

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C09K 11/07 (2006.01)  
H01L 33/00 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02118533.6

[45] 授权公告日 2006年8月2日

[11] 授权公告号 CN 1267525C

[22] 申请日 2002.3.8 [21] 申请号 02118533.6

[30] 优先权

[32] 2001.3.8 [33] US [31] 60/274142

[71] 专利权人 香港大学

地址 中国

[72] 发明人 C·-M·车 W·卢

M·C·-W·陈

审查员 朱颖

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 杨九昌

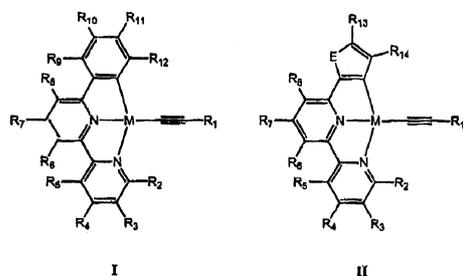
权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 10 页

[54] 发明名称

有机金属光发射材料

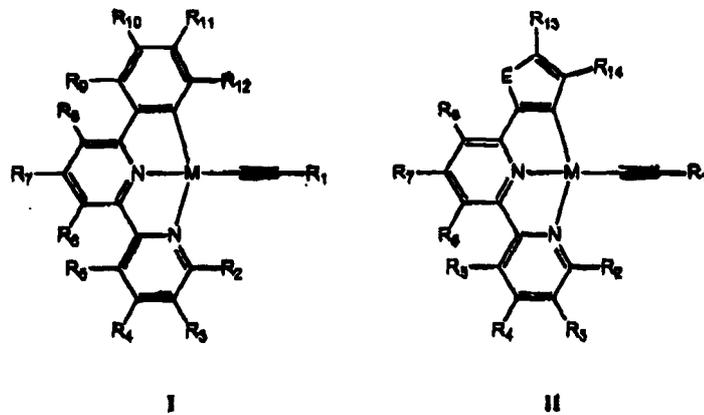
[57] 摘要

在此公开的是下面式 I 和 II 的新光发射材料，这些新络合物被合成，并被发现足够稳定以允许升华和真空沉积。这些新发射体是电磷光性的并且能够用在有机光发射装置(OLEDs)中，因为装置元件能够发射颜色范围从橙色到红色且具有高效率和高亮度的光。式中 E = 16 族元素(包括硫)；M = 10 族金属(包括铂)；R<sub>1</sub> - R<sub>14</sub> 各自独立地选自：氢；卤素；烷基；取代烷基；芳香基；取代芳香基，取代基选自卤素，低级烷基和公认给体和受体基团。R<sub>1</sub> 也可以选自(C≡C)<sub>n</sub>R<sub>15</sub>，此处(C≡C)表示碳-碳三键(乙炔化基)，n 选自 1 - 10，以及 R<sub>15</sub> 选自烷基、芳香基、取代芳香基、和三(烷基)甲硅烷基。



1. 一种用作有机发光二极管中的发射体或掺杂剂的光发射材料，其具有由式I或II表示的化学结构：

5



其中 E=16 族元素；M=10 族金属；R<sub>1</sub>-R<sub>14</sub> 各自独立地选自：氢；卤素；烷基；取代烷基；芳香基；取代芳香基，取代基选自卤素，甲基，甲氧基，硝基。

2. 根据权利要求 1 的光发射材料，其中在式 I 中，R<sub>1</sub> 是三甲基甲硅烷基，R<sub>2</sub>-R<sub>10</sub> 和 R<sub>8</sub>-R<sub>12</sub> 是氢，R<sub>7</sub> 是氢或甲苯基。

3. 根据权利要求 1 的光发射材料，其中在式 I 中，R<sub>1</sub> 是噻吩基，R<sub>2</sub>-R<sub>12</sub> 是氢。

4. 根据权利要求 1-3 任一项的光发射材料，其中 E=硫。

5. 根据权利要求 1-3 任一项的光发射材料，其中 M=铂。

6. 根据权利要求 1-3 任一项的光发射材料，其能够通过升华或真空沉积沉积为薄层。

7. 根据权利要求 1-3 任一项的光发射材料，其能够利用旋涂被制造成有机发光二极管。

## 有机金属光发射材料

## 5 相关申请

本申请要求的优先权为美国临时专利申请 No.60/274,142, 2001 年 3 月 8 日申请。

## 技术领域

本发明涉及实质上是分散的有机金属分子的光发射材料，其能够通过真空沉积被沉积成薄层，并且其能够在高效率和高亮度有机光发射器件中作为电磷光性光发射体。

## 背景技术

Tang 及其合作者首先在 1987 年提出关于高性能有机光发射器件 (OLEDs) 的报告 (Tang,C.W.;et al.Appl.Phys.Lett.51,913(1987))。他们的发现基于使用一种多层结构，其包含适当有机基材的发射层和空穴转移层。Alq<sub>3</sub>(q = 脱质子化 8-羟喹啉基) 被选择作为发射材料并被证明具有高性能，因为 (1) 利用真空沉积它能形成 1000 埃以下的均一薄膜，(2) 它是一种好的载荷子，以及 (3) 它表现出强荧光性。以后，关于 OLEDs 和用于这些器件的材料的研究蓬勃发展。实际上，几乎世界上每一个具有光电行业的大化学公司都已经在 OLEDs 上显示了一定的行业水平。显然，OLED 技术正直接和迅速地向市场前进，如 Stanford Resources 作的商业报告中所示 (作者 David E. Mentley, “有机发光二极管显示器的市场潜力”，商业报告，可在 <http://www.stanfordresources.com> 得到)。在挑战传统技术如阴极射线管 (CRTs)、液晶显示器 (LCDs) 和等离子显示器时，OLEDs 的吸引力基于许多特征和优点，包括：

- 25 • 低操作电压，
- 薄、单片结构，
- 发射，而不是调制光，
- 发光效率好，
- 全色可能性，及
- 30 • 高对比度和图形分辨率

OLED 是一种用有机半导体构造的器件，因电激励作用从该有机半导体能够发射可见光，OLED 的基本异晶结构 (heterostructure) 描述在图 1 中。

可以通过蒸发、旋转铸造或化学自组装形成层。厚度范围由一些单层 (自组装膜) 至约 1000—2000 埃。其结构基于使用有机光电子材料层的这种器件通常依靠共同机构产生光发射，称为俘获电荷的放射重组。在直流电偏压下，电子从阴极 (通常  $\text{Ca,Al,Mg-Ag}$ ) 被注射以及空穴从阳极 (通常为透明铟锡氧化物 (ITO)) 被注射进入有机材料，它们在应用区域移动、分别穿过电子转移层 (ETL) 和空穴转移层 (HTL) 直到它们相遇的地方，优选在发射层中的分子上，并形成发光激发状态 (Frenkel 激子)，其在一定条件下，经放射性衰变以产生可见光。该电发光材料可以存在于 ETL 和 HTL 之间的独立发射层中，在称之为多层异晶结构中。在一些情况中，缓冲层和/或其它功能层也被加入以提高器件的性能。另一方面，其中电发光发射体是相同材料、功能相同于 ETL 或 HTL 的那些 OLEDs 被称为单层异晶结构。

除了存在于载荷子层 (HTL 或 ETL) 中作为主要成分的发射材料之外，其它有效发光材料可以以较低浓度存在作为在这些层中的掺杂剂以实现颜色转变和效率提高。每当一种掺杂剂存在时，载荷子层中的主要材料可以被称为主体，理想地，作为主体存在的材料和掺杂剂配合以具有从主体到掺杂剂的高水平能量转移，并且使产生的发射具有集中在选择光谱区附近的较窄带，具有高效率和高亮度。

当具有高发光效率的荧光发射体已经广泛地作为掺杂剂在 OLEDs 中应用时，磷光发射体已经在这个领域中被忽视。但是，电荧光器件的量子效率被单线态激子与三线态激子 (75%) 相比的低理论比率 (25%) 所限制，因源自电激发的电子空穴复合。相反，当使用磷光发射体时，潜在的高能量/从主体到磷光发射体的电子转移可能导致极高的电发光效率 (Baldo, M.A.; et al. *Nature* 395, 151 (1998) 和 Ma, Y.G.; et al. *Synth. Met.* 94, 245 (1998))。几种磷光 OLED 系统已经制造完成并且已经被证明的确具有相对高的效率和高亮度。

理想的是用于制造 OLEDs 的材料提供相应于三原色即红、绿和蓝之一的电磷光发射，以使它们能够被用作全色显示器装置中的组件层。同样理想的是这种材料能够利用真空沉积技术沉积为薄膜，其已经被证明是一种用于高性能 OLED 制造的常用方法，所以发射层的厚度能够被精确地控制。

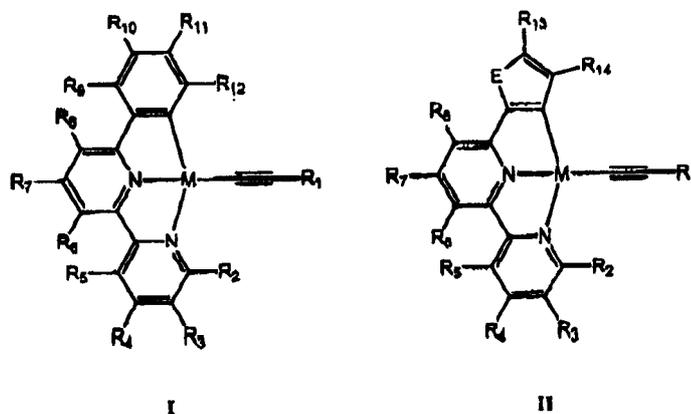
目前,用绿色电磷光器件(外量子效率为 $15.4\pm 0.2\%$ 及内量子效率几乎 $100\%$ ,最大亮度为 $10^5\text{Cd/m}^2$ ),利用 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (ppy=脱质子化 2-苯基吡啶)作为发生体(Adachi,C.;et al.Appl.Phys.Lett.77,904(2000))已经得到最高效率和亮度。基于电磷光掺杂剂 $\text{Pt}(\text{OEP})(\text{H}_2\text{OEP}=\text{八乙基卟啉})$ 发射饱和红光的一种 OLED 已经被公开和授予专利(Burrows,P.;et al.U.S.Pat.No.6,048,630),但是最大亮度仅在约 $500\text{Cdm}^2$ 左右。一个相关专利是在橙色 OLED(Lamansky,S.;et al.WO Pat.No.00/57676)中使用环金属(cyclometalated)铂(II)络合物 $\text{Pt}(\text{thpy})_2$ (thpy=脱质子化 2-(2-thienyl)吡啶)作为掺杂剂以及 PVK(聚(N-乙基)咔唑)作为主体。但是,发明人使用的铂(II)络合物对于升华或真空沉积不稳定,因此,应用旋转铸造方法,其导致较高的驱动电压、在 $22\text{V}$ 时得到量子效率为 $0.11\%$ 以及亮度为 $100\text{Cd/m}^2$ 。

### 发明内容

#### 本发明概述

本发明目的在于可以在高性能 OLEDs 中用作电磷光发射体或掺杂剂的新有机金属发射光材料。特别是,本发明目的在于—族磷光发射体的设计、合成、性能和应用,当将有效量加入适当主体材料时,包括放射性化合物,电子转移化合物和空穴转移化合物,其在红色附近范围调整发射颜色和提高器件效率和亮度。此外,本发明这些磷光发射体的热稳定性足以使之升华,以便它们可以利用真空沉积技术,易于被加入器件,并因此可以实现由真空沉积材料完全制备高性能电磷光器件。

用于本发明中的该族电磷光发射体是 10 族金属,包括铂的乙炔化(炔基)络合物,具有式 I 或 II 的化学结构:



其中 E=16 族元素 (包括硫); M=10 族金属 (包括铂);  $R_1$ - $R_{14}$  各自独立地选自: 氢; 卤素; 烷基; 取代烷基; 芳香基; 取代芳香基, 取代基选自卤素, 低级烷基和公认给体和受体基团。  $R_1$  也可以选自  $(C\equiv C)_n R_{15}$ , 此处  $(C\equiv C)$  表示碳-碳三键 (乙炔化物基),  $n$  选自 1-10, 以及  $R_{15}$  选自烷基、芳香基、取代芳香基、

5 和三 (烷基) 甲硅烷基。 16 族元素也称为 VIA 族元素, 10 族元素也属于 VIII B 族。

如通过热重量分析所确立, 这些络合物中的一些的热稳定性最高可达  $\sim 400^\circ\text{C}$ 。 这些络合物是良好的磷光发射体且在流体溶液中通过光激发和在 OLEDs 中通过电激发提供强橙色到红色发射 ( $\lambda_{\text{max}} 550-630\text{nm}$ )。

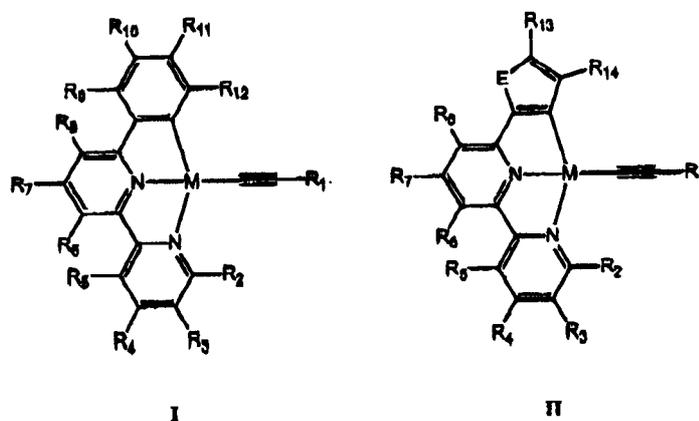
通常, 本发明目的在于由式 I 和 II 定义的电磷光发射体族的合成和 OLED 应

10 用。 我们的权利要求包括用于这些新络合物的合成方法以及它们作为光发射材料的用途。 这些 OLED 应用包括 OLEDs, 其中这些络合物通过真空沉积、旋转铸造或其它装置制造方法被作为组份加入。

在本发明中, 用作 OLED 中的发射体或掺杂剂的发射光材料可包括一个或多个金属-乙炔化物 (金属-炔基) 基团。 或者, 用作 OLED 中的发射体或掺杂剂

15 的光发射材料包括一个或多个铂-乙炔化物 (铂-炔基) 基团。 在一个实施方式中, 用作 OLED 中的发射体或掺杂剂的光发射材料可包括铂原子, 其被三齿配位体利用一个碳原子和两个氮原子配位。 在另一实施方式中, 用作 OLED 中的发射体或掺杂剂的光发射材料包括铂原子, 其被含有脱质子化苯基碳离子和 2,2'-联吡啶的三齿配位体配位。

20 在一个示范实施方式中, 用作 OLED 中的发射体或掺杂剂的发射光材料可具有由式 I 或 II 表示的化学结构:



其中E=16族元素(包括硫);M=10族金属(包括铂);R<sub>1</sub>-R<sub>14</sub>各自独立地选自:氢;卤素;烷基;取代烷基;芳香基;取代芳香基,取代基选自卤素,低级烷基和公认给体和受体基团。R<sub>1</sub>也可以选自(C≡C)<sub>n</sub>R<sub>15</sub>,此处(C≡C)表示碳-碳三键(乙炔化物基),n选自1-10,以及R<sub>15</sub>选自烷基、芳香基、取代芳香基、和三(烷基)甲硅烷基。

在一个实施方式中,光发射材料能够通过升华或真空沉积被沉积为薄层,在另一实施方式中,光发射材料能够利用旋涂法或其它方法被制造成OLEDs

#### 附图说明

图1.OLEDs的通常异晶结构。

10 图2.络合物2的TGA曲线。

图3.络合物15的TGA曲线。

图4.在298K时CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中络合物2的UV-vis吸收和发射光谱。

图5.在298K时CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中络合物15的UV-vis吸收和发射光谱。

图6.本发明中OLEDs的异晶结构。

15 图7.利用络合物2作为发射体、掺杂水平为2%的器件的电发光光谱、电流-电压(I-V)和亮度-电压(B-V)曲线和发光效率-电流密度曲线。

图8.利用络合物2作为发射体、掺杂水平为4%的器件的电发光光谱、电流-电压(I-V)和亮度-电压(B-V)曲线和发光效率-电流密度曲线。

20 图9.利用络合物3作为发射体、掺杂水平为4%的器件的电发光光谱、电流-电压(I-V)和亮度-电压(B-V)曲线和发光效率-电流密度曲线。

图10.利用络合物16作为发射体、掺杂水平为4%的器件的电发光光谱、电流-电压(I-V)和亮度-电压(B-V)曲线和发光效率-电流密度曲线。

#### 本发明的详细说明

25 一般,本发明目的在于一族有机金属光发射材料的合成和性能以及它们在高性能OLEDs中的应用。这些新络合物具有如下几种化学和结构特征:

- 10族金属的环金属二亚胺络合物,包括铂,
- 中性分子,
- 金属周围的正方平面配位环境,
- 定义为(C<sup>∧</sup>N<sup>∧</sup>N)占有三个配位位置的三齿配位体,以及
- 30 • 乙炔化(炔基)基团占据第四个配位位置。

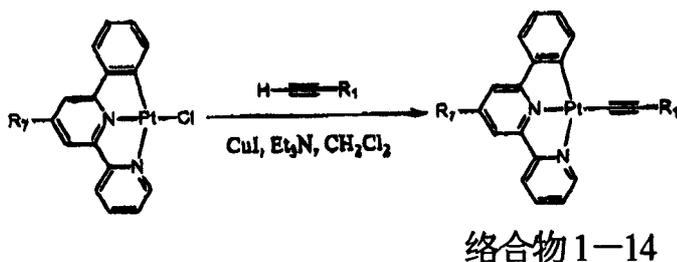
结合了二亚胺和环金属 Pt(II) 络合物二者的结构和光谱特征的 ((C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N)Pt(II)) 型络合物已经被报道 ((a)Lai,S.W.;et al. *Inorg.*

*Chem.* 38,4046(1999).(b)cheung,T.C.;et al.*J.Chem.Soc.,Dalton Trans.* 1645(1996).(c) Lai,S.W.;et al.*Organometallics* 18,3327(1999).(d)Yip,J.H.K.;et al.*Inorg.chem.* 39,3537  
5 (2000).(e)Neve,F.;et al.*Inorg.Chem.* 36,6150(1997))。结果表明这些络合物在固态和流  
体溶液两种情况下都是好的室温磷光发射体。发生在 $\lambda_{\max}$  530—800nm 范围内的较  
长寿命发射已经被指认为三线态金属—至—配位体电荷转移 (<sup>3</sup>MLCT) 或金属—  
金属—至—配位体电荷转移 (<sup>3</sup>MMLCT) 激发态。

针对本发明具体的优选实施方式, 现将详细描述本发明, 显然, 这些实施方  
10 式仅表示为举例说明且本发明不限于此。

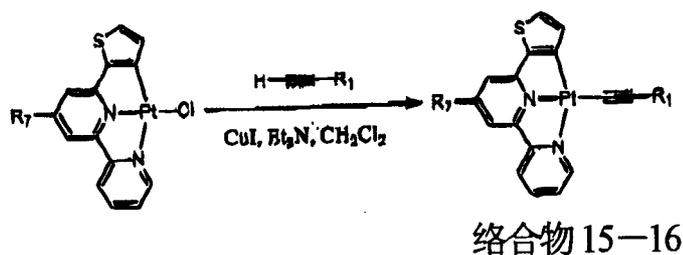
### 络合物的合成

我们已经合成了很多三齿环金属 Pt(II) 芳香基乙炔化物,



15

它们在芳香基环上具有不同的取代基,其描述在式 I 或式 II 中。合成方法示于  
方案 1:

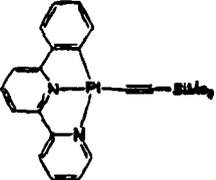
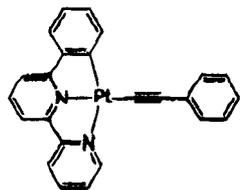


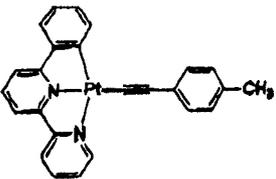
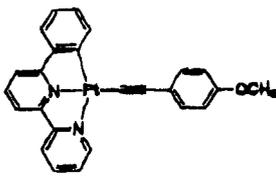
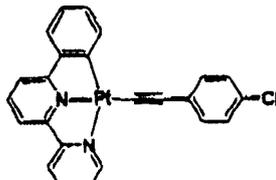
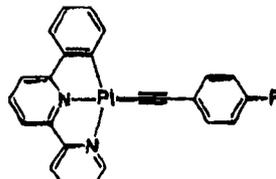
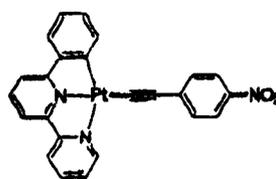
20

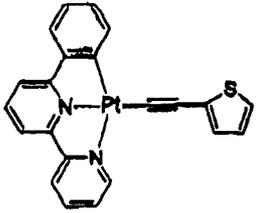
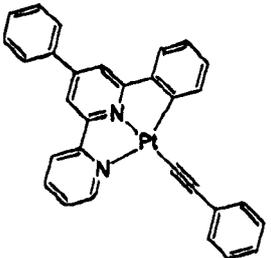
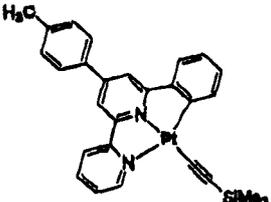
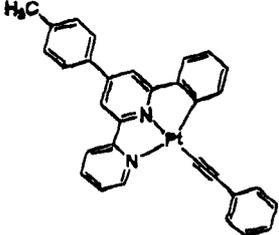
### 方案 1

根据 Kröhnke 的方法(Kröhnke,F.*Synthesis* 1(1976))制备三齿 (C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N) 配位  
体。根据 Sonogashira 的方法 (Takahashi,S.et al. *Synthesis* 627(1980))制备各种乙炔。

Cl-配位前体 ((C<sup>N</sup>N)PtCl) 是在 Constable 的条件下 (Constable, E.C.; et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2251(1992) 和 443(1990)) 制备。所需的络合物通过 Cu(I)-有机胺-催化反应合成。例如, 在脱气 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL) 溶液中的 ((C<sup>N</sup>N)PtCl) (0.33 mmol), 末端乙炔 (1 mmol) 和 Et<sub>3</sub>N (3 mL) 混合物中加入 CuI (5 mg)。该悬浮液在氮气氛围中室温下和没有光时被搅拌 12 小时。所得混合物被旋转蒸发至干燥。该粗制品通过闪蒸色谱法被提纯 (中性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 作为洗脱剂) 和/或从二氯甲烷/乙醚中再结晶。例子列在表 1 中, 但不受它们限制:

络合物	化学结构	特性数据
1		<p>橙色结晶粉末 FAB MS: 524 (M<sup>+</sup> + H), 523 (M<sup>+</sup>);  <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 22 °C, TMS): δ = 9.02 (d, 1H, J = 5.3 Hz), 7.94 (t, 1H, J = 7.8 Hz), 7.87 (d, 1H, J = 7.4 Hz), 7.82 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 7.68 (t, 1H, J = 8.0 Hz), 7.51 (d, 1H, J = 7.7 Hz), 7.45 (t, 1H, J = 7.5 Hz), 7.41 (d, 1H, J = 8.1 Hz), 7.21 (d, 1H, J = 7.2 Hz), 7.15 (t, 1H, J = 7.4 Hz), 7.02 (t, 1H, J = 7.5 Hz), 0.27 (s, 9H).</p>
2		<p>橙色结晶粉末 FAB MS: 528 (M<sup>+</sup> + H), 527 (M<sup>+</sup>);  <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 22 °C, TMS): δ = 9.15 (d, 1H, J = 4.3 Hz), 7.97 (m, 2H), 7.85 (d, 1H, J = 8.1 Hz), 7.75 (t, 1H, J = 8.0 Hz), 7.55 (m, 3H), 7.48 (m, 2H), 7.31 (m, 3H), 7.17 (t, 2H, J = 7.0 Hz), 7.05 (t, 1H, J = 7.4 Hz).</p>

3		<p><b>橙色结晶粉末</b> FAB MS: 542 (<math>M^+ + H</math>), 541 (<math>M^+</math>); <math>^1H</math> NMR (300 MHz, <math>CDCl_3</math>, 22 °C, TMS): <math>\delta</math> = 9.07 (d, 1H, <math>J</math> = 4.3 Hz), 7.92 (m, 2H), 7.82 (d, 1H, <math>J</math> = 7.8 Hz), 7.69 (t, 1H, <math>J</math> = 8.0 Hz), 7.53 (d, 1H, <math>J</math> = 7.3 Hz), 7.43 (m, 4H), 7.27 (d, 1H, <math>J</math> = 6.3 Hz), 7.15 (t, 1H, <math>J</math> = 7.3 Hz), 7.10 (d, 2H, <math>J</math> = 7.9 Hz), 7.02 (t, 1H, <math>J</math> = 7.5 Hz), 2.35 (s, 3H).</p>
4		<p><b>红色结晶粉末</b> FAB MS: 558 (<math>M^+ + H</math>), 557 (<math>M^+</math>); <math>^1H</math> NMR (300 MHz, <math>CDCl_3</math>, 22 °C, TMS): <math>\delta</math> = 9.12 (d, 1H, <math>J</math> = 5.2 Hz), 7.95 (m, 2H), 7.83 (d, 1H, <math>J</math> = 7.9 Hz), 7.72 (t, 1H, <math>J</math> = 8.0 Hz), 7.50 (m, 3H), 7.49 (d, 2H, <math>J</math> = 8.8 Hz), 7.30 (d, 1H, <math>J</math> = 6.6 Hz), 7.16 (t, 1H, <math>J</math> = 7.4 Hz), 7.03 (t, 2H, <math>J</math> = 7.4 Hz), 6.84 (d, 2H, <math>J</math> = 8.8 Hz), 3.82 (s, 3H).</p>
5		<p><b>橙红结晶粉末</b> FAB MS: 562 (<math>M^+</math>); <math>^1H</math> NMR (300 MHz, <math>CDCl_3</math>, 22 °C, TMS): <math>\delta</math> = 9.05 (d, 1H, <math>J</math> = 5.1 Hz), 7.94 (t, 1H, <math>J</math> = 7.8 Hz), 7.87 (d, 1H, <math>J</math> = 7.5 Hz), 7.81 (d, 1H, <math>J</math> = 7.9 Hz), 7.71 (t, 1H, <math>J</math> = 8.0 Hz), 7.52 (d, 1H, <math>J</math> = 7.7 Hz), 7.46 (m, 2H), 7.45 (d, 1H, <math>J</math> = 8.5 Hz), 7.27 (d, 1H, <math>J</math> = 4.2 Hz), 7.23 (d, 2H, <math>J</math> = 8.8 Hz), 7.15 (t, 1H, <math>J</math> = 7.4 Hz), 7.03 (t, 1H, <math>J</math> = 7.4 Hz).</p>
6		<p><b>黑-红晶体</b> FAB MS: 546 (<math>M^+ + H</math>), 545 (<math>M^+</math>); <math>^1H</math> NMR (300 MHz, <math>CDCl_3</math>, 22 °C, TMS): <math>\delta</math> = 9.12 (d, 1H, <math>J</math> = 5.2 Hz), 7.97 (t, 1H, <math>J</math> = 7.9 Hz), 7.92 (d, 1H, <math>J</math> = 7.6 Hz), 7.84 (d, 1H, <math>J</math> = 8.0 Hz), 7.74 (t, 1H, <math>J</math> = 8.0 Hz), 7.56-7.47 (m, 5H), 7.32 (d, 1H, <math>J</math> = 7.6 Hz), 7.17 (t, 1H, <math>J</math> = 7.4 Hz), 7.05 (t, 1H, <math>J</math> = 7.5 Hz), 6.98 (pseudo-t, 2H, <math>J</math> = 7.7 Hz).</p>
7		<p><b>橙色结晶粉末</b> FAB MS: 573 (<math>M^+ + H</math>), 572 (<math>M^+</math>); <math>^1H</math> NMR (300 MHz, <math>d_6</math>-DMSO, 22 °C, TMS): <math>\delta</math> = 8.98 (d, 1H, <math>J</math> = 4.5 Hz), 8.48 (d, 1H, <math>J</math> = 8.0 Hz), 8.32 (t, 1H, <math>J</math> = 8.0 Hz), 8.20 (d, 1H, <math>J</math> = 7.4 Hz), 8.14 (d, 2H, <math>J</math> = 8.8 Hz), 8.11 (t, 1H, <math>J</math> = 8.0 Hz), 7.99 (d, 1H, <math>J</math> = 7.8 Hz), 7.83 (t, 1H, <math>J</math> = 7.5 Hz), 7.68 (d, 1H, <math>J</math> = 7.3 Hz), 7.62 (d, 1H, <math>J</math> = 7.4 Hz), 7.58 (d, 2H, <math>J</math> = 8.9 Hz), 7.11 (t, 1H, <math>J</math> = 7.3 Hz), 7.05 (t, 1H, <math>J</math> = 7.3 Hz).</p>

8		<p><b>褐色晶体</b> FAB MS: 534 (<math>M^+ + H</math>), 533 (<math>M^+</math>); <math>^1H</math> NMR (300 MHz, <math>d_6</math>-DMSO, 22 °C, TMS): <math>\delta</math> = 8.94 (d, 1H, <math>J</math> = 5.1 Hz), 8.46 (d, 1H, <math>J</math> = 7.9 Hz), 8.30 (t, 1H, <math>J</math> = 7.8 Hz), 8.17 (d, 1H, <math>J</math> = 7.6 Hz), 8.08 (t, 2H, <math>J</math> = 7.9 Hz), 7.96 (d, 1H, <math>J</math> = 7.9 Hz), 7.84 (t, 1H, <math>J</math> = 6.4 Hz), 7.66 (d, 1H, <math>J</math> = 6.2 Hz), 7.59 (d, 1H, <math>J</math> = 7.4 Hz), 7.21 (d, 1H, <math>J</math> = 4.9 Hz), 7.10 (t, 1H, <math>J</math> = 7.3 Hz), 7.03 (t, 1H, <math>J</math> = 7.3 Hz), 6.97–6.92 (m, 2H).</p>
9		<p><b>橙色结晶粉末</b> FAB MS: 604 (<math>M^+ + H</math>), 603 (<math>M^+</math>); <math>^1H</math> NMR (300 MHz, <math>d_6</math>-DMSO, 22 °C, TMS): <math>\delta</math> = 8.99 (d, 1H, <math>J</math> = 4.8 Hz), 8.68 (d, 1H, <math>J</math> = 8.0 Hz), 8.50 (s, 1H), 8.32 (t, 1H, <math>J</math> = 7.7 Hz), 8.24 (s, 1H), 8.08–8.05 (m, 2H), 7.84–7.78 (m, 2H), 7.70 (d, 1H, <math>J</math> = 7.9 Hz), 7.61–7.55 (m, 3H), 7.36 (d, 1H, <math>J</math> = 7.2 Hz), 7.26 (t, 1H, <math>J</math> = 7.6 Hz), 7.17–7.01 (m, 3H).</p>
10		<p><b>橙色结晶粉末</b> FAB MS: 614 (<math>M^+ + H</math>), 613 (<math>M^+</math>); <math>^1H</math> NMR (300 MHz, <math>CDCl_3</math>, 22 °C, TMS): <math>\delta</math> = 8.90 (d, 1H, <math>J</math> = 5.4 Hz), 7.99 (t, 1H, <math>J</math> = 7.5 Hz), 7.90 (d, 1H, <math>J</math> = 8.0 Hz), 7.76 (d, 1H, <math>J</math> = 6.2 Hz), 7.60–7.57 (m, 3H), 7.40–7.31 (m, 4H), 7.26 (d, 1H, <math>J</math> = 6.1 Hz), 7.03–6.98 (m, 2H), 2.48 (s, 3H), 0.33 (s, 9H).</p>
11		<p><b>橙色结晶粉末</b> FAB MS: 618 (<math>M^+ + H</math>), 617 (<math>M^+</math>); <math>^1H</math> NMR (300 MHz, <math>d_6</math>-DMSO, 22 °C, TMS): <math>\delta</math> = 9.04 (d, 1H, <math>J</math> = 5.0 Hz), 8.69 (d, 1H, <math>J</math> = 7.9 Hz), 8.50 (s, 1H), 8.34 (t, 1H, <math>J</math> = 7.7 Hz), 8.24 (s, 1H), 8.01 (d, 2H, <math>J</math> = 7.5 Hz), 7.84–7.74 (m, 3H), 7.40–7.30 (m, 4H), 7.30 (t, 2H, <math>J</math> = 7.5 Hz), 7.18–7.06 (m, 3H), 2.40 (s, 3H).</p>

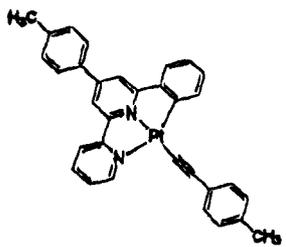
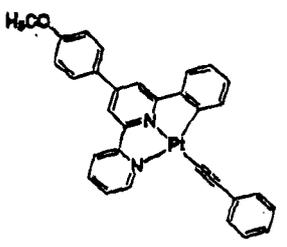
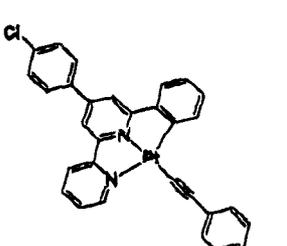
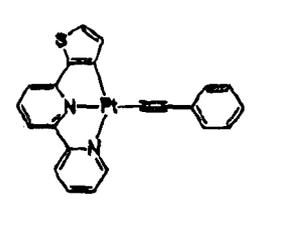
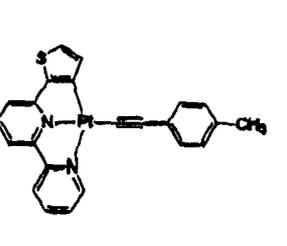
12		<p>红色晶体 FAB MS: 632 (<math>M^+ + H</math>), 631 (<math>M^+</math>); <math>^1H</math> NMR (300 MHz, <math>d_6</math>-DMSO, 22 °C, TMS): <math>\delta</math> = 9.05 (d, 1H, <math>J</math> = 4.9 Hz), 8.56 (d, 1H, <math>J</math> = 8.0 Hz), 8.34 (s, 1H), 8.20 (t, 1H, <math>J</math> = 7.9 Hz), 8.00 (s, 1H), 7.85 (d, 2H, <math>J</math> = 8.1 Hz), 7.76–7.68 (m, 2H), 7.62 (d, 1H, <math>J</math> = 8.2 Hz), 7.31 (d, 2H, <math>J</math> = 8.1 Hz), 7.25 (d, 2H, <math>J</math> = 8.0 Hz), 7.07–6.97 (m, 4H), 2.39 (s, 3H), 2.28 (s, 3H).</p>
13		<p>橙色结晶粉末 FAB MS: 634 (<math>M^+ + H</math>), 633 (<math>M^+</math>); <math>^1H</math> NMR (300 MHz, <math>d_6</math>-DMSO, 22 °C, TMS): <math>\delta</math> = 9.00 (d, 1H, <math>J</math> = 4.9 Hz), 8.69 (d, 1H, <math>J</math> = 8.1 Hz), 8.48 (s, 1H), 8.32 (t, 1H, <math>J</math> = 7.9 Hz), 8.26 (s, 1H), 8.08 (d, 2H, <math>J</math> = 8.8 Hz), 8.06–7.81 (m, 2H), 7.72 (d, 1H, <math>J</math> = 7.1 Hz), 7.35 (d, 2H, <math>J</math> = 7.1 Hz), 7.26 (t, 2H, <math>J</math> = 7.6 Hz), 7.16–7.04 (m, 5H), 3.84 (s, 3H).</p>
14		<p>褐色结晶粉末 FAB MS: 638 (<math>M^+</math>); <math>^1H</math> NMR (300 MHz, <math>d_6</math>-DMSO, 22 °C, TMS): <math>\delta</math> = 8.99 (broad, 1H), 8.64 (d, 1H, <math>J</math> = 7.7 Hz), 8.47 (s, 1H), 8.31 (t, 1H, <math>J</math> = 7.6 Hz), 8.21 (s, 1H), 8.09 (d, 2H, <math>J</math> = 8.1 Hz), 7.82–7.68 (m, 3H), 7.62 (d, 2H, <math>J</math> = 8.2 Hz), 7.38 (d, 2H, <math>J</math> = 7.2 Hz), 7.28 (t, 2H, <math>J</math> = 7.3 Hz), 7.18 (t, 1H, <math>J</math> = 7.0 Hz), 7.08–7.03 (m, 2H).</p>
15		<p>褐色针状体 FAB MS: 534 (<math>M^+ + H</math>), 533 (<math>M^+</math>); <math>^1H</math> NMR (300 MHz, <math>d_6</math>-DMSO, 22 °C, TMS): <math>\delta</math> = 9.01 (d, 1H, <math>J</math> = 5.0 Hz), 8.46 (d, 1H, <math>J</math> = 8.2 Hz), 8.35 (t, 1H, <math>J</math> = 7.9 Hz), 8.02 (d, 1H, <math>J</math> = 7.6 Hz), 7.96 (t, 1H, <math>J</math> = 7.8 Hz), 7.85 (t, 1H, <math>J</math> = 6.4 Hz), 7.72 (d, 1H, <math>J</math> = 4.9 Hz), 7.56 (d, 1H, <math>J</math> = 7.3 Hz), 7.38 (d, 2H, <math>J</math> = 7.0 Hz), 7.29 (t, 2H, <math>J</math> = 7.6 Hz), 7.17 (t, 1H, <math>J</math> = 7.3 Hz), 7.11 (d, 1H, <math>J</math> = 4.6 Hz).</p>
16		<p>褐色针状体 FAB MS: 534 (<math>M^+ + H</math>), 533 (<math>M^+</math>); <math>^1H</math> NMR (300 MHz, <math>d_6</math>-DMSO, 22 °C, TMS): <math>\delta</math> = 9.03 (d, 1H, <math>J</math> = 5.2 Hz), 8.47 (d, 1H, <math>J</math> = 8.2 Hz), 8.34 (t, 1H, <math>J</math> = 7.2 Hz), 8.02 (d, 1H, <math>J</math> = 7.9 Hz), 7.96 (t, 1H, <math>J</math> = 7.7 Hz), 7.86 (t, 1H, <math>J</math> = 6.3 Hz), 7.73 (d, 1H, <math>J</math> = 4.9 Hz), 7.56 (d, 1H, <math>J</math> = 7.6 Hz), 7.26 (d, 2H, <math>J</math> = 7.9 Hz), 7.13 (d, 1H, <math>J</math> = 4.6 Hz), 7.11 (d, 2H, <math>J</math> = 7.9 Hz), 2.30 (s, 3H).</p>

表 I

## 络合物的热稳定性

理想地, 待用于 OLEDs 中的低分子量组份在标准沉积条件下应该是可升华和稳定的。重要地, 本发明中的许多络合物都在最高可达~400°C 热稳定, 并且仅在 5 温度 420°C 以上时分解产生金属铂(见分别在图 2 和 3 中的络合物 2 和 15 的 TGA 曲线)。

观察到的这些络合物的热稳定性描述在本发明中, 其包括三齿环金属配位体, 与 Lamasky 等人描述的二齿  $\text{Pt}(\text{thpy})_2$  发射体形成鲜明的对照, 其因升华而不稳定。

## 10 络合物的光谱学特性

在本发明中, 乙炔化物基团络合到  $(\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N})\text{Pt}(\text{II})$  部分中和了集中在  $\text{Pt}(\text{II})$  的正电荷, 提高了这些络合物的稳定性, 并且此外, 使  $^3\text{MLCT}$  发射向红移。由式 I 和 II 描述的该族络合物在流体溶液中显示出强橙色到红色的光致发光。本发明这些发射体的特性吸收和发射带例子总结在表 II 中:

15

络合物 (见表 I)	吸收	发射
	MLCT Band / nm ( $\epsilon$ / $\text{mol dm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{\text{max}}$ / nm ( $\tau_0$ / $\mu\text{s}$ ; $\phi_0$ )
1	427 (5490), 450 (sh, 4920), 505 (sh, 430)	570 (0.31; 0.041)
2	434 (5180), 455 (4940), 510 (sh, 470)	582 (0.39; 0.037)
3	440 (5090), 465 (sh, 4950), 515 (sh, 1190)	600 (0.17; 0.019)
4	440 (4200), 460 (sh, 4220), 520 (sh, 1570)	630
5	432 (8670), 455 (sh, 8310), 515 (sh, 720)	598 (0.53; 0.076)
6	433 (4880), 453 (sh, 4760), 515 (sh, 640)	585 (0.33; 0.033)
7	415 (sh, 12930), 510 (sh, 540)	560 (0.93; 0.077)
15	436 (4970), 460 (sh, 4490), 515 (sh, 460)	615 (1.02; 0.029), 660 (sh)
16	442 (5010), 465 (sh, 4800), 520 (sh, 670)	616 (0.91; 0.025), 660 (sh)

表 II

注意所有数据用脱气  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液、在 298K 时搜集。

举例说明的络合物 2 和 15 的吸收和发射光谱分别示于图 4 和 5 中。本发明络 20 合物的强橙色到红色光致发光及其趋于升华的稳定性意味着这些材料能够被用作高性能 OLEDs 中的发射体或掺杂剂。

有机光发射器件

利用本发明络合物的器件,如香港城市大学的 Prof.S.T.Lee 所制造的,具有图 6 所示的多层异晶结构。

所有有机层,包括上述 Pt 络合物和阴极被真空沉积到 ITO 基物上。NPB(N,N'-二-1-萘基-N,N'-二苯基-联苯胺)和 Alq<sub>3</sub>(q=8-羟喹啉基)分别被用作空穴转移和电子转移层。BCP(2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉,浴铜灵(bathocuproine))被用于限制激子在发光区内。镁银合金被用作阴极。所选的 Pt 络合物被掺入导电主体材料 CBP(4,4'-N,N'-二吡啶-联苯基)中作为磷光发射体。最佳掺杂水平被调整在 2, 4 和 6% 以及观察到来自 Pt 络合物的电发光。

#### 具体实施方式

#### 10 实施例

以下列举很多实施例以进一步说明本发明。

#### 实施例 1

络合物 2 被用作发射体。器件在掺杂水平为 2% 时的典型电发光光谱、电流—电压(I—V)和亮度—电压(B—V)曲线以及发光效率—电流密度曲线示于图 7。  
15 开始电压: ~5V; 最大亮度: 在 12V 时 9600Cd/m<sup>2</sup>; 最大效率: 在 25mA/cm<sup>2</sup> 时 4.2Cd/A。电发光光谱中,观察到在 560—630nm 带旁边的 430nm 处的峰值,显示在主体和掺杂剂之间的能量转移不充分。

#### 实施例 2

利用络合物 2 作为发射体在掺杂水平为 4% 时的器件性能示于图 8 中,开始电  
20 压: ~5V; 最大亮度: 在 10V 时为 7900Cd/m<sup>2</sup>; 最大效率: 在 30mA/cm<sup>2</sup> 时为 2.4Cd/A。在该掺杂水平,在主体和掺杂剂之间的能量转移是饱和的,因此避免了来自主体的发射。

#### 实施例 3

络合物 3 被用作发射体,掺杂水平为 4% 的器件性能示于图 9 中,观察到红移  
25 电发光( $\lambda_{\max}$ 580nm),其符合这些络合物在室温 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶液中显示出的光致发光趋势。开始电压: ~5V; 最大亮度: 在 12V 时为 4000Cd/m<sup>2</sup>; 最大效率: 在 20mA/cm<sup>2</sup> 时为 1.4Cd/A。

#### 实施例 4

络合物 16 被用作发射体,掺杂水平为 4% 的器件性能示于图 10 中,电发光为  
30 红色具有振动结构发射光谱( $\lambda_{\max}$ 610nm, 660nm)。开始电压: ~5V; 最大亮度:

在 13V 时为 3200Cd/m<sup>2</sup>；最大效率：在 30mA/cm<sup>2</sup> 时为 1.0Cd/A。

通常，如本发明图 I 和 II 中所描述的有机金属光发射材料被证明是可用于高效率和亮度橙-红光 OLEDs 的新电磷光发射体。

虽然显而易见这里公开的本发明实施方式很适合完成上述目的，但是很多的变型和其它实施方式可以通过那些本领域技术人员实现，这是可以理解的，并且计划所附的权利要求覆盖落在本发明的真实精神和范围之内内的所有这类变型和实施方式。

已经引用了很多参考文献并且其全部的公开引入此处作为参考。

OLEDs的一般异晶结构

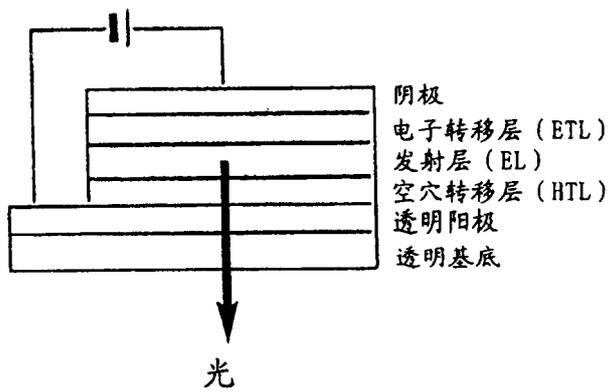


图 1

络合物2的TGA曲线

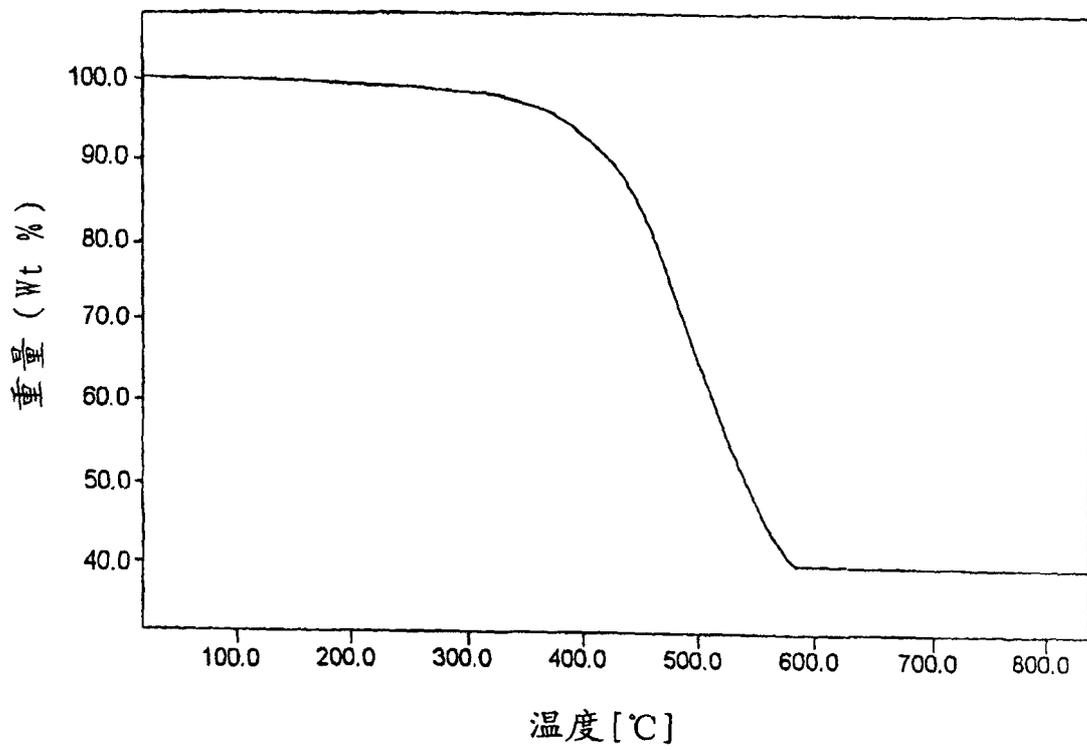


图 2

络合物15的TGA曲线

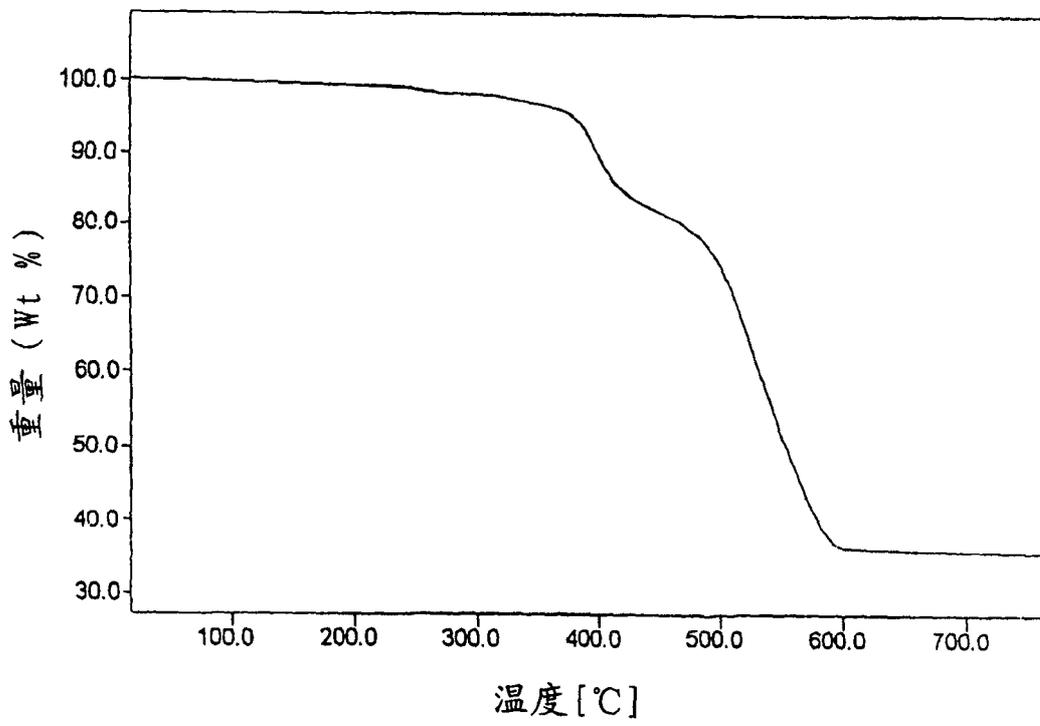


图 3

络合物2在二氯甲烷中298K时的UV-vis吸收和发射光谱

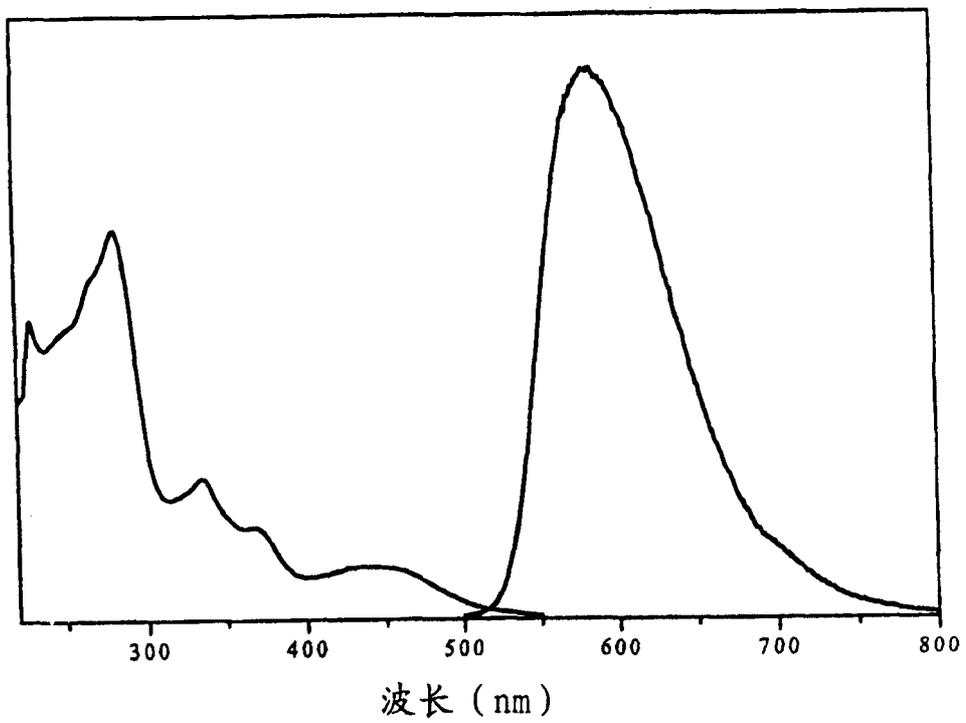


图 4

在二氯甲烷中298K时络合物15的UV-vis吸收和发射光谱

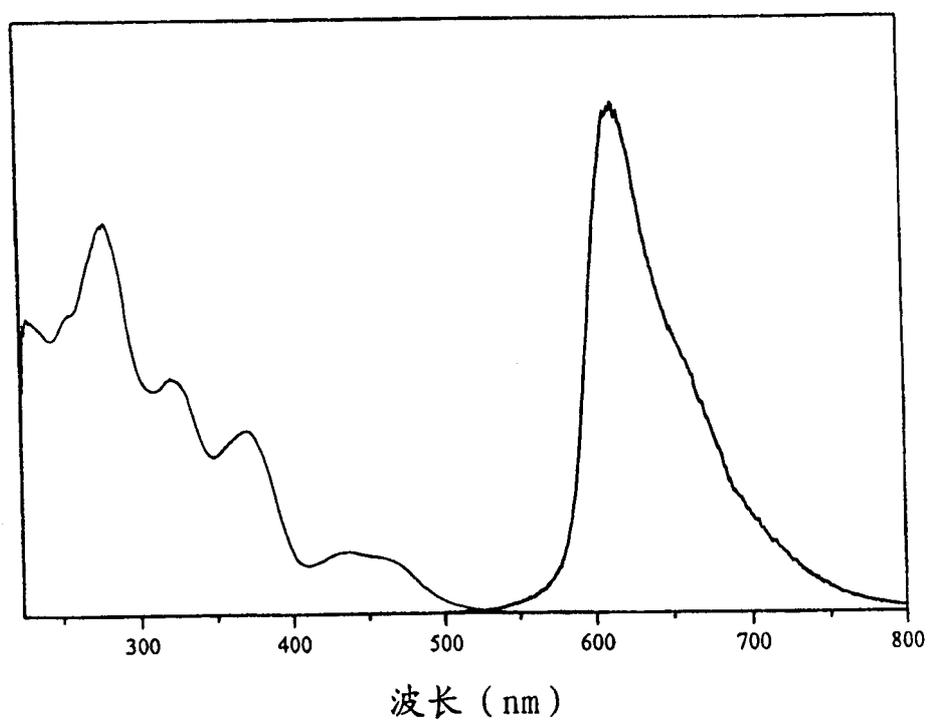


图 5

本发明OLEDs的异晶结构

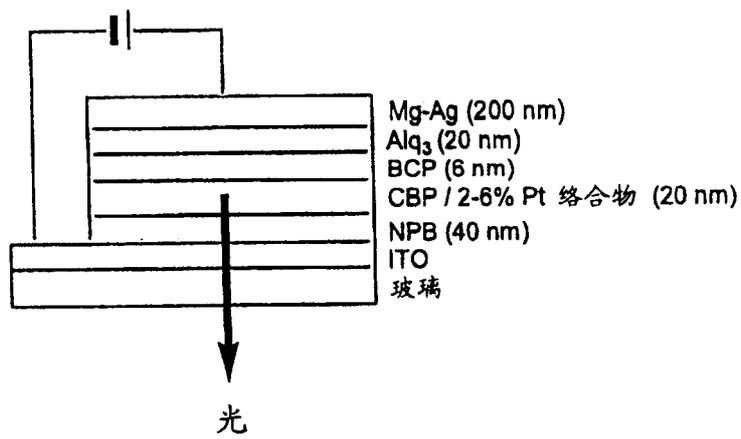


图 6

络合物2用作发射体、具有掺杂水平为2%的装置  
的电发光光谱, 电流-电压 (I-V) 和亮度-电压  
(B-V) 曲线以及发光效率-电流密度曲线

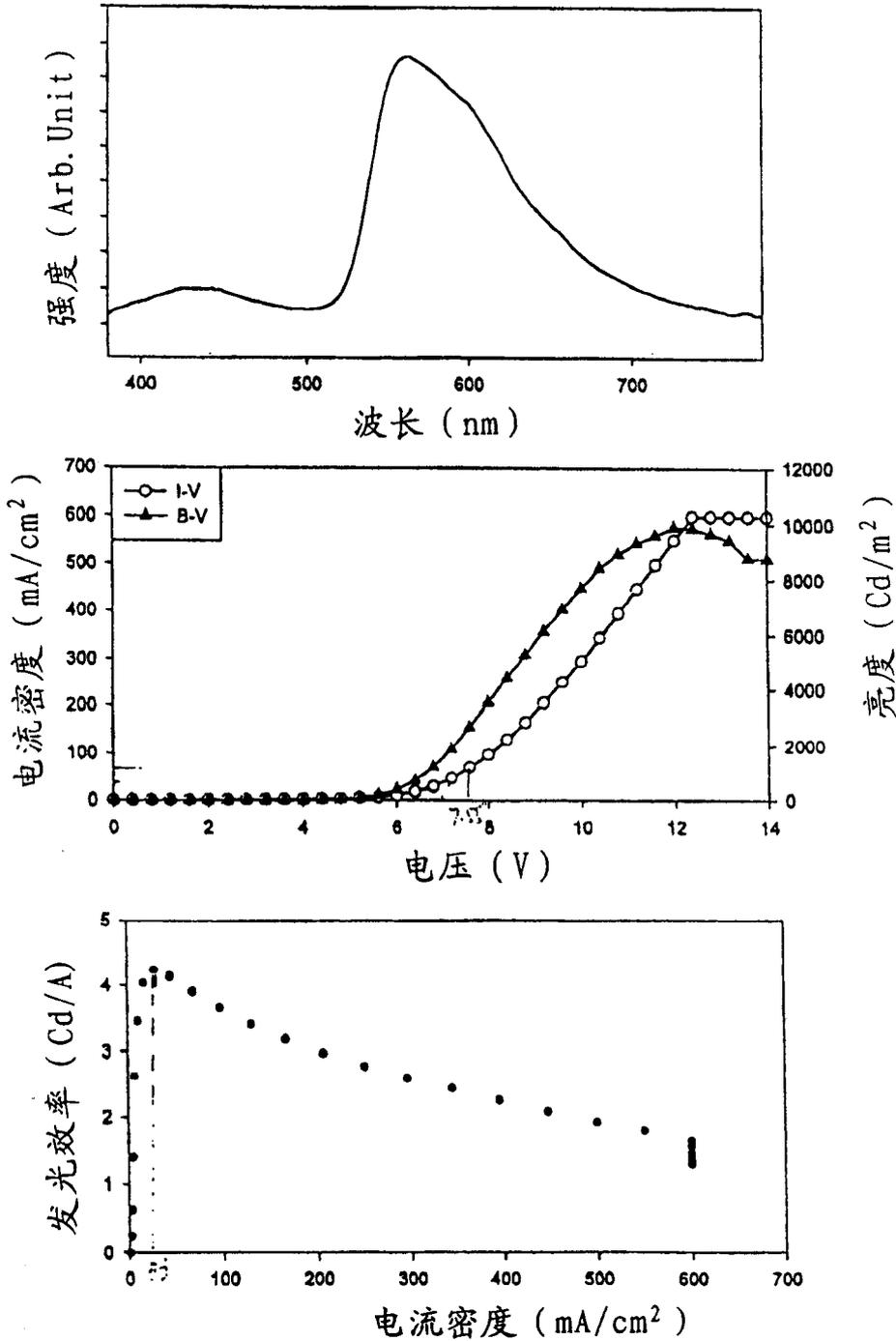


图 7

络合物2用作发射体、具有掺杂水平为4%的装置  
的电发光光谱, 电流-电压 (I-V) 和亮度-电压  
(B-V) 曲线以及发光效率-电流密度曲线

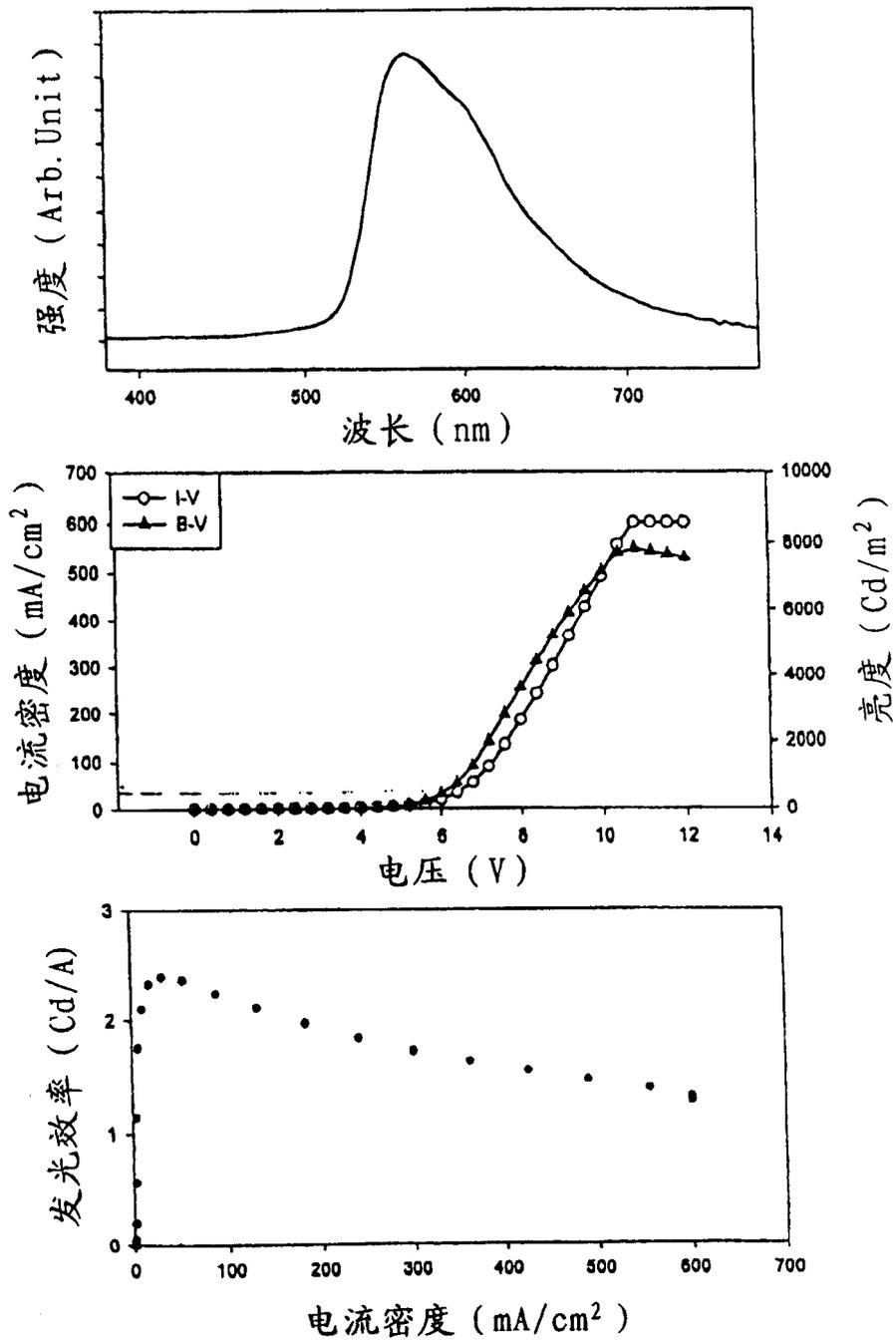


图 8

络合物3作为发射体、具有掺杂水平为4%的装置  
的电发光光谱, 电流-电压 (I-V) 和亮度-电压  
(B-V) 曲线以及发光效率-电流密度曲线

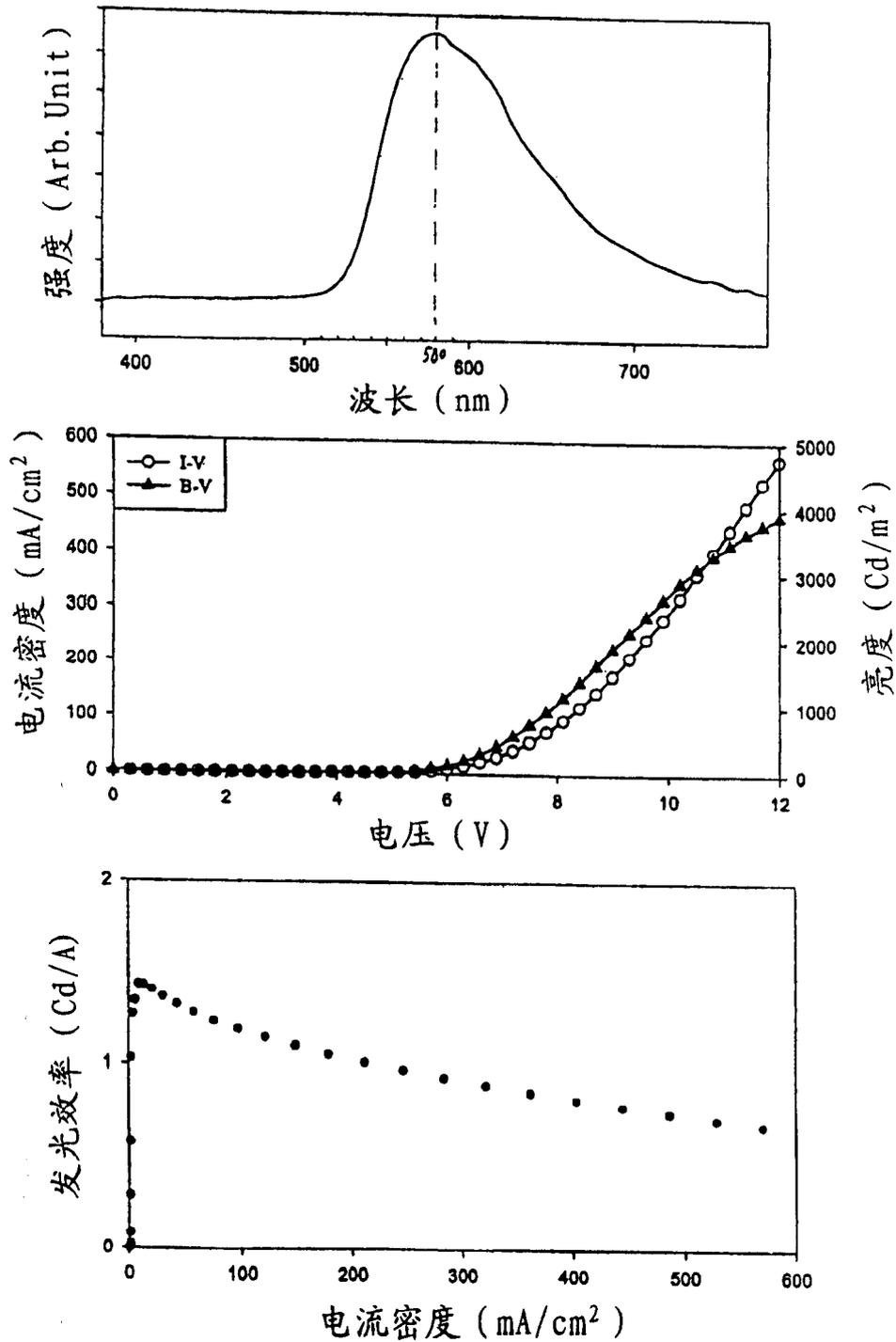


图 9

络合物16用作发射体、具有掺杂水平为4%的装置  
的电发光光谱, 电流-电压 (I-V) 和亮度-电压  
(B-V) 曲线以及发光效率-电流密度曲线

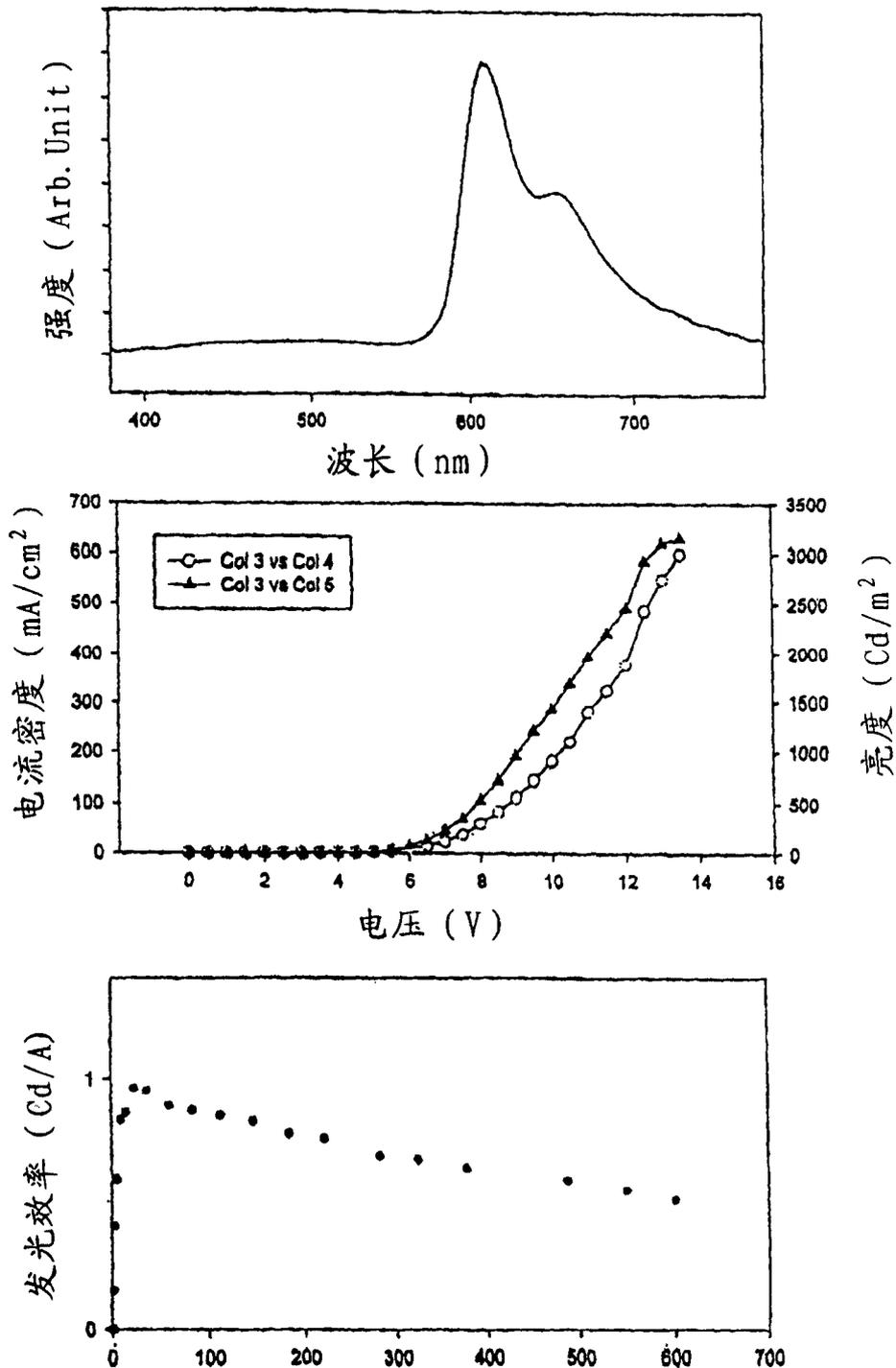


图 10

专利名称(译)	有机金属光发射材料		
公开(公告)号	<a href="#">CN1267525C</a>	公开(公告)日	2006-08-02
申请号	CN02118533.6	申请日	2002-03-08
[标]申请(专利权)人(译)	香港大学		
申请(专利权)人(译)	香港大学		
当前申请(专利权)人(译)	香港大学		
[标]发明人	W·卢		
发明人	C·-M·车 W·卢 M·C·-W·陈		
IPC分类号	C09K11/07 H01L33/00 H01L51/50 C07F15/00 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/14		
CPC分类号	C09K11/06 Y10S428/917 C07F15/0086 C09K2211/185 C07F15/0033 H01L51/0087 C09K2211/1029 C09K2211/1007 H01L51/0081 H01L51/0071 C09K2211/1092 H01L51/006 H01L51/5016 C09K2211/10 H05B33/14		
代理人(译)	张元忠		
优先权	60/274142 2001-03-08 US		
其他公开文献	CN1381545A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

在此公开的是下面式I和II的新光发射材料，这些新络合物被合成，并被发现足够稳定以允许升华和真空沉积。这些新发射体是电磷光性的并且能够用在有机光发射装置(OLEDs)中，因为装置元件能够发射颜色范围从橙色到红色且具有高效率和高亮度的光。式中E = 16族元素(包括硫)；M = 10族金属(包括铂)；R1-R14各自独立地选自：氢；卤素；烷基；取代烷基；芳香基；取代芳香基，取代基选自卤素，低级烷基和公认给体和受体基团。R1也可以选自(C≡C)<sub>n</sub>R15，此处(C≡C)表示碳-碳三键(乙炔化基)，n选自1-10，以及R15选自烷基、芳香基、取代芳香基、和三(烷基)甲硅烷基。∴

