

[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 200680003610.0

[43] 公开日 2008 年 1 月 23 日

[11] 公开号 CN 101111586A

[22] 申请日 2006.1.18
[21] 申请号 200680003610.0
[30] 优先权
[32] 2005.1.31 [33] KR [31] 10-2005-0008862
[86] 国际申请 PCT/KR2006/000188 2006.1.18
[87] 国际公布 WO2006/080785 英 2006.8.3
[85] 进入国家阶段日期 2007.7.31
[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 陈成民 崔庆勳
权正秀 郭美英 朴鲁吉 金奉玉
金圣珉

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

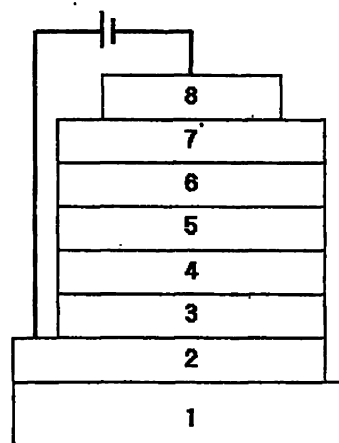
权利要求书 10 页 说明书 23 页 附图 3 页

[54] 发明名称

具有高发光效率的红色磷光剂及含该磷光剂的显示装置

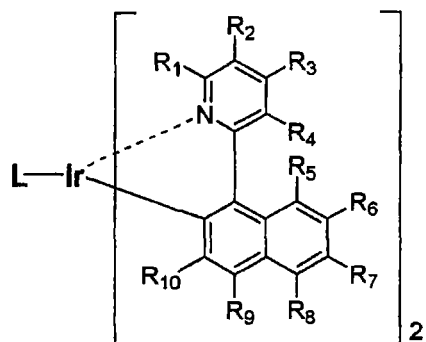
[57] 摘要

本发明涉及一种新型的红色有机电致磷光化合物和包含该化合物的显示装置。本发明的磷光化合物提供了显示比常规红色磷光剂更纯净的红色的红色磷光化合物，和即使在低掺杂浓度下仍具有高效发光特性以及前述的纯红色特性的红色磷光剂。

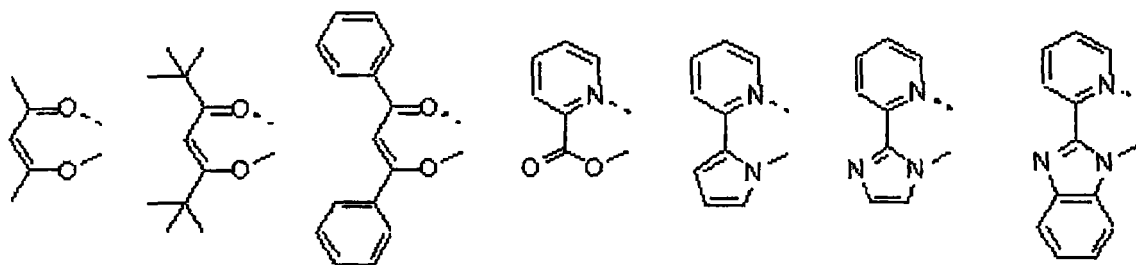


1. 一种由化学式 1 所示的红色磷光化合物:

化学式 1



其中, L 选自以下各式所示的配体:

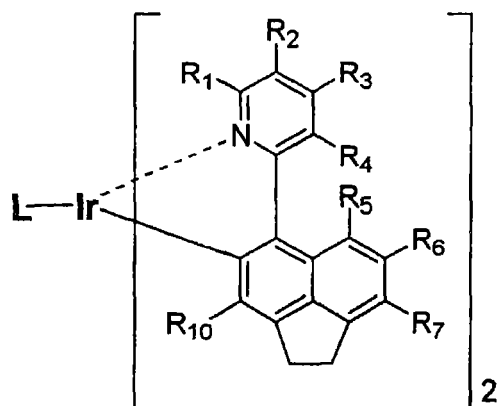


其中, R_1 到 R_{10} 基团各自独立地代表氢、具有或不具有卤素取代基的直链或支化的 C_1 - C_{20} 烷基或烷氧基、 C_5 - C_7 环烷基、具有或不具有卤素取代基的芳基、卤素、酰基、氰基或二氰乙烯基; 或 R_5 到 R_{10} 基团通过亚烷基或亚烯基连接以形成稠环或多重稠环, 其中相邻碳上的取代基的由 2 到 10 个碳原子组成, 而且, 在 R_1 到 R_{10} 基团不构成稠环或多重稠环的情况下, 所述化合物不包括其中 R_4 和 R_5 均为氢的化合物。

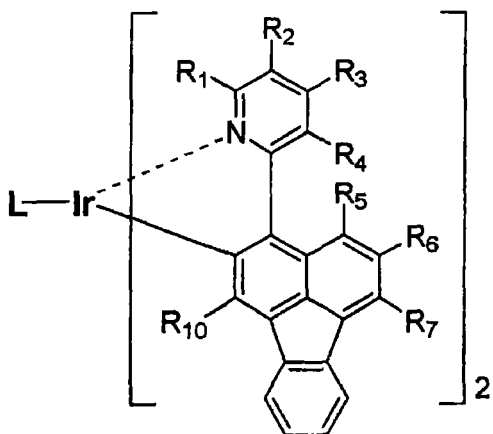
2. 如权利要求 1 所述的红色磷光化合物, 其中, R_1 到 R_{10} 基团各自独立地代表氢、直链或支化的 C_1 - C_{10} 烷基或烷氧基、 C_5 - C_7 环烷基、卤素、酰基、氰基或具有或不具有卤素取代基的芳基, 而且, 所述化合物不包括其中 R_4 和 R_5 均为氢的化合物。

3. 如权利要求 1 所述的红色磷光化合物, 所述红色磷光化合物由化学式 3 到 7 之一表示:

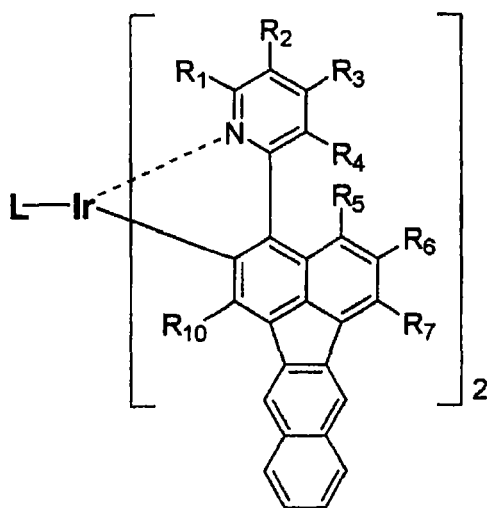
化学式 3



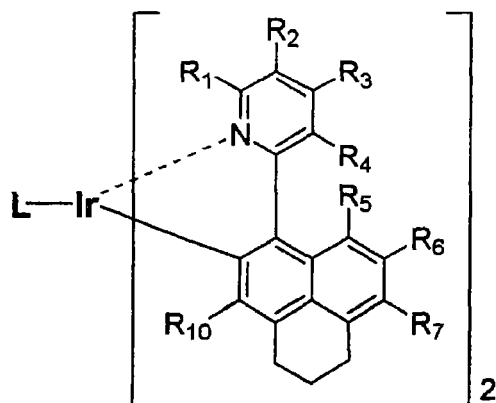
化学式 4



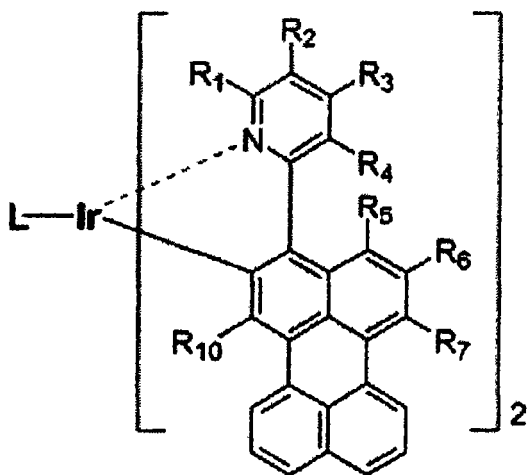
化学式 5



化学式 6



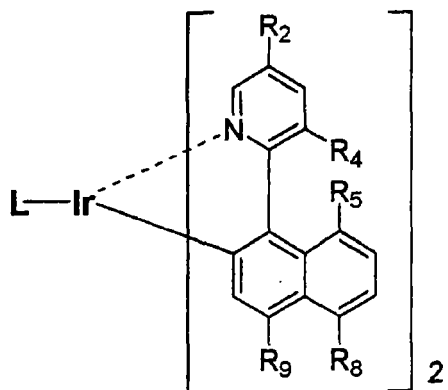
化学式 7



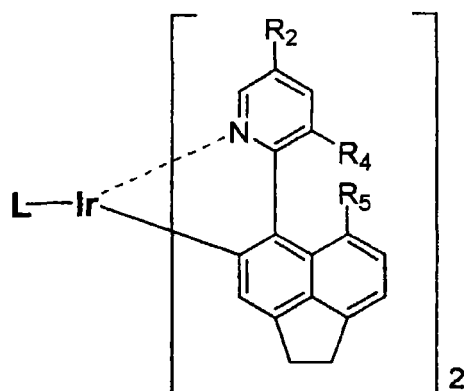
其中，化学式 3 到 7 中的 R_1 到 R_7 和 R_{10} 基团各自独立地代表氢、具有或不具有卤素取代基的直链或支化的 C_1 - C_{10} 烷基或烷氧基、 C_5 - C_7 环烷基、具有或不具有取代基的苯基或萘基、卤素、酰基或氰基。

4. 如权利要求 2 或 3 所述的红色磷光化合物，所述红色磷光化合物选自化学式 2 和化学式 8 到 12：

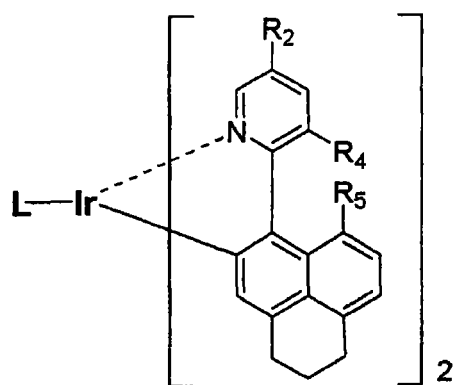
化学式 2



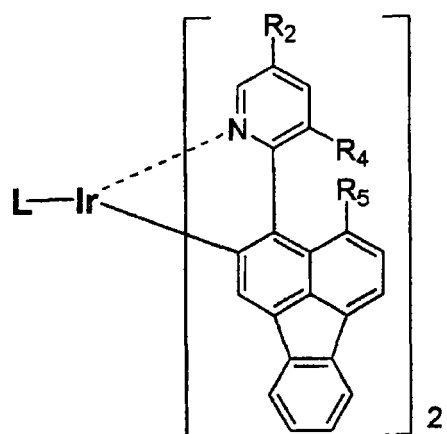
化学式 8



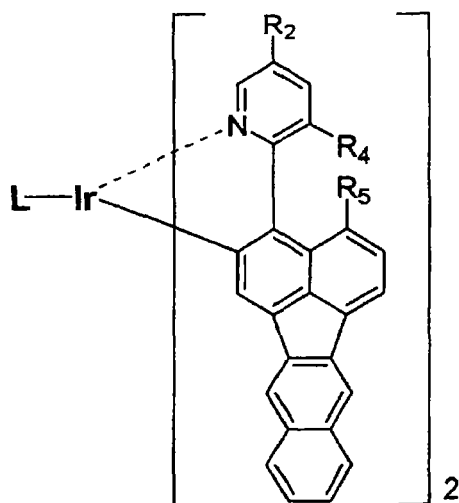
化学式 9



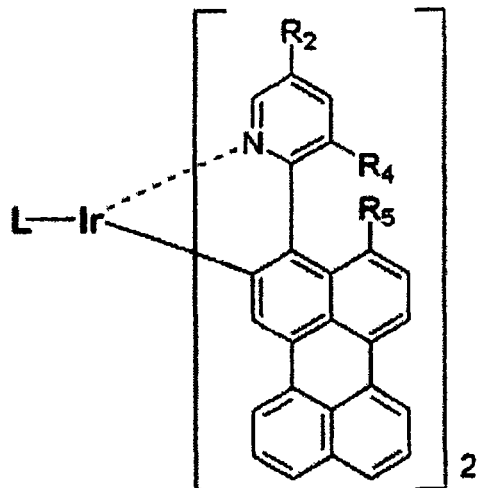
化学式 10



化学式 11

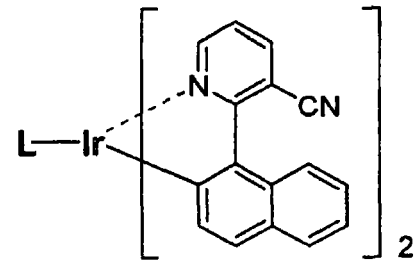
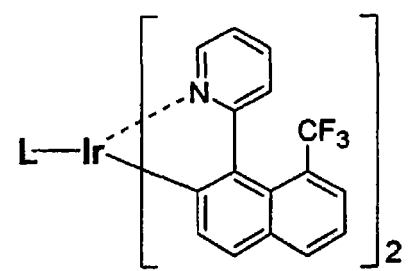
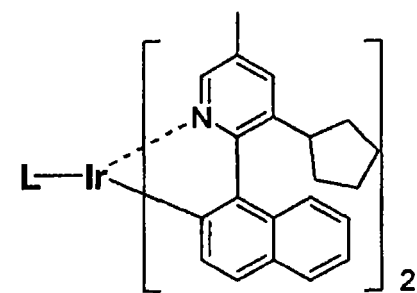
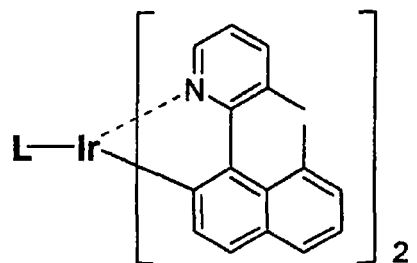
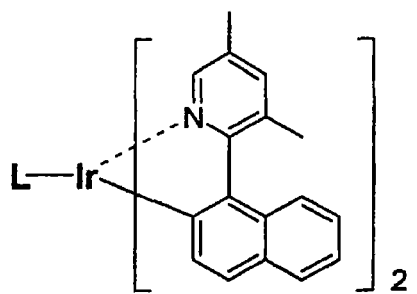
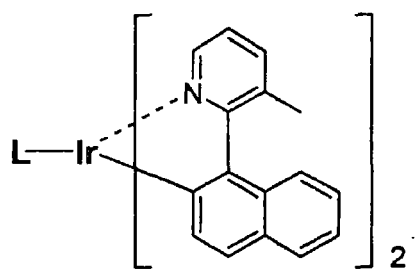


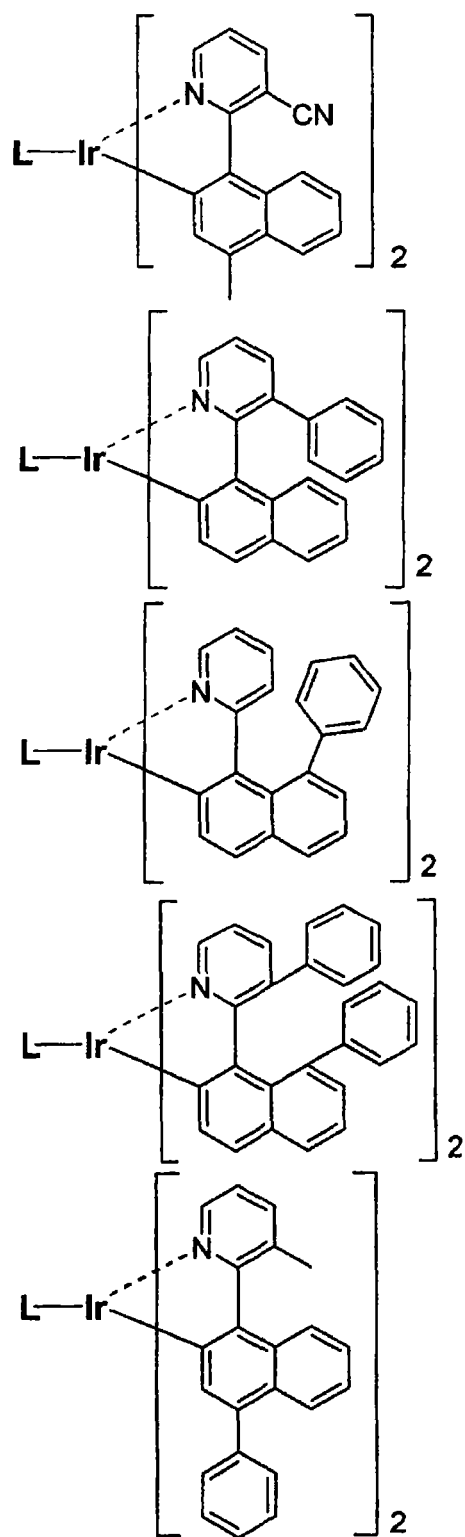
化学式 12

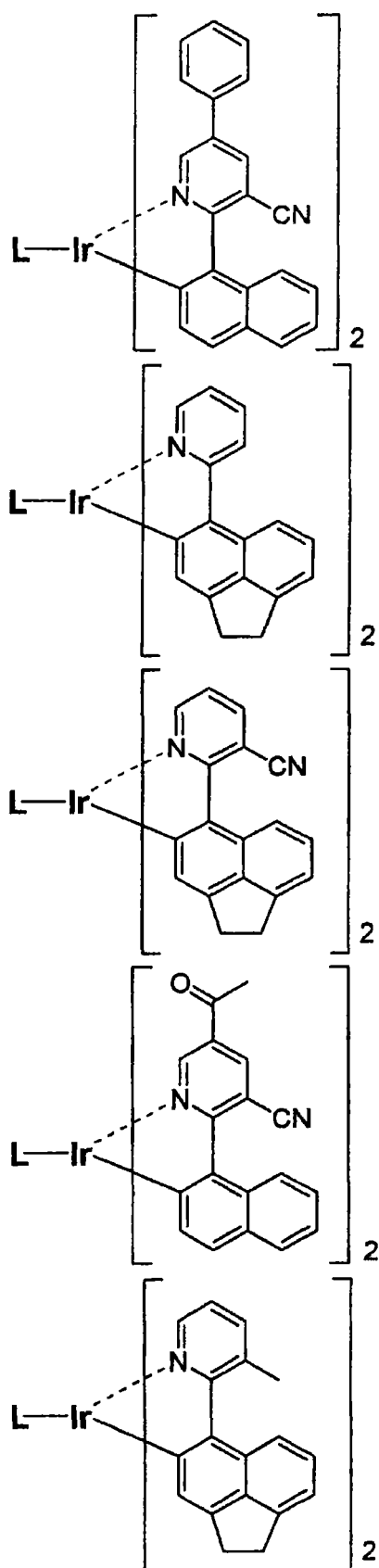


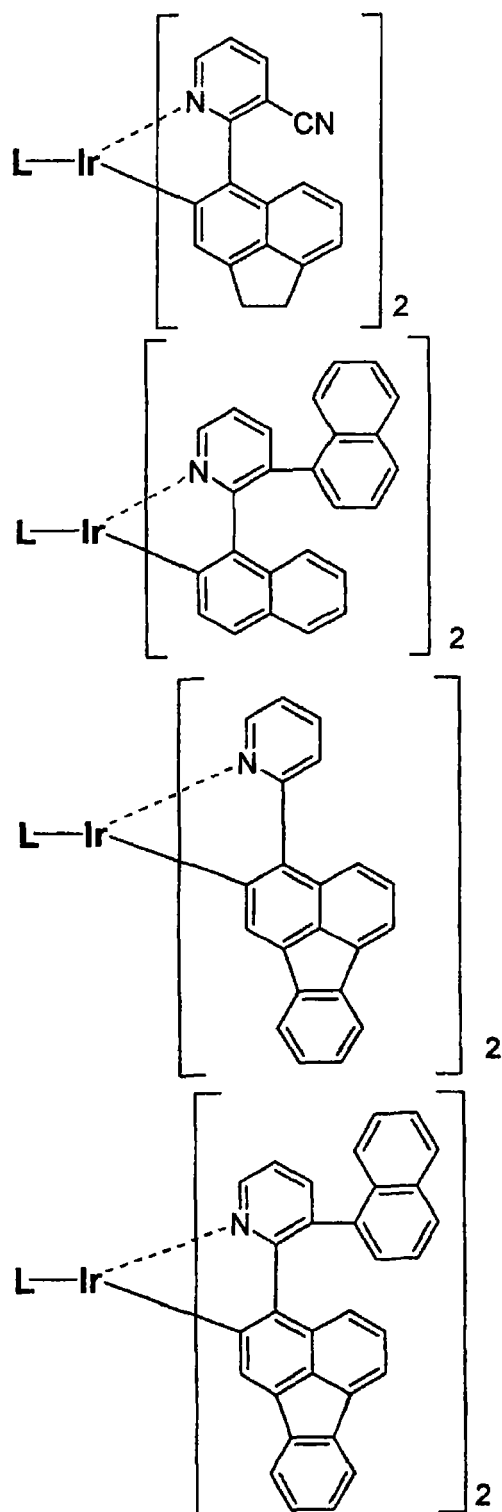
其中, R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_8 和 R_9 独立地代表氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、三氟甲基、五氟乙基、环戊基、环己基、甲氧基、乙氧基、三氟甲氧基、苯基、2-甲基苯基、4-甲基苯基、2-氟苯基、4-氟苯基、1-萘基、2-萘基、氟、乙酰基、苯甲酰基、甲酰基、新戊酰基或氰基, 而且化学式 2 的化合物不包括其中 R_4 和 R_5 均为氢的化合物。

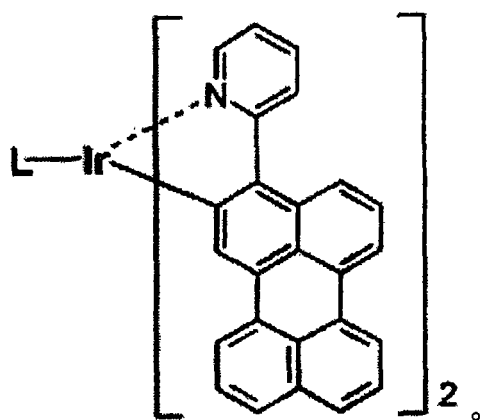
5. 如权利要求 4 所述的红色磷光化合物, 所述红色磷光化合物选自下述化学式之一所代表的化合物:











6. 一种包含权利要求 1 到 5 中任一项所述的红色磷光化合物的显示装置。

具有高发光效率的红色磷光剂及含该磷光剂的显示装置

技术领域

本发明涉及红色的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红色电致发光特性并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。

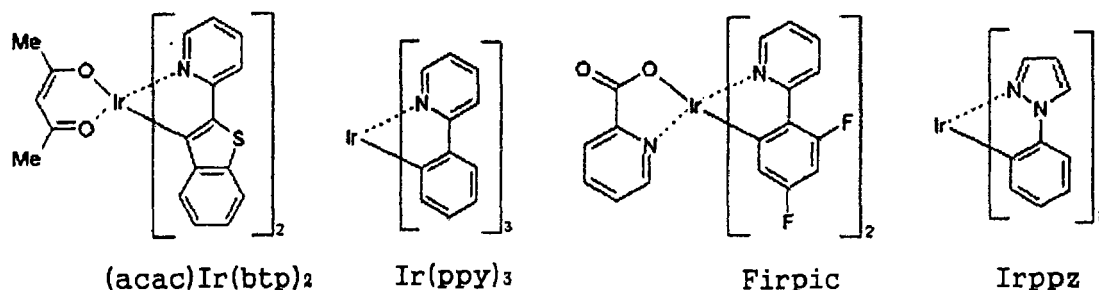
背景技术

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。

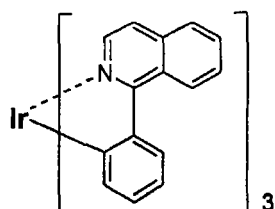
在此期间，Eastman Kodak于1987年采用低分子量的芳香族二胺和铝的络合物来作为用于形成发光层的物质，率先开发了有机EL装置[Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987]。

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：已知分别作为三原色(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No. 2004-14346]。特别是在日本、欧洲和美国，已开始研究各种磷光剂。

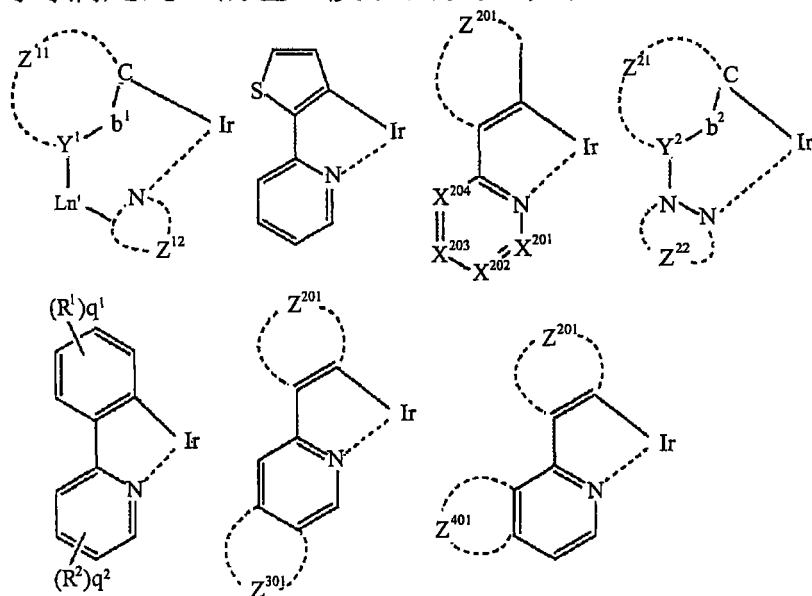


在传统的红色磷光剂中，已报道了一些具有好的发光特性的物质，但鲜有物质能达到普通使用的水平。已经知道的是，作为最优物质，2-苯基异喹啉的铱络合物 $[\text{Ph-iQ}]_3\text{Ir}$ 具备非常优异的显示深红色色纯度的发光特性，并具有高的发光效率[A. Tsuboyama等, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125 (42), 12971-12979]。

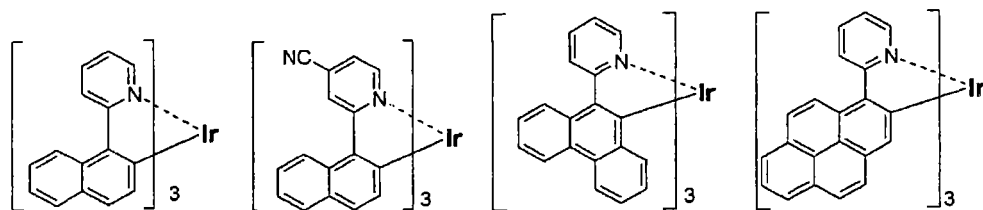


此外，对红色物质而言，在寿命方面没有严重的问题，因此如果其具有优异的色纯度或发光效率，就往往可以进行普通使用。因而，上述的铱络合物因其优异的色纯度和发光效率，是一类具有非常高的普通使用可能性的物质。

同时，虽然下面所示的各种化合物据知已在美国专利 No.2001/0019782 中用作具有高发光效率的红色磷光剂，但这些化合物并不能同时满足纯红的色纯度和高发光效率的要求。



而且，对于如下所示的采用在吡啶的 2 位上取代有萘基或多环化合物的化合物作为配体的铱络合物，在美国专利 No.2001/0019782 中仅提到该化合物的结构，并未具体披露该化合物。此外，据本发明人考察，这类化合物具有不是纯红色或显示出低发光效率的缺点。



因其不能同时满足纯红色和高发光效率的条件，这些化合物在实际应用于中型或大型 OLED（有机发光显示器）面板时具有局限性，这使得对于比传统已知物具有更优异发光特性的物质存在实际的需求。

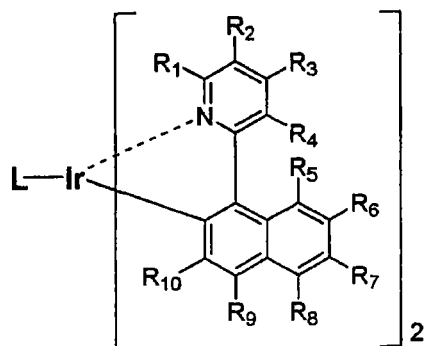
为了解决现有技术的问题，经过深入的研究，本发明人发现通过采用在 2-[1-萘基]吡啶类化合物的特定部位引入取代基的方法可以提供具有纯红色和高发光效率的电致发光化合物。

因此，本发明的目的在于提供可呈现比传统的红色磷光剂更纯净的红色的红色磷光化合物。本发明的另一个目的是提供即使在低掺杂浓度时仍具有高效发光特性以及如上所述的纯红色特性的红色磷光剂。本发明的再一个目的是提供采用与传统红色磷光化合物相比具有优异的寿命特性从而可有利地适于普通使用的新型红色磷光化合物作为发光掺杂剂的 OLED 显示装置。

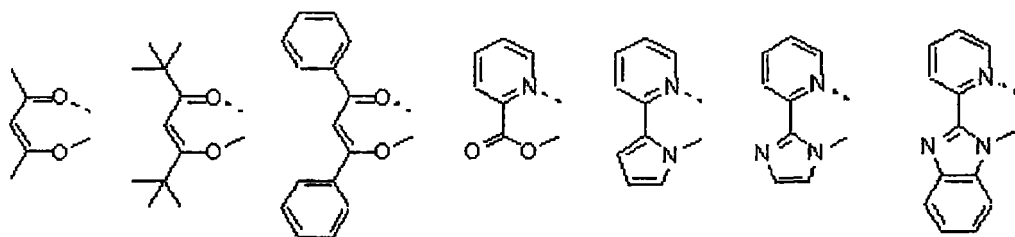
发明内容

本发明涉及一种如式 1 所示的新型红色有机电致磷光化合物以及包含该化合物的显示装置，所述化合物为：

[式 1]



其中，L 选自下式所代表的配体：



其中, R_1 到 R_{10} 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、 C_5 - C_7 环烷基、具有或不具有卤素取代基的芳基、卤素、酰基、氰基或二氰乙烯基; 或 R_5 到 R_{10} 基团通过亚烷基或亚烯基连接以形成稠环或多重稠环, 其中相邻碳上的取代基由 2 到 10 个碳原子组成, 而且, 在 R_1 到 R_{10} 基团不构成稠环或多重稠环的情况下, 所述化合物不包括其中 R_4 和 R_5 均为氢的化合物。

本发明的新型铱络合物是具有优异发光效率的红色电致发光化合物。

附图说明

图 1 是一个有机 EL 装置的横截面视图;

图 2 是采用化合物 $[R17]_2[acac]Ir$ 作为掺杂剂的 OLED 的 EL 光谱;

图 3 表示采用化合物 $[R17]_2[acac]Ir$ 作为掺杂剂的 OLED 的电流密度—电压特性;

图 4 表示采用化合物 $[R17]_2[acac]Ir$ 作为掺杂剂的 OLED 的发光效率—亮度特性; 和

图 5 表示采用化合物 $[R17]_2[acac]Ir$ 作为掺杂剂的 OLED 的色度坐标—亮度特性。

<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

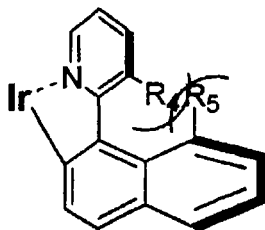
7: 电子注入层

8: 阴极

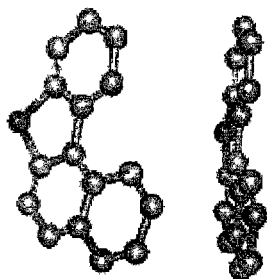
本发明的其他的和更进一步的目的、特征和优点将在下文中更完整的呈现。

具体实施方式

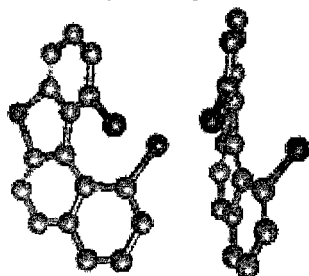
本发明人发明了一种方法，该方法是在吡啶基的 R_4 位和萘基的 R_5 位引入非氢取代基，以在 R_4 取代基和 R_5 取代基间形成位阻，从而以使吡啶环和萘环不在同一平面的方式，使发光波长显著移至纯红色波长。



下图表示三维结构的计算结果，其中 (a) R_4 和 R_5 均为氢，或 (b) 在 R_4 和/或 R_5 引入取代基。由图可知，(a) 当 R_4 和 R_5 均为氢时，吡啶基和萘环处于同一平面，当在 R_4 和/或 R_5 引入取代基时，两环彼此交错。



(a) R_4 和 R_5 均为氢



(b) 在 R_4 和 R_5 引入取代基

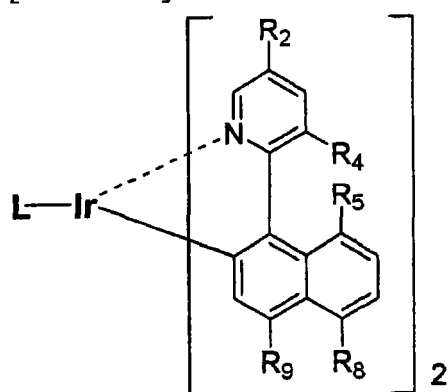
本发明人还发明了一种显著提高发光效率的方法，该方法通过将萘基的 R_5 到 R_{10} 取代基经由亚烷基或亚烯基与相邻碳的取代基连接以形成

稠环或多重稠环，从而显著提高发光效率。

根据本发明，在化学式 1 所表示的化合物中，非氢取代基已被连接于 R_4 和 R_5 其一或其二以形成这样的空间位阻。在化学式 1 所表示的纯红发光化合物中，具体地说， R_1 到 R_{10} 的基团各自独立地代表氢、直链或支化的 C_1 - C_{10} 烷基或烷氧基、 C_5 - C_7 环烷基、卤素、酰基、氰基或具有或不具有卤素取代基的芳基，而且 R_4 和 R_5 不能均为氢，以便通过在吡啶基的 R_4 取代位置和萘基的 R_5 取代位置连接非氢取代基而在 R_4 取代基和 R_5 取代基间形成空间位阻。

特别是，根据本发明，为了在吡啶基的 R_4 取代基和萘基的 R_5 取代基间形成空间位阻，优选的是，所述化合物（不包括其中 R_4 和 R_5 均为氢的化合物）选自由化学式 2 所代表的化合物，其中 R_1 、 R_3 、 R_6 、 R_7 和 R_{10} 均为氢。

[化学式 2]

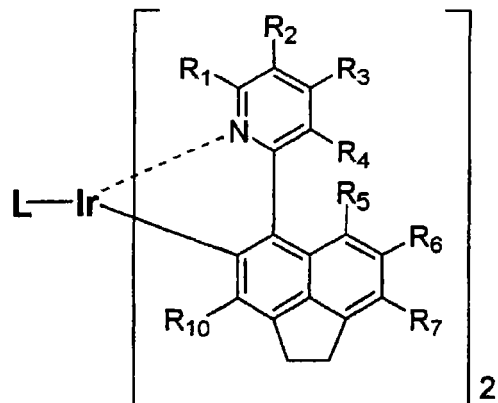


其中 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_8 和 R_9 独立地代表氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、三氟甲基、五氟乙基、环戊基、环己基、甲氧基、乙氧基、三氟甲氧基、苯基、2-甲基苯基、4-甲基苯基、2-氟苯基、4-氟苯基、1-萘基、2-萘基、氟、乙酰基、苯甲酰基、甲酰基、新戊酰基或氰基，而且排除其中 R_4 和 R_5 均为氢的化合物。

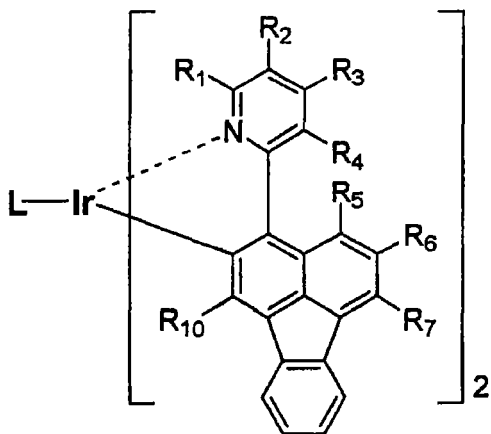
本发明的化学式 1 所示的磷光化合物中采用了通过在萘基上形成稠环或多重稠环来显著提高发光效率的方法，其包括以下化合物：该化合物中，萘基的 R_5 到 R_{10} 取代基通过由 2 到 10 个碳原子组成的亚烷基或亚烯基与相邻碳的取代基连接以形成稠环或多重稠环。这些化合物中，优

选的是由化学式 3 到 7 之一所示的磷光化合物, 其中取代基 R_8 和 R_9 形成环:

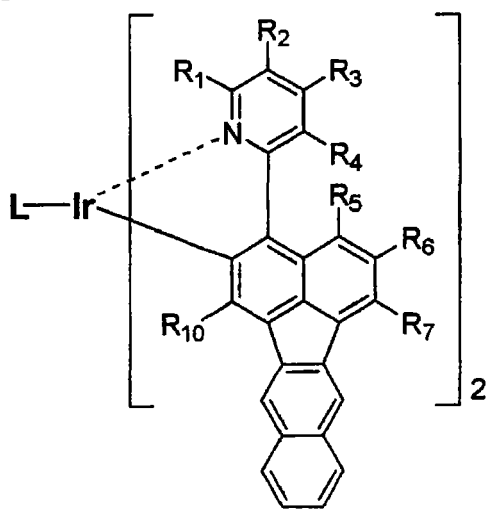
[化学式 3]



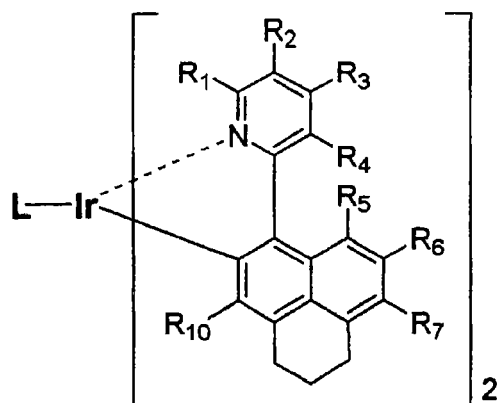
[化学式 4]



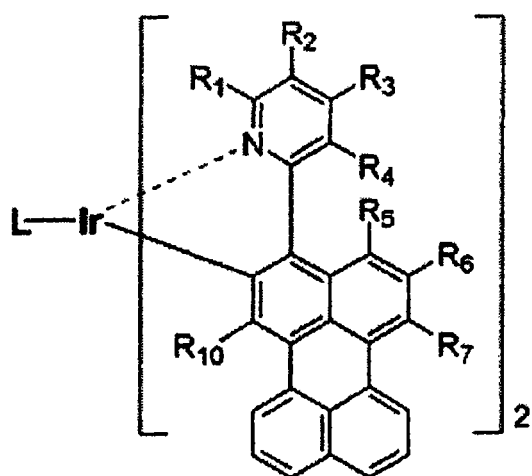
[化学式 5]



[化学式 6]



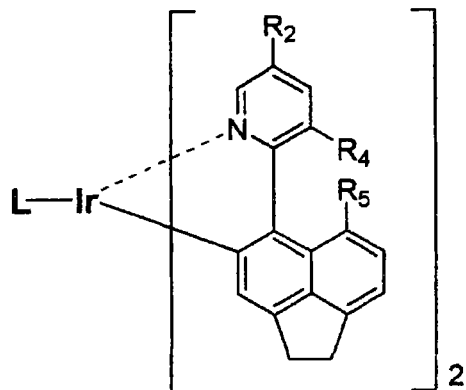
[化学式 7]



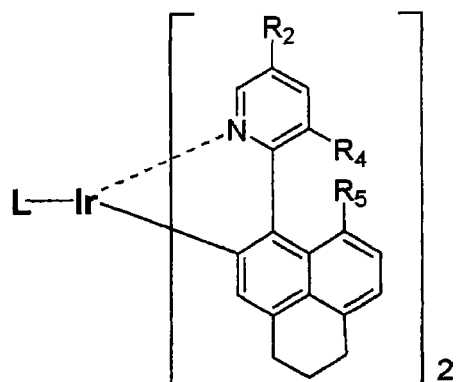
其中化学式 3 到 7 中的 R_1 到 R_7 和 R_{10} 各自独立地代表氢、具有或不具有卤素取代基的直链或支化的 C_1 - C_{10} 烷基或烷氧基、 C_5 - C_7 环烷基、具有或不具有取代基的苯基或萘基、卤素、酰基或氰基。

具体地说, 考虑到不同的发光特性, 优选的是, 化学式 3 到 7 之一表示的化合物选自化学式 8 到 12 之一所表示的磷光化合物, 其中 R_1 、 R_3 、 R_6 、 R_7 和 R_{10} 均为氢:

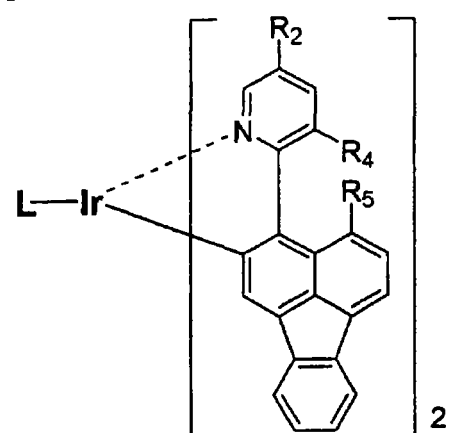
[化学式 8]



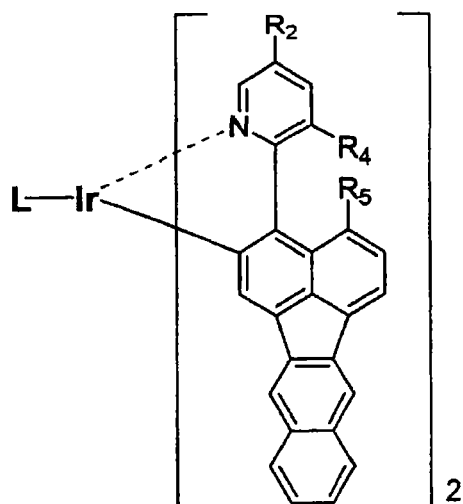
[化学式 9]



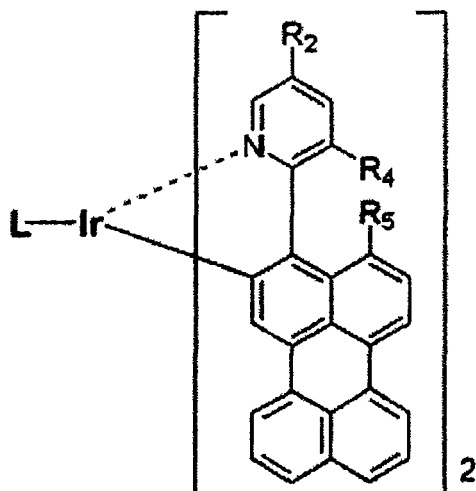
[化学式 10]



[化学式 11]

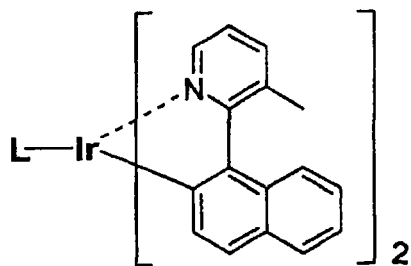
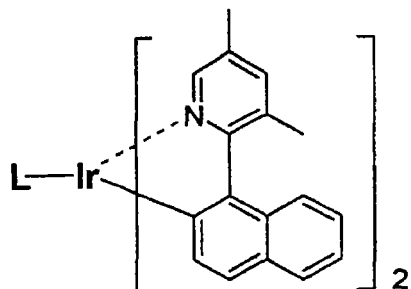


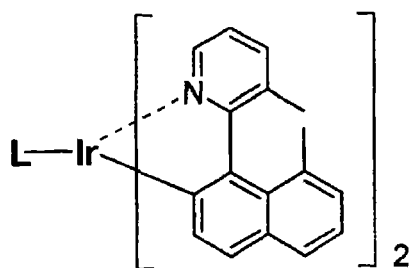
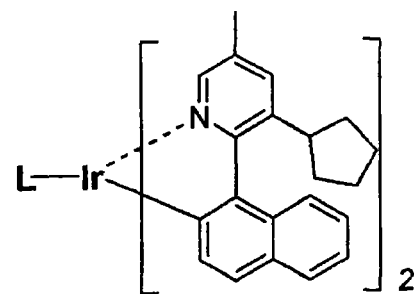
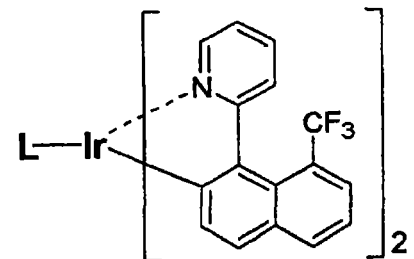
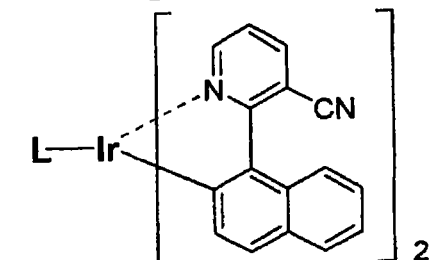
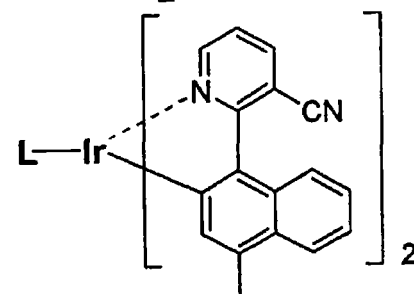
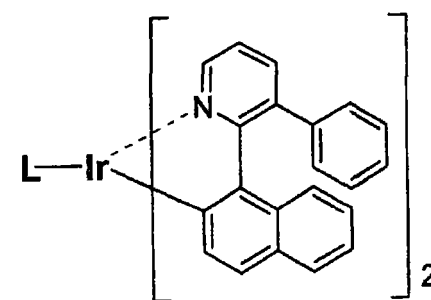
[化学式 12]

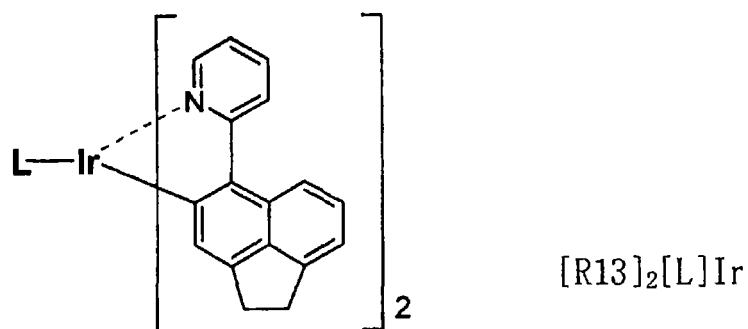
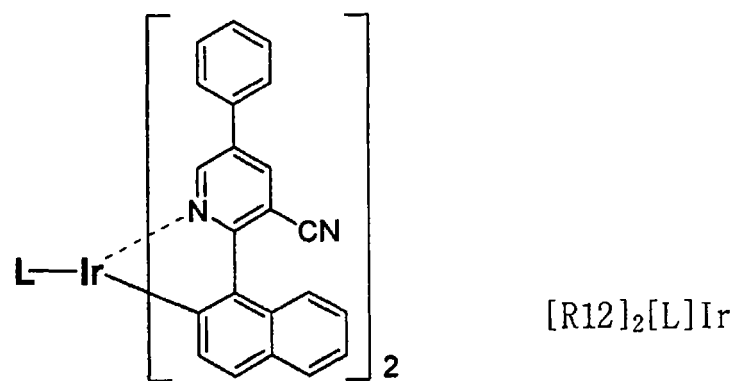
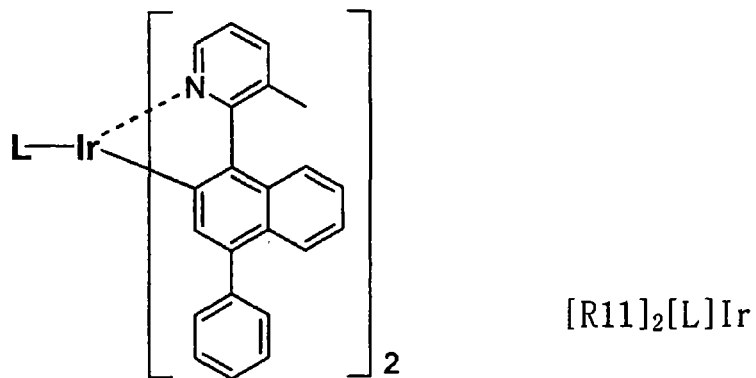
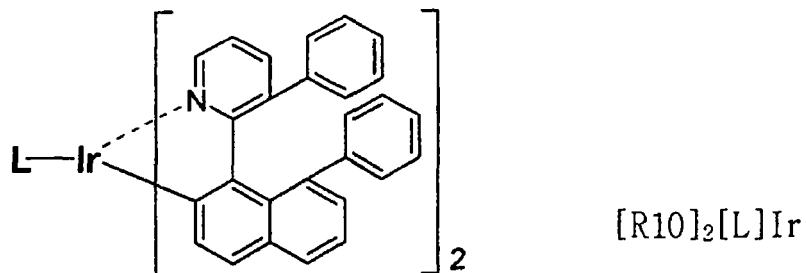
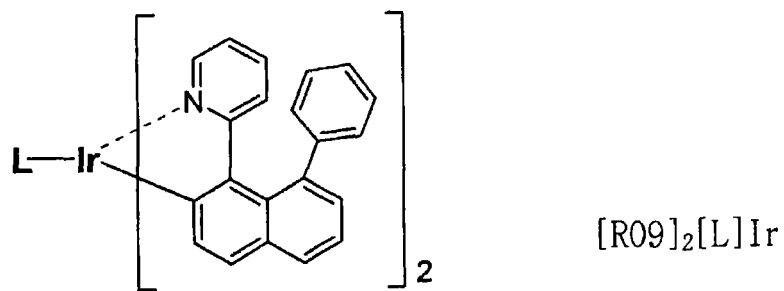


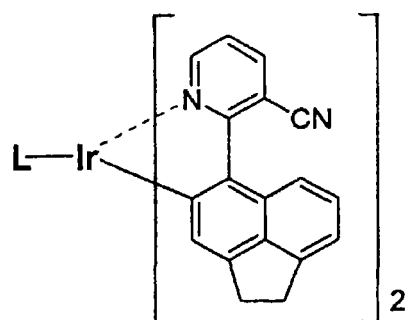
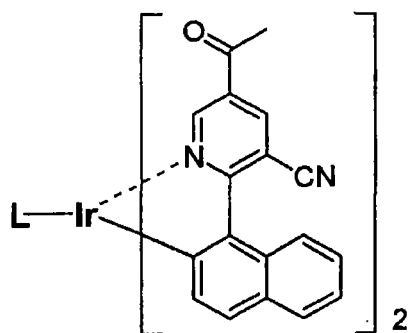
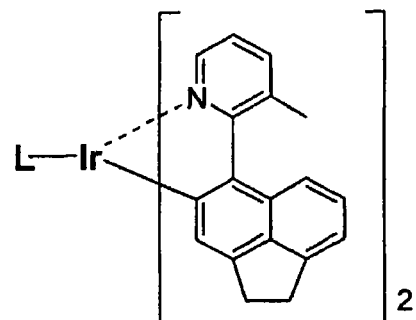
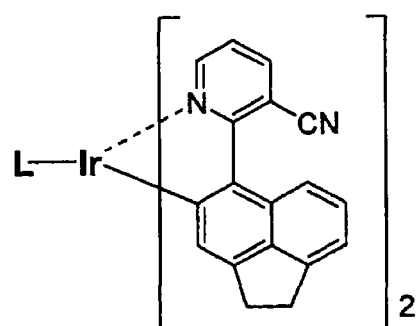
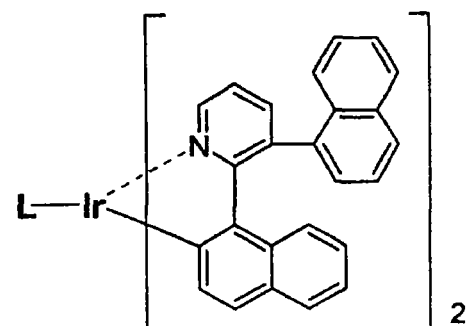
在化学式 8 到 12 中, R_2 、 R_4 和 R_5 独立地代表氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、三氟甲基、五氟乙基、环戊基、环己基、甲氧基、乙氧基、三氟甲氧基、苯基、2-甲基苯基、4-甲基苯基、2-氟苯基、4-氟苯基、1-萘基、2-萘基、氟、乙酰基、苯甲酰基、甲酰基、新戊酰基或氰基。

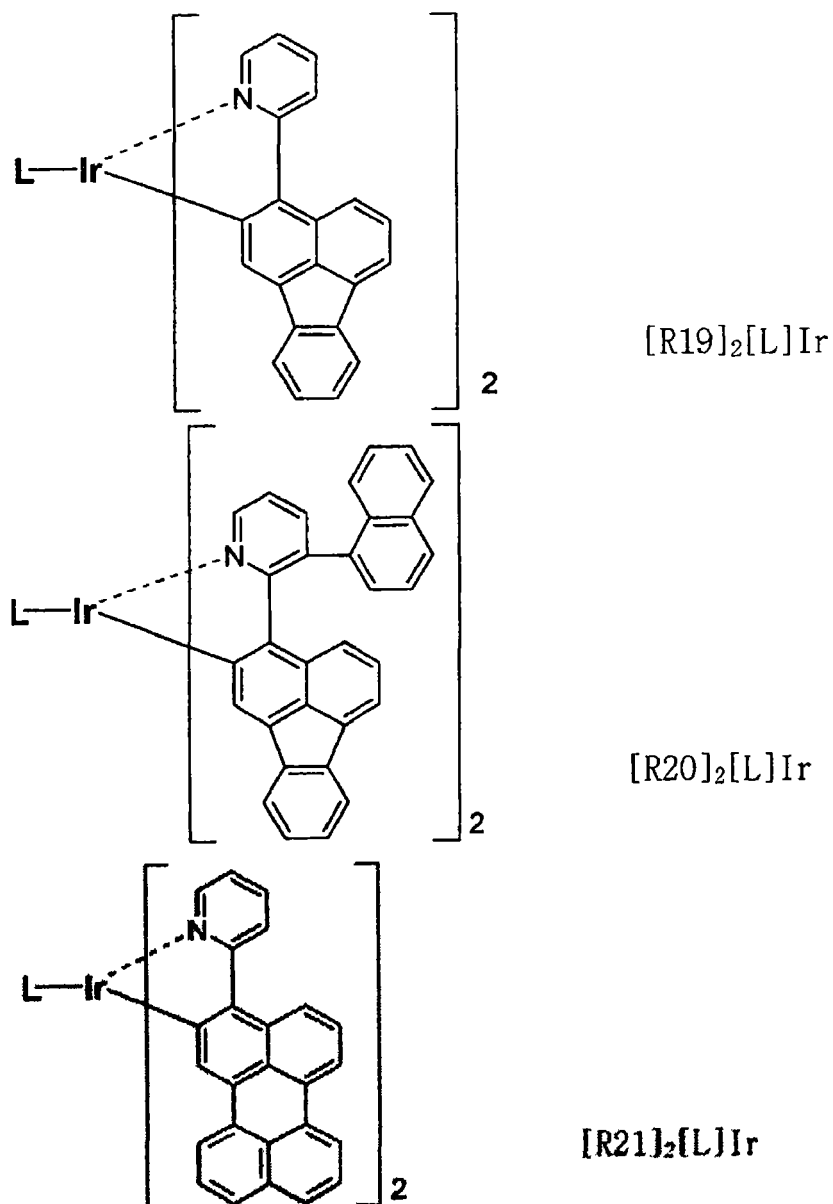
更优选的磷光化合物的实例选自如下的化合物, 最优选的红色磷光化合物是其中在产生空间位阻的取代基连接于 R_4 和 R_5 的同时, 在吡啶基上形成了稠环或双重稠环的化合物。

[R01]₂[L]Ir[R02]₂[L]Ir

[R03]₂[L]Ir[R04]₂[L]Ir[R05]₂[L]Ir[R06]₂[L]Ir[R07]₂[L]Ir[R08]₂[L]Ir

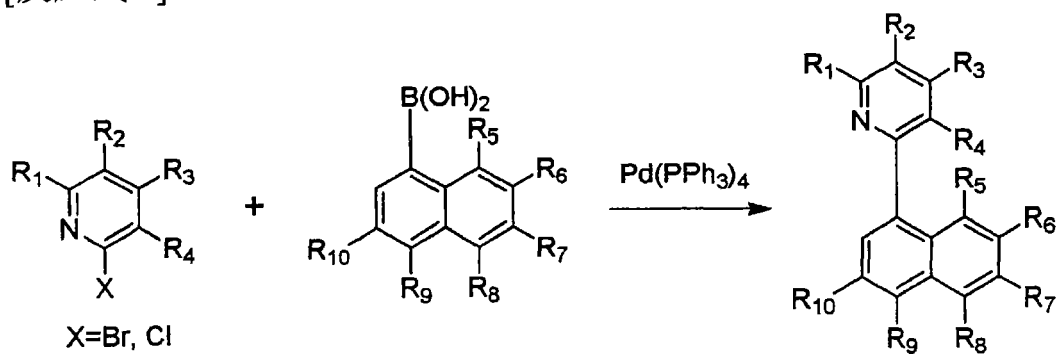


 $[R14]_2[L]Ir$  $[R15]_2[L]Ir$  $[R16]_2[L]Ir$  $[R17]_2[L]Ir$  $[R18]_2[L]Ir$



作为构成本发明的红色电致磷光化合物的配体的 2-萘基吡啶衍生物可以通过采用反应式 1 所示的制备方法制得：

[反应式 1]



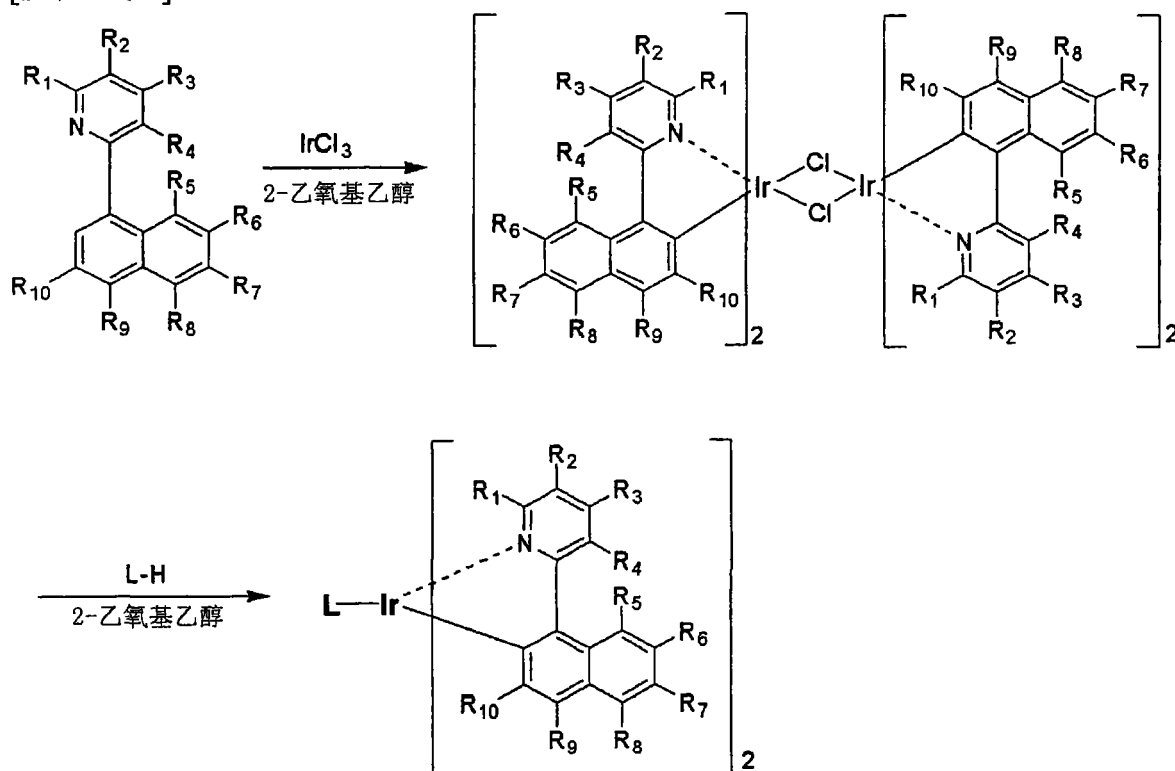
如反应式 1 所示，作为本发明的红色磷光化合物的配体的 2-萘基吡

啉衍生物可通过以下方法制备：将 1-萘硼酸衍生物、卤代吡啉衍生物和催化量的四（三苯基膦）钯溶于如甲苯-乙醇混合物等有机溶剂中，在所得的溶液中加入碳酸钠和吡啶，将该混合物加热回流以进行偶联，将所得的固体重结晶。

制备本发明的新型萘基吡啉衍生配体的方法不局限于反应式 1 所示的方法。此外，既可采用反应式 1 的方法，也可以实施经由其他路径的任何制备方法。因为本领域技术人员通过有机合成的常规方法可以毫无困难地实现该制备，所以本发明不对此进行详述。

从由此制备的新型配体出发，可以通过反应式 2 所示的方法制备铱络合物：

[反应式 2]

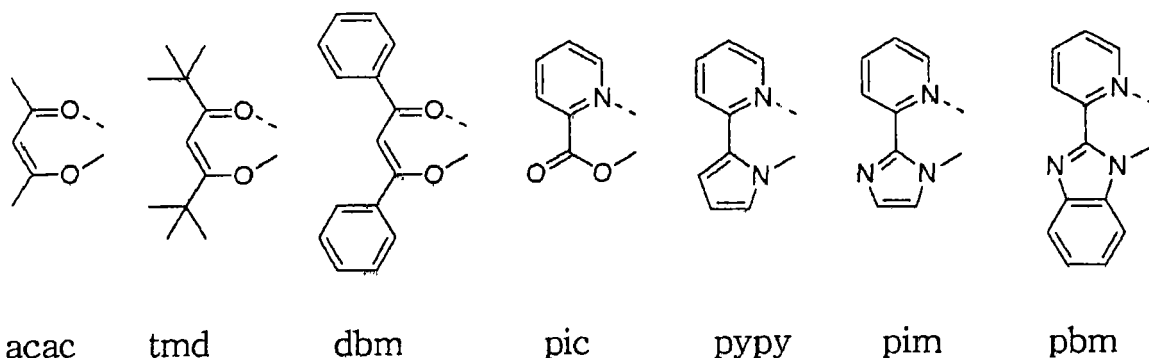


将三氯化铱（ IrCl_3 ）和由此制得的 2-萘基吡啉衍生配体按 1:2~3、优选约 1:2.2 的摩尔比与溶剂混合，将混合物加热回流以分离 μ -二氯二铱中间体。此反应阶段所用的溶剂优选是醇或醇/水混合溶剂，如 2-乙氧基乙醇或 2-乙氧基乙醇/水混合溶剂。

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。吡啉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率。此时, AgCF_3SO_3 、 Na_2CO_3 或 NaOH 等在与作为溶剂的 2-乙氧基乙醇或二甘醇二甲醚混合时发生反应。

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, 本发明范围不局限于此。



实施例

实施例 1

[R06]₂[acac]Ir 的制备

R06 的制备

将 1-萘硼酸(4.7 g, 27.3 mmol)、2-氯-3-氰基吡啶(3.6 g, 26.0 mmol) 和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (四(三苯基膦)钯)(1.5 g, 1.3 mmol) 溶于甲苯-乙醇(5:5, 100 mL) 的混合溶剂中。向其中加入 2 M 碳酸钠水溶液(40 mL) 后, 将反应混合物加热回流 16 小时。终止反应后, 将反应混合物冷至室温, 用乙酸乙酯萃取, 经氯仿重结晶后得到白色固体状的 R06 主配体(4.5 g, 19.5 mmol)。

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 7.3-7.4 (m, 4H), 7.6-7.7 (m, 3H), 8.0-8.2 (m, 2H), 9.1 (d, 1H)。

[R06]₂[acac]Ir 的制备

将上步所制备的配体 R06(3.0 g, 13.0 mmol) 和氯化铱(III)(1.2 g, 5.9 mmol) 溶于 45 mL 2-乙氧基乙醇中, 将混合物加热回流 12 小时。将所得固体过滤和水洗后用二氯甲烷萃取, 在甲苯混合溶液中重结晶得到作为相应 μ -二氯二铱中间体的红色晶体状的 1.7 g $[\text{R06}]_2\text{Ir}_2\text{Cl}_2[\text{R06}]_2$ 。

将上步制得的 μ -二氯二铱中间体(1.7 g)、2,4-戊二酮(acac)(0.41 g,

4.1 mmol) 和碳酸钠 (0.75 g) 溶于 35 mL 2-乙氧基乙醇中, 将所得混合物加热回流 4 到 6 小时。过滤所产生的固体沉淀并用二氯甲烷萃取。产物经柱色谱分离, 并从二氯甲烷-甲醇混合溶液重结晶, 以得到目标化合物: 红色磷光化合物[R06]₂[acac]Ir (0.52 g, 0.70 mmol, 产率 14%)。

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 2.1 (s, 6H), 5.5-5.6 (s, 1H), 7.3-8.5 (m, 18H)。

MS/FAB: 750 (测试值), 749.84 (计算值)。

实施例 2

[R16]₂[acac]Ir 的制备

配体 R16 的制备

将 5-苄硼酸 (3.28 g, 16.6 mmol)、2-溴-3-甲基吡啶 (2.59 g, 15.0 mmol) 和 Pd(PPh₃)₄ (0.52 g, 0.45 mmol) 溶于甲苯-乙醇 (5:5, 100 mL) 的混合溶剂中。向其中加入 2 M 碳酸钠水溶液 (30 mL) 后, 将所得的混合物加热回流 16 小时。终止反应后, 将反应混合物冷至室温, 用乙酸乙酯萃取, 经氯仿重结晶得到白色固体 R16 (2.1 g, 8.1 mmol)。

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 2.3 (s, 3H), 3.4 (t, 4H), 6.9 (m, 1H), 7.1 (d, 1H), 7.2 (d, 1H), 7.3 (m, 1H), 7.4-7.5 (m, 2H), 8.1 (d, 2H), 8.5 (d, 1H)。

[R16]₂[acac]Ir 的制备

用上步所制备的配体 R16 (2.0 g, 7.7 mmol), 重复与实施例 1 所述相同的过程, 以制得目标红色磷光化合物[R16]₂[acac]Ir (0.41 g, 0.53 mmol, 产率 15%)。

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 2.1 (s, 6H), 2.35 (s, 6H), 3.4 (t, 8H), 5.5-5.6 (s, 1H), 7.1-8.4 (m, 14H)。

MS/FAB: 781 (测试值), 779.95 (计算值)。

实施例 3

[R18]₂[acac]Ir 的制备

配体 R18 的制备

将 1-萘硼酸 (4.28 g, 24.9 mmol)、2,3-二氯吡啶 (1.84 g, 12.45 mmol) 和 Pd(PPh₃)₄ (0.71 g, 0.62 mmol) 溶于甲苯-乙醇 (5:5, 100 mL) 的混合

溶剂中。向其中加入 2 M 碳酸钠水溶液 (60 mL) 后, 将所得混合物加热回流 48 小时。终止反应后, 将反应混合物冷至室温, 用乙酸乙酯萃取, 经氯仿重结晶得到白色固体 R18 (3.0 g, 9.1 mmol)。

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 7.05 (m, 1H), 7.3-7.7 (m, 14H), 8.1 (d, 2H), 8.5-8.6 (m, 2H)。

[R18]₂[acac]Ir 的制备

用上步所制备的配体 R18 (3.0 g, 9.1 mmol), 重复与实施例 1 所述相同的过程, 以得到目标红色磷光化合物[R18]₂[acac]Ir (1.26 g, 1.32 mmol, 产率 41%)。

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 2.1 (s, 6H), 5.5-5.6 (s, 1H), 7.3-8.5 (m, 32H)。

MS/FAB: 953 (测试值), 952.14 (计算值)。

实施例 4

[R19]₂[acac]Ir 的制备

配体 R19 的制备

将 1-茚三酮 (2.36 g, 9.59 mmol, 由茚三酮的 1 位溴化制得)、2-溴吡啶 (1.52 g, 9.62 mmol) 和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.27 g, 0.24 mmol) 溶于甲苯-乙醇 (5:5, 80 mL) 的混合溶剂中。向其中加入 2 M 碳酸钠水溶液 (60 mL) 后, 将所得混合物加热回流 24 小时。终止反应后, 将反应混合物冷至室温, 用乙酸乙酯萃取, 经氯仿重结晶, 以得到白色固体状的配体 R19 (2.2 g, 7.85 mmol)。

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 6.95 (q, 1H), 7.25 (s, 4H), 7.45-7.55 (m, 2H), 7.8 (d, 1H), 7.9 (d, 1H), 8.0 (d, 1H), 8.3 (d, 1H), 8.55 (d, 1H)。

[R19]₂[acac]Ir 的制备

用上步所制备的配体 R19 (2.2 g, 7.85 mmol), 重复与实施例 1 所述相同的过程, 以得到目标化合物[R19]₂[acac]Ir (1.5 g, 1.77 mmol, 产率 49%)。

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ 2.1 (s, 6H), 5.5-5.6 (s, 1H), 7.0-7.15 (m, 2H), 7.3-7.4 (s, 8H), 7.5-8.5 (m, 14H)。

MS/FAB: 848 (测试值), 847.98 (计算值)。

对比例 1

[2-(1-萘基)吡啶]₂[acac]Ir 的制备

将 1-萘硼酸 (1.90 g, 11.0 mmol)、2-溴吡啶 (1.58 g, 10.0 mmol) 和 Pd(PPh₃)₄ (0.64 g, 0.55 mmol) 溶于甲苯-乙醇 (5:5, 100 mL) 的混合溶剂中。向其中加入 2 M 碳酸钠水溶液 (30 mL) 和吡啶 (1 mL) 后, 将所得混合物加热回流 1 天。终止反应后, 将反应混合物冷至室温, 用乙酸乙酯萃取, 经氯仿重结晶而得到作为配体的白色固体状的目标化合物 (R₁ 到 R₁₀ 均为氢) (1.74 g, 8.5 mmol)。

将上步所制备的配体[2-(1-萘基)吡啶] (1.12 g, 5.5 mmol) 和氯化铱(III) (0.74 g, 2.5 mmol) 溶于 20 mL 2-乙氧基乙醇中, 将溶液加热回流 12 小时。将所得固体过滤、水洗并用二氯甲烷萃取, 从甲苯混合溶液中重结晶得到红色晶体状的 1.1 g (产率 63%) 相应的 μ -二氯二铱中间体[2-(1-萘基)吡啶]₂Ir₂Cl₂[2-(1-萘基)吡啶]₂。

将由此制备的 μ -二氯二铱中间体 (1.1 g)、2,4-戊二酮 (0.25 g, 2.5 mmol) 和碳酸钠 (0.44 g) 溶于 20 mL 2-乙氧基乙醇中, 将所得混合物加热回流 4 到 6 小时。将所产生的固体沉淀过滤并用二氯甲烷萃取。产物经柱色谱分离, 并从二氯甲烷-甲醇混合溶液重结晶, 以得到目标化合物 [2-(1-萘基)吡啶]₂[acac]Ir (R₁ 到 R₁₀ 均为氢) (0.58 g, 0.83 mmol, 产率 30%)。

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 2.1 (s, 6H), 5.5-5.6 (s, 1H), 6.9-7.9 (m, 20H)。

MS/FAB: 702 (测试值), 701.83 (计算值)。

实施例 5

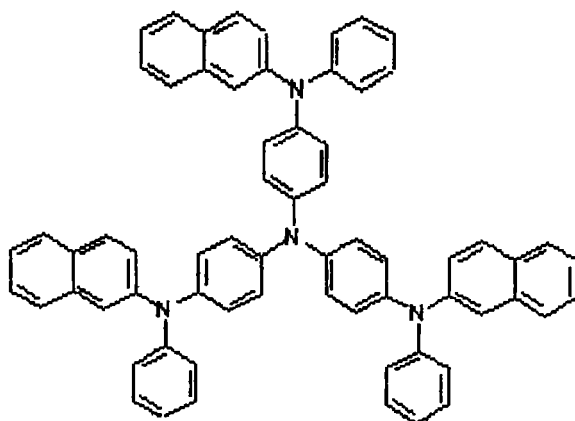
OLED 的制造

通过利用本发明和对比例 1 所制备的发光物质作为发光掺杂剂, 制造 OLED 装置。

将得自 OLED 用玻璃 (Samsung-Corning 制造) 的透明电极 ITO 薄

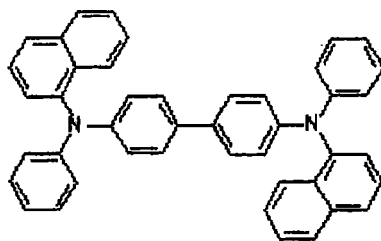
膜 ($15 \Omega/\square$) 依次用三氯乙烯、丙酮、乙醇和蒸馏水超声清洗, 而后存于异丙醇中。

然后, 将 ITO 基板装在真空气相沉积装置的基板夹具 (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, 向该样品槽施加电流以使 2-TNATA 蒸发, 从而在 ITO 基板上气相沉积具有 60 nm 的厚度的空穴注入层。



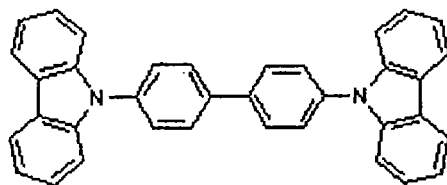
2-TNATA

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



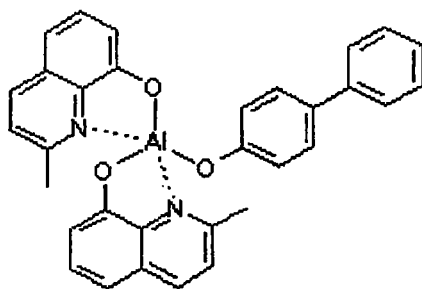
NPB

接着, 将作为发光主体物质的 4,4'-N,N'-二咔唑-联苯 (CBP) 加入所述真空气相沉积装置的另一个样品槽内, 此时本发明的红色磷光化合物或者通过对比例 1 制备的发光物质二者之一仍在另一个样品槽内。使两种物质以不同的速率蒸发而得以掺杂, 并在空穴输送层上气相沉积具有 30 nm 的厚度的发光层 (4)。以 CBP 为基准的 4-10 mol% 的掺杂浓度是适宜的。

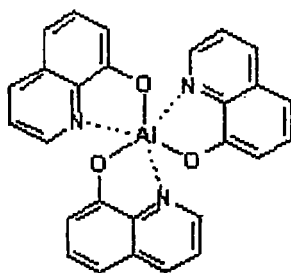


CBP

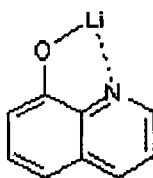
然后, 采用与 NPB 同样的方法, 将双(2-甲基-8-喹啉)(对苯基苯氧基)铝(III)(BAIq)在发光层上气相沉积为具有 10 nm 的厚度的空穴阻挡层, 随后将三(8-羟基喹啉)铝(III)(Alq)气相沉积为具有 20 nm 的厚度的电子输送层。将 8-羟基喹啉锂(Liq)气相沉积为具有 1-2 nm 的厚度的电子注入层, 通过使用另一个真空气相沉积装置气相沉积具有 150 nm 的厚度的铝阴极, 以制造 OLED。



BAIq



Alq



Liq

实施例 6

发光物质的光学特性评价

通过在 10^{-6} 托下进行真空升华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。对于具有低合成产率的发光物质，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 以下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/cm² 时测定的，本发明的各种电致发光化合物的特性如表 1 所示：

表 1

主配体编号	发光化合物	发光波长 (nm)	电致发光波长 (nm)	发光效率 (cd/A)
R01	[R01] ₂ [acac]Ir	612	608	4.11
R06	[R06] ₂ [acac]Ir	630	624	4.05
R07	[R07] ₂ [acac]Ir	633	—	—
R08	[R08] ₂ [acac]Ir	620	—	—
R16	[R16] ₂ [acac]Ir	602	602	9.10
R17	[R17] ₂ [acac]Ir	633	616	8.58
R18	[R18] ₂ [acac]Ir	622	630	1.60
R19	[R19] ₂ [acac]Ir	680	692	0.79
—	对比例 1	595	592	11.2

由表 1 可知，经证实，采用如 R01、R06 或 R08 等配体的本发明的磷光化合物显示出发光波长向纯红色显著位移的现象，其中该化合物通过在吡啶基的 R₄ 位和萘基的 R₅ 位引入非氢取代基而在吡啶基的 R₄ 取代基和萘基的 R₅ 取代基间产生位阻，使得吡啶环和萘环不处于同一平面。对比发光波长，没有取代基的完全无位阻的对比例 1 化合物的发光波长移向橙色（595 nm），而[R01]₂[acac]Ir、[R08]₂[acac]Ir 和[R06]₂[acac]Ir 的发光波长分别移向 612 nm，620 nm 和 630 nm。

此外，本发明人发现，采用如 R16 和 R17 配体的本发明的铱络合物在 EL 装置中能显著提高发光效率，该配体中萘基的 R₅ 到 R₁₀ 取代基经由亚烷基或亚烯基与相邻碳的取代基相连而形成稠环或多重稠环，从而显著提高发光效率。表 1 可以证实，通过在萘基上形成稠环或多重稠环，[R16]₂[acac]Ir 和[R17]₂[acac]Ir 的发光效率分别提高到 9.10 cd/A 和 8.58 cd/A，与 4 cd/A 的通常水平的发光效率相比提高到约两倍。

图 1 表示有机 EL 装置的横截面视图，图 2 到 5 表示采用本发明的红

色磷光化合物[R17]₂[acac]Ir 作为掺杂剂的 OLED 的 EL 光谱、该 OLED 的电流密度—电压特性和该 OLED 的发光效率—亮度特性。

此外还发现当采用本发明的红色磷光化合物作为掺杂剂时，在常规的 CBP：掺杂剂/HBL(空穴阻挡层)结构中电流特性得到提高。

工业实用性

如上所述，本发明的新型红色磷光化合物可以提供一种呈现出比通常的红色磷光剂更纯净的红色的红色磷光化合物，即使在低掺杂浓度下其仍具有高发光效率。本发明的红色磷光化合物的应用提供了即使在常规的 CBP：掺杂剂/HBL 结构中也具有优异的电流特性的优点，因此该化合物可对开发大型 OLED 装置作出贡献。

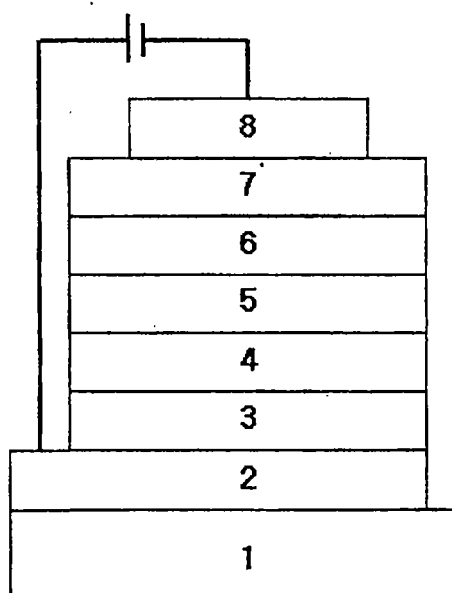


图 1

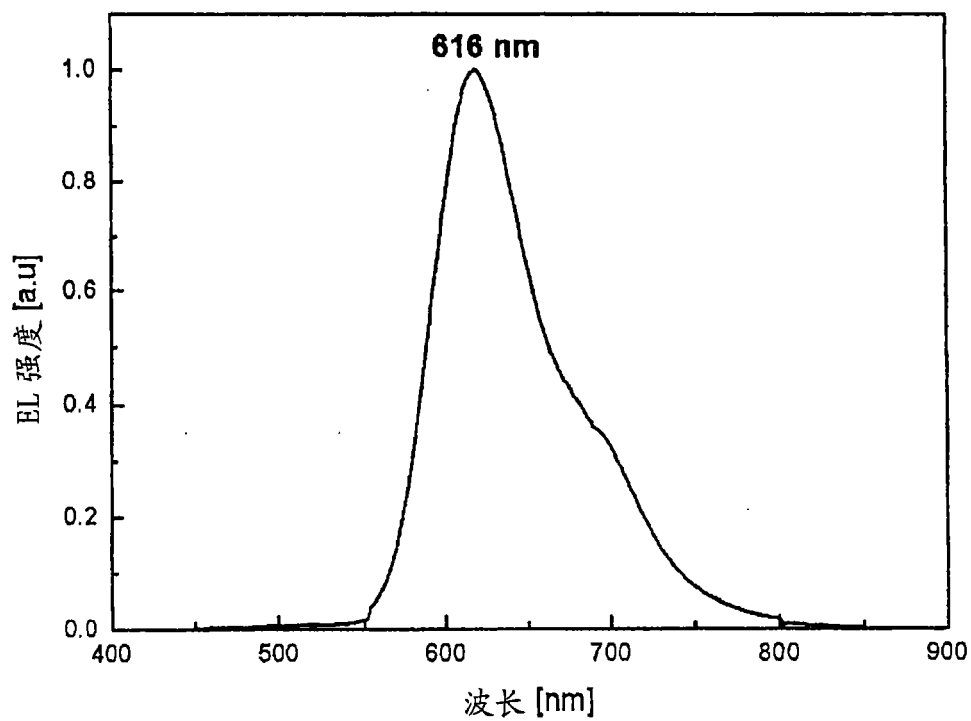


图 2

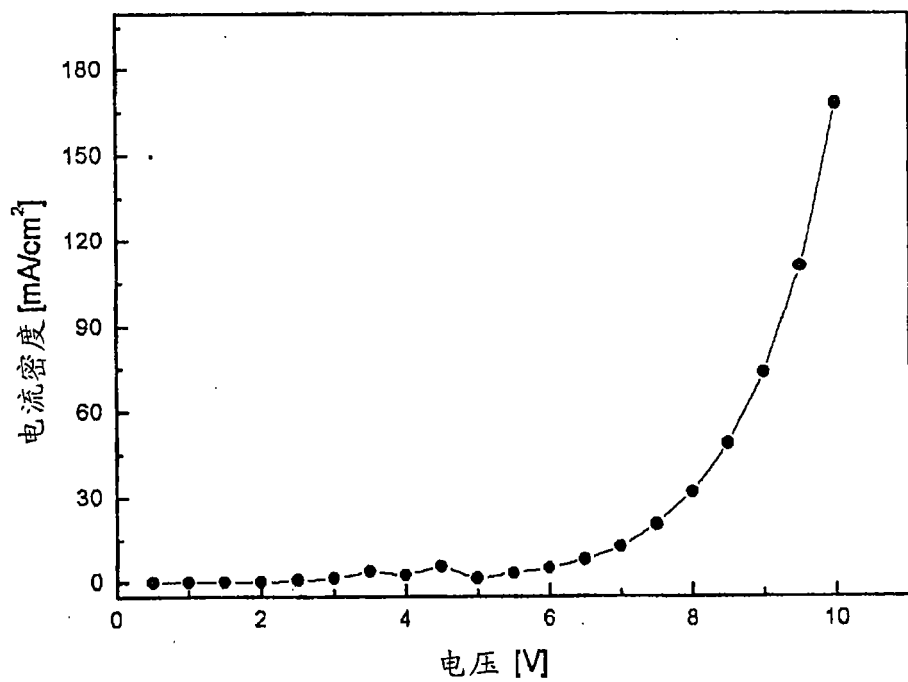


图 3

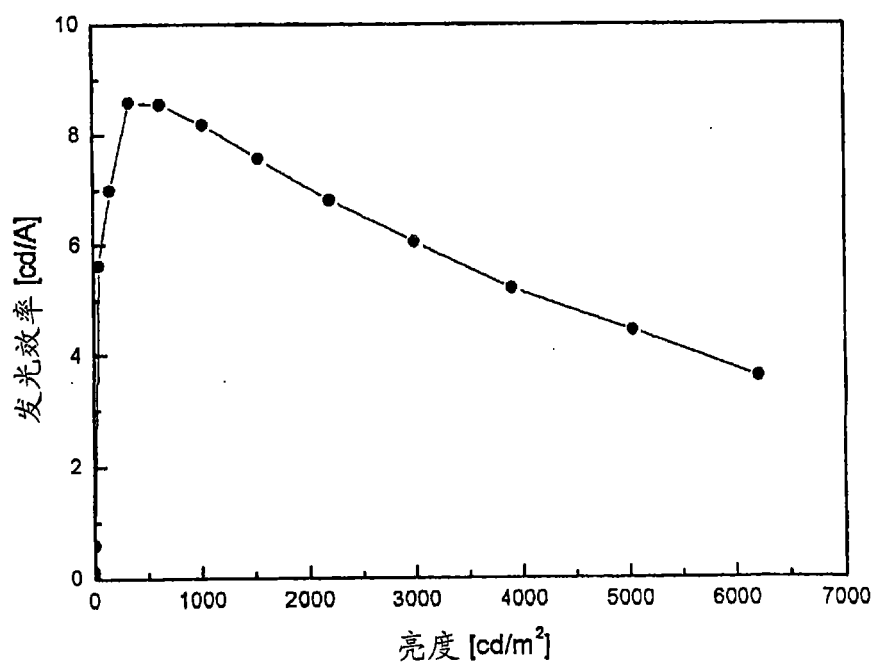


图 4

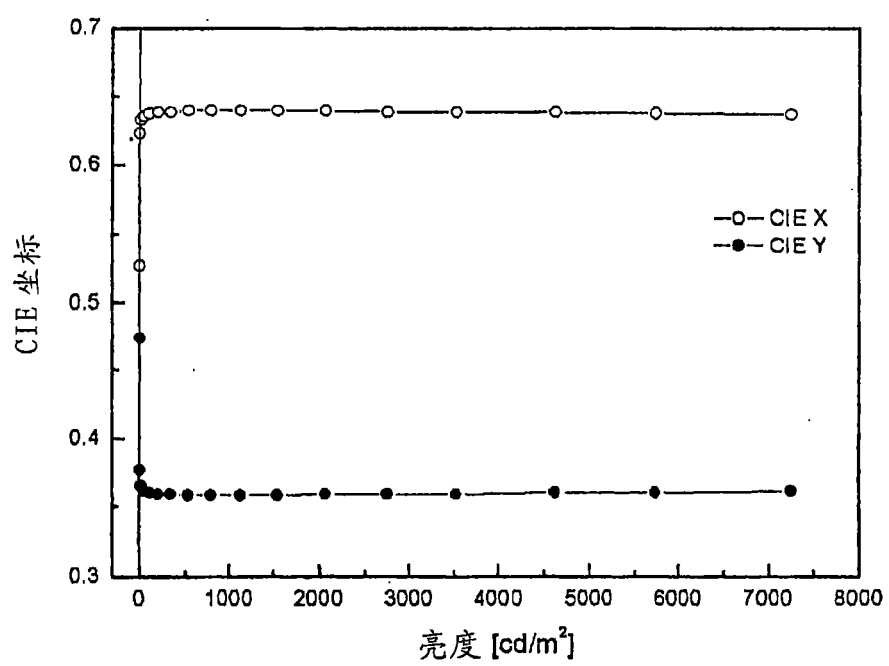


图 5

专利名称(译)	具有高发光效率的红色磷光剂及含该磷光剂的显示装置		
公开(公告)号	CN101111586A	公开(公告)日	2008-01-23
申请号	CN200680003610.0	申请日	2006-01-18
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 陈成民 崔庆勳 权正秀 郭美英 朴鲁吉 金奉玉 金圣珉		
发明人	郑昭永 曹圭成 陈成民 崔庆勳 权正秀 郭美英 朴鲁吉 金奉玉 金圣珉		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/0085 C09K2211/1011 C07F15/0033 C09K2211/1029 H05B33/14 C09K11/06 H01L51/5016		
优先权	1020050008862 2005-01-31 KR		
其他公开文献	CN101111586B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种新型的红色有机电致磷光化合物和包含该化合物的显示装置。本发明的磷光化合物提供了显示比常规红色磷光剂更纯净的红色的红色磷光化合物，和即使在低掺杂浓度下仍具有高效发光特性以及前述的纯红色特性的红色磷光剂。

