

(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2009-536681

(P2009-536681A)

(43) 公表日 平成21年10月15日(2009.10.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO9K 11/06 (2006.01)	CO9K 11/06 660	3K107
HO1L 51/50 (2006.01)	HO5B 33/14 B	4H050
CO7F 15/00 (2006.01)	CO7F 15/00 E	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2009-509791 (P2009-509791)	(71) 出願人	390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(86) (22) 出願日	平成19年5月8日 (2007.5.8)	(74) 代理人	100127926 弁理士 結田 純次
(85) 翻訳文提出日	平成20年12月12日 (2008.12.12)	(74) 代理人	100140132 弁理士 竹林 則幸
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/011068	(74) 代理人	100091731 弁理士 高木 千嘉
(87) 国際公開番号	W02007/133523		
(87) 国際公開日	平成19年11月22日 (2007.11.22)		
(31) 優先権主張番号	11/430,473		
(32) 優先日	平成18年5月8日 (2006.5.8)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エレクトロルミネセンスピス-シクロメタレート化イリジウム化合物およびかかる化合物で作製されたデバイス

(57) 【要約】

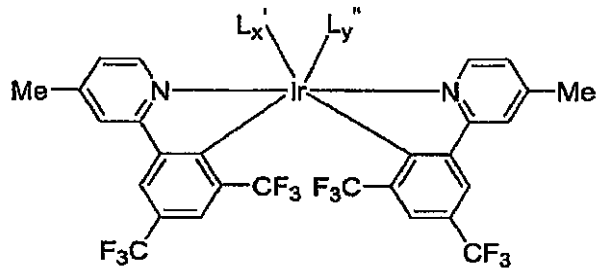
本発明の一実施形態は、ピス - シクロメタレート化エレクトロルミネセンスイリジウム (I I I) 錯体である。本発明の別の実施形態は、活性層がピス - シクロメタレート化エレクトロルミネセンス I r (I I I) 錯体を含む電子デバイスである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式：

【化 1】



10

式 I

(式中：

L' が、 π -エノラート配位子、非フッ素化 σ -ホスフィノアルコキシド配位子、1,3-ジホスフィン配位子から選択される二座配位子であり、

20

L'' が、ハライド、一酸化炭素、ヒドリド、ヒドロキシ配位子から選択される単座配位子であり、

L が二座配位子である場合、 $X = 1$ 、 $y = 0$ であり、

L が単座配位子である場合、 $X = 0$ 、 $y = 2$ であり、

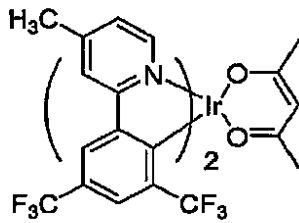
ただし、イリジウムが六座配位である)

のイリジウム錯体を含む組成物。

【請求項 2】

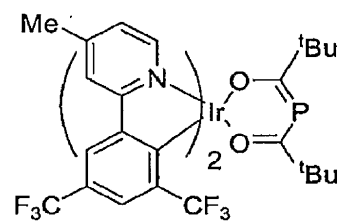
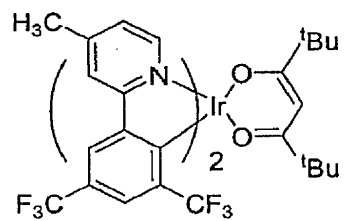
イリジウム錯体が、

【化 2】

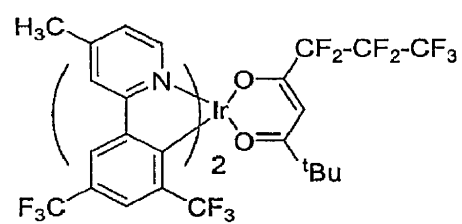


30

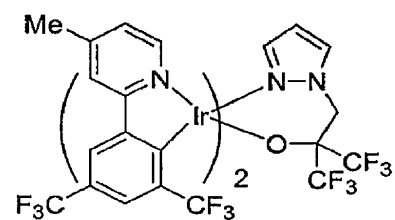
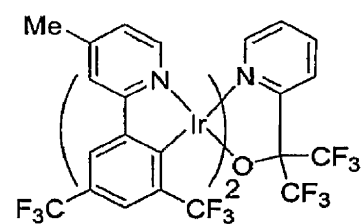
【化 3】



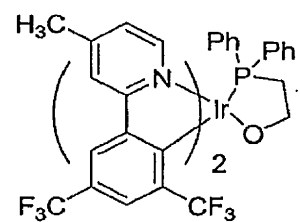
10



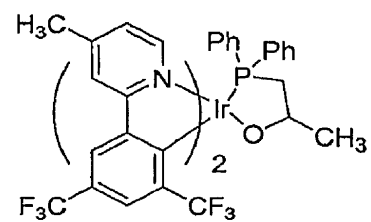
20



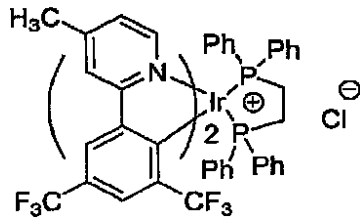
30



40



【化 4】



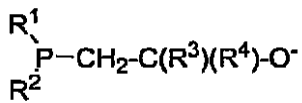
からなる群から選択される式を有する請求項 1 に記載の組成物。

10

【請求項 3】

L' が、式：

【化 5】



(式中、

R¹ および R² が、各出現時に同一または異なっていてもよく、それぞれ独立して C₆H₅-n (R₅)_n の群から選択され、

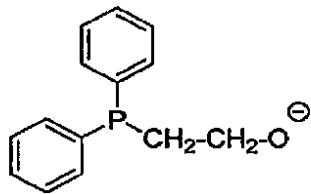
R³ および R⁴ が、各出現時に同一または異なっていてもよく、それぞれ独立して H、アルキル、およびアリールから選択される)

の -ホスフィノアルコキシド配位子である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

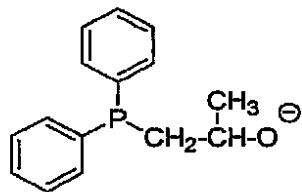
二座配位子が、式：

【化 6】



30

または



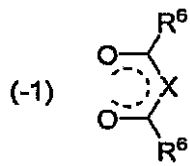
40

を有する請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

L' が、式：

【化 7】



(式中、

R⁶ が、各出現時に同一または異なってもよく、置換または非置換アルキル、アリール、アルキルアリールおよび複素環基の群から選択され、

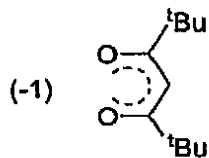
X が、炭素原子、リンまたは窒素原子である)

の - エノラート配位子である請求項 1 に記載の組成物。

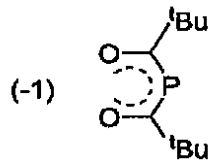
【請求項 6】

二座配位子が、式：

【化 8】



または

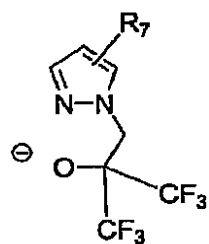


を有する請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

L' が、式：

【化 9】



(式中、

R⁷ が、アルキル基 (C₁ ~ C₁₂) またはアリールである)

の窒素含有配位子である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 8】

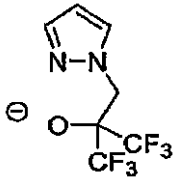
二座配位子が、式：

10

30

40

【化 1 0】



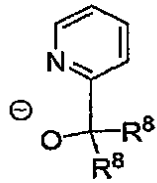
を有する請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 9】

10

L' が、式：

【化 1 1】



(式中、

20

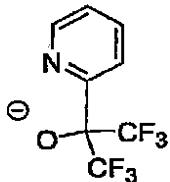
R⁸ が、各出現時に同一または異なっていてもよく、CF₃、C₂F₅、n-C₃F₇から選択される)

の窒素含有配位子である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 0】

二座配位子が、式：

【化 1 2】



30

を有する請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 1】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の錯体を含む少なくとも 1 つの層を含む有機電子デバイス。

【請求項 1 2】

22 ボルトにおける 1800 cd/m² のピーク放射輝度および 470 nm のピーク波長を有する請求項 1 1 に記載のデバイス。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の一実施形態は、ビス-シクロメタレート化エレクトロルミネセンスイリジウム (III) 錯体である。本発明の別の実施形態は、活性層がビス-シクロメタレート化エレクトロルミネセンス Ir (III) 錯体を含む電子デバイスである。

【背景技術】

【0002】

ディスプレイを構成する発光ダイオードなどの、発光する有機電子デバイスが、多くの様々な種類の電子機器に存在する。全てのかかるデバイスでは、有機活性層が、2つの電

50

氣的接觸層の間に介挿されている。電氣的接觸層のうちの少なくとも1つは、光が電氣的接觸層を透過できるように光透過性である。有機活性層は、電氣的接觸層にわたって電氣が印加されると、光透過性の電氣的接觸層を通して発光する。

【0003】

有機エレクトロルミネセンス化合物を発光ダイオードの活性成分として使用することは周知である。アントラセン、チアジアゾール誘導体、およびクマリン誘導体などの単純な有機分子が、エレクトロルミネセンスを示すことが知られている。米国特許第5,247,190号明細書、同第5,408,109号明細書、および欧州特許第443,861号明細書に開示されているように、半導性の共役ポリマーもエレクトロルミネセンス成分として使用されている。米国特許第5,552,678号明細書に開示されているように、三価金属イオン、特にアルミニウムを有する8-ヒドロキシキノレートの錯体は、エレクトロルミネセンス成分として広く使用されている。

10

【0004】

米国特許出願公開第2002/0190250号明細書には、フッ素化フェニルピリジン有するエレクトロルミネセンスイリジウム化合物、およびかかる化合物で作製されたデバイスが開示されている。

【0005】

バロウズ(Burrows)およびトンプソン(Thompson)は、fac-トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム有有機発光デバイスの活性成分として使用可能であることを報告している(Appl. Phys. Lett. 1999年、75、4)。イリジウム化合物がホスト導電性材料に存在するときに性能が最大になる。トンプソン(Thompson)は、活性層がfac-トリス[2-(4',5'-ジフルオロフェニル)ピリジン-C²,N]イリジウム(III)でドーブされたポリ(N-ビニルカルバゾール)であるデバイスをさらに報告している(Polymer Preprints 2000年、41(1)、770)。フッ素化フェニルピリジン、フェニルピリミジン、またはフェニルキノリン配位子を有するエレクトロルミネセンスイリジウム錯体が、国際公開第02/02714号パンフレットに開示されている。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、エレクトロルミネセンス化合物が引き続き必要とされている。

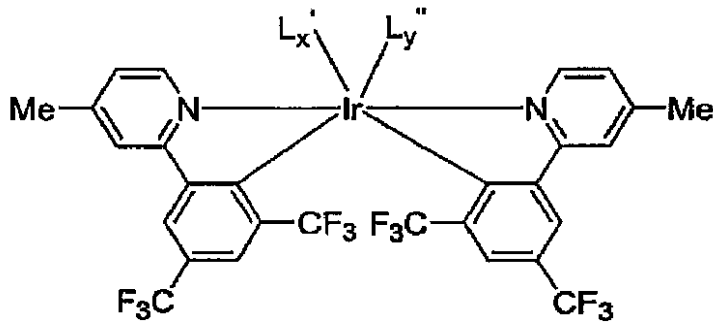
30

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一態様は、式I：

【化1】



10

式I

(式中：

L' が、 π -エノラート配位子、非フッ素化 σ -ホスフィノアルコキシド配位子、1,3-ジホスフィン配位子から選択される二座配位子であり、

20

L'' が、ハライド、一酸化炭素、ヒドリド、ヒドロキシ配位子から選択される単座配位子であり、

L が二座配位子である場合、 $X = 1$ 、 $y = 0$ であり、

L が単座配位子である場合、 $X = 0$ 、 $y = 2$ であり、

ただし、イリジウムが六座配位である)

によって表される組成物である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

用語の定義

本明細書において用いられるとき、「化合物」という用語は、物理的手段によって分離できない原子からさらに構成される分子から構成される電氣的に帯電していない物質を意味することを意図する。「配位子」という用語は、金属イオンの配位圏に結合された、分子、イオン、または原子を意味することを意図する。「錯体」という用語は、名詞として使用される場合、少なくとも1つの金属イオンと少なくとも1つの配位子とを有する化合物を意味することを意図する。「基」という用語は、有機化合物中の置換基または錯体中の配位子などの、化合物の一部を意味することを意図する。「面型 (facial)」という用語は、3つの「a」原子が全て隣接している、すなわち8面体の1つの面の角にある8面体形状を有する錯体 Ma_3b_3 (ここで、「a」および「b」は、異なる配位原子を表す) の1つの異性体を意味することを意図する。「メリジナル型 (meridional)」という用語は、3つの「a」原子が、2つが互いにトランス位にあるように3位置を占める8面体形状を有する錯体 Ma_3b_3 の1つの異性体を意味することを意図する。「六座配位」という用語は、6つの基または結合点が中心金属に配位していることを意味することを意図する。「~に隣接する」という語句は、デバイス中の層を指すのに用いられるとき、1つの層が別の層のすぐ隣にあることを必ずしも意味しない。他方、「隣接するR基」という語句は、化学式中で互いに隣り合うR基 (すなわち、結合によって連結した原子上にあるR基) を指すために用いられる。「光活性」という用語は、エレクトロルミネセンスおよび/または感光性を示す任意の材料を指す。式および等式において、アルファベット L、R、Y、および Z は、式中で定義される原子または基を示すために用いられる。他の全てのアルファベットは、通常のアトム記号を示すために用いられる。「(H+F)」という用語は、完全水素化、部分フッ素化または過フッ素化置換基を含めて、

30

40

50

水素とフッ素との全ての組合せを意味することを意図する。「アルキルアリール」という用語は、アルキル置換されたアリール基を示す。

【0009】

本明細書において用いられるとき、「含む (comprises)」、「含む (comprising)」、「含める (includes)」、「含める (including)」、「有する (has)」、「有する (having)」という用語またはそれらの任意の他の活用形は、非限定的な包含を扱うものとする。例えば、一連の要素を含むプロセス、方法、物品、または装置は、それらの要素のみに必ずしも限定されず、特に明記されていないかあるいはかかるプロセス、方法、物品、または装置に固有の他の要素を含めてもよい。さらに、特に矛盾する記載がない限り、「または」は包括的な「または」を指し、限定的な「または」を指さない。例えば、条件 A または B は、以下のいずれか 1 つによって満たされる。A が真であり (または存在する) かつ B が偽である (または存在しない)、A が偽であり (または存在しない) かつ B が真である (または存在する)、A および B の両方が真である (または存在する)。

10

【0010】

また、単数形 («a」または「an」) の使用は、本発明の要素および成分を表すために用いられる。これは、単に便宜上、本発明の一般的な意味を示すために用いられる。この説明は、1 つまたは少なくとも 1 つを含めるように読まれるべきであり、複数でないことが明白でない限り、単数形は複数形も含める。

20

【0011】

特に定義しない限り、本明細書中で用いられる全ての技術用語および科学用語は、本発明が属する技術分野の当業者によって一般的に理解されるものと同じ意味を有する。本明細書に記載された方法および材料と同様なまたは等価な方法および材料を本発明の実施または試験において用いることができるが、好適な方法および材料は以下に記載される。本明細書に記載されたすべての刊行物、特許出願、特許、および他の引用文献は、それらの全体を参照により援用する。抵触する場合、定義を含めて本明細書が優先される。さらに、材料、方法、および実施例はあくまで例示であり、限定されるものではない。

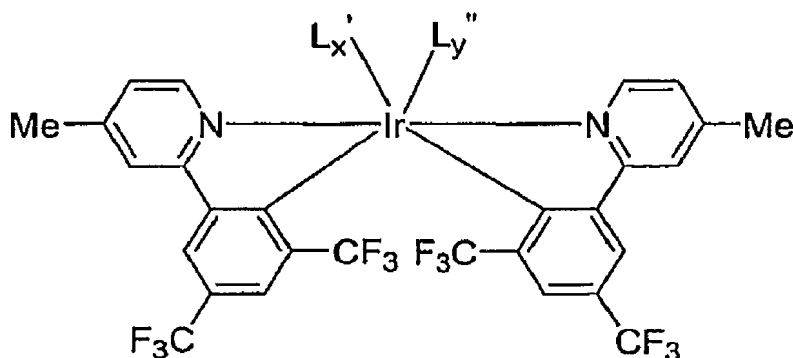
【0012】

Ir (III) 化合物

本発明は、式 I :

30

【化 2】



40

(式中 :

L' が、 - エノラート配位子、非フッ素化 - ホスフィノアルコキシド配位子、1, 3 - ジホスフィン配位子から選択される二座配位子であり、

L'' が、ハライド、一酸化炭素、ヒドリド、ヒドロキシ配位子から選択される単座配位子であり、

L が二座配位子である場合、X = 1、y = 0 であり、

L が単座配位子である場合、X = 0、y = 2 であり、

50

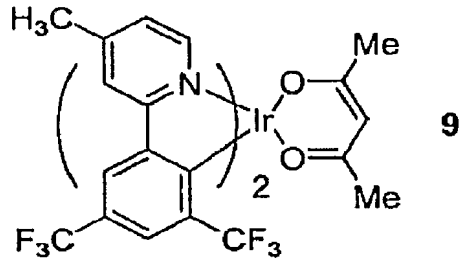
ただし、イリジウムが六座配位である)

によって表されるイリジウム化合物(一般に「Ir(III)化合物」と呼ばれる)に関する。

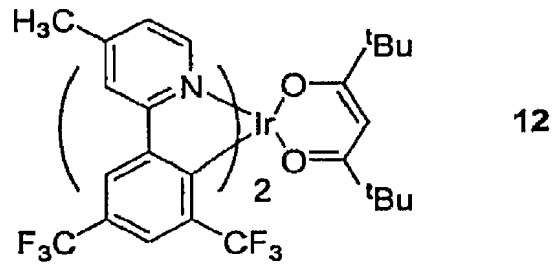
【0013】

イリジウム化合物の具体例としては以下のものが挙げられる。

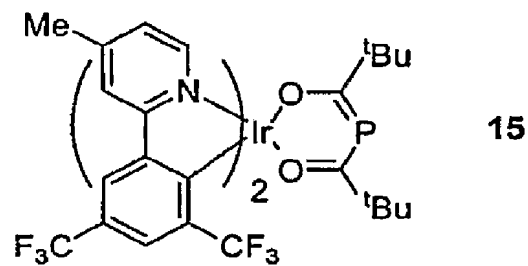
【化3】



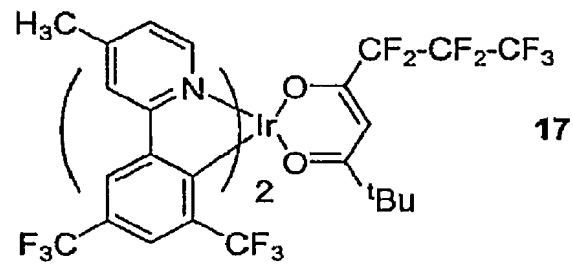
10



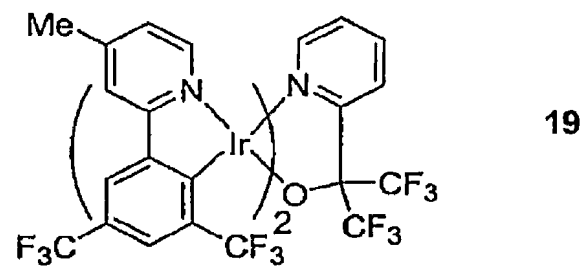
20



30



40



50

【0014】

単座配位子 L' は、アニオン性または非イオン性であり得る。アニオン性配位子としては、限定されないが、H⁻（「ヒドリド」）、および配位原子としてC、OまたはSを有する配位子が挙げられる。配位基としては、限定されないが、アルコキシド、カルボキシレート、チオカルボキシレート、ジチオカルボキシレート、スルホネート、チオレート、カルバメート、ジチオカルバメート、チオカルバゾンアニオン、またはスルホンアミドアニオンが挙げられる。場合によっては、 α -エノラートおよび非フッ素化ホスフィノアルコキシドなどの、L' として上に挙げた配位子は、単座配位子として働き得る。また、単座配位子は、ハライド、ニトレート、スルフェート、またはヘキサハロアンチモネートなどの配位アニオンであり得る。

10

【0015】

2つの芳香環系の間での結合の周りに自由回転が存在することが理解される。しかしながら、本明細書における説明のために、化合物は、1つの配向について説明される。

【0016】

錯体および前駆体の調製

上の式 I に示されるような置換された 2-フェニルピリジンおよび関連する化合物は、O. ローズ (Lohse)、P. テベニン (Thevenin)、E. ヴァルトフォーゲル (Walldogel)、Synlett、1999年、45~48に記載のように、置換された 2-クロロピリジン（またはクロロキノリンもしくはクロロイソキノリン）と、アリールボロン酸との鈴木カップリングを用いて良好ないし優れた収量で調製される。

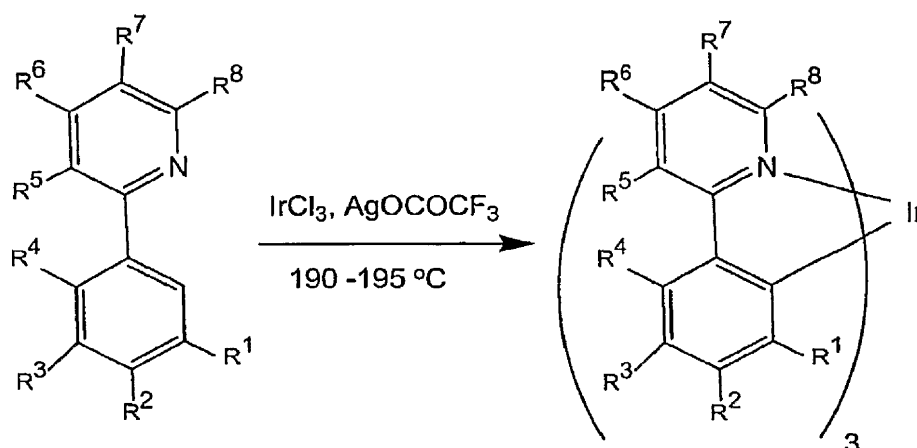
20

【0017】

2-フェニルピリジンおよび関連する化合物は、シクロメタレート化イリジウム錯体の合成に用いることが可能である。一方法では、市販の三塩化イリジウム水和物およびトリフルオロ酢酸銀を用いる。反応は、一般に、3当量の AgOCOCF₃ の存在下で、溶媒を用いずに、過剰の適切な 2-フェニルピリジン（またはピリミジンもしくはキノリン）を用いて行われる。この反応は、以下の式 (1) に示されている。

【0018】

【化 4】



式 1

30

40

【0019】

式 I (式中、m = 3である) で表されるトリス-シクロメタレート化イリジウム錯体は、単離され、精製され、元素分析、¹Hおよび¹⁹F ³¹P NMRスペクトルデータ、および、選択された化合物には、単結晶X線回折によって完全に特性決定され得る。場合によっては、複数の異性体の混合物が得られる。混合物は、個々の異性体を単離せずに用いることが可能であることが多い。

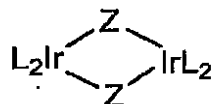
【0020】

50

式 I で表されるビス - シクロメタレート化イリジウム錯体は、場合によっては、上記のトリス - シクロメタレート化錯体の調製と同じ合成手順を用いて、反応混合物から単離され得る。また、錯体は、中間体であるイリジウム二量体をまず調製することによって調製され得る。

【 0 0 2 1 】

【 化 5 】



10

【 0 0 2 2 】

式中、L は、同一または異なっており、フェニルピリジン、フェニルキノリンまたはフェニルイソキノリン配位子であり、Z は、Cl または OR^{16} であり、ここで、 R^{16} は H、 CH_3 、または C_2H_5 である。イリジウム二量体は、一般に、三塩化イリジウム水和物と、2 - フェニルピリジンとをまず反応させ、任意に $NaOR^{16}$ を加えることによって調製され得る。

【 0 0 2 3 】

ビス - シクロメタレート化イリジウム錯体を調製するための改良された方法では、塩素架橋されたイリジウム二量体は、塩化イリジウム (III) 三水和物と、適切な配位子前駆体とを、リン酸トリメチル中で反応させることによって調製される。

20

【 0 0 2 4 】

本発明のモノ - シクロメタレート化イリジウム錯体は、場合によっては、上記のプロセスによって形成される反応混合物から単離され得る。かかるモノ - シクロメタレート化種は、式 VI で示されるようなホスフィン含有配位子を用いて、および化学量論的過剰量のかかる配位子 (Ir 当たり > 2 当量) を用いて促進することができる。これらの材料は、塩化メチレンを溶離剤として用いたシリカ上でのクロマトグラフィーなどの標準的な技術によって、反応混合物から単離され得る。

【 0 0 2 5 】

電子デバイス

30

本発明の一実施形態は、2つの電氣的接触層の間に配置された少なくとも1つの光活性層を含む電子デバイスであり、このデバイスの少なくとも1つの層は、本発明のイリジウム錯体を含む。デバイスは、さらなる正孔輸送層および電子輸送層を有することが多い。典型的な構造が図1に示されている。デバイス100は、アノード層110およびカソード層150を有する。正孔輸送材料を含む層120がアノードに隣接している。電子輸送材料を含む層140がカソードに隣接している。正孔輸送層と電子輸送層との間に光活性層130がある。

【 0 0 2 6 】

デバイス100の用途に応じて、光活性層130は、印加電圧によって活性化される発光層 (発光ダイオードまたは発光電気化学電池など)、放射エネルギーにตอบสนองして、印加バイアス電圧印加を用いてまたは用いずに信号を生成する材料の層 (光検出器など) であってもよい。光検出器の例としては、光伝導セル、フォトレジスタ、フォトスイッチ、フォトランジスタ、光電管、および光電池が挙げられ、これらの用語は、ジョン・マークス (John Markus)、Electronics and Nucleonics Dictionary、470および476 (マグローヒル社 (McGraw-Hill, Inc.) 1966年) に記載されている。

40

【 0 0 2 7 】

本発明のイリジウム化合物は、層130中の光活性材料として、または層140中の電子輸送材料として特に有用である。本発明のイリジウム錯体は、ダイオードの発光材料として使用可能である。さらなる材料が、イリジウム化合物とともに、発光層中に存在し得

50

る。また、希釈剤または母材を加えてもよい。好適な希釈剤には、電荷輸送材料、加工助剤および不活性母材が含まれる。希釈剤は、高分子材料、小分子またはそれらの混合物であり得る。希釈剤は、イリジウム化合物を含有する膜の物理的または電気的特性を改良し、本明細書に記載されるイリジウム化合物の自己失活を低減し、および/またはイリジウム化合物の凝集を低減することができる。好適な高分子材料の限定されない例としては、ポリ(N-ビニルカルバゾール)およびポリシランが挙げられる。好適な小分子の限定されない例としては、4,4'-N,N'-ジカルバゾールビフェニルおよび第三級芳香族アミンが挙げられる。希釈剤が用いられるとき、イリジウム化合物は、一般に、少量で存在する。一実施形態では、イリジウム化合物は、層の総重量を基準にして、20重量%未満であり、別の実施形態では、イリジウム化合物は、10重量%未満である。

10

【0028】

いくつかの実施形態では、イリジウム錯体は、2つ以上の異性体で存在してもよく、または異なる錯体の混合物が存在してもよい。OLEDの上記の説明において、「イリジウム化合物」という用語は、化合物および/または異性体の混合物を包含することを意図することが理解されよう。

【0029】

OLEDの他の層は、かかる層に有用であると知られている任意の材料から作製することができる。アノード110は、正電荷キャリアを注入するのに特に効率的な電極である。例えば、アノードは、金属、混合金属、合金、金属酸化物もしくは混合金属酸化物を含有する材料から作製することができ、またはそれは導電性ポリマーであってもよい。好適な金属としては、第11族金属、第4、第5、および第6族金属、および第8~第10族遷移金属が挙げられる。アノードが光透過性であるべき場合には、イリジウムスズ酸化物などの第12、第13および第14族金属の混合金属酸化物が一般に用いられる。IUPAC命名法が全体にわたって用いられ、周期表の族が、左から右に1~18の番号を付けられる(CRC化学・物理学ハンドブック(CRC Handbook of Chemistry and Physics)、第81版、2000年)。アノード110はまた、「可溶性導電性ポリマーから作製された可撓性の発光ダイオード(Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer)」、Nature、第357巻、477~479頁(1992年6月11日)に記載されているようにポリアニリンなどの有機材料を含んでもよい。アノードおよびカソードの少なくとも1つは、発生された光を観察できるように、少なくとも部分的に透明であるべきである。

20

30

【0030】

層120用の正孔輸送材料の例は、例えば、Y.ワン(Wang)によるカーク-オスマー工業化学百科事典(Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology)、第4版、第18巻、837~860頁、1996年に要約されている。正孔輸送分子およびポリマーの両方を使用することができる。一般的に使用される正孔輸送分子は、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(TPD)、1,1-ビス[(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン(TAPC)、N,N'-ビス(4-メチルフェニル)-N,N'-ビス(4-エチルフェニル)-[1,1'-(3,3'-ジメチル)ビフェニル]-4,4'-ジアミン(ETPD)、テトラキス-(3-メチルフェニル)-N,N,N',N'-2,5-フェニレンジアミン(PDA)、a-フェニル-4-N,N-ジフェニルアミノスチレン(TPS)、p-(ジエチルアミノ)ベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン(DEH)、トリフェニルアミン(TPA)、ビス[4-(N,N-ジエチルアミノ)-2-メチルフェニル](4-メチルフェニル)メタン(MPMP)、1-フェニル-3-[p-(ジエチルアミノ)スチリル]-5-[p-(ジエチルアミノ)フェニル]ピラゾリン(PPRまたはDEASP)、1,2-トランス-ビス(9H-カルバゾール-9-イル)シクロブタン(DCZB)、N,N,N',N'-テトラキス(4-メチルフェニル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジ

40

50

アミン (TTB)、および銅フタロシアニンなどのポルフィリニック (porphyrinic) 化合物である。一般的に使用される正孔輸送ポリマーは、ポリビニルカルバゾール、(フェニルメチル)ポリシラン、およびポリアニリンである。また、上述されたものなどの正孔輸送分子をポリスチレンおよびポリカーボネートなどのポリマー中へドープすることによって正孔輸送ポリマーを得ることも可能である。

【0031】

層140用の電子輸送材料の例としては、トリス(8-ヒドロキシキノラト)アルミニウム (Alq_3) などの金属キレート化オキシノイド化合物; 2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン (DDPA) または 4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン (DPA) などのフェナントロリン系化合物; および 2-(4-ピフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール (PBD) および 3-(4-ピフェニル)-4-フェニル-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾール (TAZ) などのアゾール化合物が挙げられる。層140は、電子輸送を促進する機能、また、層界面における励起子の失活を防止する緩衝層または閉じ込め層として働く機能の両方を果たすことができる。好ましくは、この層は、電子移動度を高め、励起子の失活を低減する。

10

【0032】

カソード150は、電子または負電荷キャリアを注入するのに特に効率的な電極である。カソードは、アノードより低い仕事関数を有する任意の金属または非金属であり得る。カソード用の材料は、第1族のアルカリ金属(例えば、Li、Cs)、第2族(アルカリ土類)金属、希土類元素およびランタニドを含む第12族金属、およびアクチニドから選択することができる。アルミニウム、インジウム、カルシウム、バリウム、サマリウムおよびマグネシウム、ならびにそれらの組合せなどの材料を使用することができる。動作電圧を低下させるために、Li含有有機金属化合物を有機層とカソード層との間に付着させることもできる。

20

【0033】

有機電子デバイス中に他の層を有することが公知である。例えば、層の正電荷輸送および/またはバンドギャップの整合を容易にするか、または保護層として機能するために、導電性ポリマー層120と活性層130との間に層(図示せず)があってもよい。同様に、層間の負電荷輸送および/またはバンドギャップの整合を容易にするか、または保護層として機能するために、活性層130とカソード層150との間にさらなる層(図示せず)があってもよい。当該技術分野において公知の層を使用することができる。さらに、上述した層のいずれも2つ以上の層から作製され得る。あるいは、無機アノード層110、導電性ポリマー層120、活性層130、およびカソード層150の一部または全てを表面処理して、電荷キャリア輸送効率を高めることができる。成分層の各々の材料の選択は、高いデバイス効率を有するデバイスを提供するという目標に見合わせるによって決定されるのが好ましい。

30

【0034】

各機能層が2つ以上の層から構成され得ることが理解される。

【0035】

このデバイスは、好適な基材上に個々の層を順次蒸着することによって作製することができる。ガラスおよび高分子膜などの基材を用いることができる。熱蒸発および化学蒸着などの従来の蒸着技術を用いることができる。あるいは、有機層は、任意の従来の被覆技術を用いて、好適な溶媒中の溶液または分散液から被覆することができる。一般に、異なる層は、以下の範囲の厚さを有する: アノード110、500~5000、好ましくは1000~2000; 正孔輸送層120、50~1000、好ましくは200~800; 発光層130、10~1000、好ましくは100~800; 電子輸送層140、50~1000、好ましくは200~800; カソード150、200~10000、好ましくは300~5000。デバイスにおける電子-正孔再結合領域の位置、ひいてはデバイスの発光スペクトルは、各層の相対的厚さに影響され得る。このため、

40

50

電子輸送層の厚さは、電子 - 正孔再結合領域が発光層内にあるように選択されるべきである。層の厚さの所望の比率は、用いられる材料の厳密な性質に依存するであろう。

【0036】

本発明のイリジウム化合物を用いて作製されたデバイスの効率は、デバイス中の他の層を最適化することによってさらに改良できることが理解される。例えば、Ca、Ba、またはLiFなどのより効率的なカソードを使用することができる。動作電圧の低下をもたらすか、または量子効率を高める成形基材および新規な正孔輸送材料もまた適用可能である。様々な層のエネルギーレベルを調整し、エレクトロルミネセンスを高めるために、さらなる層を追加することもできる。

【0037】

本発明のイリジウム錯体は光輝性であり、OLED以外の他の用途に有用である場合がある。例えば、イリジウムの有機金属錯体が、酸素感受性指示薬、バイオアッセイにおける燐光指示薬、および触媒として用いられている。ビス - シクロメタレート錯体を用いてトリス - シクロメタレート錯体を合成することが可能であり、ここで第3の配位子は同一または異なっている。

【実施例】

【0038】

以下の実施例は、本発明の特定の特徴および利点を例示する。それらは本発明の例示であることを意図しているが、限定されるものではない。全てのパーセンテージは、特に明記しない限り、重量基準である。

【0039】

以下の実施例で用いられる次の化学物質を、シグマアルドリッチ社 (Sigma - Aldrich Inc.) (ミズーリ州セントルイス (St. Louis, MO)) から購入した: 3, 5 - ビス - トリフルオロメチルフェニルボロン酸、2 - クロロ - 4 - メチルピリジン、フッ化セシウム、1, 4 - ジオキサン、リチウム 2, 4 - ペンタンジオネート、リチウム 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ヘプタン - 3, 5 - ジオネート、リン酸トリメチル、水中の水酸化ルビジウム、ベンゾイルギ酸、ジ - t - ブチルクロロホスフィン、(トリメチルシリルメチル)リチウム、トリス(トリメチルシリル)ホスフィン、塩化ピバロイル、2, 2 - ジメチル - 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - ヘプタフルオロ - 3, 5 - オクタジオントリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0); リン酸トリメチル; 「AlQ」; および「DPA」。以下の実施例で用いられる塩化イリジウム(III)三水和物を、アルファエイサー(Alpha Aesar)(マサチューセッツ州ワードヒル(Ward Hill, MA))から購入した。MPMPの調製は、米国特許第3, 739, 000号明細書に開示されている。

【0040】

一般手順

触媒に関する全ての操作を、標準的なシュレンク(Schlenk)技術を用いてアルゴン雰囲気下で行った。無水溶媒を反応に用いた。溶媒を乾燥剤から蒸留するかまたはアルゴンまたは窒素雰囲気下のアルミナカラムに通した。2, 2 - ビス(トリフルオロメチル)オキシランはデュポン(DuPont)の製品である。2 - [(ジフェニルホスファニル) - メチル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - プロパン - 2 - オールを、グルシン(Grushin), V. V.; マーシャル(Marshall), W. J.; ハリデイ(Halliday), G. A.; デビッドソン(Davidson), F.; ペトロフ(Petrov), V. A.; J. Fluorine Chem., 2002年、117、121に記載のような、2, 2 - ビス(トリフルオロメチル)オキシランへのジフェニルホスフィンの公知の添加によって合成した。2 - ジフェニルホスファニル - エタノールおよび1 - ジフェニルホスファニル - プロパン - 2 - オールを、イスレイブ(Issleib), K.; ライシェル(Reischel), R., Chem. Ber., 1965年、98、2086に記載のように、ジフェニルホスフィンと、適切なエポキシ化合物との反応によって合成した。ジフェニルホスファニル - メタノールを、ヘルマン(

10

20

30

40

50

Heilmann), H.; Bader), J.; Birkner), H.; Schumacher). O., Ann. 1962年、659、49に記載のように、ジフェニルホスフィンとホルムアルデヒドとの反応によって調製した。

【0041】

ジ-tert-ブチル-トリメチルシラニルメチル-ホスファン(5)

50.00g(0.277モル)のジ-t-ブチルクロロホスフィン、304mlの、(トリメチルシリルメチル)リチウムの1.0Mペンタン溶液および150mlのTHFを、アルゴン下で3日間還流させた。反応混合物を室温まで冷まし、塩化アンモニウムの水溶液をゆっくりと加えた。有機相を分離し、硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を除去した後、生成物を、真空下での蒸留によって精製した。ジ-tert-ブチル-トリメチルシラニルメチル-ホスファンの収量は55.32g(86%)であり、沸点50~52/0.5mmであった。³¹P NMR(C₆D₆) +20.05ppm。¹H NMR(C₆D₆) 0.01(s, 9H, SiMe₃)、0.23(d, 2H, ²J_{PH} = 5.34Hz, P-CH₂-SiMe₃)、0.91(s, 9H, Me₃C)、0.93(s, 9H, Me₃C)。C₁₂H₂₉PSiの元素分析値：C、62.01；H、12.58；P、13.33。実測値：C、61.89；H、12.53；P、13.25。

【0042】

2-(3,5-ビス-トリフルオロメチル-フェニル)-4-メチル-ピリジン(1)

15.0g(0.05815モル)の3,5-ビス-トリフルオロメチルフェニルボロン酸3、7.42g(0.05816モル)の2-クロロ-4-メチルピリジン2、17.43g(0.1148モル)のフッ化セシウム7、0.53g(0.000579モル)のトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)6、0.33g(0.00142モル)のジ-tert-ブチル-トリメチルシリルメチル-ホスファン5および100mlのジオキサンを、室温で12時間攪拌した。反応混合物を濾過し、溶媒を真空下で除去した。得られた混合物を、石油エーテル/エチルエーテル(10/0.5)の溶離剤を用いたシリカゲル上でのクロマトグラフィーによって精製した。2-(3,5-ビス-トリフルオロメチル-フェニル)-4-メチルピリジン1の収量は、無色液体として16.18g(91%)であった。¹H NMR(CDCl₃) 2.56(s, 3H, Me)、7.11(s, 1H, arom-H)、7.51(s, 1H, arom-H)、7.90(s, 1H, arom-H)、8.45~8.55(m, 3H, arom-H)。¹⁹F NMR(CDCl₃) -63.35(s, 3F, CF₃)、-63.36(s, 3F, CF₃)。C₁₄H₉F₆Nの元素分析値：C、55.09；H、2.97；N、4.59。実測値：C、55.01；H、3.12；N、4.44。

【0043】

イリジウム, ジ-μ-クロロテトラキス[4,6-ビス(トリフルオロメチル)-2-(4-メチル-2-ピリジニル-N)フェニル-C]ジ-, (8)

12.38g(0.0406モル)の2-(3,5-ビス-トリフルオロメチル-フェニル)-4-メチル-ピリジン、5.47g(0.0155モル)の塩化イリジウム(III)三水和物、および40mlのリン酸トリメチルを、窒素の流れ下で、90で6時間攪拌した。形成された沈殿物を濾過し、1.0mmの真空下で乾燥させた。二量体の収量は、黄色の粉末として16.96g(84%)であった。上記の粗クロロ二量体を次の工程で「そのまま」用いた。

【0044】

イリジウム, ビス[4,6-ビス(トリフルオロメチル)-2-(4-メチル-2-ピリジニル-N)フェニル-C](2,4-ペンタンジオネート-O, O')-, (9)

2.5g(0.00150モル)のイリジウム, ジ-μ-クロロテトラキス[4,6-ビス(トリフルオロメチル)-2-(4-メチル-2-ピリジニル-N)フェニル-C]ジ-, 7.32g(0.0687)のリチウム2,4-ペンタンジオネート、および

10

20

30

40

50

30 ml の THF を、アルゴン雰囲気下で 2 時間還流させた。反応混合物を、200 ml の水に入れ、200 ml のジエチルエーテルで 2 回抽出した。抽出物を硫酸マグネシウム上で一晩乾燥させた。回転蒸発器 (rotavapor) において溶媒を除去し、石油エーテル/エチルエーテル (10/0.5) の溶離剤を用いたシリカゲル上でのクロマトグラフィーによって残渣を精製した。イリジウム, ビス [4, 6 - ビス (トリフルオロメチル) - 2 - (4 - メチル - 2 - ピリジニル - N) フェニル - C] (2, 4 - ペンタンジオナト - O, O') - の収量は、黄色の固体として 2.17 g (81%) であり、融点 351.48 であった。¹H NMR (CD₂Cl₂) 1.60 (s, 6H, Me)、2.55 (s, 3H, Me)、5.30 (s, 1H, H-C=)、6.90 ~ 8.10 (m, 10H, arom-H)。¹⁹F NMR (CD₂Cl₂) -60.23 (s, 6F, CF₃)、-63.00 (s, 6F, CF₃)、C₃₃H₂₃F₁₂IrN₂O₂ の元素分析値 (精密質量: 900.12): C、44.05; H、2.58; N、3.11。実測値: C、44.01; H、2.51; N、2.88。イリジウム, [4, 6 - ビス (トリフルオロメチル) - 2 - (4 - メチル - 2 - ピリジニル - N) フェニル - C]、[2 - (4 - メチル - 2 - ピリジニル - N) - 6 - メチル - 3 - ピリジニル - C]、(2, 4 - ペンタンジオナト - O, O') -、(10) の収量は、黄色の固体として 0.34 g (15%) であり、200 まで融点はなかった。¹H NMR (CD₂Cl₂) 1.55 (br., 6H, Me)、2.45 (br., 3H, Me)、5.20 (s, 1H, H-C=)、6.90 ~ 8.10 (m, 9H, arom-H)。¹⁹F NMR (CD₂Cl₂) -60.54 (s, 6F, CF₃)、-63.07 (s, 6F, CF₃)、C₃₁H₂₆F₆IrN₃O₂ の元素分析値 (精密質量: 779.16): C、47.81; H、3.37; N、5.40。実測値: C、47.83; H、3.07; N、5.36。イリジウム, ジクロロ, [4, 4' - ジメチル - [2, 2'] ビピリジニル - N1, N1]、(2, 4 - ペンタンジオナト - O, O') -、(11) の収量は、少しのオレンジ色の結晶として 0.08 g (5%) であり、200 まで融点はなかった。¹H NMR (CD₂Cl₂) 1.55 (br., 6H, Me)、2.45 (br., 6H, Me)、5.21 (s, 1H, H-C=)、6.85 ~ 8.12 (m, 6H, arom-H)。C₁₇H₁₉Cl₂IrN₂O₂ の元素分析値 (精密質量: 546.05): C、37.36; H、3.50; N、5.13。実測値: C、37.40; H、3.73; N、5.42。

10

20

30

【0045】

イリジウム, ビス [4, 6 - ビス (トリフルオロメチル) - 2 - (4 - メチル - 2 - ピリジニル - N) フェニル - C] (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト - O, O') -、(12)

2.5 g (0.00150 mol) のイリジウム, ジ - μ - クロロテトラキス [4, 6 - ビス (トリフルオロメチル) - 2 - (4 - メチル - 2 - ピリジニル - N) フェニル - C] ジ -、5.91 g (0.0311) のリチウム 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - ヘプタン - 3, 5 - ジオネート 13、および 30 ml の THF を、アルゴン雰囲気下で 2 時間還流させた。反応混合物を、200 ml の水に入れ、200 ml のジエチルエーテルで 2 回抽出した。抽出物を硫酸マグネシウム上で一晩乾燥させた。回転蒸発器において溶媒を除去し、石油エーテル/エチルエーテル (10/0.5) の溶離剤を用いたシリカゲル上でのクロマトグラフィーによって残渣を精製した。イリジウム, ビス [4, 6 - ビス (トリフルオロメチル) - 2 - (4 - メチル - 2 - ピリジニル - N) フェニル - C] (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオナト - O, O') - の収量は、黄色の固体として 1.97 g (67%) であり、融点 306.53 であった。¹H NMR (CD₂Cl₂) 0.80 (s, 18H t-Bu)、2.50 (s, 6H, Me)、5.40 (s, 1H, H-C=)、6.40 ~ 8.10 (m, 10H, arom-H)。¹⁹F NMR (CD₂Cl₂) -60.26 (s, 6F, CF₃)、-62.83 (s, 6F, CF₃)、C₃₉H₃₅F₁₂IrN₂O₂ の元素分析値 (分子量: 983.91): C、47.61; H、3.59; N、2.85。実測値: C、47.55; H、

40

50

3.60; N、2.78。構造をX線解析によって確認した。

【0046】

イリジウム，ビス[4,6-ビス(トリフルオロメチル)-2-(4-メチル-2-ピリジニル-N)フェニル-C]，((2,2-ジメチル-1-オキソプロピル)ホスフィナト-O, O')-(15)

1.0g(0.0006mol)のイリジウム，ジ-μ-クロロテトラキス[4,6-ビス(トリフルオロメチル)-2-(4-メチル-2-ピリジニル-N)フェニル-C]ジ-、0.95g(0.00345mol)のジピバロイルトリメチルシリルホスフィン14、および30mlのTHFを、アルゴン雰囲気下で2時間還流させた。回転蒸発器において溶媒を除去し、石油エーテル/エチルエーテル(10/0.5)の溶離剤を用いたシリカゲル上でのクロマトグラフィーによって残渣を精製した。イリジウム，ビス[4,6-ビス(トリフルオロメチル)-2-(4-メチル-2-ピリジニル-N)フェニル-C]，((2,2-ジメチル-1-オキソプロピル)ホスフィナト-O, O')-の収量は、黄色の固体として0.35g(30%)であり、200℃まで融点はなかった。

¹H NMR(CD₂Cl₂) 0.75(s, 18H, Me)、1.65(s, 6H, Me)、6.00~8.10(m, 10H, arom-H)。¹⁹F NMR(CD₂Cl₂) -59.51(s, 6F, CF₃)、-62.11(s, 6F, CF₃)。³¹P NMR(CD₂Cl₂) 50.97。¹³C NMR(CD₂Cl₂) (選択された信号) +240.23(d, ¹J_{CP} = 108.8 Hz, C=P)。C₃₈H₃₄F₁₂IrN₂O₂Pの元素分析値(分子量: 1001.86): C、45.56; H、3.42; N、2.80。実測値: C、45.50; H、3.79; N、3.09。構造をX線解析によって確認した。

【0047】

イリジウム，ビス[4,6-ビス(トリフルオロメチル)-2-(4-メチル-2-ピリジニル-N)フェニル-C]，(6,6,7,7,8,8,8-ヘプタフルオロ-2,2-ジメチル-3,5-オクタンジオナト-O, O')-(17)

1.0g(0.0006mol)のイリジウム，ジ-μ-クロロテトラキス[4,6-ビス(トリフルオロメチル)-2-(4-メチル-2-ピリジニル-N)フェニル-C]ジ-、0.51g(0.00172mol)の2,2-ジメチル-6,6,7,7,8,8,8-ヘプタフルオロ-3,5-オクタジエン16、0.64g(0.0062mol)の水酸化ルビジウム(5mlの水中)、および40mlの1,2-ジクロロエタンを、アルゴン雰囲気下で2時間還流させた。反応混合物を、200mlの水に入れ、200mlのジエチルエーテルで2回抽出した。抽出物を硫酸マグネシウム上で一晚乾燥させた。回転蒸発器において溶媒を除去し、石油エーテル/エチルエーテル(10/0.5)の溶離剤を用いたシリカゲル上でのクロマトグラフィーによって残渣を精製した。イリジウム，ビス[4,6-ビス(トリフルオロメチル)-2-(4-メチル-2-ピリジニル-N)フェニル-C]，(6,6,7,7,8,8,8-ヘプタフルオロ-2,2-ジメチル-3,5-オクタンジオナト-O, O')-の収量は、黄色の固体として0.37g(30%)であり、200℃まで融点はなかった。¹H NMR(CD₂Cl₂) 0.80(s, 9H, Me)、2.60(s, 6H, Me)、5.70(s, 1H, H-C=)、6.50~8.10(m, 10H, arom-H)。¹⁹F NMR(CD₂Cl₂) -60.08.51(s, 6F, CF₃)、-63.03(s, 6F, CF₃)、-81.15(s, 3F, CF₃)、-119.02(m, 2F, CF₂)、-127.07(m, 2F, CF₂)。C₃₈H₂₆F₁₉IrN₂O₂の元素分析値(分子量: 1095.81): C、41.65; H、2.39; F、N、2.56。実測値: C、41.66; H、2.39; N、2.72。

【0048】

イリジウム，ビス[4,6-ビス(トリフルオロメチル)-2-(4-メチル-2-ピリジニル-N)フェニル-C]，[, -ビス(トリフルオロメチル)-2-ピリジンメタノラト-N1, O2]、(19)

0.9 g (0.00054 mol) のイリジウム, ジ- μ -クロロテトラキス[4, 6-ビス(トリフルオロメチル)-2-(4-メチル-2-ピリジニル-N)フェニル-C]ジ-, 0.50 g (0.00203 mol) の1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-ピリジン-2-イル-プロパン-2-オール18、0.60 g (0.0059 mol) の水酸化ルビジウム(5 ml の水中)、および40 ml の1, 2-ジクロロエタンを、アルゴン雰囲気下で2時間還流させた。反応混合物を、200 ml の水に入れ、200 ml のジエチルエーテルで2回抽出した。抽出物を硫酸マグネシウム上で一晩乾燥させた。回転蒸発器において溶媒を除去し、石油エーテル/エチルエーテル(10/0.5)の溶離剤を用いたシリカゲル上でのクロマトグラフィーによって残渣を精製した。イリジウム, ビス[4, 6-ビス(トリフルオロメチル)-2-(4-メチル-2-ピリジニル-N)フェニル-C], [, -ビス(トリフルオロメチル)-2-ピリジンメタノラト-N1, O2]の収量は、黄色の固体として0.73 g (65%)であり、200 °C まで融点はなかった。¹H NMR (CD₂Cl₂) 2.40 (s, 6H, Me)、6.50~8.70 (m, 14H, arom-H)。¹⁹F NMR (CD₂Cl₂) -59.32 (s, 3F, CF3)、-59.63 (s, 3F, CF3)、-62.98 (s, 3F, CF3)、-63.01 (s, 3F, CF3)、-72.43 (s, 3F, CF3)、-76.59 (s, 3F, CF3)。C₃₆H₂₀F₁₈IrN₃Oの元素分析値(分子量: 1044.75): C、41.39; H、1.93; N、4.02。実測値: C、41.49; H、2.11; N、4.73。

10

20

【0049】

1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-ピラゾール-1-イルメチル-プロパン-2-オール(20)

13 g のKOH(ペレット)と、100 mL のTHFと、0.2 g の(C₄H₉)₄N⁺HSO₄⁻との混合物に、ピラゾール(13.6 g、0.2 mol)を一度に加えた。反応混合物を周囲温度で1時間攪拌し、+5 °C に冷まし、38 g (0.21 mol) の2, 2-ビス(トリフルオロメチル)オキシランを5~15 °C で(約1時間)ゆっくりと加えた。透明な溶液を15 °C でさらに1時間攪拌し、約100 mL の10%の塩酸を30分間にわたって反応混合物に加えて、pHを3.5にした。反応混合物を300 mL の水で希釈し、ジクロロメタン(100 mL x 2)で抽出し、抽出物をMgSO₄上で乾燥させ、溶媒を減圧下で除去して、47 g (95%)の白色結晶1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-ピラゾール-1-イルメチル-プロパン-2-オール(融点80 °C (ヘキササンから、DSC)、純度>99%)が残るようにした。

30

40

【0050】

¹H NMR (CDCl₃): 4.62 (2H, s)、6.31 (1H, t, 2Hz)、7.24 (1H, br.s)、7.47 (1H, d, 2Hz)、7.64 (1H, d, 2Hz) ppm。¹⁹F NMR (CDCl₃): -77.11 (s) ppm。¹³C NMR (CDCl₃): 49.08 (hept, 2.2Hz)、76.83 (hept, 2.9Hz)、107 (s)、14.56 (q, 28.9Hz)、132.10、141.78 ppm。MS (m/z) 248 (M⁺, C₇H₆F₆N₂O⁺)。C₇H₆F₆N₂Oの元素分析値: C、33.88、H2.44、N、11.11。実測値: C、33.90、H2.42、N、11.29。

【0051】

イリジウム, ビス[4, 6-ビス(トリフルオロメチル)-2-(4-メチル-2-ピリジニル-N)フェニル-C], [, -ビス(トリフルオロメチル)-2-ピラゾール-1-イルメチル-プロパン-2-オラト-N1, O2]、(21)

1.0 g (0.0006 mol) のイリジウム, ジ- μ -クロロテトラキス[4, 6-ビス(トリフルオロメチル)-2-(4-メチル-2-ピリジニル-N)フェニル-C]ジ-, 0.43 g (0.00173 mol) の1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-ピラゾール-1-イルメチル-プロパン-2-オール20、0.60 g (0.0059 mol) の水酸化ルビジウム(5 ml の水中)、および40 ml の1, 2-ジクロロエ

50

タンを、アルゴン雰囲気下で2時間還流させた。反応混合物を、200 mlの水に入れ、200 mlのジエチルエーテルで2回抽出した。抽出物を硫酸マグネシウム上で一晩乾燥させた。回転蒸発器において溶媒を除去し、石油エーテル/エチルエーテル(10/0.5)の溶離剤を用いたシリカゲル上でのクロマトグラフィーによって残渣を精製した。イリジウム,ビス[4,6-ビス(トリフルオロメチル)-2-(4-メチル-2-ピリジニル-N)フェニル-C], [, -ビス(トリフルオロメチル)-2-ピラゾール-1-イルメチル-プロパン-2-オラト-N1, O2]の収量は、黄色の固体として0.74 g(59%)であり、200 °Cまで融点はなかった。¹H NMR(CD₂Cl₂) 2.50(s, 6H, Me)、3.80(s, 1H, CH₂)、4.30(s, 1H, CH₂)、6.10~8.60(m, 13H, arom-H)。¹⁹F NMR(CD₂Cl₂) -59.13(s, 3F, CF₃)、-59.35(s, 3F, CF₃)、-62.96(s, 3F, CF₃)、-63.03(s, 3F, CF₃)、-75.17(s, 3F, CF₃)、-78.60(s, 3F, CF₃)。C₃₅H₂₁F₁₈IrN₄Oの元素分析値(分子量:1047.76):C、40.12;H、2.02;N、5.35。実測値:C、39.89;H、2.27;N、5.01。構造をX線解析によって確認した。

10

【0052】

イリジウム,ビス[4,6-ビス(トリフルオロメチル)-2-(4-メチル-2-ピリジニル-N)フェニル-C], [3-(ジフェニルホスフィノ)-1-プロパノラト-O,P]、(23)

20

1.0 g(0.0006 mol)のイリジウム,ジ-μ-クロロテトラキス[4,6-ビス(トリフルオロメチル)-2-(4-メチル-2-ピリジニル-N)フェニル-C]ジ-, 0.34 g(0.00148 mol)の2-ジフェニルホスファニル-エタノール22、0.60 g(0.0059 mol)の水酸化ルビジウム(5 mlの水中)、および40 mlの1,2-ジクロロエタンを、アルゴン雰囲気下で2時間還流させた。反応混合物を、200 mlの水に入れ、200 mlのジエチルエーテルで2回抽出した。抽出物を硫酸マグネシウム上で一晩乾燥させた。回転蒸発器において溶媒を除去し、石油エーテル/エチルエーテル(10/0.5)の溶離剤を用いたシリカゲル上でのクロマトグラフィーによって残渣を精製した。イリジウム,ビス[4,6-ビス(トリフルオロメチル)-2-(4-メチル-2-ピリジニル-N)フェニル-C], [3-(ジ-フェニルホスフィノ)-1-プロパノラト-O,P]の収量は、黄色の固体として0.44 g(34%)であり、200 °Cまで融点はなかった。¹H NMR(CD₂Cl₂) 2.30(s, 6H, Me)、2.35(br, 1H, CH₂-P)、2.35(br, 1H, CH₂-P)、3.80~4.10、(m, 2H, CH₂-O)、6.10~8.60(m, 15H, arom-H)。¹⁹F NMR(CD₂Cl₂) -58.76(s, 3F, CF₃)、-60.89(s, 3F, CF₃)、-62.57(s, 3F, CF₃)、-63.06(s, 3F, CF₃)。³¹P NMR(CD₂Cl₂) 11.93。C₄₂H₃₀F₁₂IrN₂OPの元素分析値(分子量:1029.87):C、48.98;H、2.94;N、2.72。実測値:C、49.10;H、2.47;N、3.01。構造をX線解析によって確認した。

30

40

【0053】

イリジウム,ビス[4,6-ビス(トリフルオロメチル)-2-(4-メチル-2-ピリジニル-N)フェニル-C], [1-(ジ-フェニルホスフィノ)-2-プロパノラト-O,P]、(25)

1.0 g(0.0006 mol)のイリジウム,ジ-μ-クロロテトラキス[4,6-ビス(トリフルオロメチル)-2-(4-メチル-2-ピリジニル-N)フェニル-C]ジ-, 0.37 g(0.00151 mol)の1-ジフェニルホスファニル-プロパン-2-オール24、0.60 g(0.0059 mol)の水酸化ルビジウム(5 mlの水中)、および40 mlの1,2-ジクロロエタンを、アルゴン雰囲気下で2時間還流させた。反応混合物を、200 mlの水に入れ、200 mlのジエチルエーテルで2回抽出した。抽

50

出物を硫酸マグネシウム上で一晚乾燥させた。回転蒸発器において溶媒を除去し、石油エーテル/エチルエーテル(10/0.5)の溶離剤を用いたシリカゲル上でのクロマトグラフィーによって残渣を精製した。イリジウム,ビス[4,6-ビス(トリフルオロメチル)-2-(4-メチル-2-ピリジニル-N)フェニル-C], [1-(ジフェニルホスフィノ)-2-プロパノラト-O, P]の収量は、黄色の固体として0.87g(70%)であり、200℃まで融点はなかった。¹H NMR(CD₂Cl₂) 1.20(s, 3H, Me)、2.30(s, 6H, Me)、2.35(br, 1H, CH₂-P)、2.35(br, 1H, CH₂-P)、2.80(m, 1H, CH₂-O)、6.10~8.60(m, 15H, arom-H)。¹⁹F NMR(CD₂Cl₂) -59.93(s, 3F, CF₃)、-60.86(s, 3F, CF₃)、-62.63(s, 3F, CF₃)、-63.07(s, 3F, CF₃)。³¹P NMR(CD₂Cl₂) 9.33。C₄₃H₃₂F₁₂IrN₂OPの元素分析値(分子量:1043.90):C、49.47;H、3.09;N、2.68。実測値:C、49.53;H、3.25;N、2.88。構造をX線解析によって確認した。

10

20

30

40

50

【0054】

イリジウム,クロロビス[4,6-ビス(トリフルオロメチル)-2-(4-メチル-2-ピリジニル-N)フェニル-C], [ジフェニルホスフィン]、(27)
 1.0g(0.0006mol)のイリジウム,ジ-μ-クロロテトラキス[4,6-ビス(トリフルオロメチル)-2-(4-メチル-2-ピリジニル-N)フェニル-C]ジ-、0.32g(0.0048mol)のジフェニルホスファニル-メタノール26、0.60g(0.0059mol)の水酸化ルビジウム(5mlの水中)、および30mlの1,2-ジクロロエタンを、アルゴン雰囲気下で2時間還流させた。反応混合物を、200mlの水に入れ、200mlのジエチルエーテルで2回抽出した。抽出物を硫酸マグネシウム上で一晚乾燥させた。回転蒸発器において溶媒を除去し、石油エーテル/エチルエーテル(10/0.5)の溶離剤を用いたシリカゲル上でのクロマトグラフィーによって残渣を精製した。イリジウム,クロロビス[4,6-ビス(トリフルオロメチル)-2-(4-メチル-2-ピリジニル-N)フェニル-C], [ジフェニルホスフィン]、(27)の収量は、黄色の固体として0.33g(27%)であり、200℃まで融点はなかった。¹H NMR(CD₂Cl₂) 2.40(br, 6H, Me)、6.10~8.50(m, 15H, arom-H)。¹⁹F NMR(CD₂Cl₂) -60.80(br, 6F, CF₃)、-63.09(br, 6F, CF₃)。³¹P NMR(CD₂Cl₂) -12.11。C₄₀H₂₇ClF₁₂IrN₂Pの元素分析値(分子量:1022.28):C、47.00;H、2.66;N、2.74。実測値:C、47.28;H、2.70;N、2.89。構造をX線解析によって確認した。イリジウム,ビス[4,6-ビス(トリフルオロメチル)-2-(4-メチル-2-ピリジニル-N)フェニル-C], [1,2-エタンジイルビス[ジフェニルホスフィン]-P, P']、クロリド(28)の収量は、黄色の固体として0.58g(41%)であり、200℃まで融点はなかった。¹H NMR(CD₂Cl₂) 2.40(br, 6H, Me)、3.10(br, 4H, CH₂-P)、5.90~8.40(m, 30H, arom-H)。¹⁹F NMR(CD₂Cl₂) -61.37(br, 6F, CF₃)、-65.73(br, 6F, CF₃)。³¹P NMR(CD₂Cl₂) 23.44。C₅₄H₄₀ClF₁₂IrN₂P₂の元素分析値(分子量:1234.51):C、52.54;H、3.27;N、2.27。実測値:C、52.73;H、3.49;N、2.41。構造をX線解析によって確認した。

【0055】

イリジウム,ジ-μ-ヒドロキシテトラキス[4,6-ビス(トリフルオロメチル)-2-(4-メチル-2-ピリジニル-N)フェニル-C]ジ-、(29)
 1.0g(0.0006mol)のイリジウム,ジ-μ-クロロテトラキス[4,6-ビス(トリフルオロメチル)-2-(4-メチル-2-ピリジニル-N)フェニル-C]ジ-、0.35g(0.0023mol)のベンゾイルギ酸、0.60g(0.0059

モル)の水酸化ルビジウム(5mlの水中)、および40mlの1,2-ジクロロエタンを、アルゴン雰囲気下で2時間還流させた。沈殿物を濾別し、20mlの水で洗浄し、DMSOから再結晶させた。イリジウム,ジ-μ-ヒドロキシテトラキス[4,6-ビス(トリフルオロメチル)-2-(4-メチル-2-ピリジニル-N)フェニル-C]ジ-の収量は、黄色の固体として0.67g(69%)であり、200℃まで融点はなかった。¹H NMR(CD₂Cl₂) 2.60(br, 6H, Me)、6.10~8.50(m, 15H, arom-H)。¹⁹F NMR(CD₂Cl₂) -58.97(br, 6F, CF₃)、-63.11(br, 6F, CF₃)。C₅₆H₃₄F₂₄Ir₂N₄O₂の元素分析値(分子量:1635.30):C、41.13;H、2.10;N、3.43。実測値:C、41.20;H、2.10;N、3.49。構造をX線解析によって確認した。

【0056】

実施例8

OLEDデバイスを熱蒸発技術によって作製した。全ての薄膜蒸着用の基準真空(base vacuum)は10⁻⁶トルの範囲にあった。蒸着チャンバーは、真空を中断する必要なく8つの異なる膜を蒸着することができた。

【0057】

シン फिल्मデバイス社(Thin Film Devices, Inc.)製のパターン化インジウムスズ酸化物(ITO)被覆ガラス基板を用いた。これらのITOは、30オーム/スクエアのシート抵抗および80%の光透過率を有する、1400 ITOコーティングで被覆されたコーニング(Corning)1737ガラスをベースとしている。次に、パターン化ITO基板を、水性洗浄液中で超音波洗浄した。次に、基板を蒸留水で、その後イソプロパノールですすぎ、次にトルエンの蒸気中で約3時間脱脂した。

【0058】

次に、清浄化された、パターン化ITO基板を、真空チャンバー中に入れ、真空チャンバーを10⁻⁶トルまで下げた。次に、基板を約5分間、酸素プラズマを用いてさらに清浄化した。清浄化した後、次に複数層の薄膜を、熱蒸発によって基板上に順次蒸着した。パターン化金属電極(AlもしくはLiF/Al)または双極電極を、マスクを介して蒸着した。蒸着の際、膜の厚さを水晶モニター(サイコン(Sicon)STC-200)を用いて測定した。実施例に記載した全ての膜の厚さは、公称であり、蒸着される材料の密度が同一であるものと仮定して計算されている。次に、完成したOLEDデバイスを、真空チャンバーから取り出し、封入せずにすぐに特性決定した。

【0059】

OLED試料を、その(1)電流-電圧(I-V)曲線、(2)エレクトロルミネセンス放射輝度対電圧、および(3)エレクトロルミネセンススペクトル対電圧を測定することによって特性決定した。I-V曲線を、ソース-測定装置(Source-Measurement Unit)(ケースレーモデル(Keithley Model)237、米国)で測定した。エレクトロルミネセンス放射輝度(cd/m²の単位)対電圧を、輝度計(ミノルタ(Minolta)LS-110、日本)で測定した一方、電圧をケースレー(Keithley)SMUを用いて調べた。

【0060】

光ファイバーを用いて、電子シャッターを介して光を集め、分光器によって分散させ、次にダイオードアレイ検出器で測定することによって、エレクトロルミネセンススペクトルを得た。3つの測定の全てを同時に行い、コンピュータによって制御した。特定の電圧におけるデバイスの効率は、LEDのエレクトロルミネセンス放射輝度を、デバイスを作動させるのに必要な電流密度で除算することによって求められる。単位はcd/Aである。

【0061】

表Iは、本発明に開示される材料を用いて作製されるOLEDデバイスのデバイス形態および効率をまとめたものである。MPMPは正孔輸送材料であり、DPAはエミッタ2

10

20

30

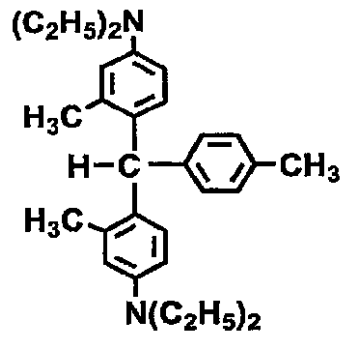
40

50

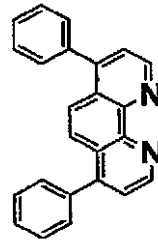
～ 4 用の電子輸送材料であり、DPA / ALQ はエミッタ 1 用の電子輸送材料である。ALQ は電子注入材料である。MPMP、DPA、および ALQ の分子構造を以下に示す。
(x, y) 表色系は 1931 年規定 (1931 convention) に基づいている。

【 0 0 6 2 】

【 化 6 】



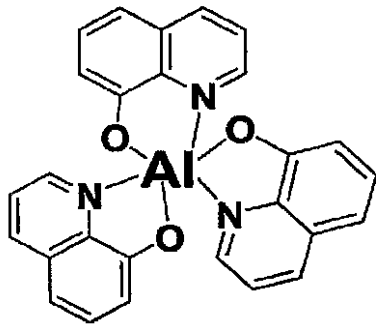
MPMP



DPA

10

20



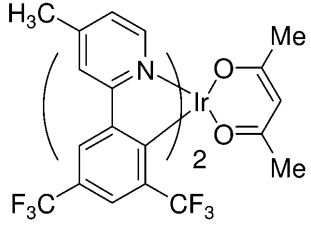
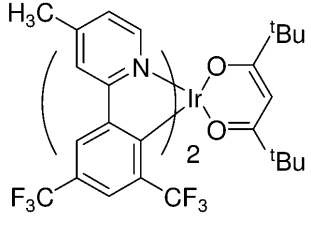
ALQ

30

【 0 0 6 3 】

【表 1】

表 I. OLED デバイスのデバイス形態および効率

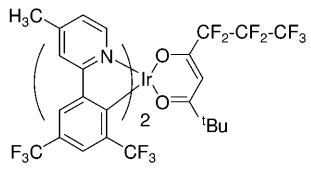
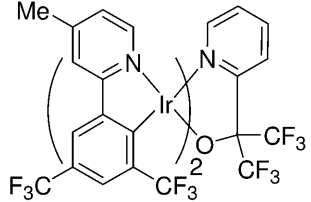
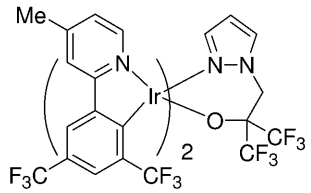
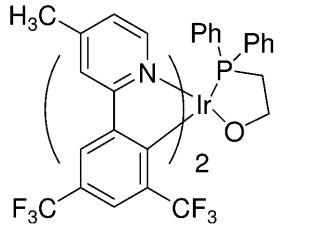
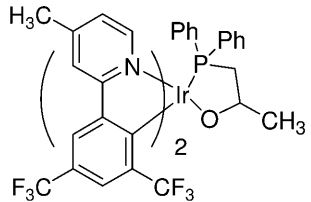
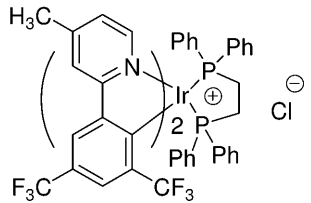
エミッタ	デバイス形態	効率 cd/A	ピーク放射輝度、 cd/m ²	ピーク波長、 nm
9 	MPMP(514Å)/エミッタ 9 (422Å)/DPA(407Å)/ LiF(10Å)/Al(738Å);	21Vで3.5	22Vで350	470
12 	MPMP(512Å)/エミッタ 12(411Å)/DPA(412Å)/ LiF(10Å)/Al(728Å);	19Vで2.5	20Vで420	470

10

20

【 0 0 6 4 】

【表 2】

<p>17</p> 	<p>MPMP(507Å)/エミッタ 17(406Å)/DPA(407Å)/ LiF(10Å)/Al(725Å);</p>	<p>19Vで0.03</p>	<p>19Vで3.5</p>	<p>470</p>
<p>19</p> 	<p>MPMP(526Å)/エミッタ 9 (425Å)/DPA(406Å)/ LiF(10Å)/Al(708Å);</p>	<p>15Vで2</p>	<p>22Vで800</p>	<p>470</p>
<p>21</p> 	<p>MPMP(521Å)/エミッタ 21 (413Å)/DPA(404Å)/ LiF(10Å)/Al(732Å);</p>	<p>18Vで8.5</p>	<p>22Vで1800</p>	<p>470</p>
<p>23</p> 	<p>MPMP(508Å)/エミッタ 23 (409Å)/DPA(403Å)/ LiF(10Å)/Al(741Å);</p>	<p>21Vで0.6</p>	<p>25Vで60</p>	<p>470</p>
<p>25</p> 	<p>MPMP(510Å)/エミッタ 25(405Å)/DPA(406Å)/ LiF(10Å)/Al(726Å);</p>	<p>17Vで2.5</p>	<p>22Vで400</p>	<p>470</p>
<p>28</p> 	<p>MPMP(509Å)/エミッタ 28(409Å) /DPA(409Å)/ LiF(10Å)/Al(735Å);</p>	<p>19Vで1</p>	<p>24Vで30</p>	<p>信号が過度に 弱い</p>

10

20

30

40

【図面の簡単な説明】

【0065】

【図1】発光デバイス(LED)の概略図である。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International application No PCT/US2007/011068
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09K11/06 H05B33/14		
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) C09K H05B		
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 practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/069961 A (DU PONT [US]) 21 August 2003 (2003-08-21) compounds 2-f, 2-g, 2-t; table 2	1-12
X	IONKIN A S; MARSHALL W J: "Rare Organometallic Complex of Divalent, Four-Coordinate Iridium: Synthesis, Structural Characterization, and First Insights into Reactivity" ORGANOMETALLICS, vol. 23, no. 25, 2004, pages 6031-6041, XP002455587 complex 7	1-10
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *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) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *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 *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 *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. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 October 2007		Date of mailing of the international search report 30/10/2007
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Lehnert, Andreas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/011068

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/02714 A (DU PONT [US]; PETROV VIACHESLAV A [US]; WANG YING [US]; GRUSHIN VLADIM) 10 January 2002 (2002-01-10) cited in the application the whole document	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2007/011068

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03069961	A	21-08-2003	AU 2003213015 A1	04-09-2003
			CA 2476193 A1	21-08-2003
			CN 1656854 A	17-08-2005
			EP 1472909 A1	03-11-2004
			JP 2005518081 T	16-06-2005
WO 0202714	A	10-01-2002	AT 335386 T	15-08-2006
			AU 7155001 A	14-01-2002
			CA 2411624 A1	10-01-2002
			CN 1449640 A	15-10-2003
			DE 60121950 T2	15-03-2007
			EP 1295514 A2	26-03-2003
			JP 2004503059 T	29-01-2004
			TW 593623 B	21-06-2004

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, 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, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, 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, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 アレックス・セルゲイ・ヨーンキン

アメリカ合衆国ペンシルベニア州 1 9 3 4 8 . ケネットスクエア . プレントフォードロード 4 0 2

(72) 発明者 ウィリアム・ジェイ・マーシャル

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 0 3 . ウィルミントン . プレントウッドドライブ 5 2 1

(72) 発明者 イン・ワン

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 1 0 . ウィルミントン . グリーンマウントロード 4 0 1 0

(72) 発明者 ヴィアチェスラフ・エイ・ペトルフ

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 7 0 7 . ホケシン . カッパコート 2

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC02 CC06 DD53 DD64 DD67 DD69 FF12 FF13

4H050 AA01 AB92 WB11 WB14 WB21

专利名称(译)	电致发光双环金属铱化合物和用这种化合物制成的器件		
公开(公告)号	JP2009536681A	公开(公告)日	2009-10-15
申请号	JP2009509791	申请日	2007-05-08
[标]申请(专利权)人(译)	纳幕尔杜邦公司		
申请(专利权)人(译)	EI杜邦母鹿内穆尔 & Company公司		
[标]发明人	アレックスセルゲイヨーンキン ウィリアムジェイマーシャル インワン ヴィアチェスラフエイベトルフ		
发明人	アレックス・セルゲイ・ヨーンキン ウィリアム・ジェイ・マーシャル イン・ワン ヴィアチェスラフ・エイ・ベトルフ		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07F15/00		
CPC分类号	C09K11/06 C07F15/0033 C09K2211/1029 C09K2211/185 H01L51/0059 H01L51/0081 H01L51/0085 H01L51/5016 H05B33/14 Y10S428/917		
FI分类号	C09K11/06.660 H05B33/14.B C07F15/00.E		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC06 3K107/DD53 3K107/DD64 3K107/DD67 3K107/ DD69 3K107/FF12 3K107/FF13 4H050/AA01 4H050/AB92 4H050/WB11 4H050/WB14 4H050/WB21		
优先权	11/430473 2006-05-08 US		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的一个实施方案是双-环金属化的电致发光的铱(III)络合物。本发明的另一个实施例中，有源层是二-电子装置，其包括环金属化的电致发光的Ir(III)络合物。

