

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-535719**(P2005-535719A)**

(43) 公表日 平成17年11月24日(2005.11.24)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C07F 19/00	C O 7 F 19/00 C S P	3 K O O 7
C09K 11/06	C O 9 K 11/06 6 6 O	4 H O 4 8
H05B 33/14	H O 5 B 33/14 B	4 H O 5 O
// C07F 5/02	C O 7 F 5/02 D	
C07F 15/00	C O 7 F 15/00 E	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 33 頁)		

(21) 出願番号	特願2004-529127 (P2004-529127)	(71) 出願人	502023332
(86) (22) 出願日	平成15年8月18日 (2003.8.18)		ザ ユニバーシティ オブ サザン カリフォルニア
(85) 翻訳文提出日	平成17年4月12日 (2005.4.12)		アメリカ合衆国、カリフォルニア、ロサンゼルス、サウス ホープ ストリート 3716、スウィート 313
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/025936	(74) 代理人	100064908
(87) 国際公開番号	W02004/017043		弁理士 志賀 正武
(87) 国際公開日	平成16年2月26日 (2004.2.26)	(74) 代理人	100089037
(31) 優先権主張番号	60/404,087		弁理士 渡邊 隆
(32) 優先日	平成14年8月16日 (2002.8.16)	(74) 代理人	100108453
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 村山 靖彦
		(74) 代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 アニオン性リガンドを有する有機発光材料

(57) 【要約】

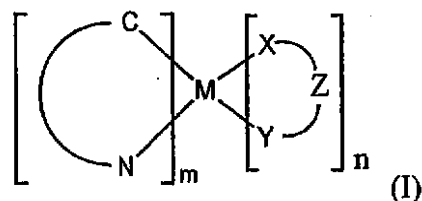
エレクトロルミネッセンスを生み出すフォスフォレッセント（燐光性）有機金属化合物及びそのようなフォスフォレッセント有機金属化合物を用いる有機発光デバイスを提供する。さらに具体的には、本発明は、シクロメタル化リガンドと結合した場合に発光にブルーシフトを起こさせる新規な最初の非発光性リガンドを対象とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (I) :

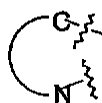
【化 1】



10

(式 (I) 中、

【化 2】



は、シクロメタル化リガンドであり、

M は 40 より大きな原子量を有する金属であり、

X 及び Y はそれぞれ独立して、ヘテロ原子、ヘテロ原子含有基、又はヘテロ環から選択され、

20

Z は二価の連結基であり、

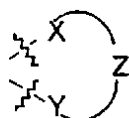
Z は式 $J R'_p R''_q$ の基であり、ここで、J は水素又は金属又は非金属であり、 R' 及び R'' は独立して、アルケニル、ヘテロアリール、ヒドロキシ、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ、アルキルアミノ、アリールアミノ、スルフィド、アルキルスルフィド、アリールスルフィド、ホスフィノ、アルキルホスフィノ、又はアリールホスフィノであり、p 及び q は 0 ~ 2 の整数であり、

m 及び n は、1 及び 2 から選択される整数であり、ここで n + m の合計が 2 又は 3 であり、

但し、

30

【化 3】



がアニオン性であるという条件のもとである)

で表される化合物。

【請求項 2】

J がホウ素である、請求項 1 記載の化合物。

【請求項 3】

40

前記ヘテロ原子含有基が、OR、SR、NR₂、及び PR₂ から選択され、ここで R はアルキル、アリール、又はヘテロアリールである、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 4】

R が C₁ ~ C₆ アルキル、アリール、又はヘテロアリールである、請求項 3 に記載の化合物。

【請求項 5】

 R' 及び R'' がヘテロアリールである、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 6】

R' 及び R'' が、アルキル、アリール、及びピラゾールからなる群から選択され、かつ p 及び q がそれぞれ 1 である、請求項 5 に記載の化合物。

50

【請求項 7】

R' がピラゾールであり、R'' がピラゾールであり、p 及び q がそれぞれ 1 である、請求項 4 に記載の化合物。

【請求項 8】

X 及び Y がピラゾールである、請求項 5 に記載の化合物。

【請求項 9】

Z が水素である、請求項 5 に記載の化合物。

【請求項 10】

前記重金属が Ir、Pt、Pd、Rh、Re、Os、Tl、Pb、Bi、In、Sn、Sb、Te、Ag、及び Au からなる群から選択される、請求項 1 に記載の化合物。

10

【請求項 11】

前記重金属が Ir である、請求項 9 に記載の化合物。

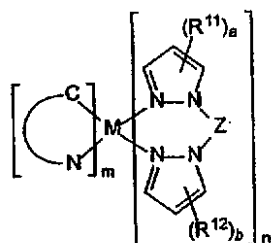
【請求項 12】

前記重金属が Pt である、請求項 9 に記載の化合物。

【請求項 13】

下記式 (III) :

【化 4】



20

III

(式 (III) 中、R¹¹ 及び R¹² それぞれは独立して、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、CN、CF₃、CO₂R、C(O)R、NR₂、NO₂、OR、ハロ、アリール、ヘテロアリール、置換されたアリール、置換されたヘテロアリール、又はヘテロ環式基から選択され、さらに追加で又は代わりに、いずれか 2 つの隣接置換位置が一緒に、独立して、縮合環化した 5 ~ 6 員環式基を形成し、ここで前記環式基はシクロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールであり、さらにここで前記縮合環化した 5 ~ 6 員環式基は場合により 1 以上のアルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、CN、CF₃、CO₂R、C(O)R、NR₂、NO₂、OR、又はハロで置換されることができ；

30

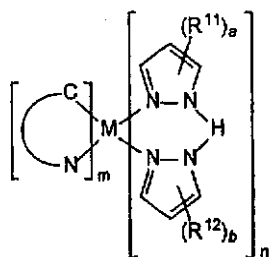
各 R は独立して、アルキル、アリール、又はヘテロアリールであり；かつ、添え字 a 及び b は、独立して 0、1、2、及び 3 から選択される) を有する、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 14】

下記式 IV :

40

【化 5】



IV

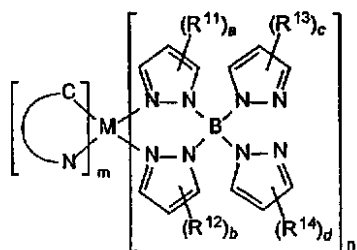
10

を有する、請求項 5 に記載の化合物。

【請求項 1 5】

下記式 V :

【化 6】



V

20

(式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} それぞれは独立して、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、CN、 CF_3 、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 NR_2 、 NO_2 、OR、ハロ、アリール、ヘテロアリール、置換されたアリール、置換されたヘテロアリール、又はヘテロ環式基から選択され、さらに追加で又は代わりに、いずれか 2 つの隣接置換位置が一緒に、独立して、縮合環化した 5 ~ 6 員環式基を形成し、ここで前記環式基はシクロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールであり、さらにここで前記縮合環化した 5 ~ 6 員環式基は場合により 1 以上のアルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、CN、 CF_3 、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 NR_2 、 NO_2 、OR、又はハロで置換されることができ；

30

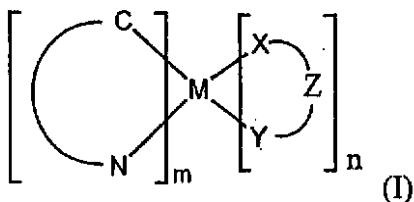
各 R は独立して、アルキル、アリール、及びヘテロアリールであり；かつ、添え字 a、b、c、及び d は、独立して 0、1、2、及び 3 から選択される)

を有する、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 1 6】

下記式 (I) :

【化 7】



(I)

40

(式中、

【化 8】



は、シクロメタル化リガンドであり、

Mは40以上の原子量を有する金属であり、

X及びYはそれぞれ独立して、ヘテロ原子含有基、又はヘテロ環から選択され、

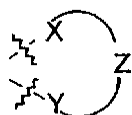
m及びnは1及び2から選択される整数であり、ここでn+mの合計が2又は3であり、

Zは水素又は式 $JR'_pR''_q$ で表される基であり、ここで、Jは水素又は金属又は非金属であり、ここでJはAl、Ga、In、Zn、Cd、Hg、Cu、Ag、及びAuからなる群から選択され、

R'及びR''は独立して、水素、アルキル、アルケニル、ヘテロアリール、ハロゲン、ヒドロキシ、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ、アルキルアミノ、アリールアミノ、スルフィド、アルキルスルフィド、アリールスルフィド、ホスフィノ、アルキルホスフィノ、又はアリールホスフィノであり、p及びqは0～2の整数であり、

但し、

【化 9】



がアニオン性であるという条件のもとである)

で表される化合物。

【請求項 17】

X及びYがヘテロ環である、請求項16に記載の化合物。

【請求項 18】

X及びYがピラゾールである、請求項17に記載の化合物。

【請求項 19】

R'がピラゾールであり、R''がピラゾールであり、かつ、p及びqがそれぞれ1である、請求項18に記載の化合物。

【請求項 20】

R'が、二座のアルキル、アリール、及びカルボキシルリガンド、並びにキレート配位リガンドからなる群から選択され、pが1であり、qが0である、請求項16に記載の化合物。

【請求項 21】

R'及びR''が、アルキル、アリール、及びピラゾールからなる群から選択され、かつ、p及びqがそれぞれ1である、請求項16に記載の化合物。

【請求項 22】

Zが水素である、請求項16に記載の化合物。

【請求項 23】

前記重金属が、Ir、Pt、Pd、Rh、Re、Os、Tl、Pb、Bi、In、Sn、Sb、Te、Ag、及びAuからなる群から選択される、請求項16に記載の化合物。

【請求項 24】

前記重金属がIrである、請求項23に記載の化合物。

【請求項 25】

前記重金属がPtである、請求項23に記載の化合物。

【請求項 26】

下記式(II)：

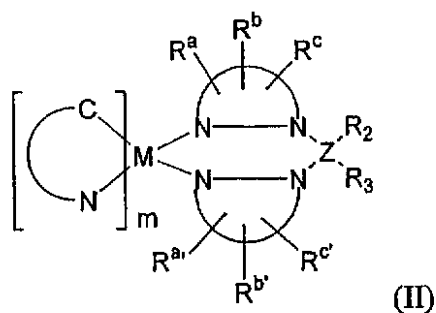
10

20

30

40

【化 1 0】



10

(式中、

【化 1 1】



は、シクロメタル化リガンドであり、

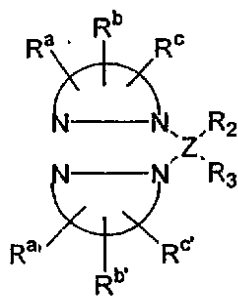
Mは40より大きな原子量を有する金属であり、

Zは二価の連結基であり、

mは1又は2であり、

R_a 、 R_b 、 R_c 、 R'_a 、 R'_b 、及び R'_c は、これらが存在する場合には、独立して、H、アルキル、アリール、ヘテロアリール、ハロゲン、アルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、アリールアミノ、スルフィド、アルキルスルフィド、アリールスルフィド、ホスフィノ、アルキルホスフィノ、又はアリールホスフィノから選択され、

【化 1 2】



30

がアニオン性であるという条件のもとである。)

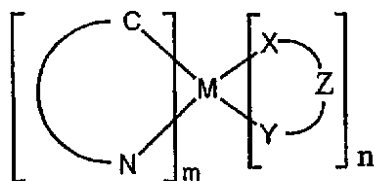
を有する、請求項16に記載の化合物。

40

【請求項27】

有機層を含む発光デバイスであって、前記有機層が下記式：

【化 1 3】



50

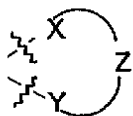
(式中、
【化 1 4】



は、シクロメタル化リガンドであり、
Mは40より大きな原子量を有する金属であり、
X及びYはそれぞれ独立してヘテロ原子含有基又はヘテロ環から選択され、
Zは二価の連結基であり、
m及びnは1及び2から選択される整数であり、ここでn+mの合計が2又は3であり、
但し、

10

【化 1 5】



がアニオン性であるという条件のもとである。))
で表される組成物を含む発光デバイス。

20

【請求項 2 8】

Zが一般構造 $J R'{}_p R''{}_q$ によって表され、ここでJは水素、金属、又は非金属であり、 R' 及び R'' は独立して、H、アルキル、アルケニル、アリール、ヘテロアリール、ハロゲン、ヒドロキシ、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ、アルキルアミノ、アリールアミノ、スルフィド、アルキルスルフィド、アリールスルフィド、ホスフィノ、アルキルホスフィノ、又はアリールホスフィノであり、かつ、p及びqは0~2の整数である、請求項 2 7に記載の発光デバイス。

【請求項 2 9】

Jが、H、Ag、Zn、Al、B、Ga、In、Cd、Hg、Cu、Auからなる群から選択される、請求項 2 8に記載の発光デバイス。

【請求項 3 0】

X及びYがヘテロ環である、請求項 2 7に記載の発光デバイス。

30

【請求項 3 1】

X及びYがピラゾールである、請求項 3 0に記載の発光デバイス。

【請求項 3 2】

Jがホウ素である、請求項 2 8に記載の発光デバイス。

【請求項 3 3】

X及びYが両者ともにピラゾールである、請求項 3 2に記載の発光デバイス。

【請求項 3 4】

R' がピラゾールであり、bが0であり、かつ、aが2である、請求項 3 3に記載の発光デバイス。

40

【請求項 3 5】

R' が、二座のアルキル、アリール、及びカルボキシルリガンド、並びにキレート配位リガンドからなる群から選ばれ、bは0であり、かつ、aは1である、請求項 2 8に記載の発光デバイス。

【請求項 3 6】

R' 及び R'' が、アルキル、アリール、及びピラゾールからなる群から選択され、かつ、p及びqがそれぞれ1である、請求項 2 7に記載の発光デバイス。

【請求項 3 7】

Zが水素である、請求項 2 7に記載の発光デバイス。

【請求項 3 8】

50

X 及び Y がピラゾールである、請求項 37 に記載の発光デバイス。

【請求項 39】

前記重金属が、Ir、Pt、Pd、Rh、Re、Os、Tl、Pb、Bi、In、Sn、Sb、Te、Ag、Au からなる群から選択される、請求項 27 に記載の発光デバイス。

【請求項 40】

前記重金属が Ir である、請求項 39 に記載の発光デバイス。

【請求項 41】

前記重金属が Pt である、請求項 39 に記載の発光デバイス。

【請求項 42】

X 及び Y の少なくとも 1 つが、OR、SR、NR₂、PR₂ からなる群から選択される、請求項 27 に記載の発光デバイス。

10

【請求項 43】

R が、H、アルキル、アリール、ヘテロアリール、ハロゲン、アルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、アリールアミノ、スルフィド、アルキルスルフィド、アリールスルフィド、ホスフィノ、アルキルホスフィノ、又はアリールホスフィノからなる群から選択される、請求項 49 に記載の発光デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本出願は、2002 年 8 月 16 日に提出された米国仮特許出願第 60/404,087 号に関連するとともに優先権を主張し、その全てを本明細書中に援用する。

【0002】

(発明の分野)

本発明は、燐光に基づく有機発光材料及び改良されたエレクトロルミネッセンス(電界発光)特性を有するデバイスを対象とする。さらに具体的には、本発明は、例えば、可視スペクトルの青色領域での発光が可能な材料及びデバイスに関する。

【背景技術】

【0003】

有機材料を利用したオプトエレクトロニックデバイスは、多くの理由のためにますます魅力的になってきている。そのようなデバイスを作るために用いられる材料の多くは、比較的安価である。その結果、有機オプトエレクトロニックデバイスは、無機デバイスに対して価格優位性についての潜在力を有する。加えて、有機材料の元々有する特性、例えばその柔軟性、は特定の用途、例えば柔軟な基材上への成形加工に対してとても適したものにすることができる。有機オプトエレクトロニックデバイスの例は、有機発光デバイス(OLED 類)、有機フォトトランジスター、有機光電池、及び有機光センサーを含む。OLED 類については、有機材料は従来材料よりも性能優位性をもちうる。例えば、有機発光層が発光する波長は、通常、適当なドーパントで容易に調節されうる。

30

【0004】

本明細書で用いるように、「有機」の用語は、有機オプトエレクトロニックデバイスを製造するために用いることができる低分子有機材料並びに高分子材料を含む。「低分子」は、高分子でない全ての有機材料をいい、かつ「低分子」は実際に非常に大きいこともできる。低分子はいくつかの場合には、繰り返し単位を含むことができる。例えば、置換基として長鎖アルキル基を用いることは、分子を「低分子」から除外しない。低分子はまた、例えば高分子骨格上のペンダント基として、又はその骨格の一部として、高分子に組み込まれることもできる。低分子はまた、中心基の上に構築された一連の化学的な殻からなるデンドリマーの中心基としての役目を果たす。デンドリマーの中心基は、蛍光性又は燐光性低分子エミッターであることができる。デンドリマーは「低分子」であり得、かつ OLED 類の分野で現在用いられている全てのデンドリマー類は低分子であると考えられる。

40

50

【 0 0 0 5 】

ＯＬＥＤは、そのデバイスに横切るように電圧を適用した場合に、発光する薄い有機フィルムを利用する。ＯＬＥＤは、フラットパネルディスプレイ、イルミネーション、及びバックライトなどの用途での使用に対して、非常に興味ある技術になってきている。いくつかのＯＬＥＤ材料及び構成が、米国特許第 5 , 8 4 4 , 3 6 3 号、同 6 , 3 0 3 , 2 3 8 号、及び同 5 , 7 0 7 , 7 4 5 号に記載され、それら全体を本明細書に援用する。

【 0 0 0 6 】

ＯＬＥＤデバイスは、通常（常にではないが）少なくとも 1 つの電極を通して光を放射することが意図されており、さらに 1 以上の透明電極が、有機オプトエレクトロニックデバイスには有用でありうる。例えば、インジウム錫オキサイド（ITO）などの透明電極材料はボトム電極として用いられうる。例えば、米国特許第 5 , 7 0 3 , 4 3 6 号、及び同 5 , 7 0 7 , 7 4 5 号（これらの全体を援用する）に開示されているような、透明なトップ電極もまた用いられうる。ボトム電極を通してのみ発光することを目的とするデバイスについては、トップ電極は透明である必要はなく、高い電気伝導度をもった厚くかつ反射性の金属層からなることができる。同様に、トップ電極を通してのみ発光することを意図したデバイスについては、ボトム電極は不透明及び／又は反射性であることができる。電極が透明である必要がない場合、より厚みのある層を用いることは、より良い電気伝導度を備え、かつ、反射性電極を用いることは、光を透明電極に向けて戻るように反射することによって、他方の電極を通して放射される光量を増加させうる。両方の電極とも透明である場合、完全に透明なデバイスもまた製造されうる。側面放射型 ＯＬＥＤ もまた製造されることができ、そのようなデバイスにおいては一方又は両方の電極が不透明又は反射性であることができる。

10

20

【 0 0 0 7 】

本明細書中で用いるように、「トップ」は基材から最も離れていることを意味し、一方「ボトム」は基材に最も近いことを意味する。例えば、2 つの電極を有するデバイスにおいて、ボトム電極は基材に最も近い電極であり、かつ通常最初に作られる電極である。ボトム電極は 2 つの表面、すなわち基材に最も近いボトム面及び基材からより離れたトップ表面、を有する。第一層が第二層の「上に配置される」と記述される場合は、第一層が基材からより離れて配置される。第一層が、第二層と「物理的に接触」していることが明示されていないかぎり、第一及び第二層の間に他の層があることもできる。例えば、たとえ、間に様々な有機層がある場合であっても、カソードがアノードの「上に配置されている」と説明されうる。

30

【 0 0 0 8 】

有機発光ダイオード（ＯＬＥＤ）の技術は、急速な発展を経験している。ＯＬＥＤは当初、電気で励起された分子から生じる電界発光（エレクトロルミネッセンス）を利用していたが、この励起分子は例えば米国特許第 4 , 7 6 9 , 2 9 2 号明細書で開示されているように、一重項状態から光を放出する。そのような一重項励起状態からの発光放射は蛍光といわれる。より最近の仕事は、より大きなパワー効率の ＯＬＥＤ が、燐光と定義されるその三重項状態からの光を放射する分子を用いて作られうることを示している。そのようなエレクトロルミネッセンスは、燐光 ＯＬＥＤ が、蛍光を生み出すのみの ＯＬＥＤ にとって可能であるよりも実質的に大きな量子効率を有することを可能にする。これは、ＯＬＥＤ 中で作られる励起子は、単純な統計的論理並びに実験的測定により、約 7 5 % を三重項励起子として、そして約 2 5 % を一重項励起子として生み出されるという理解に基づいている。この三重項励起子が、より容易にそのエネルギーを三重項励起状態に移してこれが燐光を生じうるのに対し、一重項励起子は、典型的にはそのエネルギーを一重項励起状態に移してこれが蛍光を生じうる。

40

【 0 0 0 9 】

有機分子の最も低い発光性一重項励起状態は、典型的には、最も低い三重項励起状態よりもわずかに高いエネルギーであるために、その一重項励起状態は、項間交差プロセスによって、発光性三重項励起状態へと緩和しうる。このことは、全ての励起子の励起エネル

50

ギーが三重項状態の励起エネルギーに転換されることができ、それが次に燐光発光として利用可能になることを意味する。したがって、全ての励起エネルギーが電界燐光（エレクトロフォスフォレスセンス）として利用可能になりうることから、エレクトロフォスフォレスセントOLEDは100%の理論的量子効率を有する。

【0010】

対照的に、蛍光（フルオレッセント）デバイス中の少ないパーセンテージ（約25%）の励起子しか、一重項励起状態から得られる蛍光発光を生み出すことができない。有機分子の最低三重項励起状態で生み出されるフルオレッセントデバイス中の残りの励起子は、典型的には、そこから蛍光が生み出される、エネルギー的には不利な、より高い一重項励起状態に変換されることができない。このエネルギーは、したがって、デバイスを加熱する無放射減衰プロセスで失われる。

10

【0011】

結果として、フォスフォレスセント材料（燐光材料）がOLEDに用いられうるという発見（Baldoら、「有機エレクトロルミネッセンスデバイスからの高効率燐光発光（Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electro）」、Nature, vol. 395, 151-154, 1998）以来、より有効なエレクトロフォスフォレスセント材料を発見することに今や大きな興味が存在する。フォスフォレスセント材料（燐光材料）を利用するOLEDは、例えば、米国特許第6,303,238号明細書中で開示されており、その全てを本明細書に援用する。

【0012】

典型的には、有機分子からの燐光発光は、蛍光発光よりも一般的ではない。しかしながら、燐光は適切な条件の集合の下で有機分子から観測されうる。より有効なエレクトロフォスフォレスセント材料、特に技術的に有用な、可視スペクトルの青色及び緑色でその発光を生み出す材料が発見されることができるとすれば、それは望ましいことである。

20

【特許文献1】米国特許第5,844,363号明細書

【特許文献2】米国特許第6,303,238号明細書

【特許文献3】米国特許第5,707,745号明細書

【特許文献4】米国特許第5,703,436号明細書

【特許文献5】米国特許第5,707,745号明細書

【特許文献6】米国特許第4,769,292号明細書

【特許文献7】米国特許第6,303,238号明細書

30

【非特許文献1】Baldoら、「有機エレクトロルミネッセンスデバイスからの高効率燐光発光（Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electro）」、Nature, vol. 395, 151-154, 1998.

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

（本発明のまとめ）

本発明は、改良されたエレクトロルミネッセンスを生み出す発光性のフォスフォレスセント有機金属化合物、及びそのような発光性のフォスフォレスセント有機金属化合物を用いる有機発光デバイスに向けられている。より具体的には、本発明はシクロメタル化リガンドと結合された場合に放射光にブルーシフト（青色移動）を生み出す新規な最初の非発光性のリガンドに向けられている。

40

【0014】

本発明の具体的態様は、可視スペクトルの青色領域における改良されたエレクトロフォスフォレスセンスを生み出す発光性のフォスフォレスセント有機金属化合物を用いるOLEDに向けられている。

【0015】

（本発明の説明）

本発明の具体的な好ましい態様についてこれから本発明を詳細に説明する。これらの態

50

様は説明のためのものであり、かつ、説明された特定の好ましい態様の範囲に本発明が限定されるものではない。

【0016】

本発明は、効率良く発光し、特に好ましくは可視スペクトルの青色領域で発光するOLED、並びにそのデバイスに用いられるフォスフォレスセント発光材料に関する。本発明はまた、結合した発光性リガンドによって、放射される光の放射スペクトルに浅色（青色）移動を生じさせる非発光性リガンドに関する。

【0017】

通常、OLEDは、アノードとカソードの間に配置され且つそれらに電氣的に接続された少なくとも1つの有機層を含む。電流が加えられた場合、（場合により複数の）その有機層に、アノードは正孔を注入し且つカソードは電子を注入する。注入された正孔及び電子は、それぞれ反対に帯電した電極に向かって移動する。電子と正孔が同じ分子上に局在する場合、励起したエネルギー状態をもつ局在した電子-正孔対である「励起子」が形成される。励起子が発光メカニズムを経由して緩和するとき光が放射される。いくつかの場合には、励起子はエキシマー又はエキシプレックス（励起錯体）上に局在化することができる。非発光性メカニズム、例えば熱緩和、もまた生じ得るが、通常は望ましくないと考えられている。

【0018】

例えば、その全てを本願中に援用する米国特許第4,769,292号明細書中で開示されているように、初期のOLEDは、その一重項状態から光を放射する（「フルオレッセンス（蛍光）」）発光性分子を用いた。蛍光放射は、通常、10ナノ秒未満の概算時間で起こる。

【0019】

より最近では、三重項状態から光を放射する（「フォスフォレスセンス（燐光）」）発光材料を有するOLEDが示されている。Baldoら、「有機エレクトロルミネッセンスデバイスからの高効率燐光放射(Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices)」、Nature, vol. 395, 151-154, 1998;（「Baldo I」）、及びBaldoら、「エレクトロフォスフォレスセンスに基づく、非常に高い効率の緑色有機発光デバイス(Very high efficiency green organic light emitting devices based on electrophosphorescence)」、Appl. Phys. Lett., vol. 75, No. 3, 46 (1999)（Baldo II）、これらはその全てを援用する。燐光は「禁制」遷移とよばれるが、なぜならその遷移がスピン状態の変化を必要とするからであり、しかも量子力学はそのような遷移が好ましくないことを示しているからである。結果として、燐光は、通常、少なくとも10ナノ秒を超える概算時間、さらに典型的には100ナノ秒より長い概算時間で生じる。燐光の自然の発光寿命が長すぎる場合、三重項は非発光メカニズムによって減衰し、その結果いかなる光も放射されない。有機燐光はまたしばしば、非常に低温で非共有電子対を有するヘテロ原子を含む分子で観測される。2,2-ビピリジンはそのような分子である。無発光減衰メカニズムは典型的には温度依存性であり、そのため、液体窒素温度で燐光を示す材料は、室温で燐光を示さない可能性がある。しかし、Baldoによって示されたように、この問題は室温で燐光を発する燐光材料を選択することによって解決されうる。

【0020】

通常、OLED中の励起子は、約3:1の割合、すなわち約75%の三重項及び25%の一重項、で作られ出されると考えられる。Adachiら、「有機発光デバイスにおけるほとんど100%の内部燐光効率」J. Appl. Phys., 90, 5048 (2001) を参照されたい。これはその全体を援用する。多くの場合、一重項励起子は「項間交差」を通して三重項励起状態にそのエネルギーを容易に移すことができるのに対し、三重項励起子はそれらのエネルギーを一重項励起状態に容易に移すことはできない。結果として、100%の内部量子効率が燐光OLEDで理論的に可能である。蛍光デバイスにおいては、三重項励起子のエネルギーは通常、デバイスを加熱する無発光減衰プロセスで失われ、より低い内部量子効率をもたらす。三重項励起状態から発光する燐光材料を利用するOLEDが、例えば

10

20

30

40

50

、米国特許第 6, 303, 238 号明細書中に開示されており、その全体を援用する。

【0021】

三重項励起状態から中間の非三重項状態への遷移が燐光より先行し、その非三重項状態から発光性減衰が生じうる。例えば、ランタノイド元素に配位した有機分子は、ランタノイド金属上に局在した励起状態からしばしば燐光を発する。しかし、そのような材料は三重項励起状態から直接燐光を発するのではなく、代わりにそのランタノイド金属イオンを中心とする原子の励起状態から発光する。ユーロピウム・ジケトネート錯体は、これらのタイプの種類の一つのグループを例示する。

【0022】

三重項からの燐光は、おそらく結合を通じて有機分子を大きな原子番号の原子にぴったりと近接して局在させることによって、蛍光以上に強められうる。重原子効果とよばれるこの現象は、スピン軌道カップリングとして公知のメカニズムによって作り出される。そのような燐光遷移は、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)などの有機金属分子の、励起金属からリガンドへの電荷移動(MLCT)状態から観測されうる。MLCT三重項状態から燐光を発する分子は、しかし、典型的には非結合性有機リガンドから観測されるエネルギーよりも低いエネルギーの光を放射する。放射エネルギーのこの低下は、非摂動燐光が典型的に生じるところの技術的に有用な可視スペクトルの青色及び緑色において燐光を発する有機分子を開発することへ挑戦をさせる。

【0023】

図1は、有機発光デバイス100を示す。図は必ずしも一定の比率に拡大されていない。デバイス100は、基材110、アノード115、正孔注入層120、正孔輸送層125、電子阻止層130、発光層135、正孔阻止層140、電子輸送層145、電子注入層150、保護層155、及びカソード160、を含む。カソード160は第一の導電層162及び第二の導電層164を有する複合カソードである。デバイス100は説明した層を順に配置することによって作られうる。

【0024】

基材110は、所望の構造特性を提供するいずれか適当な基材でありうる。基材110は、柔軟又は剛性でありうる。基材110は、透明、半透明、又は不透明でありうる。プラスチック及びガラスが、好ましい剛性基材材料の例である。プラスチック及び金属箔は、好ましい柔軟性基材材料の例である。基材110は、回路の製造のために半導体であることができる。例えば、基材110は、その基材上に続いて配置されたOLEDをコントロールすることが可能な、その上に回路が作製されたシリコン・ウエハーであることができる。その他の基材が使用されうる。基材110の材料及び厚さは、所望の構造及び光学特性が得られるように選択されうる。

【0025】

アノード115は、有機層に正孔を移動させるために十分に導電性であるいずれか適当なアノードであることができる。アノード115の材料は好ましくは約4 eVよりも高い仕事関数を有する(「高仕事関数材料」(high work function material))。好ましいアノード材料は、導電性金属酸化物、例えばインジウム錫オキシド(ITO)及びインジウム亜鉛オキシド(IZO)、アルミニウム亜鉛オキシド(AlZnO)、及び金属、を含む。アノード115(及び基材110)は、ボトム発光性デバイスを作り出すために充分透明であることができる。好ましい透明材料及びアノードの組み合わせ物は、ガラス又はプラスチック(基材)上に配置された市販入手可能なITO(アノード)である。柔軟かつ透明な基材-アノード組み合わせ物が米国特許第5, 844, 363号明細書に開示されており、その全てを援用する。アノード115は不透明及び/又は反射性でありうる。反射性アノード115は、いくつかのトップ発光性デバイスにとって好ましいものであることができ、デバイスのトップから放射される光の量を増加させる。アノード115の材料及び厚さは、所望する導電及び光学特性を得るために選択されうる。アノード115が透明な場合は、所望する導電性を与えるために十分に厚く、しかも所望する程度の透明性を与えるために十分に薄い、個々の材料に対してのある範囲の厚さがある。その他のア

10

20

30

40

50

ノード材料及び構造が使用されうる。

【0026】

正孔輸送層125は、正孔を輸送することができる材料を含むことができる。正孔輸送は、正孔輸送層の「荷電成分」の最高被占分子軌道(HOMO)準位を通して主に起こる。この成分は、正孔輸送層125のベース材料であることができ、あるいはドーパントであることができる。正孔輸送層125は真性(アンドープ)か又はドーブされたものでありえる。ドーピングは、伝導度を高めるために用いられうる。 - NPD及びTPDは、真性正孔輸送層の例である。p - ドーブされた正孔輸送層の例は、50 : 1のモル比でm - MTDA TAがF4 - TCNQでドーブされたものであり、Forrestらの米国特許出願第10 / 173 , 682号明細書中に開示されているとおりであり、その全てを援用する。その他の正孔輸送層材料及び構造が用いられうる。

10

【0027】

本明細書中に開示されているように、発光層135は、層135の最低空軌道(LUMO)から電子が落ちてきた場合に光子を放射することができる有機材料を含み、この層135で、電子が層135の最高被占軌道中で正孔と結合する。したがって、アノード115及びカソード160の間を通り発光層135へと通り抜けた電流フローが、発光を生み出すことができる。本態様において、発光層135は本明細書中に開示されたものなどの燐光発光材料を含む。燐光材料は蛍光材料よりも好ましいが、なぜならそのような材料に伴われる高い電界発光効率のためである。

【0028】

発光層135は電子及び/又は正孔を輸送することができるホスト材料を含み、これは電子、正孔、及び/又は励起子を捕らえることができる発光材料でドーブされており、したがって、励起子は光電子放出メカニズムを経て発光材料から緩和する。発光層135は、輸送及び発光特性を兼ね備える単一材料を含むことができる。発光材料がドーパントであるか主要な成分であるかに関わらず、発光層135は他の材料、例えば発光材料の発光を調節するドーパント、を含むことができる。発光層135は、所望するスペクトルの光を発光することができる複数の発光材料を組み合わせることもできる。燐光発光材料の例は、Ir(pppy)₃を含む。蛍光発光材料の例は、DCM及びDMQAを含む。ホスト材料の例は、Alq₃、CBP、及びmCPを含む。発光及びホスト材料の例は、Thompsonの米国特許第6 , 303 , 238号に開示されており、その全てを援用する。発光材料は、多くの方法で発光層135中に含まれる。例えば、発光性低分子は、高分子に組み込まれうる。その他の発光層材料及び構造が用いられうる。

20

30

【0029】

電子輸送層140は、電子を輸送することができる材料を含みうる。電子輸送層140は、真性(アンドープ)又はドーブされていることができる。ドーピングは導電性を高めるために使用されうる。Alq₃は真性の電子輸送層の例である。n - ドーブされた電子輸送層材料の例は、1 : 1のモル比でLiでドーブされたBPhenであり、Forrestらの米国特許出願第10 / 173 , 682号明細書中に開示されており、その全体を援用する。その他の電子輸送層材料及び構造が用いられうる。電子輸送層の荷電成分は、電子輸送層のLUMO(最低空軌道)エネルギー準位中に、カソードから電子が有効に注入されうるように選択されうる。電子輸送は、主に、電子輸送層の「荷電成分」の最低空軌道(LUMO)準位を通して起こる。「荷電成分」は、実際に電子を輸送するLUMOを担う材料である。この成分はベース材料であることも、あるいはドーパントであることもできる。有機材料のLUMO準位は、一般にその材料の電子親和性によって特徴づけられうるが、一方でカソードの相対的電子注入効率は一般にカソード材料の仕事関数によって特徴づけられうる。したがって、電子輸送層(electron transport layer)及び隣接したカソードの好ましい特性は、ETLの荷電成分の電子親和性及びカソード材料の仕事関数によって特定されうる。特に、高い電子注入効率を達成するためには、カソード材料の仕事関数が、電子輸送層の荷電成分の電子親和力より約0 . 75 eVよりも大きくないことが好ましく、さらに好ましくは多くても約0 . 5 eVよりも大きくないことが好ましい

40

50

。同様の考慮が、電子が注入される全ての層に適用される。

【0030】

カソード160は、カソード160が電子を伝導し且つデバイス100の有機層中に電子を注入することができるように、いずれかの適当な材料又は当分野で公知の材料の組み合わせ物であることができる。カソード160は透明又は不透明であることができ、あるいは反射性であることができる。金属及び金属酸化物が適当なカソード材料の例である。カソード160は単一層であることができ、又は複合構造を有することができる。図1は、薄い金属層162及びより厚い導電性金属酸化物層164を有する複合カソード160を示す。複合カソードにおいては、より厚い層164のための好ましい材料は、ITO、IZO、及び当技術分野で公知のその他の材料を含む。その全体を援用する米国特許第5,703,436号及び同5,707,745号は、上に被せられた、透明で電子導電性の、スパッタ堆積されたITO層をもつMg:Agなどの金属の薄層を有する複合カソードを含むカソード類の例を開示している。下の有機層と接触しているところのカソード160の部分は、それが単一層カソード160、複合カソードの薄い金属層162、又はその他部分であるかどうかに関わらず、約4 eVよりも低い仕事関数をもつ材料（「低仕事関数材料」）で作られることが好ましい。その他のカソード材料及び構造が用いられうる。

10

【0031】

阻止層は、発光層から離れる荷電粒子（電子若しくは正孔）及び／又は励起子の数を減らすために用いることができる。電子阻止層130は、発光層135及び正孔輸送層125の間に配置されることができ、電子が正孔輸送層125の方に向かって発光層135を離れることを阻止する。同様に、正孔阻止層140は発光層135及び電子輸送層145の間に配置されることができ、正孔が電子輸送層140の方に向かって発光層135を離れることを阻止する。阻止層はまた、励起子が発光層の外側に拡散することを阻止するために用いられうる。

20

【0032】

阻止層の理論及び使用は、Forrestらの米国特許第6,097,147号及び米国特許出願公開第10/173,682号に、より詳細に説明されており、その全体を援用する。従来の「阻止層」は、荷電粒子又は励起子が乗り越えることの困難性を有するエネルギー障壁を与えることによって、発光層を離れる荷電粒子及び／又は励起子の数を減少させると一般に信じられている。例えば、正孔輸送は、有機半導体の最高被占軌道（HOMO）に関係があると一般に考えられている。従って「正孔阻止」材料は、正孔がそこから遮られる材料のHOMOよりも著しく低いHOMOエネルギー準位を有する材料であると考えられうる。第一のHOMOエネルギー準位が従来のエネルギー準位ダイアグラムで、より低い場合、第一のHOMOエネルギー準位は、第二のHOMOエネルギー準位よりも低いと考えられ、これは第一のHOMOエネルギー準位が第二のHOMOエネルギー準位よりもさらに大きなマイナスの値をもつことを意味する。例えば、スパルタン02ソフトウェアパッケージを用いた密度関数理論（DFT）計算（B3LYP6-31G*）によれば、Ir(ppy)₃は、-4.85 eV（マイナス4.85 eV）のHOMOエネルギー準位をもつ。BCPは、-5.87 eVのHOMOエネルギー準位をもち、これはIr(ppy)₃のものより1.02 eV低く、BCPを優れたホール阻止材にする。ZrQ₄は、-5.00 eVのHOMOエネルギー準位を持ち、Ir(ppy)₃のものよりわずかに0.15 eVしか低くなく、そのためほとんど又は全く正孔を阻止することが期待されない。mer-GaQ₃は、-4.63 eVのHOMOエネルギー準位をもち、これはIr(ppy)₃のものより大きく、そのためいかなる正孔阻止もまったく期待されない。

30

40

【0033】

発光層が様々なエネルギー準位をもつ様々な材料を含む場合は、正孔阻止層としてのこれらの種々の材料の有効性は異なりうるが、なぜなら、重要であるのは、阻止する層と阻止される層の間のHOMOエネルギー準位における差であり、絶対的なHOMOエネルギー

50

一準位ではないからである。絶対的なHOMO準位は、しかしながら、ある化合物が特定の発光層に対する良好な正孔阻止材であるかどうかを決定するために有用でありうる。例えば、約 -5.15 eV 又はそれ未満のHOMOエネルギー準位を有する材料は、代表的な発光材料である $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ に対する妥当な正孔阻止材料と考えられうる。通常、隣接する層のものよりも少なくとも 0.25 eV 低いHOMOエネルギー準位をもつ層は、いくらか正孔阻止特性を有するものと考えられうる。少なくとも 0.3 eV のエネルギー準位の差が好ましく、さらに少なくとも 0.7 eV のエネルギー準位の差がより好ましい。同様に、励起子のエネルギーは一般に材料のバンドギャップに関係すると考えられる。「励起子阻止」材料は、一般に、そこから励起子が阻止されているところの材料よりも顕著により大きなバンドギャップを有する材料と考えられうる。例えば、隣接する材料のものよりも約 0.1 eV 以上大きなバンドギャップを有する材料は、良好な励起子阻止材料と考えられうる。

10

【0034】

通常、注入層は、一つの層、例えば電極又は有機層から、隣接する有機層中への荷電粒子の注入を改善することができる材料を含有する。注入層はまた電荷輸送機能を果たしうる。デバイス100において、正孔注入層120は、アノード115から正孔輸送層125への正孔の注入を改善する層でありうる。 CuPc は、ITOアノード115及びその他のアノード類からの正孔注入層として用いられうる材料の例である。デバイス100において、電子注入層150は、電子輸送層145中への電子の注入を改善する層でありうる。 LiF/Al は、隣接層から電子輸送層への電子注入層として用いられうる材料の例である。その他の材料又は材料の組み合わせ物が注入層のために用いられうる。特定のデバイスの構成に応じて、注入層はデバイス100に示された位置とは異なる位置に配置されうる。注入層のさらなる例がLuらの米国特許出願第09/931,948号中に提示されており、その全てを援用する。正孔注入層は、スピンコートされたポリマー、例えばPEDOT: PSSなどの、溶液で堆積された材料を含むことができ、あるいはそれは蒸着された低分子材料、例えば CuPc 又はMTDATAでありうる。

20

【0035】

アノードから正孔注入材料への効率良い正孔注入をもたらすために、正孔注入層(HIL)はアノード表面を平坦化又はぬらすことができる。正孔注入層はまた、明細書中で説明したそれらの相対イオン化ポテンシャル(IP)エネルギーによって定められるように、HILの一方の側の上に隣接するアノード層及びHILのそれと反対側の上の正孔輸送層とうまく調和したHOMO(最高被占軌道)エネルギー準位をもつ荷電成分を有することができる。ドーパされたHILを用いることは、その電気的特性のためにドーパントを選択すること、及びぬれ、柔軟性、強靱性等の形態的特性のためにホストを選択すること、を可能にする。HIL材料のための好ましい特性は、それによって正孔がアノードからHIL材料中に効率よく注入されうることである。特に、HILの荷電成分は、アノード材料のIPよりたかだか約 0.7 eV 大きなIPを好ましくは有する。さらに好ましくは、荷電成分は、アノード材料よりもたかだか約 0.5 eV 大きなIPを有する。同様の考え方が、正孔が注入される層に適用される。HIL材料は、OLEDの正孔輸送層に典型的に用いられる従来の正孔輸送材料と区別されるが、それは、そのようなHIL材料は実質的に通常の正孔輸送材料の正孔伝導性よりも小さな正孔伝導性を有しうる点である。本発明のHILの厚さは、アノード層の表面が平坦化又はぬれるのを助けるために十分に厚いことができる。例えば、 10 nm 程度の薄さのHIL厚さは、非常に滑らかなアノード表面について許容可能でありうる。しかし、アノード表面が非常に粗くなりがちであるため、最大 50 nm までのHIL厚さが、いくつかの場合には好ましい可能性がある。

30

40

【0036】

その後続く製造プロセスの間に下の層を保護するために保護層が用いられうる。例えば、金属又は金属酸化物のトップ電極を加工するために用いられるプロセスは、有機層を損傷する可能性があり、保護層がそのような損傷を減少又は排除するために用いられうる。デバイス100においては、カソード160の加工の間、保護層155が下の有機層に

50

対する損傷を低減しうる。好ましくは、保護層はそれが輸送するタイプの担体（デバイス 100 中の電子）に対して高い担体移動度を有し、それによりデバイス 100 の作動電圧は著しく増加しない。CuPc、BCP、及び様々な金属フタロシアニン類が、保護層に用いられうる材料の例である。その他の材料又は材料の組み合わせ物が用いられうる。保護層 155 の厚さは、好ましくは、有機保護層 160 が堆積された後に起こる加工プロセスによる下の層への損傷がほとんど又は全くないために十分な厚さであり、しかもデバイス 100 の作動電圧を著しく増加させるほど厚くはない。保護層 155 は、その導電性を高めるためにドーブされうる。例えば、CuPc 又は BCP 保護層 160 は Li でドーブされうる。保護層のより詳細な説明は、Luらの米国特許出願第 09/931,948 号中に見ることができ、その全てを本願中に援用する。

10

【0037】

図 2 は、反転型 OLED 200 を示す。このデバイスは、基材 210、カソード 215、発光層 220、正孔輸送層 225、及びアノード 230、を含む。デバイス 200 は説明した層を順に堆積することによって作製されうる。最も普通の OLED 構成は、アノードの上に配置されたカソードを有し、そして、デバイス 200 はアノード 230 の下に配置されたカソード 215 を有することから、デバイス 200 は「反転型」OLED とよばれうる。デバイス 100 に関連して説明したものと同様の材料が、デバイス 200 の対応する層で用いられうる。図 2 はデバイス 100 の構造からどのようにいくつかの層が省略されうるかの一例を示す。

【0038】

20

図 1 及び 2 で説明された単純な層構造は、制限されない例としての目的で提供され、しかも本発明の態様は、多様なその他の構造と結合して用いられうることが理解される。記述された特定の材料及び構造は実際には典型であり、そしてその他の材料及び構造が用いられうる。機能性 OLED は、デザイン、性能、及び価格要因に基づいて、説明した様々な層を異なる方法で組み合わせることによって、又は層が完全に除外されることによって実現されうる。具体的に説明されていないその他の層もまた含まれうる。具体的に説明したものの以外の材料も用いられうる。本明細書で示した多くの例は単一材料を含むように様々な層を記述するが、材料の組み合わせ物、例えば、ホスト及びドーパントの混合物、又はより一般的には混合物、が用いられうることがわかる。さらに、層は様々な副層を有することができる。本明細書中で様々な層に与えられた名称は、厳密に制限することを意図していない。例えば、デバイス 200 において正孔輸送層 225 は、正孔を輸送し且つ発光層 220 中へホールを注入し、そして正孔輸送層又は正孔注入層として説明されうる。一つの態様においては、OLED はカソード及びアノードの間に配置された「有機層」を有するとして説明されうる。この有機層は、単一層を備えているか、又は、例えば図 1 及び 2 について説明した、様々な有機材料の複数の層をさらに含むことができる。

30

【0039】

具体的に説明していない構造及び材料もまた用いられることができ、例えば、Friendらの米国特許第 5,247,190 号（これはその全てを援用する）に開示されているような高分子材料からなる OLED などである。さらなる例としては、単一有機層をもつ OLED が用いられうる。例えば、Forrestらの米国特許第 5,707,745 号（これはその全てを援用する）に記載されているように、OLED は重ねられうる。OLED 構造は、図 1 及び 2 に示された単一層構造から逸脱しうる。例えば、基材は、アウトカップリング（out-coupling）を改善するための、角度をつけた反射面、例えば米国特許第 6,091,195 号に記載されているメサ（mesa）構造、及び/又は Bulovicらの米国特許第 5,834,893 号に記載されているピット（pit）構造を含むことができ、これら特許はその全てを本願中に援用する。

40

【0040】

そのほかに特定されていない限り、様々な態様の層の全ては、いずれか適当な方法によって堆積されうる。有機層については、好ましい方法は、熱蒸発（thermal evaporation）、米国特許第 6,013,982 号及び同 6,087,196 号（これらの全てを援用

50

する)に記載されたようなインクジェット、Forrestらの米国特許第6,337,102号(その全てを援用する)に記載されたような有機気相蒸着(OVPD)、米国特許出願第10/233,470号(その全てを援用する)に記載されたような有機気相ジェットプリンティング(OVJP)による堆積、を含む。その他の適当な堆積法は、スピコーティング及びその他の溶液ベースの方法を含む。溶液ベースの方法は、窒素又は不活性雰囲気中で好ましくは実施される。その他の層については、好ましい方法は熱蒸発を含む。

【0041】

好ましいパターンニング法は、マスクを通しての堆積、米国特許第6,294,398号及び同6,468,819号(これら全てを援用する)に記載されたような低温溶着、及びインクジェット及びOVJDなどのいくつかの堆積法と結合されたパターンニングを含む。その他の方法も用いられうる。堆積される材料は、それらを特定の堆積方法に適合させるために修飾されうる。例えば、分岐した又は分岐のない、さらに好ましくは少なくとも3つの炭素を含む、アルキル及びアリアル基などの置換基が低分子中に用いられることができ、それらが溶液プロセスを受ける能力を高める。20以上の炭素を有する置換基が用いられ、さらに3~20の炭素が好ましい範囲である。非対称構造をもつ材料は、対称構造を有する材料よりも優れた溶液プロセス処理可能性を有しうるが、なぜなら非対称材料はより低い再結晶化する傾向をもちうるからである。デンドリマー置換基は、溶液プロセス処理を受ける低分子の能力を強化するために用いられうる。

10

【0042】

本発明の態様に従って作られたデバイスは、広範囲の消費財中に組み込まれることができ、それはフラットパネルディスプレイ、コンピューターモニター、テレビ、広告掲示板、室内又は屋外照明及び/又は信号のための明かり、ヘッドアップディスプレイ、完全に透明なディスプレイ、柔軟なディスプレイ、レーザープリンタ、電話、携帯電話、パーソナル・デジタル・アシスタント(PDA)、ラップトップ・コンピューター、デジタルカメラ、カムコーダー、ビューファインダー、マイクロディスプレイ、車両、広い面積の壁又は劇場又はスタジアムのスクリーン、又はサインを含む。様々な制御機構が、本発明の従って作られるデバイスを制御するために用いられることができ、それはパッシブマトリクス及びアクティブマトリクスを含む。多くのデバイスは人に快適な温度範囲、例えば18~30、そしてさらに好ましくは室温(20~25)での使用にむけられる。

20

30

【0043】

本明細書中で説明した材料及び構造は、OLED以外のデバイスにおける応用もできる。例えば、その他のオプトエレクトロニックデバイス、例えば、有機太陽電池及び有機光検出器が上記材料及び構造を採用しうる。より一般には、有機トランジスタなどの有機デバイスが、上記材料及び構造を採用しうる。

【0044】

本明細書で用いるように、「溶液プロセス処理可能」は、溶液又は懸濁液の形態のいずれかで液体媒体中に、溶解され、分散され、又は輸送され及び/又は液体媒体中から堆積される能力を意味する。

【0045】

燐光発光分子に対する一つの応用はフルカラーディスプレイである。そのようなディスプレイについての工業規格は、「純色(飽和色)」といわれる特定の色を放射するように適合された画素(ピクセル)を必要とする。特に、これらの標準は飽和赤、緑、及び青の画素を必要とする。色はCIE座標を用いて測定されることができ、この座標は当分野で周知である。CIE座標は、H. Zollingerの"Color Chemistry" VCH Publishers, 1991及びH. J. A. Dartnall、J. K. Bowmaker及びJ. D. Mollon、Proc. Roy. Soc. B (London)、1983, 220, 115-130に記載されており、これらを援用する。例えば、NTSC規格は、飽和青がCIE(0.155、0.07)をもつことを要求する。SRGB規格はCIE(0.15、0.06)を要求する。その他の工業規格はわずかに異なるCIE座標を要求するだろう。

40

50

【 0 0 4 6 】

さて、本発明の具体的な好ましい態様について本発明を詳細に説明する。これらの態様は、説明のためのものであり、発明は、説明される具体的な好ましい態様に範囲を限定されるものではない。

【 課題を解決するための手段 】

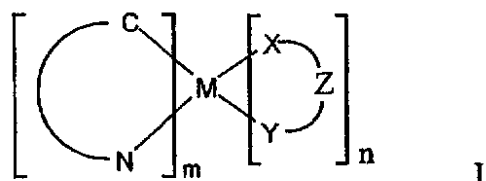
【 0 0 4 7 】

本発明のデバイスは、少なくとも 1 種のフォスフォレッセント有機金属発光材料を含む。この発光材料は、結合した発光性リガンドによって放射される光の発光スペクトルに浅色（青色）移動を生み出す 1 以上のリガンドを含む。本発明の有機金属化合物は、以下の一般構造式 I :

10

【 0 0 4 8 】

【 化 1 】



【 0 0 4 9 】

で表すことができる。式中、C - Nはシクロメタル化リガンド（cyclometallated ligand）であり、Mは40より大きな原子量をもつ金属であり、X及びYは独立してヘテロ原子を含む群から選択され、Zは2価の連結基（リンカー）であり、かつ、m及びnは1及び2から選択される整数である。n + mの合計は2又は3である。X - Z - Yはアニオン性リガンドである。好ましくは、Mは72より大きな原子量を有する。

20

【 0 0 5 0 】

本発明の上記化合物は、MLCT及び^{*}配位状態の混合物からの燐光発光を生み出す遷移金属を含む。適当な遷移金属は、Ir、Pt、Pd、Rh、Re、Os、Tl、Pb、Bi、In、Sn、Sb、Te、Au、及びAg、並びに少なくとも40の原子番号を有する重金属を含むが、これらに限定されない。

【 0 0 5 1 】

2 価の連結基 Z は、J が水素又は金属又は非金属である一般構造 J R ' _p R ' ' _q によって表すことができ、X 及び Y に結合するために適切に選択されており、R ' 及び R ' ' は独立して H、アルキル、アリール、ヘテロアリール、ハロゲン、ヒドロキシ、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ、アルキルアミノ、アリールアミノ、スルフィド、アルキルスルフィド、アリールスルフィド、ホスフィノ、アルキルホスフィノ、又はアリールホスフィノであり、かつ、p 及び q は 0 ~ 2 の整数である。本発明の範囲を限定するものではないが、したがって、Z は H、Ag、Au、B R ' R ' '、A l R ' R ' '、又は Z n R ' であることができ、ここで R ' 及び R ' ' はアルキル、アリール、及びヘテロアリールからなる群から選択されることができ、しかも R ' 及び R ' ' は二座配位子（二座リガンド）を形成するために連結されることができ、好ましくは、R ' 及び R ' ' は C ₁ ~ C ₄₀ アルキル、アリール、ヘテロアリール、ヒドロキシ、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ、アルキルアミノ、アリールアミノ、スルフィド、アルキルスルフィド、アリールスルフィド、ホスフィノ、アルキルホスフィノ、又はアリールホスフィノである。さらに好ましくは、R ' 及び R ' ' は C ₁ ~ C ₃ アルキル、アリール、ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、アルキルアミノ、アリールアミノ、アルキルスルフィド、アリールスルフィド、アルキルホスフィノ、又はアリールホスフィノである。

30

40

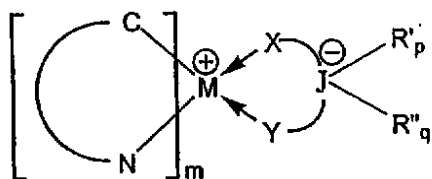
【 0 0 5 2 】

一つの態様において、形式上の負の電荷は、J R ' _p R ' ' _q のなかの J の上にある。そのような化学構造は X - Ir 及び Y - Ir 結合の両者が、事実上配位結合であることを暗示する。その結果、形式上の正の電荷は Ir 原子上にある：

50

【 0 0 5 3 】

【 化 2 】



【 0 0 5 4 】

そのような両性イオン構造においては、金属錯体の燐光のブルーシフトが起こりうると考えられる。例えば、表 1 に示したとおり、エントリー 3 の発光ピークは、従来のアセチルアセトナート (a c a c) 補助リガンドを有する比較例に対して 3 0 n m ブルーシフトする。

10

【 0 0 5 5 】

本発明の好ましい態様においては、X 及び Y は、M に配位するために適当な官能性をもつように選択されたヘテロ環である。さらに好ましい態様においては、X 及び Y は、ピラゾール類、トリアゾール類、テトラゾール類、チアゾール類、フラン類、及びピリジン類からなる群から選択される。X 及び Y は同じか又は異なることができる。

【 0 0 5 6 】

本発明のさらなる態様においては、X 及び Y は、O R、S R、N R₂、及び P R₂ からなる群から選択され、ここで R は H、アルキル、アリール、ヘテロアリール、ハロゲン、アルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、アリールアミノ、スルフィド、アルキルスルフィド、アリールスルフィド、ホスフィノ、アルキルホスフィノ、又はアリールホスフィノからなる群から選択される。

20

【 0 0 5 7 】

本発明の好ましい態様においては、J は亜鉛、銀、金、アルミニウム、ホウ素、又は水素である。さらに好ましい態様においては、J はホウ素又は水素である。

【 0 0 5 8 】

本発明の化合物は、好ましい態様において、ルミネッセントデバイスに使用することを目的とする。一般にそのようなデバイスは、2 つの電極、一つはカソードで他方はアノード、の間に何れかの方式で配置された、本発明の化合物を含む有機層を有する。

30

【 0 0 5 9 】

好ましい態様においては、上記発光層はホスト材料を含む。このホスト材料は、主に電子の輸送によって電荷を伝導する電子輸送材料を含むことができる。それに代わり、ホスト材料は、主に正孔の輸送によって電荷を伝導する正孔輸送材料を含むことができる。説明した上記有機金属化合物は、発光デバイスのホスト材料中にドーピングされることができる。上記有機金属化合物は、一秒当たり約 1×10^5 よりも多い放射減衰をもつ最低三重項励起状態をもち、しかもホスト材料の最低三重項励起状態のエネルギー準位は、上記有機金属化合物の最低三重項状態のエネルギー準位よりも高い。本発明の好ましい態様においては、本発明の上記有機金属化合物の最低三重項励起状態と上記有機金属化合物の対応する緩和状態との間のエネルギー差は、約 5 2 0 n m 未満の波長に相当する。さらに好ましくは、本発明の上記有機金属化合物の最低三重項励起状態と上記有機金属化合物の対応する緩和状態との間のエネルギー差が、約 4 2 0 n m と約 4 8 0 n m との間の波長に相当する。

40

【 0 0 6 0 】

本発明の有機発光デバイスは、当技術分野で公知の方法及び材料を用いて製造されうる。代表的な O L E D の方法、材料、及び構成は、米国特許第 5 , 7 0 3 , 4 3 6 号 ; 同 5 , 7 0 7 , 7 4 5 号 ; 同 5 , 8 3 4 , 8 9 3 号 ; 同 5 , 8 4 4 , 3 6 3 号 ; 同 6 , 0 9 7 , 1 4 7 号 ; 及び同 6 , 3 0 3 , 2 3 8 号に記載されており、それぞれその全体を援用する。

50

【 0 0 6 1 】

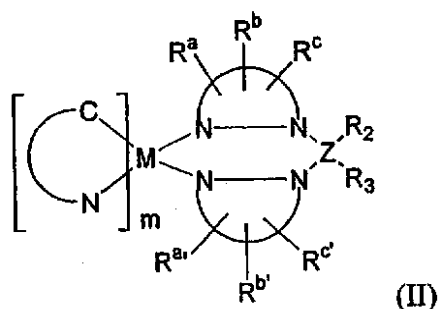
説明した上記化合物は、全体にそれらのモノマー構造によって表されている。当分野で周知のように、上記化合物はまた、ダイマー、トリマー、又はデンドリマーとして存在しうる。

【 0 0 6 2 】

本発明の一つの態様において、上記フォスフォレセント有機金属発光材料は一般式Ⅱ：

【 0 0 6 3 】

【 化 3 】



10

【 0 0 6 4 】

によって表されうる。式中、C - Nとも略記される、

【 0 0 6 5 】

【 化 4 】



20

【 0 0 6 6 】

は、シクロメタル化リガンドであり、

Mは40より大きな原子量を有する金属であり、

30

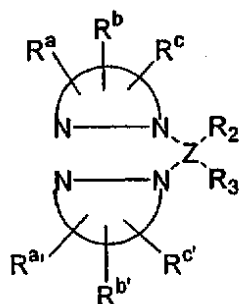
Zは二価の連結基であり、

R₂ 及び R₃ は独立して、H、アルキル、アリール、ヘテロアリール、ハロゲン、ヒドロキシ、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ、アルキルアミノ、アリールアミノ、スルフィド、アルキルスルフィド、アリールスルフィド、ホスフィノ、アルキルホスフィノ、又はアリールホスフィノであり、

R_a、R_b、R_c、R'_a、R'_b、及びR'_c は、これらが存在する場合には、独立して、H、アルキル、アリール、ヘテロアリール、ハロゲン、アルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、アリールアミノ、スルフィド、アルキルスルフィド、アリールスルフィド、ホスフィノ、アルキルホスフィノ、又はアリールホスフィノから選択されるが、但し、

【 0 0 6 7 】

【 化 5 】



40

50

【 0 0 6 8 】

がアニオン性であるという条件のもとである。

【 0 0 6 9 】

【 化 6 】



【 0 0 7 0 】

によって表される環構造は、2つの隣接窒素を含む5又は6員環である。この環はまた、追加のヘテロ原子を含むことができる。この環上のいずれか2つの隣接する置換位置と一緒に、独立して、縮合環化（縮環）した5～6員環式基を形成でき、ここでその環状基はシクロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールである。

10

Zは金属又は非金属であり、そして、好ましくはAg、Zn、Al、B、Ga、In、Cd、Hg、Cu、又はAuである。

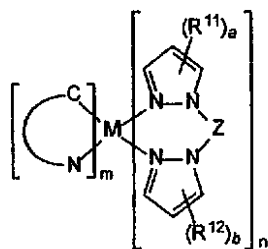
【 0 0 7 1 】

本発明のさらなる態様においては、X及びYの両者はピラゾール又は置換されたピラゾールであり、式III：

【 0 0 7 2 】

【 化 7 】

20



III

30

【 0 0 7 3 】

を有する発光材料をもたらす。式中、C-Nはシクロメタル化リガンドであり、かつ、M、Z、m、及びnは上記式Iについて説明したとおりである。R¹¹及びR¹²それぞれは独立して、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、CN、CF₃、CO₂R、C(O)R、NR₂、NO₂、OR、ハロ、アリール、ヘテロアリール、置換されたアリール、置換されたヘテロアリール、又はヘテロ環式基から選択され、さらに追加で又は代わりに、いずれか2つの隣接置換位置と一緒に、独立して、縮合環化した5～6員環式基を形成し、ここでその環式基はシクロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールであり、さらにここで上記縮合環化した5～6員環式基は場合により1以上のアルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、CN、CF₃、CO₂R、C(O)R、NR₂、NO₂、OR、又はハロで置換されることができ；各Rは独立して、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルキル、及びアリールであり；かつ、添え字a及びbは、独立して0、1、2、及び3から選択される。

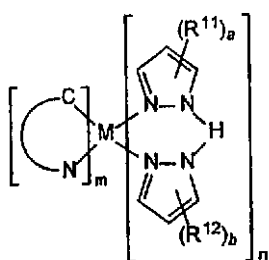
40

【 0 0 7 4 】

本発明のさらなる態様においては、X及びYは両者ともピラゾールであり、かつ、ZはHであり、式IV：

【 0 0 7 5 】

【化 8】



IV

10

【0076】

の発光材料をもたらす。式中、C - Nはシクロメタル化リガンドであり、かつ、M、m、及びnは上記式Iについて説明したとおりである。R¹¹及びR¹²はそれぞれ独立して、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、CN、CF₃、CO₂R、C(O)R、NR₂、NO₂、OR、ハロ、アリール、ヘテロアリール、置換されたアリール、置換されたヘテロアリール、又はヘテロ環式基から選択され、さらに追加で又は代わりに、いずれか2つの隣接置換位置と一緒に、独立して、縮合環化した5～6員環式基を形成し、ここでその環式基はシクロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールであり、さらにここで上記縮合環化した5～6員環式基は場合により1以上のアルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、CN、CF₃、CO₂R、C(O)R、NR₂、NO₂、OR、又はハロで置換されることができ；各Rは独立して、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、及びアリールであり；かつ、添え字a及びbは、独立して0、1、2、及び3から選択される。

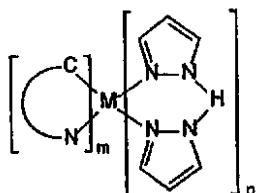
20

【0077】

好ましい態様においては、式IVのピラゾール環は無置換であり、式IVa：

【0078】

【化 9】

IV_a

30

【0079】

の化合物を与える。ここで、C - Nはシクロメタル化リガンドであり、かつ、M、m、及びnは上記式Iについて説明したとおりである。さらなる好ましい態様においては、MはIrであり、そして、m = 2 且つ n = 1 である。

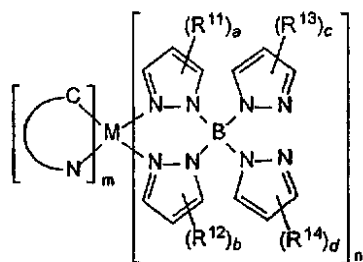
【0080】

本発明のさらなる態様は、式V：

【0081】

40

【化 1 0】



V

10

【0082】

の化合物によって表される。式中、C - Nはシクロメタル化リガンドであり、かつ、M、m、及びnは上記式Iについて説明したとおりである。R^{1 1}、R^{1 2}、R^{1 3}、及びR^{1 4}それぞれは独立して、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、CN、CF₃、CO₂R、C(O)R、NR₂、NO₂、OR、ハロ、アリール、ヘテロアリール、置換されたアリール、置換されたヘテロアリール、又はヘテロ環式基から選択され、さらに追加で又は代わりに、いずれか2つの隣接置換位置と一緒に、独立して、縮合環化した5～6員環式基を形成し、ここでその環式基はシクロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールであり、さらにここで上記縮合環化した5～6員環式基は場合により1以上のアルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、CN、CF₃、CO₂R、C(O)R、NR₂、NO₂、OR、又はハロで置換されることができ；

20

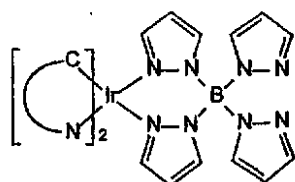
各Rは独立して、アルキル、アリール、及びヘテロアリールであり；かつ、添え字a、b、c、及びdは、独立して0、1、2、及び3から選択される。

【0083】

好ましい態様においては、式Vのピラゾール環は無置換であり、MはIr、mは2、かつ、nは1であり、式Va：

【0084】

【化 1 1】



Va

30

【0085】

の化合物を与える。式中、C - Nはシクロメタル化リガンドである。

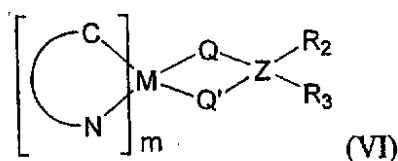
【0086】

本発明の別の態様においては、発光材料は式(VI)：

40

【0087】

【化 1 2】



(VI)

50

【 0 0 8 8 】

で表すことができ、式中、

【 0 0 8 9 】

【 化 1 3 】



【 0 0 9 0 】

はシクロメタル化リガンドであり、

M は 40 より大きな原子量を有する金属であり、

Z は二価の連結基であり、

m は 1 又は 2 であり、

Q 及び Q' はヘテロ原子であり、かつ、

R₂ 及び R₃ は水素、ハロゲン、ヘテロ原子、又はヘテロ環である。

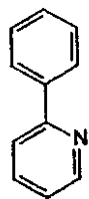
【 0 0 9 1 】

上記シクロメタル化リガンド、C - N、は当技術分野で公知のものから選択されうる。

好ましいシクロメタル化リガンドは、2 - フェニルピリジン類及びフェニルピラゾール類

【 0 0 9 2 】

【 化 1 4 】



【 0 0 9 3 】

及びそれらの誘導体である。フェニルピリジン及びフェニルピラゾールシクロメタル化リガンドは、場合により 1 以上のアルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、CN、CF₃、CO₂R、C(O)R、NR₂、NO₂、OR、ハロ、アリール、ヘテロアリール、置換されたアリール、置換されたヘテロアリール、又はヘテロ環式基で置換されていることができ、さらに追加で又は代わりに、いずれか 2 つの隣接置換位置が一緒に、独立して、縮合環化した 5 ~ 6 員環式基を形成し、ここでその環式基はシクロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールであり、さらにここでその縮合環化した 5 ~ 6 員環式基は場合により 1 以上のアルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、CN、CF₃、CO₂R、C(O)R、NR₂、NO₂、OR、又はハロで置換されることができ；かつ、

各 R は独立して、アルキル、アルケニル、アルキニル、アラルキル、及びアリールである。

【 0 0 9 4 】

本開示において、以下の用語が用いられる。

【 0 0 9 5 】

本明細書中で用いられる用語「ハロ」又は「ハロゲン」は、フッ素、塩素、臭素、及びヨウ素を含む。

【 0 0 9 6 】

本明細書で用いられる用語「アルキル」は、直鎖及び分岐鎖アルキル残基の両者が考えられる。好ましいアルキル基は、1 ~ 15 の炭素原子を含む基であり、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、及びその他同様のものを含む。加えて、このアルキル基は場合により、ハロ、CN、CO₂R、C(O)R、

10

20

30

40

50

NR_2 、環式アミノ、 NO_2 、及び OR 、から選択される1以上の置換基で置換されていることができる。

【0097】

本明細書で用いられる用語「シクロアルキル」は、環式アルキル残基が考えられる。好ましいシクロアルキル基は、3～7の炭素原子を含むものであり、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、及びその他同様のものを含む。加えて、このシクロアルキル基は場合により、ハロ、 CN 、 CO_2R 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}$ 、 NR_2 、環式アミノ、 NO_2 、及び OR 、から選択される1以上の置換基で置換されていることができる。

【0098】

本明細書で用いられる用語「アルケニル」は、直鎖及び分岐鎖アルケン残基の両者が考えられる。好ましいアルケニル基は、2～15の炭素原子を含むものである。加えて、このアルケニル基は場合により、ハロ、 CN 、 CO_2R 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}$ 、 NR_2 、環式アミノ、 NO_2 、及び OR 、から選択される1以上の置換基で置換されていることができる。

【0099】

本明細書で用いられる用語「アルキニル」は、直鎖及び分岐鎖アルキン残基の両者が考えられる。好ましいアルキニル基は、2～15の炭素原子を含むものである。加えて、このアルキニル基は場合により、ハロ、 CN 、 CO_2R 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}$ 、 NR_2 、環式アミノ、 NO_2 、及び OR 、から選択される1以上の置換基で置換されていることができる。

【0100】

本明細書で用いられる用語「アルキルアリール」は、置換基として芳香族基を有するアルキル基が考えられる。加えて、このアルキルアリール基は場合により、そのアリール上において、ハロ、 CN 、 CO_2R 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}$ 、 NR_2 、環式アミノ、 NO_2 、及び OR 、から選択される1以上の置換基で置換されていることができる。

【0101】

「シクロメタル化リガンド」は、当分野で周知の用語であり、 MeO f p p y 、 f p p y 、及び $\text{NMe}_2 \text{ f p p y}$ を含むがこれらに限定されない。

【0102】

「ヘテロ環式」は、少なくとも1つのヘテロ原子を含む3～7員環をいう。これは、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、チアゾール、フラン、チオフェン、ピリジンを含むがこれらに限定されない芳香族環、並びに、ピペラジン、ピペリジン、及びピロリジンを含むがこれらに限定されない非芳香族環を含む。本発明のこれらの基は、置換又は無置換であることができる。好ましい置換基は、アルキル、アルコキシ、アリールを含むがこれらに限定されない。

【0103】

「ヘテロ原子」は、 S 、 O 、 N 、 P をいう。

【0104】

好ましいアルキル基は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキルである。同様に $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルコキシ及びアリール基が好ましい。 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ ヘテロアリール、アルキルアミノ、アリールアミノ、アルキルスルフィド、アリールスルフィド、アルキルホスフィノ、又はアリールホスフィノ基が好ましい。 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ アルキルがより好ましい。同様に $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルコキシ及びアリール基が好ましい。 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ ヘテロアリール、アルキルアミノ、アリールアミノ、アルキルスルフィド、アリールスルフィド、アルキルホスフィノ、又はアリールホスフィノ基が好ましい。

【0105】

「二価の連結基」は、全体で $\text{X}-\text{Y}-\text{Z}$ 基が1つのアニオン性リガンドとなるように、2つの原子又は基が結合されることができる原子又は基をいう。

【0106】

「ピラゾール」は、置換又は無置換のピラゾールを含む。

【0107】

「トリアゾール」は、置換又は無置換のトリアゾールを含む。

10

20

30

40

50

【0108】

「テトラゾール」は、置換又は無置換のテトラゾールを含む。

【0109】

「チアゾール」は、置換又は無置換のチアゾールを含む。

【0110】

「ピリジン」は、置換又は無置換のピリジンを含む。

【0111】

単独又は組み合わせ物中の「アリール」は、炭素環式芳香族系又は（ヘテロアリールとしても公知の）ヘテロ環式芳香族系を含む。この系は、1、2、又は3つの環を含むことができ、ここでそれぞれの環はぶらさがり（ペンダント）型で互いに連結されるか、又は縮合環となることができる。好ましくはこの環は5又は6の環原子を有する。

10

【0112】

「アルコキシ」は、直線又は分岐したアルコキシ基、好ましくはC₁ ~ C₆ アルコキシ基、より好ましくはC₁ ~ C₃ アルコキシ基を含む。

【0113】

「置換」は、いずれかのレベルの置換をいうが、モノ -、ジ -、及びトリ - 置換が好ましい。好ましい置換基は、水素、ハロゲン、アリール、アルキル、及びヘテロアリールを含む。

【0114】

「p z」はピラゾールである。

20

【0115】

「Me O f p p y」は、メトキシ（ジフルオロフェニル）ピリジンである。

【0116】

「f p p y」は、（ジフルオロフェニル）ピリジンである。

【0117】

「d m a f p p y」は、ジメチルアミノ（ジフルオロフェニル）ピリジンである。

【0118】

物質の定義：

本明細書で用いるとおり、略語は以下の物質を示す：

C B P : 4, 4' - N, N - ジカルバゾール - ビフェニル

30

m - M T D A T A : 4, 4', 4'' - トリス（3 - メチルフェニルフェニルアミノ）トリフェニルアミン

A l q₃ : 8 - トリス - ヒドロキシキノリンアルミニウム

B p h e n : 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン

n - B P h e n : n - ドープしたB P h e n（リチウムでドープ）

F₄ - T C N Q : テトラフルオロ - テトラシアノ - キノジメタン

p - M T D A T A : p - ドープしたm - M T D A T A（F₄ - T C N Qでドープ）

I r（p p y）₃ : トリス（2 - フェニルピリジン） - イリジウム

I r（p p z）₃ : トリス（1 - フェニルピラゾロト, N, C（2'）イリジウム（III））

40

B C P : 2, 9 - ジメチル - 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン

T A Z : 3 - フェニル - 4 - （1' - ナフチル） - 5 - フェニル - 1, 2, 4 - トリアゾール

C u P c : 銅フタロシアニン

I T O : インジウム錫オキサイド

N P D : N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ（1 - ナフチル）ベンジジン

T P D : N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ（3 - トリル）ベンジジン

B A l q : アルミニウム（III）ビス（2 - メチル - 8 - キノリナト）4 - フェニルフェノラート

m C P : 1, 3 - N, N - ジカルバゾール - ベンゼン

50

DCM: 4-(ジシアノエチレン)-6-(4-ジメチルアミノスチリル-2-メチル)-4H-ピラン

DMQA: N, N'-ジメチルキナクリドン

PEDOT: PSS: ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)とポリスチレンスルホネート(PSS)の水性分散液

ppz: 1-フェニルピラゾール

ppy: 2-フェニルピリジン

【0119】

本明細書に記載した様々な態様は例示のみの目的であり、本発明の範囲を限定するためのものではないことが理解される。例えば、本明細書に記載した多くの材料及び構造は、本発明の精神から逸脱することなくその他の材料及び構造で置き換えうる。なぜ本発明が機能するのかについての様々な理論は、限定することを目的とするものではないことが理解される。例えば、電荷移動に関する理論は、限定することを目的としない。

10

【0120】

説明した化合物は、それらのモノマー構造によって全体が代表される。当業者に周知のように、上記化合物はまた、ダイマー、トリマー、又はデンドリマーとしても存在しうる。

【0121】

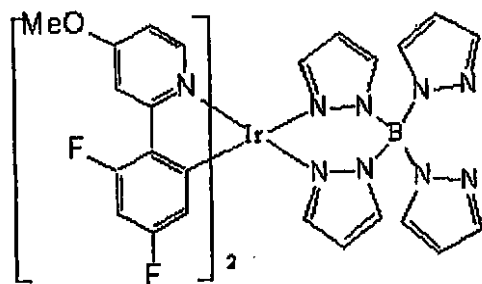
〔実施例〕

化合物1: (MeOfppy)₂Ir(pz₂Bpz₂)の合成

20

【0122】

【化15】



30



【0123】

[Ir(MeOfppy)₂Cl]₂ (1.0 g、0.75 mmol) を 50 ml の CH₂Cl₂ に溶かし、50 ml メタノール中の 2.1 当量の AgOTf (0.41 g、1.6 mmol) の溶液を加え、クリーム色のスラリーを得た。このスラリーを室温で 2 時間攪拌した後、遠心分離して AgCl を沈殿させ、デカンテーションによる上澄みを乾燥するまで溶媒留去して黄色のオイル残留物を得た。この残留物を 50 ml CH₃CN に溶かし、3 当量の KBpz₄ (0.72 g、2.26 mmol) をその溶液に加えた。この溶液を窒素下で 18 時間の間 110 °C に加熱し、次に濾過した。沈殿物は 50 ml の CH₂Cl₂ で洗浄した。洗浄した溶液を集め、乾燥するまで溶媒留去した。収量 0.8 g (MeOfppy)₂Ir(pz₂Bpz₂)。CH₃CN 溶液の濾液を乾燥するまで溶媒留去した。クロマトグラフィーの後、(MeOfppy)₂Ir(pz₂Bpz₂) の第二収量約 0.2 g を得た。

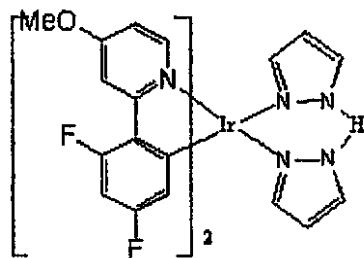
40

【0124】

化合物2: (MeOfppy)₂Ir(pz₂H)の合成

【0125】

【化 16】



10

【0126】

[Ir(MeOppy)₂Cl]₂ (0.1 g、0.075 mmol) を 25 mL の CH₂Cl₂ に溶かし、0.05 g のピラゾール及び 0.05 g の過剰な MeONa を溶液に加えた。その溶液を室温で夜通し攪拌した後、溶液を濾過した。濾液を集めて、乾燥するまで溶媒留去した。粗生成物を CH₂Cl₂ / MeOH 中で再結晶し、0.1 g を超えるきれいな (MeOppy)₂Ir(pz₂H) を得た。

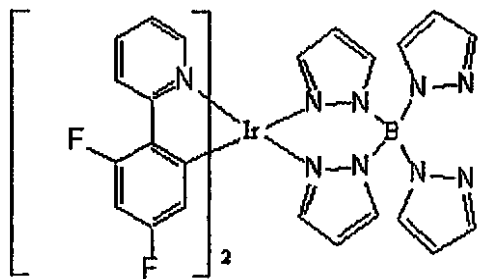
【0127】

化合物 3 : (fppy)₂Ir(pz₂Bpz₂) の合成

【0128】

20

【化 17】



30

【0129】

0.93 g の [Ir(fppy)₂Cl]₂ を 50 mL の CH₂Cl₂ に溶かし、50 mL の MeOH 中の 0.5 g の AgOTf の溶液を加え、クリーム色のスラリーを得た。このスラリーを室温で 2 時間攪拌した後、遠心分離して AgCl を沈殿させ、デカンテーションして得た液を乾燥するまで溶媒留去して、黄色の油状残留物を得た。この残留物を 50 mL の CH₃CN に溶かし、さらに 0.85 g の KBpz₄ をその溶液に加えた。この溶液を窒素下、110 °C に 18 時間加熱し、次に濾過した。沈殿物を 50 mL の CH₂Cl₂ で洗浄した。洗浄液を集め、乾燥するまで溶媒留去した。収量 0.8 g (fppy)₂Ir(pz₂Bpz₂)。

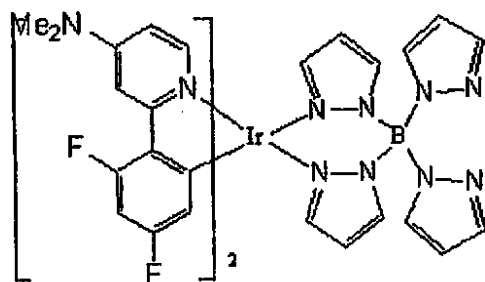
40

【0130】

化合物 4 : (dmafppy)₂Ir(pz₂BPz₂) の合成

【0131】

【化 18】

(dmafppy)Ir(pz₂Bpz₂)

10

【0132】

0.1 g [Ir(dmafppy)₂Cl]₂ を 15 mL の CH₃CN に溶かし、0.04 g の AgOTf を加えて、クリーム色のスラリーを得た。このスラリーを室温で 2 時間攪拌し、遠心分離して AgCl を沈殿させた。デカンテーションして得た液に 0.07 g の KBpz₄ を加えた。この溶液を窒素下で 110 °C に 18 時間加熱し、次に濾過した。沈殿物を 20 mL の CH₂Cl₂ で洗浄した。洗浄液を集め、乾燥するまで溶媒留去した。収量 0.05 g (dmafppy)₂Ir(pz₂Bpz₂)。

20

【0133】

〔デバイス作製〕

デバイス 1 及び 3、並びに比較例を高真空 (< 10⁻⁷ Torr) 熱蒸発によって作製した。ガラス上のインジウム錫オキシド (ITO) アノードをアノードとして用いた。カソードは、10 オングストロームの LiF とそれに続く 1000 オングストロームの Al からなる。全てのデバイスは、作成後直ぐに窒素グローブボックス (< 1 ppm の H₂O 及び O₂) 中で、エポキシ樹脂で密封されたガラスの蓋で包み、かつ、湿気吸収剤をそのパッケージ内に組み込んだ。発光極大及び最大発光効率 (cd/A で) を以下の表にまとめた。化合物 2 及び 4 については、発光極大は CH₂Cl₂ 中で測定したフォトルミネセンスから得た。

30

【0134】

(デバイス 1)

有機積層体は、アノードからカソードへ向かって、100 オングストロームの銅フタロシアニン (CuPc)、300 オングストロームの 4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル (-NPD)、発光層 (EML) として 300 オングストロームの 6 質量% の化合物 1 でドーブされた mCP、400 オングストロームのアルミニウム (III) ビス(2-メチル-8-キノリナト)4-フェニルフェノラート (BALq)、からなる。

【0135】

〔デバイス 3〕

有機積層体は、アノードからカソードへ向かって、100 オングストロームの銅フタロシアニン (CuPc)、300 オングストロームの 4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル (-NPD)、発光層 (EML) として 300 オングストロームの 6 質量% の化合物 3 でドーブされた mCP、400 オングストロームのアルミニウム (III) ビス(2-メチル-8-キノリナト)4-フェニルフェノラート (BALq)、からなる。

40

【0136】

〔比較例〕

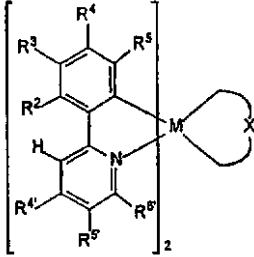
有機積層体は、アノードからカソードに向かって、100 オングストロームの銅フタロシアニン (CuPc)、300 オングストロームの 4,4'-ビス[N-(1-ナフチル

50

)-N-フェニルアミノ]ピフェニル(-NPD)、発光層(EML)として300オングストロームの6質量%の比較例化合物でドーブされたmCP、400オングストロームのアルミニウム(III)ビス(2-メチル-8-キノリナト)4-フェニルフェノラート(BAlq)、からなる。

【0137】

【表1】

											
	M	R2	R3	R4	R5	R'4	R'5	R'6	(X)リガンド	発光 (nm)	OLED 最大効率 (cd/A)
1	Ir	F	H	F	H	OMe	H	H	pz ₂ Bpz ₂	450	3.5
2	Ir	F	H	F	H	OMe	H	H	pz ₂ H	462	
3	Ir	F	H	F	H	H	H	H	pz ₂ Bpz ₂	455	7
4	Ir	F	H	F	H	NMe ₂	H	H	pz ₂ Bpz ₂	448	
比較例	Ir	F	H	F	H	H	H	H	acac	485	<u>5</u>

10

20

30

【図面の簡単な説明】

【0138】

【図1】別個の電子輸送層、正孔輸送層、及び発光層、並びにその他の層を有する有機発光デバイスを示す図である。

【図2】別個の電子輸送層を持たない、反転型有機発光デバイスを示す図である。

【符号の説明】

【0139】

100...有機発光デバイス、110...基材、115...アノード、120...正孔注入層、125...正孔輸送層、130...電子阻止層、135...発光層、140...正孔阻止層、145...電子輸送層、150...電子注入層、155...保護層、160...カソード、162...第一の導電層、164...第二の導電層、200...反転型OLED、210...基材、215...カソード、220...発光層、225...正孔輸送層、230...アノード

【図 1】

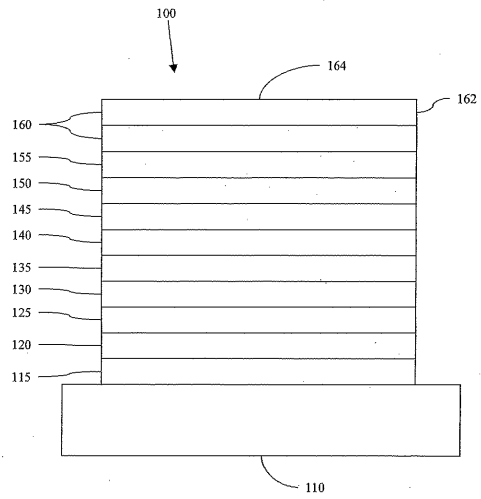


Figure 1

【図 2】

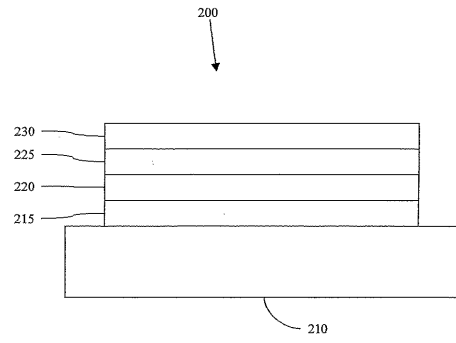


Figure 2

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US03/25936										
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER												
IPC(7) : C07F 11/00, 13/00, 15/00; H01J 1/62; H01L 31/00; 33/00 US CL : 546/ 4, 10, 13; 556/13, 17; 428/ 432, 690, 917; 257/98; 313/504, 506 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC												
B. FIELDS SEARCHED												
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 546/ 4, 10, 13; 556/13, 17; 428/ 432, 690, 917; 257/98; 313/504, 506												
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched												
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAS ONLINE, EAST												
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT												
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
A	US 5,707,745 A (FORREST et al) 13 January 1998 (13.12.1998), see entire document, especially figure 3-11J for compounds used for OLED.	1-43										
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.												
* Special categories of cited documents: <table border="0"> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent published on or after the international filing date</td> <td>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	"E" earlier application or patent published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention											
"E" earlier application or patent published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone											
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art											
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family											
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
Date of the actual completion of the international search 22 December 2003 (22.12.2003)		Date of mailing of the international search report 20 APR 2004										
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (703)305-3230		Authorized officer Venkataraman Balasubramanian Telephone No. (703)308-1235										

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA, GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ, EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,M W,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 マーク・イー・トンプソン

アメリカ合衆国・カリフォルニア・92807・アナハイム・ペッパー・クリーク・ウェイ・44
47

(72)発明者 ピーター・アイ・ドゥジュロヴィッチ

アメリカ合衆国・カリフォルニア・90802・ロング・ビーチ・イースト・セカンド・ストリー
ト・1723・1/2

(72)発明者 ジアン・リー

アメリカ合衆国・カリフォルニア・90007・ロサンゼルス・ウエスト・トゥウェンティサード
・ストリート・645・アパートメント・4B

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 DB03 FA01

4H048 AA01 AA03 AB92 VA77 VB80

4H050 AA01 AA03 AB92 WB11 WB14 WB21

专利名称(译)	具有阴离子配体的有机发光材料		
公开(公告)号	JP2005535719A	公开(公告)日	2005-11-24
申请号	JP2004529127	申请日	2003-08-18
[标]申请(专利权)人(译)	南加利福尼亚大学		
申请(专利权)人(译)	南加州大学		
[标]发明人	マーク・イトンプソン ピーター・アイドゥジュロヴィッチ ジャン・リー		
发明人	マーク・イー・トンプソン ピーター・アイ・ドゥジュロヴィッチ ジャン・リー		
IPC分类号	H01L51/50 C07F5/02 C07F15/00 C07F19/00 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/14		
CPC分类号	C07F15/0033 C09K11/06 C09K2211/1022 C09K2211/1044 C09K2211/185 H01L51/006 H01L51/0078 H01L51/0079 H01L51/008 H01L51/0081 H01L51/0084 H01L51/0085 H01L51/5016 H05B33/14		
FI分类号	C07F19/00.CSP C09K11/06.660 H05B33/14.B C07F5/02.D C07F15/00.E		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/DB03 3K007/FA01 4H048/AA01 4H048/AA03 4H048/AB92 4H048/VA77 4H048/VB80 4H050/AA01 4H050/AA03 4H050/AB92 4H050/WB11 4H050/WB14 4H050/WB21		
代理人(译)	渡边 隆 村山彦		
优先权	60/404087 2002-08-16 US		
其他公开文献	JP2005535719A5 JP4578970B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

产生电致发光的(磷光)有机金属化合物和使用这种磷光有机金属化合物的有机发光器件。更具体地,本发明涉及一种新的第一种非辐射配体,当与环金属化配体结合时,该配体引起发光的蓝移。

