



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102077382 A

(43) 申请公布日 2011. 05. 25

(21) 申请号 200980124912. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 08. 25

H01L 51/30 (2006. 01)

(30) 优先权数据

102008048336. 2 2008. 09. 22 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 12. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/006149 2009. 08. 25

(87) PCT申请的公布数据

W02010/031485 DE 2010. 03. 25

(71) 申请人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 哈特穆特·耶尔森

乌维·蒙科维乌斯

拉法尔·切尔维涅茨 于江波

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郭国清 樊卫民

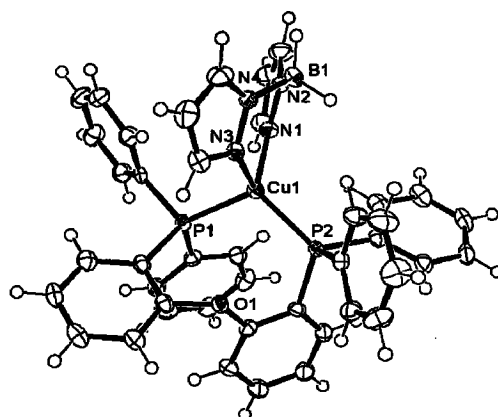
权利要求书 4 页 说明书 22 页 附图 9 页

(54) 发明名称

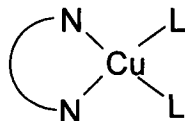
用于有机电致发光器件的材料

(57) 摘要

本发明涉及具有经由氮结合的双齿配体和两个膦或肟配体的单核中性的铜(I)络合物, 涉及其用于制造电子组件的用途, 以及涉及包括所述络合物的电子器件。



1. 通式 A 的中性化合物



通式 A

其中：

N ∩ N 代表螯合的 N 杂环配体，其经由两个氮原子与铜中心 Cu 结合；

L 彼此独立地是膦或肼配体，其中两个配体 L 也可以彼此结合形成二价配体，或其中一个配体 L 或两个配体 L 也可以与 N ∩ N 结合形成三价或四价配体。

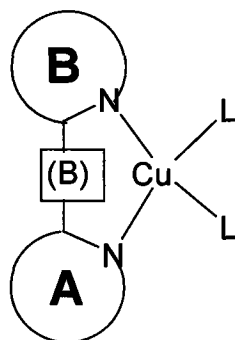
2. 权利要求 1 的化合物，特征在于：

a) N ∩ N 是负一价的，两个配体 L 是中性的，或

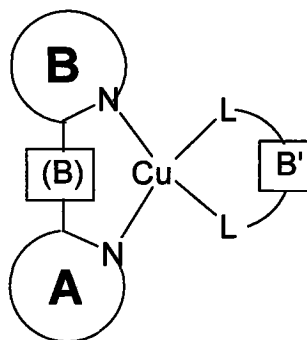
b) N ∩ N 是中性的，两个配体 L 合起来带负一价电荷，

因此通式 A 的化合物整体是电中性的。

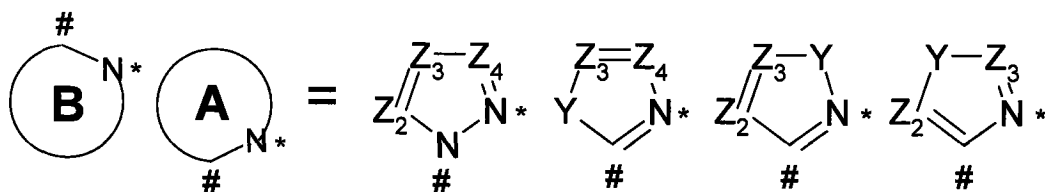
3. 根据权利要求 1 或 2 的通式 I 或 II 的化合物：



通式 I



通式 II



其中 * 表示形成配位键的原子，# 表示经由 B 与第二单元结合的原子，和以下适用于使用的其他符号：

Z_2-Z_4 在每次出现时相同或者不同地是 N 或 CR；

R 在每次出现时相同或者不同地选自 H、D、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、N(R¹)₂、C(=O)R¹、Si(R¹)₃、具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或者硫代烷基、或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或者环状的烷基、烷氧基或者硫代烷基、或具有 2 至 40 个 C 原子的烯基或炔基，它们每个可被一个或多个基团 R¹ 取代，其中一个或多个非相邻的 CH₂ 基团可被 R¹C=CR¹、C≡C、Si(R¹)₂、Ge(R¹)₂、Sn(R¹)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR¹、P(=O)(R¹)、SO、SO₂、NR¹、O、S 或 CONR¹ 替代，和其中一个或多个 H 原子可被 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂ 替代，具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系，在每种情况下它们可以被一个或多个基团 R¹ 取代，具有 5 至 60 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基，它们可以被一个或多个基团 R¹ 取代，或这些体系的组合，其中两个或多个相邻的取代基 R 可以任选形成单环的或多环的脂族、芳族或杂芳族环

系,它们可被一个或多个基团 R^1 取代;

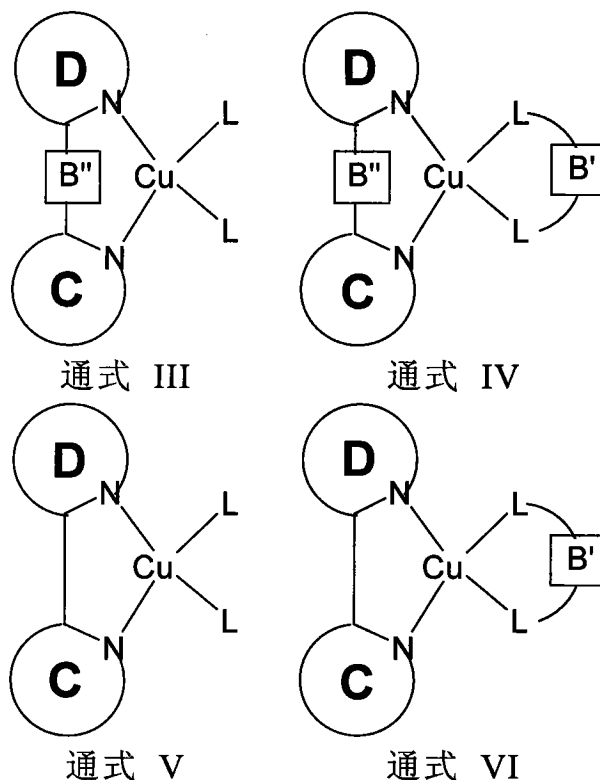
R^1 在每次出现时相同或者不同地选自 H、D、F、CN、具有 1 至 20 个 C 原子的脂族烃基团、具有 5 至 30 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,其中一个或多个 H 原子可被 D、F、Cl、Br、I 或 CN 替代,其中两个或多个相邻的取代基 R^3 可以彼此形成单或多环的脂族、芳族或杂芳族环系;

Y 在每次出现时相同或者不同地是 O、S 或 NR;

L 是单齿的膦或肟配体 R_3E (其中 $E = P$ 或 As);

(B) 是 R_2B , 其中 R 具有上述含义,例如 H_2B 、 Ph_2B 、 Me_2B 、 $((R^1)_2N)_2B$ 等 (其中 Ph = 苯基, Me = 甲基)。

4. 根据权利要求 1 或 2 的通式 III、IV、V 或 VI 的化合物:

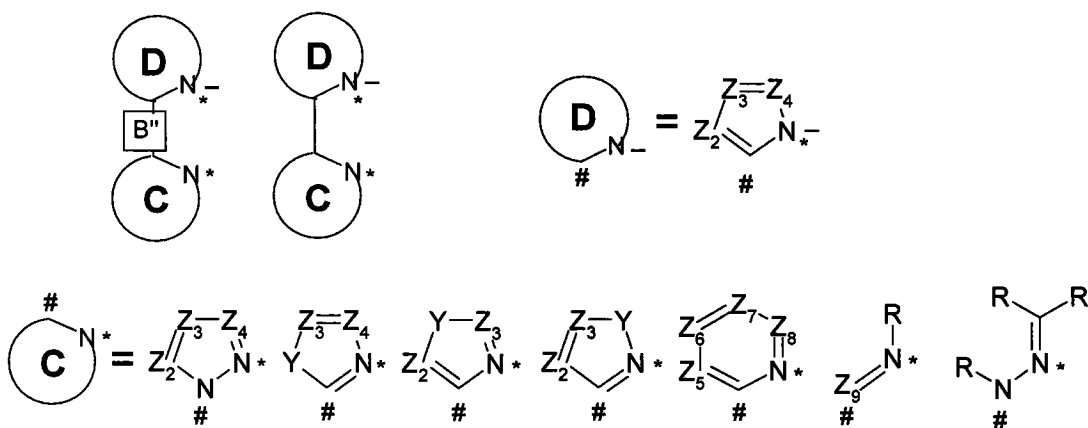


其中 L 具有权利要求 3 中给出的含义,且此外:

$L-B'-L$ 是膦基或肟基基团 ($R_2E\#$, 其中 $E = P$ 或 As), 该基团经由桥连基 B' 与另外的基团 L 结合,从而形成双齿配体;

B' 是亚烷基或亚芳基或两者的组合,或是 $-O-$ 、 $-NR-$ 或 $-SiR_2-$;

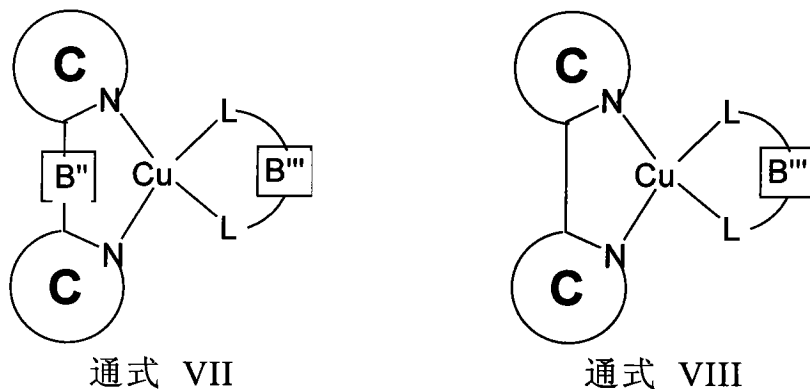
和其中氮配体具有以下的通式:



其中 Z_2-Z_9 具有如在权利要求 3 中对于 Z_2 至 Z_4 的定义相同的含义, 其中 R、Y 和符号“*”和“#”具有如在权利要求 3 中的定义相同的含义, 且此外:

B'' 是中性的桥连基, 尤其是在每次出现时相同或者不同地是选自 NR、BR、O、 CR_2 、 SiR_2 、 $C = NR$ 、 $C = CR_2$ 、S、 $S = O$ 、 SO_2 、PR 和 $P(=O)R$ 的二价桥连基。

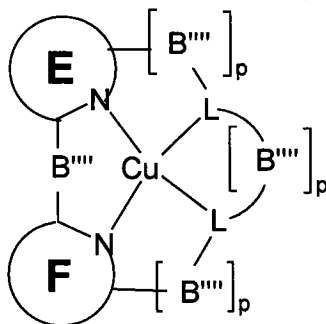
5. 根据权利要求 1 或 2 的通式 VII 或 VIII 的化合物:



其中氮杂环或经由 N 配位的基团、桥连基 B'' 和 L 如在权利要求 3 中的定义, 且其中此外:

B''' 是带负一价电荷的桥连基, 例如 $R_2B(CH_2)_2$ 或碳硼烷。

6. 根据权利要求 1 或 2 的通式 IX 的化合物:



通式 IX

其中由 E 和 F 表示的 N 杂环彼此独立地具有如权利要求 3 和 4 中由 A、B、C 或 D 表示的经由 N 配位的基团相同的含义, B''' 彼此独立地具有如在权利要求 3、4 和 5 中提及的桥连基 (B)、 B' 、 B'' 或 B''' 相同的含义或也可以代表单键; 此外: 符号 p 彼此独立地代表 0、1、2 或 3, 其中至少一个描述 N 杂环和 L 之间的桥连基的符号 p 不等于 0。

7. 根据权利要求 1-6 中一项或多项的化合物, 特征在于在配体 L 中的配位原子 E 等于

磷。

8. 根据权利要求 1-7 中一项或多项的化合物在电子器件中的用途。

9. 包括根据权利要求 1-7 中一项或多项的一种或多种化合物的电子器件,所述电子器件优选选自有机电致发光器件 (OLED)、有机集成电路 (O-IC)、有机场效应晶体管 (O-FET)、有机薄膜晶体管 (O-TFT)、有机发光晶体管 (O-LET)、有机太阳能电池 (O-SC)、有机光探测器、有机光接收器、有机场猝熄器件 (O-FQD)、发光电化学电池 (LEC)、有机激光二极管 (O-laser)、OLED 传感器,尤其是没有与外界密闭屏蔽的气体传感器和蒸气传感器和有机等离子体激光发光器件。

10. 根据权利要求 9 的电子器件,特征在于根据权利要求 1-7 中一项或多项的化合物用作发光光电组件中发光体层中的发光体,或用作光电组件的吸收剂层中的吸收剂材料,或用作电荷传输材料,尤其是用作空穴传输材料。

11. 根据权利要求 9 或 10 的有机电致发光器件,特征在于根据权利要求 1-7 中一项或多项的化合物与基质材料组合使用,其中所述基质材料优选选自芳族酮、芳族氧化膦、芳族亚砷、芳族砷、三芳基胺、咔唑衍生物、吲哚并咔唑衍生物、氮杂咔唑衍生物、双极性基质材料、硅烷、氮杂硼杂环戊二烯、硼酸酯、三嗪衍生物、锌络合物、二氮杂硅杂环戊二烯或四氮杂硅杂环戊二烯衍生物和两种或多种这些基质材料的混合物。

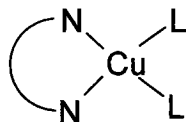
12. 制造根据权利要求 9-11 中一项或多项的电子器件的方法,特征在于:通过升华工艺施加一个或多个层,或通过 OVPD(有机气相沉积)工艺或借助于载气升华施加一个或多个层,或从溶液中或通过任何希望的印刷方法制造一个或多个层。

用于有机电致发光器件的材料

技术领域

[0001] 本发明涉及通式 A ($[(N \cap N)CuL_2]$) 的单核中性的铜 (I) 络合物, 和该络合物用于制造光电组件的用途,

[0002]



[0003] 通式 A

[0004] 其中 $N \cap N$ 代表螯合的 N 杂环配体, 该 N 杂环配体经由两个氮原子与铜结合, L 彼此独立地是膦或肟配体。两个配体 L 也可以彼此结合产生二价配体。在这种情况下, 或者 a) $N \cap N$ 必须是负一价的, 两个配体 (膦或肟配体) 必须是中性的 (优选实施方式), 或者 b) $N \cap N$ 必须是中性的, 两个膦 / 肟配体合起来必须是带负一价电荷的, 从而使单核的铜 (I) 络合物是电中性的。

背景技术

[0005] 目前在显示屏和照明技术领域中的变化是显而易见的。将可能制造厚度小于 0.5 毫米的平板显示器或照明区域。这些因许多吸引人的性能特别突出。因此, 例如, 将可能开发具有极低能量消耗的照明区域作为壁纸。然而, 特别令人感兴趣的是将可能制造具有至今未实现的色彩逼真度、明亮度、可视角度独立性并具有低重量和非常低功耗的彩色显示屏。将可能设计作为微显示器的显示屏或具有几平方米区域刚性或柔性形式的大显示屏, 并且可能作为透射式或反射式显示器。此外可能使用简单和节约成本的生产工艺, 例如丝网印刷、喷墨印刷或真空升华。与常规的平板显示屏相比较这将促进非常廉价的制造。该新颖的技术基于 OLED, 有机发光器件的原理。

[0006] 如在图 1 中以简化方式图示所示, 该类型的组件主要由有机层组成。在例如 5V-10V 的电压下, 负电子从导电金属层例如铝阴极离开进入薄的电子传导层中并朝正阳极方向迁移。所述正阳极例如由透明导电的薄的氧化锡铟层组成, 正电荷载流子 (“空穴”) 从该层中迁移进入有机的空穴传导层中。这些空穴在与电子相比相反的方向上移动, 更确切地说朝着负阴极移动。同样由有机材料组成的中间层, 即发光体层, 另外包括特定的发光体分子, 在发光体层处或在其附近两个电荷载体再结合并导致能量上受激状态的发光体分子。受激状态然后以发光形式释放它们的能量。如果发光体分子位于空穴或电子传导层中, 也可以省去另外的发光体层。

[0007] OLED 组件能够具有大面积设计作为照明元件, 或具有极其小的设计作为显示器的像素。构造高效 OLED 关键的因素是使用的发光材料 (发光体分子)。这些能够使用有机的或有机金属化合物以不同的方式实现。能够表明有机金属物质, 所谓的三重态发光体, 相对于纯的有机发光体材料的 OLED 光产率有显著提高。由于这种特性, 有机金属材料的进一步开发具有本质上的重要性。OLED 的功能已经被非常频繁地描述 [i-vi]。使用具有高的发

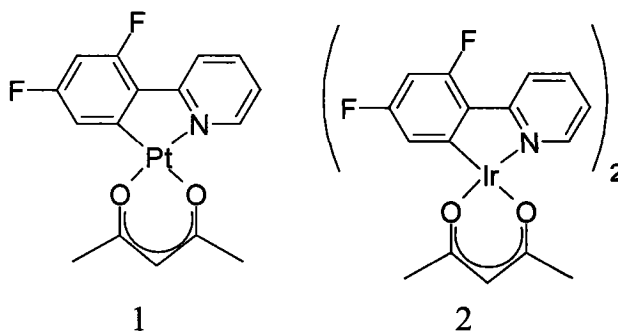
光量子产率的有机金属络合物能够实现特别高的器件效率。这些材料经常被称为三重态发光体或磷光发光体。该认识已经被熟知一段时间了 [i-v]。对于三重态发光体,已经申请或授权了许多保护性的权力 [vii-xix]。

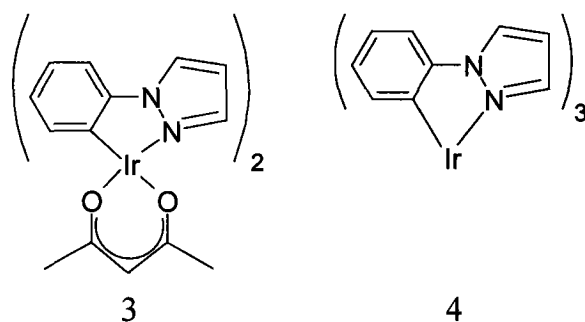
[0008] 三重态发光体具有显著的可能性用于显示器内的发光(作为像素)和照明领域中的发光(例如作为发光壁纸)。非常大量的三重态发光体材料已经获得专利保护,同时在工艺上也正在被用于首批器件中。迄今为止该解决方案存在缺点/问题,更确切地说在以下方面存在缺点/问题:

- [0009] ● OLED 器件中发光体的长期稳定性,
- [0010] ● 热稳定性,
- [0011] ● 对水和氧的化学稳定性,
- [0012] ● 化学变异性,
- [0013] ● 重要的发光颜色的可得性,
- [0014] ● 制造的再现性,
- [0015] ● 电流高效率地转化为光的可实现性,
- [0016] ● 非常高的发光密度同时高效率的可实现性,
- [0017] ● 使用廉价的发光体材料,
- [0018] ● 使用的材料的毒性 / 使用过的发光元件的处理,
- [0019] ● 发蓝色光 OLED 的开发。

[0020] 有机金属三重态发光体已经被成功地用作 OLED 中的发光体材料。尤其是,已经可以利用红色和绿色发光的三重态发光体构造非常高效的 OLED。然而,制造发蓝色光的 OLED 仍旧遇到相当大的困难。除缺乏适合的发光体基质、适合的空穴和 / 或电子传导基质之外,主要的困难之一是迄今为止已知的可用三重态发光体的数量是非常有限的。因为蓝色发光的三重态发光体的最低三重态和基态之间的能量间隔非常大,由于非发光的受激状态,尤其是金属位于中心的 dd^* 态的热占据,发光常常在分子内被猝灭。在先前的制造发蓝色光 OLED 的尝试中,主要使用来自铂系元素的有机金属化合物,例如 Pt(II)、Ir(III)、Os(II)。例如以下描绘了一些结构式 (1-4)。

[0021]





[0023] 然而,迄今为止使用的发蓝色光的三重态发光体在许多方面是不利的。尤其是,合成这样的化合物需要复杂多步(例如两个或多个步骤)耗时的反应。另外,合成这样的有机金属化合物经常在非常高温下(例如 $T \geq 100^\circ\text{C}$) 在有机溶剂中进行。尽管有显著的合成复杂性,但通常仅获得中等到差的产率。因为,另外,稀有的贵金属盐用于该合成,结果是迄今为止可得到的发蓝色光三重态发光体的价格非常高(在€1000/g 的数量级上)。另外,有时发光的量子效率还很低,以及该材料的长期化学稳定性需要改进。

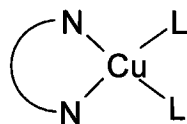
[0024] 作为这些来自铂系元素有机金属化合物的替代物可以使用其它廉价的过渡金属尤其是铜的有机金属络合物。发光的铜(I)络合物已经被熟知一段时间了,例如具有芳族二亚胺配体(例如 1,10-菲咯啉)的铜(I)络合物具有强烈的红色光致发光[xx]。同样,已经描述了许多具有 N-杂芳族[xxi]和/或膦配体[xxii, xxiii, xxiv]显示强烈发光的双核和多核铜(I)络合物。

[0025] 已经提议一些铜(I)络合物作为 OLED 的发光体材料。JP2006/228936(I. Toshihiro)描述了使用具有含氮杂芳族配体,尤其是具有取代的吡唑的双核和三核的 Cu、Ag、Hg 和 Pt 络合物。WO2006/032449A1(A. Vogler 等人)已经描述了使用具有三齿的三膦配体和小的阴离子型配体(例如卤素、CN、SCN 等)的单核铜(I)络合物。然而,与所假设的[xxv]相反,这非常可能是双核络合物[xxvi]。在 US2005/0221115A1(A. Tsuboyama 等人)中已经提出了具有二亚胺配体(例如 1,10-菲咯啉)的电致发光铜(I)络合物,作为该类型的络合物所连接的有机聚合物。同样描述了[xxix]不同的铜(I)/二亚胺络合物和铜簇[xxvii]作为 OLED 和 LEC[xxviii](发光电化学电池)的绿色和红色三重态发光体。具有桥接二齿配体的双核 Cu 络合物描述于 WO2005/054404A1(A. Tsuboyama 等人)中。

发明内容

[0026] 本发明涉及通式 A 的单核中性的铜(I)络合物,及其在光电组件中的用途。

[0027]



[0028] 通式 A

[0029] 在通式 A(以下也被称为 $[(N \cap N)CuL_2]$), $N \cap N$ 代表螯合的 N 杂环的配体,该配体经由两个氮原子与铜中心结合,L 彼此独立地代表膦或肟配体,其中两个配体 L 也可以彼此结合,产生二价配体,或其中一个配体 L 或两个配体 L 也可以与 $N \cap N$ 结合,产生三价或四价的配体。在这种情况下,或者

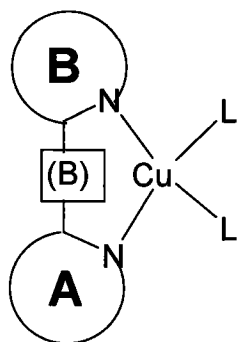
[0030] a) $N \cap N$ 必须是负一价的,两个配体 L(膦和/或肟配体)必须是中性的(优选实

施方式),或

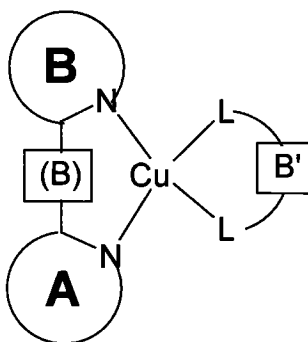
[0031] b) $N \cap N$ 必须是中性的,两个配体 L(膦和 / 或肟配体)合起来必须是带负一价电荷的,从而使通式 A 的铜(I)络合物整体是电中性的。

[0032] 根据本发明通式 A 的单核中性的铜(I)络合物的具体实施方式通过通式 I-IX 的化合物表示,并在以下阐明。

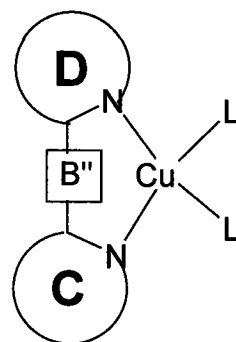
[0033]



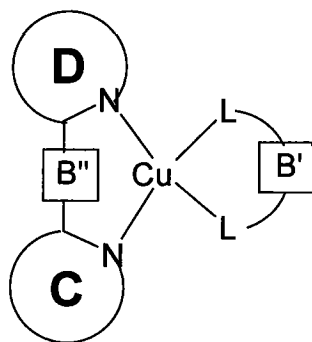
通式 I



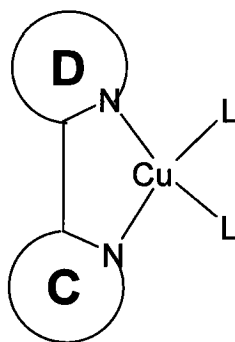
通式 II



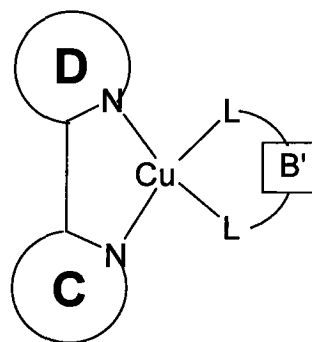
通式 III



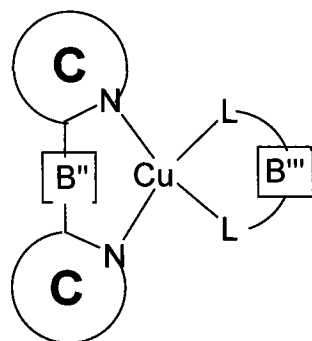
通式 IV



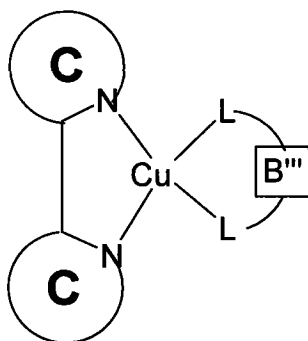
通式 V



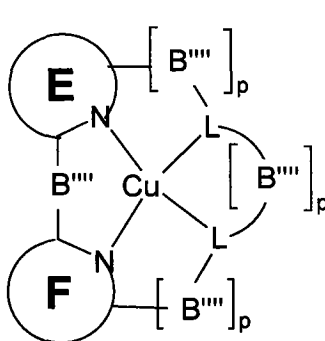
通式 VI



通式 VII



通式 VIII



通式 IX

[0034] 以下解释在通式 I-IX 中使用的符号和标记的含义。

[0035] 迄今为止提供的许多铜络合物通常存在不是中性而是带电荷的缺点。有时,这个缺点在通常的光电组件制造与操作期间会导致问题。例如,带电的络合物缺乏挥发性妨碍通过真空升华施加,带电的发光体在常规的 OLED 操作期间由于高的电场强度可以导致不希望的离子迁移。

[0036] 在所有情况下给出的通式 I-IX 的铜(I)络合物为中性,因为 Cu(I) 是带正一价电

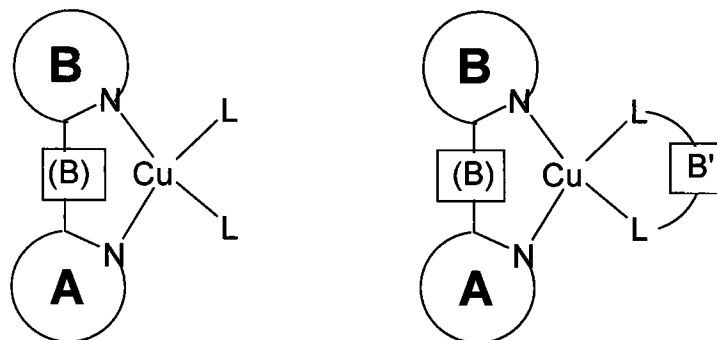
荷,配体之一是带负一价电荷。因此,本发明的单核中性的铜(I)络合物具有一个带负一价电荷的配体和一个中性配体。

[0037] 为了使络合物适合作为 OLED 的蓝色三重态发光体,它们的 S_0-T_1 能量间隔必须足够大 (S_0 = 电子的基态, T_1 = 最低的激发三重态)。能量间隔应该大于 $22,000\text{cm}^{-1}$, 优选大于 $25,000\text{cm}^{-1}$ 。本发明的络合物满足该要求。具有更小的 S_0-T_1 能量间隔的络合物也适合于绿色或红色发光。

[0038] A) 阴离子型配体 N-B-N 和中性配体 L 或 L-B' -L (膦和肼, 一价或二价)

[0039] 优选通式 I 和 II 的络合物, 即

[0040]

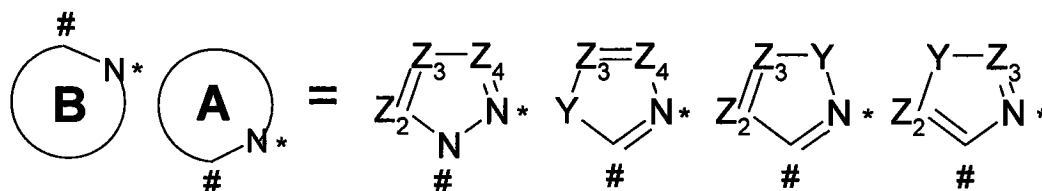


通式 I

通式 II

[0041] 具有带负一价电荷的配体,从而使铜(I)中心离子的正一价电荷被中和。在这些通式中,

[0042]



[0043] 其中

[0044] Z_2-Z_4 在每次出现时相同或者不同地是 N 或 CR;

[0045] R 在每次出现时相同或者不同地选自 H、D、F、Cl、Br、I、CN、 NO_2 、 $\text{N}(\text{R}^1)_2$ 、 $\text{C}(=\text{O})\text{R}^1$ 、 $\text{Si}(\text{R}^1)_3$ 、具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或者硫代烷基基团、具有 3 至 40 个 C 原子的支链或者环状的烷基、烷氧基或者硫代烷基基团或具有 2 至 40 个 C 原子的烯基或炔基基团,它们每个可被一个或多个基团 R^1 取代,其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $\text{R}^1\text{C}=\text{CR}^1$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 、 $\text{Si}(\text{R}^1)_2$ 、 $\text{Ge}(\text{R}^1)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{R}^1)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{C}=\text{Se}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^1$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^1)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^1 、O、S 或 CONR^1 替代,和其中一个或多个 H 原子可被 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 替代,具有 5 至 60 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,在每种情况下它们可以被一个或多个基团 R^1 取代,具有 5 至 60 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基,它们可以被一个或多个基团 R^1 取代,或这些体系的组合,其中两个或多个相邻的取代基 R 可以任选形成单环的或多环的脂族、芳族或杂芳族环系,它们可被一个或多个基团 R^1 取代;

[0046] R^1 在每次出现时相同或者不同地选自 H、D、F、CN、具有 1 至 20 个 C 原子的脂族烃基团、具有 5 至 30 个芳环原子的芳族或杂芳族环系,其中一个或多个 H 原子可被 D、F、Cl、

Br、I 或 CN 替代,其中两个或多个相邻的取代基 R^3 可以彼此形成单或多环的脂族、芳族或杂芳族环系;

[0047] Y 在每次出现时相同或者不同地是 O、S 或 NR;

[0048] (B) 是 R_2B , 其中 R 具有如上提及的含义,例如 H_2B 、 Ph_2B 、 Me_2B 、 $((R^1)_2N)_2B$ 等 (其中 Ph = 苯基, Me = 甲基), 其中 B 代表硼;

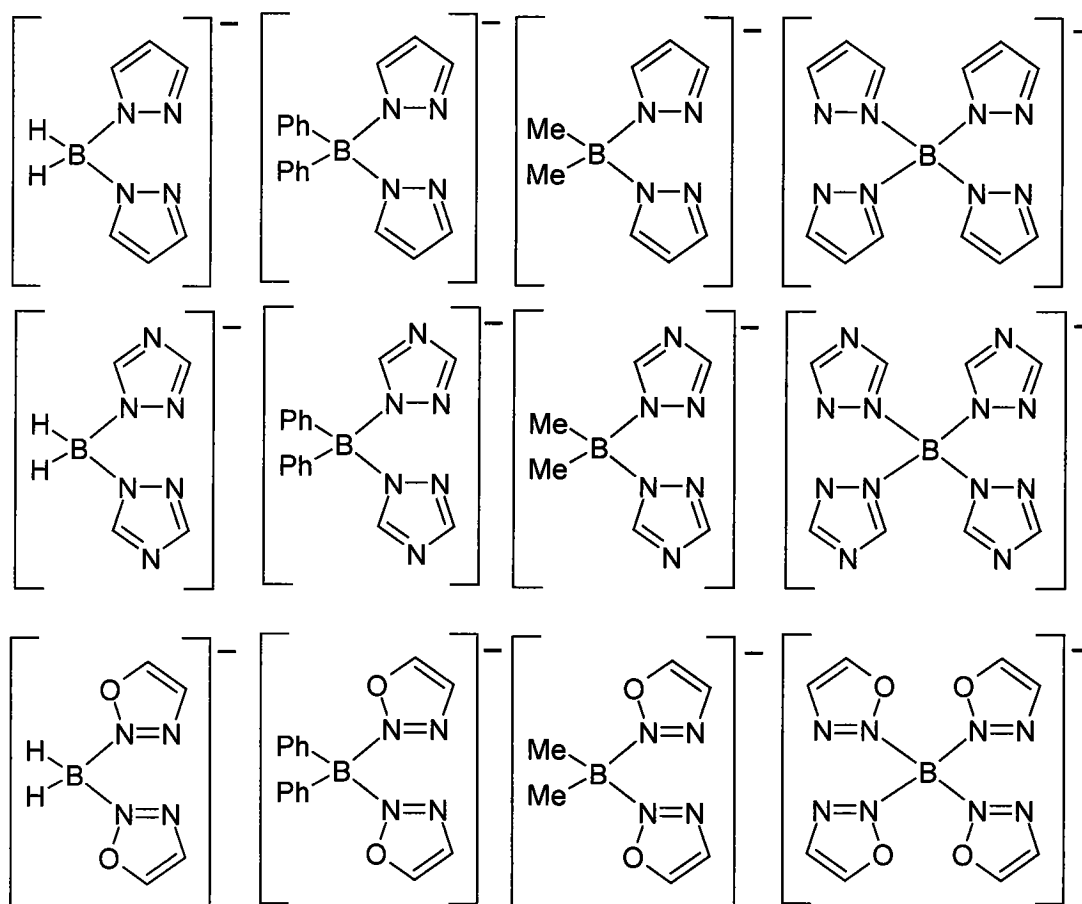
[0049] " *" 表示形成配位键的原子;和

[0050] " #" 表示经由 B 与第二单元结合的原子。

[0051] 以下这些配体被称为 N-B-N。

[0052] 以下实施例旨在说明这些配体:

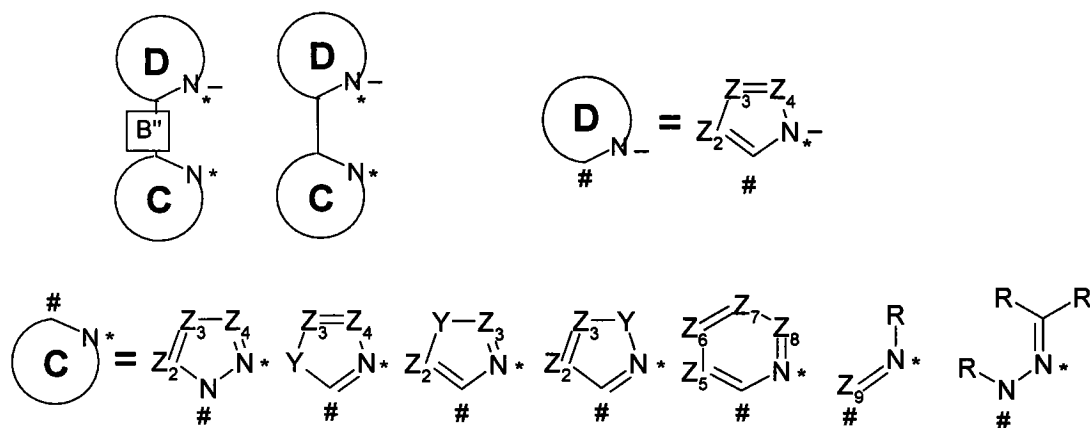
[0053]



[0054] 这些结构也可以被一个或多个基团 R 取代。

[0055] 另外,通式 III-VI 的阴离子型配体也可以是如下通式的氮配体:

[0056]



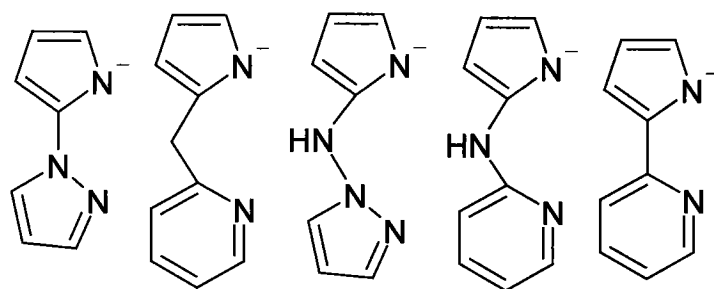
[0057] 其中 Z₂-Z₉ 具有如上对 Z₂-Z₄ 定义相同含义, 其中 R、Y 和符号“*”、“#”具有如上定义相同的含义, 和此外:

[0058] B'' 是中性的桥连基, 尤其是在每次出现时相同或者不同地选自 NR、BR、O、CR₂、SiR₂、C = NR、C = CR₂、S、S = O、SO₂、PR 和 P(=O)R 的二价桥连基。

[0059] 包含桥连基 B'' 的氮配体以下被称为 N-B''-N, 以及不包含桥连基的那些被称为 N ∩ N。

[0060] 以下实施例旨在说明这些配体:

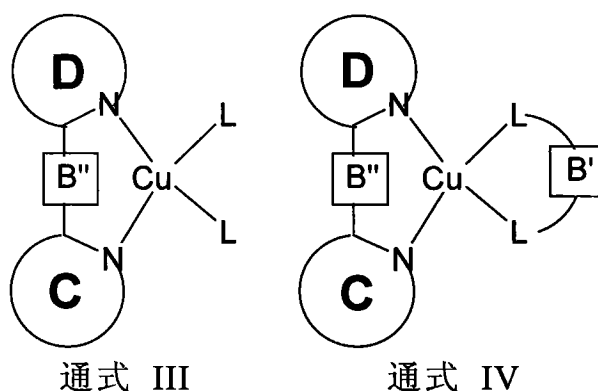
[0061]



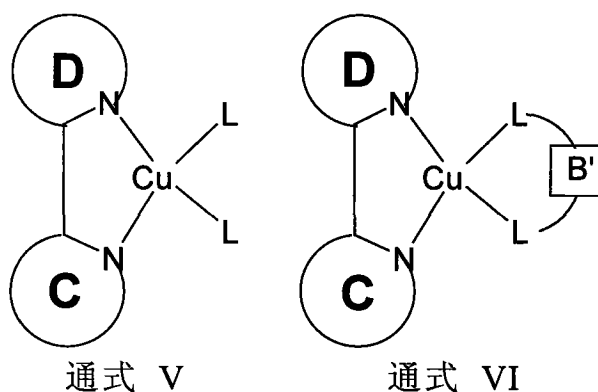
[0062] 这些结构也可以被一个或多个基团 R 取代。

[0063] 因此, 产生通式 III-VI 的络合物:

[0064]



[0065]



[0066] 其中：

[0067] L 是单齿的膦或胂配体 R_3E (其中 $E = P$ 或 As)；

[0068] $L-B'-L$ 是膦基或胂基基团 ($R_2E\#$, 其中 $E = P$ 或 As)，该基团经由桥连基 B' 与另外的基团 L 结合，从而形成双齿配体；和

[0069] B' 是亚烷基或亚芳基或两者的组合，或为 $-O-$ 、 $-NR-$ 或 $-SiR_2-$ 。

[0070] 在本发明的优选实施方式中，E 等于磷。

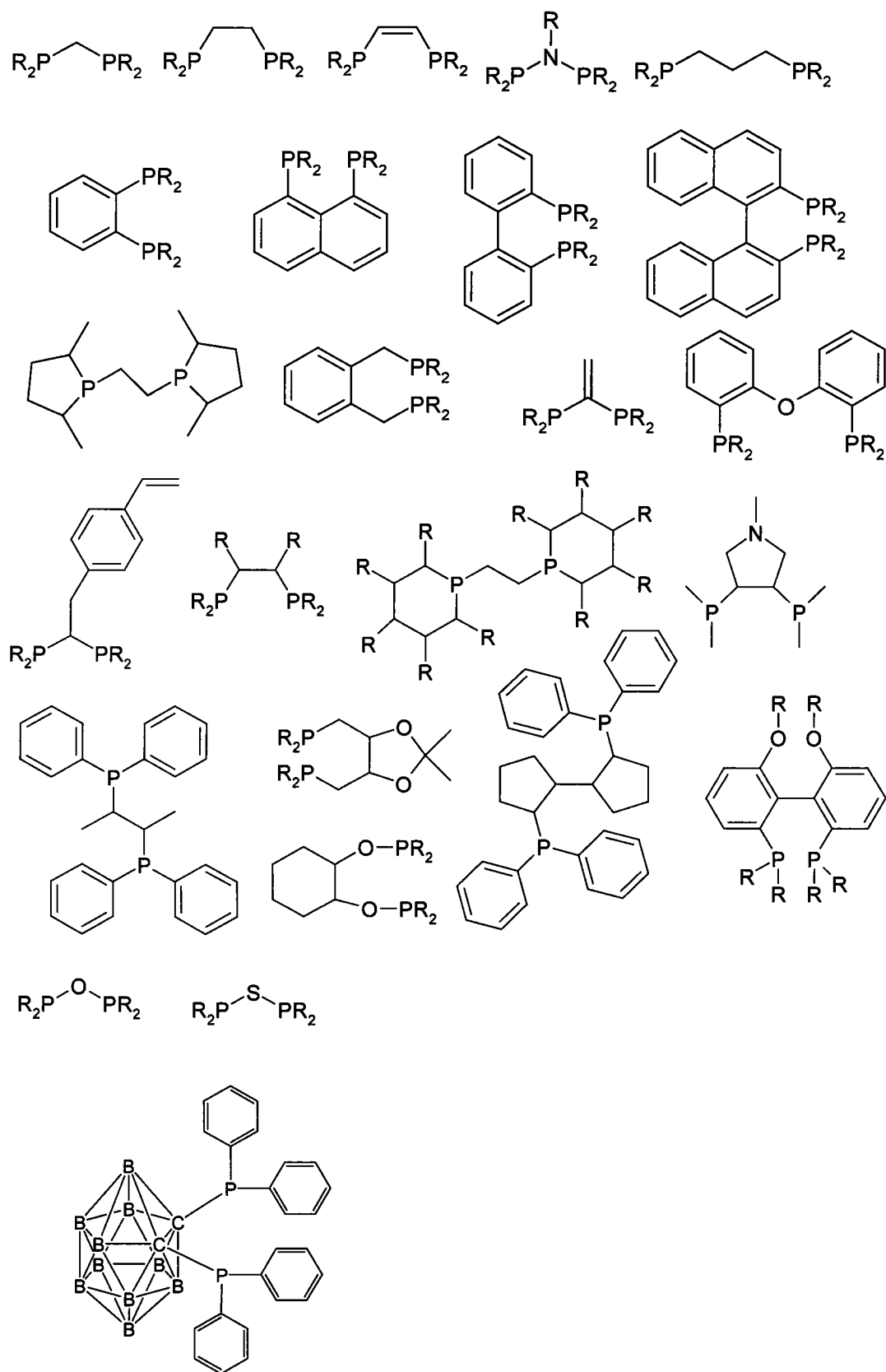
[0071] 以下实施例旨在说明此种情况：

[0072] L 的实施例：

[0073] Ph_3P 、 Me_3P 、 Et_3P 、 Ph_2MeP 、 Ph_2BnP 、(环己基) $_3P$ 、 $(PhO)_3P$ 、 $(MeO)_3P$ 、 Ph_3As 、 Me_3As 、 Et_3As 、 Ph_2MeAs 、 Ph_2BnAs 、(环己基) $_3As$ (Ph = 苯基， Me = 甲基， Et = 乙基， Bn = 苯甲基)。

[0074] $L-B'-L$ 的实施例：

[0075]



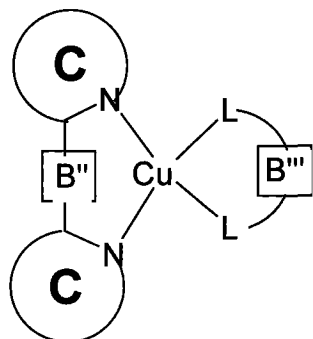
[0076] 等。

[0077] 此处的配体 L 和 L-B' -L 也可以被一个或多个基团 R 取代,其中 R 具有如上提及的含义。

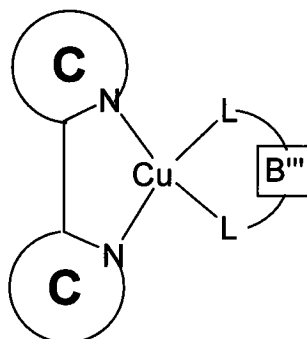
[0078] B) 中性配体 $N-B''$ -N 和阴离子型配体 $L-B''$ ' -L

[0079] 如以上已经说明的,已经描述了作为发光材料的形式为 $[(N \cap N)Cu(R_3P)_2]An$ 或 $[(N \cap N)Cu(P \cap P)]An$ [$(N \cap N)$ = 二亚胺配体, $(P \cap P)$ = 双齿膦配体, An = 阴离子] 的 $Cu(I)$ 络合物,并已经被用于光电子组件中。通式 VII 和 VIII 的金属络合物新颖的特征是中性,这是为什么它们能够被有利地用于相应的应用场合的原因。

[0080]



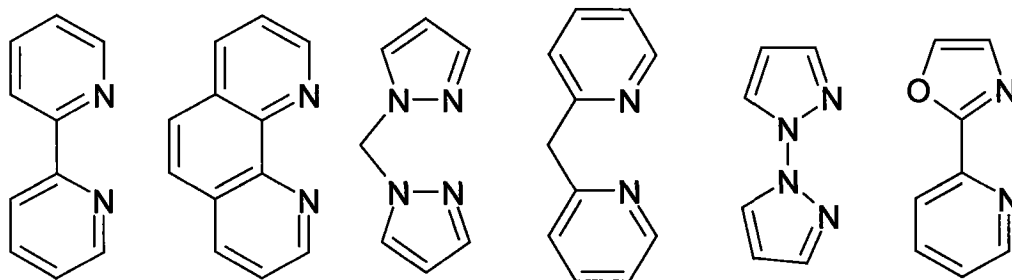
通式 VII



通式 VIII

[0081] 氮杂环如在 A) 中的定义,但桥连基 B'' 是中性的。这形成中性氮配体,例如:

[0082]

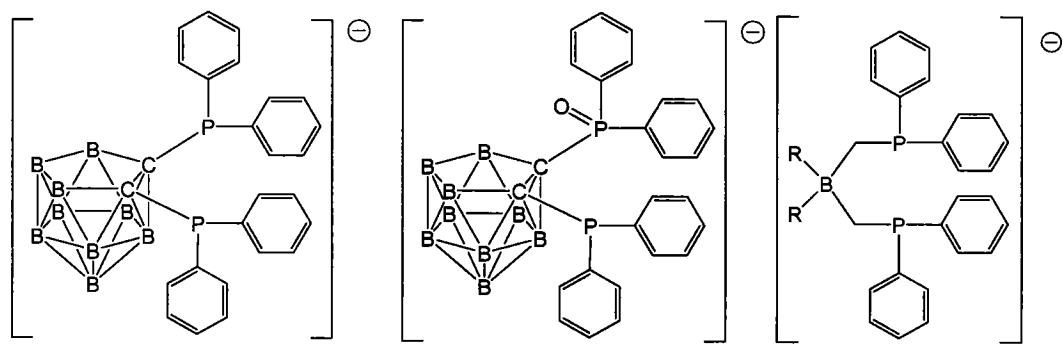


[0083] 此处配体也可以被一个或多个基团 R 取代。

[0084] 以下用 $L-B''-L$ 或 $N' \cap N'$ 表示它们。

[0085] L 同样如在 A) 中的定义。 B''' 是带负一价电荷的桥连基,例如 $R_2B(CH_2)_2$ 或碳硼烷。因此,带负一价电荷膦配体的实施例如下:

[0086]



[0087] 此处配体也可以被一个或多个基团 R 取代。

[0088] 以上提到的中性的和带负一价电荷的氮和膦配体从过渡金属配位化学中是已知的。US 6649801 B2(J. C. Peters 等人)和 US 5627164(S. Gorun 等人)描述了一些具有含硼配体的两性离子型过渡金属络合物作为可能的催化剂。因为 N-杂芳族基团(尤其是吡唑基团)的受激态和膦和膦配体的受激态能量非常高,因此这些配体通常在发光的

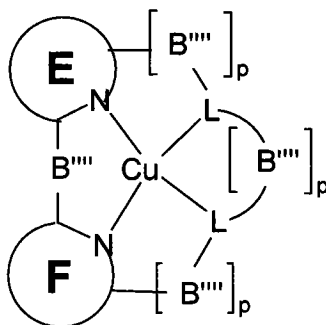
过渡金属络合物中用作辅助配体（即，它们不涉及形成发光原因的 T_1-S_0 跃迁）。专利 WO 2005118606 (H. Konno)、CN 1624070A (Z. H. Lin) 和 US20020182441A1 (M. E. Thompson 等人) 全面描述了 Ir(III)、Pt(II)、Os(II) 络合物作为发光体，该发光体包括 2-苯基吡啶型的环金属化配体作为生色团和吡啶基硼酸酯作为辅助配体。

[0089] 描述的在金属络合物中，A) 带负一价电荷的氮配体 $N-B-N$ (或 $N-B''-N$ 和 $N \cap N$) 和中性配体 L 或 $L-B'-L$ ，和 B) 中性配体 $N-B''-N$ (或 $N' \cap N'$) 和带负一价电荷的配体 $L-B'''-L$ 与四配位的 Cu(I) 中心离子的组合令人惊讶地导致强烈地光致发光的材料。不仅金属原子而且两种配体 $N-B-N$ (或 $N-B''-N$ ， $N \cap N$) 和 $L-B'-L$ 或 $N-B''-N$ (或 $N' \cap N'$) 和 $L-B'''-L$ 的（杂）芳族部分都涉及发光所基于的与 HOMO-LUMO 跃迁相关的电子跃迁。这描述在图 4 中，通过举例表明络合物的限制轨道。

[0090] C) 在 N 配体和 L 之间具有桥连基的络合物

[0091] 优选通式 IX 的中性络合物：

[0092]



[0093] 通式 IX

[0094] 在该通式中，由 E 和 F 表示的 N 杂环彼此独立地具有如以上由 A、B、C 或 D 表示的杂环的相同含义。B''' 彼此独立地具有如上提到的桥连基 B、B'、B'' 或 B''' 相同的含义，或也可以代表单键。符号 p 彼此独立地代表 0、1、2 或 3，优选代表 0、1 或 2，特别优选代表 0 或 1，其中至少一个描述 N 杂环和 L 之间桥连基的符号 p 不等于 0。此处 p = 0 意思是不存在桥连基 B'''。为获得中性络合物，必须适当选择由 E 和 F 表示的 N 杂环和桥连基 B''' 的电荷以使该电荷抵偿 Cu(I) 离子的电荷。

[0095] 如上所述，本发明的化合物用于电子器件中。此处的电子器件是指包括至少一个含至少一种有机化合物的层的器件。然而，该组件也可以包括无机材料或也可以包括完全从无机材料构造的层。

[0096] 该电子器件优选选自有机电致发光器件 (OLED)、有机集成电路 (O-IC)、有机场效应晶体管 (O-FET)、有机薄膜晶体管 (O-TFT)、有机发光晶体管 (O-LET)、有机太阳能电池 (O-SC)、有机光探测器、有机光接收器、有机场猝熄器件 (O-FQD)、发光电化学电池 (LEC)、有机激光二极管 (O-laser)、OLED 传感器，尤其是没有与外界密闭屏蔽的气体传感器和蒸气传感器，和有机等离子体激光发光器件 (D. M. Koller 等人, Nature Photonics 2008, 1-4)，但优选有机电致发光器件 (OLED)。

[0097] 该有机电致发光器件包括阳极、阴极和至少一个发光层。除了这些层，它也可以包括其他的层，例如在每种情况下，一个或多个空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、激子阻挡层和 / 或电荷产生层。例如具有激子阻挡功能的中间层同样可

以引入两个发光层之间。然而,应当指出这些层的每一个不必须都存在。此处的有机电致发光器件可以包括一个发光层或多个发光层。如果存在多个发光层,则优选这些总体具有多个在 380nm 和 750nm 之间的发光峰值,总的得到白色发光,即,能够发荧光或发磷光的各种发光化合物用于该发光层中。特别优选三层体系,其中三个层显示蓝色、绿色和橙色或者红色发光(对于基本结构,例如见 WO 05/011013)。

[0098] 在本发明的优选实施方式中,本发明通式 A 和 I-IX 的络合物用作发光光电组件发光体层中的三重态发光体。尤其是,通过配体 N-B-N(或 N-B''-N 和 N ∩ N) 和 L 或 L-B'-L 适当的组合,也能够获得蓝色发光颜色的发光体物质(见以下实施例 1-3),其中,当使用其他的具有低位三重态的配体时,也可以合成具有其他发光颜色(绿色、红色)发光的 Cu(I) 络合物(也见实施例 4)。

[0099] 本发明的通式 A 和 I-IX 的络合物也可以用作例如有机太阳能电池中光电组件的吸收剂层的吸收剂材料。

[0100] 在本发明的实施方式中,该类型光电组件中发光体或吸收剂层中的铜(I)络合物的比例是 100%。在可选的实施方式中,在发光体或吸收剂层中铜(I)络合物的比例是 1% -99%。

[0101] 作为光学的发光组件尤其是 OLED 中发光体的铜(I)络合物的浓度有利地为 1% -10%。

[0102] 可与铜(I)络合物组合使用的适当的基质优选选自例如根据 W004/013080、WO 04/093207、WO 06/005627 或未公布的申请 DE102008033943.1 的芳族酮、芳族氧化膦、芳族亚砷和芳族砷;三芳基胺、咪唑衍生物,例如 CBP(N,N-二咪唑基联苯)和公开在 W005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527 或 W008/086851 中的咪唑衍生物;例如根据 WO 07/063754 或 WO 08/056746 的吡啶并咪唑衍生物;例如根据 EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160 的氮杂咪唑衍生物;例如根据 WO 07/137725 的双极性基质;例如根据 WO 05/111172 的硅烷;例如根据 WO 06/117052 的氮杂硼杂环戊二烯和硼酸酯;例如根据未公布的申请 DE102008036982.9、WO 07/063754 或 WO 08/056746 的三嗪衍生物;例如根据 EP 652273 或 WO 09/062578 的锌络合物;和例如根据未公布的申请 DE102008056688.8 的二氮杂硅杂环戊二烯和四氮杂硅杂环戊二烯衍生物。也可以优选使用两种或多种这些基质的混合物,尤其是使用至少一种空穴传输基质和至少一种电子传输基质的混合物。

[0103] 在有机电致发光器件另外的层,例如空穴注入或传输层或电子传输层中也可以使用本发明的化合物。由于铜(I)离子相对容易的可氧化性,该材料也特别适合作为空穴注入或空穴传输材料。

[0104] 通常,所有其它通常用于有机半导体领域中,尤其是有机电致发光器件领域的材料,例如空穴注入和传输材料、电子注入和传输材料、空穴阻挡材料、激子阻挡材料等根据本发明都能够用于其它的层中。因此,本领域普通技术人员能够在不需要创造性劳动的情况下将有机电致发光器件已知的所有材料与本发明的化合物结合使用。

[0105] 本发明也涉及电子器件,尤其是如上提及的电子器件,该电子器件包括本发明描述的铜(I)络合物。此处的电子组件优选形式为有机发光组件、有机二极管、有机太阳能电池、有机晶体管、有机发光二极管、发光电化学电池、有机场效应晶体管或有机激光器。

[0106] 此外优选这样的电子器件,尤其是这样的有机电致发光器件,特征在于一个或多个层通过升华工艺施加,其中在真空升华设备中,在低于 10^{-5} 毫巴,优选低于 10^{-6} 毫巴的初压下通过气相沉积施加该材料。然而,也可以使用更低的初压,例如低于 10^{-7} 毫巴的初压。

[0107] 同样优选这样的电子器件,尤其是这样的有机电致发光器件,特征在于通过 OVPD(有机气相沉积)方法或者通过载气升华作用施加一个或多个层,其中,在 10^{-5} 毫巴至 1 巴之间的压强下施加所述材料。该方法中的特别的例子是 OVJP(有机蒸气喷印)方法,其中该材料通过喷管直接施加,因此是结构化的(例如 M. S. Arnold 等人, Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301)。

[0108] 进一步优选这样的电子器件,尤其是这样的有机电致发光器件,特征在于从溶液中比如通过旋涂,或者通过任何希望的印刷方法比如丝网印刷,胶版印刷或者平版印刷产生一个或多个层,但是特别优选 LITI(光引发热敏成像,热熔移印)或者喷墨印刷。为了该目的需要例如通过适当的取代获得的可溶性化合物。该施加也可以通过胶状悬浮液借助于湿化学方法进行。如果借助于湿化学方法通过胶状悬浮液进行施加,则粒子大小优选 $< 10\text{nm}$,特别优选 $< 1\text{nm}$ 。

[0109] 本领域普通技术人员通常熟知的这些方法能够在不需要创造性劳动的情况下被应用于包括本发明的化合物的有机电致发光器件中。混合式的方法,其中对于不同的层合并如上提到的多个方法,同样是可能的。本发明同样涉及这些方法。

[0110] 本发明的化合物非常适用于电子器件中,尤其是当用于有机电致发光器件中时,产生高效率、长寿命和良好的彩色坐标。

附图说明

[0111] 附图

[0112] 尤其是来自于本发明铜(I)络合物的有利的实施方式显示于附图中,并使用它们获得试验数据。附图说明如下:

[0113] 图 1 显示 OLED 作用模式的图示和简化的说明(施加的层仅具有例如约 300nm 的厚度);

[0114] 图 2 显示限制轨道的形状: $[\text{Cu}(\text{pz}_2\text{BH}_2)(\text{pop})]$ 的 HOMO(左边的)和 LUMO(右边的)(见实施例 1)(在 B3LYP/LANL2DZ 理论能级处进行 DFT 计算,使用的起始几何形状是 $[\text{Cu}(\text{pz}_2\text{BH}_2)(\text{pop})]$ 的晶体结构);

[0115] 图 3 显示 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{Bpz}_2)(\text{pop})]$ 分子的 ORTEP 图象;

[0116] 图 4 显示作为纯多晶材料(a)和作为 PMMA 薄膜掺杂物(b)研究的 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{Bpz}_2)(\text{pop})]$ 的光致发光光谱;

[0117] 图 5 显示 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{B}(5\text{-Me-pz})_2)(\text{pop})]$ 分子的 ORTEP 图象;

[0118] 图 6 显示 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{B}(5\text{-Me-pz})_2)(\text{pop})]$ 作为纯多晶材料的光致发光光谱;

[0119] 图 7 显示 $[\text{Cu}(\text{Bpz}_4)(\text{pop})]$ 分子的 ORTEP 图象;

[0120] 图 8 显示 $[\text{Cu}(\text{Bpz}_4)(\text{pop})]$ 作为纯多晶材料的光致发光光谱;

[0121] 图 9 显示 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{Bpz}_2)(\text{dppb})]$ 分子的 ORTEP 图象;

[0122] 图 10 显示 $[\text{Cu}(\text{Bpz}_4)(\text{pop})]$ 作为纯多晶材料的光致发光光谱;

[0123] 图 11 显示具有包括本发明铜络合物的发光体层的 OLED 器件的实施例,所述的发

光体层能够借助于湿化学方法施加（层厚度数据是说明性的值）；

[0124] 图 12 显示能够通过真空升华技术制造，在发光体层中包括本发明络合物的 OLED 器件的实施例；和

[0125] 图 13 显示包括本发明可升华的铜络合物作为发光体材料的不同的高效 OLED 器件的实施例。

[0126] 参考文献

[0127] [i] C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, S. Lamansky, M. E. Thompson, R. C. Kwong, Appl. Phys. Lett. 2001, 78, 1622.

[0128] [ii] X. H. Yang, D. C. Müller, D. Neher, K. Meerholz, Adv. Mater. 2006, 18, 948 ; X. H. Yang, D. Neher, Appl. Phys. Lett. 2004, 84, 2476.

[0129] [iii] J. Shinar (ed.), Organic light-emitting devices—A survey, AIP-Press, Springer, New York, 2004.

[0130] [iv] H. Yersin, Top. Curr. Chem. 2004, 241, 1.

[0131] [v] H. Yersin (ed.), Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials, Wiley-VCH, Weinheim 2008.

[0132] [vi] Z. H. Kafafi, Organic Electroluminescence, Taylor&Francis, Boca Raton, 2005.

[0133] [vii] M. E. Thompson, P. I. Djurovich, J. Li (University of Southern California, Los Angeles, CA), WO 2004/017043 A2, 2004.

[0134] [viii] M. E. Thompson, P. I. Djurovich, R. Kwong (University of Southern California, Los Angeles, CA, Universal Display Corp, Ewing, NY), WO 2004/016711A1, 2004.

[0135] [ix] A. Tsuboyama, S. Okada, T. Takiguchi, K. Ueno, S. Igawa, J. Kamatani, M. Furugori, H. Iwawaki (Canon KK, Tokyo), WO 03/095587A1, 2003.

[0136] [x] C. -M. Che, US 2003/0205707A1, 2003.

[0137] [xi] C. -M. Che, W. Lu, M. C. -W. Chan, US 2002/0179885A1, 2002.

[0138] [xii] J. Kamatani, S. Okada, A. Tsuboyama, T. Takiguchi, S. Igawa, US 2003/186080A1, 2003.

[0139] [xiii] P. **Stößel**, I. Bach, A. Büsing (Covion Organic Semiconductors GmbH), DE 10350606A1, 2005.

[0140] [xiv] M. Bold, C. Lennartz, M. Egen, H. -W. Schmidt, M. Thelakkat, M. **Bäte**, C. Neuber, W. Kowalsky, C. Schildknecht (BASF AG), DE10338550A1, 2005.

[0141] [xv] C. Lennartz, A. Vogler, V. Pawlowski (BASF AG), DE10358665A1, 2005.

[0142] [xvi] B. Hsieh, T. P. S. Thoms, J. P. Chen (Canon KK, Tokyo), US2006/989273B2, 2006.

[0143] [xvii] N. Schulte, S. Heun, I. Bach, P. Stoessel, K. Treacher (Covion Organic Semiconductors), WO 2006/003000A1, 2006.

[0144] [xviii] A. Vogler, V. Pawlowski, H. -W. Schmidt, M. Thelakkat (BASF AG), WO 2006/032449A1, 2006.

- [0145] [^{xix}] T. K. Hatwar, J. P. Spindler, R. H. Young (Eastman Kodak Co), WO 2006/028546A1, 2006.
- [0146] [^{xx}] P. A. Breddels, P. A. M. Berdowski, G. Blasse, D. R. McMillin, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1982, 78, 595 ; S. -M. Kuang, D. G. Cuttall, D. R. McMillin, P. E. Fanwick, R. A. Walton, Inorg. Chem. 2002, 41, 3313 ; D. G. Cuttall, S. -M. Kuang, P. E. Fanwick, D. R. McMillin, R. A. Walton, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 6.
- [0147] [^{xxi}] K. R. Kyle, C. K. Ryu, J. A. DiBenedetto, P. C. Ford, J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 2954 ; H. Araki, K. Tsuge, Y. Sasaki, S. Ishizaka, N. Kitamura, Inorg. Chem. 2005, 44, 9667.
- [0148] [^{xxii}] A. Tsuboyama, K. Kuge, M. Furugori, S. Okada, M. Hoshino, K. Ueno, Inorg. Chem. 2007, 46, 1992.
- [0149] [^{xxiii}] M. T. Buckner, D. R. McMillin, J. C. S. Chem. Comm., 1978, 759 ; R. A. Rader, D. R. McMillin, M. T. Buckner, T. G. Matthews, D. J. Casadonte, R. K. Lengel, S. B. Whittaker, L. M. Darmon, F. E. Lytle, J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 5906 ; C. E. A. Palmer, D. R. McMillin, Inorg. Chem. 1987, 26, 3837.
- [0150] [^{xxiv}] C. -L. Chan, K. -L. Cheung, W. H. Lam, E. C. -C. Cheng, N. Zhu, S. W. -K. Choi, V. W. -W. Yam, Chem. Asian J. 2006, 1-2, 273.
- [0151] [^{xxv}] V. Palowski, G. **Knör**, C. Lennartz, A. Vogler, Eur. J. Inorg. Chem. 2005, 3167.
- [0152] [^{xxvi}] M. I. Bruce, N. N. Zaitseva, B. W. Skelton, N. Somers, A. H. White, Inorg. Chim. Acta 2007, 360, 681.
- [0153] [^{xxvii}] Y. Ma, C. -M. Che, H. -Y. Chao, X. Zhou, W. -H. Chan, J. Shen, Adv. Mater. 1999, 11, 852.
- [0154] [^{xxviii}] Q. Zhang, Q. Zhou, Y. Cheng, L. Wang, D. Ma, X. Jing, F. Wang, Adv. Mater. 2004, 16, 432 ; N. Armaroli, G. Accorsi, M. Holler, O. Moudam, J. -F. Nierengarten, Z. Zhou, R. T. Wegh, R. Welter, Adv. Mater. 2006, 18, 1313.
- [0155] [^{xxix}] Q. Zhang, Q. Zhou, Y. Cheng, L. Wang, D. Ma, X. Jing, F. Wang, Adv. Funct. Mater. 2006, 16, 1203 ; Q. Zhang, J. Ding, Y. Cheng, L. Wang, Z. Xie, X. Jing, F. Wang, Adv. Funct. Mater. 2007, 17, 2983.

具体实施方式

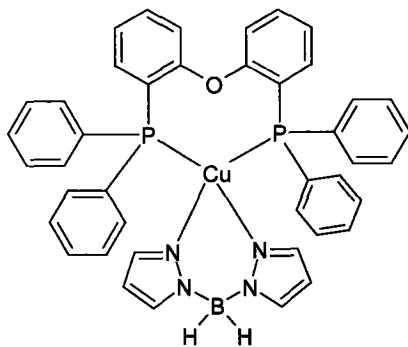
[0156] 实施例

[0157] 现在参考附图通过实施例解释本发明, 不希望它将本发明限制于此。从本发明在不需要创造性劳动的情况下, 本领域普通技术人员能够在发明内容公开的整个范围内实施本发明, 制备本发明的其它络合物, 并将它们用于电子器件中或使用本发明的方法。

[0158] 实施例 1

[0159] [Cu(H₂Bpz₂)(pop)]

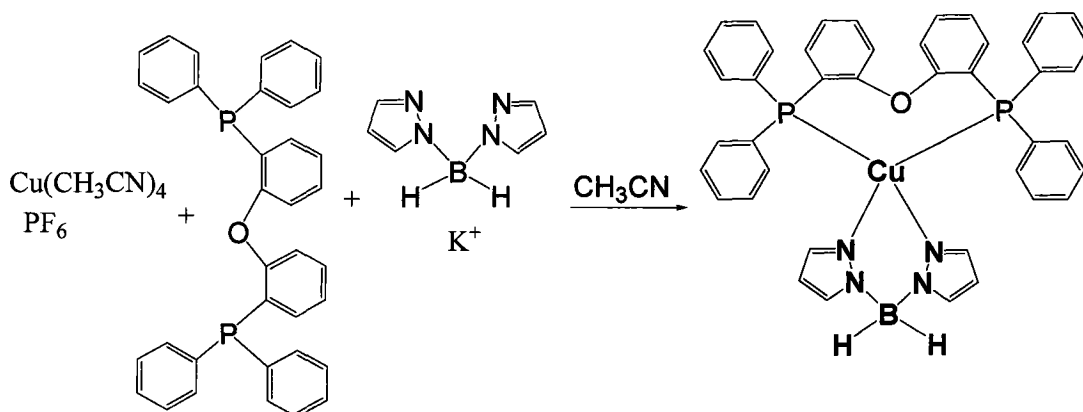
[0160]



[0161] 制备

[0162] $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{PF}_6)_2$ (0.186g, 0.500mmol) 和双(2-二苯基膦基苯基)醚 (pop, 0.269g, 0.500mmol) 在乙腈 (15ml) 中的溶液在氩气氛下搅拌 30 分钟。然后将 $\text{K}[\text{H}_2\text{Bpz}_2]$ (0.093g, 0.500mmol) 加入到该溶液中, 得到的混合物在氩气氛下搅拌另外的 2 小时。过滤去得到的白色沉淀, 用 5ml 的乙腈洗涤三次。产率, 0.313g, 84%。

[0163]



[0164] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 298K) : δ 7.59 (d, 2H), 7.05–7.22 (m, br, 20H), 6.78–6.87 (m, br, 6H), 6.68–6.71 (m, br, 2H), 5.84 (t, 2H), 5.30 (s, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: δ 128.2, 129.2, 130.6, 132.8, 134.0, 134.3, 140.1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: δ -17.23 (s), -18.75 (s). ES-MS : $m/e = 749.3(\text{MH}^+, 100.0\%), 750.3(58.0\%), 748.2(24.0\%), 752.3(21.5\%), 753.3(4.8\%)$. EA : 测定 : C, 61.72 ; H, 4.52 ; N, 6.72% ; 计算 : C, 61.93 ; H, 4.59 ; N, 6.72 (对于 $\text{C}_{43}\text{H}_{38}\text{BCuN}_4\text{OP}_2\text{Cl}_2$)。

[0165] 晶体结构

[0166] 络合物的 ORTEP 图象显示于图 3 中。

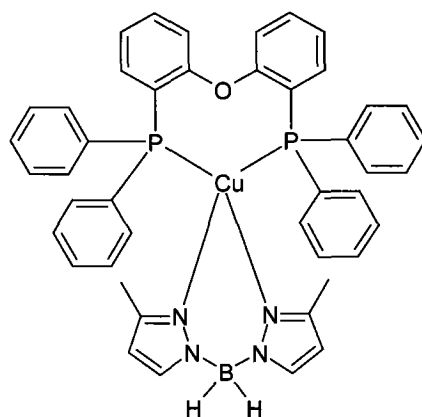
[0167] 光致发光性能

[0168] 络合物的光致发光性能显示于图 4

[0169] 实施例 2

[0170] $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{B}(5\text{-Me-pz})_2)(\text{pop})]$

[0171]



[0172] 制备

[0173] 制备途径类似于 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{Bpz}_2)(\text{pop})]$ (实施例 1)。产率 81%。 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 298\text{K})$: δ 7.52(d, 2H), 7.35–7.29(m, br, 10H), 7.22(d, 4H), 7.12(t, 8H), 6.99(td, 2H), 6.86(td, 2H), 6.72–6.67(m, br, 2H), 6.61–6.58(m, 2H), 5.76(d, 2H), 1.46(s, 6H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: δ 14.07, 103.1, 119.6, 124.1, 128.1, 128.2, 129.2, 130.4, 132.5, 132.6, 133.8, 133.4, 134.5, 134.7, 135.4, 148.9, 157.0. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: δ -14.89(s), -16.18(s), -17.14(s). ES-MS: $m/e = \text{MH}^+$, 772.2(100.0%), 778.2(57.0%), 780.2(22.2%), 781.2(6.8%). EA: 测定: C, 68.45; H, 5.10; N, 7.33%; 计算: C, 68.00; H, 5.19; N, 7.21(对于 $\text{C}_{49}\text{H}_{43}\text{BCuN}_8\text{OP}_2\text{Cl}_2$)。

[0174] 晶体结构

[0175] 络合物的 ORTEP 图象显示于图 5 中。

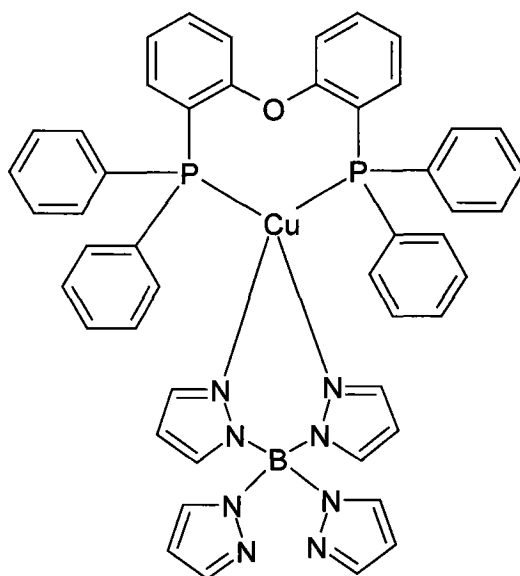
[0176] 光致发光性能

[0177] 络合物的光致发光性能显示于图 6 中。

[0178] 实施例 3

[0179] $[\text{Cu}(\text{Bpz}_4)(\text{pop})]$

[0180]



[0181] 制备

[0182] 合成途径类似于 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{Bpz}_2)(\text{pop})]$ (实施例 1)。产率 79%。 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3,$

298K) : δ 7.38 (br, 4H), 7.05–7.24 (m, br, 20H), 6.76–6.98 (m, br, 6H), 6.68–6.71 (m, br, 2H), 5.85 (t, 4H), 5.30 (s, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR : δ 104.4, 106.3, 120.3, 124.4, 124.8, 126.4, 128.2, 128.3, 128.5, 128.6, 129.3, 129.7, 130.8, 131.5, 131.6, 131.8, 132.0, 133.2, 133.3, 133.4, 133.8, 134.0, 134.1, 135.3, 135.9, 141.7, 157.8, 157.9, 158.1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR : δ -14.37 (s). ES-MS : $m/e = 881.4 (\text{MH}^+, 100.0\%), 882.4 (63.0\%), 883.4 (59.0\%), 884.3 (26.1\%), 880.4 (23.2\%), 885.4 (6.3\%), 886.3 (1.4\%)$. EA : 测定 : C, 61.55 ; H, 4.48 ; N, 11.63% ; 计算 : C, 60.85 ; H, 4.48 ; N, 11.59 (对于 $\text{C}_{49}\text{H}_{43}\text{BCuN}_8\text{OP}_2\text{Cl}_2$)。

[0183] 晶体结构

[0184] 络合物的 ORTEP 图象显示于图 7 中。

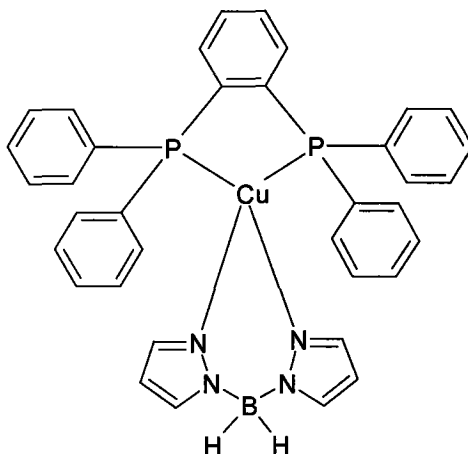
[0185] 光致发光性能

[0186] 络合物的光致发光光谱显示于图 5 中。

[0187] 实施例 4

[0188] $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{Bpz}_2)(\text{dppb})]$

[0189]



[0190] 合成途径

[0191] 合成途径类似于 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{Bpz}_2)(\text{pop})]$ (实施例 1)。产率 80%。 ^1H -NMR (CDCl_3 , 298K) : δ 7.38 (br, 4H), 7.05–7.24 (m, br, 20H), 6.76–6.98 (m, br, 6H), 6.68–6.71 (m, br, 2H), 5.85 (t, 4H), 5.30 (s, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR : δ 103.0, 128.4, 128.5, 128.6, 128.9, 129.0, 129.2, 130.3, 132.5, 132.9, 133.0, 133.1, 133.8, 134.1, 134.3, 134.5, 134.6, 134.7, 139.9, 142.7, 143.2, 143.6. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR : δ -1.96 (s), -7.37 (s). ES-MS : $m/e = 657.1 (\text{MH}^+, 100.0\%), 658.1 (52.4\%), 656.1 (34.6\%), 660.1 (14.1\%), 661.1 (4.2\%)$. EA : 测定 : C, 65.42 ; H, 4.86 ; N, 8.42% ; 计算 : C, 65.81 ; H, 4.91 ; N, 8.53 (对于 $\text{C}_{49}\text{H}_{43}\text{BCuN}_8\text{OP}_2$)。

[0192] 晶体结构

[0193] 络合物的 ORTEP 图象显示于图 9 中。

[0194] 光致发光性能

[0195] 作为纯多晶材料的 $[\text{Cu}(\text{Bpz}_4)(\text{pop})]$ 的光致发光光谱显示于图 10 中。

[0196] 实施例 5 : OLED 器件

[0197] 本发明的铜络合物能用作 OLED 器件的发光体物质。例如,在典型的 OLED 层状结构中能够实现良好的功率效率,其中所述典型 OLED 层状结构由 ITO 阳极、包括 PEDOT/PSS

的空穴导体、本发明的发光体层、任选的空穴阻挡层、电子导体层、用于改进电子注入的薄的 LiF 或 CsF 间层和金属电极（阴极）组成。总厚度为几百 nm 的这些不同的层例如能够被施加到玻璃基板或另外的载体材料上。相应的样品器件显示于图 11 中。

[0198] 图 11 中显示的层的含义如下：

[0199] 1. 使用的载体材料能够是玻璃或任何其它适当的固体或挠性的透明材料。

[0200] 2. ITO = 氧化锡铟。

[0201] 3. PEDOT/PSS = 聚乙烯二氧噻吩 / 聚苯乙烯磺酸。这是水可溶的空穴导体材料 (HTL = 空穴传输层)。

[0202] 4. 发光体层, 通常缩写为 EML, 包括本发明的发光体物质。该材料能够例如溶解在有机溶剂中, 这能够防止置于下面的 PEDOT/PSS 层的溶解。本发明的发光体物质以能阻止或显著限制自猝灭过程或三重态 - 三重态湮灭的浓度使用。高于 2% 但低于 12% 的浓度被证明是非常适当的。

[0203] 5. ETL = 电子传输材料。例如, 可以使用可以气相沉积的 Alq_3 。厚度例如是 40nm。

[0204] 6. 例如 CsF 或 LiF 的非常薄的间层降低电子注入势垒并保护 ETL 层。该层通常通过气相沉积施加。为了进一步简化 OLED 结构, 能够任选省略 ETL 和 CsF 层。

[0205] 7. 借助于气相沉积施加导电的阴极层。Al 代表实施例。也可以使用 Mg : Ag (10 : 1) 或其它的金属。

[0206] 施加到器件的电压例如是 3-15V。

[0207] 通过图 12 和 13 显示另外的实施方式, 其中通过真空升华技术制造包括本发明的发光体物质的 OLED 器件。

[0208] 图 13 中显示的层的含义如下：

[0209] 1. 使用的载体材料能够是玻璃或任何其它适当的固体或挠性的透明材料。

[0210] 2. ITO = 氧化锡铟。

[0211] 3. HTL = 空穴传输层。例如 40nm 厚度的例如 α -NPD 能够用于该目的。显示于图 13 中的结构能够通过层 2 和 3 之间适当的另外的层补充, 所述另外的层能改善空穴注入 (例如铜酞菁 (CuPc, 例如 10nm 的厚度))。

[0212] 4. 该电子阻挡层是用来保证抑制电子到阳极的传递, 因为电流仅引起电阻损耗 (例如厚度 30nm)。如果 HTL 层本质上已经是差的电子导体, 则能够省略该层。

[0213] 5. 该发光体层包括本发明的发光体材料或由本发明的发光体材料组成。对于本发明可升华的材料, 这能够通过升华施加。层厚度例如能够在 50nm 和 200nm 之间。对于发绿色或红色光的本发明的发光体材料, 通常的基质例如 CBP (4,4'-双(N-咔唑基)联苯) 是适当的。对于本发明的发蓝色光的发光体材料, 能够使用 UHG 基质 (例如见 M. E. Thompson 等人, Chem. Mater. 2004, 16, 4743) 或其它所谓的宽隙基质。

[0214] 6. 该空穴阻挡层是用来减少由空穴到阴极电流所引起的电阻损耗。该层例如能够具有 20nm 的厚度。适当的材料例如是 BCP (4,7-二苯基-2,9-二甲基菲咯啉 = 深亚铜试剂)。

[0215] 7. ETL = 电子传输材料。例如, 可以使用可以气相沉积的 Alq_3 。厚度例如是 40nm。

[0216] 8. 例如 CSF 或 LiF 的非常薄的间层降低电子注入势垒并保护 ETL 层。该层通常通过气相沉积施加。

[0217] 9. 借助于气相沉积施加导电的阴极层。A1 代表实施例。也可以使用 Mg : Ag (10 : 1) 或其它的金属。

[0218] 施加到器件的电压例如是 3-15V。

[0219] 实施例 6 : 从溶液制造和表征有机电致发光器件

[0220] 通过以下概述的通用的方法制造 LED。在个别情况下, 需要调整以适应特定的环境 (例如改变层厚度以实现最佳效率或色彩)。

[0221] 用于制造 OLED 的一般方法:

[0222] 基于已经在文献中 (例如在 WO 2004/037887A2 中) 多次描述的聚合物发光二极管 (PLED) 的制造, 制造这样的组件。在本发明的情况下, 本发明的化合物以及提及的基质或基质-材料组合物溶解在甲苯、氯苯或 DMF 中。这种溶液典型的固体含量在 10 和 25 克/升之间, 如果在所述的范围时, 则通过旋涂能实现对于器件典型的 80nm 的层厚度。

[0223] 类似如上提及的一般方法制造具有以下结构的 OLED:

[0224] PEDOT 20nm (从水中旋涂; PEDOT 购买自 BAYER

[0225] AG; 聚 [3,4-亚乙基二氧基-2,5-噻吩])

[0226] 基质 + 发光体 80nm, 10wt% 的发光体 (从甲苯、氯苯或 DMF

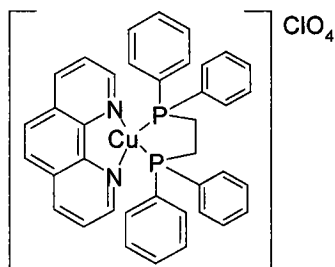
[0227] 中旋涂)

[0228] Ba/Ag 10nm 的 Ba/150nm 的 Ag 作为阴极。

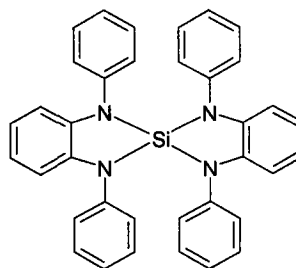
[0229] 结构化的 ITO 基层和所谓的缓冲层材料 (PEDOT, 实际上为 PEDOT:PSS) 是市场上可买到的 (从 Technoprint 及其它地方获得 ITO, 从 H. C. Starck 获得作为 Clevios Baytron P 水分散体的 PEDOT:PSS)。

[0230] 为清楚起见以下描绘了现有技术的发光体 E1 和基质 M 的结构:

[0231]



发光体 E1

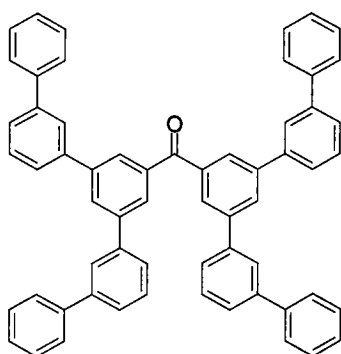


M1

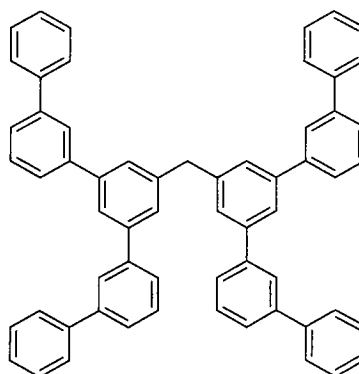
[0232]

(US 2005/0221115)

(DE10200856688.8)

**M2**

(DE102008033943.1)

**M3**

(DE102008033943.1)

[0233] 在惰性气体气氛下,在本发明情况下为氩气氛下,通过旋涂施加发光层,并通过在 120℃加热 10 分钟干燥。最后,通过真空气相沉积施加钡和银阴极。溶液加工的器件特征在于标准方法;提及的 OLED 实施例还没有被优化。

[0234] 表 1 显示出在 100cd/m² 下的效率和电压,以及颜色。

[0235] 表 1 :器件结果

[0236]

实施例	基质 发光体	在 100 cd/m ² 的 EQE [%]	在 100 cd/m ² 的电压 [V]	CIE x / y
实施例 7 (比较)	M1 (20%) M3 (70%) 发光体 E1	4.3	8.4	0.45 / 0.49
实施例 8	M1 (65%) M3 (25%) 实施例 1	5.7	5.6	0.12 / 0.26
实施例 9	M3 实施例 2	3.0	6.5	0.11 / 0.23
实施例 10	M2 (55%) M3 (35%) 实施例 3	3.5	6.3	0.12 / 0.25
实施例 11	M1 (20%) M3 (70%) 实施例 4	9.3	4.8	0.46 / 0.52

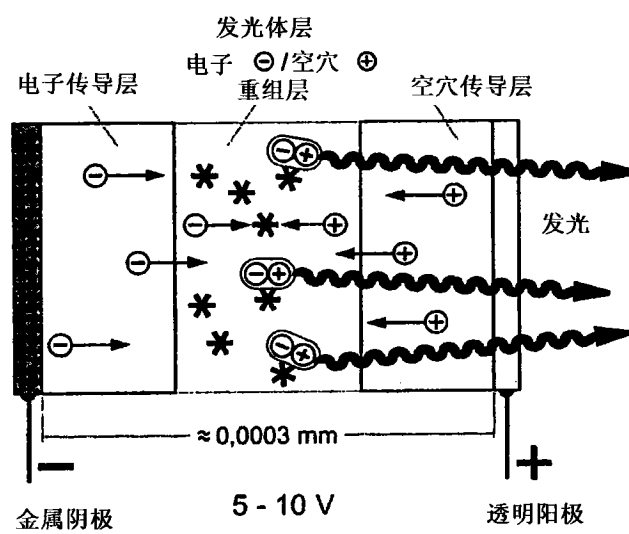


图 1

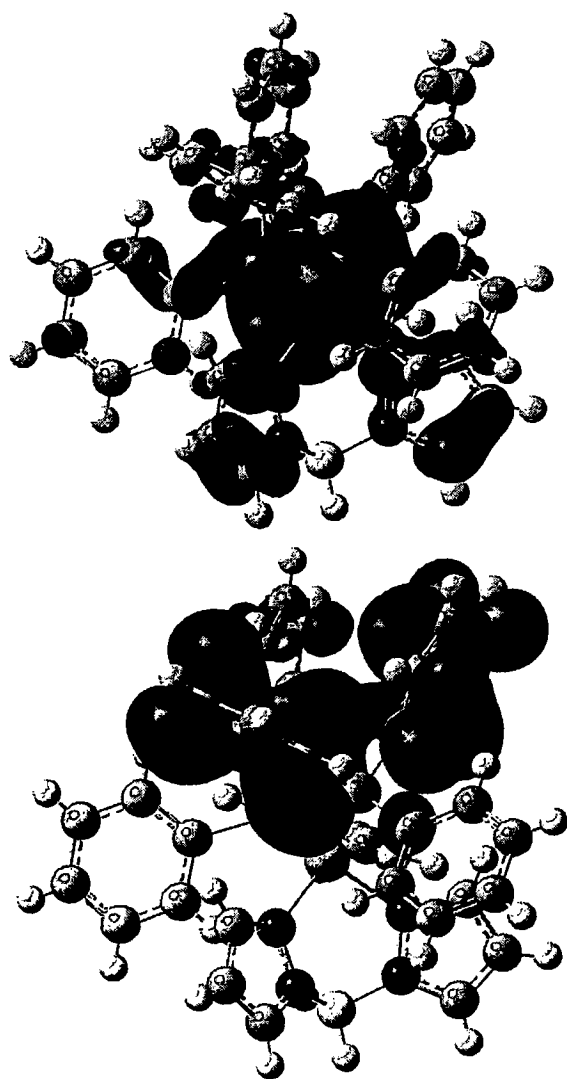


图 2

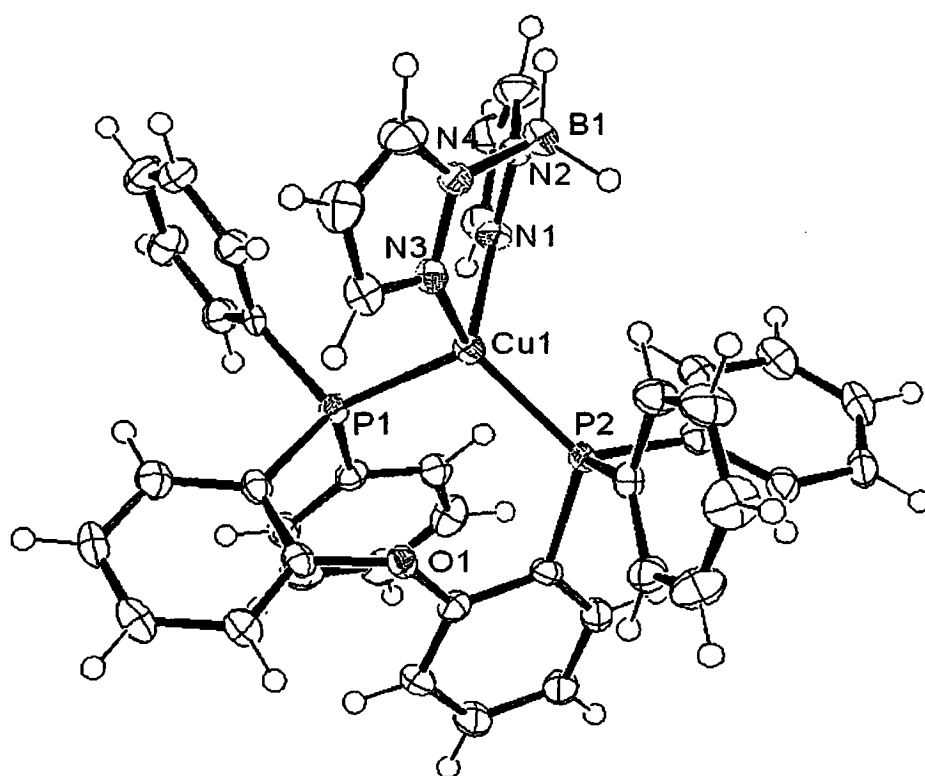


图 3

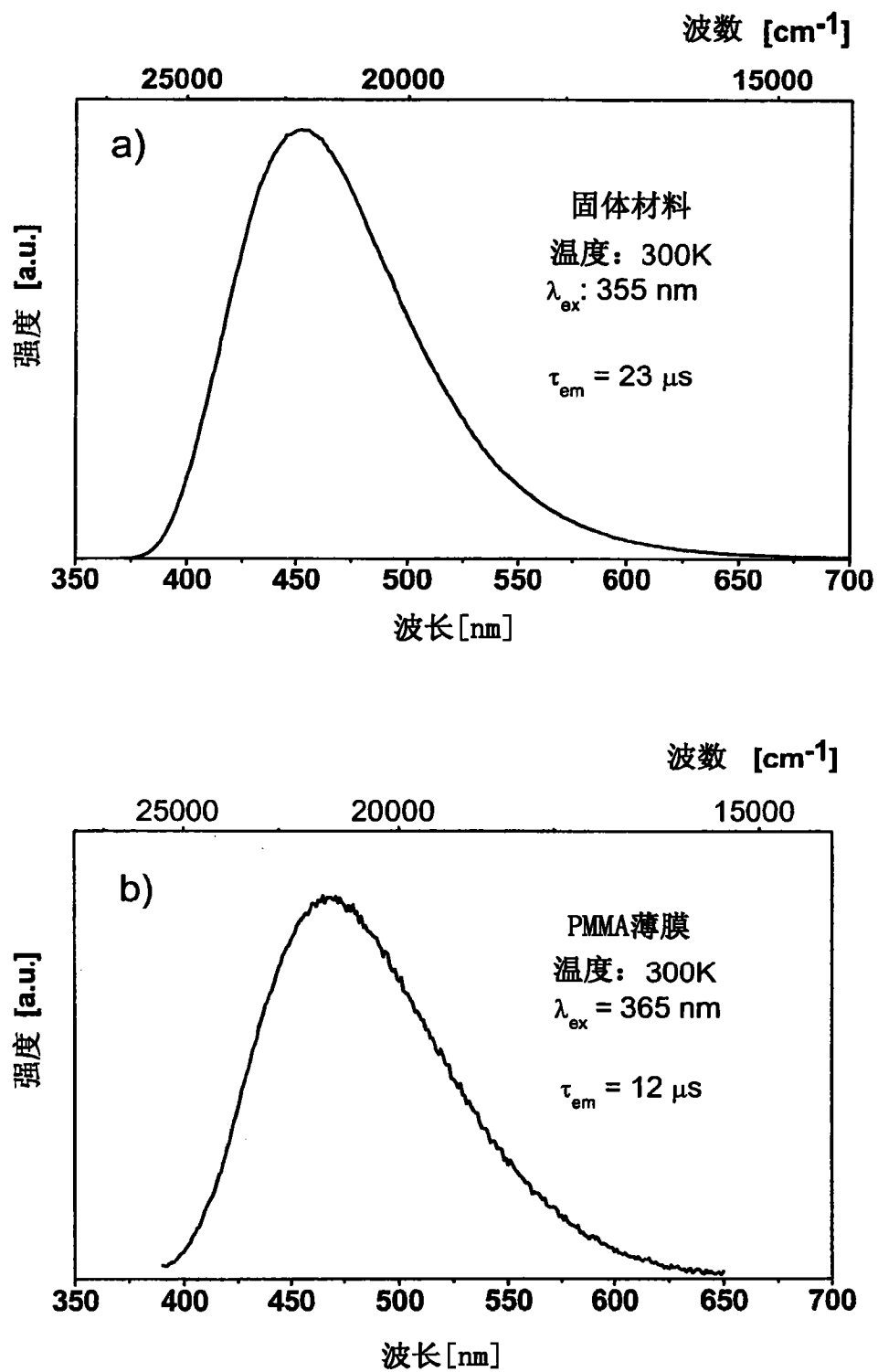


图 4

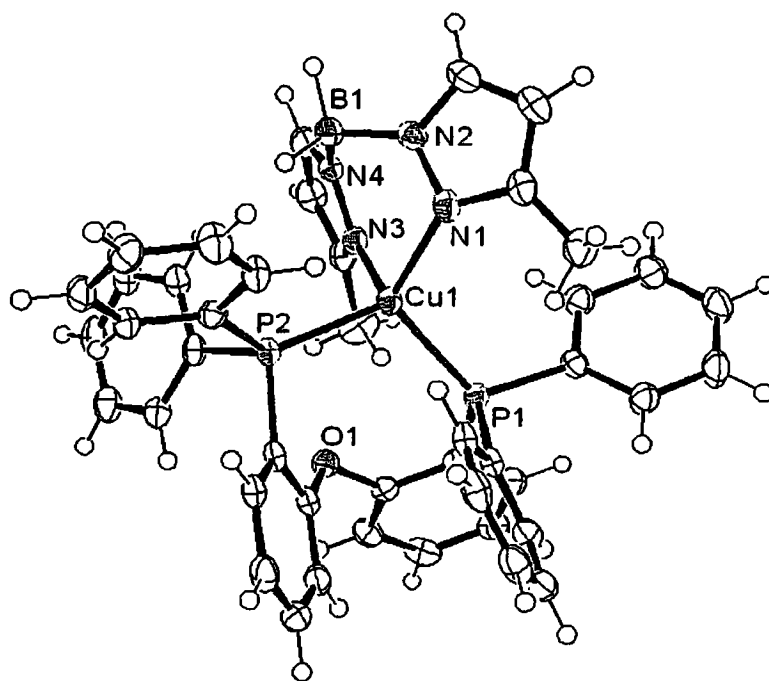


图 5

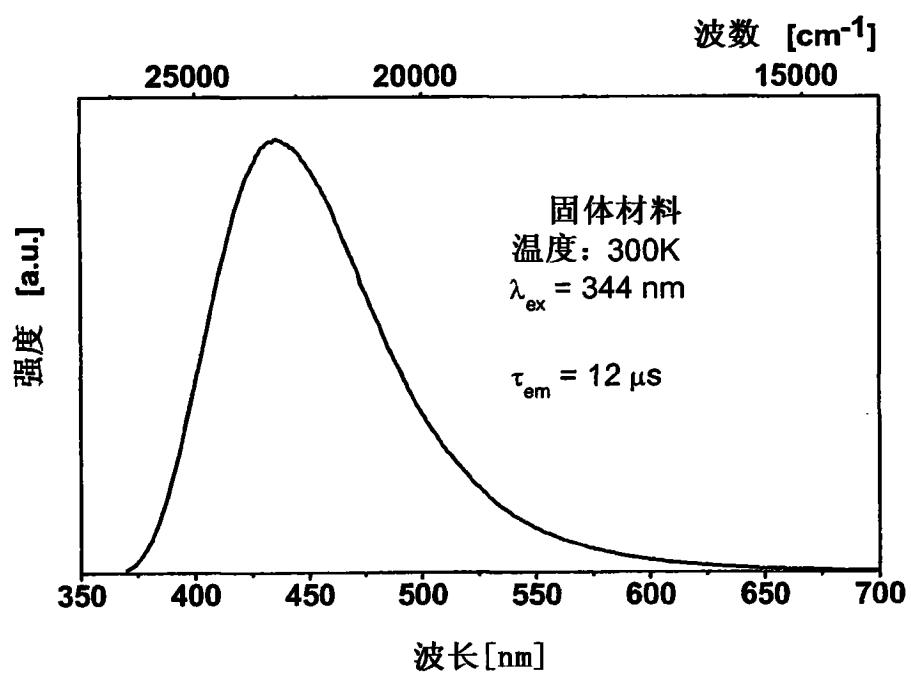


图 6

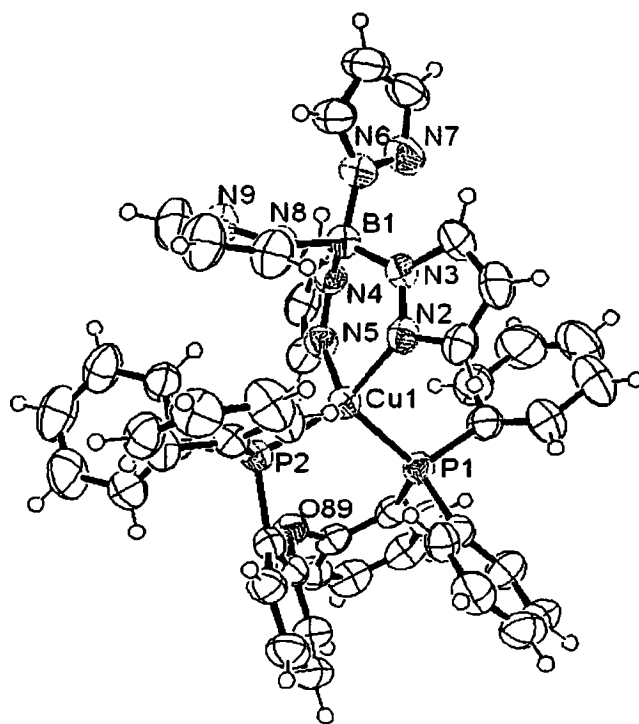


图 7

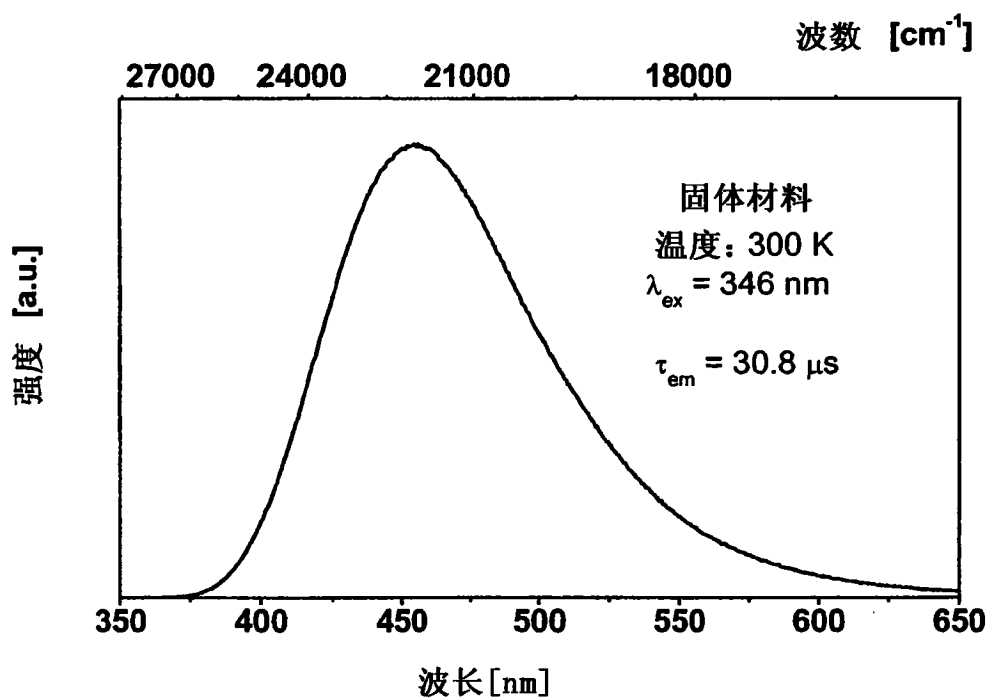


图 8

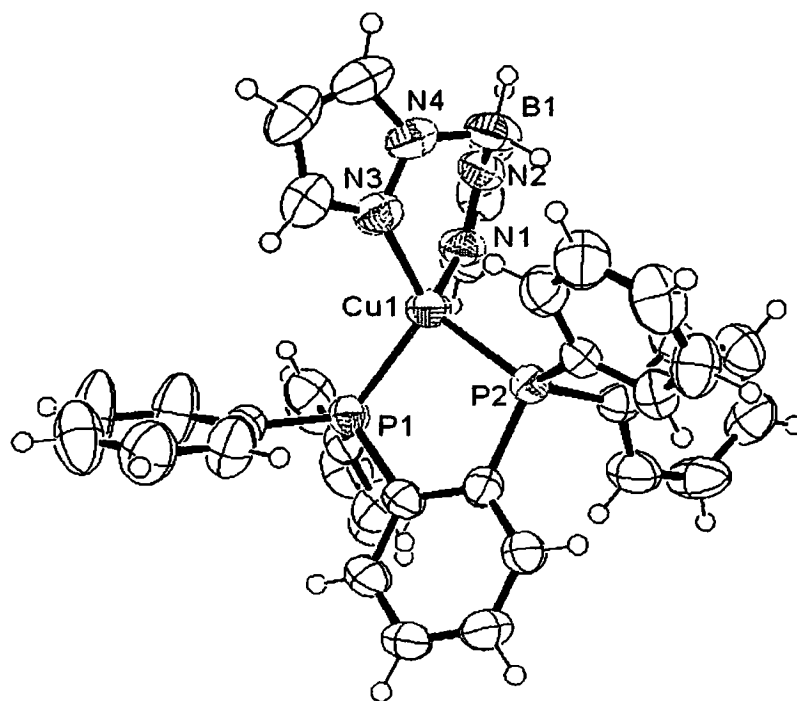


图 9

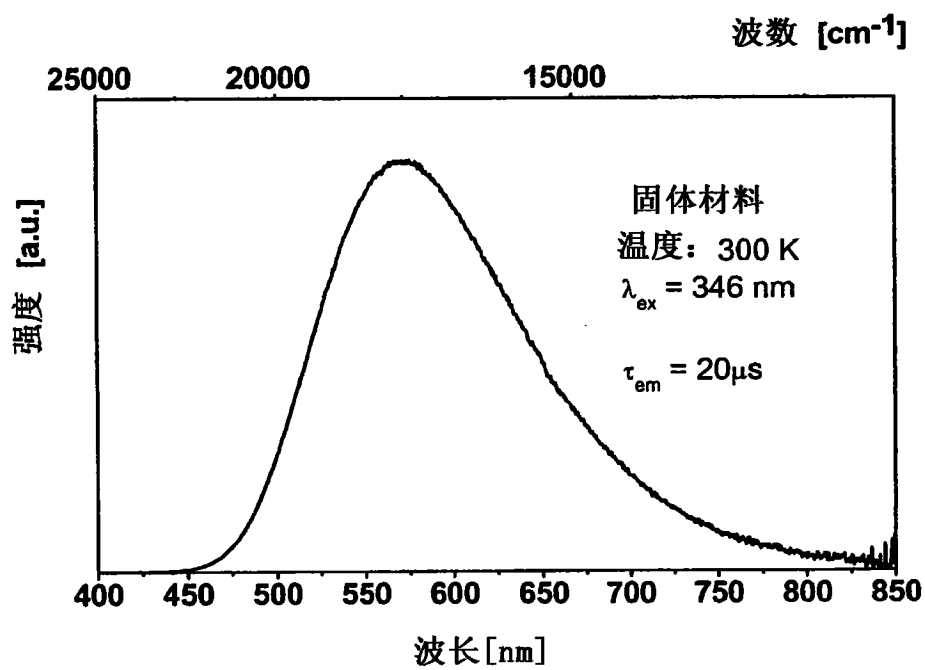


图 10

7	阴极, Al: 60 nm
6	间层 CsF: 0.8 nm
5	ETL, Alq ₃ : 40 nm
4	发光体层: 30至100 nm
3	HTL, PEDOT: PSS: 50 nm
2	阳极, ITO: 40 nm
1	载体材料 玻璃

图 11

阴极: Al	200 nm	ETL=电子传输层
间层: LiF	0,8 nm	EML=发光体层
电子传输层ETL: Alq ₃	40 nm	HTL=空穴传输层
发光体层 EML: UGH 6% 络合物掺杂	70 nm	HIL=空穴注入层
空穴传输层 HTL: a-NPD	30 nm	Alq ₃ = 8-羟基喹啉铝
空穴注入层 HIL: CuPc	10 nm	a-NPD=4, 4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯
阳极 ITO	40 nm	CuPc=铜酞菁
载体材料 玻璃		UGH=具有大能隙的超高间隙的基质材料
		ITO=氧化锡铟

图 12

9	阴极
8	间层
7	ETL
6	空穴阻挡层
5	发光体层
4	电子阻挡层
3	HTL
2	阳极，ITO
1	载体材料 玻璃

图 13

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料		
公开(公告)号	CN102077382A	公开(公告)日	2011-05-25
申请号	CN200980124912.7	申请日	2009-08-25
申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
[标]发明人	哈特穆特耶尔森 乌维蒙科维乌斯 拉法尔切尔维涅茨 于江波		
发明人	哈特穆特·耶尔森 乌维·蒙科维乌斯 拉法尔·切尔维涅茨 于江波		
IPC分类号	H01L51/30		
CPC分类号	C09K2211/1085 H01L51/0037 Y10S428/917 H01L51/0094 H01L51/0091 C09K11/06 C09K2211/188 C09B57/10 H01L2251/5384 H01L51/5012 H01L51/008 C09K2211/1044 C07F5/02 Y02E10/549 C07F9/5045		
代理人(译)	郭国清		
优先权	102008048336 2008-09-22 DE		
其他公开文献	CN102077382B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及具有经由氮结合的双齿配体和两个膦或肟配体的单核中性的铜(I)络合物，涉及其用于制造电子组件的用途，以及涉及包括所述络合物的电子器件。

