

(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2005-516040

(P2005-516040A)

(43) 公表日 平成17年6月2日(2005.6.2)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C07F 15/00	C07F 15/00	3K007
C07D 213/26	C07D 213/26	4C031
C07D 215/12	C07D 215/12	4C055
C09K 11/06	C09K 11/06	4H050
H05B 33/14	H05B 33/14	B
審査請求 有 予備審査請求 有 (全 57 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-563272 (P2003-563272)	(71) 出願人	390023674
(86) (22) 出願日	平成13年12月26日 (2001.12.26)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(85) 翻訳文提出日	平成15年10月8日 (2003.10.8)		アンド・カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/049522		E. I. DU PONT DE NEMO
(87) 国際公開番号	W02003/063555		URS AND COMPANY
(87) 国際公開日	平成15年7月31日 (2003.7.31)		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(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, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, 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, C H, 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, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, P T, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW	(74) 代理人	100077481
			弁理士 谷 義一
		(74) 代理人	100088915
			弁理士 阿部 和夫
		(72) 発明者	ブャチェスラブ エー. ペトロフ
			アメリカ合衆国 19707 デラウェア
			州 ホッケシン キャパ コート 2
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素化フェニルピリジン、フェニルピリミジン、およびフェニルキノリンを含むエレクトロルミネッセンスイリジウム化合物ならびにこのような化合物を用いて製造されるデバイス

(57) 【要約】

本発明は、一般に、エレクトロルミネッセンスIr (III) 化合物と、そのIr (III) 化合物を製造するのに用いられる置換された2 - フェニルピリジン、フェニルピリミジンおよびフェニルキノリンと、そのIr (III) 化合物を用いて製造されるデバイスとに関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表 8 に示す化合物 8 - a ~ 8 - s から選択されることを特徴とする化合物。

【請求項 2】

2 つの電気接触層の間に少なくとも 1 つの活性層を含む有機電子デバイスであって、少なくとも 1 つの活性層が表 8 に示す化合物 8 - a ~ 8 - s から選択される化合物を少なくとも 1 つ含むことを特徴とする有機電子デバイス。

【請求項 3】

活性層が発光層であることを特徴とする請求項 2 に記載のデバイス。

【請求項 4】

活性層が電荷輸送層であることを特徴とする請求項 2 に記載のデバイス。

10

【請求項 5】

放射極大が 570 から 700 nm の範囲である放射層を含み、放射層の少なくとも 20 重量%が以下の第 2 式



(式中、

y は 1 であり、

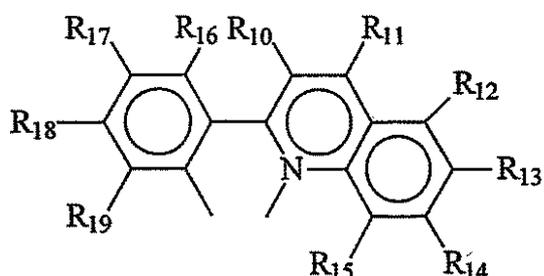
z は 0 であり、

L' は二座配位子であるが、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ではなく、

L^a および L^b は互いに同一または異なり、L^a および L^b の各々が以下の構造 (X I) および構造 (X I I)

20

【化 1】



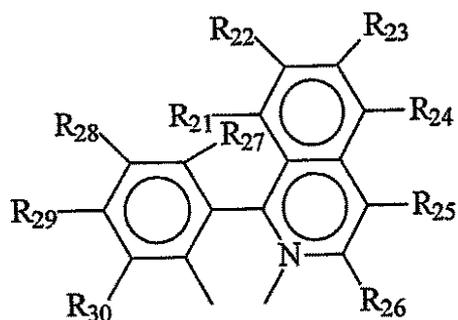
(XI)

30

(式中、

R₁₀ ~ R₁₉ のうちの少なくとも 1 つが、F と、C_nF_{2n+1} と、OC_nF_{2n+1} と、OCF₂X と、から選択される (式中、n は 1 ~ 6 の整数であり、X は H、Cl または Br である)

【化 2】



(XII)

40

(式中、

50

$R_{21} \sim R_{30}$ のうち少なくとも1つが、Fと、 $C_n F_{2n+1}$ と、 $O C_n F_{2n+1}$ と、 $O C F_2$ Xと、から選択される(式中、 n は1~6の整数であり、XはH、ClまたはBrである)から選択される構造を有する)を有する化合物を少なくとも1種含むことを特徴とする有機電子デバイス。

【請求項6】

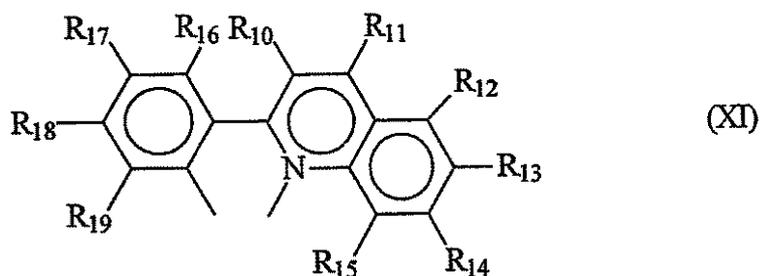
放射極大が570から700nmの範囲である放射層を含み、放射層の少なくとも20重量%が以下の第3式



(式中、

L^a 、 L^b および L^c は互いに同一または異なり、 L^a 、 L^b および L^c の各々が以下の構造(XI)および構造(XII)

【化3】

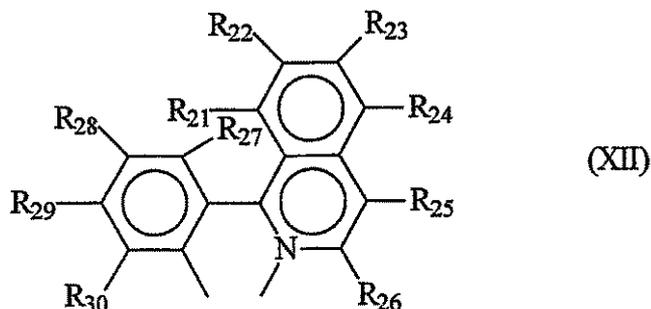


20

(式中、

$R_{10} \sim R_{19}$ のうち少なくとも1つが、Fと、 $C_n F_{2n+1}$ と、 $O C_n F_{2n+1}$ と、 $O C F_2$ Xと、から選択される(式中、 n は1~6の整数であり、XはH、ClまたはBrである))

【化4】



30

(式中、

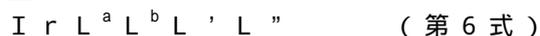
$R_{21} \sim R_{30}$ のうち少なくとも1つが、Fと、 $C_n F_{2n+1}$ と、 $O C_n F_{2n+1}$ と、 $O C F_2$ Xと、から選択される(式中、 n は1~6の整数であり、XはH、ClまたはBrである))から選択される構造を有する)を有する化合物を少なくとも1種含むことを特徴とする有機電子デバイス。

【請求項7】

表9に示す化合物9-a~9-lから選択されることを特徴とする化合物。

【請求項8】

放射極大が450から500nmの範囲である放射層を含み、放射層の少なくとも20重量%が以下の第6式



(式中、

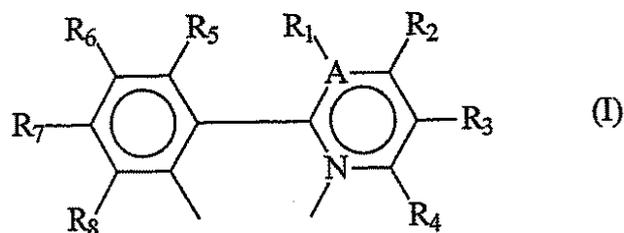
50

L' は、ホスフィンと、イソニトリルと、一酸化炭素と、から選択され、

L'' は、Fと、Clと、Brと、Iと、から選択され、

L^aおよびL^bは以下の構造(I)

【化5】



10

(式中、

R₁ ~ R₈は独立して、アルキル基と、アルコキシ基と、ハロゲン基と、ニトロ基と、シアノ基と、フルオロ基と、フッ素化アルキル基と、フッ素化アルコキシ基と、から選択され、R₁ ~ R₈のうち少なくとも1つが、Fと、C_nF_{2n+1}と、OC_nF_{2n+1}と、OCF₂Xと、から選択され(式中、nは1 ~ 6の整数であり、XはH、ClまたはBrである)、AがCである)を有する)を有する化合物を少なくとも1種含むことを特徴とする有機電子デバイス。

20

【請求項9】

L''がClであり、L'が、トリフェニルホスフィンと、トリス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ホスフィンと、2,6-ジメチルフェニルイソシアニドと、3-トリフルオロメチルフェニルイソシアニドと、4-トルエンシルホニルメチルイソシアニドと、から選択されることを特徴とする請求項8に記載のデバイス。

【請求項10】

化合物が表9に示す化合物9-a ~ 9-lから選択されることを特徴とする請求項8に記載のデバイス。

【請求項11】

表12に示す化合物12-a ~ 12-jから選択されることを特徴とする化合物。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、イリジウム(III)とフッ素化フェニルピリジン、フェニルピリミジン、およびフェニルキノリンとのエレクトロルミネッセンス錯体に関する。また、本発明は、活性層にエレクトロルミネッセンスIr(III)錯体が含まれる電子デバイスに関する。

【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光を発する有機電子デバイスが、さまざまな種類の電子機器に用いられている。このようなデバイスではいずれも2つの電気接触層の間に有機活性層が挟まれている。光が電気接触層を通過できるように、電気接触層のうちの少なくとも一方は透光性である。電気接触層に電気を流すと透光性の電気接触層を通して有機活性層から光が放射される。

40

【0003】

発光ダイオードの活性成分として有機エレクトロルミネッセンス化合物を用い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ッセンスを呈することが知られている。また、たとえば、フレンド(Friend)らの米国特許公報(特許文献1)、ヒーガー(Heeger)らの米国特許公報(特許文献2)、中野らの(特許文献3)に開示されているように、半導体

50

性の共役ポリマーもエレクトロルミネッセンス成分として用いられている。たとえばタン (Tang) らの米国特許公報 (特許文献4) に開示されているように、8-ヒドロキシキノレートと三価の金属イオン、特にアルミニウムとの錯体もエレクトロルミネッセンス成分として幅広く用いられている。

【0004】

f a c - トリス (2 - フェニルピリジン) イリジウムを有機発光デバイスの活性成分として使用できるという報告がなされた (非特許文献1)。この場合、導電性のホスト材料中にイリジウム化合物を含有させると性能が最大限になる。さらに、f a c - 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) でドーブしたポリ (N - ビニルカルバゾール) を活性層に用いたデバイスについても報告が

10

【0005】

【特許文献1】米国特許第5, 247, 190号明細書

【特許文献2】米国特許第5, 408, 109号明細書

【特許文献3】欧州特許出願第443 861号明細書

【特許文献4】米国特許第5, 552, 678号明細書

【非特許文献1】バローズ (Burrows) およびトンプソン (Thompson)、Appl. Phys. Lett. 1999、75、4。

【非特許文献2】トンプソン (Thompson)、Polymer Preprints 2000、41(1)、770。

20

【非特許文献3】O. ローゼ (O. Lohse)、P. テブナン (P. Thevenin)、E. ウォールドボーゲル (E. Waldvogel)、Synlett、1999、45 ~ 48。

【非特許文献4】マーカス (Markus)、ジョン (John)、Electronics and Nucleonics Dictionary、470および476 (McGraw-Hill, Inc. 1966)。

【非特許文献5】「Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer (可溶性の導電性ポリマーで作られた可撓性発光ダイオード)」、Nature、第357巻、第477 ~ 479頁 (1992年6月11日)。

30

【非特許文献6】Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology、第4版、第18巻、第837 ~ 860頁、1996年、ワイ・ワング (Y. Wang)。

【非特許文献7】O. ローゼ (O. Lohse)、P. テブナン (P. Thevenin)、E. ウォールドボーゲル (E. Waldvogel)、Synlett、1999、45 ~ 48

【非特許文献8】スプロース・S (Sprouse, S.)、キング・K. A (King, K. A.)、スペラン・ピー・ジェー (Spellane, P. J.)、ワッツ・R. J (Watts, R. J.)、J. Am. Chem. Soc.、1984、106、6647 ~ 53。

40

【非特許文献9】ガーセス・F. O. (Garces, F. O.)、キング・K. A (King, K. A.)、ワッツ・R. J (Watts, R. J.)、Inorg. Chem.、1988、27、3464 ~ 71。

【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、さらに効率のよいエレクトロルミネッセンス化合物に対する需要が依然として消えずにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

50

(関連出願)

本件出願は、2000年6月30日出願の米国仮特許出願第60/215,362号および2000年8月10日出願の米国仮特許出願第60/224,273号による優先権の利益を主張した、2001年6月12日出願で現在係属中の米国特許出願第09/879,014号の一部継続出願である。

【0008】

本発明は、2-フェニルピリジン配位子を少なくとも2つ有し、配位子上に少なくとも1つのフッ素またはフッ素化基があ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。このイリジウム化合物は、以下の第1式で表される。



10

(式中、

$x = 0$ または 1 であり、 $y = 0, 1$ または 2 であり、 $z = 0$ または 1 であり、条件として

$x = 0$ または $y + z = 0$ であり、

$y = 2$ の場合に $z = 0$ であり、

L' = 二座配位子または単座配位子であるが、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ではなく、条件として、

L' が単座配位子であれば $y + z = 2$ であり、

L' が二座配位子であれば $z = 0$ であり、

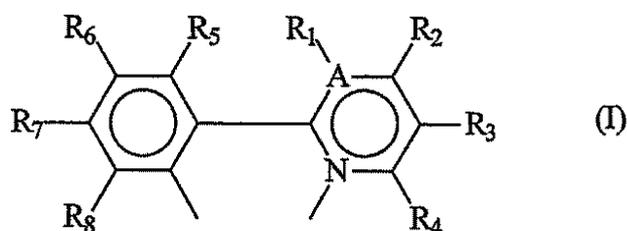
L'' = 単座配位子であるが、フェニルピリジンおよびフェニルピリミジンまたはフェニルキノリンではなく、

20

L^a 、 L^b および L^c は互いに同一または異なり、 L^a 、 L^b および L^c の各々が以下の構造(I)

【0009】

【化1】



30

【0010】

(式中、

$R_1 \sim R_4$ および $R_5 \sim R_8$ の隣り合うペアを結合して五員環または六員環を形成することが可能であり、

$R_1 \sim R_8$ のうちの少なくとも1つが、Fと、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ と、 $\text{OC}_n\text{F}_{2n+1}$ と、 OCF_2X とから選択され(式中、 n は1~6の整数であり、 $\text{X} = \text{H}$ 、ClまたはBrである)、

40

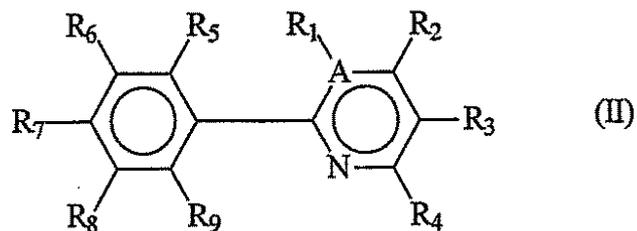
$\text{A} = \text{C}$ または N であり、条件として $\text{A} = \text{N}$ であれば R_1 は存在しない)を有する。

【0011】

もうひとつの実施形態では、本発明は、上記のIr(III)化合物の提供源となる、置換された2-フェニルピリジン、フェニルピリミジンおよびフェニルキノリン前駆体化合物を対象とするものである。この前駆体化合物は、以下の構造(II)または(III)

【0012】

【化2】



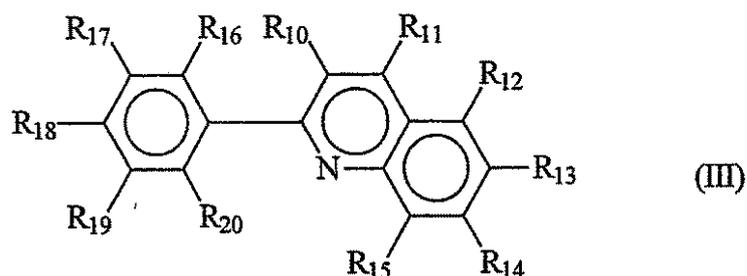
【0013】

(式中、Aおよび $R_1 \sim R_8$ は上記の構造(I)にて定義したとおりであり、 R_9 はHである)

10

【0014】

【化3】



20

【0015】

(式中、

$R_{10} \sim R_{19}$ のうち少なくとも1つが、Fと、 $C_n F_{2n+1}$ と、 $OC_n F_{2n+1}$ と、 OCF_2 Xと、から選択され(式中、 $n = 1$ から6の整数であり、XはH、ClまたはBrである)、 R_{20} はHである)を有する。

【0016】

フェニル・ピリジン、フェニル・ピリミジンおよびフェニル・キノリン結合を中心とした自由回転が行われていることは理解できよう。しかしながら、本願明細書における化合物の説明は一配向に関して行うことにする。

30

【0017】

もうひとつの実施形態では、本発明は、上記のIr(III)化合物または上記のIr(III)化合物の組み合わせを含む少なくとも1つの放射層を有する有機電子デバイスを対象とするものである。

【0018】

本願明細書で使用する「化合物」という用語は、いくつかの原子からなる分子が複数集まって構成される、帯電していない状態の物質の意味で用いるものである。この場合の原子は物理的な手段で分離することが不可能なものである。「配位子」という用語は、金属イオンの配位圏に結合した分子、イオンまたは原子の意味で用いるものである。「錯体」という用語は、名詞で用いられるときは少なくとも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の意味で用いるものである。「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、化合物の一部の意味で用いるものである。「facial」という用語は、 Ma_3b_3 型の正八面体錯体の異性体うちのひとつで、3つの「a」基がすべて隣り合っている、すなわち正八面体のひとつの面の頂点にある異性体の意味で用いるものである。「meridional」という用語は、 Ma_3b_3 型の正八面体錯体の異性体うちのひとつで、3つの「a」基が3箇所に配位し、このうち2つが互いにトランスの配置になる異性体の意味で用いるものである。「隣り合う」という表現は、デバイスに含まれる層について述べる場合は、必ずしもひとつの層が他の層と接していること

40

50

を意味するものではない。一方、「隣り合うR基」という表現については、化学式においてR基同士が互いに隣接する（すなわち、結合によって結び付いた原子上にあるR基）ことを示す目的で用いるものである。「光活性な」という用語には、エレクトロルミネッセンスおよび/または感光性を呈する材料であればいずれも該当する。「(H+F)」という表現は、完全に水素化された置換基、部分的にフッ素化または過フッ素化された置換基をはじめとして、水素とフッ素とのあらゆる組み合わせの意味で用いるものである。「放射極大」とは、エレクトロルミネッセンスの強度が最大になる波長（単位：ナノメートル）を意味する。通常、エレクトロルミネッセンスは、試験対象となる材料が2つの電気接触層に挟まれ、電圧が印加されるダイオード構造で測定される。光の強度についてはフォトダイオードなどで、光の波長については分光器などで測定することが可能である。

10

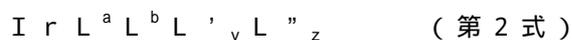
【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明のIr(III)化合物は、上記の第1式 $Ir(III)L^aL^bL^cL'_y$ で表される。

【0020】

上記のIr(III)化合物は、シクロメタル化錯体と呼ばれることが多く、以下の第2式で表されるIr(III)化合物もビス-シクロメタル化錯体と呼ばれることが多い。



(式中、

y、z、L^a、L^b、L'およびL''は上記の第1式にて定義したとおりである。)

以下の第3式で表されるIr(III)化合物もトリス-シクロメタル化錯体と呼ばれることが多い。



(式中、

L^a、L^bおよびL^cは上述した第1式にて定義したとおりである。)

【0021】

好ましいシクロメタル化錯体は中性かつ非イオン性であり、元のままの状態では昇華が可能なものである。これらの材料を真空蒸着して得られる薄膜では、エレクトロルミネッセンス特性が良好なものから優れたものとなる。イリジウム原子上の配位基にフッ素置換基を導入すると、錯体の安定性と揮発性の両方が高まる。したがって、低めの温度で真空蒸着を行うことができ、錯体の分解を回避することができる。配位基にフッ素置換基を導入すると、固体における非放射性崩壊率を低下させ、自己消光現象を低減できることが多い。このような低下・低減がルミネッセンス効率の増大につながる場合がある。電子供与性を持つ置換基および電子求引性を持つ置換基のバリエーションによって、化合物のエレクトロルミネッセンス特性を微調整し、ゆえにエレクトロルミネッセンスデバイスの輝度と効率とを最適化することができる。

30

【0022】

特定の理論に拘泥されるつもりはないが、イリジウム化合物からの放射は、金属から配位子への電荷の移動に伴って生じる配位子中心のものであると考えられる。したがって、エレクトロルミネッセンスを呈することのできる化合物としては、上記の第2式 $IrL^aL^bL'_yL''_z$ で表される化合物と、上記の第3式 $IrL^aL^bL^c$ で表される化合物（第3式のL^a、L^b、L^cはいずれも、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である）があげられる。上記の構造(I)および(II)のR₁~R₈基と、構造(III)のR₁₀~R₁₉基とは、有機化合物に対する従来の置換基(substituents)から選択すればよく、たとえばアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基ならびにフルオロ基、フッ素化アルキル基、フッ素化アルコキシ基などがあげられる。これらの基については、部分的または完全にフッ素化(過フッ素化)することが可能である。好ましいイリジウム化合物はいずれも、フルオロ基と、過フッ素化アルキル(C_nF_{2n+1})と、過フッ素化アルコキシ基(OC_nF_{2n+1})とから選択される(式中

40

50

、過フッ素化アルキル基およびアルコキシ基が1～6個の炭素原子または式 OCF_2X の基(式中、XはH、ClまたはBrである)を有する) $\text{R}_1 \sim \text{R}_8$ および $\text{R}_{10} \sim \text{R}_{19}$ 置換基を有する。

【0023】

$\text{R}_1 \sim \text{R}_8$ および $\text{R}_{10} \sim \text{R}_{19}$ 基のうちのひとつまたはそれ以上がニトロ基であるとシクロメタル化イリジウム錯体のエレクトロルミネッセンス特性が悪くなることが分かっている。したがって、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_8$ および $\text{R}_{10} \sim \text{R}_{19}$ 基のいずれもニトロ基ではないのが好ましい。

【0024】

いくつかの水素または全部の水素をジウテリウムで置換したフェニルピリジン配位子、フェニルピリミジン配位子、フェニルキノリン配位子を用いると、シクロメタル化イリジウム錯体のルミネッセンス効率を改善できることが明らかになっている。

10

【0025】

窒素含有環については、ピリジン環、ピリミジンまたはキノリンとすることができる。窒素含有環上、最も好ましくは CF_3 上に少なくとも1つのフッ素化置換基があると好ましい。

【0026】

遷移金属の配位化学分野で知られている従来の配位子であればすべて L' 配位子および L'' 配位子として適している。二座配位子の一例として、置換されていてもよい、エチレンジアミンおよびアセチルアセトネートなどの2個の配位基を有する化合物があげられる。二座のアニオン配位子の例として、アセチルアセトネートなどの-エノラート；水酸基からHが外れた、置換されていてもよい8-ヒドロキシキノリンなどのヒドロキシキノリンのアニオン形態；アミノカルボキシレート；ピリジンカルボキシレートなどのイミノカルボキシレート；サリチレート；2-[(フェニルイミノ)メチル]フェノールなどのサリチルアルドイミン；3-(ジフェニルホスフィノ)-1-プロポキシドなどのホスフィノアルコキシドがあげられる。単座配位子の例としては、塩化物イオンおよび硝酸イオン；ホスフィン；イソニトリル；一酸化炭素；モノアミンがあげられる。イリジウム錯体は中性で昇華可能なものであると好ましい。二座配位子を1つ用いるのであれば、正味電荷がマイナス1(-1)になるようにする必要がある。単座配位子を2つ用いるのであれば、両方合わせての正味電荷がマイナス1(-1)になるようにする必要がある。配位子がすべて同一ではないときは、トリス-シクロメタル化錯体の調製時にビス-シクロメタル化錯体が役立つ場合がある。

20

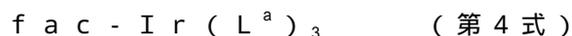
30

【0027】

好ましい実施形態では、イリジウム化合物は上述したような第3式 $\text{IrL}^a\text{L}^b\text{L}^c$ で表される。

【0028】

さらに好ましい実施形態では、 $\text{L}^a = \text{L}^b = \text{L}^c$ である。これらのさらに好ましい化合物は、単結晶X線回折を用いて測定した場合のイリジウムに配位している窒素原子がイリジウムに配位している炭素原子に対してtransの配置にあるfacial型であることが多い。これらのさらに好ましい化合物は、以下の第4式で表される。

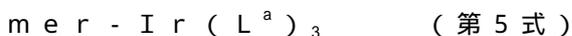


40

(式中、 L^a は上記の構造(I)を有する。)

【0029】

この化合物は、イリジウムに配位している窒素原子のうちの2つが互いにtransの配置にあるmeridional型になることもある。これらの化合物は以下の第5式で表される。



(式中、 L^a は上記の構造(I)を有する。)

【0030】

上記の第4式および第5式の化合物の例を以下の第1表にあげておく。

【0031】

50

【表 1】

表 1										
化合物	A	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	式
1-a	C	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H	第 4
1-b	C	H	H	CF ₃	H	H	H	F	H	第 4
1-c	C	H	H	CF ₃	H	F	H	H	H	第 4
1-d	C	H	H	H	H	F	H	H	H	第 4
1-e	C	H	H	CF ₃	H	H	CF ₃	H	H	第 4
1-f	C	H	H	H	H	H	CF ₃	H	H	第 4
1-g	C	H	H	H	H	H	H	F	H	第 4
1-h	C	Cl	H	CF ₃	H	H	H	H	H	第 4
1-i	C	H	H	CF ₃	H	H	H	OCH ₃	H	第 4
1-j	C	H	H	CF ₃	H	H	F	H	H	第 4
1-k	C	H	H	NO ₂	H	H	CF ₃	H	H	第 4
1-l	C	H	H	CF ₃	H	H	H	OCF ₃	H	第 4
1-m	N	--	CF ₃	H	H	H	H	F	H	第 4
1-q	C	H	H	CF ₃	H	H	OCH ₃	H	H	第 4
1-r	C	H	OCH ₃	H	H	H	H	CF ₃	H	第 4
1-s	C	H	H	H	H	F	H	F	H	第 4 および 第 5
1-t	C	H	H	CF ₃	H	H	F	H	F	第 5
1-u	C	H	H	CF ₃	H	F	H	F	H	第 5
1-v	C	H	H	CF ₃	H	H	H	F	H	第 5

10

20

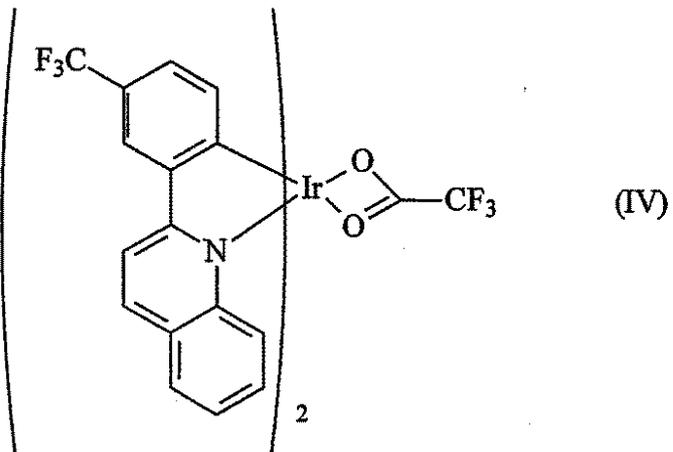
30

【0032】

上記第 2 式 $I r L^a L^b L'_y L''_z$ の化合物の例としては、以下の構造 (IV) を有する化合物 1-n、構造 (V) を有する化合物 1-o、構造 (VI) を有する化合物 1-p、構造 (IX) を有する化合物 1-w、構造 (X) を有する化合物 1-x があげられる。

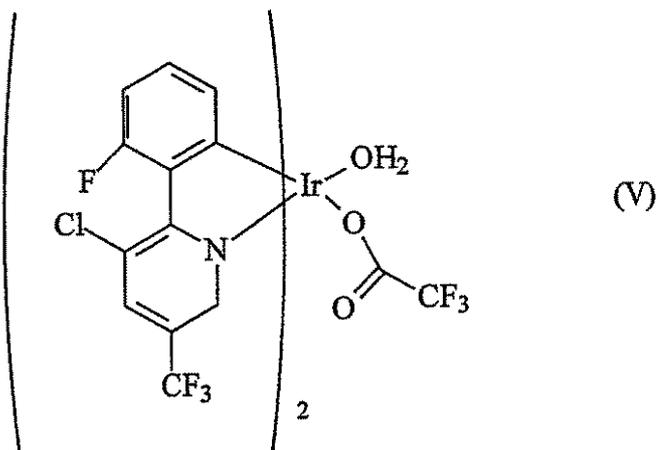
【0033】

【化 4】

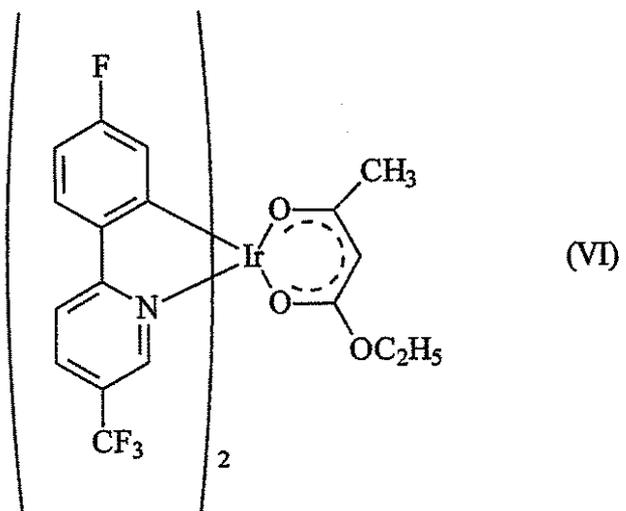


【 0 0 3 4 】

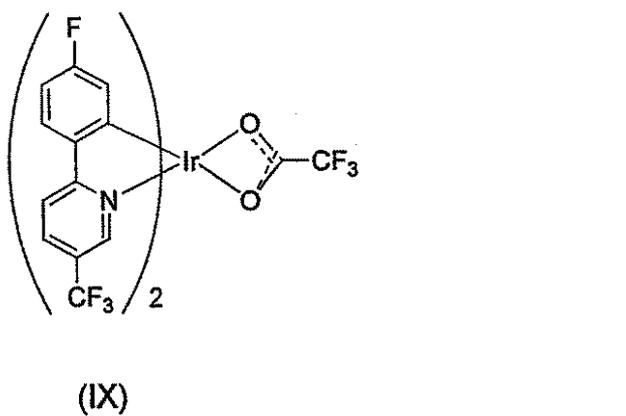
【化 5】



10



20

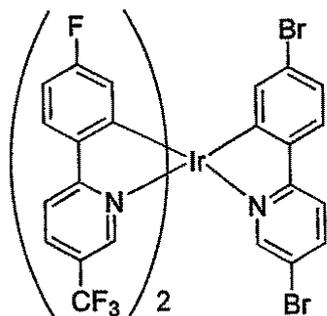


30

40

【 0 0 3 5 】

【化6】



(X)

10

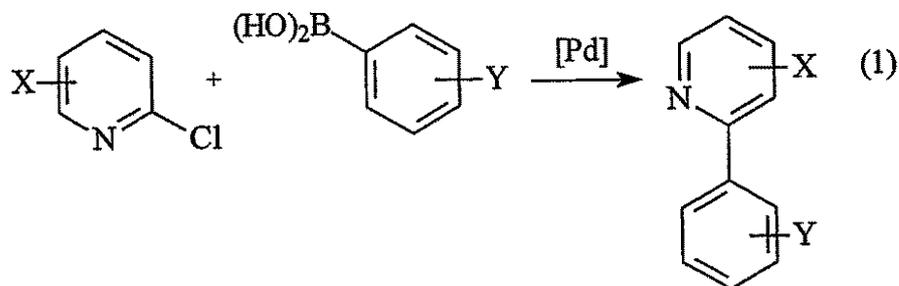
【0036】

上記第3式 $IrL^aL^bL^c$ のイリジウム錯体は通常、適当な置換された2-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から調製される。上記の構造(II)に示すような、置換された2-フェニルピリジン、フェニルピリミジンおよびフェニルキノリンは、(非特許文献3)に記載されているように、置換された2-クロロピリジン、2-クロロピリミジンまたは2-クロロキノリンとアリールボロン酸との鈴木カップリングを利用して、良好な収率から極めて高い収率で調製される。この反応をピリジン誘導体について表すと以下の式(1)(式中、XおよびYは置換基を示す)のようになる。

20

【0037】

【化7】



30

【0038】

上記の構造(II)を有する2-フェニルピリジン化合物および2-フェニルピリミジン化合物の一例を以下の第2表にあげておく。

【0039】

【表 2】

表2										
化合物	A	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉
2-a	C	H	H	CF ₃	H	F	H	H	H	H
2-b	C	H	H	CF ₃	H	H	CF ₃	H	H	H
2-c	C	H	H	NO ₂	H	H	CF ₃	H	H	H
2-d	C	H	H	CF ₃	H	H	F	H	H	H
2-e	C	H	H	CF ₃	H	H	H	CH ₃ O	H	H
2-f	C	Cl	H	CF ₃	H	H	H	H	H	H
2-g	C	H	H	H	CH ₃	H	H	F	H	H
2-h	N	--	H	H	H	H	H	F	H	H
2-i	C	H	H	CF ₃	H	H	H	CF ₃ O	H	H
2-j	N	--	CF ₃	H	H	F	H	H	H	H
2-k	C	H	H	CF ₃	H	H	H	F	H	H
2-l	C	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H	H
2-m	C	Cl	H	CF ₃	H	H	H	F	H	H
2-n	C	CF ₃	H	H	H	H	H	F	H	H
2-o	C	CF ₃	H	H	H	H	H	CH ₃ O	H	H
2-p	C	Cl	H	CF ₃	H	H	H	CH ₃ O	H	H
2-q	N	--	CF ₃	H	H	H	H	F	H	H
2-r	C	Cl	H	CF ₃	H	H	H	H	H	F
2-s	C	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H	H
2-t	C	Cl	H	H	H	F	H	H	H	H
2-v	C	H	H	CF ₃	H	H	CH ₃ O	H	H	H
2-w	C	H	CH ₃ O	H	H	H	H	CF ₃	H	H
2-x	C	H	H	H	H	H	F	F	H	H
2-y	C	H	H	CF ₃	H	H	F	H	F	H
2-z	C	H	H	CF ₃	H	F	H	F	H	H
2-aa	C	H	H	Br	H	H	H	Br	H	H

10

20

30

【0040】

上記の構造 (I I I) を有する、置換された 2 - フェニルキノリン化合物のひとつの例に、R₁₇がCF₃であり、R₁₀ ~ R₁₆およびR₁₈ ~ R₂₀がHである、化合物 2 - u がある。

40

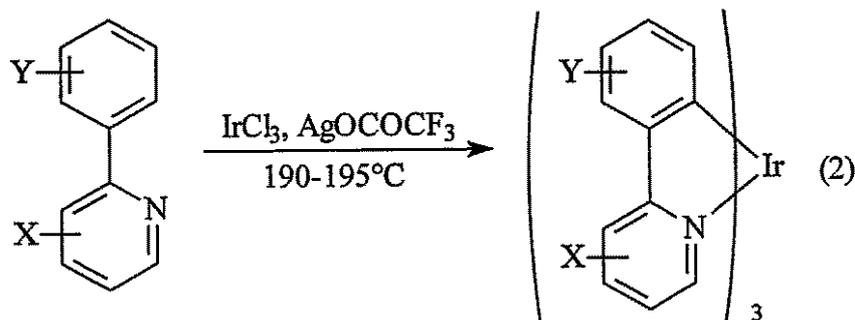
【0041】

こうして調製される 2 - フェニルピリジン、フェニルピリミジンおよびフェニルキノリンを、シクロメタル化イリジウム錯体の合成に利用する。市販の三塩化イリジウム水和物とトリフルオロ酢酸銀とを用いる便利な一段法が開発されている。これらの反応は一般に、3当量の AgOCOCF₃の存在下にて、溶媒を使用せずに過剰な 2 - 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を用いて行われる。この反応を 2 - フェニルピリジンの場合について以下の式 (2) に示す。

【0042】

50

【化 8】



10

【0043】

トリス-シクロメタル化イリジウム錯体を単離し、精製し、元素分析、 ^1H および ^{19}F NMRのスペクトルデータによって、さらには化合物1-b、1-cおよび1-eについては単結晶X線回折も併用して完全にキャラクタライズした。場合によっては異性体の混合物が得られる。個々の異性体を単離しなくても、この混合物を利用できることが多い。

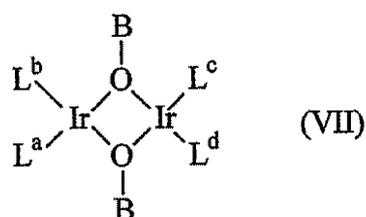
【0044】

場合によっては、上記の第3式 $\text{Ir L}^a \text{L}^b \text{L}^c$ で表される錯体を調製する際の合成法と同じ方法を使って、上記の第2式 $\text{Ir L}^a \text{L}^b \text{L}^c \text{L}^d$ で表されるイリジウム錯体を反応混合物から単離してもよい。また、以下の構造(VII)を有するイリジウムの中間ダイマーを最初に調製することで、これらの錯体を調製することもできる。

20

【0045】

【化 9】



30

【0046】

(式中、

$\text{B} = \text{H}$ 、 CH_3 または C_2H_5 であり、

L^a 、 L^b 、 L^c 、および L^d は、互いに同一または異なるものとするのが可能であり、 L^a 、 L^b 、 L^c 、および L^d の各々が上記の構造(I)を有する。

【0047】

通常、イリジウムダイマーは、まず三塩化イリジウム水和物と2-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とを反応させ、 NaOB を加えることで調製可能なものである。

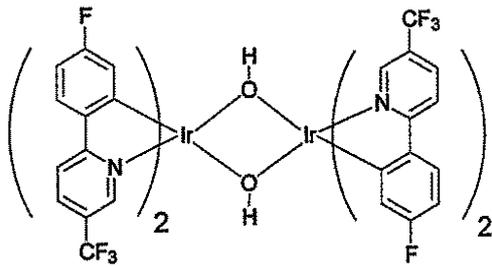
40

【0048】

特に有用なイリジウムダイマーのひとつが、以下の構造(VIII)を有するヒドロキソイリジウムダイマーである。

【0049】

【化 1 0】



(VIII)

10

【 0 0 5 0】

この中間体を利用して、アセト酢酸エチルを加えることで化合物 1 - p を調製することができる。

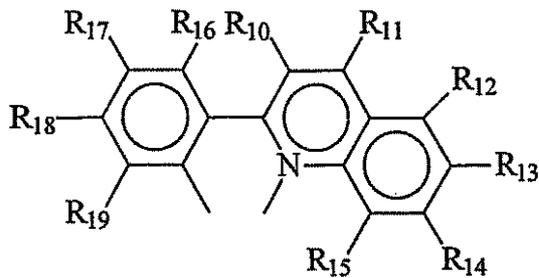
【 0 0 5 1】

特に興味深いのは、可視スペクトルの赤領域すなわち赤 - 橙で 570 から 625 nm、赤で 625 から 700 nm で放射が最大になる錯体である。L が上記の構造 (III) を有するフェニル - キノリン化合物から誘導される以下の構造 (XI) を有する場合あるいは L がフェニル - イソキノリン化合物から誘導される以下の構造 (XII) を有する場合である。

【 0 0 5 2】

【化 1 1】

20



(XI)

30

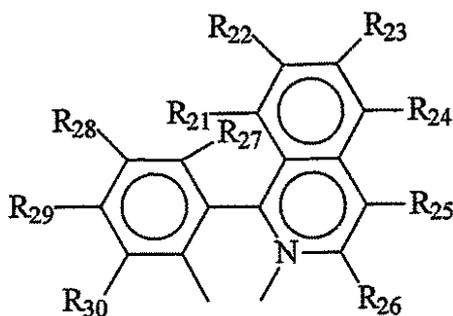
【 0 0 5 3】

(式中、

$R_{10} \sim R_{19}$ のうちの少なくとも 1 つが、F と、 $C_n F_{2n+1}$ と、 $O C_n F_{2n+1}$ と、 $O C F_2$ と、 X と、から選択される (式中、 n は 1 ~ 6 の整数であり、 X は H、Cl または Br である))、

【 0 0 5 4】

【化 1 2】



(XII)

40

【 0 0 5 5】

(式中、

50

$R_{21} \sim R_{30}$ のうち少なくとも1つが、Fと、 $C_n F_{2n+1}$ と、 $OC_n F_{2n+1}$ と、 OCF_2 Xと、から選択される(式中、nは1~6の整数であり、XはH、ClまたはBrである)を有する場合に、第2式および第3式の錯体の放射極大が赤にシフトすることが明らかになっている。

【0056】

また、本発明の配位子に、炭素原子数が12までのパーフルオロアルキル置換基およびパーフルオロアルコキシ置換基を持たせることが可能である点も明らかになっている。

【0057】

第2式では、錯体のL'配位子およびL''配位子を上記にて列挙した中から任意に選択することが可能であり、全体としての分子が帯電しないように選択すると好ましい。好ましくは、zが0であり、L'は、フェニルピリジン、フェニルピリミジン(phenylpyrimidine)またはフェニルキノリンではない、二座のモノアニオン配位子である。

10

【0058】

好ましいわけではないが、第2式の錯体には、Lが上記の構造(I)を有するフェニルピリジン配位子であり、L'が二座のヒドロキシキノレート配位子である場合に赤にシフトする放射極大がある。

【0059】

第2式に示す化合物のうち、 L^a が L^b と同一であり、L'が二座配位子であり、yが1であり、zが0である化合物の例と、第3式に示す化合物のうち、 L^a 、 L^b 、 L^c が同一である化合物の例を、以下の第8表にあげておく。Lが上記の構造(I)を有するとき、AはCである。この表では、「acac」は2,4-ペンタンジオネートを表し、「8hq」は8-ヒドロキシキノリネートを表し、「Me-8hq」は2-メチル-8-ヒドロキシキノリネートを表す。

20

【0060】

【表 3】

表8

化合物	錯体式	配位子構造	R 置換基	L'
8-a	第 2	I	R ₃ = CF ₃ R ₇ = F	Me-8hq
8-b	第 2	I	R ₃ = CF ₃ R ₇ = F	8hq
8-c	第 2	XI	R ₁₈ = CF ₃	acac
8-d	第 2	XII	R ₂₉ = CF ₃	acac
8-e	第 2	XII	R ₂₈ = CF ₃	acac
8-f	第 2	XII	R ₂₉ = F	acac
8-g	第 2	XII	R ₂₇ = F R ₂₉ = F	acac
8-h	第 2	XII	R ₂₇ = F R ₂₉ = F R ₃₀ = F	acac
8-i	第 2	XII	R ₂₈ = F R ₂₉ = F R ₃₀ = F	acac
8-j	第 2	XII	R ₂₈ = F R ₃₀ = F	acac
8-k	第 2	XII	R ₂₉ = C ₈ F ₁₇	acac
8-l	第 3	XII	R ₂₉ = CF ₃	-
8-m	第 3	XII	R ₂₈ = F R ₂₉ = F R ₃₀ = F	-
8-n	第 3	XII	R ₂₇ = F R ₂₉ = F R ₃₀ = F	-
8-o	第 3	XII	R ₂₇ = F R ₂₉ = F	-
8-p	第 3	XII	R ₂₈ = CF ₃	-
8-q	第 3	XII	R ₂₈ = F R ₃₀ = F	-
8-r	第 2	XII	R ₂₇ = F R ₂₉ = F	acac
8-s	第 2	XII	R ₂₉ = OCF ₃	acac

10

20

30

40

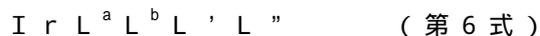
【 0 0 6 1 】

第 8 表に示す錯体は放射極大が約 590 から 650 nm の範囲である。

【 0 0 6 2 】

また、特に興味深いのは、可視スペクトルの青領域すなわち約 450 から 500 nm で 50

放射が最大になる錯体である。錯体が第2式で表され、 L^a および L^b が、ホスフィンと、イソニトリルと、一酸化炭素と、から選択される別の配位子を含むフェニル-ピリジン配位子である場合に、錯体のフォトルミネッセンスおよびエレクトロルミネッセンスが青にシフトすることが明らかになっている。適した錯体は以下の第6式で表される。



(式中、

L' は、ホスフィンと、イソニトリルと、一酸化炭素と、から選択され、

L'' は、Fと、Clと、Brと、Iと、から選択され、

L^a および L^b は互いに同一または異なり、 L^a および L^b の各々が上記の構造(I)

(式中、

$R_1 \sim R_8$ は独立に、アルキル基と、アルコキシ基と、ハロゲン基と、ニトロ基と、シアノ基と、フルオロ基と、フッ素化アルキル基と、フッ素化アルコキシ基と、から選択され、 $R_1 \sim R_8$ のうち少なくとも1つが、Fと、 $C_n F_{2n+1}$ と、 $OC_n F_{2n+1}$ と、 $OCF_2 X$ と、から選択され(式中、 n は1~6の整数であり、 X はH、ClまたはBrである)、 A はCである)

を有する。)

【0063】

第6式のホスフィン配位子は、好ましくは以下の第7式で表される。



(式中、 Ar は、アルキル置換基またはアリール置換基を含むものであってもよい芳香族基、好ましくはフェニル基である。最も好ましくは、 Ar 基は少なくとも1つのフッ素置換基またはフッ素化アルキル置換基を有するフェニル基である。好適なホスフィン配位子の一例としては以下のものがあげられる(略記号をカッコの中に表記する))。

トリフェニルホスフィン [PPh₃]

トリス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ホスフィン [Pt_mPPh₃]

【0064】

ホスフィン化合物の中には市販されているものもあれば、 PCl_3 または他のP-求電子物質と有機リチウム化合物または有機マグネシウムとのアルキル化反応またはアリール化反応などの周知のさまざまな合成法のうちのいずれかを用いて調製可能なこともある。

【0065】

第6式のイソニトリル配位子は、好ましくは芳香族基上にイソニトリル置換基を有する。好適なイソニトリル配位子の一例としては以下のものがあげられる(略記号をカッコの中に表記する)。

2,6-ジメチルフェニルイソシアニド [NC-1]

3-トリフルオロメチルフェニルイソシアニド [NC-2]

4-トルエンシルホニルメチルイソシアニド [NC-3]

【0066】

イソニトリル化合物の中には市販されているものがある。また、第1級アミンの存在下にてクロロホルムと塩基とからジクロロカルベンが生成されるホフマン反応などの周知の手順で調製することも可能である。

【0067】

第6式の L'' が塩化物であると好ましい。 L^a が L^b と同一であると好ましい。

【0068】

第6式の化合物のうち、 L^a が L^b と同一であり、かつ L'' が塩化物である場合の例を以下の第9表にあげておく(式中、 $R_1 \sim R_8$ は上記の構造(I)にて示したとおりである)

【0069】

10

20

30

40

【表 4】

表 9

化合物	L'	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
9-a	NC-1	H	CH ₃	H	H	F	H	F	H
9-b	NC-1	H	H	CH ₃	H	F	H	F	H
9-c	NC-1	H	H	H	H	F	H	F	H
9-d	NC-1	H	H	H	H	H	CF ₃	H	H
9-e	NC-1	H	CH ₃	H	H	H	CF ₃	H	H
9-f	NC-1	H	H	CF ₃	H	H	H	F	H
9-g	NC-1	H	H	CF ₃	H	H	CF ₃	H	H
9-h	NC-2	H	H	H	H	H	CF ₃	H	H
9-i	NC-3	H	H	CF ₃	H	H	H	F	H
9-j	PPh ₃	H	H	CF ₃	H	H	H	F	H
9-k	PtmPh ₃	H	H	CF ₃	H	H	H	F	H
9-l	CO	H	H	CF ₃	H	H	H	F	H

NC-1 は 2,6-(CH₃)₂C₆H₃NC であり、

NC-2 は 3-CF₃C₆H₄NC であり、

NC-3 は 4-CH₃C₆H₄SO₂CH₂NC であり、

PPh₃ は P(C₆H₅)₃ であり、

PtmPh₃ は (Ar)₃P である(式中、Ar_f=3,5-(CF₃)₂C₆H₃である)

【0070】

第 9 表の錯体は放射極大が約 450 から 550 nm の範囲である

【0071】

(電子デバイス)

本発明は、2つの電気接触層の間に少なくとも1つの光活性層が挟まれた電子デバイスにも関するものであり、デバイスの少なくとも1つの層が本発明のイリジウム錯体を含む。これらのデバイスには、正孔輸送層および電子輸送層が別に含まれていることが多い。一般的な構造を図1に示す。デバイス100は、アノード層110とカソード層150とを含む。アノードに隣接しているのは、正孔輸送材料を含む層120である。カソードに隣接しているのは電子輸送材料を含む層140である。正孔輸送層と電子輸送層との間は光活性層130である。層120、130および140を個々におよびまとめて活性層と呼ぶ。

【0072】

デバイス100の用途次第では、光活性層130は(発光ダイオードまたは発光電気化学セルなどにおける)印加電圧によって活性化される発光層であってもよいし、輻射エネ

10

20

30

40

50

ルギに応答して（光検出器などにおける）印加バイアス電圧がある状態またはない状態で信号を生成する材料の層であってもよい。光検出器の例としては、光伝導セル、光レジスタ、光スイッチ、光トランジスタ、光電管、光電池があげられる。これらの用語は、（非特許文献4）に記載されている。

【0073】

本発明のイリジウム化合物は、層130における光活性な材料として、あるいは層140における電子輸送材料として特に有用である。好ましくは、本発明のイリジウム錯体をダイオードの発光材料として利用する。これらの用途では、本発明のフッ素化合物は、効果的なものとするのに固体マトリックス希釈剤中にある必要がないことが明らかになっている。層の総重量に対してイリジウム化合物が20重量%を超え、最大でイリジウム化合物が100%である層を、放射層として利用することができる。これは、放射層中にわずかに6から8重量%の量で含まれるときに効率が最大になることが見出された非フッ素イリジウム化合物であるトリス（2-フェニルピリジン）イリジウム（III）の場合とは対照的である。これは、自己消光作用を低減するのに必要なことであった。イリジウム化合物を含む放射層には別の材料が含まれていてもよい。たとえば、蛍光染料を含有させて放射の色を変えるようにしてもよい。また、希釈剤を加えてもよい。希釈剤にはポリ（N-ビニルカルバゾール）やポリシランなどのポリマー材料を用いることができる。また、4,4'-N,N'-ジカルバゾールビフェニルまたは芳香族の第3級アミンなどの小分子も可能である。希釈剤を用いる場合、イリジウム化合物は通常が少量で含有され、層の総重量に対して20重量%未満が普通であり、好ましくは10重量%未満である。

10

20

【0074】

場合によっては、イリジウム錯体を2種類以上の異性形態で含有させてもよいし、あるいは異なる錯体の混合物が含まれていてもよい。OLEDについての上記の説明では、「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したものであることは理解できよう。

【0075】

高効率のLEDを達成するには、正孔輸送材料のHOMO（最高占有分子軌道）がアノードの仕事関数に揃っている必要があり、電子輸送材料のLUMO（最低占有分子軌道）がカソードの仕事関数に揃っている必要がある。電子輸送材料および正孔輸送材料を選択するにあたっては、材料の化学的適合性と昇華温度も重要な検討事項である。

30

【0076】

OLEDの他の層については、このような層に有用であることが知られている適当な材料で作製することが可能である。アノード110は、正の荷電粒子を注入するのに特に効率のよい電極である。アノードは、たとえば金属、混合金属、合金、金属酸化物または混合金属酸化物を含む材料で作製することができ、あるいは導電性ポリマーで作製してもよい。適した金属としては、11族の金属、4族、5族および6族の金属、8族~10族の遷移金属があげられる。アノードを透光性にする場合、インジウム-スズ-酸化物などの12族、13族および14族の金属の混合金属酸化物が用いられるのが普通である。本願明細書をとおして、周期律表の族を左から右に1から18の番号で表記するIUPACの番号表記法を利用する（CRC Handbook of Chemistry and Physics、第81版、2000を参照）。（非特許文献5）に記載されているように、アノード110は、ポリアニリンなどの有機材料を含むものであってもよい。生成される光を観察することができるように、アノードおよびカソードのうちの少なくとも一方が、少なくとも部分的に透明でなければならない。

40

【0077】

層120用の正孔輸送材料の例が、たとえば（非特許文献6）にまとめられている。正孔輸送分子とポリマーの両方を使用することが可能である。一般に用いられる正孔輸送分子には、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

50

, 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 (E T P D)、テトラキス - (3 - メチルフェニル) - N , N , N' , N' - 2 , 5 - フェレンジアミン (P D A)、a - フェニル - 4 - N , N - ジフェニルアミノスチレン (T P S)、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 (D E H)、トリフェニルアミン (T P A)、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 (M P M P)、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 (P P R または D E A S P)、1 , 2 - トランス - ビス (9 H - カルバゾール - 9 - イル) シクロブタン (D C Z B)、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' - ジアミン (T T B)、銅フタロシアニンなどのポルフィリン (p o r p h y r i n i c) 化合物がある。一般に用いられる正孔輸送ポリマーには、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がある。また、上述したような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にドーブして正孔輸送ポリマーを得ることも可能である。

【 0 0 7 8 】

層 1 4 0 用の電子輸送材料の例としては、トリス (8 - ヒドロキシキノラート) アルミニウム (A l q₃) 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 , 1 0 - フェナントロリン (D D P A) または 4 , 7 - ジフェニル - 1 , 1 0 - フェナントロリン (D P A) などのフェナントロリンベースの化合物および 2 - (4 - ビフェニル) - 5 - (4 - t - ブチルフェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール (P B D) および 3 - (4 - ビフェニル) - 4 - フェニル - 5 - (4 - t - ブチルフェニル) - 1 , 2 , 4 - トリアゾール (T A Z) などのアゾール化合物があげられる。層 1 4 0 は、電子輸送を容易にするように機能できると同時に、層界面におけるエキシトンの消光を防止する制限層またはバッファ層として機能する。好ましくは、この層は電子の移動度を高め、エキシトンの消光を低減するものである。

【 0 0 7 9 】

カソード 1 5 0 は、電子または負の荷電粒子を注入するのに特に効率のよい電極である。カソードにはアノードよりも仕事関数が低い任意の金属または非金属を用いることが可能である。カソードの材料は、1 族のアルカリ金属 (L i , C s など)、2 族 (アルカリ土類) 金属、希土類元素およびランタニドならびにアクチニドを含む 1 2 族金属から選択可能である。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どの材料ならびにこれらの組み合わせを使用することも可能である。L i 含有有機金属化合物を有機層とカソード層との間に堆積させ、作動電圧を下げることも可能である。

【 0 0 8 0 】

有機電子デバイスに他の層を持たせることは周知である。たとえば、導電性ポリマー層 1 2 0 と活性層 1 3 0 との間に層 (図示せず) を設け、層の正の電荷輸送および / またはバンドギャップマッチングを容易にしたり、保護層として機能させたりすることが可能である。同様に、活性層 1 3 0 とカソード層 1 5 0 との間に別の層 (図示せず) を設け、層と層との間での負の電荷輸送および / またはバンドギャップマッチングを容易にしたり、保護層として機能させたりすることが可能である。当業界において周知の層を使用することが可能である。また、上述した層のいずれも 2 つまたはそれ以上の層から構成することが可能なものである。あるいは、無機アノード層 1 1 0、導電性ポリマー層 1 2 0、活性層 1 3 0 およびカソード層 1 5 0 のうちのいくつがまたはすべてを表面処理し、荷電粒子輸送効率を高めるようにしてもよい。デバイスを提供する目的と高いデバイス効率とのバランスを取ることで、構成層各々についての材料を何にするかを決めると好ましい。

【 0 0 8 1 】

各機能層を 2 つ以上の層から構成してもよいことは理解できよう。

【 0 0 8 2 】

このデバイスは、適当な基板上に個々の層を順次蒸着して作製可能なものである。ガラ 50

スやポリマーフィルムなどの基板を使用することができる。加熱蒸散法、化学蒸着などの従来の蒸着手法を用いることが可能である。あるいは、従来の任意のコーティング手法を利用して、適当な溶剤に入れた溶液または分散液から有機層をコーティングすることが可能である。通常、異なる層の厚さの範囲は以下のとおりである。アノード110で500から5000、好ましくは1000から2000、正孔輸送層120で50から1000、好ましくは200から800、発光層130で10から1000、好ましくは100から800、電子輸送層140で50から1000、好ましくは200から800、カソード150で200から10000、好ましくは300から5000である。デバイスにおける電子-正孔再結合ゾーンの位置、よってデバイスの放射スペクトルは、各層の相対的な厚さに影響されることがある。したがって、電子-正孔再結合ゾーンが発光層にくるように電子輸送層の厚さを選択する必要がある。層厚の所望の比は使用する材料の厳密な性質に左右される。

10

【0083】

デバイス内の他の層を最適化することで、本発明のイリジウム化合物を用いて作製したデバイスの効率をさらに改善できることは理解できよう。たとえば、Ca、BaまたはLiFなどの一層効率のよいカソードを使用することができる。作動電圧の低減または量子効率の増大につながる成形基板および新規な正孔輸送材料も適用できる。別の層を加えてさまざまな層のエネルギーレベルを調整し、エレクトロルミネッセンスを容易にすることも可能である。

【0084】

本発明のイリジウム錯体は、リン光性およびフォトルミネッセントであることが多く、OLED以外の用途においても有用なものとなり得る。たとえば、イリジウムの有機金属錯体が酸素感受性インジケータ、バイオアッセイにおけるリン光インジケータ、触媒として用いられている。ビスシクロメタル化錯体を用いて第3の配位子が同一または異なるトリスシクロメタル化錯体を合成することが可能である。

20

【0085】

(実施例)

以下の実施例は、本発明の特定の特徴および利点を示すものである。これらの実施例は本発明を例示するためのものであり、限定することを意図したものではない。特に明記しない限り、百分率はいずれも重量基準である。

30

【実施例1】

【0086】

この実施例では、イリジウム化合物を形成するのに用いられる2-フェニルピリジンおよび2-フェニルピリミジンの調製について説明する。

【0087】

使用した基本手順については、(非特許文献7)に記載されている。典型的な実験では、脱気水200mLと、炭酸カリウム20gと、1,2-ジメトキシエタン150mLと、Pd(PPh₃)₄0.5gと、置換された2-クロロピリジン(キノリンまたはピリミジン)0.05molと、置換されたフェニルボロン酸0.05molとの混合物を、16から30時間かけて還流(80~90℃)した。得られた反応混合物を水300mLで希釈し、CH₂Cl₂で抽出(2×100mL)した。この有機層の組み合わせをMgSO₄上にて乾燥させ、真空にて溶媒を除去した。液状生成物を減圧分留によって精製した。固形物をヘキサンから再結晶化した。単離後の材料の典型的な純度は>98%であった。開始材料、収率、新たな材料の融点および沸点を第3表にまとめておく。また、NMRデータおよび分析データを第4表にまとめておく。

40

【0088】

【表 5】

表3
2-フェニルピリジン、フェニルピリミジンおよびフェニルキノリンの調製

化合物	収率:単位%	沸点/mmHg(融点):単位°C	
2-s	70	---	
2-a	72	---	
2-b	48	---	
2-u	75	(76-78)	10
2-c	41	(95-96)	
2-d	38	(39-40)	
2-e	55	74.5/0.1	
2-g	86	71-73/0.07	
2-t	65	77-78/0.046	
2-k	50	(38-40)	
2-m	80	72-73/0.01	
2-f	22	52-33/0.12	
2-v	63	95-96/13	20
2-w	72		
2-x	35	61-62/0.095	
2-y	62	(68-70)	
2-z	42	66-67/0.06 (58-60)	
2-aa	60		

【 0 0 8 9 】

【表 6】

表4
2-フェニルピリジン, フェニルピリミジンおよびフェニルキノリンの特性

化合物	¹ H NMR	¹⁹ F NMR	分析%, 実測値(算出値) またはMS(M ⁺)	
2-s	7.48(3H), 7.70(1H), 7.83(1H), 7.90(2H), 8.75(1H)	-62.68	C, 64.50 (64.57) H, 3.49 (3.59) N, 6.07 (6.28)	10
2-a	7.19(1H), 7.30(1H), 7.43(1H), 7.98(2H), 8.07 (1H) 9.00(1H)	-60.82 (3F,s), -116.96 (1F, m)	C, 59.56 (59.75) H, 3.19 (2.90) N, 5.52 (5.81)	
2-b	7.58(1H), 7.66(1H), 7.88(1H), 8.03(1H), 8.23(1H), 8.35 (1H) 8.99(1H)	-62.75 (3F,s), -63.10 (3F, s)	C, 53.68 (53.60) H, 2.61 (2.40) N, 4.53 (4.81)	20
2-u	7.55(1H), 7.63(1H), 7.75(2H), 7.89(2H), 8.28(2H), 8.38(1H), 8.50 (1H)	-62.89 (s)	C, 69.17 (70.33) H, 3.79 (3.66) N, 4.88 (5.12)	30

【 0 0 9 0 】

【表 7】

表4
(続き)

化合物	¹ H NMR	¹⁹ F NMR	分析%、実測値(算出値) またはMS(M ⁺)	
2-c	7.53(1H), 7.64(1H), 7.90(1H), 8.18(1H), 8.30(1H), 8.53(1H), 9.43(1H)	-62.14 (s)	C, 53.83 (53.73) H, 2.89 (2.61) N, 9.99 (10.44)	10
2-d	7.06(1H), 7.48(1H), 7.81(3H), 8.01(1H), 8.95(1H),	-62.78 (3F, s), -112.61 (1F,m)	C, 59.73 (59.75) H,2.86 (2.90) N, 5.70 (5.81)	
2-e	3.80(3H) 6.93(2H), 7.68(1H), 7.85(1H), 7.96(2H), 8.82(1H),	-62.63 (s)	C, 61.66 (61.90) H, 3.95 (4.04) N, 5.53 (5.38)	20
2-g	2.70(3H) 7.10(3H), 7.48(1H), 7.60(1H), 8.05(2H),	-114.03 (m)	C, 76.56 (77.00) H,5.12 (5.30) N, 5.43 (7.50)	30
2-t	7.10(2H), 7.35(2H), 7.96(1H), 8.78(1H),	-62.73 (3F, s) -113.67 (1F, m)	C, 50.51 (52.17) H,1.97 (2.17) N, 5.09 (5.07)	
2-k	7.08(2H), 7.62(1H), 7.90(3H), 8.80(1H),	-62.75 (3F,s) -111.49 (m)	C, 60.39 (59.75), H,3.38 (2.90), N, 5.53 (5.51)	40
2-m	7.10(2H), 7.80(2H), 8.00(1H), 8.75(1H),	-62.63 (3F,s) -111.24 (m)	C, 52.13 (52.17) H,2.16 (2.17) N, 4.85 (5.07)	

【表 8】

表4
(続き)

化合物	¹ H NMR	¹⁹ F NMR	分析%、実測値(算出値) またはMS(M ⁺)	
2-f	7.55 (3H), 7.77 (2H), 8.06 (1H), 8.87 (1H)	-62.57(s)	257(M ⁺ , C ₁₂ H ₇ F ₃ ClN ⁺), 222(M-Cl)	10
2-v	3.8 (3H), 6.95 (1H), 7.30 (1H), 7.50 (1H), 7.58 (1H), 7.75 (1H), 7.90 (1H), 8.87 (1H)	-62.70 ppm	C, 61.66 (61.37), H, 3.98 (3.67), N, 5.53 (5.48)	
2-w	8.54 (1H, d), 8.21 (2H, d), 7.70 (2H, d), 7.24 (1H, s), 6.82 (1H, dd), 3.91 (3H, s)	-63.08 (3F, s)		20
2-x	6.9 (2H, m), 7.18 (2H, m), 7.68 (2H, m), 7.95(1H, m), 8.65(1H, m);	-109.70 (1F, m), -113.35(1F, m).		
2-y	6.94(1H), 7.62(2H), 7.82(1H), 8.03(1H), 8.96(1H);	-62.72 (3F, s), -109.11 (2F, m)		30
2-z	6.85(1H), 6.93(1H), 7.80, 7.90, 8.05(3H), 8.89(1H);	-62.80 (3F, s), -107.65 (1F, m), -112.45(1F, m).		
2-aa	7.70(3H,m), 7.85(3H, m), 7.80, 7.90, 8.85(1H,m).			40

【実施例 2】

【0092】

この実施例では、上記第4式のイリジウム化合物 $f a c - I r (L ^ a) _ 3$ の調製について説明する。

【0093】

典型的な実験では、 $I r C l _ 3 \cdot n H _ 2 O$ (53 - 55% Ir) と、 $A g O C O C F _ 3$ (Ir あたり 3.1 当量) と、2-アリアルピリジン(過剰)と、(任意に)少量の水との

混合物を、 N_2 下にて180～195（油浴）で2から8時間かけて強く攪拌した。得られた混合物を、抽出物が無色になるまで CH_2Cl_2 で十分に抽出した。抽出物をシリカカラムで濾過したところ、透明で黄色い液体が得られた。この溶液を蒸発させて得られた残渣をメタノールで処理したところ、色の付いた結晶性トリス-シクロ金属化Ir錯体が得られた。これらの錯体を濾過によって分離し、メタノールで洗浄し、真空下にて乾燥させ、（任意に）結晶化、真空昇華またはソックスレー抽出によって精製した。収率：10～82%。すべての材料をNMR分光分析データおよび元素分析によってキャラクタライズし、結果を以下の第5表にあげておく。このシリーズにおける錯体のうち3種類から単結晶X線構造が得られた。

【0094】

(化合物1-b)

$IrCl_3 \cdot nH_2O$ (54% Ir; 508 mg) と、2-(4-フルオロフェニル)-5-トリフルオロメチルピリジンと、化合物kk (2.20 g) と、 $AgOCOCF_3$ (1.01 g) と、水 (1 mL) との混合物を、 N_2 流下にて強く攪拌し、温度を徐々に (30分間) 185（油浴）まで上げた。185～190 で2時間後、混合物が固化した。この混合物を室温まで冷却した。抽出物が脱色されるまで固形分をジクロロメタンで抽出した。このジクロロメタン溶液の組み合わせを短いシリカカラムで濾過して蒸発させた。メタノール (50 mL) を残渣に加え、フラスコを -10 にて一晚保持した。トリス-シクロメタル化錯体である化合物bの黄色い沈殿物を分離し、メタノールで洗浄し、真空下にて乾燥させた。収率：1.07 g (82%)。その温かい溶液を1, 2-ジクロロエタン中にて徐々に冷却したところ、錯体のX線品質の結晶が得られた。

10

20

【0095】

(化合物1-e)

$IrCl_3 \cdot nH_2O$ (54% Ir; 504 mg) と、2-(3-トリフルオロメチルフェニル)-5-トリフルオロメチルピリジンと、化合物bb (1.60 g) と、 $AgOCOCF_3$ (1.01 g) との混合物を、 N_2 流下にて強く攪拌し、温度を徐々に (15分間) 192（油浴）まで上げた。190～195 で6時間後、混合物が固化した。この混合物を室温まで冷却した。固形分をシリカカラムに入れ、続いてこれを大量のジクロロメタンで洗浄した。濾液の蒸発後の残渣をメタノールで処理したところ、黄色い固体が得られた。この固体を回収し、25 mL 容のマイクロ-ソックスレー抽出器にてジクロロメタンで抽出することで精製した。トリス-シクロメタル化錯体である化合物eの黄色い沈殿物を分離し、メタノールで洗浄し、真空下にて乾燥させた。収率：0.59 g (39%)。熱い1, 2-ジクロロエタンから錯体のX線品質の結晶が得られた。

30

【0096】

(化合物1-d)

$IrCl_3 \cdot nH_2O$ (54% Ir; 508 mg) と、2-(2-フルオロフェニル)-5-トリフルオロメチルピリジンと、化合物aa (1.53 g) と、 $AgOCOCF_3$ (1.01 g) との混合物を、190～195（油浴）にて6時間15分かけて N_2 流下にて強く攪拌した。この混合物を室温まで冷却した後、熱い1, 2-ジクロロエタンで抽出した。抽出物を短いシリカカラムで濾過し、蒸発させた。残渣をメタノール (20 mL) で処理したところ、所望の生成物である化合物dが沈殿した。これを濾過して分離し、メタノールで洗浄し、真空下にて乾燥させた。収率：0.63 g (49%)。ジクロロメタン/メタノールから錯体のX線品質の結晶が得られた。

40

【0097】

(化合物1-i)

$IrCl_3 \cdot nH_2O$ (54% Ir; 503 mg) と、2-(4-トリフルオロメトキシフェニル)-5-トリフルオロメチルピリジンと、化合物ee (2.00 g) と、 $AgOCOCF_3$ (1.10 g) との混合物を、190～195（油浴）にて2時間45分かけて N_2 流下にて強く攪拌した。この混合物を室温まで冷却した後、ジクロロメタンで抽出した。抽出物を短いシリカカラムで濾過し、蒸発させた。残渣をメタノール (20 mL

50

)で処理したところ、所望の生成物である化合物 i が得られた。これを濾過して分離し、メタノールで洗浄し、真空下にて乾燥させた。収率は 0.86 g であった。さらに、母液を蒸発させ、石油エーテルを残渣に加えたところ、錯体 0.27 g が得られた。全体としての収率：1.13 g (72%)。

【0098】

(化合物 1 - q)

$\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54% Ir ; 530 mg) と、2 - (3 - メトキシフェニル) - 5 - トリフルオロメチルピリジン (2.50 g) と、 AgOCOCF_3 (1.12 g) と、水 (1 mL) との混合物を、温度を徐々に (30 分間) 185 (油浴) まで上げながら N_2 流下にて強く攪拌した。185 にて 1 時間後、混合物が固化した。この混合物を室温まで冷却した。抽出物が脱色されるまで固形分をジクロロメタンで抽出した。ジクロロメタン溶液の組み合わせを短いシリカカラムで濾過し、蒸発させた。残渣をヘキサンで洗浄した後、1, 2 - ジクロロエタン - ヘキサンから (2 回) 再結晶化させた。収率：0.30 g。 ^{19}F NMR (CD_2Cl_2 , 20)、 δ : -63 (s)。 ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 20)、 δ : 8.1 (1H)、7.9 (1H)、7.8 (1H)、7.4 (1H)、6.6 (2H)、4.8 (3H)。1, 2 - ジクロロエタン - ヘキサンから錯体の X 線品質の結晶 (1, 2 - ジクロロエタン、ヘキサン溶媒和物) が得られた。この facial 型錯体は橙のフォトルミネッセンスを呈するものであった。

10

【0099】

化合物 1 - a、1 - c、1 - f ~ 1 - h、1 - j ~ 1 - m, および 1 - r を同様に調製した。化合物 1 - j の調製時、フッ素が R_6 または R_8 位にある異性体の混合物が得られた。

20

【0100】

【表 9】

表5		
化合物	分析 (算出値(実測値))	NMR (CD ₂ Cl ₂ , 25°C)
1-a	C: 50.3 (50.1) H: 2.5 (2.7) N: 4.9 (4.9) Cl: 0.0 (0.2)	¹ H: 6.8 (1H), 6.9 (1H), 7.0 (1H), 7.8 (2H), 7.95 (1H), 8.1 (1H) ¹⁹ F: -63.4
1-b	C: 47.4 (47.3) H: 2.0 (2.1) N: 4.6 (4.4)	¹ H: 6.4 (1H), 6.75 (1H), 7.7 (1H), 7.8 (1H), 7.95 (1H), 8.05 (1H) ¹⁹ F: -63.4 (s); -109.5 (ddd)
1-c	C: 47.4 (47.2) H: 2.0 (2.0) N: 4.6 (4.5)	¹ H: 6.6 (1H), 6.7 (1H), 6.9 (1H), 7.8 (1H), 8.0 (1H), 8.6 (1H) ¹⁹ F: -63.5 (s); -112.8 (ddd)
1-d	C: 55.9 (56.1) H: 3.0 (3.2) N: 5.9 (5.8)	¹ H: 6.6 (2H), 6.8 (1H), 7.0 (1H), 7.6 (1H), 7.7 (1H), 8.4 (1H) ¹⁹ F: -115.0 (ddd)
1-e	C: 44.1 (43.3) H: 1.7 (2.1) N: 3.9 (3.6)	¹ H: 6.9 (1H), 7.1 (1H), 7.8 (1H), 8.0 (2H), 8.2 (1H) ¹⁹ F: -63.0 (1F), -63.4 (1F)
1-f	C: 50.4 (50.5) H: 2.5 (2.7) N: 4.9 (4.9)	¹ H: 6.9 (1H), 7.1 (2H), 7.6 (1H), 7.8 (1H), 7.9 (1H), 8.1 (1H) ¹⁹ F: -62.4
1-g	C: 55.9 (56.3) H: 3.0 (3.2) N: 5.9 (6.0)	¹ H: 6.4 (1H), 6.7 (1H), 7.0 (1H), 7.6 (1H), 7.7 (2H), 7.9 (1H) ¹⁹ F: -112.6 (ddd)
1-h	C: 51.0 (45.2) H: 2.1 (2.3) N: 4.9 (4.2)	¹ H: 6.8 (1H), 6.95 (1H), 7.05 (1H), 7.7 (1H), 8.0 (1H), 8.9 (1H) ¹⁹ F: -63.3
1-i	C: 49.4 (49.3) H: 2.9 (2.8) N: 4.4 (4.4)	¹ H: 3.6 (3H), 6.3 (1H), 6.6 (1H), 7.7 (2H), 7.85 (1H), 7.95 (1H) ¹⁹ F: -63.2
1-j	C: 47.4 (47.4) H: 2.0 (2.3) N: 4.6 (4.7)	¹ H: 6.7(m), 7.1(m), 7.5(m), 7.6(m), 7.7(m), 8.0(m), 8.2(m) ¹⁹ F: 8 s 共鳴(-63.0--63.6) および 8 ddd 共鳴(-92.2--125.5)
1-k	C: 43.5 (44.0) H: 1.8 (2.1) N: 8.5 (8.4)	¹ H: 6.9 (1H), 7.15 (1H), 8.1 (1H), 8.3 (1H), 8.45 (1H), 8.6 (1H) ¹⁹ F: -62.9
1-l	C: 42.2 (42.1) H: 16. (1.8) N: 3.8 (3.7)	¹ H: 6.5 (1H), 6.7 (1H), 7.75 (1H), 7.85 (1H), 8.0 (1H), 8.1 (1H) ¹⁹ F: -58.1 (1F), -63.4 (1F)

10

20

30

40

【実施例 3】

【0101】

この実施例では、上記第2式のイリジウム錯体 $\text{Ir L}^a \text{L}^b \text{L}^c \text{L}^d \text{L}^e \text{L}^f \text{L}^g \text{L}^h \text{L}^i \text{L}^j \text{L}^k \text{L}^l$ の調製について説明する。

50

【0102】

(化合物1-n)

$\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54% Ir; 510 mg) と、2-(3-トリフルオロメチルフェニル)キノリン(1.80 g) と、トリフルオロ酢酸銀(1.10 g) との混合物を、190~195 にて4時間かけて強く攪拌した。得られた固体を、ジクロロメタンを用いてシリカにてクロマトグラフにかけたところ、ジシクロメタル化錯体と未反応の配位子との混合物が得られた。後者を、温かいヘキサンで抽出することで混合物から除去した。抽出物が無色になった後、ヘキサン不溶性の固体を回収し、真空下にて乾燥させた。収率は0.29 gであった。 ^{19}F NMR: -63.5 (s, 6F)、-76.5 (s, 3F)。この錯体の構造を単結晶X線回折研究によって確定した。

10

【0103】

(化合物1-o)

$\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54% Ir; 500 mg) と、2-(2-フルオロフェニル)-3-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジン(2.22 g) と、水(0.3 mL) と、トリフルオロ酢酸銀(1.00 g) との混合物を190 にて1.5時間かけて攪拌した。固体の生成物を、ジクロロメタンを用いてシリカにてクロマトグラフにかけたところ、ジシクロ金属化水性(aqua)トリフルオロアセタート錯体である化合物1-pと未反応の配位子との2:1共晶付加物(cocrySTALLIZED adduct) 0.33 g が得られた。 ^{19}F NMR: -63.0 (9F)、-76.5 (3F)、-87.7 (2F)、-114.4 (1F)。共晶フェニルピリジン配位子をジクロロメタン-ヘキサンから再結晶化することで除去した。付加物と錯体の両方の構造を単結晶X線回折研究によって確定した。

20

【実施例4】

【0104】

この実施例では、上記の構造(VIII)を有するヒドロキソイリジウムダイマーの調製について説明する。

【0105】

$\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54% Ir; 510 mg) と、2-(4-フルオロフェニル)-5-トリフルオロメチルピリジン(725 mg) と、水(5 mL) と、2-エトキシエタノール(20 mL) との混合物還流下にて4.5時間かけて強く攪拌した。NaOH(2.3 g) を水(5 mL) に入れた溶液を加えた後、水20 mLを加え、混合物を還流下にて2時間かけて攪拌した。この混合物を室温まで冷却し、水50 mLで希釈し、濾過した。1,2-ジクロロエタン30 mLとNaOH水溶液(2.2 gを水8 mLに入れたもの)を用いて6時間かけて固形分を還流下にて強く攪拌した。混合物から有機溶媒を蒸発させたところ、橙色の固体が水性相に懸濁した懸濁液が残った。この橙色の固体を濾過によって分離し、水で十分に洗浄し、真空下にて乾燥させたところ、イリジウムヒドロキソダイマー(分光分析的には純) 0.94 g (95%) が得られた。 ^1H NMR (CD_2Cl_2): -1.0 (s, 1H, IrOH)、5.5 (dd, 2H)、6.6 (dt, 2H)、7.7 (dd, 2H)、7.9 (dd, 2H)、8.0 (d, 2H)、9.1 (d, 2H)。 ^{19}F NMR (CD_2Cl_2): -62.5 (s, 3F)、-109.0 (ddd, 1F)。

30

40

【実施例5】

【0106】

この実施例では、イリジウムダイマーからのビス-シクロメタル化錯体の調製について説明する。

【0107】

(化合物1-p)

実施例4で得られたイリジウムヒドロキソダイマー(100 mg) と、アセト酢酸エチル(0.075 mL; 4倍過剰) と、ジクロロメタン(4 mL) との混合物を室温にて一晩攪拌した。この溶液を短いシリカプラグに通して濾過し、蒸発させたところ、橙黄色の

50

固体が得られた。これをヘキサンで洗浄し、乾燥させた。錯体の収率は109 mg (94%)であった。¹H NMR (CD₂Cl₂): 1.1 (t, CH₃)、3.9 (dm, CH₂)、4.8 (s, CH₃COCH)、5.9 (m)、6.7 (m)、7.7 (m)、8.0 (m)、8.8 (d)。¹⁹F NMR (CD₂Cl₂): -63.1 (s, 3F)、-63.2 (s, 3F)、-109.1 (ddd, 1F)、-109.5 (ddd)。分析: 算出値: C, 44.9; H, 2.6; N, 3.5。実測値: C, 44.4; H, 2.6; N, 3.3。

【0108】

(化合物1-w)

実施例4で得られたヒドロキソイリジウムダイマー(0.20 g)をTHF(6 mL)に加えた溶液をトリフルオロ酢酸50 mgで処理し、短いシリカプラグに通して濾過し、約0.5 mLになるまで蒸発させ、ヘキサン(8 mL)で処理し、一晩放置した。黄色い結晶性の固体を分離し、ヘキサンで洗浄し、真空下にて乾燥させた。収率(1:1 THF溶媒和物): 0.24 g (96%)。¹⁹F NMR (CD₂Cl₂, 20 °C): -63.2 (s, 3F)、-76.4 (s, 3F)、-107.3 (ddd, 1F)。¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C): 9.2 (br s, 1H)、8.2 (dd, 1H)、8.1 (d, 1H)、7.7 (m, 1H)、6.7 (m, 1H)、5.8 (dd, 1H)、3.7 (m, 2H, THF)、1.8 (m, 2H, THF)。

【0109】

(化合物1-x)

トリフルオロ酢酸塩中間体である化合物1-w(75 mg)と2-(4-ブロモフェニル)-5-プロモピリジン(130 mg)との混合物を、N₂下にて150~155 °Cで30分間攪拌した。得られた固体を室温まで冷却し、CH₂Cl₂に溶解させた。得られた溶液をシリカゲルに通して濾過し、蒸発させた。残渣を温かいヘキサンで数回洗浄し、真空下にて乾燥させたところ、黄色のフォトルミネセンスが得られる黄色い固体が残った。収率: 74 mg (86%)。¹⁹F NMR (CD₂Cl₂, 20 °C): -63.1 (s, 3F)、-63.3 (s, 3F)、-108.8 (ddd, 1F)、-109.1 (ddd, 1F)。¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C): 8.2 (s)、7.9 (m)、7.7 (m)、7.0 (d)、6.7 (m)、6.2 (dd)、6.0 (dd)。X線分析によって確認したところ、錯体はフッ素化配位子の窒素がトランスの配置にある meridional 型であった。

【実施例6】

【0110】

この実施例では、上記第5式のイリジウム化合物 mer-Ir(L^a)₃の調製について説明する。

【0111】

(化合物1-s)

この錯体については化合物1-nと同様にして合成した。NMR、TLCおよびTGAの各データによれば、成果物は facial 型と meridional 型の異性体のほぼ1:1の混合物であった。

【0112】

(化合物1-t)

IrCl₃·nH₂O(54% Ir; 0.40 g)と、2-(3,5-ジフルオロフェニル)-5-トリフルオロメチルピリジン(1.40 g)と、AgOCOCF₃(0.81 g)と、水(0.5 mL)との混合物を、温度を徐々に(30~40分間)165 °C(油浴)まで上げながらN₂流下にて強く攪拌した。165 °Cにて40分後、混合物が固化した。この混合物を室温まで冷却した。抽出物が脱色されるまで固形分をジクロロメタンで抽出した。ジクロロメタン溶液の組み合わせを短いシリカカラムに通して濾過し、蒸発させた。残渣をヘキサンで十分に洗浄し、真空下にて乾燥させた。収率: 0.53 g (49%)。¹⁹F NMR (CD₂Cl₂, 20 °C): -63.55 (s, 3F)、-63.

57 (s, 3F)、-63.67 (s, 3F)、-89.1 (t, 1F)、-100.6 (t, 1F)、-102.8 (dd, 1F)、-118.6 (ddd, 1F)、-119.3 (ddd, 1F)、-123.3 (ddd, 1F)。¹H NMR (CD₂Cl₂、20)、: 8.4 (s)、8.1 (m)、7.9 (m)、7.6 (s)、7.5 (m)、6.6 (m)、6.4 (m)。X線分析によって確認したところ、錯体はmeridional型であった。

【0113】

(化合物1-u)

この錯体については、化合物1-qと同様にして調製および単離した後、1,2-ジクロロエタン-ヘキサンから結晶化することで精製した。精製生成物の収率は53%であった。NMRデータによれば錯体はmer型であった。¹⁹F NMR (CD₂Cl₂、20)、: -63.48 (s, 3F)、-63.52 (s, 6F)、-105.5 (ddd, 1F)、-105.9 (ddd, 1F)、-106.1 (ddd, 1F)、-107.4 (t, 1F)、-107.9 (t, 1F)、-109.3 (t, 1F)。¹H NMR (CD₂Cl₂、20)、: 8.6 (m)、8.3 (s)、8.2 (s)、8.1 (m)、7.9 (m)、7.6 (m)、6.6 (m)、6.4 (m)、6.0 (m)、5.8 (m)。

【0114】

(化合物1-v)

トリフルオロ酢酸ジシクロ金属化中間体である化合物1-xと、2-(4-フルオロフェニル)-5-トリフルオロメチルピリジンとを用いて、このmer型錯体を化合物1-wと同様にして調製した。¹⁹F NMR (CD₂Cl₂、20)、: -63.30 (s, 3F)、-63.34 (s, 3F)、-63.37 (s, 3F)、-108.9 (ddd, 1F)、-109.0 (ddd, 1F)、-109.7 (ddd, 1F)。¹H NMR (CD₂Cl₂、20)、: 8.3-7.6 (m)、6.7 (m)、6.6 (dd)、6.3 (dd)、6.0 (dd)。1atmで昇華させると、この黄色いルミネッセンスを呈するmerisioanal型の錯体が異性化して緑色のルミネッセンスを呈するfacial型の異性体である化合物1-bになった。

【実施例7】

【0115】

この実施例では、本発明のイリジウム錯体を用いてOLEDを形成することについて説明する。

【0116】

正孔輸送層(HT層)と、エレクトロルミネッセンス層(EL層)と、少なくとも1つの電子輸送層(ET層)とを含む薄膜OLEDデバイスを、加熱蒸散法によって製造した。油拡散ポンプを備えたエドワード・オート(Edward Auto)306蒸発器を利用した。すべての薄膜堆積物についての到達真空度を10⁻⁶torrの範囲とした。成膜室は真空を遮断することなく5種類の膜を堆積できるものであった。

【0117】

酸化インジウムスズ(ITO)をITO層が約1000~2000になるようにコーティングしたガラス基板を利用した。まず、不要なITOエリアに1NのHCl溶液を用いてエッチングを施して基板をパターンニングし、第1の電極パターンを形成した。マスクにはポリイミドテープを利用した。パターンを形成したITO基板を液体洗剤溶液中にて超音波洗浄した。次に、この基板を蒸留水で水洗した後、イソプロパノールで洗浄し、トルエン蒸気中にて約3時間かけて脱脂した。

【0118】

このようにして洗浄した、パターンが形成されたITO基板を真空チャンバに装着し、チャンバを10⁻⁶torrまでポンプダウンした。次に、酸素プラズマを用いて約5~10分間かけて基板をさらに洗浄した。洗浄後、加熱蒸散によって薄膜の複数の層を基板に順次成膜した。最後に、パターンを形成したAlの金属電極をマスクを介して堆積させた

。水晶モニタ (S y c o n S T C - 2 0 0) を利用して堆積中に膜厚を測定した。実施例に記載の膜厚はいずれも堆積される材料の密度を 1 と仮定して算出した名目値である。続いて、完成した O L E D デバイスを真空チャンバから取り出し、封入せずにすみやかにキャラクタライズした。

【 0 1 1 9 】

デバイスの層と厚さを第 6 表にまとめておく。いずれの場合もアノードは上述したような I T O であり、カソードは厚さが 7 0 0 ~ 7 6 0 の範囲にある A l であった。サンプルのうちのいくつかでは、二層電子輸送層を用いた。最初に示した層を E L 層に隣接させて形成した。

【 0 1 2 0 】

【 表 1 0 】

表6 Alq ₃ =トリス (8-ヒドロキシキノラト)アルミニウム DDPA=2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン Ir(ppy) ₃ =fac-トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム MPMP=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			
試料	HT 層 (厚さ, Å)	EL 層 (厚さ, Å)	ET 層 (厚さ, Å)
比較例	MPMP (528)	Ir(ppy) ₃ (408)	DDPA(106)+Alq ₃ (320)
1	MPMP (520)	化合物 <u>1-b</u> (499)	DDPA (125)+Alq ₃ (365)
2	MPMP (541)	化合物 <u>1-b</u> (580)	DDPA (407)
3	MPMP (540)	化合物 <u>1-e</u> (499)	DDPA (112)+Alq ₃ (340)
4	MPMP (525)	化合物 <u>1-k</u> (406)	DDPA (106)Alq ₃ (341)
5	MPMP (570)	化合物 <u>1-i</u> (441)	DDPA (107)+Alq ₃ (339)
6	MPMP (545)	化合物 <u>1-j</u> (462)	DDPA (111)+Alq ₃ (319)
7	MPMP (643)	化合物 <u>1-g</u> (409)	DDPA (112)+Alq ₃ (361)
8	MPMP (539)	化合物 <u>1-f</u> (430)	DDPA (109)+Alq ₃ (318)
9	MPMP (547)	化合物 <u>1-a</u> (412)	DDPA (105)+Alq ₃ (300)
10	MPMP (532)	化合物 <u>1-h</u> (457)	DDPA (108)+Alq ₃ (306)
11	MPMP (603)	化合物 <u>1-d</u> (415)	DDPA (111)+Alq ₃ (303)

【 0 1 2 1 】

10

20

30

40

【表 1 1】

表6、続き			
試料	HT層 (厚さ, Å)	EL層 (厚さ, Å)	ET層 (厚さ, Å)
12	MPMP (551)	化合物 1-c (465)	DDPA (106)+Alq ₃ (313)
13	MPMP (520)	化合物 1-l (405)	DDPA (410)
14	MPMP (504)	化合物 1-b (400)	DDPA (393)
15	MPMP (518)	化合物 1-b (153)	DDPA (418)
16	MPMP (556)	化合物 1-m (416)	DDPA (430)
17	MPMP (520)	化合物 1-n (419)	DDPA (420)
18	MPMP (511)	化合物 1-o (412)	DDPA (413)
19	MPMP (527)	化合物 1-p (425)	DDPA (412)
20	MPMP (504)	化合物 1-q (417)	DPA (407)
21	MPMP (525)	化合物 1-t (419)	DPA (416)
22	MPMP (520)	化合物 1-u (421)	DPA (405)

10

20

30

【0122】

OLEDサンプルの(1)電流-電圧(I-V)曲線と、(2)エレクトロルミネッセンス放射輝度 vs. 電圧と、(3)エレクトロルミネッセンススペクトル vs. 電圧とを測定することで、これらのサンプルをキャラクタライズした。使用した装置200を図2に示す。OLEDサンプル220のI-V曲線の測定には、ケイスリー(Keithley)製のSource-Measurement Unit Model 237、280を用いた。エレクトロルミネッセンス放射輝度(単位Cd/m²) vs. 電圧の測定にはミノルタ製のLS-110ルミネッセンスメータ210を使用し、電圧の走査にはケイスリー(Keithley)製のSMUを用いた。一对のレンズ230を用いて電子シャッター240を介して光を集め、分光器250を通して拡散させ、続いてダイオードアレイ検出器260で測定することによって、エレクトロルミネッセンススペクトルを得た。3種類の測定をすべて同時に行い、コンピュータ270によって制御した。LEDのエレクトロルミネッセンス放射輝度を、デバイスを起動するのに必要な電流密度で割ることで、特定電圧でのデバイスの効率を求めた。単位はCd/Aである。

40

【0123】

結果を以下の第7表にまとめておく。

【0124】

【表 1 2】

表7 イリジウム化合物の電発光特性				
試料	ピーク放射輝度 Cd/m ²	ピーク放射輝度 での効率 Cd/A	ピーク効率 Cd/A	概算ピーク波長 nm
比較例	540 で 22 V	0.39	0.48	522
1	1400 で 21 V	3.4	11	525
2	1900 で 25 V	5.9	13	525
3	830 で 18 V	1.7	13.5	525
4	7.6 で 27 V	0.005	0.13	521
5	175 で 25 V	0.27	1.8	530, 563
6	514 で 20 V	1.5	2.2	560
7	800 で 26 V	0.57	1.9	514
8	1200 で 28 V	0.61	2	517
9	400 で 18 V	1.1	4	545
10	190 で 16 V	2.3	3.3	575
11	1150 で 25 V	1.2	3.8	506, 526
12	340 で 20 V	0.49	2.1	525
13	400 で 21 V	3	5	520
14	1900	5	9	525
15	2500	6	11	525
16	100 で 27 V	0.17	0.2	560
17	3.5 で 28 V	0.005	0.014	575
18	30 で 26 V	0.08	0.16	590

10

20

30

40

【 0 1 2 5 】

【表 13】

表7 イリジウム化合物のエレクトロルミネッセンス特性				
試料	ピーク放射輝度 Cd/m ²	ピーク放射輝度 での効率 Cd/A	ピーク効率 Cd/A	概算ピーク波長 nm
19	2000 で 21 V	6	8	532
20	350 で 26 V	0.60	1.6	595
21	1200 で 22 V		5	545
22	80 で 19 V		1	540

10

【0126】

ピーク効率はデバイスに含まれるエレクトロルミネッセンス化合物の値を最もよく示すものである。この値から、特定の数値の光子出力（放射輝度）を得るにはどれだけの数の電子をデバイスに入力しなければならないかが分かる。これは基本的に重要な数値であり、発光材料の固有の効率が反映されている。また、効率が高ければ高いほど同じ放射輝度を得るのに必要な電子の数は少なくてすむことになり、結果として電力消費量が少なくてすむことになるため、実用化時にも重要な数値である。さらに、効率の良いデバイスほど、熱が発生したり望ましくない化学的な副作用を伴ったりすることなく、注入される電子が高い比率で光子に変換されるため、寿命が長くなることが多い。本発明によるイリジウム錯体の大半は、親のファクトリス（2-フェニルピリジン）イリジウム錯体よりもピーク効率がかなり高くなっている。効率が低めの錯体にも、上述したようにリン光材料またはフォトルミネッセンス材料として、あるいは触媒としての有用性がある。

20

【実施例 8】

【0127】

この実施例では、式 XI で表される、配位子の親化合物である 1-(2,4-ジフルオロ-フェニル)-イソキノリンの調製について説明する。

30

【0128】

2,4-ジフルオロフェニルボロン酸（アルドリッチ・ケミカル・カンパニー（Aldrich Chemical Co.）、13.8 g、87.4 mmol）と、1-クロロイソキノリン（Aldrich Chemical Co.、13 g、79.4 mmol）と、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム（0）（アルドリッチ、3.00 g、2.59 mmol）と、炭酸カリウム（E・M・サイエンス（EM Science）、24.2 g、175 mmol）と、水（300 mL）と、ジメトキシエタン（アルドリッチ、300 mL）とを N₂ 下にて 20 時間かけて還流攪拌した後、混合物を室温まで冷却し、有機層と水性層とを分離した。水性層をジエチルエーテル 3 × 150 mL で抽出し、有機画分の組み合わせを硫酸ナトリウムで乾燥させ、濾過し、乾燥するまで濾液を蒸発させた。まず最初に触媒副産物を 4 : 1 ヘキサン / CH₂Cl₂ で溶出し、最後に生成物を CH₂Cl₂ / MeOH（9.5 : 0.5、生成物 R_f = 0.7）で溶出する形で、粗材料をシリカゲルカラムにてクロマトグラフにかけた。純粋な生成画分を回収し、減圧下にて乾燥させたところ、NMR 分光法にて > 95% 純度の明るい黄色の固体 17.7 g（92% 単離収率）が得られた。¹H NMR（CDCl₃、296 K、300 MHz）： 8.61（1H, d, J = 5.7 Hz）、7.89（1H, d, J = 8.2 Hz）、7.67 - 7.85（3H, m）、7.52 - 7.63（2H, m）、6.95 - 7.12（2H, m）ppm。¹⁹F NMR（CDCl₃、296 K、282 MHz） - 109.0

40

50

1 (1F, brs)、-109.87 (1F, d, $J_{F-F} = 8.5$ Hz)。

【実施例 9】

【0129】

この実施例では、架橋したジクロロダイマーである [IrCl{2-(2,4-ジフルオロ-フェニル)-イソキノリン}₂]₂ の調製について説明する。

【0130】

実施例 8 で得られた 1-(2,4-ジフルオロ-フェニル)-イソキノリン (1.00 g、4.15 mmol) と、IrCl₃(H₂O)₃ (ストレム・ケミカルズ (Strem Chemicals)、703 mg、1.98 mmol) と、2-エトキシエタノール (アルドリッチ・ケミカル・カンパニー (Aldrich Chemical Co.)、25 mL) とを 15 時間かけて還流攪拌した後、沈殿物を濾過して単離し、メタノールで洗浄し、減圧下にて乾燥させたところ、NMR 分光法にて > 95% 純度の赤橙色の固体として生成物 1.04 g (74%) が得られた、¹H NMR (CD₂Cl₂、296 K、300 MHz) : 8.85 (2H, d, $J = 6.4$ Hz)、8.38 (2H, dd, $J = 8.8$ および 9.5 Hz)、7.82 - 7.97 (m, 4H)、7.67 - 7.7.8 (2H, m)、6.81 (2H, d, $J = 6.4$ Hz)、6.42 (2H, ddd, $J = 2.4$ 、 3.3 および 11.4 Hz)、5.25 (2H, dd, $J = 2.4$ および 8.8 Hz) ppm。¹⁹F NMR (CDCl₃、296 K、282 MHz) -95.7 (2F, d, $J_{F-F} = 12$ Hz)、-108.03 (2F, d, $J_{F-F} = 12$ Hz)。

10

【実施例 10】

20

【0131】

この実施例では、ビス-シクロ金属化イリジウム錯体である [Ir(acac){1-(2,4-ジフルオロ-フェニル)-イソキノリン}₂] すなわち第 8 表の錯体 8-r の調製について説明する。

【0132】

実施例 9 で得られた [IrCl{1-(2,4-ジフルオロ-フェニル)-イソキノリン}₂]₂ (300 mg、0.212 mmol) と、ナトリウムアセチルアセトナート (アルドリッチ・ケミカル・カンパニー (Aldrich Chemical Co.)、78 mg、0.636 mmol) と、2-エトキシエタノール (10 mL) とを 120 度にて 0.5 時間攪拌した。次に減圧下にて揮発性の成分を除去した。残渣をジクロロメタンに入れ、この溶液を、ジクロロメタンを溶出溶媒として用いてシリカゲルのパッドに通した。得られた赤橙色の濾液を乾燥するまで蒸発させ、続いてメタノール中に懸濁させた。沈殿した生成物を濾過して単離し、減圧下にて乾燥させた。単離収率 = 230 mg (70%)。¹H NMR (CD₂Cl₂、296 K、300 MHz) : 8.40 (2H, dd、 $I = 8.8$ および 9 Hz)、7.97 (2H, d, $J = 8.1$ Hz)、7.78 (2H, ddd, $J = 0.7$ 、 6.6 および 7.8 Hz)、7.70 (2H, dd, $J = 1.3$ および 8.4 Hz)、7.66 (2H, d, $J = 6.4$ Hz)、6.44 (2H, ddd, $J = 2.4$ 、 5.9 および 10.8 ppm)、5.68 (2H, dd, $J = 2.4$ および 8.5 Hz)、5.30 (1H, s)、1.78 (6H, s)。¹⁹F NMR (CDCl₃、296 K、282 MHz) -96.15 (2F, d, $J_{F-F} = 11.3$ Hz)、-109.13 (2F, d, $J_{F-F} = 11.3$ Hz)。

30

40

【0133】

同様の手順で第 8 表の化合物 8-a ~ 8-k および化合物 8-s を調製した。

【0134】

第 8 表の化合物 8-l ~ 8-q については実施例 2 の手順で調製した。

【実施例 11】

【0135】

実施例 7 に記載の手順を利用して薄膜 OLED デバイスを製造した。デバイスの層と厚さを第 10 表にまとめておく。いずれの場合もアノードは上述したような ITO であり、カソードは厚さが 700 ~ 760 の範囲にある Al であった。

50

【 0 1 3 6 】

【 表 1 4 】

表10			
MPMP=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			
DPA=4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン			
試料	HT層 (厚さ, Å)	EL層 (厚さ, Å)	ET層 (厚さ, Å)
11-1	MPMP (572)	化合物 <u>8-a</u> (419)	DPA (400)
11-2	MPMP (512)	化合物 <u>8-b</u> (407)	DPA (394)
11-3	MPMP (548)	化合物 <u>8-c</u> (441)	DPA (408)
11-4	MPMP (508)	化合物 8-d (410)	DPA (408)
11-5	MPMP (560)	化合物 8-e (421)	DPA (407)
11-6	MPMP (526)	化合物 8-f (409)	DPA (405)

10

20

【 0 1 3 7 】

【表 1 5】

表10			
MPMP=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			
DPA=4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン			
試料	HT層 (厚さ,Å)	EL層 (厚さ,Å)	ET層 (厚さ,Å)
11-7	MPMP (890)	化合物 8-g (408)	DPA (402)
11-8	MPMP (514)	化合物 8-h (465)	DPA (403)
11-9	MPMP (564)	化合物 8-i (418)	DPA (413)
11-10	MPMP (564)	化合物 8-j (405)	DPA (407)
11-11	MPMP (522)	化合物 8-k (400)	DPA (408)
11-12	MPMP (529)	化合物 8-l (421)	DPA (408)
11-13	MPMP (530)	化合物 8-m (411)	DPA (411)
11-14	MPMP (537)	化合物 8-o (412)	DPA (409)
11-15	MPMP (509)	化合物 8-p (405)	DPA (405)
11-16	MPMP (512)	化合物 8-q (414)	DPA (402)
11-17	MPMP (529)	化合物 8-r (442)	DPA (412)
11-18 102961-31	MPMP (524)	化合物 8-s (407)	DPA (408)

10

20

30

40

【0138】

実施例7と同様にしてOLEDサンプルをキャラクタライズした。結果を以下の第12表にまとめておく。

【0139】

【表 1 6】

表11 イリジウム化合物の電発ルミネッセンス特性			
試料	ピーク放射輝度 Cd/m ²	ピーク効率 Cd/A	概算ピーク波長 nm
11-1	45 で 22 V	0.13	628
11-2	32 で 20 V	0.12	> 600
11-3	340 で 24	2.5	590
11-4	350 で 22 V	1.7	625
11-5	300 で 21 V	1.5	> 600
11-6	200 で 20 V	1.1	605, 650
11-7	300 で 23 V	5	605
11-8	280 で 21 V	2.9	590
11-9	1000 で 20 V	3.5	592
11-10	380 で 21 V	2.3	610, 650
11-11	8 で 23 V	0.25	624
11-12	800 で 20 V	2.3	610, 650
11-13	360 で 22 V	1.5	590
11-14	160 で 24 V	1.2	590
11-15	80 で 21 V	1.1	597
11-16	170 で 21 V	0.8	615
11-17	1300 で 22 V	4	600
11-18	540 で 20 V	1.6	622

10

20

30

40

【実施例 1 2】

【0 1 4 0】

この実施例では、別のフェニルピリジン配位子の調製について説明する。

【0 1 4 1】

以下の第 1 2 表に示すフェニルピリジン化合物 1 2 - a ~ 1 2 - j については、実施例 1 で説明したようにして調製した。

【0 1 4 2】

50

【表 17】

表12										
化合物	A	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉
12-a	C	H	CH ₃	H	H	F	H	F	H	H
12-b	C	H	CH ₃	H	H	H	CF ₃	H	CF ₃	H
12-c	C	H	H	CH ₃	H	F	H	F	H	H
12-d	C	H	CH ₃	H	H	H	CF ₃	H	H	H
12-e	C	H	H	CH ₃	H	H	CF ₃	H	CF ₃	H
12-f	C	H	H	H	H	H	CF ₃	H	H	H
12-g	C	H	H	H	H	F	H	F	H	H
12-h	C	H	t-Bu	H	H	H	H	F	H	H
12-i	C	H	t-Bu	H	H	H	CF ₃	H	CF ₃	H
12-j	C	H	CH ₃	H	H	H	H	CF ₃	H	H

10

【0143】

分析データおよびNMRデータを以下の第13表にまとめておく。

20

【0144】

【表 18】

表13

化合物	税率 (%)	B.p./ mm Hg (m.p.) °C	NB No	¹ H NMR	¹⁹ F NMR
12-a	61.5	70-72/0.03	101394-104	2.39(3H), 6.99(2H), 7.02(1H), 7.57(1H), 7.99(1H) 8.56(1H)	-102.96 (1F, m), -113.18 (1F,m)

30

【0145】

【表 19】

化合物	税率 (%)	B.p./ mm Hg (m.p.) °C	NB No	¹ H NMR	¹⁹ F NMR
12-b	39	66-68/0.01	101394-115	2.47(3H), 7.17(1H), 7.63(1H), 7.91(1H), 8.48(2H), 8.60 (1H), 9.00(1H)	-63.23 (s)
12-c	76	75-76/0.01 (54-56)	101394-121	2.25(3H), 6.90(2H), 7.55(2H), 8.50(1H), 8.85(1H),	-110.37 (1F, m) -113.50 (1F,m)
12-d	76	69-70/0.06 (44-46)	101394-129	2.35(3H), 7.05(1H), 7.55(2H), 8.01(1H), 8.18(1H), 8.50(1H)	-63.03 (s)
12-e	84	(83-85)	102960-48	2.43(3H) 7.66(1H), 7.87(1H), 8.47(2H), 8.59 (1H)	-63.18 (s)
12-f	72	64-65/0.02 6	99344-13	7.20(1H), 7.65(3H), 8.10(1H), 8.17(1H), 8.65(1H), 9.43(1H)	-63.05 (s)

10

20

30

40

【表 2 0】

化合物	税率 (%)	B.p./ mm Hg (m.p.) °C	NB No	¹ H NMR	¹⁹ F NMR
12-g	36	62/0.01	101394-93	6.90(1H), 7.18(2H), 7.68(2H), 7.95(1H), 8.65(1H),	-109.70 (1F, m) -113.35 (1F, m)
12-h	49	99-101/0.2 6	102960-117	-	-
12-i	58	108-109/0. 1	103555-3	1.35(9H) 7.34(1H) 7.72(1H) 7.88(1H) 8.44(2H) 8.61(1H)	-63.19
12-j	46	76-77/01 (52-54)	102960-143	2.46(3H) 7.15(1H) 7.60(1H) 7.73(2H) 8.11(2H) 8.59(1H)	-62.86

10

20

30

【0147】

[(dpppb)PdCl₂]触媒(dpppb = 1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン)の存在下、2-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジンと2,4-ジメトキシフェニルマグネシウムプロミドとの熊田カップリングを行って、2-(2', 4'-ジメトキシフェニル)-5-トリフルオロメチルピリジンを調製した。

【実施例13】

【0148】

この実施例では、ジクロロ-架橋二核ビス-シクロ金属化Ir錯体を形成することについて説明する。

【0149】

IrCl₃・nH₂Oと対応する2-アリアルピリジンとの水性2-エトキシエタノール中での反応によってIr錯体を調製した。この方法は、2-フェニルピリジンについて(非特許文献8)(非特許文献9)の手順と同様である。IrCl₃・nH₂Oと、2-アリアルピリジン(Irあたり2.2~2.8当量)と、2-エトキシエタノール(IrCl₃・nH₂O 1gあたり約30mL)と、水(2-エトキシエタノール30mLあたり約5mL)との混合物を還流下にて(N₂)4~10時間かけて強く攪拌した。室温まで冷却した後、濃HCl(IrCl₃・nH₂O 1gあたり3mL)を加え、混合物を30分

40

50

間攪拌した。この混合物を水で希釈し、1～2時間攪拌し、濾過した。固体生成物を水、メタノールにて洗浄し、真空下にて乾燥させた。収率は65から99%の範囲であった。

【実施例14】

【0150】

この実施例では、第6式で表される本発明のIr錯体(式中、L'はClである)を形成することについて説明する。

【0151】

(第3級ホスフィン、COまたはイソニトリルの単座配位子を含有するジシクロ金属化アリールピリジンイリジウム(III)単核錯体)

実施例13のようにして得たジシクロ-架橋二核ビス-シクロ金属化Ir錯体と、単座配位子L'と、1,2-ジシクロエタン(DCE)またはトルエンとの混合物を、すべての固形分が溶解するまで還流下にて(N₂またはL'がCOの場合はCO)攪拌した後、さらに3分間～1時間攪拌した。この生成物を単離し、蒸発させて精製し、空气中で結晶化させた。それぞれの錯体についての手順の詳細については以下に述べる。すべての錯体をNMR分光分析データ(³¹P NMR = ³¹P - {¹H} NMR)によってキャラクタライズした。錯体の熱安定性が不十分であったことから、満足できる燃焼分析結果は得られなかった。化合物9-kの両方の異性体すなわち窒素がトランス配置にあるメジャー異性体と、窒素がシスの配置にあるマイナー異性体とを、単結晶X線回折によってキャラクタライズした。

【0152】

(錯体9-d(第9表))

実施例12のフェニルピリジン化合物12-fを用いて得たジシクロ-架橋二核ビス-シクロ金属化Ir錯体(100mg)と、配位子L'としての2,6-(CH₃)₂C₆H₃NCである配位子NC-1(26mg)(シグマ-アルドリッチ(Sigma-Aldrich)のフルカ(Fluka)化学ラインから購入)と、DCE(1.5mL)との混合物を還流下にて5分間攪拌した。室温への冷却時、強い青緑色のフォトルミネッセンス溶液をヘキサンで処理(15mL、滴下)した。黄色い結晶を分離し、ヘキサン(3×3mL)で洗浄し、真空下にて乾燥させた。収率:0.115g(96%)。¹H NMR(CD₂Cl₂, 20)、:2.2(s, 6H, CH₃); 6.35(d, 1H, arom H); 6.65(d, 1H, arom H); 7.1(m, 4H, arom H); 7.3(m, 1H, arom H); 7.5(m, 1H, arom H); 7.9(d, 2H, arom H); 8.1(m, 5H, arom H); 9.4(d, 1H, arom H); 10.0(d, 1H, arom H)。¹⁹F NMR(CD₂Cl₂, 20)、:-62.7(s, 3F, CF₃); -62.8(s, 3F, CF₃)。

【0153】

(錯体9-g(第9表))

実施例1のフェニルピリジン化合物2-yを用いて得たジシクロ-架橋二核ビス-シクロ金属化Ir錯体(120mg)と、配位子L'としての2,6-(CH₃)₂C₆H₃NCである配位子NC-1(26mg)(シグマ-アルドリッチ(Sigma-Aldrich)のフルカ(Fluka)化学ラインから購入)と、DCE(2mL)との混合物を還流下にて10分間攪拌した。室温への冷却時、強い青緑色のフォトルミネッセンス溶液をヘキサンで処理(4mL、滴下)した。黄色い結晶を分離し、ヘキサン(3×3mL)で洗浄し、真空下にて乾燥させた。収率:0.13g(93%)。¹H NMR(CD₂Cl₂, 20)、:2.2(s, 6H, CH₃); 6.35(d, 1H, arom H); 6.65(d, 1H, arom H); 7.1(m, 5H, arom H); 8.0(d, 2H, arom H); 8.25(m, 4H, arom H); 9.6(s, 1H, arom H); 10.4(s, 1H, arom H)。¹⁹F NMR(CD₂Cl₂, 20)、:-62.8(s, 6F, CF₃); -62.9(s, 3F, CF₃); -63.0(s, 3F, CF₃)。

【0154】

10

20

30

40

50

(錯体 9 - j (第 9 表))

実施例 1 のフェニルピリジン化合物 2 - k を用いて得たジクロロ - 架橋二核ビス - シクロ金属化 Ir 錯体 (300 mg) と、配位子 L' としてのトリフェニルホスフィン (120 mg) と、トルエン (6 mL) との混合物を還流下にて 10 分間攪拌した。室温への冷却時、黄色い結晶が緑色のフォトルミネッセンス溶液から沈殿した。室温にて 2 日間保持した後、ヘキサン (8 mL) を加えた。1 日後、黄色い結晶を分離し、ヘキサンで洗浄 (3 x 3 mL) し、真空下にて乾燥させた。収率: 0.41 g (97%)。¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C)、 δ : 5.5 (m, 2H, arom H); 6.7 (m, 2H, arom H); 7.2 - 7.9 (m, 21H, arom H); 8.05 (s, 2H, arom H); 9.15 (s, 1H, arom H); 9.65 (s, 1H, arom H)。¹⁹F NMR (CD₂Cl₂, 20 °C)、 δ : -62.9 (s, 3F, CF₃); -63.0 (s, 3F, CF₃); -107.9 (m, 1F, arom F); -108.3 (m, 1F, arom F)。³¹P NMR (CD₂Cl₂, 20 °C)、 δ : -3.2 (d, J_{P-F} = 5.9 Hz)。この生成物には、以下の NMR パラメータを持つマイナー異性体 (約 10%) が含まれている。¹⁹F NMR (CD₂Cl₂, 20 °C)、 δ : -63.5 (s, 3F, CF₃); -63.9 (s, 3F, CF₃); -107.4 (m, 1F, arom F); -108.9 (m, 1F, arom F)。³¹P NMR (CD₂Cl₂, 20 °C)、 δ : -10.8 (d, J_{P-F} = 6.3 Hz)。

10

【0155】

(錯体 9 - k (第 9 表))

実施例 1 のフェニルピリジン化合物 2 - k を用いて得たジクロロ - 架橋二核ビス - シクロ金属化 Ir 錯体 (102 mg) と、配位子 L' としてのトリアリールホスフィン化合物 (Ar_f)₃P (式中、Ar_f = 3, 5 - (CF₃)₂C₆H₃である) (102 mg) と、トルエン (8 mL) との混合物を、すべての固形分が溶解するまで還流下にて 10 分間攪拌した。室温まで冷却した後、混合物をヘキサン (10 mL) で処理し、約 +10 °C にて 3 時間保持した。黄色い結晶性の固体を分離し、ヘキサンで洗浄し、真空下にて乾燥させた。この化合物はスカイプルーのフォトルミネッセンスを呈した。この生成物を ¹⁹F NMR 分析したところ、未反応のジクロロ架橋錯体が約 10% あることが明らかになった。L₅ (30 mg) の存在下にて沸騰しているトルエン中で固形物を加熱した後、続いて約 +10 °C にて 12 時間冷却し、ジクロロ架橋 (gridded) 錯体を含まない錯体 9 - k を単離した。これをヘキサンで洗浄し、真空下にて乾燥させた。収率: 0.17 g (86%)。¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C)、 δ : 5.4 (m, 1H, arom H); 5.9 (m, 1H, arom H); 6.75 (m, 2H, arom H); 7.2 (m, 2H, arom H); 7.75 (m, 2H, arom H); 7.9 (m, 7H, arom H); 8.05 (s, 2H, arom H); 8.15 (s, 2H, arom H); 8.85 (s, 1H, arom H); 9.4 (s, 1H, arom H)。¹⁹F NMR (CD₂Cl₂, 20 °C)、 δ : -63.2 (s, 3F, CF₃); -63.9 (s, 3F, CF₃); -64.0 (s, 18F, L₅ CF₃); -105.4 (m, 1F, arom F); -106.1 (m, 1F, arom F)。³¹P NMR (CD₂Cl₂, 20 °C)、 δ : -2.2 (d, J_{P-F} = 5.9 Hz)。この錯体には互いにトランスの配置にある窒素原子が含まれている (X 線)。この単結晶の集まりを X 線分析したところ、形状の異なる結晶がいくつか見出された。こうしたいくつかのうちの 1 つを X 線回折によって分析したところ、マイナー異性体で Ir のまわりに N 原子がシス配置にあることが確認された。

20

30

40

【0156】

(錯体 9 - l (第 9 表))

実施例 1 のフェニルピリジン化合物 2 - k (180 mg) を DCE (8 mL) に入れて得たジクロロ - 架橋二核ビス - シクロ金属化 Ir 錯体の沸騰している溶液に L' としての一酸化炭素の気泡を導入した。加熱器の電源を切り、CO の気泡を混合物に通しながら溶液を徐々に室温まで冷却した。淡い黄色の結晶が沈殿しはじめたら、ヘキサン (10 mL

50

)を2 mLずつ徐々に加えた。室温にて30分間保持した後、結晶(白っぽい青のフトルミネッセンス)を分離し、ヘキサンで洗浄し、15分間かけて真空下にて乾燥させた。収率:0.145 g (78%)。¹H NMR (CD₂Cl₂, 20 °C)、 δ : 5.6 (m, 1H, arom H); 6.15 (m, 1H, arom H); 6.8 (m, 2H, arom H); 7.8 (m, 2H, arom H); 8.1 (m, 2H, arom H); 8.25 (m, 2H, arom H); 9.2 (s, 1H, arom H); 10.15 (s, 1H, arom H)。¹⁹F NMR (CD₂Cl₂, 20 °C)、 δ : -62.8 (s, 3F, CF₃); -62.9 (s, 3F, CF₃); -106.5 (m, 1F, arom F); -106.7 (m, 1F, arom F)。

【0157】

錯体9-dの場合と同じ手順で、それぞれフェニルピリジン化合物12-a、12-c、12-g、12-d、2-k、12-fおよび2-kを用いて、錯体9-a、9-b、9-c、9-e、9-f、9-hおよび9-iを製造した。

【実施例15】

【0158】

実施例7に記載の手順を利用して薄膜OLEDデバイスを製造した。デバイスの層と厚さを第14表にまとめておく。いずれの場合もアノードは上述したようなITOであり、カソードは厚さが700~760 Åの範囲にあるAlであった。

【0159】

【表21】

表 14			
MPMP=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			
DPA=4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン			
試料	HT層 (厚さ, Å)	EL層 (厚さ, Å)	ET層 (厚さ, Å)
15-1	MPMP (516)	化合物 9-a (408)	DPA (413)
15-2	MPMP (518)	化合物 9-c (404)	DPA (402)
15-3	MPMP (508)	化合物 9-d (354)	DPA (421)
15-4	MPMP (504)	化合物 9-e (403)	DPA (410)
15-5 102924-5	MPMP (501)	化合物 9-f (407)	DPA (415)
15-6 102924-40	MPMP (518)	化合物 9-g (404)	DPA (405)

【0160】

実施例7と同様にしてOLEDサンプルをキャラクタライズした。結果を以下の第15表にまとめておく。

【0161】

【表 2 2】

表15 イリジウム化合物のエレクトロルミネッセンス特性			
試料	ピーク放射輝度 Cd/m ²	ピーク効率 Cd/A	概算ピーク波長 nm
15-1	6 で 16 V	0.7	450 + 500
15-2	1 で 21 V	0.25	510
15-3	60 で 22 V	0.8	464 + 493
15-4	25 で 23 V	1.2	460 + 512
15-5	320 で 22 V	2.4	538
15-6	350 で 23 V	1.5	484 + 509

10

20

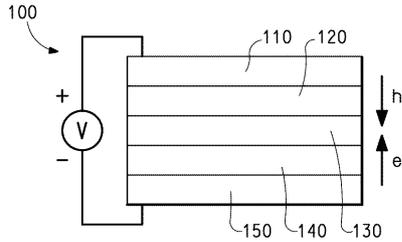
【図面の簡単な説明】

【 0 1 6 2 】

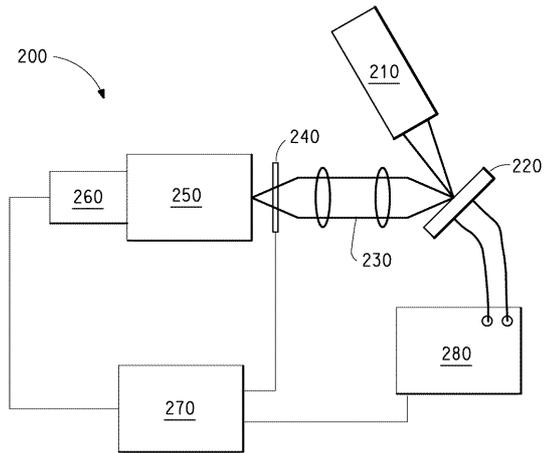
【図 1】発光デバイス（LED）の概略図である。

【図 2】LED試験装置の概略図である。

【 図 1 】



【 図 2 】



【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成 15 年 12 月 3 日 (2003.12.3)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 全文

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

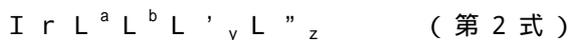
表 8 に示す化合物 8 - a ~ 8 - s から選択されることを特徴とする化合物。

【 請求項 2 】

2 つの電気接触層の間に少なくとも 1 つの活性層を含む有機電子デバイスであって、少なくとも 1 つの活性層が表 8 に示す化合物 8 - a ~ 8 - s から選択される化合物を少なくとも 1 つ含むことを特徴とする有機電子デバイス。

【 請求項 3 】

放射極大が 570 から 700 nm の範囲である放射層を含み、放射層の少なくとも 20 重量 % が以下の第 2 式



(式中、

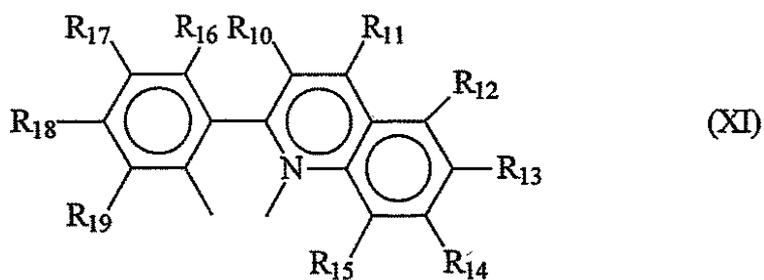
y は 1 であり、

z は 0 であり、

L' は二座配位子であるが、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ではなく、

L^a および L^b は互いに同一または異なり、L^a および L^b の各々が以下の構造 (X I) および構造 (X I I)

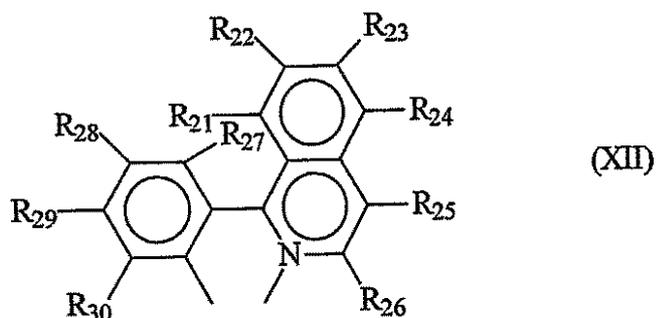
【化 1】



(式中、

$R_{10} \sim R_{19}$ のうち少なくとも1つが、Fと、 $C_n F_{2n+1}$ と、 $O C_n F_{2n+1}$ と、 $O C F_2$ Xと、から選択される(式中、 n は1~6の整数であり、XはH、ClまたはBrである)

【化 2】



(式中、

$R_{21} \sim R_{30}$ のうち少なくとも1つが、Fと、 $C_n F_{2n+1}$ と、 $O C_n F_{2n+1}$ と、 $O C F_2$ Xと、から選択される(式中、 n は1~6の整数であり、XはH、ClまたはBrである)から選択される構造を有する)を有する化合物を少なくとも1種含むことを特徴とする有機電子デバイス。

【請求項 4】

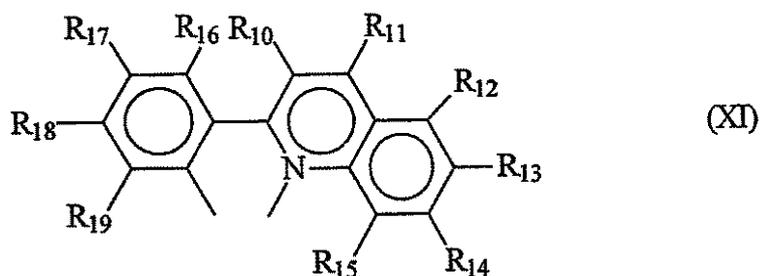
放射極大が570から700nmの範囲である放射層を含み、放射層の少なくとも20重量%が以下の第3式



(式中、

L^a 、 L^b および L^c は互いに同一または異なり、 L^a 、 L^b および L^c の各々が以下の構造(XI)および構造(XII)

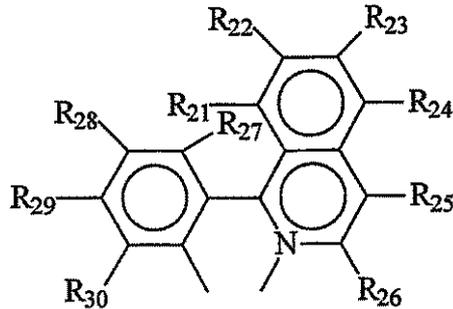
【化 3】



(式中、

$R_{10} \sim R_{19}$ のうち少なくとも1つが、Fと、 $C_n F_{2n+1}$ と、 $O C_n F_{2n+1}$ と、 $O C F_2$ Xと、から選択される(式中、 n は1~6の整数であり、XはH、ClまたはBrである))

【化4】



(XII)

(式中、

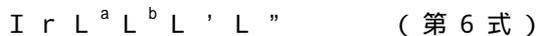
$R_{21} \sim R_{30}$ のうち少なくとも1つが、Fと、 $C_n F_{2n+1}$ と、 $O C_n F_{2n+1}$ と、 $O C F_2$ Xと、から選択される(式中、 n は1~6の整数であり、XはH、ClまたはBrである))から選択される構造を有する)を有する化合物を少なくとも1種含むことを特徴とする有機電子デバイス。

【請求項5】

表9に示す化合物9-a~9-lから選択されることを特徴とする化合物。

【請求項6】

放射極大が450から500nmの範囲である放射層を含み、放射層の少なくとも20重量%が以下の第6式



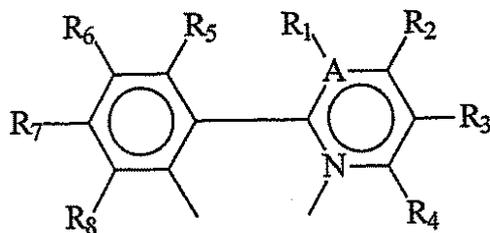
(式中、

L' は、ホスフィンと、イソニトリルと、一酸化炭素と、から選択され、

L'' は、Fと、Clと、Brと、Iと、から選択され、

L^a および L^b は以下の構造(I)

【化5】



(I)

(式中、

$R_1 \sim R_8$ は独立して、アルキル基と、アルコキシ基と、ハロゲン基と、ニトロ基と、シアノ基と、フルオロ基と、フッ素化アルキル基と、フッ素化アルコキシ基と、から選択され、 $R_1 \sim R_8$ のうち少なくとも1つが、Fと、 $C_n F_{2n+1}$ と、 $O C_n F_{2n+1}$ と、 $O C F_2$ Xと、から選択され(式中、 n は1~6の整数であり、XはH、ClまたはBrである)、AがCである)を有する)を有する化合物を少なくとも1種含むことを特徴とする有機電子デバイス。

【請求項7】

L'' がClであり、 L' が、トリフェニルホスフィンと、トリス[3,5-ビス(トリ

フルオロメチル)フェニル]ホスフィンと、2,6-ジメチルフェニルイソシアニドと、3-トリフルオロメチルフェニルイソシアニドと、4-トルエンシルホニルメチルイソシアニドと、から選択されることを特徴とする請求項6に記載のデバイス。

【請求項8】

化合物が表9に示す化合物9-a~9-lから選択されることを特徴とする請求項6に記載のデバイス。

【請求項9】

表12に示す化合物12-a~12-jから選択されることを特徴とする化合物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0084

【補正方法】変更

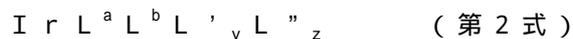
【補正の内容】

【0084】

本発明のイリジウム錯体は、リン光性およびフォトルミネッセントであることが多く、OLED以外の用途においても有用なものとなり得る。たとえば、イリジウムの有機金属錯体が酸素感受性インジケータ、バイオアッセイにおけるリン光インジケータ、触媒として用いられている。ピスシクロメタル化錯体を用いて第3の配位子が同一または異なるトリスシクロメタル化錯体を合成することが可能である。

本発明の好ましい態様は以下のとおりである。

1. 表8に示す化合物8-a~8-sから選択されることを特徴とする化合物である。
2. 2つの電気接触層の間に少なくとも1つの活性層を含む有機電子デバイスであって、少なくとも1つの活性層が表8に示す化合物8-a~8-sから選択される化合物を少なくとも1つ含むことを特徴とする有機電子デバイス。
3. 活性層が発光層であることを特徴とする上記2.に記載のデバイス。
4. 活性層が電荷輸送層であることを特徴とする上記2.に記載のデバイス。
5. 放射極大が570から700nmの範囲である放射層を含み、放射層の少なくとも20重量%が以下の第2式



(式中、

yは1であり、

zは0であり、

L'は二座配位子であるが、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ではなく、

L^aおよびL^bは互いに同一または異なり、L^aおよびL^bの各々が構造式(XI)(式中、R₁₀~R₁₉のうちの少なくとも1つが、Fと、C_nF_{2n+1}と、OC_nF_{2n+1}と、OCF₂Xと、から選択される(式中、nは1~6の整数であり、XはH、ClまたはBrである))、および構造式(XII)(式中、R₂₁~R₃₀のうちの少なくとも1つが、Fと、C_nF_{2n+1}と、OC_nF_{2n+1}と、OCF₂Xと、から選択される(式中、nは1~6の整数であり、XはH、ClまたはBrである))から選択される構造を有する)を有する化合物を少なくとも1種含むことを特徴とする有機電子デバイス。

6. 放射極大が570から700nmの範囲である放射層を含み、放射層の少なくとも20重量%が以下の第3式



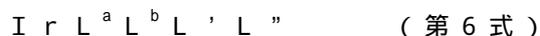
(式中、

L^a、L^bおよびL^cは互いに同一または異なり、L^a、L^bおよびL^cの各々が構造式(XI)(式中、R₁₀~R₁₉のうちの少なくとも1つが、Fと、C_nF_{2n+1}と、OC_nF_{2n+1}と、OCF₂Xと、から選択される(式中、nは1~6の整数であり、XはH、ClまたはBrである))、および構造式(XII)(式中、R₂₁~R₃₀のうちの少なくとも1つが、Fと、C_nF_{2n+1}と、OC_nF_{2n+1}と、OCF₂Xと、から選択される(式中、nは1~

6の整数であり、XはH、ClまたはBrである))から選択される構造を有する)を有する化合物を少なくとも1種含むことを特徴とする有機電子デバイス。

7. 表9に示す化合物9-a~9-lから選択されることを特徴とする化合物。

8. 放射極大が450から500nmの範囲である放射層を含み、放射層の少なくとも20重量%が以下の第6式



(式中、

L'は、ホスフィンと、イソニトリルと、一酸化炭素と、から選択され、

L''は、Fと、Clと、Brと、Iと、から選択され、

L^aおよびL^bは構造式(I)(式中、R₁~R₈は独立して、アルキル基と、アルコキシ基と、ハロゲン基と、ニトロ基と、シアノ基と、フルオロ基と、フッ素化アルキル基と、フッ素化アルコキシ基と、から選択され、R₁~R₈のうちの少なくとも1つが、Fと、C_nF_{2n+1}と、OC_nF_{2n+1}と、OCF₂Xと、から選択され(式中、nは1~6の整数であり、XはH、ClまたはBrである)、AがCである)を有する)を有する化合物を少なくとも1種含むことを特徴とする有機電子デバイス。

9. L''がClであり、L'が、トリフェニルホスフィンと、トリス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ホスフィンと、2,6-ジメチルフェニルイソシアニドと、3-トリフルオロメチルフェニルイソシアニドと、4-トルエンシルホニルメチルイソシアニドと、から選択されることを特徴とする上記8.に記載のデバイス。

10. 化合物が表9に示す化合物9-a~9-lから選択されることを特徴とする上記8.に記載のデバイス。

11. 表12に示す化合物12-a~12-jから選択されることを特徴とする化合物。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US01/40522

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
IPC(7) : H05B 33/12; C07D 213/02, 215/00, 217/00, 239/02 US CL : 428/690, 704, 917; 546/61, 79, 139, 152, 286, 345; 544/334 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. : 428/690, 704, 917; 546/61, 79, 139, 152, 286, 345; 544/334				
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				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A, P	US 2001/0019782 A1(IGARASHI et al) 06 September 2001, see entire document.	1-11		
A, P	US 2001/0053462 A1 (MISHIMA) 20 December 2001, see entire document.	1-11		
A, E	EP 1 175 128 A2 (FUJI PHOTO FILM CO. LTD) 23 January 2002.	1-11		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.				
<table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="vertical-align: top;"> <p>"I" 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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"I" 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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"I" 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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>			
Date of the actual completion of the international search 07 MAY 2002		Date of mailing of the international search report 08 JUL 2002		
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-8230		Authorized office: <i>Janice Ford for</i> ZINNA NORTHINGTON DAVIS Telephone No. (703) 308-1235		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/US01/49522

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Please See Extra Sheet.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/US01/49522

BOX II. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION WAS LACKING

This ISA found multiple inventions as follows:

Group I, claim(s) 5-7, drawn to an organic electronic device and a chemical compound of the Second Formula.

Group II, claim(s) 1-4 and 8-11, drawn to an organic electronic device and a chemical compound wherein A=C.

Group III, claim(s) 1-4 and 8-11, drawn to an organic electronic device and a chemical compound wherein A=N.

The inventions listed as Groups I-III do not relate to a single inventive concept under PCT Rule 13.1 because the chemical compounds lack a common core, under PCT Rule 13.2, they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons:

There is a lack of a significant common structural feature in the Groups as recited above to which a claimed utility may be attributed. The common core in the group is Iridium.

Accordingly, the requirement of the unity of invention has been set forth because there exists no common core between the claims to include a single general inventive concept in which the utility can be attributed.

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
H 0 5 B 33/22	H 0 5 B 33/22	B
	H 0 5 B 33/22	D

(72)発明者 イン ワン
アメリカ合衆国 1 9 8 1 0 デラウェア州 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 ウラジミール グルシン
アメリカ合衆国 1 9 7 0 7 デラウェア州 ホッケシン ラニーメドー ロード 5 3 3

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 DB03

4C031 BA09

4C055 AA01 BA02 BA08 BA13 BB14 CA02 CA06 CA13 DA01

4H050 AA01 AA03 AB92 WB11 WB14 WB21

专利名称(译)	<无法获取翻译>		
公开(公告)号	JP2005516040A5	公开(公告)日	2005-07-28
申请号	JP2003563272	申请日	2001-12-26
[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	バチャエスラブエーペトロフ インワン ウラジミールグルシン		
发明人	バチャエスラブ エー.ペトロフ イン ワン ウラジミール グルシン		
IPC分类号	H01L51/50 C07D213/02 C07D213/26 C07D213/30 C07D213/61 C07D213/68 C07D215/00 C07D215/04 C07D215/12 C07D217/00 C07D239/02 C07D239/26 C07F15/00 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H05B H05B33/12 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	C07D213/30 C07D213/26 C07D213/61 C07D213/68 C07D215/04 C07D239/26 C07F15/0033 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K2211/185 H01L51/0059 H01L51/0081 H01L51/0085 H01L51/5016 H05B33/14		
FI分类号	C07F15/00.E C07D213/26 C07D215/12 C09K11/06.660 H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/DB03 4C031/BA09 4C055/AA01 4C055/BA02 4C055/BA08 4C055/BA13 4C055/BB14 4C055/CA02 4C055/CA06 4C055/CA13 4C055/DA01 4H050/AA01 4H050/AA03 4H050/AB92 4H050/WB11 4H050/WB14 4H050/WB21		
代理人(译)	谷义 安倍晋三和夫		
其他公开文献	JP2005516040A JP4299144B2		

摘要(译)

通常，本发明和电致发光的Ir (III) 化合物，铱 (III) 2-苯基取代的用于制备的化合物中，和苯基嘧啶和苯基喹啉，所述的Ir (III) 化合物以及使用该装置制造的装置。