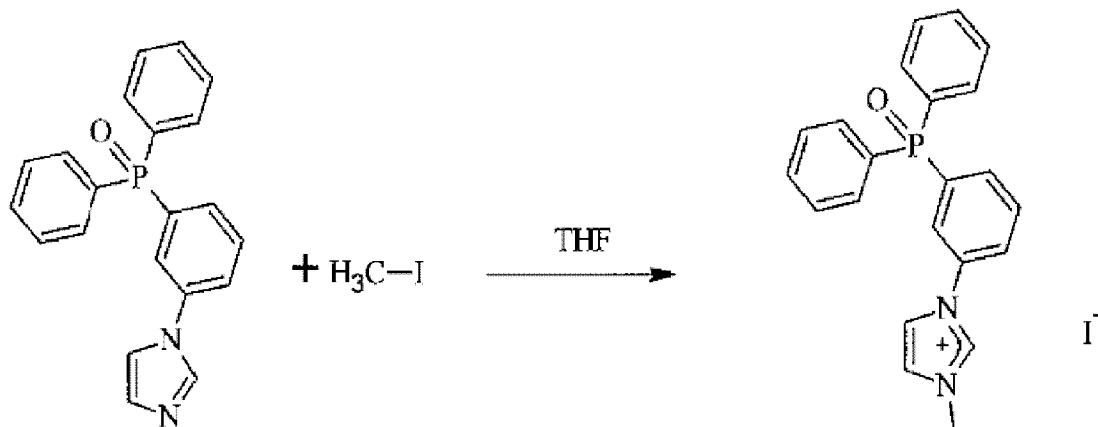


[0453] 氩气氛围气体下, 向咪唑 0.13g(2.00mmol) 的 DMF(10mL) 溶液中加入氢化钠(60% 链烷烃) 0.097g(2.42mmol), 搅拌 10 分钟。进一步加入 mFDPPOPh(上述 XV-1 中合成) 0.60g(2.02mmol), 120 $^{\circ}\text{C}$ 下加热搅拌 5 小时。反应结束后, 加入水, 用二氯甲烷萃取。有机层用硫酸镁干燥, 进行浓缩。通过 ASAP-TOF-MS 确认 $m/z = 345$ ($[\text{M}+1]^+$)。通过硅胶的柱色谱(展开溶剂:二氯甲烷 / 乙醇)纯化。粗产量: 0.53g、粗收率: 51.5%。

[0454] [XV-3] 碘化 1-(3-(二苯基磷酰基)苯基)-3-甲基-咪唑鎓的合成

[0455] [化学式 88]

[0456]

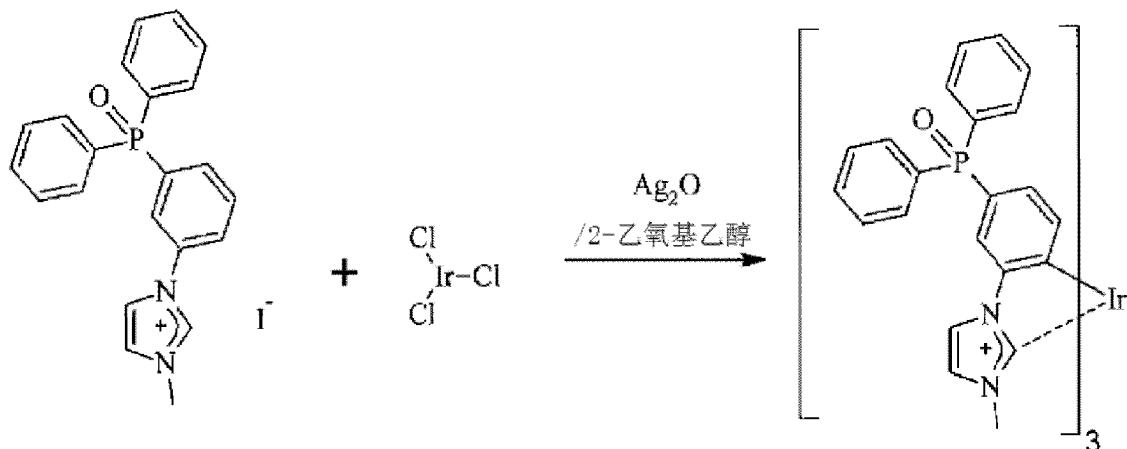


[0457] 氩气氛围气体下,向 THF(4mL) 中的 1-(3-二苯基磷酰基)-苯并咪唑(上述 XV-2 中合成)0.5g(1.26mmol) 中加入碘甲烷 0.36mL(5.9mmol),室温下搅拌 16 小时。反应结束后,浓缩溶剂,通过硅胶的柱色谱(展开溶剂:二氯甲烷 / 乙醇 / 甲醇)纯化。粗产量:0.67g、粗收率:95.7%

[0458] [XV-4][三(1-(3-(二苯基磷酰基)苯基)-3-甲基-咪唑-C, C²)]铱(Ir(mdpophbz)₃)的合成

[0459] [化学式 89]

[0460]



[0461] 向碘化 1-(3-(二苯基磷酰基)苯基)-3-甲基-咪唑鎓(上述 XV-3 中合成)0.67g、氯化铱 0.12g(0.38mmol)、氧化银(I) 0.33g(1.38mmol) 中加入 2-乙氧基乙醇(29mL), 遮光, 120℃下搅拌 22 小时。反应结束后, 返回到室温, 加入二氯甲烷, 用硅藻土过滤。浓缩滤液, 通过硅胶的柱色谱(展开溶剂:二氯甲烷 / 乙醇)纯化。通过 FAB-MS 确认目的物的生成($m/z = 1265([M-4]^+)$ 、 $907([M-ligand]^+)$)。

[0462] (4) 层压型有机 EL 元件(有机电致发光元件)的制造

[0463] ITO 基板使用三容真空制的基板(膜厚 80nm)。基板洗涤中使用的 2-丙醇使用关东化学制的电子工业用丙醇, 电子传输层的成膜中使用的醇类使用关东化学制的醇类, 发光层的成膜中使用的甲苯使用关东化学制的电子工业用甲苯。作为空穴注入材料, 直接使用 PEDOT-PSS(H. C. Starck 制、AI4083) 原液。作为空穴传输材料, 以甲苯溶液(5g/L 或 10g/L) 的方式使用聚(N-乙烯基咔唑)(PVK、Aldrich 公司制)。作为发光层中使用的主体材料, 使用上述式 F 表示的氧化膦衍生物, 作为客体材料, 使用上述(2) 中合成的各种铱络

合物。对于客体材料,添加主体材料的 8.7 质量%、制备总浓度为 10g/L 或 15g/L 的 2-丙醇溶液。

[0464] 作为 ITO 基板的前处理,在 2-丙醇中煮沸洗涤 5 分钟,然后立即放入到 UV/O₃ 处理装置,通过 UV 光照射 15 分钟进行 O₃ 处理。PEDOT-PSS 和 PVK 以及发光层在氧浓度为 1 ~ 3ppm 的 N₂ 氮围气体下(球形盒内)使用 MIKASA 制的旋涂机形成后,在 N₂ 氮围气体下或真空中干燥。

[0465] 阴极(A1、纯度 99.999%)和电子传输层(LiF)的气相沉积中,使用腔压 8×10^{-4} Pa 的高真空气相沉积装置。气相沉积速度对于 LiF 为 0.1 Å/s、对于 A1 为 10 Å/s。对于全部元件在 N₂ 氮围气体下进行密封。阴极的成膜完成后,将元件立即移动至进行了氮气置换的球形盒(九州计测器制、露点 -60 ~ -70 °C、氧浓度 5ppm 以下)内,用涂布有干燥剂 Oledry(14 μL)的玻璃盖密封元件。

[0466] 对于元件结构,除了在阴极与发光层之间设置电子传输层之外,完全为图 1 所示的结构。各层的膜厚如下所述。

[0467] 阳极:ITO(80nm)

[0468] 空穴注入层:PEDOT-PSS(50nm)

[0469] 空穴传输层:PVK(15nm 或 30nm)

[0470] 发光层:(40nm 或 70nm)

[0471] 电子传输层:LiF(0.2nm)

[0472] 阴极:A1(100nm)

[0473] (5) 元件及材料特性的评价

[0474] 对于各客体材料的发光特性(量子收率),相对荧光量子收率,测定溶液中的紫外可见吸收光谱和荧光光谱,将 $\Phi_p = 1$ 的 9,10-二苯基蒽用于标准来估计相对荧光量子收率(Φ_p)。而且,磷光由于被氧消光,为了将氧脱气,用氩气鼓入 5 分钟后,测定光谱。

[0475] 对于所制造的 EL 元件的电压-电流-亮度特性,使用 ADVANTEST 制 DC 电压电流电源·监视器(TR6143)从 0V 直至 20V 施加电压,测定每 0.2V 步长的电流值。EL 光谱使用浜松ホトニクス制多通道分光测定器(C7473)的分光检测器进行测定。

[0476] 电流效率 η_c [cd/A] 的测定使用有机 EL 发光效率测定装置。500cd/m² 换算寿命的测定中使用アペックス制的装置,通过 50mA/m² 的定电流连续驱动进行测定。全部使用 1.5 幂律(参照下式),由通过换算为 500cd/m² 的驱动时间,达到初期亮度的 1/2 的半衰时间进行比较。

[0477] 1.5 幂律: $T = (L_0/L)^{1.5} \times T_1$

[0478] (式中、 L_0 :初期亮度 [cd/m²]、 L :换算亮度 [cd/m²]、 T_1 :亮度半衰时的实测时间、 T :半衰时间。)

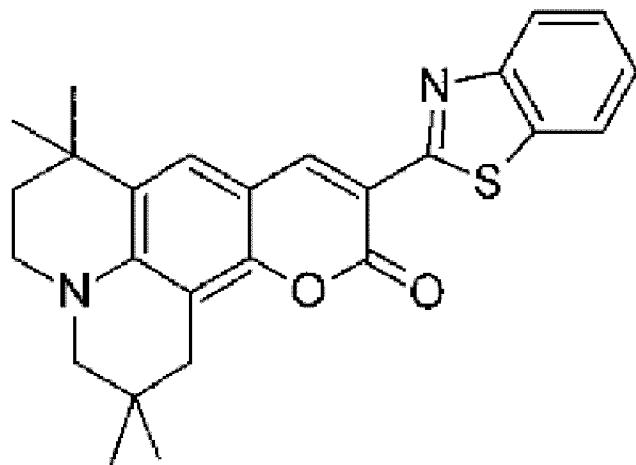
[0479] 对于 9,10-二苯基蒽的相对量子收率, Ir(ppy)₂(pdppy)、Ir(ppy)(pdppy)₂、Ir(pdppy)₃ 分别为 0.35、0.44、0.47。对于不具有氧化膦基的 Ir(ppy)₃ 同样地估计相对量子收率后,得到 0.40 的值。随着增加膨松的氧化膦基的数目,分子的缔合得到抑制,随之确认相对量子收率增大。

[0480] 对于下述实施例 1 ~ 13(所使用的主体化合物、客体化合物、金属化合物及它们的浓度如下所述)的电流效率 η_c 、500cd/m² 换算寿命(相对于使用不含氧化膦基的 Ir(ppy)₃

作为客体化合物的实施例 11 的相对寿命) 以及发光色的测定结果如下述表 1 所示。而且, 实施例 13 中使用的客体化合物 C545T 的结构式如下所示。

[0481] [化学式 90]

[0482]



C545T

[0483] [表 1]

	主体	客体浓度 -浓度	金属化合物 -浓度	电流功率 η_e	相对寿命	颜色
实施例 1	F	Ir(ppy) ₃ (pdppy) -8wt%	-	67cd/A	52.0	绿色
实施例 2	F	Ir(ppy) ₃ (pdppy) -12wt%	Li(acac) -8wt%	48cd/A	131.0	绿色
实施例 3	F	Ir(pdppy) ₃ -4wt%	-	63cd/A	71.0	绿色
实施例 4	F	Ir(pdppy) ₃ -15wt%	Ba(acac) ₃ -5wt%	53cd/A	147.0	绿色
实施例 5	F	Ir(ppy) ₃ (mdppy) -9wt%	-	58cd/A	92.0	绿色
实施例 6	B	Ir(pdpiq) ₃ -8wt%	-	8cd/A	61.0	红色
实施例 7	M	Ir(mdpiq) ₃ -8wt%	-	6cd/A	76.0	红色
实施例 8	L	D -1wt%	-	2cd/A	3.0	蓝色
实施例 9	B	Ir(pdpiq) ₃ (acac) -8wt%	-	5cd/A	47.0	红色
实施例 10	B	Ir(3dpoip) ₃ -11wt%	-	3cd/A	0.5	蓝色
实施例 11	F	Ir(ppy) ₃ -未确认	-	2cd/A	1.0	绿色
实施例 12	F	Ir(piq) ₃ (acac) -8wt%	-	6cd/A	40.0	红色
实施例 13	D	C545T -0.8wt%	-	5cd/A	220.0	绿色

[0485] 对于使用含有铱络合物以外的材料 (实施例 8、13) 或不具有氧化膦基的材料

(实施例 11～13) 的全部客体材料的有机 EL 元件, 观测到与使用有机 EL 元件中使用的 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (实施例 11) 作为磷光性色素的有机 EL 元件同等以上的电流效率和寿命。特别是对于使用 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{pdppy})$ 作为客体材料的有机 EL 元件 (实施例 1), 测定电流效率 η_c 后可知, 得到最大为 $67\text{cd}/\text{A}$ 的值。认为这是由于客体材料的缔合得到抑制, 即使在发光层的内部客体材料的分散性也高, 浓度消光的抑制或载子传输效率提高。

[0486] 此外, 若向发光层中添加 $\text{Li}(\text{acac})$ 、 $\text{Ba}(\text{acac})_2$ 等金属化合物, 则确认耐久性提高 (参照实施例 1、2 以及 3、4)。

[0487] 符号说明

[0488] 1 有机电致发光元件

[0489] 2 基板

[0490] 3 阳极

[0491] 4 空穴注入层

[0492] 5 空穴传输层

[0493] 6 发光层

[0494] 7 阴极

[0495] 8 密封部件

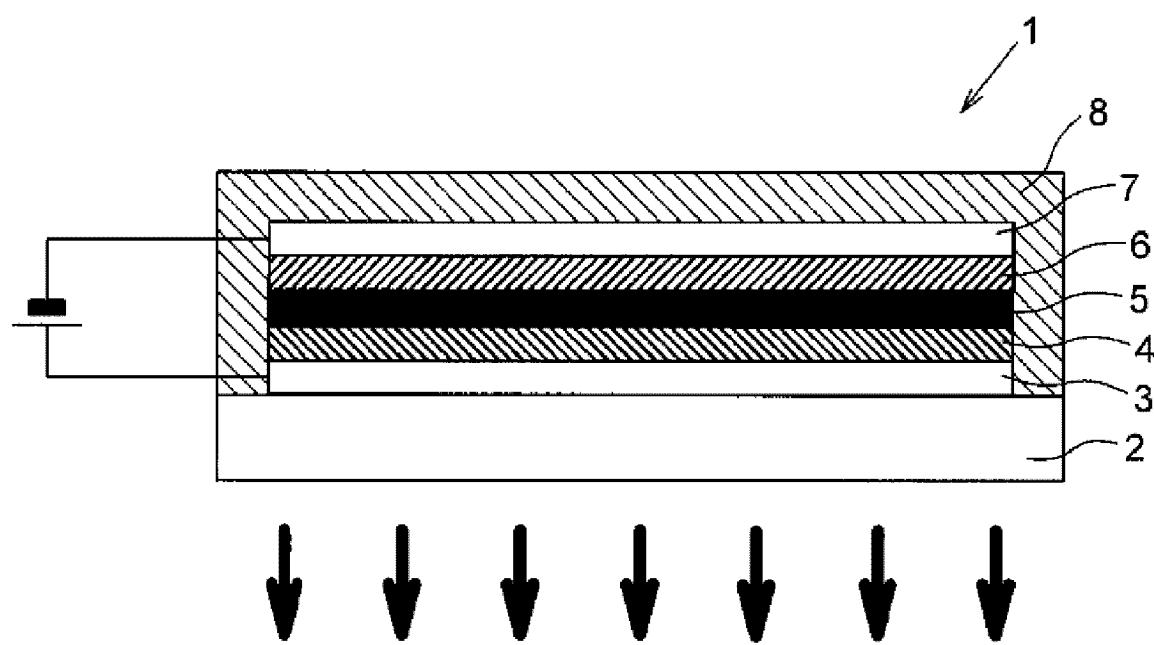


图 1

专利名称(译)	有机电致发光元件及新型的醇可溶性磷光发光材料		
公开(公告)号	CN102668156A	公开(公告)日	2012-09-12
申请号	CN201080046890.X	申请日	2010-08-17
[标]申请(专利权)人(译)	大电株式会社		
申请(专利权)人(译)	大电株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	大电株式会社		
[标]发明人	纳户光治 坂井由美 柿木泉 后藤康之		
发明人	纳户光治 坂井由美 柿木泉 后藤康之		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/0085 C07F15/0033 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/185 H01L51/0003 H01L51/0037 H01L51/0042 H01L51/5016 H01L51/56 H01L2251/308 H05B33/14		
优先权	2009188846 2009-08-18 JP		
其他公开文献	CN102668156B		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

本发明提供具有在具有多层结构的有机电子元件的制造中可以通过湿式法形成且电子注入特性、电子传输特性、耐久性和发光效率优异的发光层的有机电致发光元件以及可以适用于其制造中的新型醇可溶性磷光发光材料。有机电致发光元件(1)，具有以插入到阳极(3)与阴极(7)之间的方式层压的多层有机化合物层(4)、(5)、(6)，空穴传输层(5)由在醇类溶剂中不溶的有机化合物形成，在空穴传输层(5)与阴极(7)对置一侧的表面上以与空穴传输层(5)相接的方式通过湿式法形成的发光层(6)含有主体材料和客体材料，所述主体材料由在醇类溶剂中可溶的氧化膦衍生物形成，所述客体材料在醇类溶剂中可溶、可以电激发而发光。

