

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680022708.0

[43] 公开日 2008 年 6 月 25 日

[11] 公开号 CN 101208405A

[22] 申请日 2006.1.22

[21] 申请号 200680022708.0

[30] 优先权

[32] 2005.6.23 [33] KR [31] 10-2005-0054228

[86] 国际申请 PCT/KR2006/000243 2006.1.22

[87] 国际公布 WO2006/137640 英 2006.12.28

[85] 进入国家阶段日期 2007.12.24

[71] 申请人 葛来西雅帝史派有限公司

地址 韩国首尔

[72] 发明人 陈成民 柴商晚 韩根熙 崔庆勳

郭美英 金奉玉 金圣珉

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司
代理人 丁香兰 李建忠

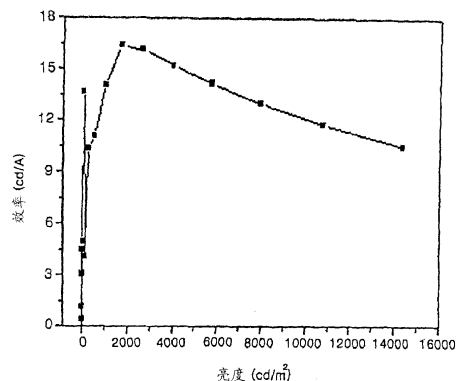
权利要求书 8 页 说明书 20 页 附图 4 页

[54] 发明名称

电致发光材料用有机金属化合物的前体

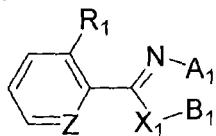
[57] 摘要

本发明涉及电致发光材料用金属络合物的前体、由所述的金属络合物前体和金属组成的发光材料以及含有由所述前体和金属组成的发光材料的电致发光装置。由本发明的前体和金属组成的发光材料的优势在于其显示出优异的导电性和高效的发光特性。

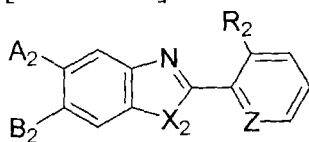


1. 由化学式 1 所示的电致发光材料用金属络合物的前体:

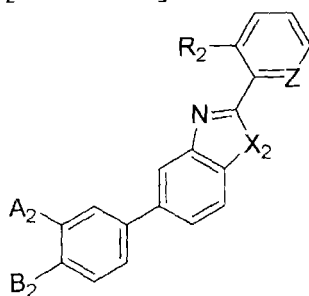
[化学式 1]



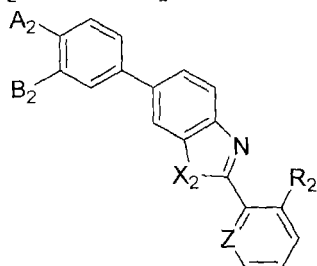
[化学式 2]



[化学式 3]



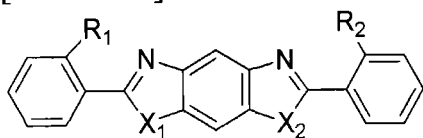
[化学式 4]



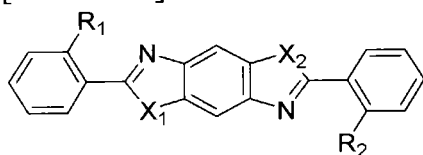
其中, 化学式 1 所示的化合物与选自化学式 2 到 4 之一所示的基团的取代基各自形成 A_1-A_2/B_1-B_2 或 A_1-B_2/B_1-A_2 单键; 如果 Z 是碳 (C), 则 X_1 和 X_2 各自独立地代表 O、S、Se 或 N-Ph, 并且 R_1 和 R_2 各自独立地代表 NH_2 、OH 或 SH; 如果 Z 是氮 (N), 则 X_1 和 X_2 各自独立地代表 NH 或 PH, 并且 R_1 和 R_2 都是氢。

2. 如权利要求 1 所述的电致发光材料用金属络合物的前体, 所述前体由化学式 5 到 8 之一表示:

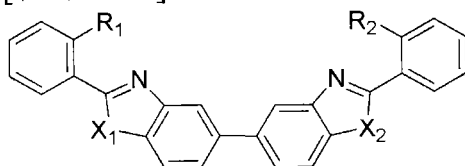
[化学式 5]



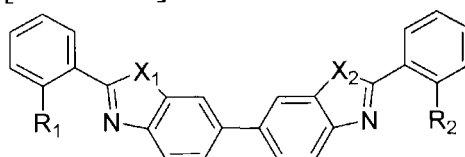
[化学式 6]



[化学式 7]



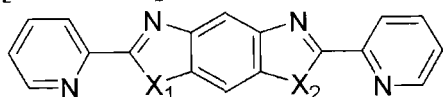
[化学式 8]



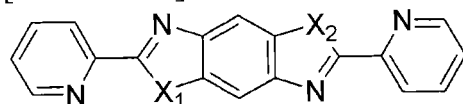
其中， X_1 和 X_2 各自独立地代表 O、S、Se 或 N-Ph，并且 R_1 和 R_2 各自独立地代表 NH_2 、OH 或 SH。

3. 如权利要求 1 所述的电致发光材料用金属络合物的前体，所述前体由化学式 9 到 12 之一表示：

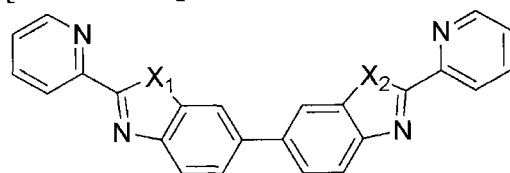
[化学式 9]



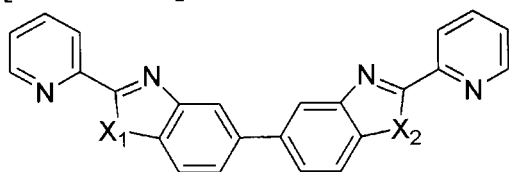
[化学式 10]



[化学式 11]

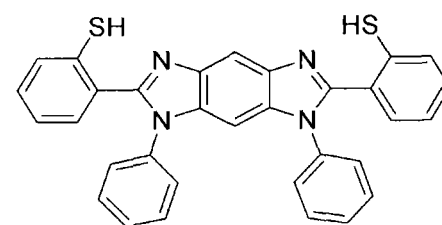
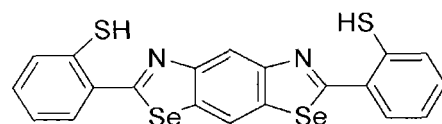
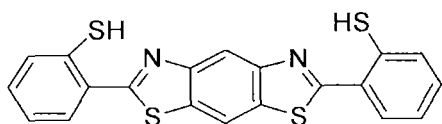
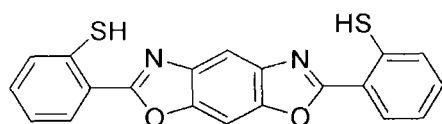
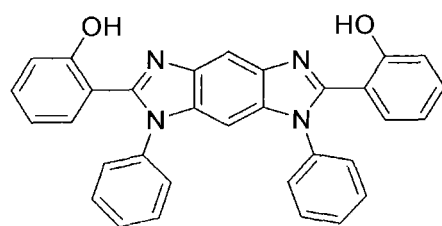
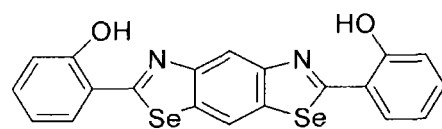
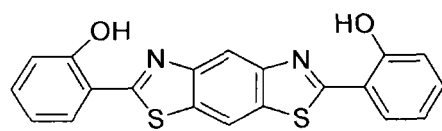
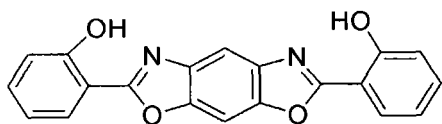


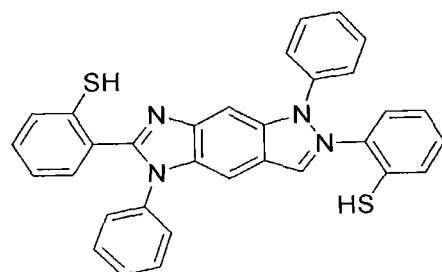
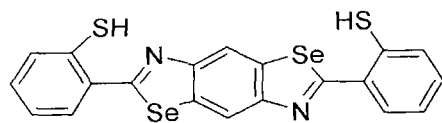
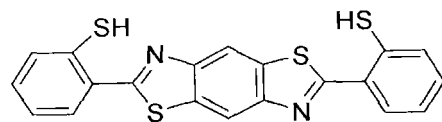
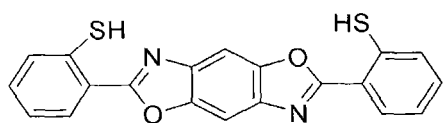
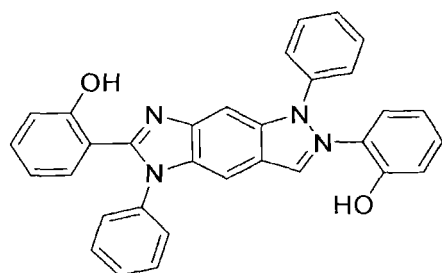
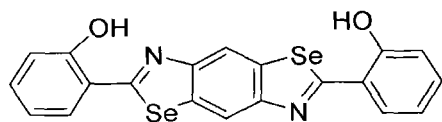
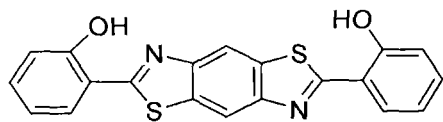
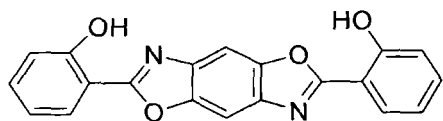
[化学式 12]

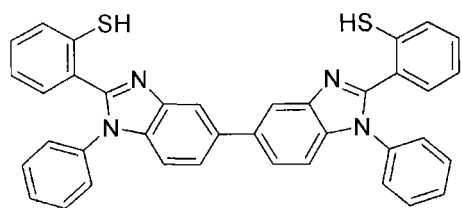
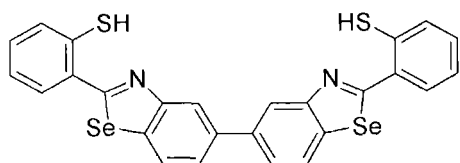
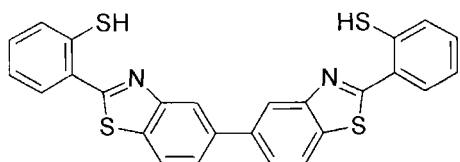
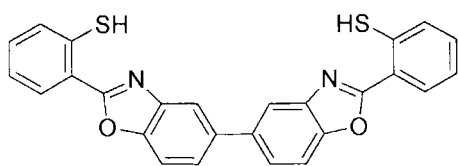
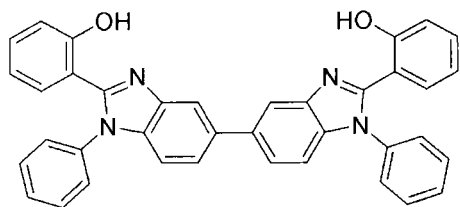
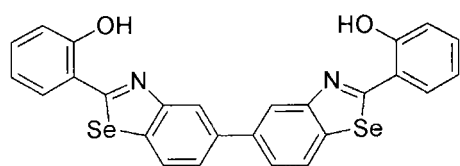
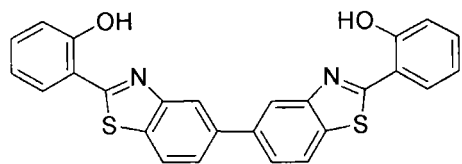
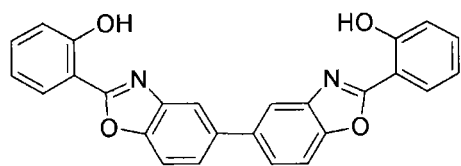


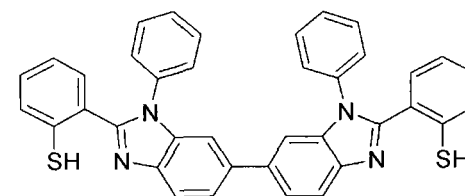
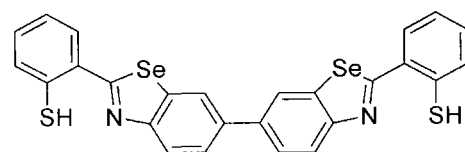
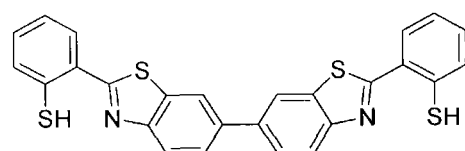
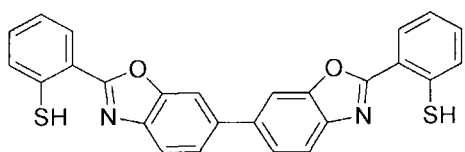
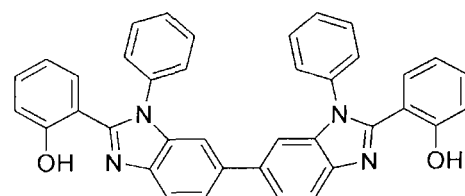
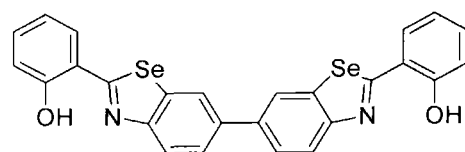
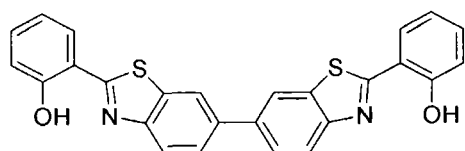
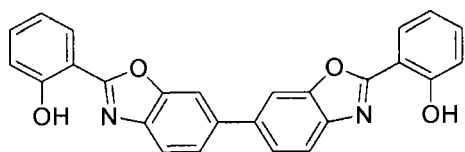
其中， X_1 和 X_2 各自独立地代表 NH 或 PH。

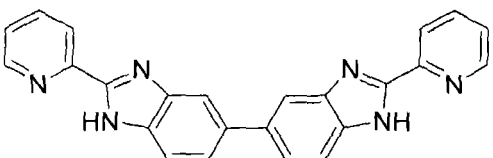
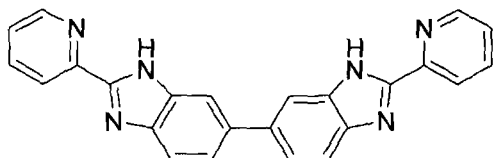
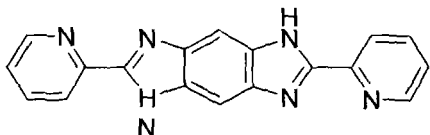
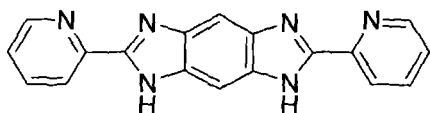
4. 如权利要求 2 或 3 所述的电致发光材料用金属络合物的前体，所述前体选自由下述化学式之一所示的化合物：











5. 由权利要求 1 到 4 之一所述的前体和金属组成的金属络合物发光材料。

6. 如权利要求 5 所述的由前体和金属组成的金属络合物发光材料，其特征在于所述金属选自由 Be、Zn、Mg 和 Al 组成的组中的金属。

7. 一种电致发光装置，其特征在于，金属络合物发光材料包含在阳极和阴极之间。

电致发光材料用有机金属化合物的前体

技术领域

本发明涉及电致发光材料用金属络合物的前体、由所述金属络合物的前体和金属组成的发光材料以及含有由所述前体和金属组成的发光材料的电致发光装置。

背景技术

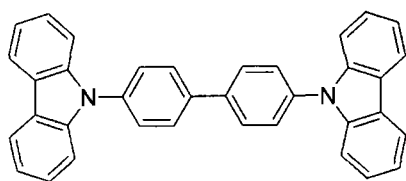
在显示装置中，有机电致发光（EL）装置作为自发光型显示装置，具有视角广、对比度优异且响应速度快的优点。

在此期间，Eastman Kodak 于 1987 年率先开发了有机 EL 装置，该有机 EL 装置采用低分子芳香族二胺和铝络合物作为用于形成发光层的物质[Appl. Phys. Lett.（应用物理快报）51, 913, 1987]。

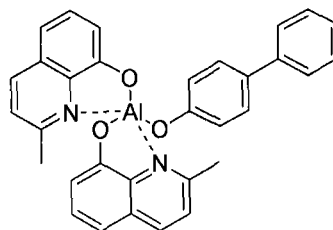
虽然时至今日荧光材料已被广泛用作发光材料（在有机 EL 装置中，发光材料是决定发光效率的最重要的因素），但是，从电致发光的机理方面看，开发磷光材料是能将发光效率在理论上提高至最多四倍的最好的方法之一。

如今，下述铱（III）络合物作为磷光发光材料已是众所周知： $(acac)Ir(btp)_2$ 、 $Ir(ppy)_3$ 和 Firpic 等，已知它们分别作为三原色(RGB)。特别是在韩国、日本、欧洲和美国，最近一直在研究各种磷光体，所以可望有更多改善的磷光材料被公之于众。

至今最广为人知的是作为用于磷光发光材料的主体物质的 4,4'-N,N'-二咔唑联苯（CBP），并且将所述的 CBP 用于空穴阻挡层，从而开发高效的 OLED。此外，通过将双(2-甲基-8-喹啉氧基)(对苯基苯氧基)铝（III）（BALq）及其衍生物用作磷光发光材料用主体，东北先锋公司（EAST-North Pioneer，日本）等已开发了高性能的 OLED。



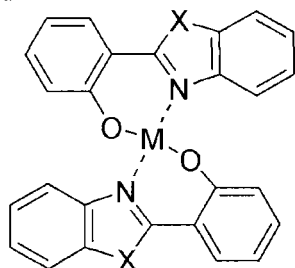
CBP



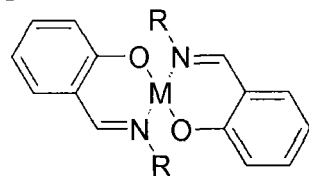
BAlq

同时，芳环中所包含的杂原子或者含有非共用电子对的杂原子作为侧链取代基具有易于与金属形成配位键的特性。从电化学角度而言，这样的配位键的性质非常稳定，这是众所周知的络合物的特性。通过利用所述络合物的特性，从 20 世纪 90 年代中期就已经进行了对发光材料用金属络合物的研究，例如在蓝色发光材料中所用的化学式 A 所示的金属络合物 [2-(2-羟苯基)苯并噁唑：Appl. Phys. Lett., 64, 815, 1994] 和化学式 B 所示的偶氮甲碱金属络合物[Jpn. J. Appln. Phys., 32, 1511, 1993]。

[化学式 A]



[化学式 B]



然而，迄今为止，金属络合物在导电性和发光效率方面仍存在局限。

发明内容

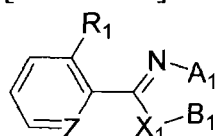
[技术问题]

本发明的目的是解决如上所述的问题并提供发光材料用金属络合物的前体，以提供与传统材料相比具有极好的导电性和高效的发光特性的优异的金属络合物。本发明的另一个目的是提供由所制备的金属络合物的前体和金属组成的发光材料，以及包含所述发光材料的电致发光装置。

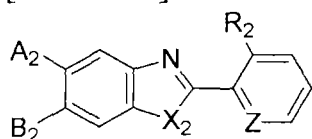
[技术方案]

本发明涉及由化学式 1 所示的电致发光材料用金属络合物的前体、由所述金属络合物前体和金属组成的发光材料以及包含由所述前体和金属组成的发光材料的电致发光装置。

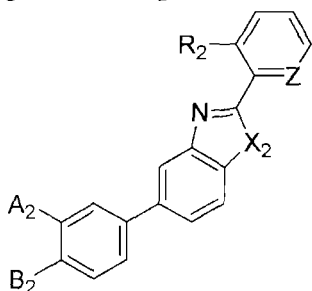
[化学式 1]



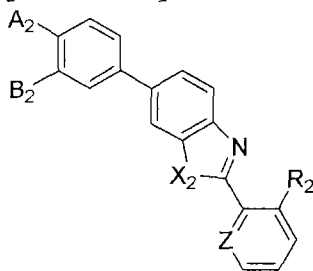
[化学式 2]



[化学式 3]



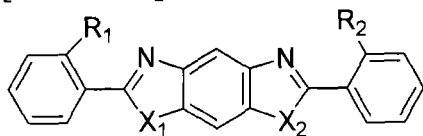
[化学式 4]



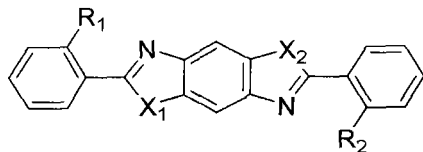
化学式 1 所示的化合物与选自化学式 2 到 4 之一所示的基团的取代基各自形成 A₁-A₂/B₁-B₂ 或 A₁-B₂/B₁-A₂ 单键；如果 Z 是碳 (C)，则 X₁ 和 X₂ 各自独立地代表 O、S、Se 或 N-Ph，并且 R₁ 和 R₂ 各自独立地代表 NH₂、OH 或 SH；如果 Z 是氮 (N)，则 X₁ 和 X₂ 各自独立地代表 NH 或 PH，并且 R₁ 和 R₂ 都是氢。

化学式 1 所示的化合物包括化学式 5 到 8 之一所示的发光材料用金属络合物的前体。

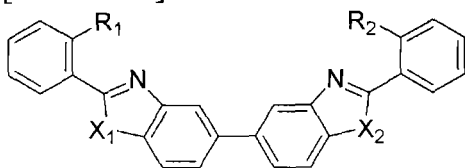
[化学式 5]



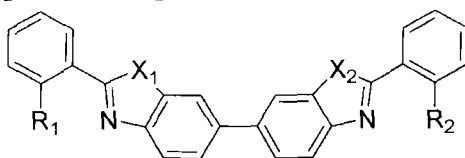
[化学式 6]



[化学式 7]



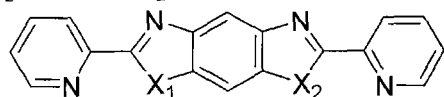
[化学式 8]



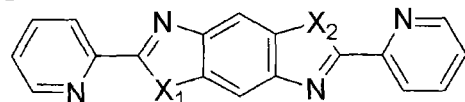
在化学式 5 到 8 中, X_1 和 X_2 各自独立地代表 O、S、Se 或 N-Ph, 并且 R_1 和 R_2 各自独立地代表 NH_2 、OH 或 SH。

化学式 1 所示的化合物也包括化学式 9 到 12 之一所示的发光材料用金属络合物的前体。

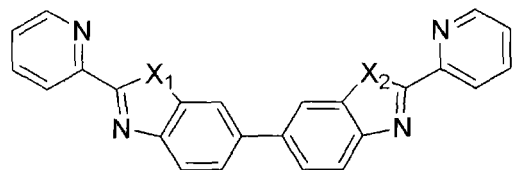
[化学式 9]



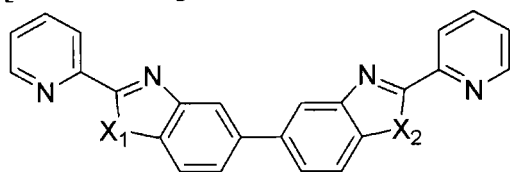
[化学式 10]



[化学式 11]

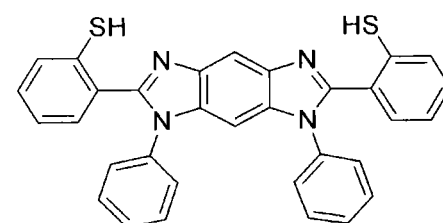
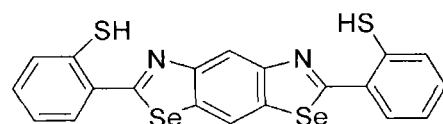
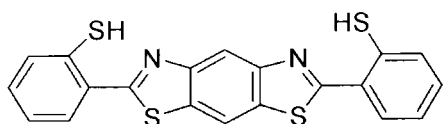
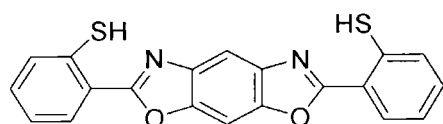
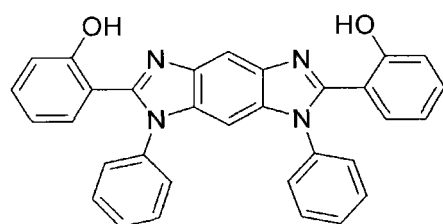
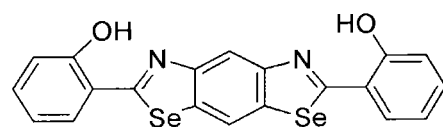
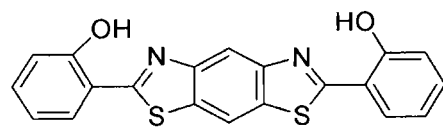
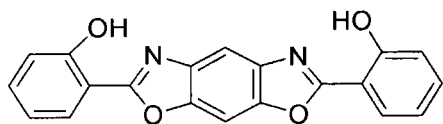


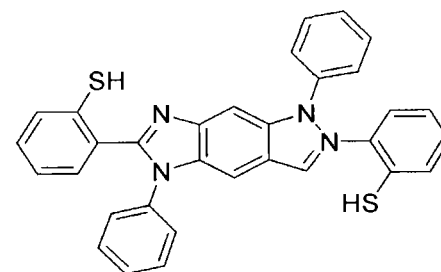
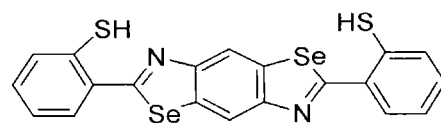
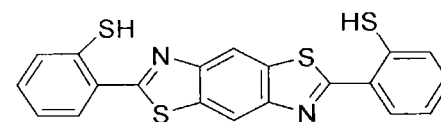
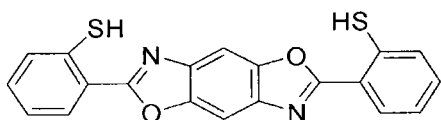
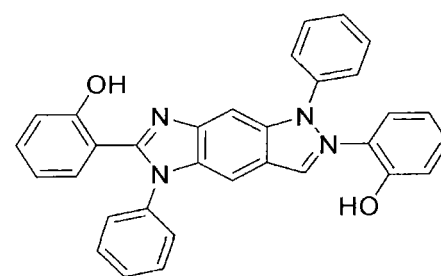
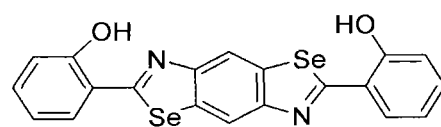
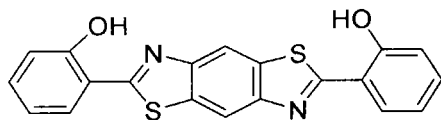
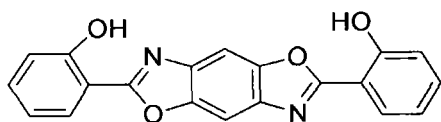
[化学式 12]

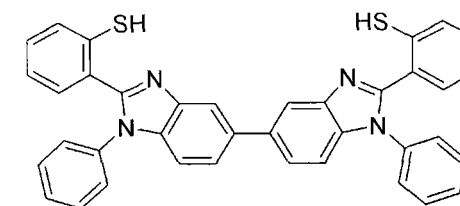
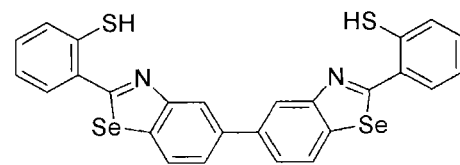
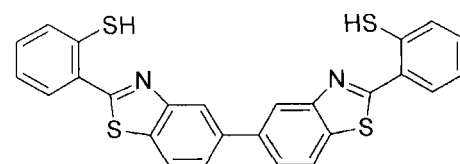
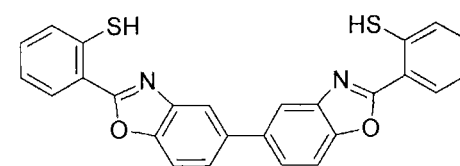
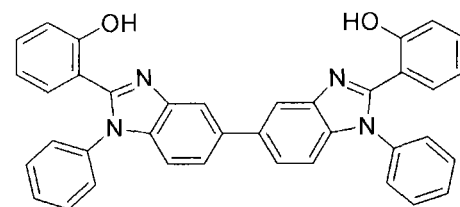
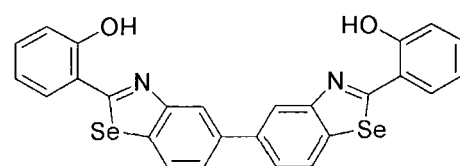
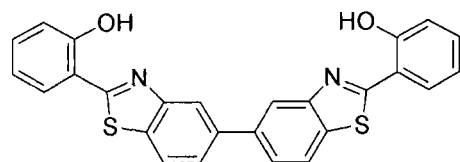
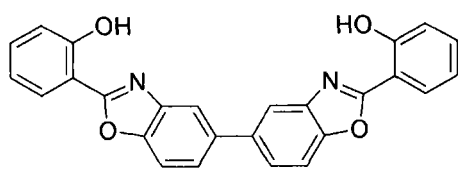


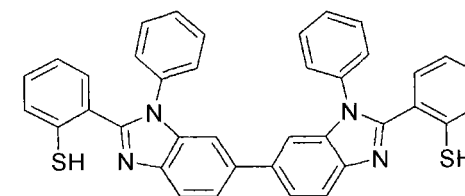
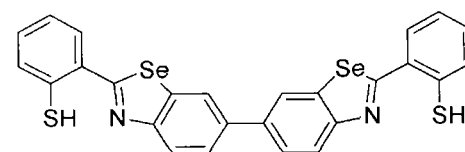
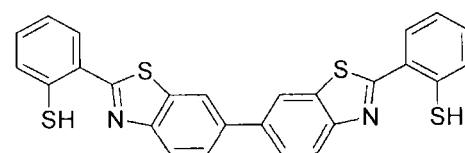
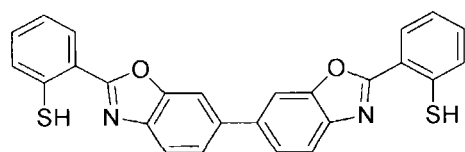
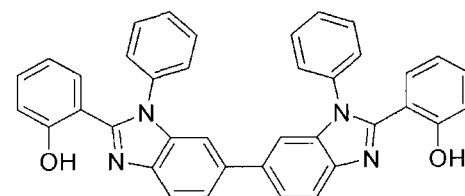
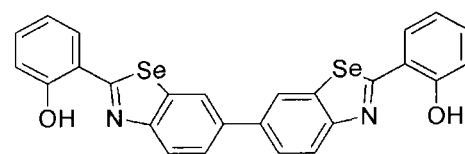
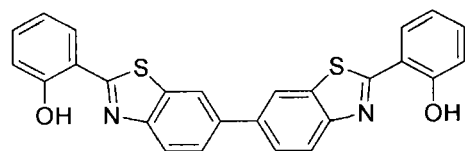
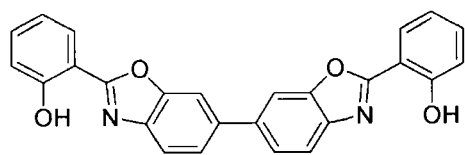
在化学式 9 到 12 中， X_1 和 X_2 各自独立地代表 NH 或 PH。

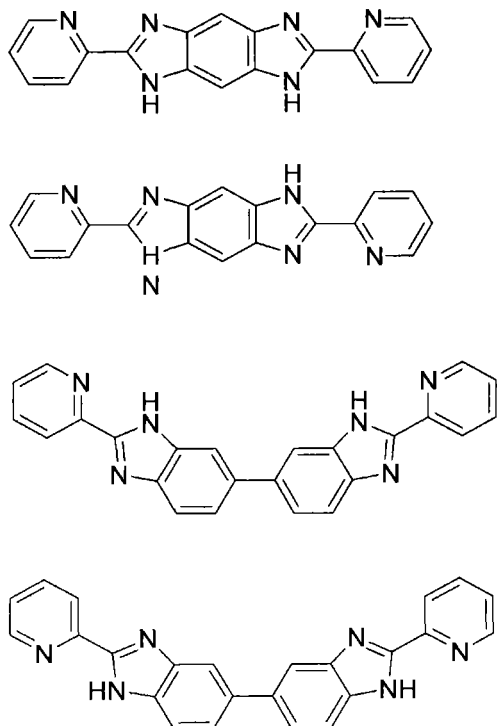
具体而言，化学式 5 到 12 之一所示的发光材料用金属络合物的前体可例举如下：





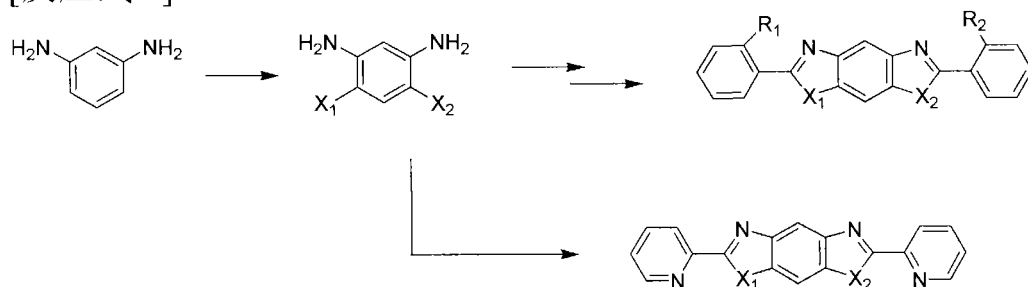




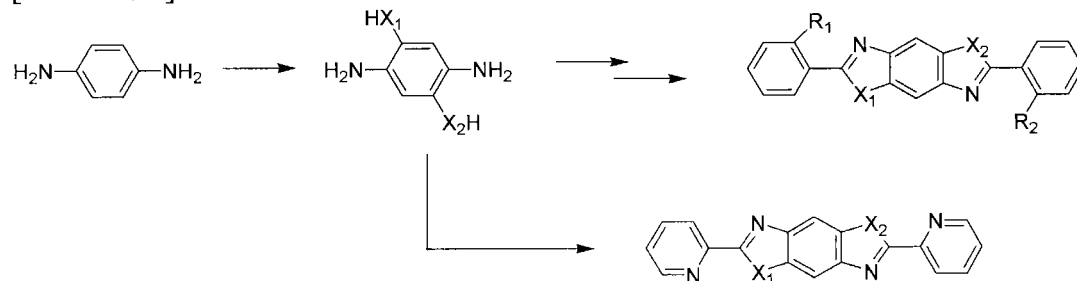


可以通过反应式 1 所示的反应路线来制备作为发光材料用金属络合物前体的化学式 5 到 9 之一所示的化合物, 而可通过反应式 2 所示的反应路线来制备化学式 6 到 10 之一所示的化合物。

[反应式 1]



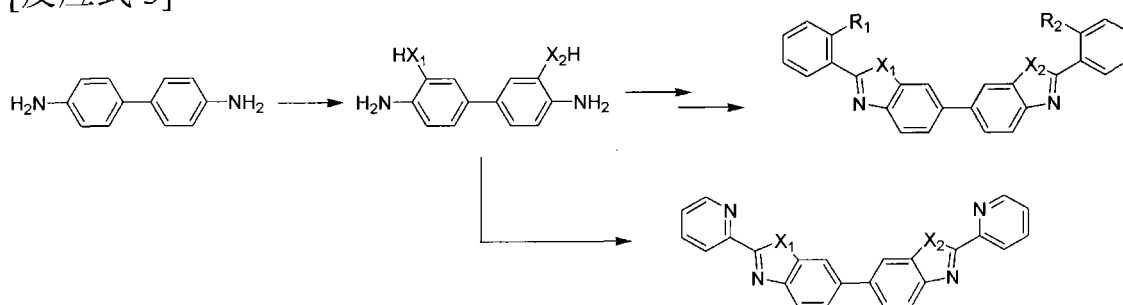
[反应式 2]



可通过与反应式 3 所示的反应路线相同的路线来制备化学式 8 到 11 之一所示的联苯衍生物, 其中反应式 3 与反应式 1 和反应式 2 相似, 并且可通过与反应式 1 到 3 之一类似的方法来制备化学式 7 到 12 之一所示

的化合物。

[反应式 3]

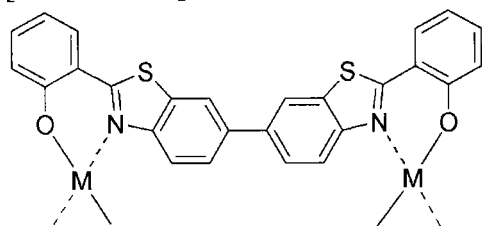


本发明的金属络合物前体与诸如 Be、Zn、Mg 或 Al 等金属的盐反应以形成发光材料用金属络合物。根据前体化合物结构的不同，本发明的金属络合物通过与前体化合物分子之间的金属离子配位而形成化学式 13 和 14 之一所示的络合物，其中所述前体与金属离子的总组成比为 1:1。反应条件如下所述：

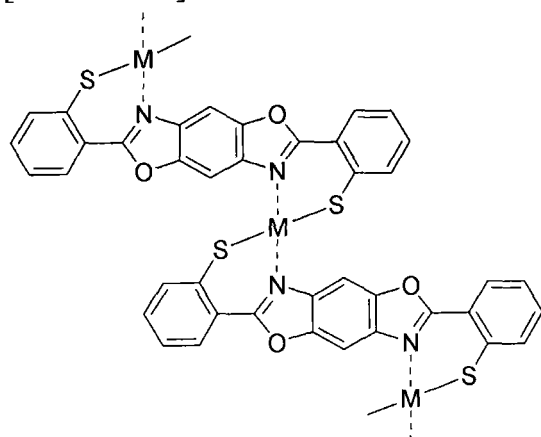
将前体化合物（1.0 mmol）加入 30 mL~50 mL 甲醇中，然后向其中加入 2.2 mmol 的氢氧化钠，将所得混合物剧烈搅拌以形成溶液。向此溶液中缓慢加入诸如硫酸铍(II)、乙酸锌(II)或乙酸镁(II)等金属盐溶解在 5 mL 甲醇中的溶液，在室温下将该混合物搅拌 2 小时。过滤所得的沉淀并用 20 mL 蒸馏水、50 mL 甲醇和 10 mL 乙醚洗涤，然后真空干燥。

根据所用的金属盐（分别是硫酸铍(II)、乙酸锌(II)和乙酸镁(II)）的不同，本发明的前体化合物与金属的络合物的产率是 30%~50%、50%~70% 或 10%~40%。所述产率会根据前体的结构而有所变化。

[化学式 13]



[化学式 14]



将包含本发明的前体化合物和金属络合物的发光材料用金属络合物与其他发光材料一起通过气相沉积装置气相沉积为电致发光装置的发光层。

附图说明

图 1 是比较例 1 所制备的 OLED 装置的 EL 光谱；

图 2 表示比较例 1 所制备的 OLED 装置的电流密度-电压性质；

图 3 表示比较例 1 所制备的 OLED 装置的发光效率-亮度性质；

图 4 表示实施例 1 所制备的 OLED 装置的电流密度-电压性质；

图 5 表示实施例 1 所制备的 OLED 装置的发光效率-亮度性质；

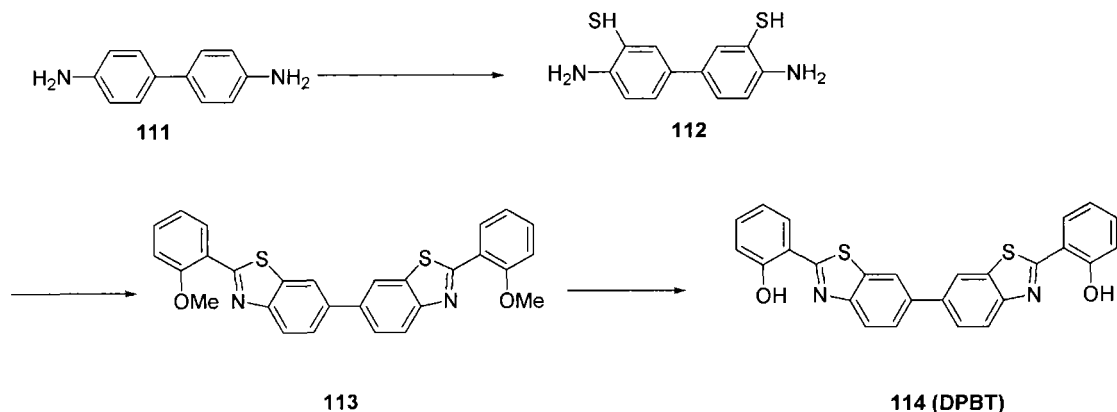
图 6 表示实施例 2 所制备的 OLED 装置的电流密度-电压性质；

图 7 表示实施例 2 所制备的 OLED 装置的发光效率-亮度性质。

具体实施方式

现在，通过实施例来阐述本发明。以下描述的是制备本发明的发光材料用新型前体化合物和所述前体与金属离子的金属络合物的示例性方法，以及采用这样制得的金属络合物发光材料制备电致发光装置的示例性方法和所述发光装置的发光特性。这些实施例有利于更好地理解本发明，但是应当理解，本发明的范围不局限于此。

[合成例 1] DPBT 的合成



将对二氨基联苯（1.0 g, 5.4 mmol）和硫氰酸钾（2.4 g, 24.4 mmol）加入 20 mL 乙酸中，并将所得的混合物在室温时搅拌 10 分钟。向其中缓慢加入 0.5 mL（1 当量）的溴，然后将所得的混合物在室温时搅拌 2 小时。搅拌 1 小时后出现黄色沉淀。停止搅拌后，将 20 mL 甲醇加入反应溶液中，并用 0.1 N 的氢氧化钾水溶液中和所得混合物。向中和反应溶液中加入 40 mL~50 mL 的蒸馏水以得到所形成的固体，然后将所得固体过滤并用蒸馏水和甲醇洗涤，得到 1.2 g (4.1 mmol，产率：75%)的中间体。将该中间体加入 15 mL 的 2,3-丁二醇中，并将混合物加热至形成溶液。向其中加入过量的氢氧化钾，并将混合物加热到 200℃回流 3 小时。用适当量的乙酸在降温的同时中和该混合物。当温度达到室温时，用乙醚萃取该混合物，得到化合物(112) (0.75 g, 3.0 mmol，产率：73%)。

将这样制得的化合物(112) (0.75 g, 3.0 mmol)溶于 15 mL DMSO 中，然后添加 2-甲氧基苯甲醛(0.8 mL, 6.6 mmol)，并将混合物加热。当反应溶液的温度达到 180℃以上时，不再升温，并将反应混合物的温度保持 1 小时。将温度降至室温，并加入至少 20 mL 蒸馏水以形成沉淀，然后将所得沉淀用过量的蒸馏水和正己烷洗涤并干燥，得到化合物(113) (1.2 g, 2.5 mmol，产率 83%)。

$^1\text{H NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ 3.8 (s, 6 H), 6.78-6.9 (m, 4 H), 7.1-7.14 (m, 2 H), 7.35-7.4 (d, 2 H), 7.75-7.8 (d, 2 H), 8.25-8.35 (m, 4 H)。

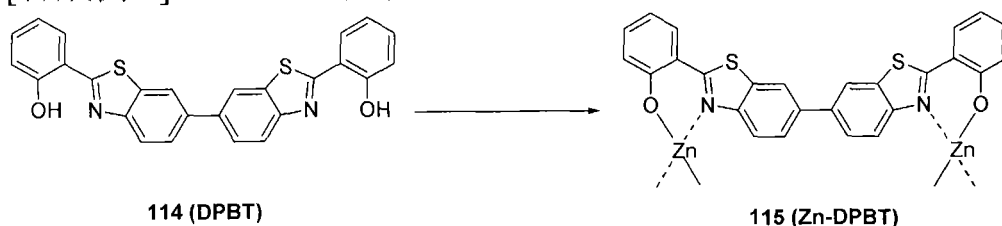
MS: 480 (测定值), 480.61 (计算值)。

将上面制备的化合物(113) (1.2 g, 2.5 mmol)溶于 30 mL 1,2-二氯乙烷中，向该溶液中添加三溴化硼-二甲亚砜络合物(8.0 g, 5 当量, 25.6 mmol)，并在 85℃时将该混合物搅拌 5 小时。将混合物冷却至室温后，加入 0.1 N

的 HCl 水溶液以终止反应。用二氯甲烷萃取，得到目标化合物 DPBT (0.9 g, 2.0 mmol, 产率: 80%)。

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 4.7 (s, 2 H), 6.8-7.1 (m, 6 H), 7.3 (d, 2 H), 7.8 (d, 2 H), 8.3-8.4 (m, 4 H)。

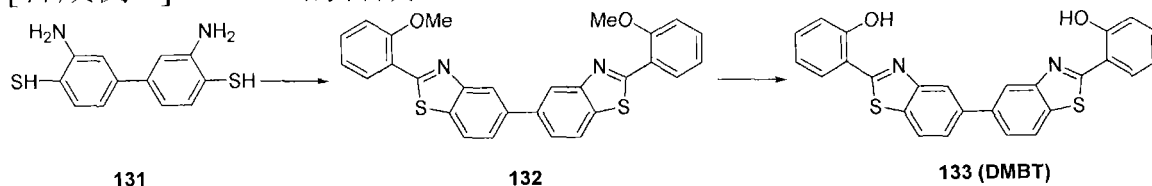
[合成例 2] Zn-DPBT 的合成



将在合成例 1 中制备的 DPBT (0.9 g, 2.0 mmol) 加入 30 mL 甲醇中，并向其中加入氢氧化钠 (至少 0.5 当量)。将该混合物搅拌以形成溶液。将溶解在 5 mL 甲醇中的乙酸锌(II) (0.35 g, 2.2 mmol) 溶液缓慢加入该反应混合物中，并将所得的混合物在室温时搅拌 2 小时。从反应溶液中过滤所产生的沉淀，并用 20 mL 蒸馏水、50 mL 甲醇和 10 mL 乙醚洗涤，真空干燥，得到标题化合物 DPBT 的 Zn (II) 络合物 (Zn-DPBT) (0.9 g, 产率: 74%)。

MS/FAB: 516, 1032, 1546 (测定值)。

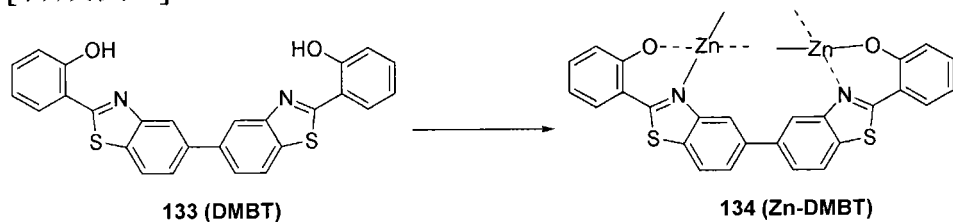
[合成例 3] DMBT 的合成



除了采用 3,3'-二氨基联苯-4,4'-二硫醇 (1.0 g, 4.0 mmol) 作为化合物 (112) 外，重复与合成例 1 相同的步骤得到标题化合物 (133) (DMBT) (0.75 g, 1.66 mmol, 产率: 42%)。

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 4.7 (s, 2 H), 6.8-7.1 (m, 6 H), 7.3 (d, 2 H), 7.8 (d, 2 H), 8.2 (d, 2 H), 8.4 (s, 2 H)。

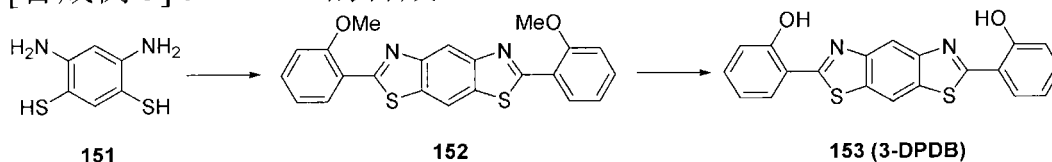
[合成例 4] Zn-DMBT 的合成



除了采用如上所得的 DMBT (0.75 g, 1.66 mmol)而不是采用 DPBT 外,重复与合成例 2 相同的步骤,得到标题化合物 DMBT 的 Zn (II) 络合物(化合物 134, Zn-DMBT) (0.5 g, 产率: 58%)。

MS/FAB: 516, 1032, 1546 (测试值)。

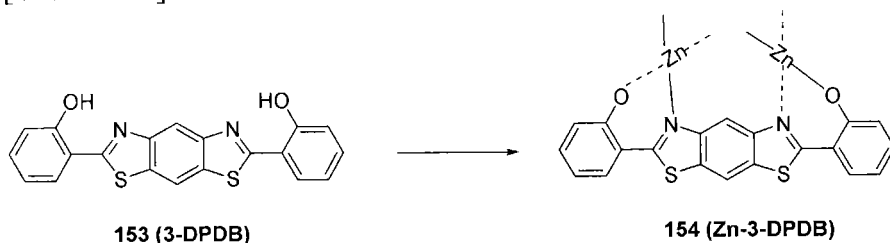
[合成例 5] 3-DPDB 的合成



除了采用化合物(151) (1.0 g, 5.8 mmol)作为化合物(112)外,重复与合成例 1 相同的步骤,得到标题化合物(153, 3-DPDB) (0.65 g, 1.7 mmol, 产率: 29%)。

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 4.8 (s, 2 H), 6.8-7.1 (m, 6 H), 7.3 (d, 2 H), 8.1 (s, 1 H), 8.3 (s, 1 H)。

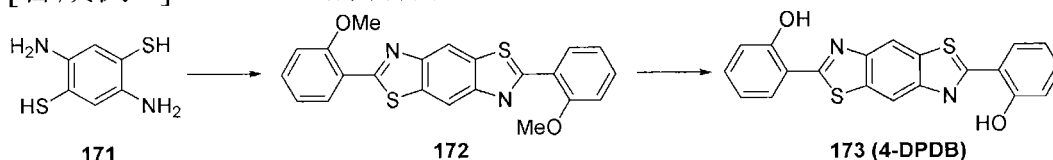
[合成例 6] Zn-3-DPDB 的合成



除了采用如上所得的 3-DPDB (0.65 g, 1.7 mmol)而不是采用 DPBT 外,重复与合成例 2 相同的步骤,得到标题化合物 3-DPDB 的 Zn(II)络合物(化合物 154, Zn-3-DPDB) (0.3 g, 产率: 40%)。

MS/FAB: 439, 879 (测试值)。

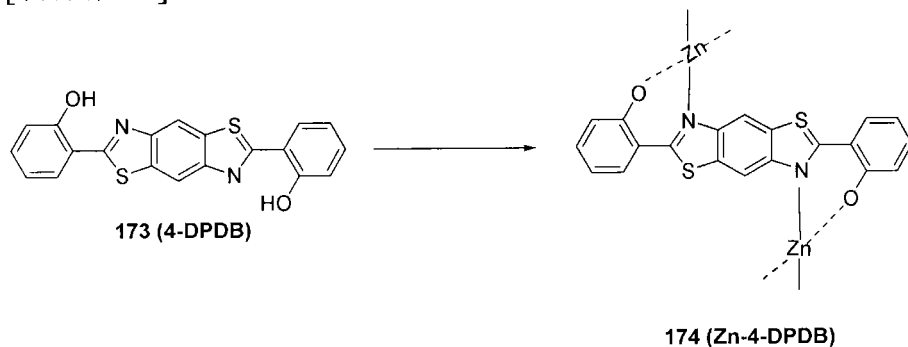
[合成例 7] 4-DPDB 的合成



除了采用化合物(171) (1.0 g, 5.8 mmol)作为化合物(112)外, 重复与合成例 4 相同的步骤, 得到标题化合物(173, 4-DPDB) (0.8 g, 2.1 mmol, 产率: 36%)。

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 4.85 (s, 2 H), 6.75-7.1 (m, 6 H), 7.3 (d, 2 H), 8.15 (s, 2 H)。

[合成例 8] Zn-4-DPDB 的合成



除了采用如上制得的 4-DPDB (0.8 g, 2.1 mmol)而不是采用 DPBT 外, 重复与合成例 2 相同的步骤, 得到标题化合物 4-DPDB 的 Zn(II)络合物(化合物 174, Zn-4-DPDB) (0.25 g, 产率: 27%)。

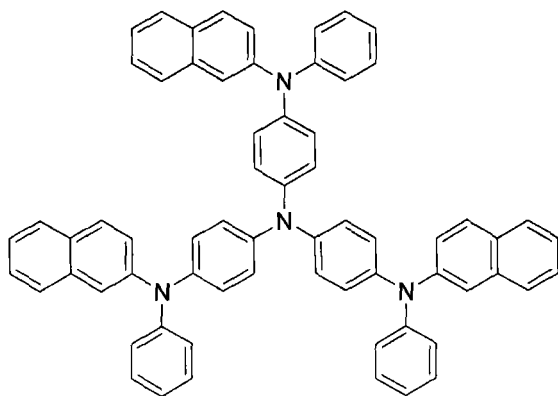
MS/FAB: 439, 879, 1318 (测试值)。

[实施例 1]

具有采用本发明的金属络合物发光材料的结构的 OLED 装置的制备

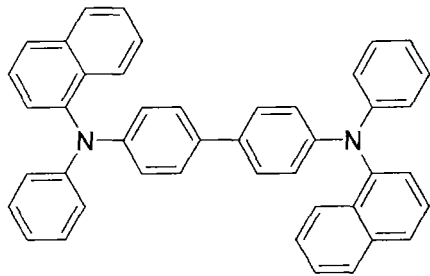
将得自 OLED 用玻璃 (Samsung-Corning 制造) 的透明电极 ITO 薄膜 ($15 \Omega/\square$) 依次用三氯乙烯、丙酮、乙醇和蒸馏水超声清洗, 而后存于异丙醇中。

然后, 将 ITO 基板装在真空气相沉积装置的基板夹具上, 将 4,4',4''-三(N,N-(2-萘基)-苯基氨基)三苯胺 (2-TNATA) 加入真空气相沉积装置的样品槽中。在通风以使室内的真空度达到 10^{-6} 托后, 向该样品槽施加电流以使 2-TNATA 蒸发, 从而在 ITO 基板上气相沉积具有 60 nm 的厚度的空穴注入层。



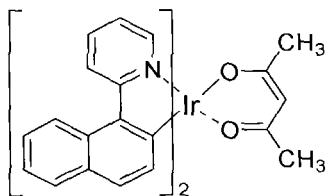
2-TNATA

然后, 将 N,N'-双(α -萘基)-N,N'-二苯基-4,4'-二胺 (NPB) 加入所述的真空气相沉积装置中的另一个样品槽内, 向该槽施加电流以使 NPB 蒸发, 从而在空穴注入层上气相沉积具有 20 nm 的厚度的空穴输送层。



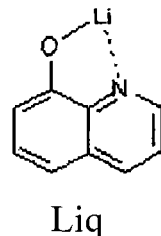
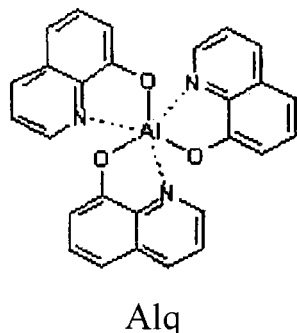
NPB

形成空穴注入层和空穴输送层后, 将本发明的金属络合物 Zn-DPBT (在合成例 1 中所制备的 DBPT 与 Zn(II)离子的 1:1 金属络合物) 加入所述气相沉积装置的另一个样品槽内, 而将下述化学式所示的作为另一发光材料的(NPy)₂Ir(acac)加入又一个样品槽内。使两种物质以不同的速率蒸发而得以掺杂, 并在空穴输送层上以 4 mol%~10 mol%的浓度气相沉积具有 30 nm 的厚度的发光层。

(NPy)₂Ir(acac)

然后, 将三(8-羟基喹啉)铝 (III) (Alq) 气相沉积为 20 nm 的厚度。将喹啉锂 (LiQ) 气相沉积为具有 1 nm ~ 2 nm 的厚度的电子注入层, 并通过使用另一个气相沉积装置气相沉积具有 150 nm 的厚度的铝阴极,

以制造 OLED。

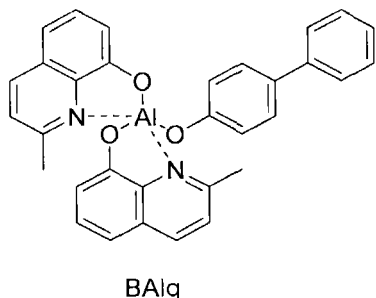


[实施例 2]

除了将 Zn-DPBT（在实施例 1 中气相沉积为发光层）作为本发明的金属络合物气相沉积为具有 20 nm 的厚度的电子输送层外，如实施例 1 所述制备 OLED 装置。

[比较例 1]

如实施例 1 所述制备 OLED 装置，不同之处在于，将作为主体发光材料的双(2-甲基-8-喹啉氧基)(对苯基苯氧基)铝 (III) (BAlq) 加入所述气相沉积装置的另一个样品槽内，而将(NPy)₂Ir(acac)加入又一个样品槽内，使两种物质以不同的速率蒸发而得以掺杂，并在空穴输送层上以 4 mol%~10 mol%的掺杂浓度气相沉积具有 30 nm 的厚度的发光层。



[实施例 3]

OLED 的特性评价

为了评价在实施例 1 和 2 以及比较例 1 中制备的每个 OLED 的性能，测定了 2,000 cd/m² 和 10,000 cd/m² 时的发光效率。

图 1 是比较例 1 的 EL 光谱，比较例 1 采用发射橙红色光的 (NPy)₂Ir(acac) 化合物作为发光材料，并采用 BAlq 作为主体。图 1 显示最大发光峰在约 597 nm。

当采用本发明的金属络合物作为发光层时，可以观测到 EL 光谱有

2 nm~4 nm 的红移, 从色纯度方面显示了相当有利的效果。

图 2 显示了比较例 1 的电流密度-电压的性质。如图 2 所示, 比较例 1 的装置的驱动电压为约 6 V, 10 V 时的电流密度为约 88 mA/cm²。

图 3 表示比较例 1 的发光效率-亮度的性质, 其中亮度为约 2,000 cd/m² 时的发光效率是约 11.3 cd/A, 而亮度为 10,000 cd/m² 时的发光效率是约 9.2 cd/A。

图 4 表示实施例 1 制备的 OLED 装置的电流密度-电压性质。可以看出, 采用由本发明的前体和金属组成的金属络合物发光材料的实施例 1 的装置的驱动电压是约 2.5 V~3 V, 在约 8.5 V 时显示的电流密度为约 88 mA/cm², 这意味着驱动电压比较例 1 的 OLED 装置的驱动电压低约 1.5 V。

图 5 显示了实施例 1 的装置的发光效率-亮度特性, 从图 5 可以看出, 2,000 cd/m² 时的发光效率是约 16.3 cd/A, 而 10,000 cd/m² 时的发光效率是约 12.1 cd/A。与比较例 1 制备的装置相比, 相同亮度时的发光效率要高约 3 cd/A~5 cd/A。

相反, 图 6 和图 7 显示实施例 2 的电流密度-电压特性和发光效率-亮度, 实施例 2 中将本发明的金属络合物 Zn-DPBT 同时用作发光层和电子输送层。从图 6 和图 7 可以看出, 约 5.2 V 时的电流密度为约 88 mA/cm²。这表示与比较例 1 的装置相比, 驱动电压至少降低了 4.5 V, 与实施例 1 的装置相比降低得更多。

此外, 实施例 1 的装置在亮度为 2,000 cd/m² 时的发光效率是 16.1 cd/A, 在 10,000 cd/m² 时的发光效率是约 13.0 cd/A。这表明与比较例 1 的装置相比, 发光效率要高约 4 cd/A~5 cd/A。

能量效率在实际的面板中很重要。能量效果与“电压”成反比 (电压在分母中), 因此从电能消耗方面而言, 驱动电压较低的装置更为有利。

[公式 1]

$$\text{能量效率(1m/W)} = (\pi \times \text{发光效率}) / (\text{电流密度} \times \text{电压})$$

因此, 采用本发明的金属络合物的实施例 1 和实施例 2 的 OLED 的效果是具有优异的能量效率, 在低电流密度到高电流密度下, 其能量效

率是采用传统材料的 OLED 装置的能量效率的至少两倍。特别是在同时采用发光层和电子输送层的实施例 2 的装置中,证实其能量效率增加了约三倍。

下述的表 1 表示本发明开发的络合物的发光特性。就性能而言,可以证实与传统材料相比,其具有优异的特性。

[表 1] 各个化合物的 OLED 特性 (发光材料 B: (NPY)₂Ir(acac))

发光材料 A	ETL	驱动电压 (V)	发光效率 (cd/A)	能量效率(1 m/W)	
		@ 88 MA/cm ²	@ 2,000 cd/m ²	@ 2,000 cd/m ²	@ 10,000 cd/m ²
Balq	Alq	10.0	11.3	4.7	2.8
Zn-DPBT (合成例 2)	Alq	8.5	16.3	8.3	4.5
Zn-DPBT (合成例 2)	Zn-DPBT	5.2	16.1	14.3	8.1
Zn-DMBT (合成例 4)	Alq	6.5	13.5	9.0	6.1
Zn-3-DPDB (合成例 6)	Alq	8.1	17.5	9.5	5.0
Zn-4-DPDB (合成例 8)	Alq	6.9	14.8	9.5	4.7

从表 1 可以看出,当前体的金属络合物具有本发明的二聚体结构时,EL 性能通常有显著提高。

工业实用性

由本发明的前体和金属组成的金属络合物发光材料明显显示出下述性能:降低了 OLED 装置中的驱动电压,显著提高了发光效率。因此所述材料适合作为新一代材料,并有望对 OLED 的大规模制造做出重大贡献。

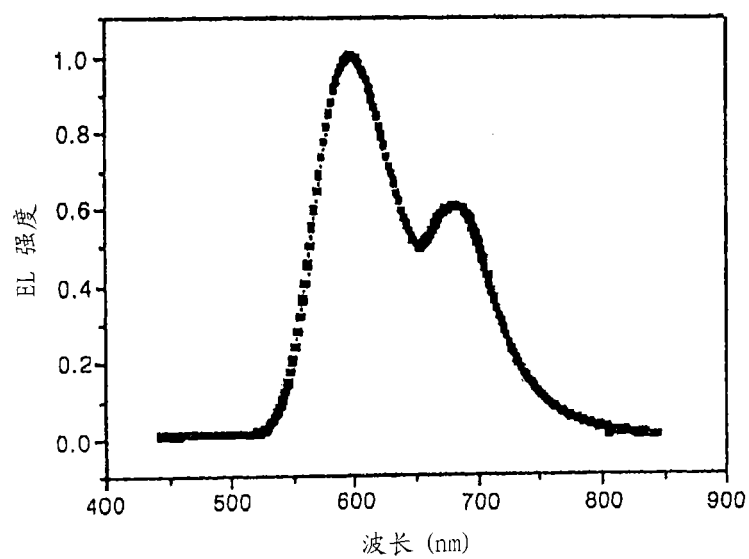


图 1

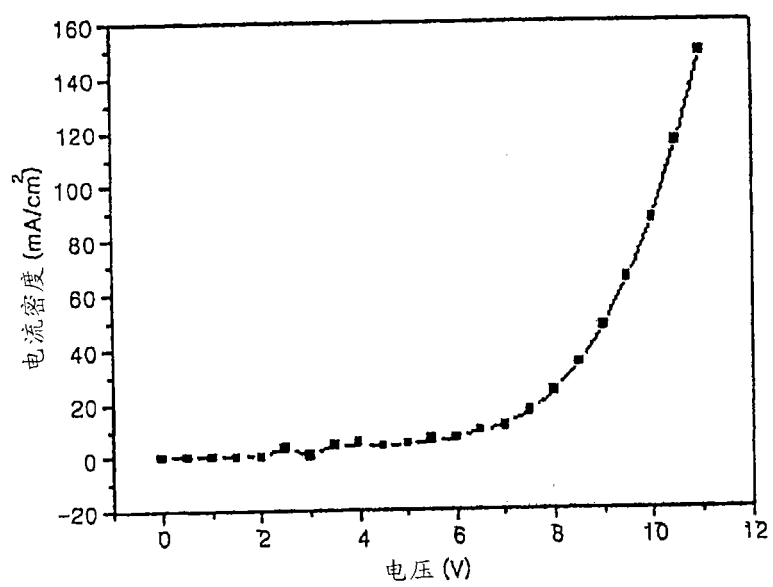


图 2

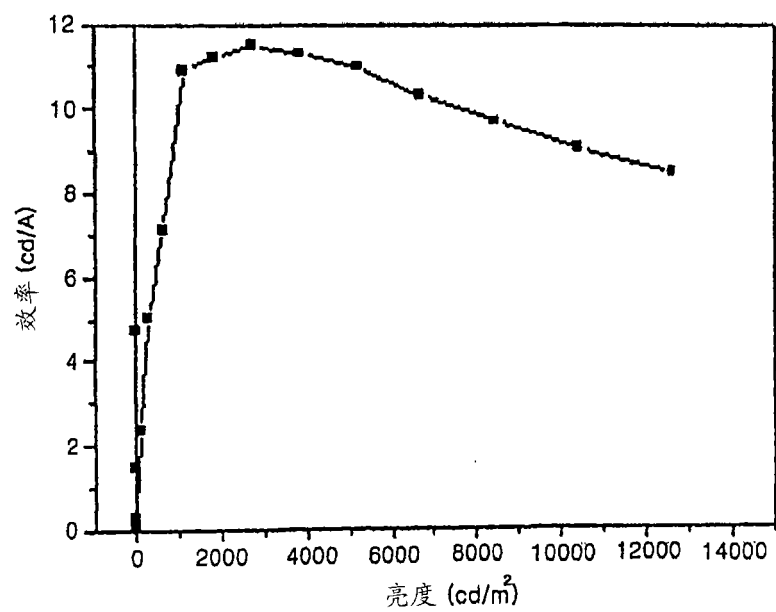


图 3

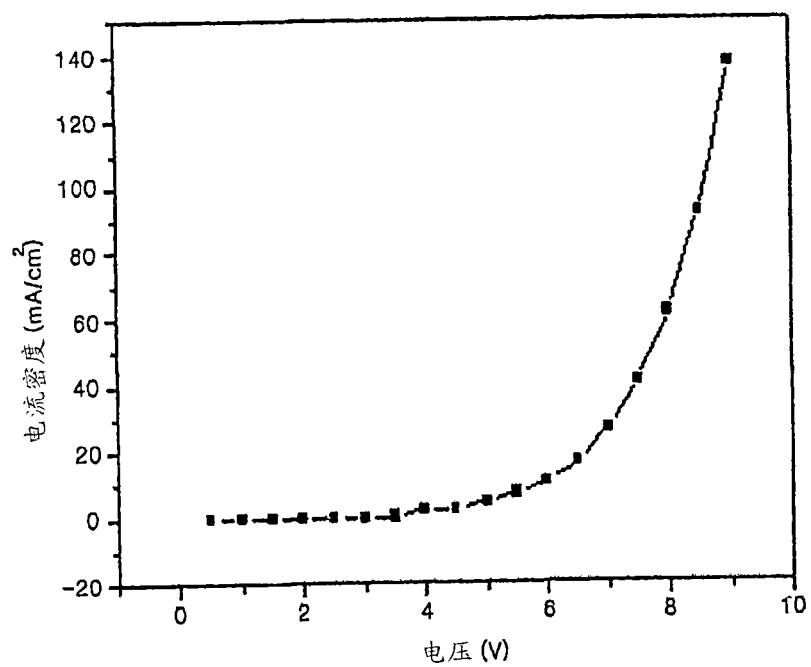


图 4

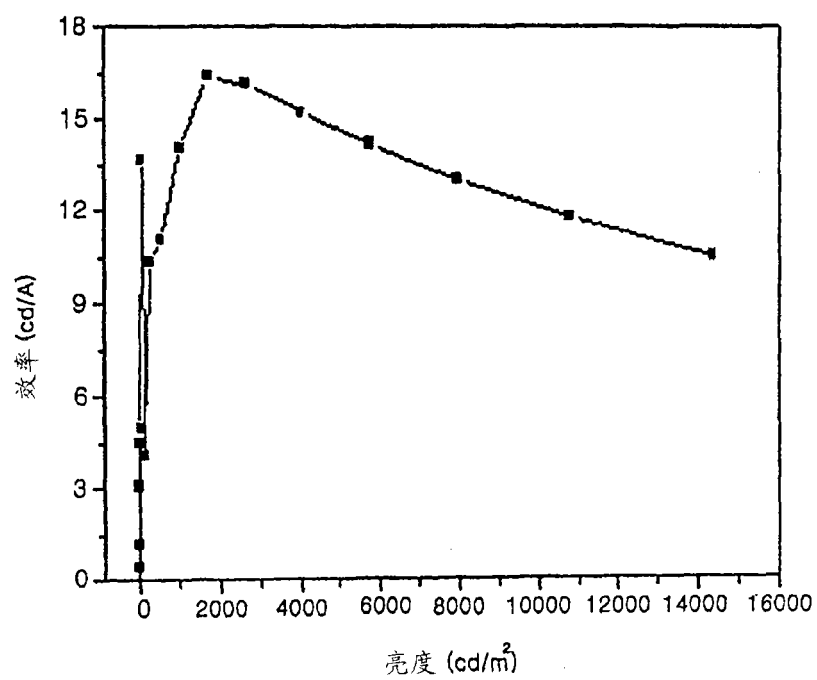


图 5

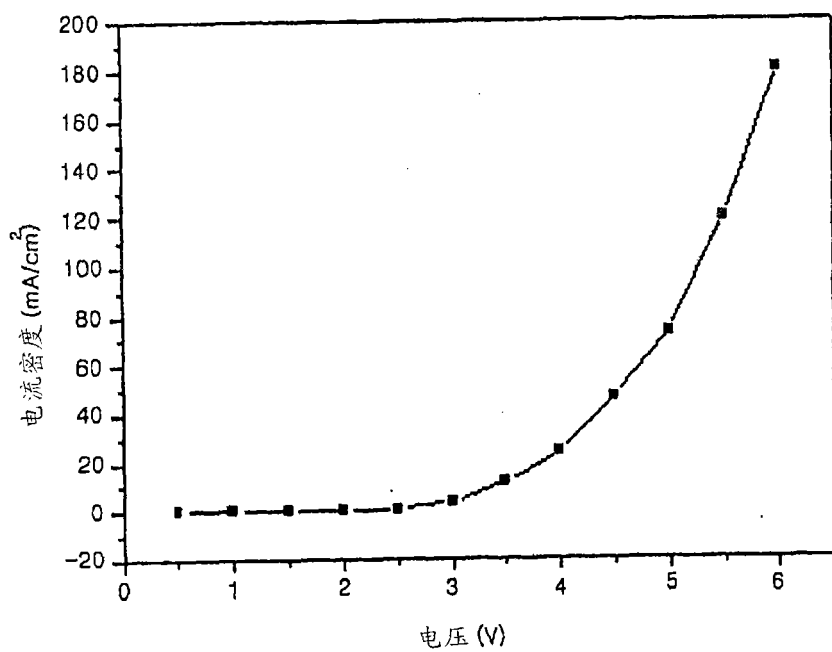


图 6

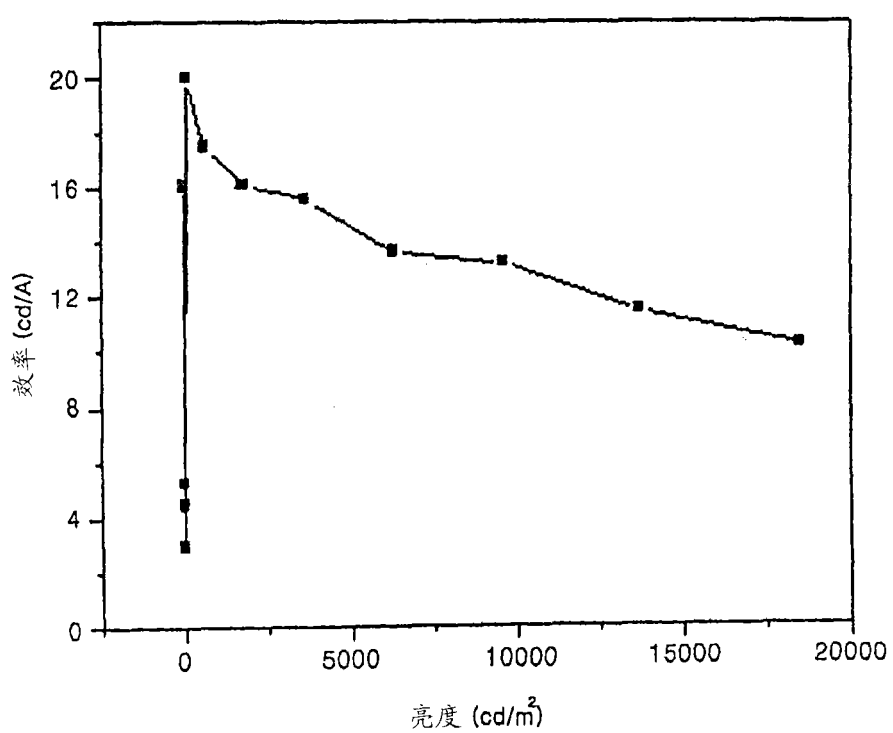


图 7

专利名称(译)	电致发光材料用有机金属化合物的前体		
公开(公告)号	CN101208405A	公开(公告)日	2008-06-25
申请号	CN200680022708.0	申请日	2006-01-22
申请(专利权)人(译)	葛来西雅帝史派有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	葛来西雅帝史派有限公司		
[标]发明人	陈成民 柴商晚 韩根熙 崔庆勳 郭美英 金奉玉 金圣珉		
发明人	陈成民 柴商晚 韩根熙 崔庆勳 郭美英 金奉玉 金圣珉		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/5012 C09K2211/1033 H01L51/006 C09K2211/104 H01L51/0085 C09K2211/186 H01L51/0092 H05B33/14 C09K2211/1037 C09K2211/1044 H01L51/0081		
代理人(译)	李建忠		
优先权	1020050054228 2005-06-23 KR		
其他公开文献	CN101208405B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及电致发光材料用金属络合物的前体、由所述的金属络合物前体和金属组成的发光材料以及含有由所述前体和金属组成的发光材料的电致发光装置。由本发明的前体和金属组成的发光材料的优势在于其显示出优异的导电性和高效的发光特性。

