

[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 200580021742.1

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/30 (2006.01)

C07F 15/00 (2006.01)

C07D 409/04 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 9 月 12 日

[11] 公开号 CN 101035877A

[22] 申请日 2005.6.30

[21] 申请号 200580021742.1

[30] 优先权

[32] 2004.6.30 [33] GB [31] 0414640.3

[32] 2004.7.8 [33] GB [31] 0415315.1

[86] 国际申请 PCT/GB2005/002584 2005.6.30

[87] 国际公布 WO2006/003408 英 2006.1.12

[85] 进入国家阶段日期 2006.12.28

[71] 申请人 OLED-T 有限公司

地址 英国米德尔塞克斯

[72] 发明人 P·凯瑟加马纳森

S·加内沙姆鲁根 M·库马拉甫尔

A·帕斯潘 G·帕拉马斯沃拉

J·安蒂潘-拉拉

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 邓毅

权利要求书 4 页 说明书 13 页 附图 21 页

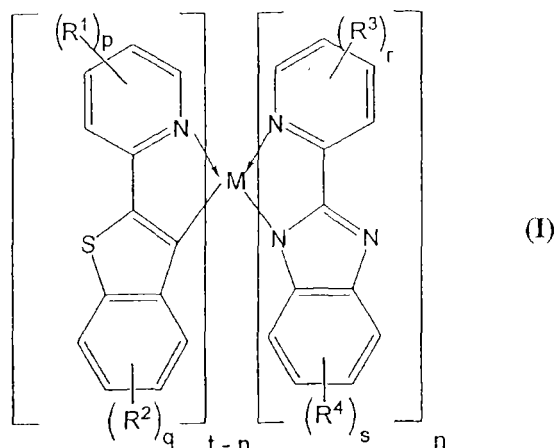
[54] 发明名称

电致发光材料和器件

[57] 摘要

电致发光器件包含掺入了铈与 2-苯并 [b] 苯
硫基和苯并咪唑配体的络合物例如双 [噻吩-2-基
-吡啶-C², N'] -2-(2-吡啶基) 苯并咪唑铈
的电致发光层。

1. 根据本发明提供了下式的络合物:



其中:

M 是钕、铈或铕;

t 为 3 并且 n 为 1 或 2;

M 是钇或铈;

t 为 2 并且 n 为 1;

M 是铈;

t 为 3 并且 n 为 1 或 2; 或者

t 为 4 并且 n 为 1、2 或 3;

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相同或不同, 并且选自: 取代和未取代的烷基;
取代和未取代的单环和多环的杂环基团; 取代和未取代的烷氧基或羧基;
氟烷基基团; 卤素; 腈; 氨基; 烷基氨基; 二烷基氨基; 芳基氨基;
二芳基氨基; 和苯硫基;

p、q、r 和 s 独立地是 0、1、2 或 3;

条件是当 p、q、r 和 s 的任一个是 2 或 3, 它们中仅有一个可以不是饱和的烷基或卤素。

2. 权利要求 1 的化合物, 其中 M 是铈。

3. 权利要求 1 或 2 的化合物, 其中 n 为 1 并且 t 为 3。

4. 任一项前述权利要求的化合物, 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 的至少一个是取代或未取代的脂族或脂环族基团。

5. 权利要求 4 的化合物, 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 的至少一个是烷基或烷氧基。

6. 权利要求 5 的化合物, 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 的至少一个是甲基、乙基、正丙基、异丙基、仲丁基、叔丁基、环己基、甲氧基或乙氧基。

7. 权利要求 1-3 任一项的化合物, 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 的至少一个是取代或未取代的单环或多环的芳族、芳氧基或杂环结构。

8. 权利要求 7 的化合物, 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 的至少一个是苯基、甲苯基、氟苯基、联苯基、萘基、苄基、蒽基、菲基或吡啶基。

9. 权利要求 1-3 任一项的化合物, 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 的至少一个是氟、氯、甲基氨基、二甲基氨基、苄基氨基或二苄基氨基。

10. 权利要求 1 的化合物, 其中 M 是 Ir, n 为 1, t 为 3 并且 p、q、r 和 s 为 0。

11. 一种电致发光器件, 其包括: (i) 第一电极、(ii) 如任一项前述权利要求所述的电致发光材料的层、和 (iii) 第二电极。

12. 权利要求 11 的器件, 其中在第一电极与电致发光层之间有空穴传输材料层。

13. 权利要求 12 的器件, 其中空穴传输材料是芳族胺络合物。

14. 权利要求 12 的器件, 其中空穴传输材料是聚芳族胺络合物。

15. 权利要求 12 的器件, 其中空穴传输材料是选自以下物质的聚合物的薄膜: α -NBP、聚(乙烯基吡啶)、N, N'-二苯基-N, N'-双(3-甲基苯基)-1, 1'-联苯基-4, 4'-二胺(TPD)、聚苯胺、取代的聚苯胺、聚噻吩、取代的聚噻吩、聚硅烷和取代的聚硅烷。

16. 权利要求 12 的器件, 其中空穴传输材料是本文中的式(II)或(III)的或者附图的图 4-8 中的化合物的薄膜。

17. 权利要求 12 的器件, 其中空穴传输材料是苯胺的共聚物, 苯胺与邻-甲氧基苯胺、间-氨基苯磺酸或邻-氨基苯酚, 或者邻-甲苯胺与邻-氨基苯酚、邻-乙基苯胺、邻-苯二胺或与氨基蒽的共聚物。

18. 权利要求 12 的器件, 其中空穴传输材料是共轭聚合物。

19. 权利要求 18 的器件, 其中共轭聚合物选自: 聚(对-亚苯基亚

乙烯基) (PPV) 和包括 PPV 的共聚物、聚(2,5-二烷氧基亚苯基亚乙烯基)、聚(2-甲氧基-5-(2-甲氧基戊氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基)、聚((2-甲氧基戊氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基)、聚(2-甲氧基-5-(2-十二烷氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基)和它的带有至少一个为长链增溶性烷氧基的烷氧基的聚(2,5-二烷氧基亚苯基亚乙烯基)、聚茛和低聚茛、聚亚苯基和低聚亚苯基、聚蒽和低聚蒽、聚噻吩和低聚噻吩。

20. 权利要求 12-19 任一项的器件, 其中电致发光化合物与空穴传输材料混合。

21. 权利要求 11-20 任一项的器件, 其中在阴极与电致发光化合物层之间有电子传输材料层。

22. 权利要求 21 的器件, 其中电子传输材料是金属喹啉盐。

23. 权利要求 22 的器件, 其中金属喹啉盐是喹啉铝、喹啉锆或喹啉锂。

24. 权利要求 21 的器件, 其中电子传输材料具有结构式 $M_x(DBM)_n$, 其中 M_x 是金属, DBM 是二苯甲酰基甲烷, n 为 M_x 的价态。

25. 权利要求 24 的器件, 其中电子传输材料是氰基蒽例如 9,10-二氰基蒽、聚苯乙烯磺酸盐或者在附图的图 2 或 3 中示出的结构式的化合物。

26. 权利要求 21-25 任一项的器件, 其中电子传输材料与电致发光化合物混合。

27. 权利要求 11-26 任一项的器件, 其中第一电极是透明的导电性玻璃电极。

28. 权利要求 11-27 任一项的器件, 其中第二电极选自: 铝、钡、稀土金属、过渡金属、钙、锂、镁以及它们的合金和银/镁合金。

29. 权利要求 11-28 任一项的器件, 其中第二电极选自具有在其上形成的金属氟化物层的金属。

30. 权利要求 29 的器件, 其中金属氟化物是氟化锂、氟化钾、氟化铯或者稀土氟化物。

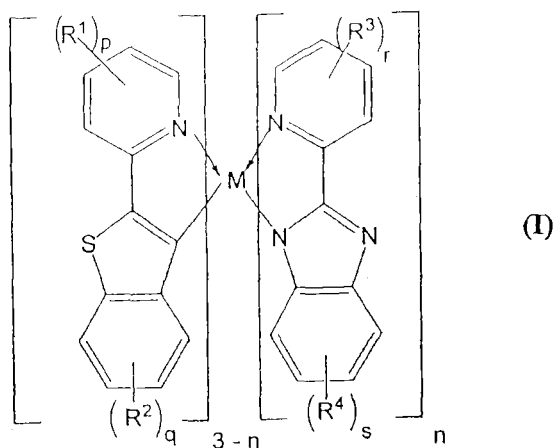
31. 一种电致发光组合物, 其包含如权利要求 1-10 任一项中定

义的化合物和电子传输或空穴传输基质。

32. 根据权利要求 31 的组合物, 其中该基质选自本文中的式(II)或(III)的或者如同附图的图 4-8 或 15 中的化合物。

33. 根据权利要求 31 或 32 的组合物, 其中该基质以 0.1-20% 的量存在。

34. 一种下式的电致发光化合物:



其中:

M 是钕、铈、钇、铕、铽或钐;

n 为 1 或 2;

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相同或不同, 并且选自: 取代和未取代的烷基; 取代和未取代的单环和多环的杂环基团; 取代和未取代的烷氧基或羧基; 氟烷基基团; 卤素; 腈; 氨基; 烷基氨基; 二烷基氨基; 芳基氨基; 二芳基氨基; 和苯硫基;

p、q、r 和 s 独立地是 0、1、2 或 3;

条件是当 p、q、r 和 s 的任一个是 2 或 3, 它们中仅有一个可以不是饱和的烷基或卤素。

电致发光材料和器件

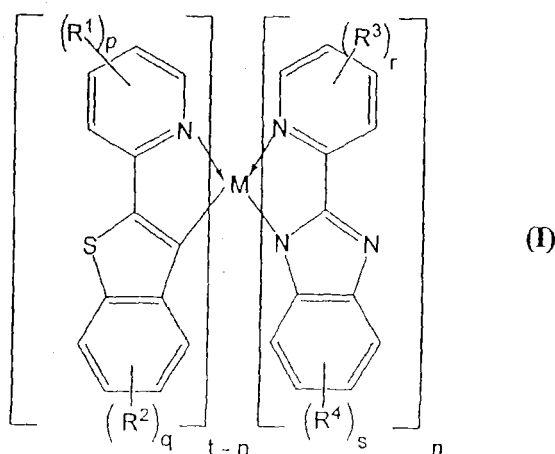
本发明涉及电致发光材料并且涉及电致发光器件。

当电流通过它们时发出光的材料是非常公知的，并且它们被用于广泛范围的显示应用。基于无机半导体体系的器件被广泛地采用。然而，这些遭受了以下缺点：高的能量消耗、高的生产成本、低的量子效率和不能制造平板显示器。已经提出了有机聚合物可用于电致发光器件，但不能获得纯色；它们的制备昂贵并且具有相对低的效率。已经提出的另一种电致发光化合物是喹啉铝，但其需要掺杂剂以用于获得一定范围的色彩，并且其具有相对低的效率。

专利申请 W098/58037 描述了一定范围的可用于具有改进性能并且给出更好结果的电致发光器件的过渡金属和镧系元素络合物。专利申请 PCT/GB98/01773、PCT/GB99/03619、PCT/GB99/04030、PCT/GB99/04024、PCT/GB99/04028 和 PCT/GB00/00268 描述了使用稀土螯合物的电致发光络合物、结构体和器件。美国专利 5128587 披露了一种由以下物质组成的电致发光器件：夹在高功函的透明电极与低功函的第二电极中间的镧系稀土元素的有机金属络合物、介于电致发光层与透明的高功函电极之间的空穴传导层、和介于电致发光层与电子注入低功函阳极之间的电子传导层。需要该空穴传导层和电子传导层以改进器件的工作和效率。该空穴传输层起到了传输空穴并且阻隔电子的作用，由此防止电子移动到电极中而不与空穴重新结合。因此，载流子的重新结合主要发生在发射极层中。

我们现在进一步发现了一种电致发光的有机金属络合物。

根据本发明，提供了下式的络合物：



其中：

M 是钨、铪或铪；

t 为 3 并且 n 为 1 或 2；

M 是钨或钨；

t 为 2 并且 n 为 1；

M 是钨；

t 为 3 并且 n 为 1 或 2；或者

t 为 4 并且 n 为 1、2 或 3；

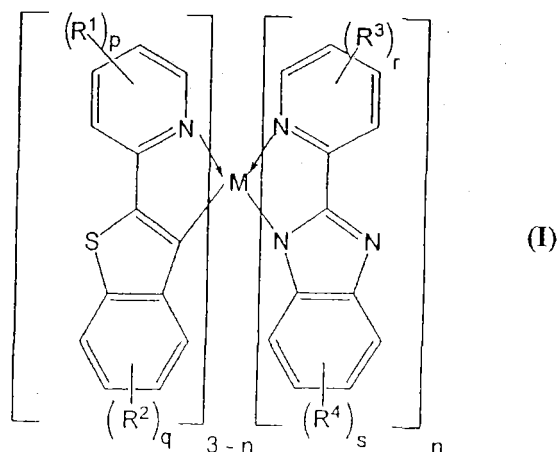
R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相同或不同，并且选自：取代和未取代的烷基；取代和未取代的单环和多环的杂环基团；取代和未取代的烷氧基或羧基；氟烷基团 (fluorocarbyl)；卤素；腈；氨基；烷基氨基；二烷基氨基；芳基氨基；二芳基氨基；和苯硫基；

p、q、r 和 s 独立地是 0、1、2 或 3；

条件是当 p、q、r 和 s 的任一个是 2 或 3，它们中仅有一个可以不是饱和的烷基或卤素。

以上类型的优选化合物是其中 M 是铪的那些。n 的优选数值为 1。

根据本发明，提供了一种下式的选择性组成的络合物：



其中：

M 是钕、铈、钡、钕、铈或铂；

n 为 1 或 2；

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相同或不同，并且选自：取代和未取代的烃基；取代和未取代的单环和多环的杂环基团；取代和未取代的烃氧基或羧基；氟烷基基团；卤素；腈；氨基；烷基氨基；二烷基氨基；芳基氨基；二芳基氨基；和苯硫基；

p、q、r 和 s 独立地是 0、1、2 或 3；

条件是当 p、q、r 和 s 的任一个是 2 或 3，它们中仅有一个可以不是饱和的烃基或卤素。

以上类型的优选化合物是其中 M 是铈的那些。n 的优选数值为 1。

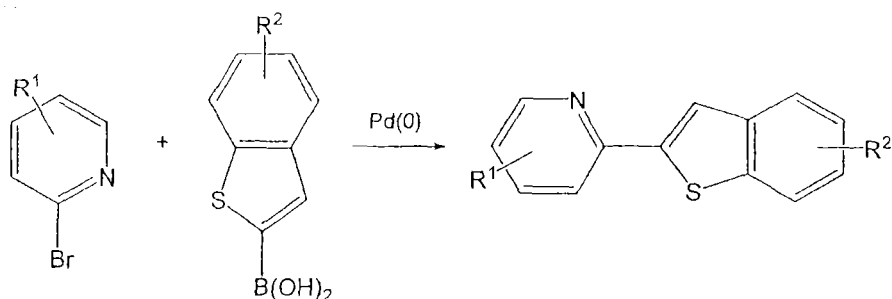
在环取代的那些化合物中， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 可以是取代或未取代的脂族或脂环族基团，其通常可以是 C_1 - C_{12} ，并且在脂环族基团的情形中优选基于环戊基或环己基。在 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 是烷基的情况下，它们优选为 C_1 - C_4 ，尤其为甲基或乙基。 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 还可以是烷基或烷氧基，其中该烷基优选是 C_1 - C_{12} ，更优选是 C_1 - C_4 。因此， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的至少一个的优选意义是甲基、乙基、正丙基、异丙基、仲丁基、叔丁基、环己基、甲氧基或乙氧基。在另一些可能中， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的至少一个是取代或未取代的单环或多环的芳族、芳氧基或杂环结构。例如， R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的至少一个可以是苯基、甲苯基、氟苯基、联苯基、萘基、苄基、蒽基、菲基或吡啶基。 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 中的至少一个的其它可能是氟、氯、甲基氨基、二甲基氨基、苄基

氨基或二苄基氨基。

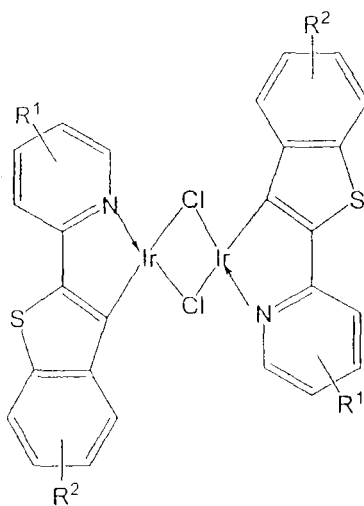
上式(I)的特定化合物是其中M是Ir、n为1并且p、q、r和s为0的化合物。

根据本发明的另一个方面,还提供了一种制备如上定义的式(I)化合物的方法。

可以例如根据下面示出的方案使用钯(0)催化剂例如四(三苯基膦)钯通过2-溴吡啶与苯并[b]噻吩-2-硼酸或其取代衍生物(芳基硼酸容易由芳基锂或格氏试剂和三烷基硼酸盐制得)的Suzuki偶联而实现其中一种配体的合成:



将苯并[b]噻吩-2-基-吡啶或其取代衍生物与三氯化铱加热得到了例如下面的络合物:



以上络合物用强碱的进一步处理和(2-吡啶基)苯并咪唑或其取代衍生物的加入制得了式(I)的化合物,这些取代基具有与式(I)相同的含义。

在第一个步骤中,代替苯并[b]噻吩的是可以使用例如4-甲基苯并噻吩、5-甲基苯并噻吩、6-甲基苯并噻吩、7-甲基苯并噻吩、5,7-

二甲基苯并噻吩、5-氯苯并噻吩或5-硝基苯并噻吩。代替2-溴吡啉的是可以使用例如2-氯-5-碘代吡啉、2-溴-5-碘代吡啉或2-氨基-5-碘代吡啉。

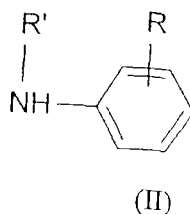
本发明还提供了一种电致发光器件，其包括：(i)第一电极、(ii)上式(I)的电致发光材料的层、和(iii)第二电极。

该电致发光材料层的厚度优选为10-250nm，更优选20-75nm。

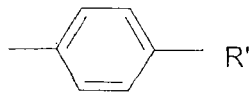
该第一电极可以充当阳极，该第二电极可以充当阴极，并且在阳极与电致发光化合物层之间优选有空穴传输材料层。

该空穴传输材料可以是用于电致发光器件的任何一种空穴传输材料。

该空穴传输材料可以是胺络合物，例如 α -NBP、聚(乙烯基吡唑)、N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-1,1'-联苯基-4,4'-二胺(TPD)、氨基取代的芳族化合物的未取代或取代的聚合物、聚苯胺、取代的聚苯胺、聚噻吩、取代的聚噻吩、未取代和取代的聚硅烷等。聚苯胺的例子是下式单体与至少另一种下式II的单体的聚合物：

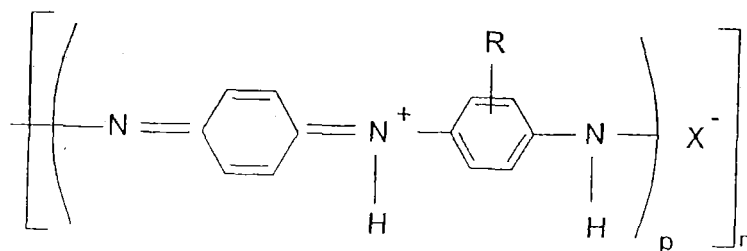


其中R处于邻或间位并且是氢、 C_{1-18} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基、氨基、氯、溴、羟基或者基团：



其中R是烷基或芳基，R'是氢、 C_{1-6} 烷基或芳基。

作为选择，该空穴传输材料可以是聚苯胺。可用于本发明的聚苯胺具有以下通式：



(III)

其中 p 为 1-10, n 为 1-20, R 如上定义, X 是阴离子, 优选选自: Cl^- 、 Br^- 、 SO_4^{2-} 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $H_2PO_3^-$ 、 $H_2PO_4^-$ 、芳基磺酸根、芳烃二羧酸根、聚苯乙烯磺酸根、聚丙烯酸酯烷基磺酸根、乙烯基磺酸根、乙烯基苯磺酸根、纤维素磺酸根、樟脑磺酸根、纤维素硫酸根或者全氟化的聚阴离子。

芳基磺酸根的例子是对-甲苯磺酸根、苯磺酸根、9,10-蒽醌磺酸根和蒽磺酸根。芳烃二羧酸根的例子是邻苯二甲酸根, 芳烃羧酸根的例子是苯甲酸根。

我们发现: 氨基取代的芳族化合物的未取代或取代的聚合物(例如, 聚苯胺)的质子化聚合物难以蒸发或者不能蒸发。然而, 我们惊奇地发现如果将氨基取代的芳族化合物的未取代或取代的聚合物脱质子化, 则其可以容易地蒸发, 即该聚合物是可蒸发的。

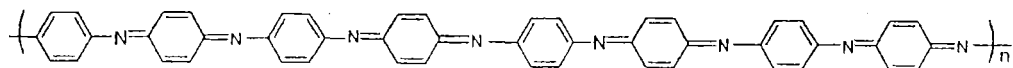
优选使用氨基取代的芳族化合物的未取代或取代聚合物的可蒸发的脱质子化聚合物。可以通过用碱例如氢氧化铵或者碱金属氢氧化物例如氢氧化钠或氢氧化钾处理将聚合物脱质子化而形成氨基取代的芳族化合物的脱质子化的未取代或取代聚合物。

可以通过形成质子化的聚苯胺并且脱质子化来控制质子化的程度。制备聚苯胺的方法描述于 A. G. MacDiarmid 和 A. F. Epstein 的论文, “Faraday Discussions, Chem Soc. (88 P319, 1989)” 中。

聚苯胺的电导率取决于质子化程度, 当质子化程度为 40-60% 例如约 50% 时具有最大电导率。

优选地, 该聚合物基本上完全被脱质子化。

聚苯胺可以由八聚体单元形成, 即 p 为 4, 例如:



聚苯胺可以具有 $1 \times 10^{-1} \text{Siemen cm}^{-1}$ 或更高的数量级的电导率。

该芳环可以是未取代的或者例如被 C_{1-20} 烷基例如乙基取代。

聚苯胺可以是苯胺的共聚物，并且优选的共聚物是苯胺与邻-甲氧基苯胺、间-氨基苯磺酸 (m-sulphanilic acid) 或邻-氨基苯酚，或者邻-甲苯胺与邻-氨基苯酚、邻-乙基苯胺、邻-苯二胺或与氨基蒽的共聚物。

可使用的其它氨基取代的芳族化合物的聚合物包括取代或未取代的聚氨基萘、聚氨基蒽、聚氨基菲等，和任何其它缩合的聚芳族化合物的聚合物。聚氨基蒽和制备它们的方法披露于美国专利 6,153,726 中。该芳环可以是未取代的或者例如被如上定义的基团 R 取代。

其它的空穴传输材料是共轭聚合物，并且可使用的共轭聚合物可以是在 US5807627、W090/13148 和 W092/03490 中披露或提及的任何一种共轭聚合物。

优选的共轭聚合物是聚(对-亚苯基亚乙烯基) (PPV) 和包括 PPV 的共聚物。其它优选的聚合物是聚(2,5-二烷氧基亚苯基亚乙烯基) 例如聚[2-甲氧基-5-(2-甲氧基戊氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基]、聚[(2-甲氧基戊氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基]、聚[(2-甲氧基-5-(2-十二烷氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基)] 和其它的带有至少一个为长链增溶性烷氧基的烷氧基的聚(2,5-二烷氧基亚苯基亚乙烯基)、聚芴和低聚芴、聚亚苯基和低聚亚苯基、聚蒽和低聚蒽、聚噻吩和低聚噻吩。

在 PPV 中，亚苯基环可以任选地带有一个或多个取代基，例如各自独立地选自烷基优选甲基，或者烷氧基优选甲氧基或乙氧基。

在聚芴中，芴环可以任选地带有一个或多个取代基，例如各自独立地选自烷基优选甲基，烷氧基优选甲氧基或乙氧基。

可以使用任何的聚(亚芳基亚乙烯基)，包括其取代衍生物，并且聚(对-亚苯基亚乙烯基)中的亚苯基环可以被稠合的环体系例如蒽或萘环代替，以及每一聚(亚苯基亚乙烯基)结构部分中的亚乙烯基基团

的数目可以例如增至 7 或更高。

这些共轭聚合物可以通过披露于 US5807627、W090/13148 和 W092/03490 中的方法制备。

空穴传输层的厚度优选为 20nm - 200nm。

还可以将氨基取代的芳族化合物的聚合物例如上面提及的聚苯胺与其它空穴传输材料组合用作例如在阳极与空穴传输层之间的缓冲层。其它的缓冲层可以由酞菁染料例如酞菁铜形成。

一些其它的空穴传输材料的结构式在附图的图 4、5、6、7 和 8 中示出，其中 R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 可以相同或不同，并且选自：氢，取代和未取代的烃基例如取代和未取代的脂族基团、取代和未取代的芳族、杂环和多环的环结构，氟碳基团 (fluorocarbon) 例如三氟甲基，卤素例如氟或苯硫基； R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 还可以形成取代和未取代的稠合的芳族、杂环和多环的环结构并且可与单体例如苯乙烯共聚。 X 是 Se、S 或 O， Y 可以是氢，取代或未取代的烃基例如取代和未取代的芳族、杂环和多环的环结构，氟碳基团例如三氟甲基，卤素例如氟，苯硫基或腈基。

R 和/或 R^1 和/或 R^2 和/或 R^3 和/或 R^4 的例子包括：脂族、芳族和杂环基团，烷氧基、芳氧基和羧基，取代和未取代的苯基、氟苯基、联苯基、萘基、苊基、蒽基和菲基，烷基例如叔丁基，以及杂环基团例如卞唑。

在阴极与电致发光材料层之间任选地有电子注入材料层。电子注入材料是当电流通过时将传输电子的材料。电子注入材料包括：金属络合物例如金属喹啉盐 (metal quinolate) 例如喹啉铝、喹啉锂、喹啉钙，氰基蒽例如 9,10-二氰基蒽，氰基取代的芳族化合物，四氰基醌二甲烷，聚苯乙烯磺酸盐或者具有在附图的图 2 或 3 中示出的结构式或者 $M_x(DBM)_n$ 的化合物，其中 M_x 是金属，DBM 是二苯甲酰基甲烷， n 为 M_x 的价态。例如 M_x 是铝、铬或钪。也可以使用席夫碱代替 DBM 结构部分。

与单独的层不同的是，可以将电子注入材料与电致发光材料混合

并且与其一起共沉积。

任选地，可以将空穴传输材料与电致发光材料混合并且与其一起共沉积，并且可以将电子注入材料与电致发光材料混合。可以将空穴传输材料、电致发光材料和电子注入材料一起混合以形成一个层，这简化了结构。

第一电极优选是透明的基质例如导电性玻璃或塑料材料，其充当阳极；优选的基质是导电性玻璃例如铟锡氧化物涂覆的玻璃，但可以使用导电的或者包含导电层例如金属或导电性聚合物的任何玻璃。导电性聚合物和导电性聚合物涂覆的玻璃或塑料材料也可用作基质。

阴极优选是低功函的金属，例如铝、钡、钙、锂、稀土金属、过渡金属、镁以及它们的合金例如银/镁合金、稀土金属合金等；铝是优选的金属。可以将金属(例如，碱金属)氟化物例如氟化锂、氟化钾、氟化铯，或稀土金属或者它们的合金用作第二电极，例如通过在金属上形成金属氟化物层。

可以将铱络合物与基质材料混合。

可以将本发明的器件用作视频显示器、手机、便携式电脑和其中使用电子控制的视觉图像的任何其它应用中的显示器。本发明的器件可用于例如显示器的有源和无源的应用。

在已知的电致发光器件中，一个或两个电极可以由硅形成，并且电致发光材料以及介入的空穴传输材料和电子传输材料的层可以在硅基质上形成为像点。优选地，每一像点包括至少一个电致发光材料层和在其距离基质的远侧有与有机层接触的透明(至少半透明)的电极。

优选地，基质是晶体硅、多晶硅、无定形硅或连续颗粒状(grained)的硅，并且在电极或电致发光化合物沉积之前可以将基质的表面抛光或者整平以制得平整表面。作为选择，在另一些材料沉积之前可以将未平整的硅基质用导电性聚合物层涂覆以提供光滑的平整表面。

在一个实施方案中，每一像点包括与基质接触的金属电极。取决于金属和透明电极的相对功函，任一个可以充当阳极，而另一个构成阴极。

当硅基质是阴极时，铟锡氧化物涂覆的玻璃或半透明的金可以充当阳极，并且光射过该阳极。当硅基质充当阳极时，阴极可以由具有合适功函的透明电极形成；例如铟锌氧化物涂覆的玻璃，其中铟锌氧化物具有低的功函。阳极可以包含在其上形成的透明金属涂层以得到合适功函。这些器件有时被称为顶部发射器件或反向发射器件。

金属电极可以由多个金属层组成；例如沉积在基质上的较高功函的金属例如铝和沉积在较高功函金属上的较低功函的金属例如钙。在另一个例子中，另一个导电性聚合物层位于稳定金属例如铝的顶部。

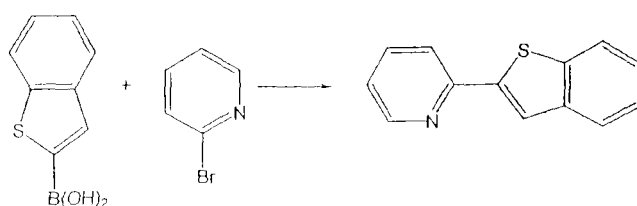
优选地，电极还充当了每一像点后面的镜子，并且沉积在平整的基质表面上或者陷入平整的基质表面中。然而，作为选择，在基质的附近可以有光吸收黑层。

在仍然另一个实施方案中，通过暴露于合适的水溶液中而形成充当像点电极的底部触点的导电像点垫(pad)阵列而使底部导电性聚合物层的选择性区域不导电。

在以下实施例中阐述本发明。

实施例 1

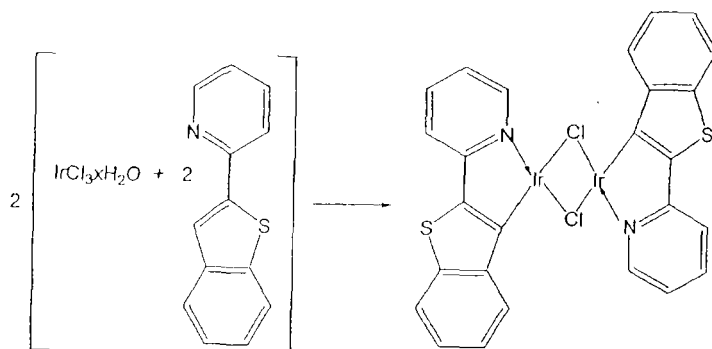
2-苯并[b]噻吩-2-基-吡啶



在引入 2-溴吡啶(2.57mL, 27mmol)和乙二醇二甲醚(80mL, 干燥并且脱气)之前,用氩气将装有回流冷凝器(带有气体入口)和橡胶隔片的两颈 250mL 圆底烧瓶冲洗。加入四(三苯基膦)钯(1.0g, 0.87mmol),并且在室温下将溶液搅拌 10 分钟。然后加入苯并噻吩-2-硼酸(5.0g, 28.1mmol),随后是无水碳酸氢钠(8.4g, 100mmol)和水(50mL, 脱气)。将隔片用玻璃塞替换,在 80℃下将反应混合物加热 16 小时、冷却至室温并且在真空中除去挥发物。将有机物质用乙酸乙酯(3 x 100mL)

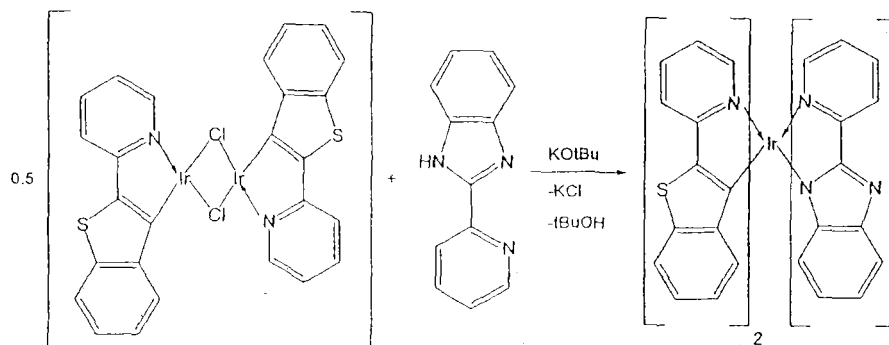
萃取、用盐水清洗并且在硫酸镁上干燥。有机物质的除去得到了浅黄色固体。由乙醇重结晶得到了无色固体(3.9g, 68%, 两批), 熔点 124-6°C。

四 [2-苯并[b]噻吩-2-基-吡啶-C², N'] (μ-氯) 二铱



将三氯化铱水合物(0.97g, 3.24mmol)与 2-苯并[b]噻吩-2-基-吡啶(2.05g, 9.7mmol)混合、溶于 2-乙氧基乙醇(70mL, 在 MgSO₄ 上干燥并且蒸馏, 脱气)和水(20mL, 脱气)的混合物中, 并且回流 24 小时。将溶液冷却至室温, 并且将橙色沉淀收集在玻璃烧结体上。将沉淀用乙醇(60mL, 95%)、丙酮(60mL)和己烷清洗。将其干燥并且在不进一步提纯的情况下使用。产率(1.5g, 71%)。

双 [噻吩-2-基-吡啶-C², N'] -2-(2-吡啶基) 苯并咪唑铱



在惰性气氛下将叔丁醇钾(1.12g, 10mmol)和 2-(2-吡啶基)苯并咪唑(1.95g, 10mmol)加入到 200mL Schlenk 管中。加入 2-乙氧基乙醇(在硫酸镁上干燥并且蒸馏, 100mL), 并且在环境温度下将所得溶液搅拌 10 分钟。加入四 [2-苯并[b]噻吩-2-基-吡啶-C², N'] (μ-氯) 二铱(6.0g, 4.62mmol)并且在惰性气氛下将混合物回流 16 小时。当冷却至

室温时,分离出橙色/红色固体。通过过滤将固体收集,并且用乙醇(3 x 100mL)和二乙醚(100mL)清洗。在真空中干燥之后,通过用乙酸乙酯索氏萃取 24 小时而将材料提纯。通过高真空升华(3×10^{-7} 托, 400℃)而实现进一步的提纯。产率(6.6g, 89%, 升华之前)。

元素分析:

计算的: C, 56.56; H, 3.00; N, 8.68

发现的: C, 56.41; H, 2.91; N, 8.64

实施例 2 - 器件 1

使用预先蚀刻的 ITO(铟锡氧化物)涂覆的玻璃片($10 \times 10\text{cm}^2$)。通过使用 Solciet 机(ULVAC Ltd, Chigacki, Japan)真空蒸发通过在 ITO 上依次成型而制得该器件; 每一像点的有效面积为 $3\text{mm} \times 3\text{mm}$, 层包括:

(1) ITO(100nm) / (2) CuPc(10nm) / (3) α -NPB(60nm) / (4) Liq: 化合物 X(30: 2nm) / (5) BCP(6nm) / (6) Zrq_4 (30nm) / (7) LiF(0.5nm) / Al。

器件结构示于图 1 中。在化合物 X 是如上合成的双[噻吩-2-基-吡啶- C^2 , N']-2-(2-吡啶基)苯并咪唑铱的情况下, CuPc 是酞菁铜缓冲层, α -NPB 如图 8 中那样, Liq 是喹啉锂, BCP 是 bathocupron, Zrq_4 如图 15 中那样, LiF 是氟化锂。

ITO 电极通常与正极端子相连。在计算机控制的 Keithly 2400 源计量器上进行电流/电压研究。

测量电致发光性能, 结果示于图 11 和 12 中。

实施例 3 - 器件 2

如实施例 2 中那样制得器件, 除了其具有以下结构之外:

(1) ITO(100nm) / (2) CuPc(10nm) / (3) α -NPB(60nm) / (4) CBP: 化合物 X(30: 2nm) / (5) BCP(6nm) / (6) Zrq_4 (30nm) / (7) LiF(0.5nm) / Al。

其中 CBP 如图 15 中那样。测量电致发光性能, 结果示于图 9 和 10 中。

实施例 4 - 器件 3

如实施例 2 中那样制得器件, 除了其具有以下结构之外:

(1) ITO (100nm) / (2) CuPc (10nm) / (3) α -NPB (60nm) / (4) Al(dbm)₃: 化合物 X (30: 2nm) / (5) BCP (6nm) / (6) ZrQ₄ (30nm) / (7) LiF (0.5nm) / Al。

其中 Al(dbm)₃ 是二苯甲酰基甲烷铝。测量电致发光性能, 结果示于图 13 和 14 中。

实施例 5 - 器件 4

如实施例 2 中那样制得器件, 除了其具有以下结构之外:

(1) ITO (110nm) / (2) 络合物 A (10nm) / (3) α -NPB (60nm) / (4) CBP: 化合物 X (30: 2nm) / (5) ZrQ₄ (30nm) / (6) LiF (0.5nm) / Al。

其中络合物 A 如图 15 中那样。测量电致发光性能, 结果示于图 16 和 17 中。

实施例 6 - 器件 5

如实施例 2 中那样制得器件, 除了其具有以下结构之外:

(1) ITO (110nm) / (2) 络合物 A (10nm) / (3) α -NPB (60nm) / (4) BA1q₂: 化合物 X (30: 2nm) / (5) ZrQ₄ (30nm) / (6) LiF (0.5nm) / Al。

其中 BA1q₂ 如图 15 中那样。测量电致发光性能, 结果示于图 18 和 19 中。

实施例 7 - 器件 6

如实施例 2 中那样制得器件, 除了其具有以下结构之外:

(1) ITO (110nm) / (2) 络合物 A (10nm) / (3) α -NPB (60nm) / (4) 络合物 B: 化合物 X (30: 2nm) / (5) ZrQ₄ (30nm) / (6) LiF (0.5nm) / Al。

其中络合物 B 如图 15 中那样。测量电致发光性能, 结果示于图 20 和 21 中。

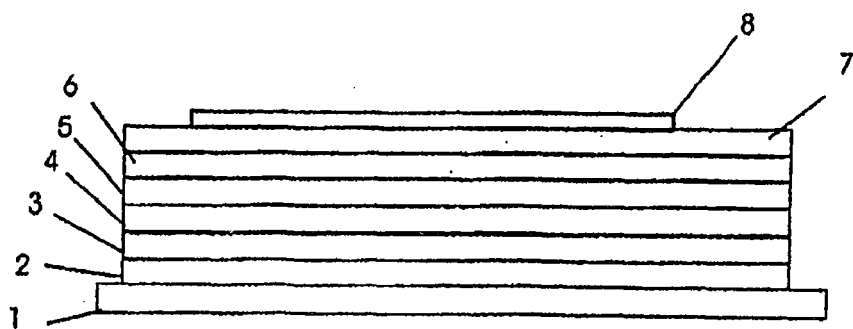


图1

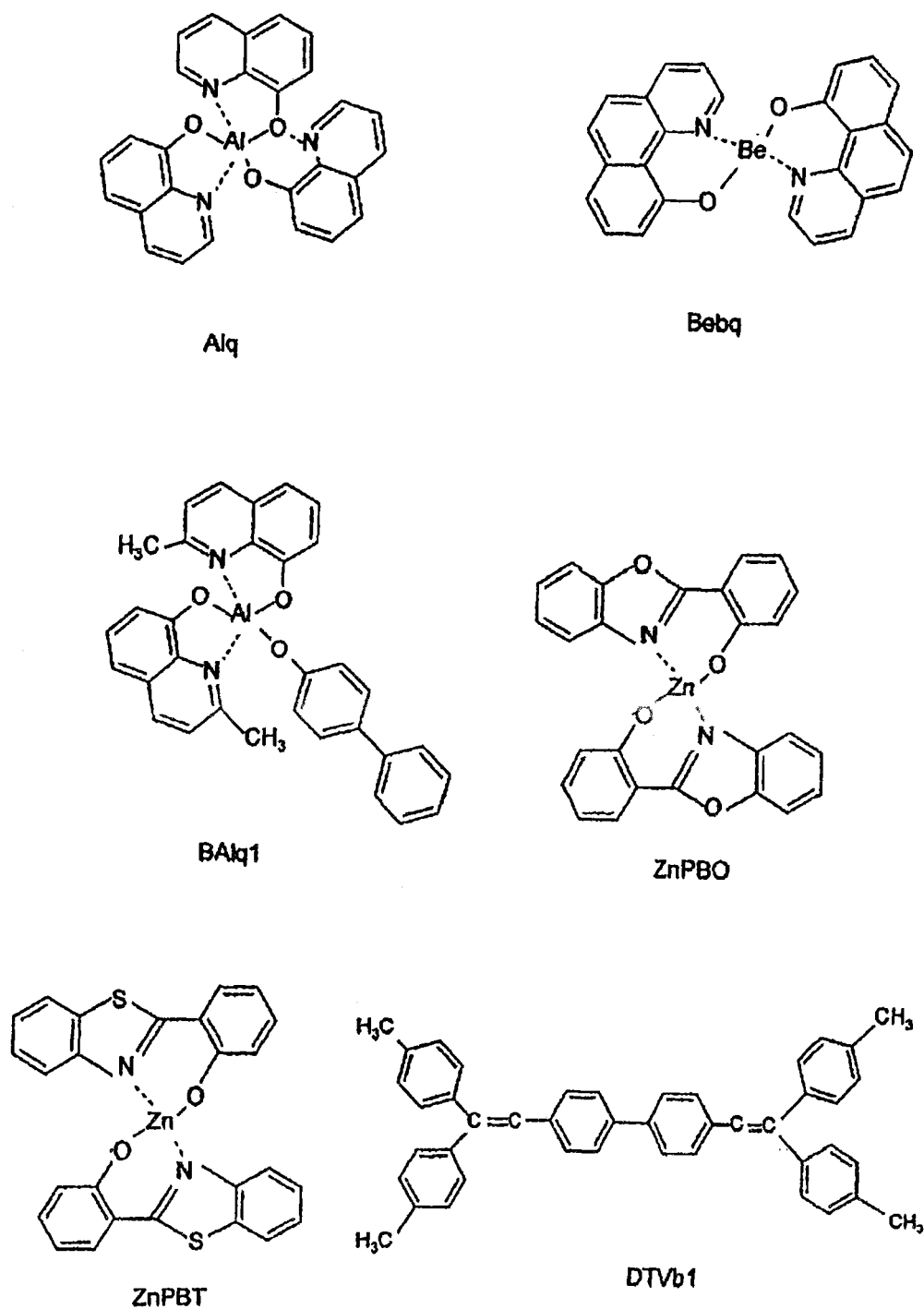


图 2

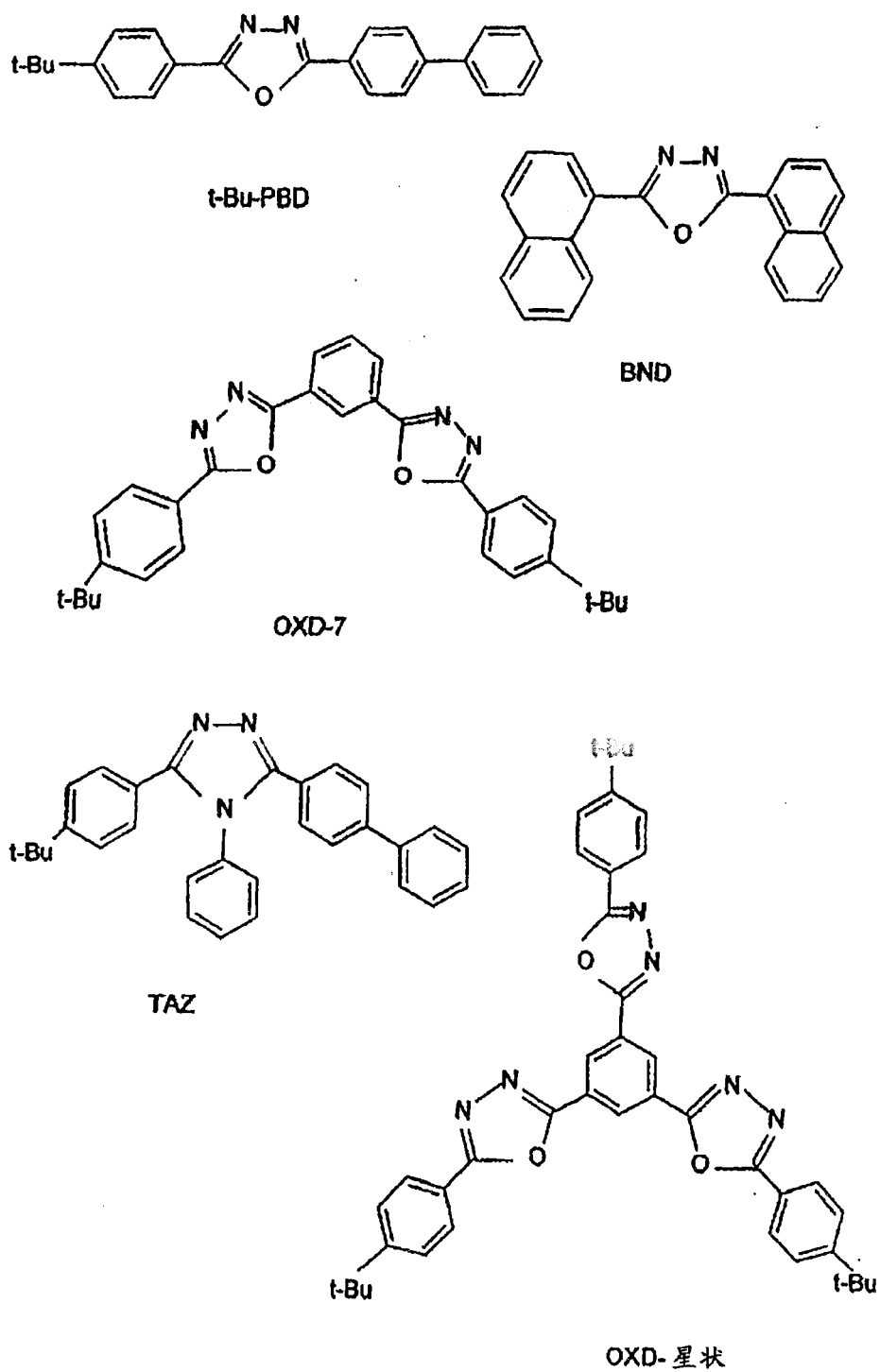


图 3

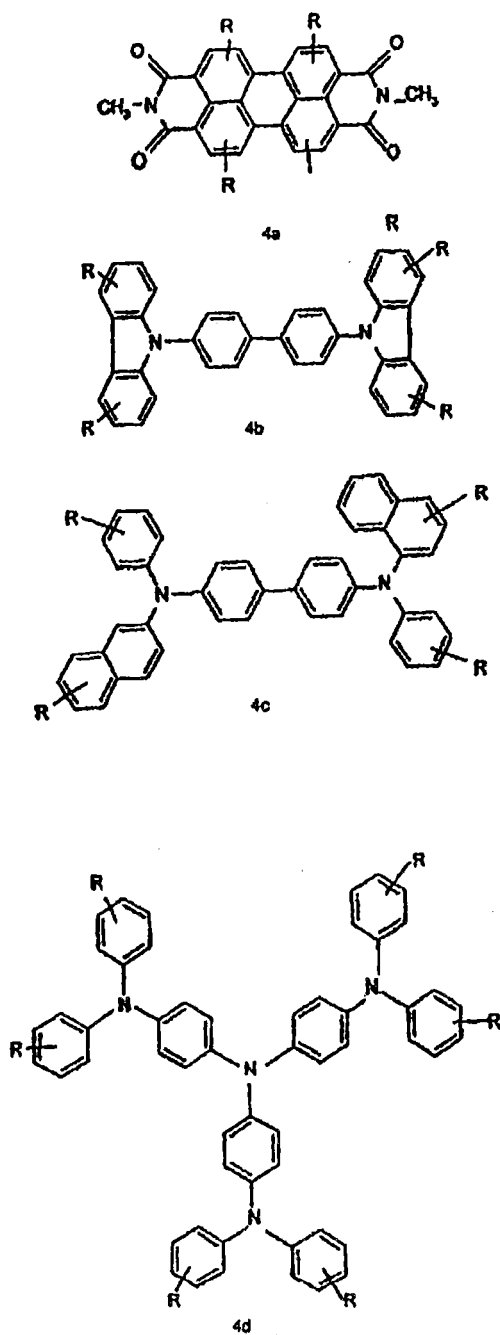


图 4

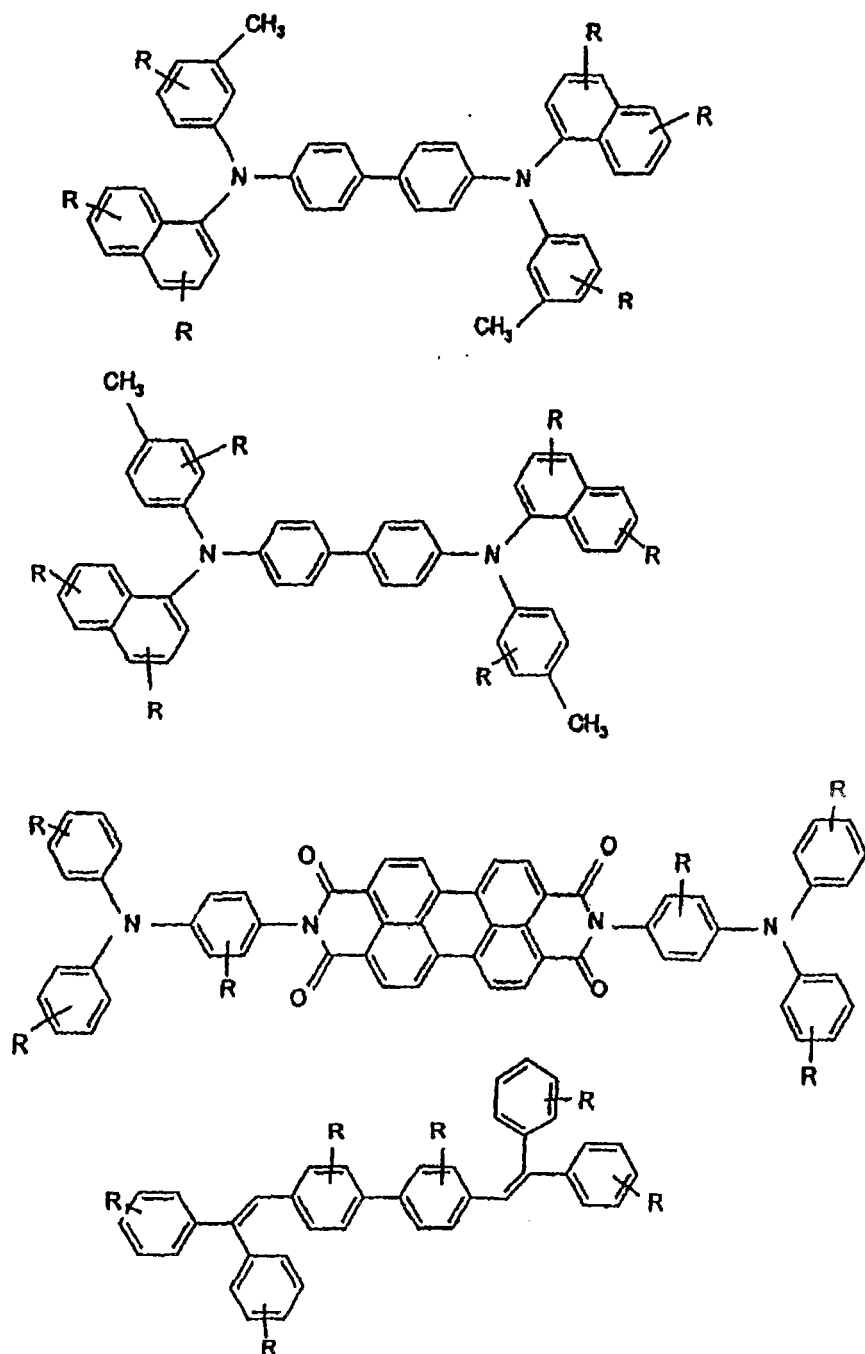


图5

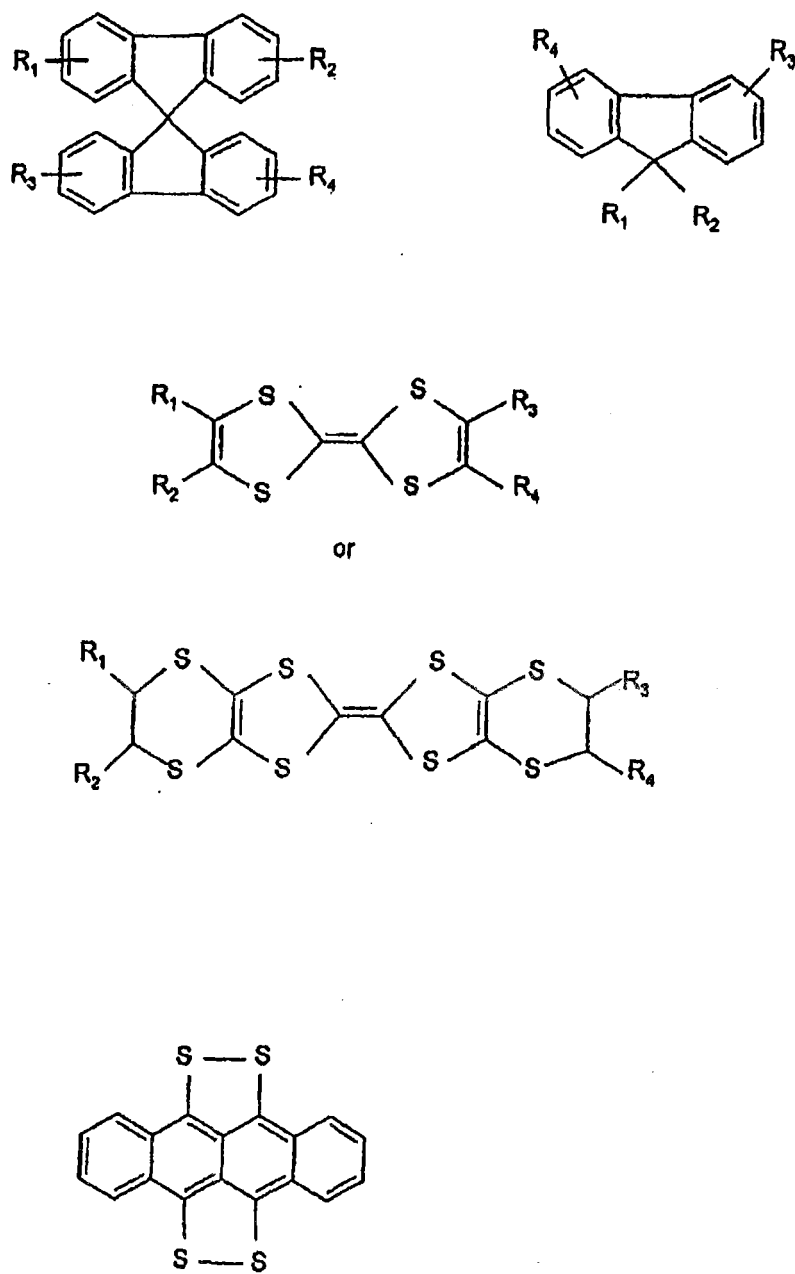


图6

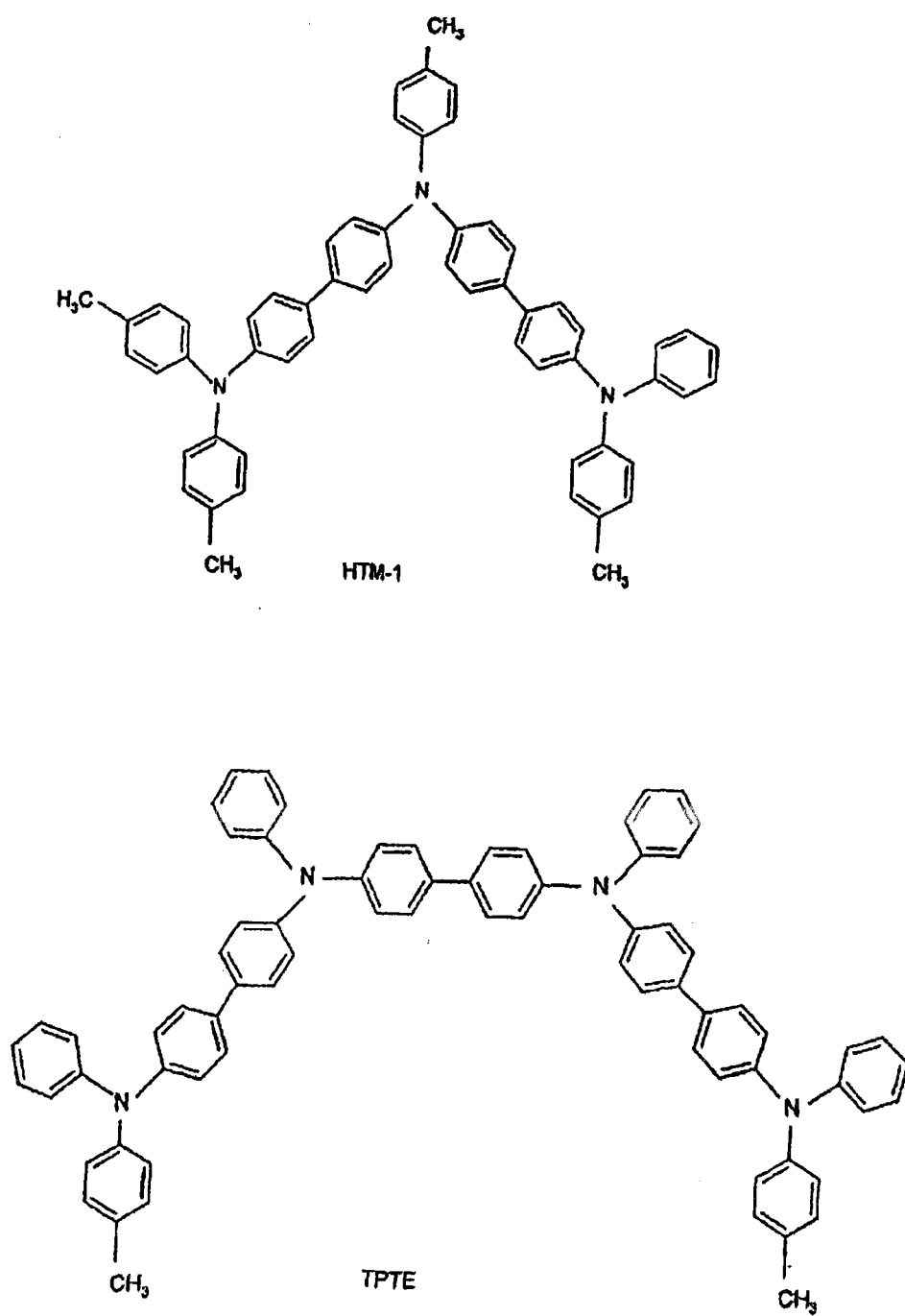
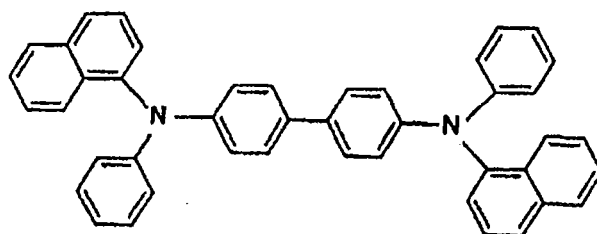
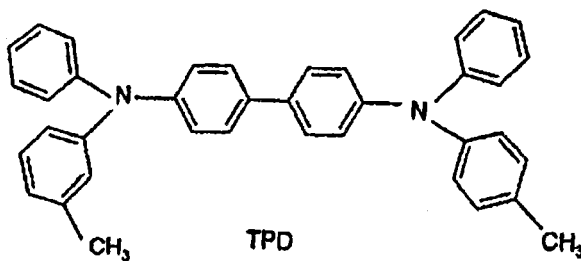
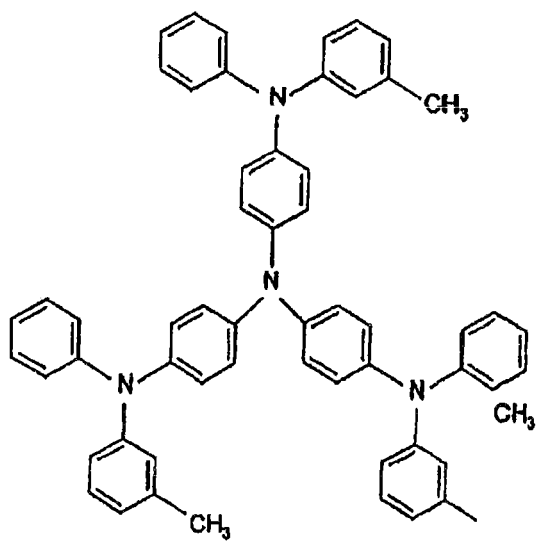


图 7

 α -NPB

TPD



mTADATA

图 8

ITO (100 nm)/CuPc (10 nm)/ α -NPB (60 nm)/CBP : 化合物 X (30 : 2 nm)/BCP (6 nm)/Zr_q₄ (30 nm)/LiF (0.5 nm)/Al

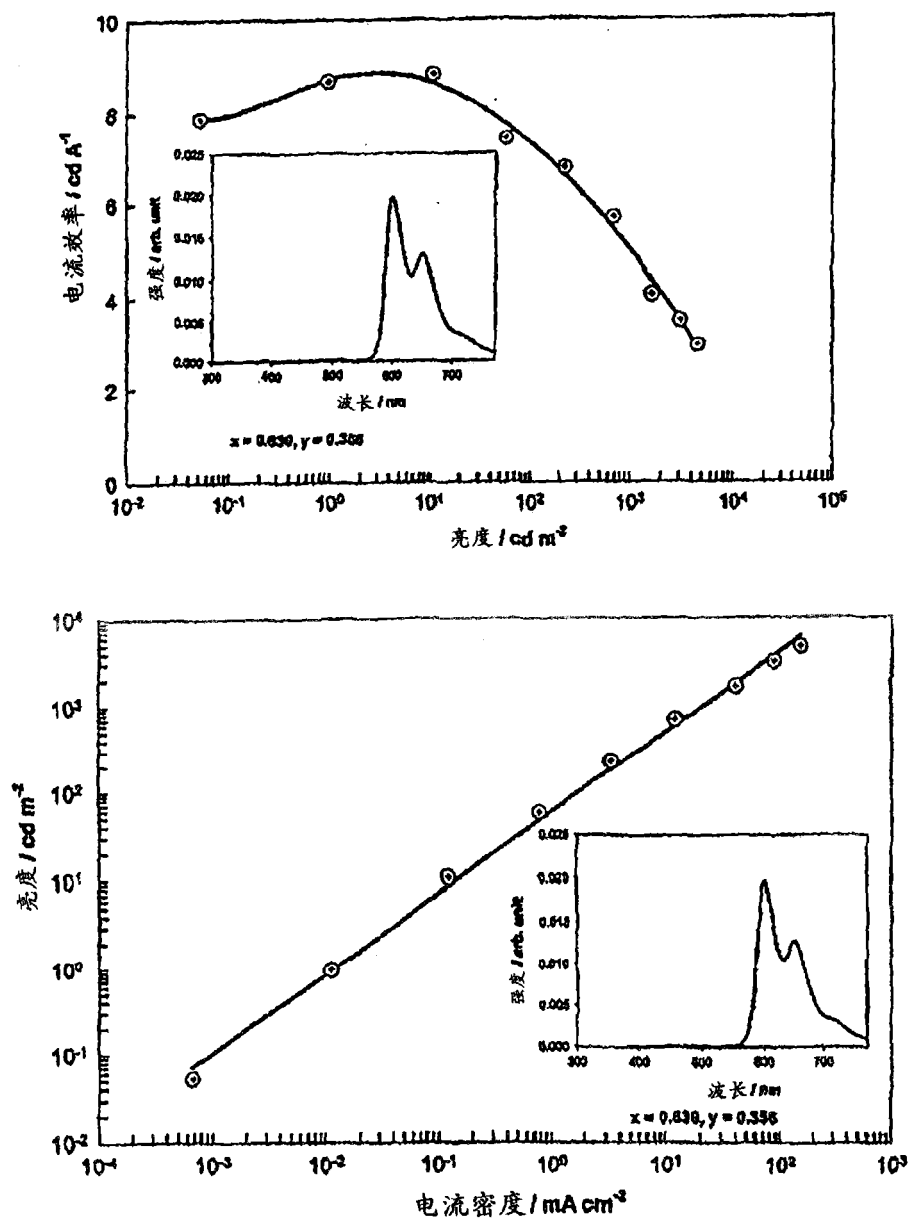


图 9

ITO (100 nm)/CuPc (10 nm)/ α -NPB (60 nm)/CBP : 化合物 X (30 : 2
nm)/BCP (6 nm)/Zrq₄ (30 nm)/LiF (0.5 nm)/Al

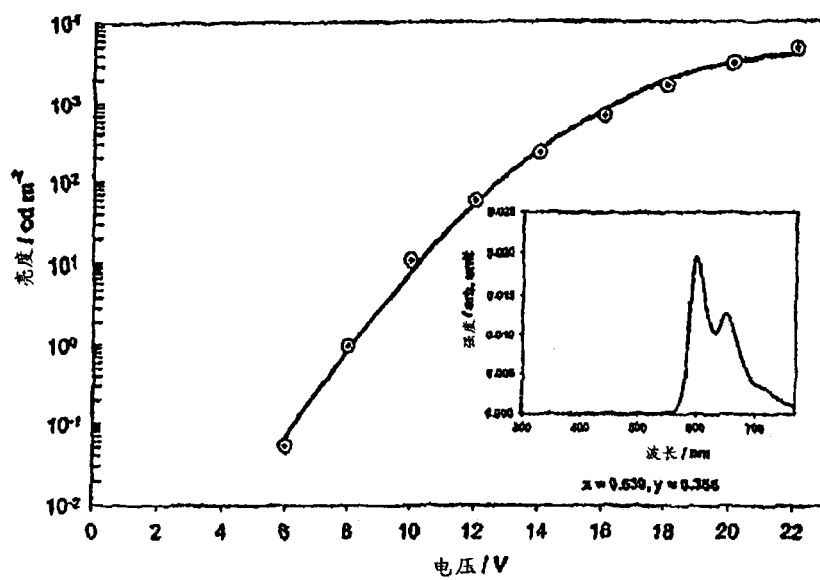


图 10

ITO (100 nm)/CuPc (10 nm)/ α -NPB (60 nm)/Liq : 化合物 X (30 : 2
nm)/BCP (6 nm)/Zr_q (30 nm)/LiF (0.5 nm)/Al

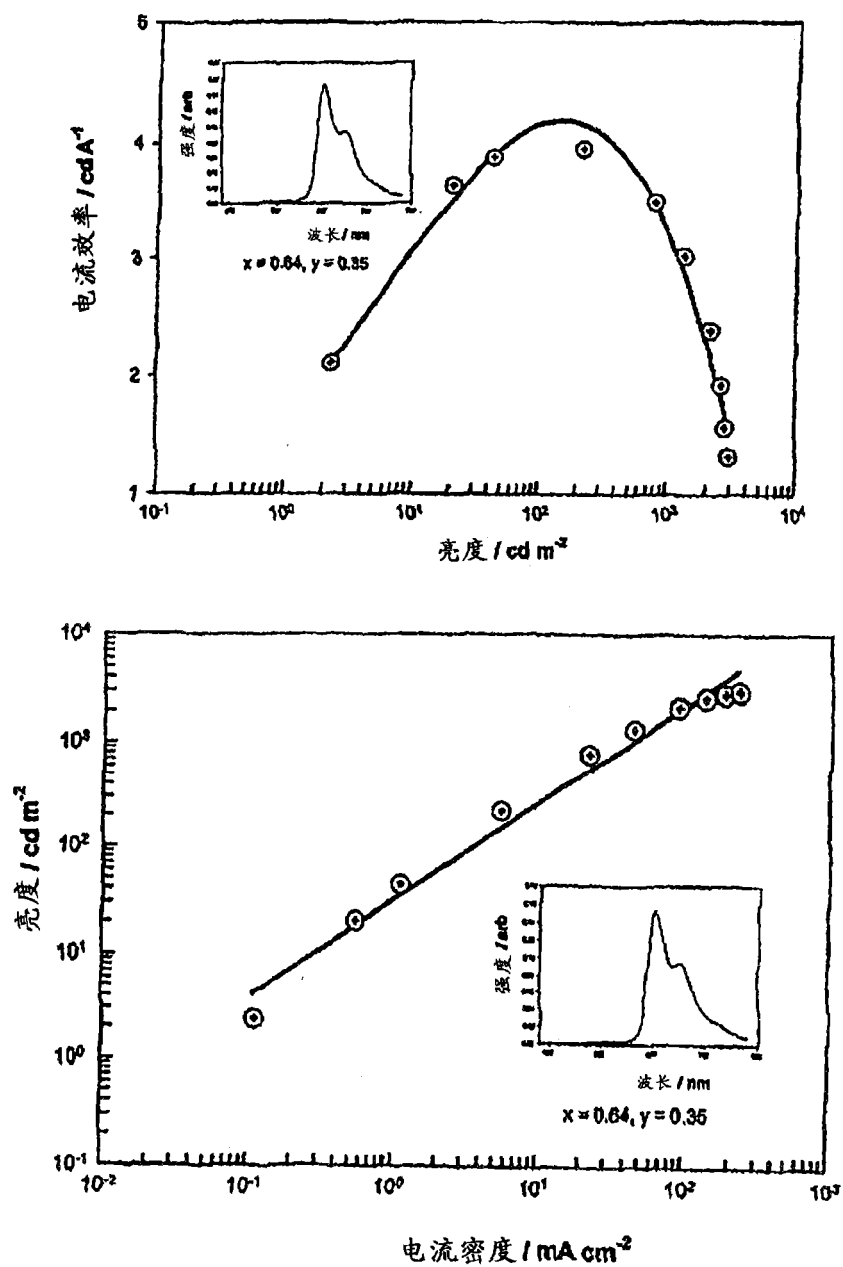


图 11

ITO (100 nm)/CuPc (10 nm)/ α -NPB (60 nm)/Liq : 化合物 X (30 : 2
nm)/BCP (6 nm)/Zrqn (30 nm)/LiF (0.5 nm)/Al

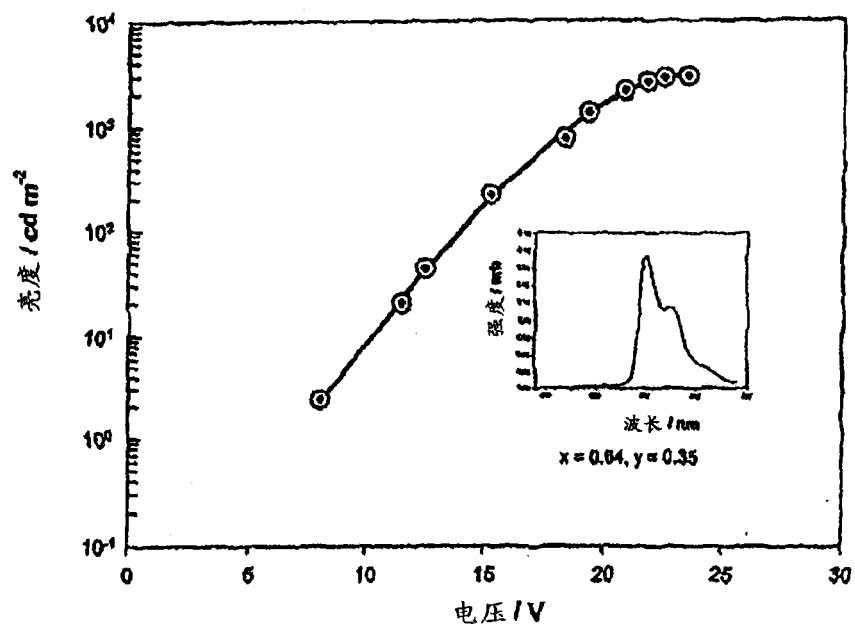


图12

ITO (100 nm)/CuPc (10 nm)/ α -NPB (60 nm)/Al(dbm)₃:化合物 X (30:2 nm)/BCP (6 nm)/Zrq₄ (30 nm)/LiF (0.5 nm)/Al

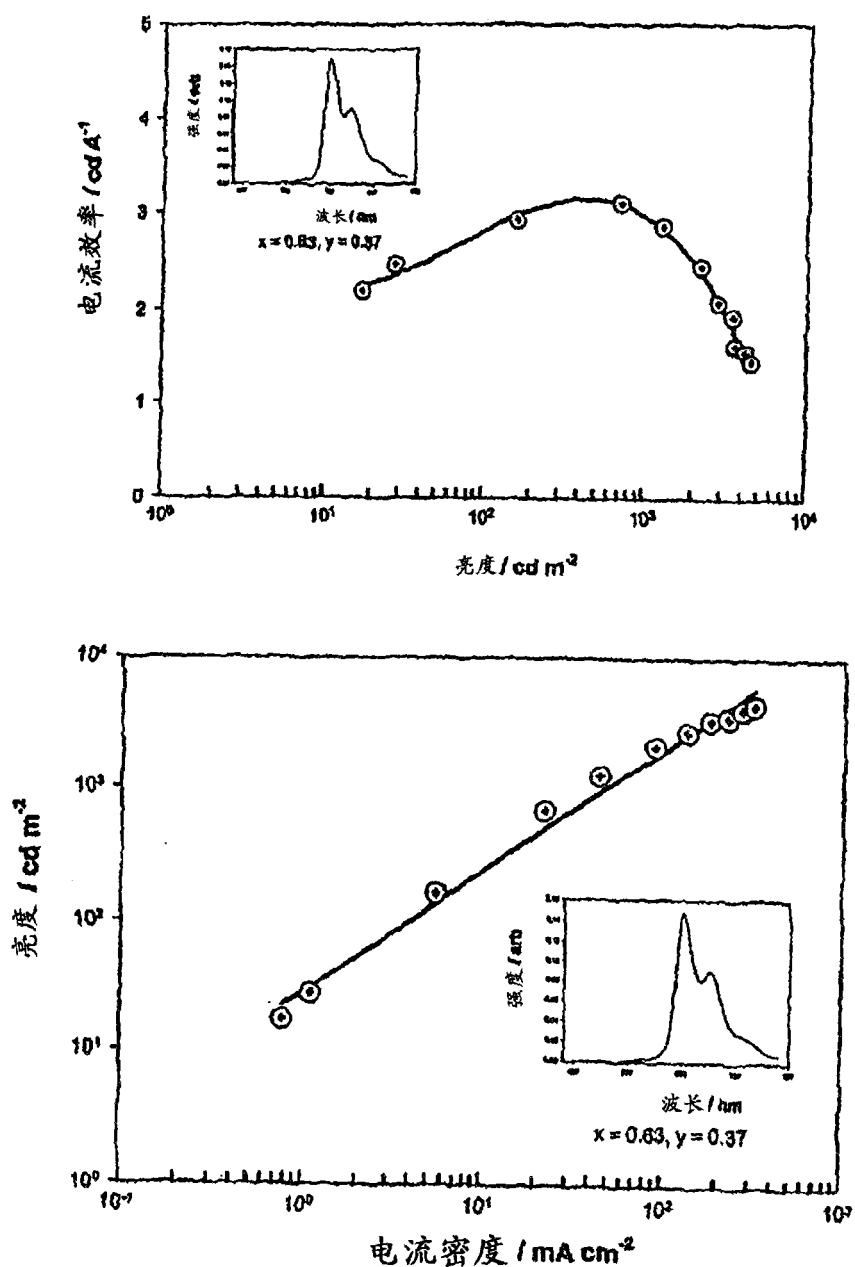


图13

ITO (100 nm)/CuPc (10 nm)/ α -NPB (60 nm)/Al(dbm)₃: 化合物 X (30:2 nm)/BCP (6 nm)/ZrO₂ (30 nm)/LiF (0.5 nm)/Al

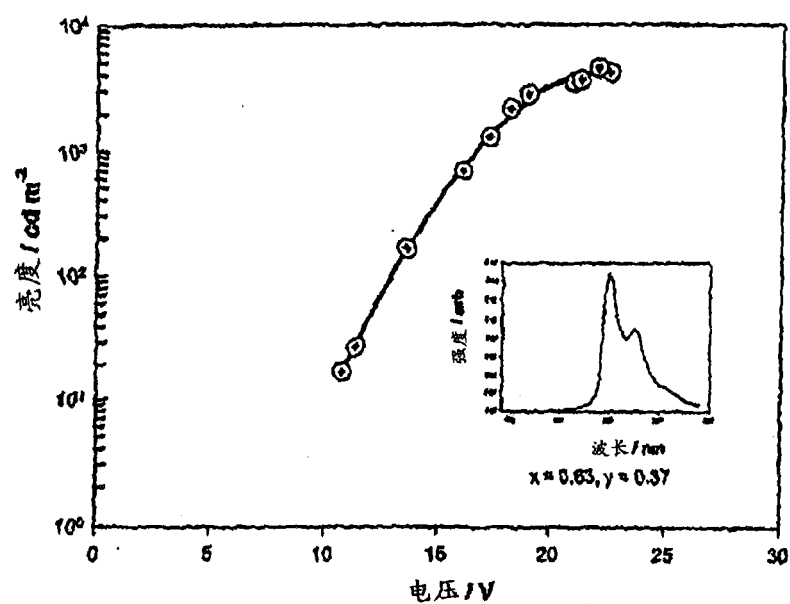


图 14

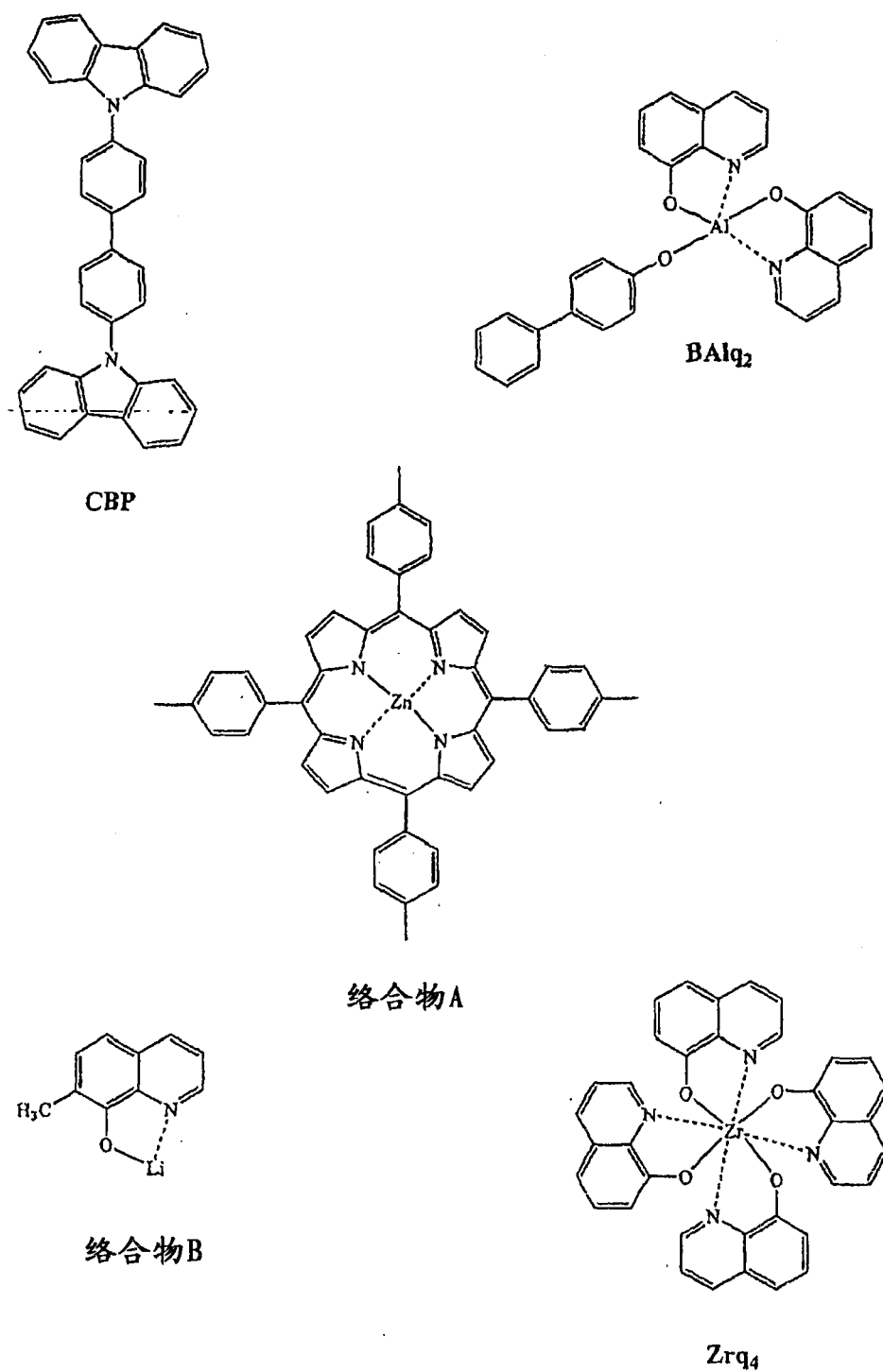


图15

(1)ITO (110 nm)/(2)络合物 A(10 nm)/(3) α -NPB (60 nm)/(4)CBP : 化合物 X
(30 : 2 nm)/(5) Zr_q4(30 nm)/LiF (0.5 nm)/Al

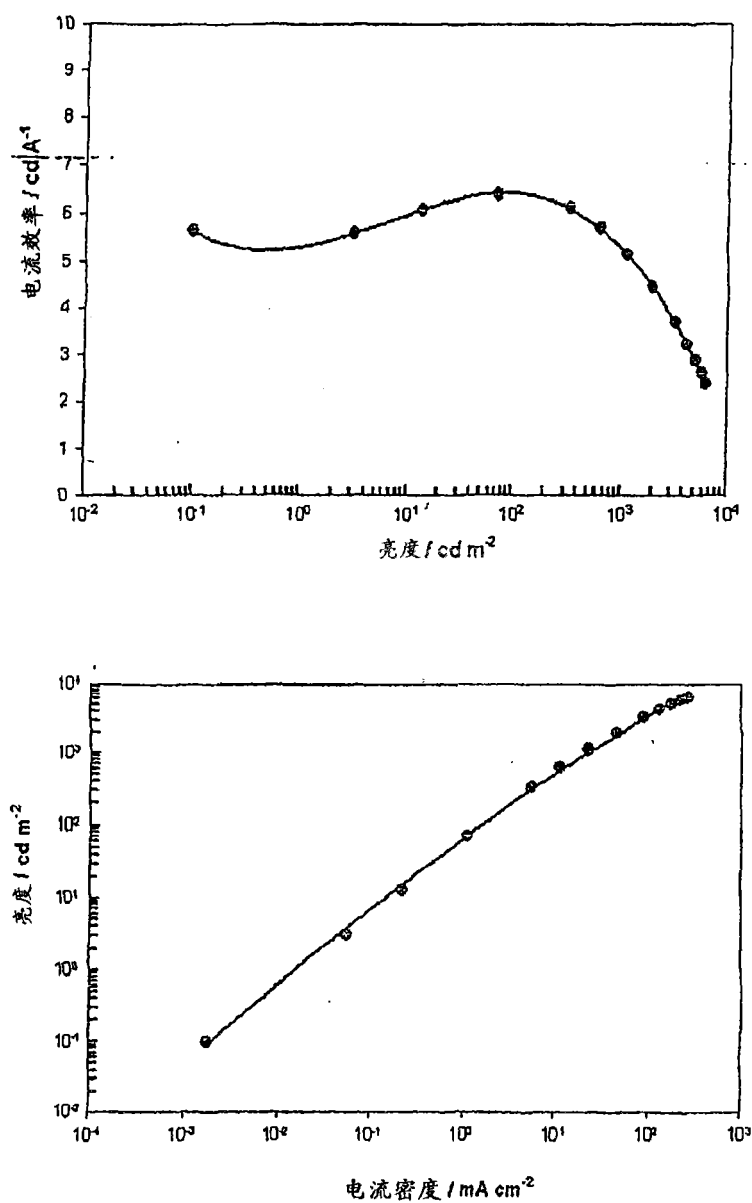


图 16

(1)ITO (110 nm)/(2)络合物 A(10 nm)/(3) α -NPB (60 nm)/(4)CBP : 化合物 X
(30 : 2 nm)/(5) ZrQ₄(30 nm)/LiF (0.5 nm)/Al

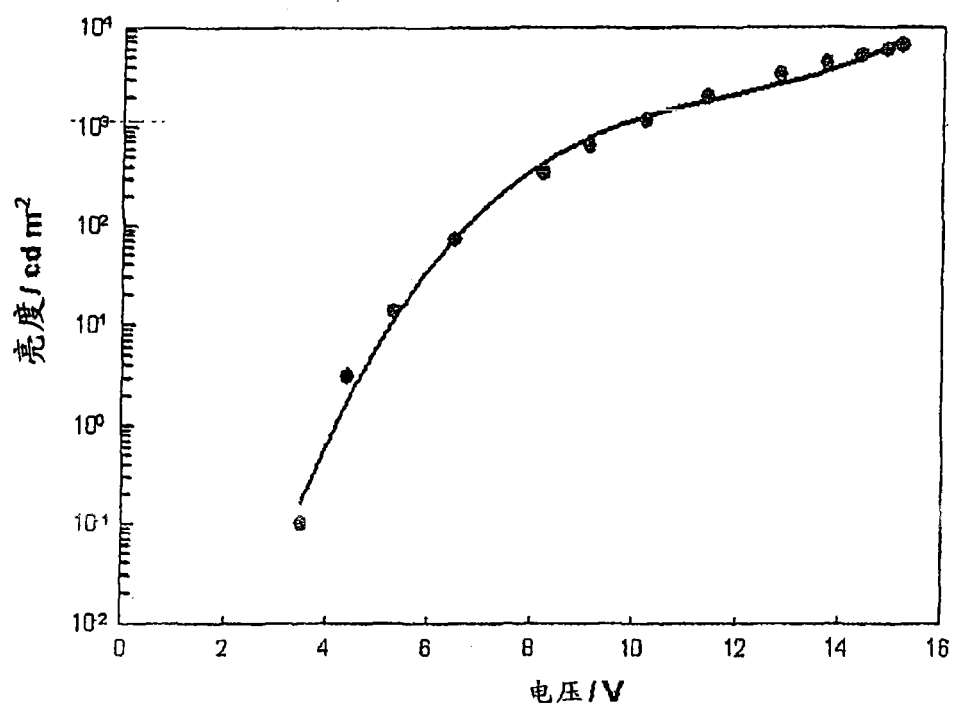


图 17

(1)ITO (110 nm)/(2)络合物 A (10 nm)/(3) α -NPB (60 nm)/(4)BAIq₂ : 化合物 X
(30 : 2 nm)/(5) Zrqn (30 nm)/LiF (0.5 nm)/Al

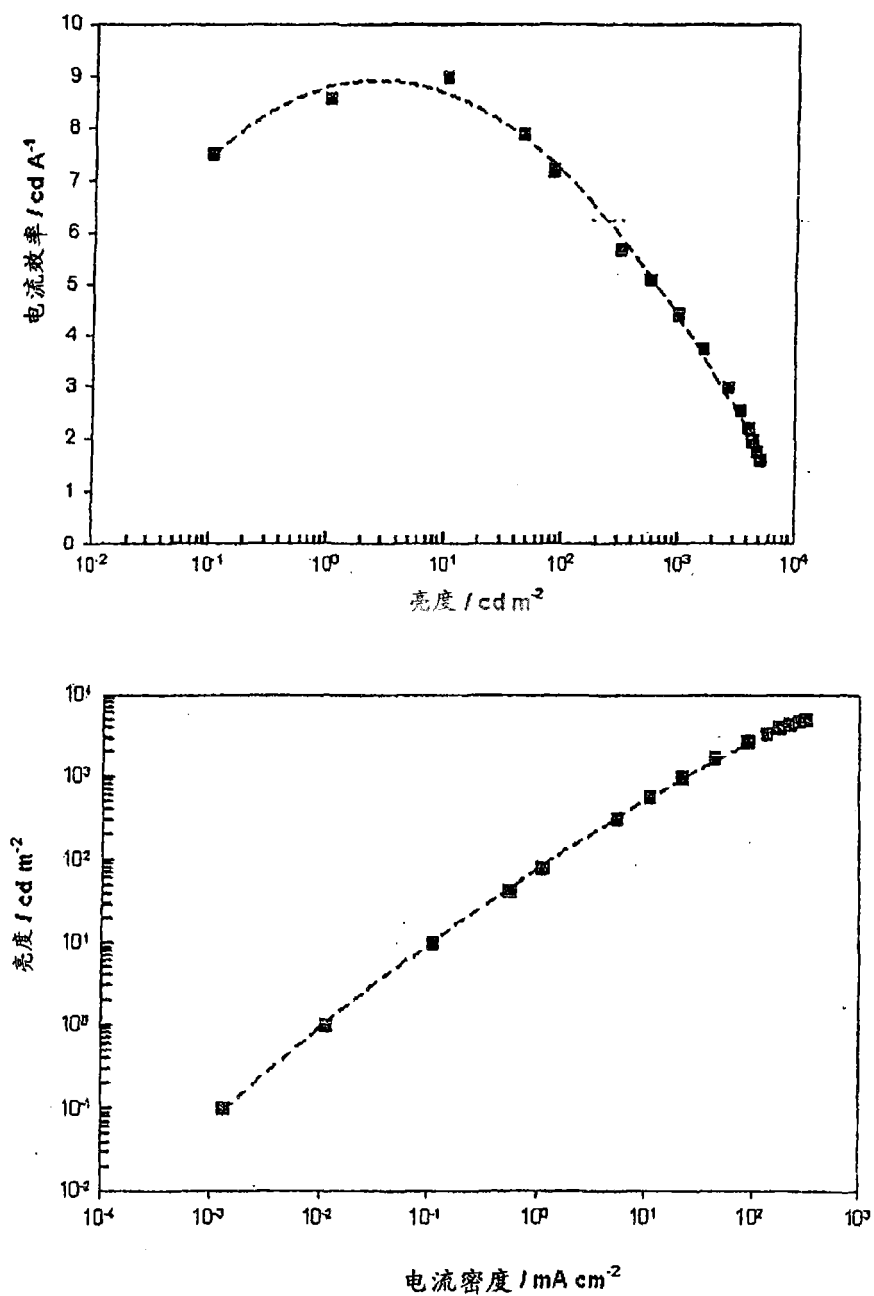


图 18

(1)ITO (110 nm)/(2)络合物 A (10 nm)/(3) α -NPB (60 nm)/(4)BAIq₂: 化合物 X
(30 : 2 nm)/(5) Zr_q4(30 nm)/LiF (0.5 nm)/Al

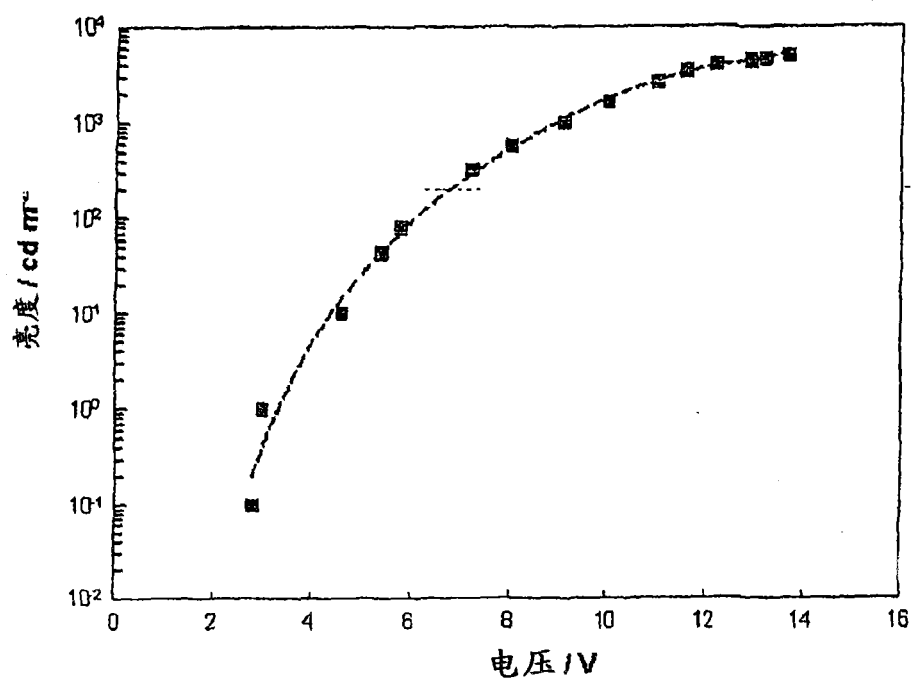


图19

(1)ITO (110 nm)/(2)络合物 A (10 nm)/(3) α -NPB (60 nm)/(4)络合物 B
化合物 X (30 : 2 nm)/(5) Zr_q4(30 nm)/LiF (0.5 nm)/Al

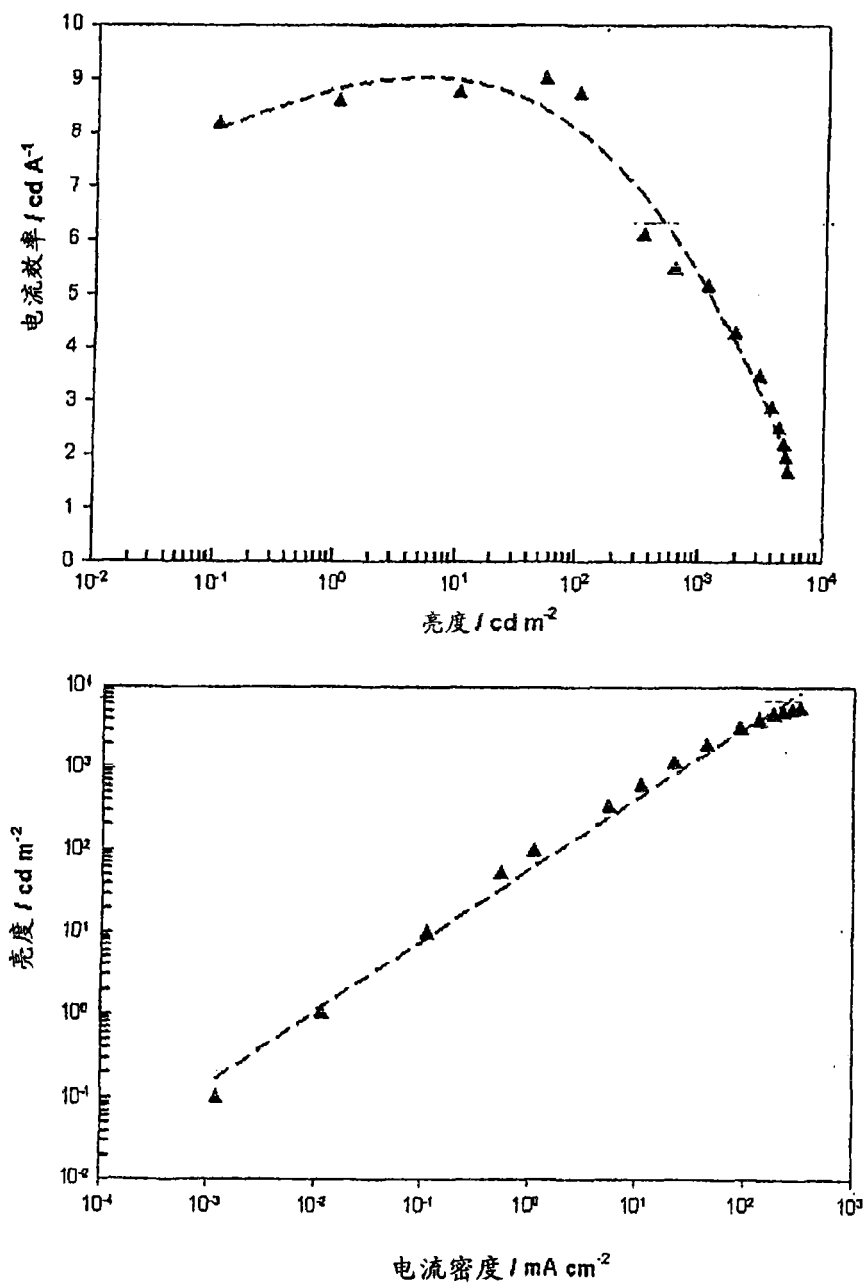


图20

(1)ITO (110 nm)/(2)络合物 A (10 nm)/(3) α -NPB (60 nm)/(4)络合物 B :
化合物 X (30 : 2 nm)/(5) Zr_q (30 nm)/LiF (0.5 nm)/Al

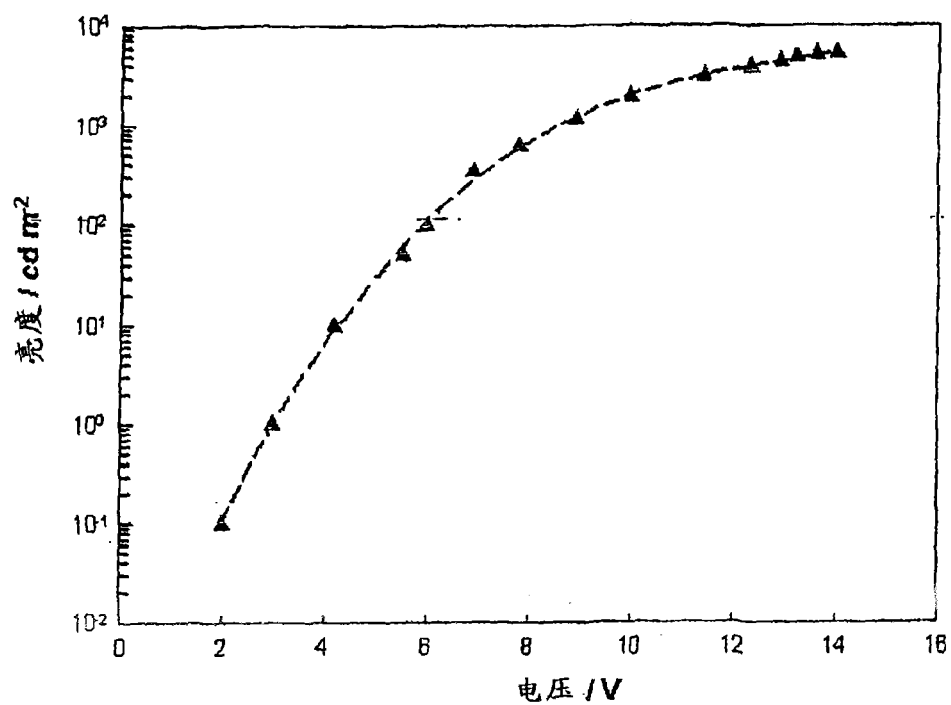


图21

专利名称(译)	电致发光材料和器件		
公开(公告)号	CN101035877A	公开(公告)日	2007-09-12
申请号	CN200580021742.1	申请日	2005-06-30
[标]申请(专利权)人(译)	OLED - T有限公司		
[标]发明人	P凯瑟加马纳森 S加内沙姆鲁根 M库马拉甫尔 A帕斯潘 G帕拉马斯沃拉 J安蒂潘 拉拉		
发明人	P·凯瑟加马纳森 S·加内沙姆鲁根 M·库马拉甫尔 A·帕斯潘 G·帕拉马斯沃拉 J·安蒂潘 - 拉拉		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/30 C07F15/00 C07D409/04		
代理人(译)	邓毅		
优先权	2004014640 2004-06-30 GB 2004015315 2004-07-08 GB		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

电致发光器件包含掺入了铱与2 - 苯并[b]苯硫基和苯并咪唑配体的络合物
例如双[噻吩 - 2 - 基 - 吡啶 - C2 , N'] - 2 - (2 - 吡啶基)苯并咪唑铱的电致发光层。

