

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07F 7/10

C09K 11/06

H05B 33/14



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410104805.7

[43] 公开日 2005 年 7 月 13 日

[11] 公开号 CN 1637004A

[22] 申请日 2004. 12. 23

[21] 申请号 200410104805.7

[30] 优先权

[32] 2003. 12. 24 [33] KR [31] 96193/2003

[71] 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 柳利烈 夫龙淳 达斯·R·拉吉尼

张 硕 边煥勋 韩云秀 孙海贞

李钟侠 卢泰用

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 宋 莉 贾静环

权利要求书 12 页 说明书 17 页

[54] 发明名称 双核有机金属配合物和用该配合物的有机电致发光显示器

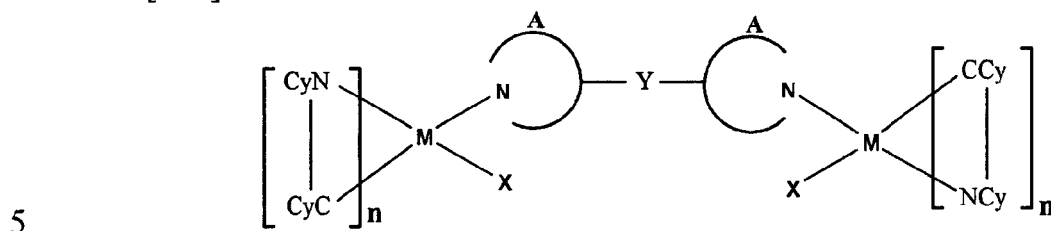
[57] 摘要

本发明提供一种能够高效率磷光发光的双核有机金属配合物以及使用该配合物的有机电致发光装置,可合适地用于形成有机电致发光装置有机层的该双核有机金属配合物在 400 - 650nm 波长范围内产生发光,当与绿色和红色发光材料组合时产生白色电致发光。

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

1. 一种式1表示的有机金属配合物:

[式1]



, 其中M是选自Ir、Os、Pt、Pb、Re、Ru和Pd的金属;

CyN是含有与M键合的氮的取代或未取代的C₃-C₆₀杂环基、或者含有与M键合的氮的取代或未取代的C₃-C₆₀杂芳基;

10 CyC是含有与M键合的碳的取代或未取代的C₄-C₆₀碳环基、含有与M键合的碳的取代或未取代的C₃-C₆₀杂环基、含有与M键合的碳的取代或未取代的C₃-C₆₀芳基、或者含有与M键合的碳的取代或未取代的C₃-C₆₀杂芳基;

CyN-CyC是通过氮(N)和碳(C)与M键合的环金属化配体;

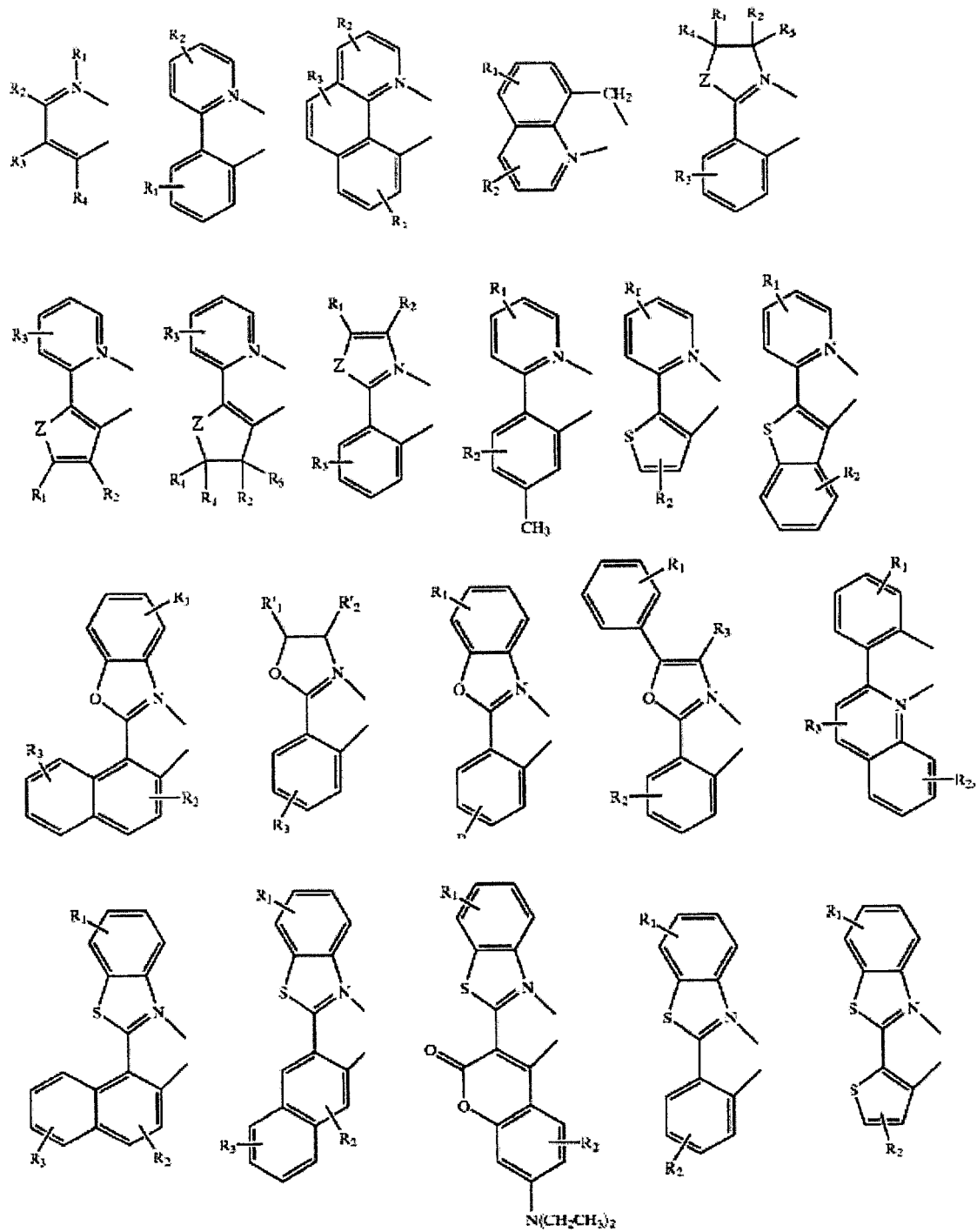
Y是彼此连接两个单核有机金属配合物的连接键;

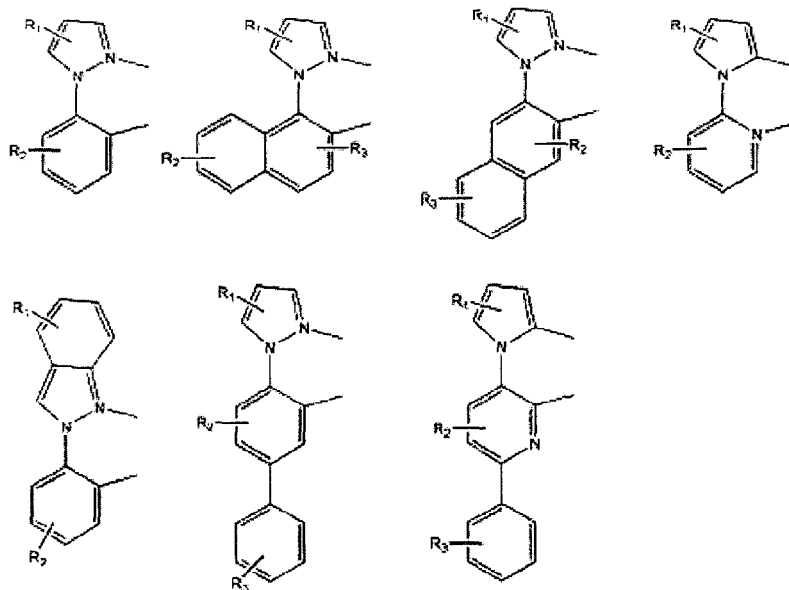
A是含有与M键合的氮的基团;

15 X是单阴离子的单齿配体; 和

n是1或2。

2. 权利要求1的有机金属配合物, 其中, 环金属化配体(CyN-CyC)可由下式的任何之一表示:





，其中，每个R₁、R₂、R₃、R₄和R₅独立地是单取代或多取代的基团，并选自氢、卤素原子、-OR、-N(R)₂、-P(R)₂、-POR、-PO₂R、-PO₃R、-SR、-Si(R)₃、-B(R)₂、-B(OR)₂、-C(O)R、-C(O)OR、-C(O)N(R)、-CN、-NO₂、-SO₂、-SOR、

5 -SO₂R、-SO₃R、C₁-C₂₀烷基或C₆-C₂₀芳基;

R是氢、取代或未取代的C₁-C₂₀烷基、取代或未取代的C₁-C₁₀烷氧基、取代或未取代的C₂-C₂₀烯基、取代或未取代的C₂-C₂₀炔基、取代或未取代的C₁-C₂₀杂烷基、取代或未取代的C₆-C₄₀芳基、取代或未取代的C₇-C₄₀芳烷基、取代或未取代的C₇-C₄₀烷芳基、取代或未取代的C₂-C₄₀杂芳基和取代或未取代的

10 C₃-C₄₀杂芳烷基; 和

Z是S、O或NR₀，其中R₀是氢或C₁-C₂₀烷基。

3. 权利要求1的有机金属配合物，其中，键合到M的含氮的A由下列之一所衍生：取代或未取代的三乙胺、丙胺、环己胺、吡咯烷、吡咯啉、哌啶、嘧啶、吲哚、吡啶、吡啶、吡啶、norharman、哈尔满、苯胺、咪唑、噁唑、噻唑、吡唑、吡咯、苯并咪唑、苯并三唑、苯并噁唑、苯并噻唑、苯并噻二唑、异噁唑、异噻唑、噁二唑、噻二唑、蒽基、三嗪、苯并异唑、吡嗪、喹啉、苯并喹啉、吡啶、噻唑啉、喹宁环、咪唑啉、噁唑啉、噻唑啉和异喹啉。

4. 权利要求1的有机金属配合物, 其中, X是-F、-Cl、-Br、-I、-CN、-CN(R)、-SCN或-OCN; 且R是取代或未取代的C₁-C₂₀烷基。

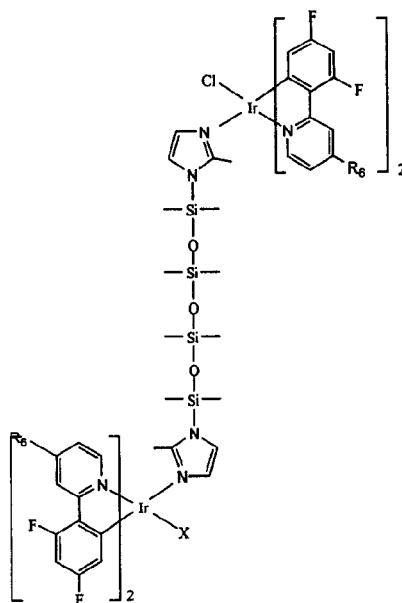
5. 权利要求1的有机金属配合物, 其中, Y是C₁-C₂₀亚烷基; C₆-C₂₀亚芳基; C₁-C₂₀杂亚烷基; C₂-C₂₀杂亚芳基; C₃-C₂₀杂芳基亚烷基; 羧基; 或由以

下化合物衍生的基团：对称的三芳胺、不对称的三芳胺、亚苯基亚乙烯基、聚茛、聚噻吩、乙烯吡唑、ethylene dioxypiphenes(亚乙基二氧噻吩)、硅烷、硅氧烷及其衍生物。

6. 权利要求1的有机金属配合物，其中，M是Ir或Pt。

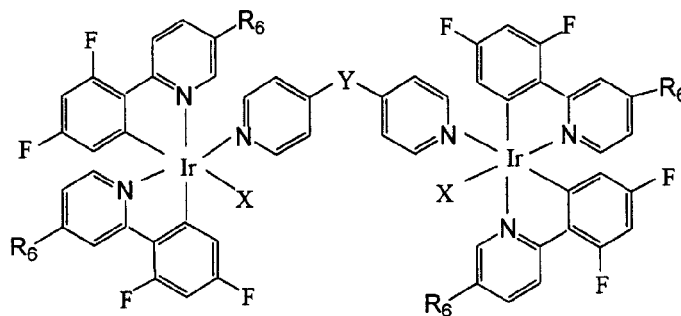
5 7. 式8或式9表示的权利要求1的有机金属配合物：

<式8>



其中， R_6 是 C_{1-12} 烷基或 $-N(R)_2$ ，其中R是 C_{1-12} 烷基；且X是-F、-Cl、-Br、-I、-CN、-CN(R)、-SCN或-OCN；

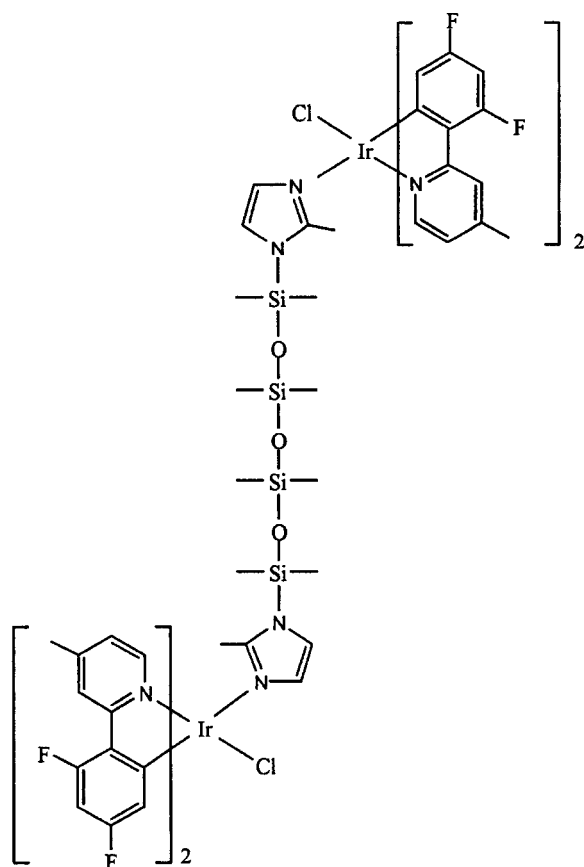
10 <式9>



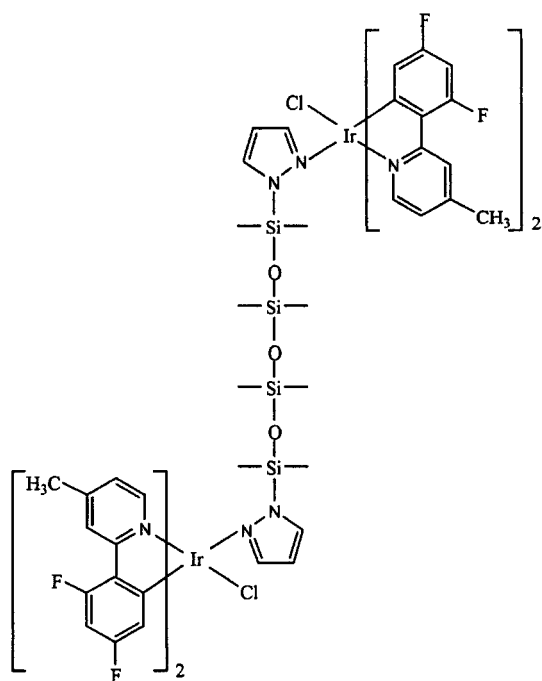
其中， R_6 是 C_{1-12} 烷基或 $-N(R)_2$ ，其中R是 C_{1-12} 烷基；X是-F、-Cl、-Br、-I、-CN、-CN(R)、-SCN或-OCN；且Y是 C_{1-12} 亚烷基、 C_{6-20} 亚芳基、 C_{3-20} 杂亚芳基或羰基。

15 8. 权利要求1的有机金属配合物，其中，有机金属配合物是选自式3-7所表示的化合物：

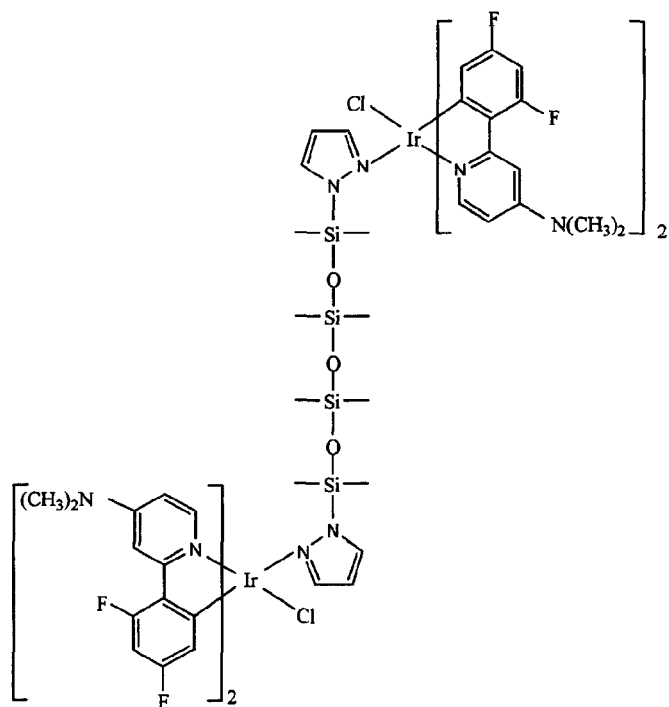
<式3>



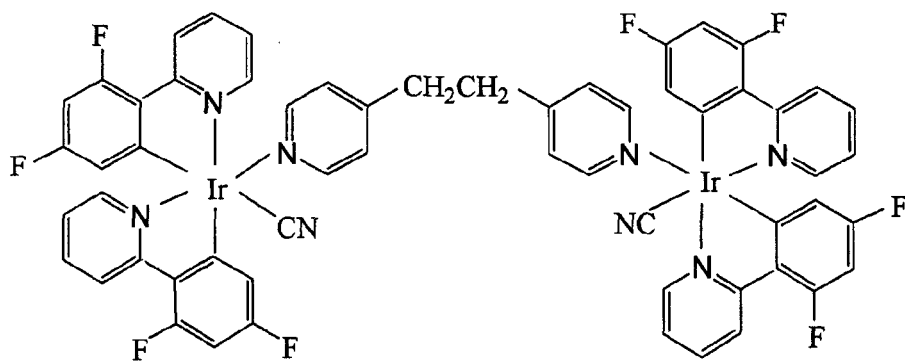
<式 4>



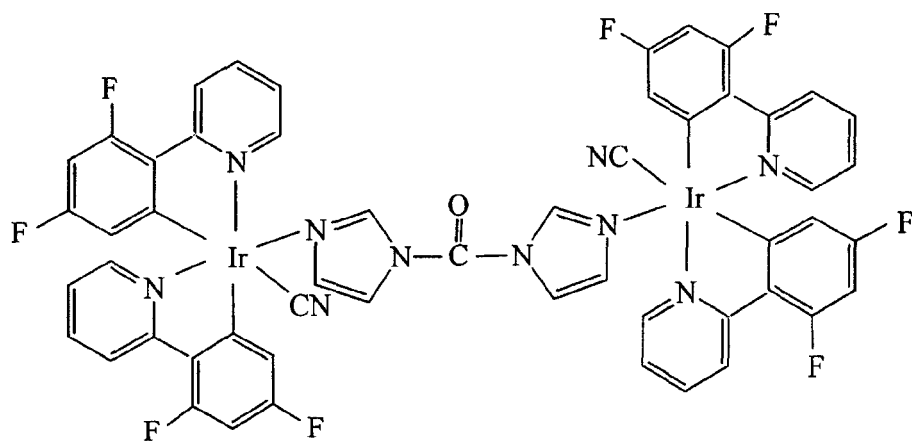
<式 5>



<式 6>



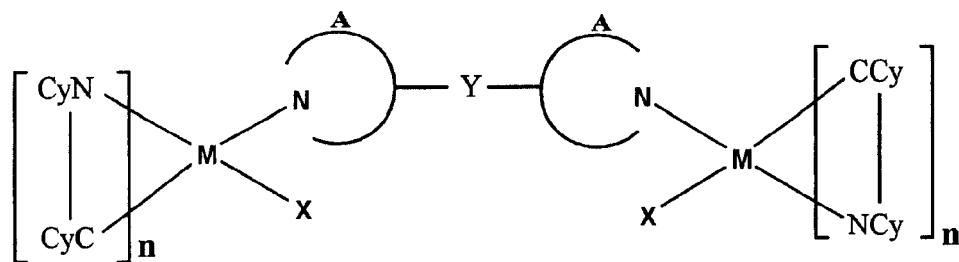
<式 7>



5

9. 一种有机电致发光装置，含有介于一对电极之间的有机层，该有机层中含有以式 1 表示的双核有机金属配合物：

[式 1]



，其中M是选自Ir、Os、Pt、Pb、Re、Ru和Pd的金属；

CyN是含有与M键合的氮的取代或未取代的C₃-C₆₀杂环基、或者含有与M键合的氮的取代或未取代的C₃-C₆₀杂芳基；

- 5 CyC是含有与M键合的碳的取代或未取代的C₄-C₆₀碳环基、含有与M键合的碳的取代或未取代的C₃-C₆₀杂环基、含有与M键合的碳的取代或未取代的C₃-C₆₀芳基、或者含有与M键合的碳的取代或未取代的C₃-C₆₀杂芳基；

CyN-CyC是通过氮(N)和碳(C)与M键合的环金属化配体；

Y是彼此连接两个单核有机金属配合物的连接键；

- 10 A是含有与M键合的氮的基团；

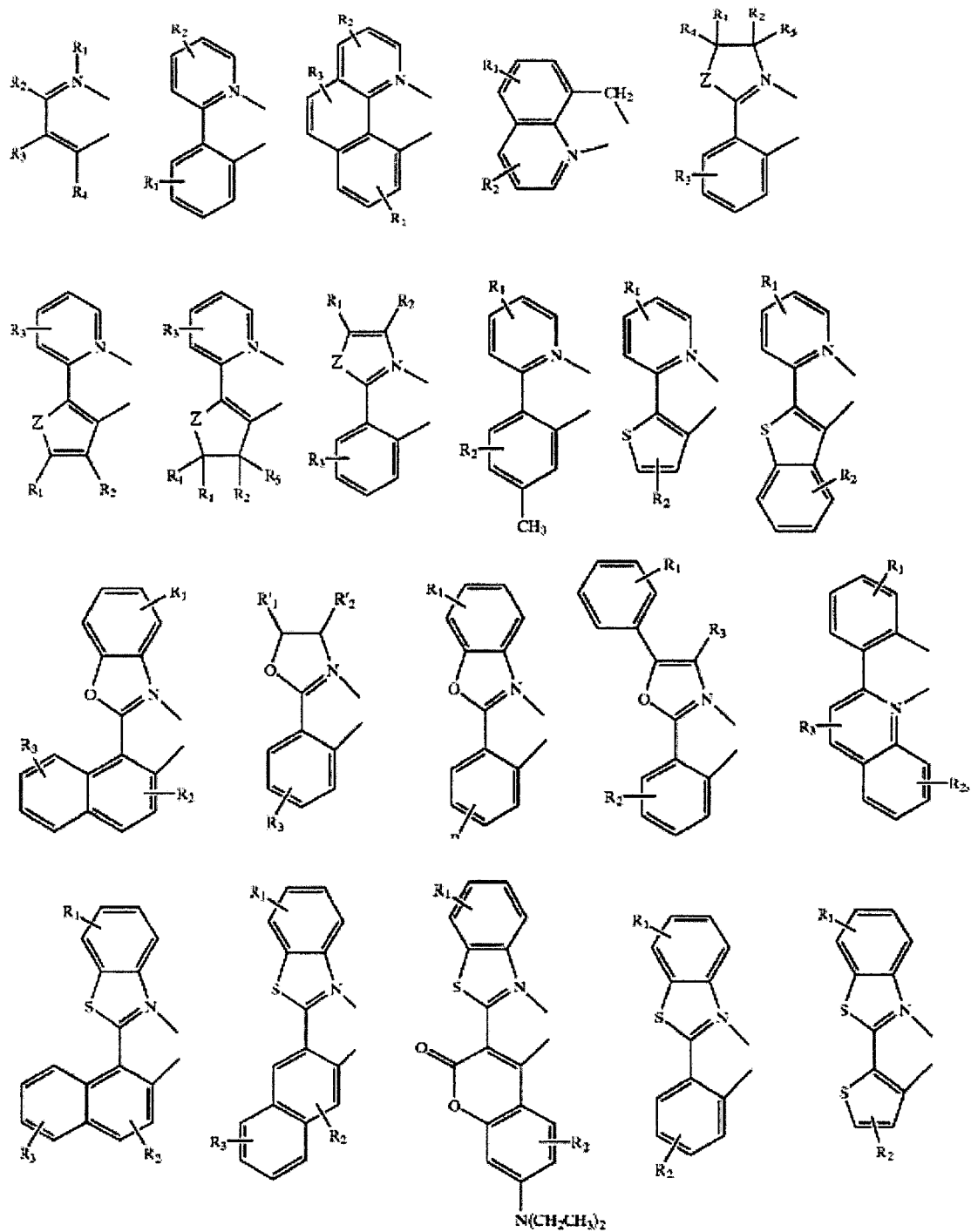
X是单阴离子的单齿配体；和

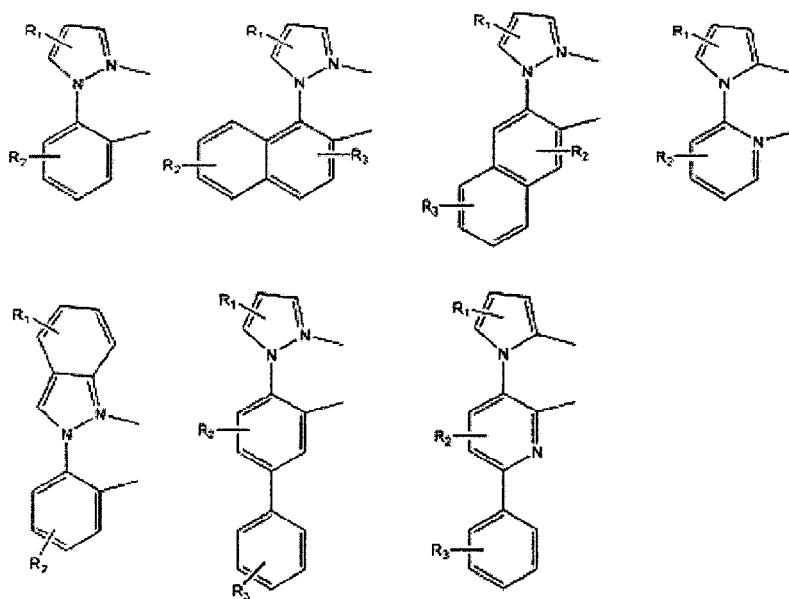
n是1或2。

10. 权利要求9的有机电致发光装置，其中，有机层进一步含有至少一种化合物，该化合物选自至少一种聚合物基质、聚合物基质和低分子量分子基质的混合物、低分子量分子基质和不发光的聚合物基体。

11. 权利要求9的有机电致发光装置，其中，有机层进一步含有绿色发光材料和红色发光材料。

12. 权利要求9的有机电致发光装置，其中，环金属化配体(CyN-CyC)由下式的任何之一表示：





，其中，每个 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 独立地是单取代或多取代的基团，并选自氢、卤素原子、 $-OR$ 、 $-N(R)_2$ 、 $-P(R)_2$ 、 $-POR$ 、 $-PO_2R$ 、 $-PO_3R$ 、 $-SR$ 、 $-Si(R)_3$ 、 $-B(R)_2$ 、 $-B(OR)_2$ 、 $-C(O)R$ 、 $-C(O)OR$ 、 $-C(O)N(R)$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-SO_2$ 、 $-SOR$ 、
5 $-SO_2R$ 、 $-SO_3R$ 、 C_1 - C_{20} 烷基或 C_6 - C_{20} 芳基；

R 是氢、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷氧基、取代或未取代的 C_2 - C_{20} 烯基、取代或未取代的 C_2 - C_{20} 炔基、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 杂烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{40} 芳基、取代或未取代的 C_7 - C_{40} 芳烷基、取代或未取代的 C_7 - C_{40} 烷芳基、取代或未取代的 C_2 - C_{40} 杂芳基和取代或未取代的
10 C_3 - C_{40} 杂芳烷基；和

Z 是 S 、 O 或 NR_0 ，其中 R_0 是氢或 C_1 - C_{20} 烷基。

13. 权利要求9的有机电致发光装置，其中，键合到 M 的含氮的 A 由下列之一所衍生：取代或未取代的三乙胺、丙胺、环己胺、吡咯烷、吡咯啉、哌啶、嘧啶、吲哚、吡啶、吡咯、苯并咪唑、苯并三唑、苯并噁唑、苯并噻唑、苯并噻二唑、异噁唑、异噻唑、噁二唑、噻二唑、噻基、三嗪、苯并异唑、吡嗪、喹啉、苯并喹啉、吡啶、噻唑啉、喹宁环、咪唑啉、噁唑啉、噻唑啉和异噻啉。

14. 权利要求9的有机电致发光装置，其中， X 是 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-CN$ 、
20 $-CN(R)$ 、 $-SCN$ 或 $-OCN$ ；且 R 是取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基。

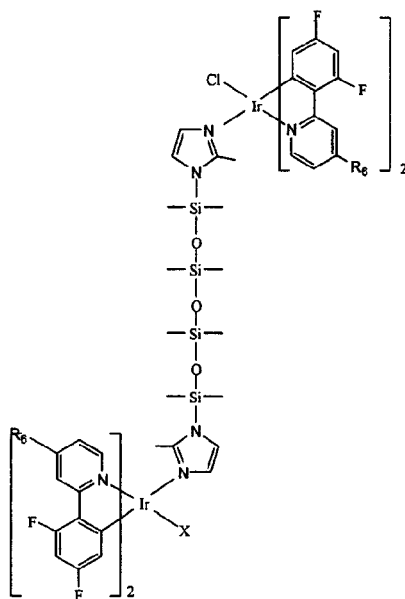
15. 权利要求9的有机电致发光装置，其中， Y 是 C_1 - C_{20} 亚烷基； C_6 - C_{20} 亚芳基； C_1 - C_{20} 杂亚烷基； C_2 - C_{20} 杂亚芳基； C_3 - C_{20} 杂芳基亚烷基；羰基；或

由以下化合物衍生的基团：对称的三芳胺、不对称的三芳胺、亚苯基亚乙烯基、聚茆、聚噻吩、乙烯吡唑、ethylene dioxypiphenes(亚乙基二氧噻吩)、硅烷、硅氧烷及其衍生物。

16. 权利要求9的有机电致发光装置，其中，M是Ir或Pt。

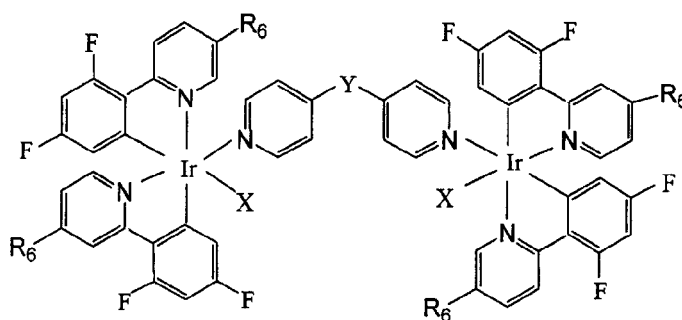
5 17. 权利要求9的有机电致发光装置，其中，有机金属配合物由式8或式9表示：

<式8>



其中， R_6 是 C_{1-12} 烷基或 $-N(R)_2$ ，其中R是 C_{1-12} 烷基；且X是-F、-Cl、-Br、-I、
10 -CN、-CN(R)、-SCN或-OCN；

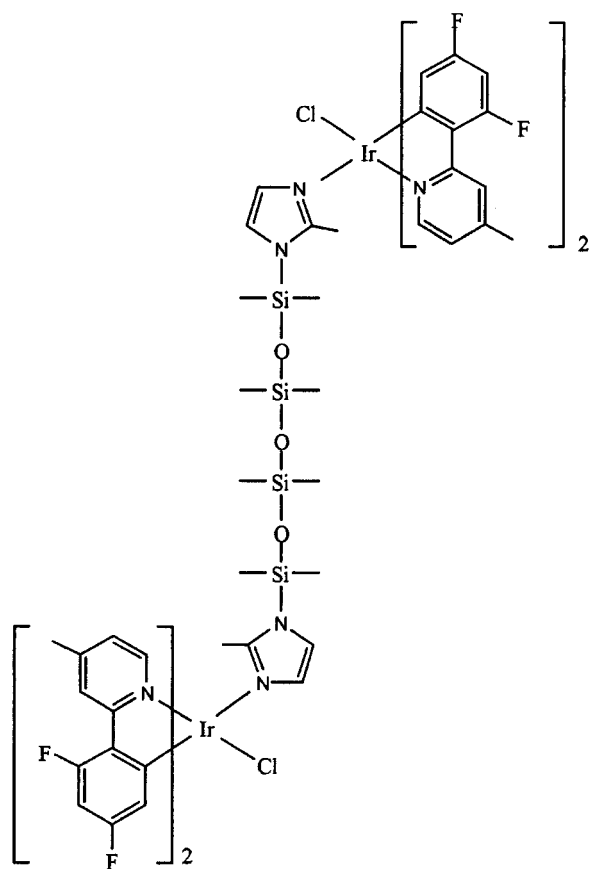
<式9>



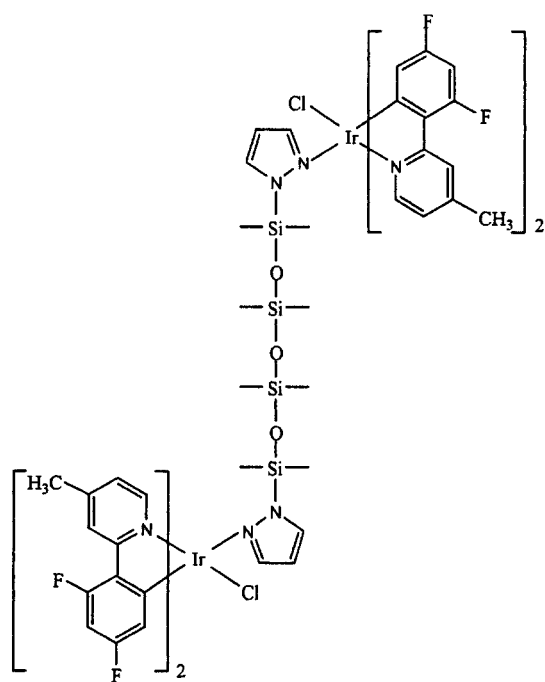
其中， R_6 是 C_{1-12} 烷基或 $-N(R)_2$ ，其中R是 C_{1-12} 烷基；X是-F、-Cl、-Br、-I、-CN、
15 -CN(R)、-SCN或-OCN；且Y是 C_{1-12} 亚烷基、 C_{6-20} 亚芳基、 C_{3-20} 杂亚芳基或羰基。

18. 权利要求9的有机电致发光装置，其中，有机金属配合物是选自式3-7所表示的化合物：

<式3>

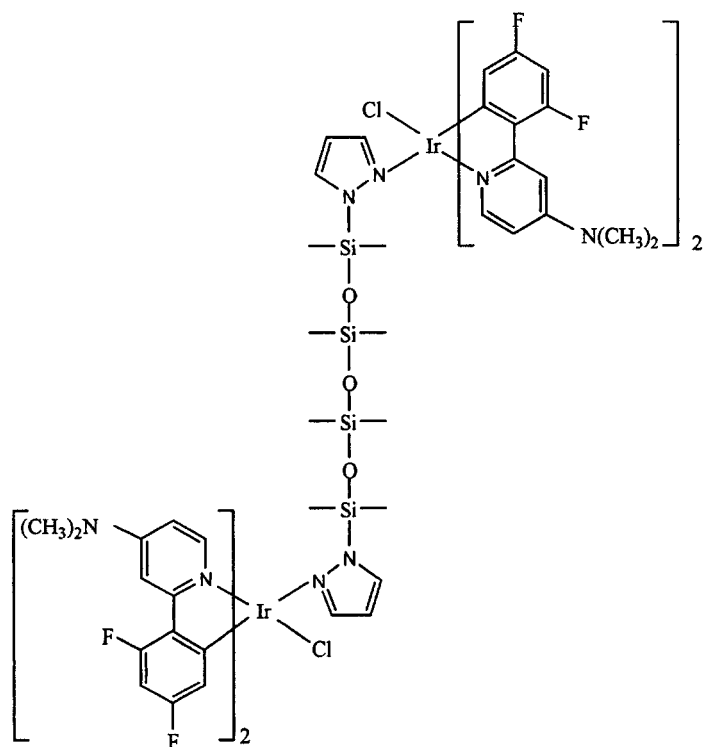


<式 4>

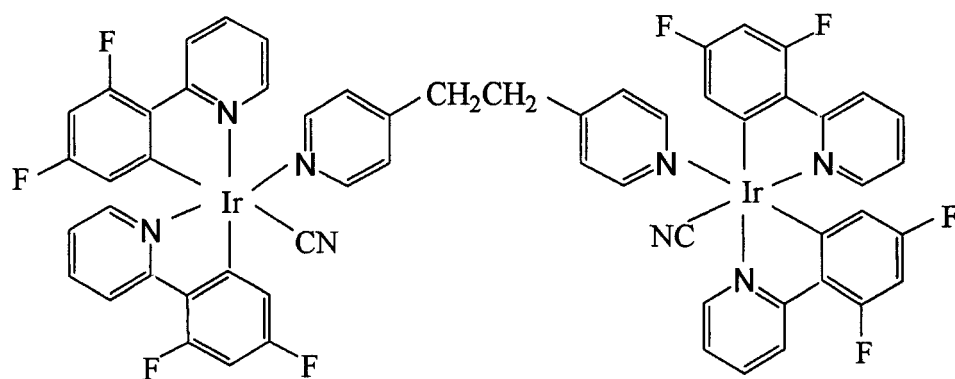


5

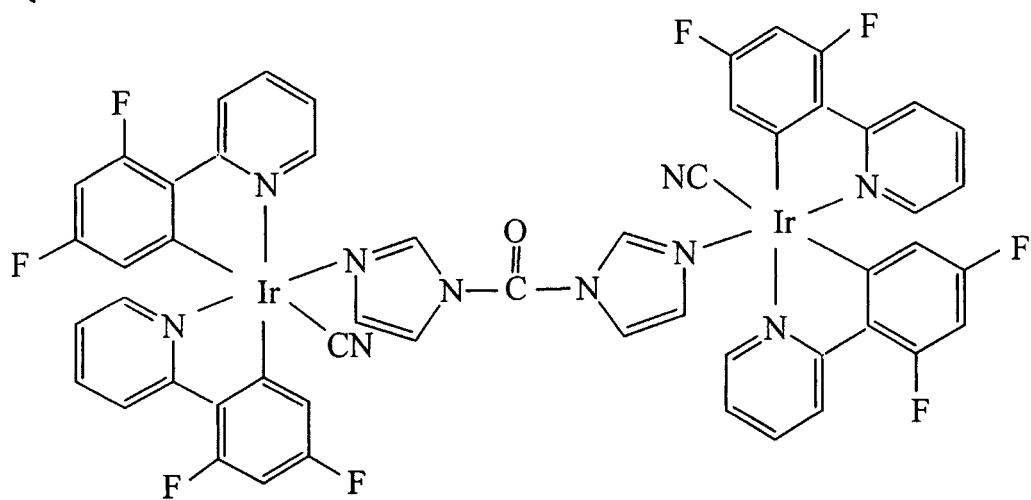
<式 5>



<式 6>



<式 7>



双核有机金属配合物和用该配合物 的有机电致发光显示器

5

1. 发明领域

本发明涉及一种能够用于有机电致发光装置的有机金属配合物，更特别是涉及一种通过三重态的金属-配体电荷迁移(MLCT)而在蓝区到红区的宽谱带范围内能够发光的双核有机金属配合物以及一种使用该配合物作为有机层形成材料的有机电致发光装置。

2. 背景技术

有机电致发光(EL)装置是一种自发的发光显示装置，当向由荧光或磷光有机化合物组成的薄膜(有机层)施加电场时，该装置通过电子和空穴的复合而产生光。有机EL装置具有多种优点，使其适合用在便携式电子装置中，这些优点包括轻便、简单的部件和简单的制造工艺、高分辨率、宽视角、高色纯度、移动图片的理想再现性、低电耗、低驱动电压，等等。

有机EL装置的电致发光层可由荧光材料或磷光材料组成。荧光材料与磷光材料的区别在于发光机理。荧光材料使用单重态激子，而磷光材料使用三重态激子。电致发光层由荧光材料或磷光材料本身组成。可选地，荧光材料或磷光材料被掺杂到合适的基质材料中。在后种情况下，电子激发的结果是在基质中产生单重态激子和三重态激子。统计学上，产生的单重态激子和三重态激子的比例约为1:3。

含有由荧光材料组成的电致发光层的传统有机EL装置是不利的，因为三重态激子被基质所消耗。然而，含有由磷光材料组成的电致发光层的传统有机EL装置是有利的，因为单重态激子和三重态激子都可被利用，而获得100%的内量子效率。因此，含有由磷光材料组成的电致发光层的有机EL装置比含有由荧光材料组成的电致发光层的有机EL装置具有更高的发射效率。

向有机分子中引入诸如Ir、Pt、Rh或Pd的重金属，由于允许三重态和单重态共存的重原子效应而导致自旋-轨道耦合，因此能够进行禁阻跃迁，因

而即使在室温下也可发生磷光发光。

近来的研究已发现高效率的绿色和红色发光材料，其利用磷光电致发光，内量子效率高达100%。特别地，含有fac-三(2-苯基吡啶)铱(Ir(ppy)₃)的绿色磷光材料具有17.6±0.5%的外量子效率。{双(2-(2'-苯并[4,5-A]噻吩基)pyridinato-N,C)铱(乙酰丙酮)} (Btp₂Ir(acac))被开发为具有7.0±0.5%的高发射效率的红色磷光材料。

如上所述，使用多种过渡金属化合物(含有诸如铱或铂的过渡金属)的多种材料已被用作利用磷光发光的高效率发光材料。然而，具有高发射效率和低能耗的白色磷光材料还未被开发出来，使得难以获得全色显示，而这也阻碍了磷光全色显示装置的发展。

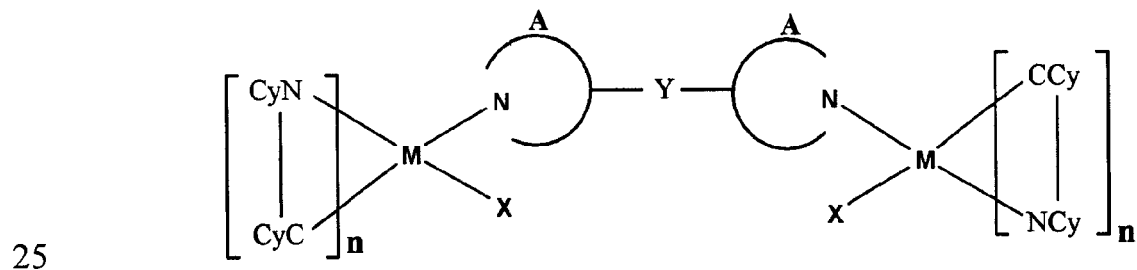
为解决上述问题，正在进行蓝色发光材料的开发(WO 02/15645 A1、US 2002/0064681 A1)。还建议具有大官能团或有高强度配体场的官能团(诸如氰基)的有机金属配合物，引进这样的官能团，通过改变有机金属配合物的分子几何形状而增大了HOMO和LUMO的能级差。近来开发的其它材料包括如US2002/0182441 A1所公开的通式为Ir(ppy)₂P(ph)₃Y的铱配合物，其中Y是Cl或CN；以及如US 2002/0048689 A1所公开的含有环金属化配体和螯合二磷、氯和氰基的铱(III)配合物。

发明内容

本发明提供一种通过三重态的金属-配体电荷迁移(MLCT)而在蓝区到红区的宽谱带范围内能够发光的双核有机金属配合物以及一种使用该配合物作为有机层形成材料的有机电致发光装置。

根据本发明的一个方面，提供一种以式1表示的有机金属配合物：

[式1]



，其中M是选自Ir、Os、Pt、Pb、Re、Ru和Pd的金属；

CyN是含有与M键合的氮的取代或未取代的C₃-C₆₀杂环基、或者含有与M

键合的氮的取代或未取代的 C_3-C_{60} 杂芳基;

CyC是含有与M键合的碳的取代或未取代的 C_4-C_{60} 碳环基、含有与M键合的碳的取代或未取代的 C_3-C_{60} 杂环基、含有与M键合的碳的取代或未取代的 C_3-C_{60} 芳基、或者含有与M键合的碳的取代或未取代的 C_3-C_{60} 杂芳基;

5 CyN-CyC是通过氮(N)和碳(C)与M键合的环金属化配体;

Y是彼此连接两个单核有机金属配合物的连接键;

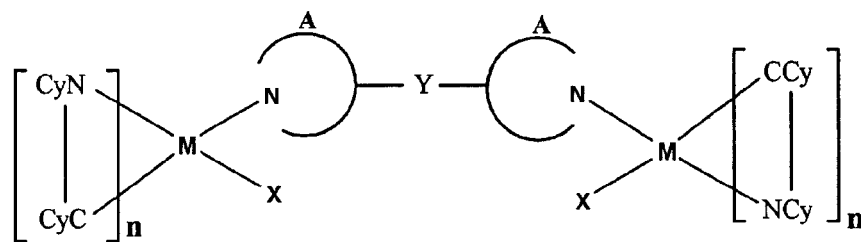
A是含有与M键合的氮的基团;

X是单阴离子的单齿配体; 和

n是1或2。

10 根据本发明的另一方面, 提供一种有机电致发光装置, 其含有介于一对电极之间的有机层, 在该有机层中含有以式1表示的双核有机金属配合物:

[式1]



, 其中M是选自Ir、Os、Pt、Pb、Re、Ru和Pd的金属;

15 CyN是含有与M键合的氮的取代或未取代的 C_3-C_{60} 杂环基、或者含有与M键合的氮的取代或未取代的 C_3-C_{60} 杂芳基;

CyC是含有与M键合的碳的取代或未取代的 C_4-C_{60} 碳环基、含有与M键合的碳的取代或未取代的 C_3-C_{60} 杂环基、含有与M键合的碳的取代或未取代的 C_3-C_{60} 芳基、或者含有与M键合的碳的取代或未取代的 C_3-C_{60} 杂芳基;

20 CyN-CyC是通过氮(N)和碳(C)与M键合的环金属化配体;

Y是彼此连接两个单核有机金属配合物的连接键;

A是含有与M键合的氮的基团;

X是单阴离子的单齿配体; 和

n是1或2。

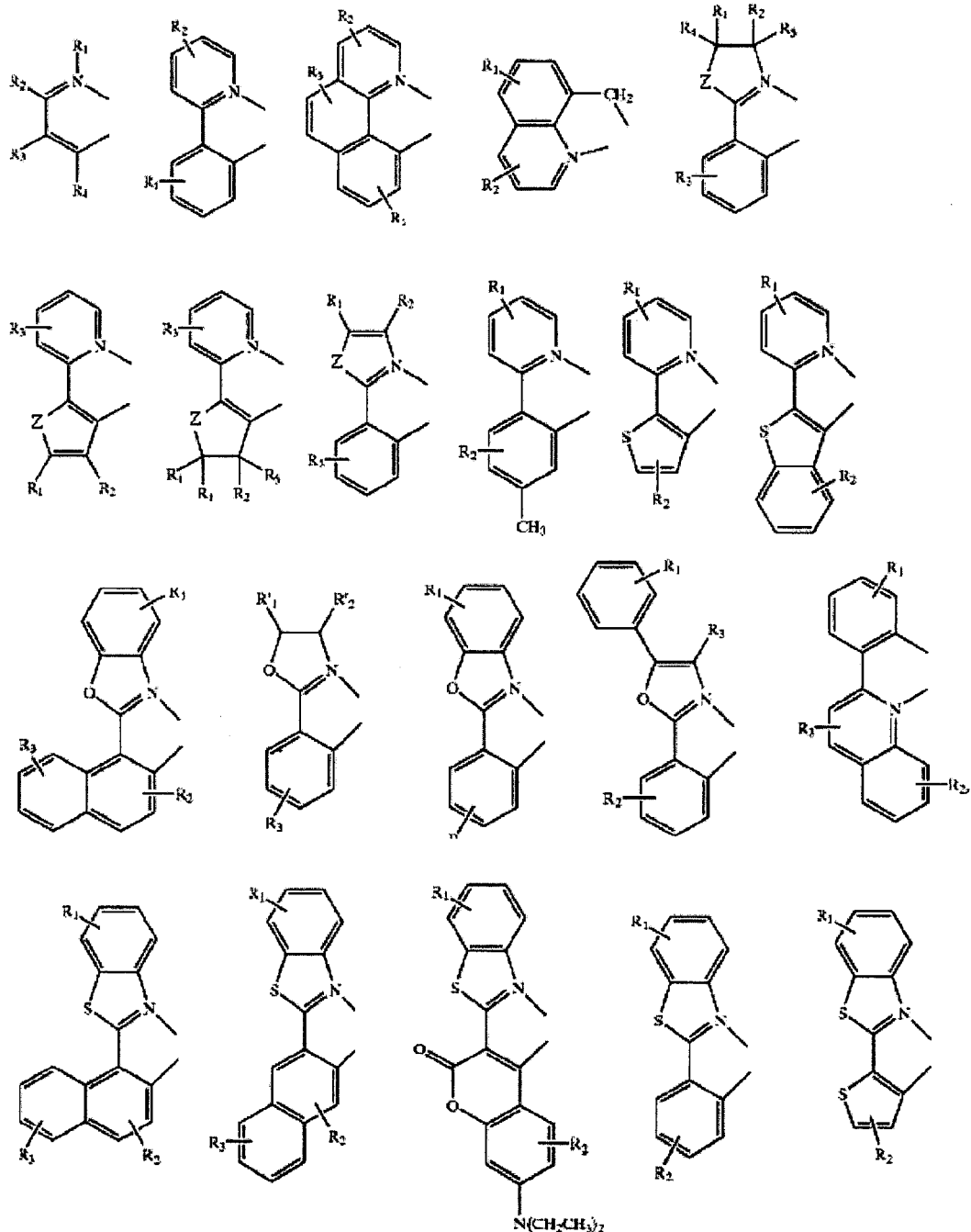
25

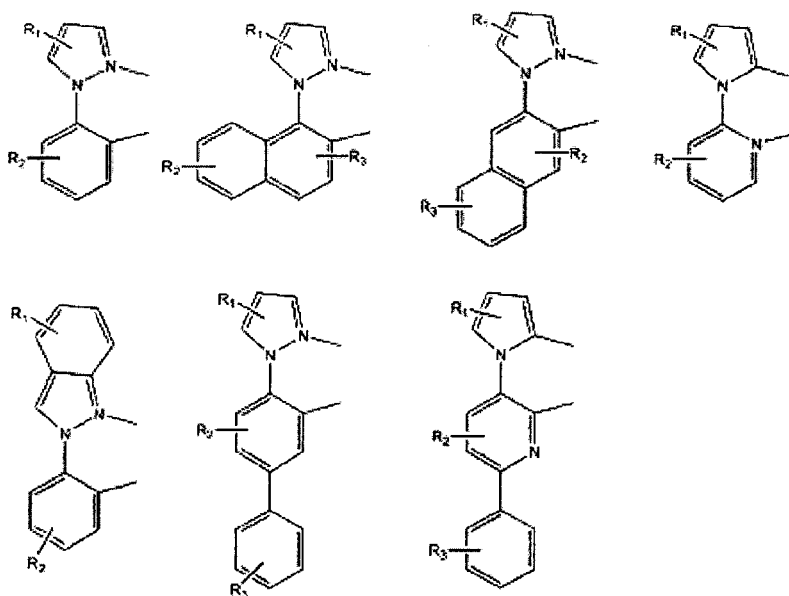
具体实施方式

根据本发明的双核有机金属配合物增大了HOMO (最高占据分子轨道)

- 和三重态的金属-配体电荷迁移(MLCT)态之间的能带间隙,能够进行蓝色电致发光。通过与大配体进行配位以使分子结构扭曲,以及通过增加能够产生强配体场而表现出优异的 σ -授体和 π -授体能力的配体,能够增加分子的HOMO能级和三重态MLCT态之间的能带间隙。氰根离子(CN^-)能提供强配体场,并降低HOMO能级,导致光发射的蓝移。

环金属化配体(CyN-CyC)可由下式的任何之一表示,但并不限于此。





，其中，每个 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 独立地是单取代或多取代的基团，并选自氢、卤素原子、 $-OR$ 、 $-N(R)_2$ 、 $-P(R)_2$ 、 $-POR$ 、 $-PO_2R$ 、 $-PO_3R$ 、 $-SR$ 、 $-Si(R)_3$ 、 $-B(R)_2$ 、 $-B(OR)_2$ 、 $-C(O)R$ 、 $-C(O)OR$ 、 $-C(O)N(R)$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-SO_2$ 、 $-SOR$ 、

5 $-SO_2R$ 、 $-SO_3R$ 、 C_1 - C_{20} 烷基或 C_6 - C_{20} 芳基；

R 是氢、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基、取代或未取代的 C_1 - C_{10} 烷氧基、取代或未取代的 C_2 - C_{20} 烯基、取代或未取代的 C_2 - C_{20} 炔基、取代或未取代的 C_1 - C_{20} 杂烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{40} 芳基、取代或未取代的 C_7 - C_{40} 芳烷基、取代或未取代的 C_7 - C_{40} 烷芳基、取代或未取代的 C_2 - C_{40} 杂芳基和取代或未取代的

10 C_3 - C_{40} 杂芳烷基；和

Z 是 S 、 O 或 NR_0 ，其中 R_0 是氢或 C_1 - C_{20} 烷基。

在式1中，杂环基和杂芳基分别表示含有诸如 N 、 O 或 S 的杂原子和芳基的环基。

在式1的 CyN 中，含有与 M 键合的氮的取代或未取代的 C_3 - C_{60} 杂环基的特别实例包括吡咯烷、吗啉、硫代吗啉、噻唑烷等。含有与 M 键合的氮的取代或未取代的 C_3 - C_{60} 杂芳基的特别实例包括吡啶、4-甲氧基吡啶、喹啉、吡咯、

15 吡啶、吡嗪、吡唑、咪唑、嘧啶、喹唑啉、噻唑、噁唑、三嗪、1,2,4-三唑等。
在式1的 CyC 中，含有与 M 键合的碳的取代或未取代的 C_4 - C_{60} 碳环基的特别实例包括环己烷、环戊烷等；含有与 M 键合的碳的取代或未取代的 C_3 - C_{60} 杂环基的特别实例包括四氢呋喃、1,3-二噁烷、1,3-二噻烷、1,3-二硫戊环、1,4-二氧-8-氮杂螺[4,5]癸烷、1,4-二氧杂螺[4,5]癸-2-酮等；含有与 M 键合的碳

20

的取代或未取代的C₃-C₆₀芳基的特别实例包括苯基、1,3-(苯并二噁茂)、联苯基、萘、蒽、䓬等；含有与M键合的碳的取代或未取代的C₃-C₆₀杂芳基的特别实例包括噻吩、呋喃2(5H)-呋喃酮、吡啶、香豆素、咪唑、2-苯基吡啶、2-苯并噻唑、2-苯并噁唑、1-苯基吡唑、1-萘基吡唑、1-萘基吡唑、5-(4-甲氧基苯基)吡唑、2,5-二苯基-1,3,4-噁二唑、2,3-苯并呋喃2-(4-联苯基)-6-苯基苯并噁唑等。

在式1中，CyN-CyC各自的取代基连接以形成取代或未取代的4-到7-元环基团或者取代或未取代的4-到7-元杂环基团，特别是稠合的4-到7-元环或杂环基团。环基团或杂环基团是C₁-C₃₀环烷基、C₁-C₃₀杂环烷基、C₆-C₃₀芳基或C₄-C₃₀杂烯丙基，并且每个环基团或杂环基团可被一个或多个取代基取代。这里使用的术语“杂”是指包含诸如N、O、P和S的杂原子。

取代基是卤素原子、-OR₁、-N(R₁)₂、-P(R₁)₂、-POR₁、-PO₂R₁、-PO₃R₁、-SR₁、-Si(R₁)₃、-B(R₁)₂、-B(OR₁)₂、-C(O)R₁、-C(O)OR₁、-C(O)N(R₁)、-CN、-NO₂、-SO₂、-SOR₁、-SO₂R₁或-SO₃R₁，R₁的定义与R相同。

A表示含有与M键合的氮的单阳离子的单齿配体；X表示诸如F、Cl、Br、I、CN、CN(R)、SCN或OCN的单阴离子的单齿配体。

键合到M的含氮的A的非限定性实例包括由下列之一所衍生的化合物：取代或未取代的三乙胺、丙胺、环己胺、吡咯烷、吡咯啉、哌啶、嘧啶、吲哚、吡啶、吡咯、苯并咪唑、苯并三唑、苯并噁唑、苯并噻唑、苯并噻二唑、异噁唑、异噻唑、噁二唑、噻二唑、蒽基、三嗪、苯并异唑、吡嗪、喹啉、苯并喹啉、吡啶、噻唑啉、喹宁环、咪唑啉、噁唑啉、噻唑啉和异噻唑啉。

Y是连接两个包括在本发明实施方案中的有机金属配合物的连接键，是C₁-C₂₀亚烷基；C₆-C₂₀亚芳基；C₁-C₂₀杂亚烷基；C₂-C₂₀杂亚芳基；C₃-C₂₀杂芳基亚烷基；羰基；或由以下衍生的基团：对称的三芳胺、不对称的三芳胺、亚苯基亚乙烯基、聚苐、聚噻吩、乙烯吡唑、ethylene dioxypiphenes(亚乙基二氧噻吩)、硅烷、硅氧烷及其衍生物。如果Y是硅氧烷衍生物所衍生的基团，优选其中含有的硅氧烷部分(Si(R')(R'')-O-)，其中每个R'和R''都是烷基)的数量小于或等于15。含有小于或等于15个硅氧烷部分的硅氧烷衍生物的实例包括二硅氧烷、三硅氧烷、四硅氧烷和五硅氧烷。

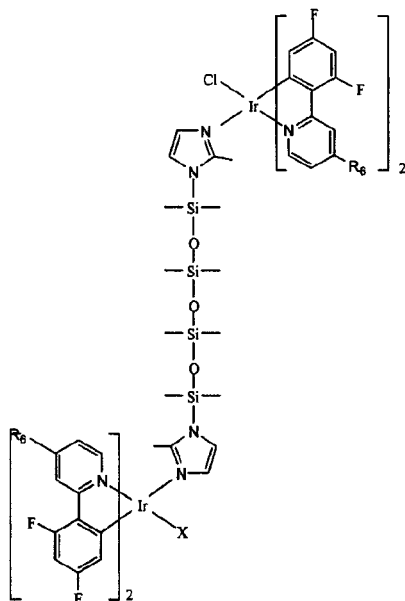
- Y 可以是二甲基甲硅烷基、四甲基二甲硅烷氧基、六甲基三甲硅烷氧基、八甲基四甲硅烷氧基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、penyl基、四氟苯基、亚联苯基(biphenylene)、萘基、亚环己基, 或者由以下衍生的二价基团: 1,2-双(4-吡啶基)乙烷、1-咔唑基-4-(1-萘基苯基氨基)苯(NaCP)、
- 5 1-咔唑基-4-(二苯基氨基)苯(DCP)、
1-咔唑基-4-(苯基-*m*-甲苯氨基)苯(TCP)、
1-咔唑基-4-(亚氨基二苄基)苯(BCP)、
1-咔唑-4-(亚氨基苈基)苯(SCP)、
1-(1-萘基苯基氨基)-4-(二苯基氨基)苯(DNaP)、1-(1-萘基苯基氨基)-4-(苯
- 10 基-*m*-甲苯氨基)苯(TNaP)、
1-(1-萘基苯基氨基)-4-(亚氨基二苄基)苯(BNaP)、1-(1-萘基苯基氨基)-4-(亚氨基苈基)苯(SNaP)、1-(二苯基氨基)-4-(苯基-*m*-甲苯氨基)苯(TDP)、1-(二苯基氨基)-4-(亚氨基二苄基)苯(BDP)、
1-(二苯基氨基)-4-(亚氨基苈基)苯(SDP)、
- 15 1-(苯基-*m*-甲苯氨基)-4-(亚氨基二苄基)苯(BTP)、
1-(苯基-*m*-甲苯氨基)-4-(亚氨基苈基)苯(STP)、
1-(亚氨基二苄基)-4-(亚氨基苈基)苯(SBP)、
4-咔唑基-4'-(2-萘基苯基氨基)联苯(NbCB)、
4-咔唑基-4'-(二苯基氨基)联苯(DCB)、
- 20 4-咔唑基-4'-(苯基-*m*-甲苯氨基)联苯(TCB)、
4-咔唑基-4'-(亚氨基二苄基)联苯(BCB)、
4-咔唑基-4'-(亚氨基苈基)联苯(SCB)、
4-(1-萘基苯基氨基)-4'-(2-萘基苯基氨基)联苯(NbNaB)、
4-(1-萘基苯基氨基)-4'-(二苯基氨基)联苯(DNaB)、4-(1-萘基苯基氨基)-4'
- 25 -(苯基-*m*-甲苯氨基)联苯(TNaB)、
4-(1-萘基苯基氨基)-4'-(亚氨基二苄基)联苯(BNaB)、4-(1-萘基苯基氨基)-4'-(亚氨基苈基)联苯(SNaB)、4-(二苯基氨基)-4'-(苯基-*m*-甲苯氨基)联苯(TDB)、4-(二苯基氨基)-4'-(亚氨基二苄基)联苯(BDB)、
4-(二苯基氨基)-4'-(亚氨基苈基)联苯(SDB)、
- 30 4-(苯基-*m*-甲苯氨基)-4'-(亚氨基二苄基)联苯(BTB)、
4-(苯基-*m*-甲苯氨基)-4'-(亚氨基苈基)联苯(STB)、

- 4-(亚氨基二苄基)-4'-(亚氨基芪基)联苯(SBB)、
 1,4-双(吡唑基)苯(CCP)],
 1,4-双(1-萘基苯基氨基)苯(NaNaP)、
 1,4-双(2-萘基苯基氨基)苯(NbNbP)、
 5 1,4-双(二苯基氨基)苯(DDP)、1,4-双(苯基-*m*-甲苯氨基)苯(TTP)、
 1,4-双(亚氨基苄基)苯(BBB)、1,4-双(亚氨基芪基)苯(SSP)、
 1,4-双(2-萘基苯基氨基)联苯(NbNbB)、1,4-双(二苯基氨基)联苯(DDB)、
 1,4-双(苯基-*m*-甲苯氨基)联苯(TTB)、1,4-双(亚氨基芪基)联苯(SSB)、

- 聚(3-环己基-2-甲基噻吩)[PCHMT]、聚(3-环己基噻吩)[PCHT]、聚(3-(4-
 10 辛基苯基)-2,2'-二噻吩)[PTOPT]、聚(3-辛基苯基噻吩)[POPT]、聚二烷氧基-(*p*-
 亚苯基亚乙烯基)[RO-PPV]、聚氰基-(*p*-亚苯基亚乙烯基)[CN-PPV]、聚(2-
 甲氧基 5-(2'-乙基己氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基)[MEH-PPV]、聚二烷氧基-*p*-
 亚苯基[RO-PPP]、聚氟化烷基-*p*-亚苯基[FA-PPP]、聚(*p*-苯基亚苯基亚乙烯
 基)[PPPV]、聚(9-乙基基吡唑)[PVK]、聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)[PEDOT]、用
 15 聚(苯乙烯磺酸酯)掺杂的聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)[PEDOT:PSS]、聚二烷基苄
 [PDAF]、聚螺苄[PSF]、聚二乙基硅烷[PDES]、聚甲基苯基硅烷[PMPS]、聚
 二环己基硅烷[PCHS]和聚二(4-*n*-丁基苯基)硅烷[PBPE]。

双核有机金属配合物可用下式8或式9表示:

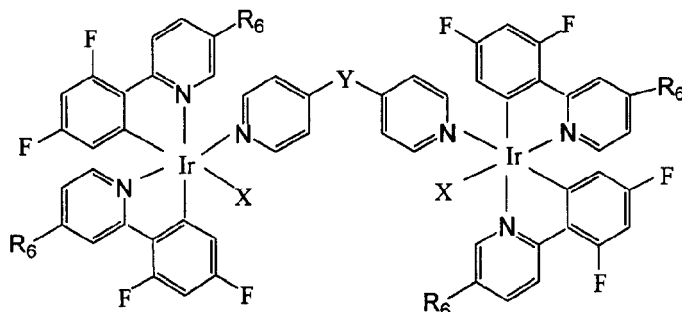
<式8>



其中, R_6 是 C_{1-12} 烷基或 $-N(R)_2$, 其中 R 是 C_{1-12} 烷基; X 是 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-CN$ 、

-CN(R)、-SCN或-OCN。

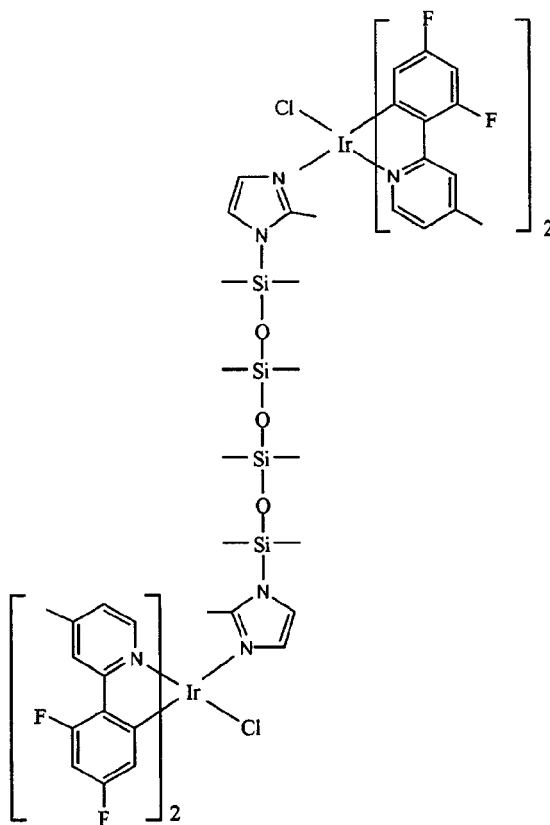
<式9>



- 5 其中, R_6 是 C_{1-12} 烷基或 $-N(R)_2$, 其中 R 是 C_{1-12} 烷基; X 是 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-CN$ 、 $-CN(R)$ 、 $-SCN$ 或 $-OCN$; 且 Y 是 C_{1-12} 亚烷基、 C_{6-20} 亚芳基、 C_{3-20} 杂亚芳基或羰基。

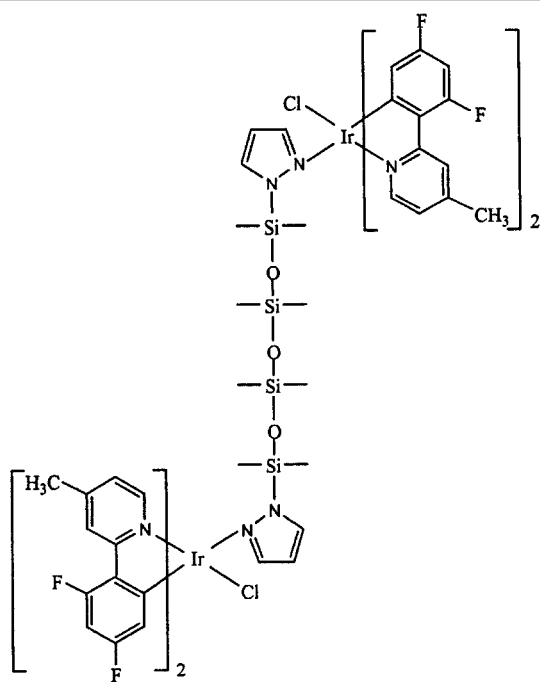
式 1 表示的双核有机金属配合物可以是选自式 3 - 7 所表示的化合物:

<式3>

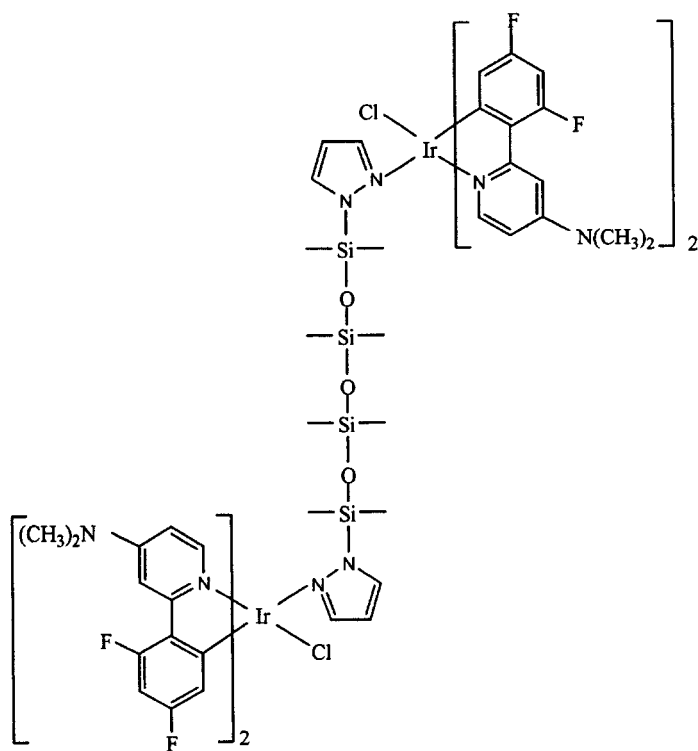


10

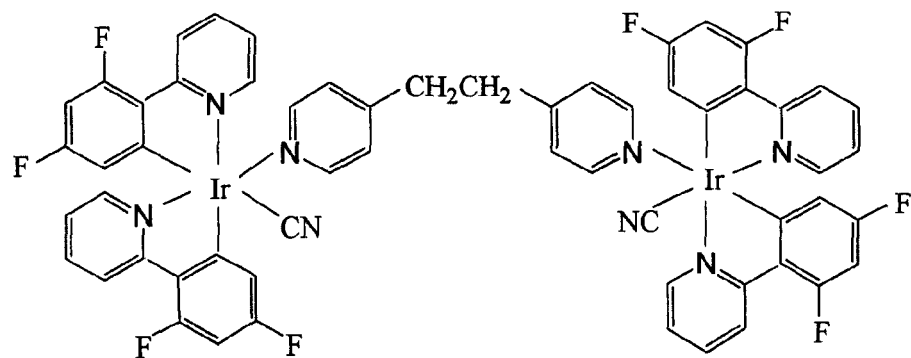
<式 4>



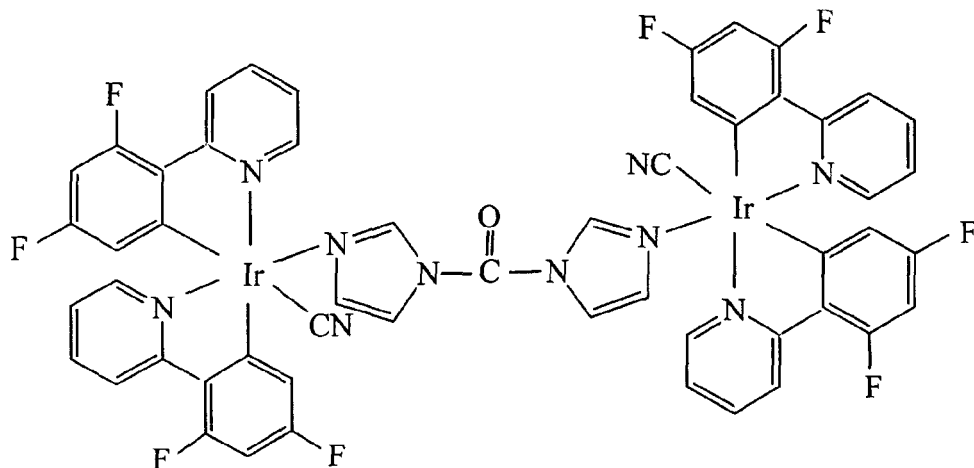
<式 5>



<式 6>



<式 7>



可通过如Watts等报道(参见F.O.Garces, R.J.Watts, Inorg.Chem.(35), 24
5 50, 1988)的方法来制备制备式1表示的双核有机金属配合物, 在该方法中使用 $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{Cl}]_2$ 衍生物作为提供环金属化部分的起始物。可选地, 可合成单核有机金属配合物, 然后与能够结合配体的化合物反应, 形成双核有机金属配合物。

通过形成有机层, 特别是含有式1表示的双核有机金属配合物的电致发
10 光层来制备根据本发明的有机EL装置。式1表示的双核有机金属配合物被用作磷光掺杂材料, 其是一种形成电致发光层的材料, 并且在蓝光范围内表现出优异的发射特性。

当将式1表示的双核有机金属配合物用作磷光掺杂剂时, 有机层可进一步含有至少一种化合物, 该化合物选自至少一种聚合物基质(host)、聚合物
15 基质和低分子量分子基质的混合物、低分子量分子基质和不发光的聚合物基体(matrix)。聚合物基质、低分子量分子基质和不发光的聚合物基体可以是用于形成有机EL装置电致发光层的任何常规材料。聚合物基质的实例非限定地包括聚(乙烯基咔唑)(PVK)和聚芴。低分子量分子基质的实例非限定地包括C

BP(4,4'-N,N'-二吡唑-联苯), 4,4'-双[9-(3,6-二苯基吡唑基)]-1-1',1'-联苯{4,4'-双[9-(3,6-二苯基吡唑基)]-1-1',1'-联苯}、9,10-双[(2',7'-t-丁基)-9',9'-螺二芴]和四芴。不发光的聚合物基体的实例非限定地包括聚甲基丙烯酸酯和聚苯乙烯。

5 基于100重量份的电致发光层形成材料的总重量, 式1表示的双核有机金属配合物的浓度是1-30重量份。将双核有机金属配合物引入电致发光层的方法包括印刷法、涂层法、喷墨打印法和电子束涂布法。此外, 当与绿色或红色发光材料组合时, 式1表示的双核有机金属配合物可以产生白色电致发光。有机层的厚度为约30-100nm。这里使用的术语“有机层”是指有机电致发光装置中介于一对电极之间形成的由有机化合物构成的层, 例如, 电致发光层、电子传输层或空穴传输层。有机电致发光装置的结构选自阳极/电致发光层/阴极结构、阳极/缓冲层/电致发光层/阴极结构、阳极/空穴传输层/电致发光层/阴极结构、阳极/缓冲层/空穴传输层/电致发光层/阴极结构、阳极/缓冲层/空穴传输层/电致发光层/电子传输层/阴极结构、以及阳极/缓冲层/空穴传输层/电致发光层/空穴阻挡层/阴极结构, 但并不限于这些结构。

15 缓冲层可由通常用于本领域的任何材料组成, 例如铜酞菁、聚噻吩、聚苯胺、聚乙炔、聚吡咯、聚亚苯基亚乙烯基及其衍生物, 但并不限于此。

空穴传输层可由通常用于本领域的任何材料组成, 例如聚三苯基胺, 但并不限于此。

20 电子传输层可由通常用于本领域的任何材料组成, 例如聚噻二唑, 但并不限于此。

空穴阻挡层可由通常用于本领域的任何材料组成, 例如 LiF、BaF₂ 和 MgF₂, 但并不限于此。

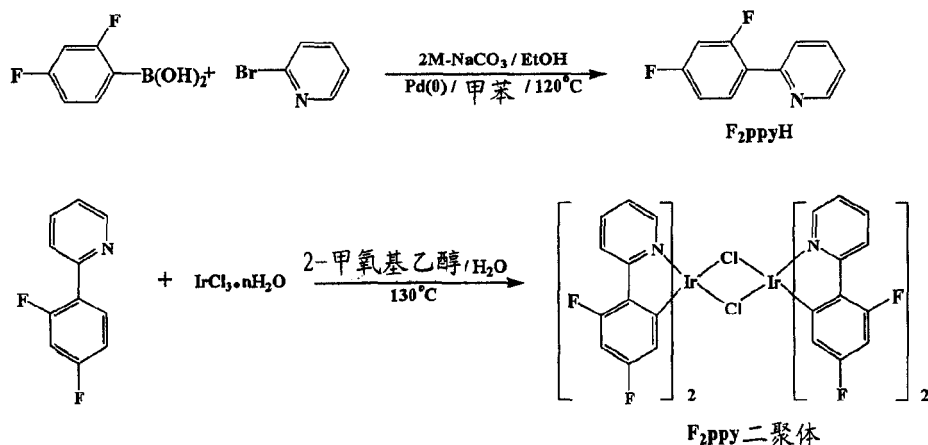
制备本发明的有机电致发光装置可使用利用了常规发光材料的有机电致发光装置的制备方法, 而不用特别的仪器和方法。

25 双核有机金属配合物能够发出波长为400-650nm的光。使用了这种双核有机金属配合物的发光二极管可用在诸如全色显示照明、背投、广告牌、光通信和室内装饰的光源的应用中。

下面将参考以下实施例更详细地描述本发明。这些实施例只是用于说明的目的而不是限制本发明的范围。

30

制备实施例1: F₂ppy二聚体的合成



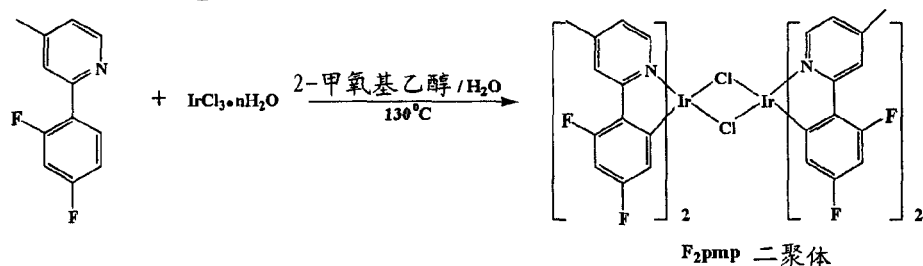
向500mL烧瓶中加入19.85g(1.25×10^4 mmol)的2-溴吡啶、25.00g(1.58×10^4 mmol)的2,4-二氟苯基硼酸、100mL甲苯、48 mL乙醇和2M碳酸钠溶液, 室温时在氮气气氛下搅拌。然后向反应混合物中加入4.53g(3.92mmol)四(三苯基膦)钯(0), 没有光照情况下在氮气气氛中回流15小时。

反应完成后, 将反应混合物的温度调整到室温, 并用乙酸乙酯和水进行萃取, 并通过柱色谱分离, 用 10:1(体积)甲苯/己烷洗脱, 由此得到浅褐色液体(F_2ppyH)。

以上制备一种 2-(4,6-二氟苯基吡啶)单体, 使用 $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 制备黄色粉末状的 F_2ppy 二聚体。该制备方法描述在 J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 6647-6653 中, 这里引作参考。

$^1\text{H-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2, \text{ppm}): 9.1[\text{d}, 4\text{H}]$ 、 $8.3[\text{d}, 4\text{H}]$ 、 $7.9[\text{t}, 4\text{H}]$ 、 $6.9[\text{m}, 4\text{H}]$ 、 $6.5[\text{m}, 4\text{H}]$ 、 $5.3[\text{d}, 4\text{H}]$ 。

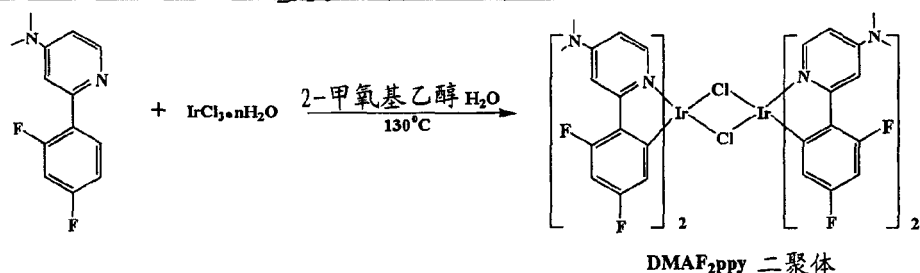
15 制备实施例2: F_2pmp 二聚体的合成



采用与制备实施例1同样的方法合成 F_2pmp 二聚体, 除了使用2-溴-4-甲基吡啶代替2-溴吡啶。

$^1\text{H-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2, \text{ppm}): 8.9[\text{d}, 4\text{H}]$ 、 $8.1[\text{s}, 4\text{H}]$ 、 $6.6[\text{d}, 4\text{H}]$ 、 $6.3[\text{m}, 4\text{H}]$ 、 $5.3[\text{d}, 4\text{H}]$ 、 $2.6[\text{s}, 12\text{H}]$

制备实施例3: DMAF₂ppy二聚体的合成



采用与制备实施例1同样的方法合成DMAF₂ppy二聚体,除了使用2-溴-4-(N,N'-二甲基)吡啶代替2-溴吡啶。

¹H-NMR(CD₂Cl₂, ppm):8.7[d, 4H]、7.5[t, 4H]、6.3[m, 4H]、6.1[m, 4H]、5.4[d, 4H]、3.2[s, 24H]

制备实施例4: 式3表示的双核有机金属配合物的合成

10 将0.4mmol的F₂pmp二聚体和0.88mmol的1-甲基咪唑放入250mL烧瓶中,氮气气氛下溶解在30mL二氯甲烷中,并在室温下反应10小时。

反应完成后,使反应混合物通过塞里特(celite)硅藻土垫板(pad of celite)进行过滤,然后在100 mL己烷中沉淀,得到黄色粉末状的单核有机金属配合物。在反应器中,将0.5mmol的该单核有机金属配合物溶解在20 ml二氯甲烷中,向其中加入溶于15 ml甲醇的2.5 mmol氰化钾,产物在室温下搅拌
15 3小时。反应完成后,将反应溶液通过塞里特硅藻土垫板进行过滤,滤液在己烷中沉淀,由此得到黄色粉末。将0.03mmol所得的黄色粉末和0.33 mmol三乙胺放入250 mL烧瓶中,然后在0℃时向其中慢慢加入0.15 mmol的1,7-二氯八甲基四硅氧烷。然后混合物溶液在室温下反应10小时。反应完成后,
20 使反应溶液通过塞里特硅藻土垫板进行过滤,然后在减压下将反应溶剂和挥发性物质从滤出液中除去。得到的混合物完全溶解在10 mL的四氢呋喃中。用0.2μm过滤器过滤溶液,以除去细小的固体成分,然后通过加入50 mL己烷来沉淀过滤过的溶液,得到黄色粉末状的双核有机金属配合物。通过硅胶柱色谱纯化所得的黄色粉末,使用10:1的二氯甲烷和丙酮的混合溶剂。用
25 ¹H-NMR谱表征最终产物。

¹H-NMR(CD₂Cl₂,ppm):9.5[d, 2H]、8.1[s, 2H]、8.0[s, 2H]、7.88[s, 2H]、7.85[d, 2H]、7.0[d, 2H]、6.9[d, 2H]、6.8[s, 2H]、6.7[s, 2H]、6.3-6.5[m,

4H]、5.7[m, 4H]、3.6[s, 6H]、2.5[d, 12H]、0.13[s, 12H]、0.09[s, 12H]

按以下方式测定这样获得的式 3 表示的双核有机金属配合物的发射特性。

首先, 将式3表示的双核有机金属配合物溶解在二氯甲烷中, 制得 10^{-4} M的溶液, 然后评价该化合物在溶液状态下的发射特性。

结果表明, 式3表示的双核有机金属配合物在455.8nm有发射波长峰, 肩峰在482.5nm, 式3表示的双核有机金属配合物的CIE色坐标(x, y)为(0.147, 0.195)。

10 制备实施例 5: 式 4 表示的双核有机金属配合物的合成

以与制备实施例 4 相同的方式来合成式 4 表示的双核有机金属配合物, 除了使用吡唑代替 1-甲基咪唑, 用 $^1\text{H-NMR}$ 谱表征最终产物。

$^1\text{H-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2, \text{ppm})$: 10.8[s, 2H]、9.66[d, 2H]、8.1[s, 2H]、8.0[s, 2H]、7.77[s, 2H]、7.55[d, 2H]、7.13[d, 2H]、6.96[d, 2H]、6.7[s, 2H]、6.5[m, 2H]、6.4[m, 2H]、6.25[s, 2H]、5.8[d-d, 2H]、5.6[d-d, 2H]、2.55[d, 12H]、0.13[s, 12H]、0.09[s, 12H]

以与制备实施例 4 相同的方式测定这样获得的式 4 表示的双核有机金属配合物的发射特性。在溶液状态下式 4 表示的双核有机金属配合物在 468nm 有发射波长峰, 肩峰在 490nm。式 4 表示的双核有机金属配合物的 CIE 色坐标(x, y)为(0.1443, 0.2669)。

制备实施例 6: 式 5 表示的双核有机金属配合物的合成

以与制备实施例 4 相同的方式合成式 5 表示的双核有机金属配合物, 除了使用 DMAF_2ppy 二聚体, 而不是 F_2pmp 二聚体, 用 $^1\text{H-NMR}$ 谱表征最终产物。

$^1\text{H-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2, \text{ppm})$: 10.8[s, 2H]、9.25[d, 2H]、7.74[s, 2H]、7.48[t, 2H]、7.42[t, 2H]、7.18[d, 2H]、6.7[s, 2H]、6.56[d-d, 2H]、6.39-6.42[m, 4H]、6.20-6.24[m, 4H]、5.93[d-d, 2H]、5.74[d-d, 2H]、3.1[d, 24H]、0.13[s, 12H]、0.09[s, 12H]

以与制备实施例 4 相同的方式测定这样获得的式 5 表示的双核有机金属配合物的发射特性。在溶液状态下式 5 表示的双核有机金属配合物在 458nm

有发射波长峰，肩峰在 480nm。式 5 表示的双核有机金属配合物的 CIE 色坐标(x, y)为(0.1445, 0.1858)。

制备实施例 7: 式 6 表示的双核有机金属配合物的合成

- 5 将 0.5mmol 的 F₂ppy 二聚体和 0.250mmol 的 1,2-双(4-吡啶基)乙烷放入 250mL 多颈烧瓶中，氮气气氛下溶解在 30mL 二氯甲烷中，并在室温下反应 10 小时。反应完成后，使反应混合物通过塞里特硅藻土垫板进行过滤。然后滤出液在 100 mL 己烷中沉淀，由此制得黄色粉末状的双核有机金属配合物，含有配体，其中 1,2-双(4-吡啶基)乙烷被取代。在反应器中，将 0.5mmol 的双核有机金属配合物溶解在 20 ml 二氯甲烷中，向其中加入溶于 15 ml 甲醇的 2.5 mmol 氯化钾，产物在室温下搅拌 3 小时。反应完成后，使反应溶液通过塞里特硅藻土垫板进行过滤，然后减压下将反应溶剂和挥发性物质从过滤过的溶液中除去。得到的混合物完全溶解在 10 mL 的四氢呋喃中。用 0.2μm 过滤器过滤溶液，以除去细小的固体成分，然后在 50 mL 己烷中沉淀，得到黄色粉末状的双核有机金属配合物。通过硅胶柱色谱纯化所得的黄色粉末，使用 10:1 的二氯甲烷和丙酮的混合溶剂。用 ¹H-NMR 谱表征最终产物。

¹H-NMR(CD₂Cl₂,ppm): 9.5[d, 2H]、8.1[s, 2H]、8.0[s, 2H]、7.88[s, 2H]、7.85[d, 2H]、7.0[d, 2H]、6.9[d, 2H]、6.8[s, 2H]、6.7[s, 2H]、6.3-6.5[m, 4H]、5.7[m, 4H]、3.6[s, 6H]、2.5[d, 12H]、0.13[s, 12H]、0.09[s, 12H]

- 20 按以下方式测定这样获得的式 6 表示的双核有机金属配合物的发射特性。

首先，将式6表示的双核有机金属配合物溶解在二氯甲烷中，制得10⁻⁴ M的溶液，然后评价该化合物在溶液状态的发射特性。

- 25 结果表明，上述方式获得的式 6 表示的双核有机金属配合物在 457nm 有发射波长峰，肩峰在 478nm，式 6 表示的双核有机金属配合物的 CIE 色坐标(x, y)为(0.146, 0.188)。

制备实施例 8: 式 7 表示的双核有机金属配合物的合成

- 30 以与制备实施例 7 相同的方式合成式 7 表示的双核有机金属配合物，除了使用 1,1'-羰基二咪唑代替 1,2-双(4-吡啶基)乙烷，用 ¹H-NMR 谱表征最终产物。

$^1\text{H-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2, \text{ppm})$: 10.8[s, 2H]、9.25[d, 2H]、7.74[s, 2H]、7.48[t, 2H]、7.42[t, 2H]、7.18[d, 2H]、6.7[s, 2H]、6.56[d-d, 2H]、6.39-6.42[m, 4H]、6.20-6.24[m, 4H]、5.93[d-d, 2H]、5.74[d-d, 2H]、3.1[d, 24H]、0.13[s, 12H]、0.09[s, 12H]

- 5 以与制备实施例 7 相同的方式测定这样获得的式 7 表示的双核有机金属配合物的发射特性。溶液状态的式 7 表示的双核有机金属配合物在 458nm 有发射波长峰，肩峰在 485nm。式 7 表示的双核有机金属配合物的 CIE 色坐标 (x, y) 为 (0.1445, 0.262)。

- 10 式 1 表示的双核有机金属配合物利用三重态的 MLCT 能够有效地发射波长在蓝区到红区范围内的光。该有机金属配合物适合用来形成有机电致发光装置的有机层，并且能够发射波长为 400-650 nm 的光。而且，当与绿色和红色发光材料组合时，双核有机金属配合物可用来产生白色电致发光。

- 15 尽管参考示例性的实施方案对本发明进行了特别说明和描述，但本领域普通技术人员应当理解，可以在形式和细节上对本发明进行各种变化，而不会偏离如权利要求所定义的本发明的精神和范围。

专利名称(译)	双核有机金属配合物和用该配合物的有机电致发光显示器		
公开(公告)号	CN1637004A	公开(公告)日	2005-07-13
申请号	CN200410104805.7	申请日	2004-12-23
[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)	三星显示有限公司		
[标]发明人	柳利烈 夫龙淳 达斯R拉吉尼 张硕 边煥勋 韩云秀 孙海贞 李钟侠 卢泰用		
发明人	柳利烈 夫龙淳 达斯·R·拉吉尼 张硕 边煥勋 韩云秀 孙海贞 李钟侠 卢泰用		
IPC分类号	H01L51/50 C07F7/24 C07F13/00 C07F15/00 C07F19/00 C09K11/06 H05B33/14 C07F7/10		
CPC分类号	H05B33/14 C07F15/0033 C09K11/06 C09K2211/1029 C09K2211/185 Y02B20/181 Y10S428/917		
代理人(译)	宋莉		
优先权	1020030096193 2003-12-24 KR		
其他公开文献	CN100558732C		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种能够高效率磷光发光的双核有机金属配合物以及使用该配合物的有机电致发光装置，可合适地用于形成有机电致发光装置有机层的该双核有机金属配合物在400 - 650nm波长范围内产生发光，当与绿色和红色发光材料组合时产生白色电致发光。

