

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03822381.3

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 100340630C

[22] 申请日 2003.8.18 [21] 申请号 03822381.3

[30] 优先权

[32] 2002. 8. 16 [33] US [31] 60/404,213

[32] 2002.11.16 [33] US [31] 10/288,785

[86] 国际申请 PCT/US2003/025938 2003.8.18

[87] 国际公布 WO2004/016711 英 2004.2.26

[85] 进入国家阶段日期 2005.3.21

[73] 专利权人 南加利福尼亚大学

地址 美国加利福尼亚

共同专利权人 通用显示公司

[72] 发明人 M·E·汤普森 P·I·杰罗维奇

R·夸昂 Y-J·藤格

D·B·诺尔斯 J·布鲁克斯

R·W·沃尔特斯 马 斌

[56] 参考文献

US20020064681A1 2002.5.30

WO0245466A1 2002.6.6

US20020024293A1 2002.2.28

审查员 曹赞华

[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 任宗华

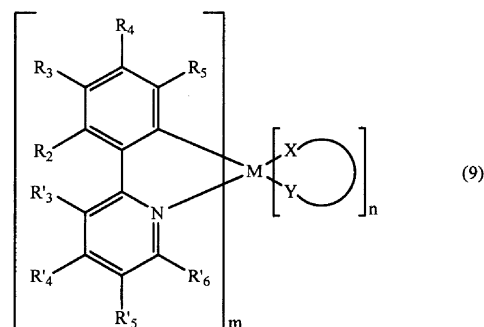
权利要求书 20 页 说明书 43 页 附图 3 页

[54] 发明名称

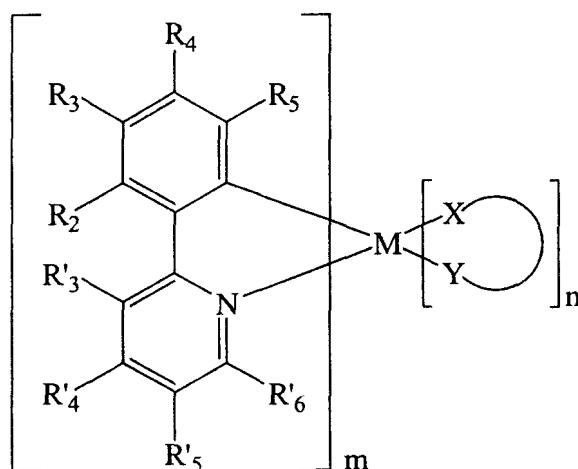
有机发光材料和器件

[57] 摘要

本发明提供了有机发光器件。该器件具有阳极、阴极和排列在所述阳极和阴极之间的发射层，所述发射层进一步包括具有式(9)所示结构的发射材料，其中各个取代基或符号如在本发明中所定义。



1. 以下结构表示的发射材料:

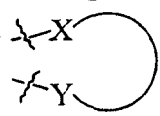


其中 M 是原子量大于或等于 40 的重金属;

R_3 是哈密特值大于 0.6 的取代基;

R_2, R_4, R_5 以及 $R'_3-R'_6$ 各自独立地选自 H 、 CN 、卤素、 C_nF_{2n+1} 、三氟乙烯基、 NO_2 、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 $S(O)R$ 、 SO_2R 、 SO_3R 、 $P(O)R$ 、 PO_2R 、 PO_3R 、 $C\equiv CR$ 、烷基、烯基、芳基、杂芳基、 OR 、 SR 、 NR_2 ，包括环氨基、和 PR_2 ，包括环磷基，其中 R 是氢、烷基、芳基或杂芳基;

m 是 1-4 的整数， n 是 1-3 的整数; 且

 是非碳配位的单阴离子配体。

2. 权利要求 1 的发射材料，其中 R_4 是 H 。

3. 权利要求 1 的发射材料，其中 R_5 为吸电子基团。

4. 权利要求 1 的发射材料，其中 R_2 和 R_4 中的至少一个是吸电子基团。

5. 权利要求 3 的发射材料, 其中 R_2 和 R_4 中的至少一个是吸电子基团。

6. 权利要求 1 的发射材料, 其中发射材料的至少一个取代基是吸电子基团, 所述吸电子基团选自卤素、CN、 C_nF_{2n+1} 、三氟乙烯基、 NO_2 、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 $S(O)R$ 、 SO_2R 、 SO_3R 、 $P(O)R$ 、 PO_2R 、 PO_3R 、 $C\equiv CR$ 、被卤素、CN、 C_nF_{2n+1} 、三氟乙烯基、 NO_2 、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 $S(O)R$ 、 SO_2R 、 SO_3R 、 $P(O)R$ 、 PO_2R 或 PO_3R 取代的芳基和杂芳基, 其中 R 是氢、烷基、芳基或杂芳基。

7. 权利要求 1 的发射材料, 其中 R_5 是给电子基团。

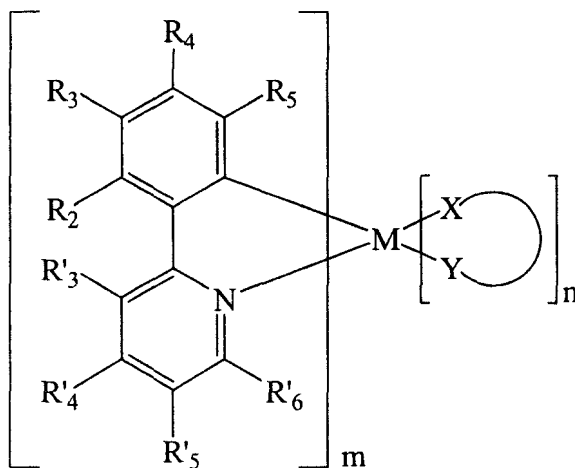
8. 权利要求 1 的发射材料, 其中发射材料的至少一个取代基是给电子基团, 所述给电子基团选自烷基、烯基、芳基、杂芳基、OR、SR、 NR_2 , 包括环氨基、和 PR_2 , 包括环磷基, 其中 R 是氢、烷基、芳基或杂芳基。

9. 权利要求 1 的发射材料, 其中金属选自 Ir、Pt、Pd、Rh、Re、Os、Tl、Pb、Bi、In、Sn、Sb、Te、Au 和 Ag。

10. 权利要求 1 的发射材料, 其中金属是铱。

11. 权利要求 1 的发射材料, 其中金属是铂。

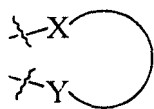
12. 以下结构表示的组合物:



其中 M 是原子量大于或等于 40 的重金属；

R_2 - R_5 以及 R'_3 - R'_6 各自独立地选自 H、卤素、CN、 C_nF_{2n+1} 、三氟乙烯基、 NO_2 、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 $S(O)R$ 、 SO_2R 、 SO_3R 、 $P(O)R$ 、 PO_2R 、 PO_3R 、 $C\equiv CR$ 、烷基、烯基、芳基、杂芳基、OR、SR、 NR_2 ，包括环氨基、和 PR_2 ，包括环磷基，其中 R 是氢、烷基、芳基或杂芳基，其中 R_3 和 R_5 中的至少一个是 CN；

m 是 1-4 的整数，n 是 1-3 的整数；



是非碳配位的单阴离子配体；且

其中如果 R_3 和 R_5 均不是给电子基团，那么 R'_4 是给电子基团。

13. 权利要求 12 的组合物，其中 R_3 和 R_5 均不是给电子基团， R'_4 是给电子基团。

14. 权利要求 12 的组合物，其中 R'_4 是给电子基团。

15. 权利要求 12 的组合物，其中 R_3 和 R_5 中的一个给电子基团， R'_4 是吸电子基团。

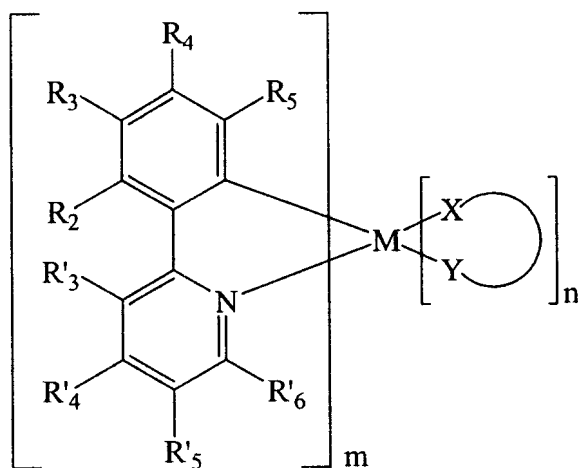
16. 权利要求 12 的组合物，其中组合物的至少一个取代基是吸电子基团，所述吸电子基团选自卤素、 C_nF_{2n+1} 、三氟乙烯基、 NO_2 、 CO_2R 、

$C(O)R$ 、 $S(O)R$ 、 SO_2R 、 SO_3R 、 $P(O)R$ 、 PO_2R 、 PO_3R 、 $C\equiv CR$ 、被卤素、 CN 、 C_nF_{2n+1} 、三氟乙烯基、 NO_2 、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 $S(O)R$ 、 SO_2R 、 SO_3R 、 $P(O)R$ 、 PO_2R 或 PO_3R 取代的芳基和杂芳基，其中 R 是氢、烷基、芳基或杂芳基。

17. 权利要求 12 的组合物，其中组合物的至少一个取代基是给电子基团，所述给电子基团选自烷基、烯基、芳基、杂芳基、 OR 、 SR 、 NR_2 ，包括环氨基、和 PR_2 ，包括环磷基，其中 R 是氢、烷基、芳基或杂芳基。

18. 权利要求 12 的组合物，其中金属选自 Ir 、 Pt 、 Pd 、 Rh 、 Re 、 Os 、 Tl 、 Pb 、 Bi 、 In 、 Sn 、 Sb 、 Te 、 Au 和 Ag 。

19. 以下结构表示的组合物：



其中 M 是原子量大于或等于 40 的重金属；

R_2 、 R_4 以及 R'_3 - R'_6 各自独立地选自 H 、卤素、 CN 、 C_nF_{2n+1} 、三氟乙烯基、 NO_2 、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 $S(O)R$ 、 SO_2R 、 SO_3R 、 $P(O)R$ 、 PO_2R 、 PO_3R 、 $C\equiv CR$ 、烷基、烯基、芳基、杂芳基、 OR 、 SR 、 NR_2 ，包括环氨基、和 PR_2 ，包括环磷基，其中 R 是氢、烷基、芳基或杂芳基；

R_3 和 R_5 中的至少一个是 CN ，并且其中 R_3 和 R_5 中仅仅一个是

CN 时, 另一个选自 H、 C_nF_{2n+1} 、三氟乙烯基、 NO_2 、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 $S(O)R$ 、 SO_2R 、 SO_3R 、 $P(O)R$ 、 PO_2R 、 PO_3R 、 $C\equiv CR$ 、被卤素、CN、 C_nF_{2n+1} 、三氟乙烯基、 NO_2 、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 $S(O)R$ 、 SO_2R 、 SO_3R 、 $P(O)R$ 、 PO_2R 或 PO_3R 取代的芳基和杂芳基, 其中 R 是氢、烷基、芳基或杂芳基;

m 是 1-4 的整数, n 是 1-3 的整数; 且

X-Y 是非碳配位的单阴离子配体。

20. 权利要求 19 的组合物, 其中 R_2 和 R_4 中的至少一个是 F。

21. 权利要求 20 的组合物, 其中 R'_4 是给电子基团。

22. 权利要求 20 的组合物, 其中 R'_4 是 NMe_2 。

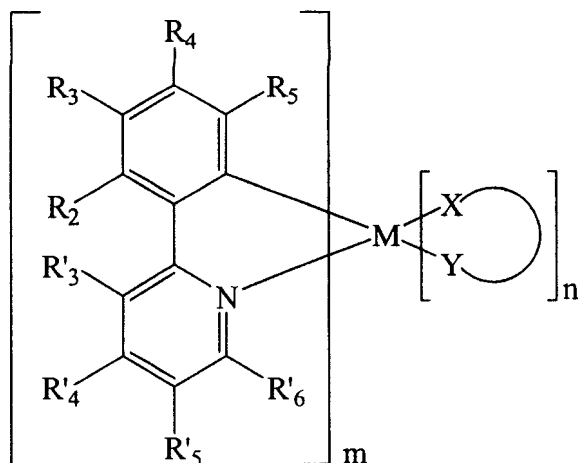
23. 权利要求 19 的组合物, 其中 R_3 和 R_5 中的一个为 CF_3 。

24. 权利要求 23 的组合物, 其中 R_2 和 R_4 中的至少一个是 F。

25. 权利要求 23 的组合物, 其中 R'_4 是给电子基团。

26. 权利要求 23 的组合物, 其中 R'_4 是 NMe_2 。

27. 一种包括有机层的发光器件, 所述有机层含以下结构所示的组合物:

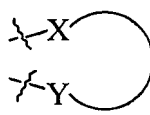


其中 M 是原子量大于或等于 40 的重金属；

R_2 - R_5 以及 R'_3 - R'_6 各自独立地选自 H、卤素、CN、 C_nF_{2n+1} 、三氟乙烯基、 NO_2 、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 $S(O)R$ 、 SO_2R 、 SO_3R 、 $P(O)R$ 、 PO_2R 、 PO_3R 、 $C\equiv CR$ 、烷基、烯基、芳基、杂芳基、OR、SR、 NR_2 ，包括环氨基、和 PR_2 ，包括环磷基，其中 R 是氢、烷基、芳基或杂芳基，其中 R_3 和 R_5 中的至少一个是 CN；

R_3 和 R_5 中的一个任选地是给电子基团；

m 是 1-4 的整数，n 是 1-3 的整数；且


 是非碳配位的单阴离子配体。

28. 权利要求 27 的发光器件，其中 R_3 和 R_5 均为吸电子基团。

29. 权利要求 27 的发光器件，其中 R_3 是吸电子基团。

30. 权利要求 29 的发光器件，其中 R_2 和 R_4 是吸电子基团。

31. 权利要求 27 的发光器件，其中 R_2 和 R_4 是吸电子基团。

32. 权利要求 27 的发光器件，其中 R_3 和 R_5 中的一个给电子基团。

33. 权利要求 27 的发光器件, 其中发射材料的至少一个取代基是给电子基团, 所述给电子基团选自烷基、烯基、芳基、杂芳基、OR、SR、NR₂, 包括环氨基、和 PR₂, 包括环膦基, 其中 R 是氢、烷基、芳基或杂芳基。

34. 权利要求 27 的发光器件, 其中金属选自 Ir、Pt、Pd、Rh、Re、Os、Tl、Pb、Bi、In、Sn、Sb、Te、Au 和 Ag。

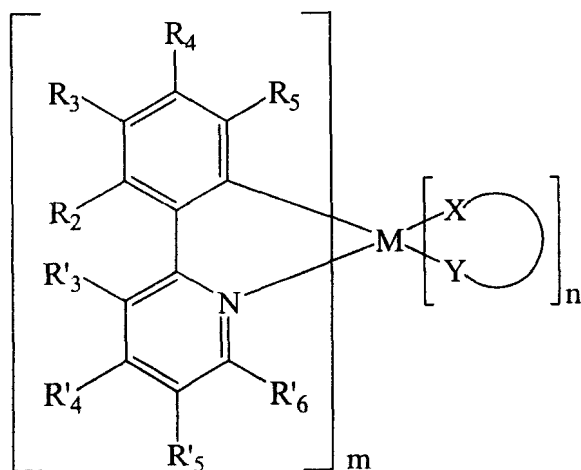
35. 权利要求 27 的发光器件, 其中金属是 Pt。

36. 权利要求 27 的发光器件, 其中金属是 Ir。

37. 权利要求 27 的发光器件, 其中有机层发射的光最大波长小于 520nm。

38. 权利要求 27 的发光器件, 其中有机层发射的光波长在 420nm 和 480nm 之间。

39. 一种包括有机层的发光器件, 所述有机层含以下结构所示的组合物:

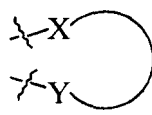


其中 M 是原子量大于或等于 40 的重金属;

R_2 - R_5 以及 R'_3 - R'_6 各自独立地选自 H、卤素、CN、 C_nF_{2n+1} 、三氟乙烯基、 NO_2 、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 $S(O)R$ 、 SO_2R 、 SO_3R 、 $P(O)R$ 、 PO_2R 、 PO_3R 、 $C\equiv CR$ 、烷基、烯基、芳基、杂芳基、OR、SR、 NR_2 ，包括环氨基、和 PR_2 ，包括环磷基，其中 R 是氢、烷基、芳基或杂芳基，其中 R_3 和 R_5 中的至少一个是 CN;

R_3 和 R_5 中的一个任选地是给电子基团;

m 是 1-4 的整数，n 是 1-3 的整数;

 是非碳配位的单阴离子配体; 且

其中如果 R_3 和 R_5 均不是给电子基团，那么 R'_4 是给电子基团。

40. 权利要求 39 的发光器件，其中 R'_4 是给电子基团。

41. 权利要求 39 的发光器件，其中 R_3 和 R_5 均为吸电子基团， R'_4 是给电子基团。

42. 权利要求 39 的发光器件，其中 R_3 和 R_5 中的一个给电子基团， R'_4 是吸电子基团。

43. 权利要求 39 的发光器件，其中 R'_4 是吸电子基团。

44. 权利要求 39 的发光器件，其中组合物的至少一个取代基是吸电子基团，所述吸电子基团选自卤素、 C_nF_{2n+1} 、三氟乙烯基、 NO_2 、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 $S(O)R$ 、 SO_2R 、 SO_3R 、 $P(O)R$ 、 PO_2R 、 PO_3R 、 $C\equiv CR$ 、被卤素、CN、 C_nF_{2n+1} 、三氟乙烯基、 NO_2 、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 $S(O)R$ 、 SO_2R 、 SO_3R 、 $P(O)R$ 、 PO_2R 或 PO_3R 取代的芳基和杂芳基，其中 R 是氢、烷基、芳基或杂芳基。

45. 权利要求 39 的发光器件, 其中组合物的至少一个取代基是给电子基团, 所述给电子基团选自烷基、烯基、芳基、杂芳基、OR、SR、NR₂, 包括环氨基、和 PR₂, 包括环磷基, 其中 R 是氢、烷基、芳基或杂芳基。

46. 权利要求 39 的发光器件, 其中金属选自 Ir、Pt、Pd、Rh、Re、Os、Tl、Pb、Bi、In、Sn、Sb、Te、Au 和 Ag。

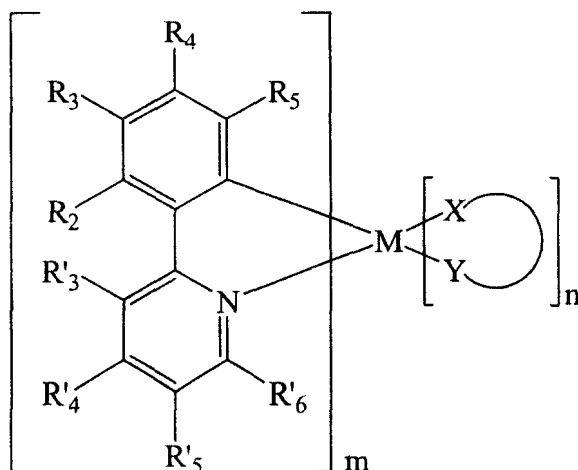
47. 权利要求 39 的发光器件, 其中金属是 Pt。

48. 权利要求 39 的发光器件, 其中金属是 Ir。

49. 权利要求 39 的发光器件, 其中有机层发射的光最大波长小于 520nm。

50. 权利要求 39 的发光器件, 其中有机层发射的光波长在 420nm 和 480nm 之间。

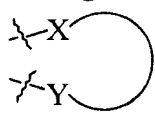
51. 一种包括有机层的发光器件, 所述有机层含以下结构所示的组合物:



其中 M 是原子量大于或等于 40 的重金属;

R_2 、 R_4 以及 R'_3 - R'_6 各自独立地选自 H、卤素、CN、 C_nF_{2n+1} 、三氟乙烯基、 NO_2 、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 $S(O)R$ 、 SO_2R 、 SO_3R 、 $P(O)R$ 、 PO_2R 、 PO_3R 、 $C\equiv CR$ 、烷基、烯基、芳基、杂芳基、OR、SR、 NR_2 ，包括环氨基、和 PR_2 ，包括环磷基，其中 R 是氢、烷基、芳基或杂芳基;

m 是 1-4 的整数，n 是 1-3 的整数; 且

 是非碳配位的单阴离子配体;

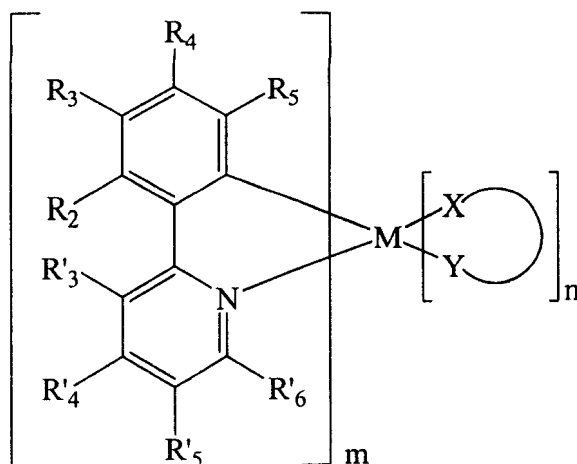
R_3 和 R_5 中的至少一个是 CN，并且其中 R_3 和 R_5 中仅仅一个是 CN 时，另一个选自 H、 C_nF_{2n+1} 、三氟乙烯基、 NO_2 、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 $S(O)R$ 、 SO_2R 、 SO_3R 、 $P(O)R$ 、 PO_2R 、 PO_3R 、 $C\equiv CR$ 、被卤素、CN、 C_nF_{2n+1} 、三氟乙烯基、 NO_2 、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 $S(O)R$ 、 SO_2R 、 SO_3R 、 $P(O)R$ 、 PO_2R 或 PO_3R 取代的芳基和杂芳基，其中 R 是氢、烷基、芳基或杂芳基。

52. 权利要求 51 的器件，其中 R_2 和 R_4 中的至少一个是 F。

53. 权利要求 51 的器件，其中 R_3 和 R_5 中的一个为 CF_3 。

54. 权利要求 51 的器件，其中 R_3 和 R_5 中的一个为 CF_3 ， R_2 和 R_4 中的至少一个是 F。

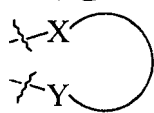
55. 以下结构所示的组合物:



其中 M 是原子量大于或等于 40 的重金属；

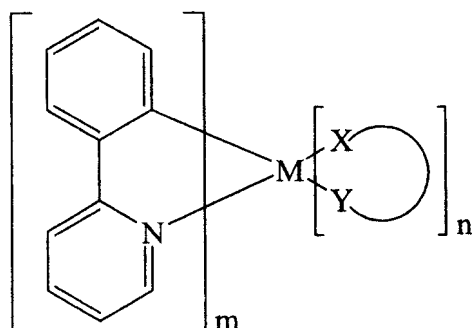
R_2 - R_5 以及 R'_3 - R'_6 各自独立地选自 H、卤素、CN、 C_nF_{2n+1} 、三氟乙烯基、 NO_2 、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 $S(O)R$ 、 SO_2R 、 SO_3R 、 $P(O)R$ 、 PO_2R 、 PO_3R 、 $C\equiv CR$ 、烷基、烯基、芳基、杂芳基、OR、SR、 NR_2 ，包括环氨基、和 PR_2 ，包括环磷基，其中 R 是氢、烷基、芳基或杂芳基，其中 R_3 和 R_5 中的至少一个是 CN；

m 是 1-4 的整数，n 是 1-3 的整数；且

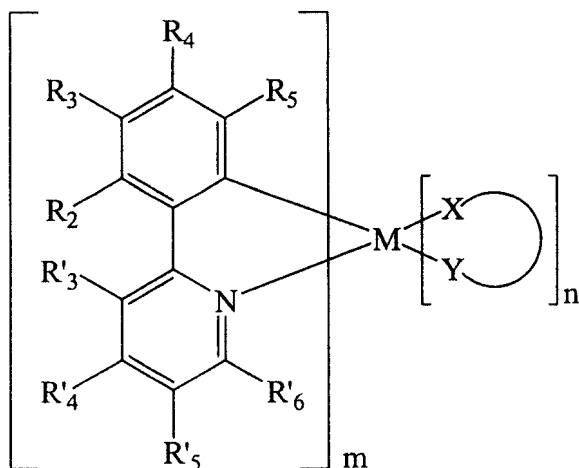


是非碳配位的单阴离子配体，

其中选择 R_3 和 R_5 ，以在化合物的发射光谱中提供与具有以下结构的组合物的发射光谱相比的大于或等于 40nm 的向短波长的位移：



56. 以下结构所示的发射材料



其中 M 是原子量大于或等于 40 的重金属；

m 至少是 1，n 至少是 0；

X-Y 是辅助配体；

R₂ 和 R₄ 均为 F；

R₃、R₅ 以及 R'₃-R'₆ 各自独立地选自 H、卤素、CN、C_nF_{2n+1}、三氟乙烯基、NO₂、CO₂R、C(O)R、S(O)R、SO₂R、SO₃R、P(O)R、PO₂R、PO₃R、C≡CR、烷基、烯基、芳基、杂芳基、OR、SR、NR₂，包括环氨基、和 PR₂，包括环磷基，其中 R 是氢、烷基、芳基或杂芳基，其中 R₃ 和 R₅ 中的至少一个是 CN。

57. 权利要求 56 的发射材料，其中 R₃ 和 R₅ 均为吸电子基团。

58. 权利要求 56 的发射材料，其中 R₃ 是吸电子基团。

59. 权利要求 56 的发射材料，其中发射材料的至少一个取代基是吸电子基团，所述吸电子基团选自卤素、C_nF_{2n+1}、三氟乙烯基、NO₂、CO₂R、C(O)R、S(O)R、SO₂R、SO₃R、P(O)R、PO₂R、PO₃R、C≡CR、被卤素、CN、C_nF_{2n+1}、三氟乙烯基、NO₂、CO₂R、C(O)R、S(O)R、SO₂R、SO₃R、P(O)R、PO₂R 或 PO₃R 取代的芳基和杂芳基，其中 R 是氢、烷基、芳基或杂芳基。

60. 权利要求 56 的发射材料, 其中 R_3 和 R_5 中的一个 是 给 电 子 基 团。

61. 权利要求 56 的发射材料, 其中 R_3 是 给 电 子 基 团。

62. 权利要求 56 的发射材料, 其中发射材料的至少一个取代基是 给 电 子 基 团, 所 述 给 电 子 基 团 选 自 烷 基、烯 基、芳 基、杂 芳 基、OR、SR、 NR_2 , 包 括 环 氨 基、和 PR_2 , 包 括 环 磷 基, 其 中 R 是 氢、烷 基、芳 基 或 杂 芳 基。

63. 权利要求 56 的发射材料, 其中金属选自 Ir、Pt、Pd、Rh、Re、Os、Tl、Pb、Bi、In、Sn、Sb、Te、Au 和 Ag。

64. 权利要求 56 的发射材料, 其中金属是铱。

65. 权利要求 56 的发射材料, 其中金属是铂。

66. 权利要求 56 的发射材料, 其中如果 R_3 和 R_5 均不是给电子基团, 那么 R'_4 是 给 电 子 基 团。

67. 权利要求 66 的发射材料, 其中 R'_4 是 吸 电 子 基 团。

68. 权利要求 66 的发射材料, 其中 R_3 和 R_5 中的一个 是 给 电 子 基 团, R'_4 是 吸 电 子 基 团。

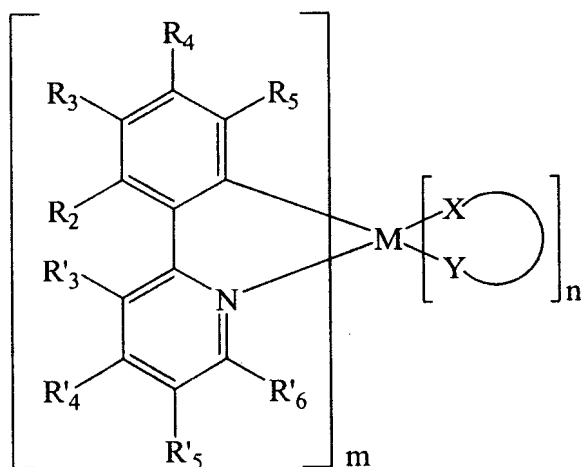
69. 权利要求 66 的发射材料, 其中发射材料的至少一个取代基是 吸 电 子 基 团, 所 述 吸 电 子 基 团 选 自 卤 素、 C_nF_{2n+1} 、三 氟 乙 烯 基、 NO_2 、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 $S(O)R$ 、 SO_2R 、 SO_3R 、 $P(O)R$ 、 PO_2R 、 PO_3R 、 $C\equiv CR$ 、被 卤 素、CN、 C_nF_{2n+1} 、三 氟 乙 烯 基、 NO_2 、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 $S(O)R$ 、

SO_2R 、 SO_3R 、 $\text{P}(\text{O})\text{R}$ 、 PO_2R 或 PO_3R 取代的芳基和杂芳基，其中 R 是氢、烷基、芳基或杂芳基。

70. 权利要求 66 的发射材料，其中发射材料的至少一个取代基是给电子基团，所述给电子基团选自烷基、烯基、芳基、杂芳基、OR、SR、 NR_2 ，包括环氨基、和 PR_2 ，包括环磷基，其中 R 是氢、烷基、芳基或杂芳基。

71. 权利要求 66 的发射材料，其中金属选自 Ir、Pt、Pd、Rh、Re、Os、Tl、Pb、Bi、In、Sn、Sb、Te、Au 和 Ag。

72. 一种包括有机层的发光器件，所述有机层含以下结构所示的组合物：



其中 M 是原子量大于或等于 40 的重金属；

m 至少是 1，n 至少是 0；

X-Y 是辅助配体；

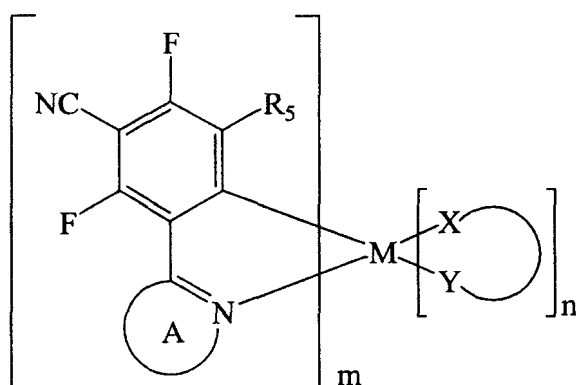
R_2 和 R_4 均为 F；

R_3 、 R_5 以及 R'_3 - R'_6 各自独立地选自 H、卤素、CN、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 、三氟乙烯基、 NO_2 、 CO_2R 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}$ 、 $\text{S}(\text{O})\text{R}$ 、 SO_2R 、 SO_3R 、 $\text{P}(\text{O})\text{R}$ 、 PO_2R 、 PO_3R 、 $\text{C}\equiv\text{CR}$ 、烷基、烯基、芳基、杂芳基、OR、SR、 NR_2 ，包括

环氨基、和 PR_2 ，包括环磷基，其中 R 是氢、烷基、芳基或杂芳基，其中 R_3 和 R_5 中的至少一个是 CN 。

73. 权利要求 72 的发光器件，其中如果 R_3 和 R_5 均不是给电子基团，那么 R'_4 是给电子基团。

74. 以下结构表示的发射材料：



其中：

M 是原子量大于 40 的金属；

R_5 是 H 或任意取代基；

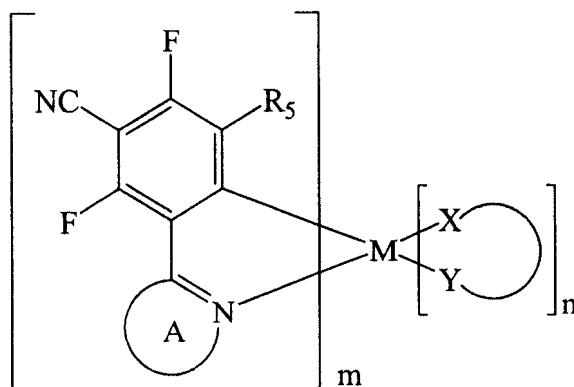
A 是 5 或 6 元杂芳环系；

m 至少是 1；

n 至少是 0；且

X-Y 是辅助配体。

75. 权利要求 74 的发射材料，其中该发射材料具有下式结构：



其中 R' 选自 H 和任意取代基, 包括单-、二-、三-和四-取代。

76. 权利要求 75 的发射材料, 其中 n 是 0 和 m 是可以连接至金属 M 的双齿配体的最大数目。

77. 权利要求 75 的发射材料, 其中 M 选自 Ir 、 Pt 、 Pd 、 Rh 、 Re 、 Ru 、 Os 、 Tl 、 Pb 、 Bi 、 In 、 Sn 、 Sb 、 Te 、 Au 和 Ag 。

78. 权利要求 77 的发射材料, 其中 M 是 Ir 。

79. 权利要求 78 的发射材料, 其中该发射材料具有至少 82% 的光致发光 L_{100}/L_0 稳定性。

80. 权利要求 79 的发射材料, 其中该发射材料具有至少 91% 的光致发光 L_{100}/L_0 稳定性。

81. 权利要求 79 的发射材料, 其中该发射材料在非极性溶剂中具有从饱和蓝色起 0.25 范围内的 CIE 坐标。

82. 权利要求 79 的发射材料, 其中该发射材料在非极性溶剂中具有从饱和蓝色起 0.125 范围内的 CIE 坐标。

83. 权利要求 79 的发射材料, 其中该发射材料在非极性溶剂中发射具有 452nm 或更小的峰波长的光谱。

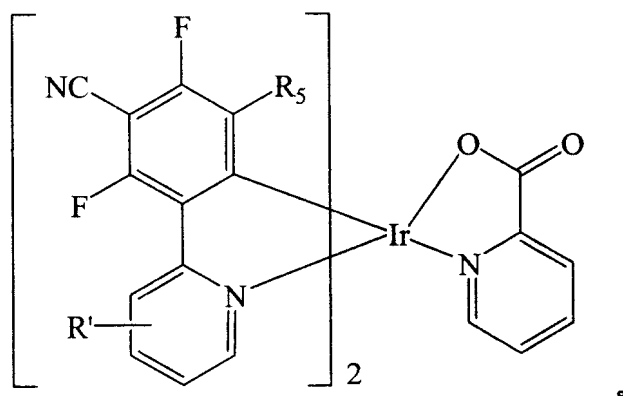
84. 权利要求 78 的发射材料, 其中 R_5 和 R' 中的至少一个选自吸电子基团和给电子基团。

85. 权利要求 78 的发射材料, 其中 m 是 3, n 是 0, 而 R' 和 R_5 是未取代的。

86. 权利要求 77 的发射材料, 其中 M 是 Pt。

87. 权利要求 75 的发射材料, 其中 n 是 0。

88. 权利要求 75 的发射材料, 其中该发射材料具有下式结构:



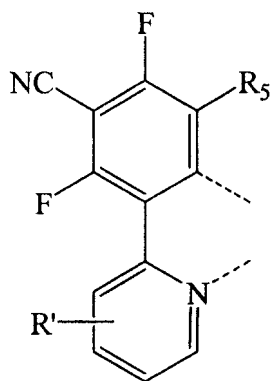
89. 权利要求 88 的发射材料, 其中 R_5 和 R' 是未取代的。

90. 权利要求 74 的发射材料, 其中 A 是取代的杂芳环系。

91. 权利要求 74 的发射材料, 其中该材料分散在聚合物或树枝状大分子中。

92. 权利要求 74 的发射材料，其中该材料由聚合物或树枝状大分子组成。

93. 一种发射材料，包括以下结构表示的配体：



其中：

该配体连接至原子量大于 40 的金属；

R_5 是 H 或任意取代基；和

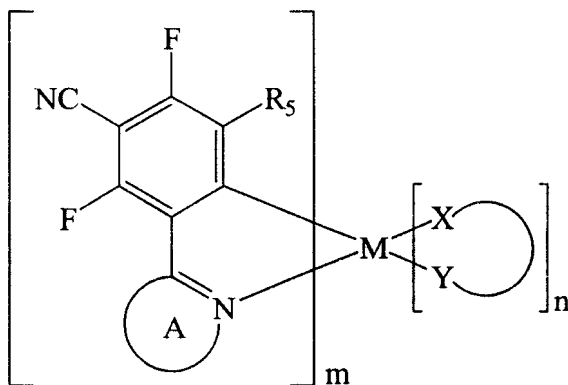
R' 选自 H 和任意取代基，包括单-、二-、三-和四-取代。

94. 一种有机发光器件，包括：

(a) 阳极；

(b) 阴极；

(c) 排列在所述阳极和阴极之间的发射层，其中该发射层包括以下结构表示的发射材料：



其中:

M 是原子量大于 40 的金属;

R₅ 是 H 或任意取代基;

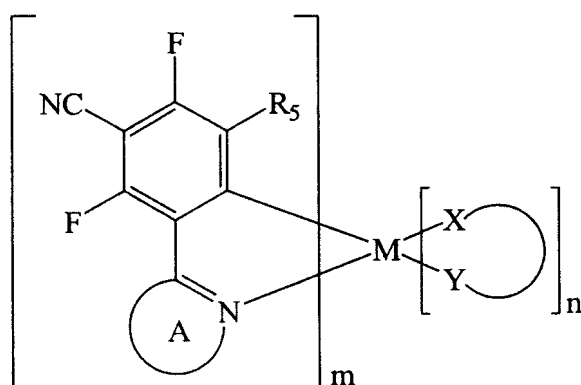
A 是 5 或 6 元杂芳环系;

m 至少是 1;

n 至少是 0; 且

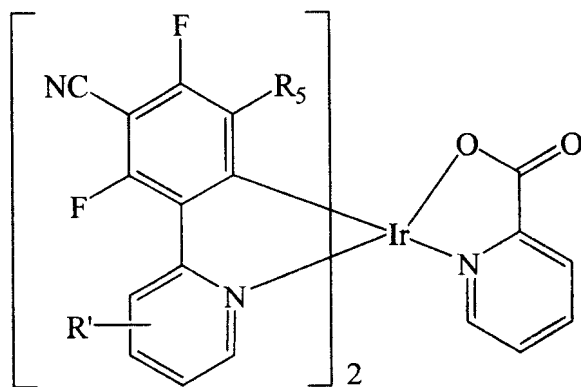
X-Y 是辅助配体。

95. 权利要求 94 的器件, 其中该发射材料具有下式结构:



其中 R' 选自 H 和任意取代基, 包括单-、二-、三-和四-取代。

96. 权利要求 95 的器件, 其中该发射材料具有下式结构:



97. 权利要求 96 的器件，其中 R_5 和 R' 是未取代的。

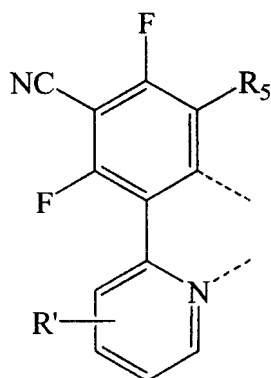
98. 权利要求 95 的器件，其中 m 是 3， n 是 0，而 R' 和 R_5 是未取代的。

99. 一种有机发光器件，包括：

(a) 阳极；

(b) 阴极；

(c) 排列在所述阳极和阴极之间的发射层，其中该发射层包括发射材料，该发射材料包括以下结构表示的配体：



其中：

该配体连接至原子量大于 40 的金属；

R_5 是 H 或任意取代基；和

R' 选自 H 和任意取代基，包括单-、二-、三-和四-取代。

有机发光材料和器件

相关申请

本申请涉及2002年8月16日递交的U.S.临时专利申请60/404,213的优先权，并且是同样名为“有机发光材料和器件”的U.S.专利申请10/288,785的部分继续，此处分别全文引作参考。

发明领域

本发明涉及具有改进的电致发光特性的基于磷光的有机发光材料和器件。

背景技术

出于各种原因，对于使用有机材料的光电器件的需求持续增长。用于制备这种器件的许多材料也相对便宜。因此，有机光电器件较之无机器件有潜在的成本优势。另外，有机材料的内在特性，诸如它们的柔韧性，使其可以很好地适应于特殊的应用，诸如在柔软物体上装配。有机光电器件的例子包括有机发光器件(OLED)、有机光敏晶体管、有机光电池和有机光检测器。对于OLED，有机材料比常规材料具有性能优势。例如，一般可以使用适当的掺杂剂容易地调谐有机发射层发光的波长。

此处使用的术语“有机”包括聚合材料以及可以用于制成有机光电器件的小分子有机材料。“小分子”是指不是聚合物的任何有机材料，“小分子”实际上也可能很大。小分子可以包括在某些情况下的重复单元。例如，使用长链烷基作为取代基的分子也属于“小分子”基团。小分子也可以掺入聚合物中，例如作为聚合物骨架中的侧基或作为骨架的一部分。小分子也可以作为树枝状大分子(dendrimer)的核心部分，所述树枝状大分子由一系列在建立在核心部分上的化学框架

组成。树枝状大分子的核心部分可以是荧光或磷光的小分子发射体。树枝状大分子可以是“小分子”，据信目前所有用于 OLED 领域的树枝状大分子都是小分子。

OLED 利用了在向器件施加电压时发光的有机薄膜。对于在诸如平板显示器、照明和背光领域的应用，OLED 日益成为令人感兴趣的技术。在 U.S.专利 No.5,844,363、No.6,303,238 和 No.5,707,745 中描述了几种 OLED 材料和构型，在此全部引做参考。

OLED 器件一般(但不总是)通过至少一个电极发光，一个或多个透明电极可以用于有机光电器件。例如，透明电极材料，诸如氧化铟锡(ITO)，可以用做底部电极。也可以使用，诸如在 U.S.专利 No.5,703,436 和 No.5,707,745 中公开的透明顶部电极，在此全部引做参考。对于只通过底部电极发光的器件，顶部电极不需要透明，可以由高电导性的厚的和反射性金属层构成。同样，对于只通过顶部电极发光的器件，底部材料也可以是不透明的和/或反射性的。当不需要电极是透明的时，使用较厚的层可以提供更好的导电性，而使用反射性电极可以通过将光反射回透明电极而增加发射通过另一电极的光量。也可以将器件制成完全透明的，其中两个电极都是透明的。也可以制成侧发射 OLED，在这种器件中一个或两个电极可以是不透明或反光的。

此处使用的“顶部”是指离基底最远，而“底部”是指离基底最近。例如，在带有两个电极的器件中，底部电极是离基底最近的电极，一般制成第一电极。底部电极有两个表面，底部表面离基底最近，顶部表面离基底稍远。其中第一层被描述成“排列在”第二层上，第一层排列得离基底稍微远一些。在第一层和第二层之间可以有其它层，除非已经限定了第一层是与第二层“物理接触”。例如，阴极可以描述成“排列在”阳极上，即使其间有各种有机层。

有机发光二极管(OLED)技术经历了迅速发展。OLED 最初是利用例如，在 U.S.专利 No.4,769,292 中公开的由其单线态发光的电激发分子产生的电致发光。这种从单线激发态的辐射发射被称为荧光。近期更多的研究证明，可以使用由其三线态发光(定义为磷光)的分子制备

更高功率的 OLED。这种电致磷光使得较之只产生荧光的 OLED 所可能具有的，磷光 OLED 具有本质上更高的量子效率。这是基于以下的理解：按照简单的统计学论点以及试验测量，在 OLED 中产生的激子产生了接近 75% 的三线态激子和 25% 的单线态激子。三线态激子更容易将其能量转移到能够产生磷光的三线激发态，其中单线态激子通常将其能量转移到单线激发态而产生荧光。

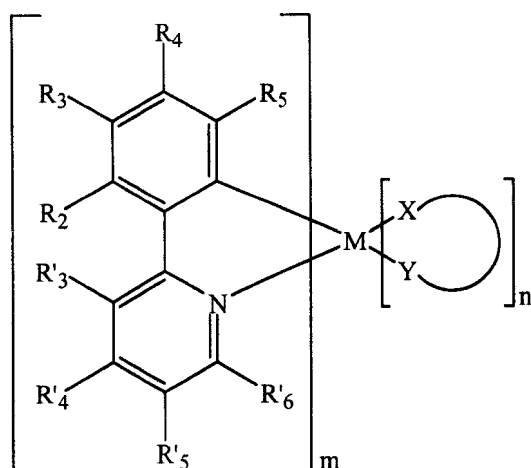
相反，在荧光器件中只有少量(约 25%)的激子能够产生由单线激发态得到的荧光。在有机分子的最低三线激发态产生的荧光器件中其余的激子通常不能转变成产生荧光的能量上相反更高的三线激发态。因此这些能量在加热器件的非辐射衰变过程中损失。

自从发现磷光材料可以用于 OLED, Baldo 等人, “Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent DeVices”, Nature, vol. 395, 151-154, 1998, 目前人们更致力于发现更有效的电致磷光材料。例如 U.S. 专利 No. 6,303,238 公开了利用磷光材料的 OLED, 在此全文引做参考。

通常，有机分子的磷光发射常规少于荧光发射。但在适当的条件设定下，可以从有机分子中观察到磷光。人们希望可以发现更有效的电致磷光材料，特别是在技术上有用的可见光的蓝光和绿光区域产生其发射的材料。

发明概述

本发明提供了一种有机发光器件。该器件具有阳极、阴极、位于阳极和阴极之间的发射层，所述发射层进一步包括具有以下结构的发射材料：



其中 M 是原子量大于 40 的重金属；

R_2 - R_5 以及 R'_3 - R'_6 各自独立地选自 H、卤素、CN、 CF_3 、 C_nF_{2n+1} 、三氟乙烯基、 NO_2 、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 $S(O)R$ 、 SO_2R 、 SO_3R 、 $P(O)R$ 、 PO_2R 、 PO_3R 、 $C\equiv CR$ 、烷基、烯基、芳基、杂芳基、被卤素、CN、 CF_3 、 C_nF_{2n+1} 、三氟乙烯基、 NO_2 、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 $S(O)R$ 、 SO_2R 、 SO_3R 、 $P(O)R$ 、 PO_2R 或 PO_3R 取代的芳基或杂芳基、OR、SR、 NR_2 (包括环氨基)、 PR_2 (包括环磷基)，其中 R 是氢、烷基、芳基或杂芳基；

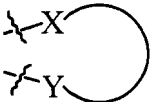
R_3 和 R_5 中的至少一个是吸电子基团或给电子基团；

m 至少是 1，n 至少是 0；且

X-Y 是辅助配体(ancillary ligand)。

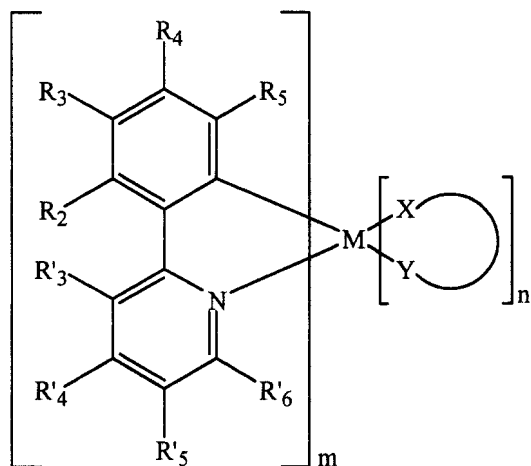
在优选实施方案中， R_3 是哈米特(Hammett)值小于约 -0.17、在约 -0.15 和 0.05 之间、或大于约 0.07 的取代基。

在进一步的优选实施方案中，m 是 1-4 的整数，n 是 1-3 的整数；

且  是单阴离子配体，优选非碳配位的配体。

本发明的具体实施方案涉及使用磷光发射有机金属化合物的 OLED，所述有机金属化合物在可见光谱的蓝色区域产生改进的电致磷光。还提供了发射材料本身。发射材料可以具有改进的稳定性并可以提供饱和的蓝色发射。

本发明的另一实施方案包括使用具有以下结构的发射材料的器件：



其中 M 是原子量大于或等于 40 的重金属；

m 至少是 1，n 至少是 0；

X-Y 是辅助配体；

R₂ 和 R₄ 均为 F；

R₃ 是哈米特值小于约 -0.17、在约 -0.15 和 0.05 之间、或大于约 0.07 的取代基；

R₃、R₅ 和 R'₃-R'₆ 各自独立地选自 H、卤素、CN、CF₃、C_nF_{2n+1}、三氟乙烯基、NO₂、CO₂R、C(O)R、S(O)R、SO₂R、SO₃R、P(O)R、PO₂R、PO₃R、C≡CR、烷基、烯基、芳基、杂芳基、被卤素、CN、CF₃、C_nF_{2n+1}、三氟乙烯基、NO₂、CO₂R、C(O)R、S(O)R、SO₂R、SO₃R、P(O)R、PO₂R 或 PO₃R 取代的芳基或杂芳基；OR、SR、NR₂ (包括环氨基)、PR₂ (包括环磷基)，其中 R 是氢、烷基、芳基或杂芳基。

附图的概述

图 1 显示具有单独的电子转移、空穴转移和发射层，以及其它层的有机发光器件。

图 2 显示不具有单独的电子转移层的反转有机发光器件。

图 3 显示了各种材料的稳定性曲线。

发明的详述

一般而言, OLED 包括至少一个位于阳极和阴极之间并与之电连接的有机层。当施加电流时, 阳极将空穴注入有机层而阴极将电子注入有机层。注入的空穴和电子各自向相反的充电电极迁移。当电子和空穴停留在同一分子上时, 形成了“激子”, 它是具有激发能量态的定域电子-空穴对。当激子通过光发射机理发生驰豫, 就发出光。在某些情况下, 激子可以被定域在激基缔合物或激基复合物上。还可以发生非辐射机理, 诸如热驰豫, 但是一般是不希望的。

例如, 按照 U.S. 专利 No.4,769,292 的公开, 最初的 OLED 使用可以由其单线态发光(“荧光”)的发射分子, 在此全文引做参考。荧光发射一般发生在小于 10 纳秒的时间范围内。

最近, 具有从三线态发光(“磷光”)的发射材料的 OLED 已经被证实。Baldo 等人, “Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent DeVices”, *Nature*, vol. 395, 151-154, 1998; (“Baldo I”), 和 Baldo 等人, “Very high efficiency green organic light emitting deVices based on electrophosphorescence”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, No. 3, 46 (1999) (“Baldo II”), 在此全部引做参考。磷光可以被称为是“禁阻”跃迁, 因为跃迁需要自旋状态的改变, 而量子力学指出这种跃迁是不利的。因此, 磷光一般超过至少 10 纳秒, 而且通常大于 100 纳秒的时间范围内发生, 如果磷光的自然辐射寿命太长, 三线态可以通过非辐射机制衰减, 因此不发光。在非常低的温度下, 在含有带未共享电子对的杂原子的分子中也可以观察到有机磷光。2,2'-联吡啶就是这样的分子。非辐射衰减机制通常是温度依赖的, 因此“此在液氮温度下显示磷光的材料在室温下可以不显示磷光。但是, 正如 Baldo 所证明的, 这个问题可以通过选择在室温下发磷光的磷光化合物而解决。

一般而言, 据信 OLED 中的激子可以产生比例约 3:1, 即约 75% 的三线态和 25% 的单线态。见, Adachi 等人, “Nearly 100% Internal Phosphorescent Efficiency In An Organic Light Emitting DeVice”, *J. Appl. Phys.*, 90, 5048 (2001), 在此全文引做参考。在许多情况下,

单线态激子可以通过“系间窜跃”容易地将其能量转移到三线激发态，而三线态激子将能量转移到单线激发态并不容易。因此，磷光 OLED 理论上可以具有 100%的内量子效率。在荧光器件中，三线态激子的能量一般损失为加热器件的非辐射衰减过程，导致更低的内量子效率。例如，在 U.S.专利 No.6,303,238 中公开了使用由三线激发态发射的磷光材料的 OLED，在此全文引做参考。

磷光可以通过由三线激发态跃迁到中间非三线态(从中产生发射衰减)而发出。例如，镧系元素与配位的有机分子经常由定域于镧系金属的激发态发出磷光。但是，这种材料不直接从三线激发态发出磷光，而是从位于镧系金属离子中心的原子激发态发射。铕二酮盐配合物是这种类型的一组。

从三线态发出的磷光可以通过将有机分子，优选通过键合，固定在极接近高原子序数的原子处而强过荧光。这种称为重原子效应的现象是通过称为自转轨道耦合的机制产生。这样，可以观察到从激发态金属向有机金属分子，诸如三(2-苯基吡啶)铱(III)的配体电荷转移 (MLCT)状态的磷光跃迁。然而，较之从未结合的有机配体观察到的，从 MLCT 三线态发出磷光的分子通常发出能量较低的光。这种发射能量的降低代表了在技术上有用的可见光谱的蓝光和绿光区域(其中一般发生无扰磷光)发磷光的有机分子发展中的挑战。

图 1 显示一个有机发光器件 100。附图无需按比例绘制。器件 100 可以包括基底 110，阳极 115，空穴注入层 120，空穴转移层 125，电子阻断层 130，发射层 135，空穴阻断层 140，电子转移层 145，电子注入层 150，保护层 155 和阴极 160。阴极 160 是具有第一传导层 162 和第二传导层 164 的化合物阴极。器件 100 可以通过按顺序沉积上述层而制成。

基底 110 可以是任何合适的提供所需结构特征的基底。基底 110 可以是柔性的或刚性的。基底 110 可以是透明的、半透明的或不透明的。塑料和玻璃是优选的刚性基底材料的例子。塑料和金属箔是优选的柔性基底材料的例子。基底 110 可以是半导体材料以便于电路的制

作。例如，基底 110 可以是硅晶片，在上面制作回路，能够控制随后沉积在基底上的 OLED。也可以使用其它基底。可以选择基底 110 的材料和厚度，以得到所需的结构和光学特性。

阳极 115 可以是任何合适的传导性足以使空穴转移至有机层的阳极。阳极 115 的材料优选功函高于 4eV(“高功函材料”)。优选的阳极材料包括导电的金属氧化物，诸如，氧化铟锡(ITO)和氧化铟锌(IZO)、氧化铝锌(AIZnO)和金属。阳极 115(和基底 110)可以是充分透明的，以制造底部-发射器件。优选的透明基底和阳极结合物是沉积在玻璃或塑料(基底)上的市售 ITO(阳极)。在美国专利 No.5,844,363 中公开了柔性和透明的基底-阳极化合物，在此全文引做参考。阳极 115 可以是不透明和/或反射性的。反射性阳极 115 优选可用于某些顶部发射器件，以增强从器件顶部发射的光的量。可以选择阳极 115 的材料和厚度，以得到需要的传导性和光学特性。当阳极 115 透明时，特殊材料可以有一个厚度范围，即厚度足以提供所需的电导率，同时应足够薄，以提供所需的透明度。其它阳极材料和结构也可以使用。

空穴转移层 125 可以包括能够转移空穴的材料。空穴转移主要通过空穴转移层的“电荷携带成分”的最高占据分子轨道(HOMO)层发生。这种成分可以是空穴转移层 125 的基本材料，或可以是掺杂剂。空穴转移层 125 可以是固有的(未掺杂的)，或掺杂的。掺杂可以用于增加传导性。 α -NPD 和 TPD 是固有空穴转移层的例子。按照 Forrest 等人的美国专利申请 No.10/173,682 公开的，p-掺杂的空穴转移层的例子是用 F4-TCNQ 以 50:1 的摩尔比掺杂的 m-MTDATA，在此全文引做参考。其它空穴转移层材料和结构也可以使用。

正如此处公开的，发射层 135 包括当电子从层 135 的最低未占据分子轨道(LUMO)下降时(它们在那里与层 135 的最高占据分子轨道中的空穴结合)能够发射光量子的有机材料。因此，在阳极 115 和阴极 160 之间流过的电流通过发射层 135 可以发光。在本发明的实施方案中，发射层 135 包括磷光发射材料，诸如此处公开的那些材料。磷光材料优于荧光材料，因为与这些材料有关的发光效率更高。

发射层 135 可以包括掺杂有可以捕获电子、空穴和/或激子的发射材料的能够转移电子和/或空穴的主体材料, 这样激子通过光发射机理, 由发射材料驰豫。发射层 135 可以包括结合了转移和发射性能的单一材料。无论发射材料是掺杂剂或是主要成分, 发射层 135 可以包括其它材料, 诸如调谐发射材料的发射的掺杂剂。发射层 135 可以包括混合物形式的多种能够发射所需光谱的发射材料。磷光发射材料的例子包括 Ir(ppy)_3 。荧光发射材料的例子包括 DCM 和 DMQA。主体材料的例子包括 Alq_3 、CBP 和 mCP。Thompson 等人的在 U.S.专利 No.6,303,238 中公开了发射和主体材料的例子, 在此全文引做参考。发射材料可以以多种方式掺入发射层 135 中。例如, 发射性小分子可以掺入聚合物中。也可以使用其它发射层材料和结构。

在本实施方案中, 电子转移层 140 可以包括能够转移电子的材料。电子转移层 140 可以是固有的(未掺杂的), 或掺杂的。掺杂剂可以用来增加传导性。 Alq_3 是固有电子转移层的一个例子。n-掺杂的电子转移层材料的例子是如 Forrest 等人的美国专利申请 No.10/173,682 公开的, 以 1:1 摩尔比掺杂有 Li 的 Bphen, 在此全文引做参考。其它电子转移层材料和结构也可以使用。可以这样选择电子转移层的电荷携带成分—使电子可以有效地从阴极注入电子转移层的 LUMO(最低未占据分子轨道)能量层。电子转移主要通过电子转移层的“电荷携带成分”的最低未占据分子轨道(LUMO)层发生。“电荷携带成分”是实际转移电子的作用于 LUMO 的材料。这种成分可以是主体材料, 或是掺杂剂。有机材料的 LUMO 层一般可以以材料的电子亲合势表征, 同时阴极的相对电子注入效率一般可以以阴极材料的功函表征。因此, 电子转移层和相邻阴极的优选特性可以按照 ETL 的电荷携带成分的电子亲合势和阴极材料的功函来说明。具体而言, 为了达到高电子注入效率, 阴极材料的功函优选不大于电子转移层的电荷携带成分的电子亲合势约 0.75eV, 更优选不大于约 0.5eV。同样的考虑适合于有电子注入的任何层。

阴极 160 可以是任何本领域已知的适合的材料或材料的组合物,

这样阴极 160 能够传导电子并将其注入器件 100 的有机层。阴极 160 可以是透明的或不透明的，也可以是反射性的。金属和金属氧化物是合适的阴极材料的例子。阴极 160 可以是单层，或具有化合物结构。图 1 显示了具有薄金属层 162 和更厚的导电金属氧化物层 164 的化合物阴极 160。在化合物阴极中，更厚的层 164 的优选材料包括 ITO、IZO 和本领域已知的其它材料。U.S.专利 No.5,703,436 和 No.5,707,745，在此全文引做参考，公开的阴极的例子包括带有金属薄层，诸如 Mg:Ag(上面覆盖了透明的导电性溅射沉积的 ITO 层)的化合物阴极。与底有机层接触的部分阴极 160(无论它是单层阴极、化合物阴极的薄金属层 162 或是其它部分)优选由含功函低于约 4eV(“低功函材料”)的材料制成。也可以使用其它阴极材料和结构。

阻断层可以用来减少离开发射层的载荷子(电子或空穴)和/或激子的数量。电子阻断层 130 可以排列在发射层 135 和空穴转移层 125 之间，以阻断在空穴转移层 125 方向上的离开发射层 135 的电子。类似地，空穴阻断层 140 可以排列在发射层 135 和电子转移层 145 之间，以阻断在电子转移层 140 方向上的离开发射层 135 的空穴。阻断层还可以用来阻断扩散出发射层的激子。

阻断层的理论及应用在 Forrest 等人的美国专利 No.6,097,147 和美国专利申请 No.10/173,682 中有更详细的描述，在此全部引做参考。一般认为，常规“阻断层”可以通过提供载荷子或激子很难克服的能障而减少离开发射层的载荷子和/或激子的数量。例如，一般认为空穴转移与有机半导体的最高未占据分子轨道(HOMO)有关。“空穴阻断材料”可以因此被视为是 HOMO 能级显著低于空穴被阻断的材料材料。如果它在常规能级图中比较低，第一 HOMO 能级被认为”小于“第二 HOMO 能级，这意味着第一 HOMO 能级会有比第二 HOMO 能级更负的值。例如，使用 Spartan 02 软件包，按照密度泛函理论(DFT)计算(B3LYP 6-31G*)，Ir(ppy)₃ 的 HOMO 能级是-4.85eV。BCP 的 HOMO 能量是-5.87eV，比 Ir(ppy)₃ 小 1.02eV，使其成为优秀的空穴阻断剂。ZrQ₄ 的 HOMO 能级是-5.00eV，只比 Ir(ppy)₃ 低 0.15eV，这

样预期只有很小的或没有空穴阻断效应。 mer-GaQ_3 的 HOMO 能级是 -4.63eV ，比 Ir(ppy)_3 大，因此预期根本没有空穴阻断效应。

如果发射层包括不同能级的不同材料，这些不同材料作为空穴阻断层的效果也是不同的，因为重要的使阻断层和被阻断层之间的 HOMO 能级的差异，而不是绝对的 HOMO 能级。但是，绝对 HOMO 能级，在决定一个化合物对特殊发射层是否是好的空穴阻断剂时是有用的。例如，含 -5.15eV 或更低的 HOMO 能级的材料可以认为是典型的发射材料 Ir(ppy)_3 的合理的空穴阻断材料。一般而言，有低于相邻层至少 0.25eV HOMO 能级的层可以认为具有某些空穴阻断特性。优选至少 0.3eV 差异的能级，更优选至少 0.7eV 的能级。同样，激子的能量一般认为与材料的带隙有关。一个“激子阻断”材料一般认为是有显著大于激子被阻断的材料的带隙的材料。例如，有大于相邻层 0.1eV 或更大带隙的材料可以认为是好的激子阻断材料。

一般而言，注入层由可以提高载荷子从一个层，诸如电极或有机层，向相邻层的注入的材料组成。注入层也可以实现电荷转移功能。在器件 100 中，空穴注入层 120 可以是提高空穴从阳极 115 到空穴转移层 125 的注入的任何层。可以用作来自 ITO 阳极 115，和其它阳极的空穴注入层的材料的一个例子是 CuPc 。在器件 100 中，电子注入层 150 可以是任何提高电子向电子转移层 145 的注入的层。 LiF/Al 是可以用作从相邻层向电子转移层注入电子的电子注入层的材料的例子。其它材料或材料的化合物也可以用于注入层。根据特定器件的构型，注入层可以沉积在与器件 100 中显示的位置不同的地方。在 Lu 等人的 U.S.专利申请系列 No.09/931,948 中提供了更多的注入层的例子，在此全文引做参考。空穴注入层可以包括溶液沉积材料，诸如旋转涂覆的聚合物，例如 PEDOT:PSS ，或可以是蒸汽沉积的小分子材料，例如 CuPc 或 MTDATA 。

空穴注入层(HIL)可以将阳极表面平面化或湿润，以提供从阳极向空穴注入材料的有效空穴注入。空穴注入层还可以带有具有 HOMO(最高未占据分子轨道)电荷携带成分，按照此处描述的其相应

电离势(IP)的定义,所述能级与 HIL 一侧上的相邻阳极层以及 HIL 另一侧上的空穴转移层很好地匹配。使用掺杂的 HIL 使得可以就其电子特性选择掺杂剂,就其形态学特性,诸如湿润、弹性、刚性等选择主体。HIL 材料的优选特性是空穴可以有效地从阳极注入 HIL 材料。具体而言, HIL 的电荷携带组分优选具有的 IP 比阳极材料的大不超过 0.7eV。更优选,电荷携带成分具有的 IP 比阳极材料大不超过 0.5eV。同样的考虑适用于空穴被注入的任何层。HIL 材料不同于通常用于 OLED 的空穴转移层的常规空穴转移材料,其不同之处在于这种 HIL 材料可以具有本质上小于常规空穴转移材料的空穴传导性。本发明的 HIL 的厚度可以足够厚,以助于阳极层表面的平面化或湿润。例如,对于非常平滑的阳极表面,厚度为 10nm 这样小的 HIL 是可以接受的。但是,因为阳极表面非常粗糙,在某些情况下可能需要厚度高达 50nm 的 HIL。

保护层可以用于在随后的制造过程中保护底层。例如,用于制造金属或金属氧化物顶部电极的方法会损坏有机层,而保护层可以用于减少或消除这种损伤。在器件 100 中,保护层 155 可以在阴极 160 的制造过程中减少对下面的有机层的损伤。优选保护层对其转移的载荷子类型(在器件 100 中是电子)具有高载荷子迁移率,这样不显著增加器件 100 的操作电压。CuPc、BCP 和各种金属酞菁是可以用于保护层的例子。其它材料或材料的化合物也可以使用。保护层 155 的厚度优选足够厚,这样在有机保护层 160 沉积后发生的制造过程对底层的损伤很小或没有,但又不会厚得明显增加器件 100 的操作电压。可以掺杂保护层 155,以增加其传导性。例如,可以用 Li 掺杂 CuPc 或 BCP 保护层 160。在 Lu 等人的 U.S.专利申请系列 No.09/931,948 中可以找到保护层的更详细描述,在此全文引做参考。

图 2 显示了反转的 OLED 200。该器件包括基底 210、阴极 215、发射层 220、空穴转移层 225 和阳极 230。器件 200 可以通过顺序沉积上述各层而制成。因为大多数普通的 OLED 构型有沉积在阳极上的阴极,器件 200 带有沉积在阳极 230 下的阴极 215,所以器件 200 可以

被称为“反转”的 OLED。类似于那些在器件 100 中描述的材料可以用于器件 200 的相应层中。图 2 提供了如何从器件 100 的结构中省略某些层的一个例子。

在图 1 和图 2 中说明的简单层结构是提供的非限制型例子，可以理解，本发明的实施方案可以与各种类型的其它结构结合使用。描述的特殊材料和结构实际上是示意性的，其它材料和结构也可以使用。根据设计、性能和成本因素，功能性 OLED 可以通过将所述各种层以不同方式结合而得到，或可以完全省略层。没有具体描述的其它层也可以包括在内。也可以使用那些具体描述之外的材料。虽然本文提供的许多例子中描述了由单一材料组成的各种层，可以理解，材料的组合，诸如主体和掺杂剂的混合物，或更通常的混合物也可以使用。同样，层可以有不同的亚层。本文给出的不同层的名称并没有严格限制。例如，在器件 200 中，空穴转移层 225 转移空穴并将空穴注入发射层 220，可能被描述为空穴转移层或空穴注入层。在一个实施方案中，OLED 可以被描述为具有沉积在阴极和阳极之间的“有机层”。该有机层可以包括一个单层，或更多地包括例如根据图 1 和图 2 描述的不同有机材料的复合层。

也可以使用没有具体描述的结构和材料，诸如由，诸如在 Friend 等人的 U.S.专利 No.5,247,190 中公开的聚合材料(PLED)组成的 OLED，在此全文引做参考。再比如，具有单有机层的 OLED 也可以使用。OLED 可以是层叠的，例如 Forrest 等人的 U.S.专利 No.5,707,745 中描述的，在此全文引做参考。OLED 结构可以偏离图 1 和图 2 中阐述的单层结构。例如，基底可以包括有角度反射表面，以提高输出耦联，诸如 Forrest 等人的 U.S.专利 No.6,091,195 中描述的台面结构，和/或 Bulovic 等人的 U.S.专利 No.5,834,893 中描述的凹陷结构，在此全部引做参考。

除非另有说明，各个实施方案中的任何层可以通过任何合适的方法沉积而成。对于有机层，优选的方法包括热蒸发、诸如 U.S.专利 No.6,013,982 和 No.6,087,196 中描述的喷涂，在此全文引做参考，诸

如 Forrest 等人的 U.S.专利 No.6,337,102 中描述的有机汽相沉积(OVPD), 在此引做参考, 以及通过诸如在 U.S.专利申请 10/233,470 中描述的有机蒸汽喷涂(OVJP)进行沉积, 在此引做参考。其它合适的沉积方法包括旋转涂覆和基于此过程的其它方法。基于溶液的方法优选在氮气或惰性气氛下进行。对于其它层, 优选的方法包括热蒸发。

优选的形成图案的方法包括通过诸如在 U.S.专利 No.6,294,398 和 6,468,819(在此全部引做参考)中描述的掩模沉积, 冷焊接, 以及与其它一些沉积方法有关的形成图案的方法, 诸如喷墨和 OVJD。其它方法也可以使用。将待沉积的材料改性, 使其适合于特定的沉积方法。例如, 可以将取代基, 诸如烷基或芳基, 支链或直链的, 且优选含至少 3 个碳原子的, 用于小分子, 以增加其进行溶液处理的能力。可以使用具有 20 个或更多碳原子的取代基, 3-20 个碳原子是优选范围。具有不对称结构的材料比那些具有对称结构的材料具有更好的溶液加工性, 因为不对称材料可以具有更低的重结晶趋势。树枝状大分子取代基可以用于增强小分子经受溶液处理的能力。

根据本发明实施方案制成的器件可以结合到各种消费产品中, 包括平板显示器、计算机监视器、电视、广告牌、用于内部或外部照明和/或信号的灯、头顶显示器、全透明显示器、柔性显示器、激光打印机、电话、手机、个人数字助手(PDA)、笔记本电脑、数码相机、便携式摄像机、反光镜、微型显示器、车辆、大面积墙壁、电影院或露天大型运动场的屏幕, 或标记。不同的控制机制可以用于控制根据本发明制造的器件, 包括无源矩阵和有源矩阵。许多器件倾向于在对人类适合的温度范围, 诸如 18°C-30°C, 更优选在室温(20-25°C)下使用。

本文描述的材料和结构可以应用于除 OLED 以外的其它器件。例如, 其它光电器件, 诸如有机太阳电池和有机光电探测器可能使用这些材料和结构。更一般而言, 有机器件, 诸如有机晶体管, 可能使用这些材料和结构。

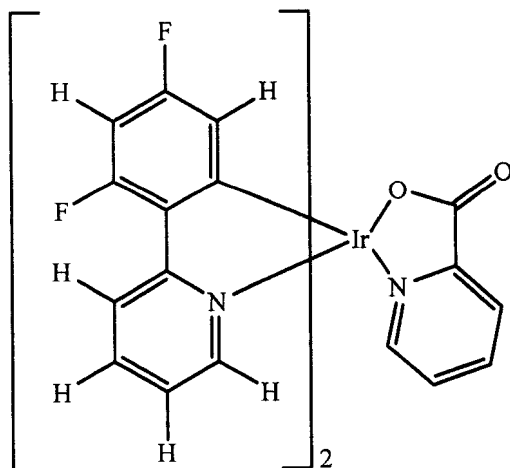
此处使用的“溶液可处理”意味着能够在无论是溶液还是悬浮液形式的液体介质中溶解、扩散或运输, 和/或从中沉积。

下面将通过本发明的具体优选实施方案详细描述本发明。这些实施方案是阐述性的，且本发明并不局限于所述具体实施方案的范畴。

对全色显示器的工业标准要求饱和是红、绿和蓝色发射材料。“饱和的蓝色”是指 CIE 坐标为约 0.155, 0.07。但是在目前市售的磷光蓝色发射材料基础上的改进是比 Flrpic 更稳定并且 CIE 坐标比 Flrpic 更接近饱和蓝色的磷光材料。“更接近”饱和蓝色是指 CIE 坐标距 0.155, 0.07 的距离更小。例如，Flrpic (CIE 0.17, 0.32) 和饱和蓝色之间距离的平方根是 $((0.17-0.155)^2 + (0.32-0.07)^2)$ ，或约 0.25044。因此，距离小于约 0.25，或更优选小于约 0.125 应当是所需的改进。另一测量发射色彩的方式是峰波长。但是，峰波长的测量不包括特定的有用信息。例如，两种不同材料可以发射具有相同峰波长的光谱，但由于发射光谱其它部分的形状，肉眼看到的外观可能不同。例如，两种材料可以具有 470nm 的峰波长。一种材料可能具有尖峰，进入更高波长的尾部很小，从而产生饱和蓝色。而另一种材料进入更高波长的尾部宽，从而带有不希望的绿色调。CIE 坐标解释了这些不同。

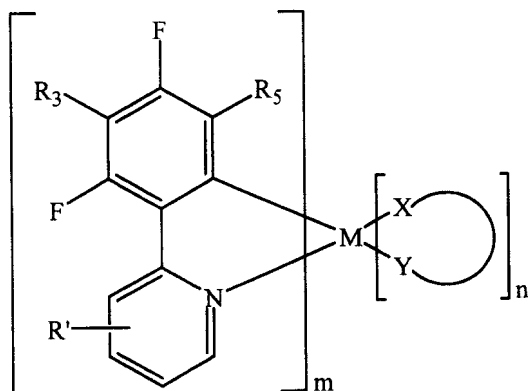
“稳定性”可以以多种方式测量。一种是 L_{100}/L_0 试验，所述实验是测量材料薄膜经 100 小时的光致发光发射，并提供一个阐述，表征在 100 小时仍然发生原始发射的百分数。此处使用的 L_{100}/L_0 是指在室温下，于至少 1×10^{-5} Torr 的真空或惰性气氛下进行的稳定性实验，并且其中将发射材料掺入类似于可用于制造有机发光器件的薄膜中。

许多磷光蓝色发射材料通常具有诸如稳定性不足或色彩饱和度不足的缺点。一种蓝色磷光发射材料是 Flrpic，其具有式 1 的结构：



非极性溶剂中的 FIrpic 在 CIE 0.17, 0.32 发射光致发光光谱。以 6% 的浓度掺入 CBP 的 FIrpic 在约 20cd/m^2 的初始光致发光强度(PL) 具有 71% 的 L_{100}/L_0 稳定性。

在本发明的一个实施方案中提供了一种用于改性 FIrpic 和基于 Ir 之外的金属的类似材料的方法。改性可以增加稳定性和/或调谐通过材料发射的衍射。取代的分子具有下式 2 的结构：



M 是原子量大于 40 的任何金属。优选的金属包括 Ir、Pt、Pd、Rh、Re、Ru、Os、Tl、Pb、Bi、In、Sn、Sb、Te、Au 和 Ag。更优选金属是 Ir 或 Pt。最优选金属是 Ir。

R_3 可以是任何取代基，即 R_3 不是 H。优选使用 CH_3 和 F 之外的任何取代基。更优选的取代基选自烷基、烷氧基、氨基、羧基、氰基、芳基以及 5-和 6-元杂芳基。芳基包括苯基和萘基。杂芳基包括吡啶、嘧啶和哒嗪。这些取代基还可以被进一步取代。据信，FIrpic 稳定性

相对较低部分是因为苯环上的两个氟原子。文献已经报道，氟在芳环上的所有卤素中产生最强的酸化作用，尤其是影响邻位上的酸化作用。当氟基团是 1,3 位的关系时，在这两个位置之间发生氢夺取。参见 Coe, P.L 等人, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1, 1995, pp. 2729-2737 和 Bridges, A.J.; *J. Org. Chem.*, 1990, 55, 773-775。在分子 FIrpac 中观察到相同的酸化作用，即 3 位上的氢原子(两个以下表示为 R_3 的氟之间)可以因为不稳定而容易地除去。通过用比较容易除去的基团取代该氢，稳定性问题得以减轻。

在优选实施方案中， R_3 可以是这样的基团——其中与苯环相连的原子具有可以与苯环中的 π -体系是 π -共轭或部分 π -共轭的非空 p-轨道或 n-轨道。据信，这样的 R_3 取代基导致稳定性增加。所述取代基的一个例子是在 R_3 取代基中具有与 3 位上的碳原子键连的碳原子，其中 R_3 取代基中的碳原子与带有至少一个双键的至少一个其它原子键连，或者是诸如苯环的共振结构的一部分。双键或共振结构使轨道结构改变为有与苯环中 π -体系的 π -共轭或部分 π -共轭，并且在取代基中有与之键连的碳原子。氟基和苯基取代基提供了所述键合排列的例子。所述取代基的另一例子是具有孤对电子的取代基，诸如氧原子或氮原子。

R_5 可以是氢或任意取代基。在需要蓝色发射材料时，优选 R_5 位的取代基是吸电子基团。取代基可以被进一步取代。

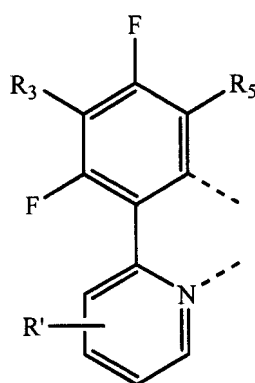
R' 可以是氢或任何取代基。 R' 可以表示在吡啶环上任意数目的取代基，包括单-、二-、三-和四-取代。在多余一个取代的情况下，多个取代基可以互相连接。在需要蓝光发射材料时，优选的取代基包括给电子基团。给电子基团的例子(当与氮对位的碳连接时)包括甲基、甲氧基、氨基、二烷基氨基和 5-或 6-元环氨基，诸如吗啉代、吡咯烷基、哌啶子基。基团是给电子还是吸电子取决于其连接的位置。

式 2 中的(X-Y)尖可以称为“辅助配体”。(X-Y)可以是任何单-阴离子配体。配体称为“辅助的”是因为据信其可以改变材料的光活化性质，这与直接有助于光活化性质不同。相反，与此不同的配体称为“光活性的”，这是由于据信其直接有助于材料的光活化性质。尽管式

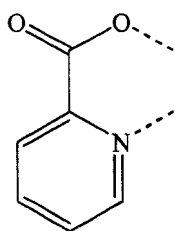
2 描述了二齿辅助配体，但也可以使用其它结构。光活化和辅助的定义并不是限制性理论。

下标“m”是具体类型的光活性配体的数目，“n”是具体类型的辅助配体的数目。根据金属 M，在金属上可以连接特定数目的配体。一般配体是二齿的，这意味着它们与金属形成两个键，但并不要求是二齿配体。例如，两个氯可以在二齿辅助配体的位置上连接于金属。“m”至少是 1，可以是大于 0 至最多可以连接于金属的配体最大数目之间的整数。“n”可以是 0，也可以是大于 0 的整数，只要“m”至少是 0。“m”+“n”可以小于 M 可以连接的配体总数，这样式 2 中具体阐述的那些配体之外的配体也可以连接在 M 上。这些额外的配体可以是光活性的或辅助的。对于铈，可以连接 3 个配体，“m”可以是 1、2 或 3，“n”可以是 0、1 或 2。

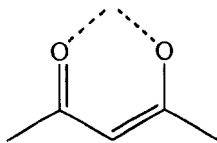
式 2 中的光活性配体具有式 3 的结构：



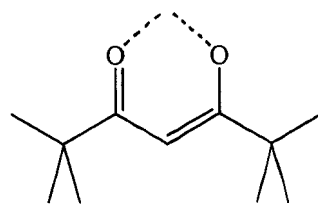
优选的辅助配体包括乙酰丙酮盐(acac)、吡啶甲酸盐(pic)和 dipivaloylmetanate(叔丁基 acac)。一些优选的辅助配体具有式 4(pic)、式 5(acac)和式 6(叔丁基 acac)的结构。也可以使用其它辅助配体。其它辅助配体的非限制性例子可以参见 Lamansky 等人的 PCT 申请公开文本 WO02/15645A1, 89-90 页，此处引作参考：



吡啶甲酸盐



乙酰丙酮盐



dipivaloylmethanate

在式 2 的优选实施方案中, n 是 0, m 是可以连接于金属的配体的最大数目。例如, 对于 Ir, m 在优选实施方案中是 3, 这样的结构可以称为“三”结构。所述“三”结构因其特别稳定而优选。所述“三”结构的稳定性, 结合由 R_3 基团提供的稳定和色彩调谐, 可以得到特别稳定的蓝光发射磷光材料。

在式 2 的一个实施方案中, $m+n$ 等于可以连接于金属的二齿配体的最大数目, 其中, 例如对于 Ir 是 3, 在另一实施方案中, $m+n$ 可以小于可连接于金属的二齿配体的最大数目, 此时其它配体—辅助性的、光活性的及其它的—也可以连接于金属。如果在金属上连接了其它光活性配体, 各个光活性配体具有式 3 的结构。

除了增强稳定性之外, R_3 取代基还可用于调谐由材料发射的光的颜色。据信, 具有负哈密特值的 R_3 取代基可以将发色红移, 而具有正哈密特值的 R_3 取代基可以将发色蓝移。基团的哈密特值是吸电子基团(正哈密特值)或给电子基团(负哈密特值)的度量。在 Thomas H. Lowry 和 Kathleen Schueller Richardson, “Mechanism and Theory In Organic Chemistry”, New York, 1987, 143-151 页中更详细地描述了哈密特方程式, 此处引作参考。当需要红移时, 优选哈密特值小于 -0.18。当需要蓝移时, 优选哈密特值大于约 0.07, 更优选大于约 0.2, 最优选大于约 0.6。当需要发蓝光的磷光材料时, 特别需要这些较大的哈密特值。绝对值较小的哈密特值会不具有明显的位移效应。在需要增强稳定性但不色位移的情况下—例如, 如果材料已经发射所需光谱, 诸如饱和绿色—, 优选哈密特值在约 -0.16 至 0.5 之间。所述范围之外的哈密特值也适合的情况同样属于本发明的范畴。

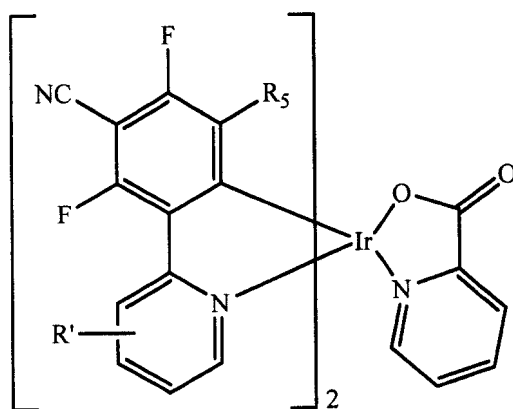
R_5 和 R' 位置上的取代基可以用于调谐材料发射的颜色。据信, 具

有特定哈密特值的取代基的色位移效应可以根据取代基连接的位置而变化很大。例如，据信 FIrpic 中作为 R_3 的同一苯环的任何位置上连接的取代基可以在相同方向上产生位移—正哈密特值对应于蓝移，负哈密特值对应于红移。但吡啶环上任何位置连接的取代基会在相反方向上产生位移—正哈密特值对应于红移，负哈密特值对应于蓝移。注意，特定取代基的哈密特值的符号(和大小)可以根据其连接的位置改变。 R_3 使用与“对”位有关的哈密特值， σ_{para} ，因为 R_3 位于与金属配位的碳原子的对位。

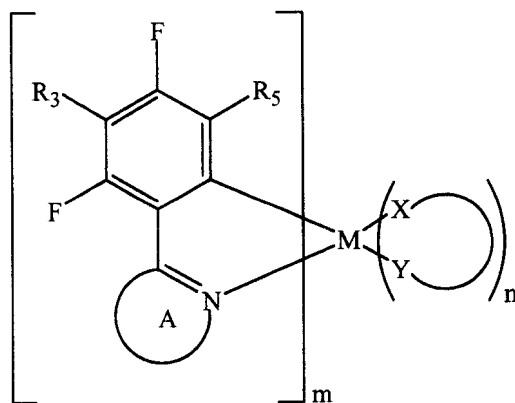
R_3 位的优选取代基包括 Ph、氰基、4- CF_3 Ph 和吡啶。据信这些取代基均增强了稳定性。除 Ph 之外，这些取代基还提供了相对于 FIrpic 的蓝移。Ph 提供了非常弱的红移，并且可以在希望增强稳定性而不明显色位移的情况下使用。

特别优选的 R_3 位取代基是氰基。据信，氰基有利地提供了增强的稳定性以及相距未取代类似物约 15nm 的明显蓝移。在 3 位上带有氰基的带有类似于 FIrpic 的光活性配体的取代材料具有以下结构 7。 R_5 和 R' 可以是氢或选自类似于描述式 2 时所考虑的取代基。

式 7:



本发明的各种实施方案可用于较之 FIrpic 衍生物更常规的一类材料。例如，在本发明的一个实施方案中，可以对下式 8 的材料进行取代，以增强稳定性和/或调谐发色：

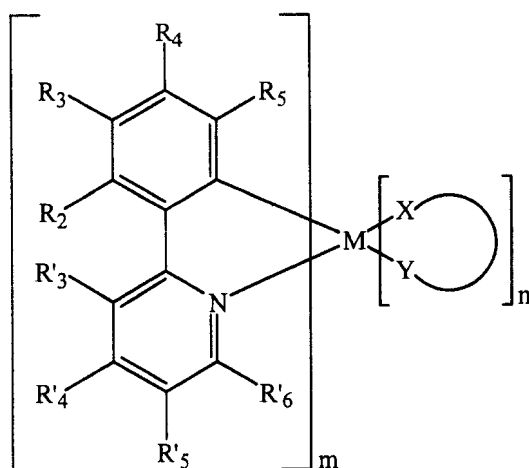


R_3 可以选自与式 2 的描述相同的取代基。苯基和氰基是优选的 R_3 取代基。 CH_3 和 F 也可以作为 R_3 位取代基，用于底部环不是 6-元吡啶环的材料。底部环“A”可以是具有至少一个与金属 M 配位的氮原子的杂芳环系。优选 A 是 5 或 6 元杂芳环系。还可以掺有一个或多个其它杂原子，诸如氮或其它杂原子。杂芳环可以被 **benzanullated**，以得到各种杂芳环系，诸如喹啉、异喹啉等。所述环可以是在一个或多个位置上取代或未取代的。例如。所述取代基可以包括烷基、卤素、烷氧基、芳基和/或杂芳基。基于相同原因， R_5 可以选自与式 2 的描述相同的取代基。

在本发明的一个实施方案中寻找一种发射饱和蓝色的稳定磷光材料。在其它方案中，寻找其它颜色。例如，可以获得饱和绿色或饱和红色。在现有技术中，绿色和红色较之蓝色一般更容易获得，本发明的实施方案可以产生具有更好的色彩饱和度、更好的稳定性或二者兼而有之的磷光材料。

式 2 是式 8 结构的优选实施方案。

如上所述，本发明的各种实施方案可用于较之 FIrpics 衍生物更常规的一类材料。例如，本发明的有机金属化合物可以用以下的通式 9 表示，



其中 M 是原子量大于 40 的重金属；

R_2 - R_5 以及 R'_3 - R'_6 各自独立地选自 H、卤素、CN、 CF_3 、 C_nF_{2n+1} 、三氟乙烯基、 NO_2 、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 $S(O)R$ 、 SO_2R 、 SO_3R 、 $P(O)R$ 、 PO_2R 、 PO_3R 、 $C\equiv CR$ 、烷基、烯基、芳基、杂芳基、被卤素、CN、 CF_3 、 C_nF_{2n+1} 、三氟乙烯基、 NO_2 、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 $S(O)R$ 、 SO_2R 、 SO_3R 、 $P(O)R$ 、 PO_2R 或 PO_3R 取代的芳基或杂芳基、OR、SR、 NR_2 (包括环氨基)、 PR_2 (包括环磷基)，其中 R 是氢、烷基、芳基或杂芳基；

R_3 和 R_5 中的至少一个是吸电子基团或给电子基团；

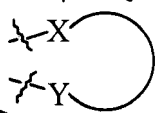
m 至少是 1，

n 至少是 0，且

X-Y 可以是辅助配体。

式 9 的有机金属化合物包括由 MLCT 和 π - π^* 配体状态的混合物产生磷光发射的过渡重金属。适合的过渡金属包括但不限于 Ir、Pt、Pd、Rh、Re、Os、Tl、Pb、Bi、In、Sn、Sb、Te、Au 和 Ag，以及原子序数至少是 40 的其它重金属。优选的原子序数至少是 72。

在式 9 的优选实施方案中，m 是 1-4 的整数，n 是 1-3 的整数；以

及  是非碳配位的单阴离子配体。在该实施方案中，金属与至少一个带有给电子和/或吸电子取代基的单阴离子的二齿碳配位的配体键合，所述配体相对于未取代的配体向可见光的蓝、绿或红色区域发射位移。此外，在该实施方案中，至少一个带有给电子和/或吸电子取

代基的单阴离子的二齿碳配位的配体被至少一个吸电子或给电子取代基在 R_3 或 R_5 位上取代, 金属与不同于第一个单阴离子的二齿碳配位的配体的至少一个其它单阴离子, 优选非碳配位的辅助配体键合。优选的辅助配体包括式 2 所示的那些。

在式 9 的另一优选实施方案中, R_3 和 R_5 中的至少一个是吸电子基团。其余的 R_3 和 R_5 是相同的吸电子基团、不同的吸电子基团、给电子基团或氢。在更优选的实施方案中, R_3 是吸电子基团, R_5 是相同的吸电子基团、不同的吸电子基团或氢。

在本发明式 9 的一个优选实施方案中, R_2 和 R_4 中的至少一个是吸电子基团。在本发明更优选的实施方案中, R_2 和 R_4 中的至少一个是非氟的吸电子基团。在另一优选实施方案中, R_4 是氟以外的吸电子基团。

在另一实施方案中, R_4 是氢。

在本发明式 9 的一个优选实施方案中, 吸电子基团可以选自但不限于卤素、CN、 CF_3 、 C_nF_{2n+1} 、三氟乙烯基、 NO_2 、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 $S(O)R$ 、 SO_2R 、 SO_3R 、 $P(O)R$ 、 PO_2R 、 PO_3R 或 $C\equiv CR$ 、被卤素、CN、 CF_3 、 C_nF_{2n+1} 、三氟乙烯基、 NO_2 、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 $S(O)R$ 、 SO_2R 、 SO_3R 、 $P(O)R$ 、 PO_2R 或 PO_3R 取代的芳基或杂芳基, 其中 R 是氢、烷基、芳基或杂芳基。

在式 9 的另一优选实施方案中, R_3 和 R_5 中的至少一个是吸电子基团或给电子基团, 而 R'_4 是吸电子基团或给电子基团。在更优选的实施方案中, R_3 和 R_5 中的至少一个是吸电子基团或给电子基团, 而 R'_4 是吸电子基团或给电子基团, 这样, 如果 R_3 或 R_5 都不是给电子基团, 那么 R'_4 是给电子基团; 相反, 如果 R_3 或 R_5 都不是吸电子基团, 那么 R'_4 是吸电子基团。

因此, 特别优选的实施方案包括通式 9, 其中 R'_4 是吸电子基团或给电子基团, 这样, 如果 R_3 或 R_5 都不是吸电子基团, 那么 R'_4 是吸电子基团; 相反, 如果 R_3 或 R_5 都不是给电子基团, 那么 R'_4 是给电子基团。

如上所述,基团的哈密特值是吸电子基团(正哈密特值)或给电子基团(负哈密特值)的度量。象 R_3 一样,与“对位”有关的哈密特值 σ_{para} 也用于 R'_4 ,因为 R'_4 (象 R_3 一样)也位于与金属配位的碳的对位。在优选实施方案中, R'_4 是强吸电子基团或强给电子基团。

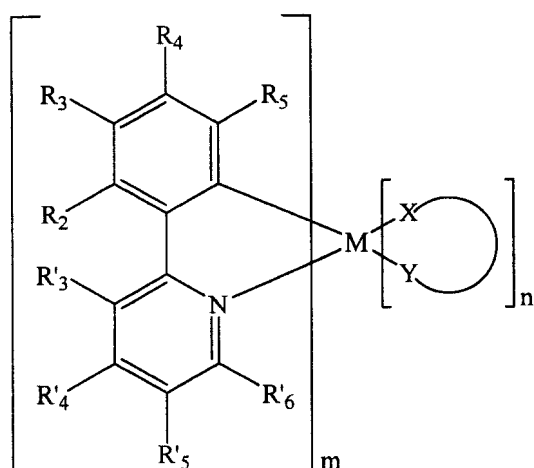
在本发明式 9 的再一优选实施方案中,给电子基团选自烷基、烯基、芳基、杂芳基、OR、SR、 NR_2 (包括环氨基)、 PR_2 (包括环磷基),其中 R 是氢、烷基、芳基或杂芳基。

当吸电子基团位于式 2 和 9 的 R_3 位时,观察到在发射光谱中的向短波长(蓝)的位移。未取代的对比实施例 A(参见下表 1)具有 520nm 的发射波长。当诸如三氟甲基的吸电子基团位于式 9 的 R_3 位时,观察到向更高能量的位移。在结合了 R_5 位的其它吸电子基团的情况下,发生了 40nm 的额外的向短波长的位移。结合额外效应得到 470nm 的蓝/绿发射,50nm 的蓝移。在这些位置也可以结合其它吸电子基团,使发射波长向更高能量位移。当 R_3 位结合氰基时,观察到 20nm 的向短波长的位移,产生 500nm 的发射波长。可以通过在 R_3 或 R_5 位结合各种吸电子取代基调谐发射。此外,还可以通过尤其是在吡啶环上结合给电子基团使发射波长位移。当诸如二甲基氨基的强给电子基团位于 R'_4 位时,观察到进一步向更饱和蓝色的位移,产生 463nm 的发射波长。

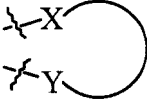
相反,当给电子基团位于 R_3 位时,观察到向长波长(红)的位移。给电子基团越强,观察到发射中的向长波长的位移越大。类似地,当苯环上的取代基结合位于吡啶环上的吸电子基团时,可以通过取代基的适当选择和位置实现在 500nm 和 650nm 之间的发射光谱。

在优选实施方案中,本发明的化合物倾向于在发光器件中使用。一般这样的器件包括以某种方式位于两个电极之间的含本发明化合物的有机层、一个阳极和一个阴极。本发明的范围并不限于本发明背后的理论。

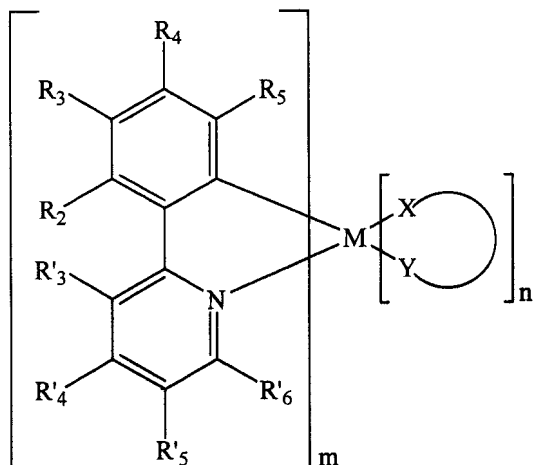
在优选实施方案中,本发明包括一种含有发射层的发光器件,所述发射层包括以下结构通式所示的有机金属化合物,



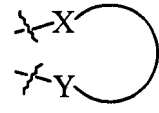
其中 M 是原子量大于 40 的重金属； R_3 和 R_5 中的至少一个是吸电子基团或给电子基团，其中 m 是 1-4 之间的整数， n 是 1-3 之间的整数； R_4 不是 F。更具体而言， R_4 是选自以下基团的吸电子基团：H、卤素、CN、 CF_3 、 C_nF_{2n+1} 、三氟乙烯基、 NO_2 、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 $S(O)R$ 、 SO_2R 、 SO_3R 、 $P(O)R$ 、 PO_2R 、 PO_3R 、 $C\equiv CR$ 、烷基、烯基、芳基、杂芳基、被卤素、CN、 CF_3 、 C_nF_{2n+1} 、三氟乙烯基、 NO_2 、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 $S(O)R$ 、 SO_2R 、 SO_3R 、 $P(O)R$ 、 PO_2R 或 PO_3R 取代的芳基或杂芳基，或 R_4 是选自以下基团的给电子基团：OR、SR、 NR_2 (包括环氨基)、 PR_2 (包括环磷基)，其中 R 是氢、烷基、芳基或杂芳基。在

优选实施方案中， 是非碳配位的单阴离子配体。

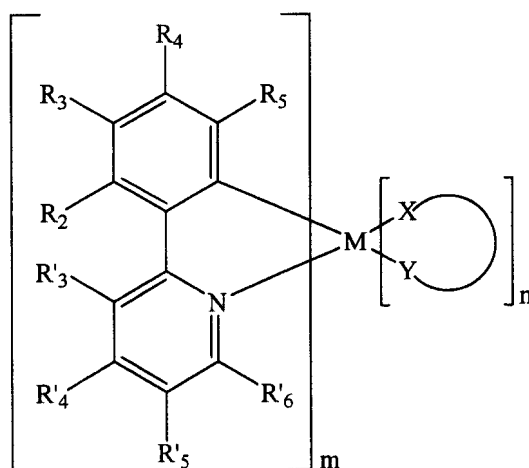
在另一实施方案中，本发明包括一种含有发射层的发光器件，所述发射层包括以下结构通式所示的有机金属化合物，



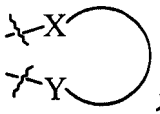
其中 M 是原子量大于 40 的重金属； R_3 和 R_5 中的至少一个是吸电子基团或给电子基团，其中 m 是 1-4 之间的整数， n 是 1-3 之间的整数，其中 R'_4 是吸电子或给电子基团，这样，如果 R_3 或 R_5 都不是吸电子基团，那么 R'_4 是吸电子基团；而如果 R_3 或 R_5 都不是给电子

基团，那么 R'_4 是给电子基团。在优选实施方案中， 是非碳配位的单阴离子配体。

在优选实施方案中，本发明包括一种含有发射层的发光器件，所述发射层包括以下结构通式所示的有机金属化合物，



其中 M 是金属； R_3 和 R_5 中的至少一个是选自以下基团：H、卤素、CN、 CF_3 、 C_nF_{2n+1} 、三氟乙烯基、 NO_2 、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 $S(O)R$ 、 SO_2R 、 SO_3R 、 $P(O)R$ 、 PO_2R 、 PO_3R 、 $C\equiv CR$ 、烷基、烯基、芳基、杂芳基、被卤素、CN、 CF_3 、 C_nF_{2n+1} 、三氟乙烯基、 NO_2 、 CO_2R 、 $C(O)R$ 、 $S(O)R$ 、 SO_2R 、 SO_3R 、 $P(O)R$ 、 PO_2R 或 PO_3R 取代的芳基或杂芳基，且其中 m 是 1-4 之间的整数， n 是 1-3 之间的整数。在优

选实施方案中， 是非碳配位的单阴离子配体。

在优选的实施方案中，发射层包括主体材料。主体材料可以包括主要通过电子转移传导电荷的电子转移材料。或者主体材料包括主要

通过空穴转移传导电荷的空穴转移材料。上述有机金属化合物可以掺杂在发光器件的主体材料中。有机金属化合物具有最低的三线激发态，辐射衰减大于约 1×10^5 每秒，主体材料的最低三线激发态的能级高于有机金属化合物的最低三线态的能级。在本发明的优选实施方案中，本发明有机金属化合物的最低三线激发态的能量与有机金属化合物的相应弛豫态之间的能量差异对应于小于约 520nm 的波长。更优选本发明有机金属化合物的最低三线激发态的能量与有机金属化合物的相应弛豫态之间的能量差异对应于约 420nm 和约 480nm 之间的波长。

可以使用现有技术已知的方法和材料制造本发明的有机发光器件。代表性的 OLED 方法、材料和构型在 U.S.专利 No.5,703,436、No.5,707,745、No.5,834,893、No.5,844,363、No.6,097,147 和 No.6,303,238 中描述，分别在此全文引做参考。

上述化合物已经通过其单体结构表示。本领域技术人员公知，化合物也可以以二聚体、三聚体或树枝状大分子形式存在。

芳基本身或其组合包括碳环芳香体系或杂环芳香体系(也称为杂芳基)。所述体系包括一个、两个或三个环，其中每个环以侧基的方式互相连接或者是稠合的。优选 5-或 6-元环。

烷氧基包括直链或支链的烷氧基，优选 C_1 - C_6 烷氧基，更优选 C_1 - C_3 烷氧基。

烷基本身或其组合包括直链或支链的烷基，优选 C_1 - C_6 烷基，更优选 C_1 - C_3 烷基。

取代的是指任何水平上的取代，但优选单-、二-和三取代。

材料的定义：

此处使用的简写是指以下材料：

CBP: 4,4'-N,N-二咔唑-联苯

m-MTDATA: 4,4',4''-三(3-甲基苯基苯基氨基)三苯基胺

Alq₃: 8-三羟基喹啉铝

Bphen: 4,7-二苯基-1,10-菲咯啉

n-Bphen: n-掺杂的 BPhen (锂掺杂的)

F₄-TCNQ: 四氟-四氰基-醌二甲烷(quinodimethane)

p-MTDATA: p-掺杂的 m-MTDATA (被 F₄-TCNQ 掺杂)

Ir(ppy)₃: 三(2-苯基吡啶)-铱

Ir(ppz)₃: 三(1-苯基吡唑,N,C(2'))铱(III)

BCP: 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉

TAZ: 3-苯基-4-(1'-萘基)-5-苯基-1,2,4-三唑

CuPc: 铜酞菁

ITO: 氧化铟锡

NPD: N,N'-二苯基-N,N'-二(1-萘基)-联苯胺

TPD: N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-联苯胺

BAIq: 双(2-甲基-8-喹啉)-4-苯基酚铝(III)

mCP: 1,3-N,N-二咔唑-苯

DCM: 4-(二氰基亚乙基)-6-(4-二甲基氨基苯乙烯基-2-甲基)-4H-吡喃

DMQA: N,N'-二甲基喹吡啶酮

PEDOT:PSS: 聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)与聚苯乙烯磺酸酯(PSS)的含水悬浮液

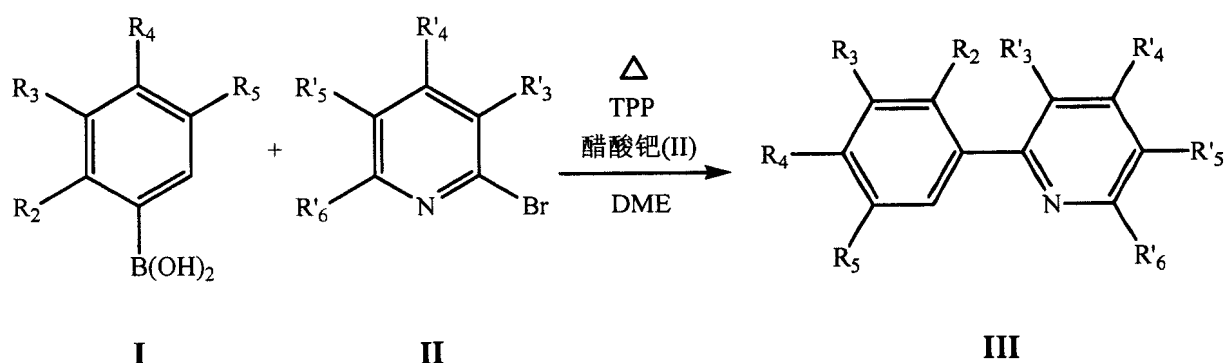
实验

以下将描述本发明的具体代表性实施方案，包括这些方案是如何进行的。可以理解，其中的具体方法、材料、条件、工艺参数、装置等并不限制本发明的范围。

在以下的反应 A 中，可以通过将结构 I 和 II 表示的原料试剂混合，使用 Suzuki 法制备配体(III)。结构式 I 表示的取代或未取代的苯基硼酸可以从市场购买或按照以下总结了有机卤化物和硼酸之间的钯催化交叉偶联反应的综述 Chem. Rev., 1995, 95, 2457-2483 的描述，使用常规技术制备。结构式 II 表示的化合物也可以从市场购买或按照 J. Org. Chem., 2002, 67, 238-241 中描述的方法制备。在反应 A 中，结构式 I 表示的化合物与结构式 II 表示的适当取代的 2-氯、溴或碘取

代的吡啶反应，并在合适的溶剂，例如二甲氧基乙烷(DME)、二甲苯中混合。此外，将例如 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 K_3PO_4 的碱的水溶液、诸如乙酸钯(II)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 的钯催化剂和，如果需要的话，还原剂三苯基膦(TPP)混合并回流，直至反应完成。使用柱色谱法纯化后，以中等至较高的收率获得终产物 III。

反应 A: Suzuki 反应

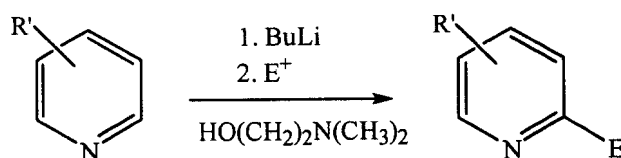


获得所需取代配体(III)的另一种可选路径是使用反应 C 所示并在以下参考文献 J. Org. Chem., 2002, 67, 238-241 中描述的 Stille 反应。

结构式 IV 所示的那些化合物可以从市场购买，而结构式 V 所示的杂芳族锡烷可以按照 J. Org. Chem., 2002, 67, 238-241 中描述并且在反应 B 中所示的方法制备。

在反应 B 中，低温下将取代的吡啶溶于溶剂中，并随后加入碱，例如丁基锂，然后缓慢加入适合的亲电试剂。

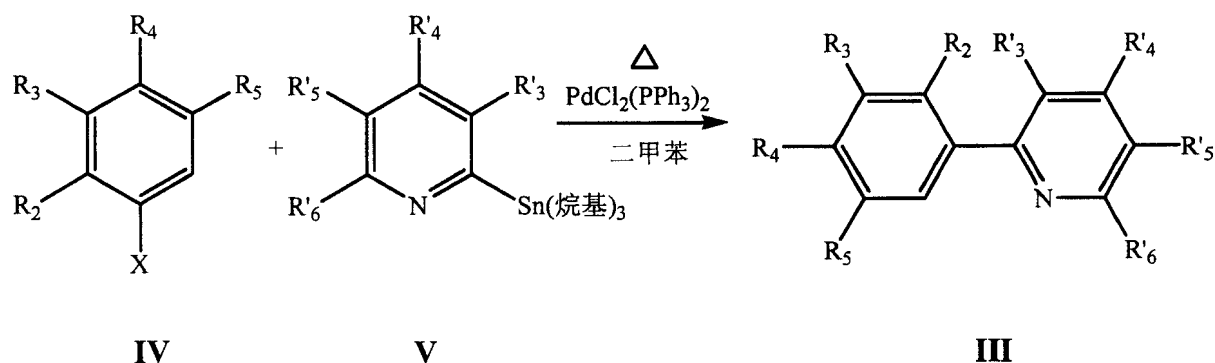
反应 B



在例如二甲苯类、吡啶、甲苯等的溶剂中将以下反应 C 中所示的结构式 IV 和 V 表示的化合物混合，并在钯(II)或钯(0)催化剂，例如 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 和，如果需要的话，还原剂 PPh_3 的存在下反

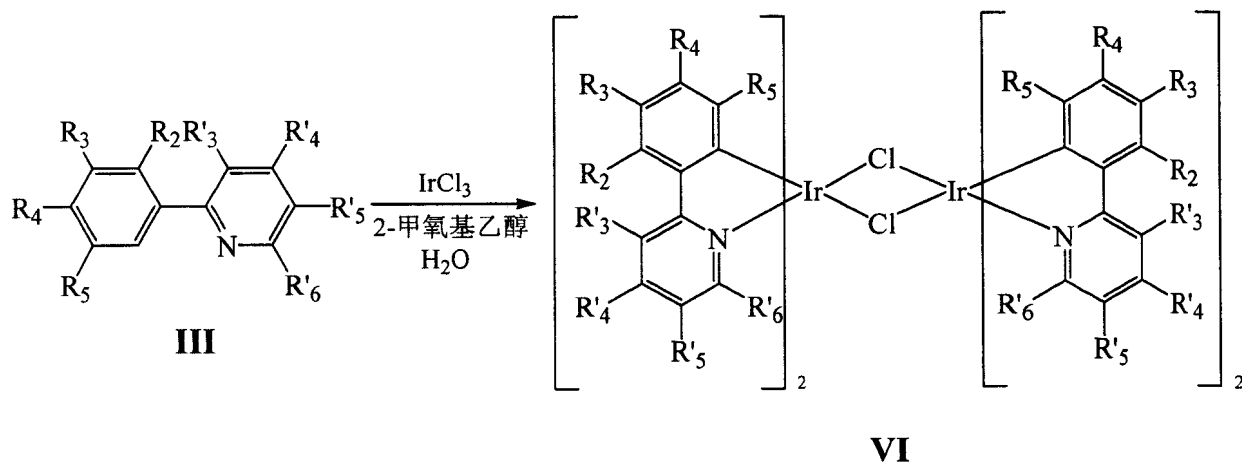
应, 得到 **III**。使用常规技术, 诸如柱色谱法或使用常规溶剂沉淀, 进行粗配体 **III** 的纯化。

反应 C: Stille 反应



在反应 **D** 中, 在溶剂, 例如 2-甲氧基乙醇或 2-乙氧基乙醇和水的存在下, 将由反应 **A** 或反应 **C** 制备并通过结构式 **III** 表示的取代的 2-苯基吡啶配体与各种金属, 例如铱、铂, 于回流条件下反应, 得到结构式 **VI** 所示的二氯桥二聚体。通过真空过滤技术收集反应完成后形成的固体沉淀, 并且如果需要, 进一步纯化。

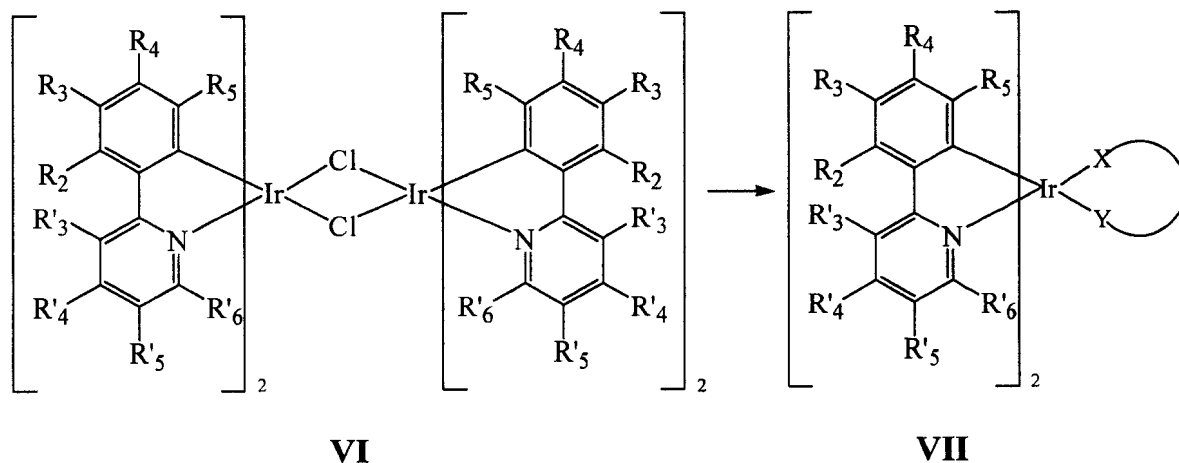
反应 D



在反应 **E** 中, 结构式 **VI** 所示的二氯桥二聚体可以与各种单阴离子配体, 例如乙酰丙酮(acac)、吡啶甲酸、4-二甲基氨基吡啶甲酸(DMAPic), 以及单阴离子金属-碳配位的配体, 例如取代的 2-苯基吡啶等反应, 并由 **X** 和 **Y** 表示。通过常规技术纯化最终分离的式 **VII**

所示产物,

反应 E



对比实施例 A

步骤 1: 将 2-溴吡啶(5.0g, 31.6mmol), 2,4-二氟硼酸(6.0g, 37.9mmol)和三苯基膦(0.83g, 3.2mmol)溶于 50mL 二甲氧基乙烷。向该混合物中加入乙酸铱(0.18g, 0.8mmol)和 43mL 2M 的碳酸钾溶液。将混合物加热回流 18 小时。分离有机层并用 125mL 乙酸乙酯萃取水层三次。合并有机层, 先用水再用盐水洗涤。有机溶剂经硫酸镁干燥、过滤并蒸发至油状。使用硅胶, 用乙酸乙酯和己烷作为洗脱液, 通过柱色谱法纯化粗产物。收集组分并合并, 得到所需产物 2-(4,6-二氟苯基)吡啶, 并通过 NMR 确认。

步骤 2: 将来自上述步骤 1 的 2-(4,6-二氟苯基)吡啶(20.0g, 0.104mol)和水合氯化铱(19.4g, 0.052mol)加入 300mL 2-乙氧基乙醇并加热回流 40 小时。混合物随后冷却至室温, 真空过滤粗二氯桥二聚体, 并使用 2 x 150mL 2-丙醇洗涤。随后将粗二聚体重结晶并用于以下步骤。

步骤 3: 使用 500ml 的烧瓶, 将 10.8g (8.7mmol)二聚体、2.1g (17mmol)吡啶甲酸和 9.2g (87mmol)加入 150mL 2-乙氧基乙醇中。随后将混合物加热回流 18 小时。混合物随后冷却至室温并真空过滤。收集的固体加入 200mL 去离子水中并在室温下搅拌 1 小时。随后真空过滤该混合物并用 100mL 乙醇和 100mL 己烷洗涤。随后在真空烘箱中

干燥收集的产物。收率=11.6g, 95.8%。

实施例 1

步骤 1: 将 3,5-双(三氟甲基)苯基硼酸(13.5g, 52mmol)、2-溴吡啶(6.2g, 39mmol)、乙酸钪(II) (0.29g, 1.3mmol)、三苯基膦(1.36g, 5.2mmol)和碳酸钠(7g, 68mmol)加入 200mL 1,2-二甲氧基乙烷和 100mL 水中。反应混合物加热回流 5 小时,并在冷却后,加入 100mL 水和 100mL 乙酸乙酯。相分离、有机层经硫酸镁干燥并除去过量溶剂。通过柱色谱法纯化 2-(3,5-双(三氟甲基)苯基)吡啶并收集白色固体(7.1g)。

步骤 2: 将来自上述步骤 1 的 2-(3,5-双(三氟甲基)苯基)吡啶(1.4g, 4.8mmol)和水合氯化铈(III) (0.87g, 2.4mmol)加入含 15mL 2-甲氧基乙醇和 5mL 水的烧瓶中。反应混合物加热回流 16 小时并冷却。通过真空过滤收集黄色沉淀。粗二氯桥二聚体无需再纯化而直接使用。

步骤 3: 将上述步骤 2 的二氯桥二聚体(0.75g, 0.46mmol)加入 50mL 2-甲氧基乙醇中。向反应混合物中加入碳酸钠(0.48g, 4.6mmol)和 2,4-戊二酮(0.46g, 4.6mmol)。反应混合物加热回流 16 小时。加入水,通过真空过滤收集粗产物并使用乙醇和己烷洗涤。通过柱色谱法和真空升华纯化产物。NMR 和质谱证明得到所需化合物。

实施例 3

步骤 1: 2,4-二氟-5-(三氟甲基)溴苯(2.0g, 7.7mmol)、2-三丁基甲锡烷基吡啶和双(三苯基膦)氯化钪(II) (0.16g, 0.23mmol)加入 50mL 二甲苯中并将混合物加热回流 16 小时。通过硅胶塞过滤反应混合物,随后通过柱色谱法纯化,得到 2-(2,4-二氟-5-三氟甲基苯基)吡啶(1.4g, 5.4mmol)。产物通过质谱和 ^1H NMR 确认。

步骤 2: 将 2-(2,4-二氟-5-三氟甲基苯基)吡啶(1.4g, 5.4mmol)和水合氯化铈(III) (0.97g, 2.7mmol)加入 10mL 2-甲氧基乙醇和 3mL 水中。反应混合物加热 16 小时,通过真空过滤收集浅绿色沉淀并用水和己烷洗涤。在真空烘箱中干燥二氯桥二聚体,得到 1.0g (50%收率)。产物无需纯化直接用于下一步骤。

步骤 3: 将二氯桥二聚体(1.0g, 0.65mmol)、碳酸钠(1.34g, 13.4mmol)和 2,4-戊二酮(1.3g, 13.4mmol)加入 50mL 2-甲氧基乙醇中并加热回流 16 小时。冷却反应混合物并随后加入 50mL 水和 50mL 二氯甲烷。相分离并收集有机相。真空除去溶剂, 并通过着色谱法, 接着进行升华纯化产物。¹H NMR 和质谱确认得到所需产物。

通过实施例 1 的步骤 1 提供的 Suzuki 法制备实施例 2 和 5-12, 然后合成二氯桥二聚体和合适取代的辅助配体。

通过实施例 3 的步骤 1 提供的 Stille 法制备实施例 3、4、13、16 和 17, 然后合成二氯桥二聚体和合适取代的辅助配体。

磷光发射分子的一个应用是全色显示器。所述显示器的工业额标准要求适合发射特定颜色, 也称为“饱和色”的像素。这些标准尤其要求饱和红、绿和蓝色像素。可以使用现有技术公知的 CIE 坐标测量颜色。在 H. Zollinger, “Color Chemistry”, VCH Publishers, 1991 和 H.J.A. Dartnall, J.K. Bowmaker 和 J.D. Mollon, Proc. Roy. Soc. B (London), 1983, 220, 115-130 中描述了 CIE 坐标, 此处引作参考。例如, NTSC 标准要求饱和蓝色 CIE (0.155, 0.07)。SRGB 标准要求 CIE (0.15, 0.06)。其它工业标准对于 CIE 坐标的要求略有不同。

器件制造

通过高真空(<10⁻⁷Torr)热蒸发制造器件 1、3、11 和对比实施例 A。使用玻璃上的氧化铟锡(ITO)阳极作为阳极。阴极由 10Å LiF 和随后的 1,000Å Al 组成。所有器件在制造后立即于氮气手套箱中(<1ppm H₂O 和 O₂)用玻璃制成胶囊, 用环氧树脂封盖, 防潮剂也放在包装中。下表中总结了 CIE 坐标和最大发光效率(以 cd/A 表示)。对于没有器件效率的实施例, CIE 坐标和发射最大值由在 CH₂Cl₂ 中测量的光致发光得到。

表 1

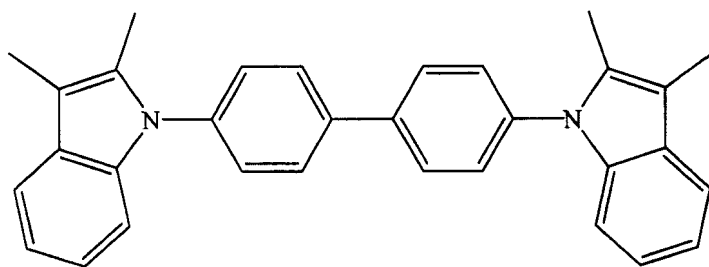
实施 例	器件	M	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R' ₄	R' ₅	R' ₆	(X) 配体	CIE 坐标	发射 (nm)	m	n	OLED 最大 效率(cd/A)
A	A	Ir	H	H	H	H	H	H	H	AcAc	(0.33,0.61)	520	2	1	20
1	1	Ir	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	AcAc	(0.19,0.39)	472	2	1	17
2		Ir	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	Pic	(0.19,0.39)	470	2	1	
3	3	Ir	F	H	F	CF ₃	H	H	H	AcAc	(0.17,0.27)	458	2	1	8.5
4		Ir	F	H	F	CF ₃	H	H	H	Pic	(0.17,0.31)	457	2	1	
5		Ir	H	CF ₃	H	CF ₃	OCH ₃	H	H	AcAc	(0.17,0.37)	468	2	1	
6		Ir	H	CF ₃	H	CF ₃	OCH ₃	H	H	Pic	(0.18,0.36)	466	2	1	
7		Ir	H	CF ₃	H	H	H	H	H	AcAc	(0.31,0.53)	510	2	1	
8		Ir	H	CF ₃	H	H	H	H	H	Pic	(0.23,0.51)	484	2	1	
9		Ir	H	H	H	H	H	H	OCH ₃	Pic	(0.34,0.58)	520	2	1	
10		Ir	H	CF ₃	H	CF ₃	N(CH ₃) ₂	H	H	AcAc	(0.18,0.31)	463	2	1	
11	11	Ir	H	CF ₃	H	CF ₃		H	H	AcAc	(0.18,0.29)	462	2	1	2.7
12		Ir	H	CF ₃	H	CF ₃		H	H	DMAPic	(0.21,0.31)	456	2	1	
13		Ir	F	H	F	CF ₃	N(CH ₃) ₂	H	H	DMAPic	(0.16,0.22)	450	2	1	
14		Ir	H	CN	H	H	H	H	H	AcAc	(0.26,0.56)	500	2	1	
15		Ir	H	CN	H	H	H	H	H	Pic	(0.22,0.49)	482	2	1	
16		Ir	F	H	H	CF ₃	H	H	H	AcAc	(0.19,0.35)	468	2	1	
17		Ir	F	CN	F	H	H	H	H	Pic	0.15,0.38	452	2	1	11

对比实施例 A

从阳极到阴极, 有机层叠物的组成为 100Å 铜酞氰(CuPc)、300Å 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(α -NPD)、掺杂有 6wt% 化合物 A 的 300Å 4,4'-双(N-咔唑基)联苯(CPB)作为发射层(EML)、100Å 双(2-甲基-8-喹啉)-4-苯基酚铝(III) (BALq)和 400Å 三(8-羟基喹啉)铝(Alq₃)。

器件 1

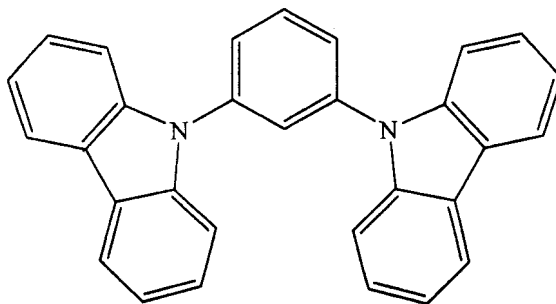
从阳极到阴极, 有机层叠物的组成为 100Å 铜酞氰(CuPc)、450Å 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(α -NPD)、掺杂有 6wt% 化合物 1 的 300Å 化合物 B 作为发射层(EML)和 400Å 双(2-甲基-8-喹啉)-4-苯基酚铝(III) (BALq)。



化合物 B

器件 3

从阳极到阴极, 有机层叠物的组成为 100Å 铜酞氰(CuPc)、450Å 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(α -NPD)、掺杂有 6wt% 化合物 3 的 300Å 化合物 C 作为发射层(EML)和 400Å 双(2-甲基-8-喹啉)-4-苯基酚铝(III) (BALq)。



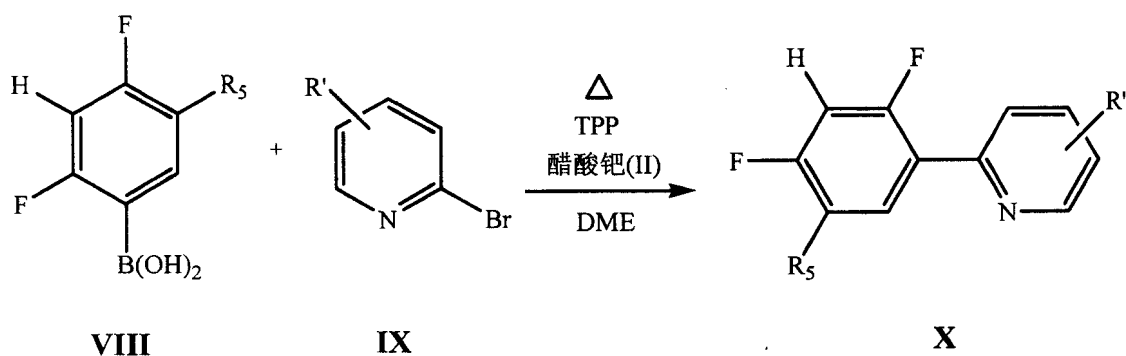
化合物 C

器件 11

从阳极到阴极, 有机层叠物的组成为 100Å 铜酞菁(CuPc)、300Å 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(α -NPD)、掺杂有 6wt% 化合物 11 的 300Å 化合物 C 作为发射层(EML)和 300Å 双(2-甲基-8-喹啉)-4-苯基酚铝(III) (BALq)。

根据以下方案合成其它特定取代的 FIrpic 化合物: 在以下的反应 F 中, 通过将式 VIII 和 IX 表示的原料试剂混合制备结构式 X 表示的化合物。结构式 VIII 表示的取代或未取代的苯基硼酸可以从市场购买或按照以下总结了有机卤化物和硼酸之间的钯催化交叉偶联反应的综述 Chem. Rev., 1995, 95, 2457-2483 的描述, 使用常规技术制备。结构式 IX 表示的化合物也可以从市场购买或按照 J. Org. Chem., 2002, 67, 238-241 中描述的方法制备。在反应 F 中, 结构式 VIII 表示的化合物与结构式 IX 表示的适当取代的 2-氯、溴或碘吡啶反应, 并在合适的溶剂, 例如二甲氧基乙烷(DME)、二甲苯中混合。此外, 将例如 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 K_3PO_4 的碱水溶液、诸如乙酸钯(II)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 的钯催化剂和如果需要, 还原剂三苯基膦(TPP)混合并回流, 直至反应完成。使用柱色谱法纯化后, 以中等至较高的收率获得终产物 X。

反应 F



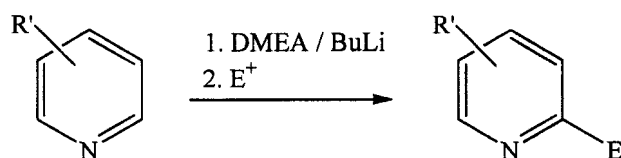
获得所需取代配体(X)的另一种可选路径如反应 H 所示并在 J. Org. Chem., 2002, 67, 238-241 中描述。

在反应 H 中, 结构式 XI 所示的化合物(其中 X 取代基是卤素)可

以制备或从市场购买，而结构式 XII 所示的杂芳族锡烷可以按照 J. Org. Chem., 2002, 67, 238-241 中描述并且在反应 G 中(以下)所示的方法制备。

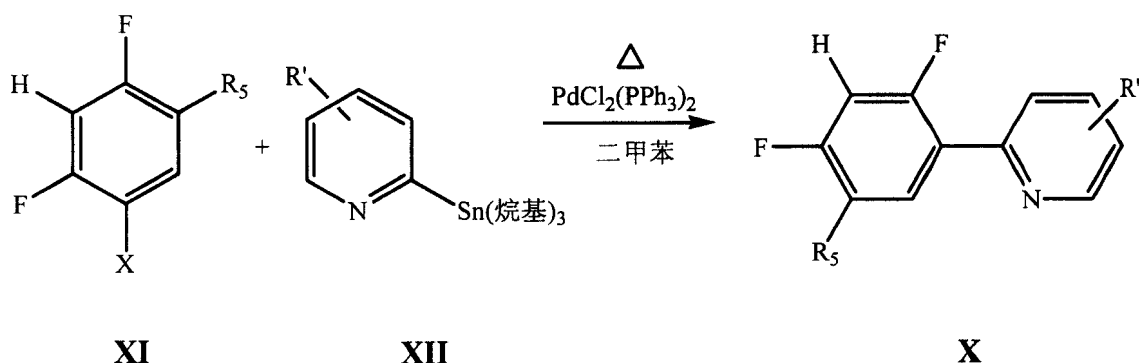
在反应 G 中,低温下将取代的吡啶加入 N,N-二甲基乙醇胺(DEMA)和丁基锂的混合物中。然后缓慢加入适合的亲电试剂(E^+),即氯化三丁基锡、溴、四溴化碳等。粗产物使用常规技术,诸如柱色谱法和重结晶纯化,并可用于反应 F 或反应 H 中。

反应 G



在例如二甲苯类、吡啶和甲苯等的溶剂中,将以下反应 H 中所示的结构式 XI 和 XII 表示的化合物混合,并在钯(II)或钯(0)催化剂,例如 $PdCl_2(PPh_3)_2$ 、 $Pd(PPh_3)_4$ 和,如果需要的话,还原剂 PPh_3 存在下反应,得到结构式 X 所示的所需配体。使用常规技术,诸如柱色谱法或使用常规溶剂沉淀,进行粗配体 X 的纯化。

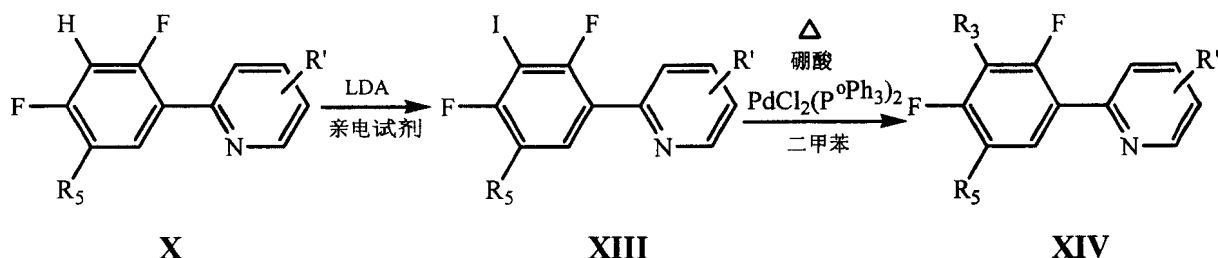
反应 H



在以下反应 J 中,将取代或未取代的配体溶于含水溶剂,即 THF 中,低温下向其中加入碱,即 LDA。加入碱后,加入亲电试剂,即七氟苄基碘。反应完成后,可以通过常规条件,诸如硅胶纯化粗产物,

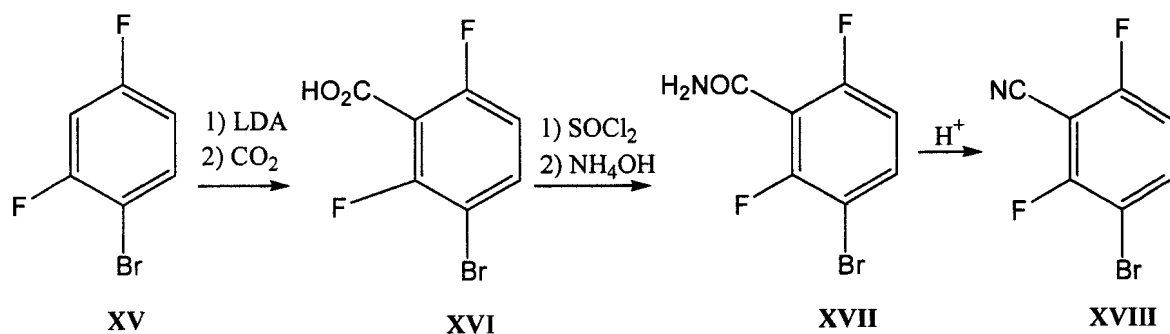
得到式 XIII 所示的所需产物。随后按照上述反应 F 的类似方式, 将化合物 XIII 与杂芳基硼酸反应, 得到化合物 XIV。

反应 J



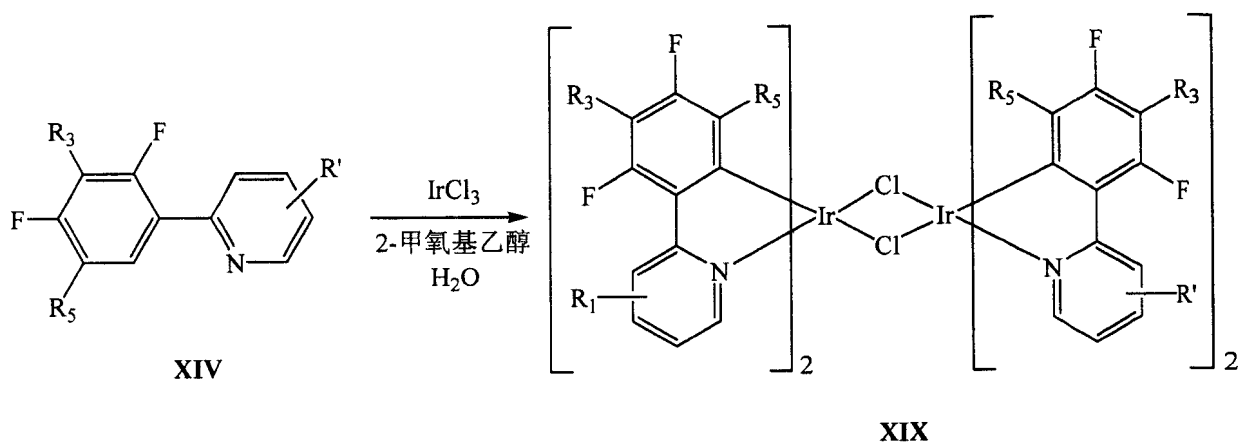
或者在以下反应 K 中, 可以通过以下方法制备结构式 XIV 所示的化合物, 其中 R_3 是氰基。以下反应 K 中结构式 XV 所示的化合物在低温下与适合的碱, 诸如异丙基酰胺锂(LDA)反应, 并用二氧化碳(CO_2)骤冷。化合物 XVI 与亚硫酰氯和氢氧化铵反应, 得到碳酰胺 XVII。随后在脱水条件下, 即酸(H^+), 化合物 XVII 反应得到 XVIII。随后用 XVIII 代替反应 H 中的 XI, 得到 R_3 被氰基取代基取代的 III, 以将结构式 XVIII 表示的化合物转化为光活性配体。

反应 K



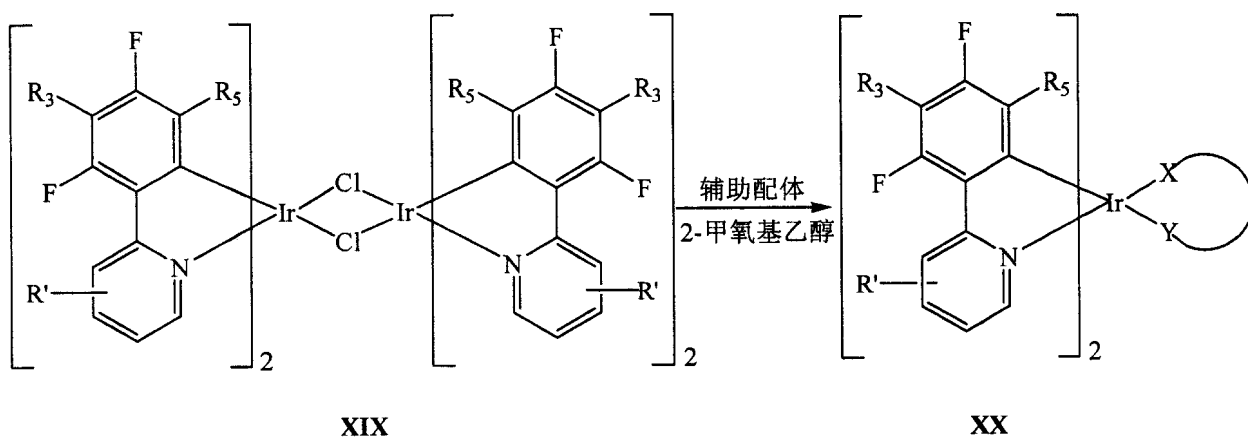
在反应 J 中, 在溶剂, 例如 2-甲氧基乙醇或 2-乙氧基乙醇和水的存在下, 由反应 J 制备的结构式 XIV 表示的取代或未取代的光活性配体可以与各种金属, 例如铟、铂, 于回流条件下反应, 得到结构式 XIX 所示的二氯桥二聚体。通过真空过滤技术收集反应完成后形成的固体沉淀, 并且如果需要, 进一步纯化。

反应 L



在反应 M 中，结构式 XIX 所示的二氯桥二聚体可以与各种单阴离子配体，例如乙酰丙酮(acac)、吡啶甲酸、4-二甲基氨基吡啶甲酸(DMAPic)，并由 X 和 Y 表示。通过常规技术纯化最终分离的式 XX 所示产物。

反应 M



合成表 2 中的每种材料。每种材料具有式 2 所示的结构，其中 $M=Ir$ ，和 $R_5=R'=H$ 。除了条目 18 和 29 之外，每种材料的 $m=2$ ，带有一个表所示的辅助配体($n=1$)。如辅助配体一栏中的“三”所示，条目 18 和 29 的 $m=3$ ，因此配有辅助配体。条目 19 和 21 是根据以上提供的实施例合成的。其它条目参照以上提供的实施例，使用本领域技术人员熟知的类似技术合成。将少量各种材料溶于二氯甲烷。将每种

材料进行光泵，并测量得到的光致发光谱。所得的峰波长和 CIE 坐标列在表 2 中。从文献中得到对位上 R_3 取代基的哈米特值(σ_{para})，化合物 1(对于 Ph 的 $\sigma_{para}=-0.01$)，化合物 10 和 11(对于 CN 的 $\sigma_{para}=0.66$)。

表 2

化合物	器件	R_3	辅助配体	峰发射 (nm)	PL CIE	OLED 最大效率(cd/A)
18	31	CO ₂ Me	无(三)	460	0.16, 0.29	14
19	19	Ph	pic	474	0.17, 0.38	12
20		4-CF ₃ Ph	pic	470	0.16, 0.33	
21		2-吡啶	acac	482	0.17, 0.45	
22		2-吡啶	pic	468	0.17, 0.34	
23		2-嘧啶	acac	484	0.18, 0.46	
24		2-嘧啶	pic	467	0.17, 0.33	
25		4-吡啶	acac	480	0.15, 0.39	
26		4-吡啶	pic	468	0.17, 0.33	
27		3-吡啶	pic	470	0.17, 0.33	
28	28	CN	pic	452	0.15, 0.19	11
29	29	CN	无(三)	450	0.17, 0.19	7
30(FIrpic)	30	H	pic	468	0.17, 0.32	12

器件制造

通过高真空($<10^{-7}$ Torr)热蒸发制造器件 18、19、28、29 和 30。使用玻璃上的氧化铟锡(ITO)阳极作为阳极。阴极由 10Å LiF 和随后的 1,000Å Al 组成。所有器件在制造后立即于氮气手套箱中(<1 ppm H₂O 和 O₂)用玻璃制成胶囊，用环氧树脂封盖，防潮剂也放在包装中。表 2 总结了 CIE 坐标和最大发光效率(以 cd/A 表示)。CIE 坐标和发射最大值由在 CH₂Cl₂ 中测量的光致发光得到。

器件 18

从阳极到阴极，有机层叠物的组成为 100Å 铜酞氰(CuPc)、300Å

4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(α -NPD)、掺杂有 6wt% 化合物 31 的 300Å 化合物 C 作为发射层(EML)、400Å 双(2-甲基-8-喹啉)-4-苯基酚铝(III) (BALq)。

器件 19

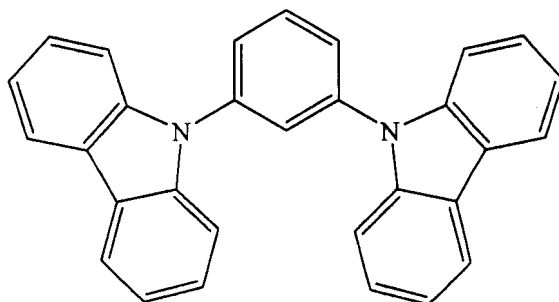
从阳极到阴极, 有机层叠物的组成为 100Å 铜酞氰(CuPc)、300Å 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(α -NPD)、掺杂有 6wt% 化合物 19 的 300Å 4,4'-(N-咔唑基)联苯(CBP)作为发射层(EML)、400Å 双(2-甲基-8-喹啉)-4-苯基酚铝(III) (BALq)。

器件 28

从阳极到阴极, 有机层叠物的组成为 100Å 铜酞氰(CuPc)、450Å 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(α -NPD)、掺杂有 6wt% 化合物 28 的 300Å 化合物 C 作为发射层(EML)和 400Å 双(2-甲基-8-喹啉)-4-苯基酚铝(III) (BALq)。

器件 29

从阳极到阴极, 有机层叠物的组成为 100Å 铜酞氰(CuPc)、450Å 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(α -NPD)、掺杂有 6wt% 化合物 29 的 300Å 化合物 C 作为发射层(EML)和 400Å 双(2-甲基-8-喹啉)-4-苯基酚铝(III) (BALq)。



化合物 C

器件 30

从阳极到阴极, 有机层叠物的组成为 100Å 铜酞氰(CuPc)、300Å 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(α -NPD)、掺杂有 6wt% 化合物 30 的 300Å 4,4'-(N-咔唑基)联苯(CBP)作为发射层(EML)和 400Å 双(2-甲

基-8-喹啉)-4-苯基酚铝(III) (BAlq)。

表 2 中的化合物 19 和 28, 以及 FIrplic 进一步特征在于稳定性(化合物 28 等于表 1 中的化合物 17)。用于监测这些样品的光致发光稳定性(PL)测试体系计量作为时间函数的 UV 激发下样品的 PL 发射。体系使用汞-氙(Hg-Xe) UV 灯以激发石英基质上的薄膜样品。灯的宽 UV 发射通过选择 313nm Hg 线的窄带 UV 过滤器向样品释放。在测试期间, 样品保持在高真空下($<5 \times 10^{-7}$ Torr)。硅二极管光检测器监测薄膜样品和灯的发射强度。

在真空舱($<5 \times 10^{-8}$ Torr)下将来自不同来源的主体和掺杂剂一起蒸发, 在石英基质上形成 50nm 厚的薄膜。掺杂剂以 6wt% 的浓度存在。主体的沉积速度是 $1.6 \text{ \AA/s}$ 。接着, 在惰性氮气气氛($<1 \text{ ppm O}_2$ 和 H_2O)中将样品暴露于大气压, 其中样品置于 PL 测试体系真空舱中并随即排空至 $<1 \times 10^{-6}$ Torr。然后在 0.6 mW/cm^2 的能量密度下将样品暴露于 313nm UV 辐射, 得到至少 20 cd/m^2 的 PL 强度, 记录其作为时间函数的光致发光强度。也记录作为时间函数的 UV 源强度。

制备三个样品。样品 1 是掺入 CBP 中的化合物 19。样品 2 是掺入化合物 C 中的化合物 28。样品 3 是掺入 CBP 中的 FIrplic。根据能量传递考虑选择主体材料, 而且不考虑主体材料之间的差异将显著影响光致发光寿命测试结果。将各薄膜进行光泵, 并测量作为时间函数的光致发光强度。初始 PL 强度是约 20 cd/m^2 。结果见图 3 所示。图 310、320 和 330 分别显示了化合物 19、化合物 28 和 FIrplic 膜的光致发光强度。还测定了各种材料的 L_{100}/L_0 值(表示 100 小时的强度占 0 小时强度的百分比)。化合物 19、化合物 28 和 FIrplic 膜的 L_{100}/L_0 值分别是 91%、82%和 71%。图 3 中的图以及 L_{100}/L_0 值证明化合物 19 和化合物 28 比 FIrplic 更稳定, 还证明了更普遍的规律—在 R_3 位提供取代基增加了稳定性。这些结果表明, 本发明的一些实施方案具有类似于 FIrplic 的发射特征, 甚至比 FIrplic 更接近饱和蓝色, 并且稳定性增强。注意, 化合物 28 具有与饱和蓝色约 0.12 的 CIE “距离”。

在根据特定实施例和优选实施方案描述本发明的同时, 应当理解

本发明并不限于这些实施例和实施方案。因此，本发明要求包括上述特定实施例和优选实施方案的变型，这对于本领域技术人员是显而易见的。

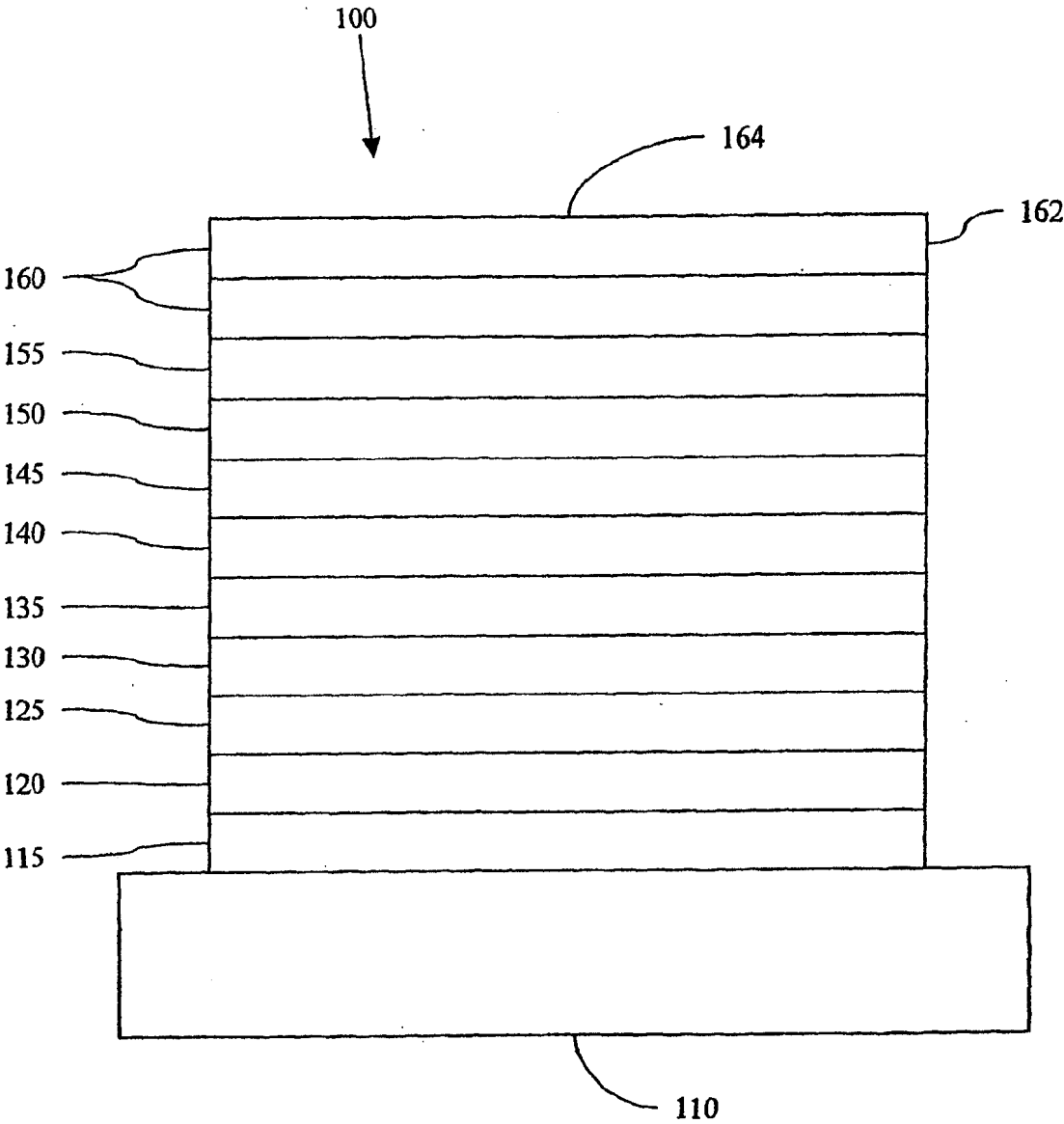


图 1

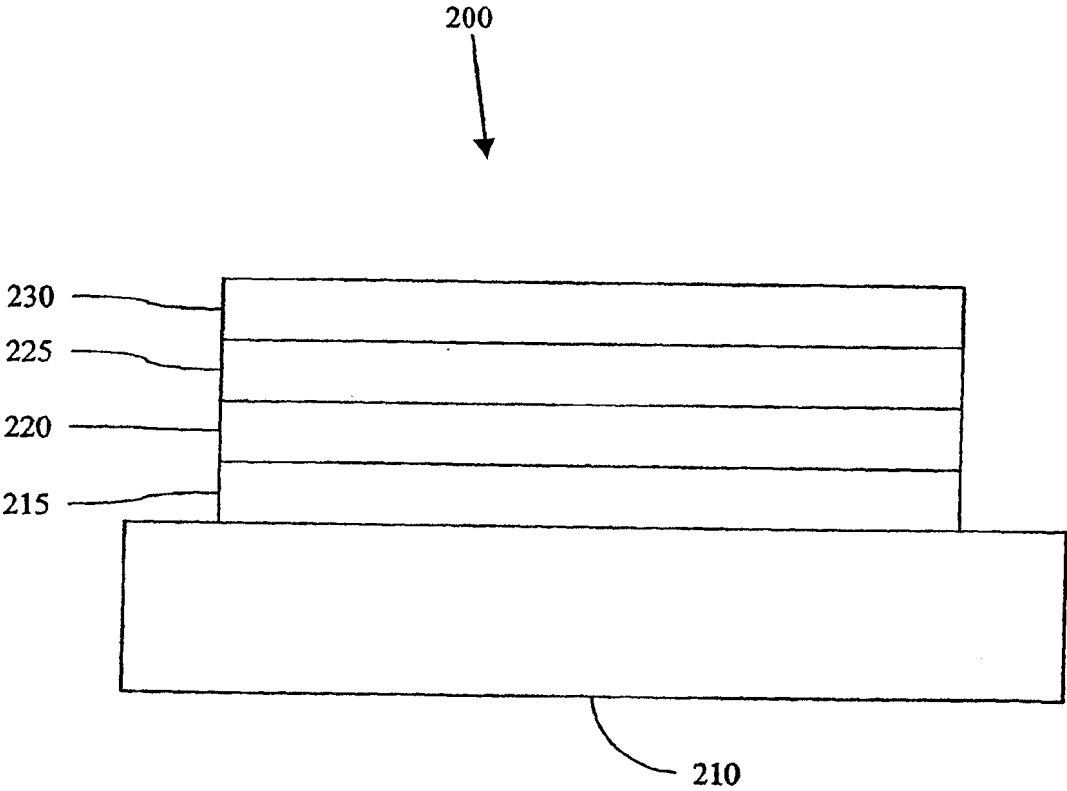
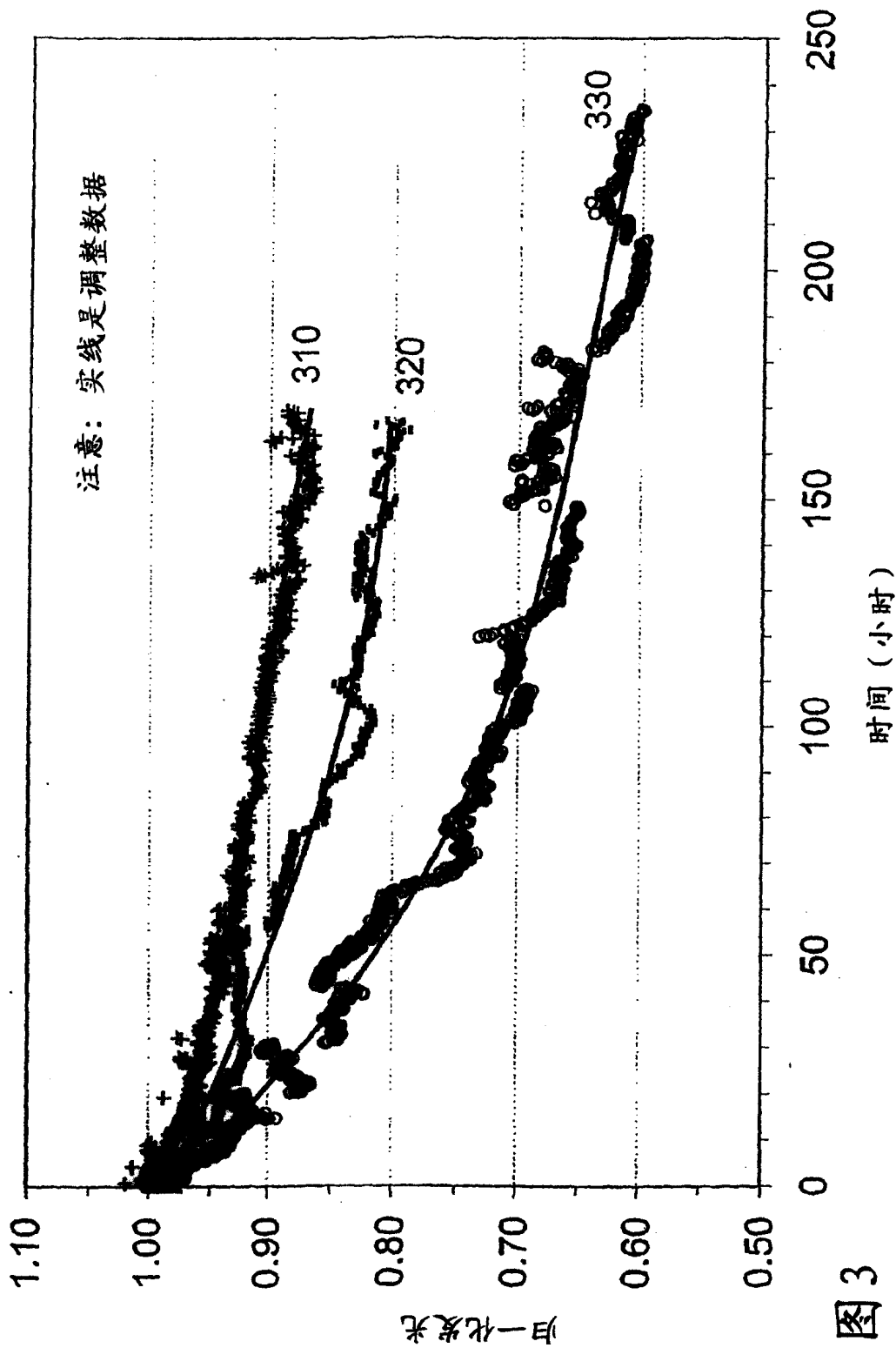


图 2



专利名称(译)	有机发光材料和器件		
公开(公告)号	CN100340630C	公开(公告)日	2007-10-03
申请号	CN03822381.3	申请日	2003-08-18
[标]申请(专利权)人(译)	南加利福尼亚大学 环球展览公司		
申请(专利权)人(译)	南加利福尼亚大学 通用显示公司		
当前申请(专利权)人(译)	南加利福尼亚大学 通用显示公司		
[标]发明人	ME汤普森 PI杰罗维奇 R夸昂 DB诺尔斯 J布鲁克斯 RW沃尔特斯 马斌		
发明人	M·E·汤普森 P·I·杰罗维奇 R·夸昂 Y-J·藤格 D·B·诺尔斯 J·布鲁克斯 R·W·沃尔特斯 马斌		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14 C07F15/00 H01L51/30 H01L51/50		
CPC分类号	C09K2211/1007 C09K2211/185 Y10S428/917 H01L51/0085 H01L51/5016 C07F15/004 C09K2211/1029 C09K2211/1011 C09K11/06		
代理人(译)	任宗华		
审查员(译)	曹赞华		
优先权	60/404213 2002-08-16 US 10/288785 2002-11-16 US		
其他公开文献	CN1681904A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供了有机发光器件。该器件具有阳极、阴极和排列在所述阳极和阴极之间的发射层，所述发射层进一步包括具有式(9)所示结构的发射材料，其中各个取代基或符号如在本发明中所定义。

