

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-505298

(P2012-505298A)

(43) 公表日 平成24年3月1日 (2012. 3. 1)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 660	3K107
C07F 15/00 (2006.01)	C07F 15/00 E	4H050
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B	
H05B 33/10 (2006.01)	H05B 33/10	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 72 頁)

(21) 出願番号	特願2011-531260 (P2011-531260)	(71) 出願人	000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号
(86) (22) 出願日	平成21年10月13日 (2009. 10. 13)	(74) 代理人	110000729 特許業務法人 ユニアス国際特許事務所
(85) 翻訳文提出日	平成23年6月10日 (2011. 6. 10)	(72) 発明者	望月 周 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 92 128、サン ディエゴ、12005 ア ヴェニダ シヴリタ
(86) 国際出願番号	PCT/US2009/060555	(72) 発明者	近藤 隆 大阪府摂津市千里丘 2 - 15 - 16 千里 セリエ テラス #403
(87) 国際公開番号	W02010/045263		
(87) 国際公開日	平成22年4月22日 (2010. 4. 22)		
(31) 優先権主張番号	61/105, 018		
(32) 優先日	平成20年10月13日 (2008. 10. 13)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 印刷可能な発光組成物

(57) 【要約】

【課題】 インクジェットプリンタにおいて発光組成物および素子の製造に用いることができるインク組成物の提供を目的とする。

【解決手段】 電子輸送化合物、放出性化合物および有機溶媒を含む組成物がここに開示される。これらの組成物は発光素子の製造において有用であり、印刷過程によって基板上に被着させることができる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

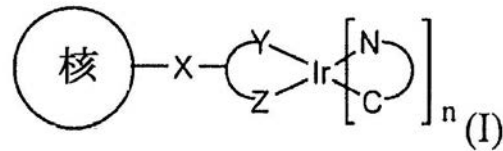
電子輸送化合物；

放出性化合物；および

有機溶媒；

を含む組成物であって、上記放出性化合物が式（I）：

【化 1】



10

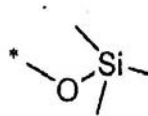
によって表され、式中：

核はナノ粒子核であり；

n は 2 であり；

X は単結合または

【化 2】



20

であり；

各々の

【化 3】



30

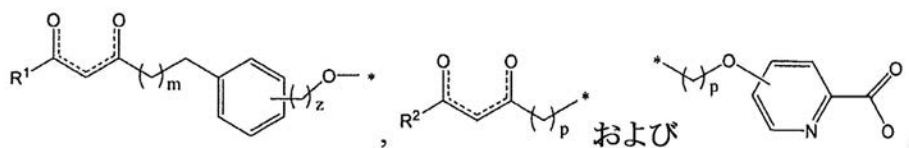
は独立に第 1 の任意に置換される二座配位子であり；

【化 4】



は：

【化 5】



40

から選択される第 2 の任意に置換される二座配位子であり、

ここで m は 1 ないし 9 の範囲の整数であり、p は 1 ないし 20 の範囲の整数であり、z は 0、1 または 2 であり、R¹ はアルキル、置換アルキル、アリールおよび置換アリールから選択され、R² はアルキル、置換アルキル、アリールおよび置換アリールから選択され

50

、*は第2の任意に置換される二座配位子の核またはXへの結合点を示す、組成物。

【請求項2】

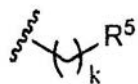
1以上の上記式(I)の化合物がさらに上記核に結合するホストを少なくとも1つ含み、該ホストが正孔輸送物質または電子輸送物質から独立に選択される、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

上記少なくとも1つのホストが

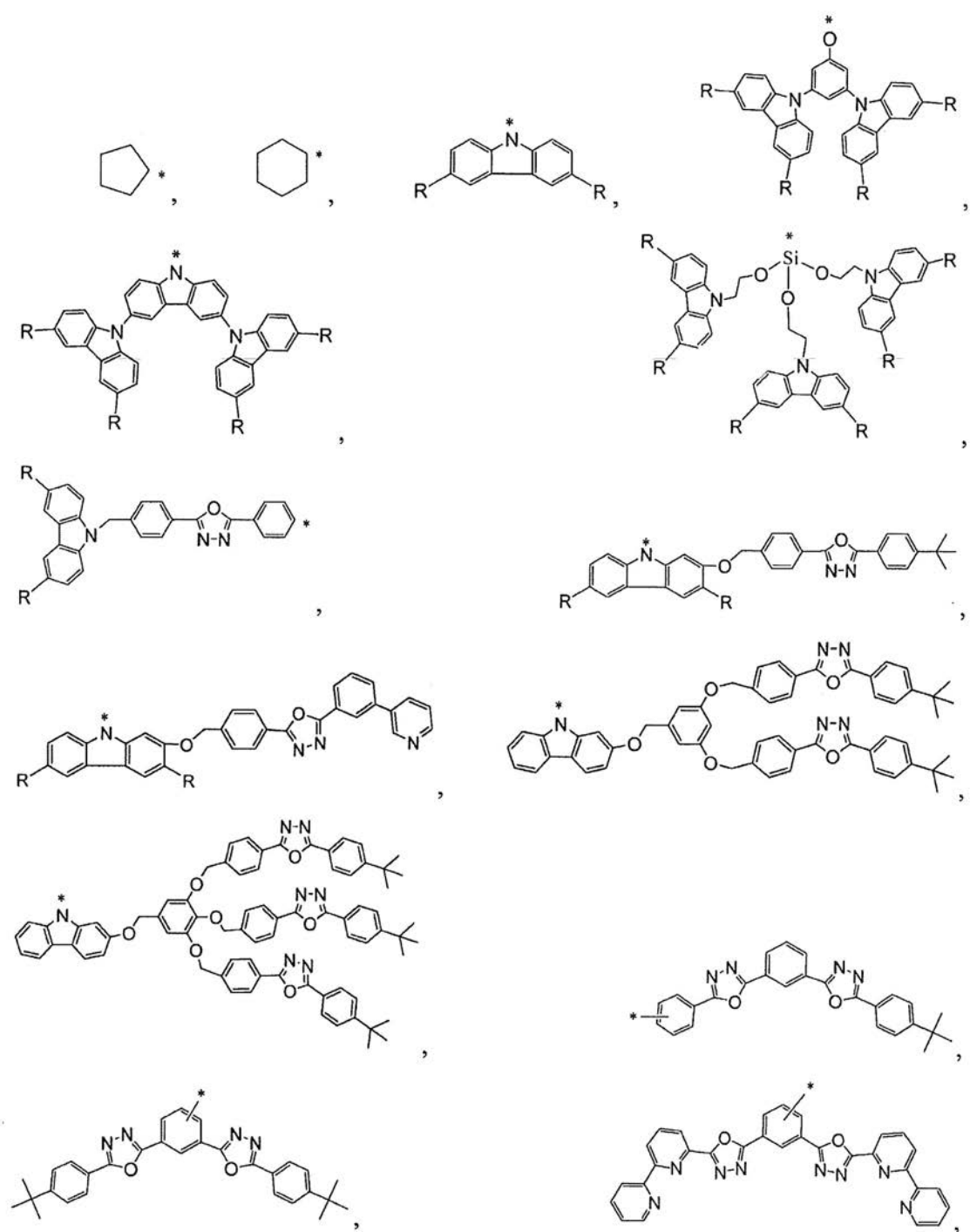
【化6】

10

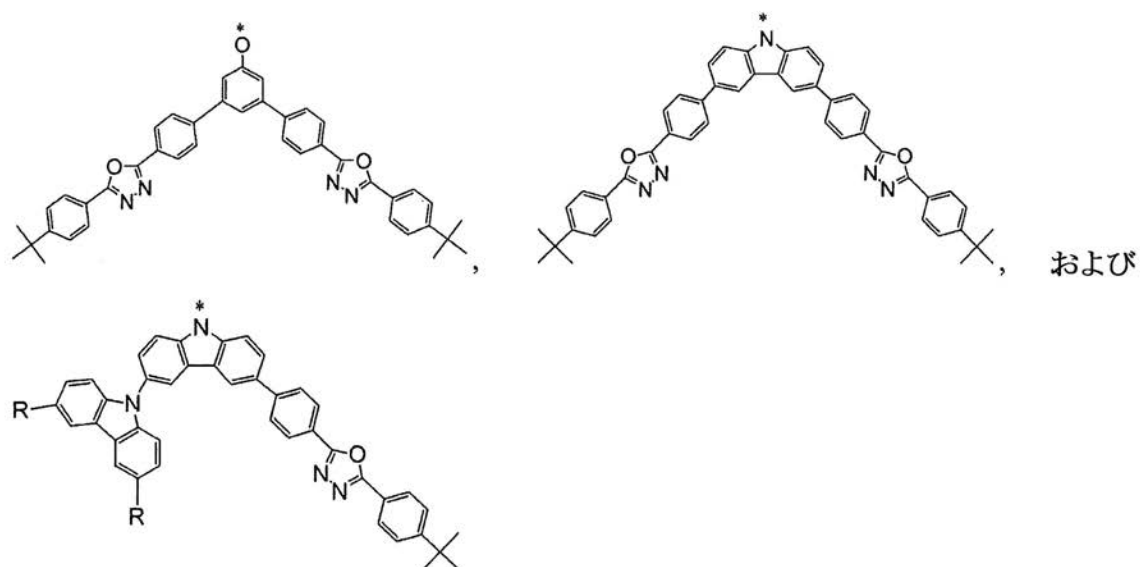


を含み、式中、kは0または1ないし20から選択される整数であり、各R⁵は以下：

【化 7】



【化 8】



10

から独立に選択され、ここで R は H またはアルキルから独立に選択され、* は結合点を示す、請求項 2 に記載の組成物。

20

【請求項 4】

上記少なくとも 1 つのホストが正孔輸送物質を含む、請求項 2 または 3 に記載の組成物。

【請求項 5】

上記核がシルセスキオキサン、シクロホスファゼン、トリアジン、シクロデキストリン、カリザレン、フタロシアニンおよびシリカ粒子からなる群より選択される部分を含む、請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 6】

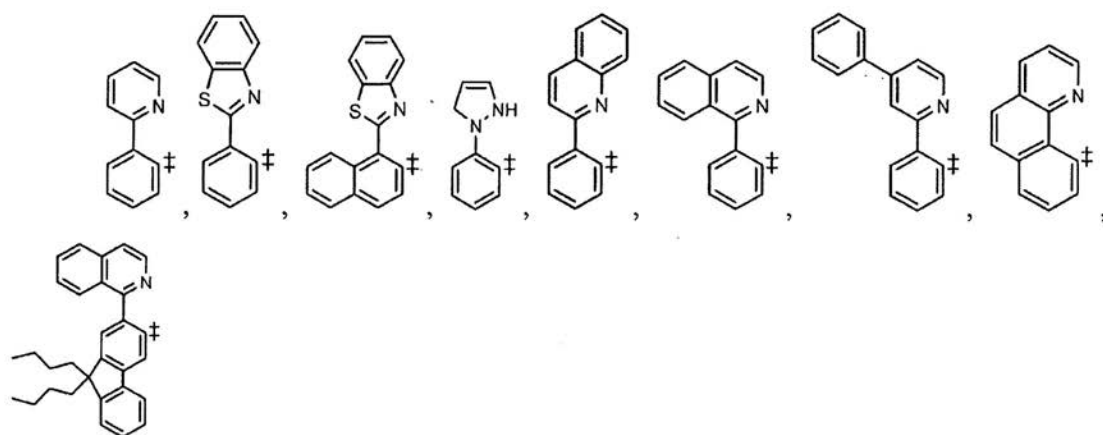
上記シルセスキオキサンが 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-オクタキス（ジメチルシリルオキシ）ペンタシクロ〔9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13〕

30

【請求項 7】

上記第 1 の任意に置換される二座配位子が：

【化 9】



40

およびそれらの任意に置換される誘導体から選択され、式中

【化 1 0】

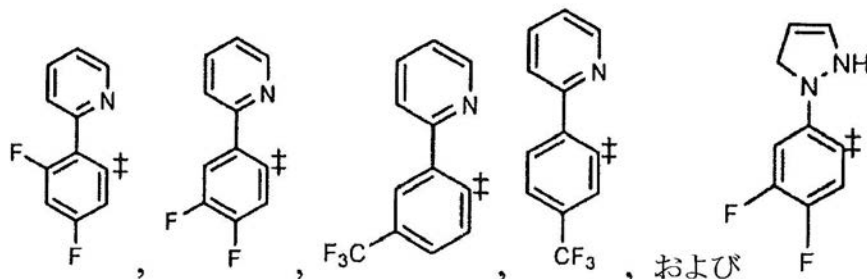


は I r への結合点を示す、請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 8】

上記第 1 の任意に置換される二座配位子が：

【化 1 1】



10

から選択される置換誘導体であり、式中

20

【化 1 2】

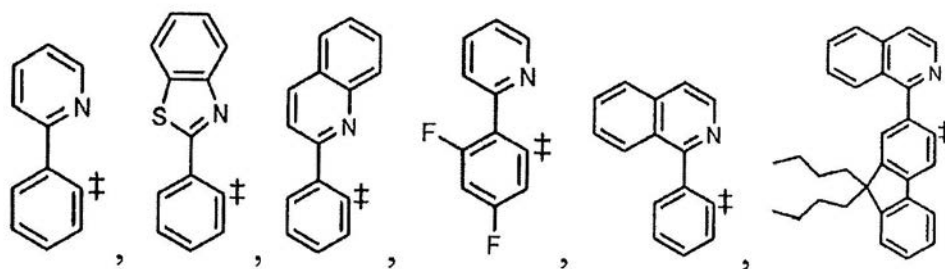


は I r への結合点を示す、請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 9】

上記第 1 の任意に置換される二座配位子が：

【化 1 3】



30

から選択され、式中

40

【化 1 4】



は I r への結合点を示す、請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の組成物。

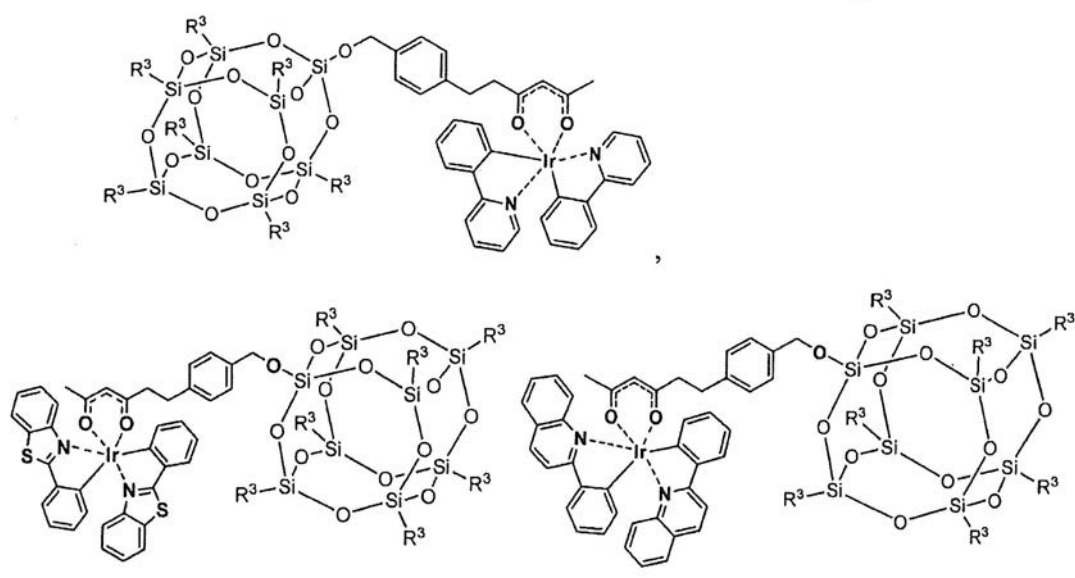
【請求項 1 0】

上記第 1 の任意に置換される二座配位子が同じである、請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の組成物。

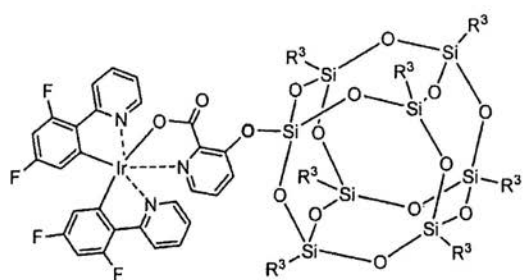
【請求項 1 1】

50

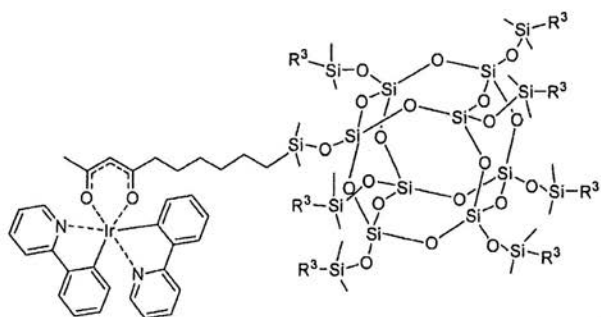
上記式 (I) の化合物が：
【化 1 5】



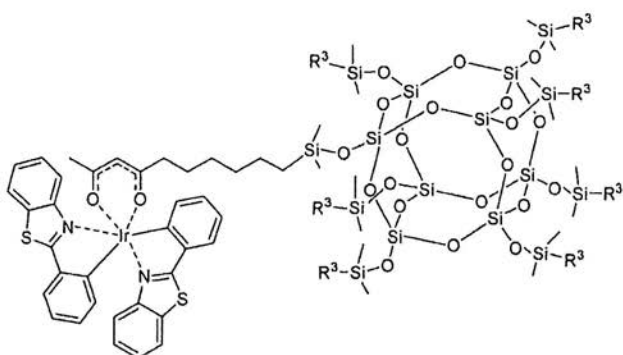
【化 1 6】



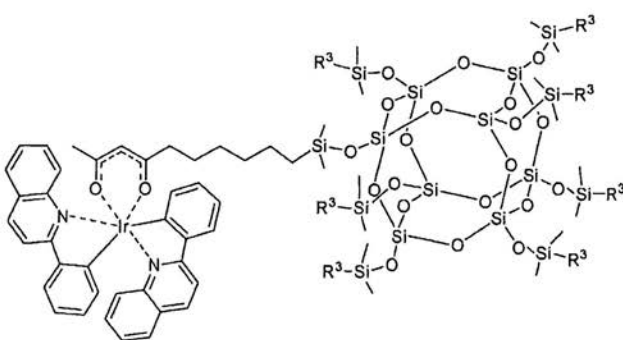
10



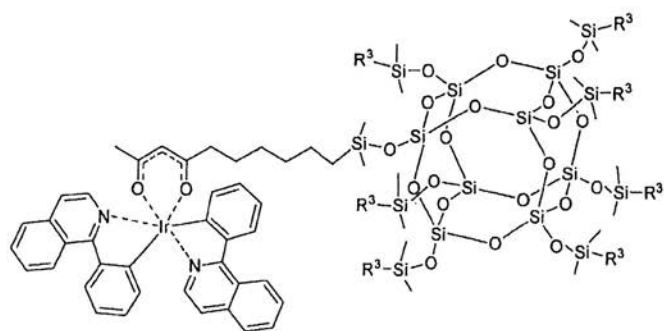
20



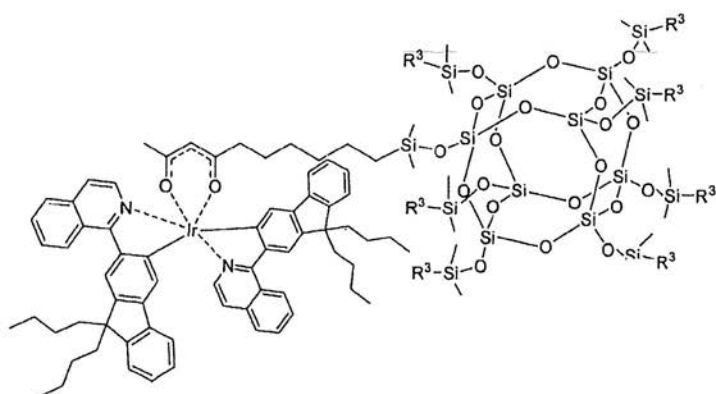
30



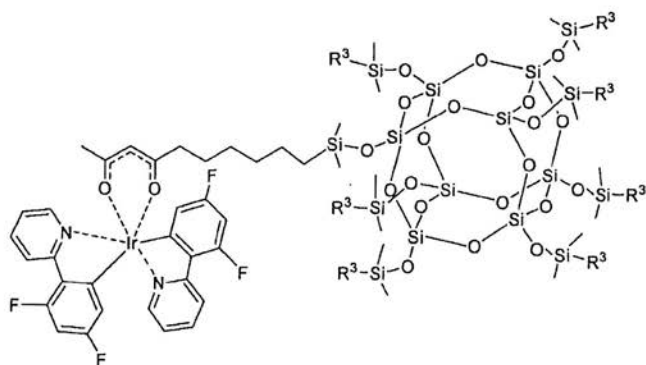
【化 1 7】



10

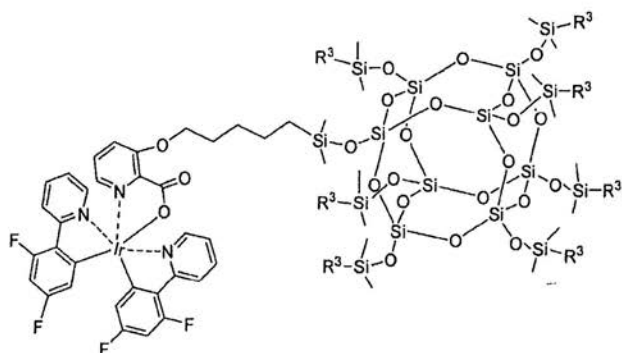


20



30

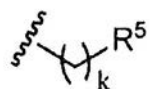
および



40

から選択され、式中、 R^3 は下記式

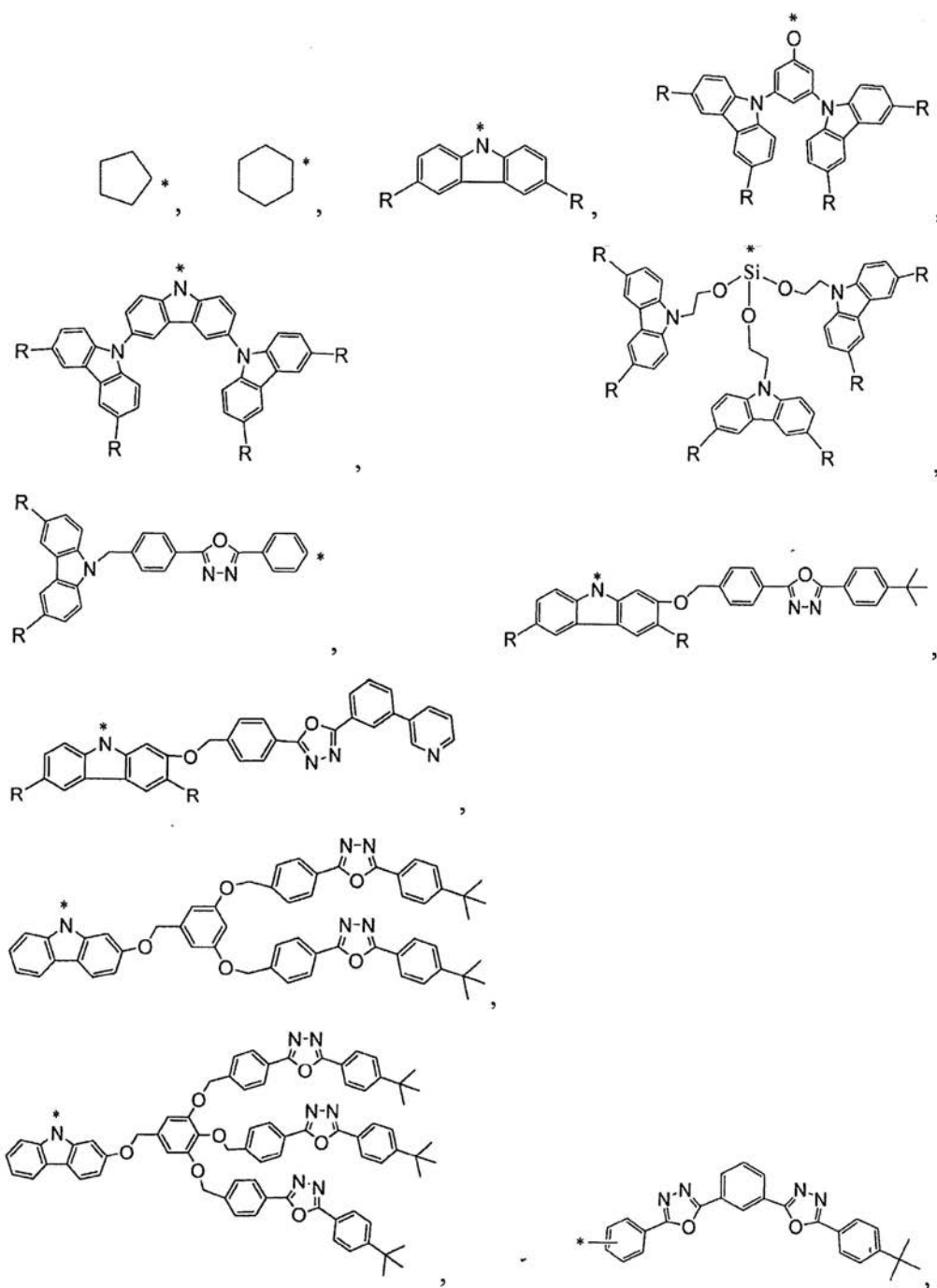
【化 1 8】



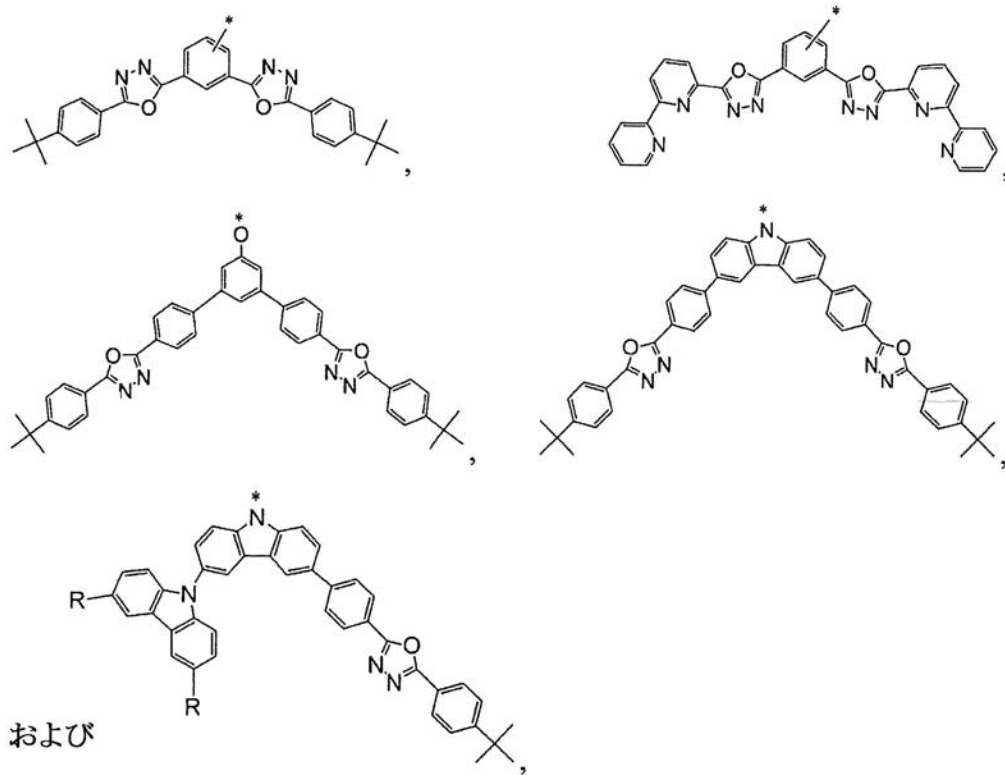
50

を有するホストであり、ここでkは0または1ないし20から選択される整数であり、R⁵は以下から選択することができ：

【化19】



【化 2 0】



10

20

式中、RはHまたはアルキルから独立に選択され、*は結合点を示す、請求項1に記載の組成物。

【請求項12】

電子輸送化合物；

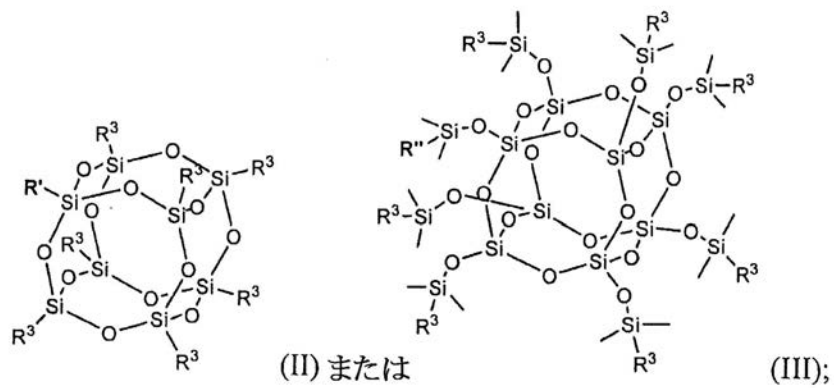
放出性化合物；および

有機溶媒

30

を含む組成物であって、上記放出性化合物が下記式：

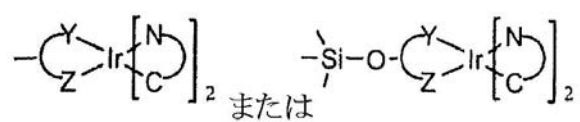
【化 2 1】



40

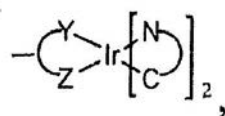
のうちの1つによって表され、式中、R'は

【化 2 2】



によって表され、R' は

【化 2 3】



10

によって表され、ここで各々の

【化 2 4】



は独立に第 1 の任意に置換される二座配位子であり、

20

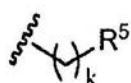
【化 2 5】



は第 2 の任意に置換される二座配位子であり；

R³ は

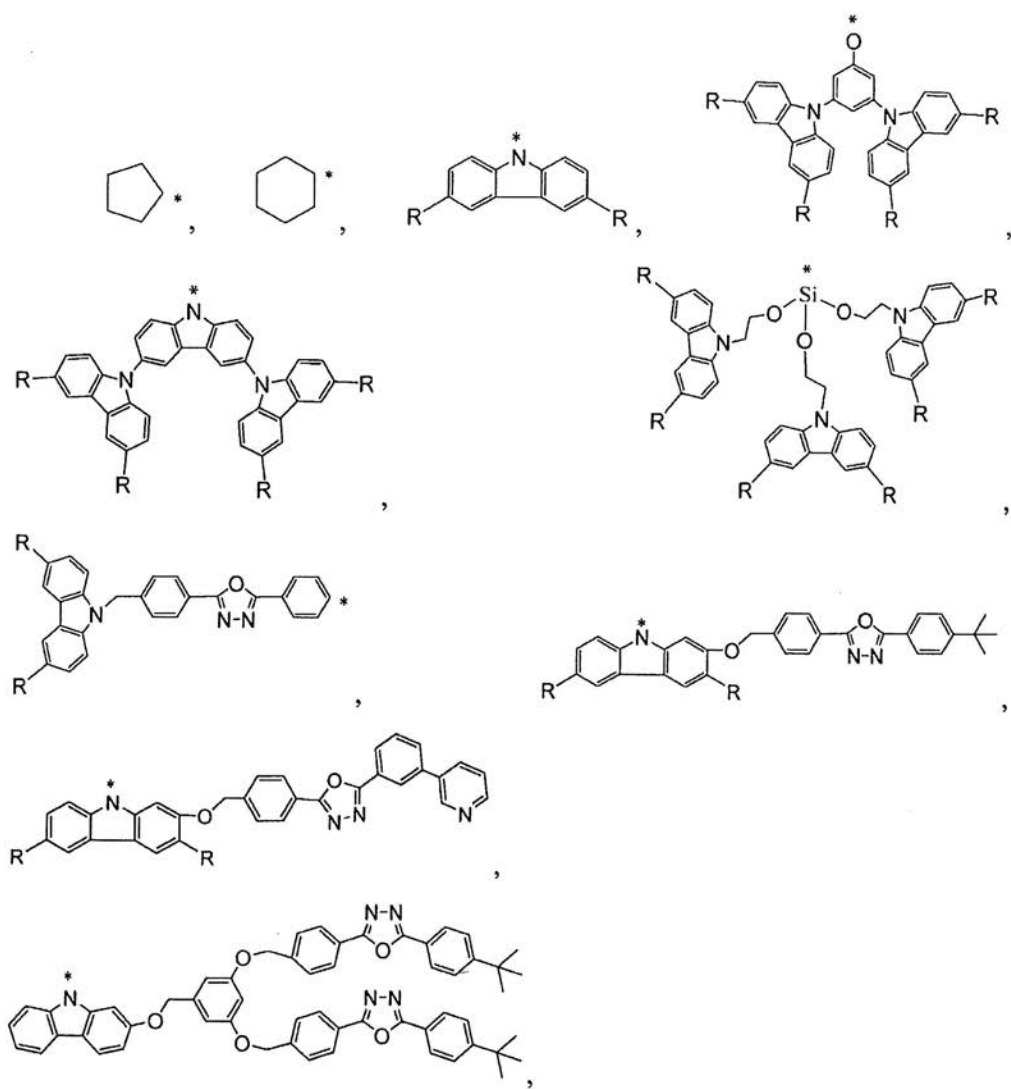
【化 2 6】



30

であり、ここで k は 0 または 1 ないし 20 から選択される整数であり、R⁵ は以下から独立に選択され：

【化 27】

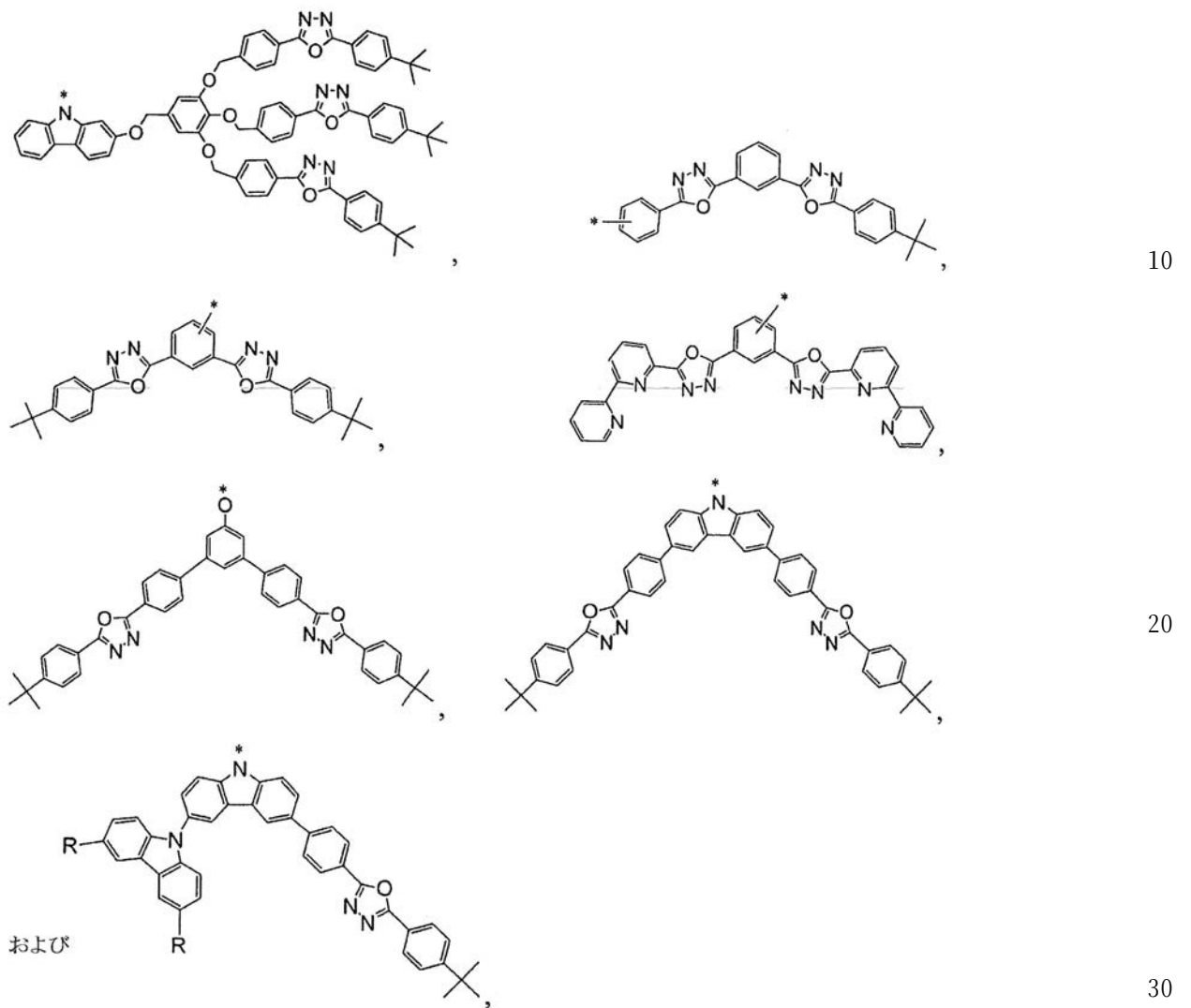


10

20

30

【化 2 8】



式中、RはHまたはアルキルから独立に選択され、*はR³における結合点を示す、組成物。

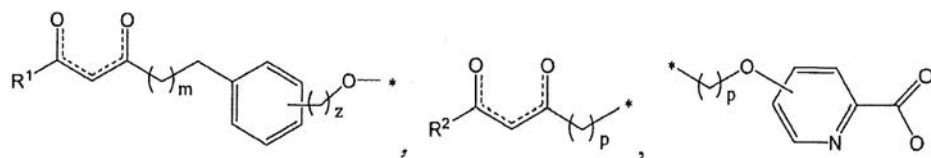
【請求項 13】

【化 2 9】



が

【化 3 0】



およびそれらの任意に置換される誘導体から選択され、式中、mは1ないし9の範囲の整数であり、pは1ないし20の範囲の整数であり、zは0、1または2であり、R¹はアルキル、置換アルキル、アリールおよび置換アリールから選択され、R²はアルキル、置換アルキル、アリールおよび置換アリールから選択され、*はSiへの結合点を示す、

請求項 1 2 に記載の組成物。

【請求項 1 4】

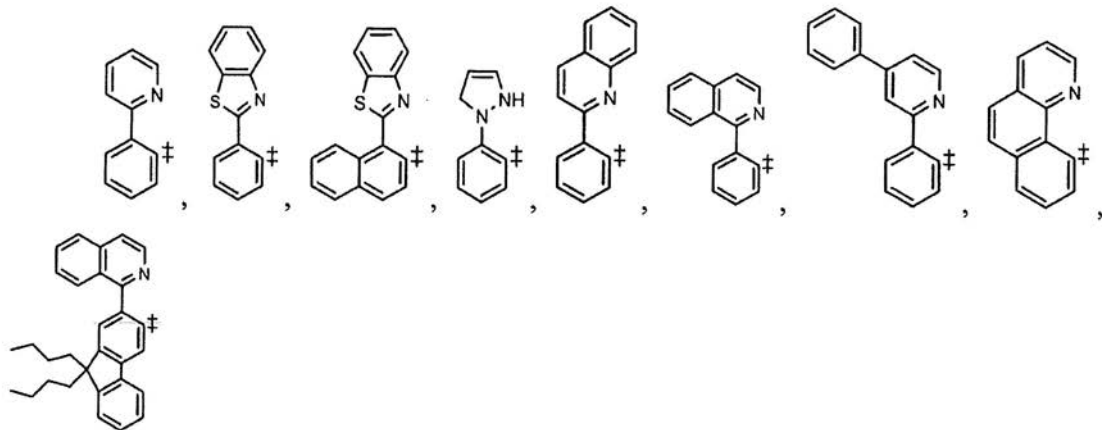
【化 3 1】



が

【化 3 2】

10



20

およびそれらの任意に置換される誘導体から選択され、式中、

【化 3 3】



は I r への結合点を示す、請求項 1 2 または 1 3 に記載の組成物。

30

【請求項 1 5】

上記有機溶媒の分子量が約 70 ないし約 200 g/mol である、請求項 1 2 ないし 1 4 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 1 6】

上記有機溶媒の分子量が約 85 ないし約 150 g/mol である、請求項 1 2 ないし 1 5 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 1 7】

上記有機溶媒がハロゲン化されている、請求項 1 2 ないし 1 6 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 1 8】

上記有機溶媒が：二塩化エチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンおよびそれらの組み合わせから選択される、請求項 1 7 に記載の組成物。

40

【請求項 1 9】

上記有機溶媒が 4-メチル-2-ペンタノンを含む、請求項 1 2 ないし 1 4 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 2 0】

上記有機溶媒が：ベンゼン、トルエン、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンおよび C₁ ~ C₁₀ ケトンから選択される 2 種類の化合物の組み合わせを含む、請求項 1 2 ないし 1 4 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 2 1】

50

上記放出性化合物が約 0.0001 wt % ないし約 10 wt % の濃度で存在する、請求項 12 ないし 20 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 22】

上記放出性化合物が約 0.001 wt % ないし約 5 wt % の濃度で存在する、請求項 12 ないし 21 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 23】

上記放出性化合物が約 0.010 wt % ないし約 1.5 wt % の濃度で存在する、請求項 12 ないし 22 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 24】

上記電子輸送化合物が約 0.1 wt % ないし約 10 wt % の濃度で存在する、請求項 12 ないし 23 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 25】

上記電子輸送化合物が約 0.1 wt % ないし約 1 wt % の濃度で存在する、請求項 12 ないし 24 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 26】

上記電子輸送化合物が約 0.46 wt % の濃度で存在する、請求項 12 ないし 25 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 27】

上記電子輸送化合物が約 0.17 wt % の濃度で存在する、請求項 12 ないし 25 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 28】

20℃で約 1 cP ないし約 20 cP の粘度を有する、請求項 12 ないし 27 のいずれか 1 項に記載の組成物。

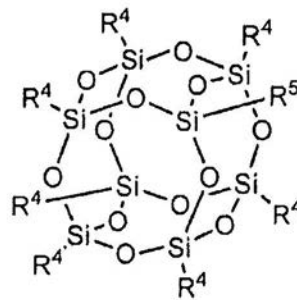
【請求項 29】

20℃で約 1 cP ないし約 10 cP の粘度を有する、請求項 12 ないし 28 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 30】

式 (IV) によって表される放出性化合物：

【化 34】



式 (IV) ;

式中、各々の R⁴ は：

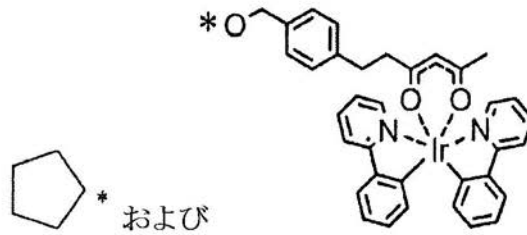
10

20

30

40

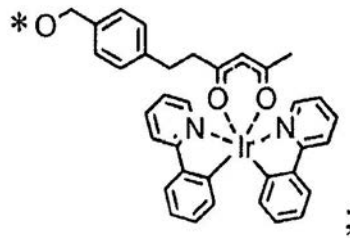
【化 3 5】



から独立に選択され、

R⁵ は

【化 3 6】



である；

電子輸送化合物；および

有機溶媒

を含む、組成物。

【請求項 3 1】

20℃で約1cPないし約20cPの粘度を有する、請求項30に記載の組成物。

【請求項 3 2】

上記有機溶媒がジクロロベンゼンである、請求項30または31に記載の組成物。

【請求項 3 3】

上記正孔輸送化合物をさらに含む、請求項30ないし32のいずれか1項に記載の組成物。 30

【請求項 3 4】

上記正孔輸送化合物がポリ（ビニルカルバゾール）である、請求項33に記載の組成物

【請求項 3 5】

約0.0001wt%ないし約2wt%の上記放出性化合物；

約0.1wt%ないし約5wt%の上記正孔輸送化合物；

約0.1wt%ないし約5wt%の上記電子輸送化合物；

を含み、上記有機溶媒がジクロロベンゼンである、請求項33または34に記載の組成物。

【請求項 3 6】

式（V）によって表される放出性化合物：

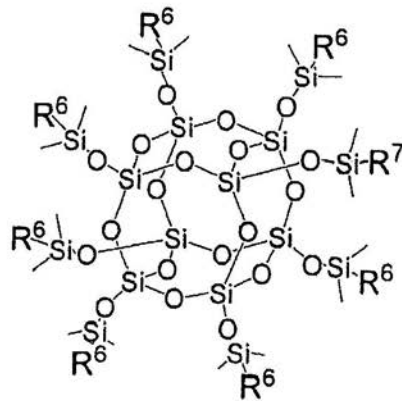
10

20

30

40

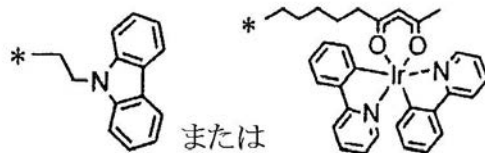
【化 3 7】



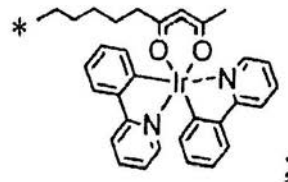
式 (V)

式中、各々の R⁶ は以下：

【化 3 8】

から独立に選択され、R⁷ は

【化 3 9】



である；

電子輸送化合物；および
有機溶媒

を含む、組成物。

【請求項 3 7】

20℃で約 1 cP ないし約 20 cP の粘度を有する、請求項 3 6 に記載の組成物。

【請求項 3 8】

上記有機溶媒がジクロロベンゼンおよび 4-メチル-2-ペンタノンから選択される、
請求項 3 6 または 3 7 に記載の組成物。

【請求項 3 9】

約 0.0001 wt% ないし約 5 wt% の上記放出性化合物；

約 0.1 wt% ないし約 5 wt% の上記電子輸送化合物；および

4-メチル-2-ペンタノン；

を含む、請求項 3 6 ないし 3 8 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 4 0】

正孔輸送化合物をさらに含む、請求項 3 6 ないし 3 9 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 4 1】

上記正孔輸送化合物がポリ（ビニルカルバゾール）である、請求項 4 0 に記載の組成物

。

10

20

30

40

50

【請求項 4 2】

上記有機溶媒がジクロロベンゼンである、請求項 3 6 ないし 4 1 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 4 3】

約 0. 0 0 0 1 w t % ないし約 2 w t % の上記放出性化合物；

約 0. 1 w t % ないし約 5 w t % の上記正孔輸送化合物；

約 0. 1 w t % ないし約 5 w t % の上記電子輸送化合物；

を含み、上記有機溶媒がジクロロベンゼンである、請求項 4 0 または 4 1 に記載の組成物。

【請求項 4 4】

請求項 1 ないし 4 3 のいずれか 1 項に記載の組成物を導電性基板上にインクジェットプリンタによって被着させる工程を含む、発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

関連出願への相互参照

本願は 2 0 0 8 年 1 0 月 1 3 日出願の米国仮出願第 6 1 / 1 0 5 0 1 8 号に対する優先権を主張し、その仮出願は参照によりその全体がここに組み込まれる。

【0 0 0 2】

本発明は発光組成物およびそれらの発光組成物を含む発光素子に関する。具体的には、本発明は印刷可能である発光組成物およびイリジウム官能化ナノ粒子を含む発光素子に関する。

【背景技術】

【0 0 0 3】

有機発光ダイオード（O L E D）は小分子または高分子蛍光化合物もしくはリン光化合物で構成され得る。O L E D は陰極、正孔輸送層、放出層、電子輸送層および陽極を含む。O L E D 素子は有機化合物（放出）層内部での正電荷（正孔）および負電荷（電子）の再結合の結果として光を放出する。この有機化合物は放射過程の性質に依存して電子蛍光物質または電子リン光物質と呼ばれる。O L E D 素子は光度を高めるように開発され、かつ寿命が増加しているため、追加層、例えば、正孔遮断層および電子遮断層が O L E D 素子に組み込まれている。しかしながら、より多くの材料層の導入は O L E D 構造をますます複雑にする。この複雑性の増加は製造過程を著しく困難にする。その上、層の追加は、層の厚みの制御の不足が性能を損ない得るため、製造をより困難にする。したがって、O L E D の性能の改善はしばしばうんざりするものであり、困難であり、かつ経費がかかる。

【0 0 0 4】

O L E D 素子内にこれら上述の層を製造するための幾つかの方法が存在する。主な方法論には乾式処理および湿式処理が含まれる。乾式処理は液体なしに実施される処理である。乾式処理操作の例には乾式エッチング、レーザー切断、化学蒸着および真空蒸着が含まれる。乾式処理法には幾つかの欠点があり、それには連続蒸着の最中に前に蒸着した層の厚みまたは組成を制御することが困難であること、装置の設置および維持の高いコスト、遅い処理、並びに大面積を有する基板に関する困難性が含まれる。したがって、湿式製造法が著しい有利をもたらす得る。

【0 0 0 5】

溶液または湿式処理には、溶媒中での前駆体物質の溶解または懸濁およびその溶液の望ましい基板への塗布が含まれる。例示的な方法論にはスピンコーティングおよびインクジェット塗布が含まれる。スピンコーティングは、コーティング過程の最中に多量の溶解溶液が所望の表面から分離するため、望ましくないものであり得る。したがって、多量の物質が廃棄され、製造コストはより高価である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

インクジェット製造のほうが安価である。インクジェット製造は単純な方法および短時間での微細なパターンニングをも可能にする。さらに、インクの放出量を調整することにより、またはインク濃度を調整することにより、層の厚みが容易に制御されるため、色バランスおよび明度（輝度）のような発光特性のより良好な制御がもたらされる。

【課題を解決するための手段】

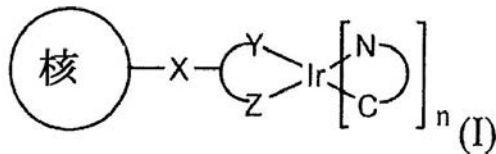
【0007】

本発明者らは、インクジェットプリンタにおいて発光組成物および素子の製造に用いることができるインク組成物としてとりわけ有用である、組成物を発見している。ここで説明される幾つかの実施形態は、ナノ粒子核およびイリジウム錯体を含み得るイリジウム官能化ナノ粒子を含む組成物に関する。他の実施形態において、ここで説明されるイリジウム官能化ナノ粒子は発光性、例えば、白色発光性である。

【0008】

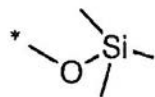
ここで開示される実施形態の1つは、電子輸送化合物、放出性化合物および有機溶媒を含む組成物であって、放出性化合物が式（I）：

【化1】



によって表され、式中、核はナノ粒子核であり、nは2であり、Xは単結合または

【化2】



であり；各々の

【化3】



は独立に第1の任意に置換される二座配位子であり；

【化4】



は：

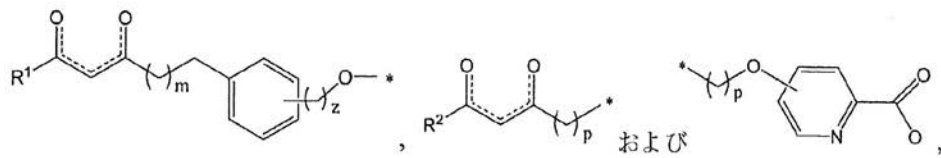
10

20

30

40

【化 5】

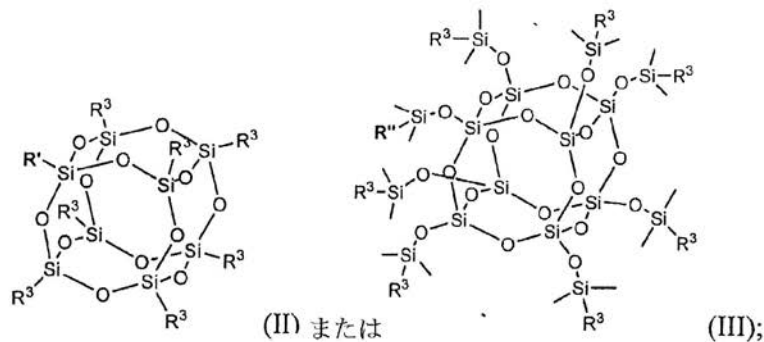


から選択される第 2 の任意に置換される二座配位子であり、ここで m は 1 ないし 9 の範囲の整数であり、 p は 1 ないし 20 の範囲の整数であり、 z は 0、1 または 2 であり、 R^1 はアルキル、置換アルキル、アリールおよび置換アリールから選択され、 R^2 は：アルキル、置換アルキル、アリールおよび置換アリールから選択され、 $*$ は第 2 の任意に置換される二座配位子の核または X への結合点を示す。

【0009】

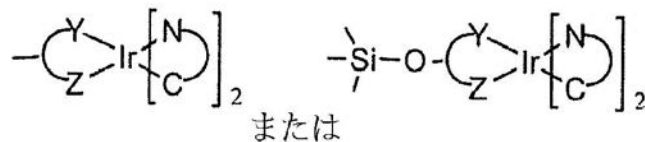
またここで開示される実施形態の 1 つは、電子輸送化合物、放出性化合物および有機溶媒を含む組成物であって、放出性化合物が下記式：

【化 6】



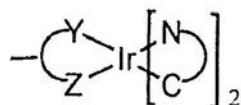
のうちの 1 つによって表され、式中、 R' は

【化 7】



によって表され、 R'' は

【化 8】



によって表され、ここで各々の

【化 9】



は独立に第 1 の任意に置換される二座配位子であり、

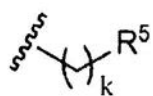
【化 10】



10

は第 2 の任意に置換される二座配位子であり； R^3 は

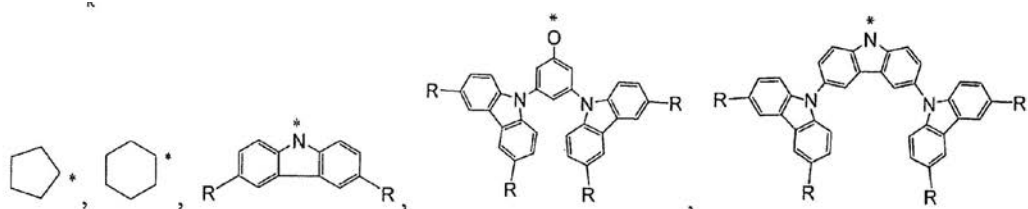
【化 11】



20

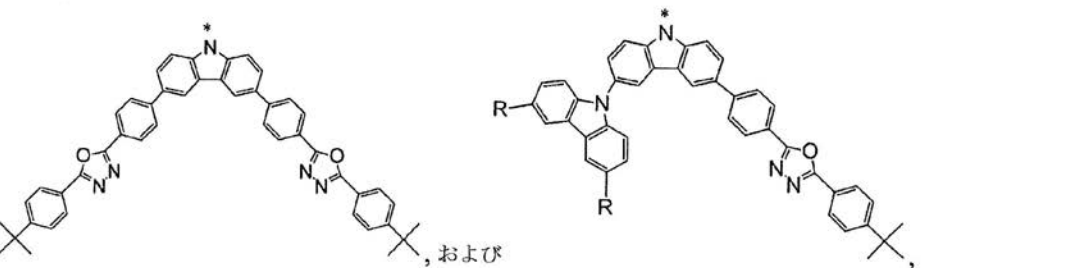
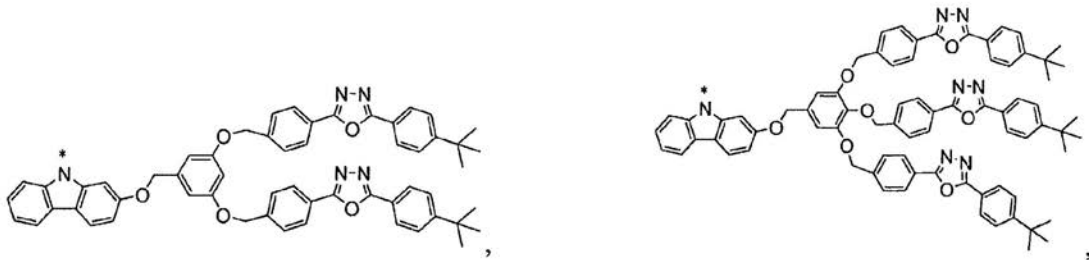
であり、ここで k は 0 または 1 ないし 20 から選択される整数であり、 R^5 は以下から独立に選択され：

【化 12】



30

【化 1 3】



【0010】

RはHまたはアルキルから独立に選択され、*はR³における結合点を示す。

【0011】

別の実施形態では、インクジェットプリンタによって導電性基板にここで開示されるあらゆる組成物を被着させる工程を含む、発光素子の製造方法が提供される。

【0012】

別の実施形態では、式(I V)によって表される放出性化合物、および電子輸送化合物；および有機溶媒を含む組成物(I V)が提供される。

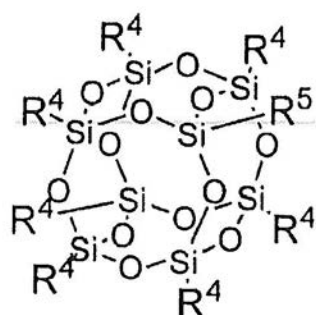
10

20

30

40

【化 1 4】



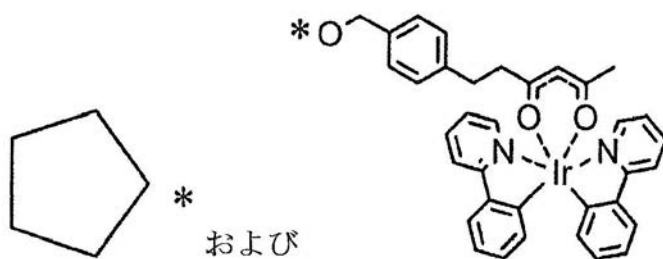
10

式 (IV)

式 (IV) に関して、各々の R⁴ は：

【化 1 5】

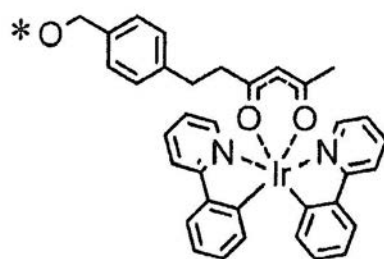
20



30

から独立に選択され； R⁵ は

【化 1 6】



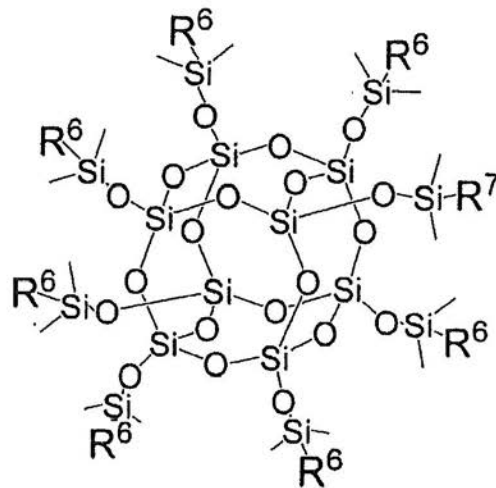
40

である。

【0013】

別の実施形態は、式 (V) によって表される放出性化合物、電子輸送化合物および有機溶媒を含む組成物 (V) である。

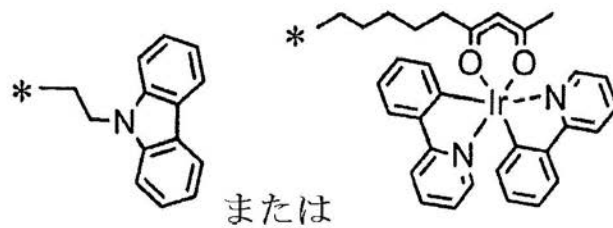
【化 1 7】



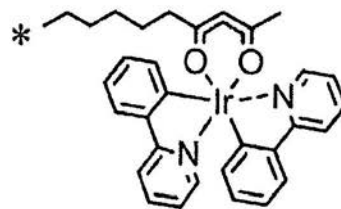
式 (V)

式 (V) に関して、各々の R^6 は以下：

【化 1 8】

から独立に選択され； R^7 は

【化 1 9】



である。

【0014】

これらの実施形態および他の実施形態を以下でより詳細に説明する。

【発明を実施するための形態】

【0015】

ナノ粒子は約 100 nm 以下の断面寸法（例えば、球状である場合には直径）を有する粒子である。ナノ粒子は、凝集、堆積および／または自己組織化して約 100 nm 以下の粒子になる能力を有する、可溶性または不溶性ポリマー（コポリマー、超分岐ポリマー等）であり得る。式 (I I) のシルセスキオキサン基がナノ粒子の一例である。

【0016】

デンドリマーはナノ粒子の例である。デンドリマーは小分子およびポリマーの両者の有用な特性を示す分岐分子物質である。例えば、Frechet, J. M. J.; Hawker, C. J. *Comprehensive Polymer Science*, 2nd Supplement; Pergamon: Oxford, England, 1996; pp140-206を参照のこと。デンドリマーは、中心核、高度に分岐しているが実質的に規則的な反復性構築単位および多数の周辺末端基を含む三次元構造を有する、実質的に単分散の合成巨大分子である。これらの用語のより詳細な説明はG. Odian, *Principles of Polymerization*, John Wiley, New York, 2nd Ed., 1981, pp. 177-179およびW. R. Sorenson, F. Sweeney and T. W. Campbell, *Preparative Methods of Polymer Chemistry*, John Wiley, New York, 3rd ed., 2001, pp. 442-444に見出され、それらは両者とも参照によりそれら全体がここに組み込まれる。デンドリマーの周辺における多くの官能基は、理想的には、例えば共有結合により、発光性ルモフォア (lumophores) の組み込みに適する。ルモフォアの結合に適合するようにするデンドリマー内の周辺官能基の修飾は、‘ ‘Dendrimers III: Design Dimension Function’ ’, Voegtler, F., Vol. Ed. Top. Curr. Chem. 2001, 212に記述される一般法によって行うことができる。同様の方法をポリマーナノ粒子の官能化に用いることもできる。

10

20

【0017】

他に指示されない限り、置換基が「任意に置換される」または「置換される」と称されるとき、その置換基は、アルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、シクロアルキニル、アリール、ヘテロアリール、ヘテロアリシクリル、アラルキル、ヘテロアラルキル、(ヘテロアリシクリル) アルキル、ヒドロキシ、保護ヒドロキシ、アルコキシ、アリールオキシ、アシル、エステル、メルカプト、アルキルチオ、アリールチオ、シアノ、ハロゲン、カルボニル、チオカルボニル、O-カルバミル、N-カルバミル、O-チオカルバミル、N-チオカルバミル、C-アミド、N-アミド、S-スルホンアミド、N-スルホンアミド、C-カルボキシ、保護C-カルボキシ、O-カルボキシ、イソシアナト、チオシアナト、イソチオシアナト、ニトロ、シリル、スルフェニル、スルフィニル、スルホニル、ハロアルキル、ハロアルコキシ、トリハロメタンスルホニル、トリハロメタンスルホンアミド並びに一および二置換アミノ基を含むアミノ並びにそれらの保護誘導体から個別に、かつ独立に選択される、約1ないし約20原子を含む1以上の基で置換されていてもよい基であることを意味する。

30

【0018】

本明細書で用いられる「アリール」という用語は、完全に非局在化した π 系を有する、単環 $C_3 \sim 20$ 炭素環系および多環 $C_3 \sim 20$ 炭素環系を指す。例示的なアリール基はフェニルおよびナフチルである。

【0019】

本明細書で用いられる「アルキル」という用語は1ないし35個の炭素原子の直鎖または分岐鎖である。アルキル基の例としては、限定されるものではないが、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル等が挙げられる。

40

【0020】

本明細書で用いられる「シクロアルキル」という用語は、3ないし35個の炭素原子を有する、完全に飽和した炭素単環式環系および炭素多環式環系を指す。

【0021】

「単座配位子」は、金属イオンのような中心原子への1つの結合(例えば、配位共有結合および/または共有結合)を形成する配位子を指す。単座配位子は中性分子または孤立電子対を有するイオンであり得る。「二座」配位子は、中心原子への2つの結合(例えば

50

、配位共有結合および／または共有結合）を形成する配位子を指す。

【0022】

本明細書で用いられる場合、「リン光」という用語は有機分子の三重項励起状態からの放射を指す。「蛍光」という用語は有機分子の一重項励起状態からの放射を指す。

【0023】

「凝集放射体 (aggregate emitter)」は基底状態および／または励起状態で結合する2種類以上の発光化合物を含む。「エキシマー」は、2つの同一分子にわたって広がり、凝集放射体を含む発光化合物が励起状態では結合するが基底状態では結合しないときに形成される、励起状態波動関数を有する二量体である。

【0024】

「シルセスキオキサン」という用語はケイ素および酸素からなる多環式化合物のファミリーの一般名である。シルセスキオキサンはシラセスキオキサンおよび多面体オリゴマーシルセスキオキサン (POSS) としても知られる。

【0025】

金属の「仕事関数」は金属の表面から電子を引き出すのに必要な最少エネルギーの量である。

【0026】

「高仕事関数金属」は、正孔を容易に注入し、典型的には4.5以上の仕事関数を有する金属または合金である。

【0027】

「低仕事関数金属」は、電子を容易に失い、典型的には4.3未満の仕事関数を有する金属または合金である。

【0028】

「湿式過程」は本明細書では当業者によって理解されるその通常の意味で用いられ、それには層内に含まれる物質が水溶液または有機溶液中に存在する層を形成する過程が含まれる。湿式過程の例としては、限定されるものではないが、噴霧、スピンコーティング、ドロップキャストリング、インクジェット印刷およびスクリーン印刷が挙げられる。

【0029】

物質は、それが白色光を放射する場合、白色光放射性である。白色光はおおよそそのCIE色座標 ($X=1/3$ 、 $Y=1/3$) を有する光である。CIE色座標 ($X=1/3$ 、 $Y=1/3$) は無彩色点と定義される。XおよびY色座標は色と一致するようにCIE原色に適用される重みである。これらの用語のより詳細な説明はCIE 1971, International Commission on Illumination, Colorimetry: Official Recommendations of the International Commission on Illumination, Publication CIE No. 15 (E-1.3.1) 1971, Bureau Central de la CIE, Paris, 1971およびF. W. Billmeyer, Jr., M. Saltzman, Principles of Color Technology, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1981に見出すことができ、これらの両者は参照によりそれらの全体がここに組み込まれる。演色評価数 (CRI) は様々な色を表示する能力を指し、これには0ないし100の範囲の値があって100が最良である。

【0030】

一実施形態は電子輸送化合物、放出性化合物および有機溶媒を含む組成物を提供する。幾つかの実施形態において、組成物は正孔輸送化合物をさらに含むことができる。組成物は印刷過程による発光素子の製造に有用である。組成物はインクジェットプリンタにより使用することができる。

【0031】

放出性化合物はナノ粒子核に結合するイリジウム錯体（すなわち、イリジウム官能化ナノ粒子）を含む。幾つかの実施形態において、イリジウム錯体はリン光放射体であり得る

10

20

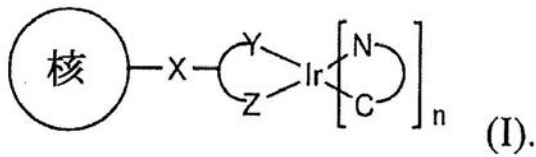
30

40

50

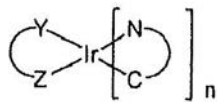
。一実施形態において、イリジウム官能化ナノ粒子は以下のような式（I）によって表される。

【化 2 0】



式（I）における核はナノ粒子核を表し、その一方で

【化 2 1】



はイリジウム錯体を表す。イリジウム錯体における n は 2 であり、各々の

【化 2 2】



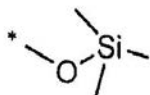
は独立に第 1 の任意に置換される二座配位子であり、

【化 2 3】



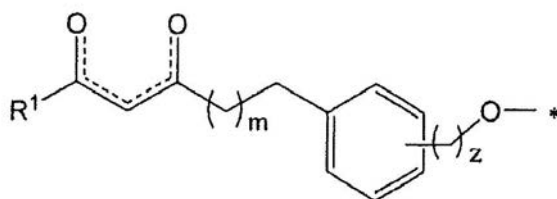
は第 2 の任意に置換される二座配位子である。式（I）における X は単結合または

【化 2 4】



であり得る。幾つかの実施形態において、第 2 の任意に置換される二座配位子は

【化 2 5】



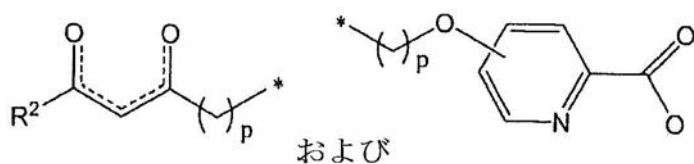
10

20

30

40

【化 2 6】



から選択することができ、式中、 m は1ないし9の範囲の整数であり、 p は1ないし20の範囲の整数であり、 z は0、1または2であり、 R^1 はアルキル、置換アルキル、アリールおよび置換アリールから選択され、 R^2 は：アルキル、置換アルキル、アリールおよび置換アリールから選択され、 $*$ は、第2の任意に置換される二座配位子の核またはXへの結合点を示す。

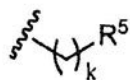
10

【0032】

幾つかの実施形態において、式(I)のイリジウム官能化ナノ粒子は核に結合する少なくとも1つのホストをさらに含み、その少なくとも1つのホストは正孔輸送物質、電子輸送物質またはそれらの混合物であり得る。換言すると、少なくとも1つのホストは正孔輸送物質および電子輸送物質から独立に選択される。幾つかの実施形態において、少なくとも1つのホストは

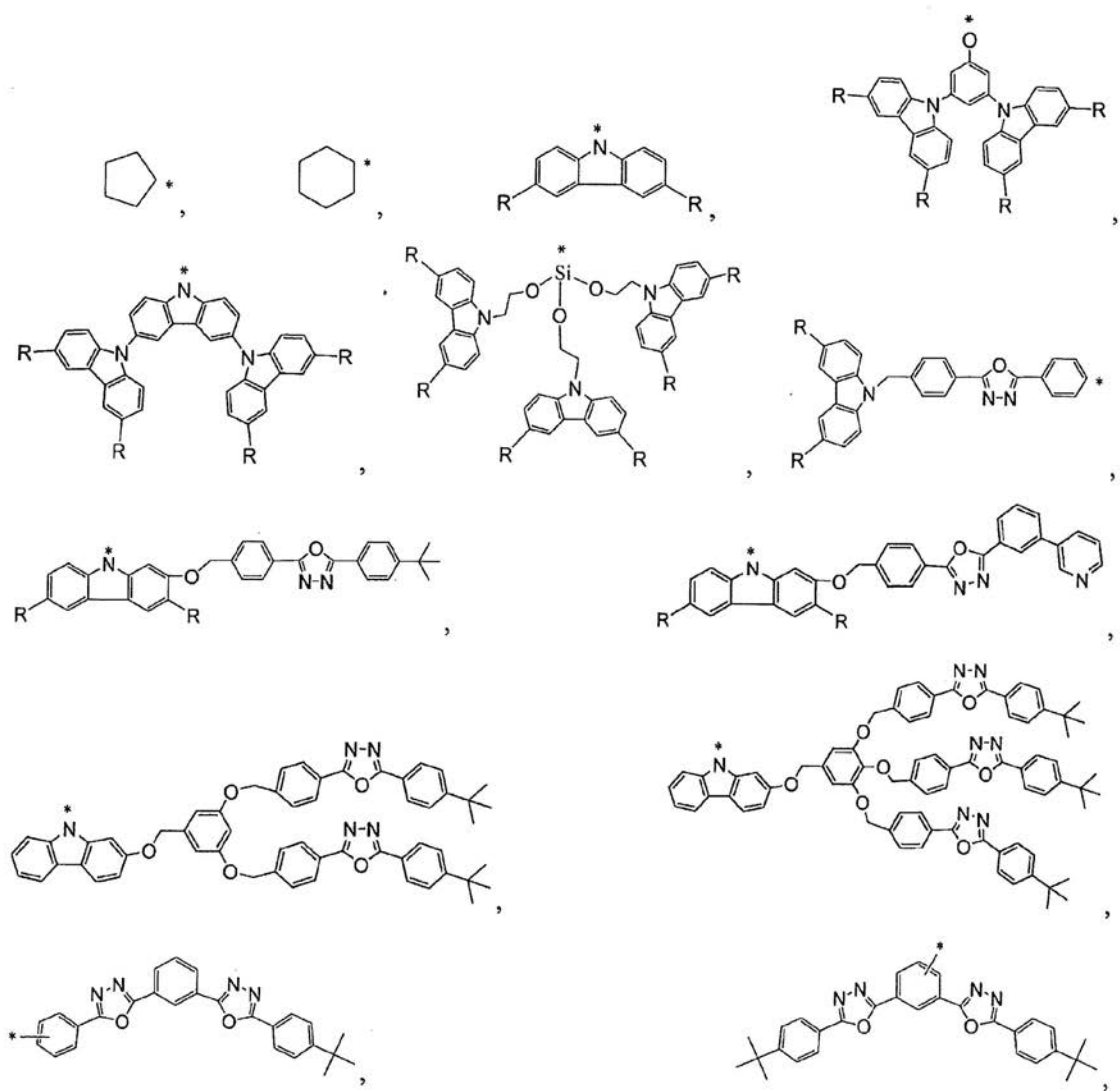
20

【化 2 7】

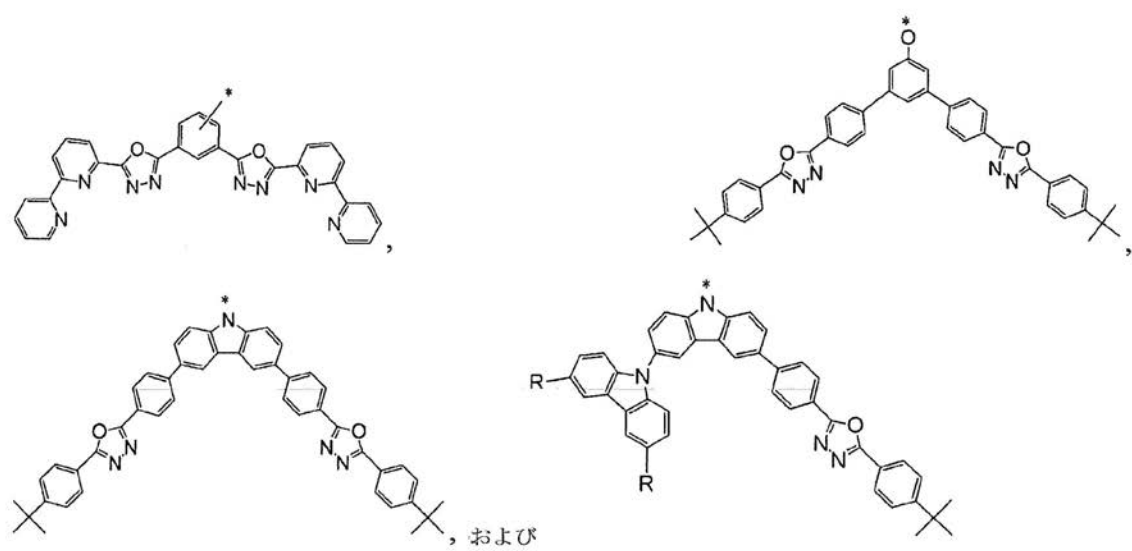


を含むことができ、ここで k は0であるか、または1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19および20から選択される整数である。各々の R^5 は以下から独立に選択され：

【化 2 8】



【化 2 9】



式中、RはHまたはアルキルから独立に選択され、*は結合点を示す。

【化30】



はその結合が核に結合することを示す。

【0033】

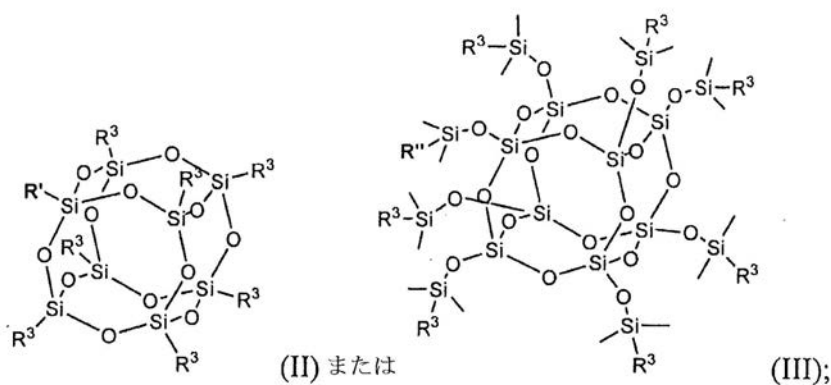
幾つかの実施形態において、核はシルセスキオキサン、シクロホスファゼン、トリアジン、シクロデキストリン、カリザレン、フタロシアニンおよびシリカ粒子からなる群より選択される部分を含むことができる。一実施形態において、核は[POSS]である。

10

【0034】

幾つかの実施形態において、イリジウム官能化ナノ粒子または放出性化合物は以下の式：

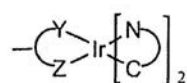
【化31】



20

によって表すことができ、式中R'およびR''の両者はIr錯体であり、R'は

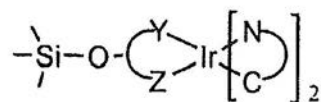
【化32】



30

または

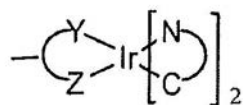
【化33】



によって表され、R''は

40

【化34】



によって表され、ここで各々の

【化 3 5】



は独立に第 1 の任意に置換される二座配位子であり、

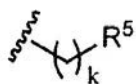
【化 3 6】



10

は第 2 の任意に置換される二座配位子である。R³ は

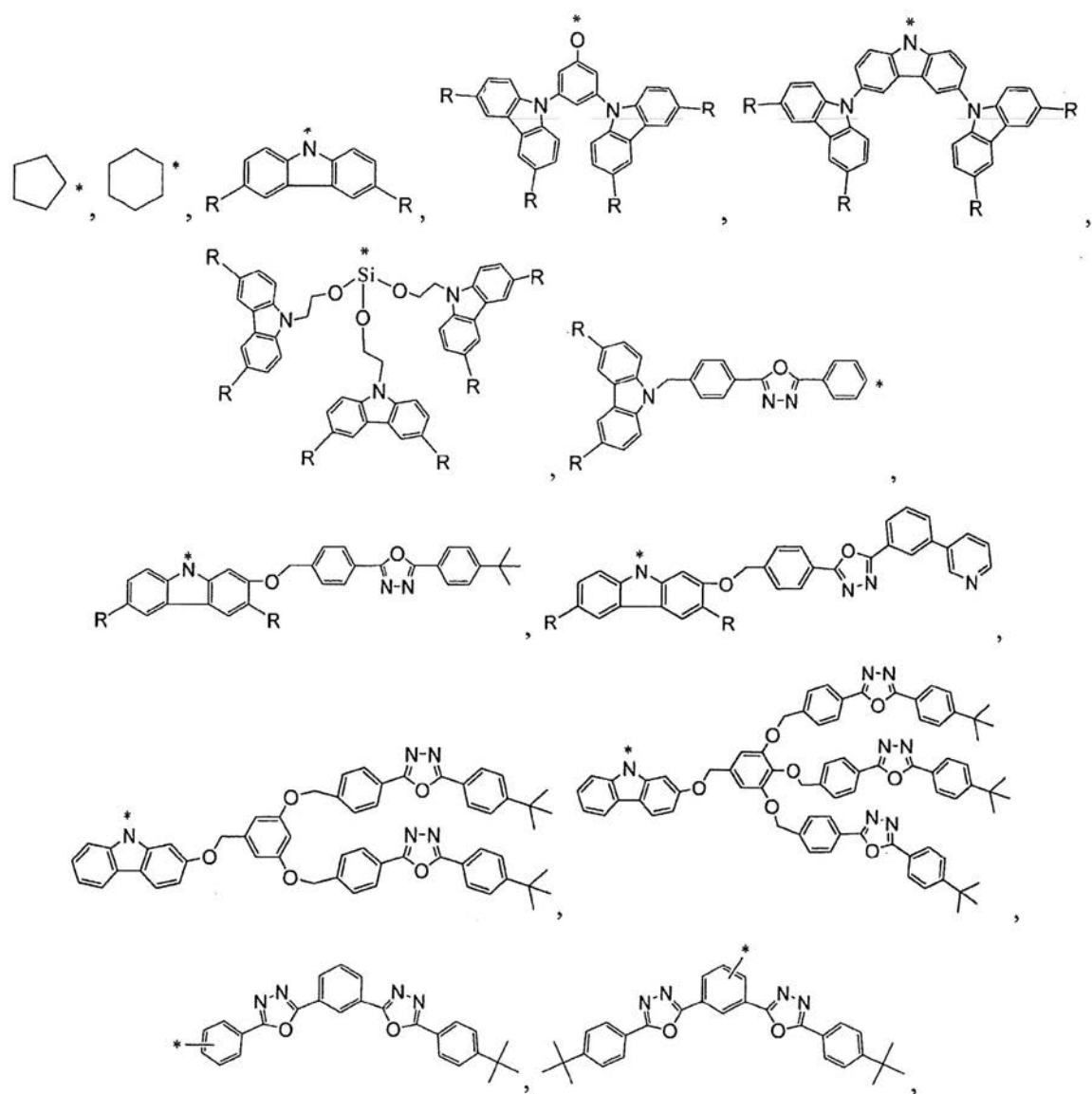
【化 3 7】



であり、式中、k は 0 または 1 ないし 20 から選択される整数である。幾つかの実施形態において、R³ はホストであってもよく、式 (I)、(I I) および (I I I) における各々の R⁵ は独立に以下から選択され：

20

【化 3 8】

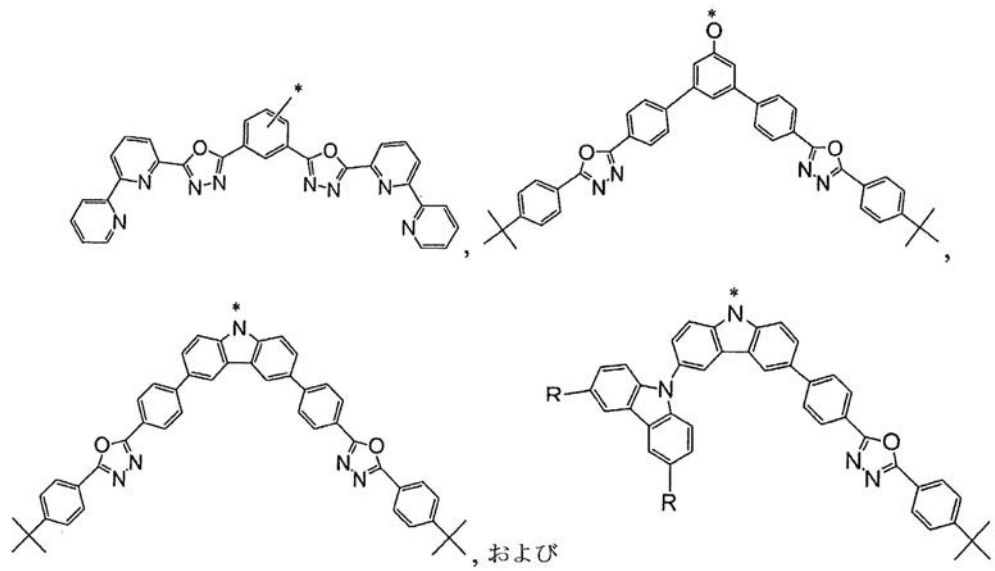


10

20

30

【化 3 9】



10

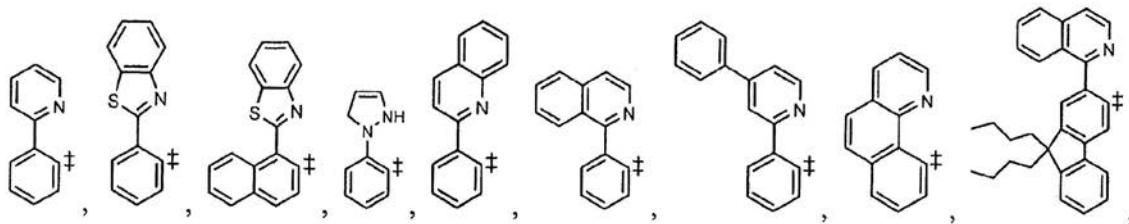
式中、RはHまたはアルキルから独立に選択され、*はSiまたはR³内のアルキル基への結合点を示す。幾つかの実施形態において、2以上のホストがイリジウム官能化ナノ粒子錯体内に存在することができる。幾つかの実施形態において、発光組成物は式(I)、(II)または(III)の化合物から独立に選択される複数のイリジウム官能化ナノ粒子を含むことができる。

20

【0035】

幾つかの実施形態において、第1の任意に置換される二座配位子は以下：

【化 4 0】



30

およびそれらの任意に置換される誘導体から独立に選択することができ、式中、

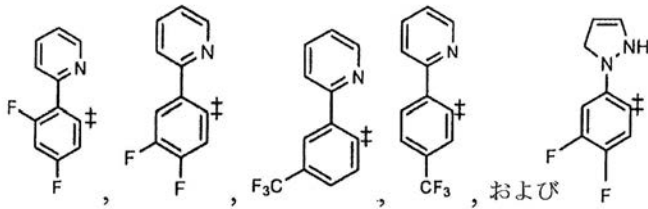
【化 4 1】



40

はIrへの結合点を示す。幾つかの実施形態において、第1の任意に置換される二座配位子は以下の置換誘導体：

【化 4 2】



から独立に選択することもでき、式中、

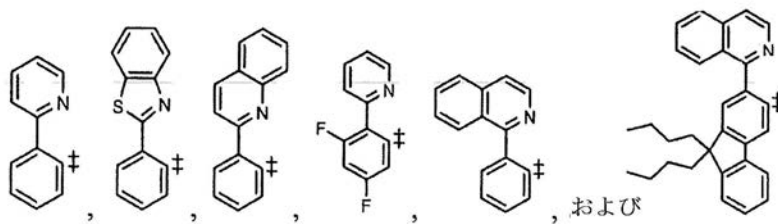
【化 4 3】

10



は I r への結合点を示す。幾つかの実施形態において、第 1 の二座配位子は以下：

【化 4 4】



20

から独立に選択することができ、式中、

【化 4 5】



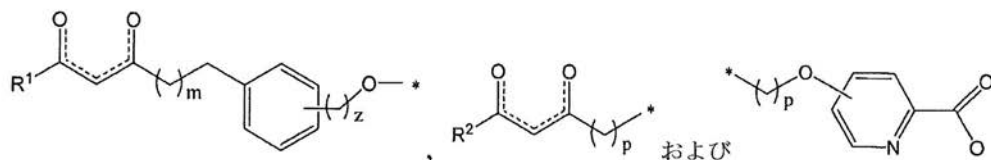
30

は I r への結合点を示す。幾つかの実施形態において、2つの二座配位子または2つの任意に置換される二座配位子は同じであり得る。

【0 0 3 6】

幾つかの実施形態において、第 2 の任意に置換される二座配位子は以下の基：

【化 4 6】



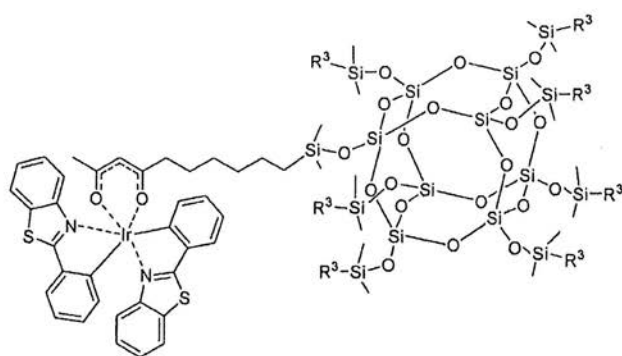
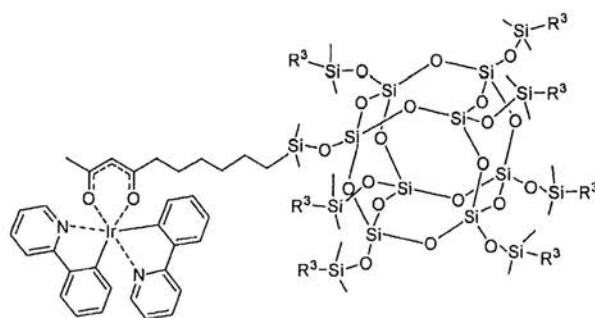
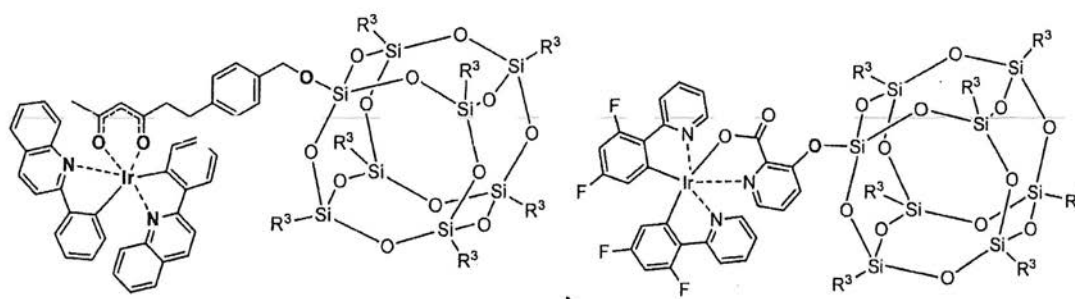
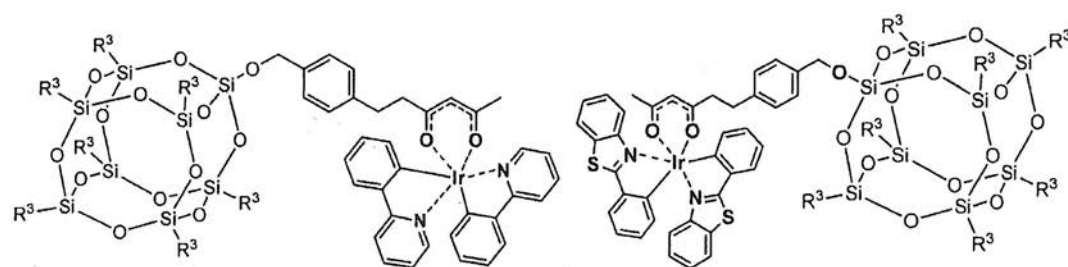
40

から選択することができ、式中、mは1ないし9の範囲の整数であり、pは1ないし20の範囲の整数であり、zは0、1または2であり、R¹はアルキル、置換アルキル、アリールおよび置換アリールから選択され、R²は：アルキル、置換アルキル、アリールおよび置換アリールから選択され；*は核またはXへの結合点を示す。

【0 0 3 7】

本明細書に記載される一実施形態は：

【化 4 7】

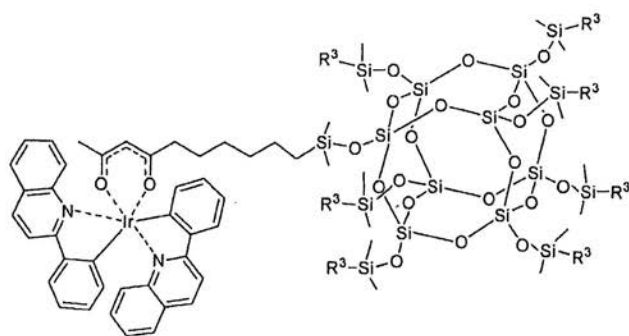


10

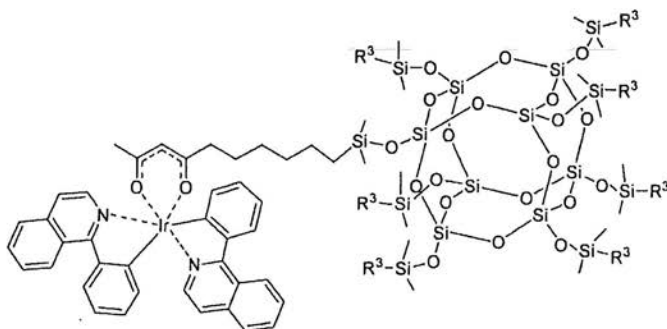
20

30

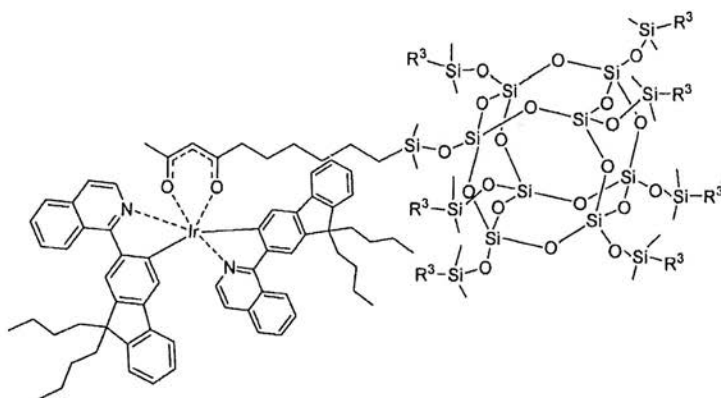
【化 4 8】



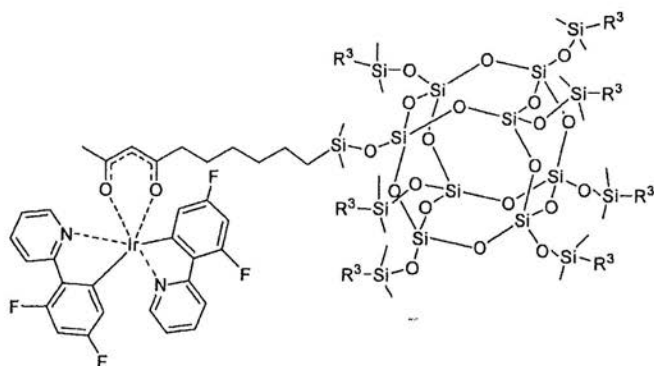
10



20



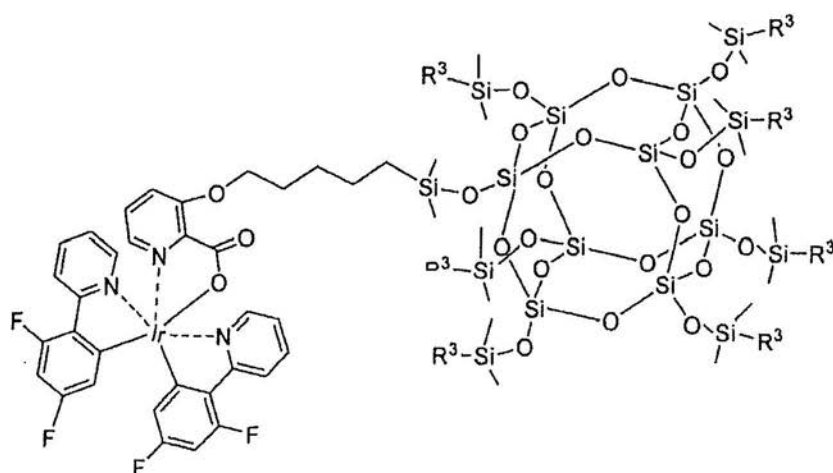
30



40

, および

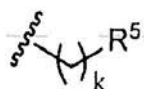
【化 4 9】



10

から選択される 1 以上の式 (I) の化合物を含む組成物に関し、式中、 R^3 は以下の式

【化 5 0】



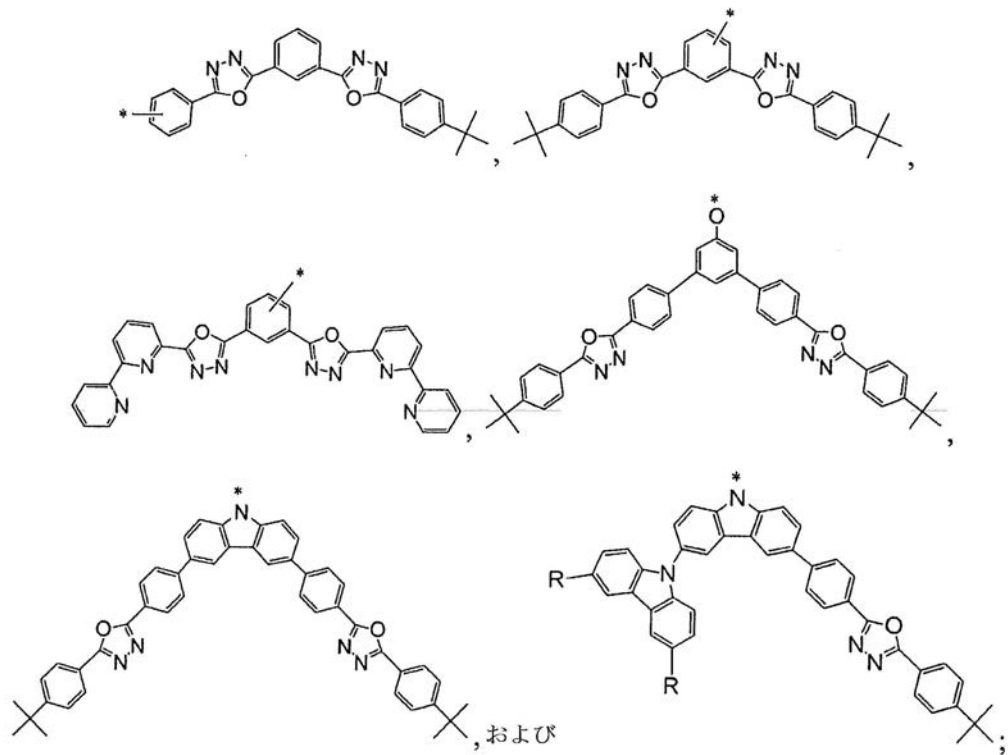
20

のうちの 1 つを有するホストであり、ここで k は 0 または 1 ないし 20 から選択される整数であり、 R^5 は以下から選択することができ：

[illegible]

20

【化 5 2】

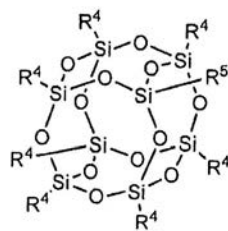


式中、RはHまたはアルキルから独立に選択され、*はSiまたはR³内のアルキル基への結合点を示す。

【0038】

幾つかの実施形態において、イリジウム官能化ナノ粒子または放出性化合物は下記式：

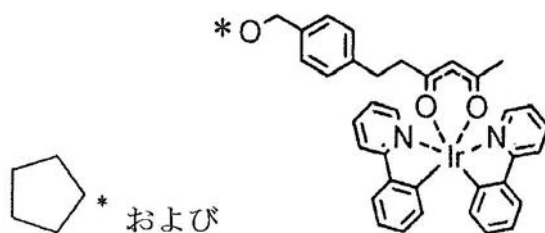
【化 5 3】



式 (IV) ;

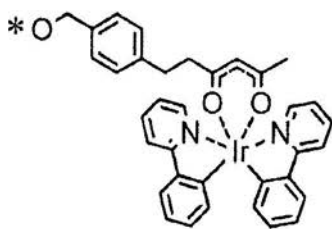
によって表すことができ、式中、各々のR⁴は：

【化 5 4】



から独立に選択され、R⁵は

【化 5 5】



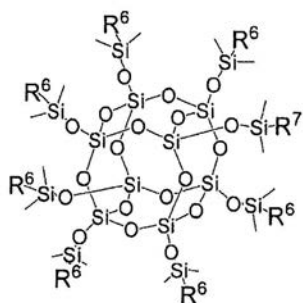
である。

10

【0039】

幾つかの実施形態において、イリジウム官能化ナノ粒子または発光性化合物は下記式：

【化 5 6】

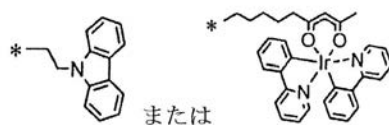


式 (V)

20

によって表すことができ、式中、各々の R^4 は：

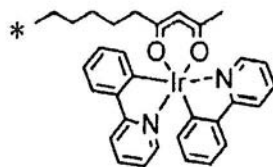
【化 5 7】



30

から独立に選択され、 R^7 は

【化 5 8】



40

である。

【0040】

幾つかの実施形態において、組成物はナノ粒子核に結合しないホスト物質をさらに含むことができる。例示的なホスト物質は当業者に公知である。例えば、発光層に含まれるホスト物質は以下から選択される任意に置換される化合物であり得る：芳香族置換アミン、芳香族置換ホスフィン、チオフエン、オキサジアゾール、2-(4-ビフェニリル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール (PBD)、1,3-ビス(N,N-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール (OXD-7)、トリアゾール、3-フェニル-4-(1'-ナフチル)-5-フェニル-1,2,

50

4-トリアゾール (TAZ)、3, 4, 5-トリフェニル-1, 2, 3-トリアゾール、3, 5-ビス (4-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル [1, 2, 4] トリアゾール、芳香族フェナントロリン、2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニルフェナントロリン (バトクプロインまたはBCP)、2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、キノリン、アルミニウムトリス (8-ヒドロキシキノレート) (Alq3)、ピリジン、ジシアノイミダゾール、シアノ置換芳香族化合物、1, 3, 5-トリス (2-N-フェニルベンゾイミダゾール) ベンゼン (TPBI)、4, 4'-ビス [N- (ナフチル)-N-フェニルアミノ] ビフェニル (α -NPD)、N, N'-ビス (3-メチルフェニル) N, N'-ジフェニル [1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン (TPD)、4, 4'-ビス [N, N'- (3-トリル) アミノ]-3, 3'-ジメチルビフェニル (M14)、4, 4'-ビス [N, N'- (3-トリル) アミノ]-3, 3'-ジメチルビフェニル (HMTPD)、1, 1-ビス (4-ビス (4-メチルフェニル) アミノフェニル) シクロヘキサン、カルバゾール、4, 4'-N, N'-ジカルバゾール-ビフェニル (CBP)、ポリ (9-ビニルカルバゾール) (PVK)、N, N'N''-1, 3, 5-トリカルバゾロイルベンゼン (tCP)、ポリチオフエン、ベンジジン、N, N'-ビス (4-ブチルフェニル)-N, N'-ビス (フェニル) ベンジジン、トリフェニルアミン、4, 4', 4'-トリス (N- (ナフチレン-2-イル)-N-フェニルアミノ) トリフェニルアミン (MTDATA)、フェニレンジアミン、ポリアセチレンおよびフタロシアニン金属錯体。可能性のあるホストとして上に記載される基が正孔輸送物質または電子輸送物質として機能し得ることは当業者には理解される。

10

20

【0041】

幾つかの実施形態において、組成物中の電子輸送化合物は、例えば、アルミニウムトリス (8-ヒドロキシキノレート) (Alq3)、2- (4-ビフェニル)-5- (4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール (PBD)、1, 3-ビス (N, N-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール (OXD-7)、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 (TAZ)、2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニルフェナントロリン (バトクプロインまたはBCP) および 1, 3, 5-トリス [2-N-フェニルベンゾイミダゾール-z-イル] ベンゼン (TPBI) であり得る。

30

【0042】

幾つかの実施形態において、組成物中の正孔輸送化合物は、例えば、4, 4'-ビス [N- (ナフチル)-N-フェニルアミノ] ビフェニル (α -NPD)、N, N'-ビス (3-メチルフェニル) N, N'-ジフェニル [1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン (TPD)、4, 4'-ビス [N, N'- (3-トリル) アミノ]-3, 3'-ジメチルビフェニル (M14)、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 (MTDATA)、4, 4'-ビス [N, N'- (3-トリル) アミノ]-3, 3'-ジメチルビフェニル (HMTPD)、N, N'N''-1, 3, 5-トリカルバゾロイルベンゼン (tCP)、4, 4'-N, N'-ジカルバゾール-ビフェニル (CBP)、ポリ (9-ビニルカルバゾール) (PVK)、3, 4, 5-トリフェニル-1, 2, 3-トリアゾール、3, 5-ビス (4-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル [1, 2, 4] トリアゾール、2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン、1, 1-ビス (4-ビス (4-メチルフェニル) アミノフェニル) シクロヘキサン、N, N'-ビス (4-ブチルフェニル)-N, N'-ビス (フェニル) ベンジジン、4, 4', 4'-トリス (N- (ナフチレン-2-イル)-N-フェニルアミノ) トリフェニルアミンおよび銅フタロシアニンであり得る。幾つかの実施形態において、正孔輸送化合物はカルバゾールであり得る。

40

【0043】

幾つかの実施形態において、組成物中の有機溶媒にはハロゲン化炭化水素が含まれ得る

50

。幾つかの実施形態において、有機溶媒はクロロホルム、キシレン、1, 3, -ジクロロベンゼン、1, 4-ジクロロベンゼン、1, 2-ジクロロベンゼン、二塩化エチレン、クロロベンゼン、ベンゼン、トルエン、1, 2-ジクロロエタン、4-メチル-2-ペンタノンおよび $C_{11} \sim C_{10}$ ケトンからなる群より選択される。幾つかの実施形態において、有機溶媒は $180.5^{\circ}C$ を上回る沸点を有することを特徴とする。幾つかの実施形態において、有機溶媒は約 36.2 dyne/cm を上回る表面張力を有する。

【0044】

幾つかの実施形態においては、上述の有機溶媒の組み合わせを組成物中で一緒に用いることができる。有機溶媒にはクロロホルム、キシレン、1, 3-ジクロロベンゼン、1, 4-ジクロロベンゼン、1, 2-ジクロロベンゼン、二塩化エチレン、クロロベンゼン、ベンゼン、トルエン、1, 2-ジクロロエタン、4-メチル-2-ペンタノンおよび $C_{11} \sim C_{10}$ ケトンから選択される2種類の化合物の組み合わせが含まれ得る。

10

【0045】

幾つかの実施形態において、組成物中の有機溶媒は約 70 ないし約 200 g/mol 、または約 85 ないし約 150 g/mol の範囲の分子量を有することができる。

【0046】

幾つかの実施形態において、放出性化合物は約 $0.0001 \text{ wt\%}$ ないし約 $10 \text{ wt\%}$ 、約 $0.001 \text{ wt\%}$ ないし約 $5 \text{ wt\%}$ 、約 $0.01 \text{ wt\%}$ ないし約 $1.5 \text{ wt\%}$ 、または約 $0.03 \text{ wt\%}$ ないし約 $1.5 \text{ wt\%}$ の濃度で存在し得る。

【0047】

幾つかの実施形態において、電子輸送化合物は約 $0.1 \text{ wt\%}$ ないし約 $10 \text{ wt\%}$ 、 $0.1 \text{ wt\%}$ ないし約 $1 \text{ wt\%}$ 、約 $0.46 \text{ wt\%}$ 、または約 $0.17 \text{ wt\%}$ の濃度で存在し得る。

20

【0048】

幾つかの実施形態において、正孔輸送化合物は約 $0.1 \text{ wt\%}$ ないし約 $5 \text{ wt\%}$ 、あるいは、約 0.1% ないし約 10% の濃度で存在し得る。

【0049】

幾つかの実施形態において、組成物は、約 $20^{\circ}C$ で、約 1 cP ないし約 20 cP または約 1 cP ないし約 10 cP の粘度を有する。

【0050】

イリジウム官能化ナノ粒子（すなわち、放出性化合物）は様々な方法で、例えば、イリジウム系錯体をナノ粒子核に結合させることによって調製することができる。光を放出するナノ粒子を製造するための好ましい方法がここで説明される。シルセスキオキサンナノ粒子核へのイリジウム錯体の共有結合は、好ましくは、ここでの説明や、PCT WO 02/05971（これは参照によりここに組み込まれる）に記載される一般法で行う。好ましいナノ粒子核は、式（I I）に示されるシルセスキオキサン、より好ましくは、式（I I I）に示される1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-オクタキス（ジメチルシリルオキシ）ペンタシクロ-[9. 5. 1. 1³, 9. 1⁵, 1⁵. 1⁷, 1³] オクタシロキサンであり、両式は上に示される。

30

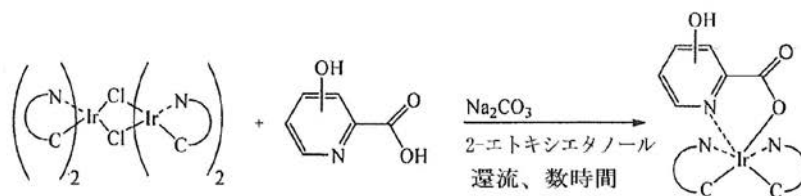
【0051】

1以上のイリジウム錯体をナノ粒子核に結合させることによって様々な色を放出する放出性化合物を調製することができる。ここで説明されるイリジウム官能化ナノ粒子を調製するための例示的な方法をスキーム1 a～c および 2 a～d に示す。

40

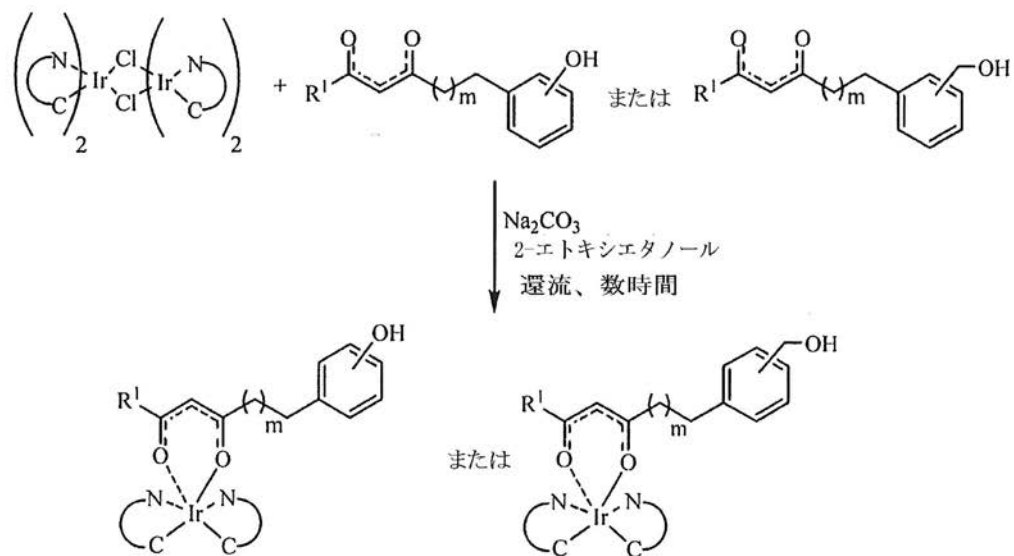
【化 5 9】

スキーム 1a



【化 6 0】

スキーム 1b

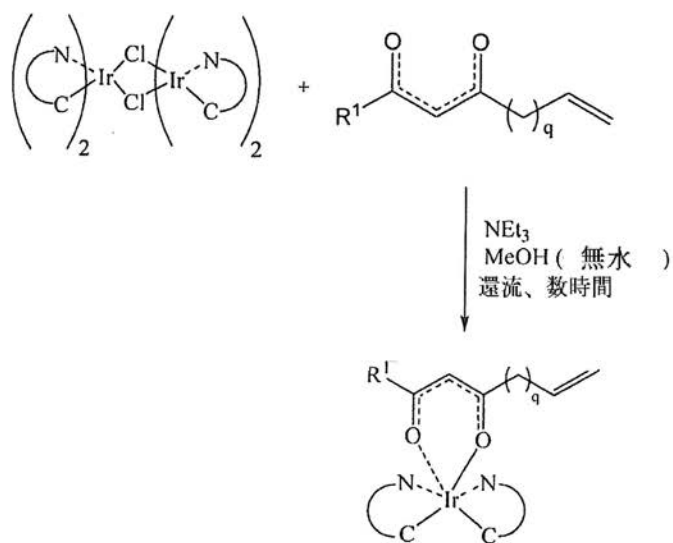


10

20

【化 6 1】

スキーム 1c



30

40

【0052】

スキーム 1a、1b および 1c において、

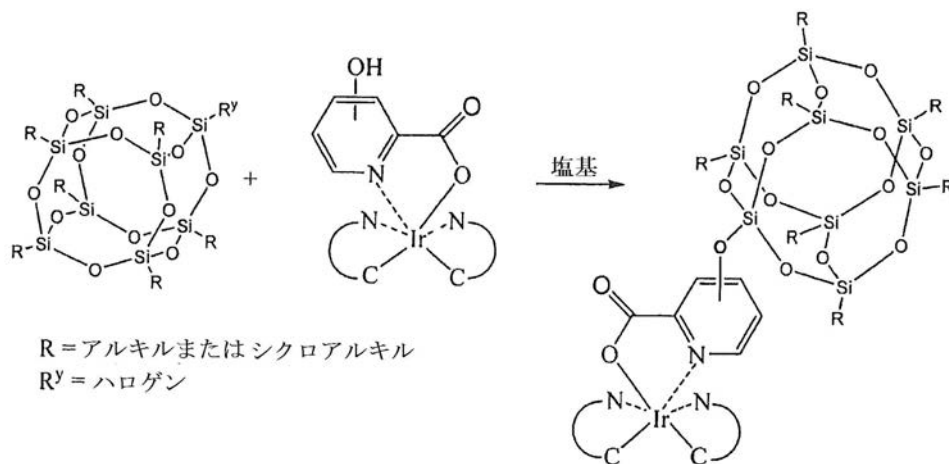
【化 6 2】



、 m および R^1 は上述のものと同じであり、 q は0または1ないし18の範囲の整数であり得る。

【化 6 3】

スキーム 2a

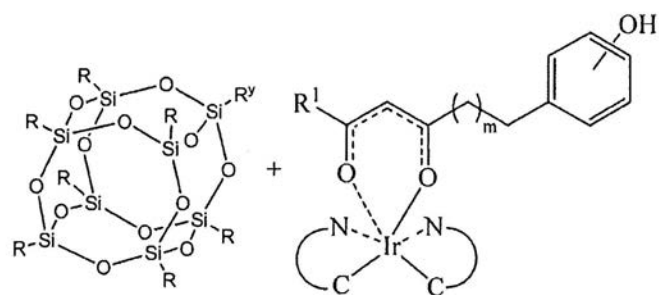


10

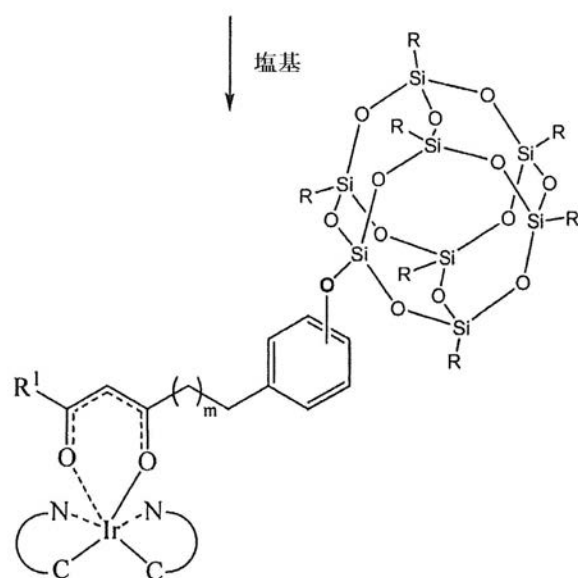
20

【化 6 4】

スキーム 2b



R = アルキルまたはシクロアルキル

 R^y = ハロゲン

塩基

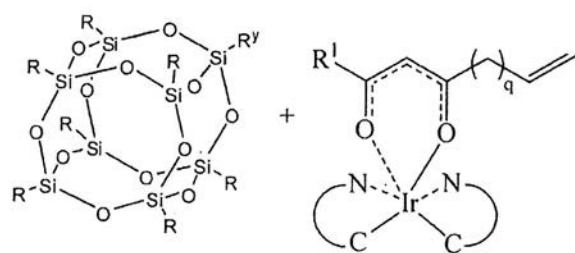
10

20

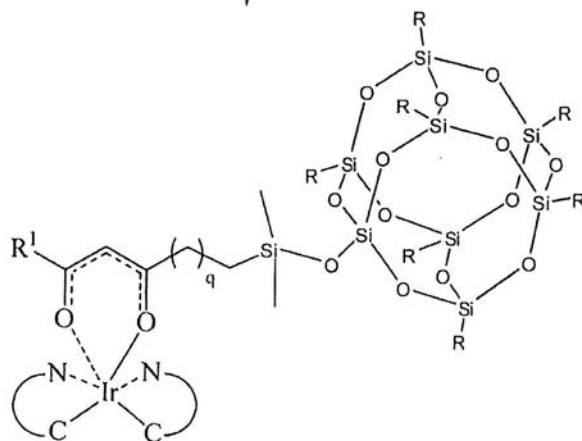
30

【化 6 5】

スキーム 2c



R = アルキルまたはシクロアルキル

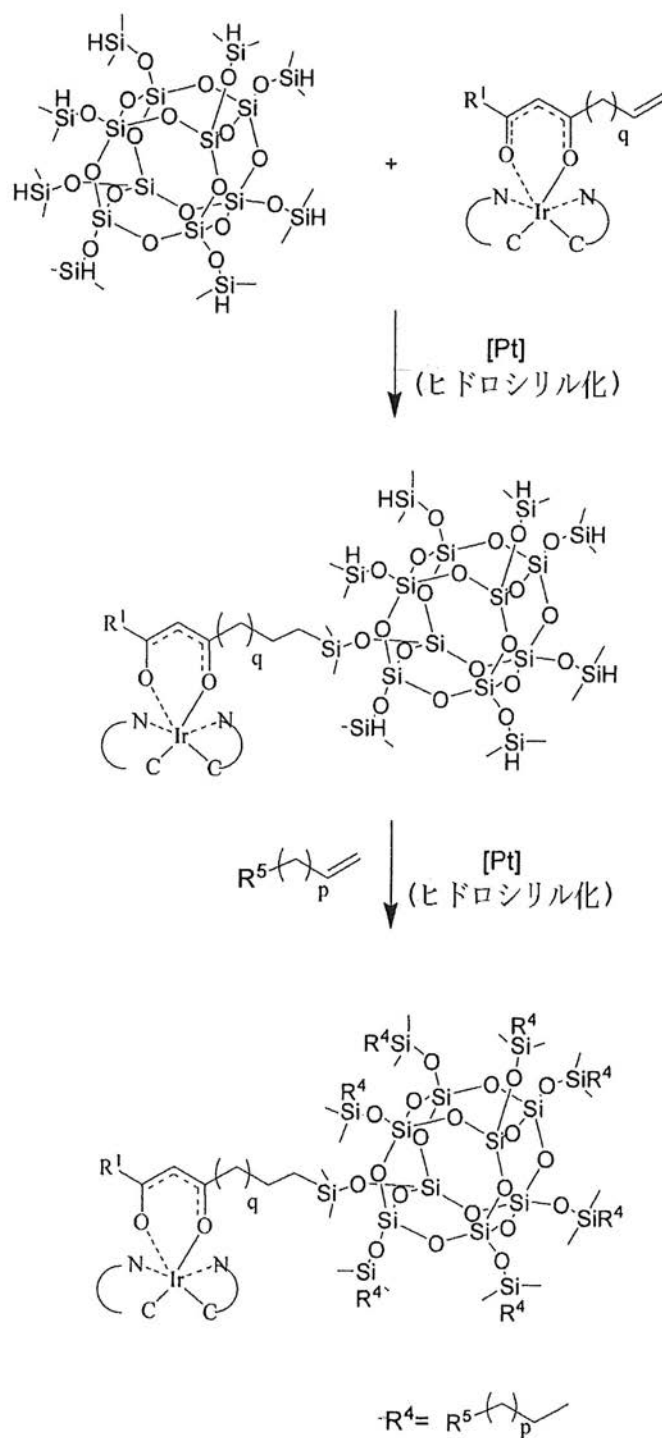
R^y = ジメチルシリルオキシ

10

20

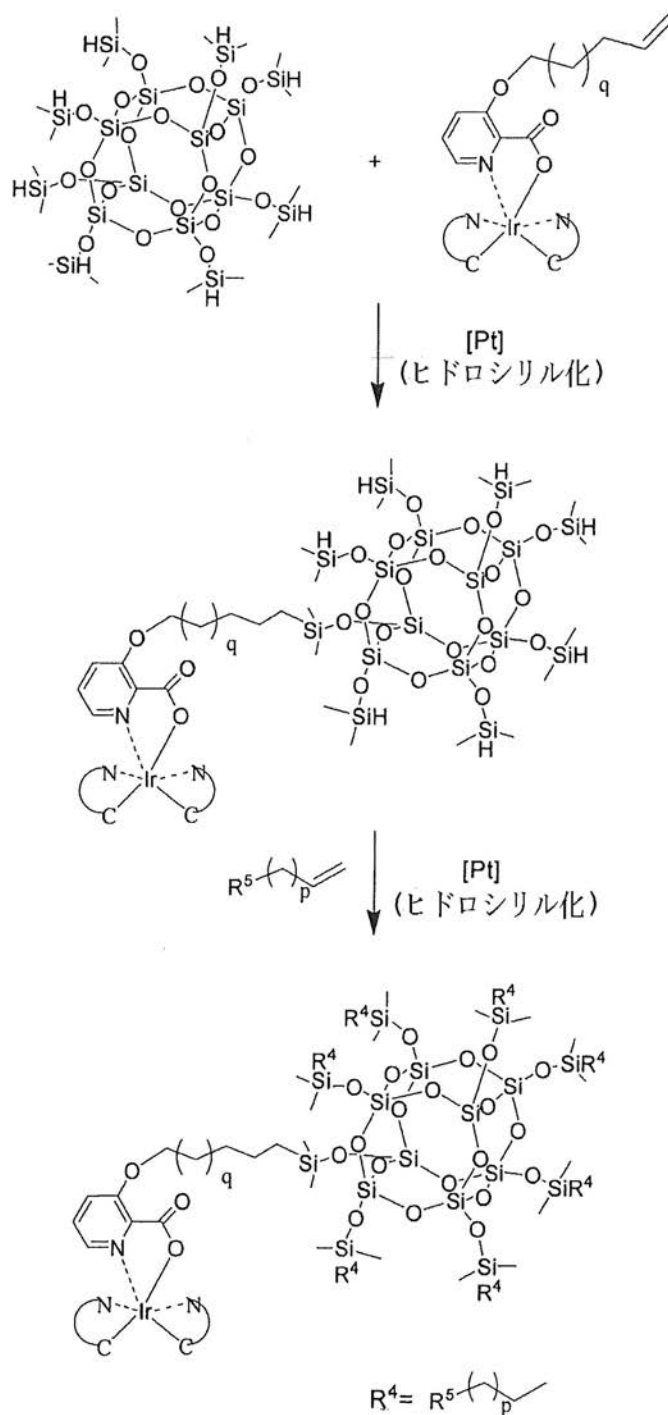
【化 6 6】

スキーム 2d



【化 6 7】

スキーム2e



【0053】

スキーム2a、2b、2c、2dおよび2eにおいて、

【化 6 8】



10

20

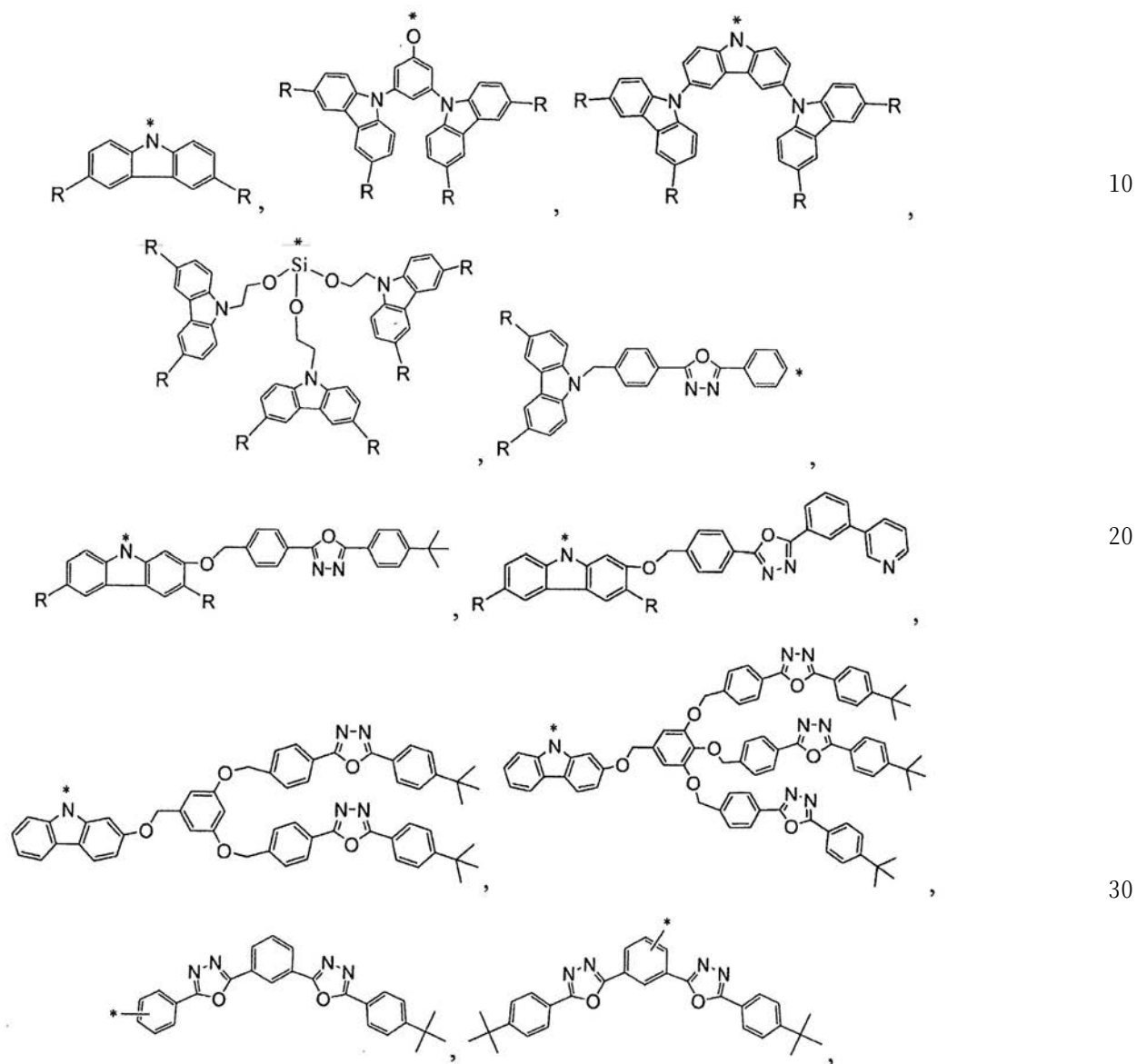
30

40

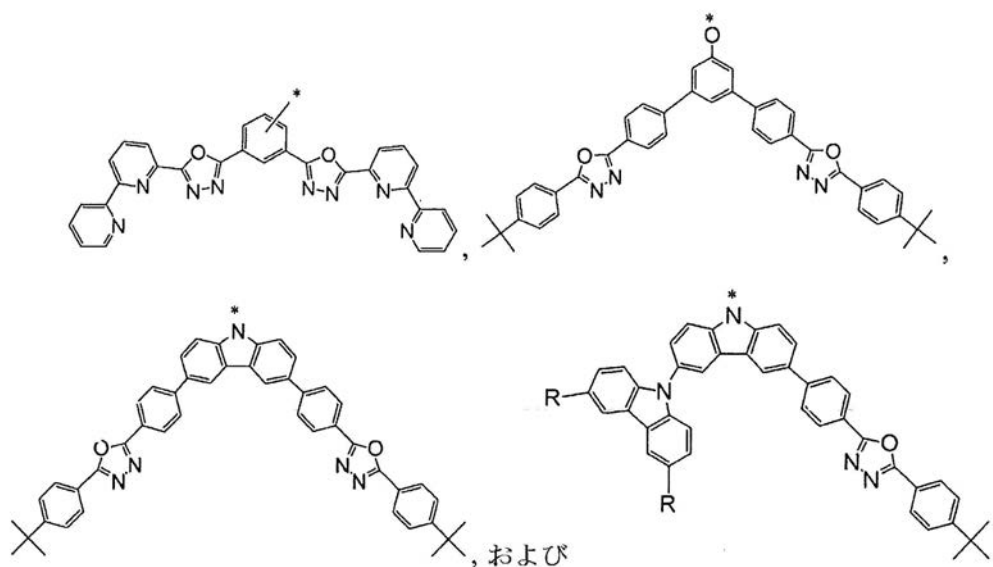
50

および R^1 は上述のものと同一であり、 p および q は 0 または 1 ないし 18 の範囲の整数であり得、 R^5 は以下から選択することができ：

【化 69】



【化 7 0】



10

式中、RはHまたはアルキルから独立に選択され、*はSiまたはR⁴内のアルキル基への結合点を示す。適切な塩基は当業者に公知である。一実施形態において、例示的な塩基はイミダゾールである。ヒドロシリル化反応について、適切な[Pt]触媒は当業者に公知である。一実施形態において、例示的な[Pt]触媒は白金ジビニルテトラメチルジシロキサン(Pt(dvs))である。

20

【0054】

イリジウム官能化ナノ粒子は、イリジウム錯体の固有性に依存して、様々な色を放出するように構成することができる。イリジウム錯体は、好ましくは、得られるイリジウム官能化ナノ粒子が望ましい色（例えば、白色光）を放出するように選択される。イリジウム錯体を適切に選択することによりイリジウム官能化ナノ粒子によって放出される色を変化させることができることを当業者は理解する。

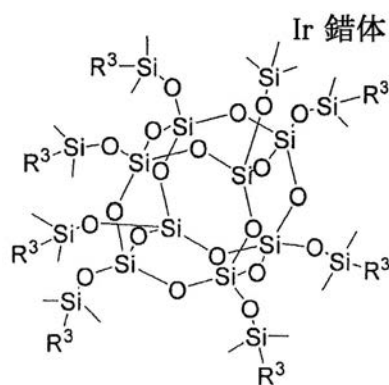
【0055】

一実施形態において、ナノ粒子核は式(II)によって表されるシルセスキオキサン核を有する単一のシルセスキオキサンであり得る。式(II)に示されるシルセスキオキサン核は比較的堅い立方体構造を有し、式(II)においてR'基によって表されるイリジウム錯体はシルセスキオキサンの頂点で結合することができる。本発明はいかなる操作の理論によっても束縛されるものではないが、結合したホスト物質を有するナノ粒子核の外表面上への共有結合によるイリジウム錯体の連結は、ホストへのイリジウム錯体の直接取り込みよりむしろ、イリジウム錯体同士の相互作用を実質的に減少させ、したがって、凝集を妨げることができるものと考えられる。結果として、ここで説明されるイリジウム官能化ナノ粒子による光の放出が改善される。加えて、シルセスキオキサン核はここで説明される発光組成物に幾らかの熱安定性をもたらすものと考えられる。一実施形態において、シルセスキオキサン核を有する例示的イリジウム官能化ナノ粒子は以下で示され：

30

40

【化 7 1】



10

式中、「Ir 錯体」はイリジウム系錯体であり、 R^3 は上で定義される通りである。

【0056】

ここで説明されるイリジウム官能化ナノ粒子または放出性化合物は様々な方法で発光素子に組み込むことができる。例えば、一実施形態では：高仕事関数金属を含む陽極層；低仕事関数金属を含む陰極層；陽極層および陰極層の間に位置し、それらに電氣的に接続する発光層を含む発光素子が提供される。発光層は、ここで説明されるように、イリジウム官能化ナノ粒子またはその組成物を含む。例えば、一実施形態において、発光層はリン光放出性官能化ナノ粒子、例えば、イリジウム官能化ナノ粒子を含む。一実施形態において、イリジウム官能化ナノ粒子は式 (I) によって表される。一実施形態において、イリジウム官能化ナノ粒子は有機－無機イリジウム官能化ナノ粒子である。一実施形態において、有機－無機イリジウム官能化ナノ粒子は無機元素、例えば、リン (P)、ケイ素 (Si) および／または金属を含むナノ粒子核を含む。例えば、一実施形態において、ナノ粒子核はシルセスキオキサン、シクロホスファゼン、トリアジン、シクロデキストリン、カリザレン、フタロシアニンおよびシリカ粒子からなる群より選択される部分を含む。

20

【0057】

ここで説明される組成物は1以上のイリジウム官能化ナノ粒子（すなわち、放出性化合物）、電子輸送化合物および有機溶媒を含むことができる。幾つかの実施形態において、組成物は正孔輸送化合物をさらに含む。

30

【0058】

陽極層は従来の物質、例えば、金属、混合金属、合金、金属酸化物もしくは混合金属酸化物または導電性ポリマーを含むことができる。適切な金属の例としては、第1族金属、第4、5、6族金属および第8～10族遷移金属が挙げられる。陽極層を光透過性とする場合、第12、13および14族金属またはそれらの合金の混合金属酸化物、例えば、Au、Ptおよびインジウムスズ酸化物 (ITO) を用いることができる。陽極層は、例えば、‘Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer,’ Nature, vol. 357, pp. 477-479 (11 June 1992) に記述されるポリアニリンのような有機物質を含むことができる。適切な高仕事関数金属の例としては、これらに限定されるものではないが、Au、Pt、インジウムスズ酸化物 (ITO) またはそれらの合金が挙げられる。一実施形態において、陽極層は約1 nmないし約1000 nmの範囲の厚みを有することができる。

40

【0059】

陰極層は陽極層よりも低い仕事関数を有する物質を含むことができる。陰極層に適する物質の例としては、第1族のアルカリ金属、第2族金属、希土類元素を含む第12族金属、ランタニドおよびアクチニド、アルミニウム、インジウム、カルシウム、バリウム、サマリウムおよびマグネシウムのような物質並びにそれらの組み合わせから選択されるものが挙げられる。Li含有有機金属化合物、LiFおよび Li_2O も有機層および陰極層の

50

間に被着させて作動電圧を低下させることができる。適切な低仕事関数金属には、これらに限定されるものではないが、Al、Ag、Mg、Ca、Cu、Mg/Ag、LiF/Al、CsF、CsF/Alまたはそれらの合金が含まれる。一実施形態において、陰極層は約1nmないし約1000nmの範囲の厚みを有することができる。

【0060】

組成物中の放出性化合物の量は変化し得る。幾つかの実施形態において、発光組成物層中のイリジウム官能化ナノ粒子の量は、発光層の総重量を基準にして、約1重量%ないし約100重量%の範囲であり得る。一実施形態において、発光層中のイリジウム官能化ナノ粒子の量は、発光層の総重量を基準にして、約30重量%ないし約70重量%の範囲であり得る。幾つかの実施形態において、発光層中のイリジウム官能化ナノ粒子の量は、発光層の総重量を基準にして、約1重量%ないし約10重量%の範囲であり得る。幾つかの実施形態において、発光層は約20nmないし約150nmの範囲の厚みを有することができる。

10

【0061】

所望であれば、追加層を発光素子内に含めることができる。追加層には、電子注入層(EIL)、電子輸送層(ETL)、正孔遮断層(HBL)、励起子遮断層(EBL)、正孔輸送層(HTL)および/または正孔注入層(HIL)が含まれる。一実施形態において、発光素子は電子注入層を、例えば陰極層および発光層の間に、含むことができる。電子注入層に含めることができる物質(1種類以上)の最低非占有分子軌道(LUMO)エネルギー準位は、好ましくは、発光層から電子を受け取るのを防ぐのに十分な高さである。電子注入層に含めることができる物質(1種類以上)のLUMOと陰極層の仕事関数とのエネルギー差は、好ましくは、陰極からの効率的な電子注入を許容するのに十分な小ささである。多数の適切な電子注入物質が当業者に公知である。電子注入層に含めることができる適切な物質(1種類以上)の例としては、これらに限定されるものではないが、以下から選択される任意に置換される化合物が挙げられる：アルミニウムキノレート(Alq₃)、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)、フェナントロリン、キノキサリン、1,3,5-トリリス[N-フェニルベンゾイミダゾール-Z-イル]ベンゼン(TPBI)、トリアジン、8-ヒドロキシキノリンの金属キレート、例えば、トリス(8-ヒドロキシキノリアート)アルミニウム、および金属チオキシノイド化合物、例えば、ビス(8-キノリンチオラート)亜鉛。

20

30

【0062】

ここで説明される幾つかの実施形態は、陰極および放出層の間に位置する電子輸送層を含むことができる。適切な電子輸送物質は当業者に公知である。電子輸送層に含めることができる例示的な電子輸送物質は以下から選択される任意に置換される化合物である：アルミニウムトリス(8-ヒドロキシキノレート)(Alq₃)、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)、1,3-ビス(N,N-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(OD-7)、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(TAZ)、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニルフェナントロリン(バトクプロインまたはBCP)および1,3,5-トリリス[2-N-フェニルベンゾイミダゾール-Z-イル]ベンゼン(TPBI)。

40

【0063】

別の実施形態において、素子は正孔遮断層を、例えば陰極および発光層の間に、含むことができる。正孔遮断層に含めることができる様々な適切な正孔遮断物質が当業者に公知である。適切な正孔遮断物質(1種類以上)には、これらに限定されるものではないが、以下から選択される任意に置換される化合物が含まれる：バトクプロイン(BCP)、3,4,5-トリフェニル-1,2,4-トリアゾール、3,5-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル-[1,2,4]トリアゾール、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリンおよび1,1-ビス(4-ビス(4-メ

50

チルフェニル) アミノフェニル) -シクロヘキサン。

【0064】

さらに別の実施形態において、発光素子は励起子遮断層を、例えば発光層および陽極の間に、含むことができる。励起子遮断層を含む物質（１種類以上）のバンドギャップは、好ましくは、励起子の拡散を実質的に防ぐのに十分な大きさである。励起子遮断層に含めることができる多数の適切な励起子遮断物質が当業者に公知である。励起子遮断層を構成することができる物質（１種類以上）の例としては、以下から選択される任意に置換される化合物が挙げられる：アルミニウムキノレート（Alq₃）、４，４'-ビス〔N-（ナフチル）-N-フェニル-アミノ〕ビフェニル（α-NPD）、４，４'-N，N'-ジカルバゾール-ビフェニル（CBP）、バトクプロイン（BCP）および励起子の拡散を実質的に防ぐのに十分な大きいバンドギャップを有するあらゆる他の物質（１種類以上）。

10

【0065】

さらに別の実施形態において、発光素子は正孔輸送物質を含むことができる。正孔輸送物質は、必要に応じて、独立層として存在しても、放出層に含まれても、同時に両者に含まれてもよい。正孔輸送層が存在する場合、それは発光層および陽極の間に存在することができる。正孔輸送層に含めることができる適切な正孔輸送物質は当業者に公知である。例えば、正孔輸送層に含めることができる正孔輸送物質は、４，４'-ビス〔N-（ナフチル）-N-フェニル-アミノ〕ビフェニル（α-NPD）、N，N'-ビス（３-メチルフェニル）N，N'-ジフェニル〔１，１'-ビフェニル〕-４，４'-ジアミン（TPD）、４，４'-ビス〔N，N'-（３-トリル）アミノ〕-３，３'-ジメチルビフェニル（M14）、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（MTDATA）、４，４'-ビス〔N，N'-（３-トリル）アミノ〕-３，３'-ジメチルビフェニル（HMTPD）、N，N'N'-１，３，５-トリカルバゾロイルベンゼン（tCP）、４，４'-N，N'-ジカルバゾール-ビフェニル（CBP）、ポリ（９-ビニルカルバゾール）（PVK）、３，４，５-トリフェニル-１，２，３-トリアゾール、３，５-ビス（４-tert-ブチルフェニル）-４-フェニル〔１，２，４〕トリアゾール、２，９-ジメチル-４，７-ジフェニル-１，１０-フェナントロリン、１，１-ビス（４-ビス（４-メチルフェニル）アミノフェニル）シクロヘキサン、カルバゾール、ポリチオフエン、ベンジジン、N，N'-ビス（４-ブチルフェニル）-N，N'-ビス（フェニル）ベンジジン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、４，４'，４'-トリス（N-（ナフチレン-２-イル）-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン、オキサジアゾール、ポリアセチレンおよびフタロシアン金属錯体である。

20

30

【0066】

一実施形態において、発光素子は正孔注入層を、例えば発光層および陽極の間に、含むことができる。正孔注入層に含めることができる様々な適切な正孔注入物質が当業者に公知である。例示的な正孔注入物質（１種類以上）には以下から選択される任意に置換される化合物が含まれる：ポリチオフエン誘導体、例えば、ポリ（３，４-エチレンジオキシチオフエン）（PEDOT）／ポリスチレンスルホン酸（PSS）、ベンジジン誘導体、例えば、N，N，N'，N'-テトラフェニルベンジジン、ポリ（N，N'-ビス（４-ブチルフェニル）-N，N'-ビス（フェニル）ベンジジン）、トリフェニルアミンもしくはフェニレンジアミン誘導体、例えば、N，N'-ビス（４-メチルフェニル）-N，N'-ビス（フェニル）-１，４-フェニレンジアミン、４，４'，４'-トリス（N-（ナフチレン-２-イル）-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン、オキサジアゾール誘導体、例えば、１，３-ビス（５-（４-ジフェニルアミノ）フェニル-１，３，４-オキサジアゾル-２-イル）ベンゼン、ポリアセチレン誘導体、例えば、ポリ（１，２-ビス-ベンジルチオ-アセチレン）、またはフタロシアン金属錯体誘導体、例えば、銅フタロシアン。正孔注入物質は、依然として正孔を輸送することができるものの、正孔注入物質が従来の正孔輸送物質の正孔移動度よりも実質的に小さい正孔移動度を有する

40

50

という点で、従来の正孔輸送物質とは区別される。

【0067】

当業者は、素子の構成に依存して上述の様々な物質を幾つかの異なる層に組み込むことができることを認める。好ましくは、各層において用いられる物質は発光層中の正孔および電子の再結合が生じるように選択される。電子注入層（EIL）、電子輸送層（ETL）、正孔遮断層（HBL）、励起子遮断層（EBL）、正孔輸送層（HTL）および正孔注入層（HIL）は当業者に公知の方法（例えば、蒸着）を用いて発光素子に加えることができる。

【0068】

放出性化合物を含む発光素子は、ここで提供される指針によって情報が得られるように、当該分野において公知の技術を用いて製造することができる。例えば、陽極として作用し得るITOのような高仕事関数金属でガラス基板をコーティングすることができる。陽極層のパターン形成をした後、イリジウム官能化ナノ粒子または放出性化合物を含む放出層を陽極上に形成することができる。その後、低仕事関数金属（例えば、Mg:Ag）を含む陰極層を発光組成物層上に蒸着させることができる。所望であれば、ここで提供される指針によって情報が得られるように、当該分野において公知の技術を用いて素子に加えることができる電子輸送／注入層、正孔遮断層、正孔注入層、励起子遮断層および／または第2放出層を素子を含むことも可能である。好ましい実施形態において、ここで開示される組成物は、発光素子を作製するため、インクジェットプリンタを用いて印刷することができる。結果として、OLED素子の製造がより容易になる。

【0069】

幾つかの実施形態において、有機発光素子の製造方法は以下の工程を含む：導電性基板（例えば、ITO）を用意する工程、印刷過程によって上述の組成物を導電性基板上に被着させる工程、および不活性雰囲気中で放出層および基板を加熱して放出層を形成する工程。組成物は20℃で約1ないし約10cP、あるいは、約1ないし約20cPの粘度を有することができる。幾つかの実施形態において、組成物は約10ないし約50ダイン／cm、あるいは、約32ないし約41ダイン／cmの表面張力を有することもできる。幾つかの実施形態において、この方法は上記放出層上に正孔遮断層を被着させる工程、および該正孔遮断層上に陰極を被着させる工程をさらに含むことができる。

【0070】

幾つかの実施形態において、被着した放出層は約51nm二乗平均平方根（RMS）未満、約24nm RMS未満、または約3ないし約5nm RMSの範囲の粗度を有する。粗度は光干渉法エッジスキャン（optical interferometry edge scans）によって決定する。印刷可能な組成物を用いて製造された発光素子は、約5000cd/m²を超え、または約10,000cd/m²すら上回る発光をもたらし得る。

【0071】

ここで説明される発光素子は様々な色の光を放出するように構成することができる。一実施形態においては、2種類以上の放出性化合物を異なる比で組み合わせることで光の色を生成することができる。別の実施形態においては、1種類以上のイリジウム官能化ナノ粒子を1種類以上の他のタイプの発光化合物と組み合わせることで光の色を生成することができる。例えば、青色発光性イリジウム官能化ナノ粒子およびオレンジ色発光性化合物（1種類以上）（例えば、オレンジイリジウム官能化ナノ粒子）を発光層に入れて白色光を生成することができる。ここで説明される幾つかの実施形態において、発光組成物は、青、緑、オレンジ、赤および白のような光を放出するように構成される。

【0072】

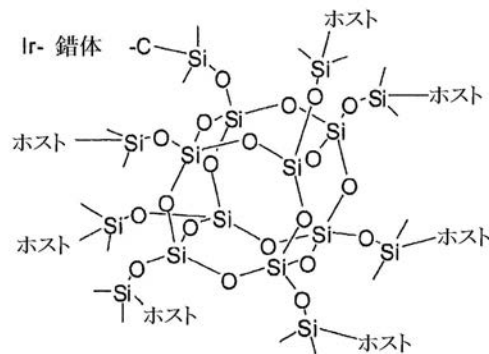
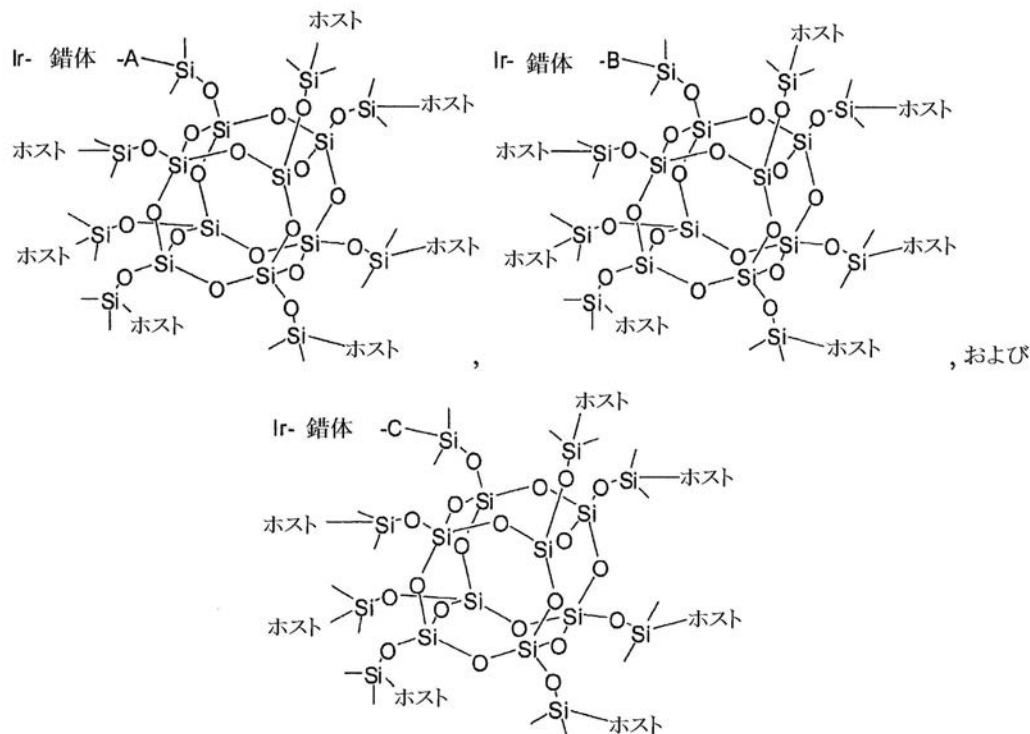
いかなる特定の理論または操作によっても束縛されることなしに、ホストとしてのナノ粒子核上への正孔輸送または電子輸送部分の取り込みは電荷移動度を増加させ、かつ／または素子内での正孔輸送もしくは電子輸送の均衡を保たせることができるものと考えられる。ナノ粒子核へのホストの直接結合は正孔輸送または電子輸送部分（すなわち、ホスト

）と放出性ドーパント（すなわち、Ir 錯体）との間の適合性をさらに改善するか、または相分離の可能性を低下させ得る。

【0073】

幾つかの実施形態において、シルセスキオキサン核を有する例示的なルモフォア官能化ナノ粒子は以下のように示される。

【化72】

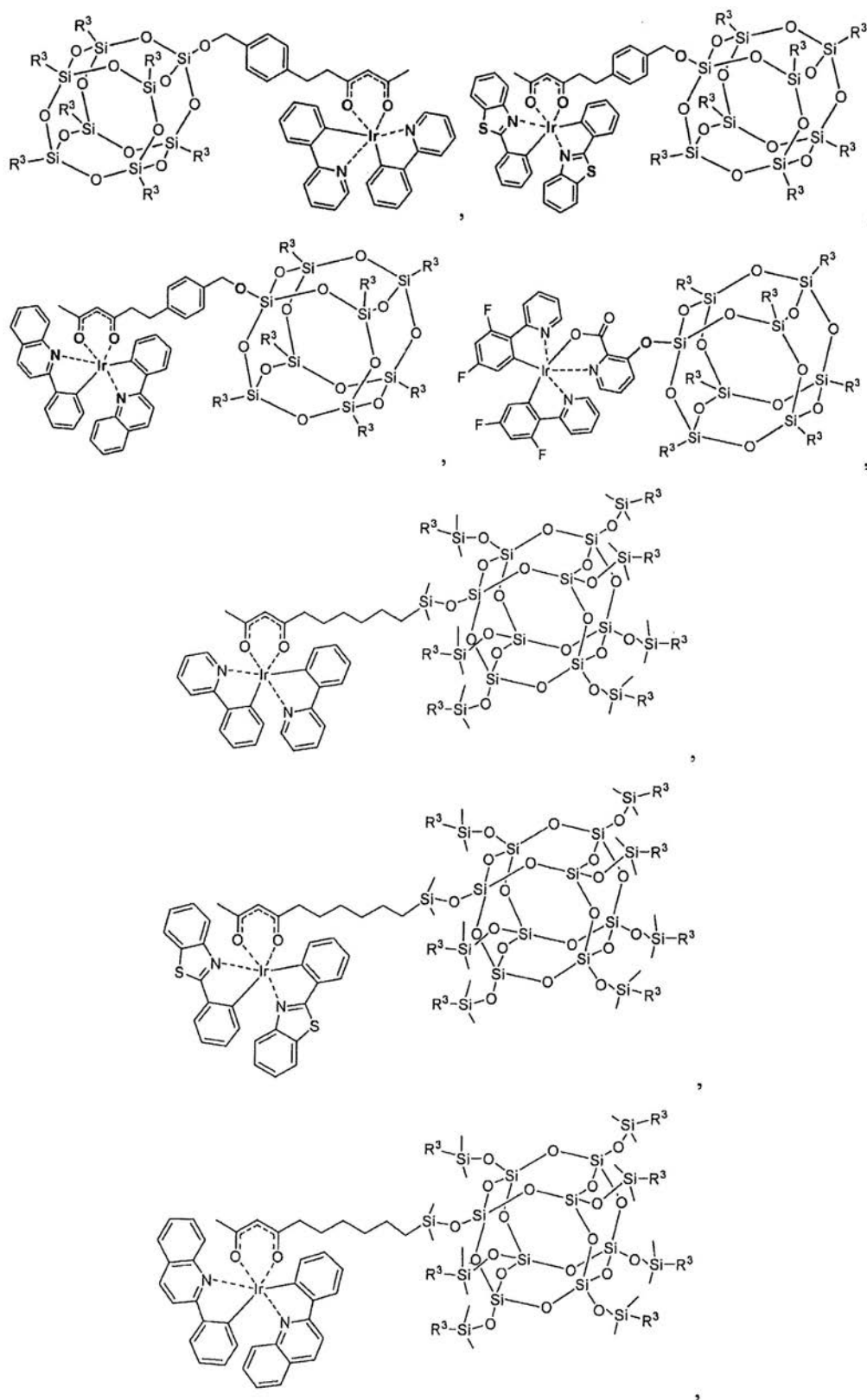


Ir-錯体-A、Ir-錯体-BおよびIr-錯体-Cは上述のIr-錯体のいずれでもあり得る3つの異なるIr-錯体を表す。「ホスト」も上で定義されるものと同じものである。異なる比の3種類の赤-緑-青ホスト／ルモフォア官能化ナノ粒子を混合することにより、発光素子の一実施形態は白色またはほぼ白色の光を放出することができる。

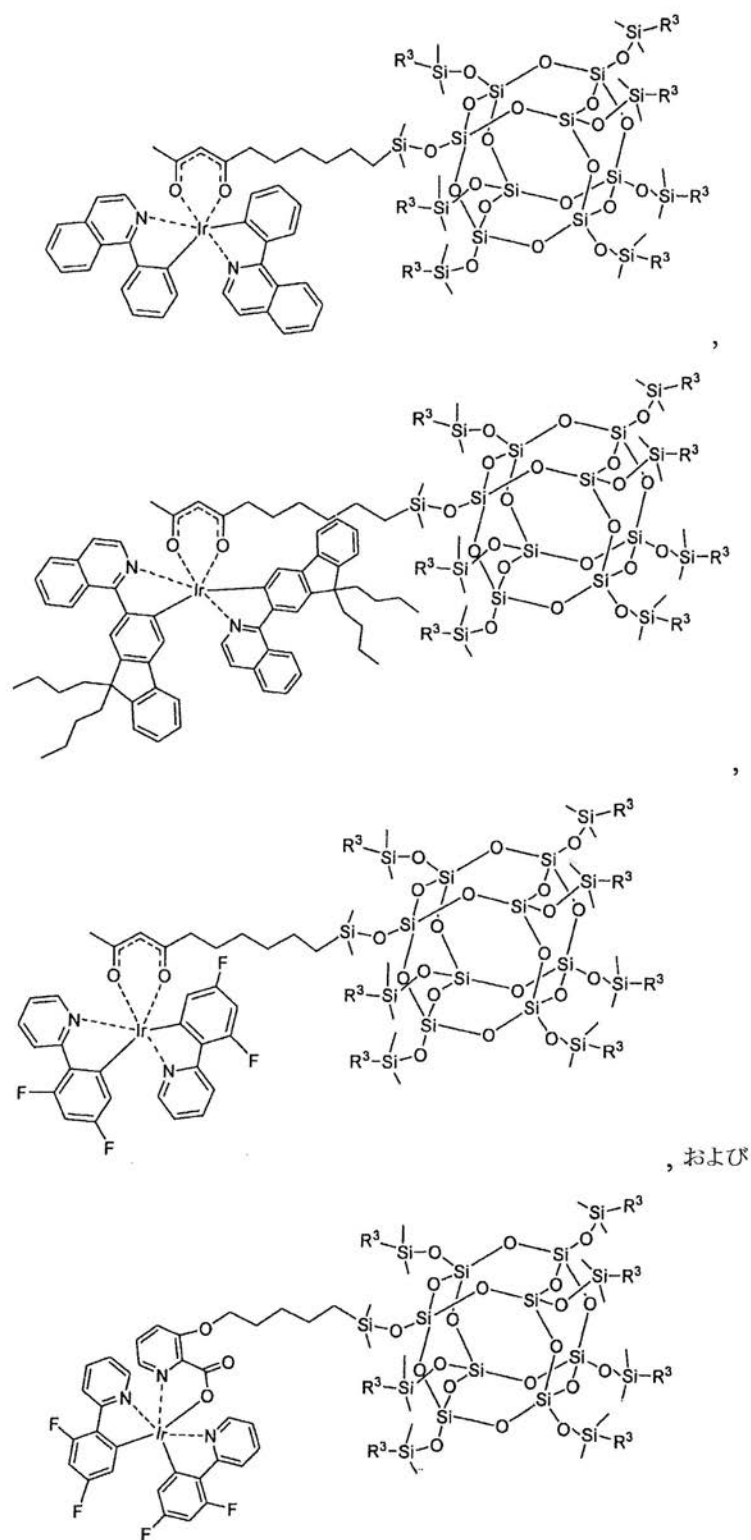
【0074】

一実施形態では異なるホスト／ルモフォア官能化ナノ粒子の混合物を含む発光組成物が提供される。幾つかの実施形態において、発光組成物は1種類以上の上で定義される式（I）の化合物を含むことができる。幾つかの実施形態において、発光組成物は以下の群から選択される2種類以上の化合物の混合物であり得：

【化 7 3】



【化 7 4】



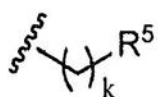
10

20

30

40

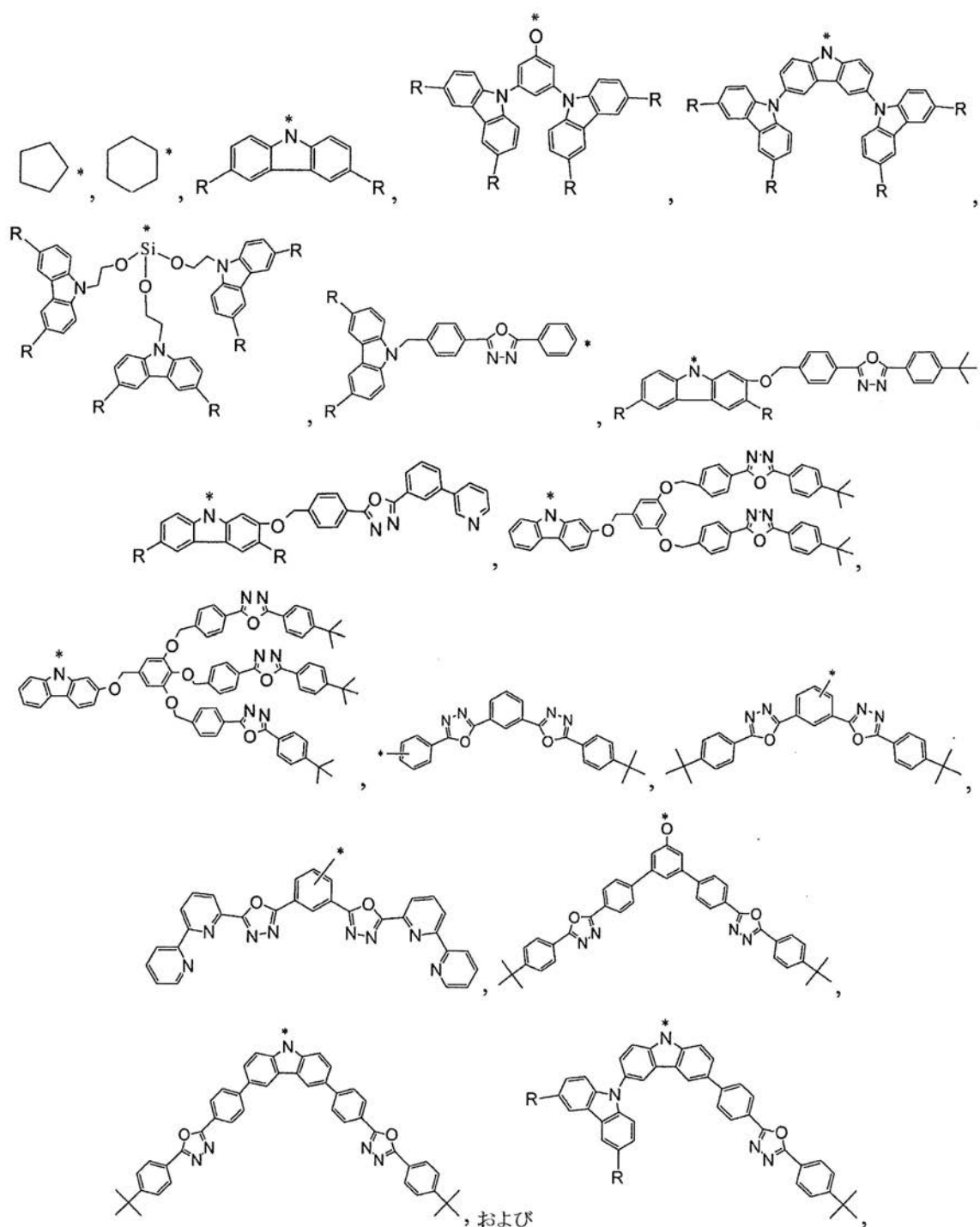
式中、 R^3 は式
【化 7 5】



を有するホストであり、 k は 0 または 1 ないし 20 から選択される整数であり、 R^5 は以 50

下から選択することができ：

【化 7 6】



ここで、RはHまたはアルキルから独立に選択され、*はSiまたはR³内のアルキル基への結合点を示す。

【0075】

幾つかの実施形態において、ルモフォアの固有性およびルモフォアのホスト基に対する相対比は、約60ないし約100、約80ないし約100、または70を上回る範囲のC/R I比を有するように選択することができる。

【0076】

実施形態のうちの幾つかは核に結合するホストを少なくとも1つ含み、そのホストは正孔輸送物質または電子輸送物質から独立に選択される。これらの実施形態においては、幾

10

20

30

40

50

つかのホストが存在し得る。例えば、1、2、3、4またはそれを上回るホストが存在し得る。ホストは独立に選択されるため、複数のホストが同じであることも異なることもある。例えば、すべてのホストが同じ正孔輸送物質であり得るか、またはすべてのホストが同じ電子輸送物質であり得る。加えて、1種類以上のホストが1種類以上の他のホストとは異なる正孔輸送物質であってもよい。同様に、1種類以上のホストが1種類以上の他のホストとは異なる電子輸送物質であってもよい。さらに、すべてが単一の核に結合する場合に、1種類以上のホストが1種類以上の電子輸送物質であってもよく、1種類以上のホストが1種類以上の正孔輸送物質であってもよい。

【0077】

例えば、式（IV）によって表される化合物は：

【化77】

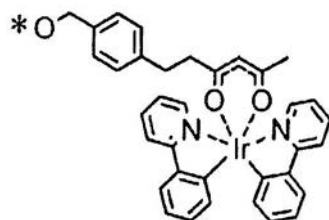
10



である1、2、3またはそれを上回る R^4 基および：

【化78】

20



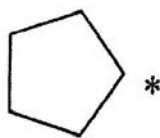
である1、2、3またはそれを上回る R^4 を有することができる。

【0078】

あるいは、式（IV）によって表される化合物の R^4 部分のすべてが：

30

【化79】



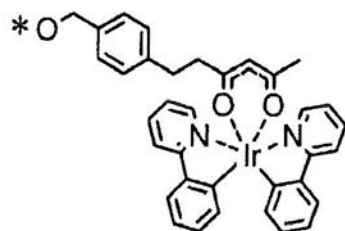
であってもよい。

【0079】

あるいは、式（IV）によって表される化合物の R^4 部分のすべてが：

40

【化80】



であってもよい。

50

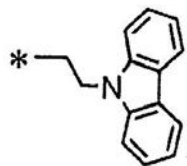
【0080】

R⁴の組み合わせの異なる置換パターンも可能である。

【0081】

同様に、例えば、式(V)によって表される化合物は：

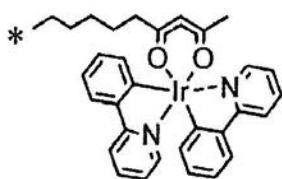
【化81】



10

である1、2、3またはそれを上回るR⁴基および：

【化82】



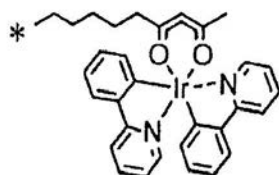
20

である1、2、3またはそれを上回るR⁴基を有することができる。

【0082】

あるいは、式(IV)によって表される化合物のR⁶部分のすべてが：

【化83】



30

であってもよい。

【0083】

R⁶の組み合わせの異なる置換パターンも可能である。

【0084】

上に開示される組成物のいずれも、インクジェットプリンタによって導電性基板上に組成物を被着することを含む発光素子の製造方法において用いることができる。

【0085】

ここで開示される組成物において用いられる化合物は、発明者HYUN SIK CHAEらの利益になるように2008年7月2日に出願された発光素子および組成物(LIGHT EMITTING DEVICES AND COMPOSITIONS)と題する米国特許出願第12/167, 127号(これは参照によりその全体がここに組み込まれる)に記載される方法によって調製することができる。ここで説明される組成物は米国特許出願第12/167, 127に記載されるもののような素子の調製に用いることもできる。

40

【実施例】

【0086】

ここで代表的な実施形態を、いかにしてそのような実施形態を実行することができるかを含めて、説明する。それらの方法、材料、条件、過程、パラメータ、装置等が必ずしも

50

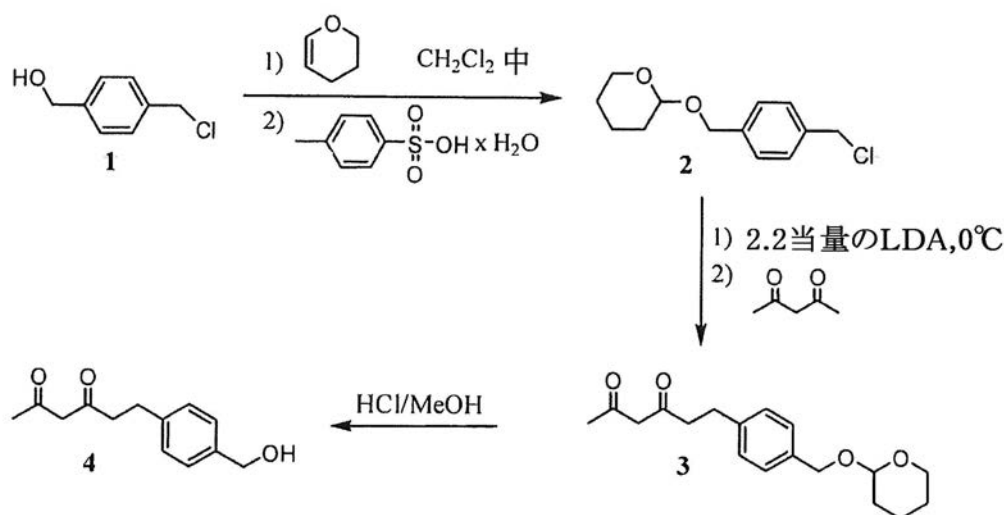
本発明の範囲を限定するものではないことが理解される。

【0087】

すべての化学物質、溶媒および試薬はAldrichおよびACROS ORGANICSから購入し、さらに精製することなしに用いた。IrCl₃・H₂Oまたはあらゆる他のIr(III)種に関わるすべての手順は、それらの化合物の空気安定性にもかかわらず不活性気体雰囲気中で行ったが、主たる関心はそれらの酸化安定性および高温での中間錯体の安定性である。¹Hおよび¹³C NMRデータは室温、CDCl₃または(CD₃)₂CO中、400 MHz (¹³C {1H}) については100 MHz)で測定した。UV-visスペクトルはPerkin-Elmer UV-vis Lambda分光計で、分光グレードのクロロホルムまたはジクロロメタン中の溶液として記録した。質量スペクトルはBrummer Daltonics microflex LTで記録した。融点および分解温度はPerkin-Elmer示差走査熱量計Pyris 1で測定した。

【化84】

実施例 1



【0088】

2の合成手順：4-(クロロメチル)ベンジルアルコール1 (5 g、32 mmol)、3, 4-ジヒドロ-2H-ピラン (2.69 g、32 mmol) およびp-トルエンスルホン酸一水和物 (60 mg、0.32 mmol) を60 mLの無水ジクロロメタンに溶解した。混合物をアルゴンの下、室温で3時間攪拌した。その後、粗製混合物をジクロロメタンで抽出し、水で3回 (50 mL×3) および食塩水 (50 mL) で洗浄し、無水硫酸マグネシウム、MgSO₄で乾燥させた。次いで、減圧下で有機溶媒を蒸発させた。その粗製生成物をフラッシュクロマトグラフィーによって1：4比 (R_f = 0.63) の酢酸エチルおよびヘキサンで溶出し、6.15 g (80%) の2を無色油として得た。

【0089】

3の合成手順：アセチルアセトン (2 g、20 mmol) を、氷/水浴内、0°Cの無水THF中で、2.2当量の1.8 MのLDA (24 mL、44 mmol) と反応させた。反応混合物を0°Cで20分間攪拌した後、2 (3.05 g、20 mmol) をゆっくりと添加した。次に、反応混合物を0°Cでさらに20分攪拌した後、1 MのHCl (aq) でクエンチした。有機溶媒をロータリーエバポレーターによって完全に蒸発させ、残滓をジクロロメタンに溶解した。有機層を水および食塩水で3回 (3×50 mL) 洗浄し、MgSO₄で乾燥させた。粗製生成物を、1：4比 (R_f = 0.45) の酢酸エチルおよびヘキサンを用いるシリカゲルクロマトグラフィーによってさらに精製し、1.35 g (収率31%) の3を淡黄色油として得た。

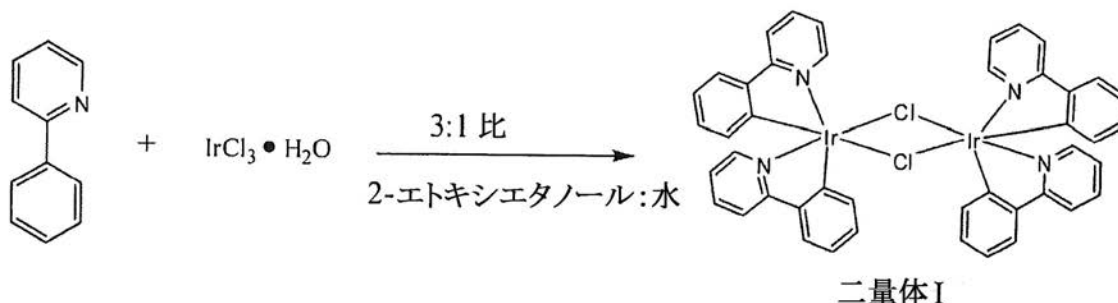
【0090】

4の合成手順：3（1.06g、3.48mmol）をメタノール（20mL）に溶解し、0.5mLの濃HCl（aq）と混合した。混合物を室温で2時間攪拌した。ロータリーエバポレーターによってメタノールを除去し、残滓を酢酸エチルに溶解した。有機層を水、食塩水で洗浄し、MgSO₄で乾燥させた。粗製混合物を、1：1比（R_f = 0.65）の酢酸エチルおよびヘキサンを用いるシリカゲルクロマトグラフィーによってさらに精製し、0.72g（94%）の4を精製生成物として得た。

【化85】

実施例2

10



【0091】

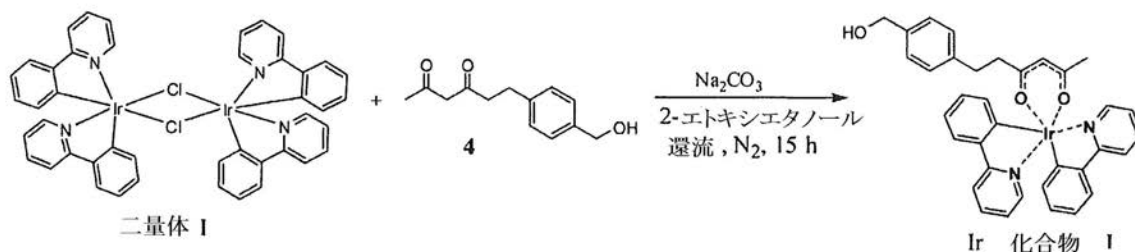
20

二量体I、[Ir(μ-Cl)(ppy)₂]₂の合成手順：J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 6647およびBull. Chem. Soc. Jpn., 1974, 47, 767（これらは両者とも参照によりそれらの全体がここに組み込まれる）に記述される手順に従って二量体Iを合成した。三塩化イリジウム水和物（1mmol）を2-エトキシエタノールおよび水（3/1）の混合液に溶解した2-フェニルピリジン（4.46mmol）と合わせた。混合物を24時間還流した。次に、溶液を室温まで冷却し、黄色沈殿を95%エタノールおよびアセトンで洗浄した。次いで、黄色沈殿をジクロロメタンに溶解し、濾過した。トルエンおよびヘキサンを濾液に添加した後、蒸発によってその体積を減少させた。冷却後、二量体Iの結晶が得られた。

【化86】

30

実施例3



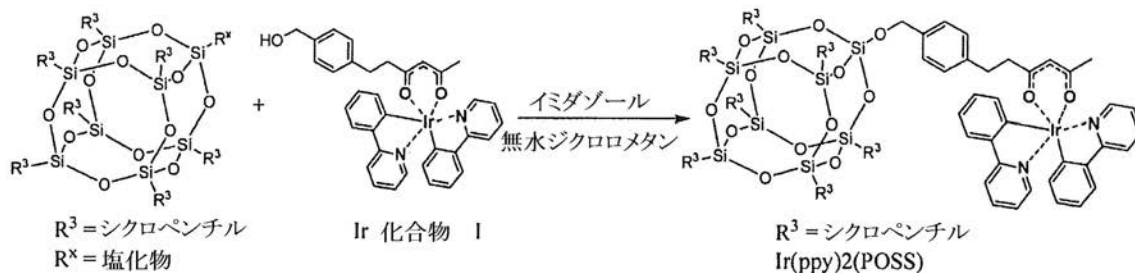
40

【0092】

Ir-化合物Iの合成手順：二量体I（3.11g、2.9mmol）、4（1.64g、7.45mmol）および重炭酸ナトリウムNa₂CO₃（3.26g）を2-エトキシエタノール（50mL）に溶解し、アルゴン雰囲気下で12～15時間還流した。冷却後、Na₂CO₃を濾別した。濾液を減圧下で蒸発させ、生じる残滓をジクロロメタンに再溶解した。溶液を水および食塩水で洗浄した。有機層をMgSO₄で乾燥させた後、1：1比（R_f = 0.33）の酢酸エチルおよびヘキサンで溶出するシリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけ、2.85g（68%）のIr化合物Iを得た。MS（m/z）：C₃₅H₃₁IrN₂O₃の算出値719.85、実測値720.0。融点：245℃。TGA；T_{5%} = 空气中で309℃。

50

实施例 4



10

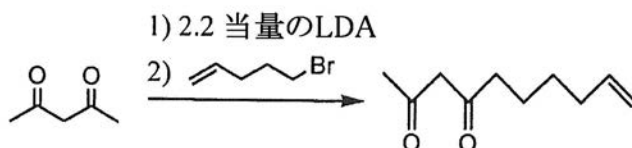
I r (p p y) 2 P O S S の合成手順－緑色発光性：無水ジクロロメタン中の I r 化合

物 I (0.47 g、0.65 mmol)、1.5 当量の POSS-クロロヘプタシクロペンチル置換 (0.92 g、0.98 mmol) および 2 当量のイミダゾール (89 mg、1.3 mmol) を室温で 2 時間攪拌した。次に、反応混合物を水および食塩水で洗浄した。有機層を MgSO_4 で乾燥させ、1.54 g の粗製生成物を黄色固体として得た。粗製固体を、1 : 4 比 ($R_f = 0.25$) の酢酸エチルおよびヘキサンで溶出するシリカゲルクロマトグラフィーによって精製し、0.88 g (83%) の (POSS) (Ir 化合物 I) を得た。C₇₀H₉₄IrN₂O₁₅Si₈ m/e : 1619.44 (100%)。MS (m/z) : C₇₀H₉₃IrN₂O₁₅Si₈ の算出値 1619.39、実測値 1619。

20

【化 8 8】

实施例 5

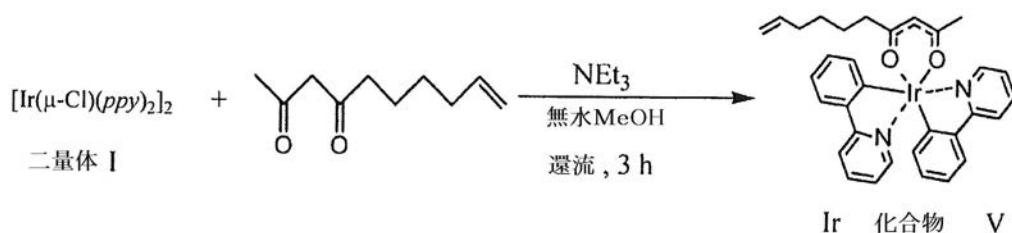


30

実施例 1 に記述されるのと同様な手順を用いるか、または H e I v . C h i m . A c t a . , 1 9 7 7 , 6 0 , 6 3 8 に記述される文献手順に従って、デカー 9 - エン - 2 , 4 - ジオンを合成した。

【化 8 9】

实施例 6



40

Ir 化合物 V の合成手順：二量体 I $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})]$ (6.0 g、5

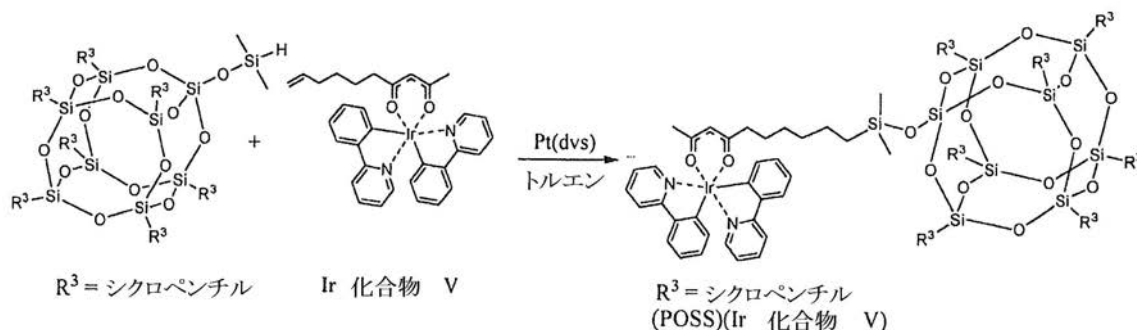
． 6 mm o l) を窒素ガスで脱気した無水メタノール 100 mL に懸濁させた。デカー 9-エン-2, 4-ジオン (2. 19 g、13 mm o l) およびトリエチルアミン (N E t₃) (2. 40 mL、17. 5 mm o l) を添加し、得られた混合物を加熱して 3 時間還

50

流させた。得られる反応混合物を室温まで冷却し、ロータリーエバポレーターを用いることによって濃縮した。粗製混合物を200 mLのクロロホルム (CHCl_3) で抽出し、水 ($100 \text{ mL} \times 3$) および食塩水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶媒を除去した後、1:2比のEtOAc:n-ヘキサンを溶離液とするシリカゲルを用いるフラッシュクロマトグラフィーによって残滓を精製し、4.8 g (64%) の生成物、Ir化合物Vを微細黄色粉末として得た。

【化90】

実施例 7

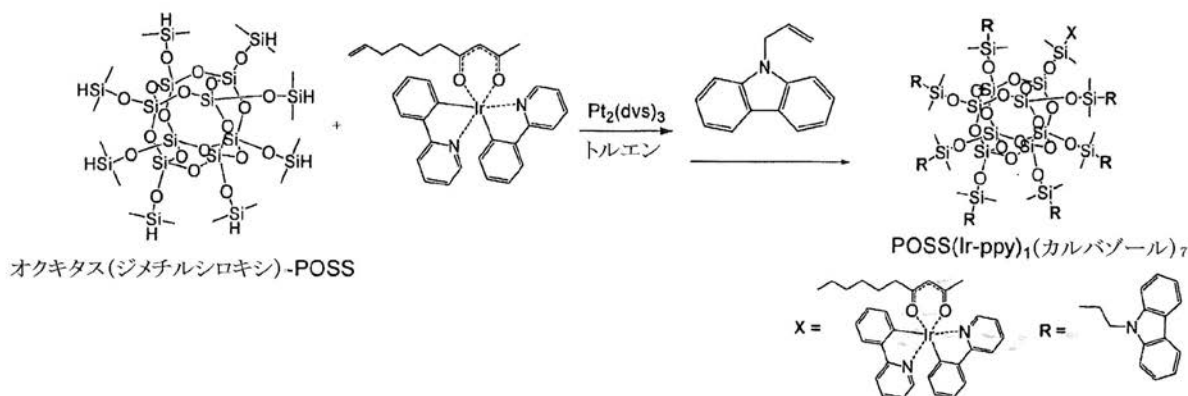


【0096】

(POSS)(Ir化合物V)の合成手順—緑色発光性：Ir化合物V (800 mg、1.2 mmol) および PSS—(ヒドリドジメチル—シロキシ)—ヘプタシクロペンチル置換 (Alldrich) (1.17 g、1.2 mmol) を10 mLの乾燥トルエンに溶解した後、Pt(0)—1,3-ジビニル—1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、Pt(dvs)触媒 (0.03 mL) を添加した。反応混合物をAr雰囲気下で24時間攪拌した後、過剰量のメタノールに注ぎ入れた。沈殿物を、1:4比のn-ヘキサン:EtOAcを溶離液として用いるシリカゲルクロマトグラフィーによって精製し、1.8 g (92%) の(POSS)(Ir化合物V)を淡黄色粉末として得た。

【化91】

実施例 8



【0097】

POSS(Ir-ppy)₁(カルバゾール)₇の合成手順：丸底フラスコに攪拌棒、オクタキス(ジメチルシロキシ)—POSS (492 mg、0.483 mmol)、(Ir化合物V) (323 mg、0.483 mmol) および無水トルエン (20 mL) を投入した。溶液をアルゴンで5分間脱気した後、白金—ジビニルテトラメチルジシロキサン (Pt(dvs)) (0.04 mL、キシレン中の2% Pt wt. 溶液) を添加し、

反応混合物をアルゴン陽圧の下、室温で1時間攪拌した。N-アリルカルバゾール（1.00 g、4.83 mmol）を添加し、反応混合物を室温で2時間攪拌した。トルエンを真空中で蒸発させ、生成物を1:1 ジクロロメタン：ヘキサンを用いてクロマトグラフィー分離して301 mg（20%）を得た。

【0098】

実施例9

発光素子の製造：素子基板、例えば、ITOコートガラスを、洗剤洗浄、溶媒すすぎおよび溶媒煮沸を含む標準な多工程洗浄過程を用いて調製した。その後、プラズマ灰化過程であらゆる表面有機不純物を除去した。次に、H. C. Stark（PVP AI 4083）から購入したポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）ポリ（スチレンスルホネート）（PEDOT：PSS）を基板上にスピコートして正孔注入層を形成した。スピコートした後、基板を約115℃で20分間加熱して水分を除去した。表1に列挙される組成を有する放出層を、Dimatix/Fujifilm DMP-2800マテリアルプリンタを用いるインクジェット印刷によって空气中でPEDOT：PSSコート基板上に被着させた。組成物中に生じる放出性化合物濃度はPVKにPBDを加えたものの合計質量を基準にして約2.6 wt%であり、これは固体組成物中に約1 wt%の染料充填に相当した。インク組成物は50 μmの液滴間隔で印刷した。液滴間隔は約88 μmの測定液滴サイズよりも小さく、したがって、基板上の組成物の連続被覆をもたらしていた。さらに、次の各層は前の層から（ x, y ）=（ $\pm 25 \mu\text{m}$, $\pm 25 \mu\text{m}$ ）だけ補正して完全な被覆を確実なものとした。続いて、さらなる処理に先立ち、得られる積層物を不活性雰囲気中、115℃で30分間加熱した。次いで、400 Åの2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン（BCP）正孔遮断層を真空蒸着チャンバ（Angstrom）内、 10^{-6} Torrの圧力、1 Å/sの均一な成長速度で蒸着した。次に、15 °A LiF、次いで少なくとも1000 ÅのAlを用いて、シャドウマスクを通して陰極を被着させた。得られた素子を不活性雰囲気中で特徴付けた。

【0099】

【表1】

表1. 放出層を製造するための印刷可能な組成物

組成物成分	機能	量
Ir（ppy）2POSS	放出性化合物	0.016 wt%
ポリ（9-ビニルカルバゾール）（PVK）	正孔輸送化合物	0.44 wt%
2-4-ビフェニル-5-4-tertブチル-フェニル-1,3,4-オキサジアゾール（PBD）	電子輸送化合物	0.17 wt%
1,2-ジクロロベンゼン	溶媒	99.37 wt%

【0100】

本発明の範囲から逸脱することなしに上述の過程に対して様々な省略、付加および修正をなすことができ、そのような修正および変更のすべてが本発明の範囲内に入ることが意図されることを当業者は理解するであろう。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2009/060555

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09K11/06 H01L51/50 H05B33/14 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K H01L H05B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEN K B ET AL: "Novel dendritic light-emitting materials containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes core" THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 514, no. 1-2, 30 August 2006 (2006-08-30), pages 103-109, XP025005888 ISSN: 0040-6090 [retrieved on 2006-08-30]	1,5-10
Y	the whole document ----- -/-	2-4, 11-29,44
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
22 April 2010		12/05/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Nemes, Csaba A.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2009/060555

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 02/05971 A1 (CANON KK [JP]; SELLINGER ALAN [US]; LAINE RICHARD M [US]) 24 January 2002 (2002-01-24) * page 10, line 19 through page 13, line 5, page 15, compound 3, lines 3 to 11, page 16, line 18 through page 17, line 12 *	2-4, 11-29,44
A	WO 2005/037955 A1 (NITTO DENKO CORP [JP]; CAMMACK J KEVIN [US]; JABBOUR GHASSAN [US]; LI) 28 April 2005 (2005-04-28) the whole document	1-29,44
A	WO 2004/060898 A1 (AGENCY SCIENCE TECH & RES [SG]; HE CHAOBIN [CN]; XIAO YANG [SG]; HUANG) 22 July 2004 (2004-07-22) the whole document	1-29,44
A	JIANG C ET AL: "HIGH-EFFICIENCY, SATURATED RED-PHOSPHORESCENT POLYMER LIGHT-EMITTING DIODES BASED ON CONJUGATED AND NON-CONJUGATED POLYMERS DOPED WITH AN IR COMPLEX" ADVANCED MATERIALS, WILEY VCH VERLAG, DE LNKD- DOI:10.1002/ADMA.200306331, vol. 16, no. 6, 8 March 2004 (2004-03-08), pages 537-541, XP002317428 ISSN: 0935-9648 the whole document	1-29,44
X,P	WO 2009/006550 A1 (NITTO DENKO CORP [JP]; CHAE HYUN SIK [US]; OHMORI YUTAKA [JP]; FROEHLI) 8 January 2009 (2009-01-08) the whole document	1-29,44

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2009/060555**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

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

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

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

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

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

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

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☒ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

1-29(completely); 44(partially)

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

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US2009 /060555

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-11(completely); 44(partially)

A composition comprising an electron transport compound, an emissive compound and an organic solvent, wherein the emissive compound is represented by formula (I).

2. claims: 12-29(completely); 44(partially)

A composition comprising an electron transport compound, an emissive compound and an organic solvent, wherein the emissive compound is represented by formula (II) or (III).

3. claims: 30-35(completely); 44(partially)

A composition comprising an electron transport compound, an emissive compound and an organic solvent, wherein the emissive compound is represented by formula (IV).

4. claims: 36-43(completely); 44(partially)

A composition comprising an electron transport compound, an emissive compound and an organic solvent, wherein the emissive compound is represented by formula (V).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2009/060555

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0205971	A1	24-01-2002	JP 3880518 B2 14-02-2007
			JP 2004506050 T 26-02-2004
			TW 245793 B 21-12-2005
			US 6517958 B1 11-02-2003
WO 2005037955	A1	28-04-2005	NONE
WO 2004060898	A1	22-07-2004	SG 115513 A1 28-10-2005
WO 2009006550	A1	08-01-2009	US 2009066234 A1 12-03-2009

フロントページの続き

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

(72)発明者 リ、シェン

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 92081、ヴィスタ、2075 セクオイア クレスト

(72)発明者 フロエリッヒ、ジェッセ、ダン

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 92084、ヴィスタ、849 ワームランズ アヴェニュー

(72)発明者 チェ、ヒュンシク

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 92122、サン ディエゴ、#3305、8840 コスタ ベルデ ブルバード

Fターム(参考) 3K107 AA01 CC02 CC08 CC45 DD53 DD58 DD60 DD64 DD68 DD69

DD70 FF03 FF14 FF18 GG08

4H050 AA01 AA03 AB92 WB11 WB13 WB14 WB21