

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-116843

(P2012-116843A)

(43) 公開日 平成24年6月21日 (2012.6.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07F 15/00 (2006.01)	C07F 15/00	C S P E 3 K 1 0 7
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14	B 4 H 0 5 0
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06	6 6 0
C07D 231/12 (2006.01)	C07D 231/12	C

審査請求 有 請求項の数 32 O L 外国語出願 (全 127 頁)

(21) 出願番号	特願2012-5099 (P2012-5099)	(71) 出願人	592048844
(22) 出願日	平成24年1月13日 (2012.1.13)		ユニバーシティ オブ サザン カリフォルニア
(62) 分割の表示	特願2006-509320 (P2006-509320) の分割		アメリカ合衆国 カリフォルニア州 90089 ロサンゼルス ユニヴァーシティ パーク
原出願日	平成16年3月24日 (2004.3.24)	(74) 代理人	100108453
(31) 優先権主張番号	60/457,012		弁理士 村山 靖彦
(32) 優先日	平成15年3月24日 (2003.3.24)	(74) 代理人	100064908
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉

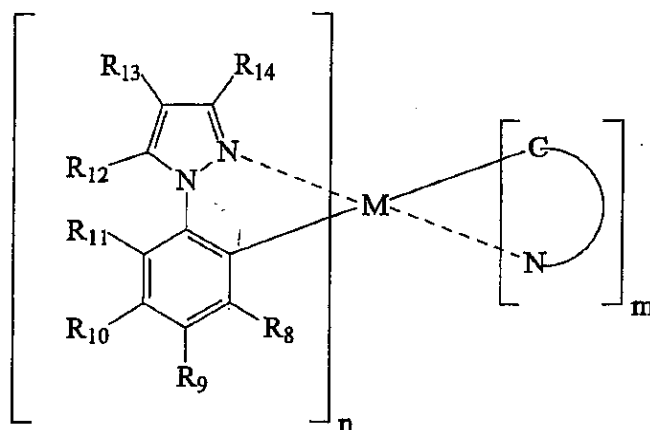
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イリジウム (I r) のフェニル及びフルオレニル置換フェニルピラゾール錯体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】有機発光デバイスを提供する。

【解決手段】アノード、カソードの間に発光性の下式を有する化合物を含む。



式中、Mは40より大きな原子量を有する金属であり；(C-N)は置換又は非置換シクロメタル化配位子であり；Rは独立して、水素、アルキル等；m, nは少なくとも1の値を有し；m+nは、前記金属に結合しうる配位子の最大数である。

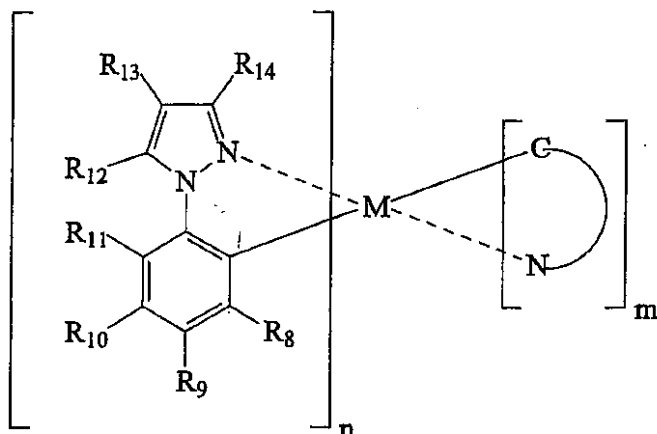
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の構造：

【化 1】



10

(式中、

Mは40より大きな原子量を有する金属であり；

(C-N)は置換又は非置換シクロメタル化配位子であり、(C-N)は前記金属に結合された少なくとも1の他の配位子とは異なり；

20

それぞれのRは独立して、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、CN、CF₃、CO₂R、C(O)R、NR₂、NO₂、OR、ハロゲン、アリール、ヘテロアリール、置換アリール、置換ヘテロアリール、又はヘテロ環式基、から選択され；

加えて又はそれに代えて、任意選択された2つの隣接置換位置は一緒になって、独立して縮合4～7員環式基を形成し、前記環式基はシクロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールであり、さらに前記4～7員環式基は場合によっては置換基Rで置換されていることができ；

mは少なくとも1の値を有し；

30

nは少なくとも1の値を有し；かつ、

m+nは、前記金属に結合しうる配位子の最大数である。)を有する化合物。

【請求項 2】

nが2である、請求項1に記載の化合物。

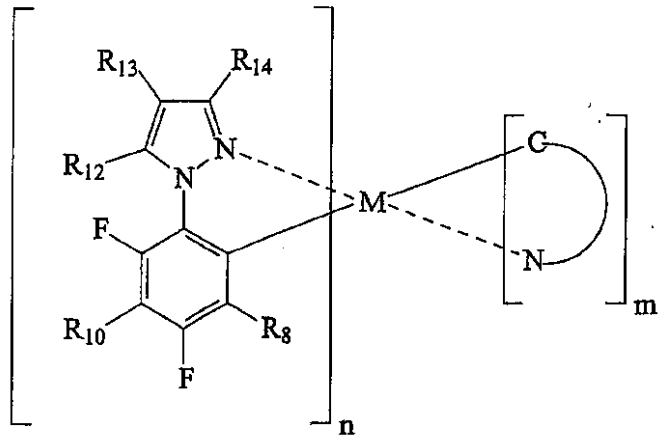
【請求項 3】

各配位子が有機金属である、請求項2に記載の化合物。

【請求項 4】

以下の構造：

【化 2】



10

を有する、請求項 1 記載の化合物。

【請求項 5】

M が、I r、P t、P d、R h、R e、R u、O s、T l、P b、B i、I n、S n、S b、T e、A u、及び A g からなる群から選択される、請求項 4 記載の化合物。

【請求項 6】

M が I r である、請求項 5 記載の化合物。

20

【請求項 7】

R₈、R₁₀、及び R₁₂ ~ R₁₄ が H である、請求項 6 記載の化合物。

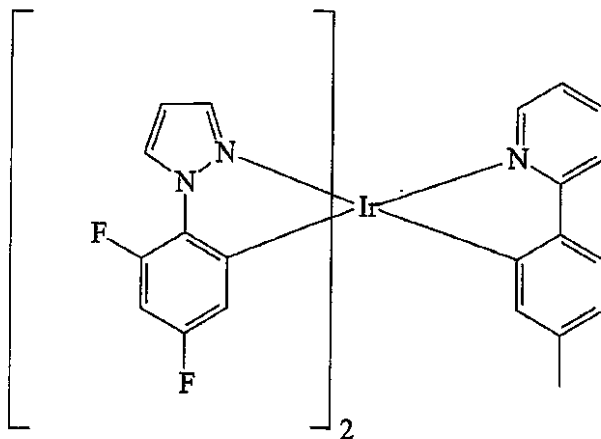
【請求項 8】

n が 2 であり、m が 1 である、請求項 7 記載の化合物。

【請求項 9】

以下の構造：

【化 3】



30

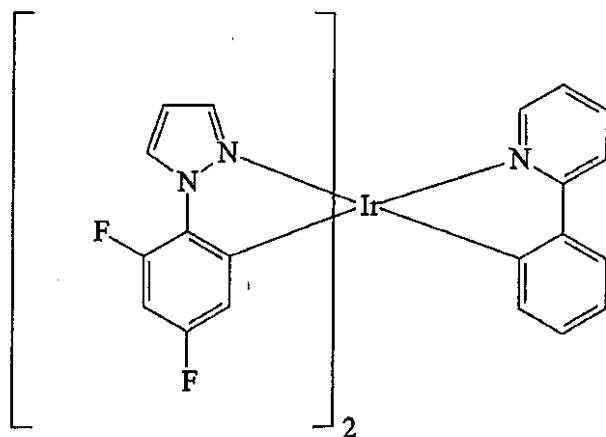
を有する、請求項 8 記載の化合物。

【請求項 10】

以下の構造：

40

【化 4】



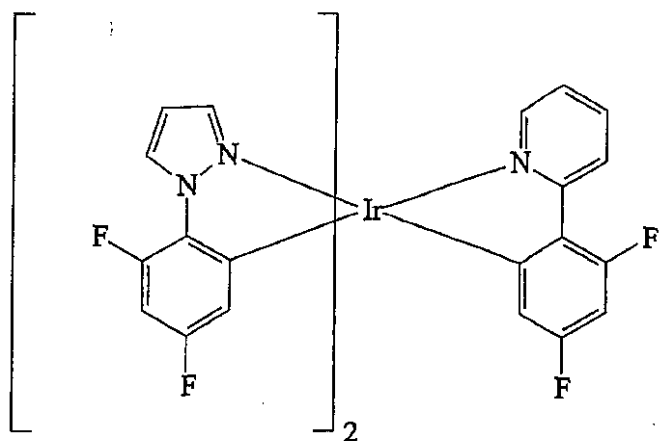
10

を有する、請求項 8 記載の化合物。

【請求項 1 1】

以下の構造：

【化 5】



20

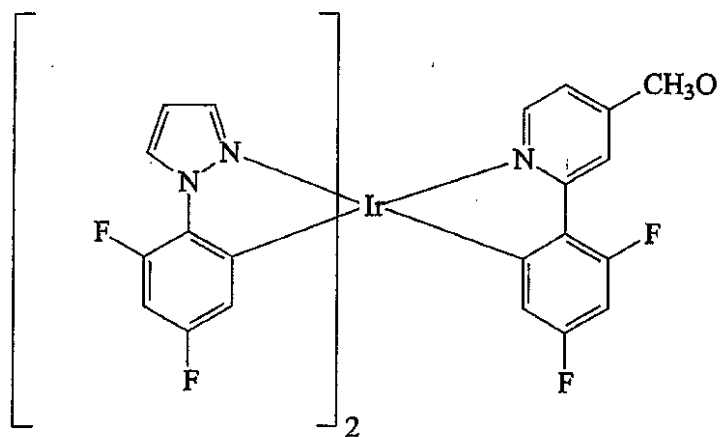
30

を有する、請求項 8 記載の化合物。

【請求項 1 2】

以下の構造：

【化 6】



40

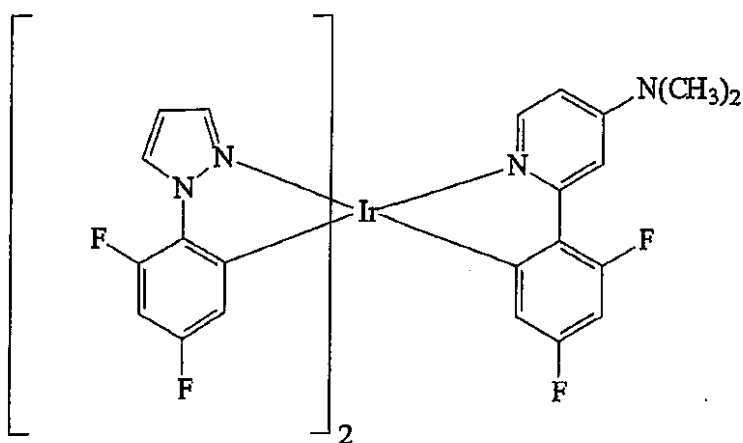
を有する、請求項 8 記載の化合物。

【請求項 1 3】

50

以下の構造：

【化 7】



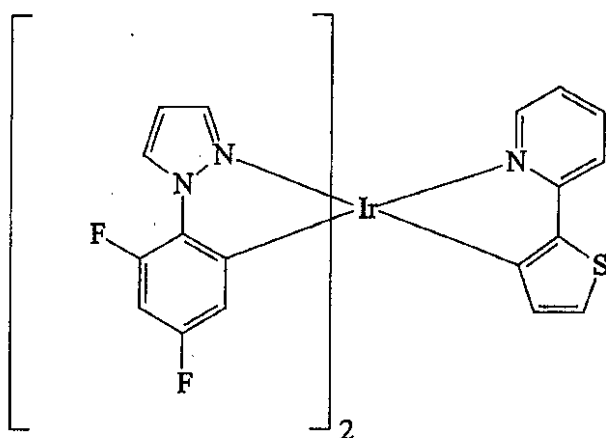
10

を有する、請求項 8 記載の化合物。

【請求項 1 4】

以下の構造：

【化 8】



20

30

を有する、請求項 8 記載の化合物。

【請求項 1 5】

置換基が独立して、置換又は非置換のフェニル、ナフチル、又はピリジルから選択される、請求項 1 記載の化合物。

【請求項 1 6】

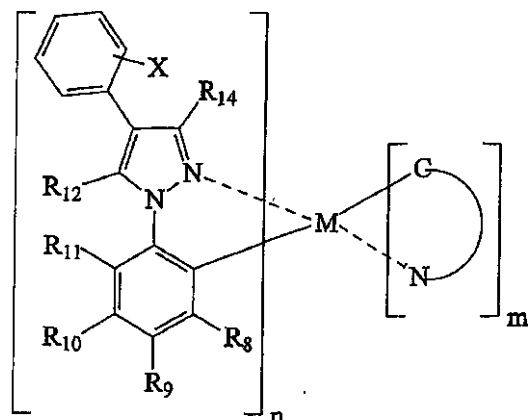
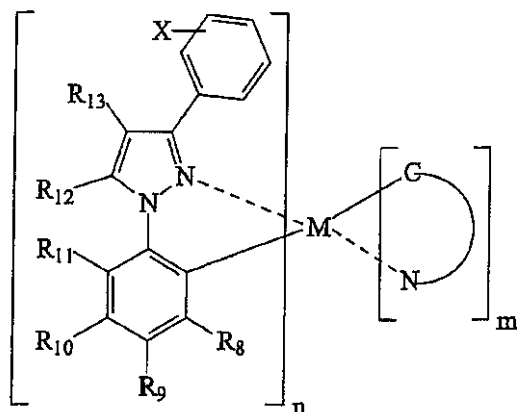
少なくとも 1 つの置換基がフェニルである、請求項 1 5 記載の化合物。

【請求項 1 7】

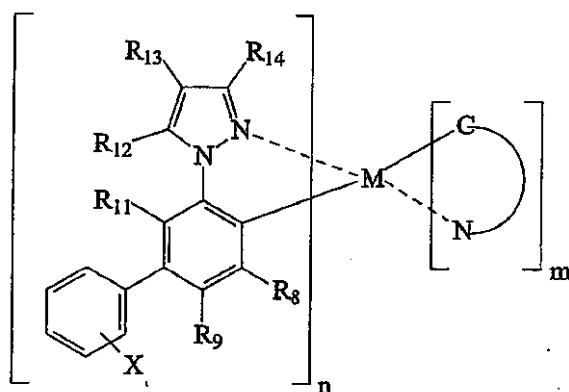
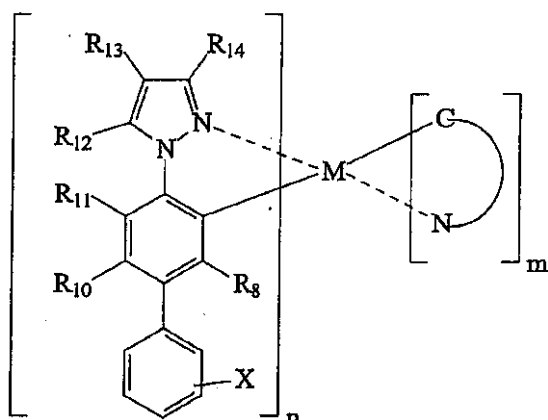
前記化合物が以下の：

40

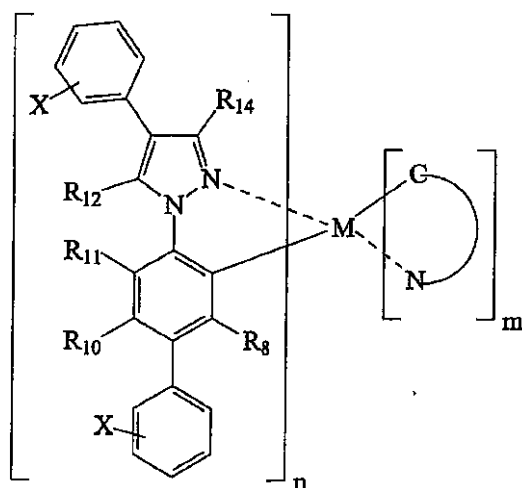
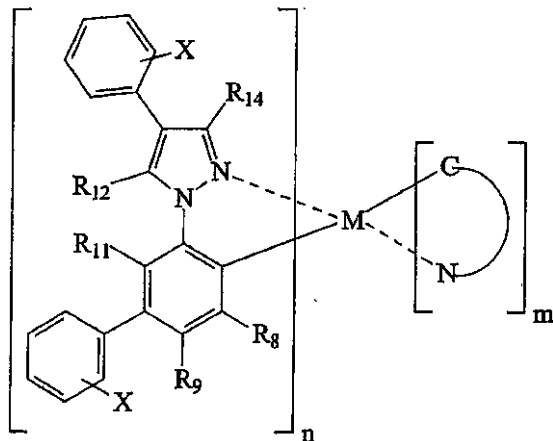
【化 9】



10



20



30

(式中、Xは独立して、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、CN、CF₃、CO₂R、C(O)R、NR₂、NO₂、OR、ハロゲン、アリール、ヘテロアリール、置換アリール、置換ヘテロアリール、又はヘテロ環式基、から選択され；
加えて又はそれに代えて、任意選択された2つの隣接置換位置は一緒になって、独立して縮合4～7員環式基を形成し、前記環式基はシクロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールであり、さらに前記4～7員環式基はさらに置換基Xで置換されていることができる。)

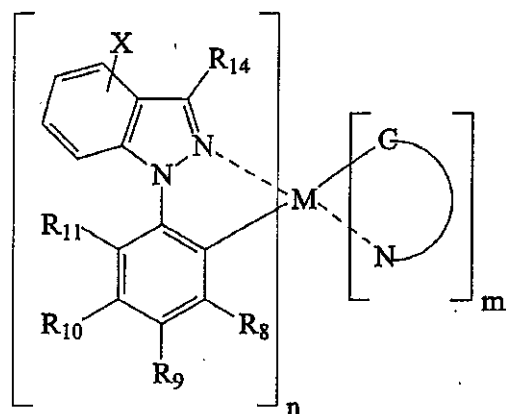
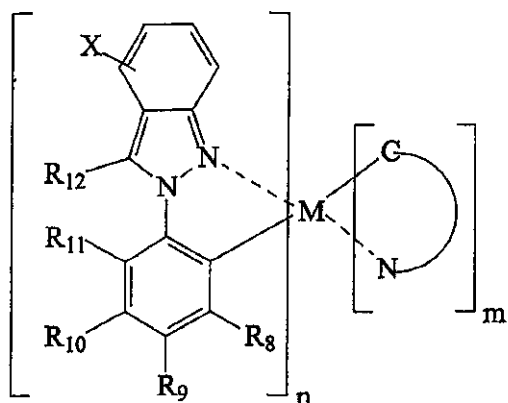
40

からなる群から選択される構造を有する、請求項16に記載の化合物。

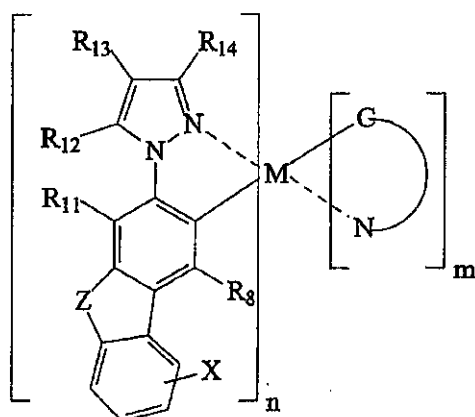
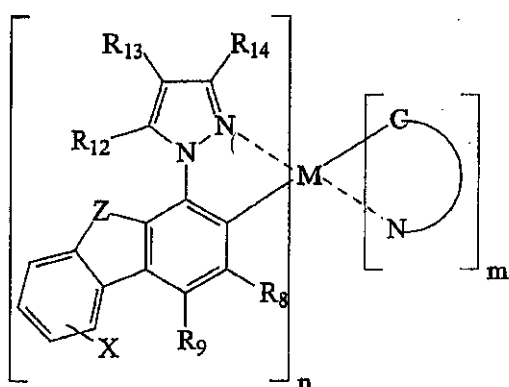
【請求項18】

前記化合物が以下の：

【化 1 0】

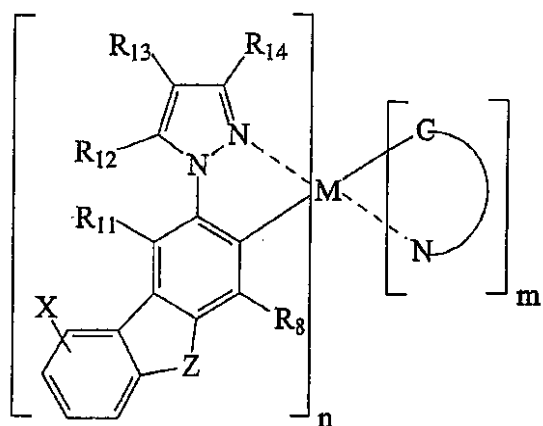


10



20

【化 1 1】



30

(式中、

40

Xは独立して、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、CN、CF₃、CO₂R、C(O)R、NR₂、NO₂、OR、ハロゲン、アリール、ヘテロアリール、置換アリール、置換ヘテロアリール、又はヘテロ環式基、から選択され；

加えて又はそれに代えて、任意選択された2つの隣接置換位置は一緒になって、独立して縮合4～7員環式基を形成し、前記環式基はシクロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールであり、さらに前記4～7員環式基はさらに置換基Xで置換されていることができ；

Zは、-CH₂、-CRR、-NH、-NR、-O、-S、-SiRから選択される。

)

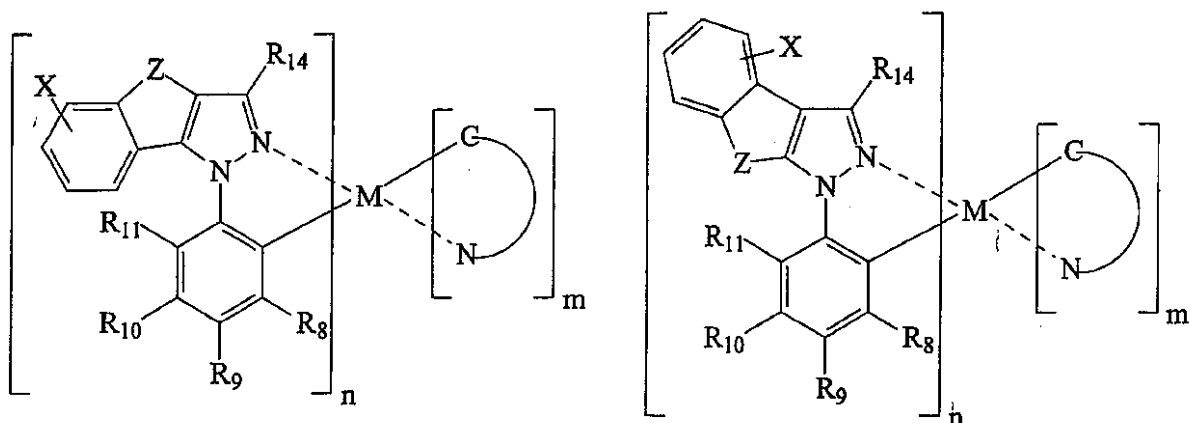
からなる群から選択される構造を有する、請求項1に記載の化合物。

50

【請求項 19】

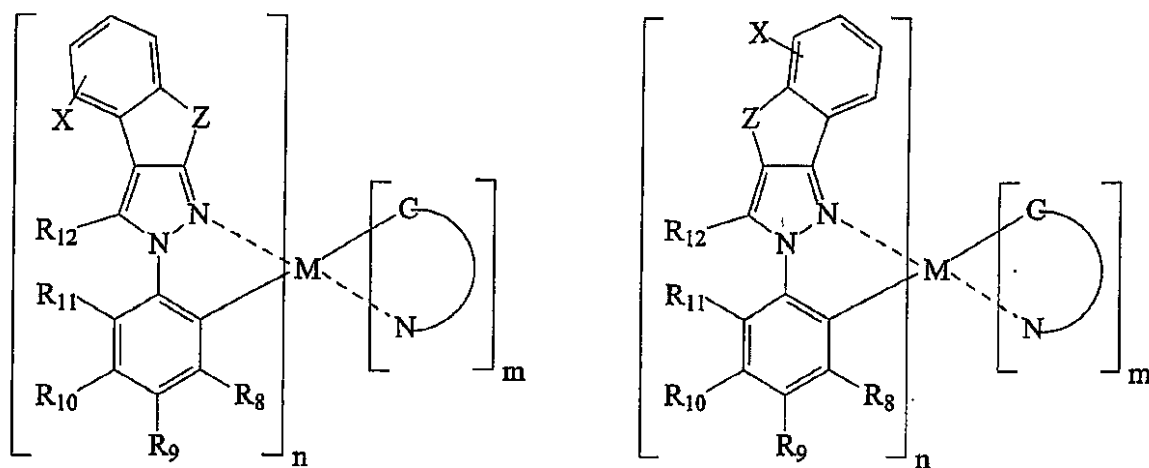
前記化合物が以下の：

【化 12】



10

【化 13】



20

30

からなる群から選択される構造を有する、請求項 18 記載の化合物。

【請求項 20】

前記化合物が燐光発光材料である、請求項 1 記載の化合物。

【請求項 21】

少なくとも 1 つの配位子が室温において燐光発光配位子であり、さらに少なくとも 1 つの配位子が室温において燐光発光配位子ではない、請求項 1 記載の化合物。

【請求項 22】

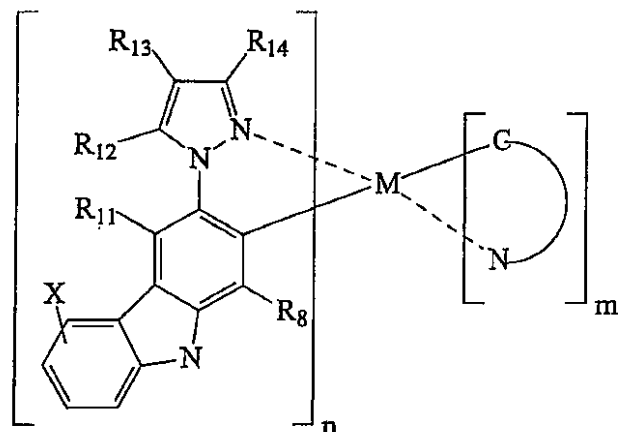
前記化合物が 480 nm 未満のピーク波長で発光する、請求項 1 記載の化合物。

【請求項 23】

以下の構造：

40

【化 1 4】



10

(式中、

Mは40より大きな原子量を有する金属であり；

(C-N)は置換又は非置換シクロメタル化配位子であり；

それぞれのRは独立して、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、CF₃、CO₂R、C(O)R、NR₂、NO₂、OR、ハロゲン、アリール、ヘテロアリール、置換アリール、置換ヘテロアリール、又はヘテロ環式基、から選択され；

加えて又はそれに代えて、任意選択された2つの隣接置換位置は一緒になって、独立して縮合4～7員環式基を形成し、前記環式基はシクロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールであり、さらに前記4～7員環式基は場合によっては置換基RまたはCNで置換されていることができ；

20

Xは独立して、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、CN、CF₃、CO₂R、C(O)R、NR₂、NO₂、OR、ハロゲン、アリール、ヘテロアリール、置換アリール、置換ヘテロアリール、又はヘテロ環式基、から選択され；

nは少なくとも1の値を有し；かつ、

m+nは、前記金属に結合しうる配位子の最大数である。)

を有する化合物。

【請求項 2 4】

30

nが3であり、mが0である、請求項 2 3 に記載の化合物。

【請求項 2 5】

Mが、Ir、Pt、Pd、Rh、Re、Ru、Os、Tl、Pb、Bi、In、Sn、Sb、Te、Au、及びAgからなる群から選択される、請求項 2 4 に記載の化合物。

【請求項 2 6】

MがIrである、請求項 2 5 に記載の化合物。

【請求項 2 7】

R₈、及びR₁₁～R₁₄がHである、請求項 2 6 に記載の化合物。

【請求項 2 8】

室温で発光性である第一の配位子に結合した金属を含む化合物であって、

40

正確に一つの第一の配位子が前記金属に結合し、かつ、

前記第一の配位子が、前記金属に結合したすべての他の配位子の三重項エネルギーに相当する波長よりも少なくとも80nm長い波長に相当する三重項状態を有し、かつ、

前記金属が40より大きな原子量を有する化合物。

【請求項 2 9】

前記第一の配位子が有機金属である、請求項 2 8 に記載の化合物。

【請求項 3 0】

前記第一の配位子が480nm未満の波長に相当する三重項エネルギーを有する、請求項 2 8 に記載の化合物。

【請求項 3 1】

50

前記第一の配位子が、500～520 nmの波長に相当する三重項エネルギーを有する、請求項28に記載の化合物。

【請求項32】

前記第一の配位子が590 nmより大きな波長に相当する三重項エネルギーを有する、請求項28に記載の化合物。

【請求項33】

少なくとも第一の配位子と第二の配位子に結合した金属Mを含む化合物であって、各配位子は有機金属であり；かつ、前記第一の配位子は、前記第二の配位子の三重項エネルギーに相当する波長よりも少なくとも80 nm長い波長に相当する三重項エネルギーを有し、かつ、Mは40よりも大きな原子量を有する金属である、化合物。

10

【請求項34】

前記第一の配位子が480 nm未満の波長に相当する三重項エネルギーを有する、請求項33に記載の化合物。

【請求項35】

前記第一の配位子が500～520 nmの波長に相当する三重項エネルギーを有する、請求項33に記載の化合物。

【請求項36】

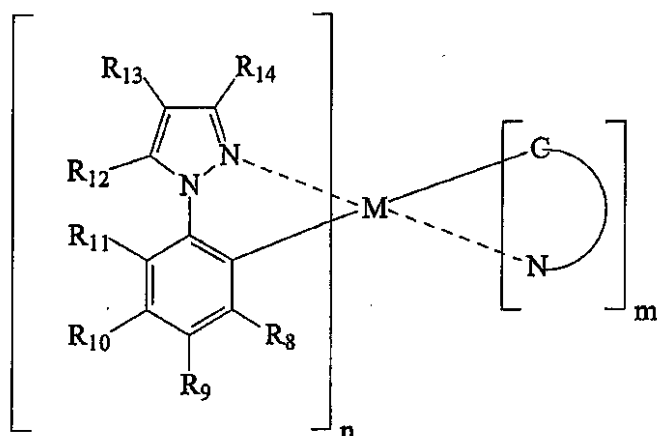
前記第一の配位子が590 nmよりも長い波長に相当する三重項エネルギーを有する、請求項33に記載の化合物。

20

【請求項37】

(a) アノード；
(b) カソード；及び
(c) 前記アノード及び前記カソードの間に配置され、かつ前記アノード及び前記カソード電氣的に接続された発光層、
を含み、前記発光層が以下の構造：

【化15】



30

(式中、

40

Mは40より大きな原子量を有する金属であり；

(C-N)は置換又は非置換シクロメタル化配位子であり、(C-N)は前記金属に結合された少なくとも1の他の配位子とは異なり；

それぞれのRは独立して、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、CN、CF₃、CO₂R、C(O)R、NR₂、NO₂、OR、ハロゲン、アリール、ヘテロアリール、置換アリール、置換ヘテロアリール、又はヘテロ環式基、から選択され；

加えて又はそれに代えて、任意選択された2つの隣接置換位置は一緒になって、独立して縮合4～7員環式基を形成し、前記環式基はシクロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールであり、さらに前記4～7員環式基は場合によっては置換

50

基 R で置換されていることができ；

m は少なくとも 1 の値を有し；

n は少なくとも 1 の値を有し；かつ、

m + n は、前記金属に結合しうる配位子の最大数である。）

を有する化合物をさらに含む有機発光デバイス。

【請求項 38】

n が 2 である、請求項 37 に記載のデバイス。

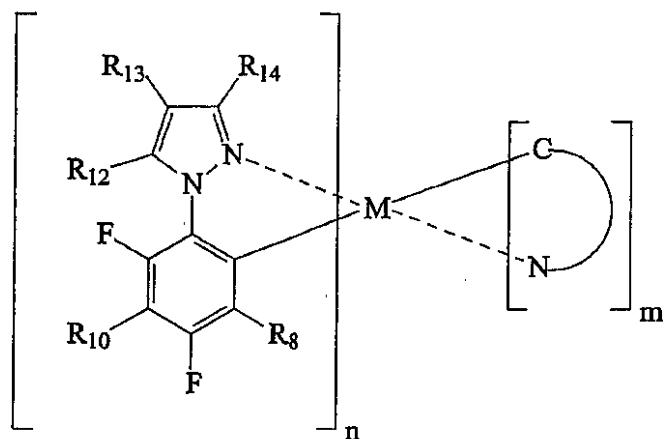
【請求項 39】

各配位子が有機金属である、請求項 38 に記載のデバイス。

【請求項 40】

以下の構造：

【化 16】



を有する、請求項 37 に記載のデバイス。

【請求項 41】

M が、I r、P t、P d、R h、R e、R u、O s、T l、P b、B i、I n、S n、S b、T e、A u、及び A g からなる群から選択される、請求項 40 に記載のデバイス。

【請求項 42】

M が I r である、請求項 41 に記載のデバイス。

【請求項 43】

R₈、R₁₀、及び R₁₂ ~ R₁₄ が H である、請求項 42 に記載のデバイス。

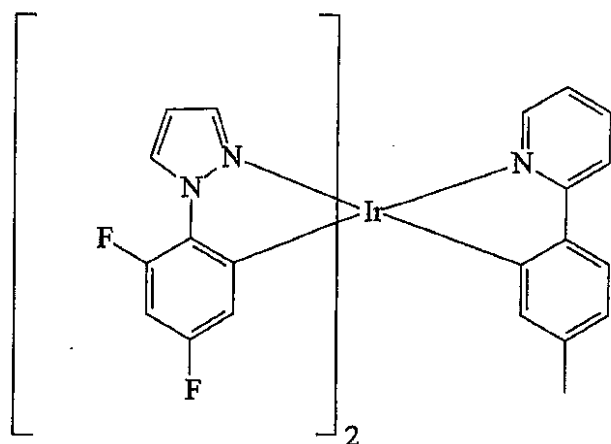
【請求項 44】

n が 2 であり、m が 1 である、請求項 43 に記載のデバイス。

【請求項 45】

以下の構造：

【化 17】

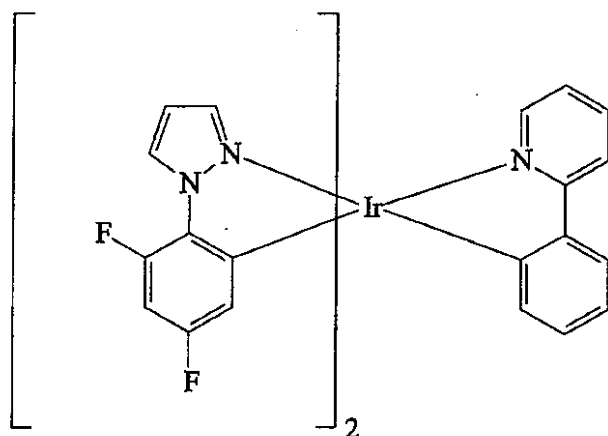


を有する、請求項 44 に記載のデバイス。

【請求項 46】

以下の構造：

【化 18】



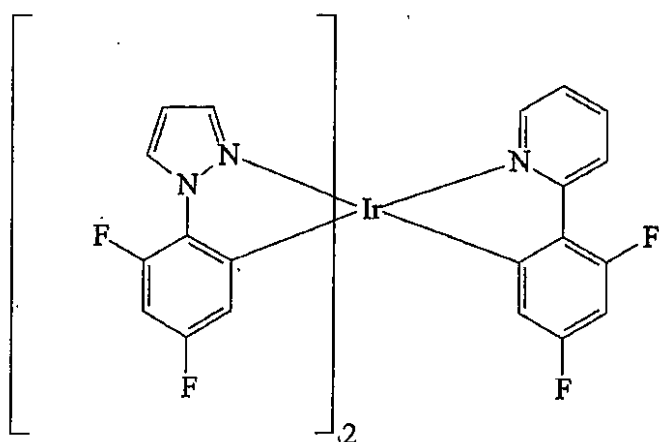
10

を有する、請求項 44 に記載のデバイス。

【請求項 47】

以下の構造：

【化 19】



20

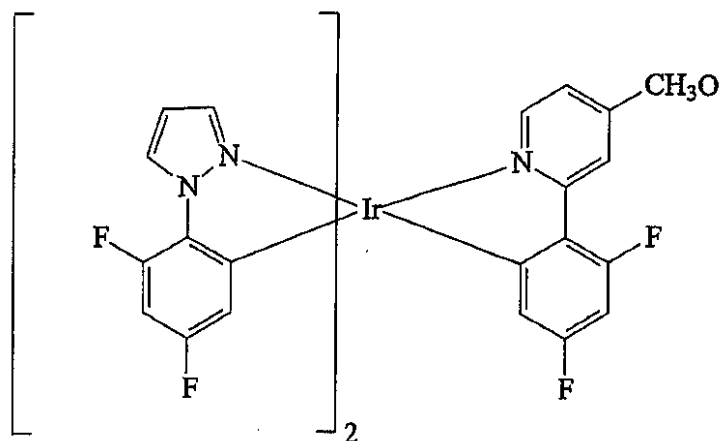
30

を有する、請求項 44 に記載のデバイス。

【請求項 48】

以下の構造：

【化 20】



40

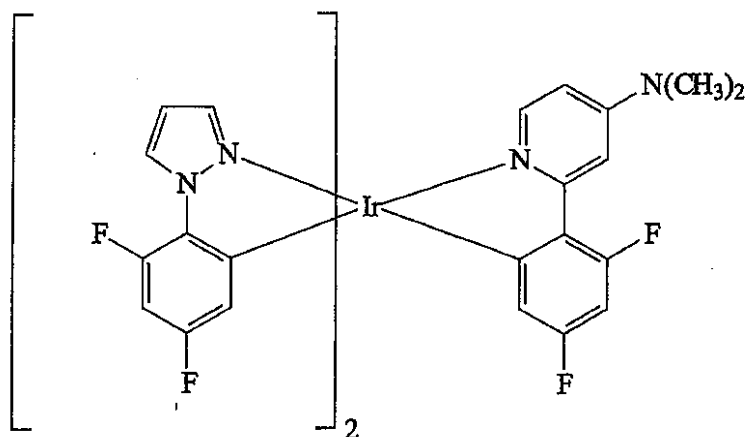
を有する、請求項 44 に記載のデバイス。

【請求項 49】

以下の構造：

50

【化 2 1】



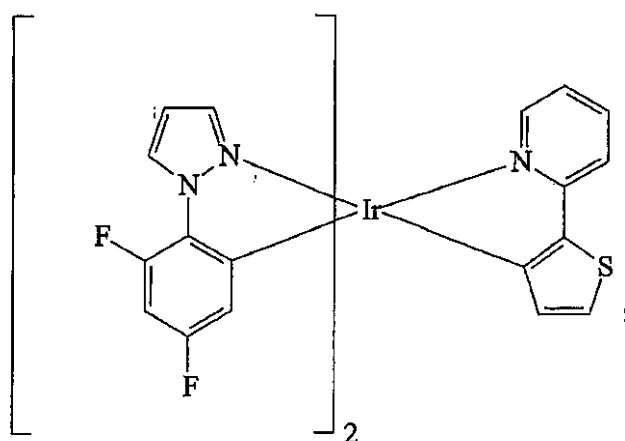
10

を有する、請求項 4 4 に記載のデバイス。

【請求項 5 0】

以下の構造：

【化 2 2】



20

を有する、請求項 4 4 に記載のデバイス。

30

【請求項 5 1】

置換基が独立して、置換又は非置換のフェニル、ナフチル、又はピリジルから選択される、請求項 3 7 に記載のデバイス。

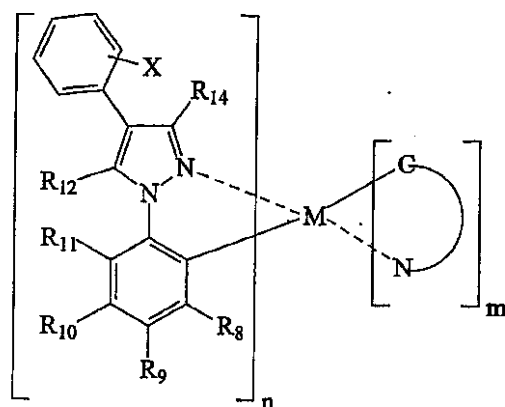
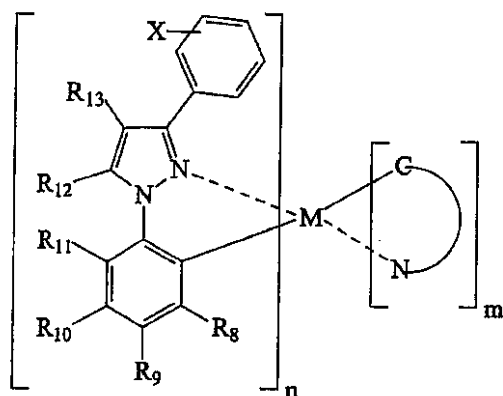
【請求項 5 2】

少なくとも 1 つの置換基がフェニルである、請求項 5 1 に記載のデバイス。

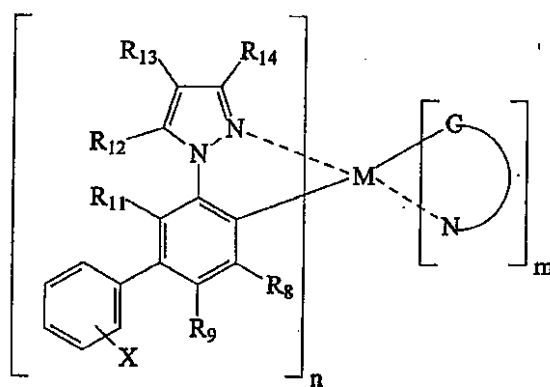
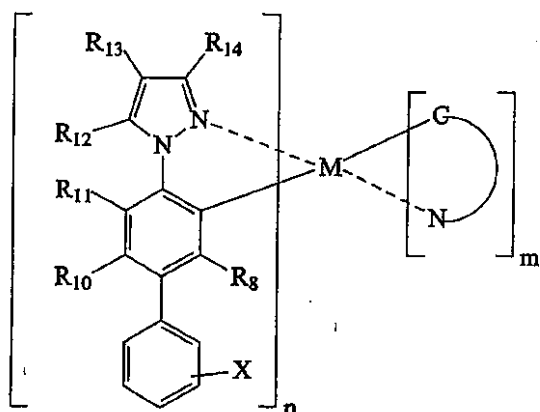
【請求項 5 3】

前記デバイスが以下の：

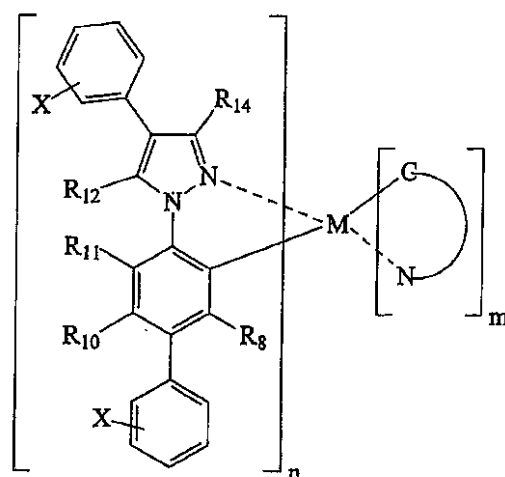
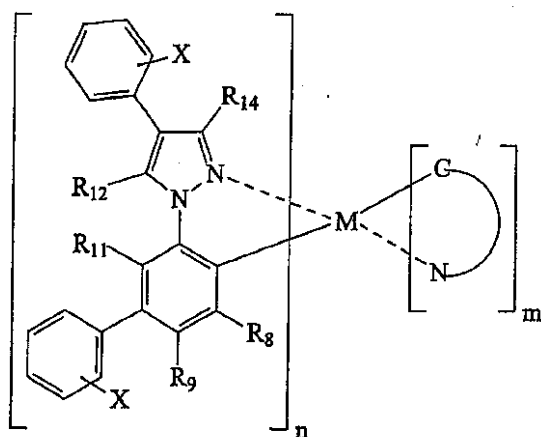
【化 2 3】



10



20



30

(式中、Xは独立して、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、CN、CF₃、CO₂R、C(O)R、NR₂、NO₂、OR、ハロゲン、アリール、ヘテロアリール、置換アリール、置換ヘテロアリール、又はヘテロ環式基、から選択され；
加えて又はそれに代えて、任意選択された2つの隣接置換位置は一緒になって、独立して縮合4～7員環式基を形成し、前記環式基はシクロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールであり、前記4～7員環式基はさらに置換基Xで置換されていることができる。)

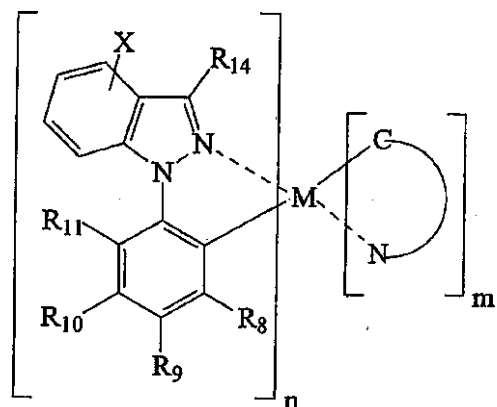
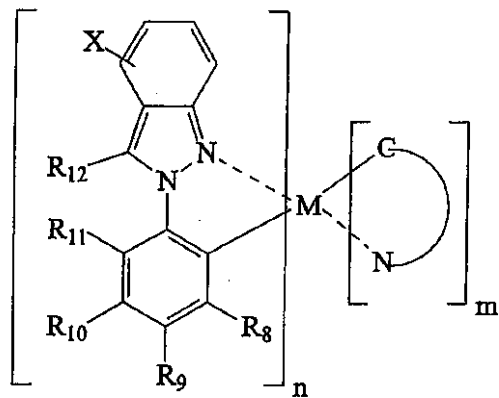
40

からなる群から選択される構造を有する、請求項52に記載のデバイス。

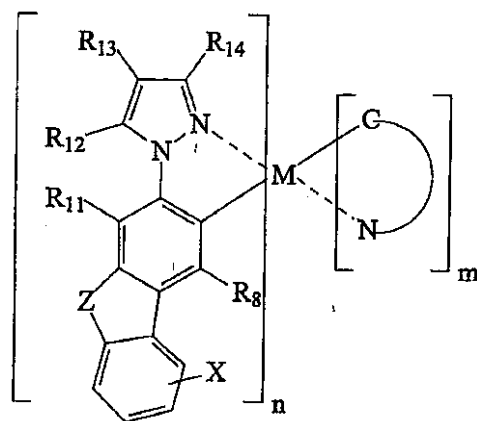
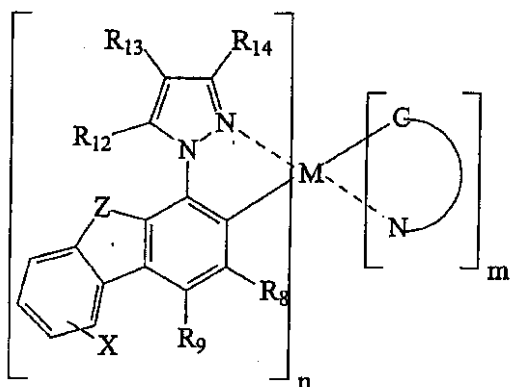
【請求項54】

前記デバイスが以下の：

【化 2 4】

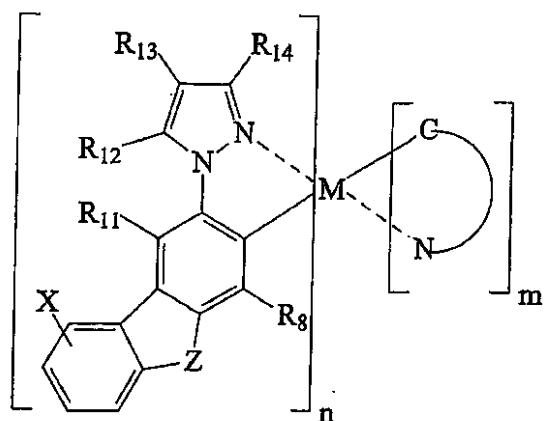


10



20

【化 2 5】



30

(式中、Xは独立して、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、CN、CF₃、CO₂R、C(O)R、NR₂、NO₂、OR、ハロゲン、アリール、ヘテロアリール、置換アリール、置換ヘテロアリール、又はヘテロ環式基、から選択され；

40

加えて又はそれに代えて、任意選択された2つの隣接置換位置は一緒になって、独立して縮合4～7員環式基を形成し、前記環式基はシクロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールであり、前記4～7員環式基はさらに置換基Xで置換されていることができ；

Zは、-CH₂、-CRR、-NH、-NR、-O、-S、-SiRから選択される。

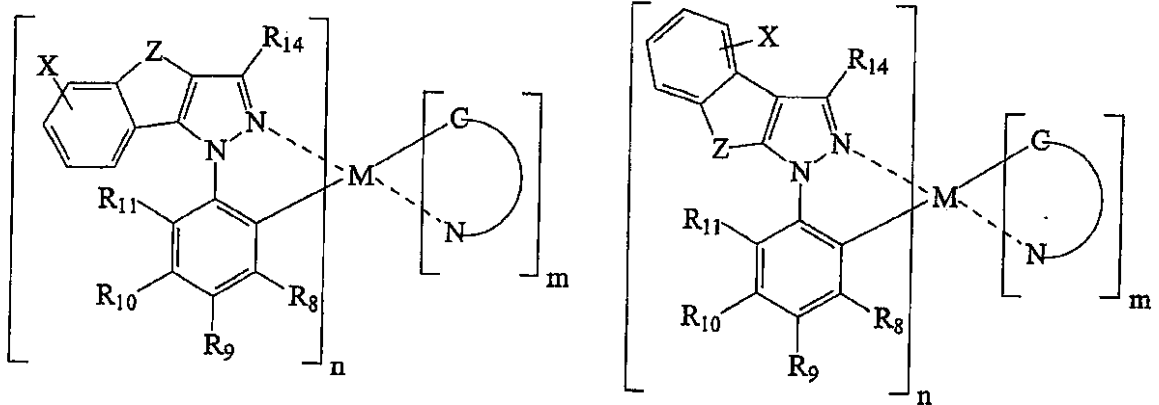
からなる群から選択される構造を有する、請求項37に記載のデバイス。

【請求項 5 5】

前記化合物が以下の：

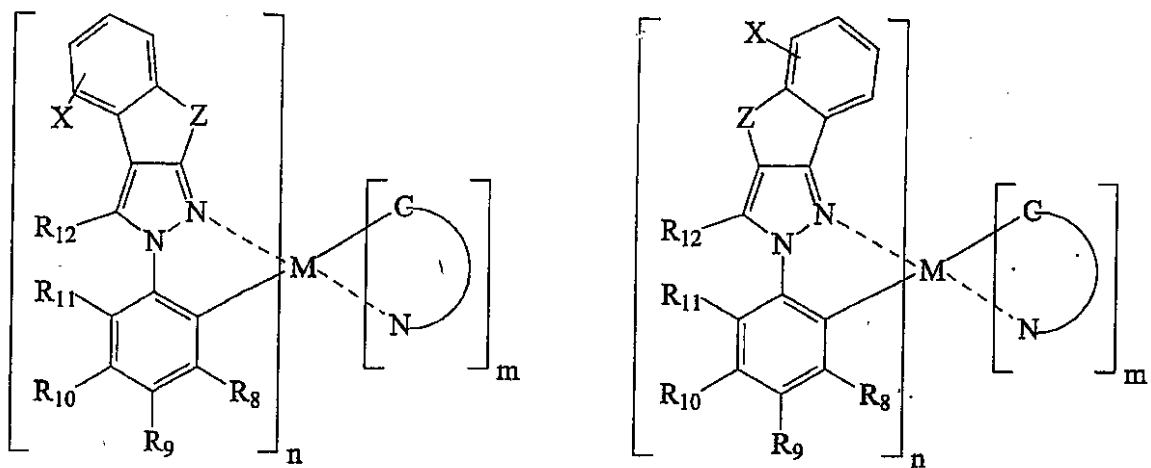
50

【化 2 6】



10

【化 2 7】



20

からなる群から選択される構造を有する、請求項 5 4 に記載のデバイス。

【請求項 5 6】

前記化合物が燐光発光材料である、請求項 3 7 に記載のデバイス。

30

【請求項 5 7】

少なくとも 1 つの配位子が室温において燐光発光配位子であり、さらに少なくとも 1 つの配位子が室温において燐光発光配位子でない、請求項 3 7 に記載のデバイス。

【請求項 5 8】

前記化合物が 4 8 0 n m 未満のピーク波長で発光する、請求項 3 7 に記載のデバイス。

【請求項 5 9】

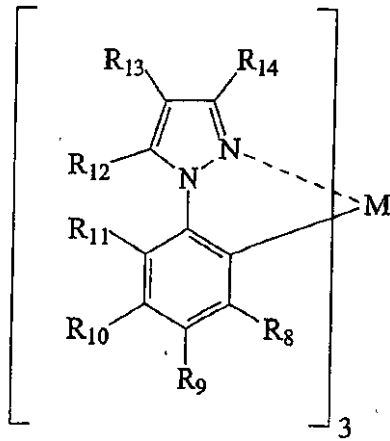
(a) アノード；

(b) カソード；及び

(c) 前記アノードと前記カソードの間に配置され、且つ前記アノードと前記カソードに電氣的に接続された発光層を含み、前記発光層はさらに以下の構造：

40

【化 2 8】



10

(式中、

Mは40より大きな原子量を有する金属であり；

それぞれのRは独立して、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリー
ル、 CF_3 、 CO_2R 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}$ 、 NR_2 、 NO_2 、 OR 、ハロゲン、アリール、ヘテ
ロアリール、置換アリール、置換ヘテロアリール、又はヘテロ環式基、から選択され；

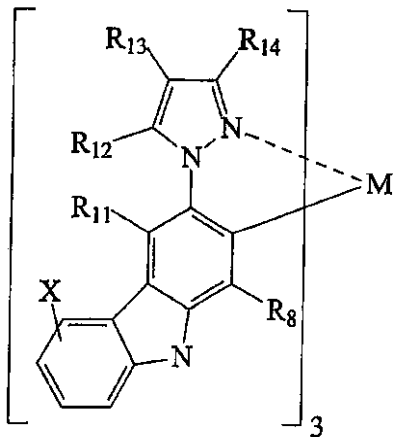
加えて又はそれに代えて、任意選択された2つの隣接置換位置は一緒になって、独立し
て縮合4～7員環式基を形成し、前記環式基はシクロアルキル、シクロヘテロアルキル、
アリール、又はヘテロアリールであり、さらに前記4～7員環式基は場合によっては置換
基R及びCNで置換されていることができる。) 20

を有する化合物をさらに含む有機発光デバイス。

【請求項60】

以下の構造：

【化 2 9】



30

(式中、

Xは独立して、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、CN、
 CF_3 、 CO_2R 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}$ 、 NR_2 、 NO_2 、 OR 、ハロゲン、アリール、ヘテロア
リール、置換アリール、置換ヘテロアリール、又はヘテロ環式基、から選択される。) 40

を有する、請求項59に記載のデバイス。

【請求項61】

Mが、Ir、Pt、Pd、Rh、Re、Ru、Os、Tl、Pb、Bi、In、Sn、
Sb、Te、Au、及びAgからなる群から選択される、請求項60に記載のデバイス。

【請求項62】

MがIrである、請求項61に記載のデバイス。

50

【請求項 6 3】

R₈、及び R₁₁ ~ R₁₄ が H である、請求項 6 2 に記載のデバイス。

【請求項 6 4】

(a) アノード；

(b) カソード；及び

(c) 前記アノードと前記カソードの間に配置され、且つ前記アノードと前記カソードに電氣的に接続された発光層を含み、前記発光層がさらに以下の構造：

室温で発光性の第一の配位子に結合した金属、

ここでは、

正確に 1 つの前記第一の配位子が前記金属に結合し、さらに、

前記第一の配位子は前記金属に結合する全ての他の配位子の三重項エネルギーに相当する波長よりも少なくとも 80 nm 長い波長に相当する三重項エネルギーを有し、さらに

前記金属が 40 より大きな原子量を有する、

を有する化合物をさらに含む、有機発光デバイス。

【請求項 6 5】

前記第一の配位子が有機金属である、請求項 6 4 に記載のデバイス。

【請求項 6 6】

前記第一の配位子が 480 nm 未満の波長に相当する三重項エネルギーを有する、請求項 6 4 に記載のデバイス。

【請求項 6 7】

前記第一の配位子が 500 ~ 520 nm に相当する三重項エネルギーを有する、請求項 6 4 に記載のデバイス。

【請求項 6 8】

前記第一の配位子が 590 nm よりも長い波長に相当する三重項エネルギーを有する、請求項 6 4 に記載のデバイス。

【請求項 6 9】

(a) アノード；

(b) カソード；及び

(c) 前記アノードと前記カソードの間に配置され、且つ前記アノードと前記カソードに電氣的に接続された発光層を含み、前記発光層がさらに以下の構造：

少なくとも第一の配位子及び第二の配位子に結合した金属 M、

ここでは、

各配位子は有機金属であり、さらに

前記第一の配位子は、前記第二の配位子の三重項エネルギーに相当する波長よりも少なくとも 80 nm 長い波長に相当する三重項エネルギーを有し、さらに

M が 40 より大きな原子量を有する金属である、

を有する化合物をさらに含む、有機発光デバイス。

【請求項 7 0】

前記第一の配位子が、480 nm 未満の波長に相当する三重項エネルギーを有する、請求項 6 9 に記載のデバイス。

【請求項 7 1】

前記第一の配位子が、500 ~ 520 nm の波長に相当する三重項エネルギーを有する、請求項 6 9 に記載の化合物。

【請求項 7 2】

前記第一の配位子が、590 nm よりも長い波長に相当する三重項エネルギーを有する、請求項 6 9 に記載のデバイス。

【請求項 7 3】

前記デバイスが消費財に組み込まれる、請求項 6 9 に記載のデバイス。

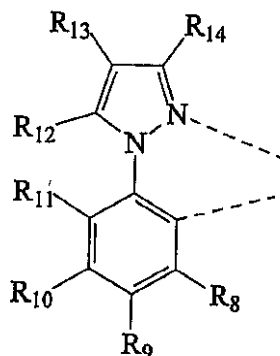
【請求項 7 4】

(a) アノード；

(b) カソード；及び

(c) 前記アノードと前記カソードの間に配置され、且つ前記アノードと前記カソードに電氣的に接続された発光層を含み、
前記発光層がさらに以下の構造：

【化 3 0】



10

(式中、

それぞれの R は独立して、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリー
ル、CN、CF₃、CO₂R、C(O)R、NR₂、NO₂、OR、ハロゲン、アリー
ル、ヘテロアリール、置換アリール、置換ヘテロアリール、又はヘテロ環式基、から選択さ
れ；

20

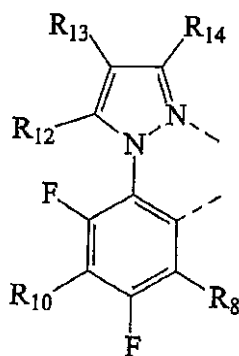
加えて又はそれに代えて、任意選択された 2 つの隣接置換位置は一緒になって、独立し
て縮合 4～7 員環式基を形成し、前記環式基はシクロアルキル、シクロヘテロアルキル、
アリール、又はヘテロアリールであり、さらに前記 4～7 員環式基は場合によっては置換
基 R で置換されていることができる。))

を有する化合物をさらに含む、有機発光デバイス。

【請求項 7 5】

前記配位子が以下の構造：

【化 3 1】



30

40

を有する、請求項 7 4 に記載のデバイス。

【請求項 7 6】

R₈、R₁₀ 及び R₁₂～R₁₄ が H である、請求項 7 5 に記載のデバイス。

【請求項 7 7】

置換基が、置換又は非置換のフェニル、ナフチル、又はピリジルから独立して選択され
る、請求項 7 4 に記載のデバイス。

【請求項 7 8】

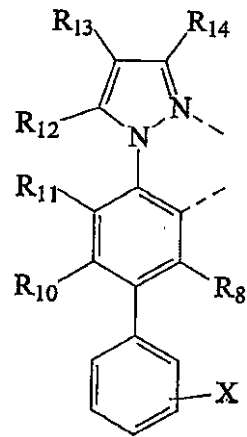
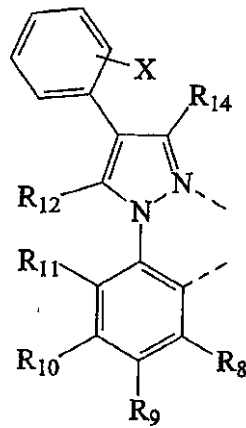
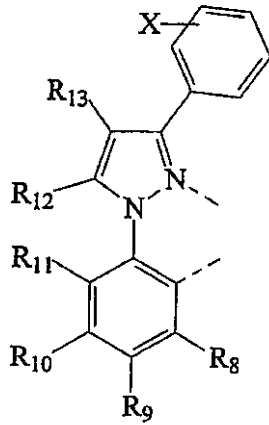
少なくとも 1 つの置換基がフェニルである、請求項 7 7 に記載のデバイス。

【請求項 7 9】

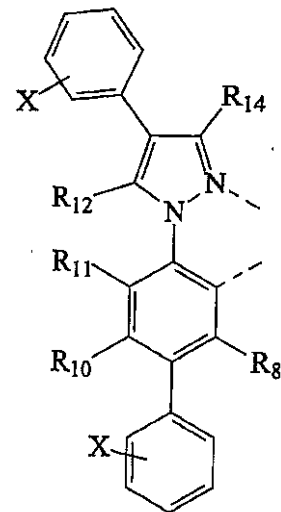
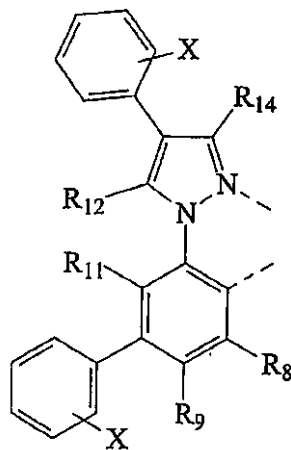
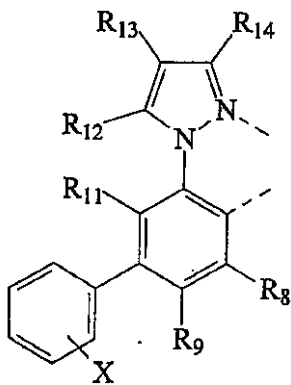
前記配位子が以下の：

50

【化 3 2】



10



20

(式中、Xは独立して、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、CN、CF₃、CO₂R、C(O)R、NR₂、NO₂、OR、ハロゲン、アリール、ヘテロアリール、置換アリール、置換ヘテロアリール、又はヘテロ環式基、から選択され；
加えて又はそれに代えて、任意選択された2つの隣接置換位置は一緒になって、独立して縮合4～7員環式基を形成し、前記環式基はシクロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールであり、前記4～7員環式基はさらに置換基Xで置換されていることができる。)

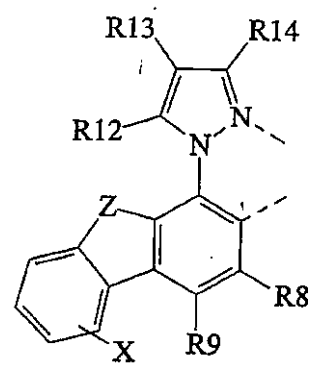
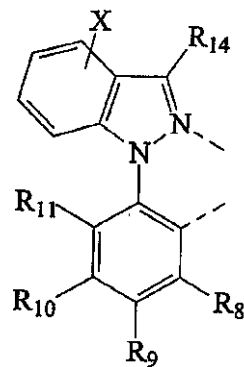
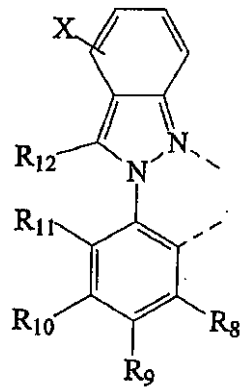
30

からなる群から選択される構造を有する、請求項78に記載のデバイス。

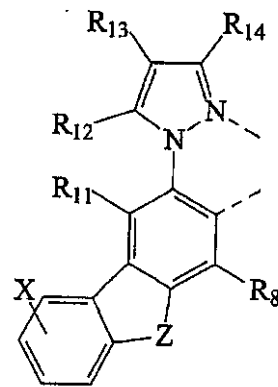
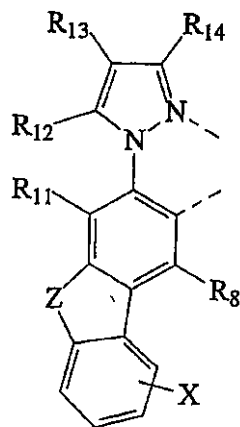
【請求項80】

前記化合物が以下の：

【化 3 3】



10



20

(式中、Xは独立して、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、CN、CF₃、CO₂R、C(O)R、NR₂、NO₂、OR、ハロゲン、アリール、ヘテロアリール、置換アリール、置換ヘテロアリール、又はヘテロ環式基、から選択され；

加えて又はそれに代えて、任意選択された2つの隣接置換位置は一緒になって、独立して縮合4～7員環式基を形成し、前記環式基はシクロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールであり、前記4～7員環式基はさらに置換基Xで置換されていることができ；

Zは、-CH₂、-CRR、-NH、-NR、-O、-S、-SiRから選択される。

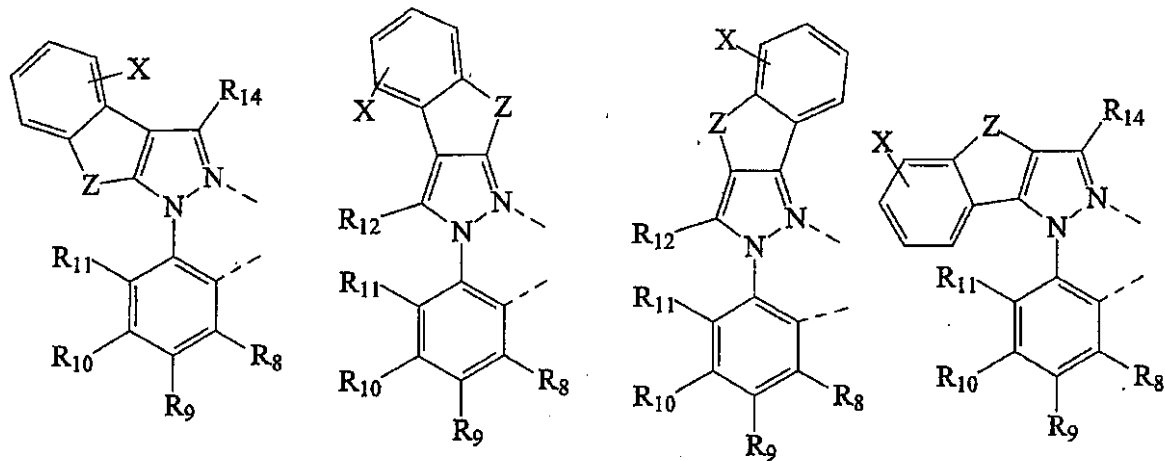
からなる群から選択される構造を有する、請求項74に記載のデバイス。

【請求項 81】

前記配位子が以下の：

30

【化 3 4】



10

からなる群から選択される構造を有する、請求項 80 に記載のデバイス。

【請求項 82】

前記配位子が燐光発光配位子である、請求項 74 に記載のデバイス。

【請求項 83】

前記配位子が、480 nm 未満の波長に相当する三重項エネルギーを有する、請求項 74 に記載のデバイス。

20

【請求項 84】

前記第一の配位子が、500～520 nm の波長に相当する三重項エネルギーを有する、請求項 74 に記載のデバイス。

【請求項 85】

前記第一の配位子が、590 nm より長い波長に相当する三重項エネルギーを有する、請求項 74 に記載のデバイス。

【請求項 86】

前記デバイスが消費財に組み込まれる、請求項 74 に記載のデバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本出願は2003年3月24日に出願された米国仮出願60/457,012に関連し且つそれに基づく優先権を主張し、その全体を本願に援用する。

【0002】

本発明は有機発光デバイス(OLED)に関し、さらに具体的にはそのようなデバイスに用いられる燐光有機材料に関する。さらに詳細には、本発明はOLEDに組み込まれた場合に改良されたエレクトロルミネッセンス効率をもつ燐光材料に関する。

【背景技術】

【0003】

有機材料を用いるオプトエレクトロニクスデバイスは、多くの理由によってますます待望されるものとなってきている。そのようなデバイスを作成するために用いられる多くの材料は比較的安価であり、そのため、有機オプトエレクトロニクスデバイスは無機デバイスに対して価格優位性についての潜在的可能性を有する。加えて、有機材料元来の特性、例えばその柔軟性は、柔軟性基材上への製作などの特定用途について有機材料を非常に適したものにしうる。有機オプトエレクトロニクスデバイスの例には、有機発光デバイス(OLED)、有機光トランジスタ、有機光電池、及び有機光センサーが含まれる。OLEDについては、有機材料は従来の材料を越える性能上の優位性を有する可能性がある。例えば、有機発光層が発光する波長は一般に適切なドーパントによって容易に調節されうる。

40

【0004】

50

本明細書で用いるように、用語「有機」は、有機オプトエレクトロニクスデバイスを製造するために用いることができる小分子有機材料並びに高分子材料を含む。「小分子(small molecule)」は、高分子ではない全ての有機材料をいい、「小分子」は実際には非常に大きくなりうる。小分子はいくつかの場合には繰り返し単位を含みうる。例えば、置換基として長鎖アルキル基を用いることは、「小分子」群からその分子を除外しない。小分子はまた、例えばポリマー骨格の側鎖（ペンダント基）又はその骨格の一部として高分子中に組み込まれることができる。小分子はまた、デンドリマーの中心残基として働くことができ、デンドリマーは中心残基の上に構築された一連の化学的外殻構造からなる。デンドリマーの中心残基は、蛍光又は燐光小分子発光体であることができる。デンドリマーは「小分子」であることができ、O L E Dの分野で現在用いられている全てのデンドリマーは、小分子であると考えられる。 10

【0005】

O L E Dは、そのデバイスを横切って電圧を印加した場合に発光する有機薄膜を用いる。O L E Dは、フラットパネルディスプレイ、照明（イルミネーション）、及びバックライトなどの用途に用いるためのますます興味ある技術になりつつある。いくつかのO L E D材料及び構成が米国特許第5, 844, 363号、同6, 303, 238号、同5, 707, 745号に記載されており、その全体を本願に援用する。

【0006】

O L E Dデバイスは（常にではないが）通常、電極の少なくとも1つを通して発光することが意図されており、1又は2以上の透明電極が有機オプトエレクトロニクスデバイス中では有用である。例えば、インジウム錫オキサイド（I T O）などの透明電極材料がボトム電極として用いられうる。その全体を本願に援用する米国特許第5, 703, 436号、及び同5, 707, 745号に開示されているものなどの透明トップ電極も用いることができる。ボトム電極を通してのみ発光することが意図されているデバイスに対してはトップ電極は透明ある必要はなく、高い電気伝導性を有する厚く且つ反射性の金属層から構成することができる。同様に、トップ電極を通してのみ発光することが意図されているデバイスについては、ボトム電極は不透明及び／又は反射性であることができる。電極が透明である必要がない場合、より厚い層を用いることはより良好な伝導性をもたらし、反射性電極を用いることは、光を透明電極に向けて反射することによって、他方の電極を通して発光する光量を増加させる。完全に透明なデバイスもまた製造することができ、この場合両方の電極とも透明である。側方（サイド）発光O L E Dもまた製造されることができ、そのようなデバイスにおいては1又は両方の電極が不透明又は反射性であることができる。 20 30

【0007】

本明細書で用いるように「トップ」とは基材から最も離れていることを意味し、一方、「ボトム」は基材に最も近いことを意味する。例えば、2つの電極を有するデバイスについては、ボトム電極は基材に最も近い電極であり、通常は作成される最初の電極である。ボトム電極は2つの表面を有し、ボトム面は基材に一番近く、トップ面は基材からより離れている。第一の層が第二の層「の上に配置される」と記載された場合は、第一の層は基材からより離れて配置されている。第一の層が第二の層と「物理的に接触」していると特定されていない限り、第一の層と第二の層との間にその他の層が存在しうる。例えば、間に多くの有機層がある場合でも、カソードがアノードの上に配置されると記載されうる。 40

【0008】

本明細書で用いるように「溶液加工可能（ソリューション・プロセスブル）」は、溶液又は懸濁液形態のいずれかにおいて、液体媒体中に溶解でき、分散でき、もしくは液体媒体中で輸送でき、及び／又は液体媒体から堆積されうることを意味する。

【0009】

燐光発光分子の一つの用途は、フルカラーディスプレイである。そのようなディスプレイについての工業規格は「飽和」色といわれる特定の色を発光するために適合された画素を必要とする。特に、これらの規格は、飽和赤、飽和緑、及び飽和青画素を必要とする。 50

色はC I E座標を用いて測定されることができ、これは当技術分野で周知である。

【0010】

工業規格は、そのようなフルカラーディスプレイの寿命が少なくとも約5000時間であることを求めている。加えて、高い安定性と効率は、高品質ディスプレイの重要な特性である。これらの要求は、赤、緑、及び青の波長領域において、当分野で達成されているものよりもより長い寿命、より高い安定性、及びより高い効率を示す燐光発光材料に対するニーズを生み出すことに一役かっている。

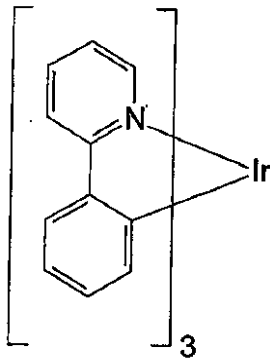
【0011】

緑発光分子の一例は、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ と表されるトリス(2-フェニルピリジン)イリジウムであり、以下の構造を有する：

10

【0012】

【化1】



20

【0013】

この図及び後の図において、窒素から金属（ここではIr）への配位結合を直線で表す。 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ はC I E 0.30, 0.63でスペクトルを発し、初期輝度500 cd/cm^2 で約10000時間の半減期をもち、約6%の量子効率を有する(Kwongら、Appl. Phys. Lett., 81, 162 (2002))。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0014】

【特許文献1】米国特許第6,303,238号明細書

【特許文献2】米国特許第6,310,360号明細書

【特許文献3】米国特許出願公開第2002-0034656号公報

【特許文献4】米国特許出願公開第2002-0182441号公報

【特許文献5】米国特許出願公開第2003-0072964号公報

【特許文献6】国際出願公開W002/074015号パンフレット

【非特許文献】

【0015】

【非特許文献1】Baldoら、「Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices (有機エレクトロルミネッセンスデバイス(有機電界発光素子)からの高効率燐光放射)」, Nature, vol.395, 151~154, 1998

40

【非特許文献2】Baldoら、「Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence (エレクトロフォスフォレッセンスに基づく非常に高効率の緑色有機発光デバイス)」, Appl. Phys. Lett., vol.75, No.3, 4-6 (1999)

【非特許文献3】Adachiら、「Nearly 100% Internal Phosphorescent Efficiency In An Organic Light Emitting Devices (有機発光素子におけるほぼ100%の内部燐光効率)」, J. Appl. Phys., 90, 5048 (2001)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0016】

〔本発明のまとめ〕

有機発光デバイスを提供する。

【課題を解決するための手段】

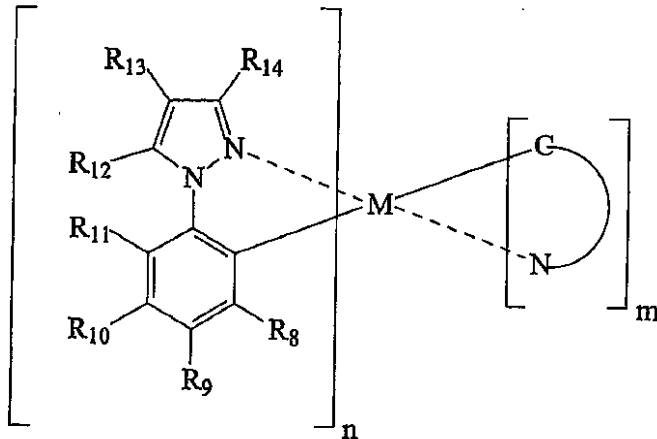
【0017】

本デバイスはアノード、カソード、及びアノード及びカソードの間に配置され且つこれらと電氣的に結合された発光層を有する。この発光層はさらに以下の構造を有する化合物をさらに含む。

【0018】

【化2】

10



20

【0019】

上記式中、

Mは40より大きな原子量を有する金属であり；

(C-N)は置換又は非置換シクロメタル化配位子であり、(C-N)は金属に結合された少なくとも1の他の配位子とは異なり；

それぞれのRは独立して、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、CN、CF₃、CO₂R、C(O)R、NR₂、NO₂、OR、ハロゲン、アリール、ヘテロアリール、置換アリール、置換ヘテロアリール、又はヘテロ環式基、から選択され；

30

加えて又はそれに代えて、任意選択された2つの隣接置換位置は一緒になって、独立して縮合4～7員環式基を形成し、前記環式基はシクロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールであり、さらに前記4～7員環式基は場合によっては置換基Rで置換されていることができ；

mは少なくとも1の値を有し；

nは少なくとも1の値を有し；nが3である場合、Rはシアノ基ではなく；

m+nは、上記金属に結合しうる配位子の最大数である。

【0020】

40

上記発光層は、少なくとも第一の配位子及び第二の配位子に結合した金属を含む化合物をさらに含むことができ、ここで、この第一の配位子は、その他の配位子の三重項エネルギーに相当する波長よりも少なくとも80nm長い波長に相当する三重項エネルギーを有する。この化合物は、金属に結合した第一の配位子を一つのみ有することができる。それぞれの配位子は有機金属であることができる。

【0021】

本発光材料は、発光デバイス中に組み込まれた場合、高められたエレクトロルミネッセンス効率と改良された寿命を有することができる。

【図面の簡単な説明】

【0022】

50

【図 1】図 1 は、別個の電子輸送層、正孔輸送層、及び発光層をその他の層とともに有する有機発光デバイスを示す。

【図 2】図 2 は、別個の電子輸送層をもたない反転型有機発光デバイスを示す。

【図 3】図 3 は、 fac-Ir(3bppy)_3 、 fac-Ir(4bppy)_3 、 fac-Ir(14dppz)_3 、 fac-Ir(4bppy)_3 、 fac-Ir(2dmflpz)_3 の 77 K における発光スペクトルを示す。

【図 4】図 4 は、 fac-Ir(3bppy)_3 、 fac-Ir(4bppy)_3 、 fac-Ir(14dppz)_3 、 fac-Ir(4bppy)_3 、 fac-Ir(2dmflpz)_3 の室温における発光スペクトルを示す。

【図 5】図 5 は、室温におけるポリスチレン中の fac-Ir(14dppz)_3 、 fac-Ir(4bppy)_3 、 fac-Ir(2dmflpz)_3 の発光スペクトルを示す。

【発明を実施するための形態】

【0023】

〔発明の詳細な説明〕

一般に、OLED は、アノード及びカソードの間に配置され且つこれらと電気的に接続された少なくとも 1 つの有機層を含む。本明細書で用いるように、「の間に配置され且つこれらと電気的に接続された」とは、言及した層が隣接し且つ直接接触していることをいうものではない。むしろ、言及した層の間に追加の層が配置されることを許容する。電流が流れると、アノードは正孔を（1 以上の）有機層中に注入し、カソードは（1 以上の）有機層中に電子を注入する。注入された正孔及び電子は、それぞれ反対に帯電した電極に向かって移動する。電子及び正孔が同一分子上に局在した場合、励起エネルギー状態を有する局在化した電子-正孔対である「励起子（エキシトン）」が形成される。この励起子が発光機構を通して減衰するときに光が放射される。いくつかの場合には、励起子は励起分子（エキシマー）又は励起錯体（エキシプレックス）上に局在することもできる。無放射機構、例えば熱減衰もまた生じうるが、通常は好ましくないと考えられる。

【0024】

最初の OLED は、発光分子の一重項状態から発光（「蛍光」）する発光分子を用いており、例えば、その全体を本願に援用する米国特許第 4,769,292 号公報に開示されているとおりである。蛍光発光は一般に 10 ナノ秒未満の概算時間で起こる。

【0025】

さらに最近、三重項状態から発光（「燐光」）する発光材料を含む OLED が実証されている。Baldo ら、「Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices（有機エレクトロルミネッセンスデバイス（有機電界発光素子）からの高効率燐光放射）」、Nature, vol.395, 151~154, 1998（「Baldo-I」）；及び Baldo ら、「Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence（エレクトロフォスフォレスセンスに基づく非常に高効率の緑色有機発光デバイス）」、Appl. Phys. Lett., vol.75, No.3, 4-6 (1999)（「Baldo-II」）、これらの全体を本願に援用する。燐光は「禁制」遷移といわれており、なぜならこの遷移がスピン状態の変化を必要とし、量子力学はそのような遷移が好ましくないことを示しているからである。結果として、燐光は一般に少なくとも 10 ナノ秒よりも長い概算時間、典型的には 100 ナノ秒よりも長い概算時間で起こる。燐光の自然な放射寿命が長すぎる場合は、三重項は無放射機構によって減衰し、いかなる光も放射されない。有機燐光はまたしばしば、非常に低温において、非共有電子対をもつヘテロ原子を含む分子で観測される。2, 2'-ビピリジンはそのような分子である。液体窒素温度で燐光を示す材料が室温で燐光を示さないことがあるように、無放射減衰機構は典型的には温度依存性である。しかし、Baldo によって実証されたとおり、この問題は室温で燐光発光する燐光化合物を選択することによって解決されうる。代表的な発光層はドーブされているか又はドーブされていない燐光有機金属材料を含んでおり、これは米国特許第 6,303,238 号、同 6,310,360 号；米国特許出願公開第 2002-0034656 号公報；同 2002-0182441 号公報；及び同 2003-0072964 号公報；ならびに WO-02/074015 号パンフレットに開示されているとおりである。

【0026】

一般に、OLED 中の励起子は約 3 : 1 の割合、すなわち、約 75 % の三重項及び 25

10

20

30

40

50

%の一重項が作られると考えられる。Adachiら、「Nearly 100% Internal Phosphorescent Efficiency In An Organic Light Emitting Devices（有機発光素子におけるほぼ100%の内部燐光効率）」, J. Appl. Phys., 90, 5048 (2001)を参照されたい。これはその全体を本願に援用する。多くの場合、一重項励起子は項間交差によって三重項励起状態にそのエネルギーを容易に移すことができるが、三重項励起子はそのエネルギーを一重項励起状態に容易に移すことがない。結果として、100%の内部量子効率、燐光OLEDについて理論的には可能である。蛍光デバイスにおいては、三重項励起子のエネルギーはデバイスを加熱する無放射減衰機構で通常は失われ、非常に低い内部量子効率しか得られない。三重項励起状態から発光する燐光材料を利用するOLEDが、例えば、米国特許第6,303,238号に開示されており、この全体を本願に援用する。

10

【0027】

燐光は、三重項励起状態から中間の非三重項状態への遷移によって進み、非三重項状態から発光減衰が起こりうる。例えば、ランタノイド元素に配位した有機分子は、そのランタノイド金属に局在化した励起状態からしばしば燐光発光する。しかし、そのような材料は三重項励起状態から直接燐光発光せず、その代わりにランタノイド金属イオン上に集中した原子励起状態から発光する。ユーロピウムジケトネート錯体は、このタイプの種の一つの群を例証している。

【0028】

三重項からの燐光は、有機分子を高い原子番号の原子に非常に近接させて、好ましくは結合を介して閉じこめることによって、蛍光を越えて強めることができる。この現象は重原子効果とよばれ、スピン-起動結合として公知の機構によって作り出される。そのような燐光遷移は、トリス（2-フェニルピリジン）イリジウム（III）などの有機金属分子の励起金属配位子電荷移動（MLCT）状態から観測されうる。

20

【0029】

本明細書で用いるように、用語「三重項エネルギー」は、与えられた材料の燐光スペクトル中に認められる最高エネルギー特性に相当するエネルギーをいう。最高エネルギー特性は燐光スペクトル中の最大強度を有するピークである必要はなく、例えば、そのようなピークの高いエネルギー側の明確な肩の局所的な極大であることができる。

【0030】

図1は有機発光デバイス100を示す。図は必ずしも一定比率で拡大したものではない。デバイス100は基材110、アノード115、正孔注入層120、正孔輸送層125、電子阻止層130、発光層135、正孔阻止層140、電子輸送層145、電子注入層150、保護層155、及びカソード160を含みうる。カソード160は第一の導電層162及び第二の導電層164を有する複合カソードである。デバイス100は説明した層を順に堆積させることによって作製できる。

30

【0031】

基材110は、所望する構造特性を備えるいずれか任意の適切な基材でありうる。基材110は柔軟であるか又は硬いことができる。基材110は透明、半透明、又は不透明であることができる。プラスチック及びガラスが好ましい硬い基材材料の例である。プラスチック及び金属箔は好ましい柔軟な基材材料の例である。基材110は回路の作製を容易にするために半導体材料であることができる。例えば、基材110はシリコンウエハーであり、その上に回路を作製して、次に基材上に堆積されるOLEDを制御することを可能にできる。その他の材料を使用することができる。基材110の材料及び厚さは、所望する構造及び光学特性が得られるように選択できる。

40

【0032】

アノード115は、正孔を有機層に輸送する十分な導電性の任意の適切なアノードであることができる。アノード115の材料は、約4 eVよりも大きな仕事関数を有することが好ましい（「高仕事関数材料」）。好ましいアノード材料には、導電性金属酸化物、例えば、インジウム錫オキサイド（ITO）、インジウム亜鉛オキサイド（IZO）、アルミニウム亜鉛オキサイド（AlZnO）、及び金属が含まれる。アノード115（及び基

50

材 1 1 0) は、ボトム発光デバイスを作製するために充分透明なものであることができる。好ましい透明な基材及びアノードの組み合わせは、市販されている、ガラス又はプラスチック(基材)上に堆積されたITO(アノード)である。柔軟且つ透明な基材-アノード組み合わせは、米国特許第5,844,363号に開示されており、その全体を本願に援用する。アノード 1 1 5 は不透明及び／又は反射性であることができる。反射性アノード 1 1 5 は、デバイスのトップから放射される光の量を増加させるために、いくつかのトップ発光デバイスにとって好ましい。アノード 1 1 5 の材料及び厚さは、所望する導電性及び光学特性を得るように選択されうる。アノード 1 1 5 が透明な場合、所望する導電性を得るために十分な厚さであり、なお所望する程度の透明性をもたらすのに十分に薄い、特定材料に対する厚さの範囲が存在しうる。その他のアノード材料及び構造が用いられうる。

10

【0033】

正孔輸送層 1 2 5 は、正孔を輸送可能な材料を含有する。正孔輸送層 1 3 0 は真性(ドーピングなし)か又はドーピングされていることができる。ドーピングは導電性を高めるために用いられうる。a-NPD及びTPDは真性のホール輸送層の例である。p-ドーピングされたホール輸送層の例は、50:1のモル比でm-MTDATAをF₄-TCNQでドーピングしたものであり、Forrestらの米国特許出願第10/173,682号に開示されているとおりであり、この出願を本願に援用する。その他のホール輸送層を用いることができる。

【0034】

発光層 1 3 5 は、アノード 1 1 5 とカソード 1 6 0 との間に電流を通じたときに、発光可能な有機材料を含むことができる。発光層 1 3 5 は、蛍光発光材料も用いられうるが、燐光発光材料を含むことが好ましい。燐光材料が好ましいのは、そのような材料に伴う、より高い発光効率のためである。発光層 1 3 5 はまた、電子、正孔、及び／又は励起子を捕捉できる発光材料でドーピングされた、電子及び／又は正孔を輸送可能なホスト材料を含むことができ、そうして励起子が発光機構を通じて発光材料から緩和しうる。発光層 1 3 5 は輸送及び発光特性を結合した単一材料を含むことができる。発光材料がドーパントであるか又は主要成分であるか否かにかかわらず、発光層 1 3 5 はその他の材料、例えば発光材料の発光を調節するドーパント、を含むことができる。発光層 1 3 5 は、組み合わせによって所望するスペクトルの光を発光することのできる複数の発光材料を含有することができる。燐光発光材料の例には、Ir(ppy)₃が含まれる。蛍光発光材料の例には、DCM及びDMQAが含まれる。ホスト材料の例には、Alq₃、CBP、及びmCPが含まれる。発光及びホスト材料の例は、Thompsonらの米国特許第6,303,238号中に開示されており、本特許明細書全体を本願に援用する。発光材料は発光層 1 3 5 中に様々な方法で含有されうる。例えば、発光性小分子はポリマー中に組み込まれうる。その他の発光層用材料及び構造が用いられうる。

20

30

【0035】

電子輸送層 1 4 0 は、電子を輸送可能な材料を含むことができる。電子輸送層 1 4 0 は真性(アンドーピング)又はドーピングされていることができる。ドーピングは導電性を高めるために用いられうる。Alq₃は真性の電子輸送層の例である。n-ドーピングされた電子輸送層の例は、1:1のモル比でLiでドーピングされたBPhenであり、Forrestらの米国特許出願第10/173,682号中に開示されているとおりであり、この出願全体を本願に援用する。その他の電子輸送層が用いられうる。

40

【0036】

電子輸送層の電荷輸送成分は、電子がカソードから電子輸送層のLUMO(最低非占有分子軌道)準位中に効率的に注入されるように選択しうる。「電荷輸送成分」とは、実際に電子を輸送するLUMOに関わる材料である。この成分はベース材料であるか、又はドーパントであることができる。有機材料のLUMO準位は一般にその材料の電子親和力によって特徴づけられることができ、カソードの相対的電子注入効率は一般にカソード材料の仕事関数によって特徴づけられることができる。このことは、電子輸送層(ETL)及び隣接するカソードの好ましい特性は、そのETLの電荷輸送成分の電子親和力とカソード材料の仕事関数によって特定されうることを意味する。特に、高い電子注

50

入効率を達成するために、カソード材料の仕事関数は、電子輸送層の電荷輸送成分の電子親和力よりも約 0.75 eV を超えて大きくない、より好ましくは高々約 0.5 eV よりも大きくないことが好ましい。同様の考慮が、電子が注入されるすべての層に対して適用される。

【0037】

カソード160は、カソード160が電子を伝導でき且つ電子をデバイス100の有機層に注入することができるような当技術分野で公知の任意の適切な材料又は材料の組み合わせであることができる。カソード160は、透明又は不透明であることができ、さらに反射性であることができる。金属及び金属酸化物は、適当なカソード材料の例である。カソード160は単一層であるか、又は複合構造を有することができる。図1は、薄い金属層162とより厚い導電性金属酸化物層164とを有する複合カソード160を示す。複合カソードにおいて、より厚い層164のための好ましい材料には、ITO、IZO、及び当分野で公知のその他の材料が含まれる。その全体を本願に援用する米国特許第5,703,436号及び同5,707,745号は、上に積層された透明な電気伝導性のスパッタ堆積されたITO層をもつMg:Agなどの薄い金属層を有する複合電極を含むカソードの例を開示している。カソード160のうちの下に重なる有機層と接触している部分は、それが単一層カソード160であるか、複合電極の薄い金属層162であるか、あるいはその他の部分であるかにかかわらず、約 4 eV よりも小さな仕事関数を有する材料（「低仕事関数材料」）から作られていることが好ましい。その他のカソード材料及び構造を用いることができる。

【0038】

阻止層は、発光層を離れる電荷担体（電子もしくは正孔）及び／又は励起子の数を低減するために用いることができる。電子阻止層130は、電子が発光層135から正孔輸送層125の方へ離れることを阻止するために、発光層135と正孔輸送層125の間に配置される。同様に、正孔阻止層140は、正孔が発光層135から電子輸送層145の方へ離れることを阻止するために、発光層135と電子輸送層145との間に配置される。阻止層はまた、励起子が発光層から拡散して出て行くことを阻止するためにも用いることができる。阻止層の理論及び使用は、Forrestらの米国特許第6,097,147号及び米国特許出願第10/173,682号中により詳細に記載されており、これらの全体を本願に援用する。

【0039】

本明細書で用いるように、「阻止層」の用語は、デバイスを通る電荷担体及び／又は励起子の移動を顕著に抑制する障壁をもたらし層を意味し、その層が電荷担体及び／又は励起子を完全に遮断することを必要とすることを示唆しているものではない。デバイス中のそのような阻止層の存在は、阻止層をもたない類似のデバイスと比較して実質的により高い効率をもたらさう。さらに、阻止層はOLEDの所望する領域に発光を限定するために用いることもできる。

【0040】

一般に、注入層は、一つの層、例えば電極又は有機層から隣接する有機層中への電荷担体の注入を改善しうる材料からなる。注入層はまた、電荷輸送機能をも演じることができる。デバイス100において、正孔注入層120はアノード115から正孔輸送層125への正孔の注入を改善する任意の層であることができる。CuPcは、ITOアノード115及びその他のアノードからの正孔注入層として用いることができる材料の例である。デバイス100において、電子注入層150は電子輸送層145中への電子の注入を改善する任意の層であることができる。LiF/Alは、隣接する層から電子輸送層中への電子注入層として用いることができる材料の例である。その他の材料又は材料の組み合わせが注入層のために用いられうる。具体的なデバイスの構造に応じて、注入層はデバイス100に示されたものとは異なる位置に配置される。注入層のより多くの例は、Luらの米国特許出願第09/931,948号に提供されており、この出願全体を本願に援用する。正孔注入層は、溶液堆積材料、例えばスピンコーティングされたポリマー、例えばPE

DOT: PSSなどを含むことができ、あるいは蒸着された小分子材料、例えばCuPc又はMTDATAであることができる。

【0041】

正孔注入層(HIL)は、アノードから正孔注入材料への効率的な正孔注入をもたらすために、アノード表面を平坦化又は濡らすことができる。ホール注入層はまた、本明細書中で説明した相対的イオン化ポテンシャル(IP)エネルギーによって定義したように、HILの一方側上に隣接するアノード層とHILの反対側の正孔輸送層と好ましく適合しているHOMO(最高占有分子軌道)を有する電荷輸送成分を含有することもできる。「電荷輸送成分」は、実際に正孔を輸送するHOMOに關与する材料である。この成分はHILのベース材料であるか、又はドーパントであることができる。ドーパされたHILを用いることは、ドーパントをその電気的特性のために選択することを可能にし、さらにホストが形態学的特性、例えば濡れ、柔軟性、強靱性などのために選択されることを可能にする。HIL材料についての好ましい特性は、正孔がアノードからHIL材料中へ効率的に注入されうることである。特にHILの電荷輸送成分はアノード材料のIPより高々約0.7 eV大きなIPを有することが好ましい。さらに好ましくは、電荷輸送成分は、アノード材料よりも高々約0.5 eV大きなIPを有する。同様の考えが、正孔が注入されるすべての層に適用される。HIL材料は、OLEDの正孔輸送層に典型的に用いられている従来の正孔輸送材料とはさらに異なっており、OLED中ではそのようなHIL材料は従来の正孔輸送材料の正孔伝導性よりも実質的に小さな正孔伝導度を有することができる。本発明のHILの厚さは、アノード層の表面を平坦化又は濡らすことを助けるために十分な厚さであることができる。たとえば、10 nm程度の薄さのHIL厚さは、非常に滑らかなアノード表面のために受け入れられうる。しかし、アノード表面は非常に粗い傾向があるために、50 nm以下のHILの厚さがいくつかの場合には望ましい可能性がある。

【0042】

保護層は、次の製造工程の間、下に重ねられた層を保護するために用いられうる。例えば、金属又は金属酸化物のトップ電極を作製するために用いられる工程は、有機層を損傷する可能性があり、保護層はそのような損傷を低減又は除去するために用いられうる。デバイス100において、保護層155はカソード160を作製する間、下に重ねられた有機層への損傷を低減しうる。保護層は、それが輸送する担体のタイプ(デバイス100においては電子)に対して高い担体移動度を有することが好ましく、そうすることで保護層がデバイス100の作動電圧を著しく増加させることがない。CuPc、BCP、及び様々な金属フタロシアニンが、保護層に用いられうる材料の例である。その他の材料又は材料の組み合わせが用いられうる。保護層155の厚さは、有機保護層160が配置された後に行う製造工程によって下に重ねられた層への損傷がほとんどないか又は全くないために十分な厚さであり、さらに、デバイス100の作動電圧を顕著に上昇させるほど厚くないことが好ましい。保護層155はその導電性を高めるためにドーパされることができる。例えば、CuPc又はBCP保護層160は、Liでドーパされうる。保護層のより詳細な説明は、全体を本願に援用するLuらの米国特許出願第09/931,948号中に見いだすことができる。

【0043】

図2は反転型OLED200を示す。このデバイスは、基材210、カソード215、発光層220、正孔輸送層225、及びアノード230を含む。デバイス200は記載した層を順に堆積することによって作製されうる。最も一般的なOLED構成はアノードの上に配置されたカソードを有しており、かつデバイス200はアノード230の下に配置されたカソード215を有するために、デバイス200は「反転型」OLEDといえることができる。デバイス100に関して説明した材料と同様の材料が、デバイス200の対応する層に用いられうる。図2は、デバイス100の構造からどのようにいくつかの層が除外されうるかの一例を提供する。

【0044】

10

20

30

40

50

図 1 及び図 2 に図示した単純な積層構造は、非限定的な例の目的で提供したものであり、本発明の態様は、多種多様なその他の構造と結合して用いられうることが理解される。説明した具体的な材料及び構造は事実上の例示であり、その他の材料及び構造が用いられうる。説明した様々な層を異なるやり方で組み合わせることによって機能的 O L E D を完成することができる、あるいは、設計、性能、及びコスト要因に基づいて、層を完全に取り除くことができる。具体的に説明していないその他の層もまた含めることができる。具体的に説明したもの以外の材料を用いることができる。ここで提供した例の多くは、様々な層を単一材料を含むように説明しているが、材料の組み合わせ、例えばホスト及びドーパントの混合物、又はより一般的に混合物、が使用されうることが理解される。さらに、層は様々な補助層を有することができる。本明細書で様々な層に与えられた名称は、厳格に制限することを意図されたものではない。例えば、デバイス 2 0 0 において、正孔輸送層 2 2 5 は正孔を輸送し且つ正孔を発光層 2 2 0 に注入するので、正孔輸送層又は正孔注入層として説明されうる。一つの態様においては、O L E D はカソード及びアノードの間に配置された「有機層」を有するものとして説明されうる。この有機層は単一層を含むことができ、あるいは、例えば、図 1 及び 2 に関して説明されたように様々な有機材料の複数層をさらに含むことができる。

【0 0 4 5】

例えば、その全体を本願に援用する Friendらの米国特許第5,247,190号に記載されているポリマー材料を含む O L E D (P L E D) のように、具体的に説明していない構造及び材料もまた用いることができる。さらなる例の目的で、単一の有機層を有する O L E D を使用することができる。例えば、その全体を本願に援用する Forrestらの米国特許第5,707,745号に記載されているように、O L E D は重ねることができる。O L E D 構造は、図 1 及び 2 に図示された単純な層構造から逸脱することができる。例えば、基材は、Forrestらの米国特許第6,091,195号に記載されたとおりのメサ構造などの、アウトカップリングを改善するための角度を付けた反射性表面、及び／又は Bulovicらの米国特許第5,834,893号に記載されたとおりのピット構造を含むことができ、これらの特許はその全体を本願に援用する。

【0 0 4 6】

別途特定されていない限り、さまざまな態様の任意の層が、任意の適切な方法によって堆積されうる。有機層については、好ましい方法には、その全体を本願に援用する米国特許第6,013,982号及び同6,087,196号に記載されたような、熱蒸発、インクジェット、その全体を本願に援用する Forrestらの米国特許第6,337,102号に記載されたような有機気相蒸着法 (O V P D) 、その全体を本願に援用する米国特許出願第10/233,470号に記載されたような有機気相ジェットプリンティング (O V J P) による堆積が含まれる。その他の適切な堆積法には、スピンコーティング及びその他の溶液ベースの方法が含まれる。溶液ベースの方法は、窒素又は不活性雰囲気中で行われることが好ましい。その他の層については、好ましい方法には熱蒸発が含まれる。好ましいパターンニング方法には、マスクを通しての堆積、その全体を本願に援用する米国特許第6,294,398号及び同6,468,819号に記載されたような低温溶着 (コールドウェルディング) 、インクジェット及び O V J D などのいくつかの堆積方法と結合されたパターンニング、が含まれる。その他の方法もまた用いられうる。堆積される材料は、具体的な堆積方法にそれらを適合させるために変性されうる。例えば、好ましくは少なくとも 3 つの炭素原子を含む、分岐した又は分岐していない、アルキル及びアリール基などの置換基は、溶液加工をされるための能力を高めるために小分子に用いられうる。2 0 以上の炭素を有する置換基が用いられることもでき、3 ~ 2 0 の炭素が好ましい範囲である。非対称構造をもつ材料は対称構造を有するものよりも優れた溶液加工性を有するが、なぜなら非対称材料は再結晶する傾向が低いためである。デンドリマー置換基は、小分子が溶液加工されるための能力を高めるために用いられうる。

【0 0 4 7】

本発明の態様にしたがって作製されたデバイスは、フラットパネルディスプレイ、コンピュータモニター、テレビ、広告板、室内又は屋外照明及び／又は信号のための明かり、

ヘッドアップディスプレイ、完全に透明なディスプレイ、柔軟なディスプレイ、レーザープリンター、電話、携帯電話、携帯情報端末（PDA）、ラップトップコンピュータ、デジタルカメラ、ビデオカメラ、ファインダー、マイクロディスプレイ、車両、大面積壁、劇場又はスタジアムのスクリーン、又は表示板を含む多種多様な消費財中に組み込まれる。様々な制御機構が本発明にしたがって作製されたデバイスを制御するために用いることができ、パッシブマトリクス及びアクティブマトリクスを含む。多くのデバイスは人間が快適な温度範囲、例えば18℃から30℃、さらに好ましくは室温（20～25℃）で用いることが意図されている。

【0048】

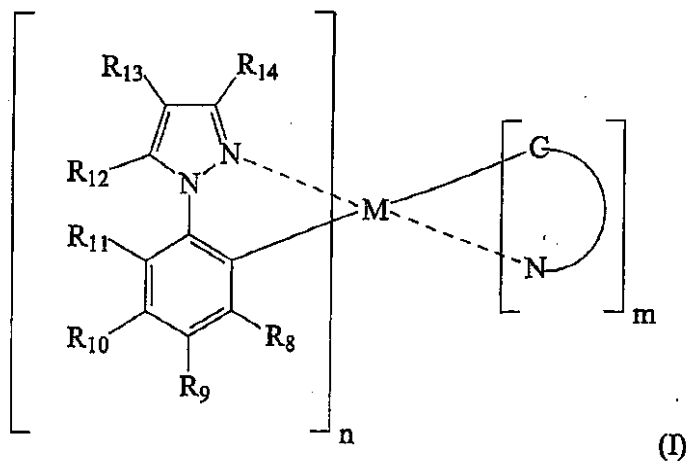
ここに記載した材料及び構造は、OLED以外のデバイスでの用途を有しうる。例えば、有機太陽電池及び有機光センサーは上記材料及び構造を採用しうる。さらに一般的には、有機デバイス、例えば有機トランジスタは上記材料及び構造を採用しうる。

【0049】

本発明のある態様においては、OLED中に組み込まれた場合に改善された効率を有する燐光化合物が提供される。この発光化合物は以下の構造（式I）を有する。

【0050】

【化3】



【0051】

式中、

Mは40より大きな原子量を有する金属であり；

(C-N)は置換又は非置換シクロメタル化配位子であり、(C-N)は金属に結合された少なくとも1の他の配位子とは異なり；

それぞれのRは独立して、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、CN、CF₃、CO₂R、C(O)R、NR₂、NO₂、OR、ハロゲン、アリール、ヘテロアリール、置換アリール、置換ヘテロアリール、又はヘテロ環式基、から選択され；

加えて又はそれに代えて、任意選択された2つの隣接置換位置は一緒になって、独立して縮合4～7員環式基を形成し、前記環式基はシクロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールであり、さらに前記4～7員環式基は場合によっては置換基Rで置換されていることができ；

mは少なくとも1の値を有し；

nは少なくとも1の値を有し；かつ、

m+nは、上記金属に結合しうる配位子の最大数である。

【0052】

Mは、40より大きな原子量を有する任意の金属でありうる。好ましい金属には、Ir、Pt、Pd、Rh、Re、Os、Tl、Pb、Bi、In、Sn、Sb、Te、Au、及びAgが含まれる。さらに好ましくは、上記金属は、Ir又はPtである。最も好まし

くは、上記金属は I r である。

【0053】

本明細書で用いるとおり、用語「ハロ」又は「ハロゲン」は、フッ素、塩素、臭素、及びヨウ素を含む。

【0054】

本明細書で用いるとおり、用語「アルキル」は、直鎖状及び分岐状アルキル基を含む。好ましいアルキル基は1～15の炭素原子を含むものであり、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル及びその他同様のものを含む。加えて、アルキル基は場合により、ハロゲン、CN、CO₂R、C(O)R、NR₂、環式アミノ、NO₂、及びORから選択される1以上の置換基で置換されていることができる。

10

【0055】

本明細書で用いるように用語「シクロアルキル」は環式アルキル基を含む。好ましいシクロアルキル基は3～7の炭素原子を含むものであり、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、及びその他同様のものが含まれる。加えて、シクロアルキル基は場合によっては、ハロゲン、CN、CO₂R、C(O)R、NR₂、環式アミノ、NO₂、及びORから選択される1以上の置換基で置換されていることができる。

【0056】

本明細書で用いるように用語「アルケニル」は直鎖状及び分岐状アルケン基の両者を包含する。好ましいアルケニル基は2～15の炭素原子を含むものである。加えて、アルケニル基は場合によっては、ハロゲン、CN、CO₂R、C(O)R、NR₂、環式アミノ、NO₂、及びORから選択される1以上の置換基で置換されていることができる。

20

【0057】

本明細書で用いるように用語「アルキニル」は直鎖状及び分岐状アルキン基の両者を包含する。好ましいアルキニル基は2～15の炭素原子を含むものである。加えて、アルキニル基は場合によっては、ハロゲン、CN、CO₂R、C(O)R、NR₂、環式アミノ、NO₂、及びORから選択される1以上の置換基で置換されることができる。

【0058】

本明細書で用いるように用語「アルキルアリール」は芳香族基を置換基として有するアルキル基を包含する。加えて、アルキルアリール基は、場合によっては、ハロゲン、CN、CO₂R、C(O)R、NR₂、環式アミノ、NO₂、及びORから選択される1以上の置換基でアリールが置換されていることができる。

30

【0059】

本明細書で用いるように用語「ヘテロ環式基」は非芳香族環式基を包含する。好ましいヘテロ環式基は少なくとも1つのヘテロ原子を含む3～7の環原子を含むものであり、モルホリノ、ピペリジノ、ピロリジノ、及びその他同様のものなどの環式アミン類、並びにテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、及びその他同様のものなどの環式エーテル類を含む。

【0060】

本明細書で用いるように用語「アリール」又は「芳香族基」は単環式基及び多環式システムを包含する。多環式環は2つの炭素が2つの隣接している環（これらの環は縮合している）によって共有されており、少なくとも1つの環が芳香族であって、例えば、他方の環はシクロアルキル、シクロアルケニル、アリール、ヘテロ環、及び／又はヘテロ芳香族である。

40

【0061】

本明細書で用いるように用語「ヘテロアリール」は、1～3のヘテロ原子を含みうる単環ヘテロ芳香族基、例えば、ピロール、フラン、チオフェン、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、トリアゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、及びピリミジン、その他同様のものを包含する。ヘテロアリールの語はまた、2つの隣接する環（これらの環は縮合している）に2つの原子が共有されている2以上の環を有する多環式ヘテロ芳香族

50

システムを含み、ここで少なくとも1つの環はヘテロアリールであり、例えば、その他の環はシクロアルキル、シクロアルケニル、アリール、ヘテロ環、及び／又はヘテロ芳香族であることができる。

【0062】

全ての値の範囲、例えばn及びmに与えられている値は、全体の範囲を含む。したがって、例えば、0～4の間の範囲は値0、1、2、3、及び4を含む。

【0063】

(C-N)は光活性配位子を表し、この配位子は「光活性」といわれる。なぜなら、それが発光材料の光活性特性に直接寄与していると考えられるからである。配位子が光活性であるか否かは、その配位子が存在する具体的化合物に左右される。例えば、Ir(pppy)₃のそれぞれのppy配位子は光活性と考えられる。しかし、化合物(pppy)₂IrXにおいては、2つのppy配位子がIrに配位しているとともに、X配位子がそのIrに配位しており、特にX配位子がppy配位子よりも低い三重項エネルギーを有する場合には、ppy配位子は光活性ではないかもしれない。好ましい(C-N)配位子には、tpy、ppy、4,6-F₂ppy、4-MeO-4,6-F₂ppy、4'-DMA-4,6-F₂ppy、2-ppy及び2-thpyが含まれる。光活性配位子のその他の例は、その全体を本願に援用するBrownらの米国特許出願第10/289,915号に開示されている。

10

【0064】

nは具体的なタイプの配位子の数を表し、この配位子は室温で発光しない。nは少なくとも1の値を有する。mは具体的なタイプの光活性配位子の数を表し、少なくとも1の値を有する。金属に結合しうる配位子の最大数は、m+nである。

20

【0065】

好ましい態様においては、nは2である。さらに好ましくは、各配位子は有機金属(性)である。

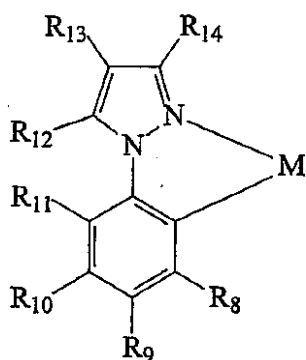
【0066】

本発明の態様の化合物は、式Iの光活性配位子の少なくとも1つと重金属イオンを含み、生成する材料は(i)炭素-金属結合、及び(ii)窒素-金属結合を有する。したがって、本発明の態様の化合物は以下の部分構造を含む。

【0067】

30

【化4】



40

【0068】

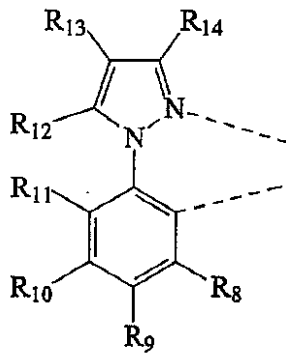
式中、金属M及び各置換基Rは式Iの定義に従って規定される。

【0069】

本発明のある態様においては、発光化合物は以下の構造を有する配位子を含む。

【0070】

【化5】



10

【0071】

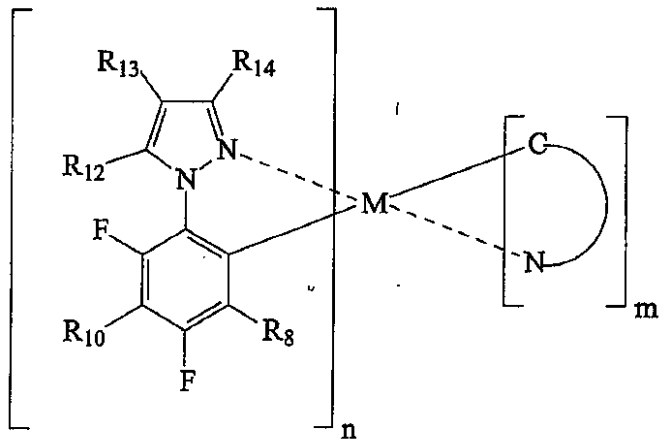
式中、各Rは式Iの定義に従って規定される。

【0072】

本発明のある態様は以下の構造をもつ化合物を含む。

【0073】

【化6】



20

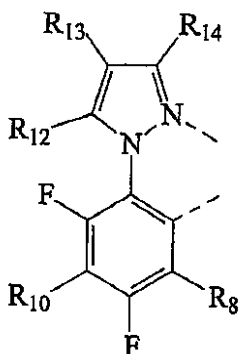
30

【0074】

式中、金属M、各置換基R、m、n、及び(C-N)は、式Iの定義に従って規定される。好ましくは、Mはイリジウム(Ir)である。別の好ましい態様においては、R₈、R₁₀、及びR₁₂~R₁₄は水素である。最も好ましい態様においては、nは2であり、mは1である。本発明の態様は以下の構造をもつ配位子を含む。

【0075】

【化7】



40

【0076】

各Rは水素であることが好ましい。

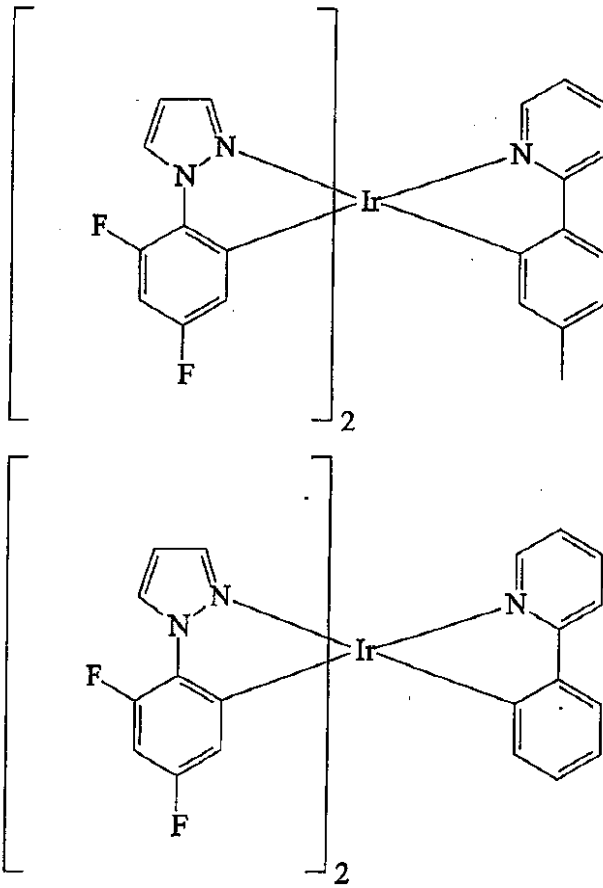
50

【0077】

本発明の好ましい態様は以下の構造を含む。

【0078】

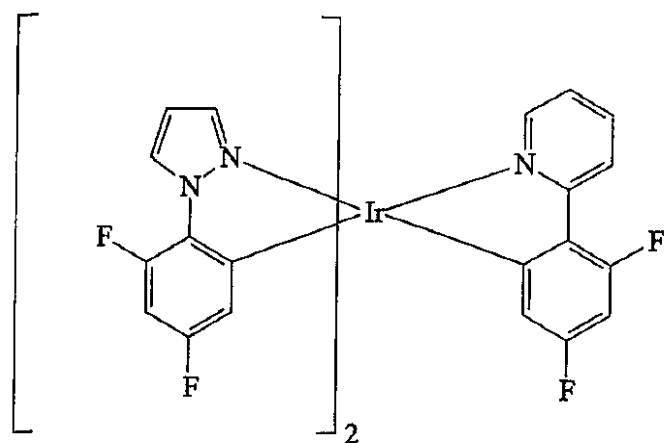
【化8】



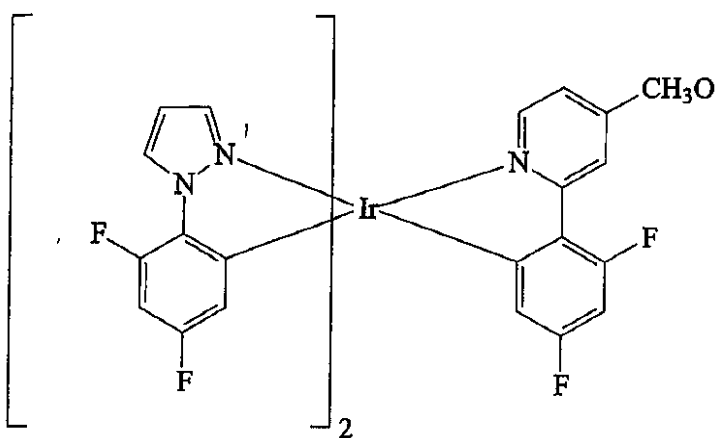
10

20

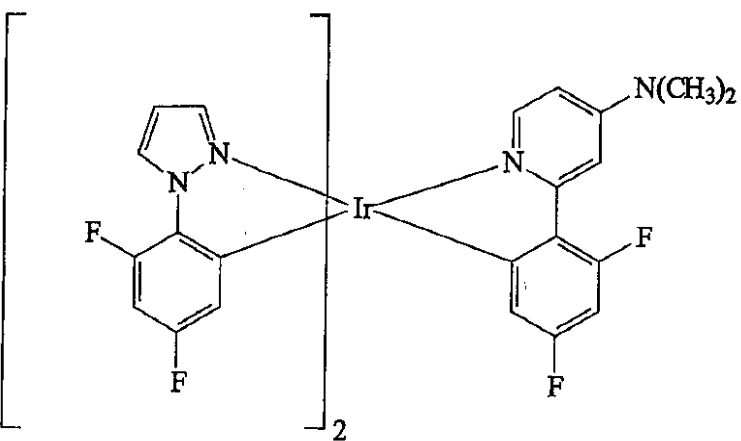
【化 9】



10

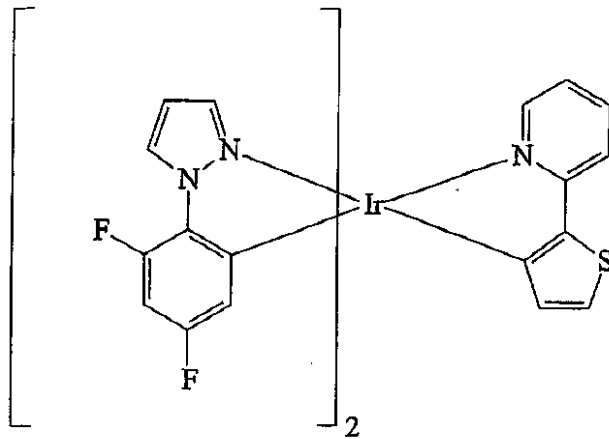


20



30

【化 10】



10

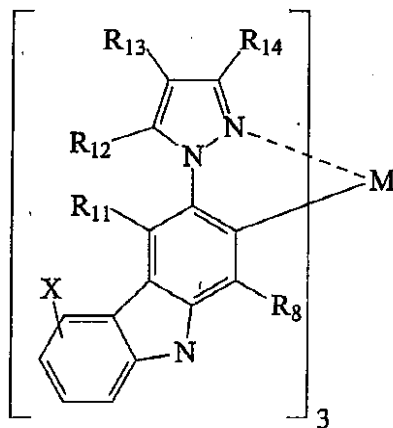
【0079】

別の態様においては、式Iの化合物は、 n が金属Mに結合しうる配位子の最大数であり、 m が0である構造を含む。この態様においては、M及び各置換基Rは、Rがシアノ基でないことを注目すべき例外として、式Iの定義に従って規定される。本発明のある態様は以下の構造をもつ化合物を含む。

【0080】

20

【化 11】



30

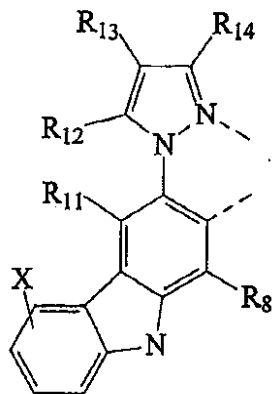
【0081】

式中、Xは独立して、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、CN、 CF_3 、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 NR_2 、 NO_2 、OR、ハロゲン、アリール、ヘテロアリール、置換アリール、置換ヘテロアリール、又はヘテロ環式基、から選択される。Mはイリジウム、かつ各Rは水素であることが好ましい。本発明のある態様は以下の構造をもつ配位子を含む。

40

【0082】

【化 1 2】



10

【0083】

ここで、各Rは水素であることが好ましい。

【0084】

配位子としてフェニルピラゾール誘導体を用いるホモレプティック（金属中心に結合した全ての配位子が同一構造を有する）イリジウム錯体、例えば上記態様、は、劣ったエレクトロルミネッセンス品質しか示さないことが発見されている。そのような錯体は、液体溶液中又は固体状態のいずれかにおいて、室温で発光しないことが観察されている。しかし、シアノ置換イリジウムフェニルピラゾール錯体は、室温において450nm付近のピーク波長で発光することが以前報告されている。Kwonら「Blue Phosphorescent Cyclometalated Iridium Complex through phenylpyrazole derivatives: Synthesis, Characterization and B3LYP Density functional Theory (DFT) Calculations（フェニルピラゾール誘導体を介する青色燐光シクロメタル化イリジウム錯体：合成、特徴付け、及びB3LYP密度関数理論（DFT）計算）」、4th International Conference on Electroluminescence of Molecular Materials and Related Phenomena, Aug, 27-30, 2004, Jeju Island, Korea。ホモレプティックイリジウム錯体は、77Kにおいて400nm付近のピーク波長値でUV領域において発光することが観測されている。このフェニルピラゾール配位子上に特定の置換基をいれることが、ルミネッセンス効率を著しく改善すると考えられる。具体的には、フェニルピラゾール配位子中のフェニル、ナフチル、又はピリジル基置換が、デバイスの寿命を改善し、かつエレクトロルミネッセンス効率を高めると考えられる。加えて、このフェニルピラゾール配位子に隣接する置換基を縮合（縮合環化）することもまた寿命及びデバイスの効率を改善すると考えられる。これらの置換基は非限定的な例として提供するものであり、改善された寿命及び高められた効率を示す他の置換フェニルピラゾール配位子を用いることができる。

20

30

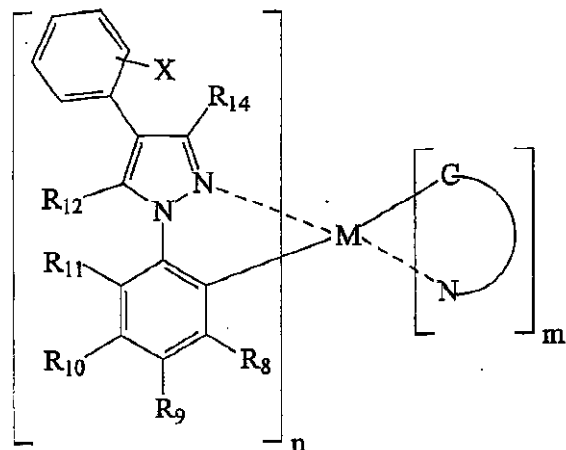
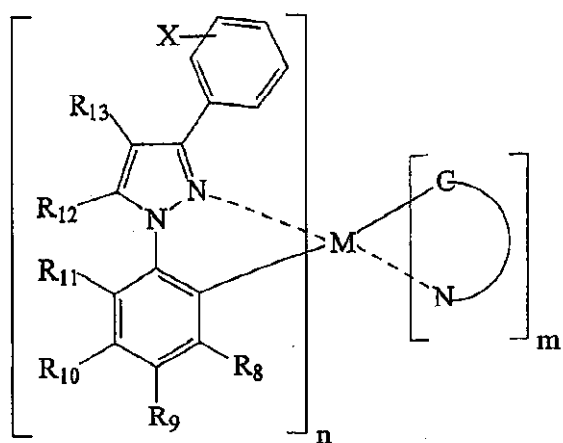
【0085】

好ましい態様においては、式Iで定義された置換基Rの1つ以上が、フェニル、ナフチル、又はピリジルであり、これらは置換又は非置換であることができる。少なくとも1つの置換基Rがフェニルであることが好ましい。好ましい態様には以下の構造を有する化合物が含まれる。

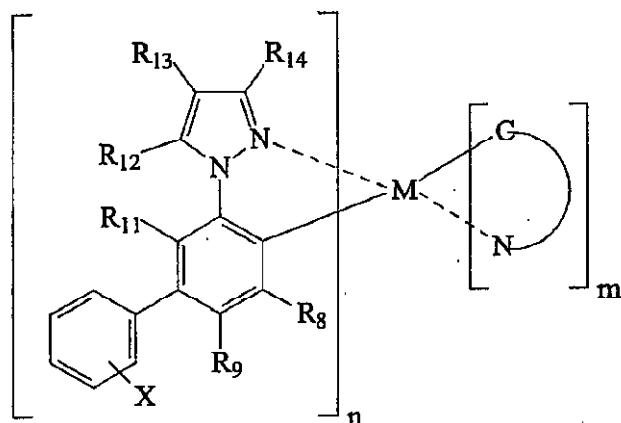
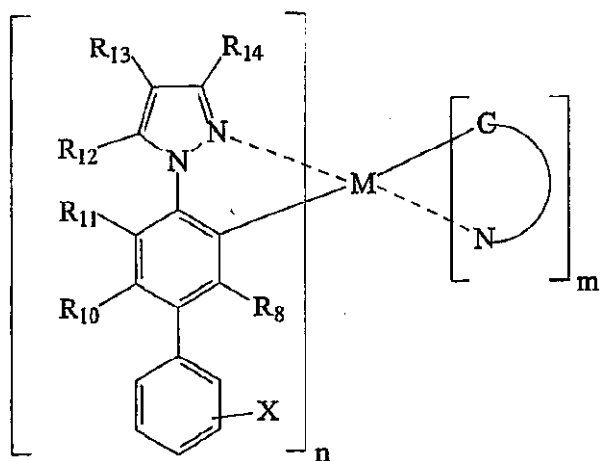
40

【0086】

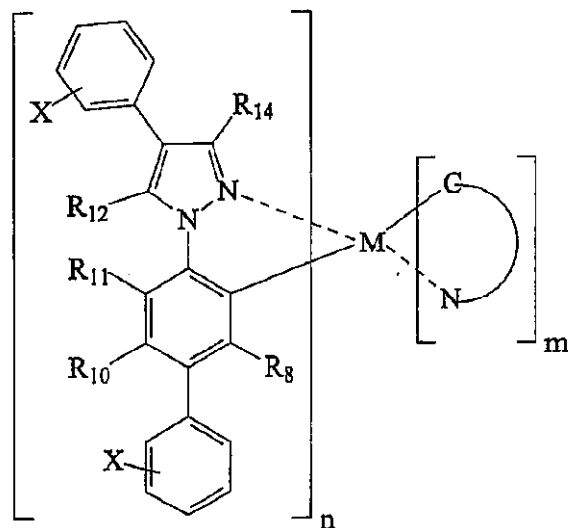
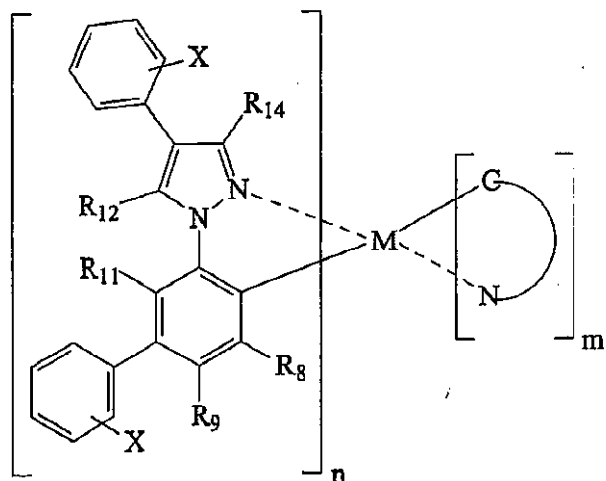
【化 1 3】



10



20



30

40

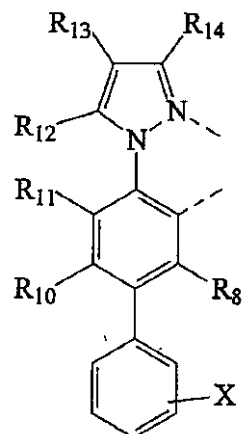
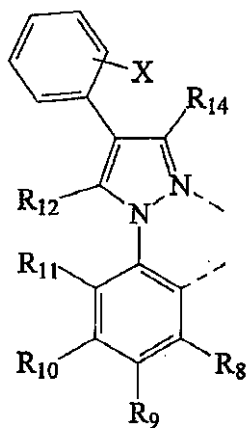
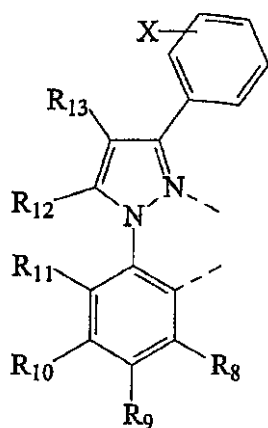
【0087】

式中、金属M、各置換基R、m、n、及び(C-N)は式Iの定義に従って規定される。Xは独立して、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、CN、CF₃、CO₂R、C(O)R、NR₂、NO₂、OR、ハロゲン、アリール、ヘテロアリール、置換アリール、置換ヘテロアリール、又はヘテロ環式基、から選択される。加えて、又はそれに代えて、任意の2つの隣接する置換位置は一緒に、独立して縮合4～7員環式基を形成し、この環式基はシクロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールであることができ、この4～7員環式基は置換基Xでさらに置換されていることができる。本発明の好ましい態様は以下の構造を有する配位子を含む。

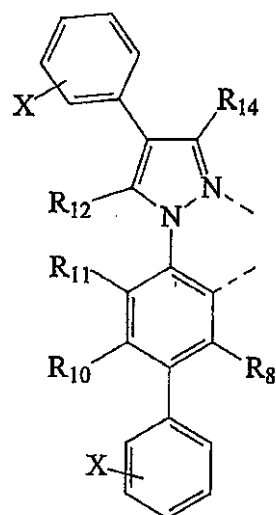
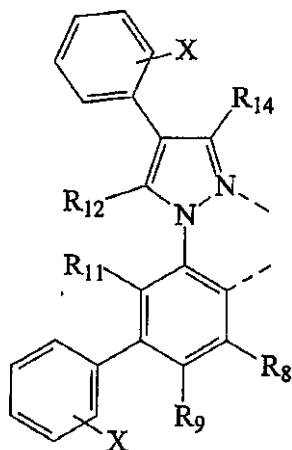
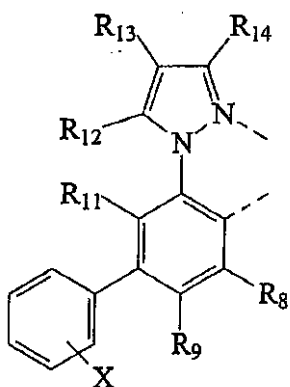
50

【0088】

【化14】



10



20

【0089】

30

式中、各置換基Rは式Iの定義に従って規定される。Xは独立して、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、CN、CF₃、CO₂R、C(O)R、NR₂、NO₂、OR、ハロゲン、アリール、ヘテロアリール、置換アリール、置換ヘテロアリール、又はヘテロ環式基、から選択される。加えて、又はそれに代えて、任意の2つの隣接する置換位置と一緒に、独立して縮合4～7員環式基を形成し、この環式基はシクロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールであることができ、この4～7員環式基は置換基Xでさらに置換されていることができる。

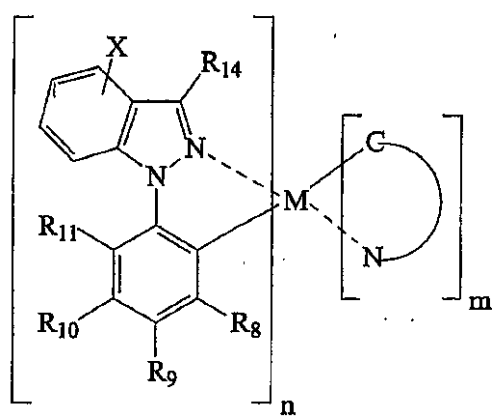
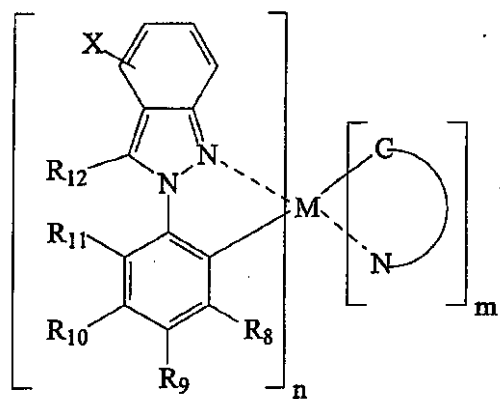
【0090】

40

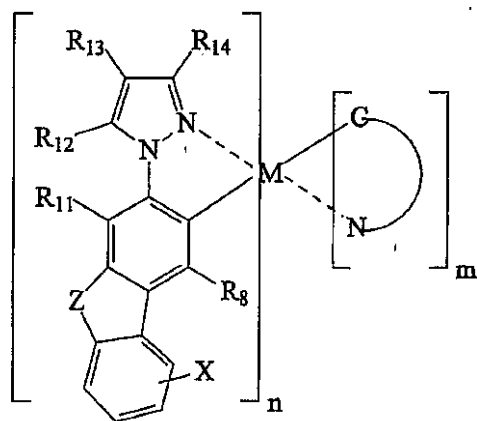
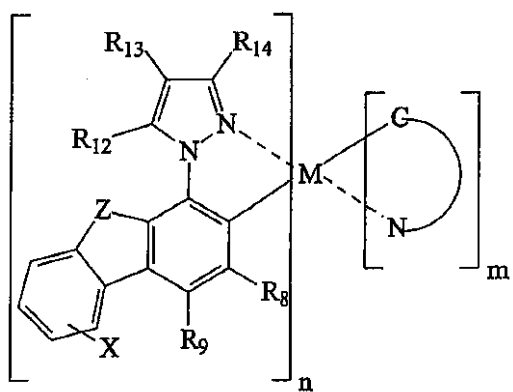
別の態様においては、式Iで定義されるとおり、少なくとも2つの置換基Rが縮合して4～7員環式基を形成し、この環式基は場合によっては置換されていることができる。好ましい態様においては、上記置換基は5又は6員環式基を形成する。好ましい態様は以下の構造を有する化合物を含む。

【0091】

【化 1 5】

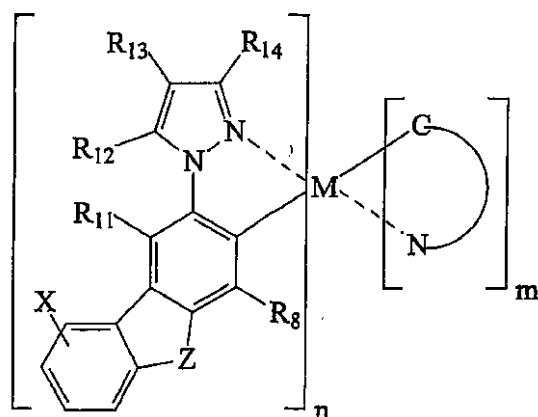


10

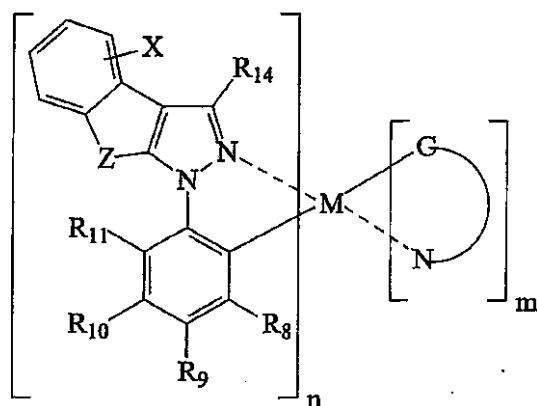
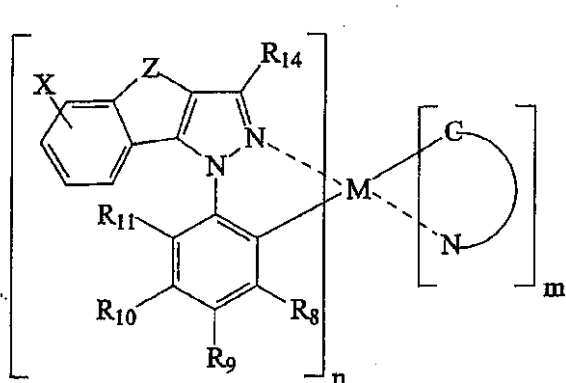


20

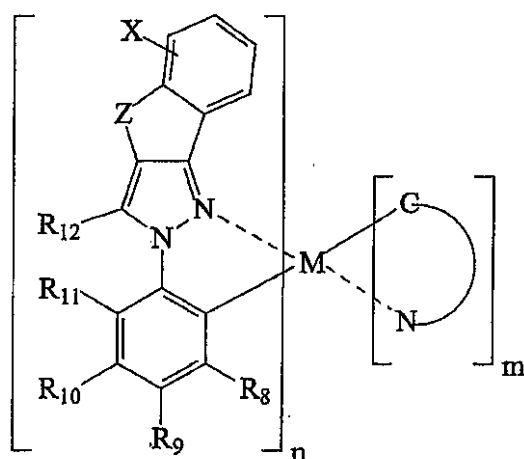
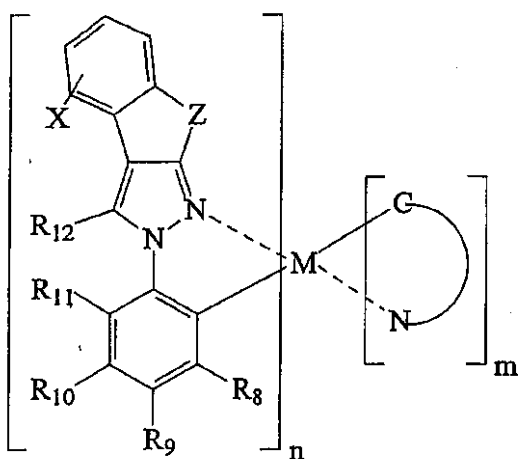
【化 1 6】



10



20



30

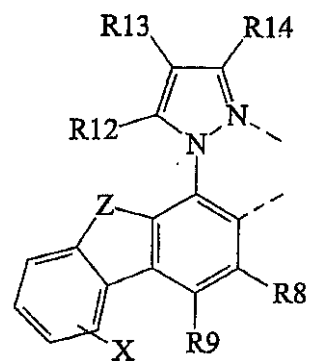
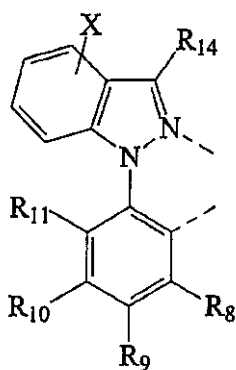
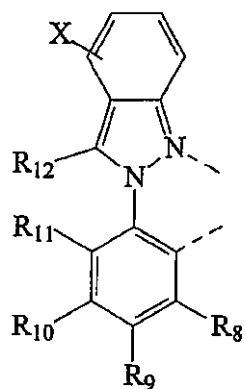
【0092】

式中、金属M、各置換基R、m、n、及び(C-N)は式Iの定義に従って規定される。Xは独立して、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、CN、 CF_3 、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 NR_2 、 NO_2 、OR、ハロゲン、アリール、ヘテロアリール、置換アリール、置換ヘテロアリール、又はヘテロ環式基、から選択される。加えて、又はそれに代えて、任意の2つの隣接する置換位置は一緒に、独立して縮合4～7員環式基を形成し、この環式基はシクロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールであることができ、この4～7員環式基は置換基Xでさらに置換されていることができる。Zは、 $-CH_2-$ 、 $-CRR-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SiR$ から選択される。本発明の好ましい態様は以下の構造を有する配位子を含む。

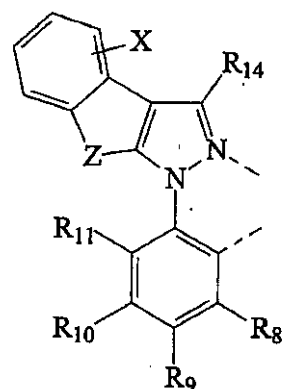
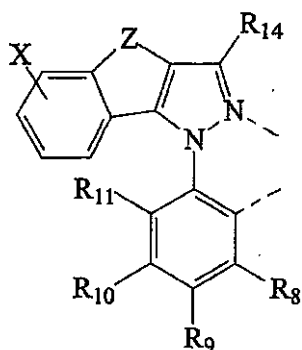
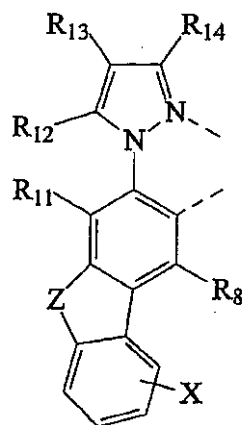
40

【0093】

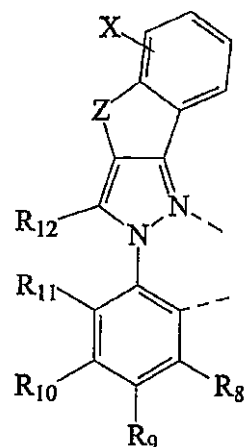
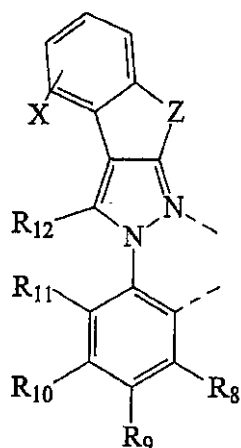
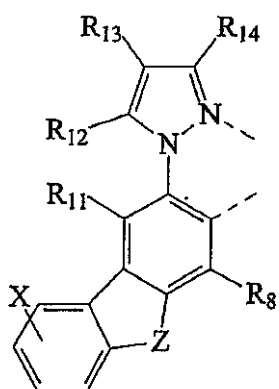
【化 17】



10



20



30

【0094】

式中、各置換基Rは、式Iの定義に従って規定される。Xは独立して、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、CN、CF₃、CO₂R、C(O)R、NR₂、NO₂、OR、ハロゲン、アリール、ヘテロアリール、置換アリール、置換ヘテロアリール、又はヘテロ環式基、から選択される。加えて、又はそれに代えて、任意の2つの隣接する置換位置は一緒に、独立して縮合4～7員環式基を形成し、この環式基はシクロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールであることができ、この4～7員環式基は置換基Xでさらに置換されていることができる。Zは、-CH₂、-CRR、-NH、-NR、-O、-S、-SiRから選択される。

40

【0095】

本発明の好ましい態様においては、置換フェニルピラゾール金属錯体はヘテロレプティックである。ヘテロレプティック金属錯体においては、金属中心に結合した配位子は、少なくとも1つの他の配位子と異なる構造を有する。少なくとも1つの配位子が、室温にお

50

ける燐光発光配位子であり、少なくとも1つの配位子が室温における燐光発光配位子でないことが好ましい。1つの配位子だけが室温において燐光発光体であることが、さらに好ましい。本発明の態様のヘテロレプティック錯体は、ホモレプティック金属錯体よりもいくつかの利点を有している。分子間消光の起こりやすさは本発明の態様のヘテロレプティック錯体については、ホモレプティック錯体に対するよりも低く、それはヘテロレプティック錯体に結合している好ましいエネルギー移動部位の密度がより低いことによると考えられる。例えば、ビス(1-(4,6-ジフルオロフェニル)ピラゾレート, N, C²)イリジウム(フェニルピリジナート, N, C²)、これは本発明の一具体的態様であり、これにおいては金属中心に結合した唯一つの発光性配位子があるだけであり、三重項はこの発光性配位子(すなわちフェニルピリジナート)上に局在化される。分子内消光の好ましい低減は、デバイス効率を高めることにつながる。

10

【0096】

さらに、本発明の態様の配位子においてフッ素置換することは、その置換された配位子の三重項エネルギーを一般的に上昇させる。その結果、配位子が非発光性であって十分に高い三重項エネルギーを有する配位子を設計するための一つの方法は、本発明の態様のフェニルピラゾール配位子の水素をフッ素置換することによるものである。

【0097】

シクロメタル化錯体がヘテロレプティックである好ましい態様においては、発光性配位子は非発光性配位子の三重項エネルギーに相当する波長よりも少なくとも80nm長い波長に相当する三重項エネルギーを有する。発光性配位子は500~520nmの波長に相当する三重項エネルギーを有する。別の態様においては、発光性配位子は590nmよりも長い波長に相当する三重項エネルギーを有する。好ましい態様においては、発光性配位子は480nmよりも短い波長に相当する三重項エネルギーを有する。一つの態様においては、室温において発光性の配位子はただ一つである。ある化合物中で発光性である配位子は、同じ金属に結合する、より低い三重項エネルギーを有する他の配位子の存在によって、別の化合物中では非発光性であることもある。この場合、エネルギーはより高い三重項エネルギーをもつ配位子から、より低い三重項エネルギーを有する配位子に移動し、その結果、最初により高い三重項エネルギーを有する配位子は発光に寄与しない。別の態様においては、室温における発光性配位子は唯一つであり、この配位子は有機金属(性)である。

20

30

【0098】

別の態様においては、金属に配位している各配位子は、金属と有機金属結合を形成する。第三周期遷移金属、例えば、Ir及びPtに配位している場合、有機金属配位子は非有機金属配位子よりも熱的により安定であると考えられる。シクロメタル化錯体がヘテロレプティックである好ましい態様においては、2つの非発光性配位子がイリジウムに配位している。この場合、ルミネッセンススペクトルは、本発明の態様のホモレプティック有機金属シクロメタル化錯体のスペクトルに対してブルーシフト(浅色効果)することが観測されている。このブルースペクトルシフトは、有機金属錯体中での炭素と金属原子の間の強い静電相互作用によると考えられる。

本発明の合成された錯体については、メリジオナル異性体(meridional isomers)とフェーシャル異性体(facial isomers)は同様に振る舞うことが観測されている。したがって、位置異性体の選択は、デバイス性能に大きな影響を及ぼさないと考えられる。メリジオナル異性体は、より容易に合成されることが発見されていることから好ましい。例えば、フェーシャル異性体は一般にメリジオナル異性体を変換することによって合成される。フェーシャル異性体は、有機金属化合物において現在最も一般的異性体であることから好ましいものでありうる。

40

【0099】

本明細書で説明した様々な態様は例のためだけであり、本発明の範囲を限定することは意図されていない。例えば、本明細書で説明した多くの材料及び構造は、本発明の思想から離れることなくその他の材料及び構造で置換されうる。なぜ本発明が機能するかについ

50

ての様々な理論は限定することを意図するものではないことが理解される。例えば、電荷移動に関する理論は、限定することを意図していない。

【0100】

〔材料の定義〕

本明細書で用いるように、略号は以下を表す：

CBP: 4,4'-N,N-ジカルバゾール-ビフェニル

m-MTDATA: 4,4',4''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン

Alq₃: 8-トリス-ヒドロキシキノリンアルミニウム

Bphen: 4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン

n-BPhen: n-ドーブされたBPhen(リチウムでドーブ)

F₄-TCNQ: テトラフルオロ-テトラシアノ-キノジメタン

p-MTDATA: p-ドーブされたm-MTDATA(F₄-TCNQでドーブ)

Ir(ppy)₃: トリス(2-フェニルピリジン)-イリジウム

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

BCP: 2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン

TAZ: 3-フェニル-4-(1'-ナフチル)-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール

CuPc: 銅フタロシアニン

ITO: インジウム錫オキシド

NPD: N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(1-ナフチル)-ベンジジン

TPD: N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-トリル)ベンジジン

BAIq: アルミニウム(III)ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)4-フェニルフェノレート

mCP: 1,3-N,N-ジカルバゾール-ベンゼン

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

DMQA: N,N'-ジメチルキナクリドン

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

tpy: 2-(p-トリル)ピリジン

ppy: 2-フェニルピリジン

4,6-F₂ppy: 2-(4',6'-ジフルオロフェニル)ピリジン

4-MeO-4,6-F₂ppy: 2-(4',6'-ジフルオロフェニル)-4-メトキシピリジン

4'-DMA-4,6-F₂ppy: 2-(4',6'-ジフルオロフェニル)-4-(N,N'-ジメチルアミノ)ピリジン

2-thpy: 2-(2'-チエニル)ピリジン

(46dfppz)₂Ir(ppy): ビス(1-(4,6-ジフルオロフェニル)ピラゾレート-N,C^{2'})イリジウム(III)(2-フェニルピリジナート-N,C^{2'})

(46dfppz)₂Ir(tpy): ビス(1-(4,6-ジフルオロフェニル)ピラゾレート-N,C^{2'})イリジウム(III)(2-(p-トリル)ピリジナート-N,C^{2'})

(46dfppz)₂Ir(4',6'-F₂ppy): ビス(1-(4,6-ジフルオロフェニル)ピラゾレート-N,C^{2'})イリジウム(III)(2-(4',6'-ジフルオロフェニル)ピリジナート-N,C^{2'})

(46dfppz)₂Ir(4-MeO-4',6'-F₂ppy): ビス(1-(4,6-ジフルオロフェニル)ピラゾレート-N,C^{2'})イリジウム(III)(2-(4',6'-ジフルオロフェニル)-4-メトキシピリジナート-N,C^{2'})

(46dfppz)₂Ir(4-DMA-4',6'-F₂ppy): ビス(1-(4,6-ジフルオロフェニル)ピラゾレート-N,C^{2'})イリジウム(III)(2-(4',6'-ジフルオロフェニル)-4-(N,N'-ジメチルアミノ)ピリジナート-N,C^{2'})

3bppz: 1-(3-ビフェニル)ピラゾール

4bppz: 1-(4-ビフェニル)ピラゾール

14dppz: 1,4-ジフェニルピラゾール

4bpppz: 1-(4-ビフェニル)-4-フェニルピラゾール

2dmflpz: 1-(2-(9,9-ジメチル)フルオレニル)ピラゾール

3dmflpz: 1-(3-(9,9-ジメチル)フルオレニル)ピラゾール

fac-Ir(3bppz)₃: fac-トリス(1-(3-ビフェニル)ピラゾレート-N,C^{2'})イリジウム(III)

fac-Ir(4bppz)₃: fac-トリス(1-(4-ビフェニル)ピラゾレート-N,C^{2'})イリジウム(III)

fac-Ir(14bppz)₃: fac-トリス(1,4-ジフェニルピラゾレート-N,C^{2'})イリジウム(III)

fac-Ir(4bpppz)₃: fac-トリス(1-(4-ビフェニル)-4-フェニルピラゾレート-N,C^{2'})イリジウム(III)

fac-Ir(2dmflpz)₃: fac-トリス(1-(2-(9,9-ジメチル)フルオレニル)ピラゾレート-N,C^{2'})イリジウム(III)

10

【0101】

〔実施例〕

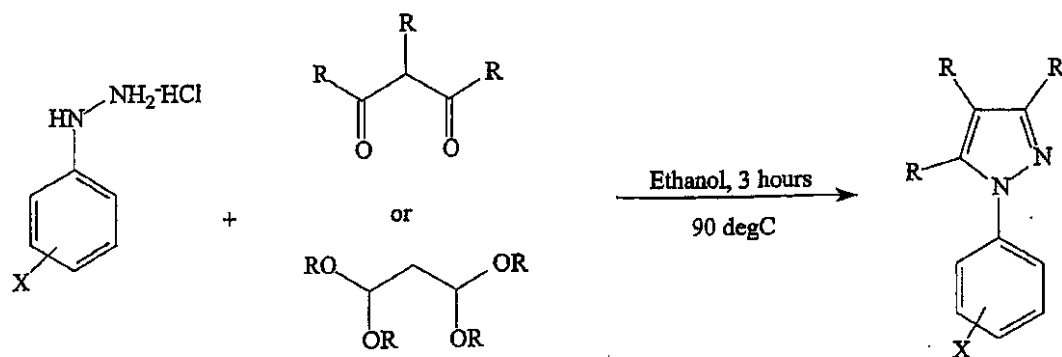
本発明の具体的な代表的態様を、どのようにそれらの態様を作りうるかを含めてこれから説明する。本具体的態様、材料、条件、方法のパラメータ、装置等は、本発明を必ずしも限定しないことが理解される。

【0102】

〔実施例1〕 置換フェニルピラゾールの一般的合成経路

【0103】

【化18】



20

【0104】

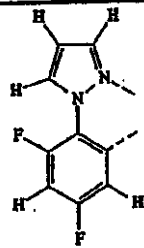
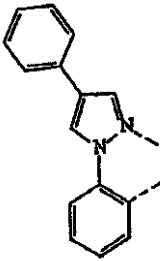
上記の合成経路によって合成した配位子を表Iにまとめる。

30

【0105】

【表 1】

表I

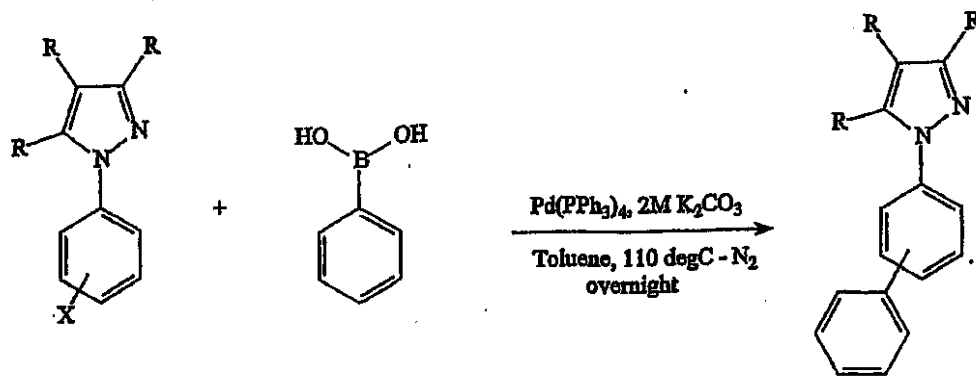
化合物	フェニルピラゾール配位子
$(46dfppz)_2Ir(ppy)$ $(46dfppz)_2Ir(tpy)$ $(46dfppz)_2Ir(4',6'-F_2ppy)$ $(46dfppz)_2Ir(4-MeO-4',6'-F_2ppy)$ $(46dfppz)_2Ir(4'-DMA-4',6'-F_2ppy)$	
<i>fac</i> -Ir(14dppz) ₃	

【0106】

〔実施例 2〕 ビフェニルピラゾールの一般的合成経路

【0107】

【化 19】

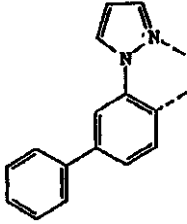
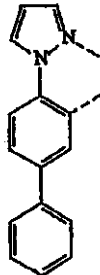


【0108】

上記の合成経路によって合成した配位子を表IIにまとめる。

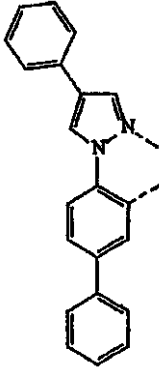
【0109】

【表 2 A】

化合物	フェニルピラゾール配位子
<i>fac</i> -Ir(3bppz) ₃	
<i>fac</i> -Ir(4bppz) ₃	

10

【表 2 B】

化合物	フェニルピラゾール配位子
<i>fac</i> -Ir(4bpppz) ₃	

20

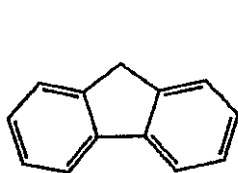
30

【0110】

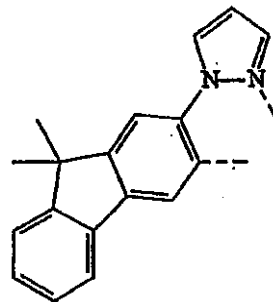
〔実施例 3〕 2dmflpz 配位子の合成

【0111】

【化 2 0】



1. $I_2-H_5IO_6$, 80% aq. HOAc
80 degC under N_2 - 4 hrs.
2. CH_3I , $BzEt_3NCl$, 50% aq. NaOH
RT in DMSO under N_2 - 18 hrs.
3. Pyrazole, CuI, K_2CO_3
dodecane, 1,2-trans-CDA
110 degC indioxane under N_2 - 24 hrs.



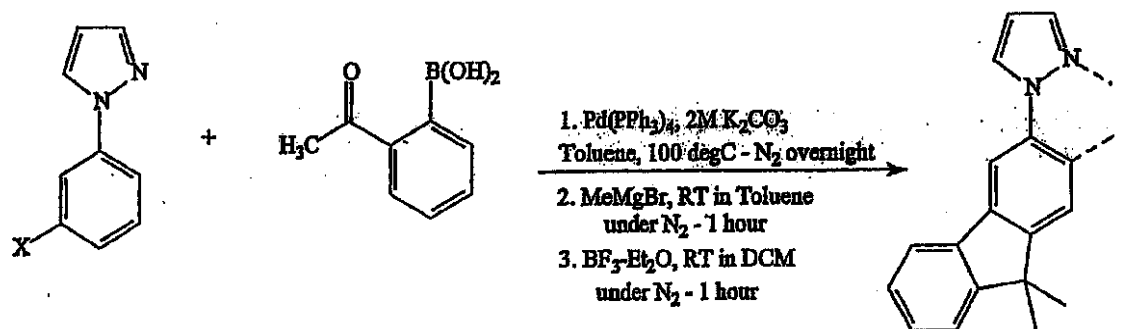
40

【0112】

〔実施例 4〕 3dmflpz 配位子の合成

【0113】

【化 2 1】



10

【0 1 1 4】

〔実施例 5〕 $(46\text{dfppz})_2\text{Ir(ppy)}$ 、 $(46\text{dfppz})_2\text{Ir(tpy)}$ 、 $(46\text{dfppz})_2\text{Ir(4',6'-F}_2\text{ppy)}$ 、 $(46\text{dfppz})_2\text{Ir(4-MeO-4',6'-F}_2\text{ppy)}$ 、及び $(46\text{dfppz})_2\text{Ir(4'-DMA-4',6'-F}_2\text{ppy)}$ のメリジナル異性体の合成

【0 1 1 5】

$[(46\text{dfppz})_2\text{IrCl}]_2$ 錯体、1 ～ 1.05 当量の適切な配位子、5 ～ 10 当量の K_2CO_3 を、グリセリン中、不活性雰囲気下で $140 \sim 145^\circ\text{C}$ に 20 ～ 24 時間加熱した。混合物を室温まで冷却した後、蒸留水を加え、得られた沈殿を濾別し、いくつかに分けた蒸留水で洗浄し、空気乾燥した。粗生成物を次にシリカゲルカラム上でジクロロメタンを用いてフラッシュクロマトグラフィーを行い、60 ～ 80 % の純粋なメリジナルヘテロレプティックイリジウムトリス-シクロメタル化錯体を得られた。

20

【0 1 1 6】

〔実施例 6〕 $(46\text{dfppz})_2\text{Ir(ppy)}$ 、 $(46\text{dfppz})_2\text{Ir(tpy)}$ 、 $(46\text{dfppz})_2\text{Ir(4',6'-F}_2\text{ppy)}$ 、 $(46\text{dfppz})_2\text{Ir(4-MeO-4',6'-F}_2\text{ppy)}$ 、及び $(46\text{dfppz})_2\text{Ir(4'-DMA-4',6'-F}_2\text{ppy)}$ のフェーシャル異性体の合成

【0 1 1 7】

アルゴンで脱ガスした上記メリジナル錯体のアセトニトリル溶液に、UV 光 (254 nm 又は 360 nm) を 24 ～ 48 時間照射し、その後、溶媒を減圧下で除去した。次に粗生成物を、ジクロロメタンを用いてシリカゲルクロマトグラフィー上でクロマトグラフィーを行い、> 90 % の純粋なフェーシャルヘテロレプティックイリジウムトリス-シクロメタル化錯体を得た。

30

【0 1 1 8】

〔実施例 7〕 fac-Ir(3bppz)_3 、 fac-Ir(4bppz)_3 、 fac-Ir(14bppz)_3 、 fac-Ir(4bpppz)_3 、 fac-Ir(2dmflpz)_3 、及び Ir(ppz)_3 の合成

【0 1 1 9】

$[(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{Ir(0}^{\wedge}\text{0)}]$ 錯体、1 ～ 1.1 当量の適切なシクロメタル化配位子、をグリセリン中で不活性ガス雰囲気下に 20 ～ 24 時間還流させた。混合物を室温に冷却後、蒸留水を加え、さらに得られた沈殿物を濾別し、いくつかの部分にわけた蒸留水で洗浄し、空気乾燥させた。粗生成物を次にジクロロメタンを用いてシリカカラム上でクロマトグラフィーを行い、60 ～ 80 % の純粋なフェーシャルヘテロレプティックイリジウムトリス-シクロメタル化錯体を得た。

40

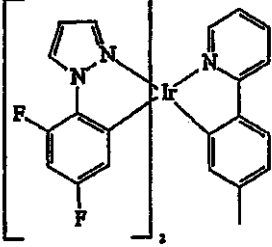
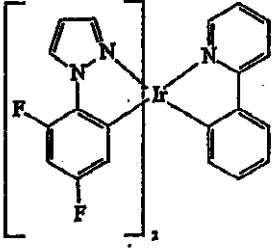
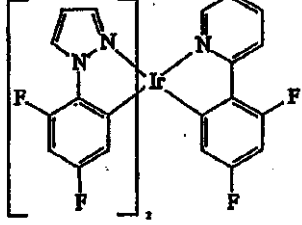
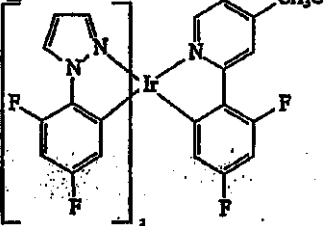
【0 1 2 0】

表 III に、実施例 5 及び 6 の化合物の光物理特性をまとめた。

【0 1 2 1】

【表 3 A】

表 III

化合物	構造	CIE 座標 (溶液中 での PL)	室温 発光 (nm)	77K 発光 (nm)
(46dfppz) ₂ Ir(ppy)		0.14, 0.43	476	466, 502
(46dfppz) ₂ Ir(tpy)		0.15, 0.41	476	466, 502
(46dfppz) ₂ Ir(4',6'-F ₂ ppy)		0.14, 0.27	462, 488	448, 480
(46dfppz) ₂ Ir(4-MeO-4',6'-F ₂ ppy)		0.14, 0.19	454, 478	460, 440, 432

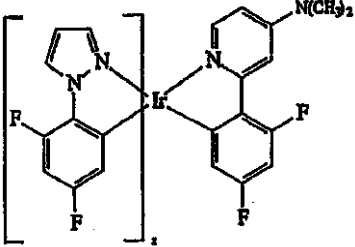
10

20

30

【表 3 B】

表 III 続き

化合物	構造	CIE 座標 (溶液中 での PL)	室温 発光 (nm)	77K 発光 (nm)
(46dfppz) ₂ Ir(4'-DMA-4',6'-F ₂ ppy).		0.15, 0.13	446, 466	430, 456

10

【0122】

表IVには、fac-Ir(C-N)₃錯体の光化学特性及び光物理特性をまとめている。酸化及び還元電位は、対照としてフェロセンを用いて無水DMF中で測定した。全ての還元電位は可逆的である。スペクトル及び寿命データは、N₂を吹き込んで脱ガスした2-MeTHF溶液を用いて得た。

20

【0123】

【表 4】

表 IV

錯体	E _{oxidation}	E _{reduction}	室温 λ _{max} (nm)	室温 寿命 (μs)	77 K λ _{max} (nm)	77 K 寿命 (μs)
Comparative Irppz	0.390	-	-	-	414	14
fac-Ir(3bppz) ₃	0.427	-2.916	466	-	460	26.9
fac-Ir(4bppz) ₃	0.644	-3.048	420	-	414	20.8
fac-Ir(14bppz) ₃	0.393	-3.060	426	-	422	5.7; 13.6
fac-Ir(4bpppz) ₃	0.424	-2.879	478	2.6	472	32.6
fac-Ir(2dmflpz) ₃	0.321	-3.049	478	1.7	476	28.8

30

【0124】

図3は、fac-Ir(3bppz)₃、fac-Ir(4bppz)₃、fac-Ir(14bppz)₃、fac-Ir(4bpppz)₃、fac-Ir(2dmflpz)₃についての77Kにおける発光スペクトルを示す。

40

【0125】

図4は、fac-Ir(3bppz)₃、fac-Ir(4bppz)₃、fac-Ir(14bppz)₃、fac-Ir(4bpppz)₃、fac-Ir(2dmflpz)₃についての室温における発光スペクトルを示す。

【0126】

図5は、室温でポリスチレン中における、fac-Ir(14bppz)₃、fac-Ir(4bpppz)₃、fac-Ir(2dmflpz)₃の発光スペクトルを示す。

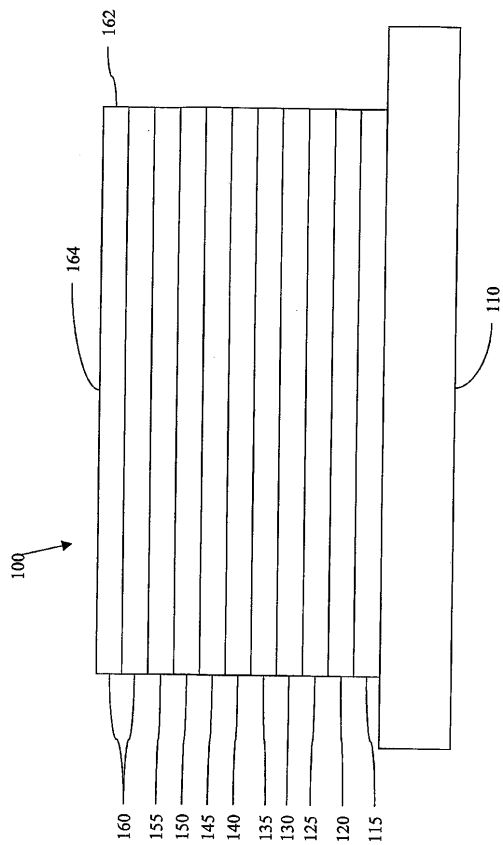
【0127】

本発明を具体例及び好ましい態様に関して説明したが、本発明はこれら実施例及び態様

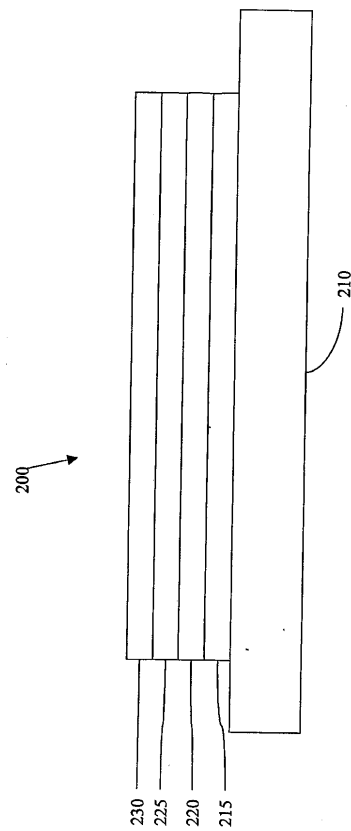
50

に限定されないことが理解される。請求項に係る本発明はしたがって、当業者には明らか
なとおり、本明細書に記載した具体例及び好ましい態様からの変形を含む。

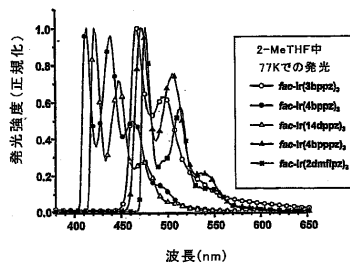
【図 1】



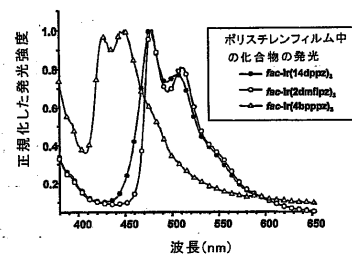
【図 2】



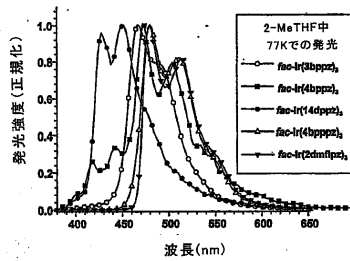
【図 3】



【図 5】



【図 4】



【手続補正書】

【提出日】平成24年2月13日(2012.2.13)

【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

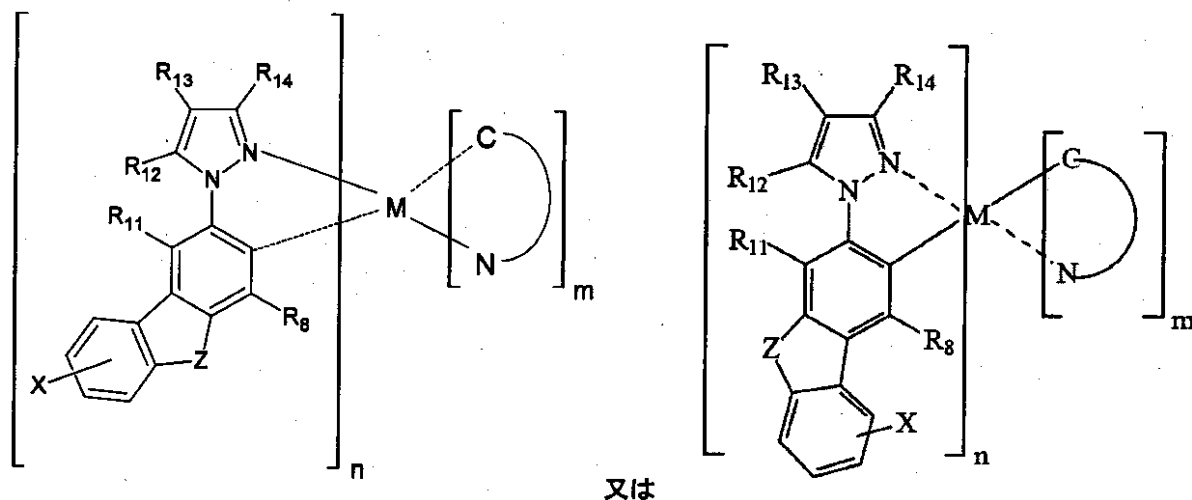
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記構造：

【化 1】



(式中、

Mは40より大きな原子量を有する金属であり；(C-N)は任意選択によるシクロメタル化配位子であり；nは少なくとも1の値を有し、m+nは、前記金属に結合しうる配位子の最大数であり

；

R₈及びR₁₁～R₁₄はそれぞれ独立して、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、CN、CF₃、ハロゲン、アリール、ヘテロアリール、置換アリール、置換ヘテロアリール、又はヘテロ環式基、から選択され；任意選択により、R₁₂～R₁₄のうちの任意の2つの隣接置換位置は一緒になって縮合4～7員環式基を形成してもよく、前記環式基はシクロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールであり；Xは1つ以上の置換基を表し、それぞれは独立して、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、CN、CF₃、ハロゲン、アリール、ヘテロアリール、置換アリール、置換ヘテロアリール、又はヘテロ環式基、から選択され；Zは、CH₂又は置換された炭素である。）

を有する化合物。

【請求項2】

n=3、かつm=0である、請求項1記載の化合物。

【請求項3】

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

【請求項4】

MがIr又はPtである、請求項3に記載の化合物。

【請求項5】

R₈、及びR₁₁～R₁₄が水素である、請求項4に記載の化合物。

【請求項6】

n=2かつm=1である、請求項1に記載の化合物。

【請求項7】

前記化合物が燐光発光材料である、請求項1記載の化合物。

【請求項8】

mを付した括弧で囲った配位子が室温において燐光発光配位子であり、nを付した括弧で囲った配位子が室温において燐光発光配位子ではない、請求項1に記載の化合物。

【請求項9】

前記化合物が480nm未満のピーク波長で発光する、請求項1に記載の化合物。

【請求項 10】

(a) アノード；

(b) カソード；及び

(c) 前記アノード及び前記カソードの間に配置され、かつ前記アノード及び前記カソード電氣的に接続された発光層、

を含み、前記発光層が請求項 1 に記載された化合物を含む、有機発光デバイス。

【請求項 11】

 $n = 3$ 、かつ $m = 0$ である、請求項 10 に記載のデバイス。

【請求項 12】

 M が、 Ir 、 Pt 、 Pd 、 Rh 、 Re 、 Ru 、 Os 、 Tl 、 Pb 、 Bi 、 In 、 Sn 、 Sb 、 Te 、 Au 、及び Ag からなる群から選択される、請求項 10 に記載のデバイス。

【請求項 13】

 M が Ir 又は Pt である、請求項 12 に記載のデバイス。

【請求項 14】

 R_8 、及び $R_{11} \sim R_{14}$ が水素である、請求項 13 に記載のデバイス。

【請求項 15】

 $n = 2$ かつ $m = 1$ である、請求項 14 に記載のデバイス。

【請求項 16】

前記化合物が燐光発光材料である、請求項 10 に記載のデバイス。

【請求項 17】

 m を付した括弧で囲った配位子が室温において燐光発光配位子であり、 n を付した括弧で囲った配位子が室温において燐光発光配位子ではない、請求項 10 に記載のデバイス。

【請求項 18】

前記化合物が 480 nm 未満のピーク波長で発光する、請求項 10 に記載のデバイス。

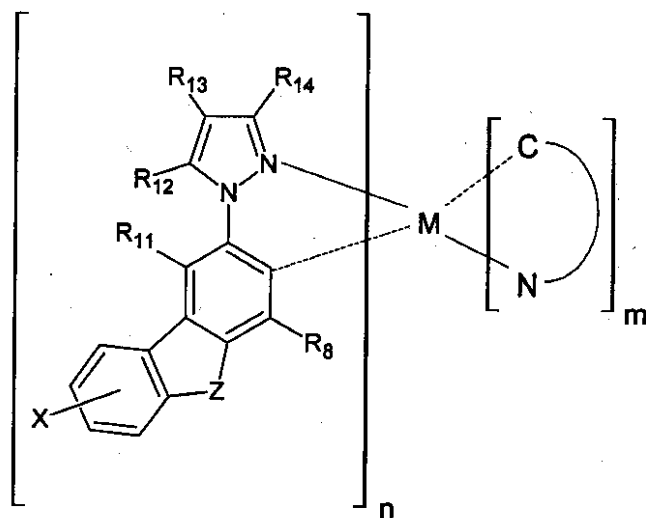
【請求項 19】

 n を付した括弧で囲った配位子が、 $1 - (2 - (9, 9\text{-ジメチル})\text{フルオレニル})$ ピラゾール又は $1 - (3 - (9, 9\text{-ジメチル})\text{フルオレニル})$ ピラゾールである、請求項 10 に記載のデバイス。

【請求項 20】

前記化合物が下記構造を有する、請求項 10 に記載のデバイス。

【化 2】



【請求項 21】

 M が Ir である、請求項 20 に記載のデバイス。

【請求項 22】

 R_8 、及び $R_{11} \sim R_{14}$ が水素又はアルキルである、請求項 21 に記載のデバイス。

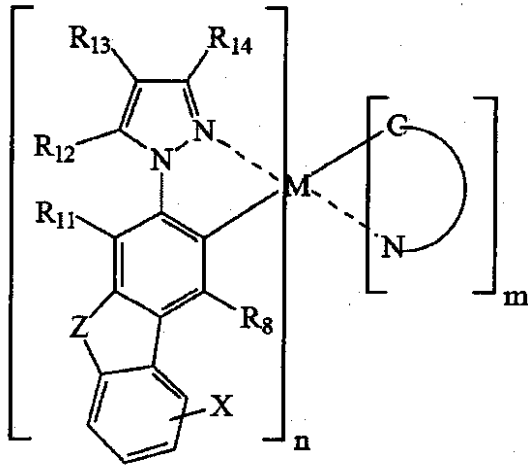
【請求項 23】

X が水素又はアルキルである、請求項 22 に記載のデバイス。

【請求項 24】

前記化合物が下記構造を有する、請求項 10 に記載のデバイス。

【化 3】



【請求項 25】

M が Ir である、請求項 24 に記載のデバイス。

【請求項 26】

R₈、及び R₁₁ ~ R₁₄ が水素又はアルキルである、請求項 25 に記載のデバイス。

【請求項 27】

X が水素又はアルキルである、請求項 26 に記載のデバイス。

【請求項 28】

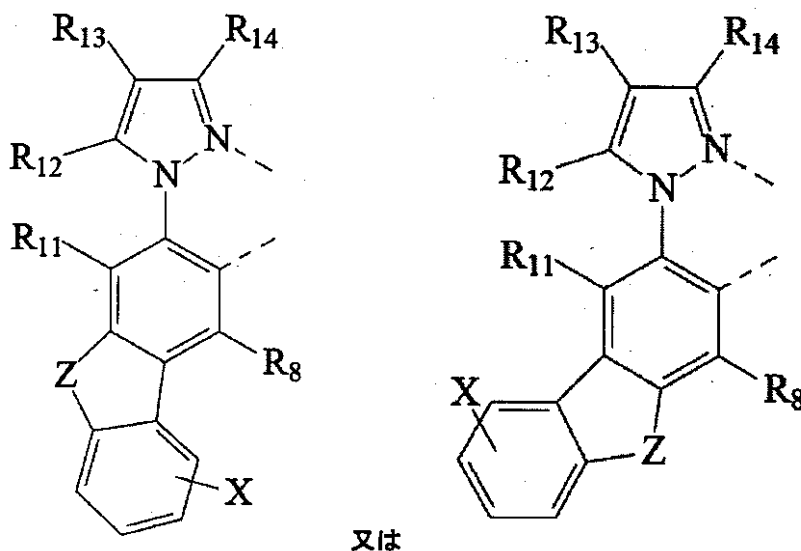
(a) アノード；

(b) カソード；及び

(c) 前記アノード及び前記カソードの間に配置され、かつ前記アノード及び前記カソードと電氣的に接続された発光層、

を含み、前記発光層が、金属中心と下記の構造を有する配位子とを有する化合物を含む、有機発光デバイス。

【化 4】



又は

(式中、R₈ 及び R₁₁ ~ R₁₄ はそれぞれ独立して、水素、アルキル、アルケニル、ア

ルキニル、アルキルアリール、CN、CF₃、ハロゲン、アリール、ヘテロアリール、置換アリール、置換ヘテロアリール、又はヘテロ環式基、から選択され；

任意選択により、R₁₂～R₁₄のうちの任意の2つの隣接置換位置は一緒になって縮合4～7員環式基を形成してもよく、前記環式基はシクロアルキル、シクロヘテロアルキル、アリール、又はヘテロアリールであり；

Xは1つ以上の置換基を表し、それぞれは独立して、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルキルアリール、CN、CF₃、ハロゲン、アリール、ヘテロアリール、置換アリール、置換ヘテロアリール、又はヘテロ環式基、から選択され；

Zは、CH₂又は置換された炭素である。）

【請求項29】

R₈及びR₁₁～R₁₄が水素又はアルキルである、請求項28に記載のデバイス。

【請求項30】

MがI_rである、請求項29に記載のデバイス。

【請求項31】

R₈及びR₁₁～R₁₄が水素である、請求項30に記載のデバイス。

【請求項32】

Xが水素又はアルキルである、請求項31に記載のデバイス。

フロントページの続き

(72)発明者 マーク・イー・トンプソン

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

(72)発明者 アーノルド・タマヨ

アメリカ合衆国・カリフォルニア・９１２０５－３８１０・グランデール・イースト・アカシア・
アヴェニュー・１４２４

(72)発明者 ピーター・デュロビッチ

アメリカ合衆国・カリフォルニア・９０８０２・ロサンジェルス・イースト・セカンド・ストリー
ト・１７２３・１／２

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 BB03 CC03 CC06 CC21 DD59 DD64 DD67

FF13

4H050 AA01 AB92 WB11 WB14

【外国語明細書】

**PHENYL AND FLUORENYL SUBSTITUTED PHENYL-PYRAZOLE
COMPLEXES OF Ir**

[0001] This application is related to and claims priority from U.S. Provisional Patent Application 60/457,012, filed March 24, 2003, which is incorporated by reference in its entirety.

Field of the Invention

[0002] The present invention relates to organic light emitting devices (OLEDs), and more specifically to phosphorescent organic materials used in such devices. More specifically, the present invention relates to phosphorescent materials with improved electroluminescent efficiencies when incorporated into an OLED.

Background

[0003] Opto-electronic devices that make use of organic materials are becoming increasingly desirable for a number of reasons. Many of the materials used to make such devices are relatively inexpensive, so organic opto-electronic devices have the potential for cost advantages over inorganic devices. In addition, the inherent properties of organic materials, such as their flexibility, may make them well suited for particular applications such as fabrication on a flexible substrate. Examples of organic opto-electronic devices include organic light emitting devices (OLEDs), organic phototransistors, organic photovoltaic cells, and organic

photodetectors. For OLEDs, the organic materials may have performance advantages over conventional materials. For example, the wavelength at which an organic emissive layer emits light may generally be readily tuned with appropriate dopants.

[0004] As used herein, the term “organic” includes polymeric materials as well as small molecule organic materials that may be used to fabricate organic opto-electronic devices. “Small molecule” refers to any organic material that is not a polymer, and “small molecules” may actually be quite large. Small molecules may include repeat units in some circumstances. For example, using a long chain alkyl group as a substituent does not remove a molecule from the “small molecule” class. Small molecules may also be incorporated into polymers, for example as a pendent group on a polymer backbone or as a part of the backbone. Small molecules may also serve as the core moiety of a dendrimer, which consists of a series of chemical shells built on the core moiety. The core moiety of a dendrimer may be an fluorescent or phosphorescent small molecule emitter. A dendrimer may be a “small molecule,” and it is believed that all dendrimers currently used in the field of OLEDs are small molecules.

[0005] OLEDs make use of thin organic films that emit light when voltage is applied across the device. OLEDs are becoming an increasingly interesting technology for use in applications such as flat panel displays, illumination, and backlighting. Several OLED materials and configurations are described in U.S. Patent Nos. 5,844,363, 6,303,238, and 5,707,745, which are incorporated herein by reference in their entirety.

[0006] OLED devices are generally (but not always) intended to emit light through at least one of the electrodes, and one or more transparent electrodes may be useful in an organic opto-electronic devices. For example, a transparent electrode material, such as indium tin oxide (ITO), may be used as the bottom electrode. A transparent top electrode, such as disclosed in U.S. Patent Nos. 5,703,436 and 5,707,745, which are incorporated by reference in their entireties, may also be used. For a device intended to emit light only through the bottom electrode, the top electrode does not need to be transparent, and may be comprised of a thick and reflective metal layer having a high electrical conductivity. Similarly, for a device intended to emit light only through the top electrode, the bottom electrode may be opaque and / or reflective. Where an electrode does not need to be transparent, using a thicker layer may provide better conductivity, and using a reflective electrode may increase the amount of light emitted through the other

electrode, by reflecting light back towards the transparent electrode. Fully transparent devices may also be fabricated, where both electrodes are transparent. Side emitting OLEDs may also be fabricated, and one or both electrodes may be opaque or reflective in such devices.

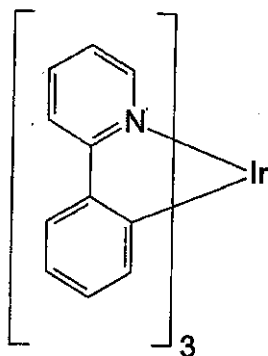
[0007] As used herein, "top" means furthest away from the substrate, while "bottom" means closest to the substrate. For example, for a device having two electrodes, the bottom electrode is the electrode closest to the substrate, and is generally the first electrode fabricated. The bottom electrode has two surfaces, a bottom surface closest to the substrate, and a top surface further away from the substrate. Where a first layer is described as "disposed over" a second layer, the first layer is disposed further away from substrate. There may be other layers between the first and second layer, unless it is specified that the first layer is "in physical contact with" the second layer. For example, a cathode may be described as "disposed over" an anode, even though there are various organic layers in between.

[0008] As used herein, "solution processible" means capable of being dissolved, dispersed, or transported in and/or deposited from a liquid medium, either in solution or suspension form.

[0009] One application for phosphorescent emissive molecules is a full color display. Industry standards for such a display call for pixels adapted to emit particular colors, referred to as "saturated" colors. In particular, these standards call for saturated red, green, and blue pixels. Color may be measured using CIE coordinates, which are well known to the art.

[0010] Industry standards call for the lifetime of such full color displays to be at least about 5000 hours. In addition, high stability and efficiency are important characteristics of high quality displays. These requirements have helped generate a need for phosphorescent emissive materials that exhibit longer lifetimes, higher stability, and higher efficiency in the red, green and blue wavelength regimes than have been achieved in the prior art.

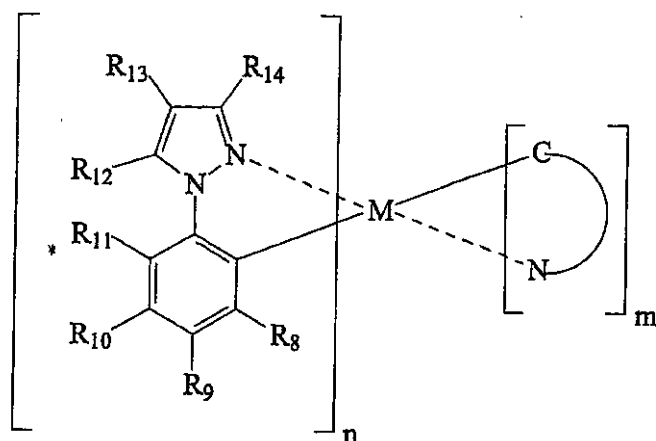
[0011] One example of a green emissive molecule is tris(2-phenylpyridine) iridium, denoted Ir(ppy)₃, which has following structure:



In this, and later figures herein, we depict the dative bond from nitrogen to metal (here, Ir) as a straight line. Ir(ppy)₃ emits a spectrum at CIE 0.30, 0.63, and has a half-life of about 10,000 hours at an initial luminance of 500 cd/m², and a quantum efficiency of about 6 %. Kwong et al., *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 162 (2002).

Summary of the Invention

An organic light emitting device is provided. The device has an anode, a cathode, and an emissive layer disposed between and electrically connected to the anode and the cathode. The emissive layer may further include a compound with the following structure:



wherein

M is a metal having an atomic weight greater than 40;

(C-N) is a substituted or unsubstituted cyclometallated ligand, and (C-N) is different from at least one other ligand attached to the metal;

each R is independently selected from hydrogen, alkyl, alkenyl, alkynyl, alkylaryl, CN, CF₃, CO₂R, C(O)R, NR₂, NO₂, OR, halo, aryl, heteroaryl, substituted aryl, substituted heteroaryl, or a heterocyclic group;

additionally or alternatively, any two adjacent substituted positions together form, independently, a fused 4- to 7-member cyclic group, wherein said cyclic group is cycloalkyl, cycloheteroalkyl, aryl, or heteroaryl, and wherein the 4- to 7-member cyclic group may be optionally substituted with substituent R;

m may have a value of at least 1;

n has a value of at least 1; and where n is 3, R is not a cyano group;

m + n is the maximum number of ligands that may be attached to the metal.

The emissive layer may further include a compound comprising a metal bonded to at least a first ligand and a second ligand, in which the first ligand has a triplet energy corresponding to a wavelength that is at least 80 nm greater than the wavelength corresponding to the triplet energy of other ligands. The compound may have only one first ligand bound to the metal. Each ligand may be organometallic.

The emissive material may have enhanced electroluminescent efficiency and improved lifetime when incorporated into a light emitting device.

Brief Description of the Drawings

[0012] Fig. 1 shows an organic light emitting device having separate electron transport, hole transport, and emissive layers, as well as other layers.

[0013] Fig. 2 shows an inverted organic light emitting device that does not have a separate electron transport layer.

[0014] Fig. 3 shows the emission spectra at 77 K for *fac*-Ir(3bpbz)₃, *fac*-Ir(4bpbz)₃, *fac*-Ir(14dppz)₃, *fac*-Ir(4bpbz)₃, *fac*-Ir(2dmflpz)₃.

[0015] Fig. 4 shows the emission spectra at room temperature for *fac*-Ir(3bpbz)₃, *fac*-Ir(4bpbz)₃,

fac-Ir(14dppz)₃, *fac*-Ir(4bpppz)₃, *fac*-Ir(2dmflpz)₃.

[0016] Fig. 5 shows the emission spectra for *fac*-Ir(14dppz)₃, *fac*-Ir(4bpppz)₃, *fac*-Ir(2dmflpz)₃ in polystyrene at room temperature.

Detailed Description

[0017] Generally, an OLED comprises at least one organic layer disposed between and electrically connected to an anode and a cathode. As used herein, the term “disposed between and electrically connected to” does not indicate that the recited layers are necessarily adjacent and in direct contact. Rather, it allows for the disposition of additional layers between the recited layers. When a current is applied, the anode injects holes and the cathode injects electrons into the organic layer(s). The injected holes and electrons each migrate toward the oppositely charged electrode. When an electron and hole localize on the same molecule, an “exciton,” which is a localized electron-hole pair having an excited energy state, is formed. Light is emitted when the exciton relaxes via a photoemissive mechanism. In some cases, the exciton may be localized on an excimer or an exciplex. Non-radiative mechanisms, such as thermal relaxation, may also occur, but are generally considered undesirable.

[0018] The initial OLEDs used emissive molecules that emitted light from their singlet states (“fluorescence”) as disclosed, for example, in U.S. Patent No. 4,769,292, which is incorporated by reference in its entirety. Fluorescent emission generally occurs in a time frame of less than 10 nanoseconds.

[0019] More recently, OLEDs having emissive materials that emit light from triplet states (“phosphorescence”) have been demonstrated. Baldo et al., “Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices,” *Nature*, vol. 395, 151-154, 1998; (“Baldo-I”) and Baldo et al., “Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, No. 3, 4-6 (1999) (“Baldo-II”), which are incorporated by reference in their entireties. Phosphorescence may be referred to as a “forbidden” transition because the transition requires a change in spin states, and quantum mechanics indicates that such a transition is not favored. As a result, phosphorescence generally occurs in a time frame exceeding at least 10 nanoseconds, and typically greater than 100 nanoseconds. If the natural radiative lifetime of phosphorescence is too long, triplets may decay

by a non-radiative mechanism, such that no light is emitted. Organic phosphorescence is also often observed in molecules containing heteroatoms with unshared pairs of electrons at very low temperatures. 2,2'-bipyridine is such a molecule. Non-radiative decay mechanisms are typically temperature dependent, such that a material that exhibits phosphorescence at liquid nitrogen temperatures may not exhibit phosphorescence at room temperature. But, as demonstrated by Baldo, this problem may be addressed by selecting phosphorescent compounds that do phosphoresce at room temperature. Representative emissive layers include doped or un-doped phosphorescent organo-metallic materials such as disclosed in U.S. Patent Nos. 6,303,238 and 6,310,360; U.S. Patent Application Publication Nos. 2002-0034656; 2002-0182441; and 2003-0072964; and WO-02/074015.

[0020] Generally, the excitons in an OLED are believed to be created in a ratio of about 3:1, *i.e.*, approximately 75% triplets and 25% singlets. See, Adachi et al., "Nearly 100% Internal Phosphorescent Efficiency In An Organic Light Emitting Device," J. Appl. Phys., 90, 5048 (2001), which is incorporated by reference in its entirety. In many cases, singlet excitons may readily transfer their energy to triplet excited states via "intersystem crossing," whereas triplet excitons may not readily transfer their energy to singlet excited states. As a result, 100% internal quantum efficiency is theoretically possible with phosphorescent OLEDs. In a fluorescent device, the energy of triplet excitons is generally lost to radiationless decay processes that heat-up the device, resulting in much lower internal quantum efficiencies. OLEDs utilizing phosphorescent materials that emit from triplet excited states are disclosed, for example, in U.S. Patent No. 6,303,238, which is incorporated by reference in its entirety.

[0021] Phosphorescence may be preceded by a transition from a triplet excited state to an intermediate non-triplet state from which the emissive decay occurs. For example, organic molecules coordinated to lanthanide elements often phosphoresce from excited states localized on the lanthanide metal. However, such materials do not phosphoresce directly from a triplet excited state but instead emit from an atomic excited state centered on the lanthanide metal ion. The europium diketonate complexes illustrate one group of these types of species.

[0022] Phosphorescence from triplets can be enhanced over fluorescence by confining, preferably through bonding, the organic molecule in close proximity to an atom of high atomic number. This phenomenon, called the heavy atom effect, is created by a mechanism known as

spin-orbit coupling. Such a phosphorescent transition may be observed from an excited metal-to-ligand charge transfer (MLCT) state of an organometallic molecule such as tris(2-phenylpyridine)iridium(III).

[0023] As used herein, the term “triplet energy” refers to an energy corresponding to the highest energy feature discernable in the phosphorescence spectrum of a given material. The highest energy feature is not necessarily the peak having the greatest intensity in the phosphorescence spectrum, and could, for example, be a local maximum of a clear shoulder on the high energy side of such a peak.

[0024] Fig. 1 shows an organic light emitting device 100. The figures are not necessarily drawn to scale. Device 100 may include a substrate 110, an anode 115, a hole injection layer 120, a hole transport layer 125, an electron blocking layer 130, an emissive layer 135, a hole blocking layer 140, an electron transport layer 145, an electron injection layer 150, a protective layer 155, and a cathode 160. Cathode 160 is a compound cathode having a first conductive layer 162 and a second conductive layer 164. Device 100 may be fabricated by depositing the layers described, in order.

[0025] Substrate 110 may be any suitable substrate that provides desired structural properties. Substrate 110 may be flexible or rigid. Substrate 110 may be transparent, translucent or opaque. Plastic and glass are examples of preferred rigid substrate materials. Plastic and metal foils are examples of preferred flexible substrate materials. Substrate 110 may be a semiconductor material in order to facilitate the fabrication of circuitry. For example, substrate 110 may be a silicon wafer upon which circuits are fabricated, capable of controlling OLEDs subsequently deposited on the substrate. Other substrates may be used. The material and thickness of substrate 110 may be chosen to obtain desired structural and optical properties.

[0026] Anode 115 may be any suitable anode that is sufficiently conductive to transport holes to the organic layers. The material of anode 115 preferably has a work function higher than about 4 eV (a “high work function material”). Preferred anode materials include conductive metal oxides, such as indium tin oxide (ITO) and indium zinc oxide (IZO), aluminum zinc oxide (AlZnO), and metals. Anode 115 (and substrate 110) may be sufficiently transparent to create a bottom-emitting device. A preferred transparent substrate and anode combination is commercially available ITO (anode) deposited on glass or plastic (substrate). A flexible and

transparent substrate-anode combination is disclosed in United States Patent No. 5,844,363, which is incorporated by reference in its entirety. Anode 115 may be opaque and / or reflective. A reflective anode 115 may be preferred for some top-emitting devices, to increase the amount of light emitted from the top of the device. The material and thickness of anode 115 may be chosen to obtain desired conductive and optical properties. Where anode 115 is transparent, there may be a range of thickness for a particular material that is thick enough to provide the desired conductivity, yet thin enough to provide the desired degree of transparency. Other anode materials and structures may be used.

[0027] Hole transport layer 125 may include a material capable of transporting holes. Hole transport layer 130 may be intrinsic (undoped), or doped. Doping may be used to enhance conductivity. a-NPD and TPD are examples of intrinsic hole transport layers. An example of a p-doped hole transport layer is m-MTDATA doped with F₄-TCNQ at a molar ratio of 50:1, as disclosed in United States Patent Application No. 10/173,682 to Forrest et al., which is incorporated by reference in its entirety. Other hole transport layers may be used.

[0028] Emissive layer 135 may include an organic material capable of emitting light when a current is passed between anode 115 and cathode 160. Preferably, emissive layer 135 contains a phosphorescent emissive material, although fluorescent emissive materials may also be used. Phosphorescent materials are preferred because of the higher luminescent efficiencies associated with such materials. Emissive layer 135 may also comprise a host material capable of transporting electrons and / or holes, doped with an emissive material that may trap electrons, holes, and / or excitons, such that excitons relax from the emissive material via a photoemissive mechanism. Emissive layer 135 may comprise a single material that combines transport and emissive properties. Whether the emissive material is a dopant or a major constituent, emissive layer 135 may comprise other materials, such as dopants that tune the emission of the emissive material. Emissive layer 135 may include a plurality of emissive materials capable of, in combination, emitting a desired spectrum of light. Examples of phosphorescent emissive materials include Ir(ppy)₃. Examples of fluorescent emissive materials include DCM and DMQA. Examples of host materials include Alq₃, CBP and mCP. Examples of emissive and host materials are disclosed in U.S. Patent No. 6,303,238 to Thompson et al., which is incorporated by reference in its entirety. Emissive material may be included in emissive layer

135 in a number of ways. For example, an emissive small molecule may be incorporated into a polymer. Other emissive layer materials and structures may be used.

[0029] Electron transport layer 140 may include a material capable of transporting electrons. Electron transport layer 140 may be intrinsic (undoped), or doped. Doping may be used to enhance conductivity. Alq_3 is an example of an intrinsic electron transport layer. An example of an n-doped electron transport layer is BPhen doped with Li at a molar ratio of 1:1, as disclosed in United States Patent Application No. 10/173,682 to Forrest et al., which is incorporated by reference in its entirety. Other electron transport layers may be used.

[0030] The charge carrying component of the electron transport layer may be selected such that electrons can be efficiently injected from the cathode into the LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) level of the electron transport layer. The "charge carrying component" is the material responsible for the LUMO that actually transports electrons. This component may be the base material, or it may be a dopant. The LUMO level of an organic material may be generally characterized by the electron affinity of that material and the relative electron injection efficiency of a cathode may be generally characterized in terms of the work function of the cathode material. This means that the preferred properties of an electron transport layer and the adjacent cathode may be specified in terms of the electron affinity of the charge carrying component of the ETL and the work function of the cathode material. In particular, so as to achieve high electron injection efficiency, the work function of the cathode material is preferably not greater than the electron affinity of the charge carrying component of the electron transport layer by more than about 0.75 eV, more preferably, by not more than about 0.5 eV. Similar considerations apply to any layer into which electrons are being injected.

[0031] Cathode 160 may be any suitable material or combination of materials known to the art, such that cathode 160 is capable of conducting electrons and injecting them into the organic layers of device 100. Cathode 160 may be transparent or opaque, and may be reflective. Metals and metal oxides are examples of suitable cathode materials. Cathode 160 may be a single layer, or may have a compound structure. Figure 1 shows a compound cathode 160 having a thin metal layer 162 and a thicker conductive metal oxide layer 164. In a compound cathode, preferred materials for the thicker layer 164 include ITO, IZO, and other materials known to the art. U.S. Patent Nos. 5,703,436 and 5,707,745, which are incorporated by reference in their

entireties, disclose examples of cathodes including compound cathodes having a thin layer of metal such as Mg:Ag with an overlying transparent, electrically-conductive, sputter-deposited ITO layer. The part of cathode 160 that is in contact with the underlying organic layer, whether it is a single layer cathode 160, the thin metal layer 162 of a compound cathode, or some other part, is preferably made of a material having a work function lower than about 4 eV (a "low work function material"). Other cathode materials and structures may be used.

[0032] Blocking layers may be used to reduce the number of charge carriers (electrons or holes) and / or excitons that leave the emissive layer. An electron blocking layer 130 may be disposed between emissive layer 135 and the hole transport layer 125, to block electrons from leaving emissive layer 135 in the direction of hole transport layer 125. Similarly, a hole blocking layer 140 may be disposed between emissive layer 135 and electron transport layer 145, to block holes from leaving emissive layer 135 in the direction of electron transport layer 140. Blocking layers may also be used to block excitons from diffusing out of the emissive layer. The theory and use of blocking layers is described in more detail in United States Patent No. 6,097,147 and United States Patent Application No. 10/173,682 to Forrest et al., which are incorporated by reference in their entireties.

[0033] As used herein, the term "blocking layer" means that the layer provides a barrier that significantly inhibits transport of charge carriers and/or excitons through the device, without suggesting that the layer necessarily completely blocks the charge carriers and/or excitons. The presence of such a blocking layer in a device may result in substantially higher efficiencies as compared to a similar device lacking a blocking layer. Also, a blocking layer may be used to confine emission to a desired region of an OLED.

[0034] Generally, injection layers are comprised of a material that may improve the injection of charge carriers from one layer, such as an electrode or an organic layer, into an adjacent organic layer. Injection layers may also perform a charge transport function. In device 100, hole injection layer 120 may be any layer that improves the injection of holes from anode 115 into hole transport layer 125. CuPc is an example of a material that may be used as a hole injection layer from an ITO anode 115, and other anodes. In device 100, electron injection layer 150 may be any layer that improves the injection of electrons into electron transport layer 145. LiF / Al is an example of a material that may be used as an electron injection layer into an

electron transport layer from an adjacent layer. Other materials or combinations of materials may be used for injection layers. Depending upon the configuration of a particular device, injection layers may be disposed at locations different than those shown in device 100. More examples of injection layers are provided in U.S. Patent Application Serial No. 09/931,948 to Lu et al., which is incorporated by reference in its entirety. A hole injection layer may comprise a solution deposited material, such as a spin-coated polymer, e.g., PEDOT:PSS, or it may be a vapor deposited small molecule material, e.g., CuPc or MTDATA.

[0035] A hole injection layer (HIL) may planarize or wet the anode surface so as to provide efficient hole injection from the anode into the hole injecting material. A hole injection layer may also have a charge carrying component having HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) energy levels that favorably match up, as defined by their herein-described relative ionization potential (IP) energies, with the adjacent anode layer on one side of the HIL and the hole transporting layer on the opposite side of the HIL. The "charge carrying component" is the material responsible for the HOMO that actually transports holes. This component may be the base material of the HIL, or it may be a dopant. Using a doped HIL allows the dopant to be selected for its electrical properties, and the host to be selected for morphological properties such as wetting, flexibility, toughness, etc. Preferred properties for the HIL material are such that holes can be efficiently injected from the anode into the HIL material. In particular, the charge carrying component of the HIL preferably has an IP not more than about 0.7 eV greater than the IP of the anode material. More preferably, the charge carrying component has an IP not more than about 0.5 eV greater than the anode material. Similar considerations apply to any layer into which holes are being injected. HIL materials are further distinguished from conventional hole transporting materials that are typically used in the hole transporting layer of an OLED in that such HIL materials may have a hole conductivity that is substantially less than the hole conductivity of conventional hole transporting materials. The thickness of the HIL of the present invention may be thick enough to help planarize or wet the surface of the anode layer. For example, an HIL thickness of as little as 10 nm may be acceptable for a very smooth anode surface. However, since anode surfaces tend to be very rough, a thickness for the HIL of up to 50 nm may be desired in some cases.

[0036] A protective layer may be used to protect underlying layers during subsequent

fabrication processes. For example, the processes used to fabricate metal or metal oxide top electrodes may damage organic layers, and a protective layer may be used to reduce or eliminate such damage. In device 100, protective layer 155 may reduce damage to underlying organic layers during the fabrication of cathode 160. Preferably, a protective layer has a high carrier mobility for the type of carrier that it transports (electrons in device 100), such that it does not significantly increase the operating voltage of device 100. CuPc, BCP, and various metal phthalocyanines are examples of materials that may be used in protective layers. Other materials or combinations of materials may be used. The thickness of protective layer 155 is preferably thick enough that there is little or no damage to underlying layers due to fabrication processes that occur after organic protective layer 160 is deposited, yet not so thick as to significantly increase the operating voltage of device 100. Protective layer 155 may be doped to increase its conductivity. For example, a CuPc or BCP protective layer 160 may be doped with Li. A more detailed description of protective layers may be found in U.S. Patent Application Serial No. 09/931,948 to Lu et al., which is incorporated by reference in its entirety.

[0037] Figure 2 shows an inverted OLED 200. The device includes a substrate 210, an cathode 215, an emissive layer 220, a hole transport layer 225, and an anode 230. Device 200 may be fabricated by depositing the layers described, in order. Because the most common OLED configuration has a cathode disposed over the anode, and device 200 has cathode 215 disposed under anode 230, device 200 may be referred to as an “inverted” OLED. Materials similar to those described with respect to device 100 may be used in the corresponding layers of device 200. Figure 2 provides one example of how some layers may be omitted from the structure of device 100.

[0038] The simple layered structure illustrated in Figures 1 and 2 is provided by way of non-limiting example, and it is understood that embodiments of the invention may be used in connection with a wide variety of other structures. The specific materials and structures described are exemplary in nature, and other materials and structures may be used. Functional OLEDs may be achieved by combining the various layers described in different ways, or layers may be omitted entirely, based on design, performance, and cost factors. Other layers not specifically described may also be included. Materials other than those specifically described may be used. Although many of the examples provided herein describe various layers as

comprising a single material, it is understood that combinations of materials, such as a mixture of host and dopant, or more generally a mixture, may be used. Also, the layers may have various sublayers. The names given to the various layers herein are not intended to be strictly limiting. For example, in device 200, hole transport layer 225 transports holes and injects holes into emissive layer 220, and may be described as a hole transport layer or a hole injection layer. In one embodiment, an OLED may be described as having an "organic layer" disposed between a cathode and an anode. This organic layer may comprise a single layer, or may further comprise multiple layers of different organic materials as described, for example, with respect to Figures 1 and 2.

[0039] Structures and materials not specifically described may also be used, such as OLEDs comprised of polymeric materials (PLEDs) such as disclosed in U.S. Pat. No. 5,247,190, Friend et al., which is incorporated by reference in its entirety. By way of further example, OLEDs having a single organic layer may be used. OLEDs may be stacked, for example as described in U.S. Patent No. 5,707,745 to Forrest et al, which is incorporated by reference in its entirety. The OLED structure may deviate from the simple layered structure illustrated in Figures 1 and 2. For example, the substrate may include an angled reflective surface to improve out-coupling, such as a mesa structure as described in U.S. Patent No. 6,091,195 to Forrest et al., and / or a pit structure as described in U.S. Patent No. 5,834,893 to Bulovic et al., which are incorporated by reference in their entireties.

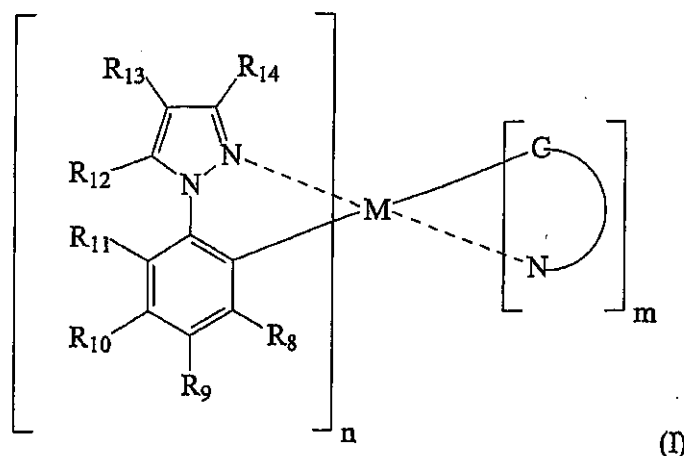
[0040] Unless otherwise specified, any of the layers of the various embodiments may be deposited by any suitable method. For the organic layers, preferred methods include thermal evaporation, ink-jet, such as described in U.S. Patent Nos. 6,013,982 and 6,087,196, which are incorporated by reference in their entireties, organic vapor phase deposition (OVPD), such as described in U.S. Patent No. 6,337,102 to Forrest et al., which is incorporated by reference in its entirety, and deposition by organic vapor jet printing (OVJP), such as described in U.S. Patent Application No. 10/233,470, which is incorporated by reference in its entirety. Other suitable deposition methods include spin coating and other solution based processes. Solution based processes are preferably carried out in nitrogen or an inert atmosphere. For the other layers, preferred methods include thermal evaporation. Preferred patterning methods include deposition through a mask, cold welding such as described in U.S. Patent Nos. 6,294,398 and 6,468,819,

which are incorporated by reference in their entireties, and patterning associated with some of the deposition methods such as ink-jet and OVJD. Other methods may also be used. The materials to be deposited may be modified to make them compatible with a particular deposition method. For example, substituents such as alkyl and aryl groups, branched or unbranched, and preferably containing at least 3 carbons, may be used in small molecules to enhance their ability to undergo solution processing. Substituents having 20 carbons or more may be used, and 3-20 carbons is a preferred range. Materials with asymmetric structures may have better solution processibility than those having symmetric structures, because asymmetric materials may have a lower tendency to recrystallize. Dendrimer substituents may be used to enhance the ability of small molecules to undergo solution processing.

[0041] Devices fabricated in accordance with embodiments of the invention may be incorporated into a wide variety of consumer products, including flat panel displays, computer monitors, televisions, billboards, lights for interior or exterior illumination and / or signaling, heads up displays, fully transparent displays, flexible displays, laser printers, telephones, cell phones, personal digital assistants (PDAs), laptop computers, digital cameras, camcorders, viewfinders, micro-displays, vehicles, a large area wall, theater or stadium screen, or a sign. Various control mechanisms may be used to control devices fabricated in accordance with the present invention, including passive matrix and active matrix. Many of the devices are intended for use in a temperature range comfortable to humans, such as 18 degrees C to 30 degrees C, and more preferably at room temperature (20 - 25 degrees C).

[0042] The materials and structures described herein may have applications in devices other than OLEDs. For example, other optoelectronic devices such as organic solar cells and organic photodetectors may employ the materials and structures. More generally, organic devices, such as organic transistors, may employ the materials and structures.

[0043] In an embodiment of the present invention, a phosphorescent compound having improved efficiency when incorporated into an OLED is provided. The emissive compound has the following structure (Formula I):



wherein

M is a metal having an atomic weight greater than 40;

(C-N) is a substituted or unsubstituted cyclometallated ligand, and (C-N) is different from at least one other ligand attached to the metal;

each R is independently selected from hydrogen, alkyl, alkenyl, alkynyl, alkylaryl, CN, CF₃, CO₂R, C(O)R, NR₂, NO₂, OR, halo, aryl, heteroaryl, substituted aryl, substituted heteroaryl, or a heterocyclic group;

additionally or alternatively, any two adjacent substituted positions together form,

independently, a fused 4- to 7-member cyclic group, wherein said cyclic group is cycloalkyl, cycloheteroalkyl, aryl, or heteroaryl, and wherein the 4- to 7-member cyclic group may be optionally substituted with substituent R;

m has a value of at least 1;

n has a value of at least 1; and

m + n is the maximum number of ligands that may be attached to the metal

[0044] M may be any metal having an atomic weight greater than 40. Preferred metals include Ir, Pt, Pd, Rh, Re, Os, Tl, Pb, Bi, In, Sn, Sb, Te, Au, and Ag. More preferably, the metal is Ir or Pt. Most preferably, the metal is Ir.

[0045] The term "halo" or "halogen" as used herein includes fluorine, chlorine, bromine and iodine.

[0046] The term "alkyl" as used herein contemplates both straight and branched chain alkyl radicals. Preferred alkyl groups are those containing from one to fifteen carbon atoms and

includes methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, *tert*-butyl, and the like. Additionally, the alkyl group may be optionally substituted with one or more substituents selected from halo, CN, CO₂R, C(O)R, NR₂, cyclic-amino, NO₂, and OR.

[0047] The term "cycloalkyl" as used herein contemplates cyclic alkyl radicals. Preferred cycloalkyl groups are those containing 3 to 7 carbon atoms and includes cyclopropyl, cyclopentyl, cyclohexyl, and the like. Additionally, the cycloalkyl group may be optionally substituted with one or more substituents selected from halo, CN, CO₂R, C(O)R, NR₂, cyclic-amino, NO₂, and OR.

[0048] The term "alkenyl" as used herein contemplates both straight and branched chain alkene radicals. Preferred alkenyl groups are those containing two to fifteen carbon atoms. Additionally, the alkenyl group may be optionally substituted with one or more substituents selected from halo, CN, CO₂R, C(O)R, NR₂, cyclic-amino, NO₂, and OR.

[0049] The term "alkynyl" as used herein contemplates both straight and branched chain alkyne radicals. Preferred alkyl groups are those containing two to fifteen carbon atoms. Additionally, the alkynyl group may be optionally substituted with one or more substituents selected from halo, CN, CO₂R, C(O)R, NR₂, cyclic-amino, NO₂, and OR.

[0050] The terms "alkylaryl" as used herein contemplates an alkyl group that has as a substituent an aromatic group. Additionally, the alkylaryl group may be optionally substituted on the aryl with one or more substituents selected from halo, CN, CO₂R, C(O)R, NR₂, cyclic-amino, NO₂, and OR.

[0051] The term "heterocyclic group" as used herein contemplates non-aromatic cyclic radicals. Preferred heterocyclic groups are those containing 3 or 7 ring atoms which includes at least one hetero atom, and includes cyclic amines such as morpholino, piperdino, pyrrolidino, and the like, and cyclic ethers, such as tetrahydrofuran, tetrahydropyran, and the like.

[0052] The term "aryl" or "aromatic group" as used herein contemplates single-ring groups and polycyclic ring systems. The polycyclic rings may have two or more rings in which two carbons are common by two adjoining rings (the rings are "fused") wherein at least one of the rings is aromatic, e.g., the other rings can be cycloalkyls, cycloalkenyls, aryl, heterocycles and/or heteroaryls.

[0053] The term "heteroaryl" as used herein contemplates single-ring hetero-aromatic

groups that may include from one to three heteroatoms, for example, pyrrole, furan, thiophene, imidazole, oxazole, thiazole, triazole, pyrazole, pyridine, pyrazine and pyrimidine, and the like. The term heteroaryl also includes polycyclic hetero-aromatic systems having two or more rings in which two atoms are common to two adjoining rings (the rings are "fused") wherein at least one of the rings is a heteroaryl, e.g., the other rings can be cycloalkyls, cycloalkenyls, aryl, heterocycles and/or heteroaryl.

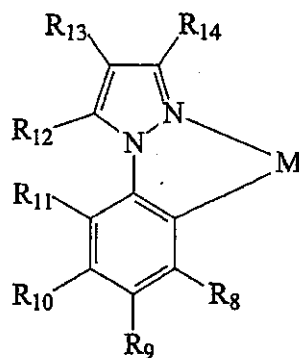
[0054] All value ranges, for example those given for n and m , are inclusive over the entire range. Thus, for example, a range between 0-4 would include the values 0, 1, 2, 3 and 4.

[0055] (C-N) represents a photoactive ligand, and this ligand is referred to as "photoactive" because it is believed that it directly contributes to the photoactive properties of the emissive material. Whether a ligand is photoactive depends upon the specific compound in which the ligand is present. For example, each of the ppy ligands of $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ is considered photoactive. However, in the compound $(\text{ppy})_2\text{IrX}$, having two ppy ligands coordinated to the Ir, as well as an X ligand coordinated to the Ir, the ppy ligands may not be photoactive, particularly if the X ligand has a lower triplet energy than the ppy ligands. Preferred (C-N) ligands include tpy, ppy, 4,6- F_2ppy , 4-MeO-4,6- F_2ppy , 4'-DMA-4,6- F_2ppy , 2-ppy, and 2-thpy. Other examples of photoactive ligands are disclosed in U.S. Patent Application No. 10/289,915 to Brown et al, which is incorporated by reference in its entirety.

[0056] n represents the number of ligands of a particular type, which do not emit at room temperature. n has a value of at least 1. m represents the number of photoactive ligands of a particular type, and has a value of at least 1. The maximum number of ligands that may be attached to the metal is $m+n$.

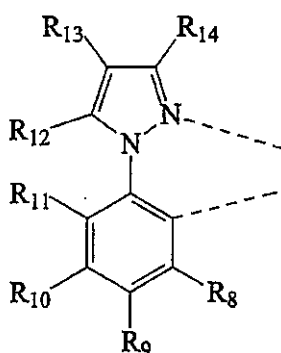
[0057] In a preferred embodiment, n is 2. More preferably, each ligand is organometallic.

[0058] The compound of the embodiments of the present invention comprises at least one photoactive ligand of Formula I and a heavy metal ion such that the resulting material has (i) a carbon-metal bond and (ii) a nitrogen-metal bond. Thus the compounds of the embodiments of



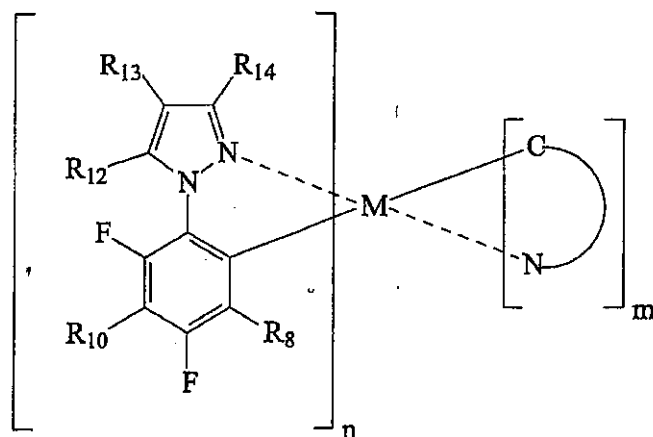
the present invention comprise a partial structure of wherein the metal M and each substituent R are defined according to the definition of Formula I.

[0059] In an embodiment of the invention, the emissive compound comprises a ligand having the structure:



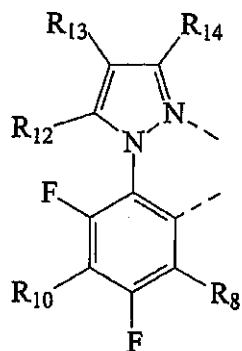
wherein each R is defined according to the definition of Formula I.

[0060] An embodiment of the invention comprises a compound with the structure



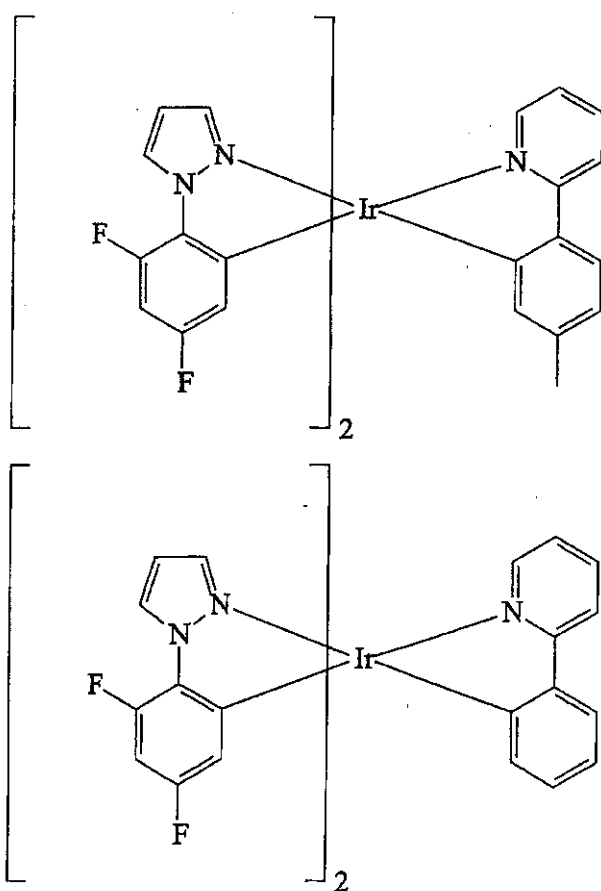
wherein the metal M, each substituent R, m, n, and (C-N) are defined according to the definition of Formula I. Preferably, M is iridium. In another preferred embodiment, R₈, R₁₀, and R₁₂-R₁₄

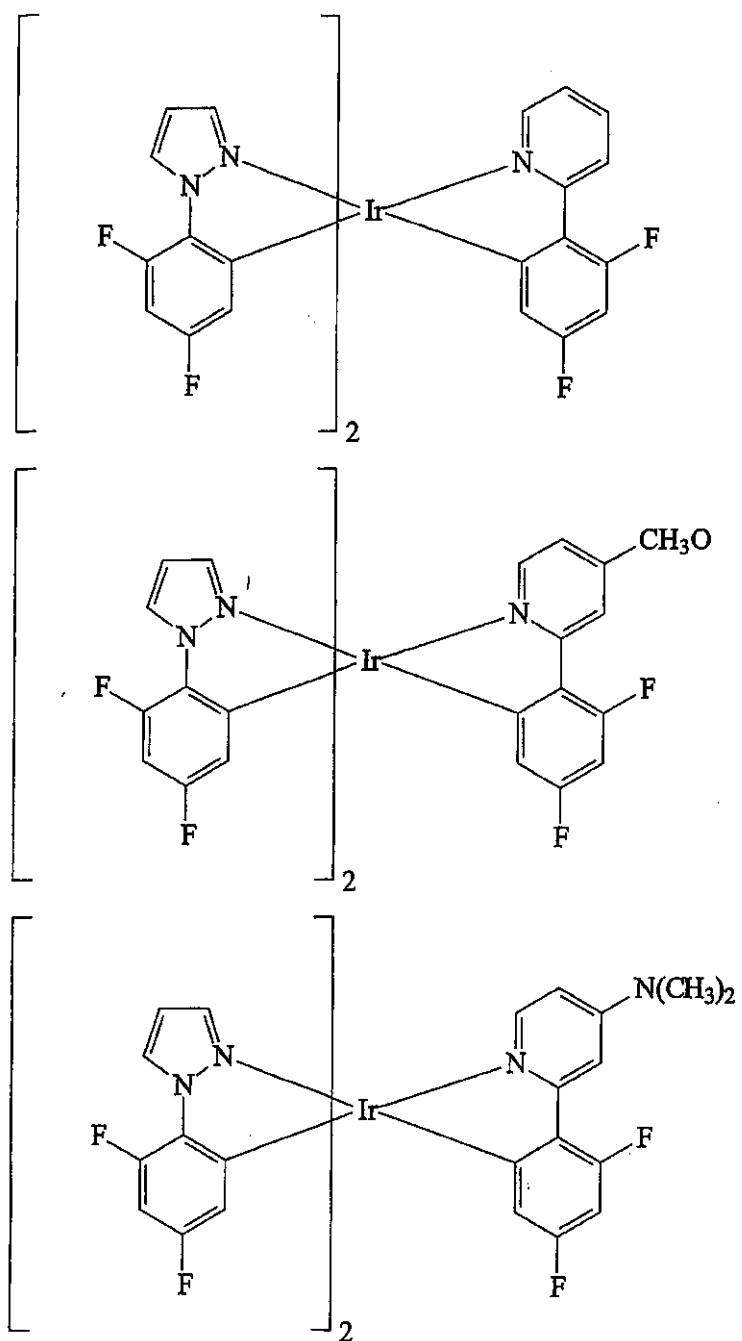
are hydrogen. In a most preferred embodiment, n is 2 and m is one. An embodiment of this invention includes a ligand with the following structure:

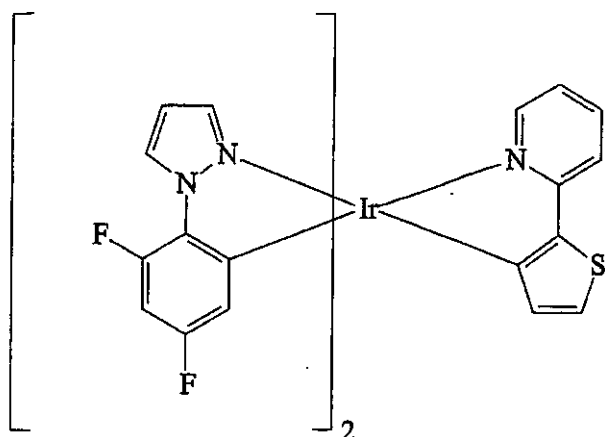


Preferably, each R is hydrogen.

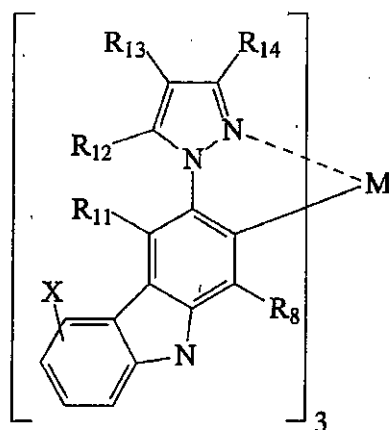
Preferred embodiments of the invention include the following structures:



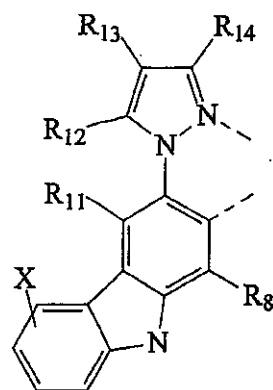




[0061] In another embodiment, the compound of Formula I comprises a structure such that n is the maximum number of ligands that may be attached to the metal M , and m is zero. In this embodiment, M and each substituent R , are defined according to the definition of Formula I, with the notable exception that R is not a cyano group. An embodiment of this invention includes a compound with the structure



wherein X is independently selected from hydrogen, alkyl, alkenyl, alkynyl, alkylaryl, CN, CF_3 , CO_2R , $C(O)R$, NR_2 , NO_2 , OR, halo, aryl, heteroaryl, substituted aryl, substituted heteroaryl, or a heterocyclic group. Preferably, M is iridium and each R is hydrogen. An embodiment of this invention includes a ligand with the following structure:

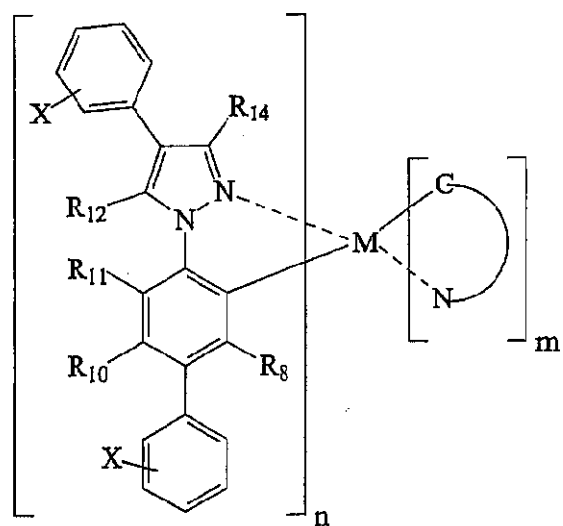
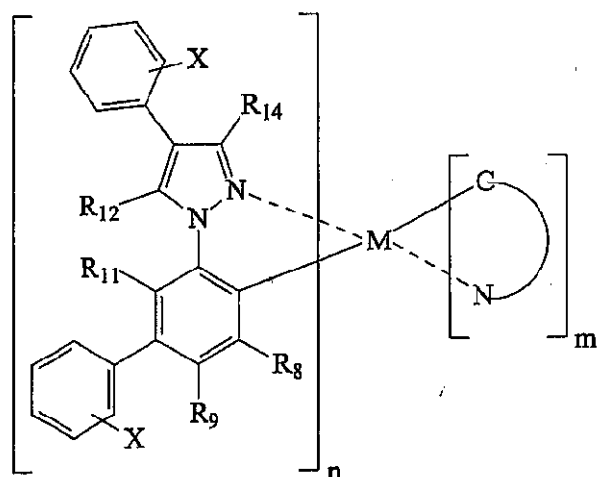
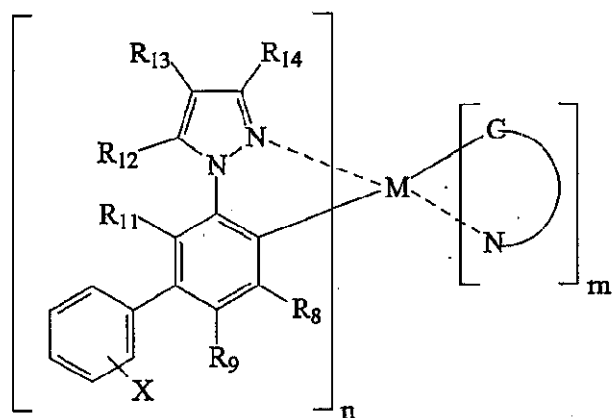
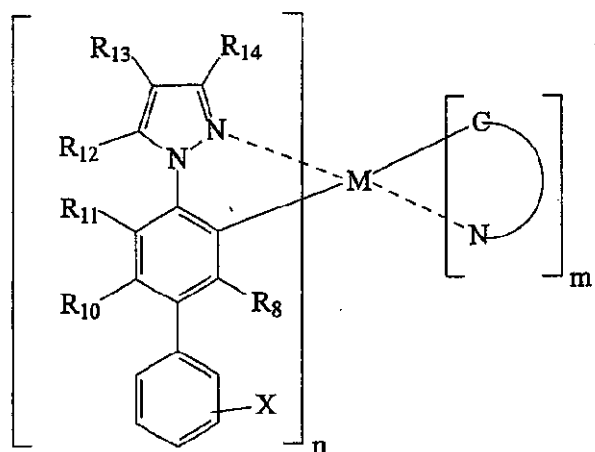
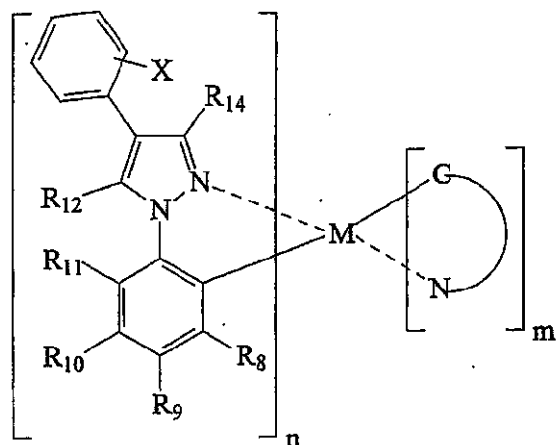
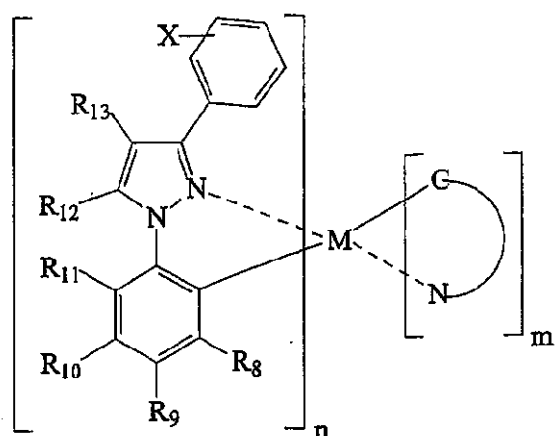


Preferably, each R is hydrogen.

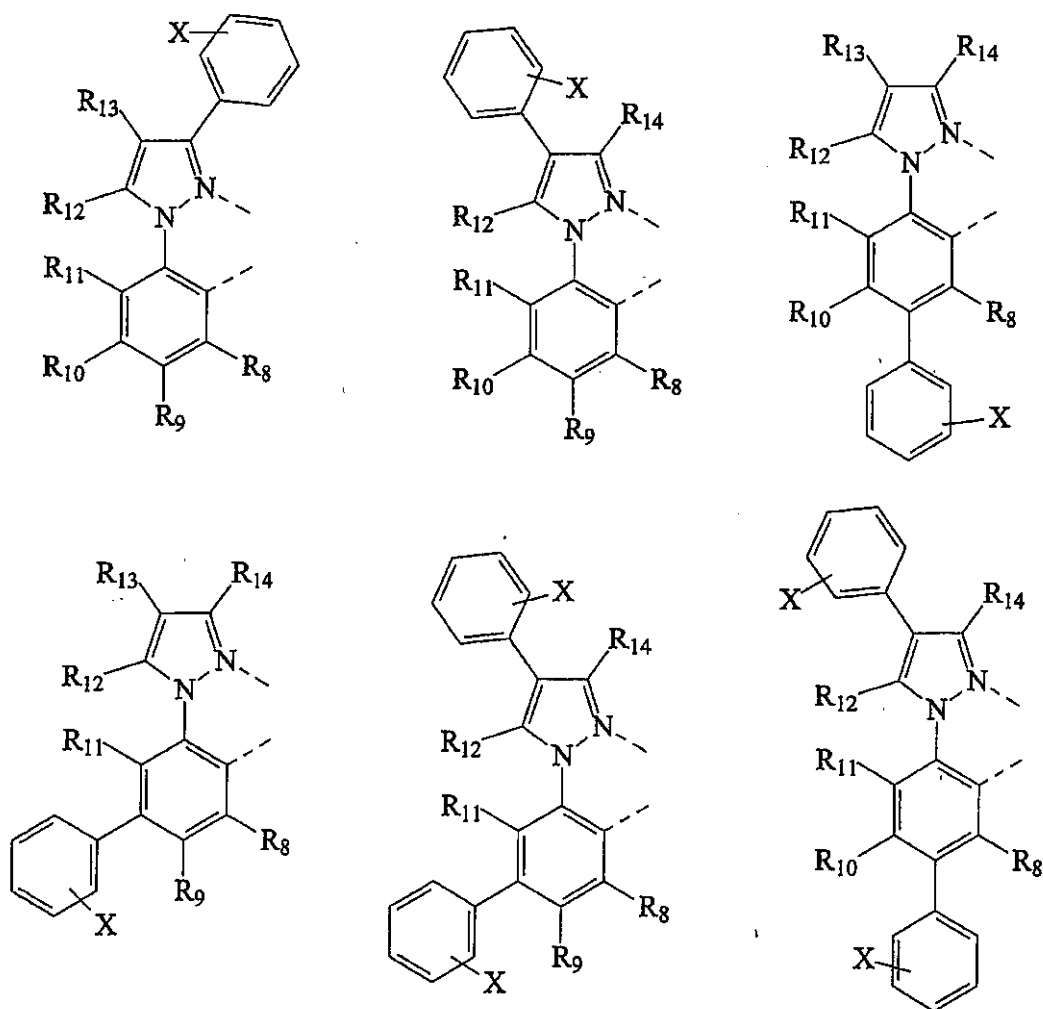
[0062] Homoleptic (all the ligands attached to the metal center have the same structure) iridium complexes employing phenylpyrazole derivatives as ligands, such as the above embodiment, have been found to display poor electroluminescent qualities. Such complexes are observed not to emit light at room temperature, in either fluid solution or in the solid state. But a cyano substituted iridium phenylpyrazole complex has previously been reported to emit light at room temperature at a peak wavelength of around 450 nm. Kwon et al., "Blue Phosphorescent Cyclometalated Iridium Complex through phenylpyrazole derivatives: Synthesis, Characterization and B3LYP Density functional Theory (DFT) Calculations," 4th International Conference on Electroluminescence of Molecular Materials and Related Phenomena, Aug. 27-30, 2004, Jeju Island, Korea. Homoleptic iridium complexes are observed to emit in the UV region at 77K at peak wavelength values around 400 nm. It is believed that employing certain substituents on the phenylpyrazole ligand significantly improves luminescent efficiencies. Specifically it is believed that substitution of phenyl, naphthyl, or pyridyl groups in the phenylpyrazole ligand improves the device lifetime and enhances electroluminescent efficiencies. Additionally, it is believed that fusing the adjacent substituents of the phenylpyrazole ligand also improves the lifetime and efficiency of the device. These substituents are provided as non-limiting examples, and other substituted phenylpyrazole ligands exhibiting improved lifetime and enhanced luminescence may be employed.

[0063] In a preferred embodiment, one or more of the substituent R, as defined in Formula I, is phenyl, naphthyl, or pyridyl, which may be substituted or unsubstituted. Preferably at least one substituent R is phenyl. Preferred embodiments include compounds having the

following structures:



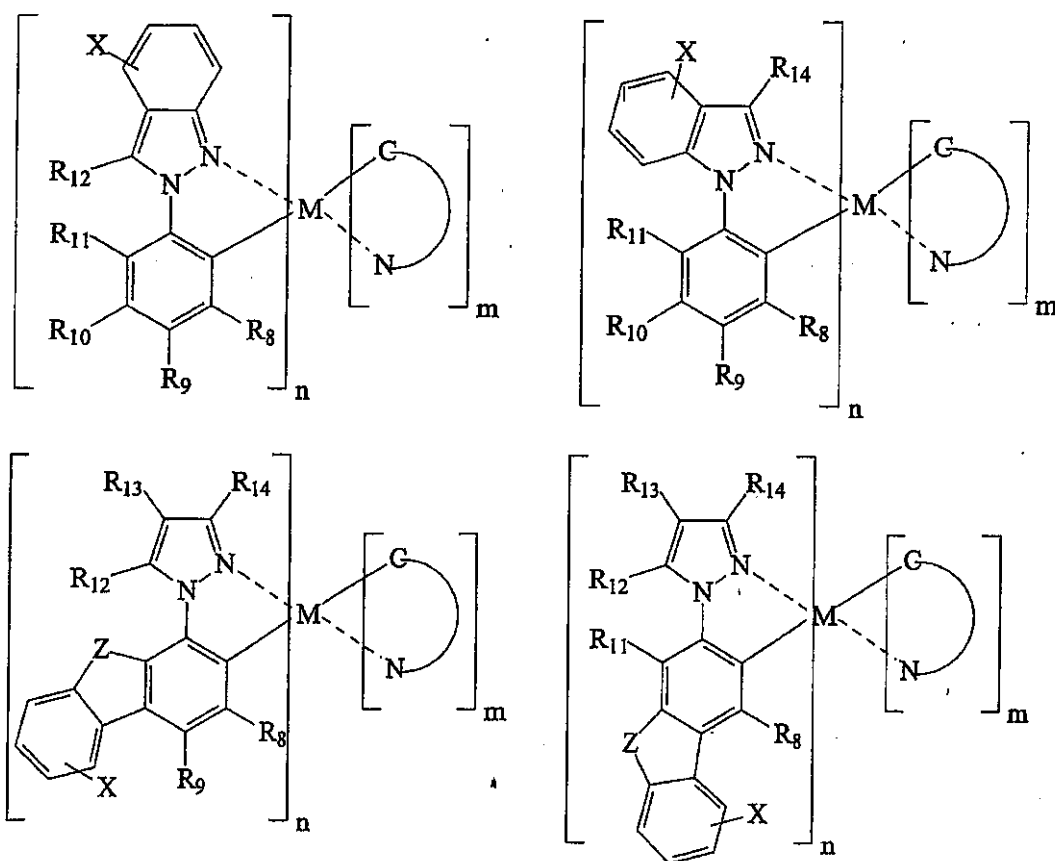
wherein the metal M, each substituent R, m, n, and (C-N) are defined according to the definition of Formula I. X is independently selected from hydrogen, alkyl, alkenyl, alkynyl, alkylaryl, CN, CF₃, CO₂R, C(O)R, NR₂, NO₂, OR, halo, aryl, heteroaryl, substituted aryl, substituted heteroaryl, or a heterocyclic group. Additionally or alternatively, any two adjacent substituted positions together form, independently, a fused 4- to 7-member cyclic group, which may be cycloalkyl, cycloheteroalkyl, aryl, or heteroaryl, and the 4- to 7-member cyclic group may be further substituted by substituent X. Preferred embodiments of this invention include ligands with the following structure:

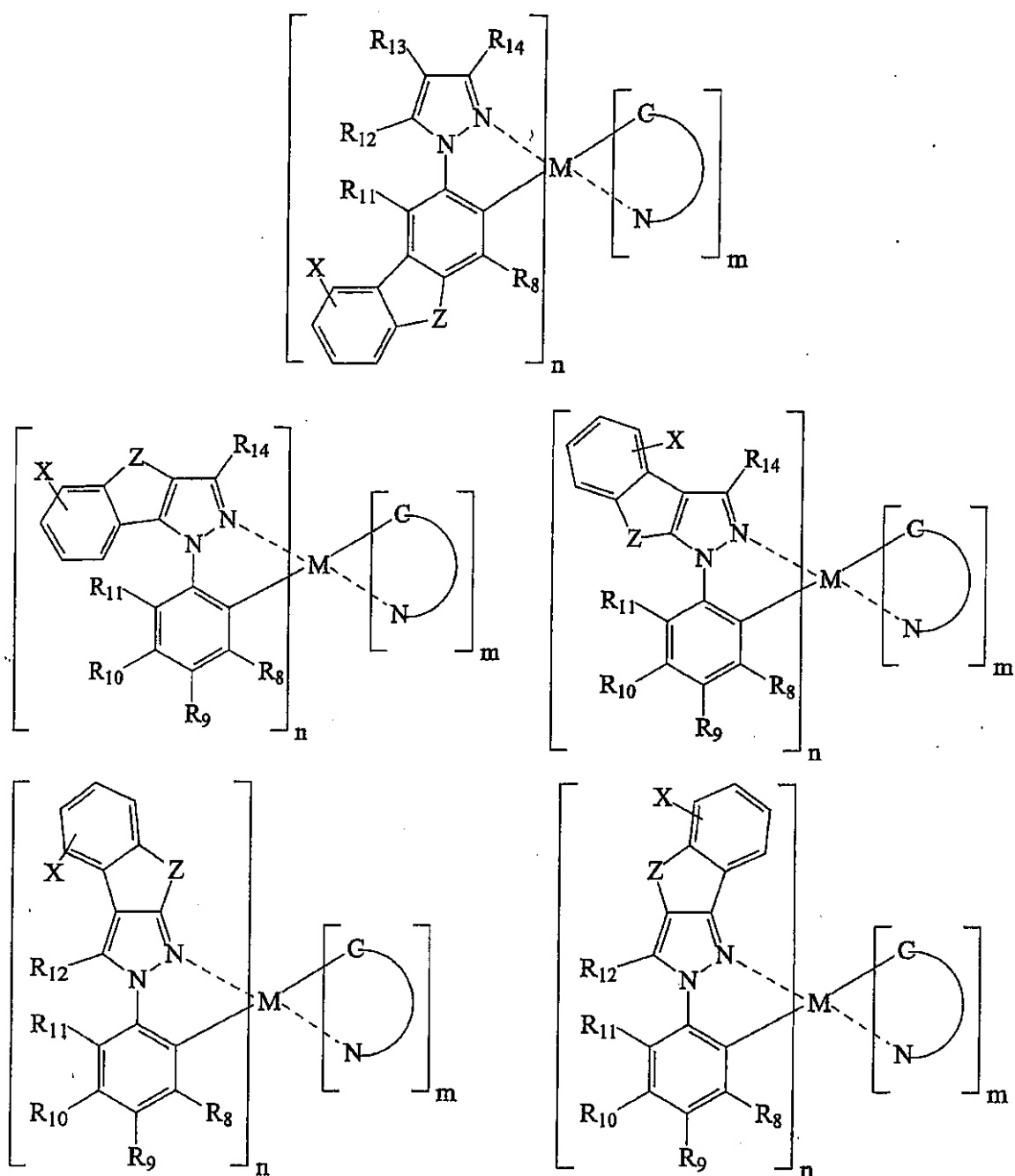


wherein each substituent R is defined according to the definition of Formula I. X is

independently selected from hydrogen, alkyl, alkenyl, alkynyl, alkylaryl, CN, CF₃, CO₂R, C(O)R, NR₂, NO₂, OR, halo, aryl, heteroaryl, substituted aryl, substituted heteroaryl, or a heterocyclic group. Additionally or alternatively, any two adjacent substituted positions together form, independently, a fused 4- to 7-member cyclic group, which may be cycloalkyl, cycloheteroalkyl, aryl, or heteroaryl, and the 4- to 7-member cyclic group may be further substituted by substituent X.

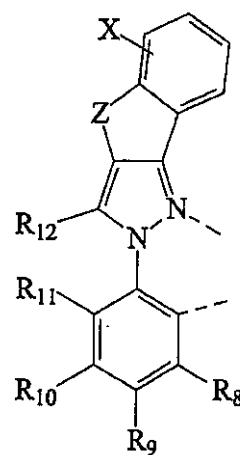
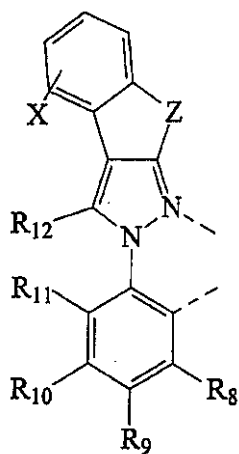
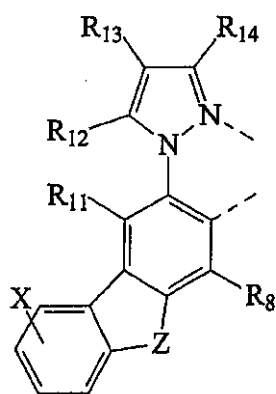
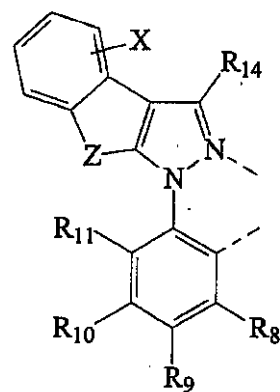
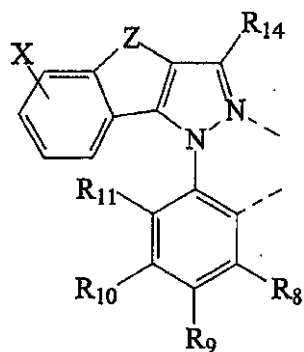
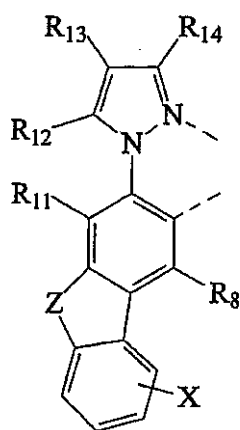
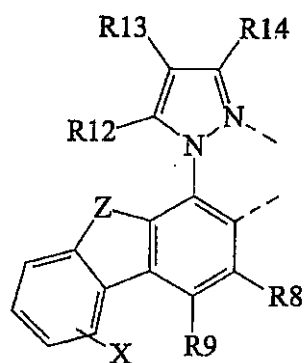
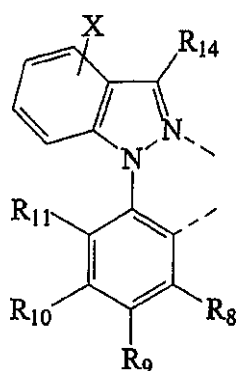
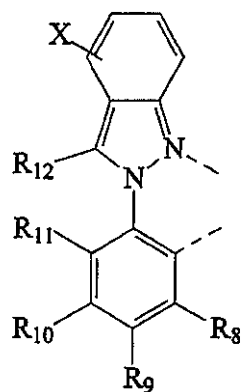
[0064] In another embodiment, at least two substituent R, as defined in Formula I, are fused to form a 4- to 7-member cyclic group, which may be optionally substituted. In preferred embodiments, the substituents form a 5- or 6-member cyclic groups. Preferred embodiments include compounds having the following structures:





wherein the metal M , each substituent R , m , n , and $(C-N)$ are defined according to the definition of Formula I. X is independently selected from hydrogen, alkyl, alkenyl, alkynyl, alkylaryl, CN , CF_3 , CO_2R , $C(O)R$, NR_2 , NO_2 , OR , halo, aryl, heteroaryl, substituted aryl, substituted heteroaryl, or a heterocyclic group. Additionally or alternatively, any two adjacent substituted positions together form, independently, a fused 4- to 7-member cyclic

group, which may be cycloalkyl, cycloheteroalkyl, aryl, or heteroaryl, and the 4- to 7-member cyclic group may be further substituted by substituent X. Z is selected from $-\text{CH}_2-$, $-\text{CRR}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{NR}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SiR}-$. Preferred embodiments of this invention include ligands with the following structure:



wherein each substituent R is defined according to the definition of Formula I. X is independently selected from hydrogen, alkyl, alkenyl, alkynyl, alkylaryl, CN, CF₃, CO₂R, C(O)R, NR₂, NO₂, OR, halo, aryl, heteroaryl, substituted aryl, substituted heteroaryl, or a heterocyclic group. Additionally or alternatively, any two adjacent substituted positions together form, independently, a fused 4- to 7-member cyclic group, which may be cycloalkyl, cycloheteroalkyl, aryl, or heteroaryl, and the 4- to 7-member cyclic group may be further substituted by substituent X. Z is selected from -CH₂, -CRR, -NH, -NR, -O, -S, -SiR.

[0065] In a preferred embodiment of the present invention, the substituted phenylpyrazole metal complex is heteroleptic. In a heteroleptic metal complex, a ligand attached to the metal center has a different structure from at least one other ligand. Preferably, at least one ligand is a phosphorescent emissive ligand at room temperature and at least one ligand is not a phosphorescent emissive ligand at room temperature. More preferably, only one ligand is a phosphorescent emitter at room temperature. A heteroleptic complex of embodiments of the present invention has several advantages over a homoleptic metal complex. It is believed that the likelihood of intermolecular quenching is lower for heteroleptic complexes of embodiments of the present invention than for homoleptic complexes due to lower density of favorable energy transfer sites associated with heteroleptic complexes. For example, bis-(1-(4,6-difluorophenyl)pyrazolato,N, C^{2'}) iridium (phenylpyridinato,N, C²), which is a specific embodiment of the present invention in which there is only one emissive ligand attached to the metal center, the triplet is localized on the emissive ligand (i.e. phenylpyridinato). A favorable reduction of intermolecular quenching leads to increased device efficiency.

[0066] Moreover, it is believed that substituting fluorine in ligands of the embodiments of the present invention generally increases the triplet energy of the substituted ligands. Consequently, one method of designing for a ligand with sufficiently high triplet energy such that the ligand is non-emissive is by substituting fluorine for hydrogens of the phenylpyrazole ligands of the embodiments of the present invention.

[0067] In a preferred embodiment, in which the cyclometallated complex is heteroleptic, an emissive ligand has a triplet energy corresponding to a wavelength that is at least 80 nm greater than the wavelength corresponding to the triplet energy of non-emissive ligands. The emissive ligand may have a triplet energy corresponding to a wavelength of 500-520 nm. In

another embodiment, the emissive ligand has a triplet energy corresponding to a wavelength greater than 590 nm. In a preferred embodiment, the emissive ligand has a triplet energy corresponding to a wavelength less than 480 nm. In one embodiment, there is only one emissive ligand at room temperature. Ligands that are emissive in certain compounds may be non-emissive in other compounds due to the presence of other ligands having lower triplet energy bound to the same metal. In this case, energy is transferred from the ligand with higher triplet energy to the ligand with lower triplet energy, and consequently, the ligand initially with the higher triplet energy does not contribute to the emission. In another embodiment, there is only one emissive ligand at room temperature and this ligand is organometallic.

[0068] In another embodiment, each ligand coordinated to the metal forms an organometallic bond with the metal. Organometallic ligands are believed to be more thermally stable than non-organometallic ligands, when coordinated to third row transition metals, such as Ir and Pt. In a preferred embodiment, in which the cyclometallated complex is heteroleptic, two non-emissive ligands are coordinated to iridium. In this case, the luminescent spectrum is observed to be blue-shifted relative to the spectrum of a homoleptic organometallic cyclometallated complex of embodiments of the present invention. The blue spectral shift is believed to result from a strong field interaction between the carbon and metal atoms in an organometallic complex.

For the synthesized complexes of the present invention, it was observed that the meridional and facial isomers behave similarly. Thus, it is believed that the choice of positional isomers does not significantly affect device performance. Meridional isomers may be preferred as they are found to be synthesized more readily. For example, a facial isomer is generally synthesized by converting a meridional isomer. Facial isomers may be preferred, as they are presently the most common isomers in organometallic compounds.

[0069] It is understood that the various embodiments described herein are by way of example only, and are not intended to limit the scope of the invention. For example, many of the materials and structures described herein may be substituted with other materials and structures without deviating from the spirit of the invention. It is understood that various theories as to why the invention works are not intended to be limiting. For example, theories relating to charge transfer are not intended to be limiting.

Material Definitions:

[0070] As used herein, abbreviations refer to materials as follows:

CBP:	4,4'-N,N-dicarbazole-biphenyl
m-MTDATA	4,4',4''-tris(3-methylphenylphenylamino)triphenylamine
Alq ₃ :	8-tris-hydroxyquinoline aluminum
Bphen:	4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline
n-BPhen:	n-doped BPhen (doped with lithium)
F ₄ -TCNQ:	tetrafluoro-tetracyano-quinodimethane
p-MTDATA:	p-doped m-MTDATA (doped with F ₄ -TCNQ)
Ir(ppy) ₃ :	tris(2-phenylpyridine)-iridium
Ir(ppz) ₃ :	tris(1-phenylpyrazoloto,N,C(2')iridium(III)
BCP:	2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline
TAZ:	3-phenyl-4-(1'-naphthyl)-5-phenyl-1,2,4-triazole
CuPc:	copper phthalocyanine.
ITO:	indium tin oxide
NPD:	N,N'-diphenyl-N-N'-di(1-naphthyl)-benzidine
TPD:	N,N'-diphenyl-N-N'-di(3-tolyl)-benzidine
BAIq:	aluminum(III)bis(2-methyl-8-hydroxyquinolinato)4-phenylphenolate
mCP:	1,3-N,N-dicarbazole-benzene
DCM:	4-(dicyanoethylene)-6-(4-dimethylaminostyryl-2-methyl)-4H-pyran
DMQA:	N,N'-dimethylquinacridone
PEDOT:PSS :	an aqueous dispersion of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) with polystyrenesulfonate (PSS)
tpy:	2-(p-tolyl)pyridine
ppy:	2-phenylpyridine
4,6-F ₂ ppy:	2-(4',6'-difluorophenyl)pyridine
4-MeO-4,6-F ₂ ppy:	2-(4',6'-difluorophenyl)-4-methoxypyridine
4'-DMA-4,6-F ₂ ppy:	2-(4',6'-difluorophenyl)-4-(N,N-dimethylamino)pyridine
2-thpy:	2-(2'-thienyl)pyridine

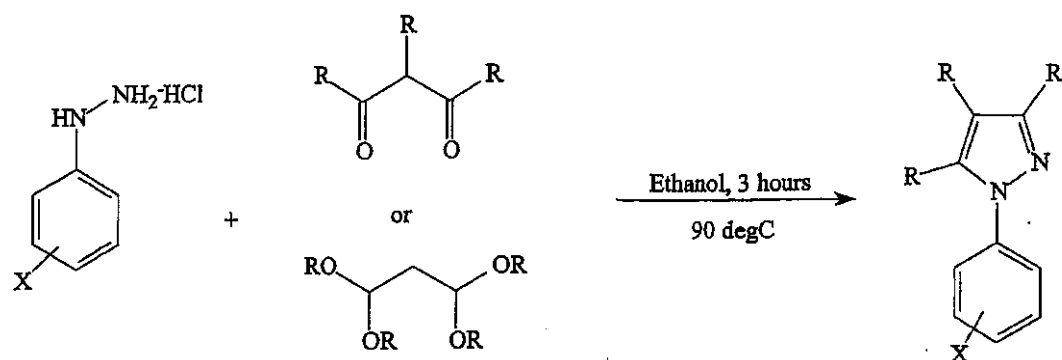
(46dfppz) ₂ Ir(ppy):	bis(1-(4,6-difluorophenyl)pyrazolato-N,C ^{2'}) Iridium(III) (2-phenylpyridinato-N,C ^{2'})
(46dfppz) ₂ Ir(tpy):	bis(1-(4,6-difluorophenyl)pyrazolato-N,C ^{2'}) Iridium(III) (2-(p-tolyl)pyridinato-N,C ^{2'})
(46dfppz) ₂ Ir(4',6'-F ₂ ppy):	bis(1-(4,6-difluorophenyl)pyrazolato-N,C ^{2'}) Iridium(III) (2-(4',6'-difluorophenyl)pyridinato-N,C ^{2'})
(46dfppz) ₂ Ir(4-MeO-4',6'-F ₂ ppy):	bis(1-(4,6-difluorophenyl)pyrazolato-N,C ^{2'}) Iridium(III) (2-(4',6'-difluorophenyl)-4-methoxypyridinato-N,C ^{2'})
(46dfppz) ₂ Ir(4-DMA-4',6'-F ₂ ppy):	bis(1-(4,6-difluorophenyl)pyrazolato-N,C ^{2'}) Iridium(III) (2-(4',6'-difluorophenyl)-4-(N,N'-dimethylamino)pyridinato-N,C ^{2'})
3bppz:	1-(3-biphenyl)pyrazole
4bppz:	1-(4-biphenyl)pyrazole
14dppz:	1,4-diphenylpyrazole
4bpppz:	1-(4-biphenyl)-4-phenylpyrazole
2dmflpz:	1-(2-(9,9-dimethyl)fluorenyl)pyrazole
3dmflpz:	1-(3-(9,9-dimethyl)fluorenyl)pyrazole
fac-Ir(3bppz) ₃ :	fac-tris(1-(3-biphenyl)pyrazolato-N,C ^{2'})iridium(III)
fac-Ir(4bppz) ₃ :	fac-tris(1-(4-biphenyl)pyrazolato-N,C ^{2'})iridium(III)
fac-Ir(14dppz) ₃ :	fac-tris(1,4-diphenylpyrazolato-N,C ^{2'})iridium(III)
fac-Ir(4bpppz) ₃ :	fac-tris(1-(4-biphenyl)-4-phenylpyrazolato-N,C ^{2'})iridium(III)
fac-Ir(2dmflpz) ₃ :	fac-tris(1-(2-(9,9dimethyl)fluorenyl)pyrazolato-N,C ^{2'})iridium(III)

EXPERIMENTAL:

Specific representative embodiments of the invention will now be described, including how such embodiments may be made. It is understood that the specific methods, materials, conditions, process parameters, apparatus and the like do not necessarily limit the scope of the invention.

Example 1

[0071] General synthetic scheme for a substituted phenylpyrazole



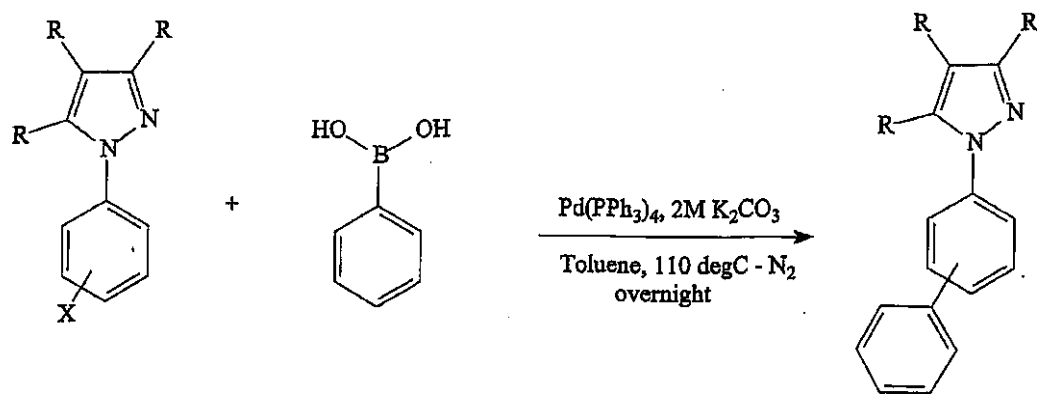
Ligands synthesized through the above synthetic route are summarized in Table I.

Table I

Compound	Phenylpyrazole ligand
(46dfppz) ₂ Ir(ppy)	
(46dfppz) ₂ Ir(tpy)	
(46dfppz) ₂ Ir(4',6'-F ₂ ppy)	
(46dfppz) ₂ Ir(4-MeO-4',6'-F ₂ ppy)	
(46dfppz) ₂ Ir(4'-DMA-4',6'-F ₂ ppy)	
<i>fac</i> -Ir(14dppz) ₃	

Example 2

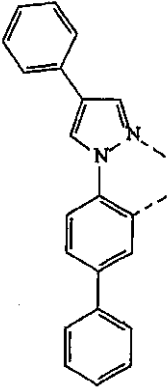
[0072] General synthetic scheme for a biphenylpyrazole



Ligands synthesized through the above synthetic route are summarized in Table II.

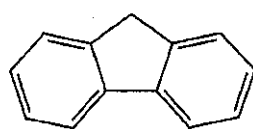
Table II

Compound	Phenylpyrazole ligand
<i>fac</i> -Ir(3bppz) ₃	
<i>fac</i> -Ir(4bppz) ₃	

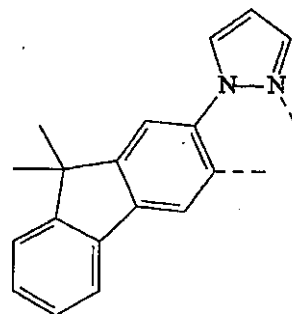
Compound	Phenylpyrazole ligand
<i>fac</i> -Ir(4bpppz) ₃	

Example 3

[0073] Synthesis of 2dmflpz ligand

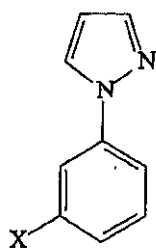


1. I₂-H₅IO₆, 80% aq. HOAc
80 degC under N₂ - 4 hrs.
2. CH₃I, BzEt₃NCl, 50% aq. NaOH
RT in DMSO under N₂ - 18 hrs.
3. Pyrazole, CuI, K₂CO₃
dodecane, 1,2-trans-CDA
110 degC indioxane under N₂ - 24 hrs.

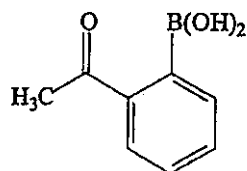


Example 4

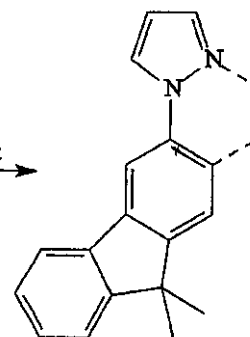
[0074] Synthesis of 3dmflpz ligand



+



1. Pd(PPh₃)₄, 2M K₂CO₃
Toluene, 100 degC - N₂ overnight
2. MeMgBr, RT in Toluene
under N₂ - 1 hour
3. BF₃-Et₂O, RT in DCM
under N₂ - 1 hour



Example 5 Synthesis of meridional isomers of $(46dfppz)_2Ir(ppy)$, $(46dfppz)_2Ir(tpy)$, $(46dfppz)_2Ir(4',6'-F_2ppy)$, $(46dfppz)_2Ir(4-MeO-4',6'-F_2ppy)$, and $(46dfppz)_2Ir(4'-DMA-4',6'-F_2ppy)$.

[0075] $[(46dfppz)_2IrCl]_2$ complex, 1-1.05 equivalent of the appropriate ligand, 5-10 equivalent of K_2CO_3 were heated to 140-145°C under inert atmosphere in glycerol for 20-24 hours. After the mixture was cooled to room temperature, distilled water was added, and the resulting precipitate was filtered off, washed with several portions of distilled water, and air-dried. The crude product was then flashed chromatographed on a silica column using dichloromethane to provide 60-80% of pure meridional heteroleptic iridium tris-cyclometalated complex.

Example 6 Synthesis of facial isomers of $(46dfppz)_2Ir(ppy)$, $(46dfppz)_2Ir(tpy)$, $(46dfppz)_2Ir(4',6'-F_2ppy)$, $(46dfppz)_2Ir(4-MeO-4',6'-F_2ppy)$, and $(46dfppz)_2Ir(4'-DMA-4',6'-F_2ppy)$.

[0076] An argon-degassed solution of the meridional complex in acetonitrile was irradiated with UV light (254 nm or 360 nm) for 24-48 hours, after which the solvent was removed in vacuo. The crude product was then chromatographed on a silica column using dichloromethane to provide >90% of pure facial heteroleptic iridium tris-cyclometalated complex.

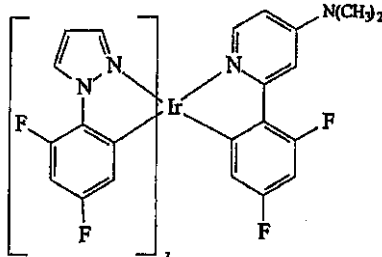
Example 7 Synthesis of *fac*- $Ir(3bppz)_3$, *fac*- $Ir(4bppz)_3$, *fac*- $Ir(14dppz)_3$, *fac*- $Ir(4bpppz)_3$, *fac*- $Ir(2dmflpz)_3$, and $Ir(ppz)_3$.

[0077] $[(C^{\wedge}N)_2Ir(O^{\wedge}O)]$ complex, 1-1.1 equivalent of the appropriate cyclometalating ligand, were refluxed under inert gas atmosphere in glycerol for 20-24 hours. After the mixture was cooled to room temperature, distilled water was added, and the resulting precipitate was filtered off, washed with several portions of distilled water, and air-dried. The crude product was then flashed chromatographed on a silica column using dichloromethane to provide 60-80% of pure facial heteroleptic iridium tris-cyclometalated complex.

[0078] Table III summarizes the photophysical properties of compounds of Examples 5 and 6.

Table III

Compound	Structure	CIE coordina tes (PL in solution)	Room Temp. Emission (nm)	77K Emission (nm)
(46dfppz) ₂ Ir(ppy)		0.14, 0.43	476	466, 502
(46dfppz) ₂ Ir(tpy)		0.15, 0.41	476	466, 502
(46dfppz) ₂ Ir(4',6'-F ₂ ppy)		0.14, 0.27	462, 488	448, 480
(46dfppz) ₂ Ir(4-MeO-4',6'-F ₂ ppy)		0.14, 0.19	454, 478	460, 440, 432

Compound	Structure	CIE coordina tes (PL in solution)	Room Temp. Emission (nm)	77K Emission (nm)
(46dfppz) ₂ Ir(4'-DMA-4',6'-F ₂ ppy).		0.15, 0.13	446, 466	430, 456

[0079] Table IV summarizes the electrochemical and photophysical properties of the fac-Ir(C-N)₃ complexes. The oxidation and reduction potentials were measured in anhydrous DMF using ferrocene as reference. All reduction potentials are irreversible. The spectral and lifetime data were obtained using 2-Me THF solutions that were bubble degassed with N₂.

Table IV

Complex	E _{oxidation}	E _{reduction}	Room Temp. λ _{max} (nm)	Room Temp. Lifetime (μs)	77 K λ _{max} (nm)	77 K Lifetime (μs)
Comparative Irppz	0.390	-	-	-	414	14
fac-Ir(3bppz) ₃	0.427	-2.916	466	-	460	26.9
fac-Ir(4bppz) ₃	0.644	-3.048	420	-	414	20.8
fac-Ir(14dppz) ₃	0.393	-3.060	426	-	422	5.7; 13.6
fac-Ir(4bppz) ₃	0.424	-2.879	478	2.6	472	32.6
fac-Ir(2dmflpz) ₃	0.321	-3.049	478	1.7	476	28.8

[0080] Fig. 3 shows the emission spectra at 77 K for fac-Ir(3bppz)₃, fac-Ir(4bppz)₃, fac-

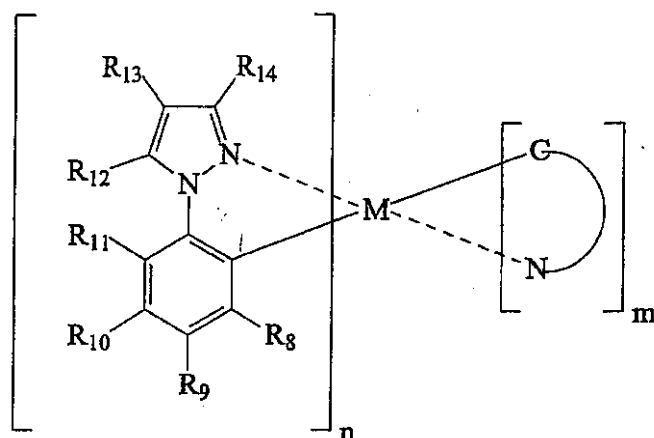
$\text{Ir}(\text{14dppz})_3$, $\text{fac-Ir}(\text{4bpppz})_3$, $\text{fac-Ir}(\text{2dmflpz})_3$.

[0081] Fig. 4 shows the emission spectra at room temperature for $\text{fac-Ir}(\text{3bppz})_3$, $\text{fac-Ir}(\text{4bppz})_3$, $\text{fac-Ir}(\text{14dppz})_3$, $\text{fac-Ir}(\text{4bpppz})_3$, $\text{fac-Ir}(\text{2dmflpz})_3$.

[0082] Fig. 5 shows the emission spectra for $\text{fac-Ir}(\text{14dppz})_3$, $\text{fac-Ir}(\text{4bpppz})_3$, $\text{fac-Ir}(\text{2dmflpz})_3$ in polystyrene at room temperature.

[0083] While the present invention is described with respect to particular examples and preferred embodiments, it is understood that the present invention is not limited to these examples and embodiments. The present invention as claimed therefore includes variations from the particular examples and preferred embodiments described herein, as will be apparent to one of skill in the art.

1. A compound, having the structure:



wherein

M is a metal having an atomic weight greater than 40;

(C-N) is a substituted or unsubstituted cyclometallated ligand, and (C-N) is different from at least one other ligand attached to the metal;

each R is independently selected from hydrogen, alkyl, alkenyl, alkynyl, alkylaryl, CN, CF_3 , CO_2R , $C(O)R$, NR_2 , NO_2 , OR, halo, aryl, heteroaryl, substituted aryl, substituted heteroaryl, or a heterocyclic group;

additionally or alternatively, any two adjacent substituted positions together form, independently, a fused 4- to 7-member cyclic group, wherein said cyclic group is cycloalkyl, cycloheteroalkyl, aryl, or heteroaryl, and wherein the 4- to 7-member cyclic group may be optionally substituted with substituent R ;

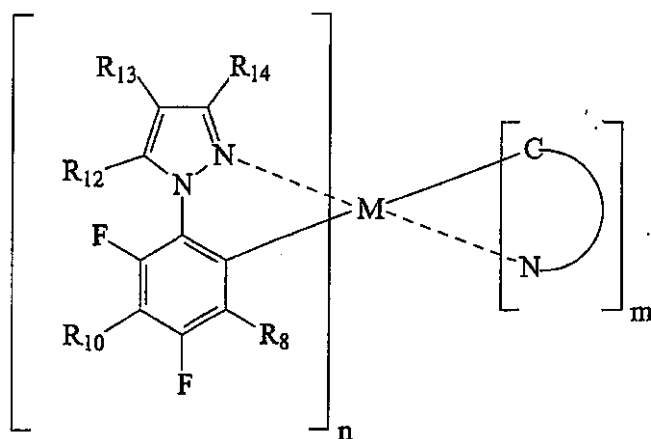
m has a value of at least 1;

n has a value of at least 1; and

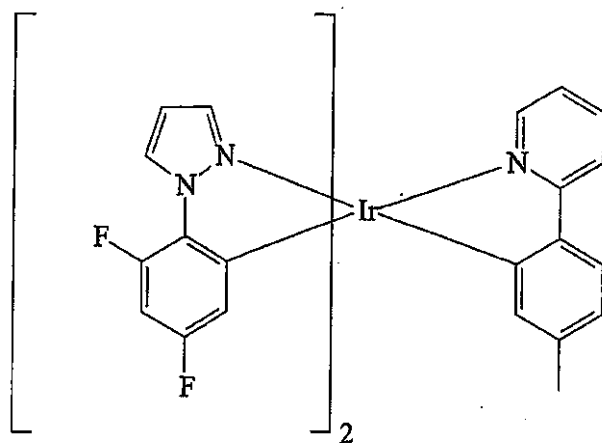
$m + n$ is the maximum number of ligands that may be attached to the metal.

2. The compound of claim 1, wherein n is 2.

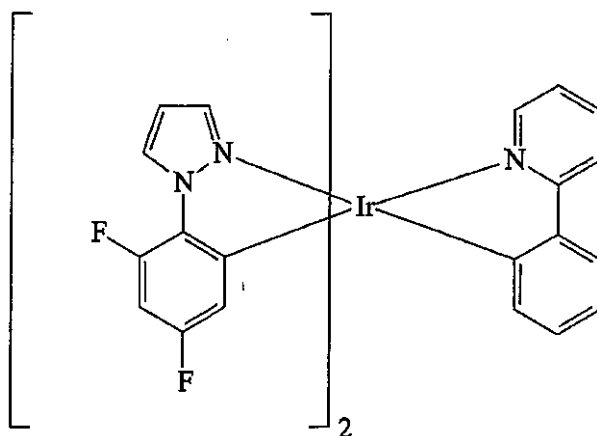
3. The compound of claim 2, wherein each ligand is organometallic.
4. The compound of claim 1, having the structure:



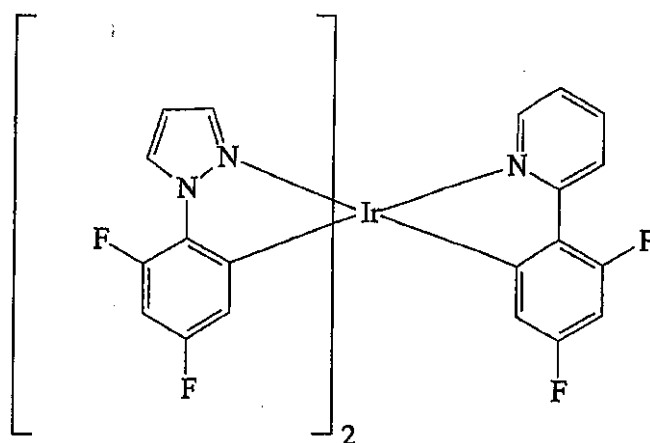
5. The compound of claim 4, wherein M is selected from the group consisting of Ir, Pt, Pd, Rh, Re, Ru, Os, Tl, Pb, Bi, In, Sn, Sb, Te, Au, and Ag.
6. The compound of claim 5, wherein M is Ir.
7. The compound of claim 6, wherein R_8 , R_{10} , and R_{12} - R_{14} are H.
8. The compound of claim 7, wherein n is 2 and m is 1.
9. The compound of claim 8, having the structure:



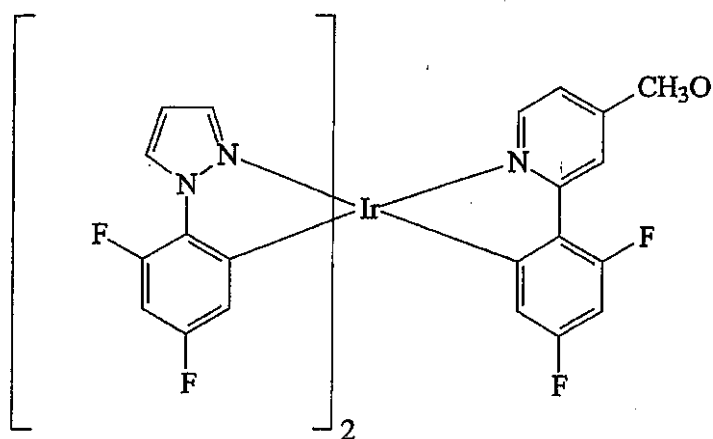
10. The compound of claim 8, having the structure:



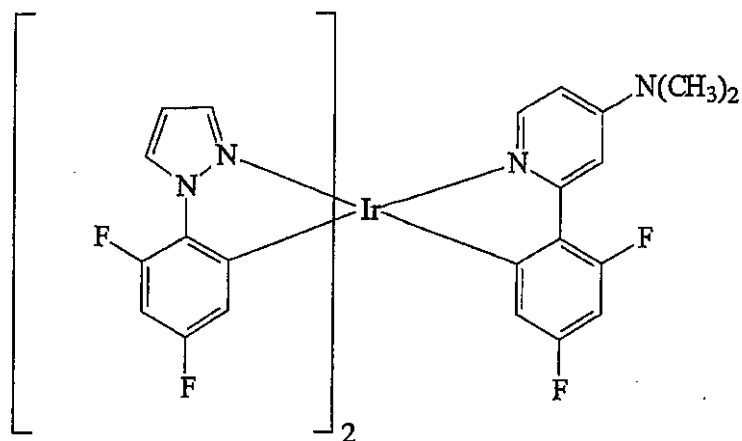
11. The compound of claim 8, having the structure:



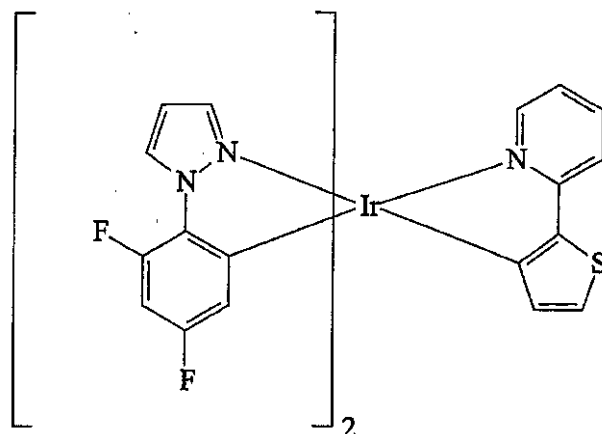
12. The compound of claim 8, having the structure:



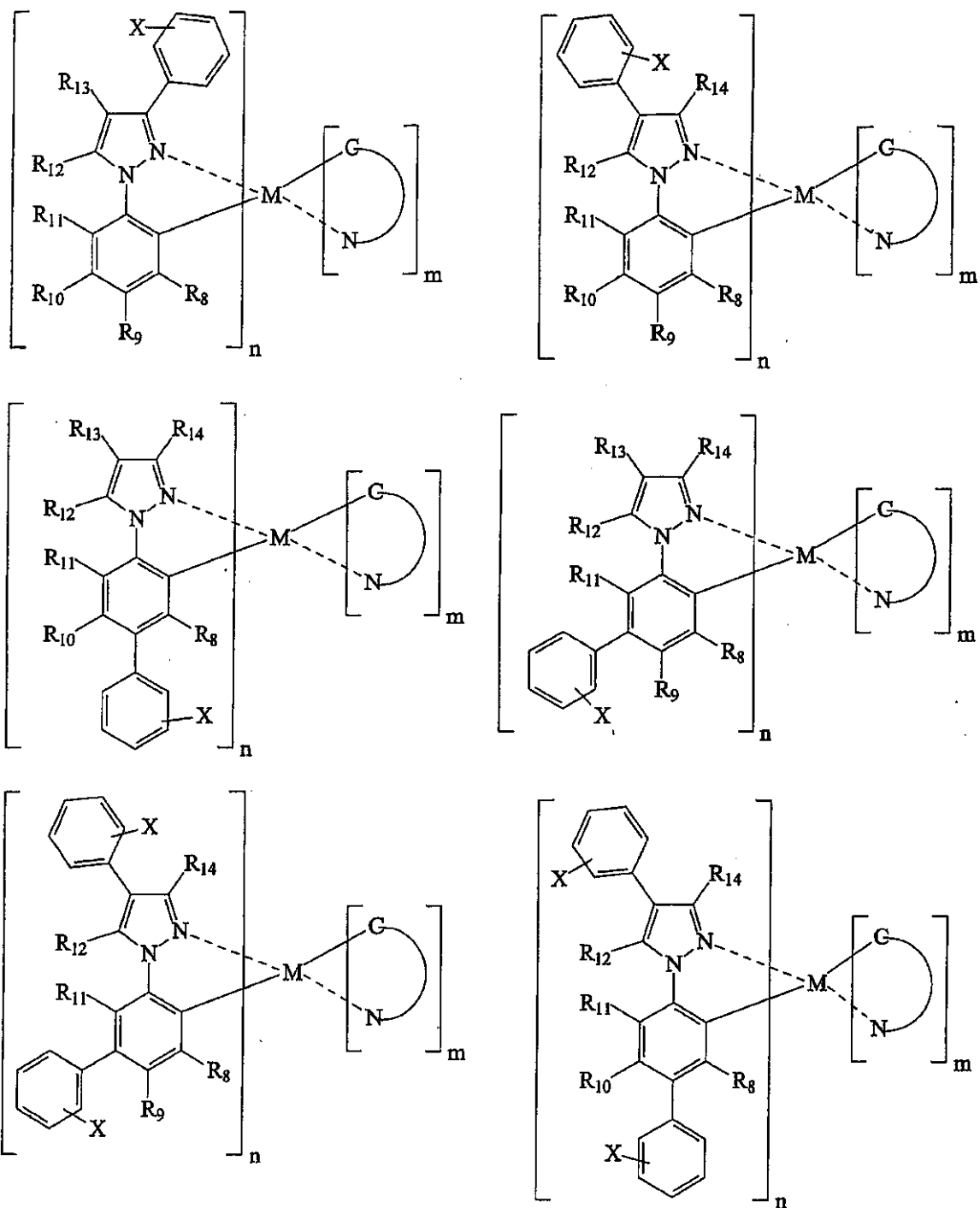
13. The compound of claim 8, having the structure:



14. The compound of claim 8, having the structure:



15. The compound of claim 1, wherein substituent groups are independently selected from substituted or unsubstituted phenyl, naphthyl, or pyridyl .
16. The compound of claim 15, wherein at least one substituent group is phenyl.
17. The compound of claim 16, wherein the compound has a structure selected from the group consisting of:



wherein X is independently selected from hydrogen, alkyl, alkenyl, alkynyl, alkylaryl, CN, CF₃, CO₂R, C(O)R, NR₂, NO₂, OR, halo, aryl, heteroaryl, substituted aryl, substituted heteroaryl,

or a heterocyclic group;

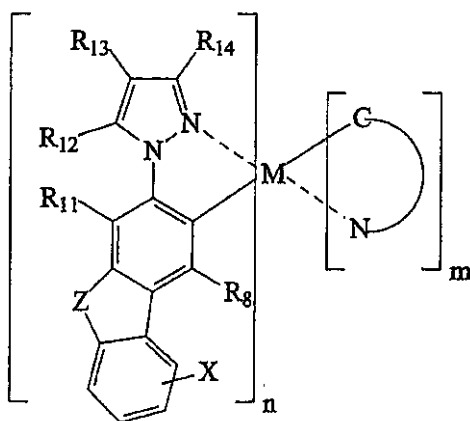
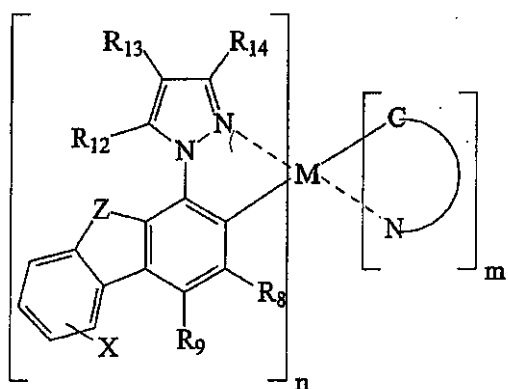
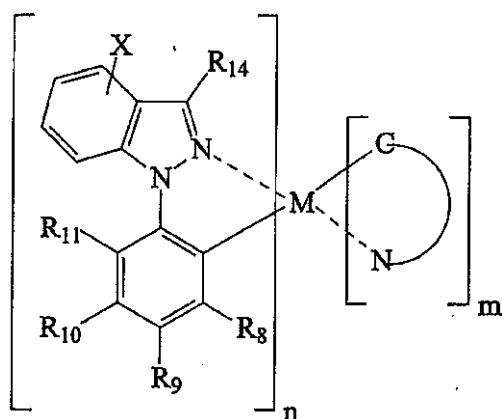
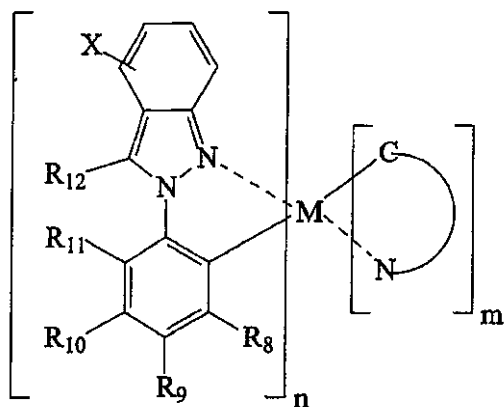
additionally or alternatively, any two adjacent substituted positions together form,

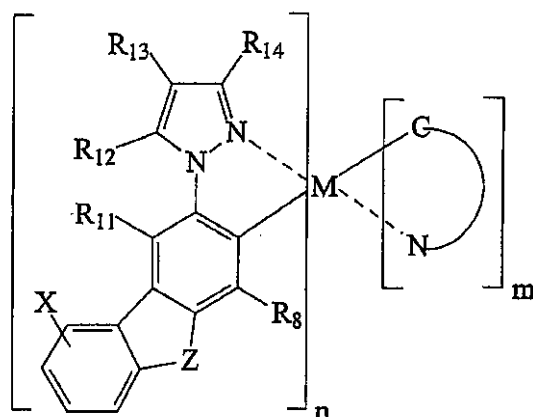
independently, a fused 4- to 7-member cyclic group, wherein said cyclic group is cycloalkyl,

cycloheteroalkyl, aryl, or heteroaryl, and wherein the 4- to 7-member cyclic group may be

further substituted by substituent X.

18. The compound of claim 1, wherein the compound has a structure selected from the group consisting of:





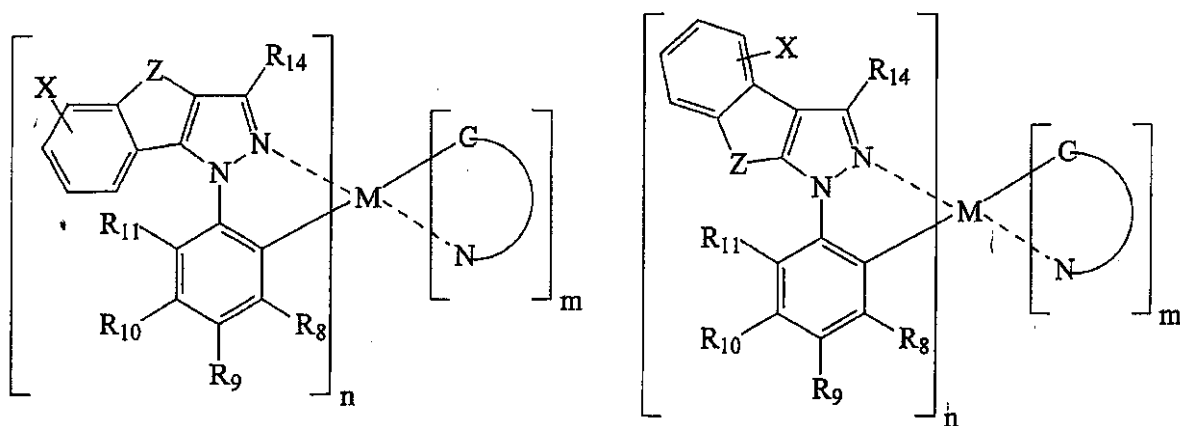
wherein

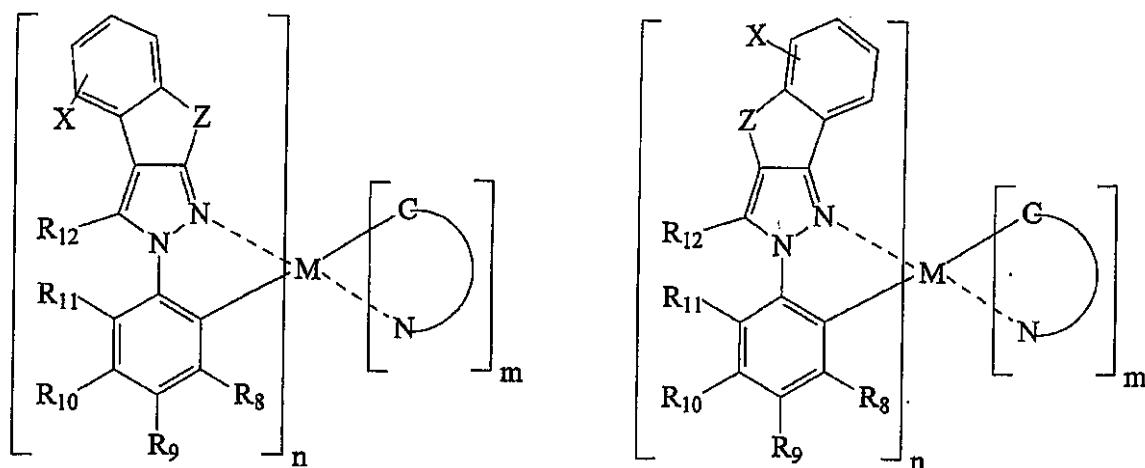
X is independently selected from hydrogen, alkyl, alkenyl, alkynyl, alkylaryl, CN, CF₃, CO₂R, C(O)R, NR₂, NO₂, OR, halo, aryl, heteroaryl, substituted aryl, substituted heteroaryl, or a heterocyclic group;

additionally or alternatively, any two adjacent substituted positions together form, independently, a fused 4- to 7-member cyclic group, wherein said cyclic group is cycloalkyl, cycloheteroalkyl, aryl, or heteroaryl, and wherein the 4- to 7-member cyclic group may be further substituted by substituent X;

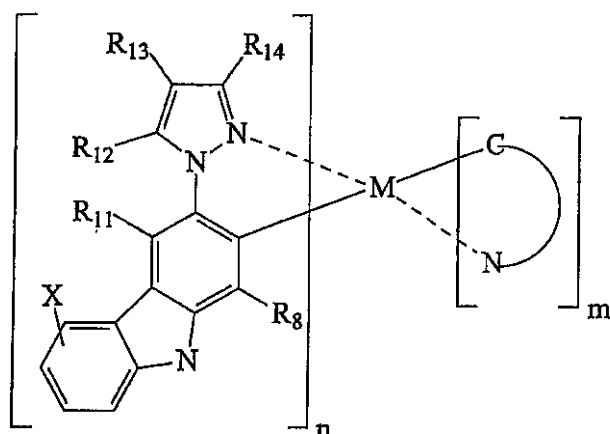
Z is selected from -CH₂-, -CRR-, -NH-, -NR-, -O-, -S-, -SiR-.

19. The compound of claim 18, wherein the compound has a structure selected from the group consisting of:





20. The compound of claim 1, wherein the compound is a phosphorescent emissive material.
21. The compound of claim 1, wherein at least one ligand is a phosphorescent emissive ligand at room temperature and at least one ligand is not a phosphorescent emissive ligand at room temperature.
22. The compound of claim 1, wherein the compound emits at a peak wavelength less than 480 nm.
23. A compound, having the structure:



wherein

M is a metal having an atomic weight greater than 40;

(C-N) is a substituted or unsubstituted cyclometallated ligand;

each R is independently selected from hydrogen, alkyl, alkenyl, alkynyl, alkylaryl, CF₃, CO₂R, C(O)R, NR₂, NO₂, OR, halo, aryl, heteroaryl, substituted aryl, substituted heteroaryl, or a heterocyclic group;

additionally or alternatively, any two adjacent substituted positions together form, independently, a fused 4- to 7-member cyclic group, wherein said cyclic group is cycloalkyl, cycloheteroalkyl, aryl, or heteroaryl, and wherein the 4- to 7-member cyclic group may be optionally substituted with substituent R or CN;

X is independently selected from hydrogen, alkyl, alkenyl, alkynyl, alkylaryl, CN, CF₃, CO₂R, C(O)R, NR₂, NO₂, OR, halo, aryl, heteroaryl, substituted aryl, substituted heteroaryl, or a heterocyclic group;

n has a value of at least 1; and

m + n is the maximum number of ligands that may be attached to the metal.

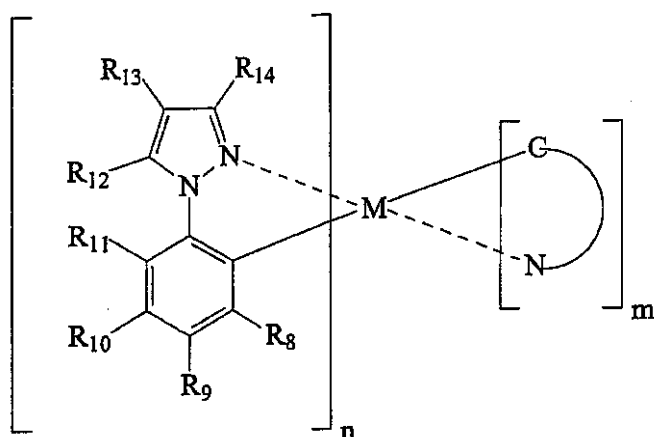
24. The compound of claim 23, wherein n is 3 and m is zero.
25. The compound of claim 24, wherein M is selected from the group consisting of Ir, Pt, Pd, Rh, Re, Ru, Os, Tl, Pb, Bi, In, Sn, Sb, Te, Au, and Ag.
26. The compound of claim 25, wherein M is Ir.
27. The compound of claim 26, wherein R₈, and R₁₁-R₁₄ are H.
28. A compound, comprising:
a metal bonded to a first ligand that is emissive at room temperature,
wherein
exactly one of the first ligand is bonded to the metal, and
the first ligand has a triplet energy corresponding to a wavelength that is at least 80 nm

greater than the wavelength corresponding to the triplet energy of every other ligand bound to the metal, and
the metal has an atomic weight greater than 40.

29. A compound of claim 28, wherein the first ligand is organometallic.
30. A compound of claim 28, wherein the first ligand has a triplet energy corresponding to a wavelength less than 480 nm.
31. A compound of claim 28, wherein the first ligand has a triplet energy corresponding to a wavelength of 500-520 nm.
32. A compound of claim 28, wherein the first ligand has a triplet energy corresponding to a wavelength greater than 590 nm.
33. A compound, comprising:
a metal M bonded to at least a first ligand and a second ligand,
wherein
each ligand is organometallic, and
the first ligand has a triplet energy corresponding to a wavelength that is at least 80 nm greater than the wavelength corresponding to the triplet energy of the second ligand, and
M is a metal having an atomic weight greater than 40.
34. A compound of claim 33, wherein the first ligand has a triplet energy corresponding to a wavelength less than 480 nm.
35. A compound of claim 33, wherein the first ligand has a triplet energy corresponding to a wavelength of 500-520 nm.
36. A compound of claim 33, wherein the first ligand has a triplet energy corresponding to a wavelength greater than 590 nm.

37. An organic light emitting device, comprising:

- (a) an anode;
- (b) a cathode; and
- (c) an emissive layer disposed between and electrically connected to the anode and the cathode, the emissive layer further comprising a compound having the structure



wherein

M is a metal having an atomic weight greater than 40;

(C-N) is a substituted or unsubstituted cyclometallated ligand, and (C-N) is different from at least one other ligand attached to the metal;

each R is independently selected from hydrogen, alkyl, alkenyl, alkynyl, alkylaryl, CN, CF₃, CO₂R, C(O)R, NR₂, NO₂, OR, halo, aryl, heteroaryl, substituted aryl, substituted heteroaryl, or a heterocyclic group;

additionally or alternatively, any two adjacent substituted positions together form,

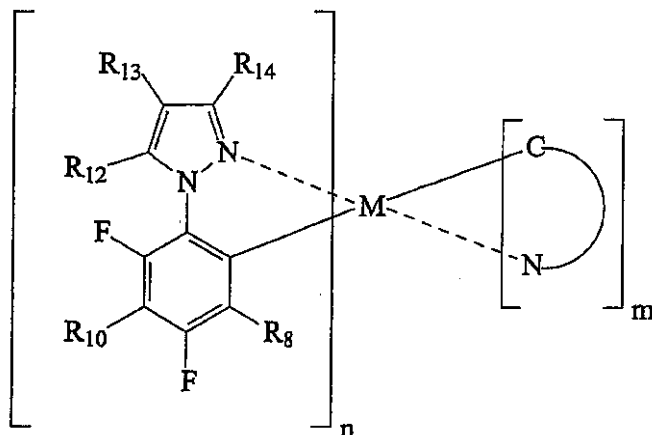
independently, a fused 4- to 7-member cyclic group, wherein said cyclic group is cycloalkyl, cycloheteroalkyl, aryl, or heteroaryl, and wherein the 4- to 7-member cyclic group may be optionally substituted with substituent R;

m has a value of at least 1;

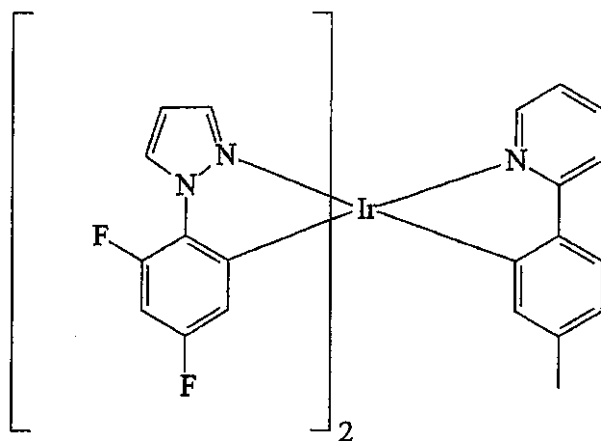
n has a value of at least 1; and

m + n is the maximum number of ligands that may be attached to the metal.

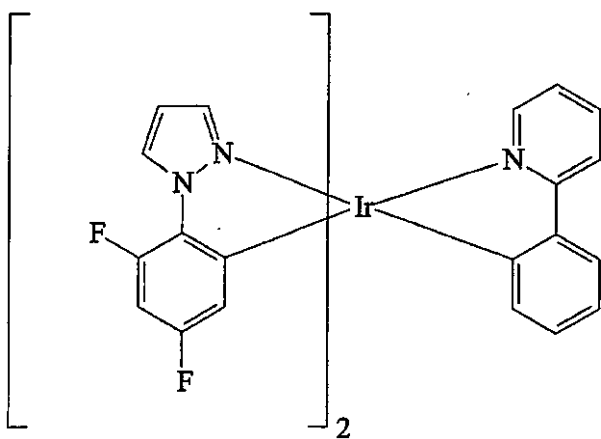
38. The device of claim 37, wherein n is 2.
39. The device of claim 38, wherein each ligand is organometallic.
40. The device of claim 37, having the structure:



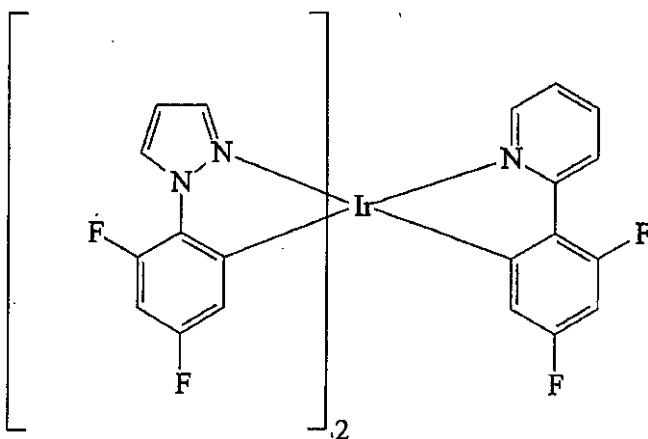
41. The device of claim 40, wherein M is selected from the group consisting of Ir, Pt, Pd, Rh, Re, Ru, Os, Tl, Pb, Bi, In, Sn, Sb, Te, Au, and Ag.
42. The device of claim 41, wherein M is Ir.
43. The device of claim 42, wherein R_8 , R_{10} , and R_{12} - R_{14} are H.
44. The device of claim 43, wherein n is 2 and m is 1.
45. The device of claim 44, having the structure:



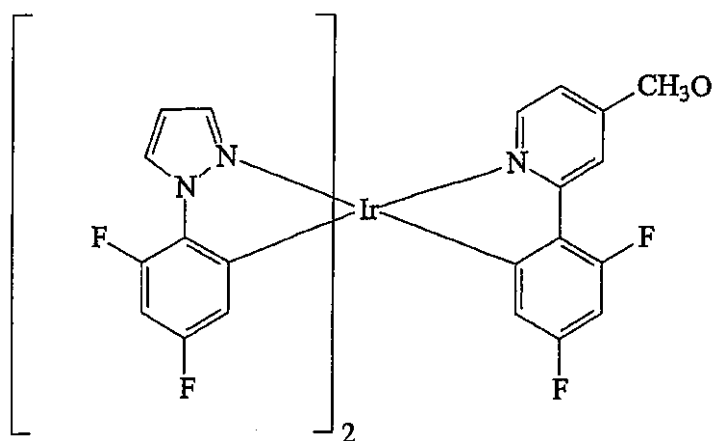
46. The device of claim 44, having the structure:



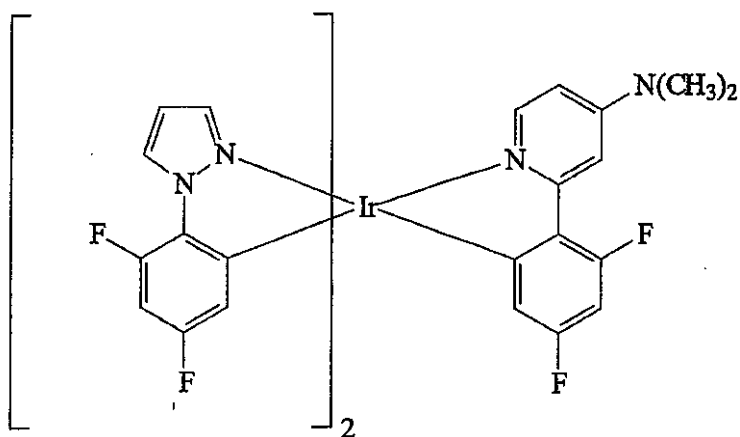
47. The device of claim 44, having the structure:



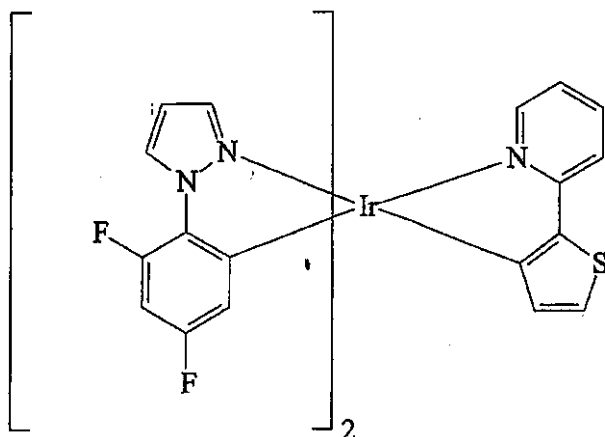
48. The device of claim 44, having the structure:



49. The device of claim 44, having the structure:

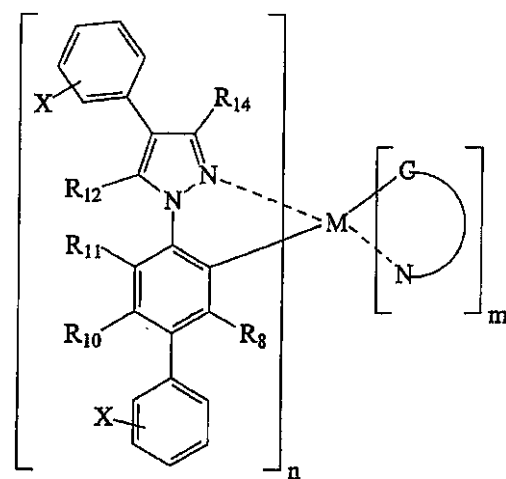
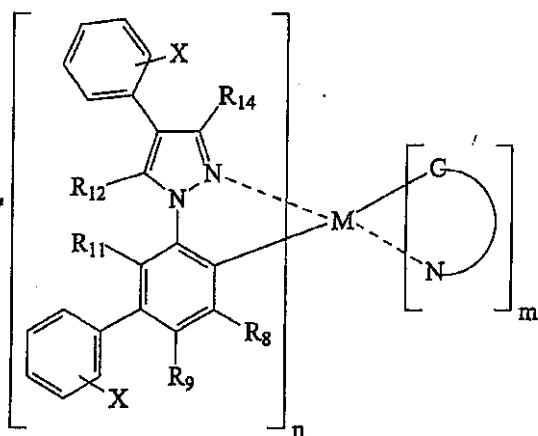
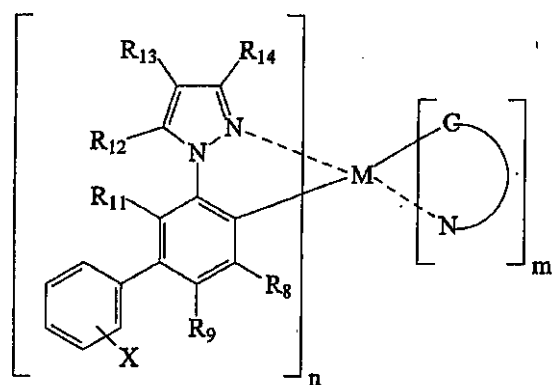
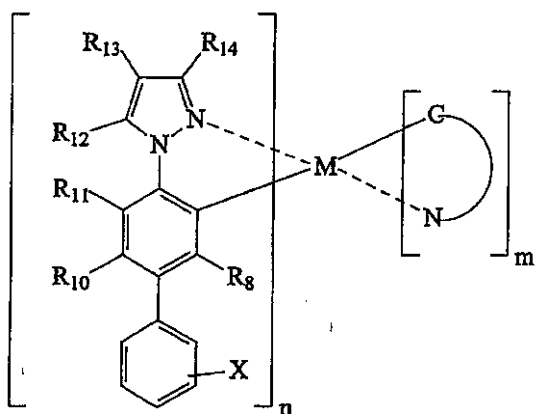
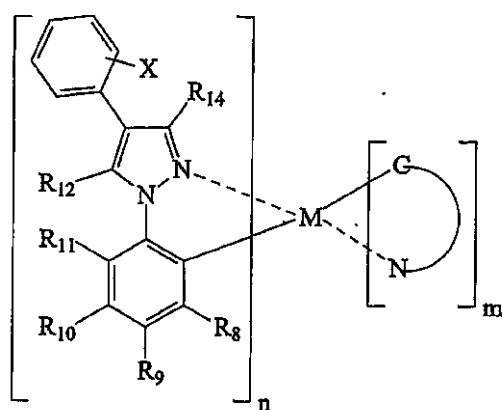
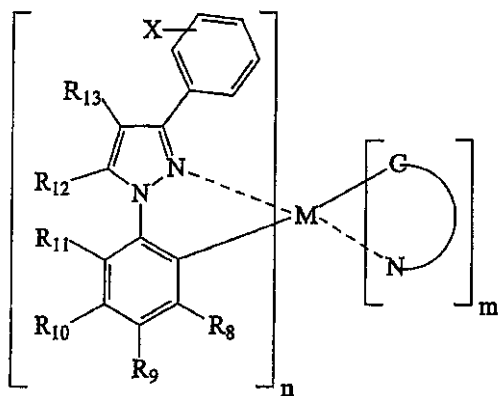


50. The device of claim 44, having the structure:



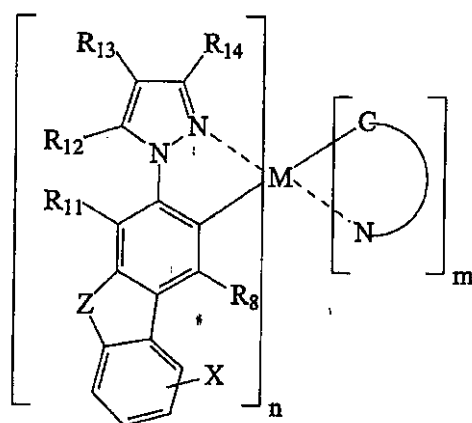
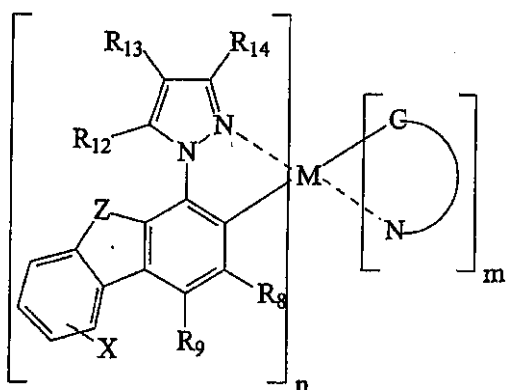
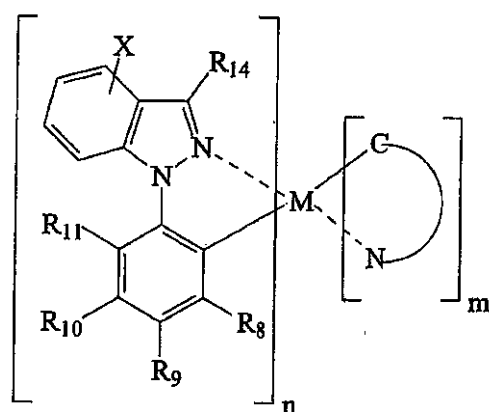
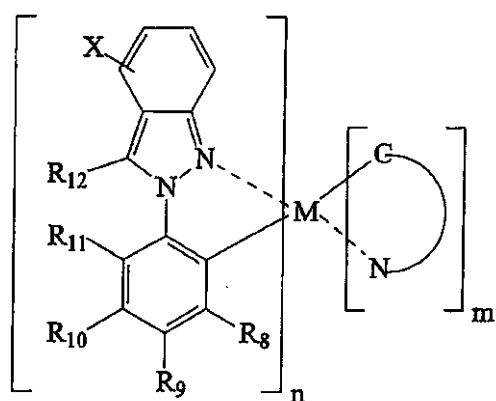
51. The device of claim 37, wherein substituent groups are independently selected from substituted or unsubstituted phenyl, naphthyl, or pyridyl .

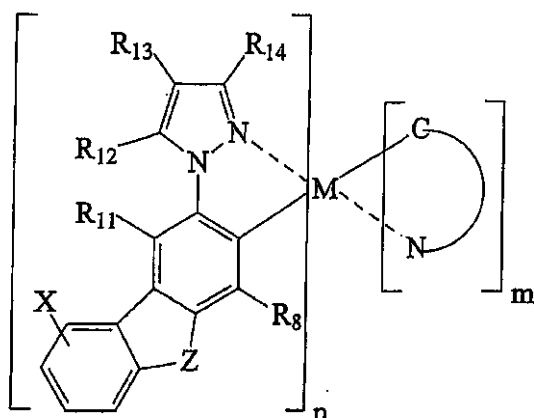
52. The device of claim 51, wherein at least one substituent group is phenyl.
53. The device of claim 52, wherein the device has a structure selected from the group consisting of:



wherein X is independently selected from hydrogen, alkyl, alkenyl, alkynyl, alkylaryl, CN, CF₃, CO₂R, C(O)R, NR₂, NO₂, OR, halo, aryl, heteroaryl, substituted aryl, substituted heteroaryl, or a heterocyclic group;
 additionally or alternatively, any two adjacent substituted positions together form,
 independently, a fused 4- to 7-member cyclic group, wherein said cyclic group is cycloalkyl, cycloheteroalkyl, aryl, or heteroaryl, and wherein the 4- to 7-member cyclic group may be further substituted by substituent X.

54. The device of claim 37, wherein the device has a structure selected from the group consisting of:





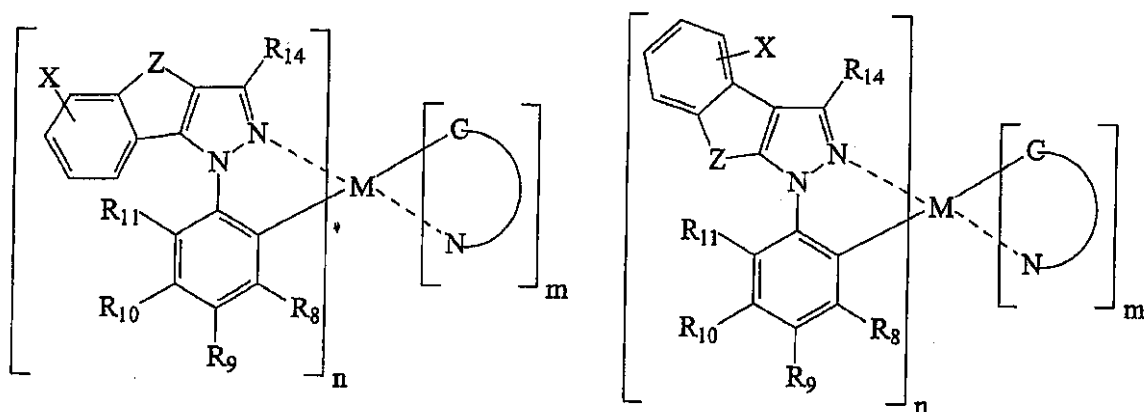
wherein

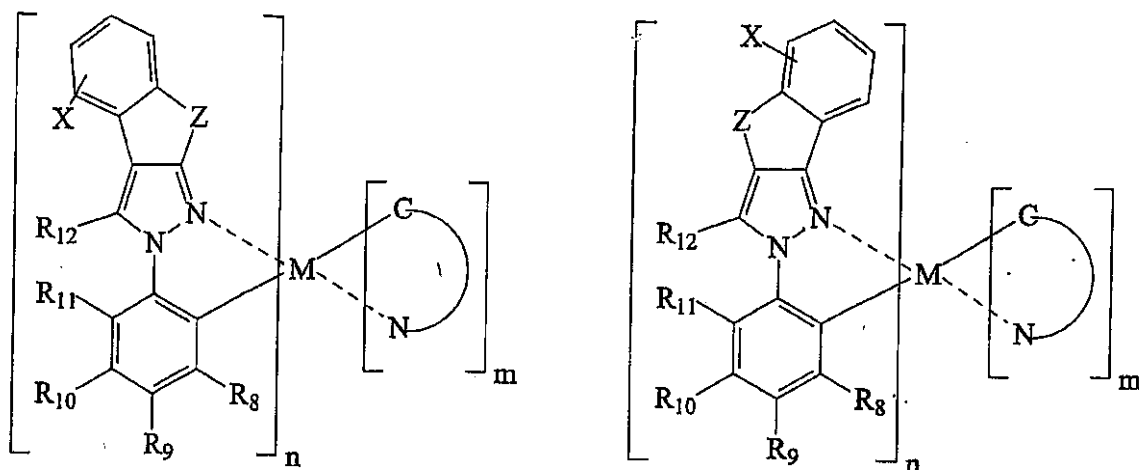
X is independently selected from hydrogen, alkyl, alkenyl, alkynyl, alkylaryl, CN, CF₃, CO₂R, C(O)R, NR₂, NO₂, OR, halo, aryl, heteroaryl, substituted aryl, substituted heteroaryl, or a heterocyclic group;

additionally or alternatively, any two adjacent substituted positions together form, independently, a fused 4- to 7-member cyclic group, wherein said cyclic group is cycloalkyl, cycloheteroalkyl, aryl, or heteroaryl, and wherein the 4- to 7-member cyclic group may be further substituted by substituent X;

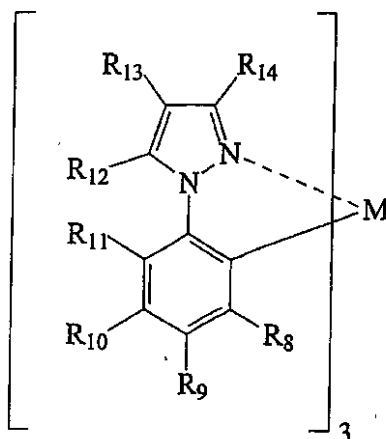
Z is selected from -CH₂-, -CRR-, -NH-, -NR-, -O-, -S-, -SiR-.

55. The device of claim 54, wherein the compound has a structure selected from the group consisting of:





56. The device of claim 37, wherein the compound is a phosphorescent emissive material.
57. The device of claim 37, wherein at least one ligand is a phosphorescent emissive ligand at room temperature and at least one ligand is not a phosphorescent emissive ligand at room temperature.
58. The device of claim 37, wherein the compound emits at a peak wavelength less than 480 nm.
59. An organic light emitting device, comprising:
 - (a) an anode;
 - (b) a cathode; and
 - (c) an emissive layer disposed between and electrically connected to the anode and the cathode, the emissive layer further comprising a compound having the structure:



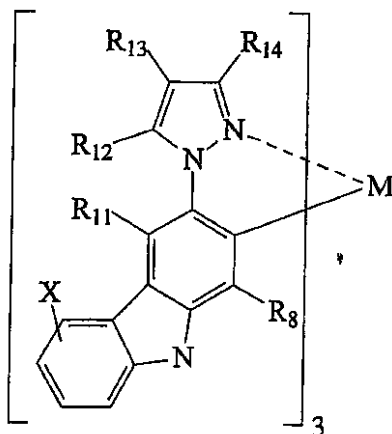
wherein

M is a metal having an atomic weight greater than 40;

each R is independently selected from hydrogen, alkyl, alkenyl, alkynyl, alkylaryl, CF₃, CO₂R, C(O)R, NR₂, NO₂, OR, halo, aryl, heteroaryl, substituted aryl, substituted heteroaryl, or a heterocyclic group;

additionally or alternatively, any two adjacent substituted positions together form, independently, a fused 4- to 7-member cyclic group, wherein said cyclic group is cycloalkyl, cycloheteroalkyl, aryl, or heteroaryl, and wherein the 4- to 7-member cyclic group may be optionally substituted with substituent R and CN.

60. A device of claim 59, having the structure:



wherein

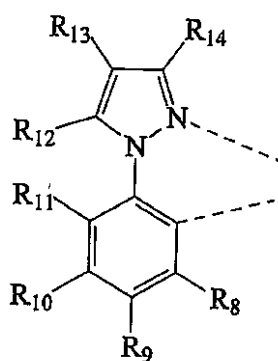
X is independently selected from hydrogen, alkyl, alkenyl, alkynyl, alkylaryl, CN, CF₃,

CO₂R, C(O)R, NR₂, NO₂, OR, halo, aryl, heteroaryl, substituted aryl, substituted heteroaryl, or a heterocyclic group.

61. The device of claim 60, wherein M is selected from the group consisting of Ir, Pt, Pd, Rh, Re, Ru, Os, Tl, Pb, Bi, In, Sn, Sb, Te, Au, and Ag.
62. The device of claim 61, wherein M is Ir.
63. The device of claim 62, wherein R₈, and R₁₁-R₁₄ are H.
64. An organic light emitting device, comprising:
 - (a) an anode;
 - (b) a cathode; and
 - (c) an emissive layer disposed between and electrically connected to the anode and the cathode, the emissive layer further comprising a compound having the structure:
a metal bonded to a first ligand that is emissive at room temperature,
wherein
exactly one of the first ligand is bonded to the metal, and
the first ligand has a triplet energy corresponding to a wavelength that is at least 80 nm greater than the wavelength corresponding to the triplet energy of every other ligand bound to the metal, and
the metal has an atomic weight greater than 40.
65. The device of claim 64, wherein the first ligand is organometallic.
66. A device of claim 64, wherein the first ligand has a triplet energy corresponding to a wavelength less than 480 nm.
67. A device of claim 64, wherein the first ligand has a triplet energy corresponding to a wavelength of 500-520 nm.

68. A device of claim 64, wherein the first ligand has a triplet energy corresponding to a wavelength greater than 590 nm.
69. An organic light emitting device, comprising:
- (a) an anode;
 - (b) a cathode; and
 - (c) an emissive layer disposed between and electrically connected to the anode and the cathode, the emissive layer further comprising a compound having the structure:
a metal M bonded to at least a first ligand and a second ligand,
wherein
each ligand is organometallic, and
the first ligand has a triplet energy corresponding to a wavelength that is at least 80 nm greater than the wavelength corresponding to the triplet energy of the second ligand, and
M is a metal having an atomic weight greater than 40.
70. A device of claim 69, wherein the first ligand has a triplet energy corresponding to a wavelength less than 480 nm.
71. A compound of claim 69, wherein the first ligand has a triplet energy corresponding to a wavelength of 500-520 nm.
72. A device of claim 69, wherein the first ligand has a triplet energy corresponding to a wavelength greater than 590 nm.
73. The device of claim 69, wherein the device is incorporated into a consumer product.
74. An organic light emitting device, comprising:
- (a) an anode;
 - (b) a cathode; and

- (c) an emissive layer disposed between and electrically connected to the anode and the cathode, the emissive layer further comprising a compound having a ligand with the structure:

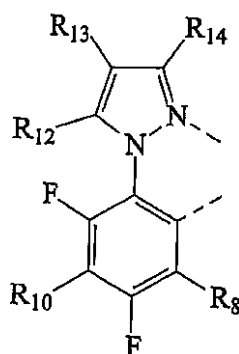


wherein

each R is independently selected from hydrogen, alkyl, alkenyl, alkynyl, alkylaryl, CN, CF₃, CO₂R, C(O)R, NR₂, NO₂, OR, halo, aryl, heteroaryl, substituted aryl, substituted heteroaryl, or a heterocyclic group;

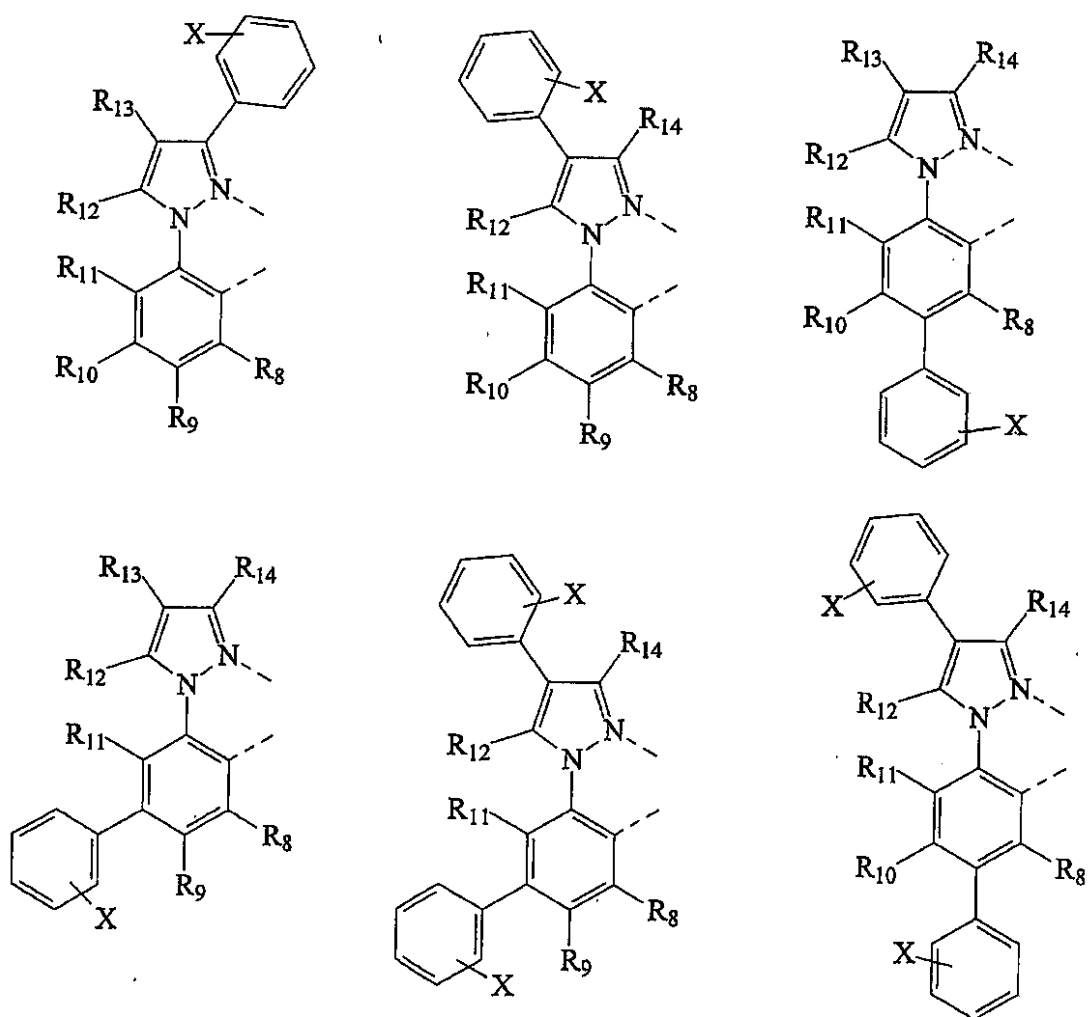
additionally or alternatively, any two adjacent substituted positions together form, independently, a fused 4- to 7-member cyclic group, wherein said cyclic group is cycloalkyl, cycloheteroalkyl, aryl, or heteroaryl, and wherein the 4- to 7-member cyclic group may be optionally substituted with substituent R.

75. The device of claim 74, wherein the ligand has the structure:



76. The device of claim 75, wherein R₈, R₁₀, and R₁₂-R₁₄ are H.

77. The device of claim 74, wherein substituent groups are independently selected from substituted or unsubstituted phenyl, naphthyl, or pyridyl.
78. The device of claim 77, wherein at least one substituent group is phenyl.
79. The device of claim 78, wherein the ligand has a structure selected from the group consisting of:

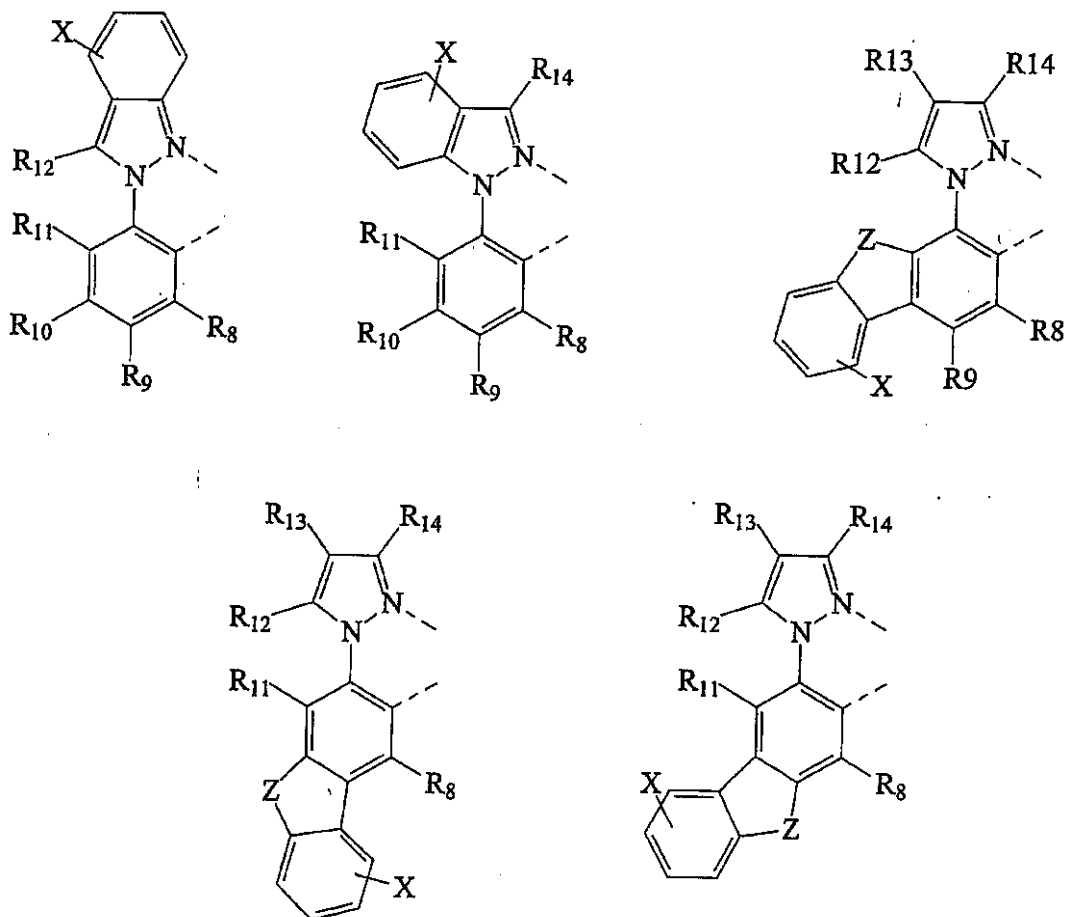


wherein X is independently selected from hydrogen, alkyl, alkenyl, alkynyl, alkylaryl, CN, CF₃, CO₂R, C(O)R, NR₂, NO₂, OR, halo, aryl, heteroaryl, substituted aryl, substituted heteroaryl, or a

heterocyclic group;

additionally or alternatively, any two adjacent substituted positions together form, independently, a fused 4- to 7-member cyclic group, wherein said cyclic group is cycloalkyl, cycloheteroalkyl, aryl, or heteroaryl, and wherein the 4- to 7-member cyclic group may be further substituted by substituent X.

80. The device of claim 74, wherein the compound has a structure selected from the group consisting of:



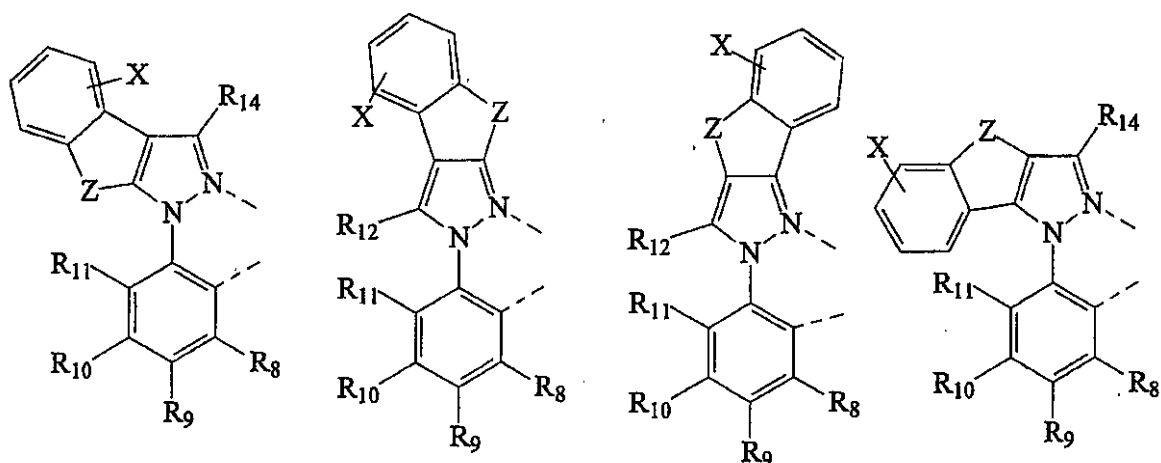
wherein

X is independently selected from hydrogen, alkyl, alkenyl, alkynyl, alkylaryl, CN, CF₃, CO₂R, C(O)R, NR₂, NO₂, OR, halo, aryl, heteroaryl, substituted aryl, substituted heteroaryl, or a heterocyclic group;

additionally or alternatively, any two adjacent substituted positions together form, independently, a fused 4- to 7-member cyclic group, wherein said cyclic group is cycloalkyl, cycloheteroalkyl, aryl, or heteroaryl, and wherein the 4- to 7-member cyclic group may be further substituted by substituent X;

Z is selected from $-\text{CH}_2$, $-\text{CRR}$, $-\text{NH}$, $-\text{NR}$, $-\text{O}$, $-\text{S}$, $-\text{SiR}$.

81. The device of claim 80, wherein the ligand has a structure selected from the group consisting of:



82. The device of claim 74, wherein the ligand is a phosphorescent emissive ligand.
83. A device of claim 74, wherein the ligand has a triplet energy corresponding to a wavelength less than 480 nm.
84. A device of claim 74, wherein the first ligand has a triplet energy corresponding to a wavelength of 500-520 nm.
85. A device of claim 74, wherein the first ligand has a triplet energy corresponding to a wavelength greater than 590 nm.
86. The device of claim 74, wherein the device is incorporated into a consumer product.

1 Abstract

An organic light emitting device is provided. The device has an anode, a cathode, and an emissive layer disposed between and electrically connected to the anode and the cathode. The emissive layer may further include a compound with the following structure (I) wherein M is a metal having an atomic weight greater than 40; (C-N) is a substituted or unsubstituted cyclometallated ligand, and (C-N) is different from at least one other ligand attached to the metal; each R is independently selected from hydrogen, alkyl, alkenyl, alkynyl, alkylaryl, CN, CF₃, CO₂R, C(O)R, NR₂, NO₂, OR, halo, aryl, heteroaryl, substituted aryl, substituted heteroaryl, or a heterocyclic group; additionally or alternatively, any two adjacent substituted positions together form, independently, a fused 4- to 7-member cyclic group, wherein said cyclic group is cycloalkyl, cycloheteroalkyl, aryl, or heteroaryl, and wherein the 4- to 7-member cyclic group may be optionally substituted with substituent R; m may have a value of at least 1; n has a value of at least 1; and where n is 3, R is not a cyano group; m + n is the maximum number of ligands that may be attached to the metal. The emissive layer may further include a compound comprising a metal bonded to at least a first ligand and a second ligand, in which the first ligand has a triplet energy corresponding to a wavelength that is at least 80 nm greater than the wavelength corresponding to the triplet energy of other ligands. The compound may have only one first ligand bound to the metal. Each ligand may be organometallic. The emissive material may have enhanced electroluminescent efficiency and improved lifetime when incorporated into a light emitting device.

2 Representative Drawing

None

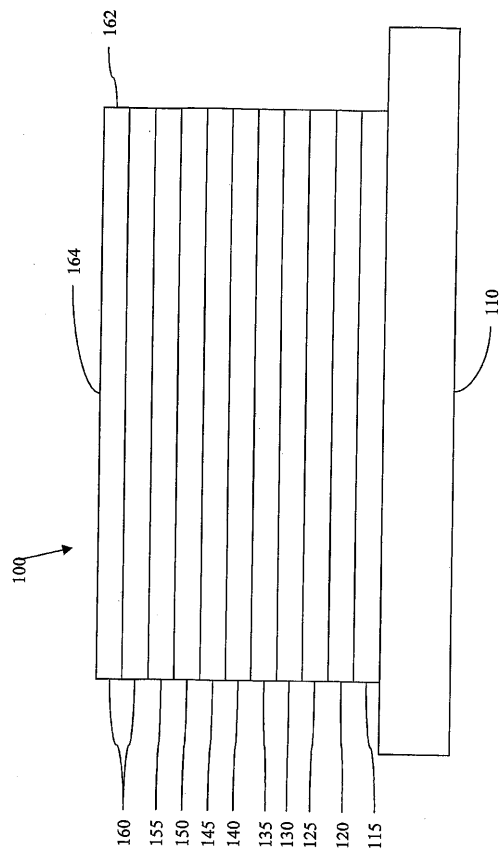


Figure 1

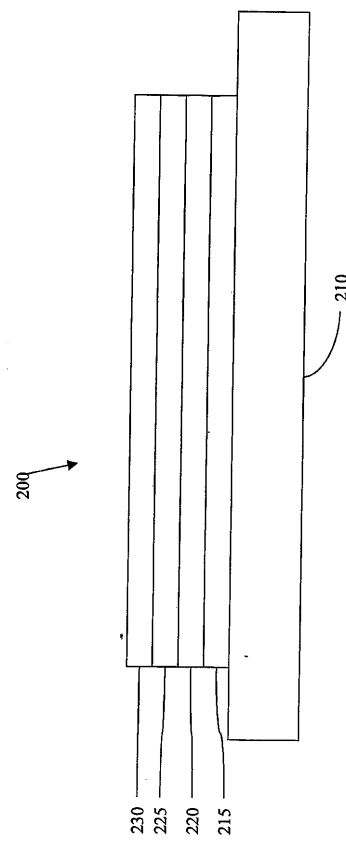


Figure 2

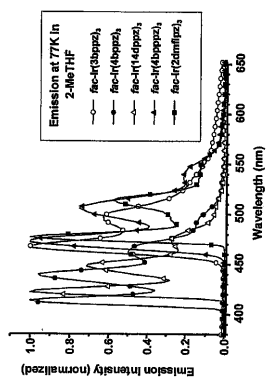


Figure 3

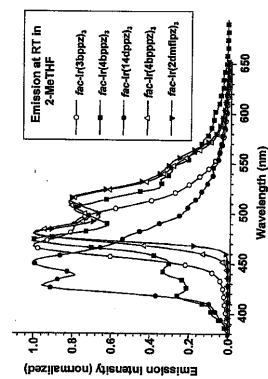


Figure 4

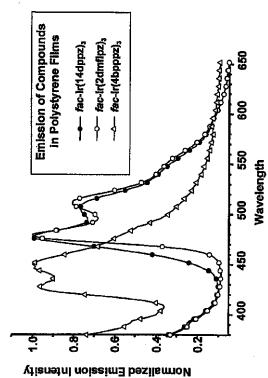


Figure 5