

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580009589.0

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

H05B 33/22 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 51/30 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 6 月 13 日

[11] 公开号 CN 1981015A

[22] 申请日 2005.1.21

[21] 申请号 200580009589.0

[30] 优先权

[32] 2004. 1. 23 [33] US [31] 60/538,773

[32] 2005. 1. 12 [33] US [31] 11/035,379

[86] 国际申请 PCT/US2005/001779 2005.1.21

[87] 国际公布 WO2005/073340 英 2005.8.11

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.25

[71] 申请人 巴特尔纪念研究院

地址 美国华盛顿州

共同申请人 内华达拉斯维加斯大学

[72] 发明人 L·S·萨波查克 P·E·布罗斯

A·B·帕德马佩鲁马

M·A·德西尔瓦 B·L·本内特

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吕彩霞 段晓玲

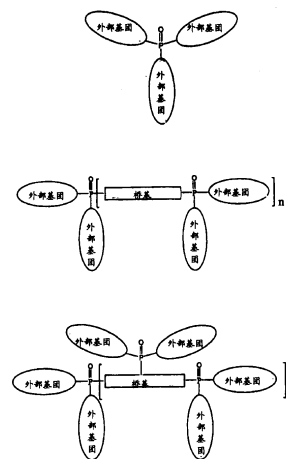
权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 9 页

[54] 发明名称

具有可调的电和电致发光性能的有机材料

[57] 摘要

一类新的用于电和电致发光器件的材料,具有通过单键被键合到两个外部基团上的一个或多个氧化磷部分。在具有两个或多个氧化磷部分的实施方案中,两个或多个氧化磷部分进一步通过桥基连接。通过选择合适的桥基和外部基团,本发明的这类新材料能使设计人员能“调整”材料的电和电致发光特性。氧化磷部分限制了桥基和外部基团之间的电子共轭,使桥基和外部基团彼此隔离,并允许在分子中保持桥基和外部基团的光物理性能。最低能量组分(桥基或特定的外部基团)因此为整个分子限定了三重态、最高占据分子轨道和最低未占据分子能量。



1. 一种材料，包括一个或多个氧化磷部分，所述氧化磷部分的每一个还通过单键被键合到至少两个外部基团上，所述材料被设计作为电路的一部分。

2. 权利要求1的材料，还包括两个或多个通过桥基连接的氧化磷部分，其中所述氧化磷部分的每一个还通过单键被键合到两个外部基团上，所述材料被设计作为电路的一部分。

3. 权利要求2的材料，其中所述桥基选自芳基、杂芳基、环烷基和烷基、在两个或多个位被键合到所述氧化磷部分上的双官能或多官能基团，并选自苯、萘、蒽、苝、二苯乙炔、吡啶、喹啉、噻吩、亚苯基亚乙烯基、亚噻吩基亚乙烯基、联苯、二苯甲烷、并噻吩、联吡啶和取代衍生物，其中取代基团为烷基、芳基、杂芳基、卤素、氨基、羟基、烷氧基、氰基、卤代烷基、芳基或杂芳基和它们的组合。

4. 权利要求1的材料，其中所述外部基团选自芳基、杂芳基、环烷基和烷基，和芳基、杂芳基、环烷基和烷基的R-取代的衍生物，其中R为烷基、芳基、杂芳基、卤素、氨基、羟基、烷氧基、氰基、卤代烷基、卤代芳基或卤代杂芳基。

5. 权利要求1或2的材料，其中所述外部基团是相同的。

6. 一种有机发光器件，具有阳极层、阴极层和至少一层夹在阳极和阴极层之间的有机层，其中所述有机层的至少一层包括：

a. 具有两个或多个通过桥基连接的氧化磷部分的材料，其中所述磷部分的每一个还通过单键被键合到两个外部基团上。

7. 权利要求6的有机发光器件，其中所述材料为电荷传输材料。

8. 权利要求7的有机发光器件，其中所述电荷传输材料响应外部刺激发射光。

9. 权利要求7的有机发光器件，其中所述电荷传输材料还包含至少一种掺杂剂。

10. 权利要求9的有机发光器件，其中所述电荷传输材料与所述至少一种掺杂剂协同工作来响应外部刺激发射光。

11. 权利要求9的有机发光器件，其中光基本从掺杂剂被发射出。

12. 权利要求7的有机发光器件，其中所述材料用作电荷阻挡材料。

13. 权利要求 7 的有机发光器件，其中所述材料用作激子阻挡材料。

14. 权利要求 7 的有机发光器件，其中所述材料为在一个所述有机层中的掺杂剂，并响应外部刺激发射磷光或荧光。

15. 权利要求 1 或 2 的材料，其中电路为光检测器。

16. 权利要求 1 或 2 的材料，其中电路为太阳能电池。

17. 权利要求 1 或 2 的材料，其中电路为薄膜晶体管。

18. 权利要求 1 或 2 的材料，其中电路为双极晶体管。

19. 权利要求 1 或 2 的材料，其中电路被结合在阵列中形成信息显示器。

具有可调的电和电致发光性能的有机材料

发明领域

相关申请交叉参考

本申请要求 2004 年 1 月 23 日提交的题目为 “Thin Films Based on Organic Phosphine Oxide Compounds for Electronic Applications” 的美国临时申请 No.60/538773 的优先权，并引入其全部内容作为参考。

关于联邦资助研究或开发的声明

本发明利用按美国能源部授予的合同 DE-AC05-76RL01830 和国家科学基金会给予的专用拨款 DMR-9874765 下的政府资助作出。政府在发明中具有一定权利。

发明背景

具有电荷传输和电致发光性能的材料已被成功地运用到几乎覆盖整个人类活动范围的应用中。例如，电荷传输材料用在光电器件中产生电，用在电致发光器件中产生光，和用在薄膜晶体管中控制电子逻辑器件。尽管不同的应用逐渐包括各式各样的制造产品，但对所有这类器件来说，几个基础特性保持相同。例如，几乎所有电子器件都利用了当在整个材料上施加电压时以可预料方式工作的材料，或当材料受到预定的外部刺激时产生可预料电压的材料。同样，几乎所有电致发光器件都利用了当受到外部刺激如施加的电压时能产生可预料发光响应的材料。

已成功运用这些材料的各种应用形成对材料固有性质的同等广泛范围的需要。因此，已详尽评价了在这些应用中使用的材料的化学、电和物理性能。因此，开发新的电和电致发光系统和子系统以及改进现有的电和电致发光系统和子系统的需要经常要求全新材料的开发能提供开发人员以前不能获得的性能或性能组合。

出于各种原因，有机材料已吸引了寻求开发这种新材料的设计人员的大量关注。除了能提供可用于电和电致发光应用的独特化学或物理性能外，有机材料经常能使它们的制造过程容易地适合大规模生

产，而精度损失很少或没有损失，它们可被加工成各式各样的形式，并且经常可使用廉价丰富的前体来制备它们。出于这些原因，开发新的有用的用于电和电致发光应用的有机材料形式继续吸引着世界上政府、教育和工业研究人员的研究。

这种研究的一个例子是需求能提供高功率转化效率的固态白光的结果。这个目标导致有机发光器件 (OLED) 的研究，其中所述有机发光器件被设计同时提供高量子效率和低操作电压。在 Science 1997, 276, 2009 上出版的 Shen, Z.、Burrows, P. E.、Bulovic, V.、Forrest, S. R. 和 Thompson, M. E. 的 “Three-color, tunable, organic light-emitting devices” 和在 Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 888 上出版的 Deshpande, R. S.、Bulovic, V. 和 Forrest, S. R. 的 “White-light-emitting organic electroluminescent devices based on interlayer sequential energy transfer” 论文中描述了该问题的一种解决方案。在这些论文中，描述了设法通过叠加分别为红色、蓝色和绿色发射体的不同类型的 OLED 材料产生白光的材料和技术。寻求相同目标但使用不同有机材料的另一方法设法利用薄膜荧光介质通过蓝光的荧光向下变换产生白光。这种方法描述在 Duggal, A. R.、Shiang, J. J.、Heller, C. M. 和 Foust, D. F. 的论文 “Organic light-emitting devices for illumination quality white light”，Appl. Phys. Lett. 2002, 80, 3470 中。使用另一有机材料构造的另一方法寻求开发惰性基质中掺杂入蓝、红和绿有机金属发光材料 (phosphors) 的白色发射层。这种方法描述在 D'Andrade, B. W.、Holmes R. J. 和 Forrest, S. R. 的论文 “Efficient organic electrophosphorescent white light emitting device with a triple doped emissive layer”，Adv. Mater. 2004, 16, 624 中。本文全文引入本文提到的这些和所有其它论文、专利、出版物和其它著作作为参考。

尽管这些方法产生了令人感兴趣的和有用的结果，但在所有情况下，基于每个注入电子所产生的光子 (量子效率) 的最有效材料是掺杂到有机主体 (host) 基质内的有机金属发光材料 (一般为 Ir 和 Pt-基)。但是，相对于产生的光子能量，这些系统的功率效率受它们的高工作电压阻碍。基于旋涂或印刷的聚合物发光体的竞争系统通常具有比小分子有机金属发光材料低的量子效率，但在较低的电压下工作，并因此功率效率的基础上有竞争性。将聚合物和小分子器件的优点结合

到极高功率的组件中需要开发新材料。

上述的现有技术白光器件都受蓝光产生效率限制。有效的长寿命蓝 OLED 的缺乏还限制了 R-G-B 显示器的总效率。尽管有机金属发光材料掺杂的 OLED 对于绿色器件表现出高的量子效率 (~90%内部), 但与聚合物基 OLED 相比, 所有颜色的工作电压仍然高 (高亮度下 ~10V), 并且对具有高显色指数的美好白光至关重要的稳定饱和蓝光还没有被最佳化。蓝色磷光 OLED 目前受向其中掺入磷光发射体的有效电荷传输层的缺乏的限制; 为此, 必须设计这些材料的三重激发态比掺杂剂的那些高。当前可用的材料由于电荷传输不足而目前不能在最佳效率下工作, 这导致较高的工作电压。因此需要能保持高的量子效率并实现较低工作电压的新主体材料, 这对蓝色 OLED 尤其有挑战性。

典型地, 有机金属发光材料被掺杂到导电主体基质中, 并由于从主体到发光材料三重态的能量转移而产生发射。基于这种技术开发有效的蓝色 OLED 尤其有挑战性, 因为主体材料必须表现出 $\leq 450\text{nm}$ 的三重态水平发射以实现有效的能量转移而不会牺牲电荷传输性能。目前的主体材料如芳族二吡唑不能被设计满足这些要求, 因为当该材料的带隙和三重态能量增加时, 最高占据分子轨道 (HOMO) 和最低未占据分子轨道 (LUMO) 以能增强发光材料掺杂剂和主体之间的非所需能量和电子转移通道的方式变换, 从而降低了器件效率和提高了工作电压。较深的蓝色电磷光 OLED 只通过将有机金属发光材料掺杂到绝缘的宽带隙主体材料内得到证实, 这种主体材料的电荷传输通过邻近掺杂剂分子之间的跳跃发生, 如 Ren, X., Li, J., Holmes, R. J., Durovich, P. I., Forrest, S. R., Thompson, M. E. 在 Chem. Mater. 2004, 16, 4743 中所述。这导致高电压并且因此产生效率较低的器件。因此, 存在对具有新的化学、电和物理性能组合的新材料的一般需要, 和更尤其需要新的宽带隙电荷传输材料, 包括但不限于能在较低电压下有效发射蓝光的 OLED 材料。

发明简述

因此, 本发明的一般目的是提供用于电和电致发光器件的一类新材料。这些材料一般被描述为具有一个或多个氧化膦部分 (moiety) 的

有机材料。通常，优选使用两个或多个氧化膦部分，并且这些氧化膦部分通过桥基连接。氧化膦部分的每一个还通过单键被键合到至少两个外部基团上。外部基团可彼此连接或键合，因而接近于单个基团或环，但对于本公开，它们仍被称为两个外部基团，因为它们通过两个单键被键合到氧化膦上。本文使用的术语外部基团被结合到单个氧化膦部分上。本文使用的术语桥基被结合到两个或多个氧化膦部分上。整个分子；一个或多个氧化膦部分，桥基，和两个外部基团（不管是键合到一起还是没有键合到一起），在下文中称为“氧化膦”。本发明的通用结构的例子示于图 1 和 2。单个氧化膦部分示于图 1，双键合和三键合的氧化膦部分的例子示于图 2。如图 2 所示，本发明的氧化膦结构通常可用在图 2 中用下标“n”指示的低聚物和聚合物结构中。本领域那些技术人员能认识到，该定义因此将包括二氧化膦、三氧化膦和其它多膦氧化物。此外，桥基本身可包含膦氧化物。

本发明的膦氧化物进一步被纯化并被设计作为电路的一部分。本文使用的术语“被设计作为电路的一部分”是指膦氧化物被设计暴露于外部刺激，包括但不限于电流、电压、光源或温度梯度。当材料被暴露于外部刺激时，引发（*elicit*）可预测的响应。因此，本发明为一类新材料，其部分地用它们的电和电致发光性能来定义，这些性能因此为本发明的基本方面。本发明的优选实施方案包括利用本发明的材料作为 OLED、光检测器、太阳能电池、薄膜晶体管、双极晶体管的电路，并且其中可在阵列中引入所述电路形成信息显示器。例如，在 OLED 中，新材料能够在电子传输层、空穴阻挡层、激子阻挡层、发光或转移能量到发光掺杂剂的主体层或四者任意的组合中潜在地发挥作用。在晶体管（双极或薄膜晶体管）中，所述材料将以与在常规场效应晶体管中掺杂硅类似的方式作为电荷传输活性半导体层起作用。在太阳能电池中，所述材料将作为电荷传输或激子阻挡层起作用。

如上所述，材料应被纯化是本发明的一个关键方面。只有被充分纯化的膦氧化物才能表现出定义本发明材料的电和电致发光性能。尽管不打算限制，但在合成材料时通常进行纯化过程的一些阶段。制备通常用作本发明前体的膦的各种技术是已知的。当形成时，或当在应用中利用时，一般通过这些方法形成的膦基中的一个或两个将最终被氧化，从而产生氧化膦、部分氧化的氧化膦和膦（即没有膦部分被氧

化)物种的混合物。为了纯化这些混合物,能有效分离三种物种的任何技术如色谱分离或每种物种的依次升华在理论上都是可用的。但是,在实践中,依次升华是优选的。“依次升华”简单地指在真空下每次升华一种不同的物质,这利用氧化膦物种通常具有与一氧化膦和膦物种相差很大的升华温度,即使桥基和外部基团可能是相同的。升华的物质还具有不同的物理外观,进一步简化了所述过程。因此,优选依次升华的原因是相当直接的。其在产生所需的纯化程度方面是有效的,通常不需要额外的溶剂或其它材料被引入到过程中,并通常产生最少量的废物。但是,尽管升华氧化膦、部分氧化的氧化膦和膦物种中的每一种是制备具有可接受纯度的氧化膦材料的有效方法,但能产生基本相同结果—充分纯化的氧化膦的任何方法都应被理解为被本发明所包括。另外,应认识到,必须比一般情况更小心和缓慢得多地进行产生本发明的二氧化膦物种的依次升华。升华过程中的快速加热和/或弱真空将不能产生本发明所需的纯度,即使在使用标准化学表征技术如薄层色谱法、高压液相色谱法、NMR和元素分析时物质似乎是纯的。因此,如本文所使用的,应认识到,当混合物在至少 10^{-6} Torr 的真空下被加热到超过未氧化膦结构的升华温度但低于氧化膦升华温度的温度下并保持至少 24 小时的时间时,不能再产生任何通过 NMR 可检测的在膦部分处未被充分氧化的膦结构时,则氧化膦就被“充分纯化”。本领域那些普通技术人员能认识到,产生本发明的“充分纯”的膦氧化物的方法一般将除去多种其它不需要的杂质,并可以并应当使用其它化学技术除去这类杂质。但是,为了定义“充分纯”,这些其它杂质不应被视为限制本发明的范围。另外,尽管一般需要依次升华产生要求的纯度,但完全可不使用它,或可结合其它标准化学分离过程如柱色谱法来使用它。发明人已确定先使用柱色谱法然后再依次升华是产生具有要求纯度的材料的高效和有效方案。

本领域那些普通技术人员能认识到,某些聚合和大的低聚分子不能经受真空升华,但当通过基于溶液的涂敷技术如旋涂或印刷来施加时仍可用作薄膜电路元件。对这类材料的纯化要求通常类似于上述那些,除了在最终氧化膦组合前在前体单体或低聚体上进行纯化外。

本发明的一个基本优点在于通过选择合适的桥基和外部基团,本发明的这类新材料能使设计人员“调整”材料的电和电致发光特性。

通常，芳族、杂芳族、脂环族和脂肪族化合物可用于桥基和用于外部基团。桥基还可包括一个或多个氧化膦部分，每个都键合到有机分子上。每种的选择将决定具体材料的电和发光性能。因此，材料可视为“可调整的”，意味着可合成具有特定光物理性能（如三重态激子能量）的材料用于需要这种性能的特定应用。这是由于氧化膦部分限制了桥基和外部基团之间以及外部基团自身之间的电子共轭的事实造成的。桥基和外部基团被彼此孤立的事实使得能在分子中保持桥基和外部基团的光物理性能。最低能量组分（桥基或外部基团）将限定整个分子的三重态和最高占据分子轨道能量。因此，可通过选择合适的桥基和外部基团满足材料的具体要求，而不必考虑两者之间的电相互作用。因此本发明是这样一整类材料，因为氧化膦部分的这种隔离性能的发现使大量材料能被调整到各种各样的应用成为可能。例如，宽带隙和高三重态能量是所需的但物理性能不适合于实际器件应用的材料如萘和联苯可合并和结合到本发明的材料内，保留了它们理想的光物理性能（宽带隙和高三重态能量），同时使它们在物理上适应实际器件应用，包括但不限于薄膜形成。

尽管无意是限制性的，但本发明的材料作为有机金属发光材料掺杂的电致发光器件中电荷传输主体材料的使用，仍提供了氧化膦材料如何可被“调整”用于具体应用的极好例子。例如，通过选择八氟联苯基作为桥基和苯基作为全部外部基团得到 4,4'-双(二苯基氧化膦)八氟联苯（在图 3 中显示为 PO5），可获得适合作为蓝色磷光 OLED 的电荷传输主体的材料。桥基因此是连接到氧化膦部分的最低能量基团，并且 PO5 的三重态能量与八氟联苯 ($E_t=2.92\text{eV}$) 几乎相同。因此，整个分子的熔点比八氟联苯高得多，同时保留了八氟联苯的三重态能量。

例如，通过选择联苯基作为桥基和苯基作为全部外部基团得到 4,4'-双(二苯基氧化膦)联苯（在图 3 中显示为 PO1），可获得适合作为绿色磷光 OLED 的电荷传输主体的材料。当选择联苯基作为桥基和选择苯基和 1-萘基作为外部基团得到 4,4'-双(1-萘基苯基氧化膦)联苯（在图 3 中显示为 PO8）时，设计出绿色磷光 OLED 的另一个例子。对于 PO1，桥基为连接到氧化膦部分的最低能量基团，PO1 的三重态能量与联苯 ($E_t=2.8\text{eV}$) 几乎相同。对于 PO8，外部基团 1-萘基为连接到

氧化膦部分的最低能量基团，PO8 的三重态能量与萘 ($E_t=2.6\text{eV}$) 几乎相同。如同蓝色 OLED，按这种方式调整材料获得表现出与萘类似的光物理性能但具有高得多的熔点 (萘 80°C ，PO8 313°C) 的材料。合适的外部基团包括但不限于芳基、杂芳基、环烷基或烷基，以及这些基团的 R-取代的衍生物，其中取代的衍生物为烷基、芳基、杂芳基、卤素、氨基、羟基、烷氧基、氰基、卤代烷基、芳基或杂芳基。优选的外部基团示于图 4 中，其中 x 表示重复单元，并可为 1 和 6 之间的整数。可单独或联合使用这些外部基团形成图 1 和 2 所示的氧化膦结构。

合适的桥基因此包括但不限于芳基、杂芳基、环烷基或烷基。优选的桥基包括但不限于双官能或多官能基团 (即在两个或多个位置被取代)，并选自苯、萘、蒽、苝、二苯乙炔、吡啶、喹啉、噻吩、亚苯基亚乙烯基 (phenylene vinylene)、亚噻吩基亚乙烯基 (thienylene vinylene)、联苯、二苯甲烷、并噻吩、联吡啶和用具有如上定义的 R 取代的形式。具体例子示于图 5，其中 x 表示重复单元，并可为 1 和 6 之间的整数。

附图简述

图 1 为本发明的单氧化膦实施方案的通用结构的示意图。

图 2 为本发明的二氧化膦和三氧化膦实施方案的通用结构的示意图。

图 3 显示了被调整以在根据本发明的蓝色和绿色有机金属发光材料掺杂的 OLED 中用作导电主体的结构的例子。

图 4 显示了本发明中使用的优选外部基团的结构。

图 5 显示了本发明中使用的优选桥基的结构。

图 6 为显示本发明优选实施方案 (4,4'-双(二苯基氧化膦)联苯) 在各种不同构造中的标准化吸收、磷光和发射强度作为波长的函数的一系列图。(a) 为在 CH_2Cl_2 中的吸收光谱；(b) 为在 CH_2Cl_2 中的发射光谱；(c) 为在 77K 下在 2-MeTHF 中的发射光谱；(d) 为在 77K 下在 2-MeTHF 中的磷光光谱；(e) 为 4,4'-双(二苯基氧化膦)联苯薄膜在石英上的吸收光谱；(f) 为 4,4'-双(二苯基氧化膦)联苯薄膜在石英上的发射光谱；和 (g) 为具有结构 ITO/200Å CuPc/400Å 4,4'-双(二苯基氧化膦)联苯/10Å LiF/1000Å Al 的器件的 EL 光谱。

图 7 为由 ITO/200Å CuPc/400Å PO1/10Å LiF/1000Å Al 组成的本发明优选实施方案的电流密度对电压的图。

图 8 为 (a) 计算的 PO1 和 DDB 的结构和它们的 (b) LUMO 和 (c) HOMO 的轨道振幅图的比较。

图 9 为一种实施方案的示意图, 其中本发明的材料被设计成 OLED, 显示了阳极层、阴极层和有机层。

发明详述

下面的试验说明了本发明的一种优选实施方案如何成功地用作电子器件的活性组分。具体地说, 4,4'-双(二苯基氧化膦)联苯(下文中 PO1)的光致发光和电致发光性能说明了本发明的氧化膦部分如何限制电子共轭并提供宽光学带隙(optical gap)电子传输材料。这种新材料的这些性能提供了比更广泛研究的二胺类似物更好的性能, 其中二胺类似物为空穴传输并表现出较小的光学带隙。

通过氧化 4,4'-双(二苯基膦)联苯(P1)得到 PO1。按如下进行合成。所有的化学物质得自 Aldrich Chemical Co.并原样使用, 除非另外说明。从 Na 金属/二苯甲酮蒸馏 THF。在使用前充分干燥全部玻璃器皿。通过提供装备有搅拌棒和温度计并充满氩气的 250mL 的 3 颈圆底烧瓶形成 4,4'-双(二苯基膦)联苯(P1) [CAS#4129-44-6]。烧瓶装有 3.21g[0.01mol] 4,4'-二溴联苯和 90mL 新蒸馏的 THF。一旦全部 4,4'-二溴联苯溶解, 就冷却混合物到 -66℃。使用注射器滴加正丁基锂 [0.02mol]。一旦加入完成, 再在 -66℃ 下继续搅拌 1 小时, 然后使反应混合物升温并在 0℃ 下稳定 3 小时时间。在通过注射器加入 3.58ml 氯二苯膦[0.02mol]前再次将反应烧瓶冷却到 -66℃。当加入完成时, 反应混合物的颜色变成浅黄色。在逐渐升温到室温过夜前, 在 -66℃ 下搅拌混合物 3 小时。然后用 2mL 脱气甲醇猝灭反应物, 并在减压下除去全部挥发物质。将得到的粗白色固体溶解在脱气 CH₂Cl₂ 中, 并立即通过短的硅藻土柱过滤(在氩气气氛下)。除去 CH₂Cl₂, 在脱气乙醇中溶出白色固体, 重力过滤得到 4.70g 粗 P1。使用具有 CH₂Cl₂ 作为溶剂的二氧化硅柱从 P1 的一氧化物(R_f0.03)中分离 P1(R_f0.99)。在真空中除去挥发性溶剂得到 4.16g 化学纯 P1(80%)。

按如下表征得到的材料。在以下频率: 400.1MHz(¹H)、161.9MHz

(^{31}P) 和 100.6MHz (^{13}C) 下使用 Bruker AMX400 光谱仪得到 NMR 光谱。在 ^1H 和 ^{13}C 光谱中观察到的信号以 TMS 和 CDCl_3 为内标, ^{31}P 信号以 85% H_3PO_4 为外标。使用 Nicolette: Magna IR 860 光谱仪得到被制备成 KBr 片的样品的 IR 光谱。在 N_2 气下通过使用加热速度为 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的 Netzsch 同步热分析仪 (STA400) 的差示扫描量热 (DSC) 测定化学纯材料的熔点。使用铟金属作为温度标准。元素分析由 Desert Analytics Laboratories, Tucson, Arizona USA 进行。实验结果和与文献值的比较如下: Mp: 195 $^\circ\text{C}$ (DSC) (mp 192.5 $^\circ\text{C}$ -194 $^\circ\text{C}$)。 $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{P}_2$ 的分析计算值: C, 82.74; H, 5.40; 实验值: C, 82.73; H, 5.42。 ^1H NMR(CDCl_3 , 295 K): δ 7.56(m, 4H), 7.3-7.4 (24H)。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 295K): δ 140.74 (s, 1/1', 2C), 137.30 (d, $^1J_{\text{PC}} = 12$ Hz, ipso-Ph, 4C), 136.1 (d, 4/4', $^1J_{\text{PC}} = 12$ Hz 2C), 134.19 (d, $^2J_{\text{PC}}=18\text{Hz}$, 3/3', 4C), 133.78 (d, $^2J_{\text{PC}} = 18$ Hz, o-Ph, 8C), 128.8 (s, p-Ph, 4C), 128.56(d, $^3J_{\text{PC}} = 7$ Hz, m-Ph, 8C), 127.06 (d, $^3J = 7$ Hz, 2/2', 4C)。 ^{31}P NMR (CDCl_3 , 295 K): δ -5.62。 IR (KBr 片): $\nu(\text{cm}^{-1})$ 1432,1003(m); P-C (str.); 1475 C=C (str.)。

然后取装有 3.0g P1[0.0057mol]、30mL CH_2Cl_2 和 10mL 30%过氧化氢的 100mL 圆底烧瓶由 P1 合成 4,4'-双(二苯基氧化膦)联苯 (PO1) [CAS#4129-45-7]。在搅拌反应混合物过夜后, 分离有机层, 用水然后是盐水洗涤。蒸发合并的萃取物至干得到白色固体。通过柱色谱法 (SiO_2 : 乙酸乙酯/己烷/甲醇 - 2:3:0.3) 除去未反应的 P1 (R_f 0.85) 和一氧化物 (R_f 0.38) 产生 3.10g 化学纯 PO1(97%)。然后进行为 P1 所用的相同分析过程, 提供以下结果: Mp. 313 $^\circ\text{C}$ (DSC) (mp 299.0 $^\circ\text{C}$ -301.5 $^\circ\text{C}$)。 $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{O}_2$: C, 77.97; H, 5.09; 实验值: C, 78.07; H,5.00。 ^1H NMR (CDCl_3 , 295 K) δ 7.79(m, 4H), 7.71(m, 12H), 7.57 (m, 4H), 7.48 (m, 8H)。 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 295 K): δ 143.35 (s,1/1', 2C), 132.92 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10$ Hz, 3/3', 4C), 132.46(d, $^1J_{\text{PC}}= 101$ Hz, ipso-Ph, 4C) 132.40 (d, $^1J_{\text{PC}} = 101$ Hz, 4/4', 2C), 132.20(d, $^2J_{\text{PC}} = 10$ Hz, o-Ph, 8C) 132.04 (s, p-Ph, 4C), 128.59 (d, $^3J_{\text{PC}} = 15$ Hz, m-Ph, 8C), 127.30 (d, $^3J_{\text{PC}} = 15$ Hz, 2/2', 4C)。 ^{31}P NMR(CDCl_3 , 295 K): δ 29.07。 IR (KBr 片): $\nu(\text{cm}^{-1})$ 1188 P=O str.; 1439,1001(m) P-C (str.); 1485(m); C=C (str.)。

用过氧化氢处理 P1 即使再延长一段时间也不能提供到 PO1 的完

全转化。TLC 表明二磷和一氧化磷两者的存在。值得注意地，在柱色谱法后，这些杂质用 ^{31}P NMR 和 TLC 不能再检测到，然而，在通过高真空、梯度温度升华进一步纯化后从较低温度馏分（150-170℃，底压 10^{-6} Torr 保持 24 小时时间）中分离和识别出两种杂质。在光物理和器件研究前进行三次升华以便确保除去这些杂质。

PO1 的吸收和发光光谱提供在图 6 中。最大吸收在溶液 (CH_2Cl_2 , $\log\epsilon=4.57$) 和气相沉积薄膜中都为 272nm，分别如图 6a 和 6e 所示，其从相应二胺 4,4'-双(二苯胺)联苯 (DDB) 显著地蓝移 (83nm)。尽管 DDB 被报道在 395nm 处发射，但 PO1 在溶液中的激发产生有效的深 UV 发射 ($\lambda_{\text{max}}=325\text{nm}$, $\phi_{\text{fl}}=0.74$, $\tau=0.58\text{ns}$)，其在气相沉积薄膜中被轻微红移 (332nm) 并加宽，如图 6f 所示。

如图 6c 所示，在 2MeTHF 中冷却 PO1 到 77K 增强了发射振动精细结构，偏移荧光最大值到 318nm，并在 451、483 和 511nm 处显现了另外的峰，如图 6d 所示。使用时间分辨荧光测定法测量辐射寿命，对于与磷光一致的蓝色发光为 $1.5 \pm 0.1\text{s}$ 。还在 450 和 478nm 处观察到室温下固态薄膜的弱蓝色发光，如图 4f 中的箭头所示。这类似于在三 [p-(N-7-氮杂吡啶)苯基]磷中弱自旋轨道耦合导致在固态下产生室温蓝色磷光的先前报道，Kang, Y.; Song, D.; Schmider, Wang, S. *Organometallics* 2002,21, 2413。

通过使用 PO1 作为活性发射层在氧化铟锡涂敷的玻璃上真空蒸发生长的简单双层 OLED 的 EL 光谱示于图 6g。制备 OLED 的过程如下。在市售氧化铟锡衬底上，通过依次真空蒸发 200Å 厚的铜酞菁 (CuPc) 层、400Å 厚的 PO1 层和由 10Å LiF 层然后是 1000Å Al 层组成的阴极来生长简单的双层电致发光器件。通过模板掩模沉积阴极产生直径 1mm 的圆形器件。使用放在衬底附近的石英晶体振荡器测量薄膜的厚度，使用椭圆光度法在外部校准石英晶体振荡器。用利用 25μm 直径的 Au 线产生的电动压力触点在空气中测试器件。用 Agilent Technologies 4155B 半导体参数分析仪测量电流-电压特性，并在 0.25 焦距摄谱仪上用 EG&G 光学多通道分析仪记录 EL 光谱。测得的电流密度对电压的图显示为图 7。

用 Shimadzu UV-2501PC 紫外光可见 (UV-Vis) 双光束光谱仪记录吸收光谱。在 270nm 激发波长处使用 Jobin-Yvon SPEX Fluorolog 2

(450-W Xe 灯)记录室温发射光谱。在稀释样品(光学密度 $\sim 0.1-0.2$)上进行所有溶液光物理研究以防止自吸收。按照 Demas, N. J.; Crosby, G. A.在 J. Phys. Chem., 1971,75, 991 中描述的方法测定相对于 1.0N H_2SO_4 中硫酸奎宁 ($Q_R-0.546$) 的量子产率。

使用倍频微微秒染料激光器的输出测定在 CH_2Cl_2 中的单重态寿命,用对准到样品上的模式锁定的 Nd:钒酸盐激光器(76MHz)的第二谐波(280nm)为染料激光器充能,其中光发射被以直角收集并聚焦到 1/8 米减色双单色仪内,双单色仪装备有以脉冲计数模式工作的微通道板 PMT。使用标准散射材料测量装置的时间分辨率为 50psec FWHM。在装备有 928PMT 检测器并已对检测器响应进行校正的 PTI QuantaMaster 型 C-60SE 分光荧光计上在 2-甲基四氢呋喃中得到低温(77K)发射光谱和三重态寿命。

由于阴极相对于阳极偏负,因此在低电压(4.2V 下 10mA/cm² 注入电流)下测量 UV(338nm)和蓝色(452 和 495nm)光谱区域中的 EL。尽管由于在 $<350\text{nm}$ 处的低检测器效率和玻璃以及 CuPc 层中的吸收导致 EL 量子效率的精确定量是不实际的,但估计它 $<0.1\%$ 。低效率与导致辐射激子淬灭的向长寿命三重态的强系间窜越一致。但是,先前已表明类似的长寿命态能有效转移到短寿命磷光掺杂剂得到高的器件效率,如 Adachi, C.; Kwong, R. C.; Djurovich, P.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. Appl. Phys. Lett. 2001,79, 2082 中所示。当阴极相对于阳极偏正时,没有观察到光发射,表明 PO1 传输电子并阻断空穴。进行利用环伏安法(DMF 对二茂铁/二茂铁离子(ferrocenium)对)的电化学分析,并支持该结论,因为 PO1 被表明在 P=O 部分处可逆地接受电子,同三苯基氧化膦一样,这由 Santhanam, D. S. V.和 Bard, A. J. J. Am. Chem. Soc. 1968,90, 1118 所报道。第一还原电势为-2.33V(可逆),并且在与电子传输三(8-羟基喹啉)铝(Alq_3)(-2.23V,不可逆)和空穴阻挡材料浴铜灵(BCP)(-2.53V,不可逆)的测量还原电势相同的范围内。相反,三芳基胺优选为具有较高还原电势的空穴传输材料。

通过在用 P=O 或 N 部分分开的桥连芳基(联苯基)和外部芳基(苯基)区域方面检查两种材料的几何和电子结构可理解 PO1 和 DDB 之间的性能差异。PO1 和 DDB 的计算结构示于图 8a。N 中心为允许氮弧电

子对与桥连和外部芳环相互作用的三角形平面。相比之下，变形的四面体几何形状和磷位上可用孤对电子的缺少防止了两个芳基区域之间的电子离域。分子轨道分析清楚表明，P=O 基通过限制最高占据和最低未占据分子轨道（HOMO 和 LUMO）到联苯桥基上来限制共轭，而 N 基却相反地有助于离域电子结构（见图 8b 和 8c）。这些结果与通过 P=O 中心连接的苯乙炔基臂之间电子相互作用的缺乏一致，Métivier, R.; Amengual, R.; Leray, I.; Michelet, V.; Genêt, J. -P., *Org. Lett.* 2004, 6, 739 中报道。

这些变化还在表 1 中计算的 HOMO/LUMO 能量和它们与实验光学带隙相比的差异中反映出来。

表 1. 计算的（B3LYP/6-31G*）HOMO/LUMO 能量（eV）和实验光学带隙（eV）

化合物	HOMO	LUMO	HOMO/LUMO 能隙	光学带隙*
PO1	-6.694	-1.769	4.925	4.58
DDB	-4.980	-1.197	3.782	3.49 ⁹

*由最低能量吸收最大值确定

与 DDB 相比，PO1 吸收和发射能量的大的蓝移可定性地归因于占据合（manifold）（ $\sim 1.7\text{eV}$ HOMO 能量）的显著加深和虚拟合（ $\sim 0.6\text{eV}$ LUMO 能量）的轻微降低，这导致光学带隙加宽 $>1\text{eV}$ 。

这些结果因此提供了本发明用作 OLED 中活性层的例子，并表明 PO1 的 P=O 部分限制了桥连和外部芳基之间的共轭，因而加宽了材料的光学能隙。尽管其它化学部分可用于打破共轭并增加带隙，如 Ren, X.; Li, J.; Holmes, R. J.; Durovich, P. I.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *Chem. Mater.* 2004, 16, 4743 中所示，P=O 中心的电化学性能和初步的 OLED 特性表明了所增加的易于电子传输的性能。高激子能量和电子传输的结合表明三芳基二氧化磷化合物的进一步开发可为有机电子器件中的应用提供一组新型的具有可调带隙的有机电子传输材料，尤其作为更有效的更短辐射寿命的蓝色电磷光掺杂剂的主体材料。

结论

尽管已显示和描述了本发明的优选实施方案，但对本领域那些技术人员来说，只要不脱离其较宽方面内的本发明，显然可作出多种变化和改进。附加的权利要求因此意欲覆盖落在本发明真实精神和范围内的所有这种变化和改进。

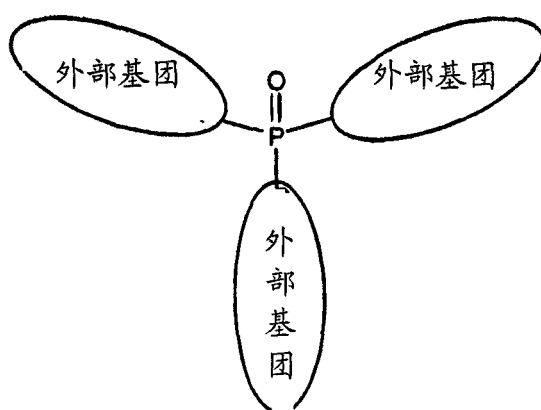


图 1

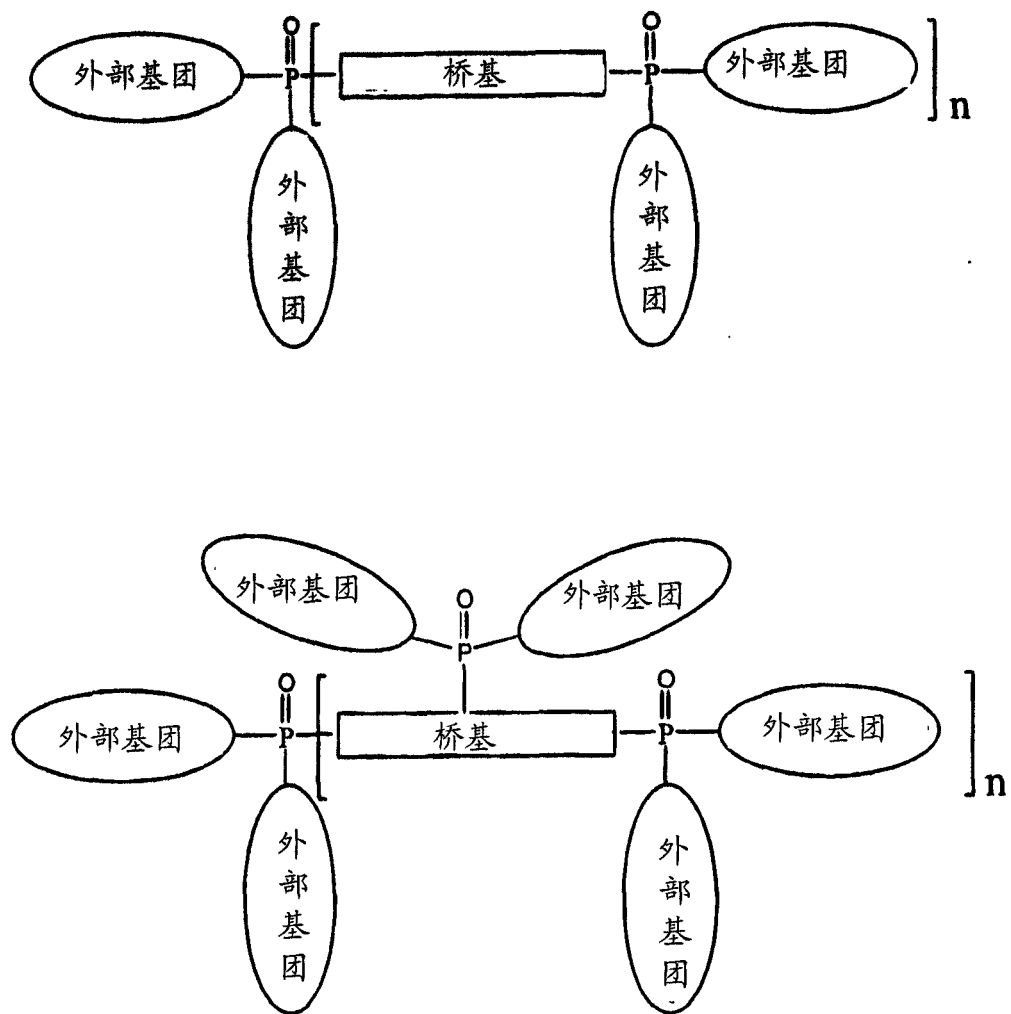
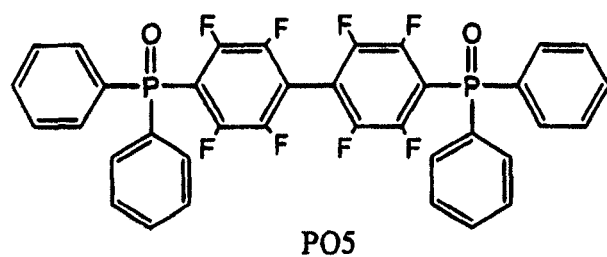
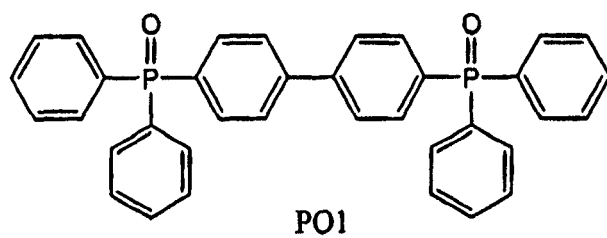


图 2

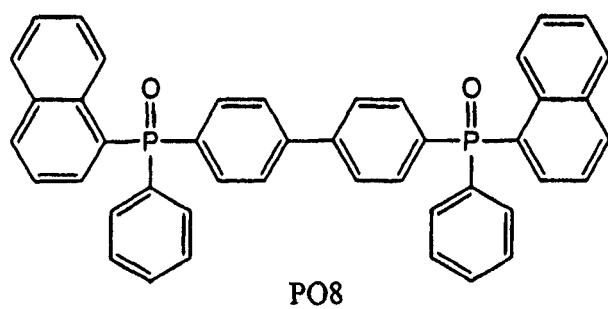
三重态能量



2.98 eV



2.75 eV



2.66 eV

图 3

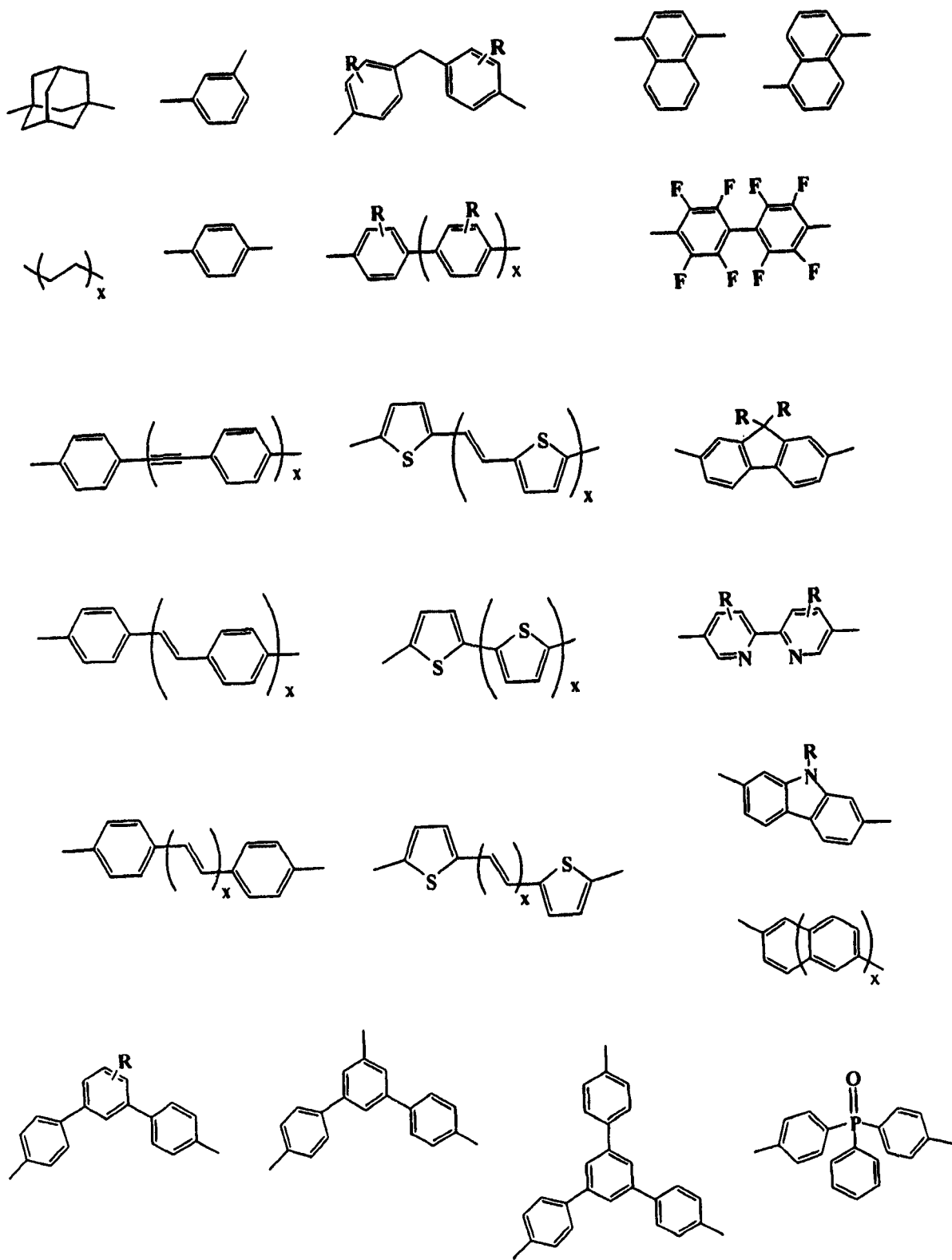


图 5

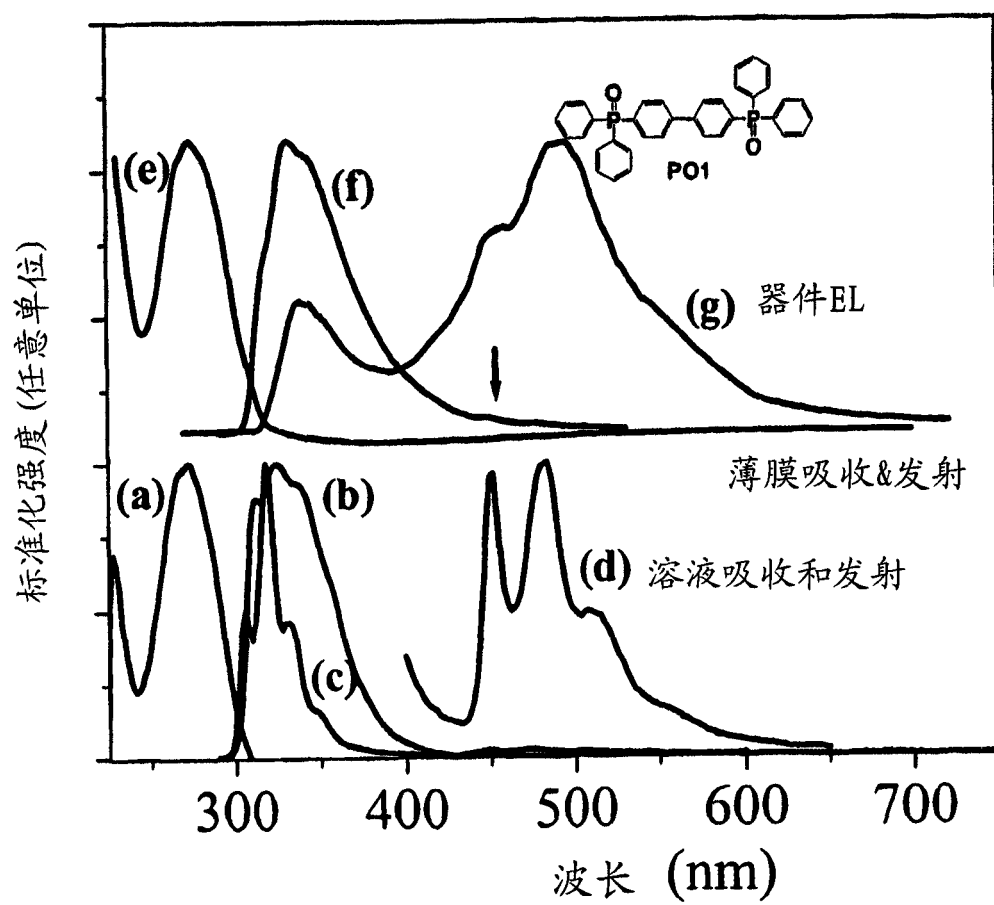


图 6

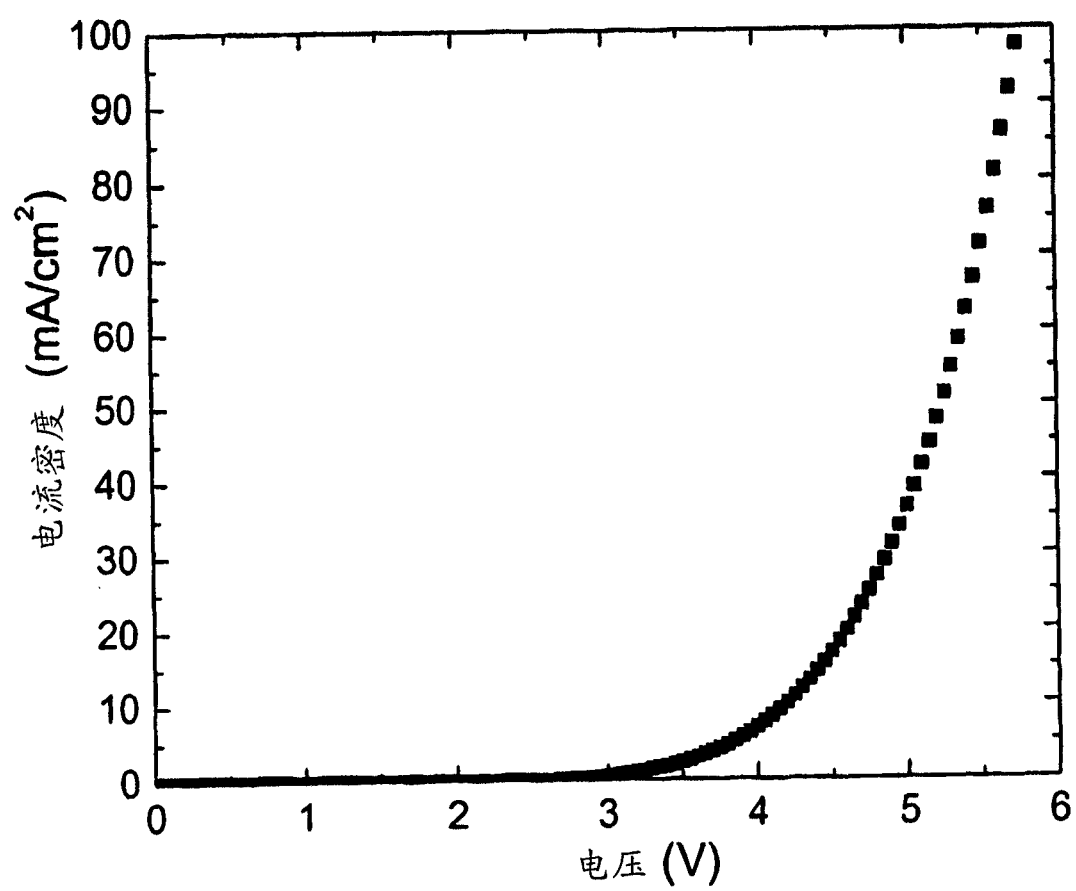


图 7

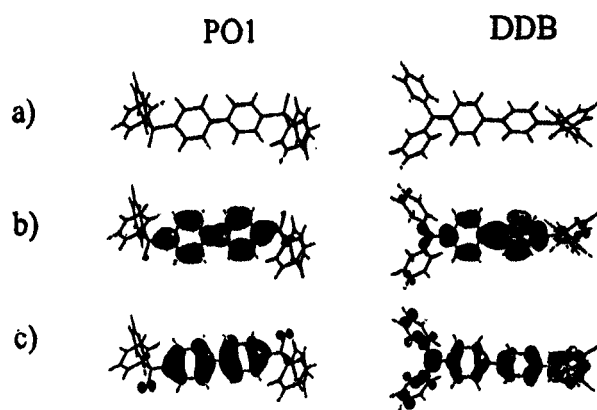


图 8

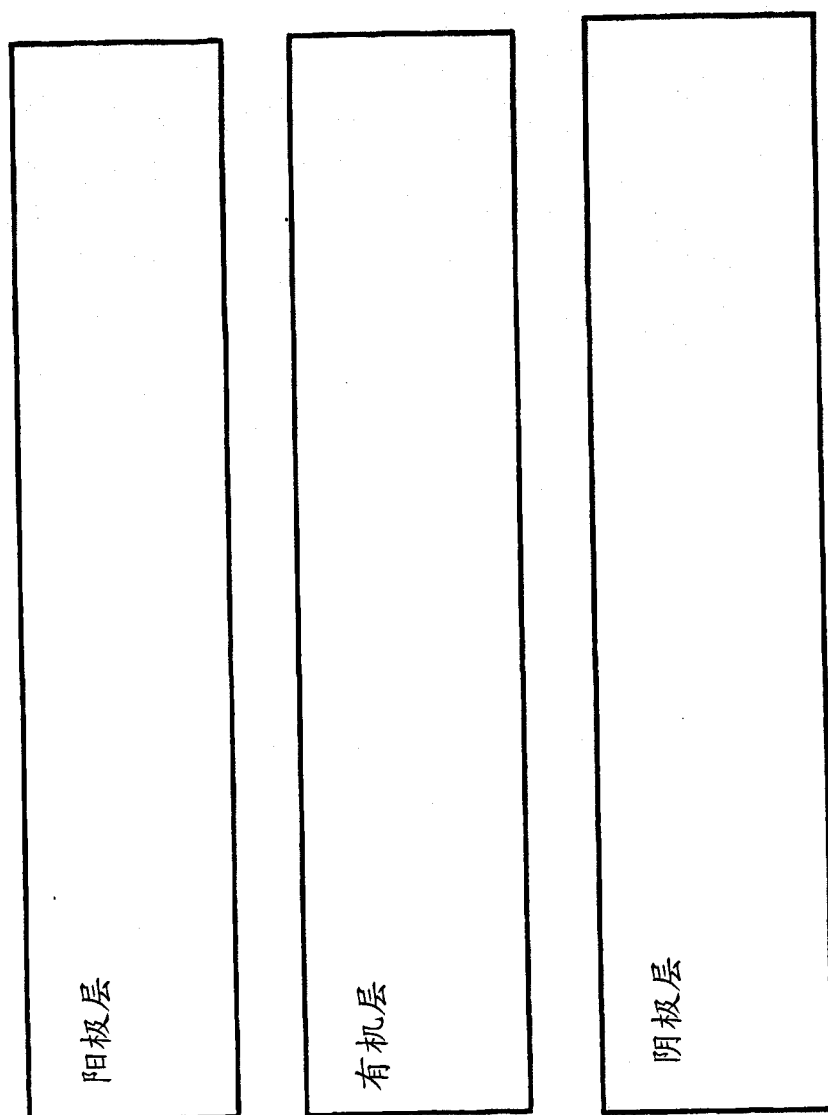


图 9

专利名称(译)	具有可调的电和电致发光性能的有机材料		
公开(公告)号	CN1981015A	公开(公告)日	2007-06-13
申请号	CN200580009589.0	申请日	2005-01-21
[标]申请(专利权)人(译)	巴特勒记忆研究所		
申请(专利权)人(译)	巴特尔纪念研究院		
当前申请(专利权)人(译)	巴特尔纪念研究院		
[标]发明人	LS萨波查克 PE布罗斯 AB帕德马佩鲁马 MA德西尔瓦 BL本内特		
发明人	L·S·萨波查克 P·E·布罗斯 A·B·帕德马佩鲁马 M·A·德西尔瓦 B·L·本内特		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22 H01L51/54 H01L51/30		
代理人(译)	吕彩霞 段晓玲		
优先权	11/035379 2005-01-12 US 60/538773 2004-01-23 US		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一类新的用于电和电致发光器件的材料，具有通过单键被键合到两个外部基团上的一个或多个氧化磷部分。在具有两个或多个氧化磷部分的实施方案中，两个或多个氧化磷部分进一步通过桥基连接。通过选择合适的桥基和外部基团，本发明的这类新材料能使设计人员能“调整”材料的电和电致发光特性。氧化磷部分限制了桥基和外部基团之间的电子共轭，使桥基和外部基团彼此隔离，并允许在分子中保持桥基和外部基团的光物理性能。最低能量组分(桥基或特定的外部基团)因此为整个分子限定了三重态、最高占据分子轨道和最低未占据分子能量。

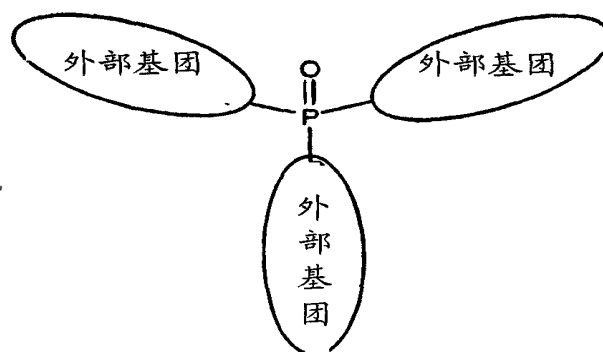


图 1