

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6014657号
(P6014657)

(45) 発行日 平成28年10月25日(2016.10.25)

(24) 登録日 平成28年9月30日(2016.9.30)

(51) Int.Cl.

F 1

C07F 15/00 (2006.01)

C07F 15/00

C S P E

H01L 51/50 (2006.01)

H05B 33/14

B

C09K 11/06 (2006.01)

C09K 11/06

6 6 O

請求項の数 13 (全 70 頁)

(21) 出願番号 特願2014-512144 (P2014-512144)
 (86) (22) 出願日 平成24年5月25日 (2012.5.25)
 (65) 公表番号 特表2014-532033 (P2014-532033A)
 (43) 公表日 平成26年12月4日 (2014.12.4)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2012/039607
 (87) 國際公開番号 WO2012/166608
 (87) 國際公開日 平成24年12月6日 (2012.12.6)
 審査請求日 平成26年11月25日 (2014.11.25)
 (31) 優先権主張番号 61/572,276
 (32) 優先日 平成23年5月27日 (2011.5.27)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 503055897
 ユニバーサル ディスプレイ コーポレイ
 ション
 アメリカ合衆国、ニュージャージー、ユー
 イング、フィリップス ブールバード
 375
 (74) 代理人 100107515
 弁理士 廣田 浩一
 (74) 代理人 100107733
 弁理士 流 良広
 (74) 代理人 100115347
 弁理士 松田 奈緒子

前置審査

最終頁に続く

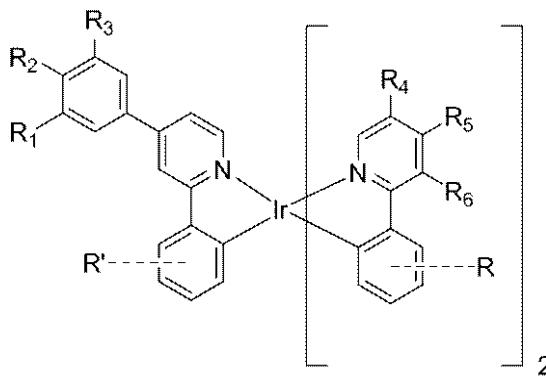
(54) 【発明の名称】OLEDデバイス用高効率黄色光発光体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の式IIの構造を有するヘテロレプティックイリジウム錯体を含む化合物。

【化1】



(式中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、及びR₆は、独立して、水素、重水素、シクロアルキル、重水素化シクロアルキル、アルキル、及び重水素化アルキルからなる群から選択され；

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、及びR₆の少なくとも1つは、シクロアルキル、重水素化シクロアルキル、アルキル、又は重水素化アルキルであり；

任意の2つの隣接するR₁、R₂、R₃、R₄、R₅、及びR₆は、互いに結合して環

を形成していくてもよく；

R 及び R ' は、すべて水素を表す。)

【請求項 2】

R ₁、R ₂、及び R ₃ の少なくとも 1 つがアルキルである請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

R ₄、R ₅、及び R ₆ の少なくとも 1 つがアルキルである請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 4】

R ₁、R ₂、及び R ₃ の少なくとも 1 つがアルキルであり、且つ R ₄、R ₅、及び R ₆ の少なくとも 1 つがアルキルである請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 5】

アルキルが少なくとも 2 個の炭素を含む請求項 1 に記載の化合物。

10

【請求項 6】

アルキルが少なくとも 3 個の炭素を含む請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 7】

アルキルが最大 6 個の炭素を含む請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 8】

アルキルが 10 個超 20 個以下の炭素を含む請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 9】

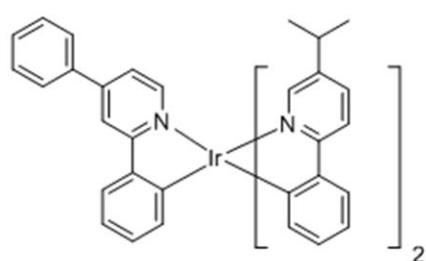
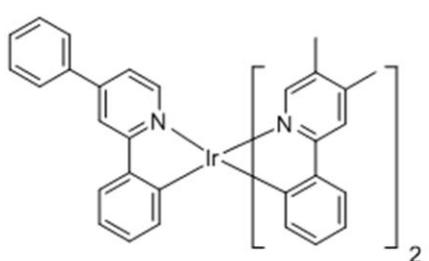
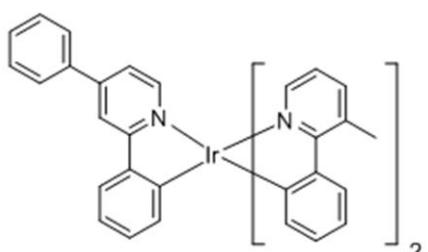
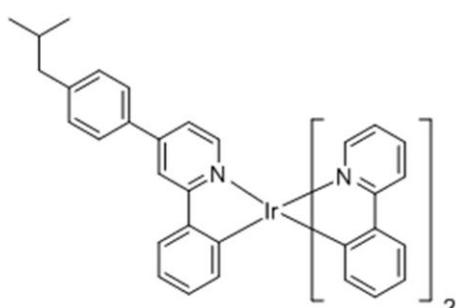
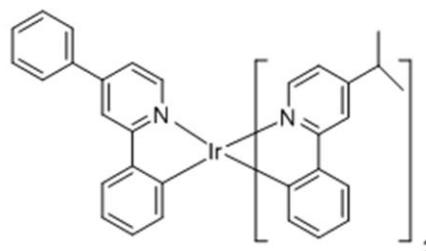
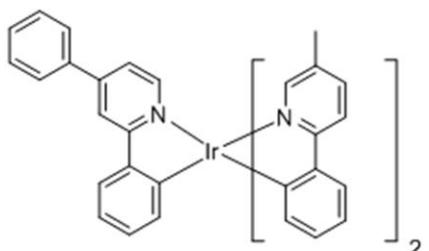
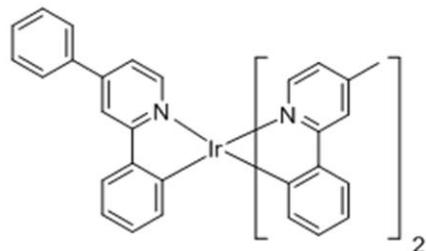
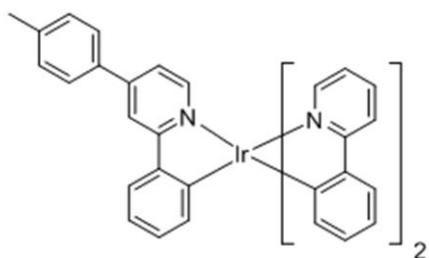
ピーク波長が 530 nm ~ 580 nm であって 70 nm ~ 110 nm の半値全幅を有する黄色光を発する請求項 1 に記載の化合物。

20

【請求項 10】

下記からなる群から選択される請求項 1 に記載の化合物。

【化 2】

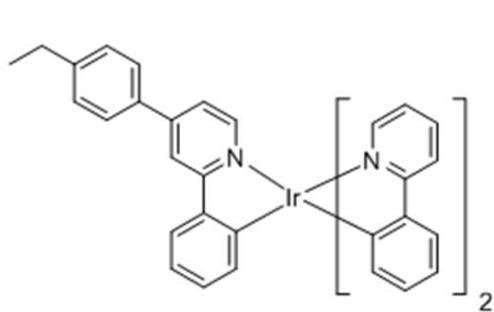


10

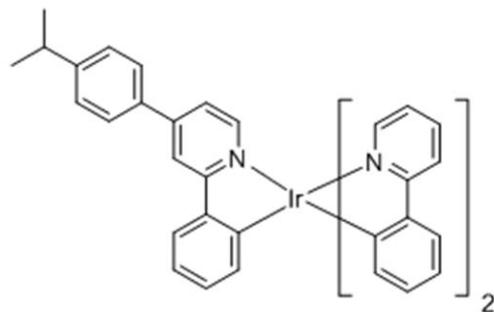
20

30

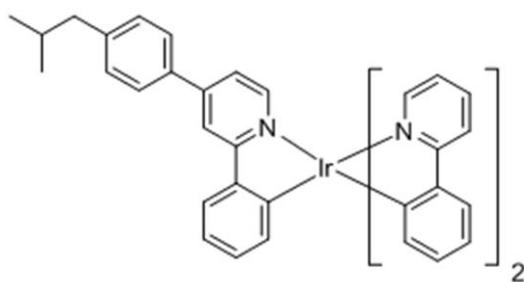
【化 3】



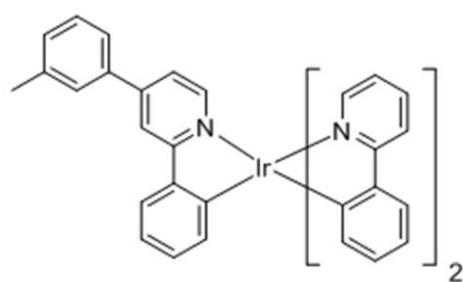
化合物 9



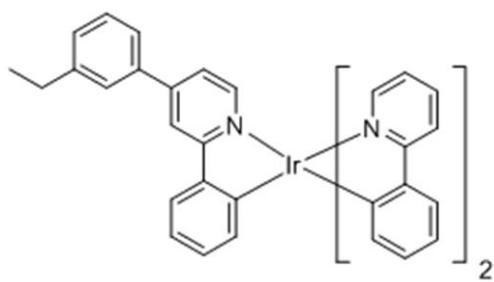
化合物 10



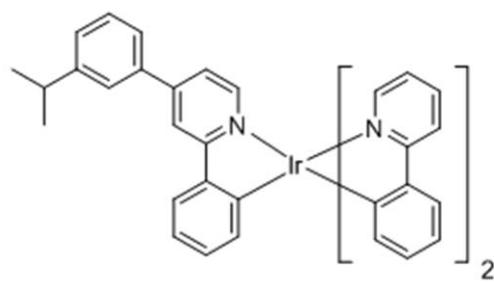
化合物 11



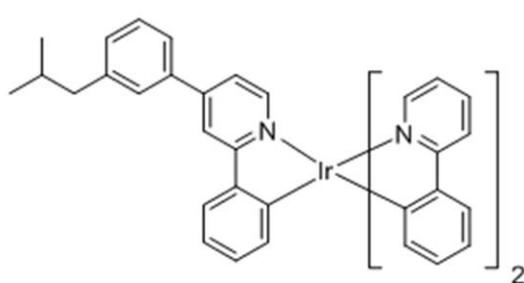
化合物 12



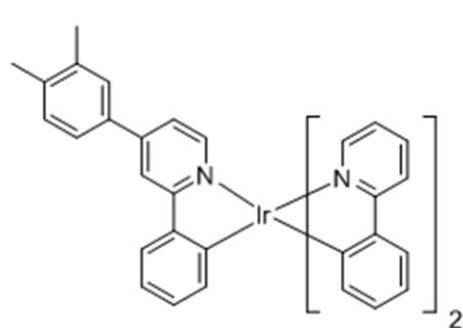
化合物 13



化合物 14



化合物 15



化合物 16

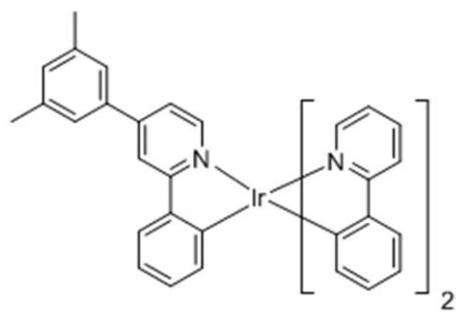
10

20

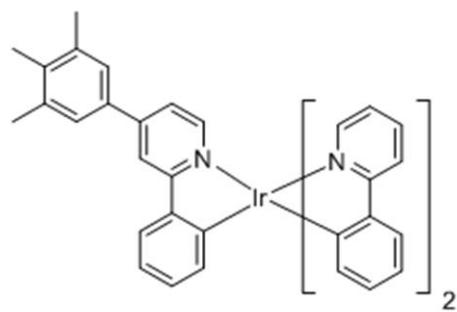
30

40

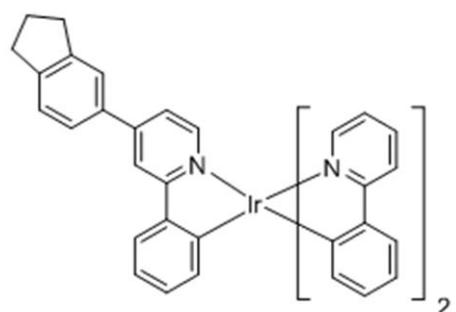
【化 4】



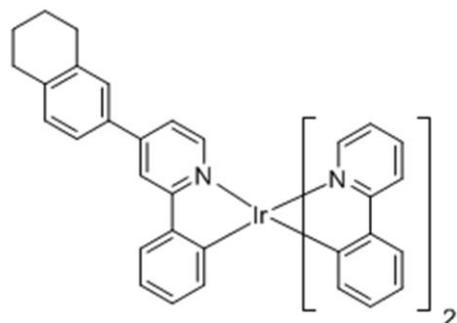
化合物 17



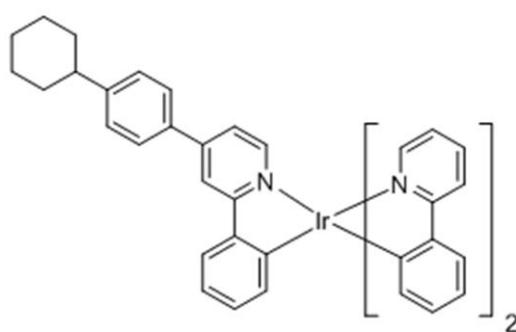
化合物 18



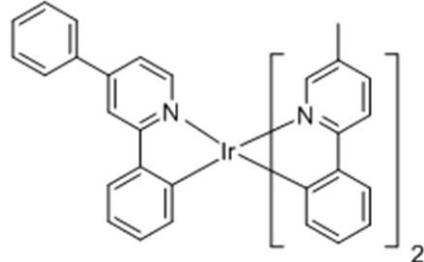
化合物 19



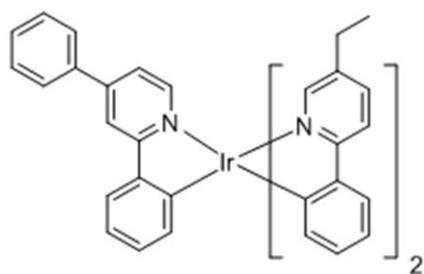
化合物 20



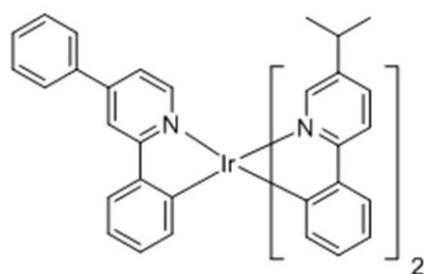
化合物 21



化合物 22



化合物 23



化合物 24

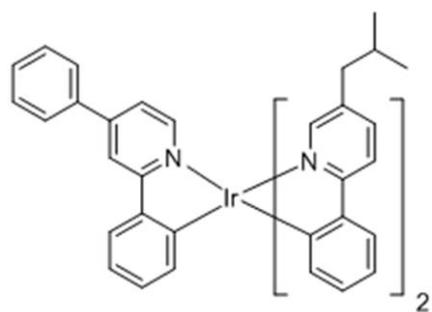
10

20

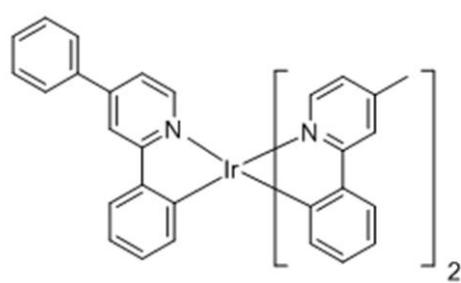
30

40

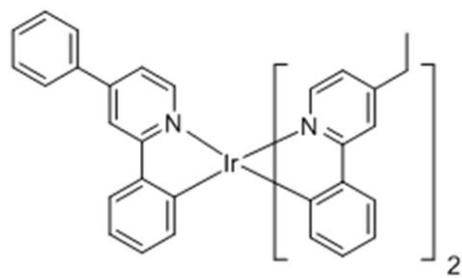
【化 5】



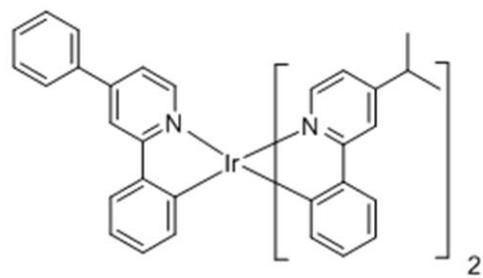
化合物 25



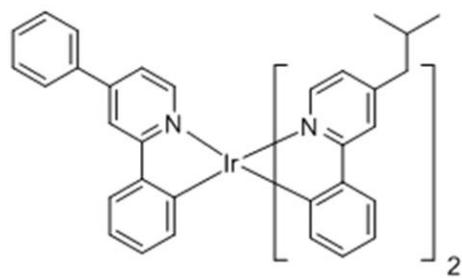
化合物 26



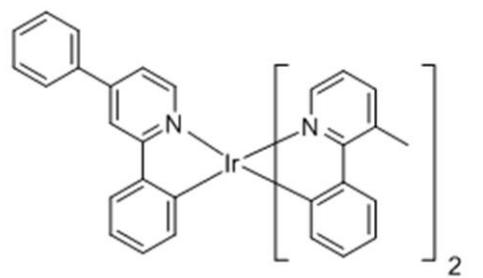
化合物 27



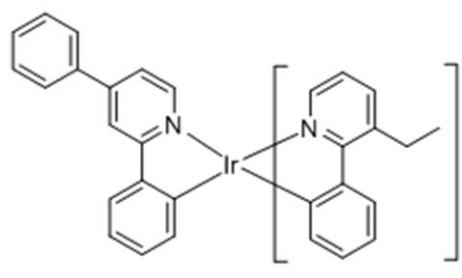
化合物 28



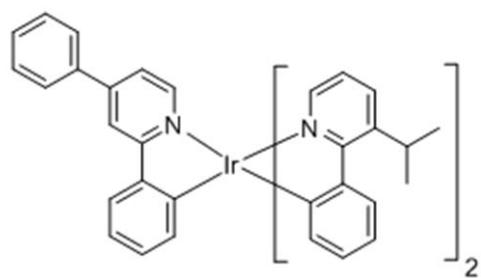
化合物 29



化合物 30



化合物 31



化合物 32

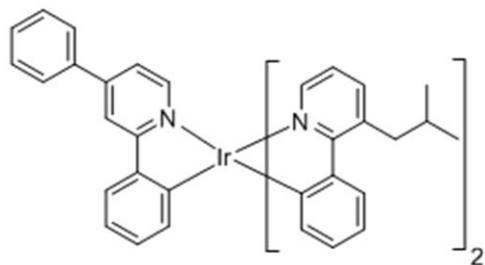
10

20

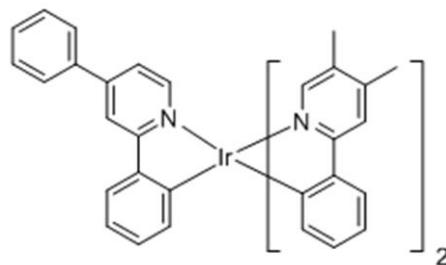
30

40

【化6】

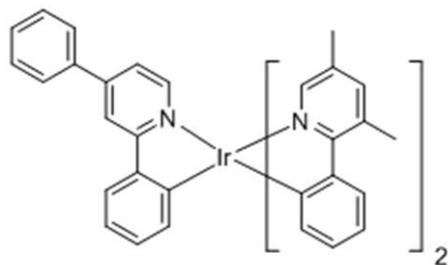


化合物 33

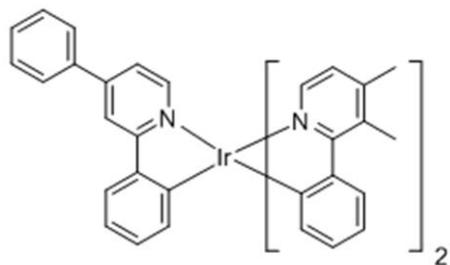


化合物 34

10

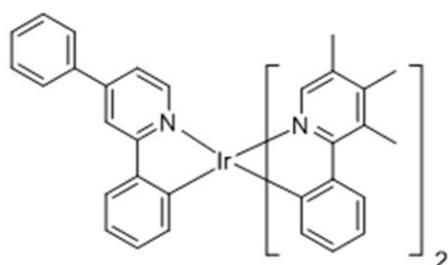


化合物 35

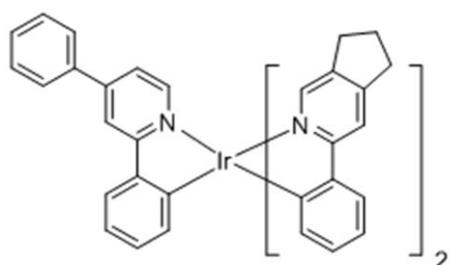


化合物 36

20

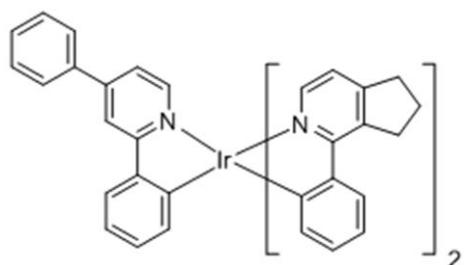


化合物 37

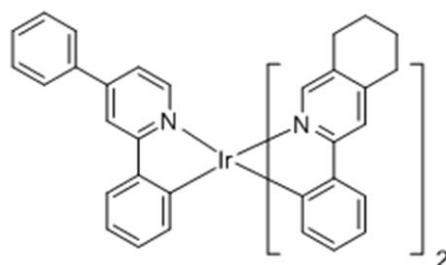


化合物 38

30

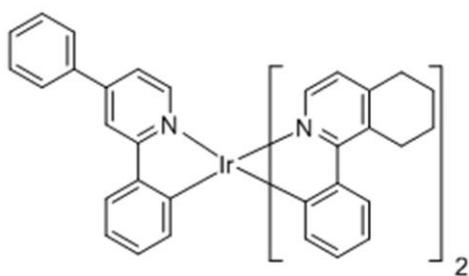


化合物 39

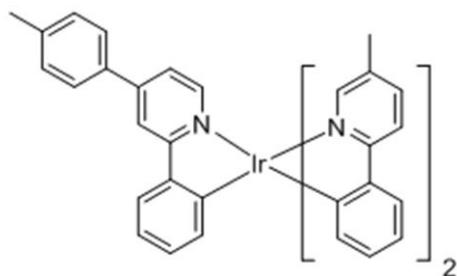


化合物 40

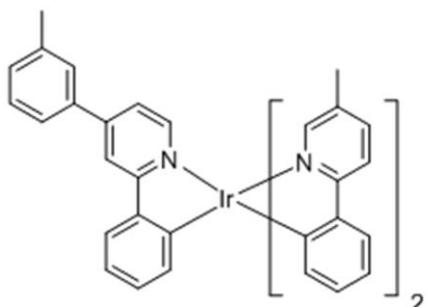
【化7】



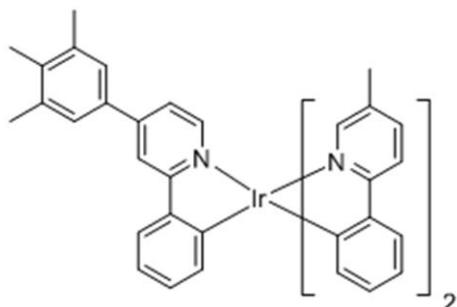
化合物 41



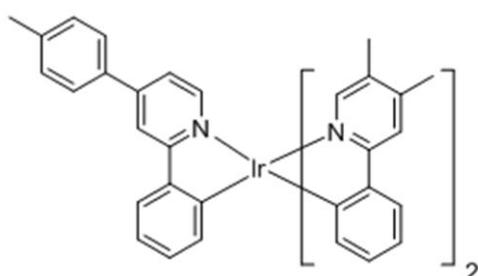
化合物 42



化合物 43



化合物 44



化合物 45

【請求項 11】

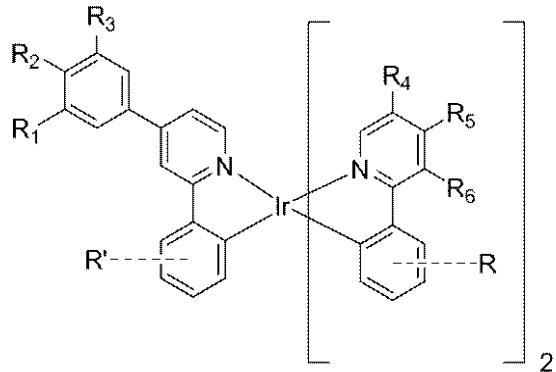
第1の有機発光デバイスを含む第1のデバイスであって、

アノードと；

カソードと；

前記アノードと前記カソードとの間に配置された、下記の式IIの構造を有する化合物を含む有機層とを含む第1のデバイス。

【化8】



式II

(式中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、及びR₆は、独立して、水素、重水素、シクロ

10

20

30

40

50

アルキル、重水素化シクロアルキル、アルキル、及び重水素化アルキルからなる群から選択され；

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、及びR₆の少なくとも1つは、シクロアルキル、重水素化シクロアルキル、アルキル、又は重水素化アルキルであり；

任意の2つの隣接するR₁、R₂、R₃、R₄、R₅、及びR₆は、互いに結合して環を形成してもよく；

R及びR'は、すべて水素を表す。)

【請求項12】

式IIの化合物を含む第1の有機発光デバイスと、400nm～500nmのピーク波長を有する発光ドーパントを含む、前記第1の有機発光デバイスとは別の第2の有機発光デバイスとを更に含む請求項11に記載の第1のデバイス。

10

【請求項13】

第1の発光層と第2の発光層とを有する有機発光デバイスを含み、

前記第1の発光層が式IIの化合物を含み；

前記第2の発光層が400nm～500nmのピーク波長を有する発光ドーパントを含む請求項11に記載の第1のデバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連技術の相互参照

20

本願は、2011年5月27日出願の米国特許出願第61/572,276の優先権を主張し、この出願の開示内容全体を本明細書に参照により援用する。

【0002】

特許請求されている発明は、大学・企業の共同研究契約の下記の当事者：University of Michigan, Princeton University, University of Southern California、及びUniversal Display Corporationの理事らの1又は複数によって、その利益になるように、且つ/又は関連して為されたものである。該契約は、特許請求されている発明が為された日付以前に発効したものであり、特許請求されている発明は、該契約の範囲内で行われる活動の結果として為されたものである。

30

【0003】

本発明は、フェニルピリジン配位子を含むヘテロレプティックイリジウム錯体に関する。これらのヘテロレプティックイリジウム錯体は、OLEDデバイスにおけるドーパントとして有用である。

【背景技術】

【0004】

有機材料を利用する光電子デバイスは、いくつもの理由から、次第に望ましいものとなりつつある。そのようなデバイスを作製するために使用される材料の多くは比較的安価であるため、有機光電子デバイスは無機デバイスを上回るコスト優位性の可能性を有する。加えて、柔軟性等の有機材料の固有の特性により、該材料は、フレキシブル基板上での製作等の特定用途によく適したものとなり得る。有機光電子デバイスの例は、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検出器を含む。OLEDについて、有機材料は従来の材料を上回る性能の利点を有し得る。例えば、有機発光層が光を放出する波長は、概して、適切なドーパントで容易に調整され得る。

40

【0005】

OLEDはデバイス全体に電圧が印加されると光を放出する薄い有機膜を利用する。OLEDは、フラットパネルディスプレイ、照明及びバックライトティング等の用途において使用するためのますます興味深い技術となりつつある。数種のOLED材料及び構成は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる、特許文献1、特許文献2及び特許文献3において記述されている。

50

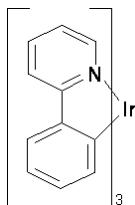
【0006】

リン光性発光分子の1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の業界標準は、「飽和(saturated)」色と称される特定の色を放出するように適合された画素を必要とする。特に、これらの標準は、飽和した赤色、緑色及び青色画素を必要とする。色は、当技術分野において周知のCIE座標を使用して測定することができる。

【0007】

緑色発光分子の一例は、下記の構造：

【化1】



10

を有する、Ir(ppy)₃と表示されるトリス(2-フェニルピリジン)イリジウムである。

【0008】

この図面及び本明細書における後出の図面中で、本発明者らは、窒素から金属(ここではIr)への配位結合を直線として描写する。

20

【0009】

本明細書において使用される場合、用語「有機」は、有機光電子デバイスを製作するために使用され得るポリマー材料及び小分子有機材料を含む。「小分子」は、ポリマーでない任意の有機材料を指し、且つ「小分子」は実際にはかなり大型であってよい。小分子は、いくつかの状況において繰り返し単位を含み得る。例えば、長鎖アルキル基を置換基として使用することは、「小分子」クラスから分子を排除しない。小分子は、例えばポリマー骨格上のペンダント基として、又は該骨格の一部として、ポリマーに組み込まれてもよい。小分子は、コア部分上に構築された一連の化学的シェルからなるデンドリマーのコア部分として役立つこともできる。デンドリマーのコア部分は、蛍光性又はリン光性小分子発光体であってよい。デンドリマーは「小分子」であってよく、OLEOの分野において現在使用されているデンドリマーはすべて小分子であると考えられている。

30

【0010】

本明細書において使用される場合、「頂部」は基板から最遠部を意味するのに対し、「底部」は基板の最近部を意味する。第一層が第二層「の上に配置されている」と記述される場合、第一層のほうが基板から遠くに配置されている。第一層が第二層「と接触している」ことが指定されているのでない限り、第一層と第二層との間に他の層があってもよい。例えば、間に種々の有機層があるとしても、カソードはアノード「の上に配置されている」と記述され得る。

【0011】

本明細書において使用される場合、「溶液プロセス可能な」は、溶液又は懸濁液形態のいずれかの液体媒質に溶解、分散若しくは輸送することができ、且つ/又は該媒質から堆積することができるという意味である。

40

【0012】

配位子は、該配位子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場合、「光活性」と称され得る。配位子は、該配位子が発光材料の光活性特性に寄与していないと考えられる場合には「補助」と称され得るが、補助配位子は、光活性配位子の特性を変化させることができる。

【0013】

本明細書において使用される場合、当業者には概して理解されるであろう通り、第一の「最高被占分子軌道」(HOMO)又は「最低空分子軌道」(LUMO)エネルギー準位

50

は、第一のエネルギー準位が真空エネルギー準位に近ければ、第二のHOMO又はLUMOエネルギー準位「よりも大きい」又は「よりも高い」。イオン化ポテンシャル(IP)は、真空準位と比べて負のエネルギーとして測定されるため、より高いHOMOエネルギー準位は、より小さい絶対値を有するIP(あまり負でないIP)に相当する。同様に、より高いLUMOエネルギー準位は、より小さい絶対値を有する電子親和力(EA)(あまり負でないEA)に相当する。頂部に真空準位がある従来のエネルギー準位図において、材料のLUMOエネルギー準位は、同じ材料のHOMOエネルギー準位よりも高い。「より高い」HOMO又はLUMOエネルギー準位は、「より低い」HOMO又はLUMOエネルギー準位よりもそのような図の頂部に近いように思われる。

【0014】

10

本明細書において使用される場合、当業者には概して理解されるであろう通り、第一の仕事関数がより高い絶対値を有するならば、第一の仕事関数は第二の仕事関数「よりも大きい」又は「よりも高い」。仕事関数は概して真空準位と比べて負数として測定されるため、これは「より高い」仕事関数が更に負であることを意味する。頂部に真空準位がある従来のエネルギー準位図において、「より高い」仕事関数は、真空準位から下向きの方向に遠く離れているものとして例証される。故に、HOMO及びLUMOエネルギー準位の定義は、仕事関数とは異なる慣例に準ずる。

【0015】

OLEDについての更なる詳細及び上述した定義は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる特許文献4において見ることができる。

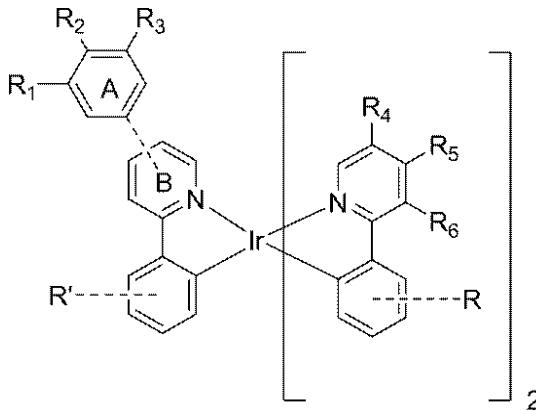
20

【発明の概要】

【0016】

ヘテロレプティックイリジウム錯体を含む化合物が提供される。1つの態様においては、前記化合物は、式Iの化合物である。

【化2】



30

式I

式Iの化合物において、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、及びR₆は、独立して、水素、重水素、シクロアルキル、重水素化シクロアルキル、アルキル、及び重水素化アルキルからなる群から選択される。R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、及びR₆の少なくとも1つは、シクロアルキル、重水素化シクロアルキル、アルキル、又は重水素化アルキルであり、任意の2つの隣接するR₁、R₂、R₃、R₄、R₅、及びR₆は、互いに結合して環を形成してもよい。環Aは、環Bの4位又は5位に結合している。R及びR'は、モノ-、ジ-、トリ-、又はテトラ置換を表し、独立して、水素、重水素、ハライド、アルキル、シクロアルキル、ヘテロアルキル、アリールアルキル、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ、シリル、アルケニル、シクロアルケニル、ヘテロアルケニル、カルキニル、アリール、ヘテロアリール、アシル、カルボニル、カルボン酸、エステル、ニトリル、イソニトリル、スルファニル、スルフィニル、スルフォニル、ホスフィノ及びこれらの組み合せからなる群から選択される。

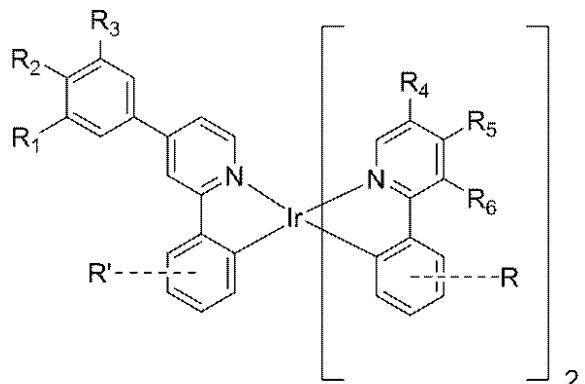
【0017】

40

50

1つの態様においては、前記化合物は、式IIの化合物である。

【化3】



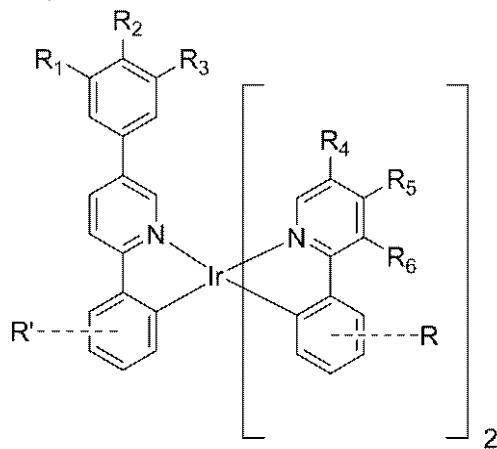
式II

10

【0018】

1つの態様においては、前記化合物は、式IIIの化合物である。

【化4】



式III

20

【0019】

30

1つの態様においては、R₁は、アルキルである。1つの態様においては、R₂は、アルキルである。1つの態様においては、R₃は、アルキルである。1つの態様においては、R₄は、アルキルである。1つの態様においては、R₅は、アルキルである。1つの態様においては、R₆は、アルキルである。1つの態様においては、R₁、R₂、及びR₃の少なくとも1つがアルキルである。1つの態様においては、R₄、R₅、及びR₆の少なくとも1つがアルキルである。他の態様においては、R₁、R₂、及びR₃の少なくとも1つがアルキルであり、且つR₄、R₅、及びR₆の少なくとも1つがアルキルである。

【0020】

40

1つの態様においては、前記アルキルは、少なくとも2個の炭素、少なくとも3個の炭素、又は最大6個の炭素を含む。他の態様においては、前記アルキルは、10個超の炭素を含む。

【0021】

1つの態様においては、前記化合物は、ピーク波長が約530nm～約580nmのときに約70nm～約110nmの半值全幅を有する黄色光を発する。

【0022】

具体的且つ非限定的な化合物を示す。1つの態様においては、前記化合物は、化合物1～化合物89から選択される。

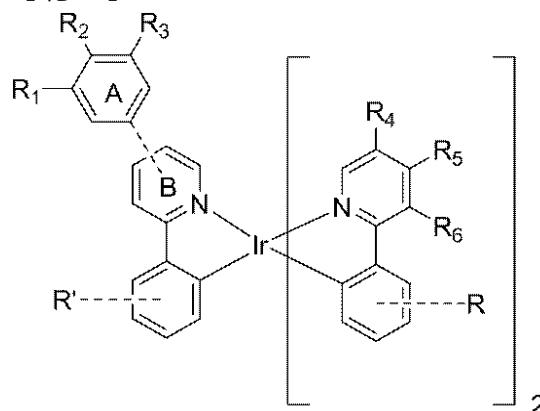
【0023】

1つの態様においては、第1のデバイスが提供される。前記第1のデバイスは、第1の

50

有機発光デバイスを含み、アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された、式 I を有する化合物を含む有機層とを含む。

【化 5】



式 I

式 I の化合物において、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、及びR₆は、独立して、水素、重水素、シクロアルキル、重水素化シクロアルキル、アルキル、及び重水素化アルキルからなる群から選択される。R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、及びR₆の少なくとも1つは、シクロアルキル、重水素化シクロアルキル、アルキル、又は重水素化アルキルであり、任意の2つの隣接するR₁、R₂、R₃、R₄、R₅、及びR₆は、互いに結合して環を形成してもよい。環Aは、環Bの4位又は5位に結合している。R及びR'は、モノ-、ジ-、トリ-、又はテトラ置換を表し、独立して、水素、重水素、ハライド、アルキル、シクロアルキル、ヘテロアルキル、アリールアルキル、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ、シリル、アルケニル、シクロアルケニル、ヘテロアルケニル、アルキニル、アリール、ヘテロアリール、アシル、カルボニル、カルボン酸、エステル、ニトリル、イソニトリル、スルファニル、スルフィニル、スルフォニル、ホスフィノ及びこれらの組み合わせからなる群から選択される。

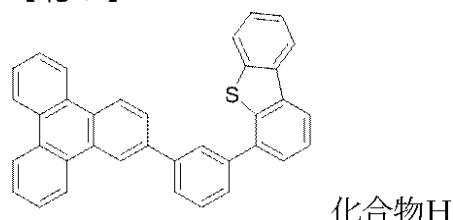
【0024】

1つの態様においては、前記有機層が発光層であり、前記化合物が発光ドーパントである。他の態様においては、前記有機層が発光層であり、前記化合物が非発光ドーパントである。

【0025】

他の態様においては、前記有機層は、ホストを更に含む。1つの態様においては、前記ホストは、ベンゾ縮合チオフェン又はベンゾ縮合フランを含むトリフェニレンを含み、前記ホストにおける任意の置換基は、C_nH_{2n+1}、OC_nH_{2n+1}、OAr₁、N(C_nH_{2n+1})₂、N(Ar₁)(Ar₂)、CH=CH-C_nH_{2n+1}、C≡CH-C_nH_{2n+1}、Ar₁、Ar₁-Ar₂及びC_nH_{2n}-Ar₁からなる群から選択される非縮合置換基であるか、又は無置換である。Ar₁及びAr₂は、独立して、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、トリフェニレン、カルバゾール、及びそれらのヘテロ芳香族類似体からなる群から選択され、nは、1~10である。1つの態様においては、前記ホストは、下記の式を有する。

【化 6】



【0026】

1つの態様においては、前記ホストは、金属錯体である。

10

20

30

40

50

【0027】

1つの態様においては、前記第1のデバイスは、消費者製品である。他の態様においては、前記第1のデバイスは、有機発光デバイスである。他の態様においては、前記第1のデバイスは、照明パネルを含む。

【0028】

1つの態様においては、前記第1のデバイスは、400nm～500nmのピーク波長を有する第2の発光ドーパントを更に含む。1つの態様においては、前記第2の発光ドーパントは、蛍光発光体である。他の態様においては、前記第2の発光ドーパントは、リン光発光体である。

【0029】

1つの態様においては、前記第1のデバイスは、式Iの化合物を含む第1の有機発光デバイスと、400nm～500nmのピーク波長を有する発光ドーパントを含む、前記第1の有機発光デバイスとは別の第2の有機発光デバイスとを更に含む。他の態様においては、前記第1のデバイスは、式Iの化合物を含む第1の発光層と、400nm～500nmのピーク波長を有する発光ドーパントを含む第2の発光層とを含む有機発光デバイスを含む。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】図1は、有機発光デバイスを示す。

【0031】

【図2】図2は、別個に設けられた電子輸送層がない逆構造有機発光デバイスを表す。

【0032】

【図3】図3は、式Iの化合物を示す。

【発明を実施するための形態】

【0033】

概して、OLEDは、アノード及びカソードの間に配置され、そ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。電流が印加されると、アノードが正孔を注入し、カソードが電子を有機層（複数可）に注入する。注入された正孔及び電子は、逆帯電した電極にそれぞれ移動する。電子及び正孔が同じ分子上に局在する場合、励起エネルギー状態を有する局在電子正孔対である「励起子」が形成される。光は、励起子が緩和した際に、光電子放出機構を介して放出される。いくつかの事例において、励起子はエキシマー又はエキサイプレックス上に局在し得る。熱緩和等の無輻射機構が発生する場合もあるが、概して望ましくないとみなされている。

【0034】

初期のOLEDは、例えば、参照によりその全体が組み込まれる米国特許第4,769,292号において開示されている通り、その一重項状態から光を放出する発光分子（「蛍光」）を使用していた。蛍光発光は、概して、10ナノ秒未満の時間枠で発生する。

【0035】

ごく最近では、三重項状態から光を放出する発光材料（「リン光」）を有するOLEDが実証されている。参照によりその全体が組み込まれる、Baldoら、「Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices」、395巻、151～154、1998；（「Baldo-I」）及びBaldoら、「Very high-efficiency green organic light emitting devices based on electrophosphorescence」、Appl. Phys. Lett.、75巻、3号、4～6（1999）（「Baldo-II」）。リン光については、参照により組み込まれる米国特許第7,279,704号5～6段において更に詳細に記述されている。

【0036】

図1は、有機発光デバイス100を示す。図は必ずしも一定の縮尺ではない。デバイス

10

20

30

40

50

100は、基板110、アノード115、正孔注入層120、正孔輸送層125、電子ブロッキング層130、発光層135、正孔ブロッキング層140、電子輸送層145、電子注入層150、保護層155及びカソード160を含み得る。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、記述されている層を順に堆積させることによって製作され得る。これらの種々の層の特性及び機能並びに材料例は、参照により組み込まれるU.S.7,279,704、6~10段において更に詳細に記述されている。

【0037】

これらの層のそれぞれについて、更なる例が利用可能である。例えば、フレキシブル及び透明基板-アノードの組合せは、参照によりその全体が組み込まれる米国特許第5,844,363号において開示されている。p-ドープされた正孔輸送層の例は、参照によりその全体が組み込まれる米国特許出願公開第2003/0230980号において開示されている通りの、50:1のモル比でm-MT DATAにF₄-TCNQをドープしたものである。発光材料及びホスト材料の例は、参照によりその全体が組み込まれるThompsonらの米国特許第6,303,238号において開示されている。n-ドープされた電子輸送層の例は、参照によりその全体が組み込まれる米国特許出願公開第2003/0230980号において開示されている通りの、1:1のモル比でBPhenにLiをドープしたものである。参照によりその全体が組み込まれる米国特許第5,703,436号及び同第5,707,745号は、上を覆う透明の、導電性の、スパッタリング蒸着したITO層を持つMg:Ag等の金属の薄層を有する複合カソードを含むカソードの例を開示している。ブロッキング層の理論及び使用は、参照によりその全体が組み込まれる米国特許第6,097,147号及び米国特許出願公開第2003/0230980号において更に詳細に記述されている。注入層の例は、参照によりその全体が組み込まれる米国特許出願公開第2004/0174116号において提供されている。保護層についての記述は、参照によりその全体が組み込まれる米国特許出願公開第2004/0174116号において見ることができる。

【0038】

図2は、反転させたOLED200を示す。デバイスは、基板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、記述されている層を順に堆積させることによって製作され得る。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、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、デバイス200は「反転させた」OLEDと称されることがある。デバイス100に関して記述されたものと同様の材料を、デバイス200の対応する層において使用してよい。図2は、いくつかの層が如何にしてデバイス100の構造から省略され得るかの一例を提供するものである。

【0039】

図1及び2において例証されている単純な層構造は、非限定的な例として提供されるものであり、本発明の実施形態は多種多様な他の構造に関連して使用され得ることが理解される。記述されている特定の材料及び構造は、事実上例示的なものであり、他の材料及び構造を使用してよい。機能的なOLEDは、記述されている種々の層を様々な手法で組み合わせることによって実現され得るか、又は層は、設計、性能及びコスト要因に基づき、全面的に省略され得る。具体的には記述されていない他の層も含まれ得る。具体的に記述されているもの以外の材料を使用してよい。本明細書において提供されている例の多くは、単一材料を含むものとして種々の層を記述しているが、ホスト及びドーパントの混合物等の材料の組合せ、又はより一般的には混合物を使用してよいことが理解される。また、層は種々の副層を有してもよい。本明細書における種々の層に与えられている名称は、厳しく限定することを意図するものではない。例えば、デバイス200において、正孔輸送層225は正孔を輸送し、正孔を発光層220に注入し、正孔輸送層又は正孔注入層として記述され得る。一実施形態において、OLED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記述され得る。有機層は単層を含んでいてよく、又は

10

20

30

40

50

、例えば図1及び2に関して記述されている通りの異なる有機材料の多層を更に含んでいてよい。

【0040】

参照によりその全体が組み込まれるFriendらの米国特許第5,247,190号において開示されているもののようなポリマー材料で構成されるOLED(PLED)等、具体的には記述されていない構造及び材料を使用してもよい。更なる例として、単一の有機層を有するOLEDが使用され得る。OLEDは、例えば、参照によりその全体が組み込まれるForrestらの米国特許第5,707,745号において記述されている通り、積み重ねられてよい。OLED構造は、図1及び2において例証されている単純な層構造から逸脱してよい。例えば、基板は、参照によりその全体が組み込まれる、Forrestらの米国特許第6,091,195号において記述されている通りのメサ構造及び/又はBulovicらの米国特許第5,834,893号において記述されている通りのくぼみ構造等、アウトカップリングを改良するための角度のついた反射面を含み得る。

10

【0041】

別段の規定がない限り、種々の実施形態の層のいずれも、任意の適切な方法によって堆積され得る。有機層について、好ましい方法は、参照によりその全体が組み込まれる米国特許第6,013,982号及び同第6,087,196号において記述されているもの等の熱蒸着、インクジェット、参照によりその全体が組み込まれるForrestらの米国特許第6,337,102号において記述されているもの等の有機気相堆積(OVPD)、並びに参照によりその全体が組み込まれる米国特許出願第10/233,470号において記述されているもの等の有機気相ジェットプリンティング(OVJP)による堆積を含む。他の適切な堆積法は、スピンドルコートィング及び他の溶液ベースのプロセスを含む。溶液ベースのプロセスは、好ましくは、窒素又は不活性雰囲気中で行われる。他の層について、好ましい方法は熱蒸着を含む。好ましいパターニング法は、参照によりその全体が組み込まれる米国特許第6,294,398号及び同第6,468,819号において記述されているもの等のマスク、冷間圧接を経由する堆積、並びにインクジェット及びOVJD等の堆積法のいくつかに関連するパターニングを含む。他の方法を使用してもよい。堆積する材料は、特定の堆積法と適合するように修正され得る。例えば、分枝鎖状又は非分枝鎖状であり、且つ好ましくは少なくとも3個の炭素を含有するアルキル及びアリール基等の置換基は、溶液プロセシングを受ける能力を増強するために、小分子において使用され得る。20個以上の炭素を有する置換基を使用してよく、3~20個の炭素が好ましい範囲である。非対称構造を持つ材料は、対称構造を有するものよりも良好な溶液プロセス性を有し得、これは、非対称材料のほうが再結晶する傾向が低くなり得るからである。溶液プロセシングを受ける小分子の能力を増強するために、デンドリマー置換基が使用され得る。

20

【0042】

本発明の実施形態に従って製作されたデバイスは、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、掲示板、屋内若しくは屋外照明及び/又は信号送信用のライト、ヘッドアップディスプレイ、完全透明ディスプレイ、フレキシブルディスプレイ、レーザープリンター、電話、携帯電話、パーソナルデジタルアシスタント(PDA)、ラップトップコンピュータ、デジタルカメラ、カムコーダー、ファインダー、マイクロディスプレイ、車、大面積壁、劇場又はスタジアムのスクリーン、或いは看板を含む多種多様な消費者製品に組み込まれ得る。パッシブマトリックス及びアクティブマトリックスを含む種々の制御機構を使用して、本発明に従って製作されたデバイスを制御することができる。デバイスの多くは、摂氏18度から摂氏30度、より好ましくは室温(摂氏20~25度)等、ヒトに快適な温度範囲内での使用が意図されている。

30

【0043】

本明細書において記述されている材料及び構造は、OLED以外のデバイスにおける用途を有し得る。例えば、有機太陽電池及び有機光検出器等の他の光電子デバイスが、該材

40

50

料及び構造を用い得る。より一般的には、有機トランジスタ等の有機デバイスが、該材料及び構造を用い得る。

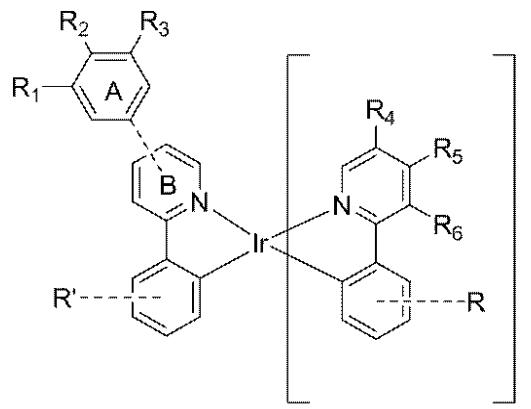
【 0 0 4 4 】

ハロ、ハロゲン、アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アルキニル、アリルキル、複素環式基、アリール、芳香族基及びヘテロアリールの用語は当技術分野において公知であり、参照により本明細書に組み込まれる U S 7, 279, 704 の 31 ~ 32 段において定義されている。

【 0 0 4 5 】

ヘテロレブティックイリジウム錯体を含む化合物が提供される。1つの実施形態においては、前記化合物は、式Iの化合物である。

【化 7】



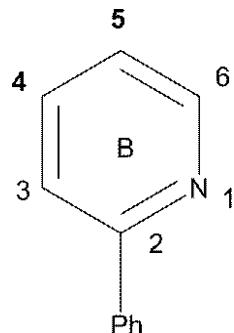
式 I

式 I の化合物において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 は、独立して、水素、重水素、シクロアルキル、重水素化シクロアルキル、アルキル、及び重水素化アルキルからなる群から選択される。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 の少なくとも1つは、シクロアルキル、重水素化シクロアルキル、アルキル、又は重水素化アルキルであり、任意の2つの隣接する R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、及び R_6 は、互いに結合して環を形成していてもよい。したがって、 R_1 と R_2 、 R_2 と R_3 、 R_3 と R_4 、 R_4 と R_5 、又は R_5 と R_6 のいずれかが結合して環を形成することができる。環 A は、環 B の4位又は5位に結合している。 R 及び R' は、モノ-、ジ-、トリ-、又はテトラ置換を表し、独立して、水素、重水素、ハライド、アルキル、シクロアルキル、ヘテロアルキル、アリールアルキル、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ、シリル、アルケニル、シクロアルケニル、ヘテロアルケニル、アルキニル、アリール、ヘテロアリール、アシル、カルボニル、カルボン酸、エステル、ニトリル、イソニトリル、スルファンイル、スルフィニル、スルフォニル、ホスフィノ及びこれらの組み合わせからなる群から選択される。

〔 0 0 4 6 〕

環 B は、下記のスキームに従ってナンバリングされる。

【化 8 】

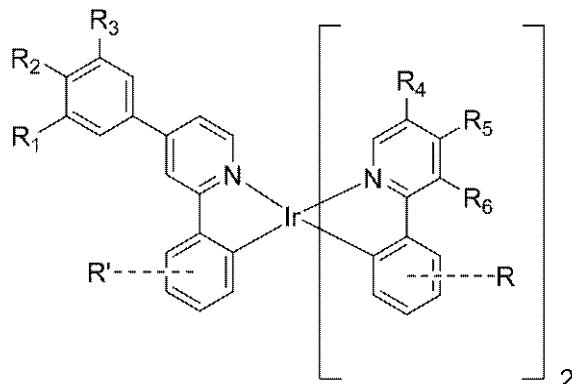


したがって、4位は、環Bにおけるピリジン窒素に対するパラ位であり、5位は、環Bに結合するフェニル環に対するパラ位である。

【0047】

1つの実施形態においては、前記化合物は、式IIの化合物である。

【化9】



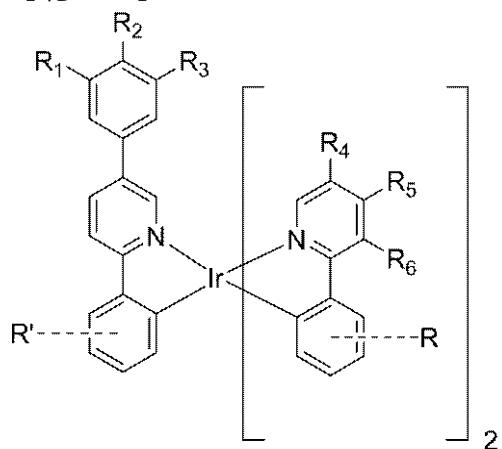
式II

10

【0048】

他の実施形態においては、前記化合物は、式IIIの化合物である。

【化10】



式III

20

【0049】

1つの実施形態においては、R₁は、アルキルである。1つの実施形態においては、R₂は、アルキルである。1つの実施形態においては、R₃は、アルキルである。1つの実施形態においては、R₄は、アルキルである。1つの実施形態においては、R₅は、アルキルである。1つの実施形態においては、R₆は、アルキルである。1つの実施形態においては、R₁、R₂、及びR₃の少なくとも1つがアルキルである。1つの実施形態においては、R₄、R₅、及びR₆の少なくとも1つがアルキルである。他の実施形態においては、R₁、R₂、及びR₃の少なくとも1つがアルキルであり、且つR₄、R₅、及びR₆の少なくとも1つがアルキルである。前記実施形態のいずれにおいても、前記アルキルは、一部又は全部が重水素化されたアルキルと置き換わっていてもよい。

40

【0050】

1つの実施形態においては、前記アルキルは、少なくとも2個の炭素、少なくとも3個の炭素、又は最大6個の炭素を含む。少なくとも2個の炭素、少なくとも3個の炭素、又は最大6個の炭素を有することによって、式Iの化合物は、その昇華温度を上昇させることなくスペクトルの黄色部分において効率的に発光することができる。昇華温度の上昇は、化合物の精製を困難にし得る。他の実施形態においては、前記アルキルは、10超の炭素を含む。10超の炭素を含むアルキルを有することは、式Iの化合物はの溶液プロセスに有用であり、OLEOデバイスを低コストで製造を可能とする。

【0051】

1つの実施形態においては、前記化合物は、ピーク波長が約530nm～約580nm

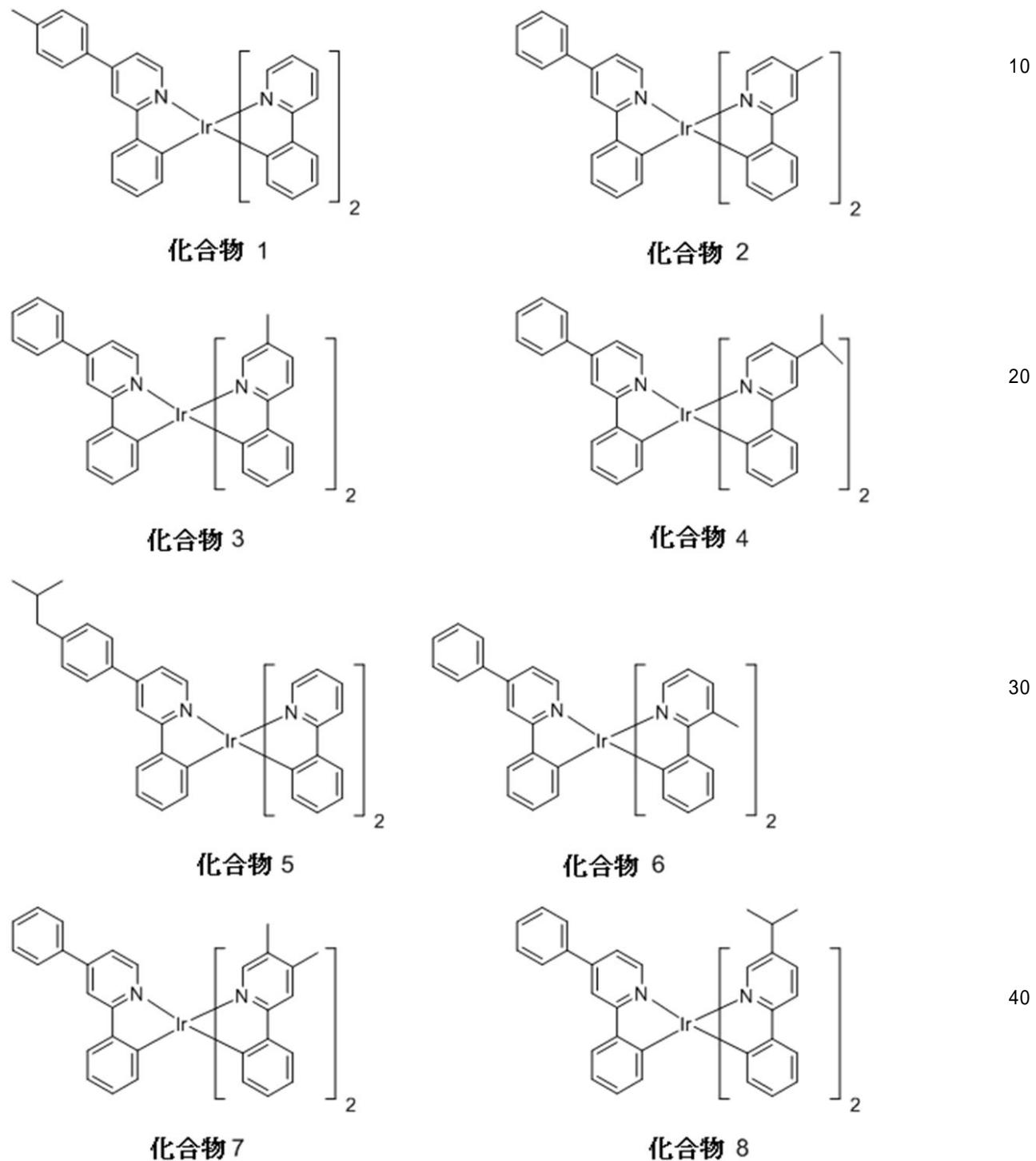
50

のときに約70nm～約110nmの半値全幅を有する黄色光を発する。式Iの化合物が、前記ピーク波長範囲で前記範囲の半値全幅(FWHM)を有する場合、式Iの化合物は、広いライン形状を有する効率的な黄色発光体となり、白色光用途において望ましい。

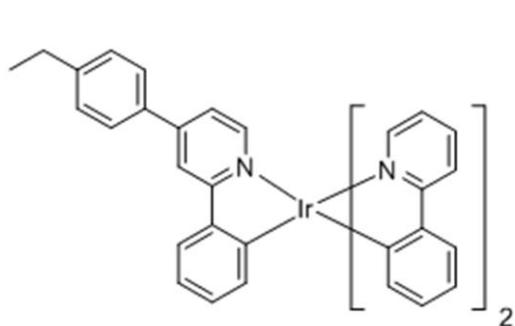
【0052】

具体的且つ非限定的な化合物を示す。1つの実施形態においては、前記化合物は、下記からなる群から選択される。

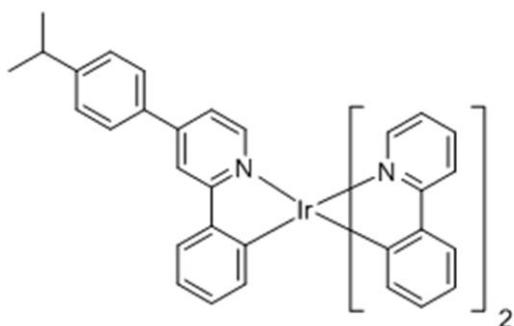
【化11】



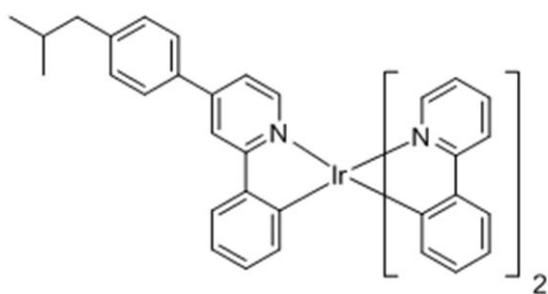
【化 12】



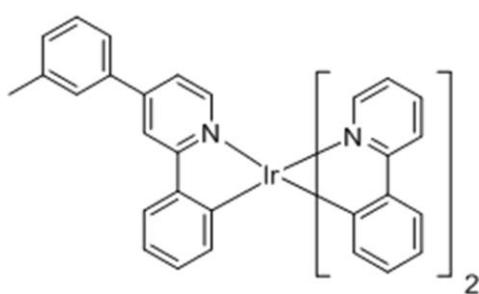
化合物 9



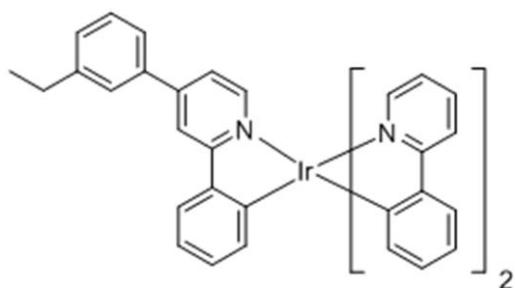
化合物 10



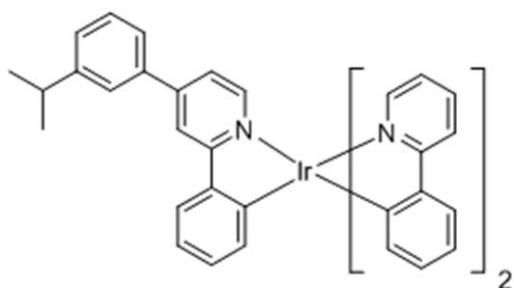
化合物 11



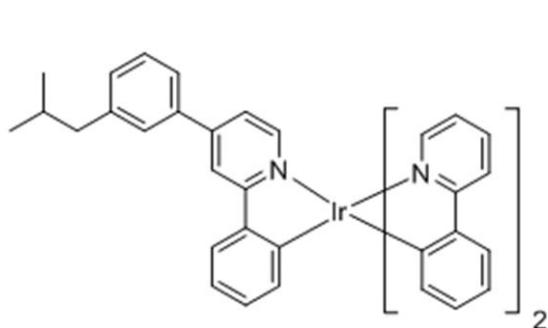
化合物 12



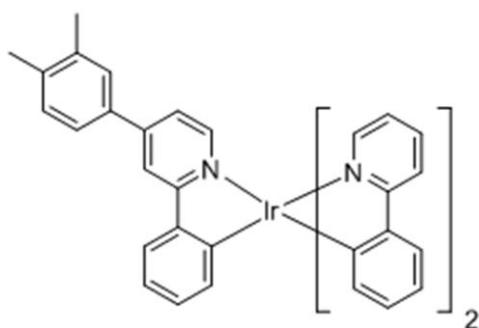
化合物 13



化合物 14



化合物 15



化合物 16

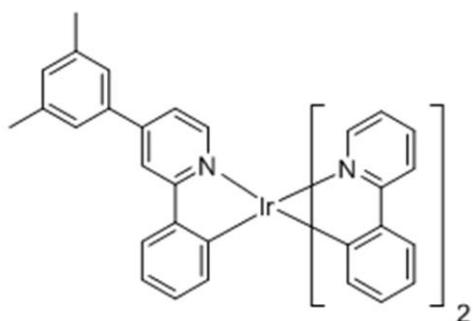
10

20

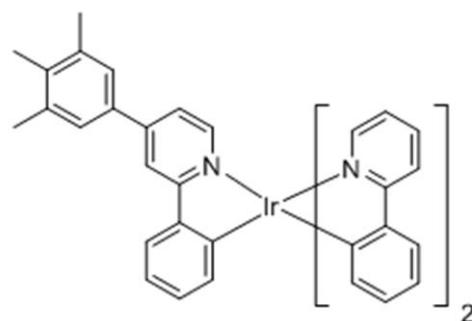
30

40

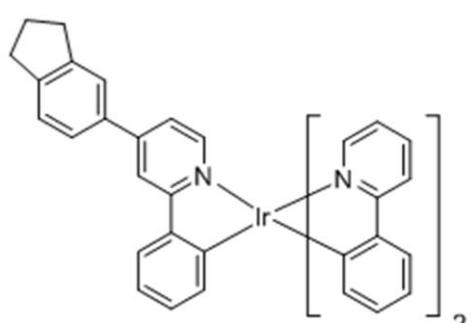
【化 1 3】



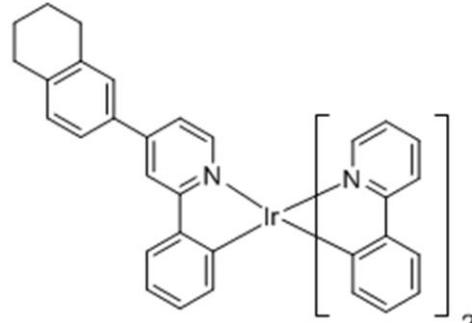
化合物 17



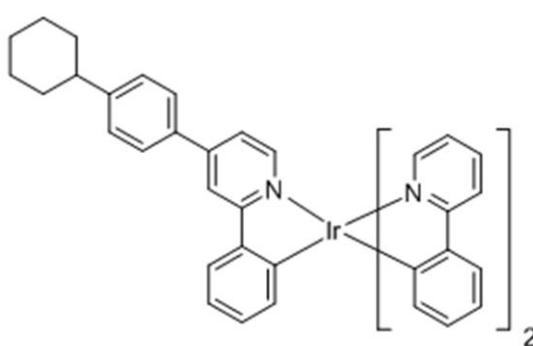
化合物 18



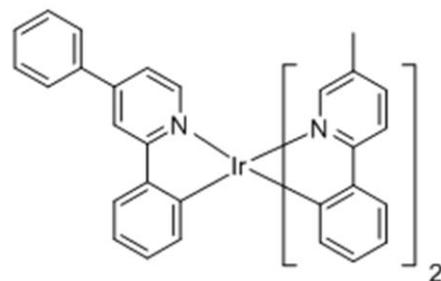
化合物 19



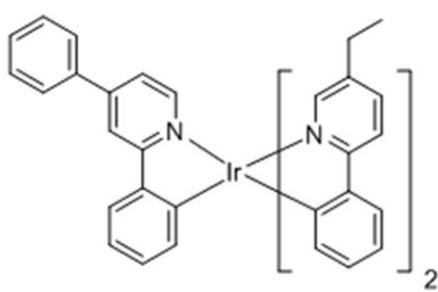
化合物 20



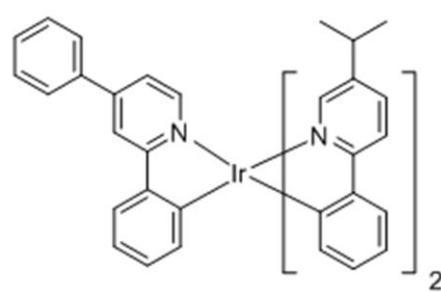
化合物 21



化合物 22



化合物 23



化合物 24

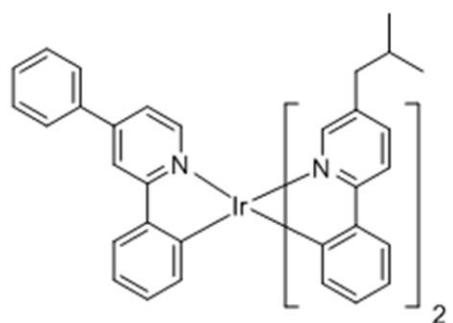
10

20

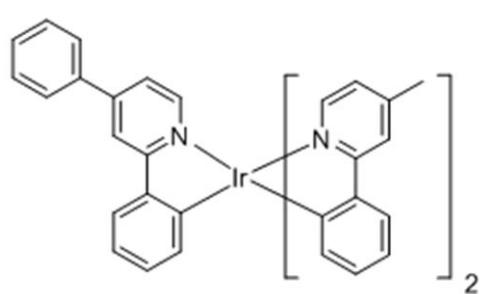
30

40

【化 14】

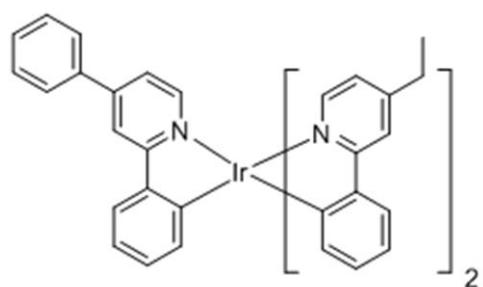


化合物 25

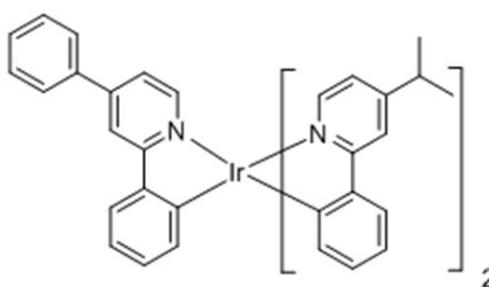


化合物 26

10

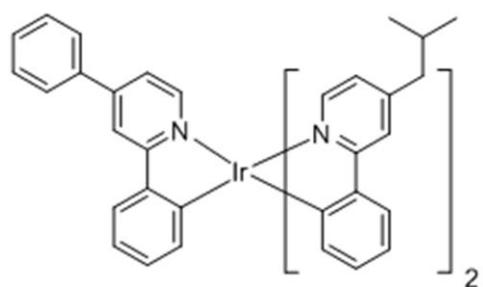


化合物 27

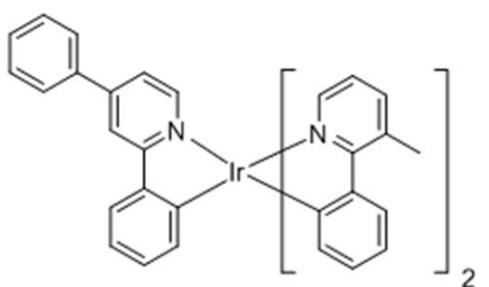


化合物 28

20

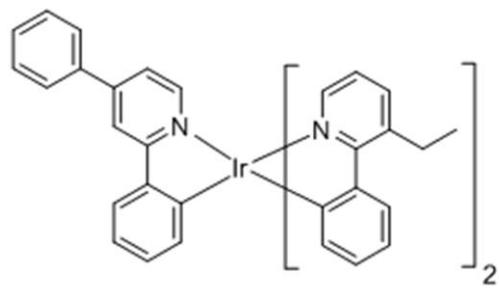


化合物 29

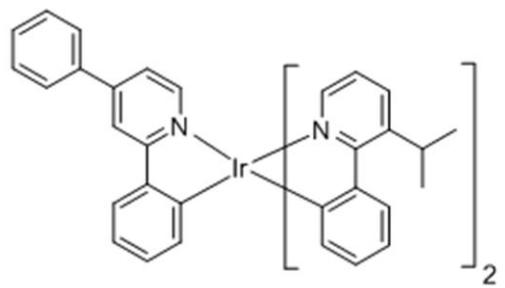


化合物 30

30



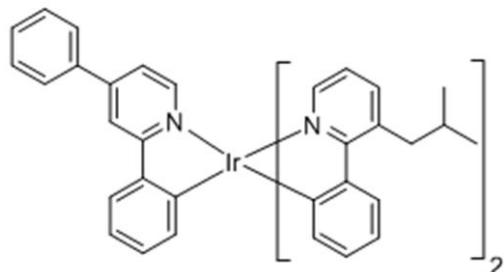
化合物 31



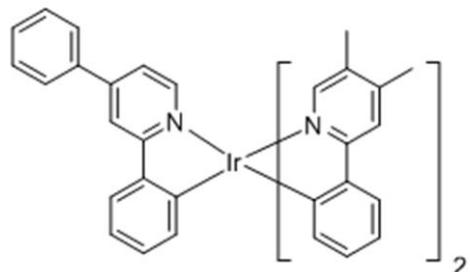
化合物 32

40

【化 15】

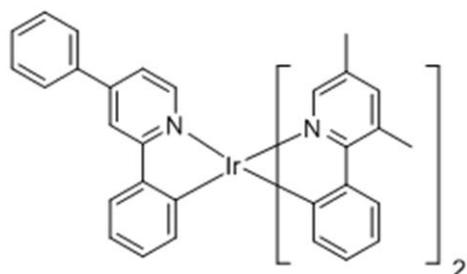


化合物 33

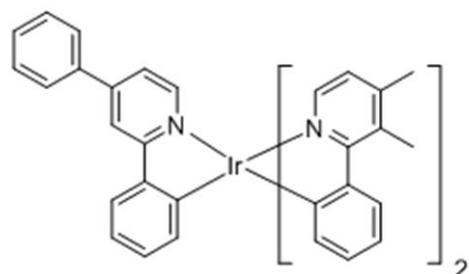


化合物 34

10

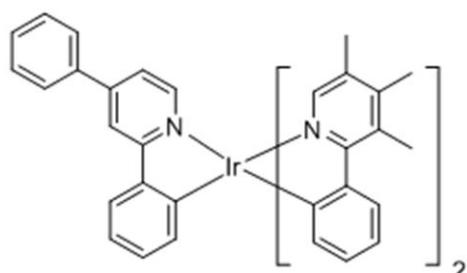


化合物 35

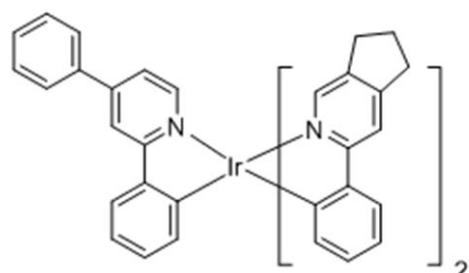


化合物 36

20

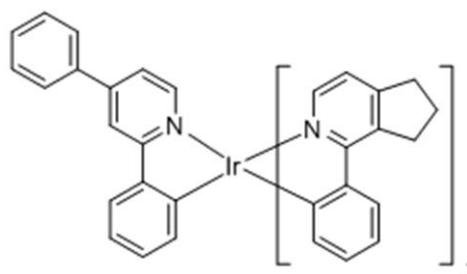


化合物 37

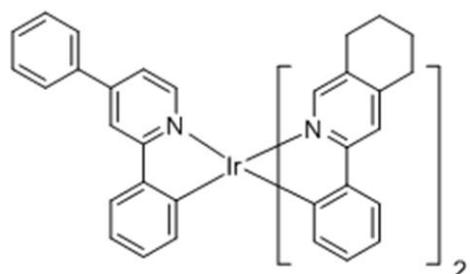


化合物 38

30



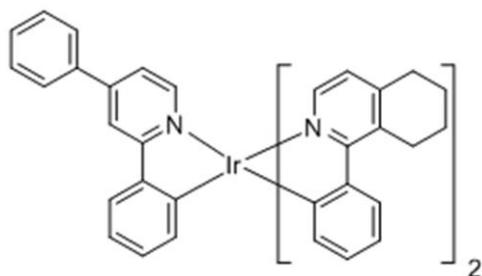
化合物 39



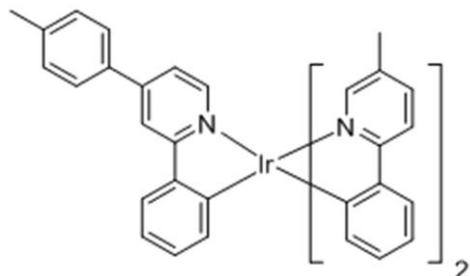
化合物 40

40

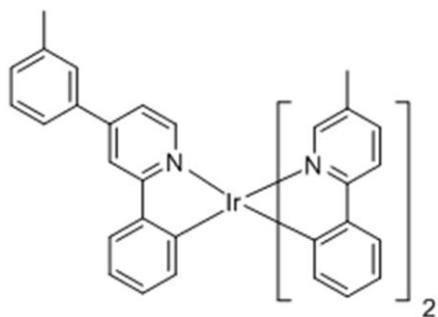
【化 16】



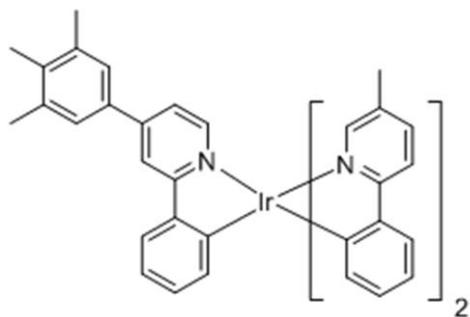
化合物 41



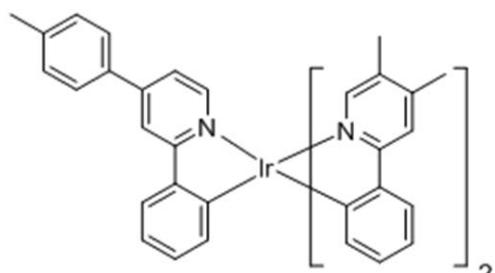
化合物 42



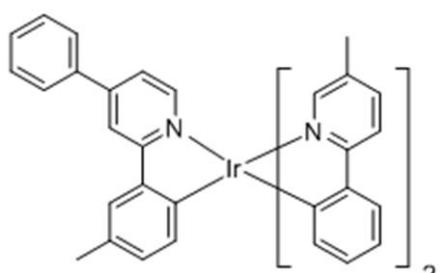
化合物 43



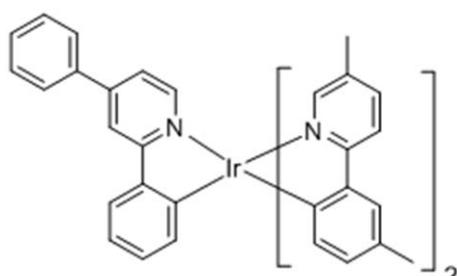
化合物 44



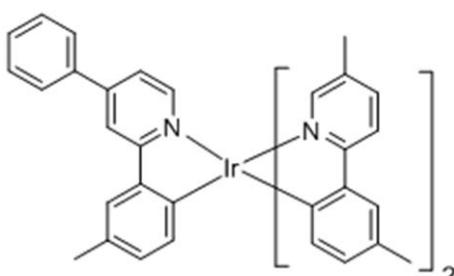
化合物 45



化合物 46



化合物 47



化合物 48

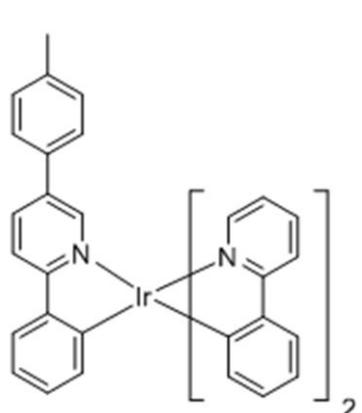
10

20

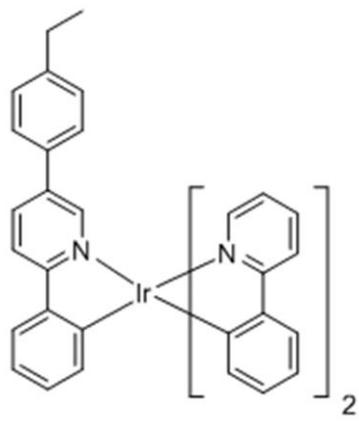
30

40

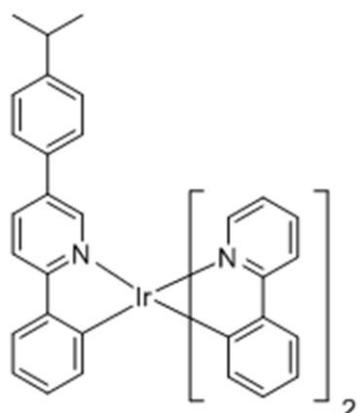
【化 17】



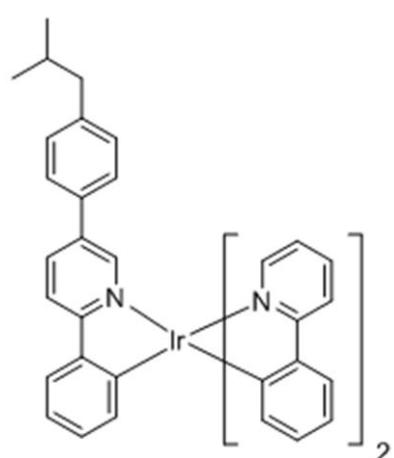
化合物 49



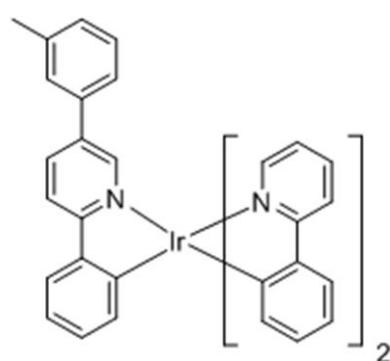
化合物 50



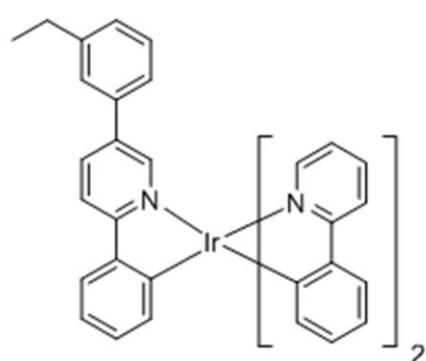
化合物 51



化合物 52



化合物 53



化合物 54

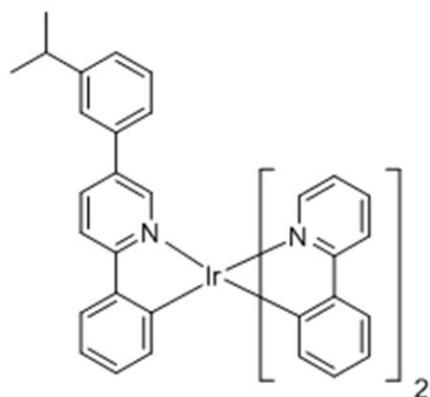
10

20

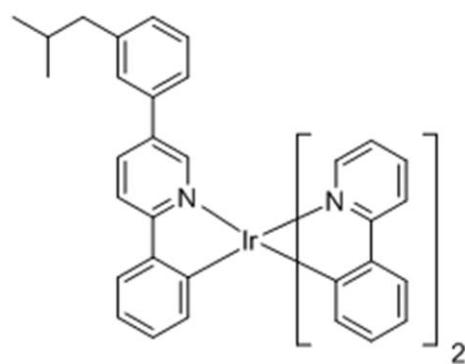
30

40

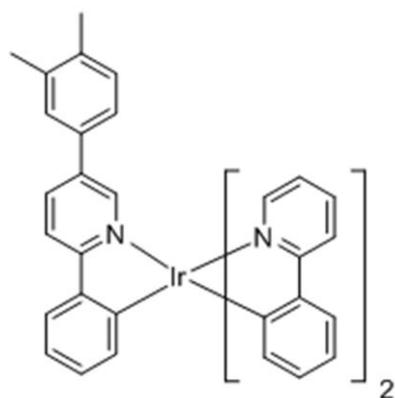
【化 18】



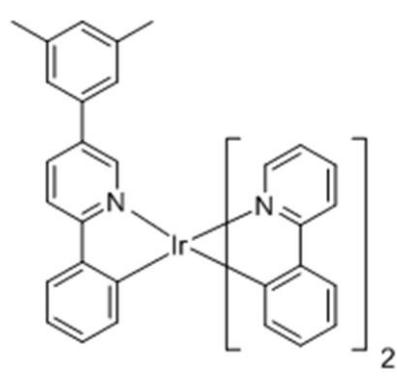
化合物 55



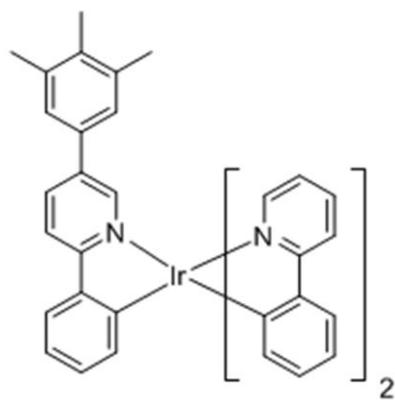
化合物 56



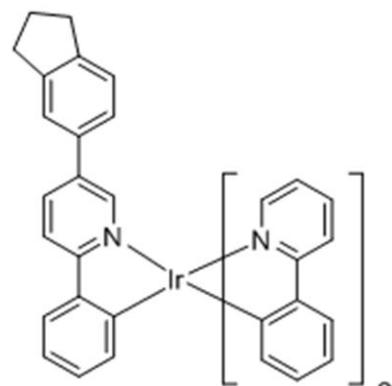
化合物 57



化合物 58



化合物 59



化合物 60

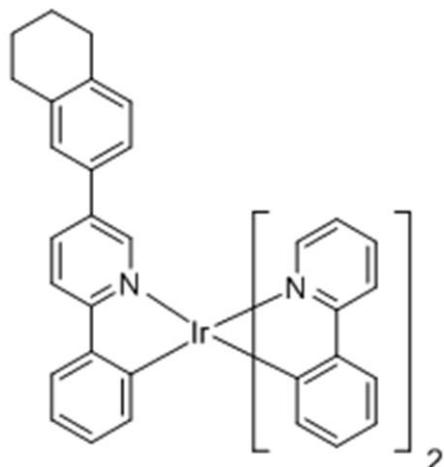
10

20

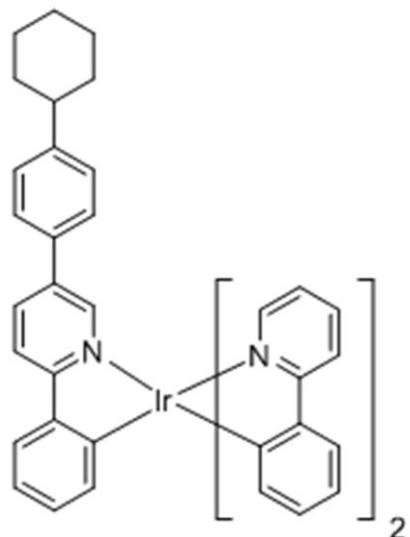
30

40

【化 19】

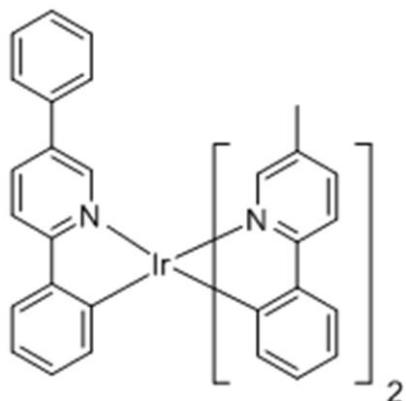


化合物 61

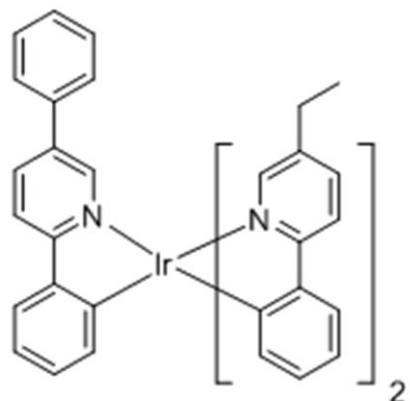


10

化合物 62

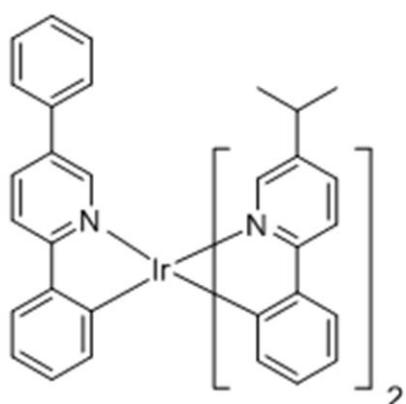


化合物 63

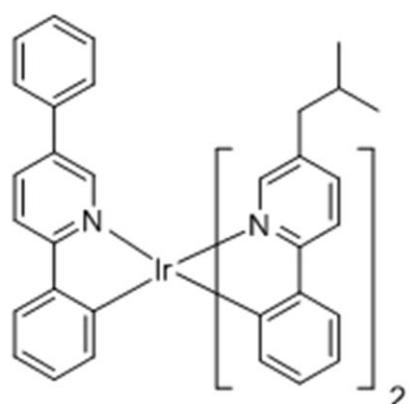


20

化合物 64



化合物 65

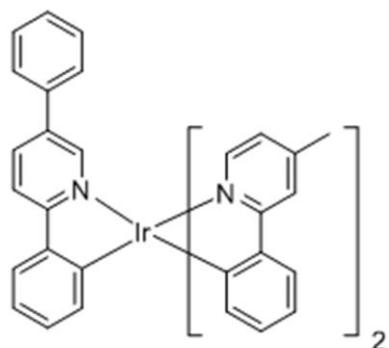


30

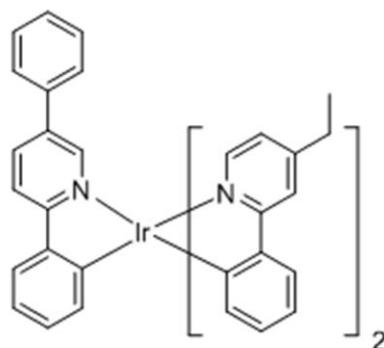
化合物 66

40

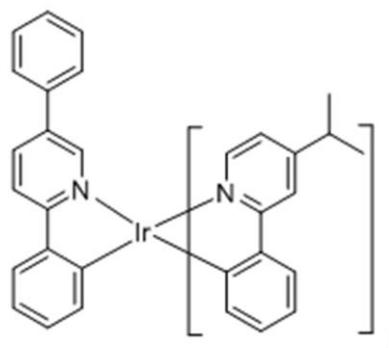
【化 2 0】



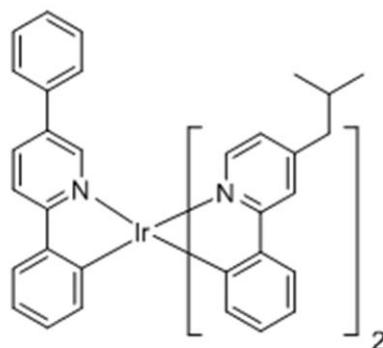
化合物 67



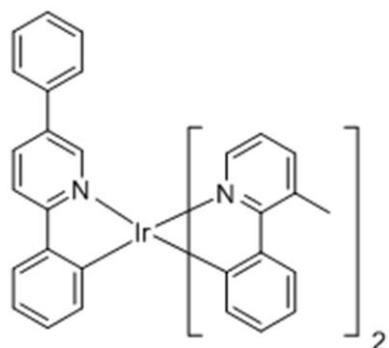
化合物 68



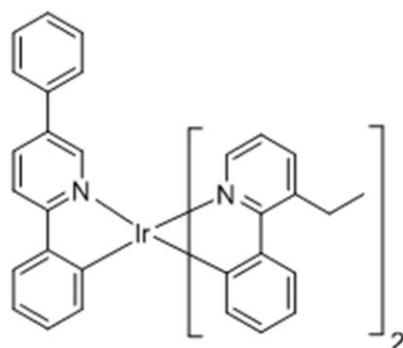
化合物 69



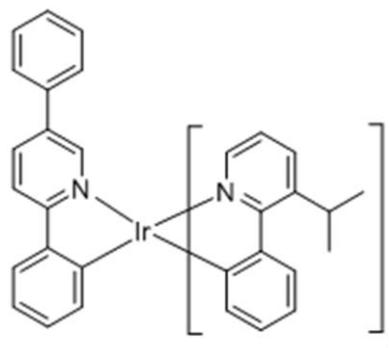
化合物 70



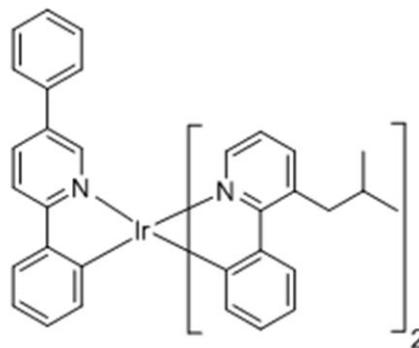
化合物 71



化合物 72



化合物 73



化合物 74

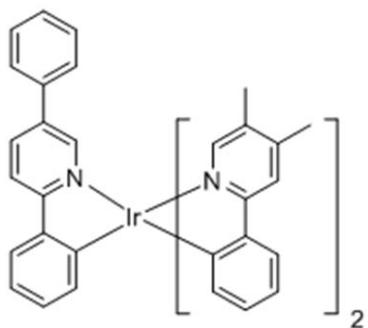
10

20

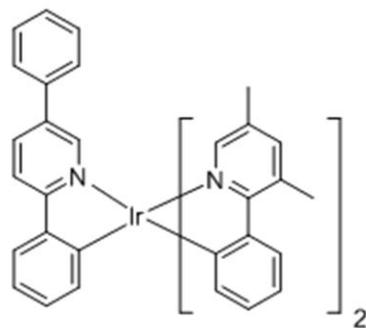
30

40

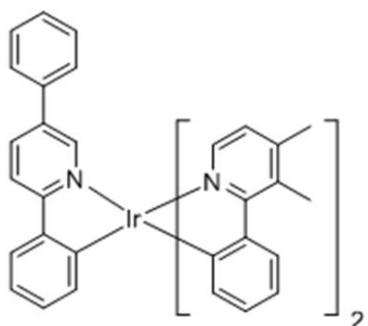
【化 21】



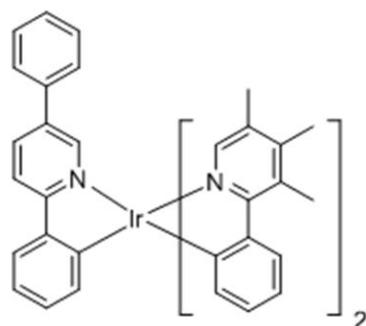
化合物 75



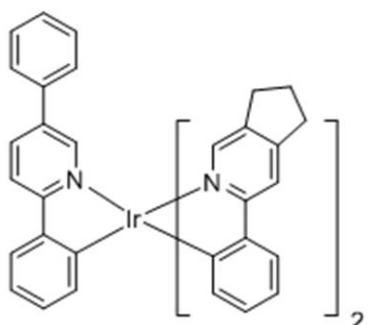
化合物 76



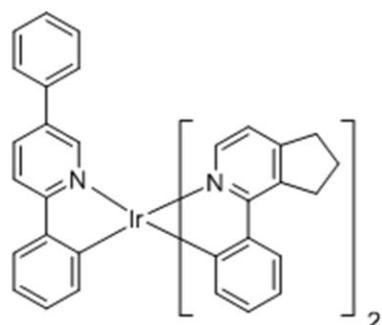
化合物 77



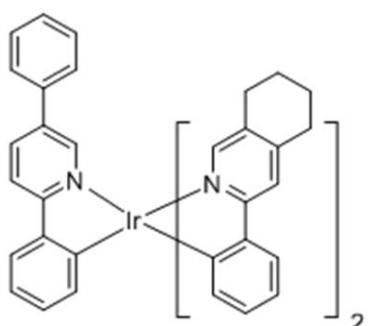
化合物 78



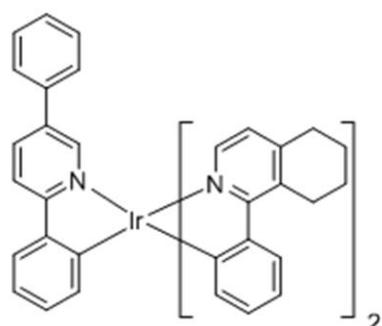
化合物 79



化合物 80



化合物 81



化合物 82

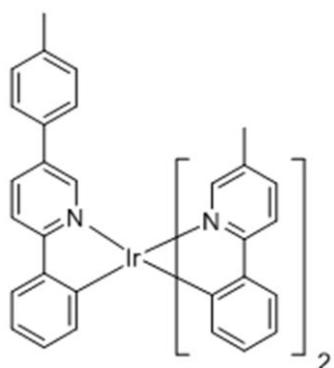
10

20

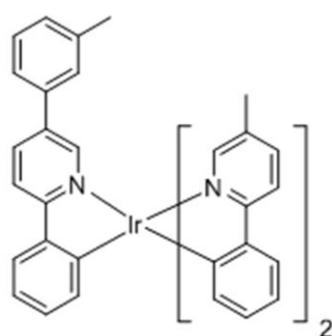
30

40

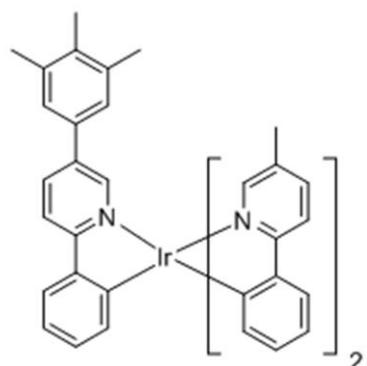
【化 2 2】



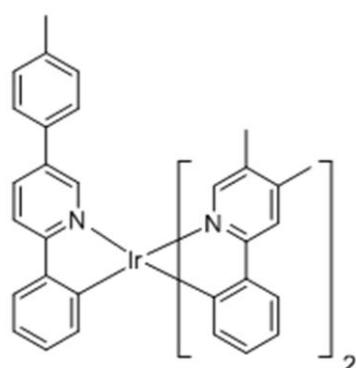
化合物 83



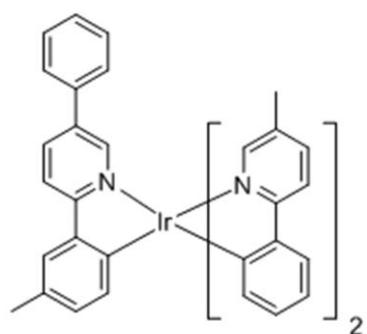
化合物 84



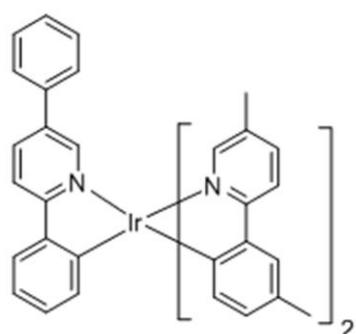
化合物 85



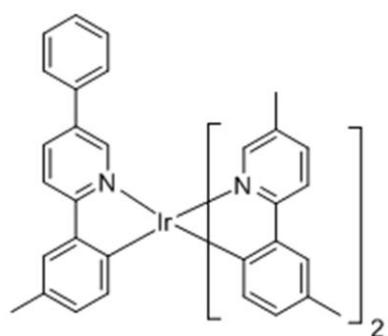
化合物 86



化合物 87



化合物 88



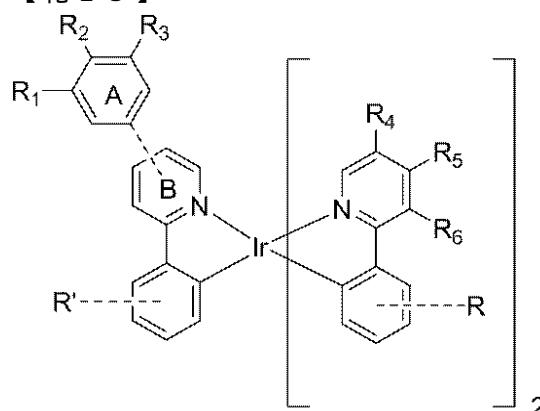
化合物 89

【0053】

1つの実施形態においては、第1のデバイスが提供される。前記第1のデバイスは、第 50

1の有機発光デバイスを含み、アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された、式Iを有する化合物を含む有機層とを含む。

【化23】



10

式I

式Iの化合物において、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、及びR₆は、独立して、水素、重水素、シクロアルキル、重水素化シクロアルキル、アルキル、及び重水素化アルキルからなる群から選択される。R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、及びR₆の少なくとも1つは、シクロアルキル、重水素化シクロアルキル、アルキル、又は重水素化アルキルであり、任意の2つの隣接するR₁、R₂、R₃、R₄、R₅、及びR₆は、互いに結合して環を形成してもよい。環Aは、環Bの4位又は5位に結合している。R及びR'は、モノ-、ジ-、トリ-、又はテトラ置換を表し、独立して、水素、重水素、ハライド、アルキル、シクロアルキル、ヘテロアルキル、アリールアルキル、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ、シリル、アルケニル、シクロアルケニル、ヘテロアルケニル、アルキニル、アリール、ヘテロアリール、アシル、カルボニル、カルボン酸、エステル、ニトリル、イソニトリル、スルファニル、スルフィニル、スルフォニル、ホスフィノ及びこれらの組み合わせからなる群から選択される。

20

【0054】

1つの実施形態においては、前記有機層が発光層であり、前記化合物が発光ドーパントである。他の実施形態においては、前記有機層が発光層であり、前記化合物が非発光ドーパントである。

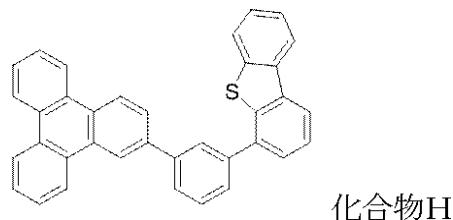
30

【0055】

他の実施形態においては、前記有機層は、ホストを更に含む。1つの実施形態においては、前記ホストは、ベンゾ縮合チオフェン又はベンゾ縮合フランを含むトリフェニレンを含み、前記ホストにおける任意の置換基は、C_nH_{2n+1}、OC_nH_{2n+1}、OAr₁、N(C_nH_{2n+1})₂、N(Ar₁)(Ar₂)、CH=CH-C_nH_{2n+1}、C_nHC_nH_{2n+1}、Ar₁、Ar₁-Ar₂及びC_nH_{2n}-Ar₁からなる群から選択される非縮合置換基であるか、又は無置換である。Ar₁及びAr₂は、独立して、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、トリフェニレン、カルバゾール、及びそれらのヘテロ芳香族類似体からなる群から選択され、nは、1~10である。1つの実施形態においては、前記ホストは、下記の式を有する。

40

【化24】



【0056】

1つの実施形態においては、前記ホストは、金属錯体である。本明細書に記載される金

50

属錯体はいずれも好適なホストである。

【0057】

式Iの化合物を含むOLEDは、広い黄色発光プロファイルを有する共に、高い量子効率及び長い製品寿命を有する。広い黄色発光が可能なデバイスは、特に白色発光源に望ましい。

【0058】

白色光源の質は、簡単なパラメーターで完全に記述することができる。光源の色は、そのCIE色度座標x及びy(1931-2ディグリー標準観測者CIE色度)で与えられる。CIE座標は、典型的には、2次元プロット上に表される。単色は、左下の青色から始まり、時計回りにスペクトルの各色を通って右下の赤色に至る蹄鉄形状の曲線の境界に当たる。所定のエネルギー及びスペクトル形状の光源のCIE座標は、曲線の領域内になる。全ての波長における光を合計すると、色度図の中心で白色又は中性点を一様に与える(CIE x、y-座標、0.33、0.33)。2以上の光源からの光を混合すると、その色が独立した光源のCIE座標の強度で重み付けされた平均で表される光を与える。したがって、2以上の光源からの光の混合を、白色光を得るために用いることができる。

10

【0059】

これらの白色発光光源の使用について考慮する際、光源のCIE座標に加えてCIE演色評価数(CRI)を考慮してもよい。CRIは、光源がどの程度それが照らす物体の色を表現するかの指標を与える。所定の光源と標準的な発光体が完全に一致すると、CRIは100である。少なくとも70のCRI値がある種の用途では許容されるが、好ましい白色光源は、約80以上のCRIを有する。

20

【0060】

式Iの化合物は、赤色及び緑色成分が多い黄色発光プロファイルを有する。青色発光体、即ち、400nm～500nmのピーク波長を有する発光体を、適切なフィルターと共に、式Iの化合物を含むOLEDに用いることにより、RGBスペクトルの再現が可能になる。幾つかの実施形態においては、式Iの化合物を含むOLEDは、2種の発光化合物、即ち、式Iの黄色発光体及び青色発光体だけを用いるカラーディスプレイ(即ち、照明用途)に用いられる。2種の発光化合物、即ち、式Iの広い黄色発光体及び青色発光体だけを用いるカラーディスプレイは、ディスプレイの赤色、緑色、及び青色成分を選択的に透過させるカラーフィルターを用いてもよい。赤色及び緑色成分は、いずれも、式Iの広い黄色発光体に由来し得る。

30

【0061】

1つの実施形態においては、前記第1のデバイスは、消費者製品である。他の実施形態においては、前記第1のデバイスは、有機発光デバイスである。他の実施形態においては、前記第1のデバイスは、照明パネルを含む。

【0062】

1つの実施形態においては、前記第1のデバイスは、400nm～500nmのピーク波長を有する第2の発光ドーパントを更に含む。1つの実施形態においては、前記第2の発光ドーパントは、蛍光発光体である。他の実施形態においては、前記第2の発光ドーパントは、リン光発光体である。

40

【0063】

1つの実施形態においては、前記第1のデバイスは、式Iの化合物を含む第1の有機発光デバイスと、400nm～500nmのピーク波長を有する発光ドーパントを含む、前記第1の有機発光デバイスとは別の第2の有機発光デバイスとを更に含む。前記第1及び第2の発光デバイスは、望ましいディスプレイ又は照明用途の要求に応じて、任意の好適な空間配置で載置することができる。

【0064】

他の実施形態においては、前記第1のデバイスは、式Iの化合物を含む第1の発光層と、400nm～500nmのピーク波長を有する発光ドーパントを含む第2の発光層とを含む有機発光デバイスを含む。前記第1の発光層及び前記第2の発光層は、それらの間に

50

1つ以上の他の層を有していてもよい。

【0065】

デバイス実施例

【0066】

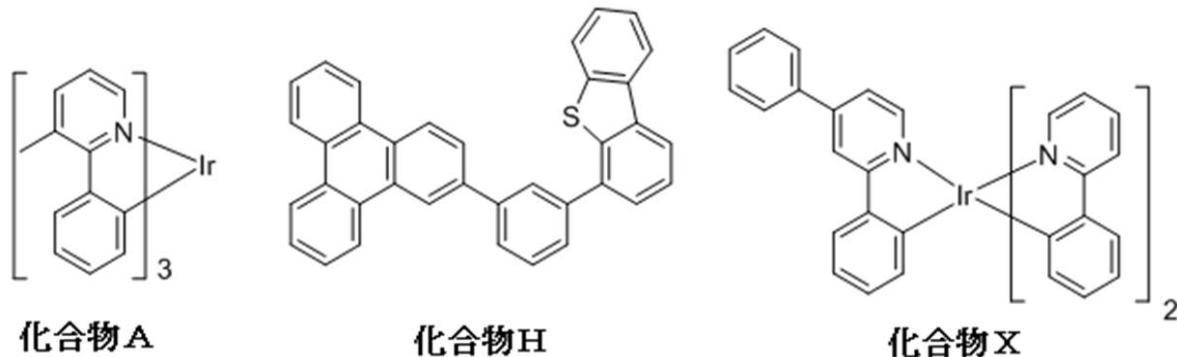
デバイス実施例はいずれも、高真空中 ($< 10^{-7}$ Torr) における熱蒸着 (VTE) で作製した。アノード電極は、800 の酸化インジウムスズ (ITO) である。カソードは、10 のLiF と、1,000 のAl とからなる。デバイスはいずれも、作製後直ちに、窒素グローブボックス (H_2O 及び O_2 は、 < 1 ppm) 中で、エポキシ樹脂で封止したガラス製の蓋で封入し、水分ゲッターをパッケージに入れた。

【0067】

デバイス実施例の有機積層体は、ITO表面から順に、化合物Aの100 ホール注入層 (HIL)、4,4'-ビス [N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ] ビフェニル (アルファ-NPD) の300 ホール輸送層 (HTL)、ホストとしての化合物Hに7~15 wt %の式Iの化合物をドープした300 発光層 (EML)、化合物Hの50

又は100 ブロッキング層 (BL)、及びAlq (トリス-8-ヒドロキシキノリンアルミニウム) の450 又は500 電子輸送層 (ETL) からなる。比較例では、EMLに化合物Xを8重量パーセント用いた。デバイスの結果及びこれらのデバイスから得られたデータを表1及び表2にまとめる。本明細書において、NPD、Alq、化合物A、化合物H、及び化合物Xは、下記の構造を有する。

【化25】



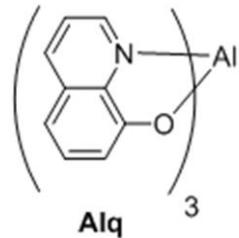
化合物A

化合物H

化合物X



NPD



Alq

【0068】

表2: VTE リン光 OLED

10

20

30

40

【表1】

例	HIL	HTL	EML (300 Å, トーピング %)		BL	ETL
比較例1	化合物A 100Å	NPD 300Å	化合物H	化合物X 8%	化合物H 50Å	Alq 450Å
実施例1	化合物A 100Å	NPD 300Å	化合物H	化合物3 12%	化合物H 50Å	Alq 450Å
実施例2	化合物A 100Å	NPD 300Å	化合物H	化合物4 12%	化合物H 50Å	Alq 450Å
実施例3	化合物A 100Å	NPD 300Å	化合物H	化合物5 10%	化合物H 50Å	Alq 450Å
実施例4	化合物A 100Å	NPD 300Å	化合物H	化合物6 7%	化合物H 50Å	Alq 450Å
実施例5	化合物A 100Å	NPD 300Å	化合物H	化合物7 10%	化合物H 50Å	Alq 500Å
実施例6	化合物A 100Å	NPD 300Å	化合物H	化合物8 7%	化合物H 50Å	Alq 450Å

【0069】

表3: VTEデバイスデータ

【表2】

例	x	y	λ_{max}	FWHM (nm)	電圧 (V)	LE (Cd/A)	EQE (%)	PE (lm/W)	LT80% (h)
比較例1	0.435	0.550	556	84	5.9	58.3	17.3	31.3	510
実施例1	0.458	0.532	562	82	5.0	66.8	20.5	42.2	900
実施例2	0.460	0.530	562	82	5.1	61.6	19.0	38.2	1250
実施例3	0.428	0.556	552	84	5.6	77.2	22.6	43.0	630
実施例4	0.461	0.528	566	86	6.2	61.5	19.3	31.0	540
実施例5	0.485	0.508	570	84	5.0	64.6	21.2	40.4	4300
実施例6	0.462	0.528	564	82	5.7	52.4	16.2	28.9	830

【0070】

デバイスデータから、式Iの化合物は、広いライン形状（これは、白色光デバイスにおける使用に望ましい）を有し、且つ高効率と商業的に有用な寿命を有する効果的な黄色発光体であることが分かる。式Iの化合物で作製されたデバイス（実施例1～6）は、概ね、比較例よりも高い発光効率（LE）、外部量子効率（EQE）、及び電力効率（PE）を示す。何ら理論に拘束されるものではないが、アルキル置換基がデバイスにおけるドーパントの凝集を低減し、電荷輸送性を変え、アルキル基がない比較例に対してより高い効率をもたらしていると考えられる。更に、化合物3～5、化合物7、及び化合物8はいずれも、比較化合物Xよりもデバイスにおけるターンオン電圧が低い。最後に、実施例1～6における式Iの化合物は、比較例よりも長いデバイス寿命を示している。例えば、化合物4と化合物7では、デバイス寿命が比較化合物Xよりもそれぞれ約2.5倍又は8倍長い。

【0071】

他の材料との組合せ

有機発光デバイス中の特定の層に有用として本明細書において記述されている材料は、デバイス中に存在する多種多様な他の材料と組み合わせて使用され得る。例えば、本明細書において開示されている発光性ドーパントは、多種多様なホスト、輸送層、ブロッキング層、注入層、電極、及び存在し得る他の層と併せて使用され得る。以下で記述又は参照される材料は、本明細書において開示されている化合物と組み合わせて有用となり得る材料の非限定的な例であり、当業者であれば、組み合わせて有用となり得る他の材料を特定するための文献を容易に閲覧することができる。

H I L / H T L :

【0072】

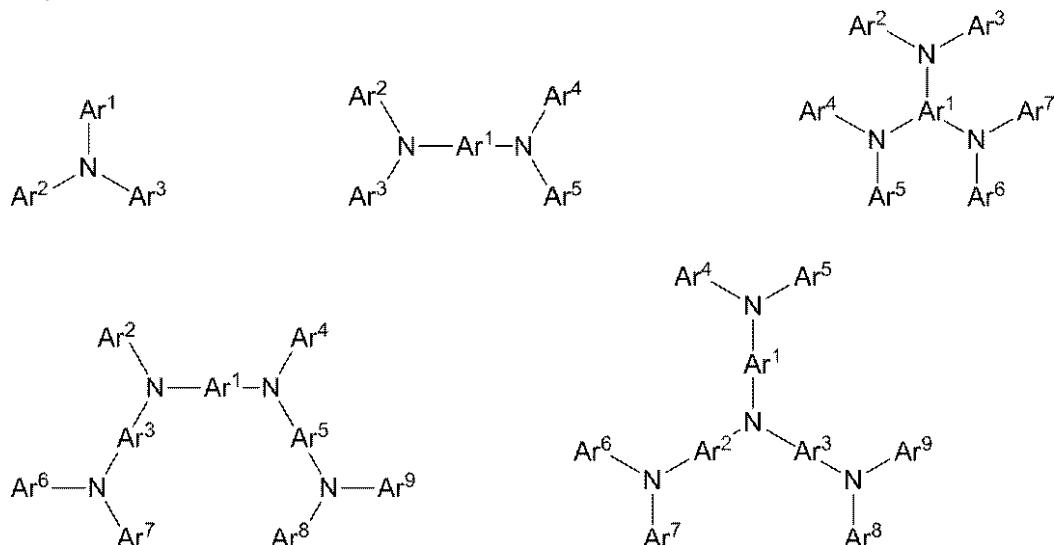
本発明の実施形態において使用される正孔注入 / 輸送材料は特に限定されず、その化合物が正孔注入 / 輸送材料として典型的に使用されるものである限り、任意の化合物を使用してよい。材料の例は、フタロシアニン又はポルフィリン誘導体；芳香族アミン誘導体；インドロカルバゾール誘導体；フッ化炭化水素を含有するポリマー；伝導性ドーパントを持つポリマー；P E D O T / P S S 等の導電性ポリマー；ホスホン酸及びシラン誘導体等の化合物に由来する自己集合モノマー；M o O_x 等の金属酸化物誘導体；1, 4, 5, 8, 9, 12-ヘキサアザトリフェニレンヘキサカルボニトリル等のp型半導体有機化合物；金属錯体、並びに架橋性化合物を含むがこれらに限定されない。

10

【0073】

H I L 又はH T L 中に使用される芳香族アミン誘導体の例は、下記の一般構造：

【化26】



を含むがこれらに限定されない。

【0074】

A r¹ から A r⁹ のそれぞれは、ベンゼン、ビフェニル、トリフェニル、トリフェニレン、ナフタレン、アントラセン、フェナレン、フェナントレン、フルオレン、ピレン、クリセン、ペリレン、アズレン等の芳香族炭化水素環式化合物からなる群；ジベンゾチオフェン、ジベンゾフラン、ジベンゾセレノフェン、フラン、チオフェン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、ベンゾセレノフェン、カルバゾール、インドロカルバゾール、ピリジルインドール、ピロロジピリジン、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、オキサトリアゾール、ジオキサゾール、チアジアゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、オキサジン、オキサチアジン、オキサジアジン、インドール、ベンズイミダゾール、インダゾール、インドキサジン、ベンゾオキサゾール、ベンズイソオキサゾール、ベンゾチアゾール、キノリン、イソキノリン、シンノリン、キナゾリン、キノキサリン、ナフチリジン、フタラジン、ブテリジン、キサンテン、アクリジン、フェナジン、フェノチアジン、フェノキサジン、ベンゾフロビリジン、フロジビリジン、ベンゾチエノピリジン、チエノジビリジン、ベンゾセレノフェノピリジン及びセレノフェノジビリジン等の芳香族複素環式化合物からなる群；並びに芳香族炭化水素環式基及び芳香族複素環式基から選択される同じ種類又は異なる種類の基である2から10個の環式構造単位からなる群から選択され、且つ、直接的に、又は酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子、ホウ素原子、鎖構造単位及び脂肪族環式基の少なくとも1つを介して、互いに結合している。ここで、各 A r は、水素、重水素、ハライド、アルキル、シクロアルキル、ヘテロアルキル、アリールアルキル、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ、シリル、アルケニル、シクロアルケニル、ヘテロアルケニル、アルキニル、アリール、ヘテロアリール、アシル、カルボニル、カルボン

20

30

40

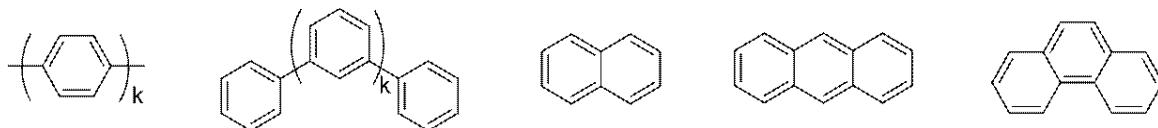
50

酸、エステル、ニトリル、イソニトリル、スルファニル、スルフィニル、スルフォニル、ホスフィノ及びこれらの組み合わせからなる群から選択される置換基によって更に置換されている。

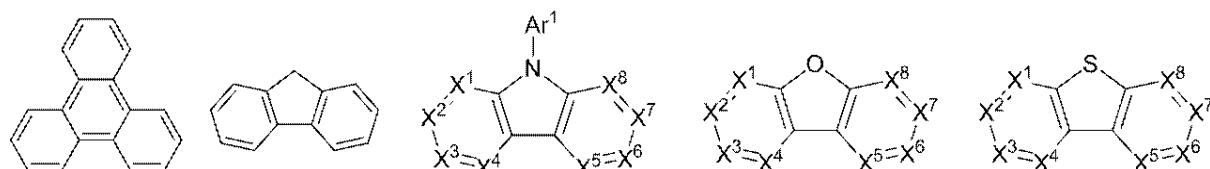
【0075】

一態様において、 A_{r^1} から A_{r^9} は、

【化27】



10



からなる群から独立に選択される。

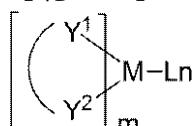
【0076】

k は 1 から 20 までの整数であり； X^1 から X^8 は C (C H を含む) 又は N であり； A_{r^1} は、上記で定義したものと同じ基を有する。

【0077】

HIL 又は HTL 中に使用される金属錯体の例は、下記の一般式：

【化28】



を含むがこれに限定されない。

【0078】

M は、40 より大きい原子量を有する金属であり；(Y^1 - Y^2) は二座配位子であり、 Y^1 及び Y^2 は、C、N、O、P 及び S から独立に選択され；L は補助配位子であり；m は、1 から金属に付着し得る配位子の最大数までの整数値であり；且つ、 $m + n$ は、金属に付着し得る配位子の最大数である。

30

【0079】

一態様において、(Y^1 - Y^2) は 2 - フェニルピリジン誘導体である。

【0080】

別の態様において、(Y^1 - Y^2) はカルベン配位子である。

【0081】

別の態様において、M は、Ir、Pt、Os 及び Zn から選択される。

【0082】

更なる態様において、金属錯体は、Fc⁺ / Fc カップルに対して、溶液中で約 0.6 V 未満の最小酸化電位を有する。

40

ホスト：

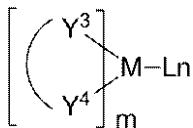
【0083】

本発明の有機ELデバイスの発光層は、発光材料として少なくとも金属錯体を含むことが好ましく、前記金属錯体をドーパント材料として用いるホスト材料を含んでいてもよい。前記ホスト材料の例は、特に限定されず、ホストの三重項エネルギーがドーパントのものより大きい限り、任意の金属錯体又は有機化合物を使用してよい。

【0084】

ホスト材料として使用される金属錯体の例は、下記の一般式：

【化29】



を有することが好ましい。

【0085】

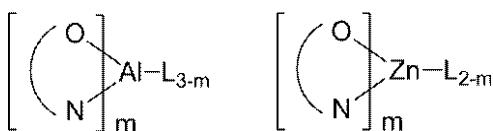
Mは金属であり；(Y³-Y⁴)は二座配位子であり、Y³及びY⁴は、C、N、O、P及びSから独立に選択され；Lは補助配位子であり；mは、1から金属に付着し得る配位子の最大数までの整数値であり；且つ、m+nは、金属に付着し得る配位子の最大数である。

10

【0086】

一態様において、金属錯体は、

【化30】



である。

【0087】

(O-N)は、原子O及びNに配位された金属を有する二座配位子である。

20

【0088】

別の態様において、Mは、Ir及びPtから選択される。

【0089】

更なる態様において、(Y³-Y⁴)はカルベン配位子である。

【0090】

ホスト材料として使用される有機化合物の例は、ベンゼン、ビフェニル、トリフェニル、トリフェニレン、ナフタレン、アントラセン、フェナレン、フェナントレン、フルオレン、ピレン、クリセン、ペリレン、アズレン等の芳香族炭化水素環式化合物からなる群；ジベンゾチオフェン、ジベンゾフラン、ジベンゾセレノフェン、フラン、チオフェン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、ベンゾセレノフェン、カルバゾール、インドロカルバゾール、ピリジルインドール、ピロロジピリジン、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、オキサトリアゾール、ジオキサゾール、チアジアゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、オキサジン、オキサチアジン、オキサジアジン、インドール、ベンズイミダゾール、インダゾール、インドキサジン、ベンゾオキサゾール、ベンズイソオキサゾール、ベンゾチアゾール、キノリン、イソキノリン、シンノリン、キナゾリン、キノキサリン、ナフチリジン、フタラジン、ブテリジン、キサンテン、アクリジン、フェナジン、フェノチアジン、フェノキサジン、ベンゾフロピリジン、フロジピリジン、ベンゾチエノピリジン、チエノジピリジン、ベンゾセレノフェノピリジン及びセレノフェノジピリジン等の芳香族複素環式化合物からなる群；並びに芳香族炭化水素環式基及び芳香族複素環式基から選択される同じ種類又は異なる種類の基であり、且つ、直接的に、又は酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子、ホウ素原子、鎖構造単位及び脂肪族環式基の少なくとも1つを介して互いに結合している2から10個の環式構造単位からなる群から選択される。各基は、水素、重水素、ハライド、アルキル、シクロアルキル、ヘテロアルキル、アリールアルキル、アルコキシ、アリールオキシ、アミノ、シリル、アルケニル、シクロアルケニル、ヘテロアルケニル、アルキニル、アリール、ヘテロアリール、アシル、カルボニル、カルボン酸、エステル、ニトリル、イソニトリル、スルファニル、スルフィニル、スルフォニル、ホスフィノ及びこれらの組み合わせからなる群から選択される置換基によって更に置換されている。

30

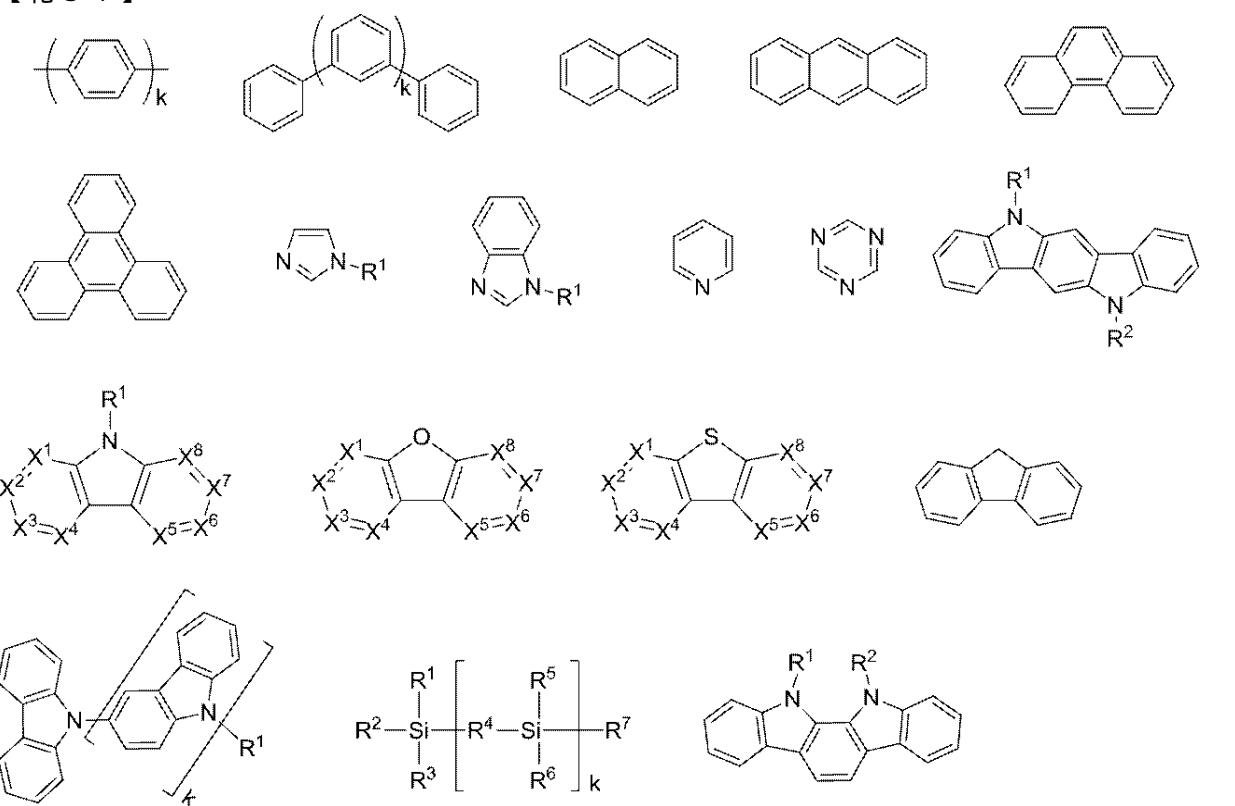
40

50

【0091】

一態様において、ホスト化合物は、分子中に下記の群：

【化31】



の少なくとも1つを含有する。

【0092】

R^1 から R^7 は、独立して、水素、アルキル、アルコキシ、アミノ、アルケニル、アルキニル、アリールアルキル、ヘテロアルキル、アリール、及びヘテロアリールからなる群から選択され、それがアリール又はヘテロアリールである場合、上記で言及したArのものと同様の定義を有する。

【0093】

k は0から20までの整数である。

【0094】

X^1 から X^8 はC(C₆H₅を含む)又はNから選択される。

H B L :

【0095】

正孔プロッキング層(HBL)を使用して、発光層から出る正孔及び/又は励起子の数を低減させることができる。デバイスにおけるそのようなプロッキング層の存在は、プロッキング層を欠く同様のデバイスと比較して大幅に高い効率をもたらし得る。また、プロッキング層を使用して、発光をOLEDの所望の領域に制限することもできる。

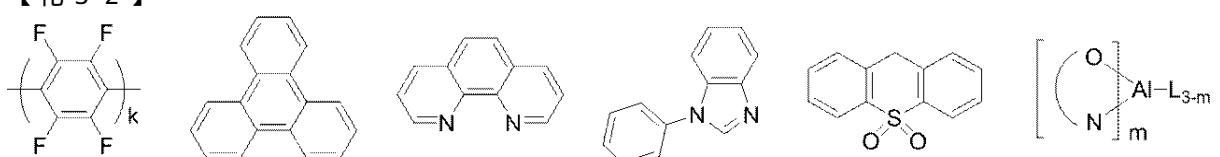
【0096】

一態様において、前記HBL中に使用される前記化合物は、上述したホストとして使用されるものと同じ分子を含有する。

【0097】

別の態様において、前記HBL中に使用される前記化合物は、分子中に下記の群：

【化32】



の少なくとも 1 つを含有する。

【0098】

k は 0 から 20 までの整数であり； L は補助配位子であり、 m は 1 から 3 までの整数である。

E T L :

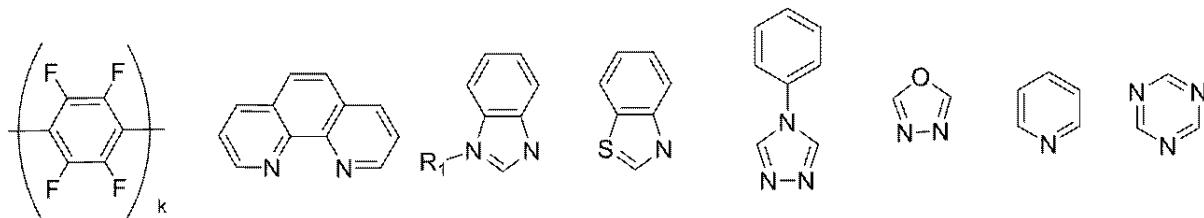
【0099】

電子輸送層 (E T L) は、電子を輸送することができる材料を含み得る。電子輸送層は、真性である (ドープされていない) か、又はドープされていてよい。ドーピングを使用して、伝導性を増強することができる。 E T L 材料の例は特に限定されず、電子を輸送するため典型的に使用されるものである限り、任意の金属錯体又は有機化合物を使用してよい。

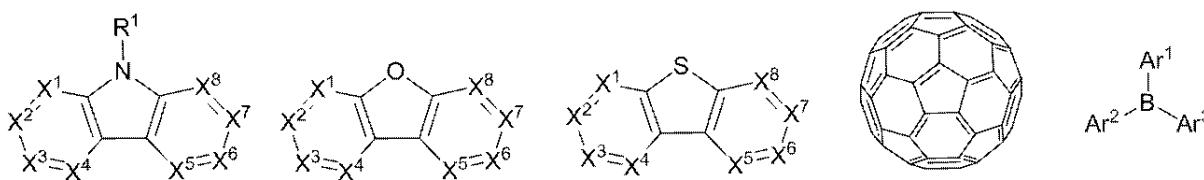
【0100】

一態様において、前記 E T L 中に使用される前記化合物は、分子中に下記の群：

【化 33】



10



20

の少なくとも 1 つを含有する。

【0101】

R^1 は、水素、アルキル、アルコキシ、アミノ、アルケニル、アルキニル、アリールアルキル、ヘテロアルキル、アリール、及びヘテロアリールからなる群から選択され、それがアリール又はヘテロアリールである場合、上記で言及した A^r のものと同様の定義を有する。

30

【0102】

A^r から A^{r3} は、上記で言及した A^r のものと同様の定義を有しする。

【0103】

k は 0 から 20 までの整数である。

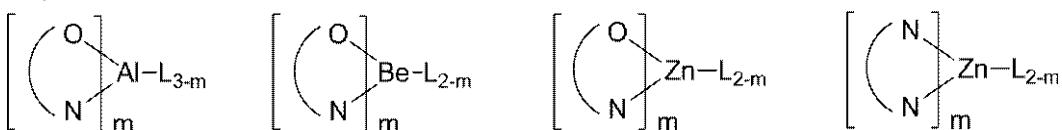
【0104】

X^1 から X^8 は C (C H を含む) 又は N から選択される。

【0105】

別の態様において、前記 E T L 中に使用される金属錯体は、下記の一般式：

【化 34】



40

を含有するがこれらに限定されない。

【0106】

(O - N) 又は (N - N) は、原子 O、N 又は N、N に配位された金属を有する二座配位子であり； L は補助配位子であり； m は、1 から金属に付着し得る配位子の最大数までの整数値である。

【0107】

50

OLEDデバイスの各層中に使用される任意の上記で言及した化合物において、水素原子は、部分的に又は完全に重水素化されていてよい。

【0108】

本明細書において開示されている材料に加えて且つ／又はそれらと組み合わせて、多くの正孔注入材料、正孔輸送材料、ホスト材料、ドーパント材料、励起子／正孔ブロッキング層材料、電子輸送及び電子注入材料がOLEDにおいて使用され得る。OLED中で本明細書において開示されている材料と組み合わせて使用され得る材料の非限定的な例を、以下の表3に収載する。表3は、材料の非限定的なクラス、各クラスについての化合物の非限定的な例、及び該材料を開示している参考文献を収載する。

【表 3 - 1】

材料	材料の例	刊行物
正孔注入材料		
フタロシアニン及びポルフィリン化合物		Appl. Phys. Lett. 69, 2160 (1996)
星形トリアリールアミン		J. Lumin. 72-74, 985 (1997)
C F _x フッ化炭化水素ポリマー	$[\text{CH}_x\text{F}_y]_n$	Appl. Phys. Lett. 78, 673 (2001)
導電性ポリマー（例えば、P E D O T : P S S、ポリアニリン、ポリチオフェン）		Synth. Met. 87, 171 (1997) WO2007002683
ホスホン酸及びシランSAM		US20030162053
トリアリールアミン又はポリチオフェンポリマーと伝導性ドーパント		EA01725079A1
モリブデン及び酸化タンクス滕などの金属酸化物と錯形成したアリールアミン		SID Symposium Digest, 37, 923 (2006) WO2009018009

10

20

30

40

【表 3 - 2】

P型 半導体性有機錯体		US20020158242
金属有機金属錯体		US20060240279
架橋性化合物		US20080220265
正孔輸送材料		
トリアリールアミン (例えば、TPD、 α -NPD)		Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)
		US5061569
		EP650955
		J. Mater. Chem. 3, 319 (1993)

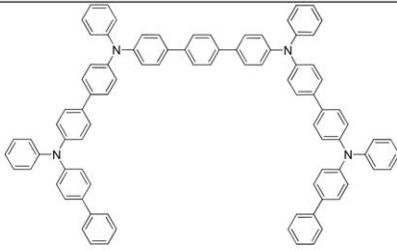
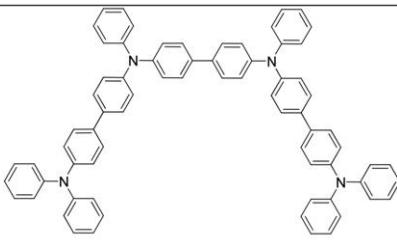
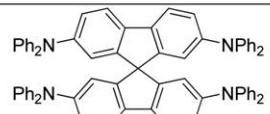
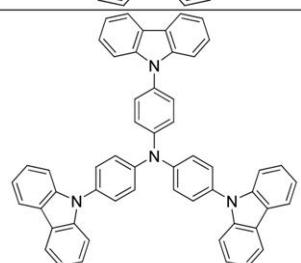
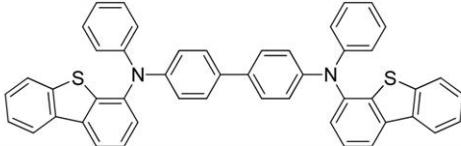
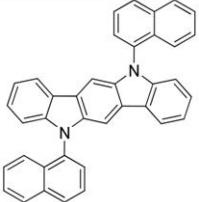
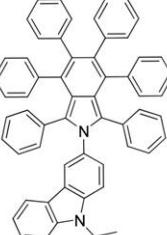
10

20

30

40

【表 3 - 3】

		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)
		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)
スピロフルオレンコア 上のトリアリールアミン		Synth. Met. 91, 209 (1997)
アリールアミンカルバ ゾール化合物		Adv. Mater. 6, 677 (1994), US20080124572
トリアリールアミンと (ジ)ベンゾチオフェ ン/ (ジ)ベンゾフラ ン		US20070278938, US20080106190
インドロカルバゾール		Synth. Met. 111, 421 (2000)
イソインドール化合物		Chem. Mater. 15, 3148 (2003)

10

20

30

40

【表3-4】

金属カルベン錯体		US20080018221
リン光性OLEDホスト材料		
赤色ホスト		
アリールカルバゾール		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
金属8-ヒドロキシキノレート(例えば、Al ₁ q ₃ 、BA1q)		Nature 395, 151 (1998)
		US20060202194
		WO2005014551
		WO2006072002
金属フェノキシベンゾチアゾール化合物		Appl. Phys. Lett. 90, 123509 (2007)
共役オリゴマー及びポリマー(例えば、ポリフルオレン)		Org. Electron. 1, 15 (2000)
芳香族縮合環		WO2009066779, WO2009066778, WO2009063833, US20090045731, US20090045730, WO2009008311, US20090008605, US20090009065

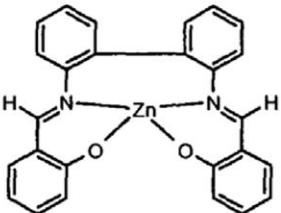
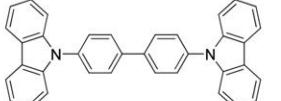
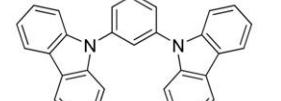
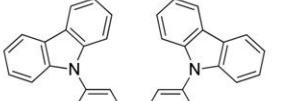
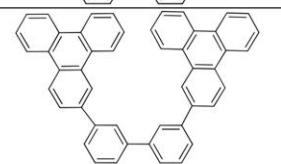
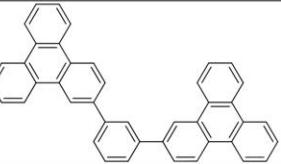
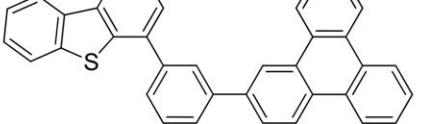
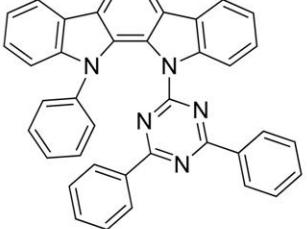
10

20

30

40

【表3-5】

亜鉛錯体		WO2009062578
緑色ホスト		
アリールカルバゾール		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
		US20030175553
		WO2001039234
アリールトリフェニレン化合物		US20060280965
		US20060280965
		WO2009021126
ドナーアクセプター型分子		WO2008056746

10

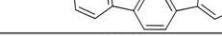
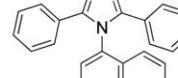
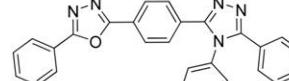
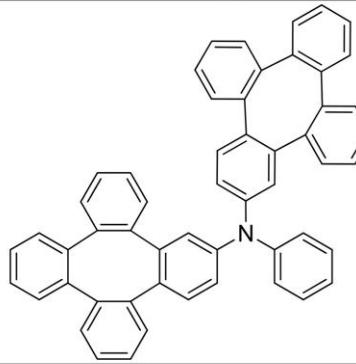
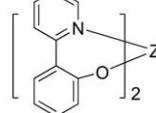
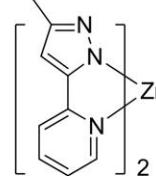
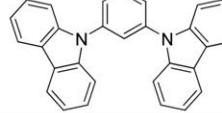
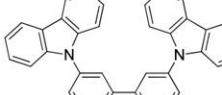
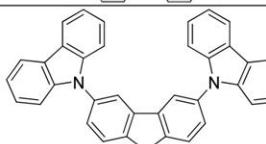
20

30

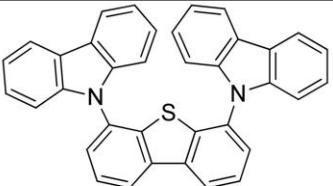
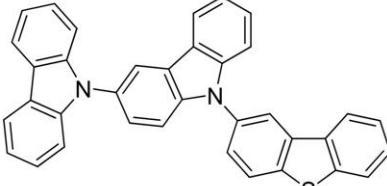
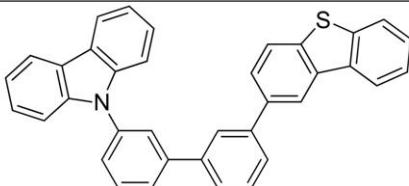
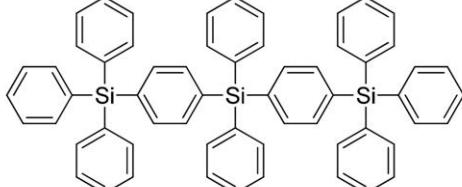
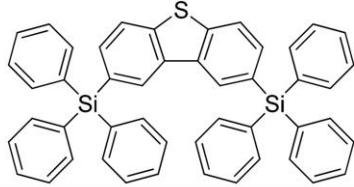
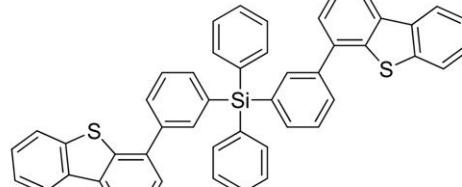
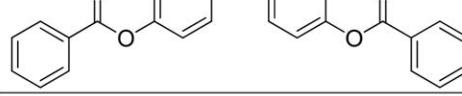
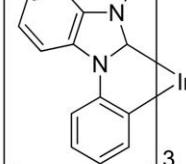
【表3-6】

アザーカルバゾール／ D B T／D B F		JP2008074939
ポリマー（例えば、P VK）		Appl. Phys. Lett. 77, 2280 (2000)
スピロフルオレン化合 物		WO2004093207
金属フェノキシベンゾ オキサゾール化合物		WO2005089025
		WO2006132173
		JP200511610
スピロフルオレン－カ ルバゾール化合物		JP2007254297
		JP2007254297
インドロカルバゾール		WO2007063796

【表 3 - 7】

		WO2007063754
5員環電子欠損複素環 (例えば、トリアゾール、オキサジアゾール)		J. Appl. Phys. 90, 5048 (2001)
		WO2004107822
テトラフェニレン錯体		US20050112407
金属フェノキシピリジン化合物		WO2005030900
金属配位錯体 (例えば、Zn、AlとN ⁻ N配位子)		US20040137268, US20040137267
青色ホスト		
アリールカルバゾール		Appl. Phys. Lett, 82, 2422 (2003)
		US20070190359
ジベンゾチオフェン/ジベンゾフラン-カルバゾール化合物		WO2006114966, US20090167162

【表 3 - 8】

		US20090167162
		WO2009086028
		US20090030202, US20090017330
ケイ素アリール化合物		US20050238919
		WO2009003898
ケイ素／ゲルマニウムアリール化合物		EP2034538A
		
アリールベンゾイルエステル		WO2006100298
高三重項金属有機金属錯体		US7154114
リン光性ドーパント		
赤色ドーパント		

10

20

30

40

【表 3 - 9】

重金属ポルフィリン (例えば、PtOEP)		Nature 395, 151 (1998)
イリジウム (III) 有機金属錯体		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
		US2006835469
		US2006835469
		US20060202194
		US20060202194
		US20070087321
		US20070087321
		Adv. Mater. 19, 739 (2007)

10

20

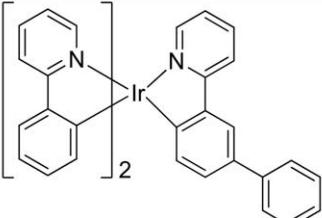
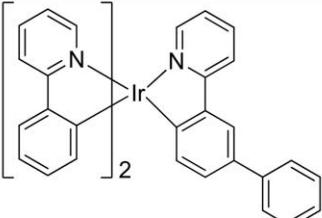
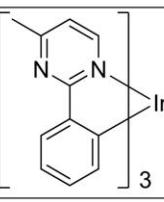
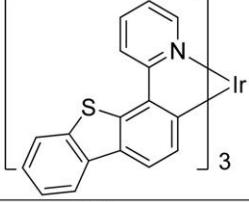
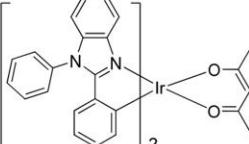
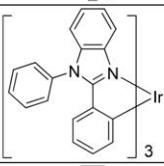
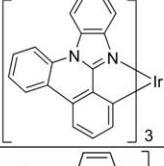
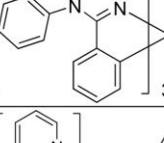
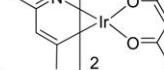
30

40

【表 3 - 10】

		WO2009100991
		WO2008101842
白金 (I I) 有機金属錯体		WO2003040257
オスミウム (I I I) 錯体		Chem. Mater. 17, 3532 (2005)
ルテニウム (I I) 錯体		Adv. Mater. 17, 1059 (2005)
レニウム (I) 、 (I I) 及び (I I I) 錯体		US20050244673
緑色ドーパント		
イリジウム (I I I) 有機金属錯体		Inorg. Chem. 40, 1704 (2001)
		US20020034656

【表 3 - 11】

		US7332232
		US20090108737
		US20090039776
		US6921915
		US6687266
		Chem. Mater. 16, 2480 (2004)
		US20070190359
		US 20060008670 JP2007123392
		Adv. Mater. 16, 2003 (2004)

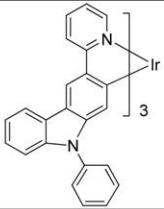
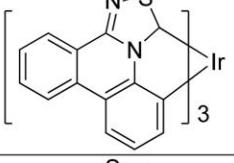
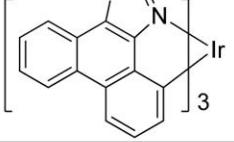
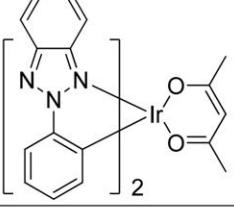
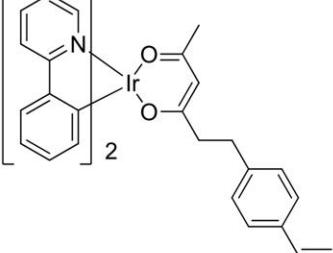
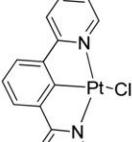
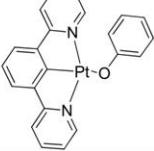
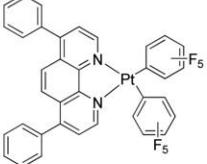
10

20

30

40

【表 3 - 1 2】

		Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7800
		WO2009050290
		US20090165846
		US20080015355
ポリマー金属有機金属化合物の単量体		US7250226, US7396598
多座配位子を含む Pt (I I) 有機金属錯体		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)
多座配位子を含む Pt (I I) 有機金属錯体		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)
		Chem. Lett. 34, 592 (2005)

10

20

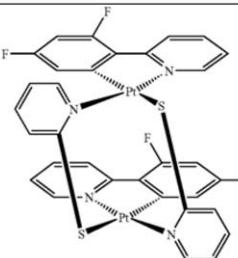
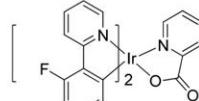
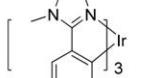
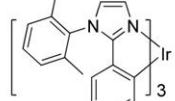
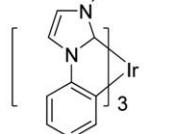
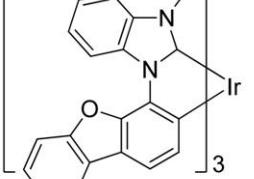
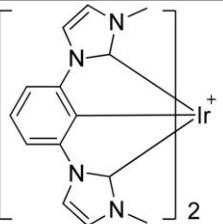
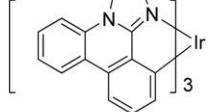
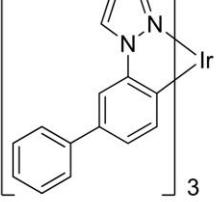
30

40

【表 3 - 13】

		WO2002015645
		US20060263635
Cu錯体		WO2009000673
金錯体		Chem. Commun. 2906 (2005)
レニウム(III)錯体		Inorg. Chem. 42, 1248 (2003)
重水素化有機金属錯体		US20030138657
2つ以上の金属中心を持つ有機金属錯体		US20030152802

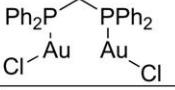
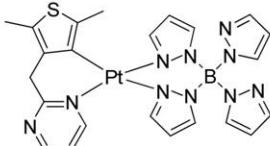
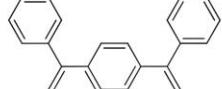
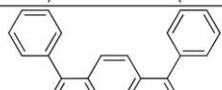
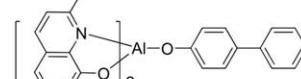
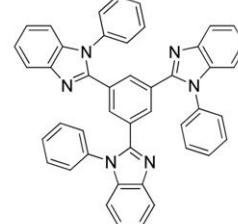
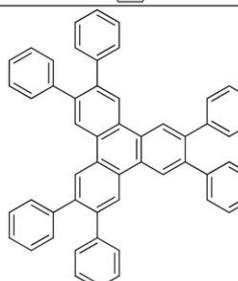
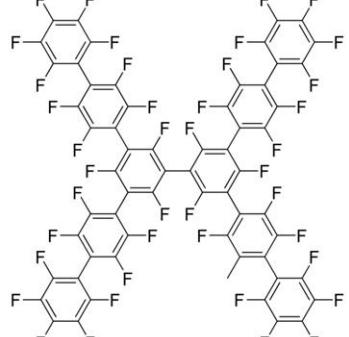
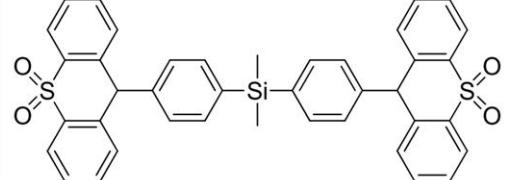
【表 3 - 1 4】

		US7090928	
青色ドーパント			
イリジウム (III) 有機金属錯体		WO2002002714	10
		WO2006009024	
		US20060251923	
		US7393599, WO2006056418, US20050260441, WO2005019373	20
		US7534505	
		US7445855	30
		US20070190359, US20080297033	
		US7338722	40

【表 3 - 15】

			US20020134984	10
			Angew. Chem. Int. Ed. 47, 1 (2008)	
			Chem. Mater. 18, 5119 (2006)	
			Inorg. Chem. 46, 4308 (2007)	
			WO2005123873	20
			WO2005123873	
			WO2007004380	
			WO2006082742	
オスミウム (II) 錯体			US7279704	30
			Organometallics 23, 3745 (2004)	

【表 3 - 1 6】

金錯体		Appl. Phys. Lett. 74, 1361 (1999)
白金 (I I) 錯体		WO2006098120, WO2006103874
励起子／正孔ブロッキング層材料		
バソクプロイン化合物 (例えば、B C P、B Phen)		Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999)
		Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)
金属8-ヒドロキシキノレート (例えば、B Alq)		Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)
トリアゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール等の5員環電子欠損複素環		Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)
トリフェニレン化合物		US20050025993
フッ素化芳香族化合物		Appl. Phys. Lett. 79, 156 (2001)
フェノチアジン-S-オキシド		WO2008132085

10

20

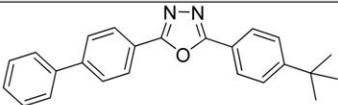
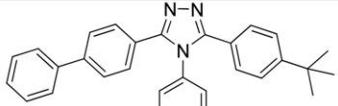
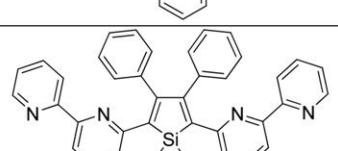
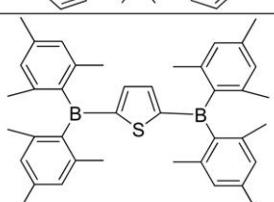
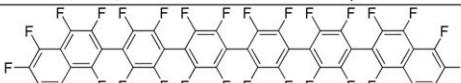
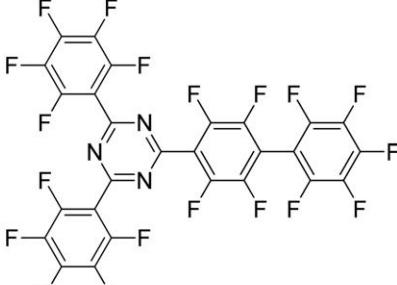
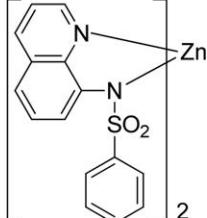
30

40

【表 3 - 1 7】

電子輸送材料		
アントラセン-ベンゾイミダゾール化合物		WO2003060956
		US20090179554
アザトリフェニレン誘導体		US20090115316
アントラセン-ベンゾチアゾール化合物		Appl. Phys. Lett. 89, 063504 (2006)
金属8-ヒドロキシキノレート (例えば、Al ₁ q ₃ 、Zr ₁ q ₄)		Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987) US7230107
金属ヒドロキシベノキノレート		Chem. Lett. 5, 905 (1993)
BCP、BPhe n等のバスクプロイン化合物		Appl. Phys. Lett. 91, 263503 (2007)
		Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)
5員環電子欠損複素環 (例えば、トリアゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール)		Appl. Phys. Lett. 74, 865 (1999)

【表3-18】

		Appl. Phys. Lett. 55, 1489 (1989)
		Jpn. J. Apply. Phys. 32, L917 (1993)
シロール化合物		Org. Electron. 4, 113 (2003)
アリールボラン化合物		J. Am. Chem. Soc. 120, 9714 (1998)
フッ素化芳香族化合物		J. Am. Chem. Soc. 122, 1832 (2000)
フラーレン (例えば、C ₆₀)		US20090101870
トリアジン錯体		US20040036077
Zn (N ⁺ N) 錯体		US6528187

【実施例】

【0109】

本明細書中に使用される化学略語は、次の通りである：C_yは、シクロヘキシル、d_b aは、ジベンジリデンアセトン、E_tOAcは、酢酸エチル、S-Phosは、ジシクロヘキシル(2',6'-ジメトキシ-[1,1'-ビフェニル]-3-イル)ホスフィン、THFは、テトラヒドロフラン、DCMは、ジクロロメタン、PPh₃は、トリフェニルホスフィンである。

【0110】

化合物3の合成

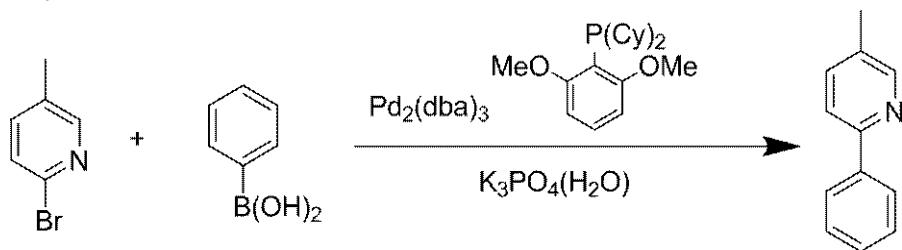
10

20

30

40

【化35】



工程 1

【0111】

5 - メチル - 2 - フェニルピリジンの合成

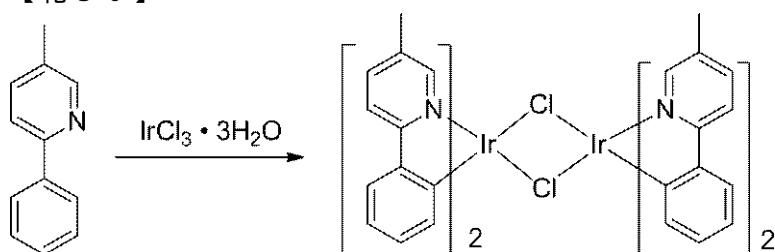
10

【0112】

1 L の丸底フラスコに、2 - ブロモ - 5 - メチルピリジン (30 g、174 mmol) 、フェニルボロン酸 (25.5 g、209 mmol) 、ジシクロヘキシル - 2 ' , 6 ' - デジメトキシ - [1,1' - ビフェニル] - 2 - イル) ホスフィン (2.86 g、6.98 mmol) 及び第三リン酸カリウム - 水和物 (120 g、523 mmol) をトルエン (600 mL) 及び水 (60 mL) と共に添加した。反応混合物を N_2 で 20 分間脱気した。 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (3.19 g、3.49 mmol) を添加し、得られた反応混合物を 18 時間還流した。反応混合物を冷却し、水層を除去し、有機層を濃縮乾固して残渣を得た。残渣を EtOAc : ヘキサン (1 : 3) に溶解し、小シリカゲルプラグに通し EtOAc : ヘキサン (1 : 3) で溶出した。溶媒を除去し、粗生成物を 150 ℃ で 5 h で精製して、26 g の 5 - メチル - 2 - フェニルピリジンを白色固体として得た (HPLC 純度: 99.2 %)。

20

【化36】



30

【0113】

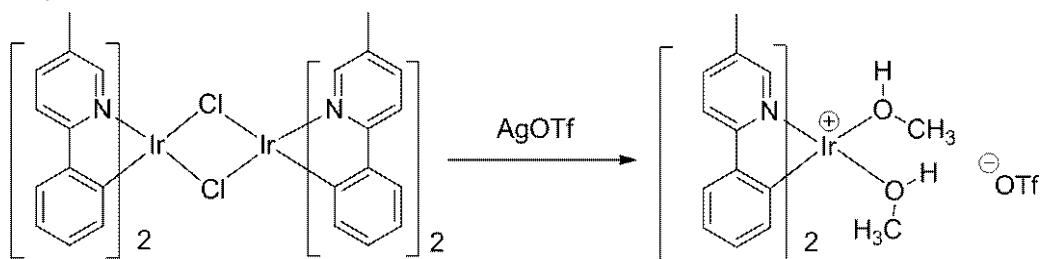
工程 2

【0114】

イリジウムクロロ架橋二量体の合成: 500 mL の丸底フラスコに、5 - メチル - 2 - フェニルピリジン (12 g、70.9 mmol) 及び塩化イリジウム (III) 水和物 (7.14 g、20.2 mmol) を、2 - エトキシエタノール (100 mL) 及び水 (33.3 mL) と共に窒素雰囲気下で添加した。得られた反応混合物を 130 ℃ で 18 時間還流した。得られた沈殿物を濾過しメタノール (3 ~ 4 回) とヘキサン (3 ~ 4 回) で洗浄した。得られた生成物を乾燥して 11.0 g (96 % 収率) の所望の生成物を得た。

40

【化37】



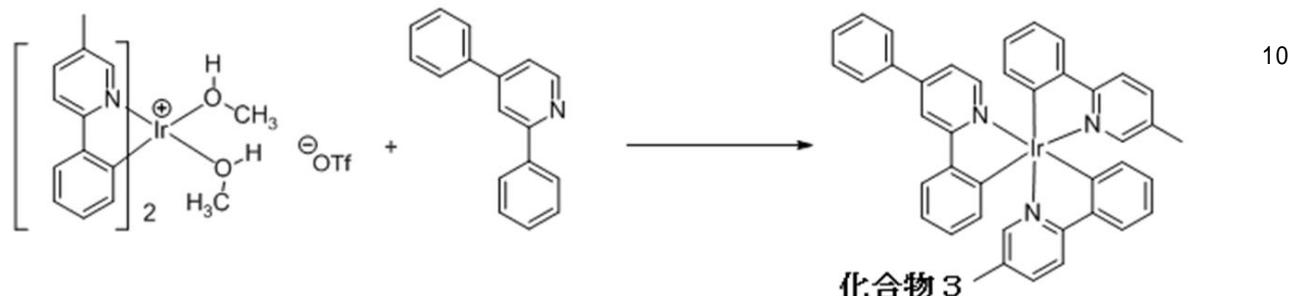
【0115】

イリジウムトリフルオロメタンスルホン酸塩の合成: 前記工程 2 で得られたイリジウム

50

二量体 (11 g、9.75 mmol) を 600 mL のジクロロメタンに懸濁した。別のフラスコ中で、トリフルオロメタンスルホン酸銀 (I) (5.26 g、20.48 mmol) を MeOH (300 mL) に溶解し、これを、室温にて連続攪拌下でゆっくりとジクロロメタン懸濁物に添加した。反応混合物を暗所で一晩攪拌した。得られた反応混合物を、密に充填したセライト (登録商標) ベッドに通して濾過し、溶媒を真空下で除去して 15 g (100% 収率) の生成物を茶色がかった緑色の固体として得た。この生成物を更なる精製は行わずに用いた。

【化 3 8】



【0116】

工程 3

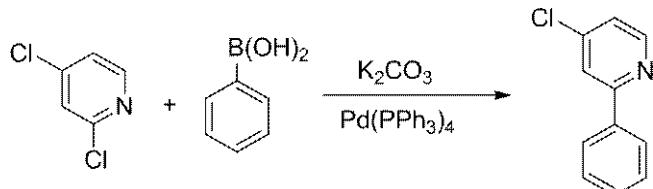
【0117】

化合物 3 の合成：前記工程 2 で得られたイリジウムトリフルオロメタンスルホン酸錯体 (3.0 g、4.04 mmol) と 2,4-ジフェニルピリジン (3.11 g、13.45 mmol) との EtOH (30 mL) 及び MeOH (30 mL) 中の混合物を、不活性雰囲気下で 20 時間還流した。反応混合物を室温まで冷却し、エタノールで希釈し、セライト (登録商標) を添加し、得られた混合物を 10 分間攪拌した。混合物を、フリット上の小シリカゲルプラグで濾過し、エタノール (3~4 回) とヘキサン (3~4 回) で洗浄した。濾液を捨てた。続いて、セライト (登録商標) / シリカプラグをジクロロメタンで洗浄し、粗生成物を溶出した。粗生成物を、1/1 (v/v) ジクロロメタン / ヘキサンと、続いて 4/1 (v/v) ジクロロメタン / ヘキサンを用いるシリカゲルクロマトグラフィーに付し、0.9 g の化合物 3 (28% 収率) を得、これを HPLC (99.9% 純度) と LC/MS で確認した。

【0118】

化合物 4 の合成

【化 3 9】



【0119】

工程 1

【0120】

4-クロロ-2-フェニルピリジンの合成：1 L の丸底フラスコに、2,4-ジクロロピリジン (30 g、203 mmol)、フェニルボロン酸 (24.7 g、203 mmol)、炭酸カリウム (8.4 g、60.8 mmol)、Pd(PPh3)4 (2.3 g、2.0 mmol)、ジメトキシエタン (500 mL)、及び水 (150 mL) を入れた。反応混合物脱気し、20 時間加熱還流した。冷却及び層の分離後、水層を EtOAc (2 x 100 mL) で抽出した。溶媒の除去後、粗生成物をカラムクロマトグラフィー (SiO2、ヘキサン中の 5% EtOAc ~ ヘキサン中の 10% EtOAc) に付し、3.4 g (88% 収率) の純粹生成物を得た。

10

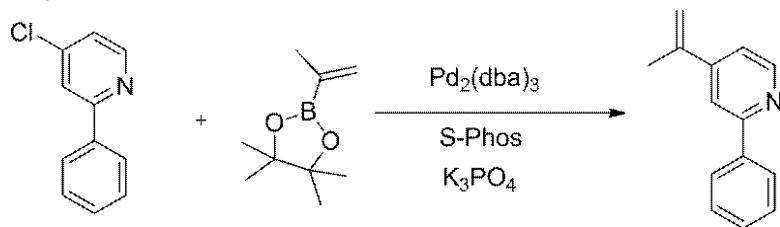
20

30

40

50

【化40】



【0121】

工程2

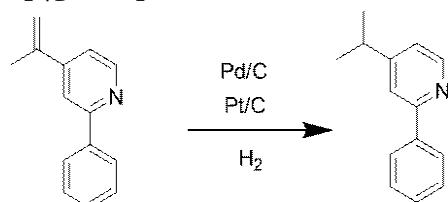
【0122】

10

2-フェニル-4-(プロパ-1-エン-2-イル)ピリジンの合成：4-クロロ-2-フェニルピリジン(14.0 g、73.8 mmol)及びリン酸カリウム(51.0 g、221 mmol)を、300 mLのトルエン及び30 mLの水に溶解した。反応物を20分間窒素でバージし、続いて4,4,5,5-テトラメチル-2-(プロパ-1-エン-2-イル)-1,3,2-ジオキサボロラン(16.65 mL、89 mmol)、Pd₂(dba)₃(1.35 g、1.48 mmol)、及びS-Phos(2.42 g、5.91 mmol)を添加した。反応物を18時間還流した。冷却後、100 mLの水を添加し、層を分離し、水層を100 mLの酢酸エチルで2回抽出した。有機層をDCMで溶出するシリカゲルプラグに通した。溶媒を留去後、粗生成物をカラムクロマトグラフィー(SiO₂、ヘキサン中の5%EtOAc～ヘキサン中の10%EtOAc)に付し、13.5 g(90%収率)の純粋生成物を得た。

20

【化41】



【0123】

工程3

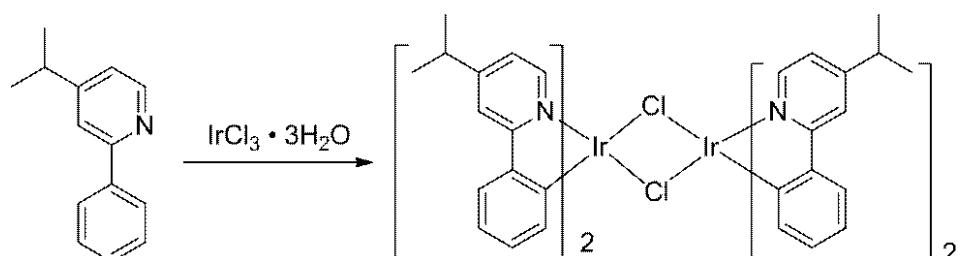
30

【0124】

2-フェニル-4-プロピルピリジンの合成：2-フェニル-4-(プロパ-1-エン-2-イル)ピリジン(13.5 g、69.1 mmol)を、EtOH(150 mL)を含む水素化瓶に添加した。反応混合物をN₂バーリングにより10分間脱気した。Pd/C(0.736 g、6.91 mmol)及びPt/C(0.674 g、3.46 mmol)を添加した。反応混合物をParr水素化器に2時間入れた(H₂約84 psi、理論計算による)。反応混合物を、密に充填したセライト(登録商標)ベッドに通して濾過し、ジクロロメタンで洗浄した。溶媒を留去し、GC/MSにて水素化が完了したことを確認した。粗生成物を、カラムクロマトグラフィー用のセライト(登録商標)に吸着させた。粗生成物を、ヘキサン中の10%EtOAcを用いるシリカゲルクロマトグラフィーに付し、10 g(75%収率)の所望の生成物(HPLC純度：99.8%)を得た。得られた生成物をGC/MSで確認した。

40

【化42】



50

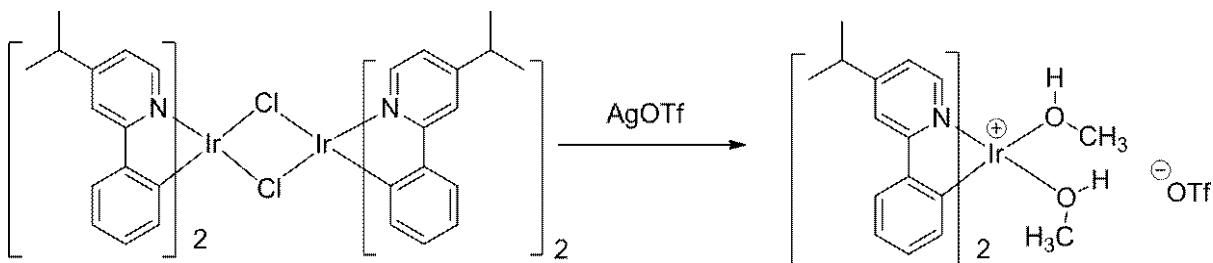
【0125】

工程4

【0126】

イリジウムクロロ架橋二量体の合成：500mLの丸底フラスコに、4-イソプロピル-2-フェニルピリジン（8.0g、40.6mmol）及び塩化イリジウム（III）水和物（7.4g、20.28mmol）を、2-エトキシエタノール（90mL）及び水（30mL）と共に窒素雰囲気下で添加した。得られた反応混合物を130℃で18時間還流した。得られた沈殿物を濾過しメタノール（3～4回）とヘキサン（3～4回）で洗浄した。得られた生成物を乾燥して6.1g（95%収率）の所望の生成物を得た。

【化43】



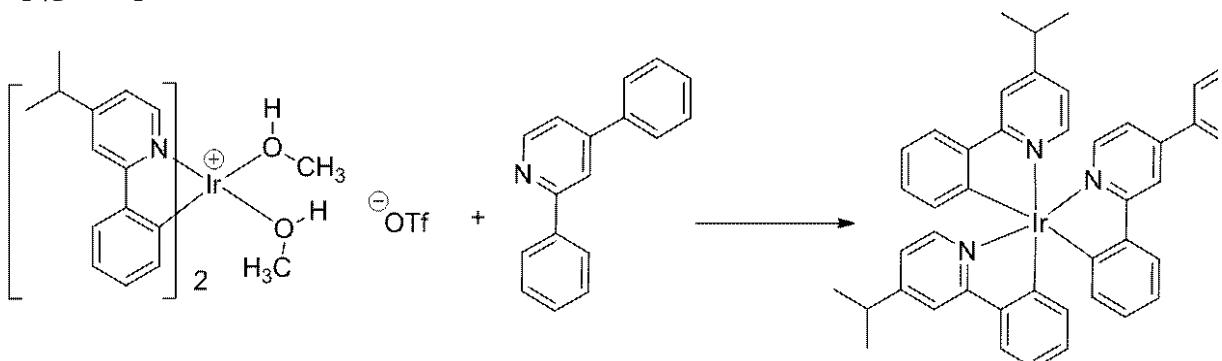
【0127】

工程5

【0128】

イリジウムトリフルオロメタンスルホン酸塩の合成：前記工程4で得られたイリジウム二量体（6.2g、4.94mmol）を500mLのジクロロメタンに溶解した。別のフラスコ中で、トリフルオロメタンスルホン酸銀（I）（2.66g、10.37mmol）をMeOH（250mL）に溶解し、これを、室温にて連続攪拌下でゆっくりとジクロロメタン溶液に添加した。反応混合物を暗所で一晩攪拌した。得られた反応混合物を、密に充填したセライト（登録商標）ベッドに通して濾過し、溶媒を真空下で除去して7.8g（100%収率）の生成物を茶色がかった緑色の固体として得た。この生成物を更なる精製は用いた。

【化44】



【0129】

工程6

【0130】

化合物4の合成：前記工程5で得られたイリジウムトリフルオロメタンスルホン酸錯体（2.4g、3.01mmol）と2,4-ジフェニルピリジン（2.4g、10.38mmol）とのEtOH（30mL）及びMeOH（30mL）中の混合物を、N₂雰囲気下で20時間還流した。反応混合物を室温まで冷却し、エタノールで希釈し、セライト（登録商標）を添加し、得られた混合物を10分間攪拌した。混合物を、シリカゲルプラグで濾過し、エタノール（3～4回）とヘキサン（3～4回）で洗浄した。濾液を捨てた。続いて、セライト（登録商標）/シリカプラグをジクロロメタンで洗浄し、生成物を

化合物4

10

20

30

40

50

溶出した。粗生成物を、ヘキサン中の30%THFを用いるシリカゲルクロマトグラフィーに付し、1.24gの化合物4(51%収率)を得、これをHPLC(99.9%純度)とLC/MSで確認した。

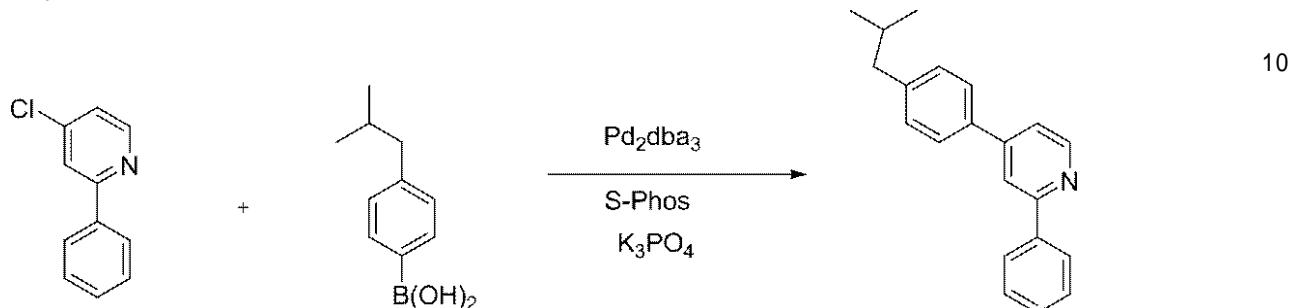
【0131】

化合物5の合成

【0132】

工程1

【化45】



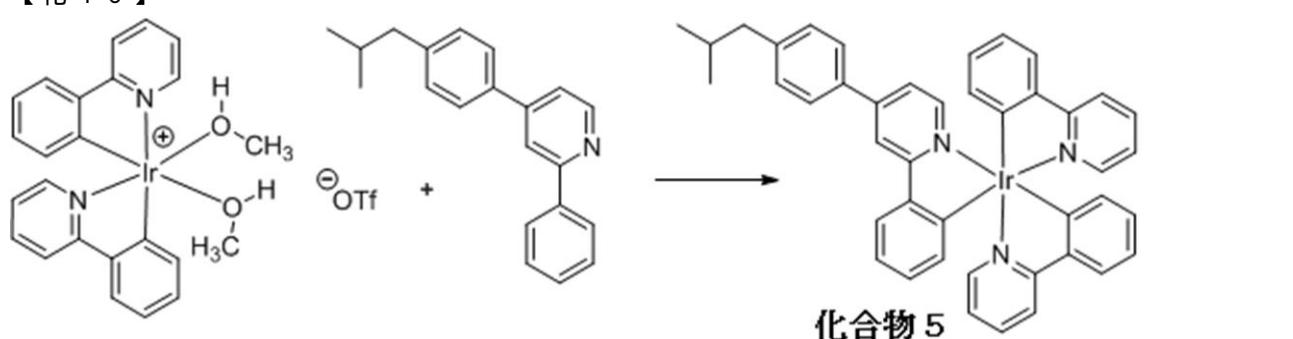
【0133】

4-(4-イソブチルフェニル)-2-フェニルピリジンの合成：250mLの丸底フラスコに、4-クロロ-2-フェニルピリジン(5g、26.4mmol)、(4-イソブチルフェニル)ボロン酸(7.04g、39.5mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.483g、0.527mmol)、ジシクロヘキシル(2',6'-ジメトキシ-[1,1'-ビフェニル]-3-イル)ホスフィン(S-Phos)(0.866g、2.109mmol)、 K_3PO_4 (16.79g、79mmol)、トルエン(100mL)及び水(10mL)を入れて、黄色懸濁物を得た。得られた懸濁物を21時間加熱還流した。反応混合物を水に注ぎ、EtOAcで抽出した。有機層を合わせ、カラムクロマトグラフィー(SiO₂、ヘキサン中10%EtOAc)に付し、4-(4-イソブチルフェニル)-2-フェニルピリジン(6g、20.9mmol、79%収率)を得た。

【0134】

工程2

【化46】



【0135】

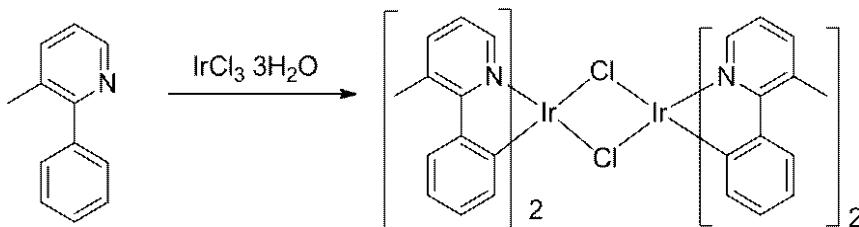
化合物5の合成：イリジウムトリフルオロメタンスルホン酸錯体(3.0g、3.765mmol)と4-(4-イソブチルフェニル)-2-フェニルピリジン(3.0g、10.44mmol)とのEtOH(30mL)及びMeOH(30mL)中の混合物を、不活性雰囲気下で20時間還流した。反応混合物を室温まで冷却し、エタノールで希釈し、セライト(登録商標)を添加し、得られた混合物を10分間攪拌した。混合物を、フリット上の小シリカゲルプラグで濾過し、エタノール(3~4回)とヘキサン(3~4回)で洗浄した。濾液を捨てた。続いて、セライト(登録商標) / シリカプラグをジクロロメタンで洗浄し、生成物を溶出した。粗生成物を、1/1ジクロロメタン/ヘキサンを用いるシリカゲルクロマトグラフィーに付し、2.0gの化合物5(65%収率)を黄色固体

として得た。化合物 5 を HPLC (99.8% 純度) と LC/MS で確認した。

【0136】

化合物 6 の合成

【化47】



10

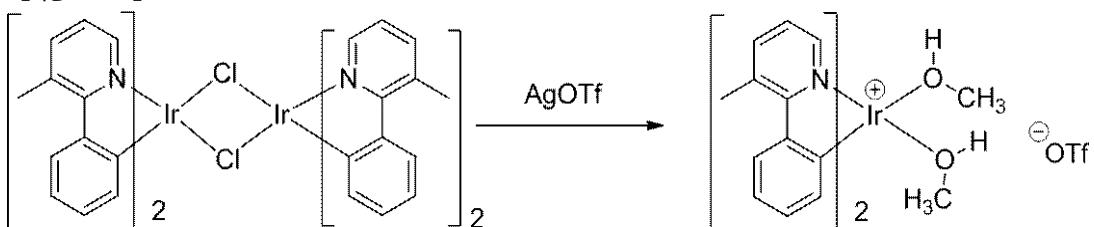
【0137】

工程 1

【0138】

イリジウムクロロ架橋二量体の合成：500 mL の丸底フラスコに、3-メチル-2-フェニルピリジン (5.7 g、33.7 mmol) 及び塩化イリジウム (III) 水和物 (5.94 g、16.84 mmol)、2-エトキシエタノール (100 mL)、及び水 (33.3 mL) を添加した。得られた反応混合物を130 °C で18時間窒素雰囲気したで還流した。得られた沈殿物を濾過しメタノール (3~4回) とヘキサン (3~4回) で洗浄した。得られた生成物を乾燥して 6.35 g (66% 収率) の所望の生成物を得た。

【化48】



20

【0139】

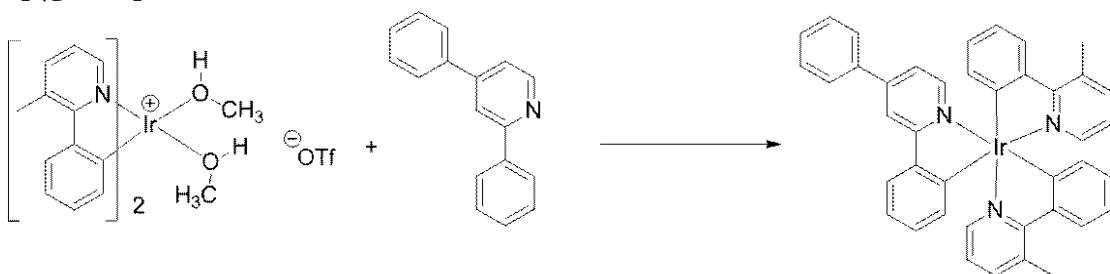
工程 2

【0140】

イリジウムトリフルオロメタンスルホン酸塩の合成：イリジウム二量体 (4.33 g、3.84 mmol) を 500 mL のジクロロメタンに懸濁した。別のフラスコ中で、トリフルオロメタンスルホン酸銀 (I) (2.07 g、8.06 mmol) を MeOH (250 mL) に溶解し、これを、室温にて連続攪拌下でゆっくりとジクロロメタン溶液に添加した。反応混合物を暗所で一晩攪拌した。得られた反応混合物を、密に充填したセライト (登録商標) ベッドに通して濾過し、溶媒を真空中で除去して 5.86 g (100% 収率) の生成物を茶色がかった固体として得た。この生成物を更なる精製は行わずに用いた。

30

【化49】



40

化合物 6

【0141】

工程 3

【0142】

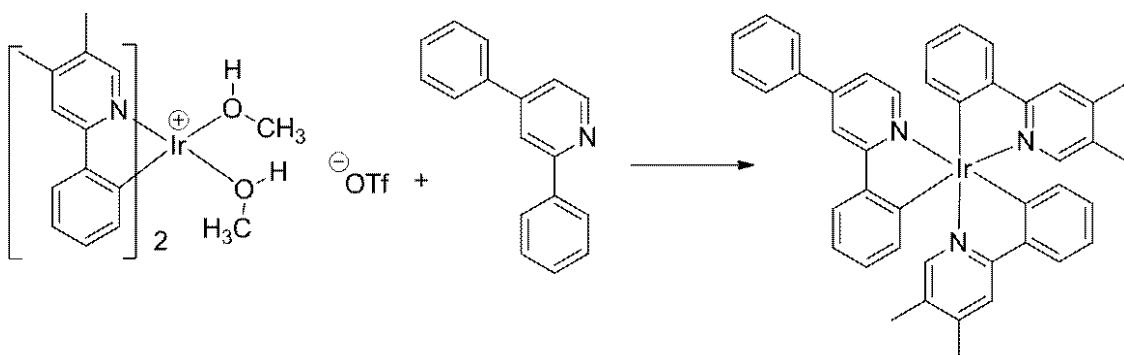
50

化合物6の合成：イリジウムトリフルオロメタンスルホン酸錯体（2.85 g、3.84 mmol）と2-（ジベンゾ[*b*,*d*]フラン-4-イル）-4,5-ジメチルピリジン（2.85 g、12.33 mmol）とのEtOH（30 mL）及びMeOH（30 mL）中の混合物を、不活性雰囲気下で20時間還流した。反応混合物を室温まで冷却し、エタノールで希釈し、セライト（登録商標）を添加し、得られた混合物を10分間攪拌した。混合物を、フリット上のシリカゲルプラグで濾過し、エタノール（3~4回）とヘキサン（3~4回）で洗浄した。濾液を捨てた。続いて、セライト（登録商標）/シリカプラグをジクロロメタンで洗浄し、生成物を溶出した。粗生成物を、1/1（v/v）ジクロロメタン/ヘキサンを用いるシリカゲルクロマトグラフィーに付し、0.5 gの化合物6（17%収率）を黄色固体として得た。化合物6をHPLC（99.8%純度）とLC/MSで確認した。
10

【0143】

化合物7の合成

【化50】



10

20

化合物7

【0144】

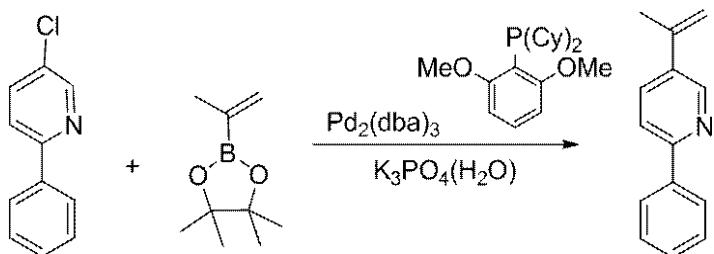
イリジウムトリフルオロメタンスルホン酸錯体（3.0 g、3.765 mmol）と4-（4-イソブチルフェニル）-2-フェニルピリジン（3.0 g、10.44 mmol）とのEtOH（30 mL）及びMeOH（30 mL）中の混合物を、不活性雰囲気下で20時間還流した。反応混合物を室温まで冷却し、エタノールで希釈し、セライト（登録商標）を添加し、得られた混合物を10分間攪拌した。混合物を、フリット上のシリカゲルプラグで濾過し、エタノール（3~4回）とヘキサン（3~4回）で洗浄した。濾液を捨てた。続いて、セライト（登録商標）/シリカプラグをジクロロメタンで洗浄し、生成物を溶出した。粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィーに付し、1.35 gの化合物7（44%収率）を黄色固体として得た。化合物7をHPLC（99.9%純度）とLC/MSで確認した。
30

30

【0145】

化合物8の合成

【化51】



40

【0146】

工程1

【0147】

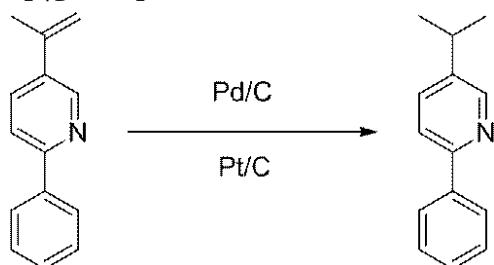
2-フェニル-5-（プロパ-1-エン-2-イル）ピリジンの合成：1 Lの丸底フラ

50

スコに、5-クロロ-2-フェニルピリジン(10.15g、53.5mmol)、ジシクロヘキシル(2',6'-ジメトキシ-[1,1'-ビフェニル]-2-イル)ホスファイン(1.8g、4.3mmol)、及び第三リン酸カリウム-水和物(37.0g、161mmol)をトルエン(200mL)及び水(20mL)と共に添加した。反応混合物をN₂で20分間脱気し、次いで4,4,5,5-テトラメチル-2-(プロパ-1-エン-2-イル)-1,3,2-ジオキサボロラン(12.07mL、64.2mmol)及びPd₂(dba)₃(0.980g、1.070mmol)を添加し、反応混合物を18時間還流した。水層を除去し、有機層を濃縮乾固した。粗生成物を、ヘキサン中0~20%EtOAcを用いるシリカゲルクロマトグラフィーに付し、11gの所望の生成物を得た(HPLC純度:95%)。生成物をGC/MSで確認した。

10

【化52】



【0148】

工程2

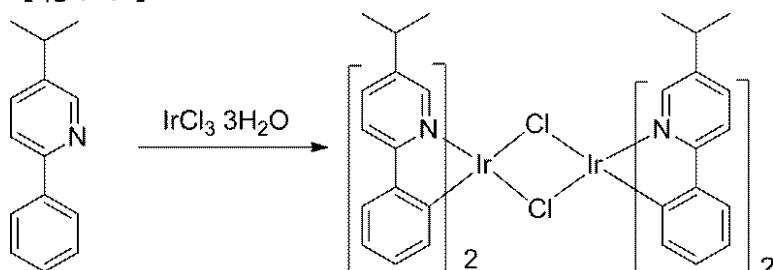
20

【0149】

2-フェニル-5-イソプロピルピリジンの合成: 2-フェニル-5-(プロパ-1-エン-2-イル)ピリジン(11g、56.3mmol)を、EtOH(150mL)を含む水素化瓶に添加した。反応混合物をN₂バブリングにより10分間脱気し、その後、Pd/C(0.60g、5.63mmol)及びPt/C(0.55g、2.82mmol)を添加した。反応混合物をParr水素化器に1.5時間入れた(H₂約70psi、理論計算による)。反応混合物を、密に充填したセライト(登録商標)ベッドに通して濾過し、ジクロロメタンで洗浄した。溶媒をロトエバポレーターで留去し、GC/MSにて水素化が完了したことを確認した。粗生成物を、カラムクロマトグラフィー用のセライト(登録商標)に吸着させた。粗生成物を、ヘキサン中の10%EtOAcを用いるシリカゲルクロマトグラフィーに付し、6g(54%収率)の所望の生成物(HPLC純度:100%)を得た。得られた生成物をGC/MSで確認した。

30

【化53】



【0150】

工程3

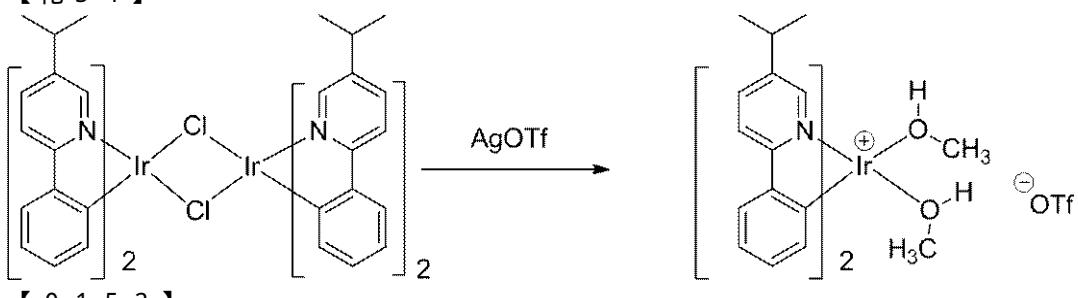
40

【0151】

イリジウムクロロ架橋二量体の合成: 500mLの丸底フラスコに、5-イソプロピル-2-フェニルピリジン(6.0g、30.4mmol)及び塩化イリジウム(III)水和物(3.57g、10.14mmol)を、2-エトキシエタノール(100mL)及び水(33.3mL)と共に窒素雰囲気下で添加した。得られた反応混合物を130で18時間還流した。得られた沈殿物を濾過しメタノール(3~4回)とヘキサン(3~4回)で洗浄した。得られた生成物を乾燥して7g(100%収率)の所望の生成物を得た。

50

【化 5 4】



【0 1 5 2】

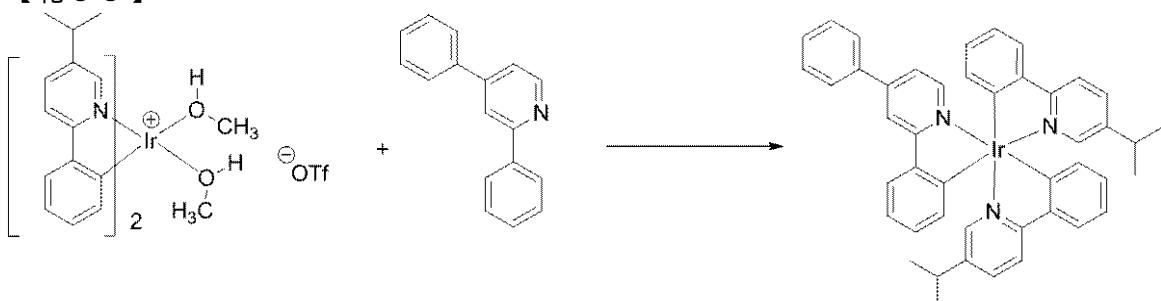
工程 4

10

【0 1 5 3】

イリジウムトリフルオロメタンスルホン酸塩の合成：イリジウム二量体（5.3 g、4.27 mmol）を500 mLのジクロロメタンに懸濁した。別のフラスコ中で、トリフルオロメタンスルホン酸銀（I）（2.3 g、8.97 mmol）をMeOH（250 mL）に溶解し、これを、室温にて連続攪拌下でゆっくりとジクロロメタン溶液に添加した。反応混合物を暗所で一晩攪拌した。得られた反応混合物を、密に充填したセライト（登録商標）ベッドに通して濾過し、溶媒を真空中で除去して6.9 g（100%収率）の生成物を茶色がかった固体として得た。この生成物を更なる精製は行わずに用いた。

【化 5 5】



20

化合物 8

【0 1 5 4】

30

工程 5

【0 1 5 5】

化合物 8 の合成

【0 1 5 6】

イリジウムトリフルオロメタンスルホン酸錯体（3.0 g、3.76 mmol）と2-(ジベンゾ[b,d]フラン-4-イル)-4,5-ジメチルピリジン（3.0 g、10.98 mmol）とのEtOH（30 mL）及びMeOH（30 mL）中の混合物を、不活性雰囲気下で20時間還流した。反応混合物を室温まで冷却し、エタノールで希釈し、セライト（登録商標）を添加し、得られた混合物を10分間攪拌した。混合物を、フリット上のシリカゲルプラグで濾過し、エタノール（3~4回）とヘキサン（3~4回）で洗浄した。濾液を捨てた。続いて、セライト（登録商標）/シリカプラグをジクロロメタンで洗浄し、生成物を溶出した。粗生成物を、1/1ジクロロメタン/ヘキサンを用いるシリカゲルクロマトグラフィーに付し、2.1 gの化合物8（65%収率）を黄色固体として得た。生成物をHPLC（99.8%純度）とLC/MSで確認した。

40

【0 1 5 7】

本明細書において記述されている種々の実施形態は、単なる一例としてのものであり、本発明の範囲を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、本明細書において記述されている材料及び構造の多くは、本発明の趣旨から逸脱することなく他の材料及び構造に置き換えることができる。したがって、特許請求されている通りの本発明は、当業者には明らかとなるように、本明細書において記述されている特定の例及び好

50

ましい実施形態からの変形形態を含み得る。なぜ本発明が作用するのかについての種々の理論は限定を意図するものではないことが理解される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0158】

【特許文献1】米国特許第5,844,363号明細書

【特許文献2】米国特許第6,303,238号明細書

【特許文献3】米国特許第5,707,745号明細書

【特許文献4】米国特許第7,279,704号明細書

【符号の説明】

【0159】

100 有機発光デバイス

110 基板

115 アノード

120 正孔注入層

125 正孔輸送層

130 電子ブロッキング層

135 発光層

140 正孔ブロッキング層

145 電子輸送層

150 電子注入層

155 保護層

160 カソード

162 第一の導電層

164 第二の導電層

200 反転させたOLED、デバイス

210 基板

215 カソード

220 発光層

225 正孔輸送層

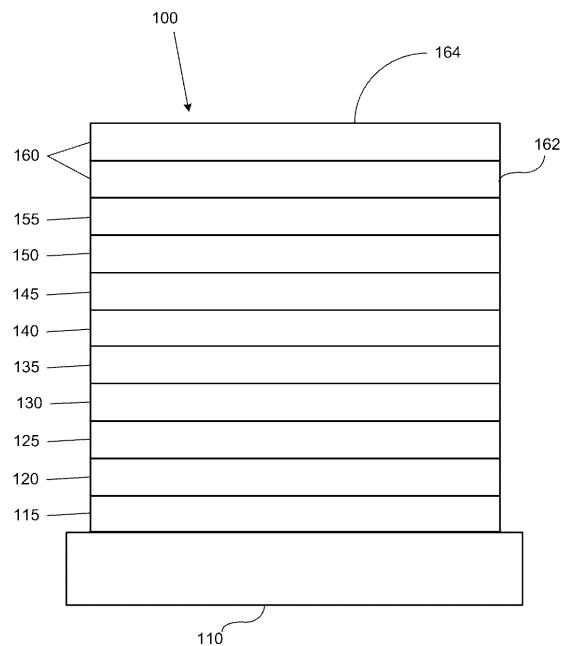
230 アノード

10

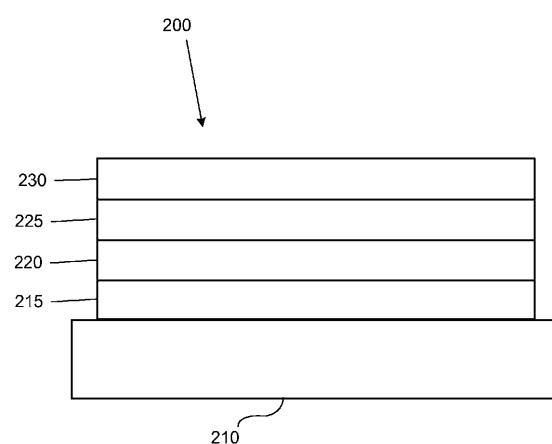
20

30

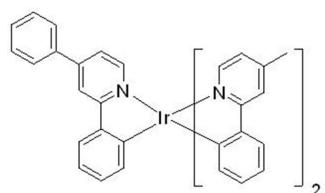
【図1】



【図2】



【図3】

化合物2
式I

フロントページの続き

(72)発明者 ジュイイ・ツァイ

アメリカ合衆国 ニュージャージー 08618 ユーイング フィリップス ブールバード 3
75 ユニバーサル ディスプレイ コーポレイション内

(72)発明者 チュアンジュン・シャ

アメリカ合衆国 ニュージャージー 08618 ユーイング フィリップス ブールバード 3
75 ユニバーサル ディスプレイ コーポレイション内

(72)発明者 グレッグ・コッタス

アメリカ合衆国 ニュージャージー 08618 ユーイング フィリップス ブールバード 3
75 ユニバーサル ディスプレイ コーポレイション内

(72)発明者 ゼイナブ・エルシェナウイ

アメリカ合衆国 ニュージャージー 08618 ユーイング フィリップス ブールバード 3
75 ユニバーサル ディスプレイ コーポレイション内

(72)発明者 ナスリン・アンサリ

アメリカ合衆国 ニュージャージー 08618 ユーイング フィリップス ブールバード 3
75 ユニバーサル ディスプレイ コーポレイション内

(72)発明者 パート・アレイン

アメリカ合衆国 ニュージャージー 08618 ユーイング フィリップス ブールバード 3
75 ユニバーサル ディスプレイ コーポレイション内

審査官 早乙女 智美

(56)参考文献 特開2011-089103(JP, A)

国際公開第2010/129323(WO, A1)

国際公開第2010/028151(WO, A1)

国際公開第2010/027583(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 15/00

C09K 11/06

CAPLUS/REGISTRY/MARPAT(STN)