

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680004541.5

[43] 公开日 2008 年 1 月 30 日

[11] 公开号 CN 101115818A

[22] 申请日 2006.1.17
[21] 申请号 200680004541.5
[30] 优先权
[32] 2005.1.17 [33] KR [31] 10-2005-00004339
[86] 国际申请 PCT/KR2006/000179 2006.1.17
[87] 国际公布 WO2006/075905 英 2006.7.20
[85] 进入国家阶段日期 2007.8.10
[71] 申请人 葛来西雅帝史派有限公司
地址 韩国首尔
[72] 发明人 郑昭永 曹圭成 崔庆勳 朴鲁吉
金奉玉 金圣珉 尹胜洙

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

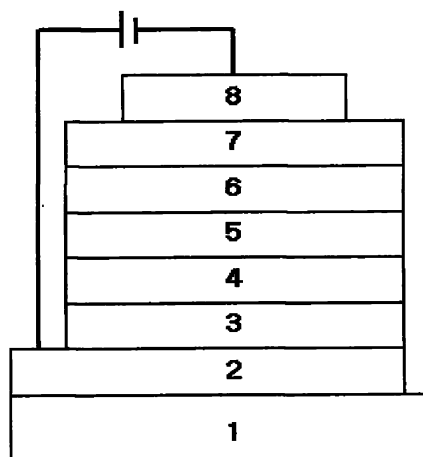
权利要求书 8 页 说明书 20 页 附图 3 页

[54] 发明名称

具有高发光效率的磷光剂及含该磷光剂的显示装置

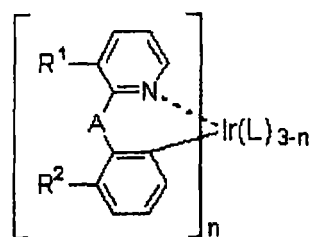
[57] 摘要

本发明涉及具有高发光效率的磷光剂及含该磷光剂的显示装置。本发明涉及一种新型的有机电致磷光化合物和包含该化合物的显示装置。上述电致发光铈化合物可用作发光物质，该发光物质具有使蓝色磷光材料获得高效率的分子结构。

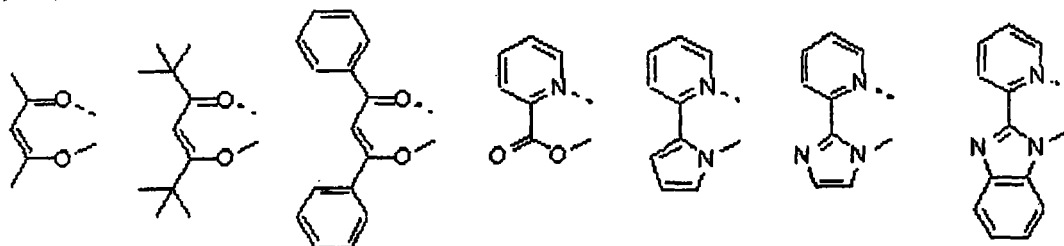


1. 一种由化学式 1 所示的磷光化合物:

化学式 1

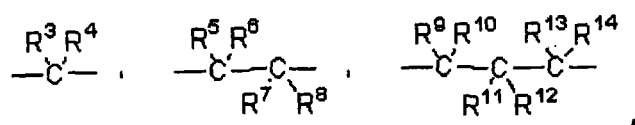


其中, L 选自以下各式所示的配体:



n 是 2 或 3,

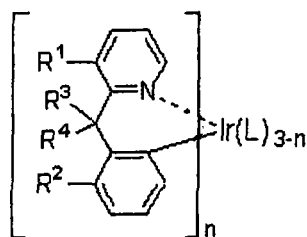
A 选自以下各式所示的基团:



R^1 或 R^2 独立地代表氢、具有或不具有卤素取代基的直链或支化的 C_1 - C_{20} 烷基或烷氧基、卤素或氰基; R^3 到 R^{14} 基团各自独立地代表氢、具有或不具有卤素取代基的直链或支化的 C_1 - C_{20} 烷基或烷氧基、卤素、苯基、酮基、氰基或 C_5 - C_7 环烷基, 或 R^3 到 R^{14} 基团通过亚烷基或亚烯基彼此连接以形成 C_5 - C_7 螺环或 C_5 - C_9 稠环, 或通过亚烷基或亚烯基与 R^1 或 R^2 连接以形成 C_5 - C_7 稠环。

2. 如权利要求 1 所述的磷光化合物, 所述磷光化合物由化学式 2 表示:

化学式 2

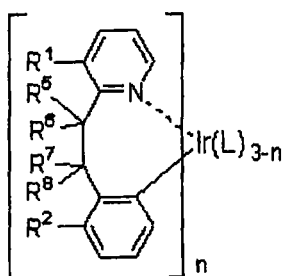


其中, R^1 或 R^2 独立地代表氢、甲基、乙基或卤素;

R^3 或 R^4 独立地代表氢、直链或支化的 C_1 - C_5 烷基或卤素, 或 R^3 和 R^4 通过亚烷基或亚烯基彼此连接以形成 C_5 - C_6 螺环, 或通过亚烷基或亚烯基与 R^1 或 R^2 连接以形成 C_5 - C_6 稠环。

3. 如权利要求 1 所述的磷光化合物, 所述磷光化合物由化学式 3 表示:

化学式 3

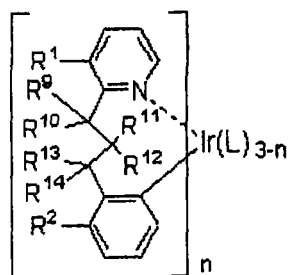


其中, R^1 或 R^2 独立地代表氢、甲基、乙基或卤素;

R^5 到 R^8 基团各自独立地代表氢、直链或支化的 C_1 - C_5 烷基或卤素, 或 R^5 到 R^8 基团通过亚烷基或亚烯基彼此连接以形成 C_5 - C_6 螺环或 C_5 - C_9 稠环, 或通过亚烷基或亚烯基与 R^1 或 R^2 连接以形成 C_5 - C_6 稠环。

4. 如权利要求 1 所述的磷光化合物, 所述磷光化合物由化学式 4 表示:

化学式 4

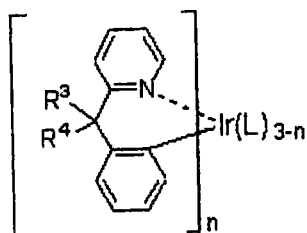


其中, R^1 或 R^2 独立地代表氢、甲基、乙基或卤素;

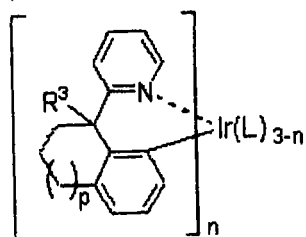
R^9 到 R^{14} 基团各自独立地代表氢、直链或支化的 C_1 - C_5 烷基或卤素，或 R^9 到 R^{14} 基团通过亚烷基或亚烯基彼此连接以形成 C_5 - C_6 螺环或 C_5 - C_9 稠环，或通过亚烷基或亚烯基与 R^1 或 R^2 连接以形成 C_5 - C_6 稠环。

5. 如权利要求 2 所述的磷光化合物，所述磷光化合物选自由化学式 5 到 9 之一所表示的化合物：

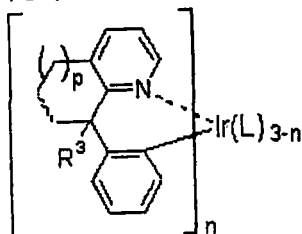
化学式 5



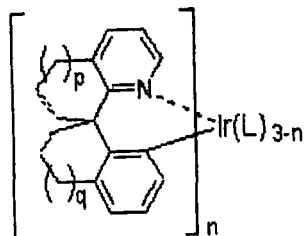
化学式 6



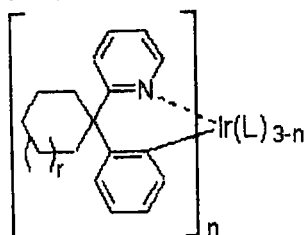
化学式 7



化学式 8



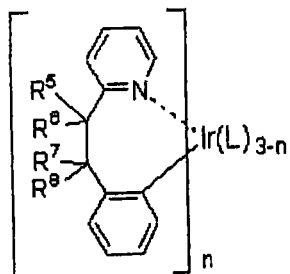
化学式 9



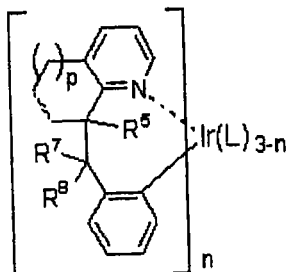
其中，化学式 5 到 7 中的 R^3 和 R^4 独立地代表氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基或氟， p 、 q 或 r 代表 1 或 2，点线表示单键或双键。

6. 如权利要求 3 所述的磷光化合物，所述磷光化合物选自由化学式 10 到 15 之一所表示的化合物：

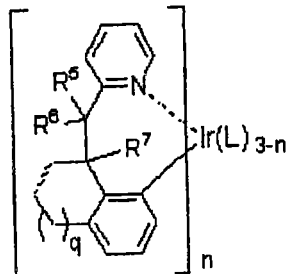
化学式 10



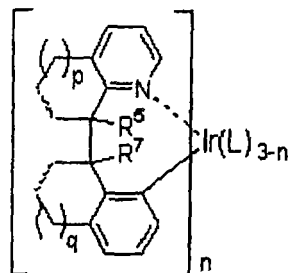
化学式 11



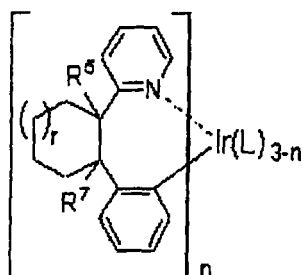
化学式 12



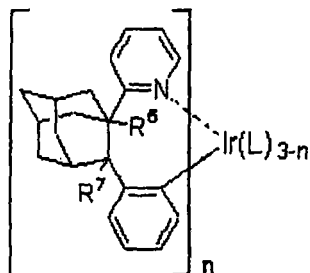
化学式 13



化学式 14



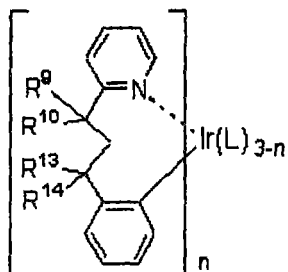
化学式 15



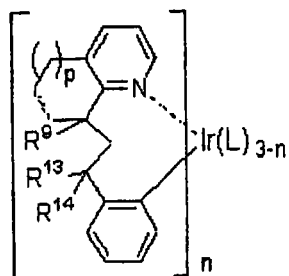
其中，化学式 10 到 15 中的 R^5 到 R^8 独立地代表氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基或氟， p 、 q 或 r 代表 1 或 2，点线表示单键或双键。

7. 如权利要求 4 所述的磷光化合物，所述磷光化合物选自由化学式 16 到 21 之一所表示的化合物：

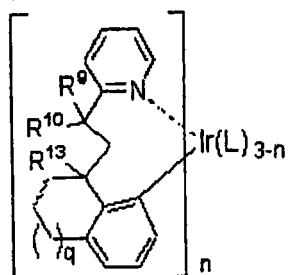
化学式 16



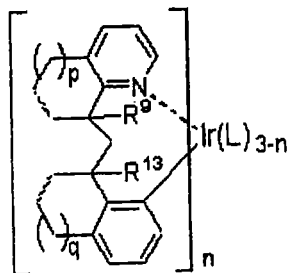
化学式 17



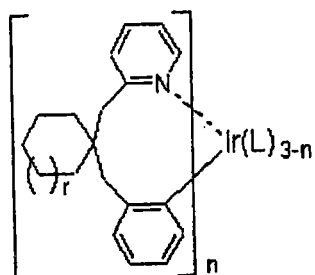
化学式 18



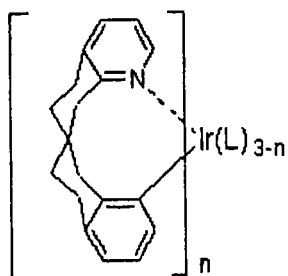
化学式 19



化学式 20

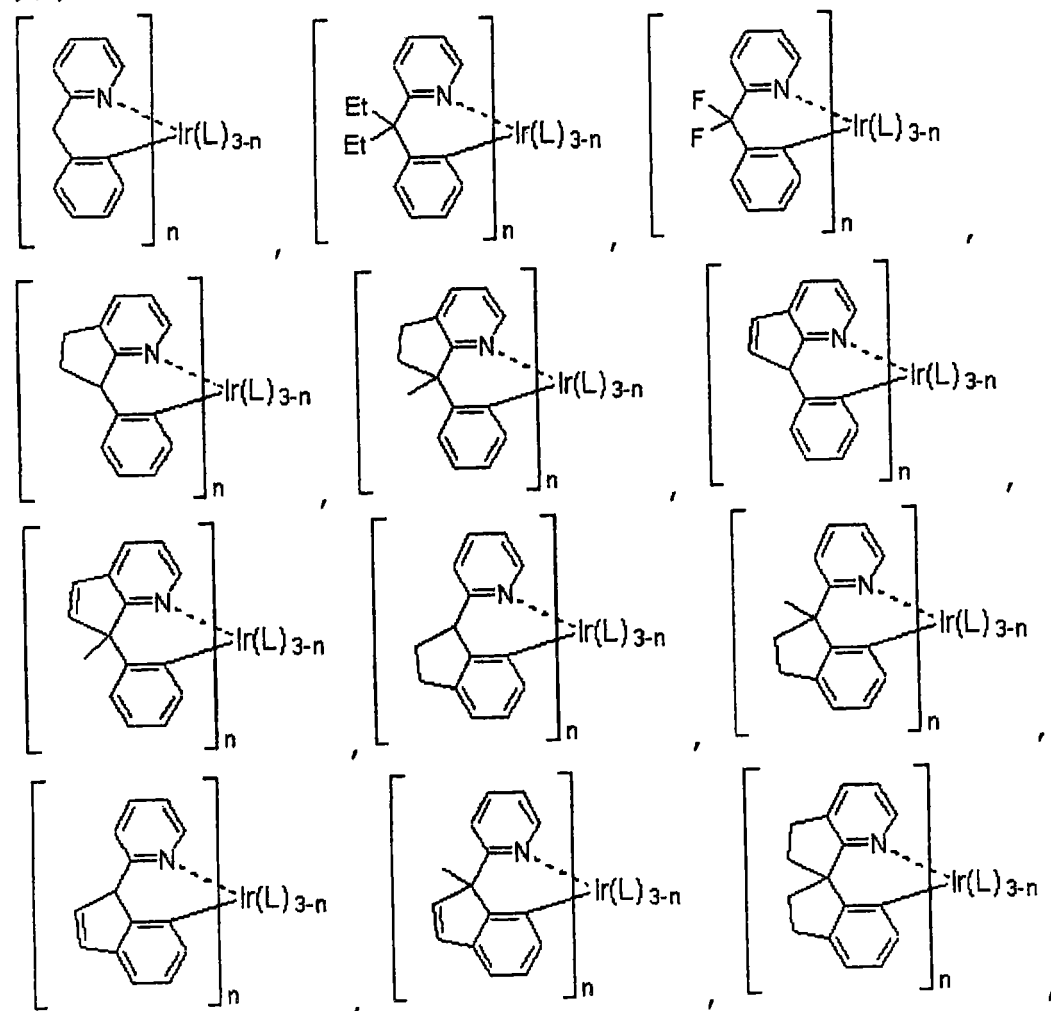


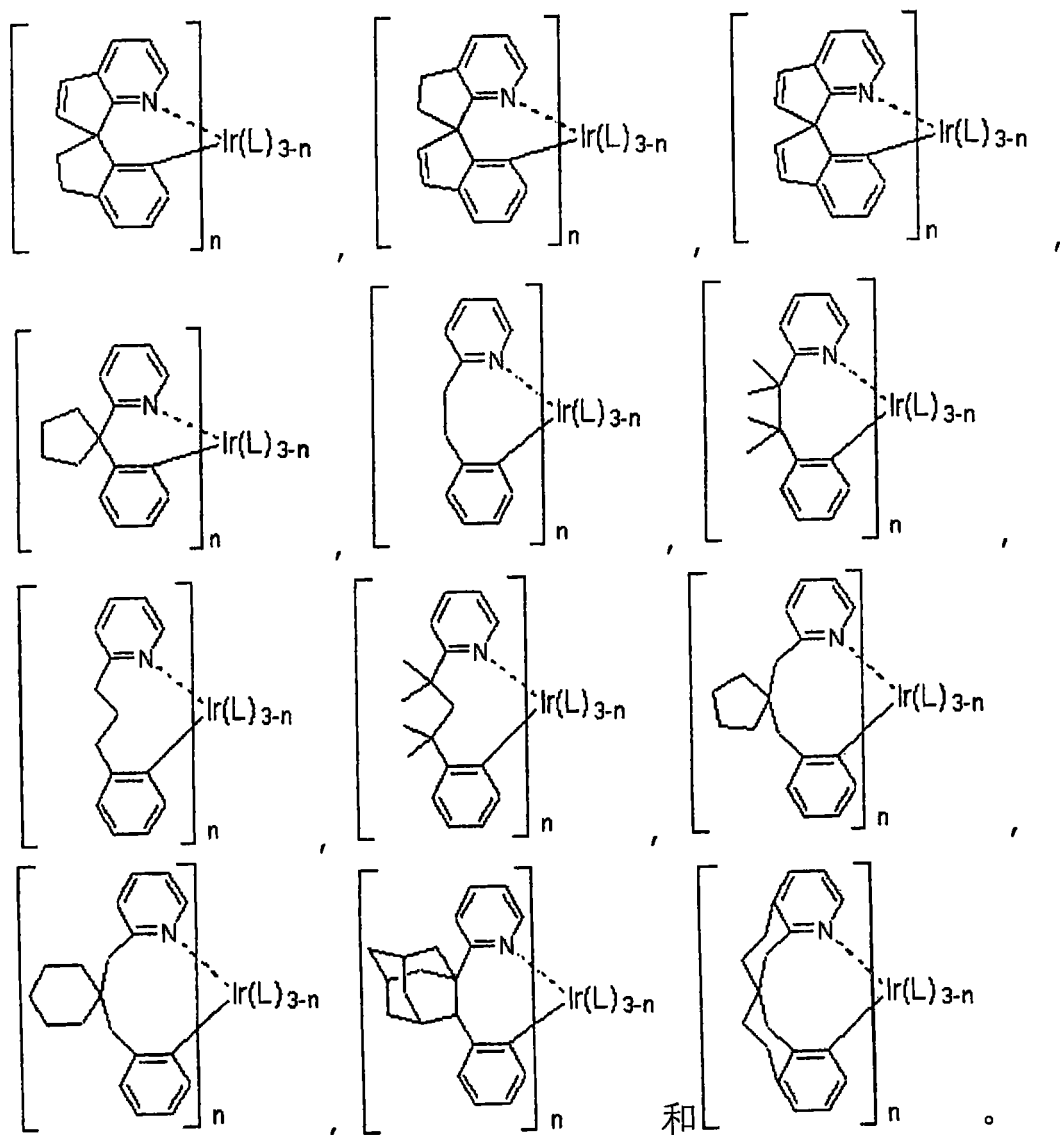
化学式 21



其中, 化学式 16 到 21 中的 R^9 到 R^{14} 独立地代表氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基或氟, p 、 q 或 r 代表 1 或 2, 点线表示单键或双键。

8. 如权利要求 1 所述的磷光化合物, 所述磷光化合物由下列化学式之一表示:





9. 一种包含权利要求 1 到 8 任一项所述的磷光化合物的显示装置。

具有高发光效率的磷光剂及含该磷光剂的显示装置

技术领域

本发明涉及电致发光铱化合物及其作为发光掺杂剂的显示装置。更具体地说，本发明涉及具有高效的蓝色电致发光特性且可用作形成发光装置的发光层的物质的新型铱化合物，以及以该化合物作为发光掺杂剂的显示装置。

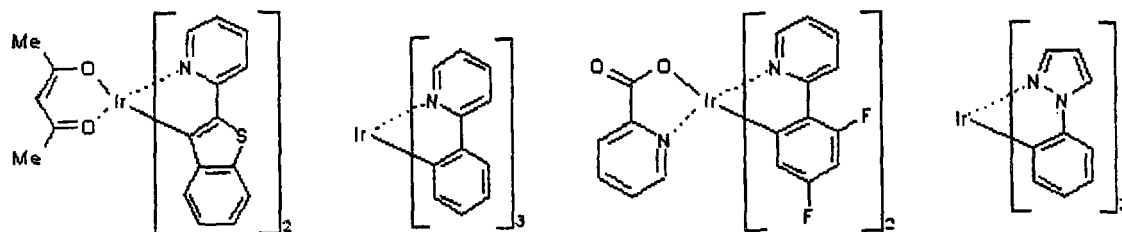
背景技术

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

在此期间，Eastman Kodak于1987年采用低分子量的芳香族二胺和铝的络合物来作为形成发光层的物质，率先开发了有机EL装置[Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987]。

在有机EL装置中，决定发光效率的最重要的因素是发光材料。虽然时至今日荧光材料已被广泛用作发光材料，但从电致发光的机理方面看，理论上讲，开发磷光材料是能将发光效率提高到四倍的最好的方法之一。

如今，以下的铱（III）络合物作为磷光发光材料已是众所周知，如：已知的作为三原色(RGB)的(acac)Ir(btp)₂、Ir(ppy)₃和Firpic等[Baldo等, Appl. Phys. Lett., Vol 75, No. 1, 4, 1999; WO 00/70655; WO 02/7492; 韩国公开专利2004-14346]。特别是在日本、欧洲和美国，已开始研究各种磷光剂。



虽然迄今为止已报道了一些用于红色发光物质或绿色发光物质的优

异的常规铱络合物，但只有上面的结构式所表示的Firpic或Irppz被报道有可能作为蓝色发光物质。然而，因为这些化合物与其他发光物质相比寿命相当短，所以其技术水平仍在大规模生产的初级阶段。具体地说，蓝色磷光剂大规模生产的可能性非常低，除非开发出一种能使蓝色磷光剂表现出最佳性能的主体。

发明内容

技术问题

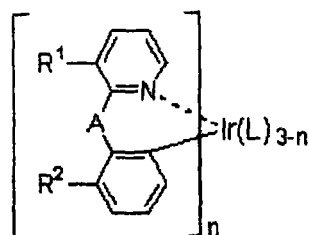
本发明的目的是克服上述问题并提供一种与常规的蓝色磷光剂相比概念完全不同的蓝色磷光剂。本发明的另外目的是提供一种与常规蓝色磷光化合物相比具有优异的寿命从而有利于普通使用、并且即使在低掺杂浓度下仍具有高效发光特性的磷光化合物，并提供一种采用该新型蓝色磷光化合物作为发光掺杂剂的显示装置。

技术方案

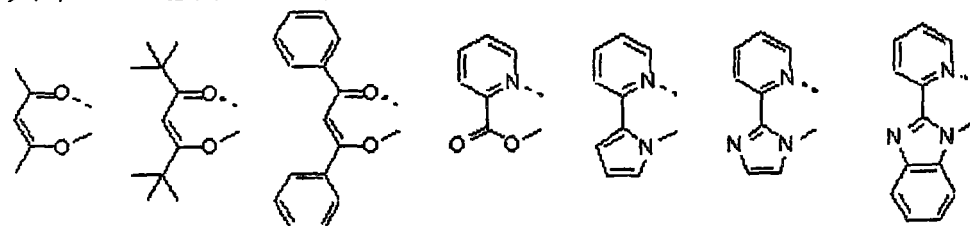
为了解决现有技术的问题，经过深入的研究，本发明人发明了即使在低掺杂浓度下仍具有高效发光特性的蓝色电致发光化合物，以及采用该化合物作为发光掺杂剂的显示装置。

本发明涉及一种如化学式 1 所示的磷光化合物：

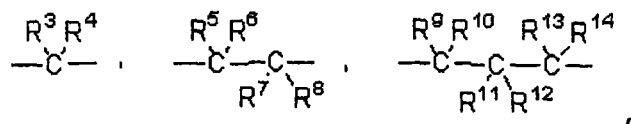
[化学式 1]



其中，L 选自以下各式所示的配体：



n 是 2 或 3，A 选自以下各式所示的基团：

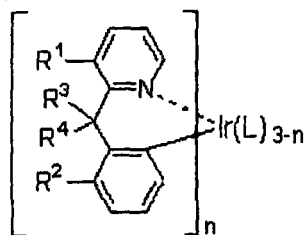


R^1 或 R^2 独立地代表氢、具有或不具有卤素取代基的直链或支化的 C_1 - C_{20} 烷基或烷氧基、卤素或氰基； R^3 到 R^{14} 基团各自独立地代表氢、具有或不具有卤素取代基的直链或支化的 C_1 - C_{20} 烷基或烷氧基、卤素、苯基、酮基、氰基或 C_5 - C_7 环烷基，或 R^3 到 R^{14} 基团通过亚烷基或亚烯基彼此连接以形成 C_5 - C_7 螺环或 C_5 - C_9 稠环，或通过亚烷基或亚烯基与 R^1 或 R^2 连接以形成 C_5 - C_7 稠环。

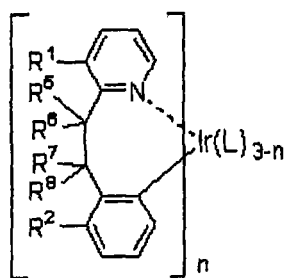
本发明的新型铱络合物是具有优异的寿命并且即使在低掺杂浓度下仍具有高效的发光特性的蓝色电致发光化合物。

本发明的新型磷光化合物（化学式 1 所示的化合物）包括具有化学式 2 到化学式 4 所示结构的化合物：

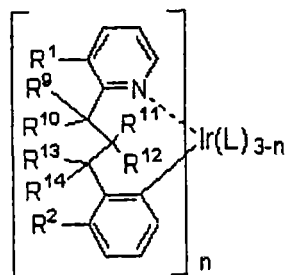
[化学式 2]



[化学式 3]



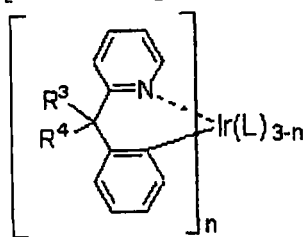
[化学式 4]



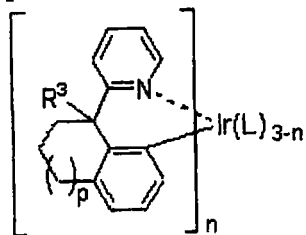
在化学式 2 到化学式 4 所示的化合物中, R^1 或 R^2 独立地代表氢、甲基、乙基或卤素; R^3 到 R^{14} 基团各自独立地代表氢、直链或支化的 C_1 - C_5 烷基、卤素, 或 R^3 到 R^{14} 基团通过亚烷基或亚烯基彼此连接以形成 C_5 - C_6 螺环或 C_5 - C_9 稠环, 或通过亚烷基或亚烯基与 R^1 或 R^2 连接以形成 C_5 - C_6 稠环。

化学式 2 所代表的化合物包括化学式 5 到 9 之一所代表的化合物:

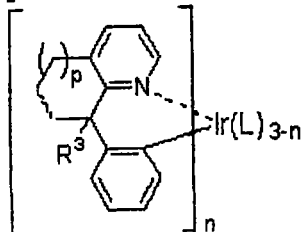
[化学式 5]



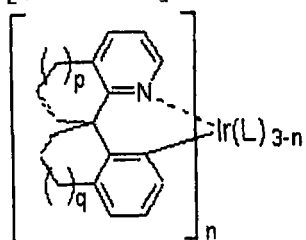
[化学式 6]



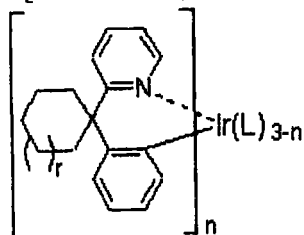
[化学式 7]



[化学式 8]



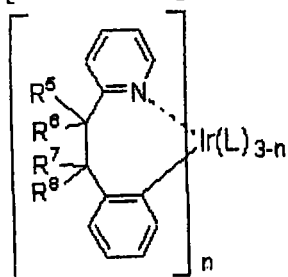
[化学式 9]



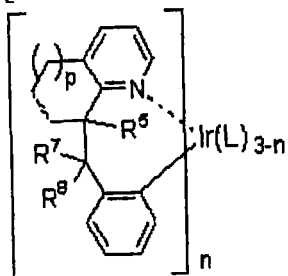
在化学式 5 到 7 中, R^3 和 R^4 独立地代表氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基或氟, p 、 q 或 r 代表 1 或 2, 点线表示单键或双键。

化学式 3 所代表的化合物包括化学式 10 到 15 之一所代表的化合物:

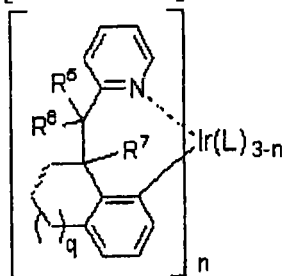
[化学式 10]



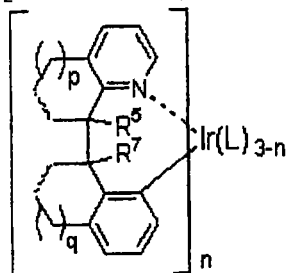
[化学式 11]



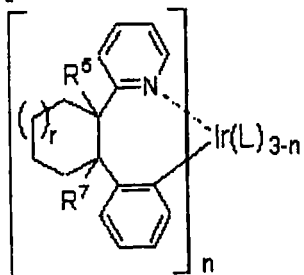
[化学式 12]



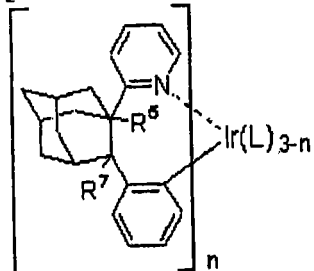
[化学式 13]



[化学式 14]



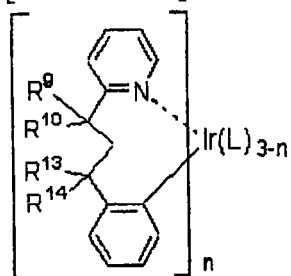
[化学式 15]



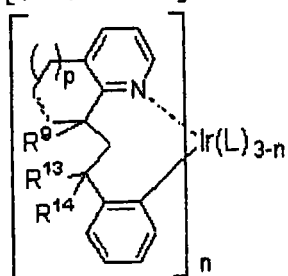
在化学式 10 到 15 中, R^5 到 R^8 独立地代表氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基或氟, p 、 q 或 r 代表 1 或 2, 点线表示单键或双键。

化学式 4 所代表的化合物包括化学式 16 到 21 之一所代表的化合物:

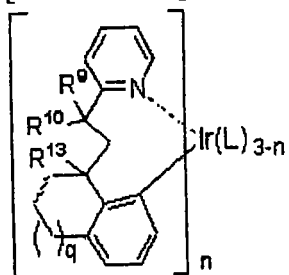
[化学式 16]



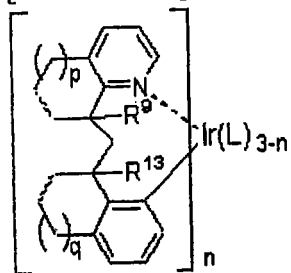
[化学式 17]



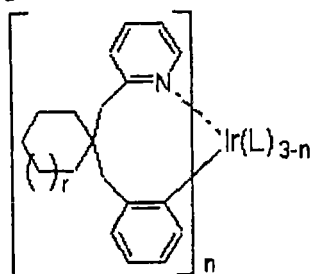
[化学式 18]



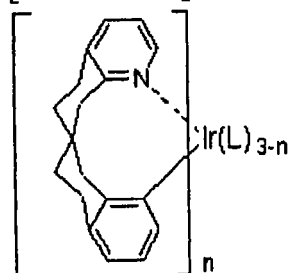
[化学式 19]



[化学式 20]

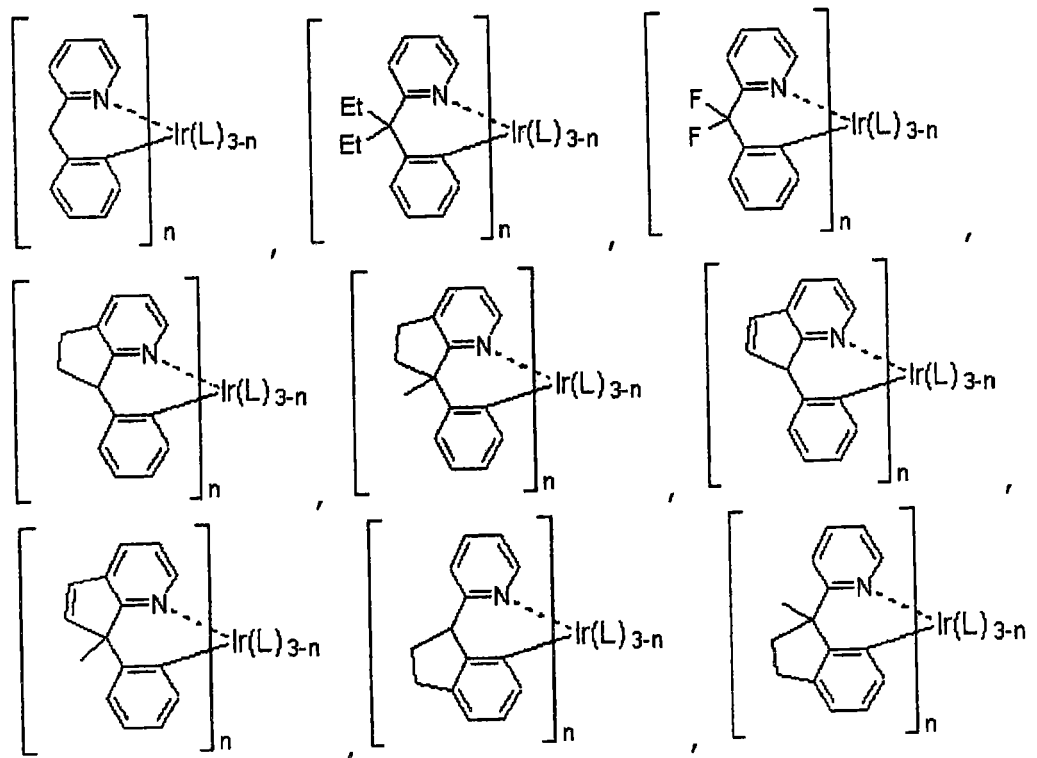


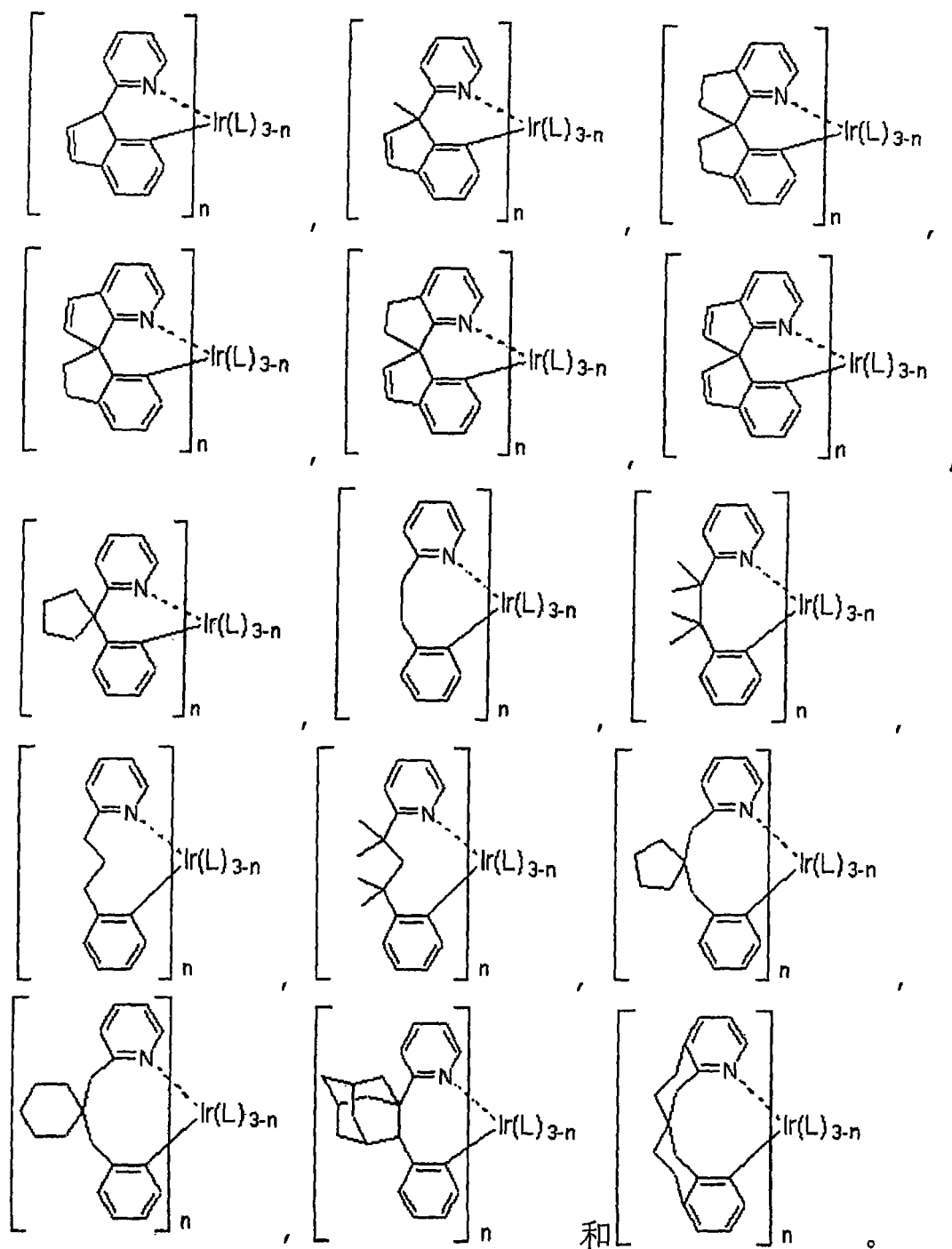
[化学式 21]



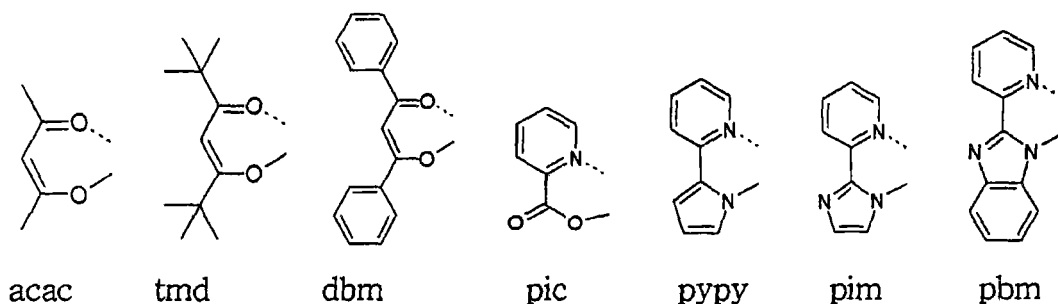
在化学式 16 到 21 中, R^9 到 R^{14} 独立地代表氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基或氟, p 、 q 或 r 代表 1 或 2, 点线表示单键或双键。

具体地说, 本发明的新型电致发光化合物选自以下各式所示的化合物:



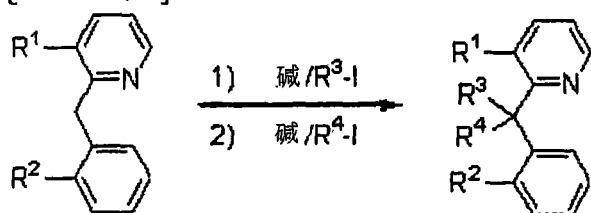


因为磷光剂寿命很短，所以一般来说，根据本发明，优选 n 等于 3 的三螯合络合物。然而，磷光剂的可能结构可以具有一个以上的辅助配体（即， $n=1$ 或 2），其中优选下述辅助配体：



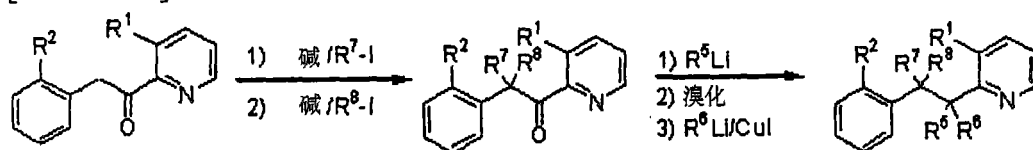
构成本发明的电致发光化合物的吡啶衍生配体可以采用反应式 1 到反应式 4 所示的制备方法制备：

[反应式 1]



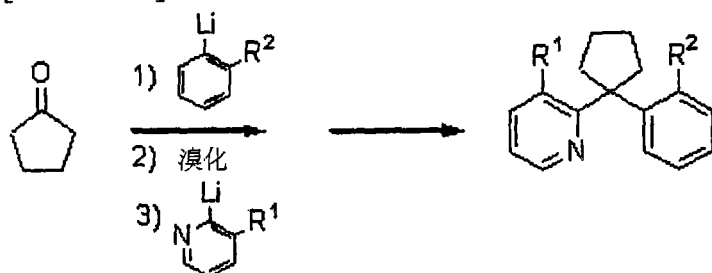
如反应式 1 所示，可以用苄基吡啶衍生物作为易得的起始原料，脱离苄基位置上的活化氢并将其用卤代烷基等取代而制得配体。

[反应式 2]



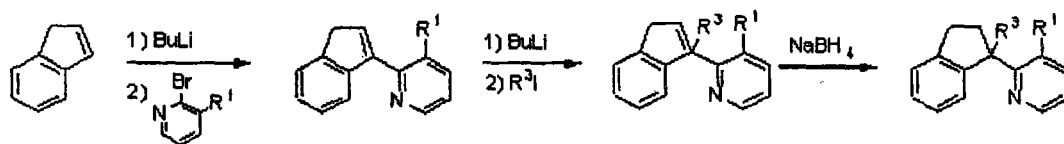
如反应式 2 所示，可以用 2-苯基-1-吡啶-2-基-乙酮或 2-苯基-1-吡啶-2-基-丙酮作为起始原料，将活化的苄基位置上的取代基替换，然后与烷基锂等发生亲核反应，将所得化合物的羟基转化为离去基团，而后进行偶合反应，从而制得配体。作为选择，相应的吡啶基衍生配体可以用还原剂如氢化锂铝直接除去所述的乙酮衍生物上的羰基而制得。

[反应式 3]



如反应式 3 所示，含有相应螺环的吡啶基衍生物可以通过环丙酮与苯基锂和 2-锂代吡啶衍生物发生亲核反应或取代而制得。

[反应式 4]

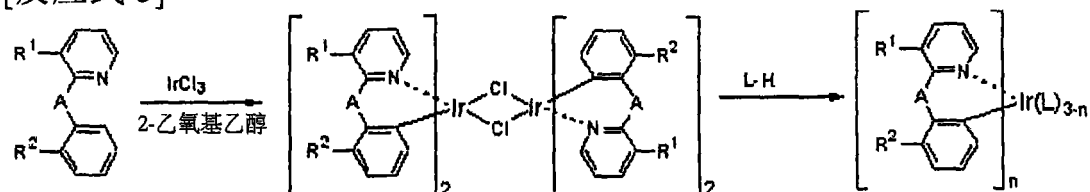


如反应式 4 所示, 形成带苯基或吡啶基的稠环的化合物可通过以下方法制备: 以 1H-茚为起始原料, 脱除其苄基位置的活化氢, 并与溴代苯等发生偶合反应。

制备本发明的新型吡啶基衍生配体的方法不局限于反应式 1 到 4 之一所示的方法。此外, 既可采用反应式 1 到反应式 4 之一的方法, 也可以实施经由其他路径的任何制备方法。因为本领域普通技术人员通过使用有机合成的常规方法可以毫无困难地实现该制备, 所以在此不进行详述。

从新型吡啶基衍生配体出发, 可以通过反应式 5 所示的方法制备铱络合物:

[反应式 5]



将三氯化铱 (IrCl_3) 和由此制得的吡啶基衍生配体按 1:2~3、优选约 1:2.2 的摩尔比在溶剂存在下相混合, 将混合物加热回流以分离二铱二聚体。此反应阶段所用的溶剂优选是醇或醇/水混合溶剂, 如 2-乙氧基乙醇或 2-乙氧基乙醇/水混合溶剂。

将分离出的二铱二聚体与辅助配体 L 和有机溶剂混合并加热以制备作为最终产物的电致发光铱化合物。吡啶基衍生配体和其他配体 L 的反应摩尔比取决于最终产物的组成比例。此时, AgCF_3SO_3 、 Na_2CO_3 或 NaOH 等在与作为有机溶剂的 2-乙氧基乙醇或二甘醇二甲醚混合时发生反应。

附图说明

图 1 是有机 EL 装置的横截面视图;

图 2 是 $\text{mCP}:[\text{B01}(\text{M})\text{-O}]$ 络合物的电致发光光谱;

图 3 是表示 mCP:[B01(M)-0]装置的电流密度—电压—亮度的特性的曲线图；

图 4 是表示 mCP:[B01(M)-0]装置的亮度—电压—亮度的特性的曲线图；

图 5 是表示 mCP:[B01(M)-0]装置的发光效率的性质的曲线图；

<附图中重要部分的标记描述>

- 1: 有机 EL 用玻璃
- 2: 透明电极 ITO 薄膜
- 3: 空穴输送层
- 4: 发光层
- 5: 空穴阻挡层
- 6: 电子输送层
- 7: 电子注入层
- 8: 阴极

本发明的其他的和进一步的目的、特征和优点将在下文中更完整地呈现。

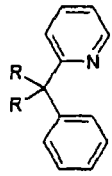
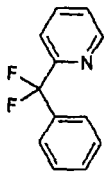
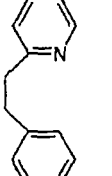
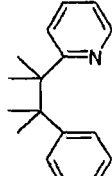
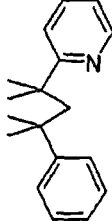
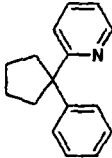
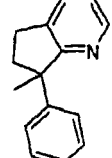
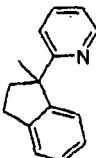
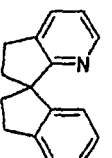
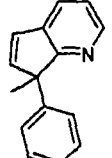
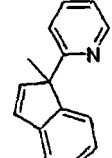
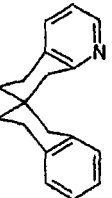
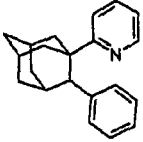
具体实施方式

现在，通过实施例来引用制备本发明的新型电致发光化合物的示范性方法，以此阐述本发明。这些实施例有利于更好地理解本发明，但应理解的是，本发明的范围不局限于此。

实施例

下述实施例中所用的配体按表 1 所定义的缩写来表示：

[表 1]

缩写	B01	B02	B03	B04
配体				
缩写	B05	B06	B07	B08
配体				
缩写	B09	B10	B11	B12
配体				
缩写	B13	B14		
配体				

[实施例 1]

[B01(R=H)]₃Ir 的制备

将三氯化铱 (III) (0.40 g, 1.37 mmol) 和作为配体 B01 (R=H) 的 2-苯基吡啶 (购自 Aldrich) (0.90 g, 5.33 mmol) 加到 20 ml 2-乙氧基乙醇中, 反应混合物在氮气氛围下加热回流 16 小时。室温时, 将水 (50 mL) 倒入反应混合物中, 将所产生的固体过滤, 并用冷甲醇洗涤, 以得到黄色晶体状的 μ -二氯二铱中间体 (0.52 g, 产率 45%)。

将所得的 μ -二氯二铱中间体 (0.52 g, 0.31 mmol)、配体 B01 (R=H) (0.12 g, 0.73 mmol) 和 AgCF_3SO_3 (0.19 g) 加入到 5 ml 二甘醇二甲醚中, 所得的混合物在氮气氛围下于 110°C 加热 24 小时。室温时, 向其中倒入 50 mL 水。过滤所产生的固体, 并用二氯甲烷提取, 从二氯甲烷-甲

醇混合溶液中重结晶后, 得到 0.11g 目标化合物 (产率 20%)。

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 4.2 (s, 6H), 7.05-7.3 (m, 18H), 7.6-7.9 (m, 6H)。

MS/FAB: 700 (测试值), 699.88 (计算值)。

[实施例 2]

[B01(R=甲基)]₃Ir 的制备

氮气氛围下, 将苄基吡啶 (1.0 g, 5.9 mmol) 溶于 20 mL THF 中, 在 -78°C 向其中加入苯基锂溶液 (6.5 mmol)。静置 20 分钟后, 将碘甲烷 (0.92 g, 6.5 mmol) 与 5 mL THF 一起缓慢加到反应混合物中, 将所得的混合物搅拌一小时。将反应温度升至室温后, 将混合物搅拌 2 小时。终止反应后, 提取出产物, 得到 0.86 g 油状的含甲基取代基的产物。再将所得甲基取代产物 (0.86 g, 4.7 mmol) 在氮气氛围下溶于 20 mL THF 中, 以同样的方式与苯基锂和碘甲烷反应。经硅胶柱色谱纯化后, 得到苄基位置上有两个甲基取代基的纯苄基吡啶 (B01 (R=甲基)) (0.61 g, 3.1 mmol, 产率: 53%)。

使用由此得到的二甲基配体 B01 (R=甲基) (0.61 g, 3.1 mmol), 重复与实施例 1 所述相同的步骤, 以制得目标化合物即三螯合铱络合物 (0.31 g, 0.40 mmol, 产率: 39%)。

B01 (R=甲基)

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 1.65 (s, 6H), 7.05-7.23 (m, 7H), 7.62-7.7 (q, 1H), 8.62 (d, 1H)。

[B01(R=甲基)]₃Ir

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 1.7 (s, 18H), 7.05-7.3 (m, 18H), 7.6-7.9 (m, 6H)。

MS/FAB: 785 (测试值), 784.05 (计算值)。

[实施例 3]

[B01(R=乙基)]₃Ir 的制备

用碘乙烷, 重复与实施例 2 所述相同的步骤, 以制得目标化合物即二乙基配体 B01 (R=乙基) (产率: 46%)。

用由此所得的二乙基配体 B01 (R=乙基) (0.8 g, 3.55 mmol), 重复与实施例 1 所述相同的步骤, 以制得三螯合铱络合物 (0.37 g, 0.43 mmol, 产率: 36%)。

B01 (R=乙基)

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 1.0 (t, 6H), 1.9 (q, 4H), 7.05-7.23 (m, 7H), 7.62-7.7 (q, 1H), 8.62 (d, 1H)。

$[\text{B01}(\text{R}=\text{乙基})]_3\text{Ir}$

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 0.95 (t, 18H), 1.9 (q, 12H), 7.05-7.3 (m, 18H), 7.6-7.9 (m, 6H)。

MS/FAB: 869 (测试值), 868.21 (计算值)。

[实施例 4]

$[\text{B03}]_3\text{Ir}$ 的制备

将 2-苯基-1-吡啶-2-基-乙酮 (1.0 g, 5.07 mmol) 溶于 20 ml 乙醚中, 在 -78°C 向其中缓慢添加氢化锂铝 (1.0 M 的乙醚溶液, 10 ml)。将反应混合物搅拌一小时以上后, 将温度升至室温, 继续反应 2 小时以上。通过使用乙醇和酸-碱处理来终止反应后, 萃取得到配体 B03 (0.79 g, 4.31 mmol, 产率: 85%)。

用所得的配体 B03 (0.79 g, 4.31 mmol), 重复与实施例 1 所述相同的步骤, 以制得三螯合铱络合物 (0.35 g, 0.47 mmol, 产率: 33%)。

B03

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 2.88 (t, 2H), 3.21 (t, 2H), 7.05-7.23 (m, 7H), 7.62-7.7 (q, 1H), 8.62 (d, 1H)。

$[\text{B03}]_3\text{Ir}$

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 2.9 (t, 6H), 3.22 (t, 6H), 7.05-7.3 (m, 18H), 7.6-7.9 (m, 6H)。

MS/FAB: 742 (测试值), 741.97 (计算值)。

[实施例 5]

$[\text{B07}]_3\text{Ir}$ 的制备

在 -78°C 将环戊酮 (2.1 g, 25.0 mmol) 和 1.1 当量的苯基锂 (2.75 mmol)

加入到 THF 溶剂中,然后将温度升至室温,反应 2 到 4 小时。再在-78℃加入 2-锂代吡啶 (27.5 mmol, 1.1 当量)。在温度升至室温的同时反应 2 到 4 小时,得到配体 B07 (1.2 g, 收率 21%)。

用所得的配体 B07 (1.0 g, 4.48 mmol), 重复与实施例 1 所述相同的步骤制得三螯合铱络合物 (0.54 g, 0.63 mmol, 产率: 42%)。

B07

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 1.5 (t, 4H), 2.1 (t, 4H), 7.05-7.3 (m, 5H), 7.5-7.7 (m, 2H), 8.6 (d, 1H)。

[B07] $_3$ Ir

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 1.5 (t, 12H), 2.1 (t, 12H), 7.05-7.3 (m, 18H), 7.6-7.9 (m, 6H)。

MS/FAB: 863 (测试值), 862.16 (计算值)。

[实施例 6]

[B09] $_2$ [acac]Ir 的制备

氮气氛围下,将 1H-茛 (1.0 g, 8.6 mmol) 溶于 20 mL THF 中,在 -78℃向其中加入正丁基锂 (2.0 M 的己烷溶液, 5 mL)。静置 20 分钟后,将 2-溴吡啶 (1.4 g, 8.86 mmol) 与 5 mL THF 一起缓慢加到反应混合物中,将所得的混合物搅拌一小时。将反应温度升至室温,将混合物搅拌 2 小时。终止反应后,提取出产物,得到油状的含吡啶取代基的茛。再将所得的吡啶基茛溶于 THF 中,然后按同样的方法在-78℃、氮气氛围下与正丁基锂 (10 mmol) 和碘甲烷 (1.3 g, 9.2 mmol) 反应,以制备含甲基取代基的吡啶基茛 (B12)。将由此制备的配体 (B12) 在乙醇存在下与过量的硼氢化钠反应,得到配体 (B09)。经硅胶柱色谱纯化后,得到纯的配体 (B09) (0.63 g, 3.0 mmol, 产率: 35%)。

用所得的配体 B09 (0.63 g, 3.0 mmol), 重复与实施例 1 所述相同的步骤得到 μ -二氯二铱中间体,然后将其溶入 10 mL 2-乙氧基乙醇中,与 2,4-戊二酮在 130℃反应 12 小时,以得到目标化合物 (0.03 g, 0.035 mmol, 产率: 低于 5%)。

B09

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 1.5 (t, 4H), 2.1 (t, 4H), 7.05-7.3 (m, 5H), 7.5-7.7 (m, 2H), 8.6 (d, 1H)。

$[\text{B09}]_2[\text{acac}]\text{Ir}$

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 1.5 (t, 12H), 2.1 (t, 12H), 7.05-7.3 (m, 18H), 7.6-7.9 (m, 6H)。

MS/FAB: 863 (测试值), 862.16 (计算值)。

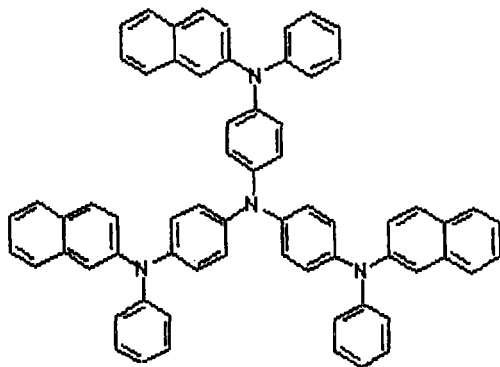
[实施例 7]

OLED (有机发光显示器) 的制造

通过利用实施例 1 到 6 之一制备的发光物质作为发光掺杂剂, 制造 OLED 装置。

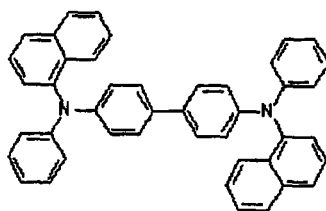
将由 OLED 用玻璃 (Samsung-Corning 制造) 得到的透明电极 ITO 薄膜 ($15 \Omega/\square$) 依次用三氯乙烯、丙酮、乙醇和蒸馏水超声清洗, 而后存于异丙醇中。

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



2-TNATA

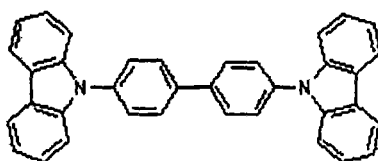
然后, 将 N,N'-双(α -萘基)-N,N'-二苯基-4,4'-二胺 (NPB) 加入所述的真空气相沉积装置中的另一个样品槽中, 向该槽施加电流以使 NPB 蒸发, 从而在空穴注入层上气相沉积具有 20 nm 厚度的空穴输送层。



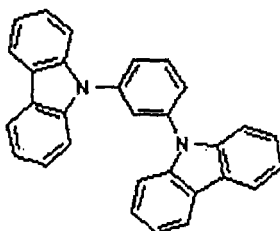
NPB

接着, 将作为发光主体物质的 4,4'-N,N'-二咔唑-联苯 (CBP) 加入真空气相沉积装置的另一个槽中, 此时通过实施例 1 到 6 之一制得的发光物质仍在另一个槽中。使两种物质以不同的速率蒸发而得以掺杂, 并在空穴输送层上气相沉积具有 30 nm 厚度的发光层 (4)。

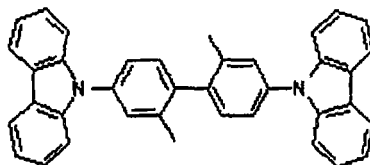
以 CBP 为基准的 4-10 mol% 的掺杂浓度是适宜的。除 CBP 外, 1,3-双(N-咔唑基)苯 (mCP) 或 4,4'-N,N'-二咔唑-3,3'-二甲基-联苯 (CDBP) 也可以作为发光主体物质, 这取决于 EL 发光波长。4-10 mol% 的掺杂浓度仍是适宜的。



CBP



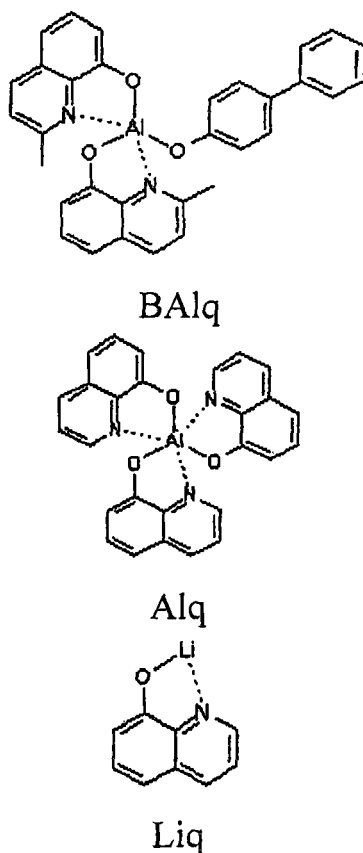
mCP



CDBP

然后, 采用与 NPB 同样的方法, 将双(2-甲基-8-喹啉) (对苯基苯酚) 铝 (III) (BALq) 在发光层上气相沉积为具有 10 nm 厚度的空穴阻挡层, 随后将三(8-羟基喹啉)铝 (III) (Alq) 气相沉积为具有 20 nm 厚度的电子输送层。将喹啉锂 (Liq) 气相沉积为具有 1-2 nm 厚度的电子注入层, 通

过使用另一个真空气相沉积装置气相沉积具有 150 nm 厚度的铝阴极，以制造 OLED。



[实施例 8]

发光物质的光学特性评价

通过在 10^{-6} 托下进行真空升华来对发光物质中具有高合成产率的络合物进行纯化，并将该络合物用作 OLED 发光层的掺杂剂。对于合成产率低的发光物质，只对其发光峰进行了检测。发光峰是通过制备浓度为 10^{-4} M 或者更低的二氯甲烷溶液测得。测定各物质的发光时，激发波长为 250 nm。

OLED 的发光效率是在 10 mA/cm^2 时测定的，本发明的各种电致发光化合物的特性列于表 2：

[表 2]

化合物 编号	主配体	发光波长 (nm)	电致发光波 长 (nm)	发光效率 (cd/A)
1	[B01 (R=H)] ₃ Ir	432	—	—
2	[B01 (R=H)] ₂ [acac]Ir	460	485	1.2
3	[B01 (R=甲基)] ₃ Ir	440	456	3.0
4	[B01 (R=甲基)] ₂ [acac]Ir	473	490	2.2
5	[B01 (R=甲基)] ₂ [tmd]Ir	477	495	3.1
6	[B01 (R=甲基)] ₂ [dbm]Ir	484	504	2.1
7	[B01 (R=甲基)] ₂ [pic]Ir	466	474	1.9
8	[B01 (R=甲基)] ₂ [pypy]Ir	436	—	—
9	[B01 (R=甲基)] ₂ [pim]Ir	434	—	—
10	[B01 (R=甲基)] ₂ [pbm]Ir	430	459	1.5
11	[B01 (R=乙基)] ₃ Ir	442	469	1.1
12	[B02] ₂ [acac]Ir	442	—	—
13	[B03] ₃ Ir	440	470	1.2
14	[B05] ₃ Ir	438	465	1.4
15	[B07] ₃ Ir	435	474	1.5
16	[B09] ₃₂ [pic]Ir	460	492	—
17	[B09] ₂ [acac]Ir	472	505	—
18	[B12] ₂ [acac]Ir	501	518	3.8

工业实用性

如上所述，本发明的新型电致发光铱络合物是表现出蓝色发光特性的物质，该物质寿命长，且即使在低掺杂浓度下其仍具有高效发光特性。本发明的磷光剂能显著提高有机 EL 装置的 EL 性能，特别是克服了蓝色物质缺乏的问题，该问题一直是选择磷光剂的一个障碍。

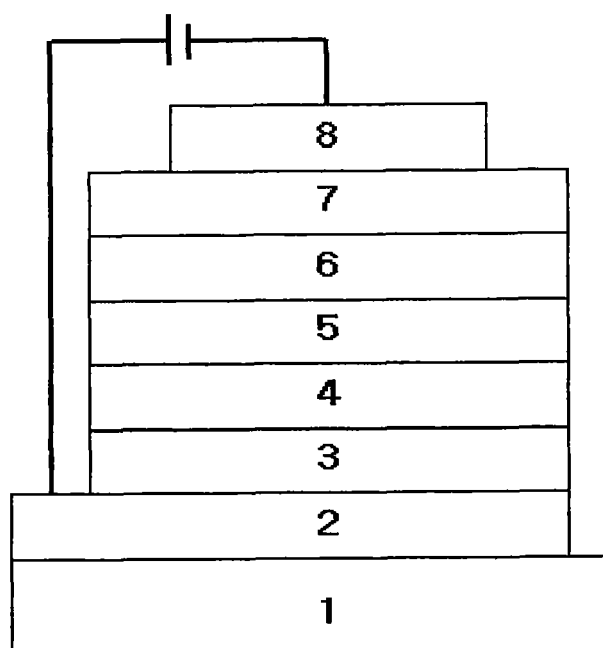


图 1

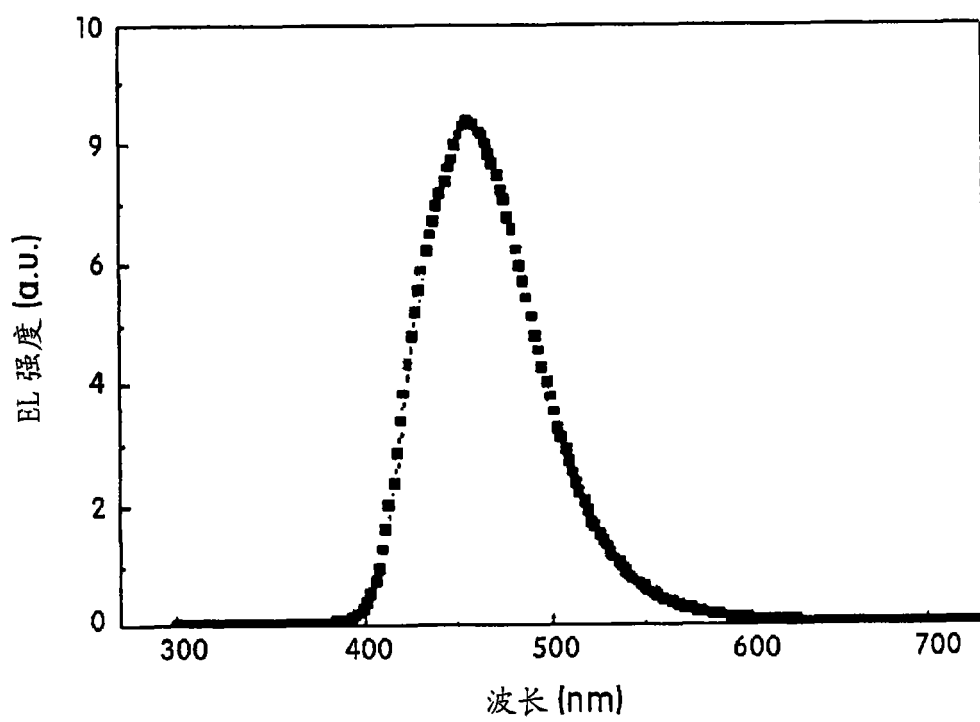


图 2

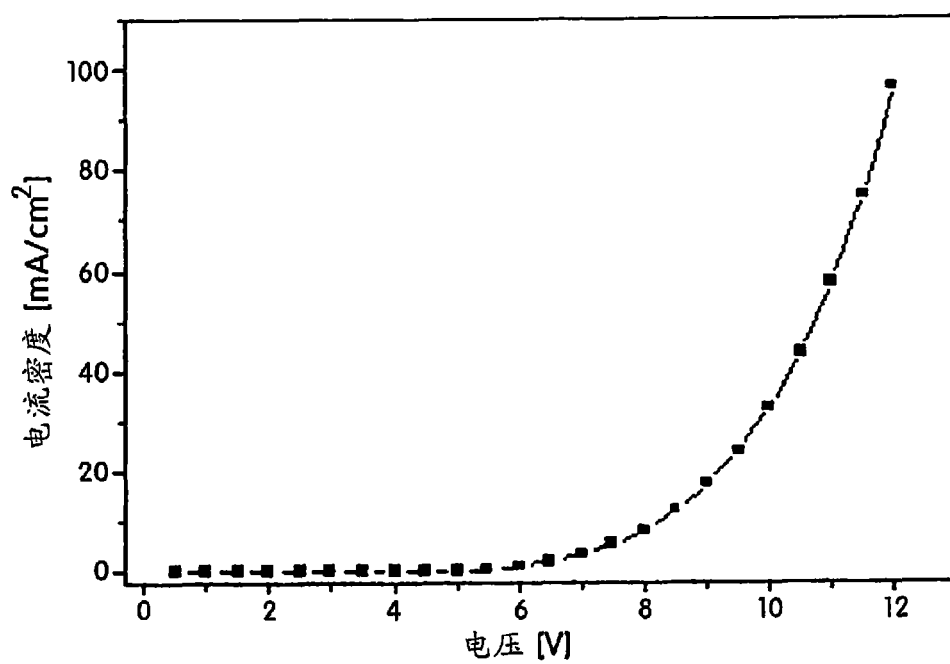


图 3

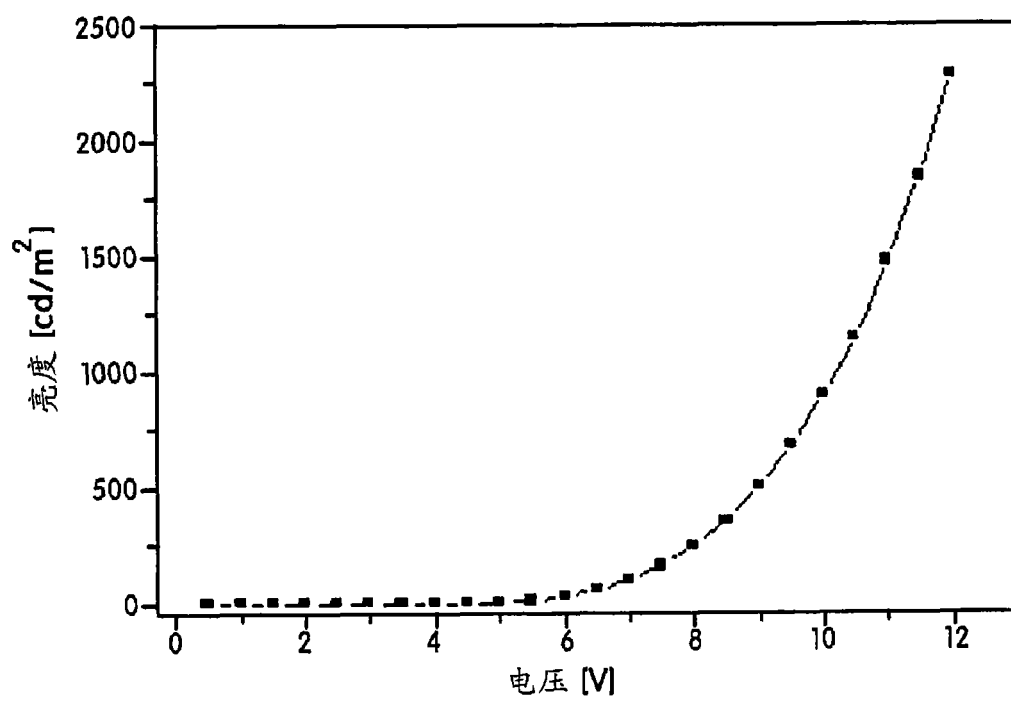


图 4

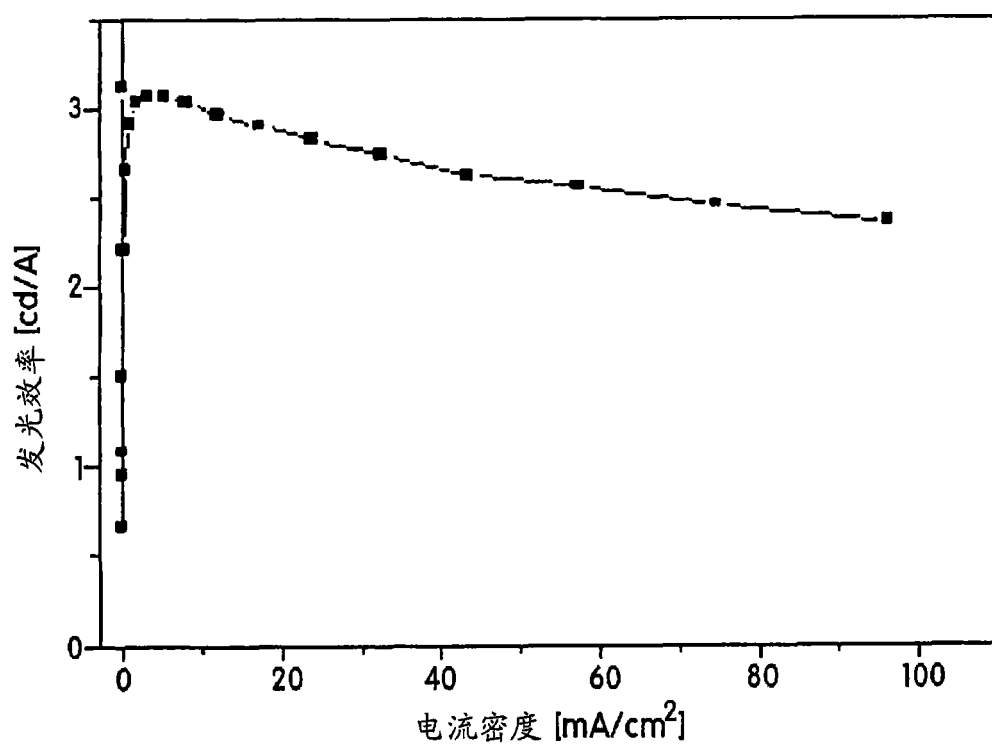


图 5

专利名称(译)	具有高发光效率的磷光剂及含该磷光剂的显示装置		
公开(公告)号	CN101115818A	公开(公告)日	2008-01-30
申请号	CN200680004541.5	申请日	2006-01-17
申请(专利权)人(译)	葛来西雅帝史派有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	葛来西雅帝史派有限公司		
[标]发明人	郑昭永 曹圭成 崔庆勳 朴鲁吉 金奉玉 金圣珉 尹胜洙		
发明人	郑昭永 曹圭成 崔庆勳 朴鲁吉 金奉玉 金圣珉 尹胜洙		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/0085 C09K2211/1007 C09K2211/1029 H01L51/006 C09K2211/1044 H01L51/0081 C09K11/06 C09K2211/185		
优先权	1020050004339 2005-01-17 KR		
其他公开文献	CN101115818B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及具有高发光效率的磷光剂及含该磷光剂的显示装置。本发明涉及一种新型的有机电致磷光化合物和包含该化合物的显示装置。上述电致发光铱化合物可用作发光物质，该发光物质具有使蓝色磷光材料获得高效率的分子结构。

