

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5174310号
(P5174310)

(45) 発行日 平成25年4月3日 (2013.4.3)

(24) 登録日 平成25年1月11日 (2013.1.11)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 F 15/00 (2006.01)

C O 7 F 15/00 C S P E

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/14 B

C O 9 K 11/06 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 6 O

請求項の数 2 (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願2002-507959 (P2002-507959)
 (86) (22) 出願日 平成13年6月27日 (2001.6.27)
 (65) 公表番号 特表2004-503059 (P2004-503059A)
 (43) 公表日 平成16年1月29日 (2004.1.29)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2001/020539
 (87) 国際公開番号 W02002/002714
 (87) 国際公開日 平成14年1月10日 (2002.1.10)
 審査請求日 平成20年6月27日 (2008.6.27)
 (31) 優先権主張番号 60/215,362
 (32) 優先日 平成12年6月30日 (2000.6.30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 60/224,273
 (32) 優先日 平成12年8月10日 (2000.8.10)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 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لم
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (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
 バチエスラブ 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及びフェニルキノリンを伴うエレクトロルミネ
 セントイリジウム化合物及びかかる化合物で作られたデバイス

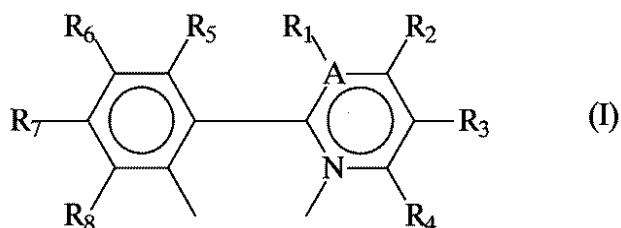
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) 式 $f a c - I r (L)_3$ を有する化合物であって、Lは構造(I)を有し、式
 中、Aおよび $R_1 \sim R_8$ は、表1に示す1-a~1-mおよび1-q~1-sからなる群
 から選択される化合物、および

(2) 式 $m e r - I r (L)_3$ を有する化合物であって、Lは構造(I)を有し、式
 中、Aおよび $R_1 \sim R_8$ は、表1に示す1-s~1-vからなる群から選択される化合物

【化1】



【表 1】

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

からなる群から選択されることを特徴とする化合物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の化合物を含む発光層を含むことを特徴とする有機電子デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の背景)

(発明の分野)

本発明は、フッ素化フェニルピリジン、フェニルピリミジン及びフェニルキノリンに関する。これは同様に、活性層がエレクトロルミネセント Ir (III) 錯体を内含する電子デバイスにも関する。

【0002】

(関連技術の説明)

表示装置を構成する発光ダイオードといったような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の中に存在している。かかるデバイス全てにおいて、有機活性層は、2つの電気接点層の間にはさまれている。電気接点層の少なくとも1つは、光透過性であり、そのため、光は、電気接点層の中を通過することができる。有機活性層は、電気接点層を横断して電気を印加した時点で光透過性電気接点層を通して光を発出する。

【0003】

発光ダイオード内の活性成分として有機エレクトロルミネセント化合物を使用することは

周知である。アントラセン、チアジアゾール誘導体及びクマリン誘導体といったような単純な有機分子が、エレクトロルミネッセンスを示すことが知られている。半導電性共役重合体も同様に、Friend et al. 米国特許第5,247,190号, Heeger et al., 米国特許第5,408,109号及びNakano et al., 公開された欧州特許出願第443,861号で開示されたように、エレクトロルミネッセンス成分として使用されてきた。3価の金属イオン特にアンモニウムと8ヒドロキシキノレートの錯体が、例えば、Tang et al., 米国特許第5,552,678号の中で開示されてきたように、エレクトロルミネッセンス成分として広く使用されてきた。

【0004】

10

Burrows 及び Thompson は、fac-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内で活性成分として使用できるということを報告した(Appl. Phys. Lett. 1999、75、4)。イリジウム化合物がホスト導電性材料の中に存在する場合に、性能が最大となる。Thompsonは、活性層がfac-トリス[2-(4',5'-ジクロロフェニル)ピリジン-C¹²、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)であるデバイスについてさらに報告した(Polymer Preprints 2000、41(1)、770)

【0005】

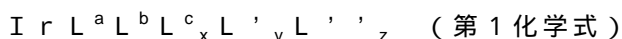
しかしながら、改善された効率を示すエレクトロルミネセント化合物に対するニーズが引き続き存在している。

20

【0006】

(発明の概要)

本発明は、配位子上に少なくとも1つのフッ素又はフッ素化された基が存在する少なくとも2つのフェニルピリジン配位子を有するイリジウム化合物(一般に「Ir(III)化合物」と呼ばれる)に向けられている。イリジウム化合物は、以下の第1の化学式を有する。



なお式中、

x = 0 又は y + z = 0 であり、y = 2 であるとき z = 0 であることを条件として、x = 0 又は 1、y = 0、1 又は 2、及び z = 0 又は 1 であり；

30

L' が単座配位子であるとき y + z = 2 であり、L' が二座配位子であるとき z = 0 であることを条件として、L' = 二座配位子又は単座配位子でありかつフェニルピリジン、フェニルピリミジン又はフェニルキノリンではなく；

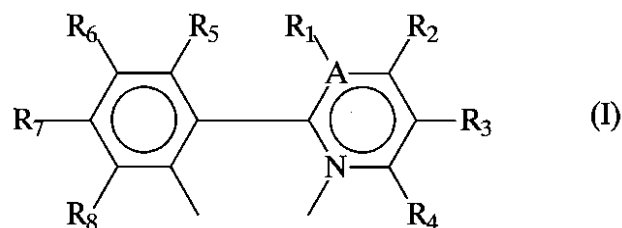
L'' は、単座配位子であり、かつフェニルピリジン及びフェニルピリミジン又はフェニルキノリンではなく；

L^a、L^b及びL^cは互いに同様であるか又は異なり、L^a、L^b及びL^cの各々は

【0007】

【化14】

40



【0008】

という構造(I)を有し、式中、

R₁ - R₄及びR₅ - R₈の隣接対を接合させて5員環又は6員環を形成することができ、R₁ - R₈の少なくとも1つはF、C_nF_{2n+1}、OC_nF_{2n+1}及びOCF₂Xから選択され、

50

式中、 $n = 1 - 6$ 、 $X = H$ 、 Cl 又は Br であり、

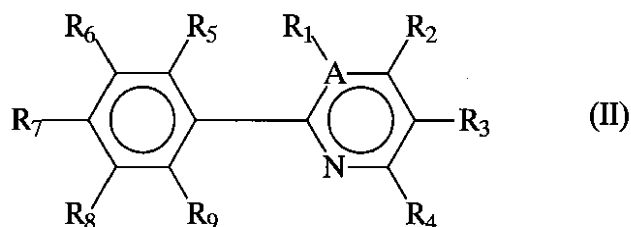
$A = N$ であるとき R_1 は存在しないことを条件として、 $A = C$ 又は N である。

【0009】

もう1つの実施形態においては、本発明は、上述の $Ir(III)$ 化合物を作る置換2-フェニルピリジン、フェニルピリミジン及びフェニルキノリン前駆体化合物に向けられる。前駆体化合物は、以下の構造 (II) 及び (III) を有する。

【0010】

【化15】



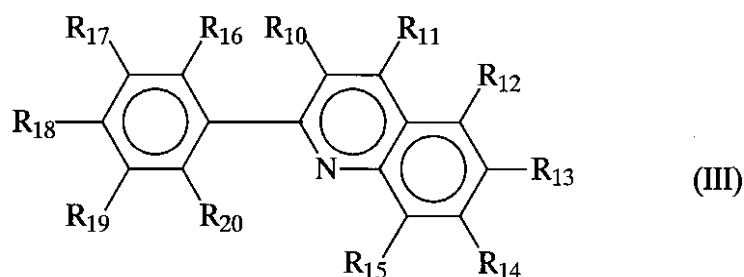
10

【0011】

(なお式中、 A 及び $R_1 - R_8$ は、上述の構造 (1) に定義されている通りであり、 R_9 は H である。)

【0012】

【化16】



20

30

【0013】

(なお式中、 $R_{10} - R_{19}$ のうちの少なくとも1つは、 F 、 $C_n F_{2n+1}$ 、 $OC_n F_{2n+1}$ 及び $CF_2 X$ から選択され、 $n = 1 - 6$ であり、 $X = H$ 、 Cl 又は Br 、 R_{20} は H である)。

【0014】

フェニル-ピリジン、フェニル-ピリミジン及びフェニル-キノリン結合を中心として自由な回転が存在することがわかる。しかしながら、本書の論述にあたっては、化合物を1つの配向に関して記述する。

【0015】

もう1つの実施形態においては、本発明は、上述の $Ir(III)$ 化合物又は上述の $Ir(III)$ 化合物の組合せを含む少なくとも1つの発光層を有する有機電子デバイスに向けられている。

40

【0016】

本書で使用される「化合物」という語は、物理的手段で分離できない原子でさらに構成されている分子から成る無帯電物質を意味するものとして意図されている。「配位子」という語は、金属イオンの配位圏に付着される分子、イオン又は原子を意味するものとして意図されている。「錯体」という語は、名詞として使用された場合、少なくとも1つのイオン及び少なくとも1つの配位子を有する化合物を意味するものとして意図されている。「基」という語は、1つの錯体内の配位子又は有機化合物内の置換基といった、1つの化合物の一部分を意味するものとして意図されている。「フェイシャル」という語は、3つの「a」基が全て隣接している、すなわち8面体の1面のコーナーにある、8面体の幾何形

50

【 0 0 2 4 】

遷移金属配位化学にとって既知の従来のあらゆる配位子が、 L' 及び L'' 配位子として適切である。二座配位子の例としては、置換可能なエチレンジアミン及びアセチルアセトネートといったような、2つの配位基を有する化合物が含まれる。単座配位子の例としては、塩化物及び硝酸塩イオン及びモノアミンが含まれる。イリジウム錯体は中性で昇華可能であることが好ましい。単一の二座配位子が使用される場合、マイナス1 (- 1) の正味電荷を有するはずである。2つの単座配位子が使用されている場合、これらは、マイナス1 (- 1) の組合せ正味電荷を有するはずである。ビス - シクロメタレート化錯体は、配位子全てが同じではないトリス - シクロメタレート化錯体を調製する上で有用であり得る。

10

【 0 0 2 5 】

好ましい実施形態においては、イリジウム錯体は、上述のように第3化学式 $Ir L^a L^b L^c$ を有する。

【 0 0 2 6 】

より好ましい実施形態においては、 $L^a = L^b = L^c$ である。これらのより好ましい化合物は好ましくは、イリジウムに配位された窒素原子がイリジウムに配位された炭素原子との関係においてトランスである、単結晶X線回折によって決定されるようなフェイシャル幾何形状を示すことが多い。これらのより好ましい化合物は、以下のような第4化学式を有する。

$Fac - Ir (L^a)_3$ (第4化学式)

20

(式中、 L^a は、上述の構造 (I) を有する) 。

【 0 0 2 7 】

化合物は同様に、イリジウムに配位された窒素原子のうちの2つが互いにトランスであるメリディオナル幾何形状を示す。これらの化合物は以下の第5化学式を有する：

$mer - Ir (L^a)_3$ (第5化学式)

(式中、 L^a は上述の構造 (I) を有する) 。

【 0 0 2 8 】

以上の第4化学式及び第5化学式の化合物の例は、下表 - 1 に示されている。

【 0 0 2 9 】

【表 1】

30

表 1										
化合物	A	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	化学式
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 及び 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

【0030】

上述の第2化学式 $I r L^a L^b L^c L^d L^e L^f L^g L^h L^i L^j L^k L^l L^m L^n L^o L^p L^q L^r L^s L^t L^u L^v L^w L^x$ の化合物例としては、それぞれ以下の構造 (I V)、(V)、(VI)、(IX) 及び (X) を有する化合物 1-n、1-o、1-p、1-w 及び 1-x が含まれる。

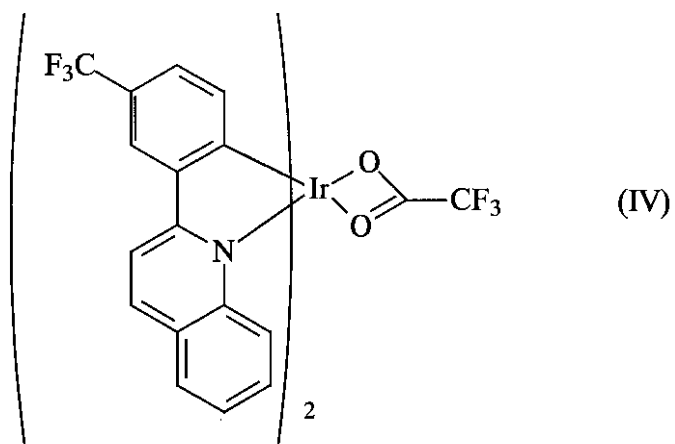
【0031】

【化17】

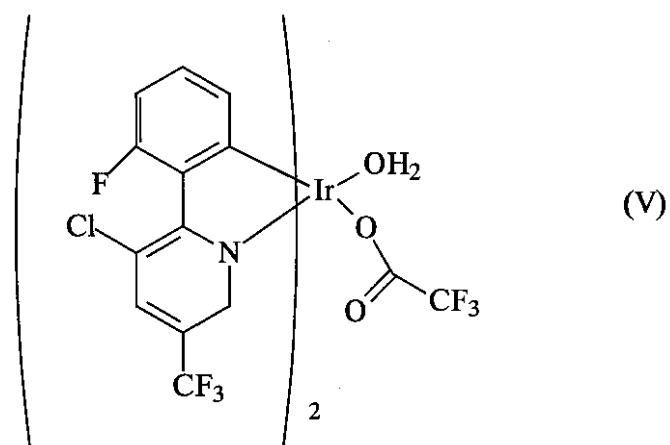
10

20

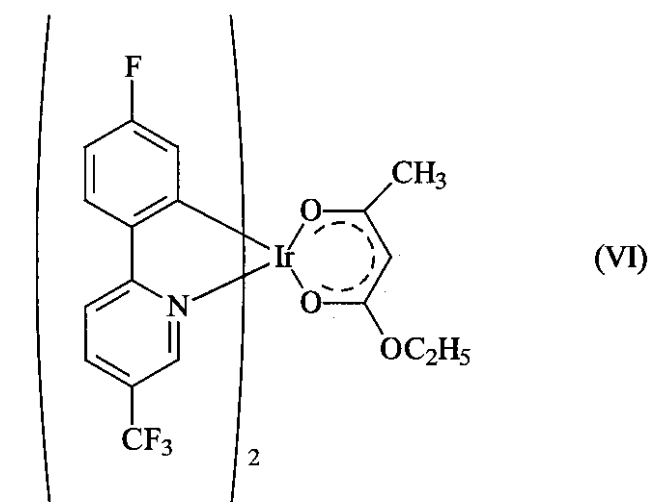
30



10



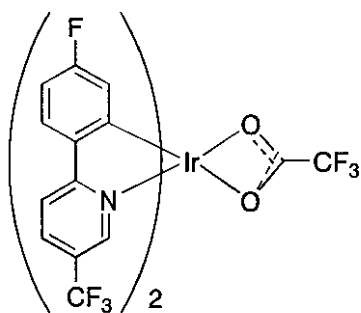
20



30

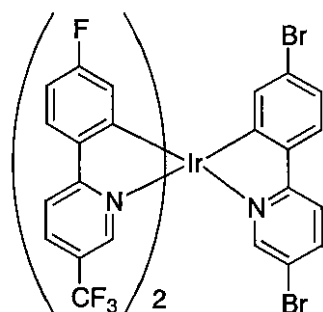
【 0 0 3 2 】
【 化 1 8 】

40



(IX)

10



(X)

20

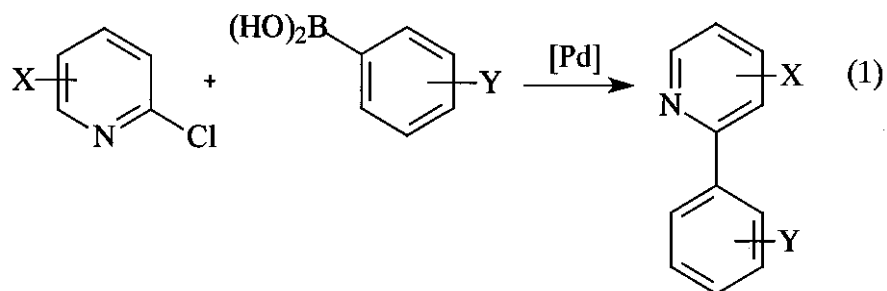
【 0 0 3 3 】

上述の第3化学式 $Ir L^a L^b L^c$ のイリジウム錯体は一般に適切な置換2-フェニルピリジン、フェニルピリミジン又はフェニルキノリンから調製される。以上の構造(II)に示されているような置換2-フェニルピリジン；フェニルピリミジン及びフェニルキノリンは、O. Lohse, P. Thevenin, E. Waldvogel Synlett, 1999, 45-48に記述されているようにアリルホウ素酸と共に置換2-クロロピリジン、2-クロロピリミジン又は2-クロリキノリンのスズキカップリングを用いて、良好乃至優秀な収量で調製される。この反応は、以下の等式(1)の中で、X及びYが置換基を表わすものとしてピリジン誘導体について例示されている。

30

【 0 0 3 4 】

【化19】



40

【 0 0 3 5 】

上述の構造(II)を有する2-フェニルピリジン及び2-フェニルピリミジン化合物の例は、下表2に示されている。

【 0 0 3 6 】

【表2】

50

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

【0037】

上述の構造 (I I) を有する置換 2 - フェニルキノリン化合物の一例としては、R₁₇ = CF₃及びR₁₀ - R₁₆及びR₁₈ - R₂₀ = Hを有する化合物 2 - uがある。

【0038】

かくして調製された 2 - フェニルピリジン、ピリミジン及びキノリンは、シクロメタレート化イリジウム錯体の合成のために使用される。市販の三塩化イリジウム水和物及びトリフルオロ酢酸銀を利用する便利な 1 段階方法が開発されてきた。一般に反応は、3 当量の AgOCOCF₃の存在下で、溶剤無しで余剰の 2 - フェニルピリジン、ピリミジン又はキノリンを用いて実施される。この反応は、2 - フェニルピリジンについて以下の等式 (2) に例示されている：

【0039】

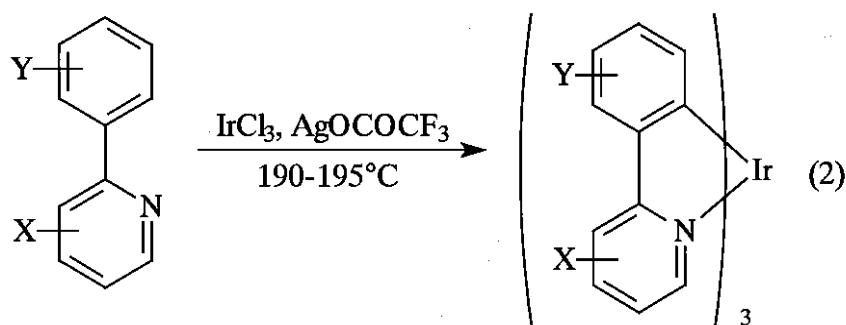
【化 20】

10

20

30

40



10

【 0 0 4 0 】

トリスシクロメタレート化イリジウム錯体は、単離、精製され、元素分析、 ^1H 及び ^{19}F NMRスペクトルデータそして化合物 1 - b、1 - c 及び 1 - e については結晶 X 線回折によって完全に特徴づけされた。一部のケースでは、異性体混合物が得られた。往々にして、個々の異性体を単離することなく、混合物を使用することができる。

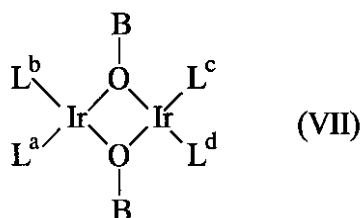
【 0 0 4 1 】

一部のケースにおいては、上述の第 2 化学式 $\text{Ir L}^a \text{L}^b \text{L}^c \text{L}^d$ を有するイリジウム錯体を、上述の第 3 化学式 $\text{Ir L}^a \text{L}^b \text{L}^c$ を有する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することができる。錯体は同じく、まず最初に以下の構造 VII を有する中間イリジウム二量体を調製することによって調製することもできる。

20

【 0 0 4 2 】

【 化 2 1 】



30

【 0 0 4 3 】

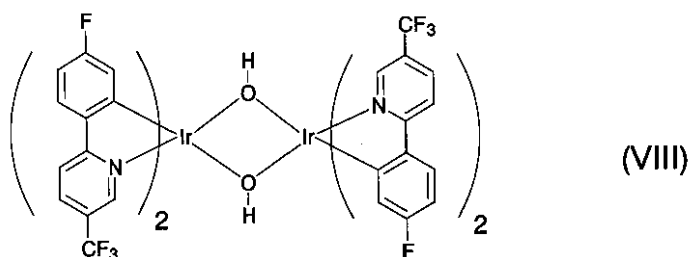
(なお式中、 $\text{B} = \text{H}$ 、 CH_3 又は C_2H_5 であり、 L^a 、 L^b 、 L^c 及び L^d は互いに同じであっても異なってもよく、 L^a 、 L^b 、 L^c 及び L^d の各々は上述の構造 (I) を有する) イリジウム二量体は一般に、まず最初に、2 - フェニルピリジン、フェニルピリミジン又はフェニルキノリンと 3 塩化イリジウム水和物を反応させ、 NaOB を添加することによって調製可能である。

【 0 0 4 4 】

1 つの特に有用なイリジウム二量体は、以下の構造 VIII を有するヒドロキソイリジウム二量体である：

【 0 0 4 5 】

【 化 2 2 】



40

【 0 0 4 6 】

50

この中間体は、アセト酢酸エチルを添加することによって化合物 1 - p を調製するために使用可能である。

【 0 0 4 7 】

(電子デバイス)

本発明は同様に、その少なくとも 1 つの層が本発明のイリジウム錯体を内含する、2 つの電気接点層の間に位置づけされた少なくとも 1 つの光活性層を含む電子デバイスにも関する。デバイスは、付加的なホール輸送及び電子輸送層を有することが多い。標準的構造は図 1 に示されている。デバイス 1 0 0 は、陽極層 1 1 0 及び陰極層 1 5 0 を有する。陽極に隣接しているのは、ホール輸送材料を含む層 1 2 0 である。陰極に隣接しているのは、電子輸送材料を含む層 1 4 0 である。ホール輸送層と電子輸送層の間には、光活性層 1 3 0 がある。

10

【 0 0 4 8 】

デバイス 1 0 0 の利用分野に応じて、光活性層 1 3 0 は、印加電圧により活性化される発光層 (例えば発光ダイオード又は発光電気化学セルの場合)、放射エネルギーに応答し、印加されたバイアス電圧を伴って又は伴わずに信号を生成する材料層 (例えば光検出機構の場合) でありうる。光検出機構の例としては、光伝導セル、光導電セル、フォトスイッチ、フォトトランジスタ及び光電管及び光電池が含まれる。なお、これらの用語は Markus, John, エレクトロニクス及びヌクレオニクス辞典、4 7 0 及び 4 7 6 (マグローヒル、Inc. 1 9 9 6) 内で記述されている。

【 0 0 4 9 】

本発明のイリジウム化合物は、層 1 3 0 中の光活性材料として又は層 1 4 0 中の電子輸送材料として有用である。好ましくは、本発明のイリジウム錯体は、ダイオード内に発光材料として使用されている。これらの利用分野では、本発明のフッ素化合物は、有効であるために固体マトリクス希釈剤中にある必要はない。層の合計重量に基づいて 2 0 重量%以上最大で 1 0 0 % がイリジウム化合物である層を発光層として用いることができる。このことは、わずか 6 ~ 8 重量%の量で発光層中に存在する場合に最大の効率を達成することが発見された非フッ素化イリジウム化合物つまりトリス (2 - フェニルピリジン) イリジウム (I I I) とは対照的である。これは、自己消光効果を減少させるために必要であった。イリジウム化合物と共に、発光層中には、付加的な材料も存在し得る。例えば発光の色を変えるために、蛍光染料が存在していてもよい。希釈剤を添加することも可能である。希釈剤は、ポリ (N - ビニルカルバゾル) 及びポリシランといったような重合体材料であってもよい。それは、4、4' - N、N' - ジカルバゾルビフェニル又は第 3 級芳香族アミンといった小分子でもあり得る。希釈剤が使用される場合、イリジウム化合物は一般に、層の合計重量に基づいて、通常 2 0 重量%未満、好ましくは 1 0 重量%未満の少量で存在する。

20

30

【 0 0 5 0 】

一部のケースでは、イリジウム錯体は、複数の異性体形態で存在することもでき、そうでなければ異なる錯体の混合物が存在していてもよい。O L E D についての以上の論述では、「イリジウム化合物」という語は化合物及び / 又は異性体の混合物を包含することが意図されているということがわかるだろう。

40

【 0 0 5 1 】

高効率 L E D を実現するためには、ホール輸送材料の H O M O (最高占有分子軌道) は、陽極の仕事関数と整列しているべきであり、電子輸送材料の L U M O (最低未占有分子軌道) は、陰極の仕事関数と整列しているべきである。材料の化学的相容性及び昇華温度も又、電子及びホール輸送材料を選択する上で重要な考慮事項である。

【 0 0 5 2 】

O L E D のその他の層は、かかる層において有用なものとして知られているあらゆる材料で作られていてよい。陽極 1 1 0 は、正電荷担体を注入するために特に効率の良い電極である。これは、例えば金属、混合金属、合金、金属酸化物又は混合金属酸化物を含有する材料で作られていてもよいし、或いは導電性重合体でもあり得る。適切な金属としては、

50

第 11 群金属、第 4 群、5 群及び 6 群の金属及び第 8 群～10 群の遷移金属が含まれる。陽極が、光透過性のものでなくてはならない場合には、インジウム、錫 - 酸化物といったような第 12 群、13 群及び 14 群の金属の混合金属酸化物が一般に使用される。全体として、IUPAC 付番システムが用いられ、ここでは、周期表からの群は、左から右へ 1～18 と付番されている (CRC 化学及び物理便覧)、2000 年第 81 版)。陽極 110 は同様に、「可溶性導電性重合体から作られた可とう性発光ダイオード」Nature 第 357 巻、p 477～479 (1992 年 6 月 11 日) の中で記述されているとおりのポリアニリンといったような有機材料をも含んでいてよい。陽極及び陰極のうちの少なくとも 1 つが少なくとも部分的に透明であって、生成された光を観察できるようになっているべきである。

10

【0053】

層 120 のためのホール輸送材料の例は、例えば、Y. Wang の Kirk-Othmer 化学技術百科事典、第 4 版、第 18 巻、p 837～860、1996 年の中で要約されている。ホール輸送分子も重合体も、共に使用することができる。一般に使用されているホール輸送分子は、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)、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 又は DEASP)、1, 2 - トランス - ビス (9H - カルバゾル - 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' - ジアミン (TTB)、ポルフィリン化合物、例えば銅フタロシアニンといったものである。一般に使用されるホール輸送重合体は、ポリビニルカルバゾル、(フェニルメチル) ポリシラン及びポリアニリンである。ポリスチレン及びポリカーボネートといったような重合体内に上述のものといったようなホール輸送分子をドーブすることによって、ホール輸送重合体を得ることも同様に可能である。

20

30

【0054】

層 140 のため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)、2, 9 - ジメチル - 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン (DDPA) 又は 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン (DPA) といったフェナントロリンベースの化合物; 及び、2 - (4 - ビフェニリル) - 5 - (4 - t - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール (PBD) 及び 3 - (4 - ビフェニリル) - 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) といったようなアゾル化合物が含まれる。層 140 は、電子輸送を容易にするためと同時に、層界面における励起子のクエンチングを防止するようバッファ層又は閉込め層としても役立つべく機能し得る。好ましくは、この層は、電子移動度を促進し、励起子クエンチングを低減させる。

40

【0055】

陰極 150 は、電子及び負の電荷担体を注入するのに特に効率が良い電極である。陰極は、陽極よりも低い仕事関数を有するあらゆる金属又は非金属でありうる。陰極用材料は、アクチニド及びランタニド及び希土類元素を含む第 12 群金属、第 1 群 (例えば Li, Cs)、第 2 群 (アルカリ土類) 金属のアルカリ金属から選択され得る。アルミニウム、インジウム、カルシウム、バリウム、サマリウム及びマグネシウムといったような材料ならびにそれらの組合せも使用可能である。Li 含有有機金属化合物も同様に、動作電圧を低

50

下させるため有機層と陰極層の間に被着させることができる。

【0056】

有機電子デバイス内にその他の層を用いることも知られている。例えば、正電荷輸送及び/又は層の禁止帯幅整合を容易にするか又は保護層として機能するべく導電性重合体層120と活性層130の間に1つの層(図示せず)が存在し得る。同様にして、活性層130と陰極層150の間には、層間の負電荷輸送及び/又は禁止帯幅整合を容易にするか又は保護として機能するべく付加的な層(図示せず)が存在しうる。当該技術分野において既知の層を使用することができる。さらに、上述の層のいずれも、2層以上の層で作られていてよい。代替的には、無機陽極層110の一部又は全て、導電性重合体層120、活性層130及び陰極層150を表面処理して電荷担体輸送効率を高めることもできる。各々のコンポーネント層のための材料の選択は、好ましくは、高いデバイス効率でデバイスを提供するという最終目的のバランスをとることにより決定される。

10

【0057】

各々の機能層を複数の層で作ることもできるということも理解できる。

【0058】

デバイスは、適切な基板上に個々の層を順次蒸着させることによって調製できる。ガラス及び重合体膜といったような基板が利用可能である。熱蒸発、化学蒸着などといったような従来の蒸着技術を使用することができる。代替的には、従来のあらゆるコーティング技術を用いて、適切な溶剤中の溶液又は分散から、有機層をコーティングすることができる。一般的には、異なる層は以下のような厚み範囲を有することになる：陽極110、500~5000、好ましくは1000~2000；ホール輸送層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；陰極150、200~10000、好ましくは300~5000。デバイス内の電子-ホール再結合ゾーンの場所についてはデバイスの発光スペクトルは、各層の相対的厚みによって影響され得る。かくして、電子-輸送層の厚みは、電子-ホール結合ゾーンが発光層内にくるように選択されるべきである。層厚みの望ましい比率は、使用される材料の正確な性質によって左右されることになる。

20

【0059】

本発明のイリジウム化合物で作られたデバイスの効率は、デバイス内のその他の層を最適化することによってさらに改善できるということがわかる。例えば、Ca、Ba又はLiFといったようなより効率の良い陰極を使用することもできる。動作電圧の低減を結果としてもたらすか又は量子効率を増大させる整形された基板及び新規輸送材料も同様に利用可能である。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センスを容易にするために、付加的層をつけ加えることもできる。

30

【0060】

本発明のイリジウム錯体は往々にして、リン光性でかつホトルミネセントであり、OLED以外の利用分野でも有用であり得る。例えば、酸素感応性指示薬として、生物検定におけるリン光性指示薬として及び触媒として、イリジウムの有機金属錯体を使用されてきた。第3の配位子が同じであるか又は異なるものであるトリスシクロメタレート化錯体を合成するために、ビスシクロメタレート化錯体を使用することが可能である。

40

【0061】

(実施例)

以下の例は、本発明のいくつかの特長及び利点を例示する。これらは、本発明の一例として意図されているものであり、制限的意味を有するものではない。全ての百分率は、相反する指示のないかぎり重量百分率である。

【0062】

(実施例1)

この実施例は、イリジウム化合物を形成するために使用される2-フェニルピリジン及び2-フェニルピリミジンの調製を例示している。

50

【 0 0 6 3 】

使用される一般の手順は、O. Lohse, P. Thevenin, E. Waldvogel Synlett, 1999, 45 - 48の中で記述されたものである。標準的な実験においては、200 mlの脱気水、20 gの炭酸カリウム、150 mlの1, 2 - ジメトキシエチレン、0.5 gのPd(PPh₃)₄、0.05モルの置換2 - クロロピリジン(キノリン又はピリミジン)及び0.05モルの置換フェニルホウ酸の混合物が、16 ~ 30時間還流された(80 ~ 90)。結果として得られた反応混合物を300 mlの水で希釈し、CH₂Cl₂(2 × 100 ml)で抽出した。組合さった有機層をMgSO₄上で乾燥させ、溶剤を真空により除去した。分別真空蒸留によって液体生成物を精製した。固体材料をヘキサンから再結晶化させた。単離された材料の標準的純度は98%を超えていた。

10

【 0 0 6 4 】

新しい材料の出発材料、収量、融点及び沸点は、表3に示されている。NMRデータ及び分析データは表4に示されている。

【 0 0 6 5 】

【表3】

表3

2-フェニルピリジン、フェニルピリミジン及びフェニルキノリンの調製

化合物	%単位の収量	℃で表わされた沸点/mHg (融点)
2-s	70	---
2-a	72	---
2-b	48	---
2-u	75	(76-78)
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
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	

20

30

【 0 0 6 6 】

【表4】

表 4

2-フェニルピリジン、フェニルピリミジン及びフェニルキノリンの特性

化合物	¹ H NMR	¹⁹ F NMR	分析%, 実際値 (計算値) 又は 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)	
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)	30
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)	

40

【 0 0 6 7 】

【 表 5 】

表 4
(続き)

化合物	¹ H NMR	¹⁹ F NMR	分析%、実際値 (計算値) 又は MS (M ⁺)	
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)	10
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)	
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)	20
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)	
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)	30
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)	
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)	40

【 0 0 6 8 】

【 表 6 】

表 4
(続き)

化合物	^1H NMR	^{19}F NMR	分析%、実際値 (計算値) 又は MS (M^+)
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)	10
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)	
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).	20
2-aa	7.70 (3H, m), 7.85 (3H, m), 7.80, 7.90, 8.85 (1H, m).		

【 0 0 6 9 】

(実施例 2)

この実施例は、上述の第 4 化学式 $\text{fac} - \text{Ir}(\text{L}^a)_3$ のイリジウム化合物の調製について例示している。

【 0 0 7 0 】

標準的実験においては、 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (53 ~ 55 % Ir)、 AgOCCOCF_3 (Ir あたり 3 . 1 当量)、2 - アリルピリジン (余剰) 及び (任意に) 少量の水の混合物を、2 ~ 8 時間 180 ~ 195 (油浴) で N_2 の下で勢いよくかき混ぜた。結果として得られた混合物を、抽出物が無色になるまで CH_2Cl_2 で徹底的に抽出した。シリカカラムを通して抽出物を濾過して、透明で黄色の溶液を生成した。この溶液の蒸発により、残渣が得られ、これをメタノールで処理して有色の結晶質トリス - シクロメタレート化 Ir 錯体を生成した。錯体を濾過で分離し、メタノールで洗浄し、真空下で乾燥させ、(任意には) 結晶化、真空昇華又はソックスレー抽出により精製した。収量 : 10 ~ 82 %。全ての材料は、NMR 分光データ及び元素分析によって特徴づけられ、結果は下表 5 に示されている。シリーズの 3 つの錯体について単結晶 X 線構造を得た。

【 0 0 7 1 】

(化合物 1 - b)

温度をゆっくりと (30 分) 185 (油浴) まで上昇させながら、 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54 % Ir : 508 mg)、2 - (4 - フルオロフェニル) - 5 - トリフルオロメチルピリジン、化合物 kk (2 . 20 g)、 AgOCCOCF_3 (1 . 01 g) 及び水 (1 mL) の混合物を N_2 流の下で勢いよくかき混ぜた。185 ~ 190 で 2 時間後に、混合物

は凝固した。混合物を室温まで冷却した。固体を、抽出物が脱色するまでジクロロメタンで抽出した。短いシリカカラムを通して組合さったジクロロメタン溶液を濾過し蒸発させた。メタノール(50 mL)を残渣に添加し、フラスコを-10℃に保ち一晩放置した。トリス-シクロメタレート化錯体の黄色沈殿物、化合物bを分離し、メタノールで洗浄し、真空下で乾燥させた。収量: 1.07 g (82%)。1, 2-ジクロロエタン中のその温かい溶液をゆっくり冷却することで錯体のX線品質の結晶を得た。

【0072】

(化合物1-e)

温度をゆっくりと(15分)192℃(油浴)まで上昇させながら、 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54% Ir: 504 mg)、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、化合物bb(1.60 g)及び AgOCOCF_3 (1.01 g)の混合物を N_2 流の下で勢いよくかき混ぜた。190~195℃で6時間後に、混合物は凝固した。混合物を室温まで冷却した。固体を、シリカカラム上に置き、これを、次に大量のジクロロメタンで洗浄した。濾過物の蒸発後の残渣をメタノールで処理して、黄色固体を生成した。固体を収集し、25-mLのマイクロ-ソックスレー抽出装置内でジクロロメタンでの抽出により精製した。トリス-シクロメタレート化錯体の黄色沈殿物、化合物eを分離し、メタノールで洗浄し、真空下で乾燥させた。収量: 0.59 g (39%)。高温の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。

【0073】

(化合物1-d)

190~195℃(油浴)で6時間15分の間、 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54% Ir: 508 mg)、2-(2-フルオロフェニル)-5-トリフルオロメチルピリジン、化合物aa(1.53 g)及び AgOCOCF_3 (1.01 g)の混合物を N_2 流の下で勢いよくかき混ぜた。混合物を室温まで冷却し、次に、高温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を通して濾過し、蒸発させた。メタノール(20 mL)での残渣の処理は、望ましい生成物、化合物dの沈殿を結果としてもたらし、これを濾過により分離し、メタノールで洗浄し、真空下で乾燥させた。収量: 0.63 g (49%)。ジクロロメタン/メタノールから錯体のX線品質の結晶を得た。

【0074】

(化合物1-i)

190~195℃(油浴)で2時間45分の間、 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54% Ir: 503 mg)、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、化合物ee(2.00 g)及び AgOCOCF_3 (1.10 g)の混合物を N_2 流の下で勢いよくかき混ぜた。混合物を室温まで冷却し、次に、ジクロロメタンで抽出した。抽出物を短いシリカカラムを通して濾過し、蒸発させた。メタノール(20 mL)での残渣の処理は、望ましい生成物、化合物iの沈殿を結果としてもたらし、これを濾過により分離し、メタノールで洗浄し、真空下で乾燥させた。収量は0.86 gであった。さらに、母液を蒸発させ、残渣に石油エーテルを添加することにより0.27 gの錯体を得た。全体的収量: 1.13 g (72%)。

【0075】

(化合物1-q)

温度をゆっくりと(30分)185℃(油浴)まで上昇させながら、 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54% Ir: 530 mg)、2-(3-メトキシフェニル)-5-トリフルオロオスメチルピリジン(2.50 g)、 AgOCOCF_3 (1.12 g)及び水(1 mL)の混合物を N_2 流の下で勢いよくかき混ぜた。185℃で1時間後に、混合物は凝固した。混合物を室温まで冷却した。固体を、抽出物が脱色するまでジクロロメタンで抽出した。短いシリカカラムを通して組合さったジクロロメタン溶液を濾過し蒸発させた。残渣をヘキサンで洗浄し、次に1, 2ジクロロエタン-ヘキサンから再結晶させた。収量: 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)、

10

20

30

40

50

6.6 (2H)、4.8 (3H)。1,2-ジクロロエタン-ヘキサンから、錯体(1,2-ジクロロエタン、ヘキサン溶媒和物)のX線品質の結晶を得た。このフェーシャル錯体は、オレンジ色光ルミネセントであった。

【0076】

同様の要領で、化合物1-a、1-c、1-f~1-h、1-j~1-m及び1-rを調製した。化合物1-jの調製においては異性体の混合物が、R₆又はR₈位置のいずれかでフッ素と共に得られた。

【0077】

【表7】

表5		
化合物	分析 (計算値(実際値))	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

【0078】

【表8】

10

20

30

表 5 (続き)		
化合物	分析 (計算値 (実際値))	NMR (CD ₂ Cl ₂ , 25°C)
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) and 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)

【 0 0 7 9 】

(実施例 3)

この実施例は、上述の第 2 化学式 $\text{Ir L}^a \text{L}^b \text{L}^c \text{L}'_x \text{L}''_y \text{L}'''_z$ のイリジウム錯体の調製を例示するものである。

【 0 0 8 0 】

(化合物 1 - n)

4 時間 190 - 195 ° で、 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54 % Ir : 510 mg)、2 - (3 - トリフルオロメチルフェニル) - キノリン (1.80 g) 及びトリフルオロ酢酸銀 (1.10 g) の混合物を勢いよくかき混ぜた。結果として得た固体をジクロロメタンでシリカ上クロマトグラフィに付し、ジシクロメタレート化錯体と未反応配位子の混合物を生成した。温かいヘキサンでの抽出により、混合物から未反応配位子を除去した。抽出物が無色となった後、ヘキサン不溶性固体を収集し真空中で乾燥した。収量は、0.29 g であった。¹⁹F NMR : -63.5 (s . 6 F)、-76.5 (s . 3 F)。この錯体の構造を、単結晶 X 線回折研究により立証した。

【 0 0 8 1 】

(化合物 1 - o)

1.5 時間 190 ° で、 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54 % Ir : 500 mg)、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)、水 (0.3 mL) 及びトリフルオロ酢酸銀 (1.00 g) の混合物を 1.5 時間 190 ° で攪拌した。固体生成物を、ジクロロメタンでシリカ上クロマトグラフィに付して、ジシクロメタレート化アクアトリフルオロアセタ錯体、化合物 1 - p 及び未反応配位子の 2 : 1 の同時結晶化アダクツ 0.33 g を生成した。¹⁹F NMR : -63.0 (9 F)、-76.5 (3 F)、-87.7 (2 F)、-114.4 (1 F)。ジクロロメタン - ヘキサンから再結晶化により、同時結晶化されたフェニルピリジン配位子を除去した。アダクツと錯体の構造を単結晶 X 線回折研究により立証した。

【0082】

(実施例4)

この実施例は、上述の構造(VIII)を有するヒドロキシイリジウム二量体の調製を例示している。

【0083】

$\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54% Ir: 510 mg)、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)、水(5 mL)、及び2-エトキシエタノール(20 mL)の混合物を、4、5時間還流下で勢いよくかき混ぜた。水(5 mL)中のNaOH(2.3 g)溶液を添加し、その後20 mLの水を添加した後、混合物を2時間還流下でかき混ぜた。混合物を室温まで冷却し、50 mLの水で希釈し、濾過した。固体を、30 mLの1, 2-ジクロロエタン及びNaOH水(水8 mL中2.2 g)を用いた還流の下で6時間勢いよくかき混ぜた。混合物から有機溶剤を蒸発させて、水相中のオレンジ色の固体の懸濁液を残した。オレンジ色の固体を濾過により分離し、水で徹底的に洗浄し、真空下で乾燥させて、0.94 g(95%)のイリジウムヒドロキシ二量体(分光的に純粋のもの)を生成した。 ^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(dd, 2H)、9.1(d, 2H)。 ^{19}F NMR(CD_2Cl_2): -62.5(s, 3F)、-109.0(ddd, 1F)。

10

【0084】

(実施例5)

この実施例は、イリジウム二量体からのビス-シクロメタレート化錯体の調製を例示している。

20

【0085】

(化合物1-p)

実施例4からのイリジウムヒドロキシ二量体(100 mg)アセト酢酸エチル(0.075 mL; 4倍余剰)及びジクロロメタン(4 mL)の混合物を室温で一晩撹拌した。溶液を短かいシリカプラグを通して濾過し、蒸発させてオレンジ-黄色固体を得、これをヘキサンで洗浄して乾燥させた。錯体の収量は109 mg(94%)であった。 ^1H NMR(CD_2Cl_2): 1.1(t, CH_3)、3.9(dm, CH_2)、4.8(s, CH_3COCH)、5.9(m)、6.7(m)、7.7(m)、8.0(m)、8.8(d)。 ^{19}F NMR(CD_2Cl_2): -63.1(s, 3F)、-63.2(s, 3F)、-109.1(ddd, 1F)、-109.5(ddd)。分析: 計算値: C、44.9; H、2.6; N、3.5。実際値C、44.4; H、2.6; N、3.3。

30

【0086】

(化合物1-w)

実施例4(0.20 g)からのヒドロキシイリジウム二量体のTHF(6 mL)溶液を、50 mgのトリフルオロ酢酸で処理し、短かいシリカプラグを通して濾過し、計算上0.5 mLまで蒸発させ、ヘキサン(8 mL)で処理し、一晩放置した。黄色結晶固体を分離し、ヘキサンで洗浄し、真空下で乾燥させた。収量(1:1 THF溶媒和物): 0.24 g(96%)。 ^{19}F NMR(CD_2Cl_2 , 20): -63.2(s, 3F)、-76.4(s, 3F)、-107.3(ddd, 1F)。 ^1H NMR(CD_2Cl_2 , 20): 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)。

40

【0087】

(化合物1-x)

トリフルオロ酢酸中間物、化合物1-w(75 mg)及び2-(4-ブロモフェニル)-5-ブロモピリジン(130 mg)を N_2 下で150~155で30分間撹拌した。結果として得られた固体を室温まで冷却し、 CH_2Cl_2 中で溶解させた。結果として得た溶液をシリカゲルを通して濾過し蒸発させた。残渣を数回温かいヘキサンで洗浄し、真空下

50

で乾燥させて、黄色、黄色光ルミネセントの固体を残した。収量：74 mg (86%)。
 ^{19}F NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) : -63.1 (s, 3F), -63.3 (s, 3F), -108.8 (ddd, 1F), -109.1 (ddd, 1F). ^1H NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) : 8.2 (s), 7.9 (m), 7.7 (m), 7.0 (d), 6.7 (m), 6.2 (dd), 6.0 (dd). 錯体は、メリディオナル錯体であり、フッ素化配位子の窒素は、X線分析によって確認された通りトランスであった。

【0088】

(実施例6)

この実施例は、上述の第5化学式 $\text{mer-Ir}(\text{L}^a)_3$ のイリジウム化合物の調製を例示するものである。

(化合物1-s)

【0089】

この錯体は、化合物1-nと類似の要領で合成された。NMR、TLC及びTGAデータによると、結果は、フェイシャル及びメリディオナル異性体のほぼ1:1の混合物であった。

【0090】

(化合物1-t)

温度をゆっくりと(30~40分)165 °C (油浴)まで上昇させながら、 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (54% Ir: 0.40 g)、2-(3,5-ジクロロフェニル)-5-トリフルオロメチルピリジン(1.40 g)、 AgOCCOCF_3 (0.81 g)及び水(0.5 mL)の混合物を N_2 流の下で勢いよくかき混ぜた。165 °Cで40分後に、混合物は凝固した。混合物を室温まで冷却した。固体を、抽出物が脱色するまでジクロロメタンで抽出した。短かいシリカカラムを通して組合さったジクロロメタン溶液を濾過し蒸発させた。残渣をヘキサンで徹底的に洗浄し、真空下で乾燥させた。収量：0.53 g (49%)。
 ^{19}F NMR (CD_2Cl_2 , 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 (CD_2Cl_2 , 20 °C) : 8.4 (s), 8.1 (m), 7.9 (m), 7.6 (s), 7.5 (m), 6.6 (m), 6.4 (m). 錯体は、X線分析によっても確認された通り、メリディオナル錯体であった。

【0091】

(化合物1-u)

この錯体を、化合物1-qと類似の形で調製及び単離させ、次に1,2ジクロロエタン-ヘキサンから結晶化により精製した。精製された生成物は53%であった。錯体は、NMRデータから以下の通りmerである。
 ^{19}F NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) : -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 (CD_2Cl_2 , 20 °C) : 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).

【0092】

(化合物1-v)

このmer-錯体を、トリフルオロアセテートジシクロメタレート化中間体、化合物1-x及び2-(4-フルオロフェニル)-5-トリフルオロメチルピリジンを用いて、化合物1-wと類似の要領で調製した。
 ^{19}F NMR (CD_2Cl_2 , 20 °C) : -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 (CD_2Cl_2 , 20 °C) : 8.3-7.6 (m), 6.7 (m), 6.6 (dd), 6.3 (dd), 6.0 (dd). この黄色-ルミネセントメリディオナル

10

20

30

40

50

錯体は、1気圧での昇華の時点で、緑色ルミネセントフェイシャル異性体つまり化合物1-bへと異性体化した。

【0093】

(実施例7)

この実施例は、本発明のイリジウム錯体を用いたOLEDの形成を例示している。

【0094】

熱蒸発技術を用いて、ホール輸送層(HT層)、エレクトロルミネセント層(EL層)及び少なくとも1つの電子輸送層(ET層)を含む薄膜OLEDデバイスを製造した。油拡散ポンプを伴うEdward Auto 306蒸発器を使用した。薄膜被着の全てについて基本真空は 10^{-6} torr の範囲内であった。被着チャンバは、真空を中断させる必要なく、5枚の異なる膜を被着する能力を有していた。

10

【0095】

約1000-2000のITO層を有するインジウム錫酸化物(ITO)でコーティングされたガラス基板を使用した。第1の電極パターンを形成するため、INのHCl溶液で望まれないITO部域をエッチングして除去することにより、まず最初に基板をパターン化した。パターン化されたITO基板を次に、洗剤水溶液中で超音波洗浄した。その後、基板をまずは精製水で洗い流し、その後最高3時間、トルエン蒸気で脱脂した。

【0096】

洗浄し、パターン化したITO基板を次に真空チャンバ内に装入し、チャンバを 10^{-6} torrまでポンプダウンした。次に、約5~10分間酸素プラズマを用いて、基板をさらに洗浄した。洗浄後、薄膜の多重層を熱蒸発により基板上に順次被着させた。最後に、Alのパターン化された金属電極をマスクを通して被着させた。水晶モニター(Syncryst-200)を用いて、被着中、膜の厚みを測定した。実施例の中で報告されている全ての膜厚は、被着された材料の密度を1と仮定して計算された公称値である。完成したOLEDデバイスは次に真空チャンバから取出され、カプセル化せずに直ちに特徴づけられた。

20

【0097】

デバイス層及び厚みの要約が、表6に与えられている。全てのケースにおいて、陽極は、上述の通りITOであり、陰極は、700~760の範囲内の厚みを有するAlであった。いくつかの標本において、2層の電子輸送層が使用された。最初に示された層は、EL層に隣接して塗布された。

30

【0098】

【表9】

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-ジエチルアミン]-2-メチルフェニル(4-メチルフェニル)メタン			
標本	HT 層 (厚み、Å単位)	EL 層 (厚み、Å単位)	ET 層 (厚みÅ単位)
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-c</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-l</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)
12	MPMP (551)	化合物 <u>1-c</u> (465)	DDPA (106) + Alq ₃ (313)
13	MPMP (520)	化合物 <u>1-l</u> (405)	DDPA (410)

【 0 0 9 9 】

【 表 1 0 】

表 6 (続き)			
標本	HT 層 (厚み、Å 単位)	EL 層 (厚み、Å 単位)	ET 層 (厚み Å 単位)
14	MPMP (504)	化合物 <u>1-b</u> (400)	DDPA (393)
15	MPMP (518)	化合物 <u>1-b</u> (153)	DDPA (418)
16	MPMP (556)	化合物 <u>1-m</u> (416)	DDPA (430)
17	MPMP (520)	化合物 <u>1-n</u> (419)	DDPA (420)
18	MPMP (511)	化合物 <u>1-o</u> (412)	DDPA (413)
19	MPMP (527)	化合物 <u>1-p</u> (425)	DDPA (412)
20	MPMP (504)	化合物 <u>1-q</u> (417)	DPA (407)
21	MPMP (525)	化合物 <u>1-t</u> (419)	DPA (416)
22	MPMP (520)	化合物 <u>1-u</u> (421)	DPA (405)

【 0 1 0 0 】

OLE D 標本は、それらの (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と電圧の関係、及び (3) エレクトロルミネセンススペクトルと電圧の関係を測定することにより特徴づけされた。使用された器具 2 0 0 は、図 2 に示されている。OLE D 標本 2 0 0 の I - V 曲線を、Keithley ソース測定ユニット 2 3 7 型、2 8 0 で測定された。エレクトロルミネセンス放射輝度 (C d / m² 単位) と電圧の関係は、Keithley S M U を用いて電圧を走査する間に Minolta L S - 1 1 0 ルミネセンス計 2 1 0 を用いて測定された。エレクトロルミネセンススペクトルは、電子シャッタ 2 4 0 を通して一対のレンズ 2 3 0 を用いて集光することによって得られ、スペクトログラフ 2 5 0 を通して分散され、その後ダイオードアレイ検出器 2 6 0 で測定された。3 回の測定は全て同時に行なわれ、コンピュータ 2 7 0 により制御された。或る電圧におけるデバイスの効率は、デバイスをランさせるのに必要とされる電流密度で L E D のエレクトロルミネセンス放射輝度を除することによって決定される。単位は C d / A である。

【 0 1 0 1 】

結果は下表 7 に記されている：

【 0 1 0 2 】

【 表 1 1 】

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

【 0 1 0 3 】

【 表 1 2 】

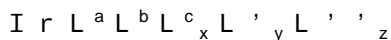
表7 (続き)				
標本	ピーク放射輝度 Cd/m ²	ピーク放射輝度における効率 Cd/A	ピーク効率 Cd/A	概算ピーク波長 nm
19	2000 at 21 V	6	8	532
20	350 at 26 V	0.60	1.6	595
21	1200 at 22 V		5	545
22	80 at 19 V		1	540

【0104】

ピーク効率は、デバイス内のエレクトロルミネセント化合物の値を最も良く示すものである。それは、一定数の光子を出すために（放射輝度）デバイス内にどれほどの電子を入力しなければならないかの尺度を与える。それは、発光材料の固有の効率を反映する根本的に重要な数値である。より高い効率は、同じ放射輝度を達成するためにより少ない電子しか必要とされないことを意味し、そのこと自体より低い電力消費量を意味することから、実践的利用分野のためにもこれは重要である。より効率の高いデバイスは又、注入された電子が熱を発生するか又は望ましくない化学的副反応をひき起こす代りにより高い割合で光子に変換されることから、より長い寿命を有する傾向を有する。本発明のイリジウム錯体の大部分は、親 *fac*-トリス（2-フェニルピリジン）イリジウム錯体に比べてはるかに高いピーク効率を有する。より低い効率を有する錯体も又、上述のように、リン光性又は光ルミネセント材料として又は触媒としての有用性を見い出すことができる。

以下に、本発明の好ましい態様を示す。

【1】 発光層を含む有機電子デバイスにおいて、発光層の少なくとも20重量%が



という化学式を有する少なくとも1つの化合物を含み、式中、

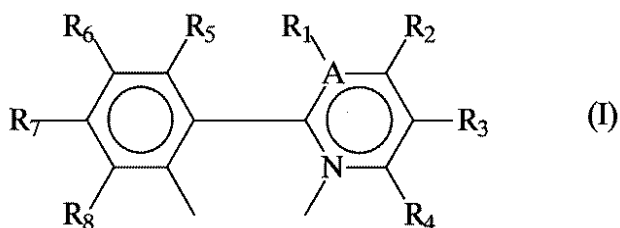
$x = 0$ 又は $y + z = 0$ であり、 $y = 2$ であるとき $z = 0$ であることを条件として、 $x = 0$ 又は 1 、 $y = 0$ 、 1 又は 2 、及び $z = 0$ 又は 1 であり；

L' が単座配位子であるとき $y + z = 2$ であり、 L' が二座配位子であるとき $z = 0$ であることを条件として、 $\text{L}' =$ 二座配位子又は単座配位子であり、かつフェニルピリジン、フェニルピリミジン又はフェニルキノリンではなく；

L'' は、単座配位子であり、かつフェニルピリジン及びフェニルピリミジン又はフェニルキノリンではなく；

L^{a} 、 L^{b} 及び L^{c} は互いに同様であるか又は異なり、 L^{a} 、 L^{b} 及び L^{c} の各々は

【化12】



という構造（I）を有し、式中、

$\text{R}_1 - \text{R}_4$ 及び $\text{R}_5 - \text{R}_8$ の隣接対を接合させて5員環又は6員環を形成することができ、

$R_1 - R_8$ の少なくとも1つはF、 $C_n F_{2n+1}$ 、 $O C_n F_{2n+1}$ 及び $O C F_2 X$ から選択され、式中、 $n = 1 - 6$ 、 $X = H$ 、 Cl 又は Br であり、

$A = N$ であるとき R_1 は存在しないことを条件として、 $A = C$ 又は N であることを特徴とする有機電子デバイス。

[2] $x = 1$ 、 $y = 0$ および $z = 0$ であることを特徴とする[1]に記載のデバイス。

[3] $A = C$ であり、 $R_1 - R_8$ のいずれもニトロから選択されないことを特徴とする[2]に記載のデバイス。

[4] R_3 が $C F_3$ であることを特徴とする[1]に記載のデバイス。

[5] $R_5 - R_8$ のうち少なくとも1つがF、 $C_n F_{2n+1}$ 、 $O C_n F_{2n+1}$ 及び $O C F_2 X$ から選択され、式中、 $n = 1 \sim 6$ 、 $X = H$ 、 Cl 又は Br であることを特徴とする[4]に記載のデバイス。

10

[6] $A = C$ 、 $R_3 = C F_3$ 、 $R_7 = F$ であり、 R_1 、 R_2 、 $R_4 - R_6$ 及び $R_8 = H$ であることを特徴とする[2]に記載のデバイス。

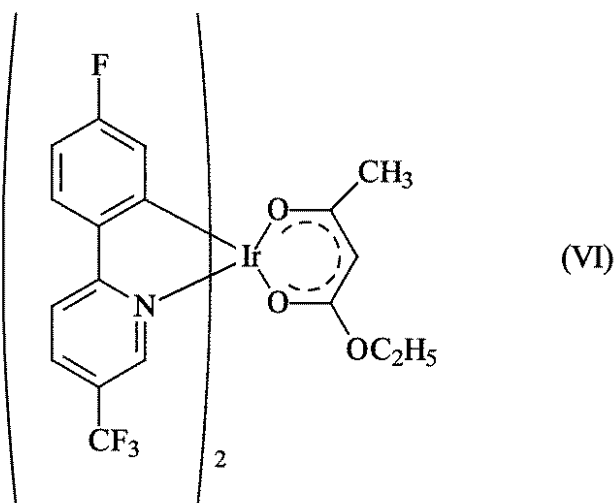
[7] $A = C$ 、 R_3 及び $R_6 = C F_3$ であり、 R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_7 及び $R_8 = H$ であることを特徴とする[2]に記載のデバイス。

[8] $A = C$ 、 $R_3 = C F_3$ 、 R_6 及び $R_8 = F$ 、及び R_1 、 R_2 、 R_4 、 R_5 及び $R_7 = H$ であることを特徴とする[2]に記載のデバイス。

[9]

【化13】

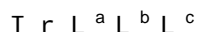
20



30

という構造(VI)を有し、 $x = 0$ 及び $y = 1$ であることを特徴とする[1]に記載のデバイス。

[10] 発光層を含む有機電子デバイスにおいて、発光層が希釈剤及び

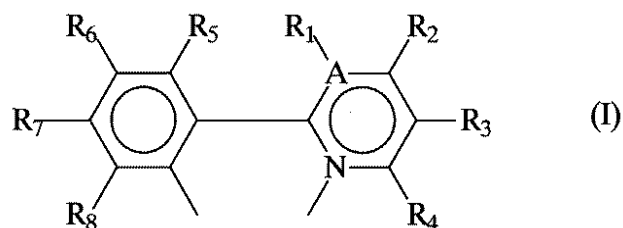


という化学式を有する少なくとも1つの化合物を20重量%未満含む、式中、

L^a 、 L^b 及び L^c は互いに同様であるか又は異なり、 L^a 、 L^b 及び L^c の各々は

【化14】

40



という構造(I)を有し、式中、

$R_1 - R_4$ 及び $R_5 - R_8$ の隣接対を接合させて5員環又は6員環を形成することができ、 $R_1 - R_8$ の少なくとも1つはF、 $C_n F_{2n+1}$ 、 $O C_n F_{2n+1}$ 及び $O C F_2 X$ から選択され

50

、式中、 $n = 1 - 6$ 、 $X = H$ 、 Cl 又は Br であり、

$A = N$ であるとき R_1 は存在しないことを条件として、 $A = C$ 又は N であることを特徴とする有機電子デバイス。

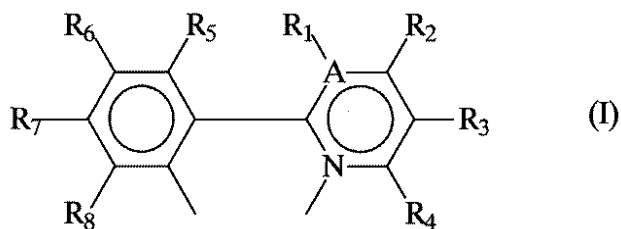
[11] 希釈剤が、ポリ(N -ビニルカルバゾール)、ポリシラン、4,4'- N,N' -ジカルバゾールビフェニル及び第3級芳香族アミンから選択されることを特徴とする[10]に記載のデバイス。

[12] 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)、-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又は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'-ジアミン(TTB)、ポルフィリン化合物、及びそれらの組み合わせから選択されるホール輸送層をさらに含むことを特徴とする[1]に記載のデバイス。

[13] トリス(8-ヒドロキシキノラト)アルミニウム、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(DDPA)、4,7ジフェニル-1,10-フェナントロリン(DPA)、2(4-ビフェニリル)-5-(4- t -ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)、3-(4-ビフェニリル)-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)、及びそれらの組み合わせから選択される電子輸送層をさらに含むことを特徴とする[1]に記載のデバイス。

[14] $fac-Ir(L)_3$ 、 $mer-Ir(L)_3$ 及びそれらの組合せから選択される化学式を有する化合物において、式中、 L は、表1に示される1-a~1-m及び1-q~1-vの基から選択され、

【化15】



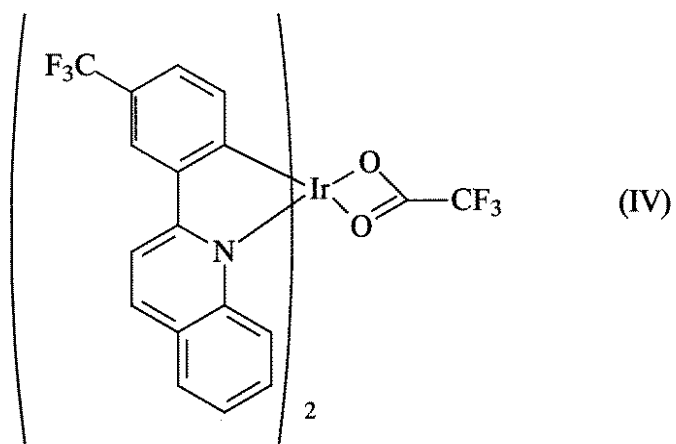
という構造(I)を有し、式中、

$R_1 - R_4$ 及び $R_5 - R_8$ の隣接対を接合させて5員環又は6員環を形成することができ、 $R_1 - R_8$ の少なくとも1つは F 、 $C_n F_{2n+1}$ 、 $OC_n F_{2n+1}$ 及び OCF_2X から選択され、式中、 $n = 1 - 6$ 、 $X = H$ 、 Cl 又は Br であり、

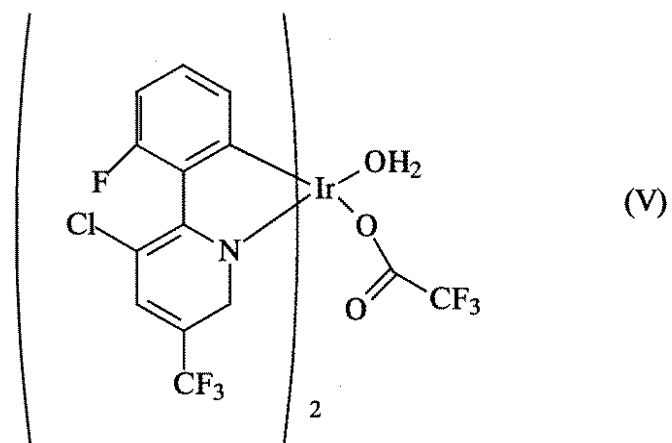
$A = N$ であるとき R_1 は存在しないことを条件として、 $A = C$ 又は N であることを特徴とする化合物。

[15] 以下の構造(IV)、(V)、(VI)、(IX)及び(X)

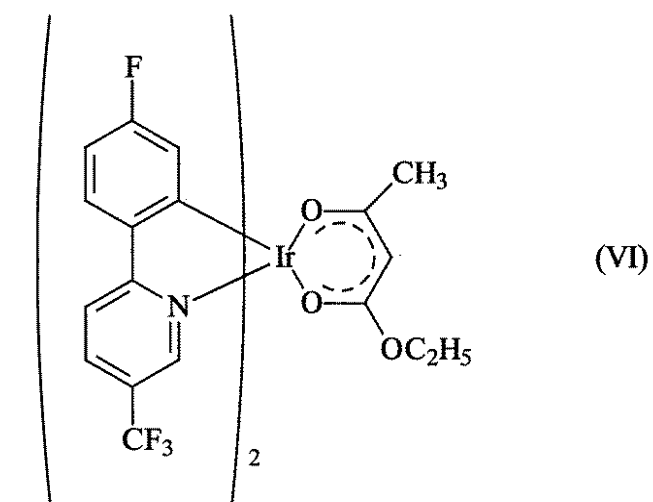
【化16】



10



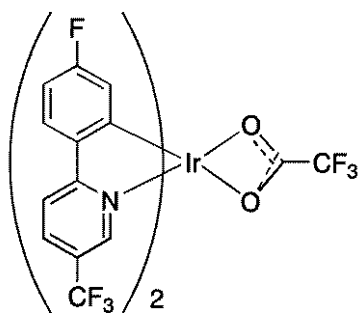
20



30

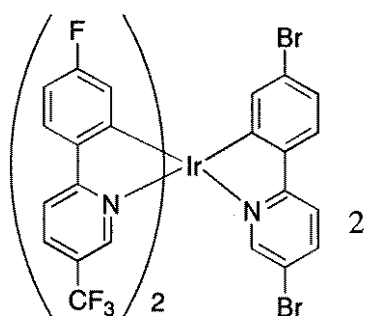
【化 1 7】

40



(IX)

10



(X)

20

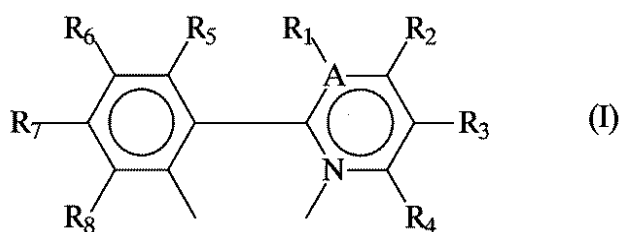
から選択される構造を有することを特徴とする化合物。

【化 16】 以下の (i) および (ii) :

(i) $fac - Ir(L)_3$ 、 $mer - Ir(L)_3$ 及びそれらの組合せから選択される化学式を有する化合物であって、式中、L は、表 1 に示される 1 - a ~ 1 - m 及び 1 - q ~ 1 - v から選択される基であり、

30

【化 18】



という構造 (I) を有し、式中、

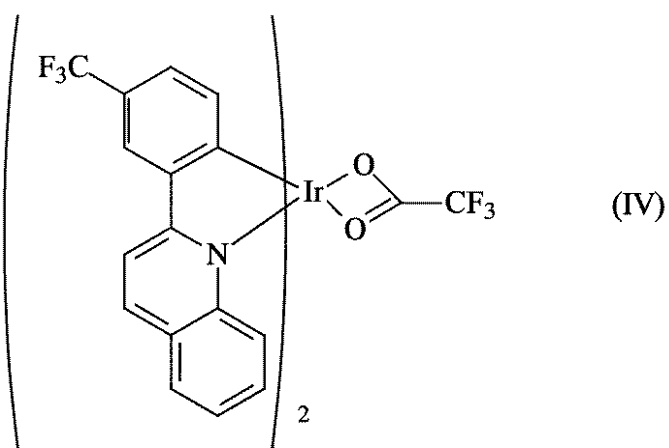
$R_1 - R_4$ 及び $R_5 - R_8$ の隣接対を接合させて 5 員環又は 6 員環を形成することができ、
 $R_1 - R_8$ の少なくとも 1 つは F、 $C_n F_{2n+1}$ 、 $OC_n F_{2n+1}$ 及び OCF_2X から選択され、
 式中、 $n = 1 - 6$ 、 $X = H$ 、 Cl 又は Br であり、

40

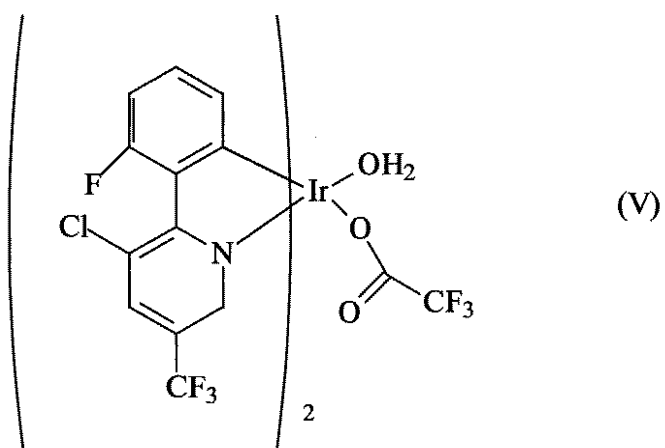
$A = N$ であるとき R_1 は存在しないことを条件として、 $A = C$ 又は N である、化合物；

(ii)

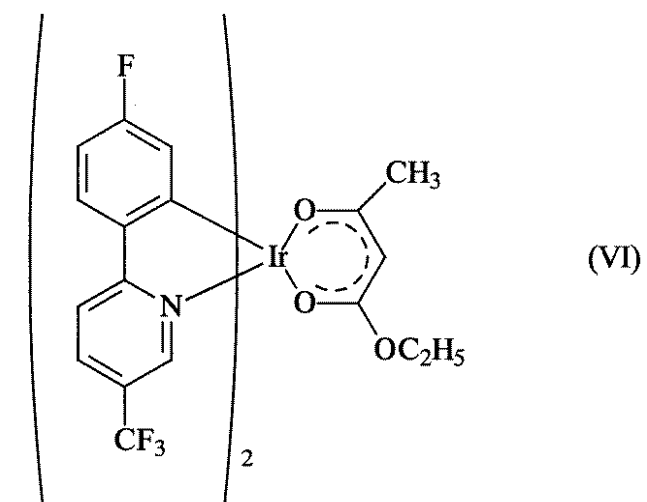
【化 19】



10



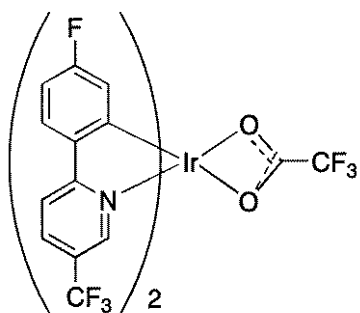
20



30

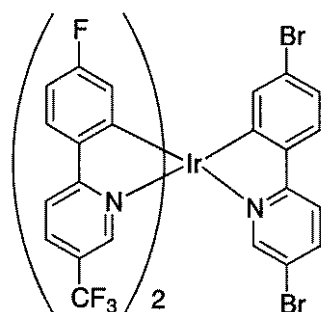
40

【化 2 0】



(IX)

10



(X)

20

という構造 (I V)、(V)、(V I)、(I X) 及び (X) のうちの 1 つを有する化合物、

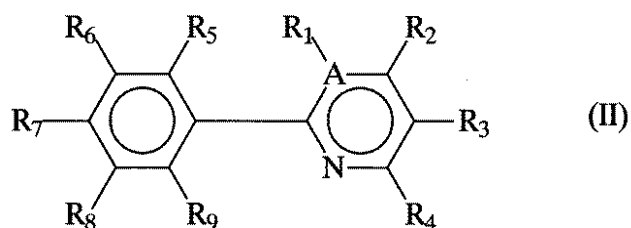
から選択される化合物を含む発光層を含むことを特徴とする有機電子デバイス。

[1 7] 発光層がさらに希釈剤を含むことを特徴とする [1 6] に記載のデバイス。

[1 8] 希釈剤が、ポリ (N - ビニルカルバゾール)、ポリシラン、4, 4' - N, N' - ジカルバゾールピフェニル及び第 3 級芳香族アミンから選択されることを特徴とする [1 7] に記載のデバイス。

30

[1 9] 表 2 に示される化合物 2 - a ~ 2 - a a から選択され、以下の構造 (I I) :
【化 2 1】



40

(式中、

R_9 は H であり、

$R_1 - R_4$ 及び $R_5 - R_8$ の隣接対を接合させて 5 員環又は 6 員環を形成することができ、

$R_1 - R_8$ の少なくとも 1 つは F、 $C_n F_{2n+1}$ 、 $O C_n F_{2n+1}$ 及び $O C F_2 X$ から選択され、式中、 $n = 1 - 6$ 、 $X = H$ 、Cl 又は Br であり、

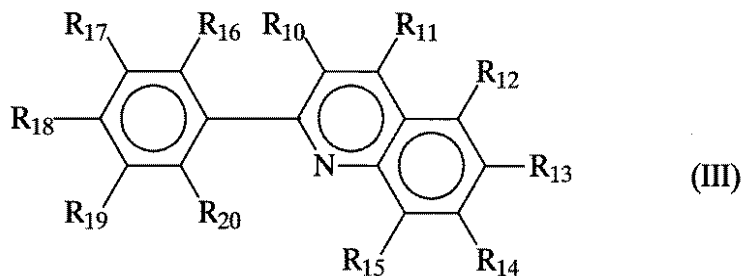
$A = N$ であるとき R_1 は存在しないことを条件として、 $A = C$ 又は N である)

を有することを特徴とする化合物。

[2 0] 以下の構造 (I I I) :

50

【化 2 2】

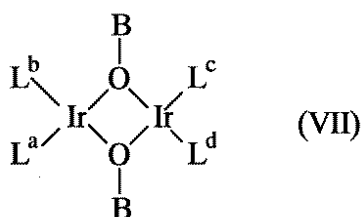


10

を有し、式中、 $R_{17} = CF_3$ であり $R_{10} - R_{16}$ 及び $R_{18} - R_{20}$ がHであることを特徴とする化合物。

[2 1] 以下の構造VII:

【化 2 3】

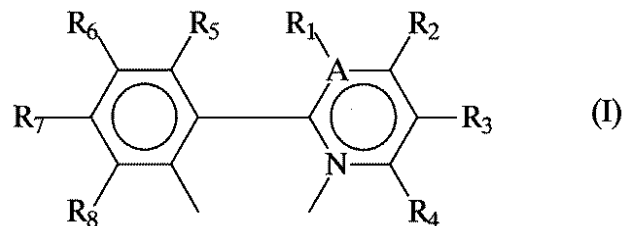


20

を有する化合物において、式中、 $B = H$ 、 CH_3 又は C_2H_5 であり、

L^a 、 L^b 、 L^c 及び L^d は互いに同じであるか又は異なり、 L^a 、 L^b 、 L^c 及び L^d の各々は

【化 2 4】



30

という構造(I)を有し、式中、

$R_1 - R_4$ 及び $R_5 - R_8$ の隣接対を接合させて5員環又は6員環を形成することができ、

$R_1 - R_8$ の少なくとも1つはF、 C_nF_{2n+1} 、 OC_nF_{2n+1} 及び OCF_2X から選択され、式中、 $n = 1 - 6$ 、 $X = H$ 、Cl又はBrであり、

$A = N$ であるとき R_1 は存在しないことを条件として、 $A = C$ 又はNであることを特徴とする化合物。

[2 2] $L^a = L^b = L^c = L^d$;

$B = H$;

$R_3 = CF_3$;

$R_7 = F$;

R_1 、 R_2 、 $R_4 - R_6$ 及び $R_8 = H$ である

ことを特徴とする[2 1]に記載の化合物。

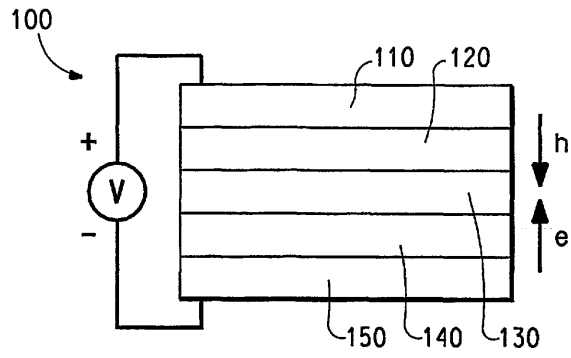
【図面の簡単な説明】

【図 1】 発光デバイス(LED)の概略図である。

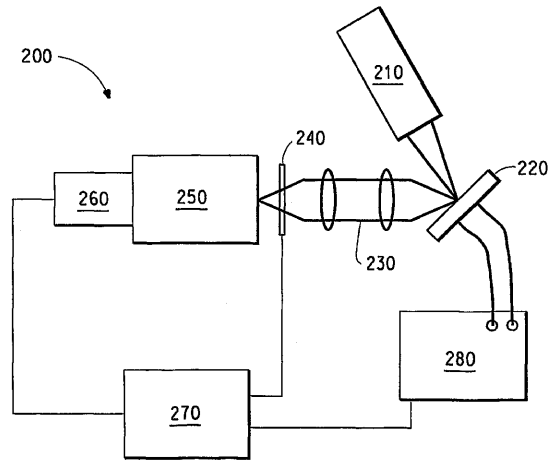
【図 2】 LEDテスト器具の概略図である。

40

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 イン ワン

アメリカ合衆国 19810 デラウェア州 ウィルミントン グリーンマウント ロード 40
10

(72)発明者 ウラジミール グルシン

アメリカ合衆国 19707 デラウェア州 ホッケシン ラニミード ロード 533

審査官 井上 恵理

(56)参考文献 特開2001-247859(JP, A)

P. I. Djurovich et al., "Ir(III) Cyclometalated Complexes as Efficient Phosphorescent
Emitters in Polymer Blend and Organic, Polymer Preprints, 2000年 3月, Vol.41, No
.1, p.770-771

Inorganic Chemistry, 1991年, 30(8), 1685-1687

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 15/00

C09K 11/06

H01L 51/50

CA/REGISTRY(STN)