

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09K 11/06

H05B 33/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310121683.8

[43] 公开日 2004 年 8 月 4 日

[11] 公开号 CN 1517427A

[22] 申请日 2003.12.26

[21] 申请号 200310121683.8

[30] 优先权

[32] 2002.12.28 [33] KR [31] 85904/2002

[71] 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道水原市

[72] 发明人 权章赫 李宽熙 金载一 李振圭
朴秀珍

[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 段晓玲

权利要求书 5 页 说明书 22 页 附图 10 页

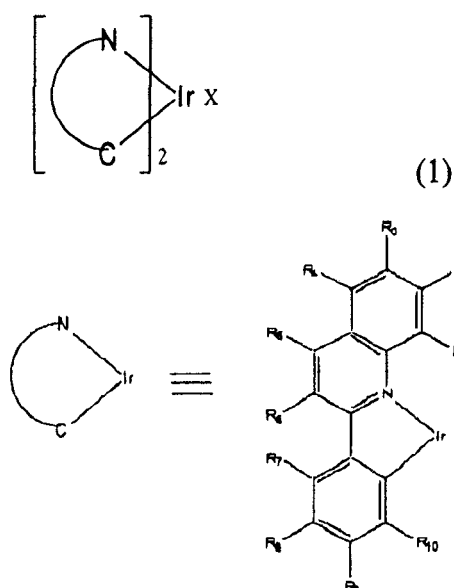
[54] 发明名称 发红光的化合物及使用该化合物的
有机场致发光器件

[57] 摘要

提供一种包含铕金属化合物的新型磷光材料和使用该材料的场致发光器件。当用于有机 EL 场致发光器件的发射层时,与常规的发红光材料相比该磷光材料提供更大的发光效率和改进的驱动电压性能,并减小有机场致发光器件中的功耗量。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种具有化学式 (1) 的化合物:

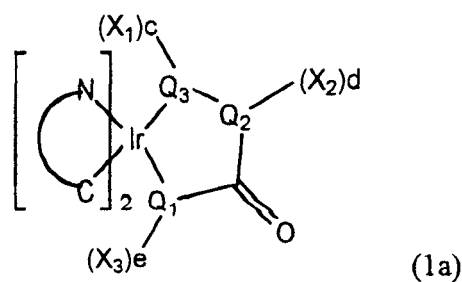


5

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 以及 R_{10} 独立地选自C1-C30烷基、取代的C1-C30烷基、C2-C20的链烯基、取代的C2-C20的链烯基、C1-C20烷氧基、取代的C1-C20烷氧基、C6-C30芳基、取代的C6-C30芳基、C6-C30稠合的芳环基、取代的C6-C30稠合的芳环基、取代或未取代的C6-C30芳烷基、C6-C30芳
 10 烷基、取代的C6-C30芳氧基、C2-C30杂芳基、取代的C2-C30杂芳基、C2-C30杂芳烷基、取代的C2-C30杂芳基、C2-C30杂芳氧基、取代的C2-C30杂芳氧基、C5-C20环烷基、取代的C5-C20环烷基、C2-C20杂环烷基、取代的C2-C20杂环烷基、卤原子和氰基，X是二齿配位体。

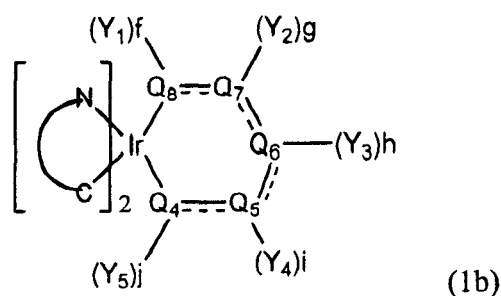
2. 如权利要求1的化合物，具有化学式 (1a) :

15



其中 Q_1 、 Q_2 和 Q_3 独立地选自碳(C)、氧(O)、氮(N)以及硫(S)； X_1 、 X_2 和 X_3 独立地选自氢、C1-C30烷基、取代的C1-C30烷基、C2-C20的链烯基、取代的C2-C20的链烯基、C1-C20烷氧基、取代的C1-C20烷氧基、C6-C30芳基、取代的C6-C30芳基、C6-C30稠合的芳环基、取代的C6-C30稠合的芳环基、取代或未取代的C6-C30芳烷基、C6-C30芳烷基、取代的C6-C30芳氧基、C2-C30杂芳基、取代的C2-C30杂芳基、C2-C30杂芳烷基、取代的C2-C30杂芳烷基、C2-C30杂芳氧基、取代的C2-C30杂芳氧基、C5-C20的环烷基、取代的C5-C20的环烷基、C2-C20杂环烷基、取代的C2-C20杂环烷基、卤素原子以及氰基；c, d和e独立地是0、1或2，其中 X_1 和 X_2 可以结合在一起形成环状体系。

3. 如权利要求1的化合物，具有化学式(1b)：

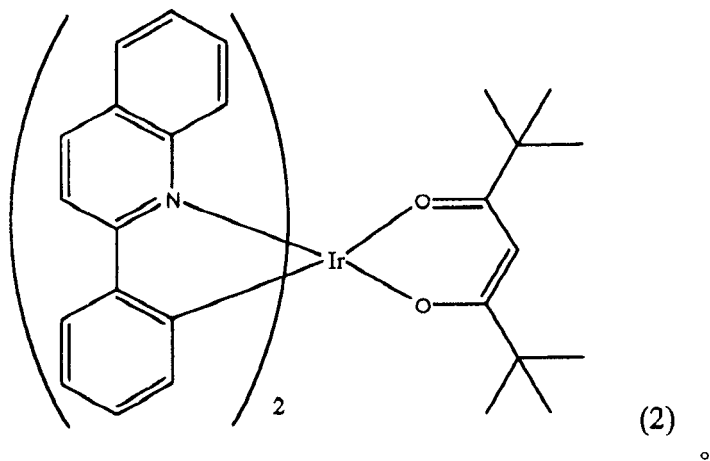


其中 Q_4 、 Q_5 、 Q_6 、 Q_7 、 Q_8 以及 Q_9 独立地选自碳(C)、氧(O)、氮(N)以及硫(S)； Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 和 Y_5 独立地选自氢、C1-C30烷基、取代的C1-C30烷基、C2-C20的链烯基、取代的C2-C20的链烯基、C1-C20烷氧基、取代的C1-C20烷氧基、C6-C30芳基、取代的C6-C30芳基、C6-C30稠合的芳环基、取代的C6-C30稠合的芳环基、取代或未取代的C6-C30芳烷基、C6-C30芳烷基、取代的C6-C30芳氧基、C2-C30杂芳基、取代的C2-C30杂芳基、C2-C30杂芳烷基、取代的C2-C30杂芳烷基、C2-C30杂芳氧基、取代的C2-C30杂芳氧基、C5-C20的环烷基、取代的C5-C20的环烷基、C2-C20杂环烷基、取代的C2-C20杂环烷基、卤素原子以及氰基；f, g, h, I和j独立地是0、1或2，其中基团 Y_1 至 Y_5 的中两个结合在一起以形成环状体系。

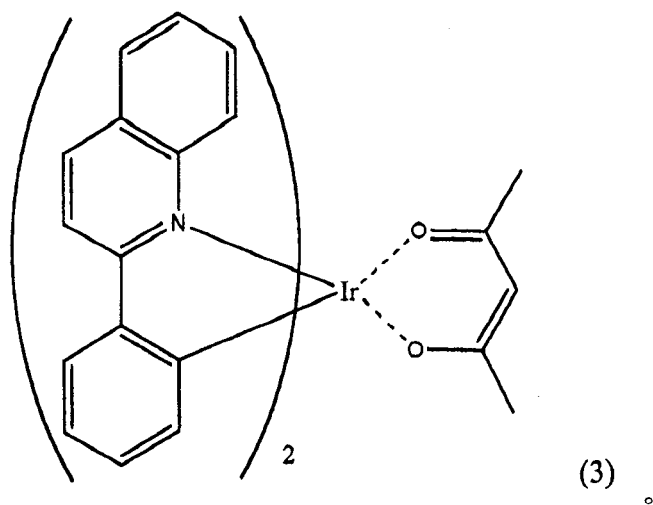
4. 如权利要求1的化合物，其中所述化学式(1)中的X选自乙酰丙酮根、六氟乙酰丙酮根、邻羟亚苄基、吡啶甲酸根、8-羟基喹啉根、 α -氨基酸L-脯氨酸、苯甲酰丙酮根、二苯甲酰甲烷、四甲基庚二酮以及1-(2-羟基苯基)吡唑

根。

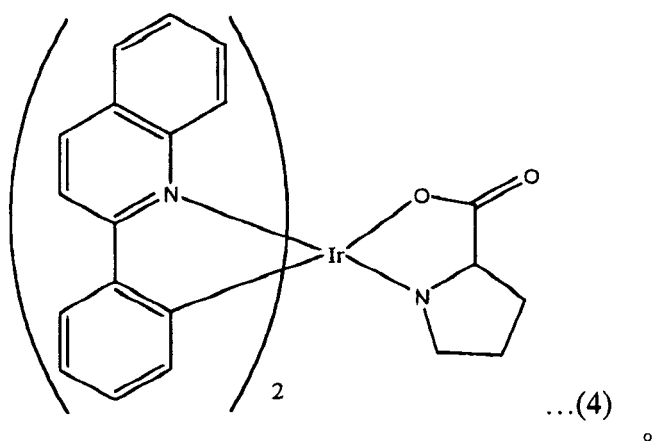
5. 权利要求1的化合物，具有化学式(2)：



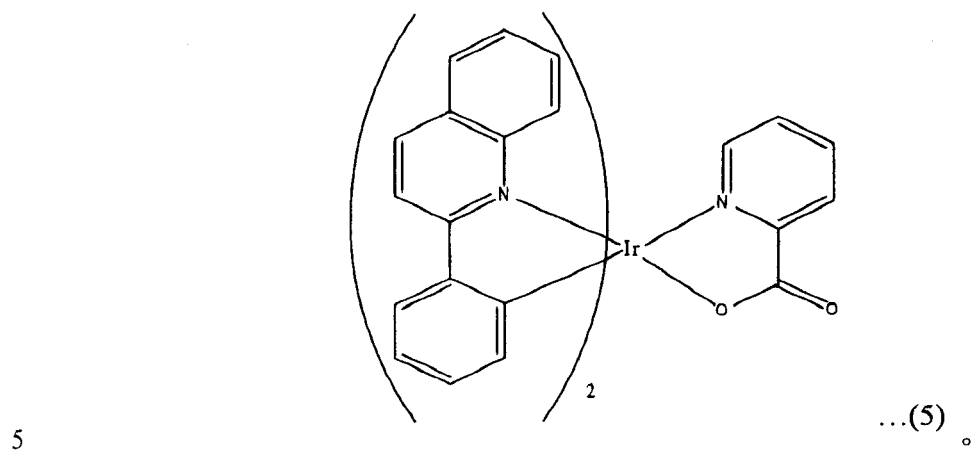
5 6. 权利要求1的化合物，具有化学式(3)：



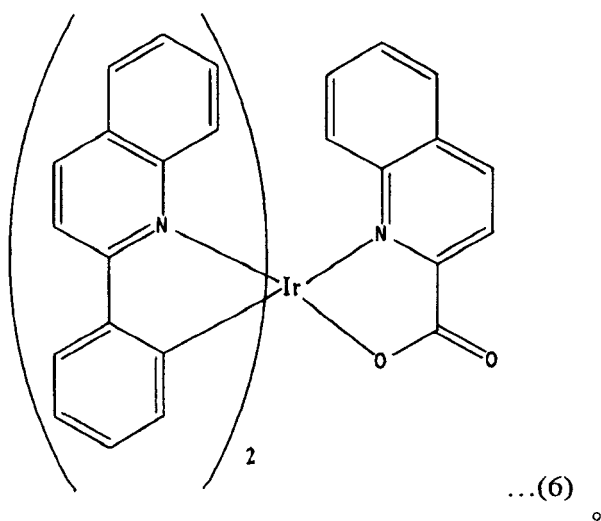
7. 权利要求1的化合物，具有化学式(4)：



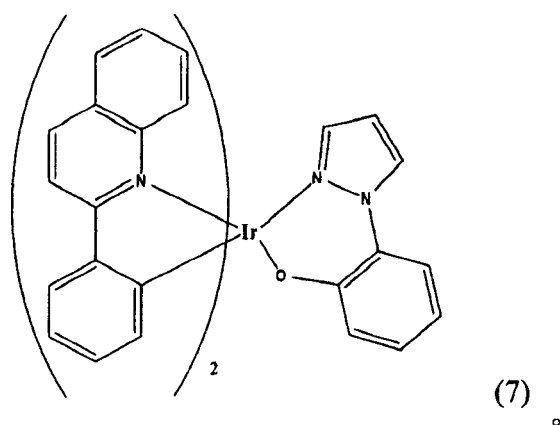
8. 权利要求1的化合物，具有化学式 (5)：



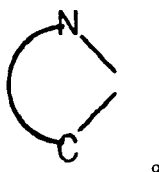
9. 权利要求1的化合物，具有化学式 (6)：



10. 权利要求1的化合物，具有化学式 (7)：



11. 如权利要求1的化合物，其中在所述化学式 (1) 中的X是二齿配位体，
5 表示为：



12. 一种有机电致发光器件，包括一对电极之间的有机层，该有机层包含
根据权利要求1的所述化学式 (1) 的化合物。

10 13. 如权利要求12的有机电致发光器件，其中有机层是发射层。

14. 一种使用根据权利要求1的所述化学式 (1) 的化合物的图像显示器件。

发红光的化合物及使用该 化合物的有机场致发光器件

5

优先权申明

本申请要求2002年12月28日在韩国知识产权局申请的韩国专利申请号为KR 2002-85904的优先权，在此全部引入其公开作为参考。

技术领域

10 本发明涉及发红光的化合物及使用该化合物的有机电致发光器件，更具体地涉及发红光的化合物和使用该化合物提供改进的发光效率和驱动电压性能的有机电致发光器件。

背景技术

称为自发光显示器的电致发光（EL）器件具有大视角、高对比度性能和
15 短响应时间的优点。

EL器件根据它的发射层材料构成可以分为无机EL器件和有机EL器件。有机EL器件较无机EL器件，具有更高的亮度、更低的驱动电压、更短的响应时间以及能够显示更宽的颜色范围的优点。

普通的有机EL器件包括在衬底顶面上的阳极，以及在阳极上依次形成的
20 空穴传输层、发射层、电子传输层和阴极，其中空穴传输层、发射层和电子传输层是由有机化合物制成的薄膜。

具有如上所述的这种结构的有机EL器件是根据以下原理操作的。

当跨接阳极和阴极施加电压时，从阳极注入的空穴通过空穴传输层迁移到发射层内。从阴极注入的电子通过电子传输层迁移到发射层内，且与其中的空
25 穴结合以产生激子。当激子从激发态转变为基态时，发射层的分子发光形成可视图像。

用于发射层的材料根据它们的发光机制可以分为荧光材料和磷光材料，荧光材料从单重态的激子发光，磷光材料从三重态的激子发光。

一般，磷光材料是包含重原子和有机配位体的有机金属化合物。在来自磷
30 光材料的磷光中，处于不发射的三重态的激子由于重原子而通过跃迁参与发

射。这种磷光材料使用75%的三重态激子用于发射，与仅使用25%的单重态激子用于发射的荧光材料相比提供更高的发光效率。

红发光材料，例如，已经开发了DCJTb（4-（二氰基亚甲基）-2-叔丁基-6-（1,1,7,7-四甲基久洛尼定基-9-烯基）-4H-吡喃）。但是，现行的发红光材料提供的发光效率低，色纯度差。

近来，对包括如红荧烯的第二掺杂剂或包括铱金属化合物的磷光材料进行了研究，如在US 2002/0121638 A1和US 2002/0034656 A1中所公开。但是，这些化合物仍需要在发光效率和薄膜稳定性方面改进。

因此，需要研制用于红色的EL器件或全色的发光器件的新发红光化合物。

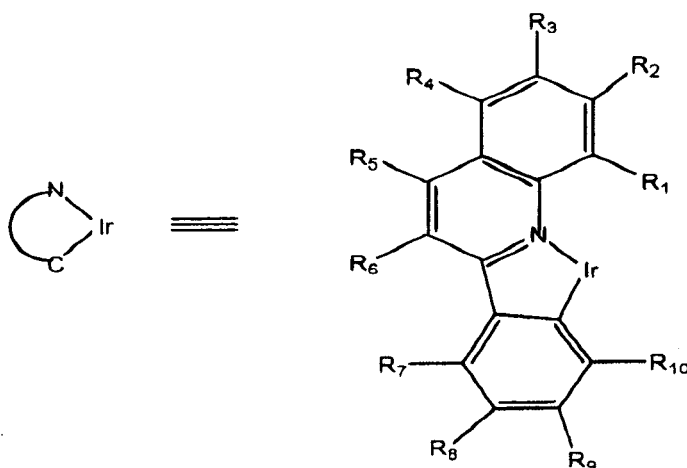
10

发明内容

因此本发明目的是提供一种具有改善的发光效率的发红光化合物，一种使用该发红光化合物的有机场致发光器件和图像显示器。

为了实现上述目的，根据本发明的一个方面，提供一种具有以下化学式(1)的化合物：

15



其中R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉和R₁₀独立地选自取代或未取代的C1-C30的烷基、取代或未取代的C2-C20的链烯基、取代或未取代的C1-C20烷氧基、

取代或未取代的C6-C30的芳基、取代或未取代的C6-C30稠合的芳环基、取代或未取代的C6-C30的芳烷基、取代或未取代的C6-C30的芳氧基、取代或未取代的C2-C30的杂芳基、取代或未取代的C2-C30的杂芳烷基、取代或未取代的C2-C30的杂芳氧基、取代或未取代的C5-C20的环烷基、取代或未取代的C2-C20的杂环烷基、卤原子，以及氰基，X是双齿配位体。

根据本发明的另一个方面，提供一种使用上述化学式(1)的发红光化合物的有机EL器件。根据本发明的有机EL器件可以包括在一对电极之间的有机层，有机层包括具有化学式(1)的化合物。

附图说明

通过参考附图对其示例性实施例的详细描述将使本发明的上述及其他特点和优点变得更明显，其中：

图1是说明普通有机场致发光(EL)器件的结构剖面图；

图2示出了根据本发明的化学式(2)的化合物的核磁共振(NMR)波谱；

图3示出了根据本发明的化学式(3)的化合物的核磁共振(NMR)波谱；

图4示出了根据本发明的化学式(4)的化合物的核磁共振(NMR)波谱；

图5示出了根据本发明的化学式(5)的化合物的核磁共振(NMR)波谱；

图6示出了根据本发明的化学式(6)的化合物的核磁共振(NMR)波谱；

图7示出了根据本发明的化学式(7)的化合物的核磁共振(NMR)波谱；

图8示出了化学式(2)至(4)的化合物的光致发光(PL)波谱；

图9是根据本发明的实例1制造的有机EL器件的亮度—电压的图形；

图10是根据本发明的实例1制造的有机EL器件的电流效率(Cd/A)和功率效率(lm/W)的图形；

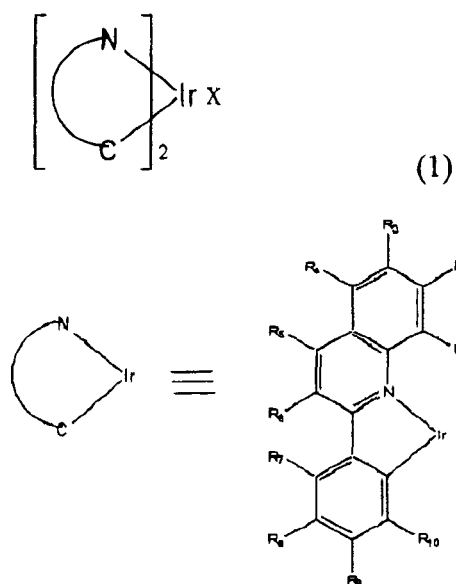
图11示出了根据本发明的实例1制造的有机EL器件的EL波谱；

图12是根据本发明的实例1制造的有机EL器件的色品图；

图13是化学式(2)至(7)的化合物的最大光致发光亮度和光致发光量子产量的图表；

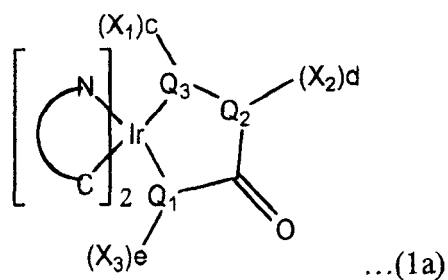
下面，详细描述本发明。

本发明提供以下化学式(1)的化合物：



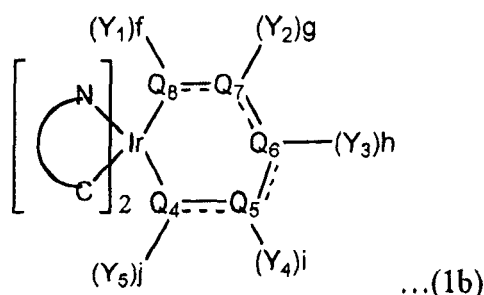
其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 独立地选自取代或未取代的C1-C30的烷基、取代或未取代的C2-C20的链烯基、取代或未取代的C1-C20的烷氧基、
 5 取代或未取代的C6-C30的芳基、取代或未取代的C6-C30的稠合的芳环基、取代或未取代的C6-C30的芳烷基、取代或未取代的C6-C30的芳氧基、取代或未取代的C2-C30的杂芳基、取代或未取代的C2-C30的杂芳烷基、取代或未取代的C2-C30的杂芳氧基、取代或未取代的C5-C20的环烷基、取代或未取代的C2-C20的杂环烷基、卤素原子，以及氰基，X是双齿配位体。

10 上述化学式(1)的化合物的优选实例具有以下化学式(1a)或化学式(1b)：



其中 Q_1 、 Q_2 、和 Q_3 独立地选自碳(C)、氧(O)、氮(N)和硫(S)； X_1 、

X₂和X₃独立地选自氢、取代或未取代的C1-C30的烷基、取代或未取代的C2-C20的链烯基、取代或未取代的C1-C20的烷氧基、取代或未取代的C6-C30的芳基、取代或未取代的C6-C30的稠合的芳环基、取代或未取代的C6-C30的芳烷基、取代或未取代的C6-C30的芳氧基、取代或未取代的C2-C30的杂芳基、取代或未取代的C2-C30的杂芳烷基、取代或未取代的C2-C30的杂芳氧基、取代或未取代的C5-C20的环烷基、取代或未取代的C2-C20的杂环烷基、卤原子，以及氰基；c, d和e独立地为0、1或2，其中X₁和X₅可以结合在一起形成环状体系。



其中Q₄、Q₅、Q₆、Q₇、Q₈以及Q₉独立地选自碳(C)、氧(O)、氮(N)以及硫(S); Y₁、Y₂、Y₃、Y₄和Y₅独立地为简单的化学键或独立地选自氢、取代或未取代的C1-C30烷基、取代或未取代的C2-C20的链烯基、取代或未取代的C1-C20的烷氧基、取代或未取代的C6-C30的芳基、取代或未取代的C6-C30稠合的芳环基、取代或未取代的C6-C30的芳烷基、取代或未取代的C6-C30的芳氧基、取代或未取代的C2-C30的杂芳基、取代或未取代的C2-C30的杂芳烷基、取代或未取代的C2-C30的杂芳氧基、取代或未取代的C5-C20的环烷基、取代或未取代的C2-C20的杂环烷基、卤素原子,以及氰基; f, g, h, I和j独立地为0, 1或2, 其中基团Y₁至Y₅的两个可以结合在一起形成环状体系。

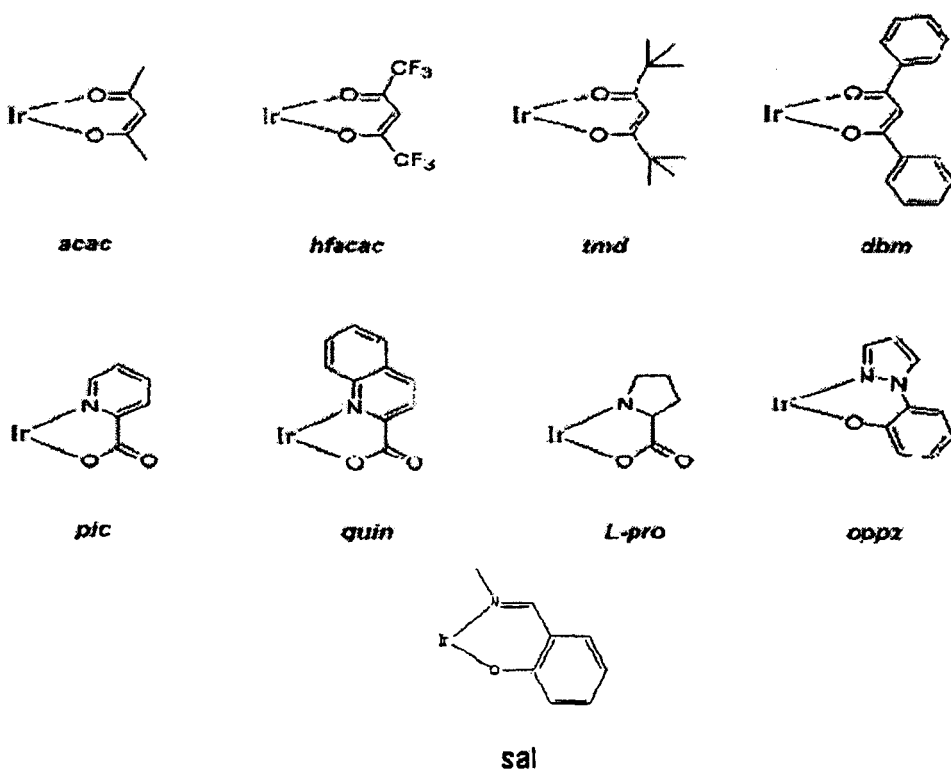
在上述化学式 (1a) 中, X_1 和 X_2 可以结合在一起形成可以是稠合的五元或
20 六元环。

在上述化学式(1b)中, Y₁至Y₅中的两个可以耦合。例如, Y₁和Y₂、Y₂和Y₃、Y₃和Y₄和/或Y₄和Y₅可以结合在一起形成可以耦合的五元或六元环。

在上述化学式(1)中, R₁至R₁₀独立地选自氢、甲基、乙基、丙基、正丁基、异丙基、叔-丁基、仲丁基、叔戊基、新戊基、三氟甲基、五氟乙基、五氟

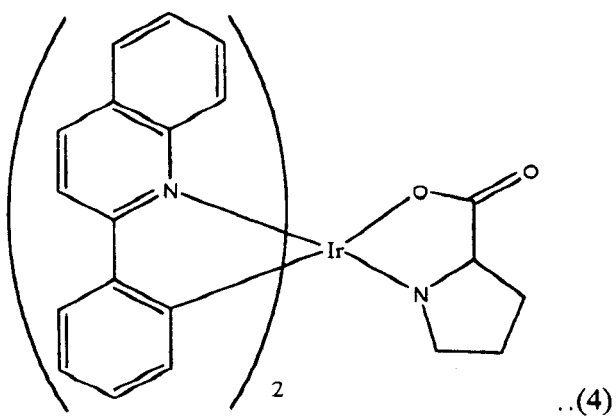
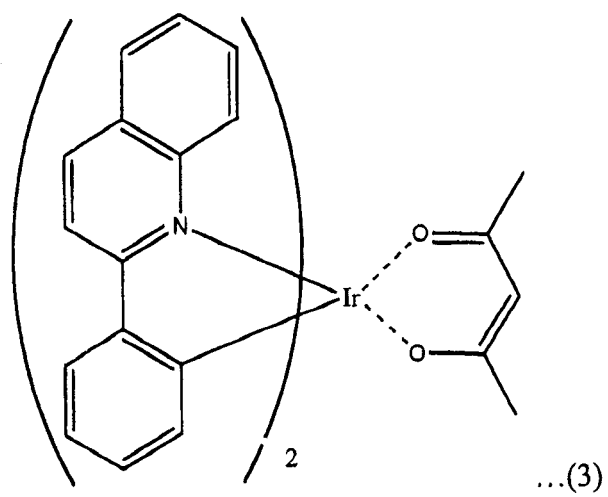
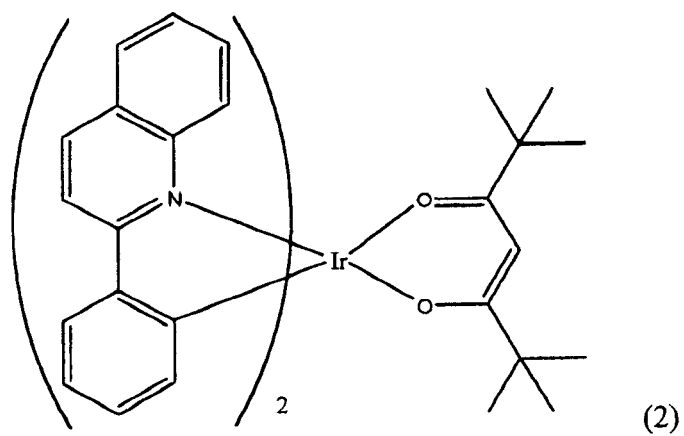
烷基、杂芳基、芳基、苯甲基、4-(叔丁基)苯甲基、3,5-二(叔丁基)苯甲基、3,5-二(异丙基)苯甲基、萘基、苯基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、卤原子和氰基。

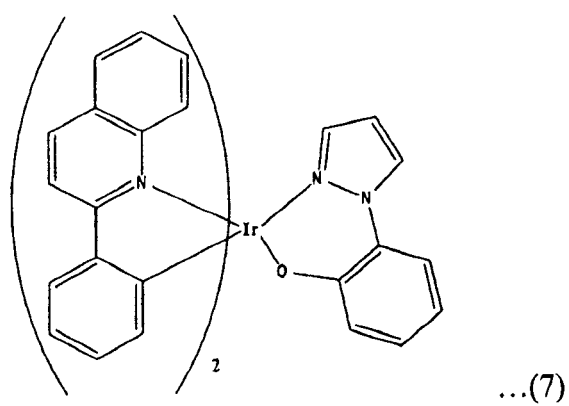
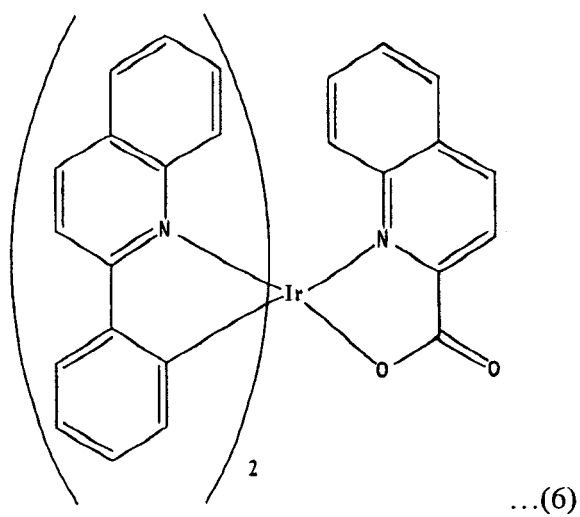
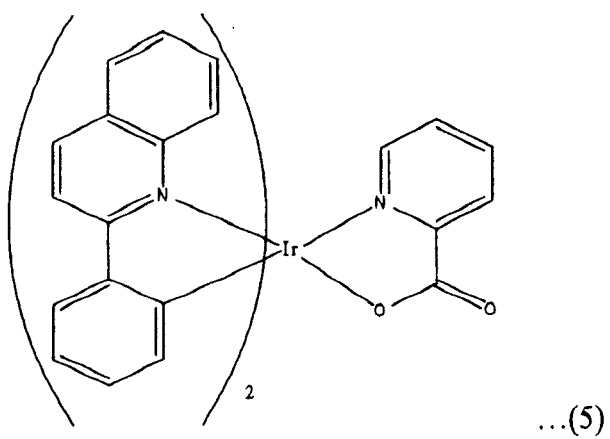
上述化学式(1)中的X的实施例包括具有以下化学式的乙酰丙酮根(acac)、
5 六氟乙酰丙酮根、邻羟亚苺基(sal)、吡啶甲酸根(pic)、8-羟基喹啉酸根、
2-氨基酸L-脯氨酸(L-pro)、苯甲酰丙酮根(bza)、二苯甲酰甲烷(dbm)、
四甲基庚二酮(tetramethylheptanedione)(tmd)、以及1-(2-羟苯基)吡唑根
(oppz), 其中Ir是为了方便说明配位体。



10

上述化学式(1)的发红光化合物的优选实例包括具有以下化学式(2)至(7)的化合物。

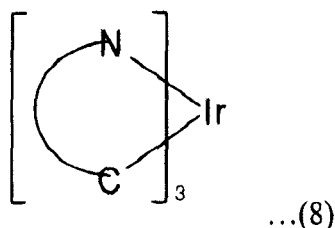




在上述化学式 (1) 中, X 可以是二齿配位体, 表示如下:



具有这种二齿配位体的化合物用下面的化学式(8)来表示:



5

未取代的C1-C30烷基作为根据本发明的化合物的取代基团的实例包括甲基、乙基、丙基、异丁基、仲丁基、戊基、异戊基、己基等, 其中烷基的至少一个氢原子可以用卤原子、C1-C30烷基、C1-C30烷氧基、低碳烷氨基、羟基、硝基、氰基、氨基、脒基、胼、胂、羧基、磺酸基、磷酸基等代替。

10 未取代的C1-C20烷氧基作为根据本发明的化合物的取代基团的实例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丁基、仲丁氧基、戊氧基、异戊氧基、己氧基等, 其中烷氧基的至少一个氢原子可以用如上所述任意适用于C1-C30烷基的取代基团代替。

芳基作为根据本发明的化合物的取代基团表示包含至少一个环的C6-C30
15 碳环芳香族体系, 其中这些环可以以悬挂的方式连接在一起或可以稠合。术语“芳基”包含芳环体系, 如苯基、萘基、四氢化萘基等。其中芳基的至少一个氢原子可以用如上所述任意适用于C1-C30烷基的取代基团代替。

芳烷基作为根据本发明的化合物的取代基团表示上述定义的芳基的一些氢原子被低级烷基取代基团, 例如、甲基、乙基、丙基等, 取代后的基团。芳烷
20 基的实施例包括苯甲基、苯乙基等。芳烷基的至少一个氢原子可以用如上所述任意适用于C1-C30烷基的取代基团代替。

杂芳基作为用于根据本发明的化合物的取代基团表示C2-C30 的单碳环体系, 包含选自氮、氧、磷和硫中的一个、两个或三个杂原子, 并且具有至少一

个环，其中这种环可以以悬挂方式连接在一起或可以稠合。

杂芳烷基作为根据本发明的化合物的取代基，表示上述定义的杂芳基的一些氢原子被低级烷基取代后的基团，其中杂芳烷基的至少一个氢原子可以用如上所述的任意适用于C1-C30烷基的取代基代替。

- 5 环烷基作为根据本发明的化合物的取代基团，表示C4-C30一价单环体系，其中环烷基的至少一个氢原子可以用如上所述的适于C1-C30烷基的任意取代基代替。

- 10 杂环烷基作为根据本发明的化合物的取代基团表示C1-C30一价单碳环体系，包含选自氮、氧、磷以及硫中的一个、两个或三个杂原子，并且一些氢原子被低级烷基取代基取代，其中，杂环烷基的至少一个氢原子可以用如上所述的适于C1-C30烷基的任意取代基团代替。

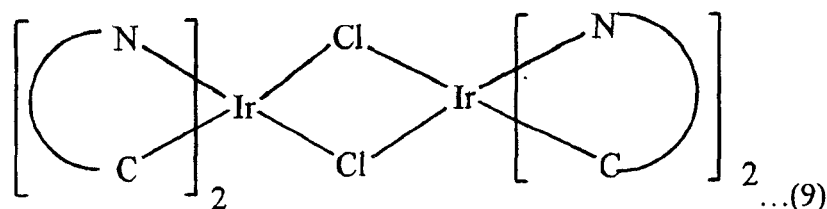
作为根据本发明的化合物的取代基的稠合芳环基表示包含通过共享两个原子而稠合的至少两个环的环状化合物，其中该环的至少一个氢原子可以用如上所述的适于C1-C30烷基的任意取代基团代替。

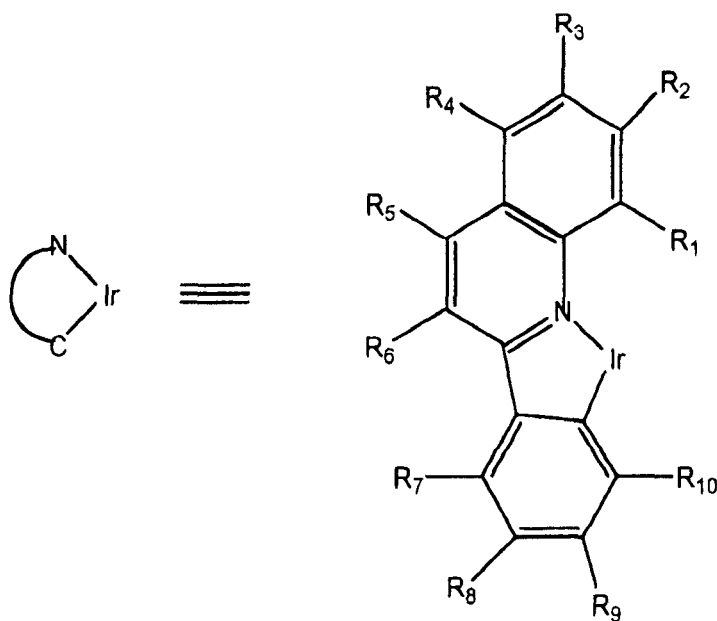
- 15 根据本发明的化学式(1)的化合物是发红光的材料，由于它的特殊结构，它提供更高的能量转换效率和发光效率。根据本发明的化合物可应用于各种图像显示器件，特别可用作形成有机EL器件的发射层的主材料或掺杂剂。

下面将描述化学式(1)的化合物的合成方法。

- 20 化学式(1)的化合物是通过下述化学式(9)的化合物和具有配位体X的化合物(XH)之间的反应制备的。化合物XH中的X的实施例与上述的相同。相对于1摩尔的化学式(9)的化合物，化合物XH的用量为2-3摩尔。根据溶剂的种类，反应温度在70-100℃范围变化。

- 25 任意一种溶剂都可以用于反应，没有限制，优选乙醇。当乙醇用作溶剂时，相对于100重量份的化学式(9)的化合物，乙醇的用量为1500-2000重量份。该反应使用碱。适合的碱的实施例包括K₂CO₃、Ca₂CO₃等等。

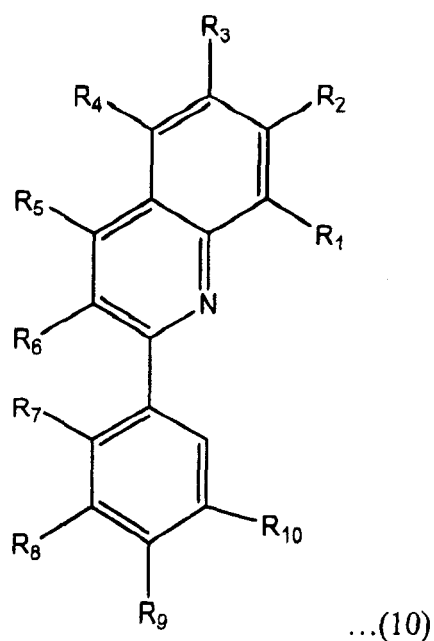




在上述化学式(9)中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 与化学式(1)所述相同。

上述化学式(9)的化合物是通过化学式(10)的 ω -苯基喹啉化合物与氯化铱(IrCl_3)的反应合成。1/6-1/2摩尔的氯化铱与1摩尔的 ω -苯基喹啉化合物进行反应。反应温度处于70-100°C的范围。

适于反应的溶剂包括2-乙氧基乙醇、水、甘油等。相对于100重量份的所述化学式(10)的化合物溶剂的用量为2000-3000重量份范围内。



下面，将详细描述使用化学式(1)的化合物的有机EL器件及制造有机EL器件的方法。

化学式(1)化合物可用作形成有机EL器件的发射层的材料。下面描述根据本发明的实施例使用化学式(1)的化合物，制造如图1所示的有机EL器件的方法。

参考图1，首先在衬底11的表面形成图形的第一电极12。一般用于有机EL器件的衬底用作第一电极12的衬底。优选的衬底是透明、易于处理和防水以及表面均匀的玻璃衬底或透明塑料衬底。衬底11优选具有0.3-0.7mm的厚度。

第一电极12由允许易于空穴注入的导电金属或导电的金属氧化物构成。用于第一电极12的材料实施例包括铟锡氧化物(ITO)、铟锌氧化物(IZO)、镍(Ni)、铂(Pt)、金(Au)、铱(Ir)等。

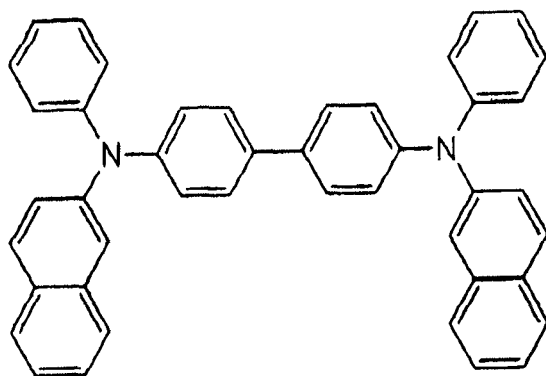
清洗具有第一电极12的衬底11，例如使用有机溶剂如异丙醇(IPA)、丙酮等等。清洗之后，对衬底11进行UV/臭氧处理。

接着，在衬底11的第一电极12上选择性地形成空穴注入层(HIL)13。HIL 13减小第一电极12和空穴传输层(HTL)14之间的接触电阻以及提高HTL 14传输来自第一电极12的空穴到发射层(EML)15的能力和器件的驱动电压和寿命性能。适于HIL 13的材料包括可溶于水的PEDOT(聚(3,4-亚乙二氧基噻吩))，PSS(聚苯乙烯对磺酸盐)(parasulfonate)、满天星(starburst)胺，如IDE 406(可以从Idemitsu Kosan Co获得)等。用这种材料涂敷第一电极12，并干燥以形成HIL 13。

当可溶于水的PEDOT用于HIL 13时，优选在100-250℃的温度下，更优选在大约200℃的温度下干燥涂层。用与真空淀积相适合的材料形成HIL 13时，在形成HIL 13之后，在淀积下一层之前不需要附加的处理如干燥处理。

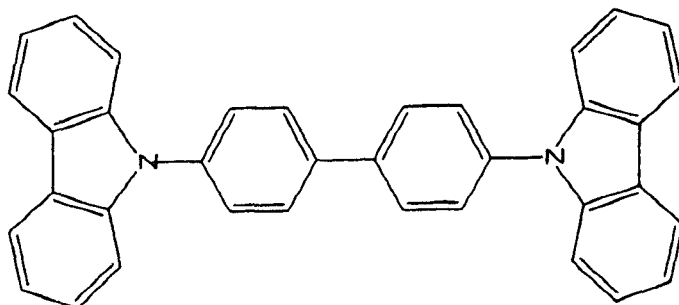
接着，在HIL 13上形成HTL 14。

用作HTL 14的材料不作具体限制。例如，用于HTL 14的材料包括下面的化学式(11)的N, N'-双(3-甲苯基)-N, N'-二苯基-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺(TPD)、N, N'-二(蔡-1-基)-N, N'-二苯基联苯胺{N, N'-二(蔡-1-基)-N, N'-二苯基-联苯胺(NPB)}等等，但不限于此。可以通过任意方法如旋涂、真空淀积形成HTL 14。对于低分子量材料优选真空淀积法。



...(11)

接着, 在HTL 14上形成EML 15。EML 15可以单独由上述化学式(1)的化合物制成或与常规基质材料结合制成。在后一种情况下, 化学式(1)的化合物用作掺杂剂。适合的基质材料包括化学式(12)的4, 4'-双(咔唑-9-基)-联苯(CBP)等。



...(12)

任意方法, 例如同时淀积法可以用于形成EML层15。不限制作为掺杂剂的化学式(1)的化合物用量。但是, 相对于100重量份的用于形成EML层15的材料, 优选作为掺杂剂的上述化学式(1)的化合物的用量在5-40重量份的范围内。如果掺杂剂的量不在上述范围内, 那么EL器件提供的发光性能差。

优选EML层15具有100-500Å的厚度。如果EML层15的厚度小于100Å, 那么发光效率变低。如果EML层15的厚度大于500Å, 那么驱动电压变高。

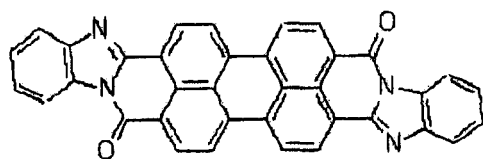
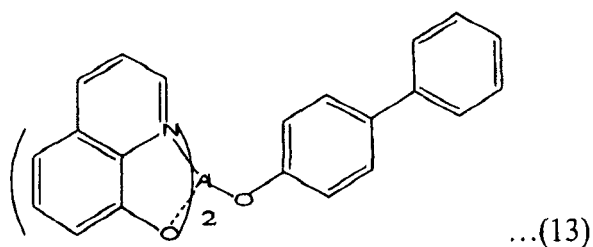
在EML层15上形成空穴阻挡层(HBL) 16。HBL 16防止从EML层15中的

发射材料产生的激子或空穴迁移到电子传输层(ETL) 17内。适用于HBL 16的材料包括菲咯啉, 如可以从Universal Display Corporation (UDC) 获得的BCP; 三唑; 噁二唑, 如聚丁二烯; 铝络合物(可以从UDC获得), 如具有以下化学式的BALq等。可以用任意方法形成HBL 16, 没有限制。例如, 根据用于HBL 16

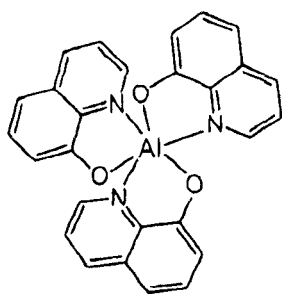
5 的材料, 可以应用真空淀积或旋涂形成HBL 16。

在HBL16上形成ETL 17。用于ETL 17的适合材料包括下面的化学式(13)的化合物; 噁唑; 异噁唑; 三唑; 异噻唑; 噁二唑; 噻二唑; 以下化学式的花; 铝络合物, 如具有以下化学式的Alq3 (三-(8-喹啉醇基)-铝), BALq, SALq, 和Almq3; 镓络合物, 如具有以下化学式的Gaq₂OPiv, Gaq₂OAc, 和2 (Gaq₂)

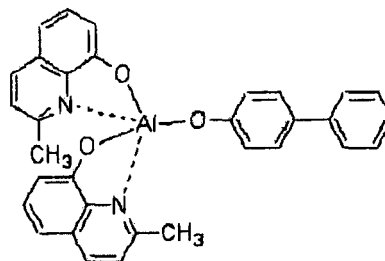
10 等。根据用于ETL 17的材料, 可以使用真空淀积或旋涂形成ETL 17。



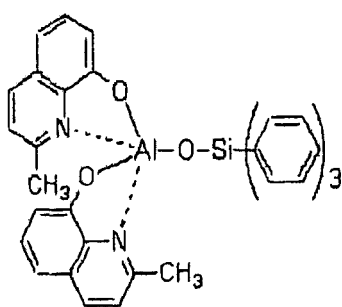
花



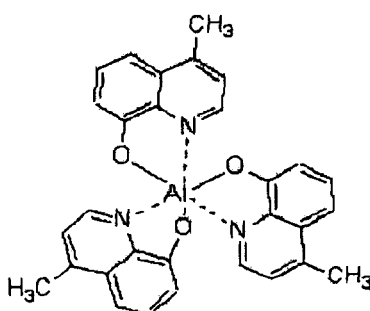
Alq3



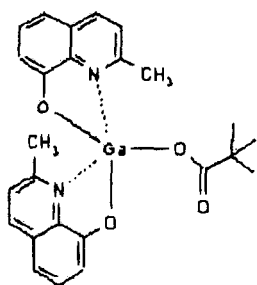
Balq



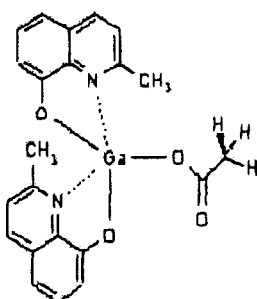
SAlq



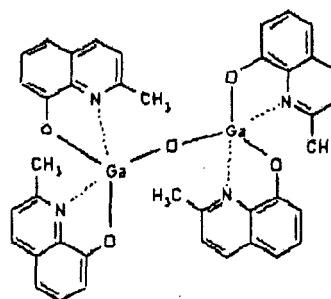
Almq3



Gaq'2OPiv



Gaq'2OAc,



2(Gaq'2)

接着, 在ETL 17上形成电子注入层 (EIL) 18。用于EIL 18的材料包括具有上述化学式的Alq3、LiF、NaCl、CsF等。可以使用真空淀积或旋涂法形成EIL 18。优选EIL 18具有1-15Å的厚度。

接着, 在EIL 18上形成第二电极19, 接着通过密封, 完成有机EL器件的制造。

通过淀积由低功函数金属, 例如Li、Ca、LiF/Ca、LiF/Al、Al、Mg或Mg

合金制成第二电极19。优选第二电极19具有800 - 3000Å的厚度。

根据本发明的有机EL器件可以具有如图1所示的层叠结构或如果需要的话还具有附加的一个或两个中间层。HIL 13、HBL 16、以及EIL 18是可选择的。

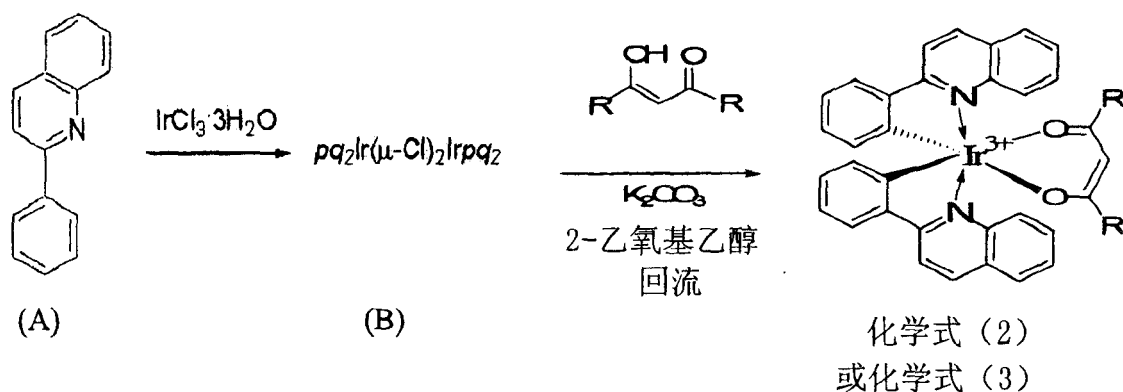
具体实施方式

- 5 参考以下实施例更详细描述本发明。以下实施例是说明性目的且并不打算限制本发明的范围。

使用 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、UV和分光荧光计确定在下面实施例中合成的化合物结构。使用Bruker AM-300 光谱仪测量 ^1H -NMR和 ^{13}C -NMR。使用(BECKMAN) DU-650测量UV特征。使用的分光荧光计是JASCO FP-750。

- 10 反应式1用于合成实施例1和2。

<反应式1>



合成实施例1：化学式 (2) 的化合物

- 15 将1毫摩尔的氯化铱 ($\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 和6毫摩尔的ω-苯基喹啉 (A) 添加到22.5毫升的2-乙氧基乙醇和7.5毫升的水的混合溶液中，回流48小时以合成化合物 (B)。

- 20 将1毫摩尔的化合物 (B)，2.5毫摩尔的2, 2, 6, 6-四甲基庚烷-3, 5-二酮 (tmd) 和10毫升的2N- K_2CO_3 溶液添加到20毫升的乙醇中，回流48小时，接着过滤所得的固体。先使用乙醇接着使用丙酮清洗过滤的固体，得到成品率为85%的上述化学式 (2) 的化合物。

^1H -NMR (CDCl_3 , 500MHz): (ppm) 8.48 (d, 2H), 8.38 (d, 2H), 8.26 (d, 2H), 7.99 (t, 4H), 7.53 (t, 21H), 7.39 (t, 21H), 6.89 (t,

4H), 6.55 (t, 2H), 6.37 (d, 2H), 4.90 (s, 1H), 0.56 (s, 6H)

合成实施例2: 化学式 (3) 的化合物

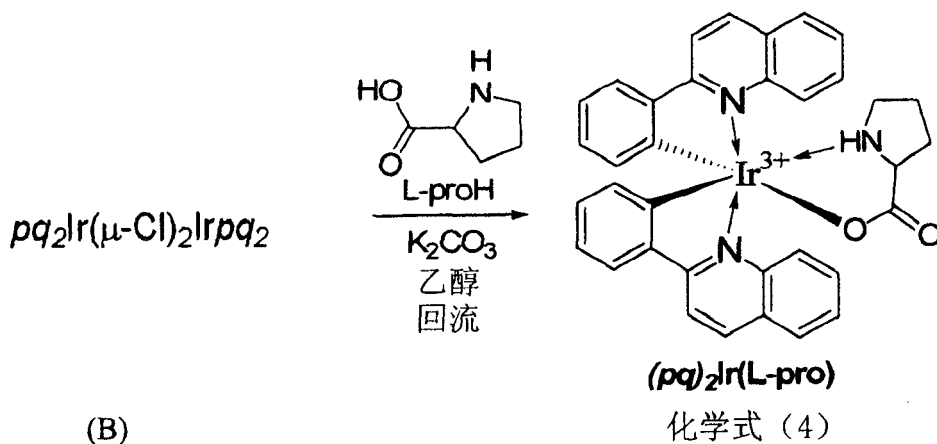
将1毫摩尔的氯化铱 ($\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 和6毫摩尔的 ω -苯基喹啉 (A) 添加到22.5毫升的2-乙氧基乙醇和7.5毫升的水的混合溶液中, 回流48小时, 得到化合物 (B)。

将1毫摩尔的化合物 (B), 2.5毫摩尔的乙酰丙酮 (acacH) 和10毫升的2N- K_2CO_3 溶液添加到20毫升的乙醇中, 回流48小时, 以获得白色固体。过滤白色固体并先使用乙醇然后使用丙酮清洗, 得到成品率为85%的上述化学式 (3) 的化合物。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500MHz): (ppm) 8.50 (d, 2H), 8.38 (d, 2H), 8.26 (d, 2H), 8.02 (d, 2H), 7.99 (d, 2H), 7.55 (m, 21H), 6.87 (t, 4H), 6.54 (t, 2H), 6.289 (d, 2H), 4.70 (s, 1H), 1.46 (s, 6H)

合成实施例3: 化学式 (4) 的化合物

<反应式2>



将1毫摩尔的氯化铱 ($\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 和6毫摩尔的 ω -苯基喹啉 (A) 添加到22.5毫升的2-乙氧基乙醇和7.5毫升的水的混合溶液中, 回流48小时, 得到化合物 (B)。

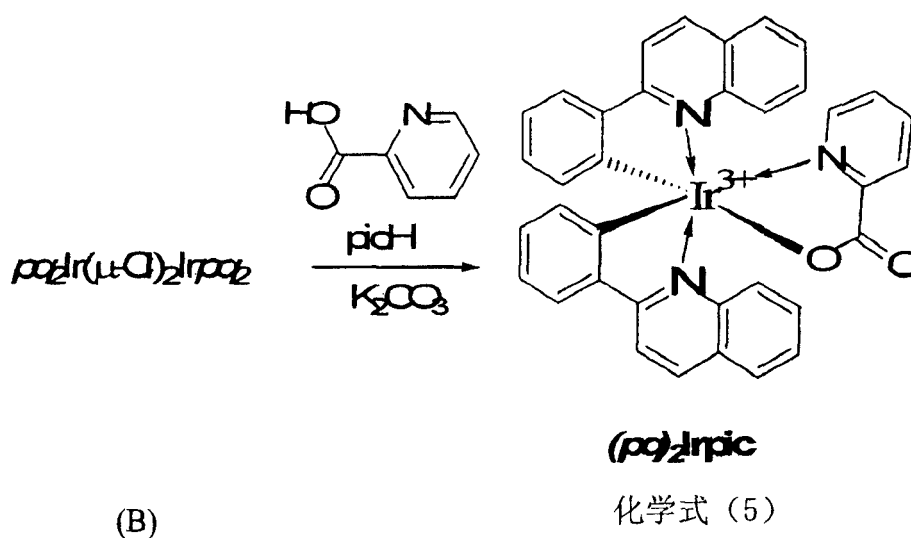
将1毫摩尔的化合物 (B), 2.5毫摩尔的 α -氨基酸L-脯氨酸 (L-proH) 和10毫升的2N- K_2CO_3 溶液添加到20毫升的乙醇中, 回流48小时, 接着过滤所得的固体。使用乙醇接着使用丙酮清洗过滤的固体, 得到成品率为85%的上述化学式

(4) 的红色化合物。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz): (ppm) 8.70 (m, 1H), 8.49 (m, 3H), 8.35 (d, 12H), 8.09 (m, 3H), 7.64 (m, 3H), 7.57 (m, 1H), 7.39 (t, 1H), 6.95 (m, 1H), 6.86 (m, 1H), 6.77 (m, 1H), 6.66 (m, 1H), 6.49 (m, 1H) 5.93 (d, 1H), 5.56 (m, 1H), 2.50 (m, 1H), 1.21 (m, 5H)

合成实施例4: 化学式 (5) 的化合物

<反应式3>



将1毫摩尔的氯化铱 ($\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 和6毫摩尔的ω-苯基喹啉 (A) 添加到22.5毫升的2-乙氧基乙醇和7.5毫升的水的混合溶液中, 回流48小时, 得到化合物 (B)。

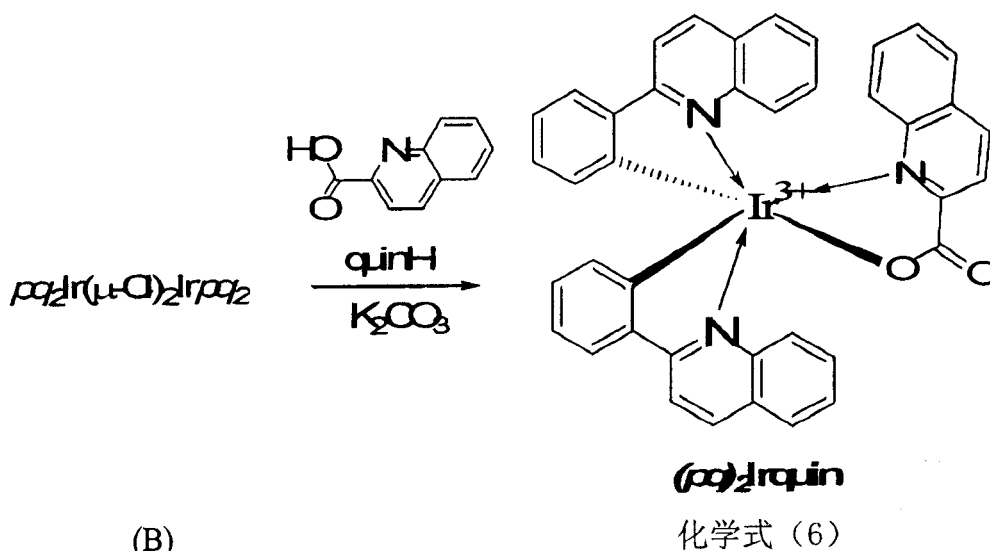
将1毫摩尔的化合物 (B), 2.5毫摩尔的吡啶甲酸 (picolinate) (picH) 和10毫升的2N- K_2CO_3 溶液添加到20毫升的乙醇中, 回流48小时, 接着过滤所得的固体。先使用乙醇接着使用丙酮清洗过滤的固体, 得到成品率为80%的上述化学式 (5) 的红色化合物。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500MHz): 8.64 (d, 1H, J 8.6 Hz), 8.57 (d, 1H, J 8.7 Hz), 8.48 (m, 3H), 8.22 (d, 1H, J 7.9 Hz), 8.06 (d, 1H, J 7.5 Hz), 8.00 (d, 1H, J 7.2 Hz), 7.94 (d, 1H, J 9.3 Hz), 7.85 (m, 2H), 7.60 (d, 1H, J 7.3 Hz), 7.56 (m, 1H), 7.50 (m, 2H), 7.41 (m, 1H), 7.22 (d, 1H, J 8.7 Hz), 7.05 (t, 1H, J 15.8 Hz), 6.96 (m, 2H), 6.73 (t,

1H, J 14.1 Hz), 6.64 (m, 2H), 6.11 (d, 1H, J 7.3 Hz).

合成实施例5: 化学式 (6) 的化合物

<反应式4>



5

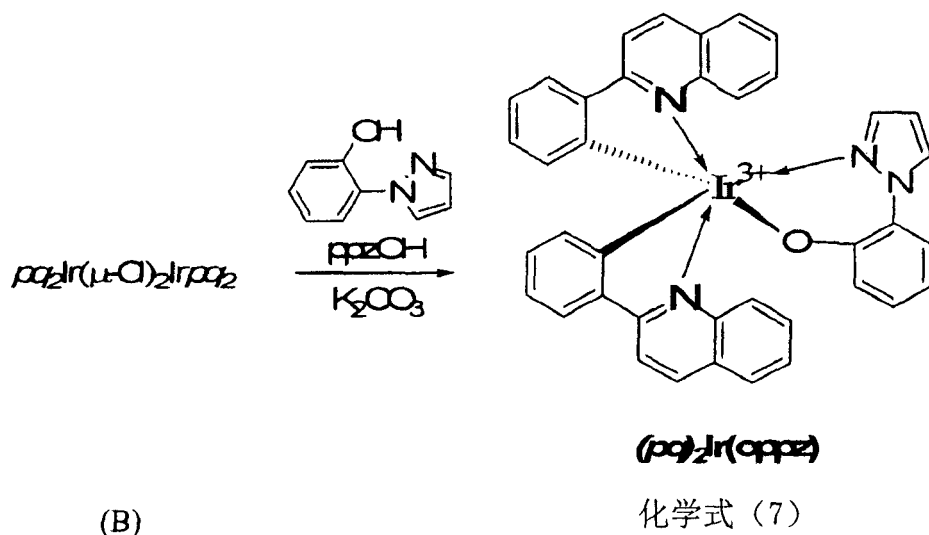
将1毫摩尔的氯化铱 ($\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 和6毫摩尔的 ω -苯基喹啉 (A) 添加到22.5毫升的2-乙氧基乙醇和7.5毫升的水的混合溶液中, 回流48小时, 得到化合物 (B)。

将1毫摩尔的化合物 (B), 2.5毫摩尔的8-羟(基)喹啉甲酸 (hydroxyquinolinate) (quinH) 和10毫升的2N- K_2CO_3 溶液添加到20毫升的乙醇中, 回流48小时, 接着过滤所得的固体。先使用乙醇接着使用丙酮清洗过滤的固体, 得到成品率为80%的上述化学式 (6) 的红色化合物。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz): 8.80 (d, 1H, J 9.7 Hz), 8.59 (d, 1H, J 8.8 Hz), 8.48 (d, 1H, J 8.8 Hz), 8.40 (d, 1H, J 8.5 Hz), 8.33 (m, 2H), 8.20 (d, 1H, J 7.8 Hz), 8.01 (m, 3H), 7.83 (m, 2H), 7.70 (d, 2H, J 8.9 Hz), 7.57 (d, 1H, J 15.8 Hz), 7.44 (m, 2H), 7.32 (m, 2H), 7.06 (t, 1H, J 25.7 Hz), 6.96 (t, 1H, J 15.0 Hz), 6.76 (t, 1H, 14.5 Hz), 6.65 (m, 3H), 6.00 (d, 1H, J 7.7 Hz)。

合成实施例6: 化学式 (7) 的化合物

<反应式5>



- 5 将1毫摩尔的氯化铱 ($\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 和6毫摩尔的 ω -苯基喹啉 (A) 添加到22.5毫升的2-乙氧基乙醇和7.5毫升的水的混合溶液中, 回流48小时, 得到化合物 (B)。

- 将1毫摩尔的化合物 (B), 2.5毫摩尔的 α -氨基酸1-(2-羟基苯基)吡唑化物 (ppzoH) 和10毫升的2N- K_2CO_3 溶液添加到20毫升的乙醇中, 回流48小时,
10 接着过滤所得的固体。先使用乙醇接着使用丙酮清洗过滤的固体, 得到成品率为80%的上述化学式 (7) 的红色化合物。

将合成实施例1至3中获得的化学式 (2) 至 (4) 的每种化合物溶于二氯甲烷, 用于光致发光 (PL) 波谱测量。图8示出了化合物的所得波谱。

- 从图8可以明显看出, 化学式 (2) 和化学式 (4) 的化合物的PL强度分别
15 约为170%和约140%, 大于化学式 (3) 的化合物的PL强度。此外, 出现在595nm 的化学式 (2) 的化合物的峰值亮度是三个化合物中最高的, 表明化学式 (2) 的化合物是最亮的红色。

实施例1

- 具有 $10\Omega/\text{cm}^2$ 电阻的铟锡氧化物 (ITO) 衬底 (可以从Coming Co获得) 用于阳极。通过真空淀积法在阳极上形成600Å厚的IDE 406的空穴注入层。接着,
20 通过在真空中淀积上述化学式 (5) 的化合物, 在空穴注入层上形成300Å厚的

空穴传输层。通过旋涂12重量份的上述化学式(2)化合物和88重量份的上述化学式(6)的CBP的混合物,在空穴传输层上形成300Å厚的发射层。

通过在真空中淀积上述化学式(7)的化合物,在发射层上形成50Å厚的空穴阻挡层。通过在真空中淀积Alq₃,在HBL层上形成200Å厚的电子传输层。

5 最终,通过在真空中顺序地淀积10Å厚度的LiF和3000Å厚的Al,在电子传输层上形成LiF/Al电极,由此导致完成有机EL器件。

实施例2和3

除了分别使用化学式(3)的化合物和化学式(4)的化合物代替化学式(2)的化合物形成发射层外,用和实施例1一样的方法制造有机EL器件。

10 测量实施例1中制造的有机EL器件的亮度、色品坐标以及效率。结果如表1所示。

表1

电压 (V)	电流密度 (mA/cm ²)	亮度	电流效率 (Cd/A)	功效 (lm/W)	CIE (x, y)
3	0.1262	8.897	7.0480	7.3807	(0.62, 0.37)
3.5	1.0172	82.51	8.1114	7.2808	(0.62, 0.37)
4	3.1626	258.4	8.1704	6.4170	(0.62, 0.37)
4.5	6.9463	551.8	7.9439	5.5459	(0.62, 0.37)
5	13.1024	992.9	7.5780	4.7614	(0.62, 0.37)
5.5	22.4044	1603	7.1549	4.0868	(0.62, 0.37)
6	35.6763	2394	6.7103	3.51353	(0.62, 0.37)
6.5	53.7675	3374	6.2752	2.0319	(0.62, 0.37)
7	77.865	4583	5.8858	2.6415	(0.62, 0.37)

从表1可以明显看出,实施例1中制造的EL器件具有在低压下可操作的高
15 电流和功效以及作为发红光材料具有合适的色品坐标。

测量实施例1的有机EL器件的亮度-电压性能和发光效率。结果示出在图9和10中。参考图9和10,实施例1的有机EL器件与当使用被认为具有3-5cd/A的电流效率的荧光材料时相比显示出更高的效率。

测量实施例1的有机EL器件的EL波谱和色品坐标性能。结果示出在图11和

12中。参考图11和12，实施例1的有机EL器件的色品坐标与使用荧光材料时相比接近更加亮红色的波长。实施例1的有机EL器件在接近600nm显示出峰值强度，如图11所示，表明提高了显示的红色的纯度。

5 在图13中是具有化学式（2）至（7）的化合物最大光致发光亮度和光致发光量子效率。

参考图13，化学式（2）至（6）的化合物的最大磷光亮度范围从约570nm至约600nm。在600nm液态测量光致发光量子效率。从图13可以明显看出，当用于有机EL器件时，根据本发明的红磷光化合物被认为能发射接近NTSC标准的红波长光。

10 如上所述，根据本发明的发红光的化合物比常规的据报道具有3-5cd/A效率的（C.H. Chen, C.W. Tang et al. Macromol. Symp. (1997) 125, 49 - 58）红荧光掺杂剂具有更大的发光效率，降低驱动电压至5-6V，可以大大地减小能耗。根据本发明的发红光的化合物可以产生具有希望的色品辐射线，并且与荧光材料相比较具有优越的色彩显示性能。

15 根据本发明的上述化学式（1）的化合物是适用于各种图像显示器件的发红光化合物。当用于有机EL器件的发射层时，与常规的发红光材料相比，化学式（1）的化合物提供改善的发光效率和驱动电压性能，并减小有机EL器件的功耗。

20 尽管通过参考其示例性实施例已经具体展示和描述了本发明，但是本领域的普通技术人员应当明白，在不脱离附加权利要求所限定的本发明的精神和范围条件下，可以在形式上和细节上进行各种改变。

第二电极	19
EIL	18
ETL	17
HBL	16
EML	15
HTL	14
HIL	13
第一电极	12
衬底	11

图 1

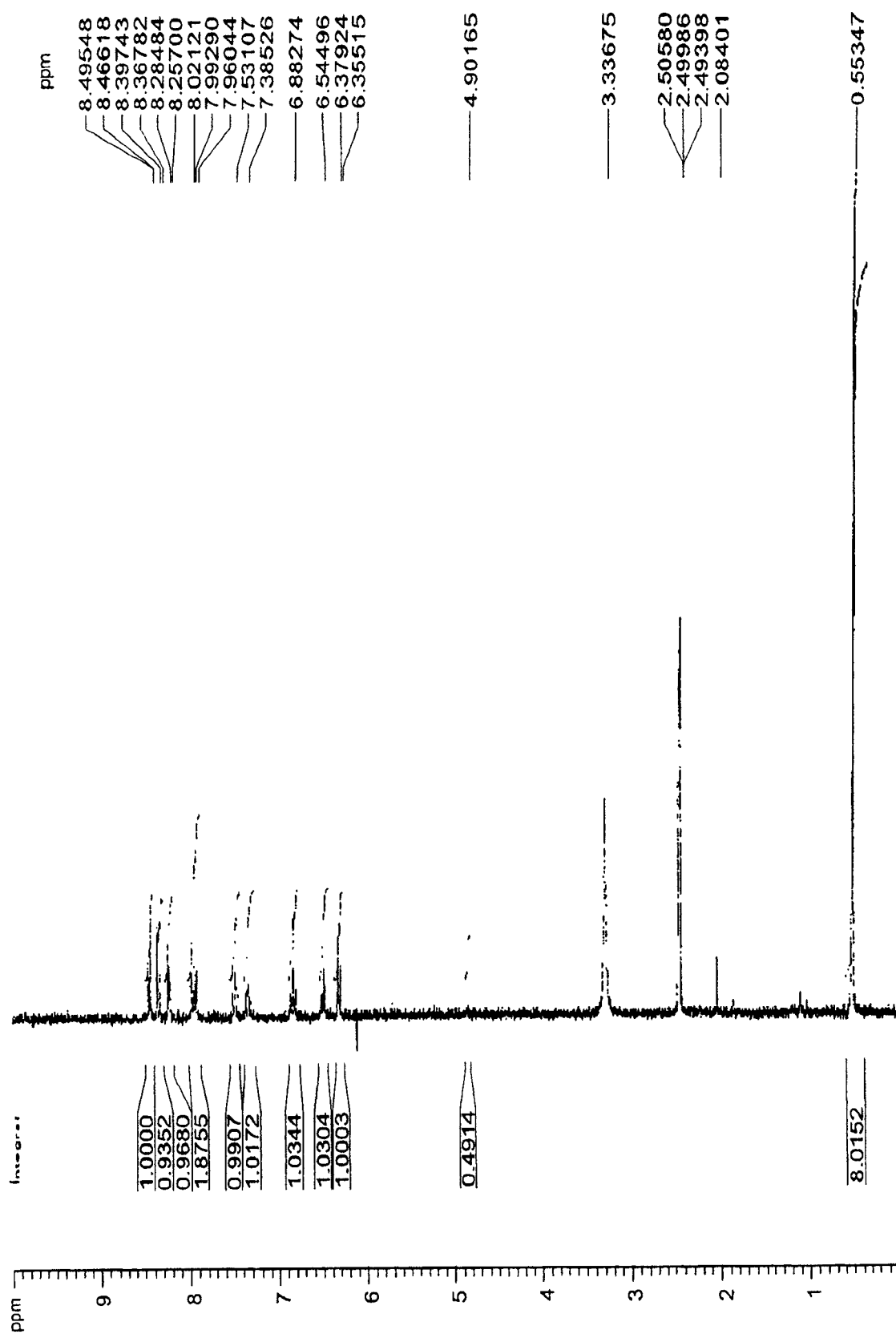


图 2

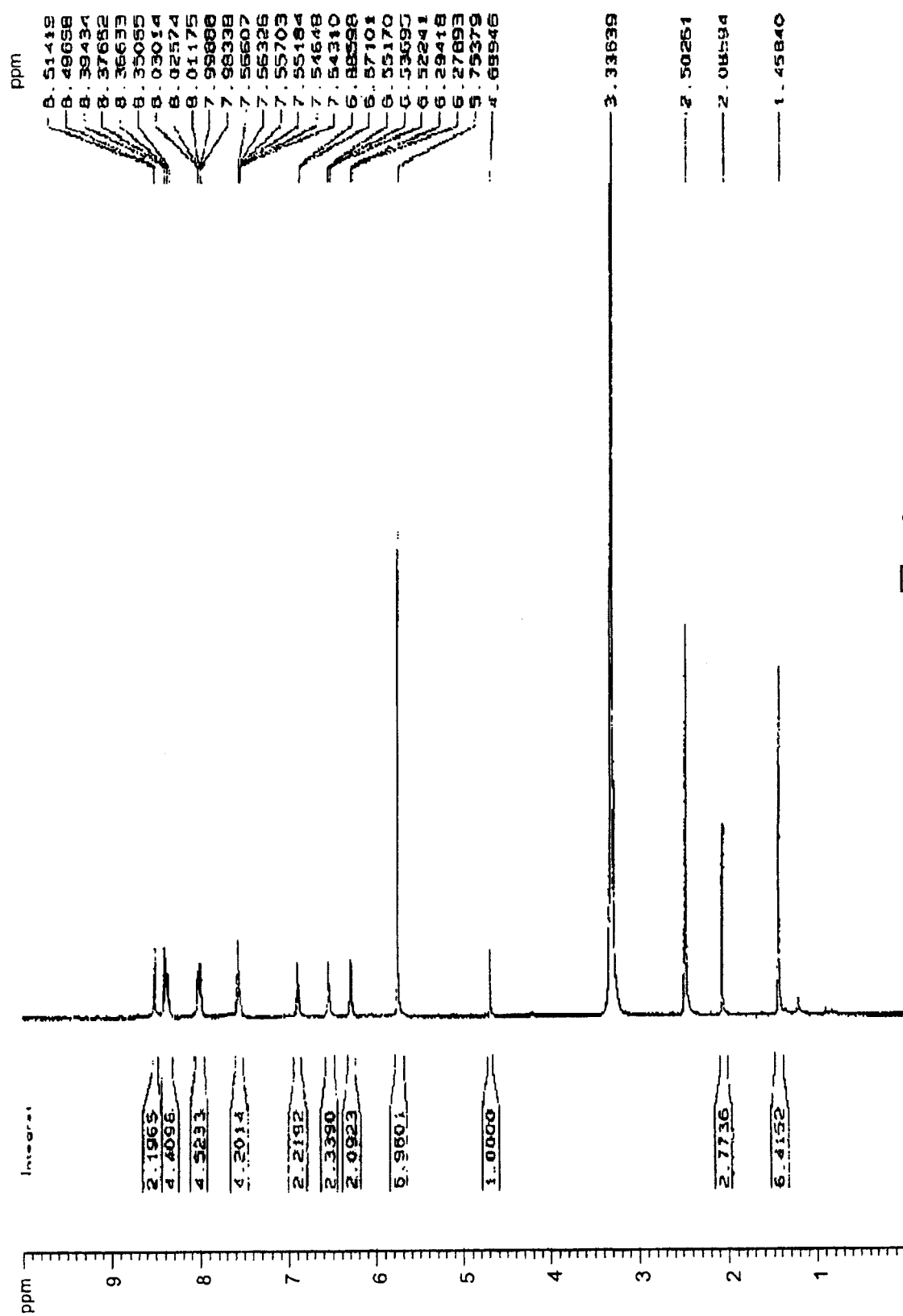


图 3

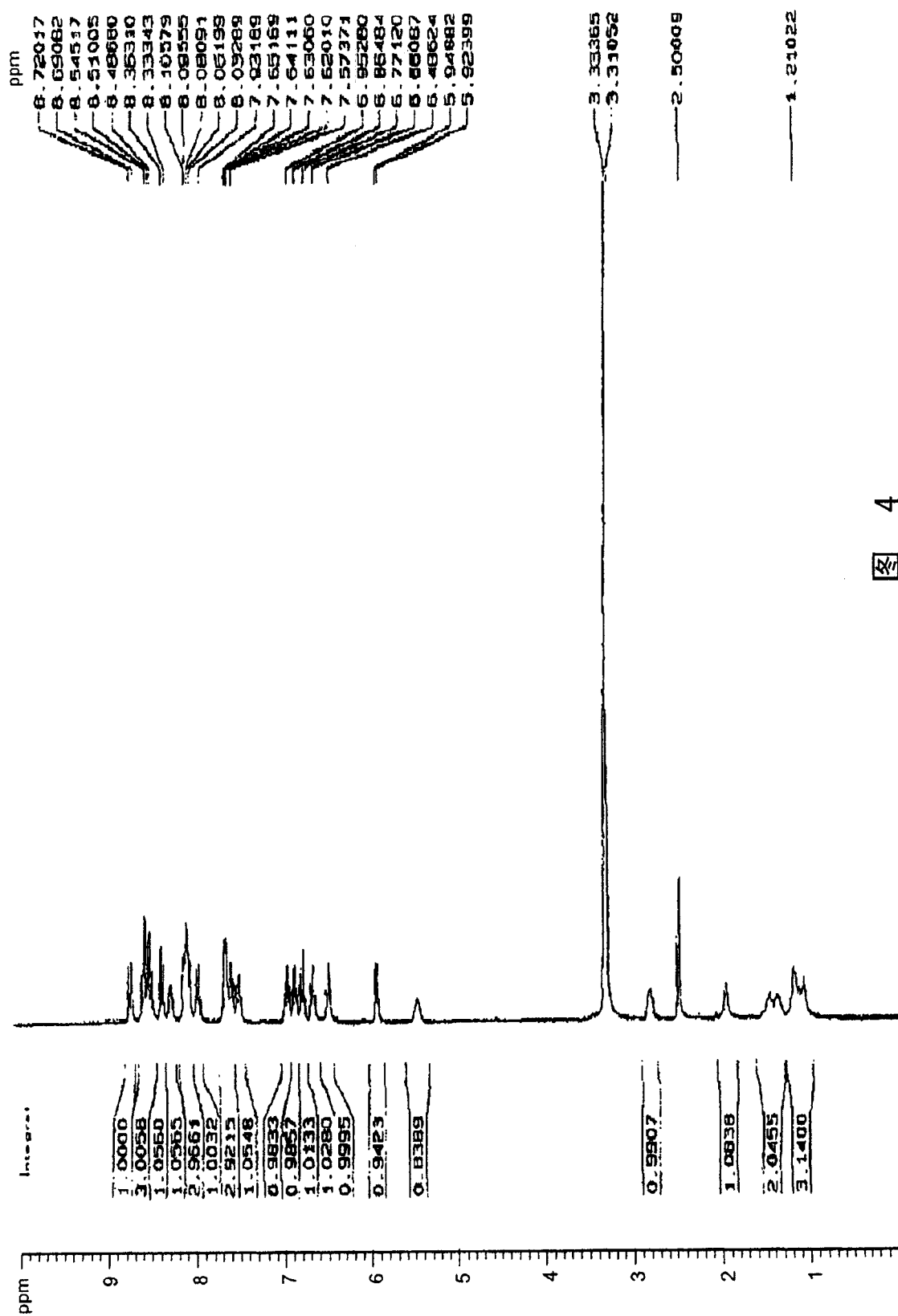


图 4

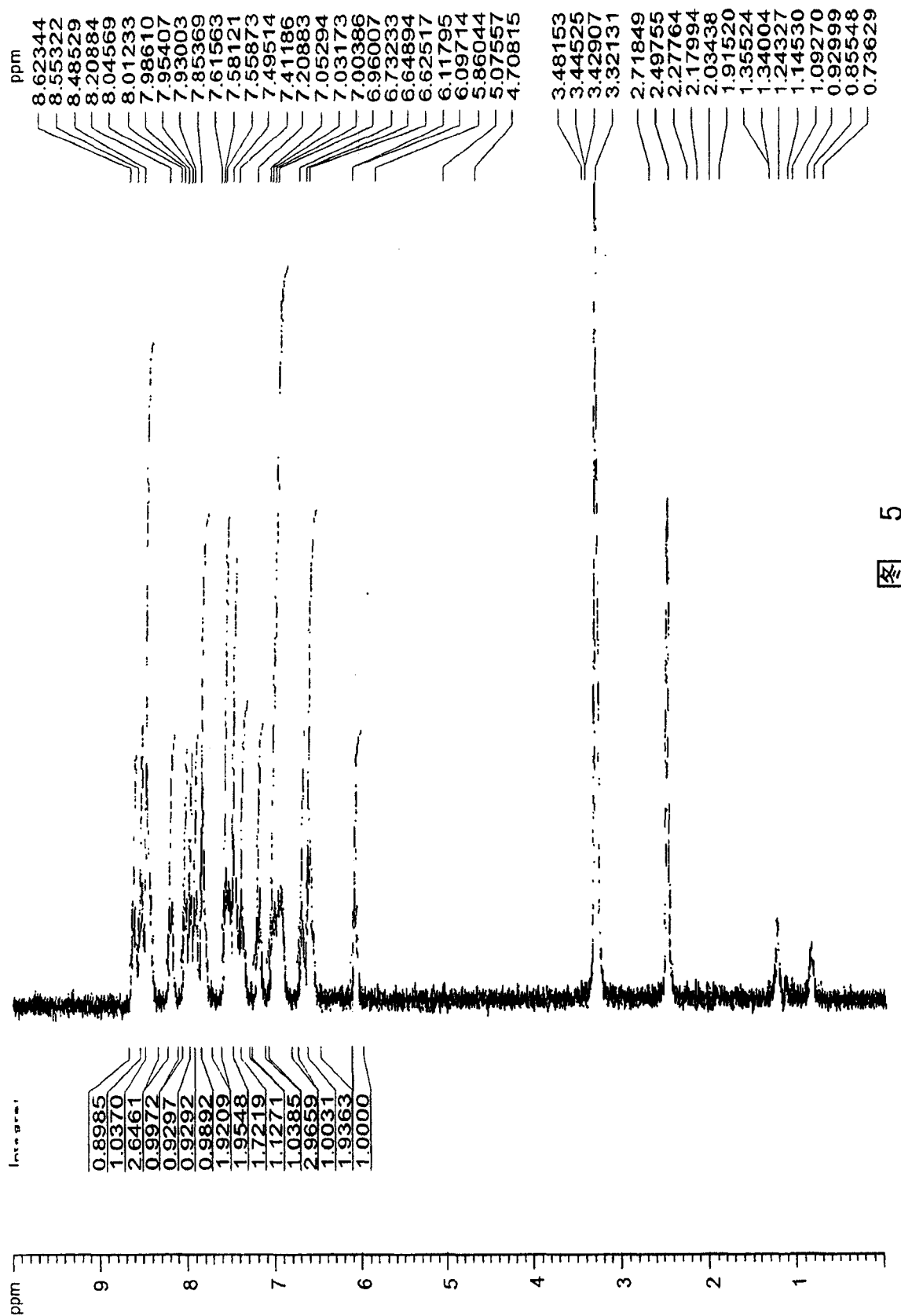


图 5

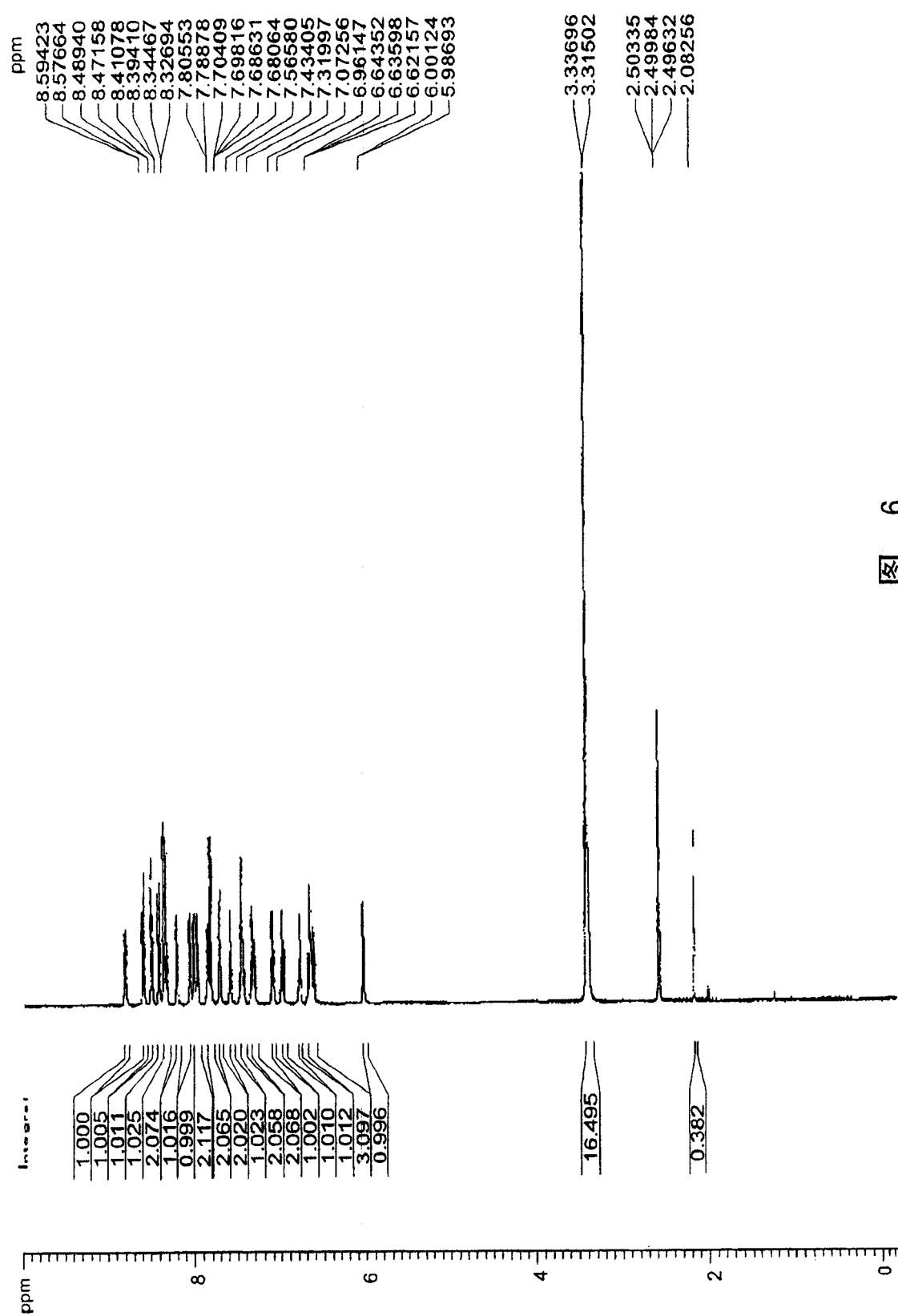


图 6

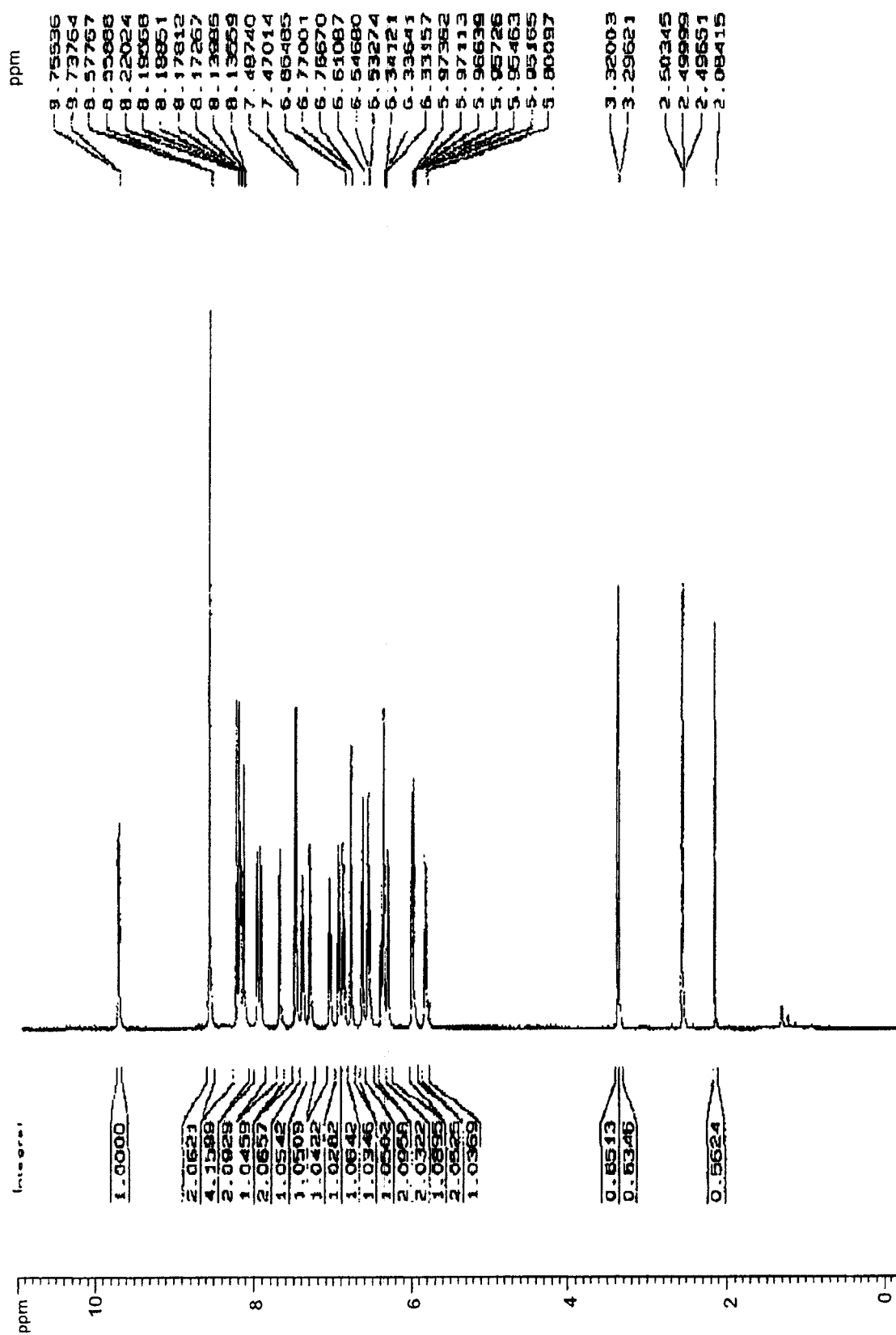


图 7

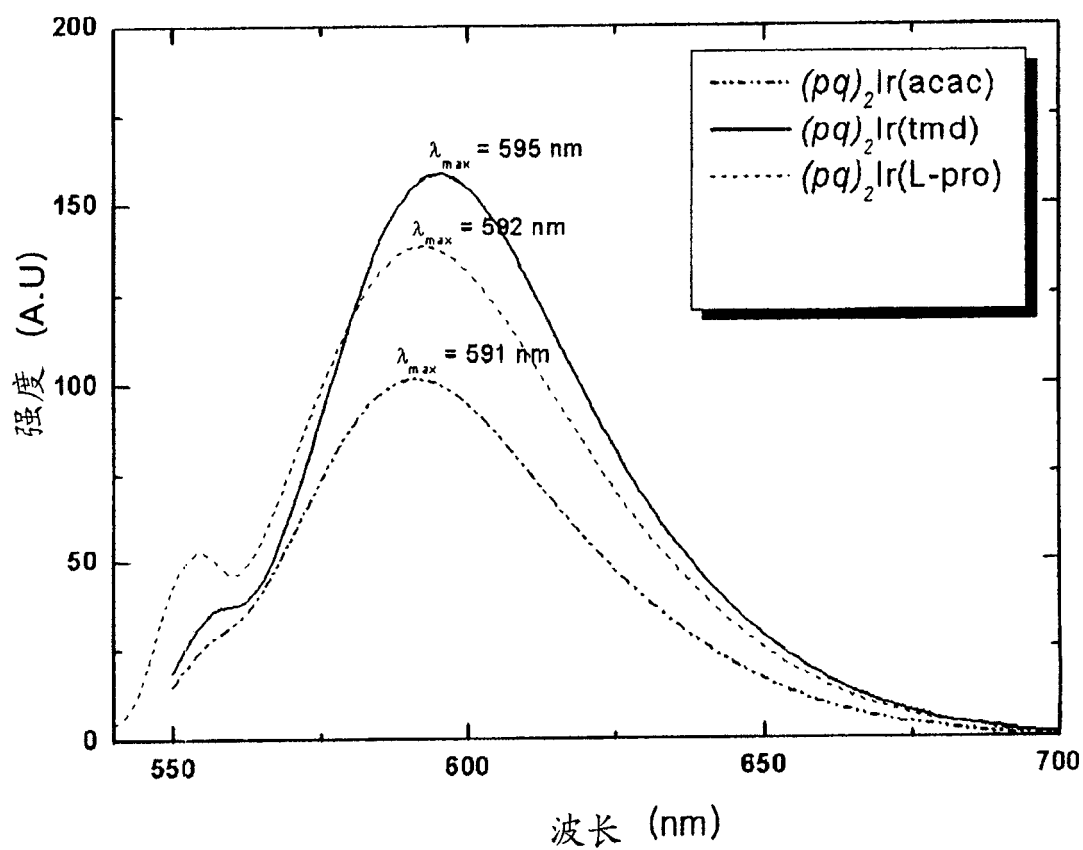


图 8

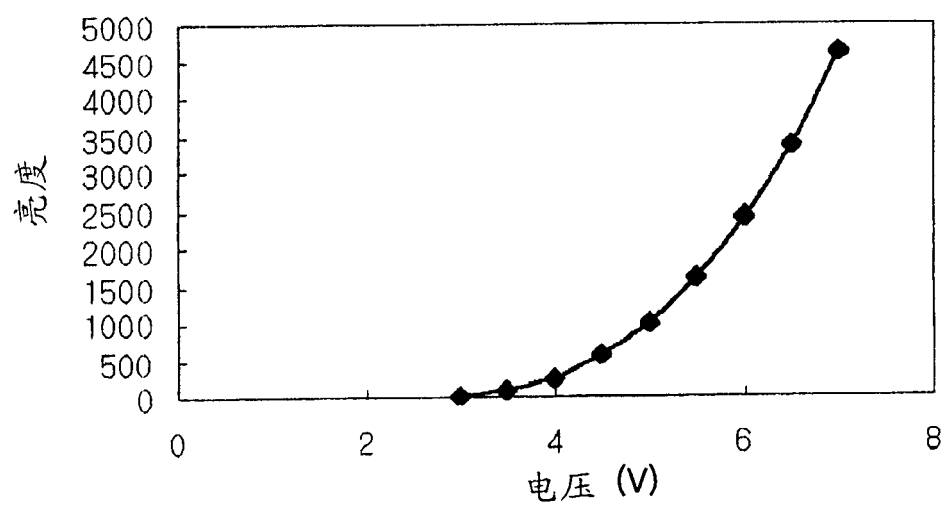


图 9

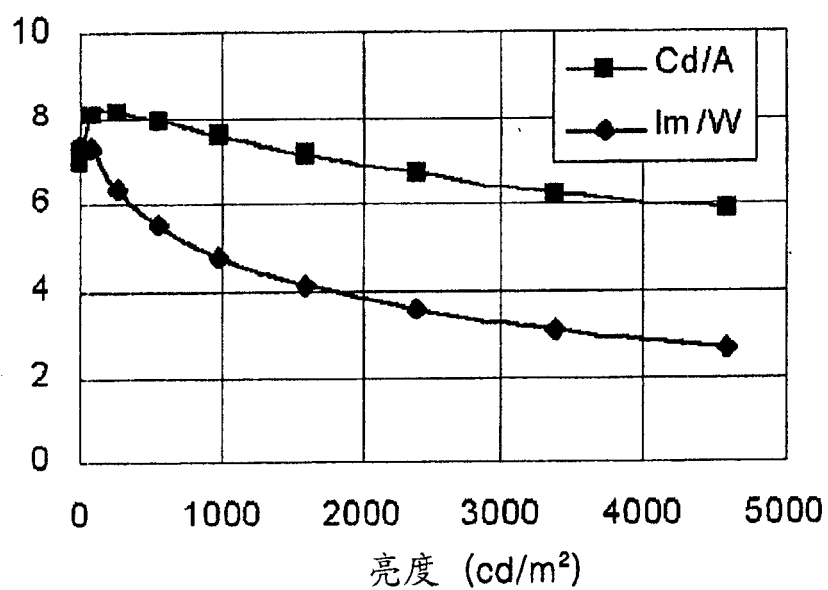


图 10

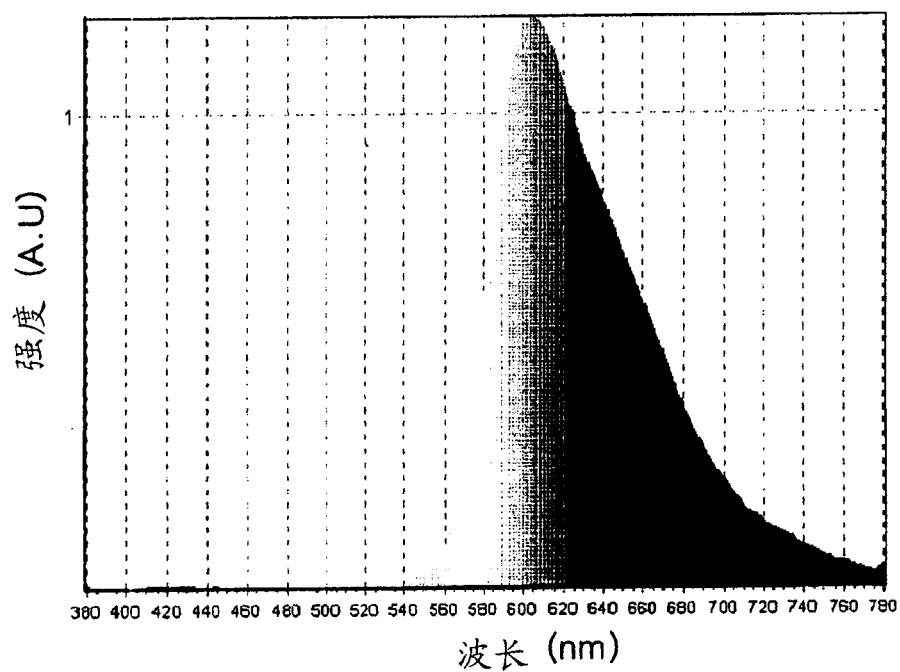


图 11

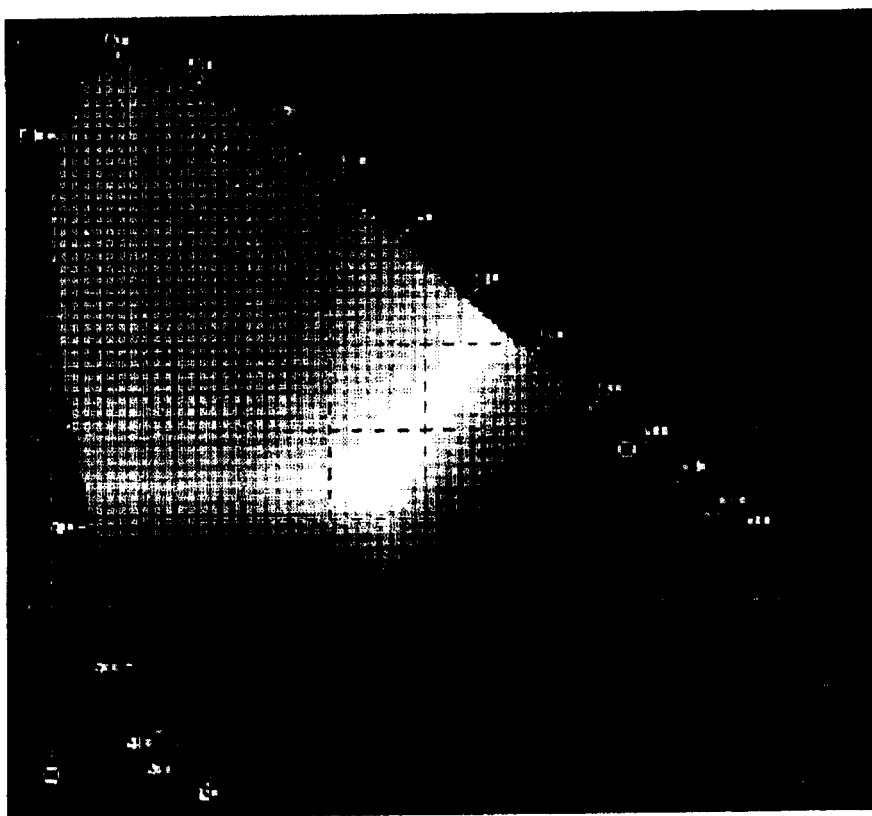


图 12

红PL化合物		
Dye	λ_{\max}/nm	Φ_{phos}
<i>pq</i> ₂ Ir(acac)	590	0.10
<i>pq</i> ₂ Ir(tmd)	593	0.10
<i>pq</i> ₂ Ir(L-pro)	590	0.15
<i>pq</i> ₂ Ir(pic)	571	0.27
<i>pq</i> ₂ Ir(quin)	571	0.28
<i>pq</i> ₂ Ir(oppz)	590	0.17

图 13

专利名称(译)	发红光的化合物及使用该化合物的有机场致发光器件		
公开(公告)号	CN1517427A	公开(公告)日	2004-08-04
申请号	CN200310121683.8	申请日	2003-12-26
[标]申请(专利权)人(译)	三星斯笛爱股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星SDI株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	三星SDI株式会社		
[标]发明人	权章赫 李宽熙 金载一 李振圭 朴秀珍		
发明人	权章赫 李宽熙 金载一 李振圭 朴秀珍		
IPC分类号	H01L51/50 C07C49/92 C07D207/16 C07D215/04 C07D215/16 C07D231/12 C07F15/00 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/00		
CPC分类号	H01L51/0085 H01L51/0053 H01L51/0059 H01L51/0062 Y10S428/917 C07F15/0033 H01L51/0081 H01L51/5016		
代理人(译)	张元忠 段晓玲		
优先权	1020020085904 2002-12-28 KR		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

提供一种包含铱金属化合物的新型磷光材料和使用该材料的场致发光器件。当用于有机EL场致发光器件的发射层时，与常规的发红光材料相比该磷光材料提供更大的发光效率和改进的驱动电压性能，并减小有机场致发光器件中的功耗量。

