

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510087973.4

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/00 (2006.01)

G09F 9/30 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 4 月 19 日

[11] 公开号 CN 1760324A

[22] 申请日 2005.7.28

[21] 申请号 200510087973.4

[30] 优先权

[32] 2004.10.11 [33] KR [31] 81060/04

[71] 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 达斯·R·拉吉尼 张 硕 柳利烈
韩云秀 边煥勋 夫龙淳 李钟侠

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 张平元 赵仁临

权利要求书 6 页 说明书 19 页 附图 6 页

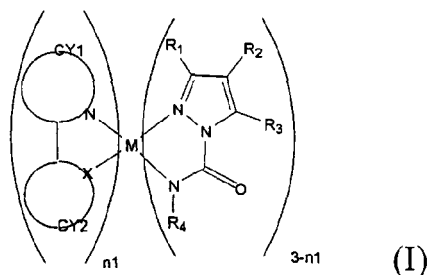
[54] 发明名称

环金属化过渡金属络合物及用它的有机电致
发光显示装置

[57] 摘要

本发明提供一种环金属化的过渡金属络合物，及使用它的有机电致发光显示装置，所述过渡金属络合物高效地发出磷光。该过渡金属络合物可以用于形成有机电致发光显示装置的有机薄膜。过渡金属络合物可以发射波长范围为 400 ~ 650nm 的光。而且，该述络合物可以利用发绿光的材料或者利用发绿光的材料和发红光的材料而发出白光。

1. 一种过渡金属络合物，其由下面的式 I 表示：



式中

M 为过渡金属，

R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 均为取代基或氢原子，

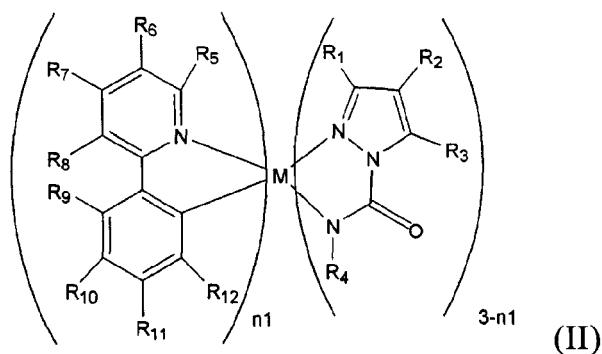
10 X 为 N 或 C，

CY1 和 CY2 为芳环或脂环，及

n₁ 为 1 或 2。

2. 根据权利要求 1 的过渡金属络合物，其中 R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 独立地为
 氢原子，或者任何选自下列的取代基：烷基，链烯基，炔基，芳基，氨基，
 15 烷氧基，芳氧基，杂环氧基，酰基，烷氧羰基，芳氧羰基，酰氧基，酰氨基，
 烷氧基羰基氨基，芳氧基羰基氨基，磺酰氨基，氨磺酰基，氨甲酰基，烷硫
 基，芳硫基，杂环硫基，磺酰基，亚磺酰基，脲基，磷酰胺基，羟基，巯基，
 卤原子，氰基，磺基，羧基，硝基，羟氨基，亚磺基，胍基，亚氨基，杂环
 基，甲硅烷基，及甲硅烷氧基。

20 3. 根据权利要求 1 的过渡金属络合物，其中所述式 I 的化合物为由下面
 式 II 表示的化合物：



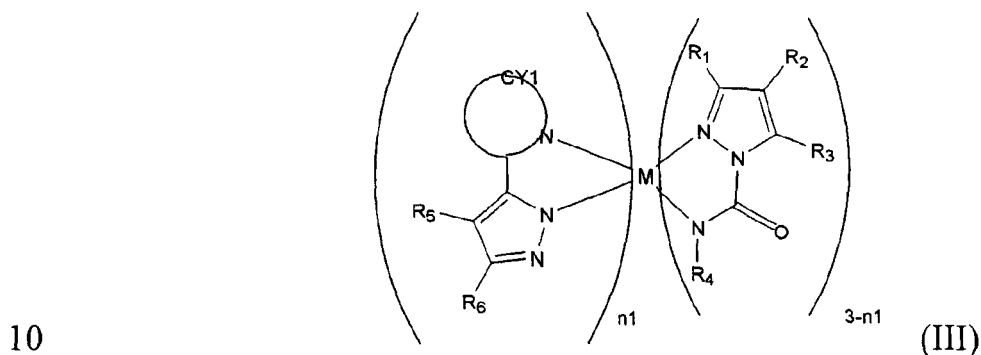
式中

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 均为取代基或氢原子，

5 M 为过渡金属，及

n_1 为 1 或 2。

4. 根据权利要求 1 的过渡金属络合物，其中所述式 I 的化合物为由下面式 III 表示的化合物：



式中

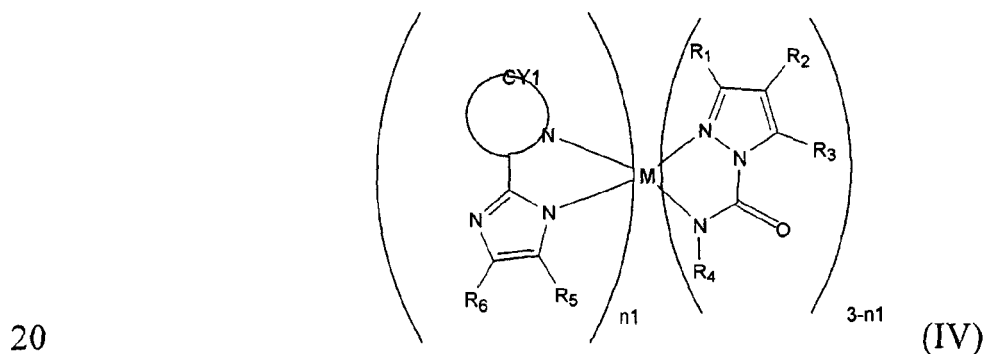
R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 均为取代基或氢原子，

M 为过渡金属，

15 n_1 为 1 或 2，及

CY1 为芳环或脂环。

5. 根据权利要求 1 的过渡金属络合物，其中所述式 I 的化合物为由下面式 IV 表示的化合物：



式中

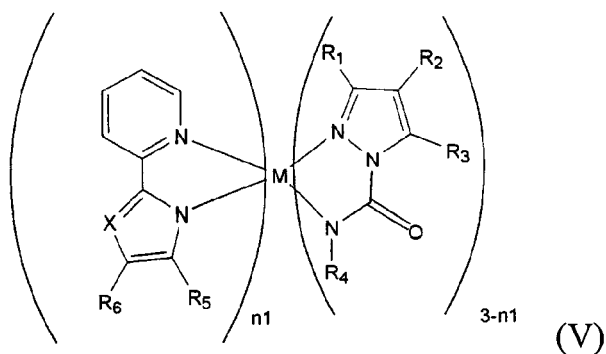
R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 均为取代基或氢原子，

M 为过渡金属，

n_1 为 1 或 2，及

CY_1 为芳环或脂环。

- 5 6. 根据权利要求 1 的过渡金属络合物，其中所述式 I 的化合物为由下面式 V 表示的化合物：



- 10 式中

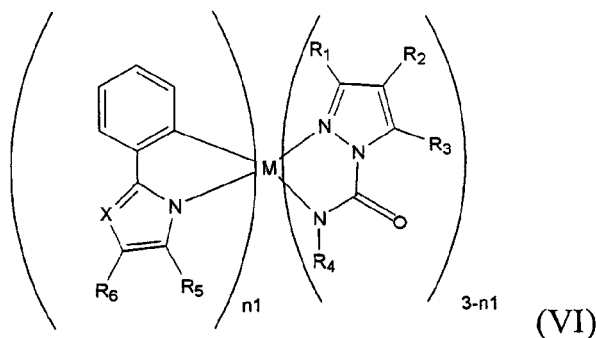
R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 均为取代基或氢原子，

M 为过渡金属，

X 为 C、N、O、S 或 P 原子，及

n_1 为 1 或 2。

- 15 7. 根据权利要求 1 的过渡金属络合物，其中所述式 I 的化合物为由下面式 VI 表示的化合物：



- 20 式中

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 、均为取代基或氢原子，

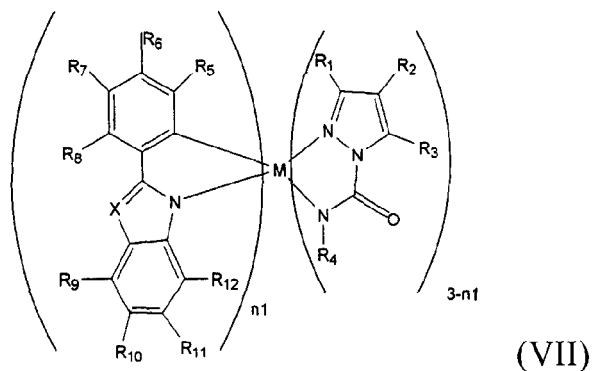
M 为过渡金属，

X 为 C、N、O、S 或 P 原子, 及

n_1 为 1 或 2。

8. 根据权利要求 1 的过渡金属络合物, 其中所述式 I 的化合物为由下面式 VII 表示的化合物:

5



式中

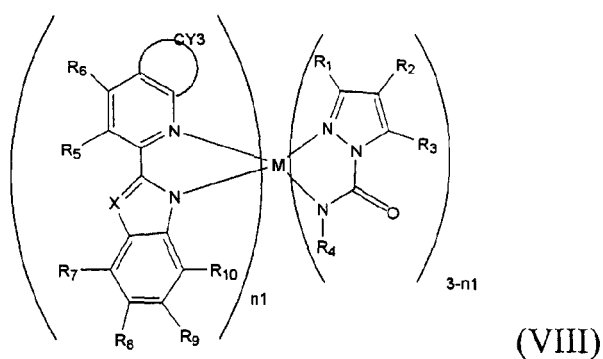
R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 均为取代基或
10 氢原子,

M 为过渡金属,

X 为 C、N、O、S 或 P 原子, 及

n_1 为 1 或 2。

9. 根据权利要求 1 的过渡金属络合物, 其中所述式 I 的化合物为由下面
15 式 VIII 表示的化合物:



式中

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 均为取代基或氢原子,

M 为过渡金属,

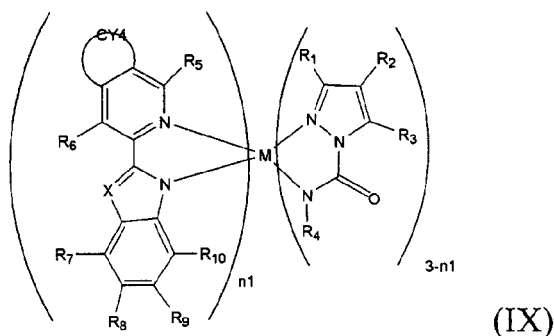
X 为 C、N、O、S 或 P 原子,

CY3 为芳环或脂环, 及

$n1$ 为 1 或 2。

10. 根据权利要求 1 的过渡金属络合物, 其中所述式 I 的化合物为由下面式 IX 表示的化合物:

5



式中

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 均为取代基或氢原子,

10

M 为过渡金属,

X 为 C、N、O、S 或 P 原子,

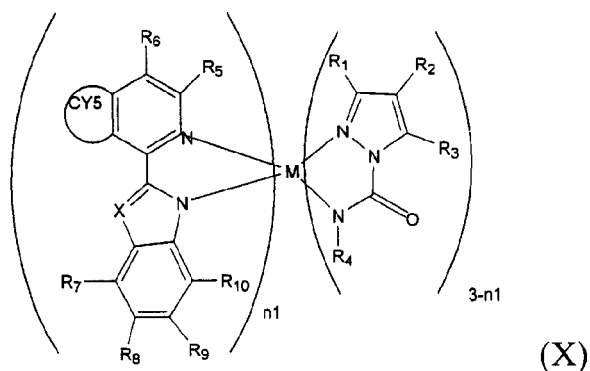
CY4 为芳环或脂环, 及

$n1$ 为 1 或 2。

11. 根据权利要求 1 的过渡金属络合物, 其中所述式 I 的化合物为由下

15

面式 X 表示的化合物:



式中

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 均为取代基或氢原子,

20

M 为过渡金属,

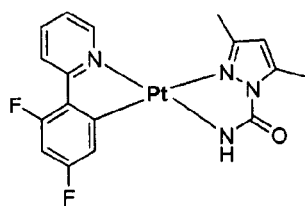
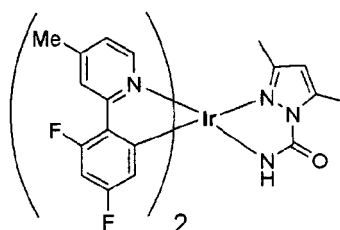
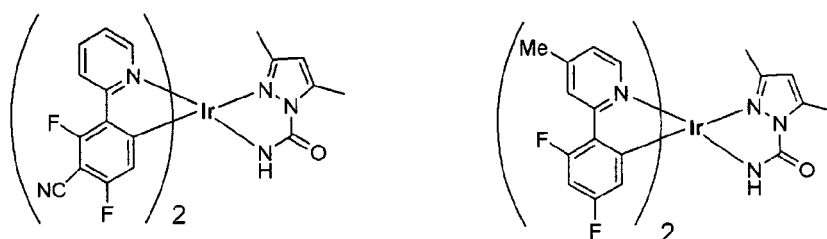
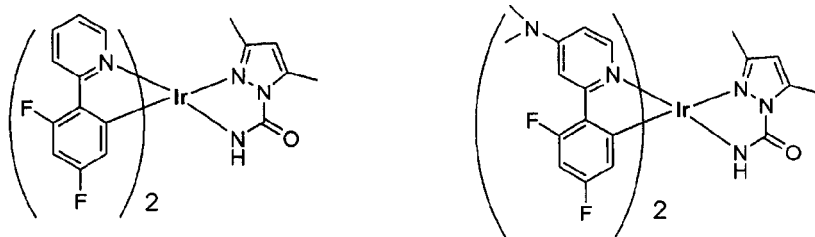
X 为 C、N、O、S 或 P 原子,

CY5 为芳环或脂环, 及

n1 为 1 或 2。

12. 根据权利要求 1 的过渡金属络合物, 其中 M 为 Ru、Rh、Os、Ir、Pt 或 Au。

5 13. 根据权利要求 1 的过渡金属络合物, 其中所述式 I 的过渡金属络合物为由下面各式表示的任意一种化合物:



14. 一种有机电致发光显示装置, 包括位于一对电极之间的有机薄膜, 其中所述有机薄膜包括根据权利要求 1 至 13 中任一项的铱(III)有机络合物。

15. 根据权利要求 14 的有机电致发光显示装置, 其中所述有机薄膜还包括选自下列中的至少一种: 至少一种聚合物基质, 聚合物与低分子量基质的混合基质, 低分子量基质, 非发光的聚合物基体。

16. 根据权利要求 14 的有机电致发光显示装置, 其中所述有机薄膜还包括发绿光的材料或发红光的材料。

环金属化过渡金属络合物 及用它的有机电致发光显示装置

5

技术领域

本发明涉及一种环金属化的(cyclometalated)过渡金属络合物及使用它的有机电致发光显示装置,更具体地,本发明涉及一种环金属化的过渡金属络合物,及使用该络合物作为有机薄膜形成材料的有机电致发光显示装置,10 所述络合物可以由三线态金属-配位体电荷转移($^3\text{MLCT}$)状态,发射从蓝色至红色区域波长范围的光。

背景技术

有机电致发光显示装置(有机 EL 显示装置)是有源发光的显示装置,其15 利用当向由荧光或磷光有机化合物构成的薄膜(以下称为“有机薄膜”)施加电流时,荧光或磷光有机化合物随着有机薄膜中的电子和空穴的复合而发光的现象。该显示装置重量轻,其结构中的元件及其制备方法简单,并确保广视角及高图像质量。而且,显示具有适于便携式电子装置的电气性质,因为它可以完全实现高的色纯度和移动画面,并可以由低消耗功率和低电压驱动。

20 一般的有机电致发光显示装置的结构中,阳极形成在衬底的上部,并且空穴迁移层、发光层、电子迁移层和阴极顺序形成在阳极的上部。在这里,空穴迁移层、发光层和电子迁移层为由有机化合物组成的有机薄膜。具有该结构的有机电致发光显示装置的驱动原理如下。当在阳极和阴极之间施加电压时,从阳极注入的空穴通过空穴迁移层迁移到发光层。同时,电子通过电25 子迁移层从阴极注入到发光层中,载流子在发光层的区域复合形成激子。当激子辐射衰减时,激子发出相应于材料能带隙的波长的光。

根据它们的发光机理,发光层形成材料分为利用单线态激子的荧光材料和利用三线态激子的磷光材料。发光层由单独的荧光材料或磷光材料形成,或者由掺有荧光或磷光材料的适当基质材料形成,并且当电子被激发时,单30 线态激子和三线态激子形成在基质中。本文中,单线态激子与三线态激子在统计学上的形成比率为 1:3。

利用荧光材料作为发光层形成材料的有机电致发光显示装置有其缺点，即浪费了形成于基质中的三线态激子，而利用磷光材料作为发光层形成材料的装置有其优点，即单线态激子和三线态激子都可以得到利用，因而内量子效率可以达到 100%(Baldo, et al., Nature, Vol. 395, 151-154, 1998)。因此，当
5 使用磷光材料作为发光层形成材料时，磷光材料可以比使用荧光材料时具有更高的发光效率。

当将重金属如 Ir、Pt、Rh、Pd 等引入有机分子中时，通过重金属原子的作用而发生的自旋轨道耦合，将三线态和单线态混合。因此，曾经被禁阻的迁移成为可能的，并且即使在环境温度下也可以有效地发出磷光。

10 近来，开发出来利用内量子效率达到 100%的磷光现象的高效的绿光材料或红光材料。

虽然报道了若干种使用过渡金属化合物(其包含铱、铂等过渡金属)作为利用磷光现象的高效发光材料，但是满足实现高效全彩色显示器或者低功耗发白光显示器所需的性能的材料，只限于绿色区域或红色区域，适于蓝色区域
15 的磷光材料尚未开发出来。因此，要开发出磷光全彩色装置仍然存在障碍。

为了解决这些问题，正在开发发蓝光的材料(WO 02/15645A1, US 2002/0064681A1)。而且，已经开发出有机金属络合物，通过改变分子的几何形状引入能够使 HOMO-LUMO 的差别变大的大官能团，或者具有强配位场的官能团(例如，氰基)。此外，还开发出式 $\text{Ir(ppy)}_2\text{P(Ph)}_3\text{Y}$ (式中，Y = Cl
20 或 CN)所示的铱络合物(US 2002/0182441A1)，及具有环金属化配位体、螯合二磷、氯和氰基的铱(III)络合物(US 2002/0048689A1)。

此外，US 2002-0134984(申请号)公开了一种包含氮原子和碳原子的环金属化的过渡金属络合物，及包括它的有机电致发光显示装置。

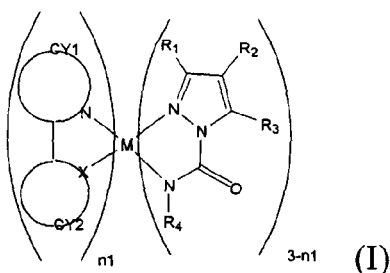
然而，上述所有材料在色纯度、发光效率和使用寿命等方面均没有表现
25 出令人满意的性能。

发明内容

本发明提供一种环金属化的过渡金属络合物，其可以通过三线态金属-配位体电荷转移($^3\text{MLCT}$)状态，更有效地发射波长从蓝色至红色区域的光。

30 本发明还提供一种有机电致发光显示装置，其可以更有效地发射波长从蓝色至红色区域的光。

根据本发明的一个方面,提供一种由下面的式 I 所示的环金属化的过渡金属络合物:



5

式中

M 为过渡金属,

R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 均为取代基或氢原子,

X 为 N 或 C,

10

CY1 和 CY2 为芳环或脂环, 及

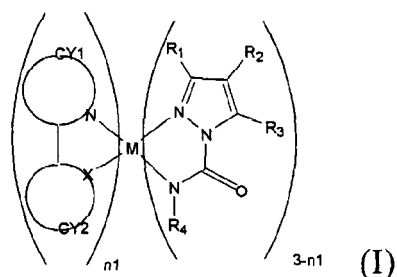
n_1 为 1 或 2。

根据本发明的另一方面,提供一种有机电致发光显示装置,其包括位于一对电极之间的有机薄膜,其中该有机薄膜包括由式 I 表示的环金属化的过渡金属络合物。

15

根据本发明的环金属化的过渡金属络合物,可以通过包含非碳配位的螯合配位体,以高性能和高效率发射蓝光。

根据本发明的环金属化的过渡金属络合物具有由下面式 I 所示的结构:



20

式中

M 为过渡金属,

R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 均为取代基或氢原子,

X 为 N 或 C,

25

CY1 和 CY2 为芳环或脂环, 及

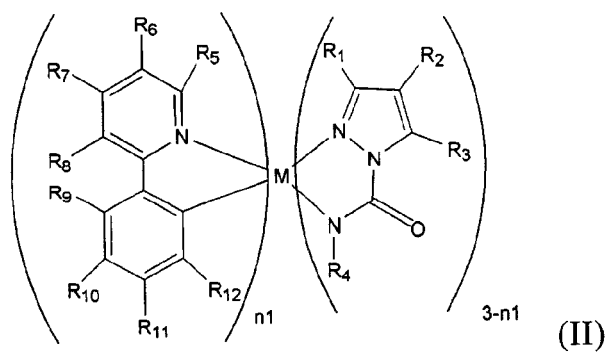
nl 为 1 或 2。

根据本发明的环金属化的过渡金属络合物的特征在于，吡唑羧酰胺配位体连在过渡金属上。

R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 可以独立地为氢原子，或者任何选自下列的取代基：

- 5 烷基(优选 C₁~C₃₀，更优选 C₁~C₂₀，特别是 C₁~C₁₀)，链烯基(优选 C₂~C₃₀，更优选 C₂~C₂₀，特别优选 C₂~C₁₀)，炔基(优选 C₂~C₃₀，更优选 C₂~C₂₀，特别优选 C₂~C₁₀)，芳基(优选 C₆~C₃₀，更优选 C₆~C₂₀，特别优选 C₆~C₁₂)，氨基(优选 C₀~C₃₀，更优选 C₀~C₂₀，特别优选 C₀~C₁₀)，烷氧基(优选 C₁~C₃₀，更优选 C₁~C₂₀，特别优选 C₁~C₁₀)，芳氧基(优选 C₆~C₃₀，更优选 C₆~C₂₀，特别优选 C₆~C₁₂)，杂环氧基(优选 C₁~C₃₀，更优选 C₁~C₂₀，特别优选 C₁~C₁₂)，酰基(优选 C₁~C₃₀，更优选 C₁~C₂₀，特别优选 C₁~C₁₂)，烷氧羰基(优选 C₂~C₃₀，更优选 C₂~C₂₀，特别优选 C₂~C₁₂)，芳氧羰基(优选 C₇~C₃₀，更优选 C₇~C₂₀，特别优选 C₇~C₁₂)，酰氧基(优选 C₂~C₃₀，更优选 C₂~C₂₀，特别优选 C₂~C₁₀)，酰氨基(优选 C₂~C₃₀，更优选 C₂~C₂₀，特别优选 C₂~C₁₀)，烷氧基羰基氨基(优选 C₂~C₃₀，更优选 C₂~C₂₀，特别优选 C₂~C₁₂)，芳氧基羰基氨基(优选 C₇~C₃₀，更优选 C₇~C₂₀，特别优选 C₇~C₁₂)，磺酰氨基(优选 C₁~C₃₀，更优选 C₁~C₂₀，特别优选 C₁~C₁₂)，氨磺酰基(优选 C₀~C₃₀，更优选 C₀~C₂₀，特别优选 C₀~C₁₂)，氨甲酰基(优选 C₁~C₃₀，更优选 C₁~C₂₀，特别优选 C₁~C₁₂)，烷硫基(优选 C₁~C₃₀，更优选 C₁~C₂₀，特别优选 C₁~C₁₂)，芳硫基(优选 C₆~C₃₀，更优选 C₆~C₂₀，特别优选 C₆~C₁₂)，杂环硫基(优选 C₁~C₃₀，更优选 C₁~C₂₀，特别优选 C₁~C₁₂)，磺酰基(优选 C₁~C₃₀，更优选 C₁~C₂₀，特别优选 C₁~C₁₂)，亚磺酰基(优选 C₁~C₃₀，更优选 C₁~C₂₀，特别优选 C₁~C₁₂)，脲基(优选 C₁~C₃₀，更优选 C₁~C₂₀，特别优选 C₁~C₁₂)，磷酰胺基(优选 C₁~C₃₀，更优选 C₁~C₂₀，特别优选 C₁~C₁₂)，羟基，巯基，卤原子，氰基，磺基，羧基，硝基，羟氨基(hydroxamic group)，亚磺基，胂基，亚氨基，杂环基(优选 C₁~C₃₀，更优选 C₁~C₁₂)，甲硅烷基(优选 C₃~C₄₀，更优选 C₃~C₃₀，特别优选 C₃~C₂₄)和甲硅烷氧基(优选 C₃~C₄₀，更优选 C₃~C₃₀，特别优选 C₃~C₂₄)。

由式 I 表示的环金属化的过渡金属络合物可以由下面式 2~10 所示的化合物中的任何一种：

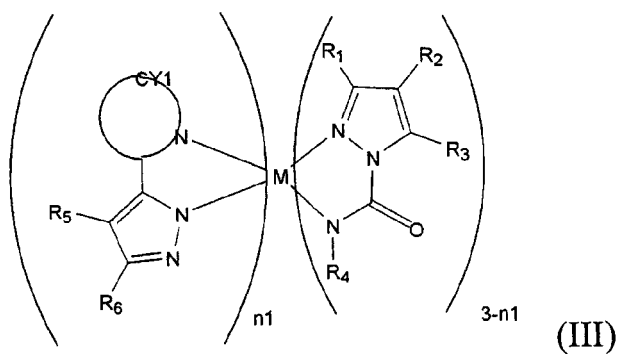


式中

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 均为取代基或
5 氢原子，

M 为过渡金属，及

n_1 为 1 或 2。



10

式中

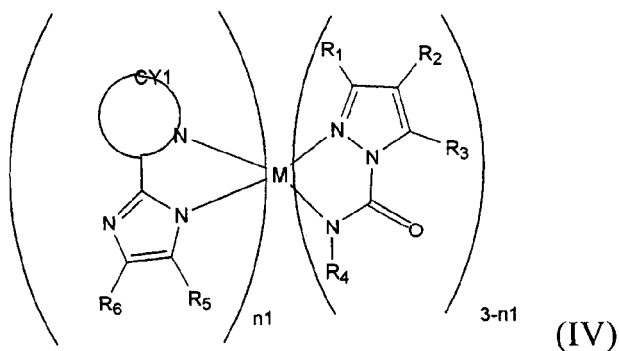
R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 、均为取代基或氢原子，

M 为过渡金属，

n_1 为 1 或 2，及

15

CY1 为芳环或脂环。

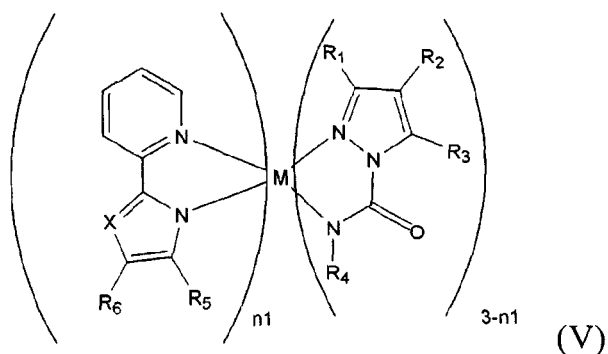


式中

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 、均为取代基或氢原子，
M 为过渡金属，

5 n_1 为 1 或 2，及

CY1 为芳环或脂环。



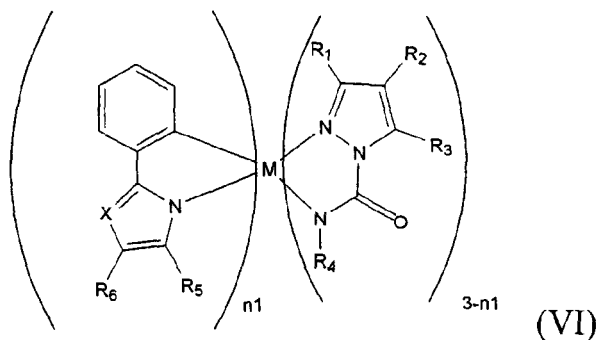
10 式中

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 、均为取代基或氢原子，
M 为过渡金属，

X 为 C、N、O、S 或 P 原子，及

n_1 为 1 或 2。

15



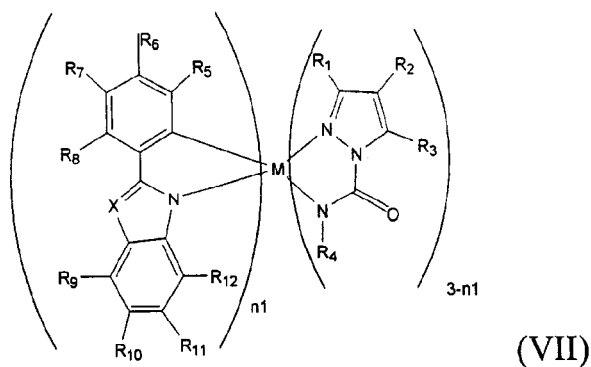
式中

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 、均为取代基或氢原子，
M 为过渡金属，

20

X 为 C、N、O、S 或 P 原子，及

n_1 为 1 或 2。



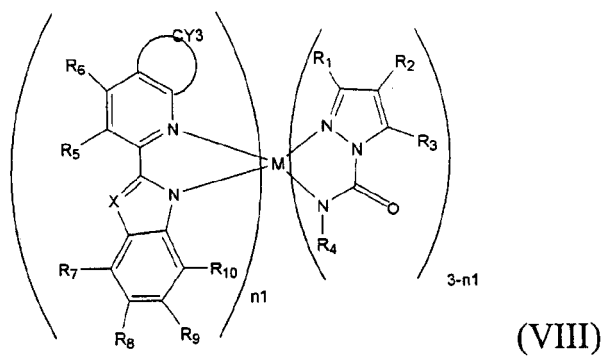
式中

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 均为取代基或
5 氢原子，

M 为过渡金属，

X 为 C、N、O、S 或 P 原子，及

n_1 为 1 或 2。



式中

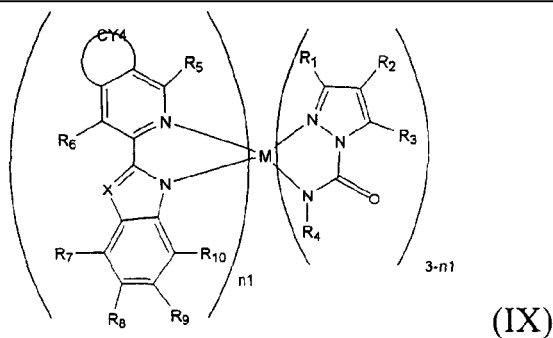
R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 均为取代基或氢原子，

M 为过渡金属，

15 X 为 C、N、O、S 或 P 原子，

CY_3 为芳环或脂环，及

n_1 为 1 或 2。



式中

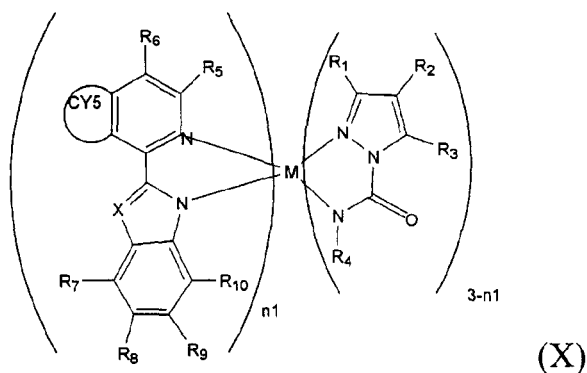
R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 均为取代基或氢原子，

5 M 为过渡金属，

X 为 C、N、O、S 或 P 原子，

CY4 为芳环或脂环，及

$n1$ 为 1 或 2。



式中

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 均为取代基或氢原子，

M 为过渡金属，

15 X 为 C、N、O、S 或 P 原子，

CY5 为芳环或脂环，及

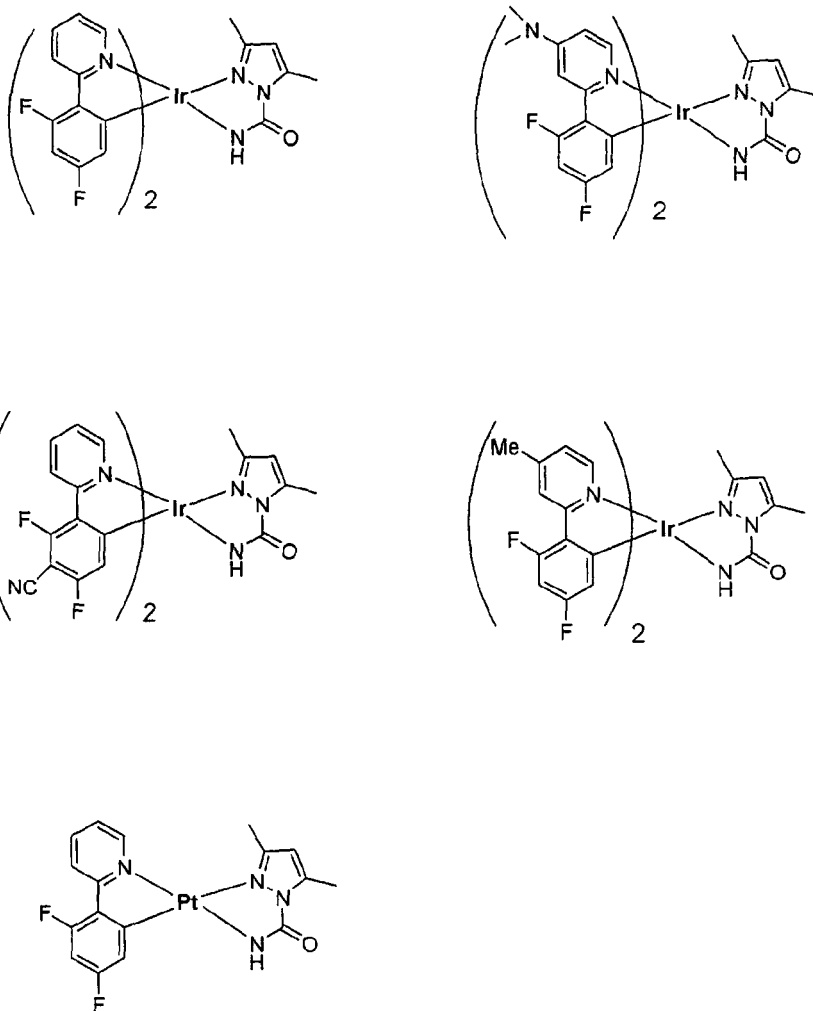
$n1$ 为 1 或 2。

式 2~10 中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 可以包括式 I 的 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 中所定义的取代基。

20 式 1~10 中，CY1、CY2、CY3、CY4 和 CY5 可以包括芳烃环如苯环，萘环，喹啉和蒽环；芳香杂环如吡啶环，吡嗪环，喹啉环，呋喃环和噻吩环；脂肪烃环如环己烷环；及脂肪族杂环如吡喃环。

式 I 中, 过渡金属 M 可以是 Ru、Rh、Os、Ir、Pt 或 Au。

根据式 I 的环金属化的过渡金属络合物可以列举由下式所示的化合物的任何一种, 然而, 不限于此:



5

根据本发明的过渡金属络合物具有在400~680 nm的波长范围的发光性能。

根据本发明的过渡金属络合物可以通过利用提供环金属化的化部分的
10 原材料 $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{Cl}]_2$ 衍生物合成, 根据由Watts和他的同事们所发表的方法
(F.O.Garces, R.J.Watts, Inorg.Chem. 1988, (35), 2450)。

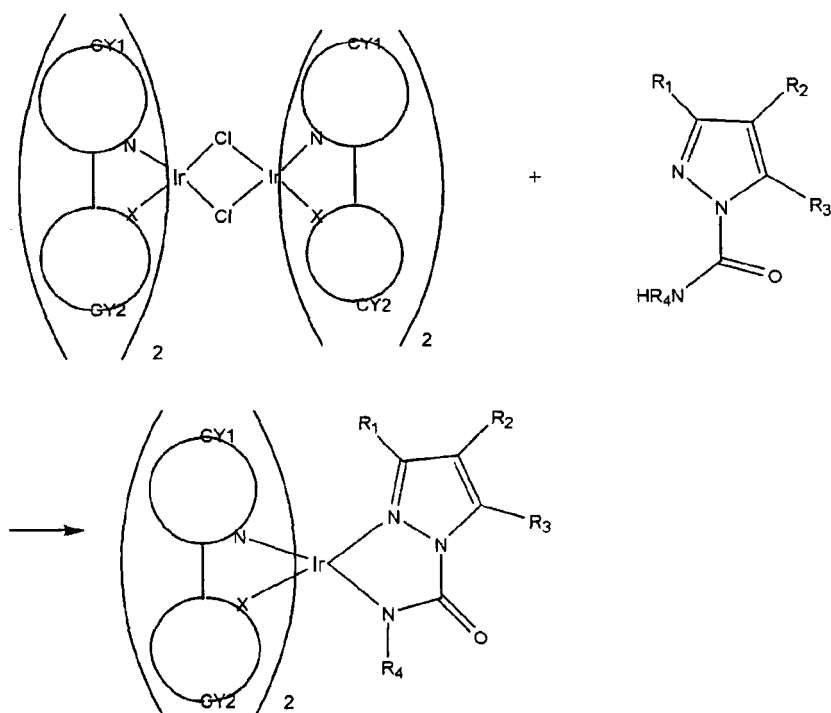
在下文, 将描述涉及根据本发明实施方案的铱络合物合成途径的合成方法。

参考下面反应式I, 环金属化的过渡金属络合物可以通过下列步骤合成:

15 将原材料 $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{Cl}]_2$ 衍生物和吡唑羧酰胺化合物与溶剂如氯仿和甲醇混

合，及在室温下搅拌所得的混合物2~48小时：

反应方案I



5

反应方案I中，X、R₁、R₂、R₃、R₄、CY1和CY2与在式I中定义的相同。

通过形成有机薄膜，具体地使用根据本发明的环金属化的过渡金属络合物的发光层，制备根据本发明的有机电致发光装置。由式I表示的过渡金属络合物作为磷光掺杂剂材料是非常有用的，该磷光掺杂剂材料是发光层形成材料，并在蓝色波长范围内提供优良的发光性能。

当使用根据本发明的过渡金属络合物作为磷光掺杂剂时，有机薄膜还可以包括选自下列的至少一种：至少一种聚合物基质，聚合物和低分子量化合物的混合基质，低分子量基质和非发光的聚合物基体。在这里，一般用于形成有机电致发光装置的发光层的任何材料都可以用作所述聚合物基质，低分子量基质和非发光的聚合物基体。所述聚合物基质包括聚乙烯咔唑(PVK)和聚芴，而低分子量基质包括4,4'-N,N'-二咔唑-联苯(CBP)，4,4'-双[9-(3,6-联苯基咔唑基)]-1,1'-联苯，9,10-双[(2',7'-叔丁基)-9',9''-螺二芴基蒽及四芴等。所述非发光的聚合物基体包括聚甲基丙烯酸甲酯和聚苯乙烯等，然而，不限于此。

根据本发明的过渡金属络合物的量可以为1~30重量份，基于100重量份的发光层形成材料的总重量。该铱金属络合物并入发光层中可以通过下列方

法进行：真空气相淀积，溅射，印刷，涂布，喷墨或利用电子束的方法等。

而且，根据本发明的过渡金属络合物可以通过利用发绿光的材料或与发红光的材料一起发出白光。

有机薄膜的厚度可以为30~100 nm。用在这里的有机薄膜是指有机化合物膜，其形成在有机电致发光显示装置中的一对电极之间，如电子迁移层和空穴迁移层，除了发光层外。该有机电致发光显示装置可以具有公知的各种结构，如阳极/发光层/阴极，阳极/缓冲层/发光层/阴极，阳极/空穴迁移层/发光层/阴极，阳极/缓冲层/空穴迁移层/发光层/阴极，阳极/缓冲层/空穴迁移层/发光层/电子迁移层/阴极，阳极/缓冲层/空穴迁移层/发光层/空穴阻挡层/阴极等，但是所述结构不限于此。

缓冲层可以由通常用于缓冲层的材料组成，并可以由但不限于铜酞菁、聚噻吩、聚苯胺、聚乙炔、聚吡咯、聚亚苯基亚乙烯或它们的衍生物组成。

空穴迁移层可以由通常用于空穴迁移层的材料组成，并可以由但不限于聚三苯胺组成。

电子迁移层可以由通常用于电子迁移层的材料组成，并可以由但不限于聚噻二唑组成。

空穴阻挡层可以由通常用于空穴阻挡层的材料组成，并可以由但不限于LiF、BaF₂或MgF₂等组成。

通过利用普通发光材料的制备有机电致发光显示装置的普通方法，可以制备根据本发明的有机电致发光显示装置，因而不需要任何专门的设备或过程。

环金属化的过渡金属络合物可以在400~680 nm的波长范围发光。使用该有机金属络合物的发光二极管可以用于显示全彩色，背光，户外的告示板，光通讯和室内装饰等的光源照明。

附图说明

通过参考附图详述其示例性实施方案，本发明的上述和其它特点和优点将变得更加显而易见，附图中：

图1为根据本发明实施例1和3的化合物的质谱；

图2为根据本发明实施例1至4的化合物的PL谱；

图3为根据本发明实施例1的化合物的EL谱；

图4为根据本发明实施例1和3的化合物的TGA图；

图5A和5B为根据本发明实施例1和4的化合物的氧化循环伏安图；

图6为利用根据本发明实施例1的化合物的有机电致发光显示装置的结构示意图；

5 图7为利用根据本发明实施例1的化合物的有机电致发光显示装置的I-V-L性能图；

图8为利用根据本发明实施例1的化合物的有机电致发光显示装置的外量子效率图；

10 图9为利用根据本发明实施例1的化合物的有机电致发光显示装置的发光效率图；及

图10为利用根据本发明实施例1的化合物的有机电致发光显示装置在2.5 A/cm²的寿命图。

具体实施方式

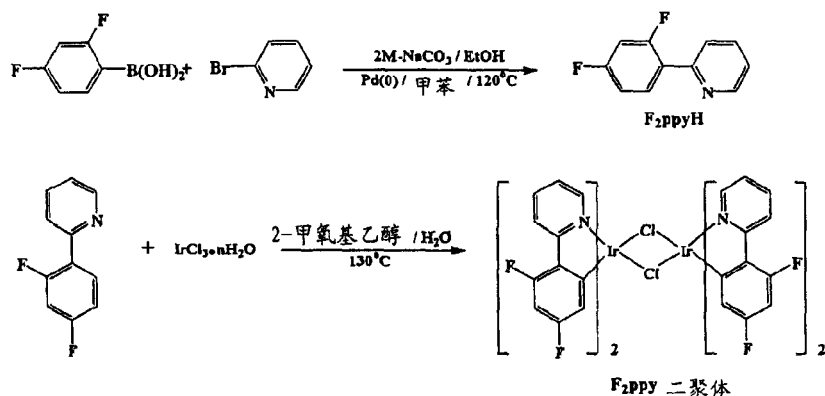
15 在下文，将参考附图更充分地描述本发明，附图图示了本发明的优选的实施方案。然而，本发明可以以许多不同的形式实施并不应该认为限于这里提出的实施方案。相反，提供这些实施方案，以便公开彻底和完整，并且对于本领域的技术人员来说，完全覆盖本发明的范围。在整个说明书中，相同的数字始终代表相同的元件。

20 在下文，将参考下面的实施例更详细地描述本发明。下面的实施例是为了说明性目的，并不意味着限制本发明的范围。

实施例

参考例 1. [(F₂ppy)₂IrCl]₂ 二聚物的合成

25



向 500 ml 具有侧臂的烧瓶中,加入 19.85 g(125 mmol)的 2-溴吡啶,25.00 g(158 mmol)的 2,4-二氟苯基硼酸, 100 ml 的甲苯, 48 ml 的乙醇, 及 95 ml 的 2M 碳酸钠水溶液, 并在氮气氛和室温下搅拌该混合物。然后, 向反应混合物中加入 4.53 g(3.92 mmol)四(三苯基膦)钯(0), 并在暗室中和氮气氛下回流该混合物 15 小时。

在完成反应的反应混合物的温度回到室温后, 利用乙酸乙酯和水萃取有机层。然后, 通过柱色谱法(甲苯:己烷=10:1)分离萃取物, 从而得到淡褐色液体(F₂ppyH)。

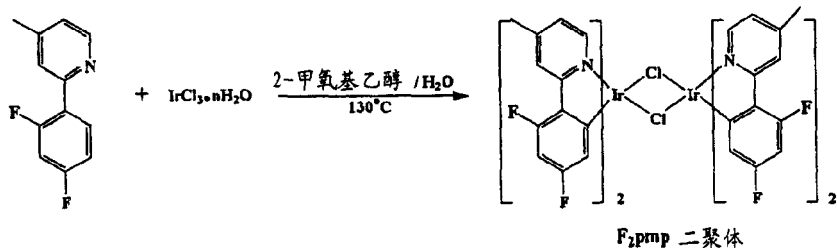
¹H-NMR(CD₂Cl₂, ppm): 8.69(d, 1H), 8.03(m, 1H), 7.70(m, 2H), 7.27(m, 1H), 7.00(m, 2H)。

利用根据上述方法合成的 2-(4,6-二氟苯基吡啶)单体和 IrCl₃·nH₂O, 合成 [(F₂ppy)₂IrCl]₂ 二聚物的黄色粉末。在这里, 所述合成可以参考下列文献进行:

J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 6647-6653。

¹H-NMR(CD₂Cl₂, ppm): 9.1(d, 4H), 8.3(d, 4H), 7.9(t, 4H), 6.9(m, 4H), 6.5(m, 4H), 5.3(d, 4H)。

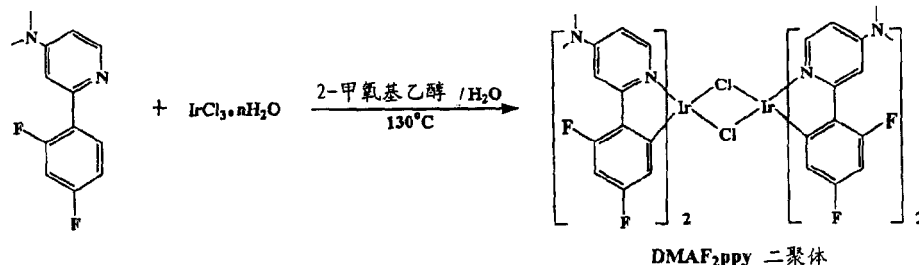
参考例 2. [(MeF₂ppy)₂IrCl]₂ 二聚物的合成



通过利用与参考例1中相同的方法, 合成[(MeF₂ppy)₂IrCl]₂二聚物, 所不同的是, 使用2-溴-4-甲基吡啶代替2-溴吡啶。

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

参考例3. $[(\text{DMAF}_2\text{ppy})_2\text{IrCl}]_2$ 二聚物的合成

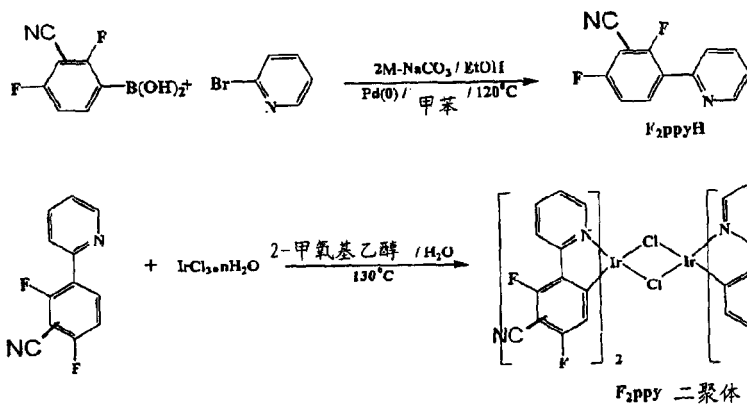


5

通过利用与参考例1中相同的方法,合成 $[(\text{DMAF}_2\text{ppy})_2\text{IrCl}]_2$ 二聚物,所不同的是,使用25.26 g(1.25×10^4 mmol)的2-溴-4-二甲氨基吡啶代替2-溴吡啶。

10 $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2, \text{ppm}): 8.7(\text{d}, 4\text{H}), 7.5(\text{t}, 4\text{H}), 6.3(\text{m}, 4\text{H}), 6.1(\text{m}, 4\text{H}), 5.4(\text{d}, 4\text{H}), 3.2(\text{s}, 24\text{H})$ 。

参考例4. $[(\text{F}_2\text{CNppy})_2\text{IrCl}]_2$ 二聚物的合成

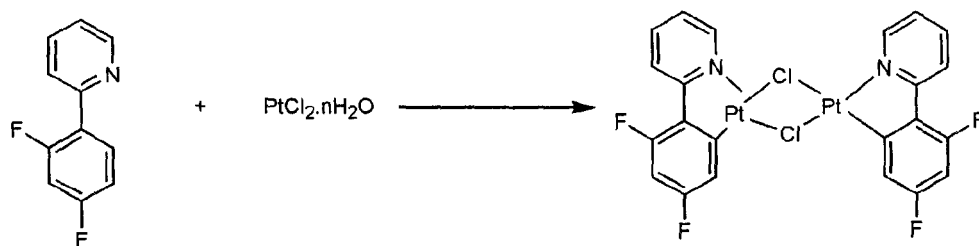


15

通过利用与参考例1中相同的方法,合成 $[(\text{F}_2\text{CNppy})_2\text{IrCl}]_2$ 二聚物,所不同的是,使用22.87 g(125 mmol)2,4-二氟-3-氰基-苯基硼酸代替2,4-二氟苯基硼酸。

参考例5. $[(\text{F}_2\text{ppy})\text{PtCl}]_2$ 二聚物的合成

20



向 500 ml 具有侧臂的烧瓶中, 加入 19.85 g (1.25×10^4 mmol) 的 2-溴吡啶, 25.00 g (1.58×10^4 mmol) 的 2,4-二氟苯基硼酸, 100 ml 甲苯, 48 ml 乙醇, 及 2M 碳酸钠水溶液, 并在氮气氛围和室温下搅拌混合物。然后, 向反应混合物中加入 4.53 g (3.92 mmol) 的四(三苯基膦)钯(0), 并在暗室中和氮气氛围下回流混合物 15 小时。

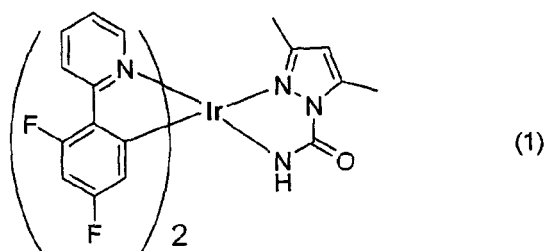
在完成反应的反应混合物的温度回到室温后, 利用乙酸乙酯和水萃取有机层。然后, 通过柱色谱法(甲苯:己烷=10:1)分离萃取物, 从而得到淡褐色液体 (F_2ppyH)。

1H -NMR(CD_2Cl_2 , ppm): 8.69(d, 1H), 8.03(m, 1H), 7.70(m, 2H), 7.27(m, 1H), 7.00(m, 2H)。

通过利用根据上述过程合成的 2-(4,6-二氟苯基吡啶)单体和 $K_2[PtCl]_4$, 合成绿色粉末 $[(F_2ppy)PtCl]_2$ 二聚物。在这里, 所述合成参考下列文献进行:

J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 6647-6653。

实施例1. 化合物(1)(F_2PZNH)的制备



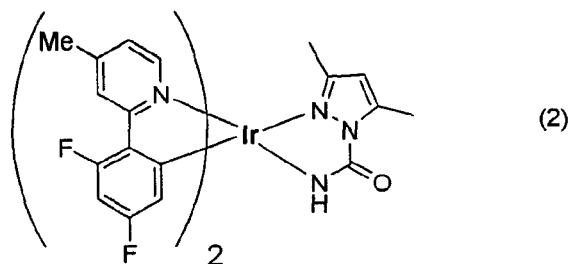
20

在带有温度计、机械搅拌器和回流冷凝器的 100 ml 的 2-颈烧瓶中, 在氮气氛围下, 将 0.605 g (0.5 mmol) 在参考例 1 中制备的 $[(F_2ppy)_2IrCl]_2$ 和 0.160 g (1.25 mmol) 的 3,5-二甲基吡啶-1-羧酰胺溶解在 30 ml 甲醇和氯仿的混合溶液中, 并在室温下搅拌所得的溶液约 2 小时。然后, 慢慢提高反应温度, 并回流反应混合物 8 小时。完成反应后, 将反应混合物冷却到室温, 通过过滤除

25

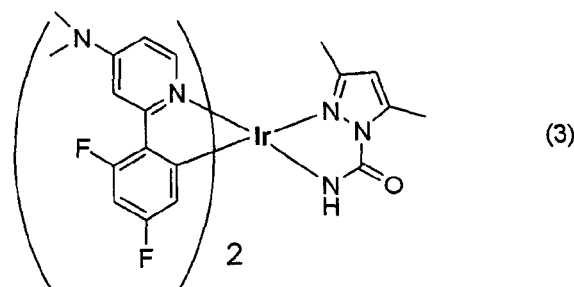
去未反应的原材料。用旋转蒸发器将溶剂从滤液中全部除去，小滴地加入二乙醚。用滤纸过滤所得的绿色固体，并用二乙醚和己烷洗涤若干次。在30℃下，在真空炉中充分干燥黄色固体，并称重。得到0.55 g(产率：87%)标题化合物的纯绿色固体，该化合物的熔点为255℃。用¹H NMR和MS证实了所合成的化合物(图1)。

实施例2. 化合物(2)(MeF₂PZNH)的制备



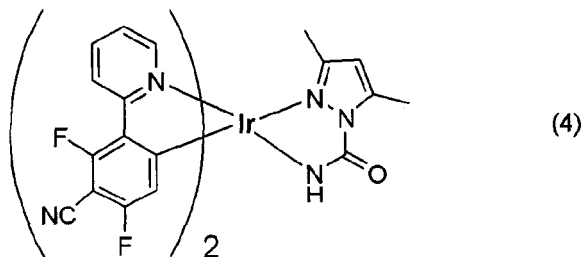
通过执行与实施例1中相同的方法，得到0.575 g(产率：85%)纯淡绿色固体的标题化合物，所不同的是，使用0.65 g(0.5 mmol)参考例2中制备的[(MeF₂ppy)₂IrCl]₂代替[(F₂ppy)₂IrCl]₂。该化合物的熔点为260℃。通过¹H NMR和MS证实了所合成的化合物。

实施例3. 化合物(3)(DMAF₂PZNH)的制备



通过执行与实施例1中相同的方法，得到0.63 g(产率：85%)纯淡绿色固体的标题化合物，所不同的是，使用0.71 g(0.5 mmol)参考例3中制备的[(DMAF₂ppy)₂IrCl]₂代替[(F₂ppy)₂IrCl]₂。该化合物的熔点为255℃。通过¹H NMR和MS证实了所合成的化合物(图1)。

实施例4. 化合物(4)(F₂CNPZNH)的制备

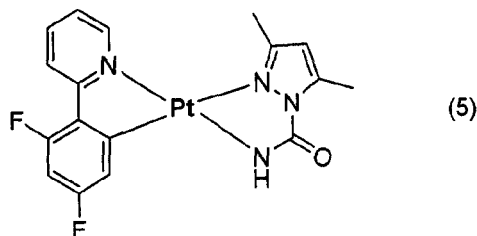


通过执行与实施例1中相同的方法,得到0.580 g(产率: 83%)淡绿色固体的标题化合物, 所不同的是, 使用 0.67 g(0.5 mmol)参考例4中制备的

5 [(F₂CNppy)₂IrCl]₂代替[(F₂ppy)₂IrCl]₂。

通过¹H NMR和MS证实了所合成的化合物(图1)。

实施例5. 化合物(5)(F₂PZNH(Pt))的制备



通过执行与实施例1中相同的方法,得到0.690 g(产率: 80%)标题化合物, 所不同的是, 使用 0.84 g(1 mmol)在参考例5中制备的 [(F₂ppy)PtCl]₂代替 [(F₂ppy)₂IrCl]₂。通过¹H NMR和MS证实了所合成的化合物。

根据下面方法检测得自上述过程的化合物的发光特性。

15 在第一种方法中,将化合物溶解在二氯甲烷中,制得10⁻⁴ M溶液,然后检测在二氯甲烷溶液状态下的发光特性。在第二种方法中,将94重量份的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和6重量份的化合物溶解在溶剂中,旋涂该溶液制得膜,检测在膜状态下的发光特性。得自实施例的化合物的最大发光波长,彩色坐标(CIE),降解温度和HOMO能级总结在下表1中。

表1

化合物序号	λ_{\max} (nm, 溶液)	λ_{\max} (nm, 膜)	彩色坐标(x, y)	降解温度(°C)	HOMO
1	474	473	0.15, 0.31	255	5.68
2	469	469	0.15, 0.27	260	
3	474	472	0.15, 0.25	255	
4	465	464	0.14, 0.24		5.92
5	469, 494	469, 494, 531, 612	0.33, 0.38(膜)		

采用实施例中含有的化合物的EL显示装置具有下面的多层结构(参考图6), 它的发光面积为9 mm²。

衬底/第一电极/空穴迁移层/发光层/空穴阻挡层/电子迁移层/电子注入层/第二电极=

玻璃/ITO/NBP(40 nm)/mcP:5wt%F₂PZNH(40 nm)/BAIq(40 nm)/LiF(2 nm)/Al(200 nm)。

该显示装置制备如下。

将NPB沉积在预洗涤过的厚度为40 nm的ITO上之后, 将F₂PZNH与基质mcP以95:5(wt%)的比率混合, 并涂布在所述沉积物上。通过热沉积方法, 将BAIq涂布到其上作为厚度为40 nm的正电荷阻挡层(HBL), 将LiF涂布到其上作为厚度为2 nm的负电荷迁移层(ETL), 最后涂布Al作为厚度为200 nm的阳极。

该装置的评价结果(最大发光波长, 彩色坐标, 亮度, 寿命等)总结在表2中。

表2

λ_{\max} (nm, PL)	CIE PL	λ_{\max} (nm, EL)	CIE EL	η_A Cd/A	η_{ex} %	最大亮度 (Cd/m ²)	寿命(小时) (2.5 mA/cm ²)
474	0.15, 0.31	474, 499	0.18, 0.38	6.5	3.1	17030	34.1

图1图示了根据本发明实施例1和3的化合物的质谱, 图2为根据本发明实施例1至4的化合物的PL谱, 图3图示根据本发明实施例1的化合物的EL强度。

图4为根据本发明实施例1和3的化合物的TGA图。

图5为根据本发明实施例1和4的化合物的氧化循环伏安图。从图中, 能够看到HOMO能级, 因此可见该化合物具有半可逆性。

图7为利用根据本发明实施例1的化合物的有机电致发光显示装置的I-V-L性能图。从图中, 能够看出开启电压低。

图8~10为利用根据本发明实施例1的化合物的显示装置的外量子效率, 发光效率和寿命(2.5 mA/cm²)图。

如上所述, 能够看出在加入吡唑羧酰胺配位体时, 形成具有优良的磷光性质的掺杂剂, 并适于用作蓝色磷光材料。而且, 可见通过加入各种主要配

位体，实现了红、绿和蓝的全彩色。

根据本发明的环金属化的过渡金属络合物可以通过三线态金属-配位体电荷转移(MLCT)，更有效地在从蓝色至红色区域的波长范围发光。该有机金属络合物可以用于形成有机电致发光显示装置的有机薄膜。作为高效的磷光材料，有机金属络合物可以在 400~650 nm 的波长范围发光。而且，该络合物可以通过利用发绿光的材料或与发红光的材料一起发出白光。

尽管已经参考其示例性的实施方案具体地说明和描述了本发明，本领域的普通技术人员应该理解其中可以进行各种形式和细节上的变化，而不脱离如下面的权利要求书所定义的本发明的构思和范围。

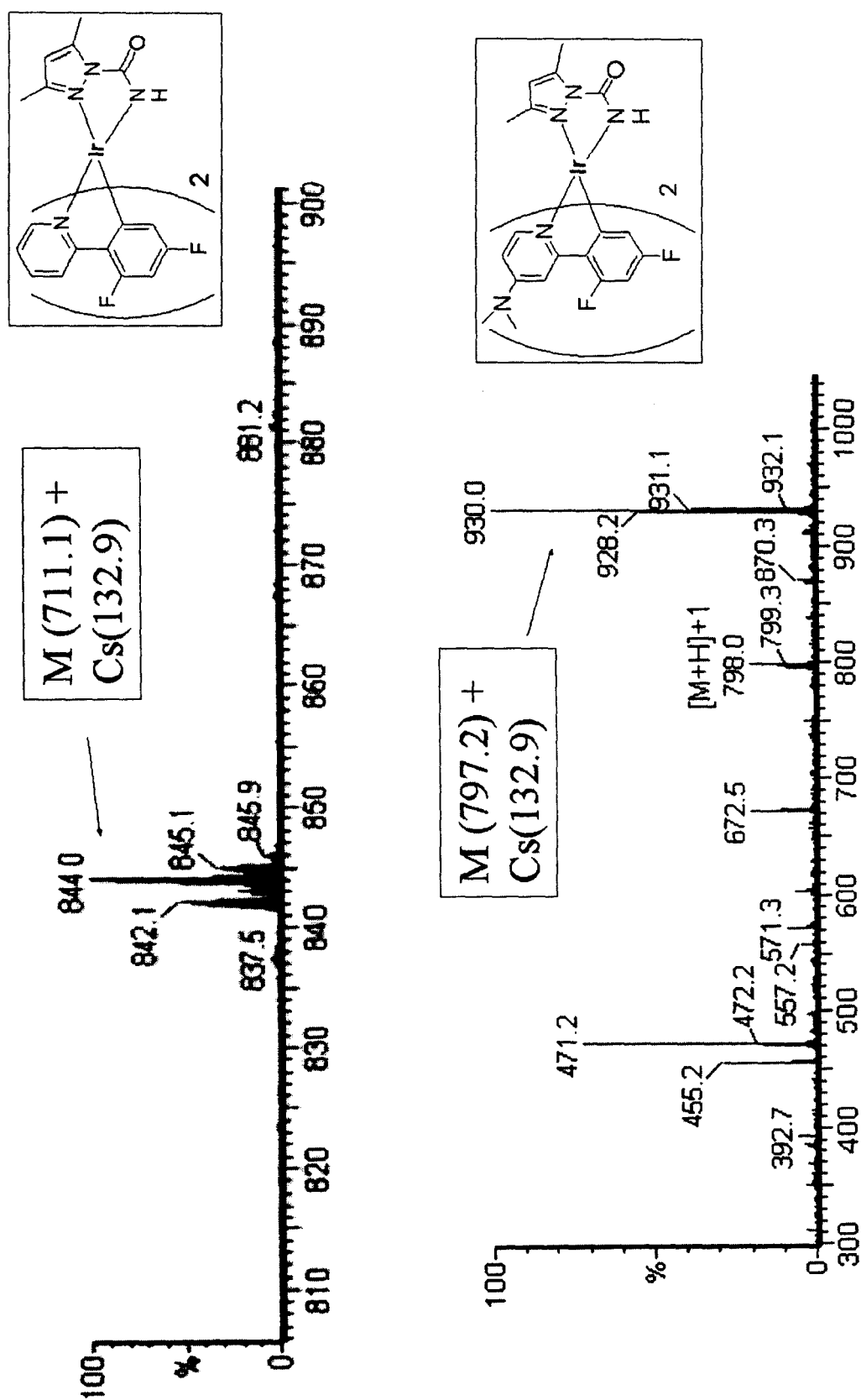


图 1

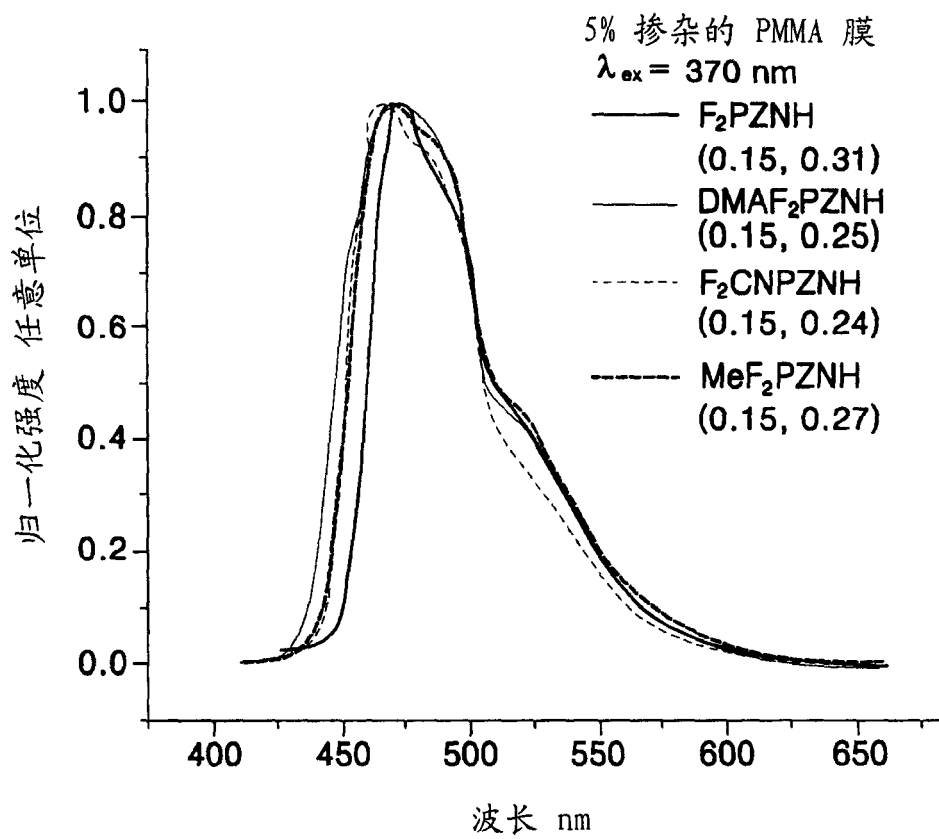


图 2

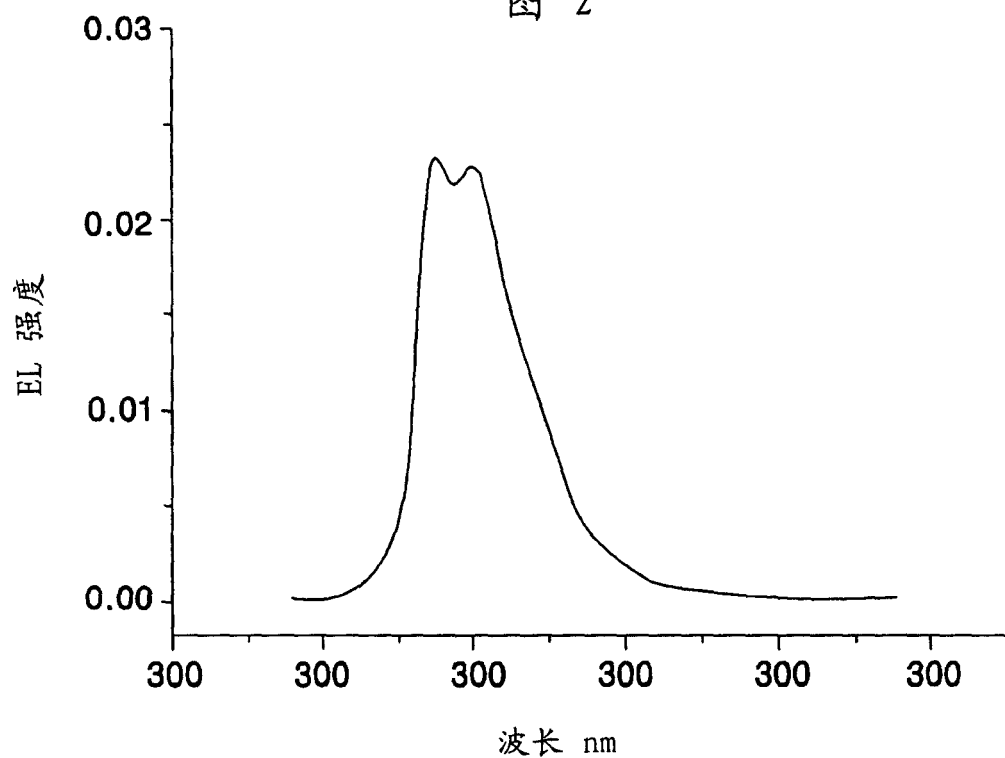


图 3

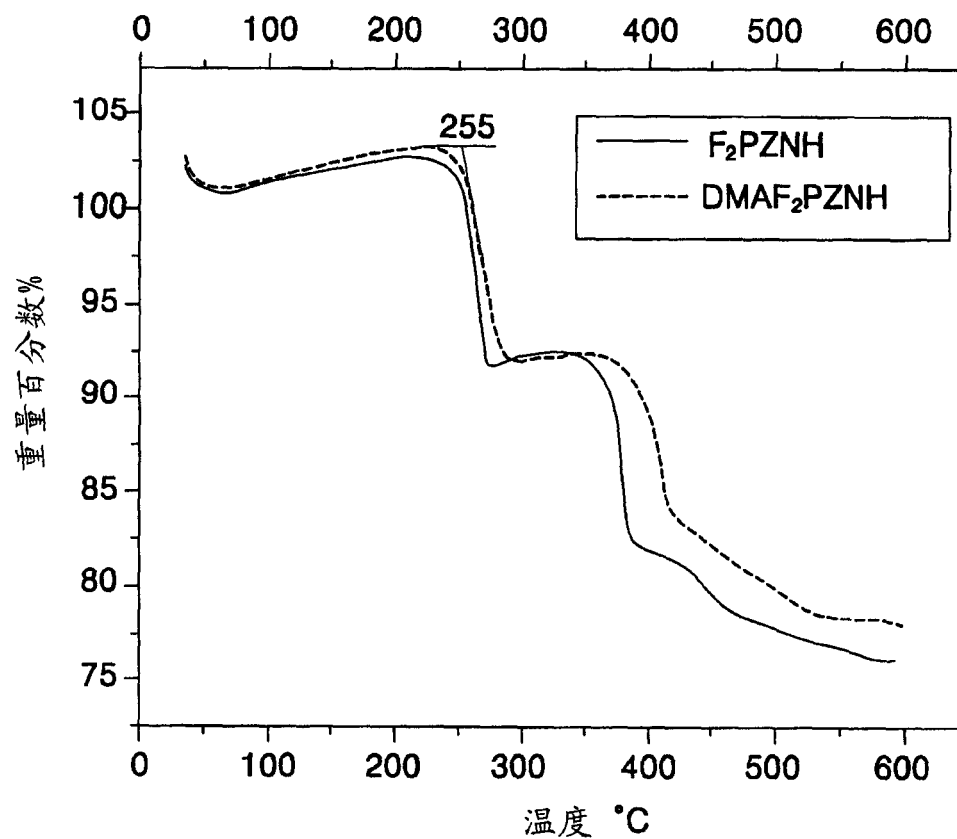


图 4

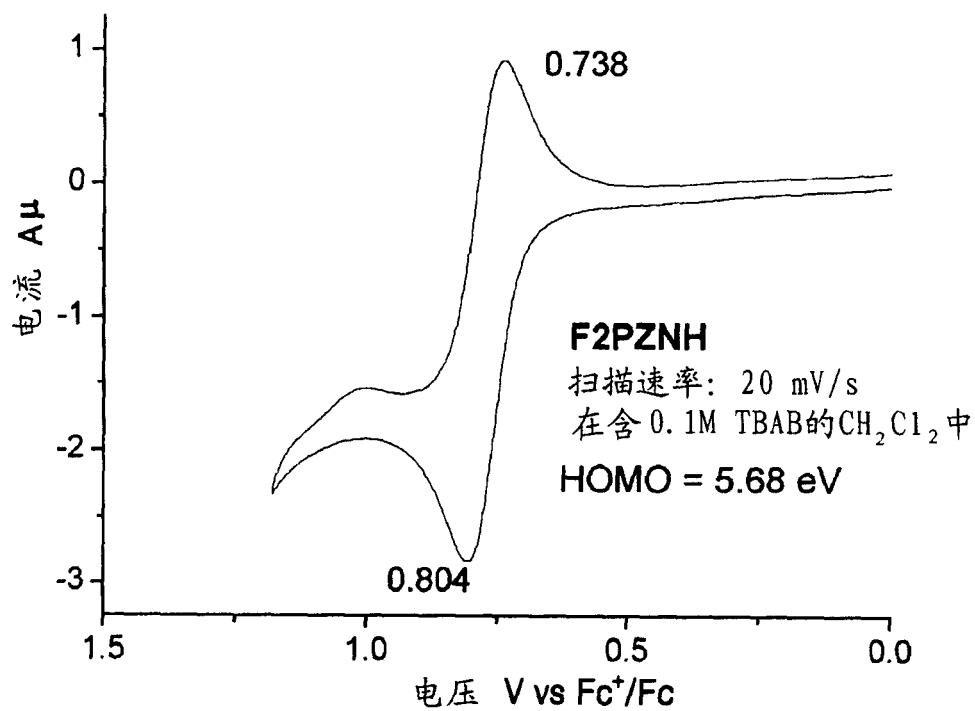


图 5A

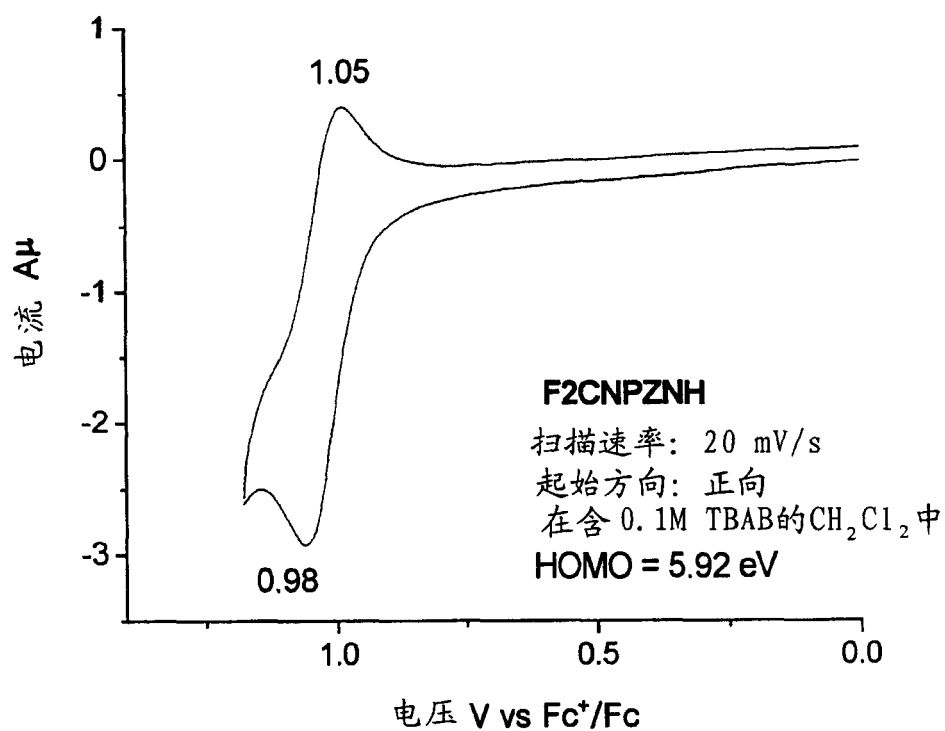


图 5B

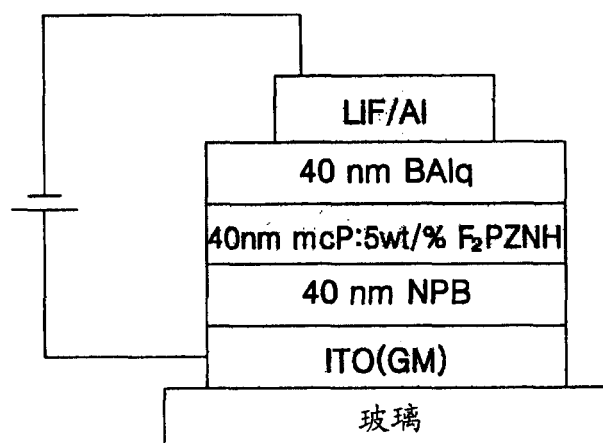


图 6

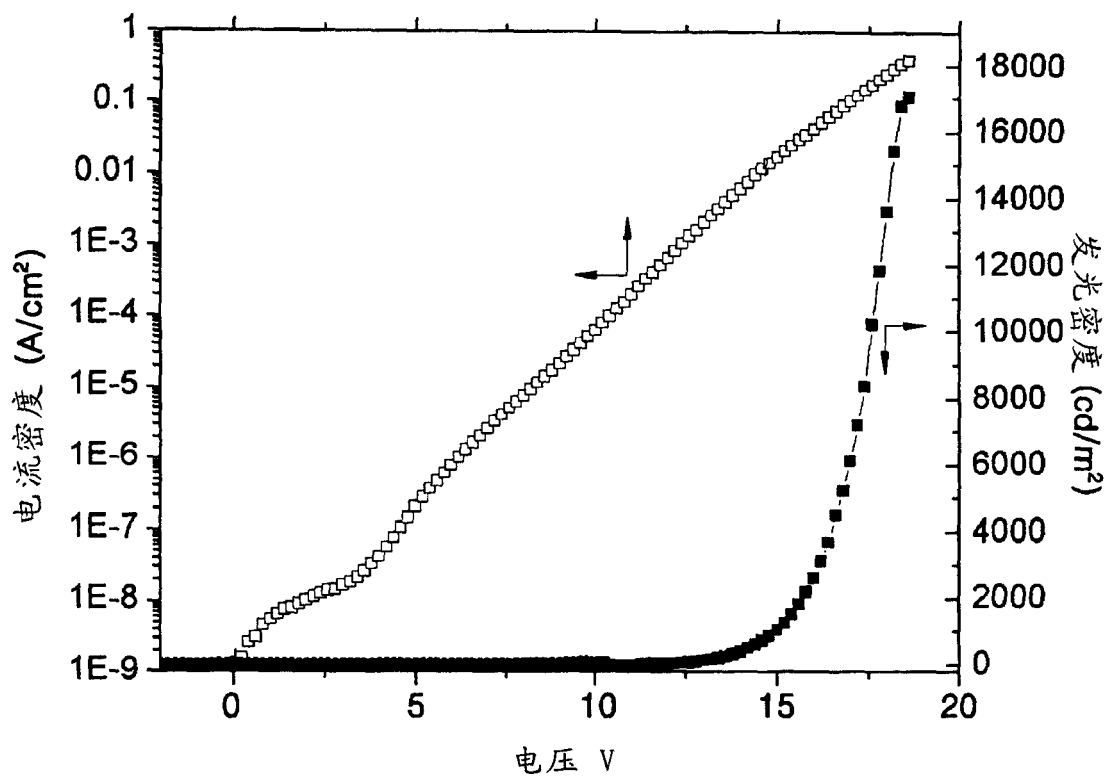


图 7

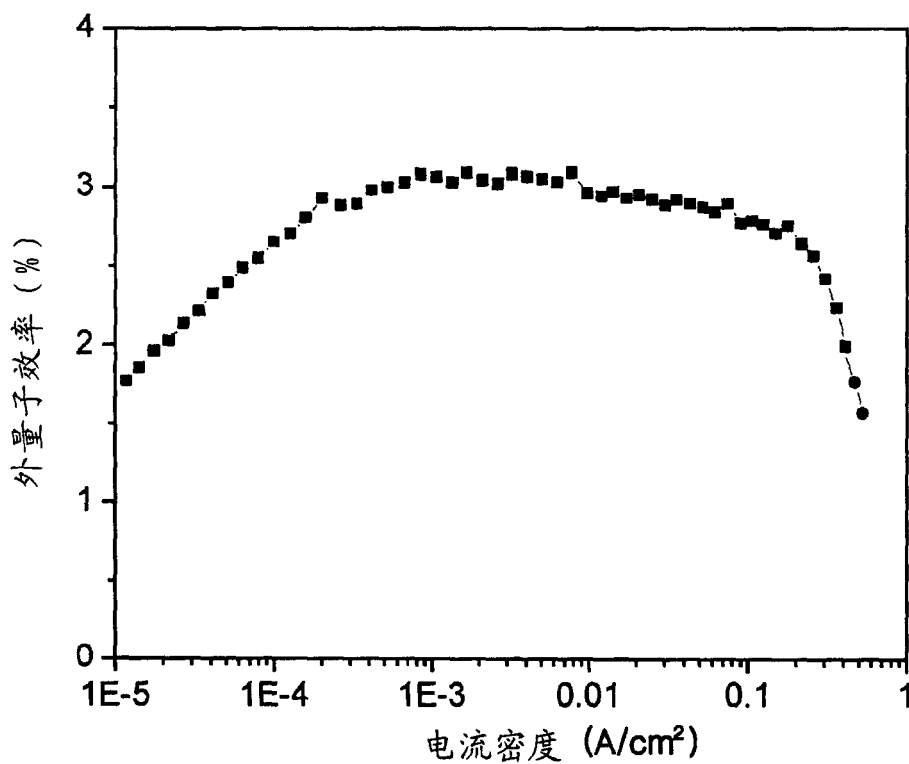


图 8

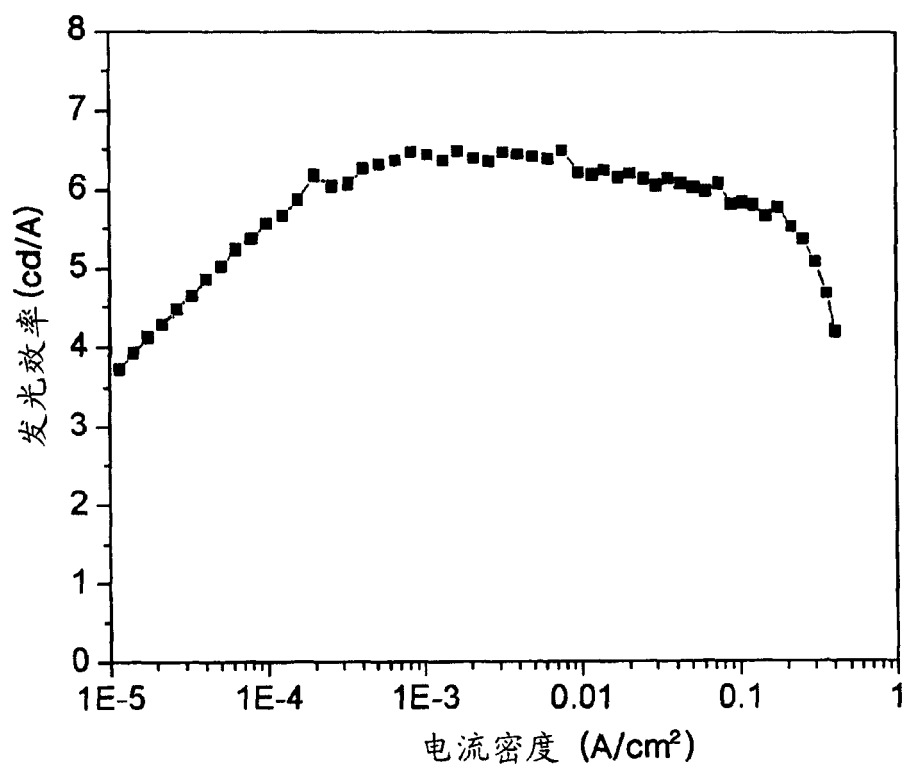


图 9

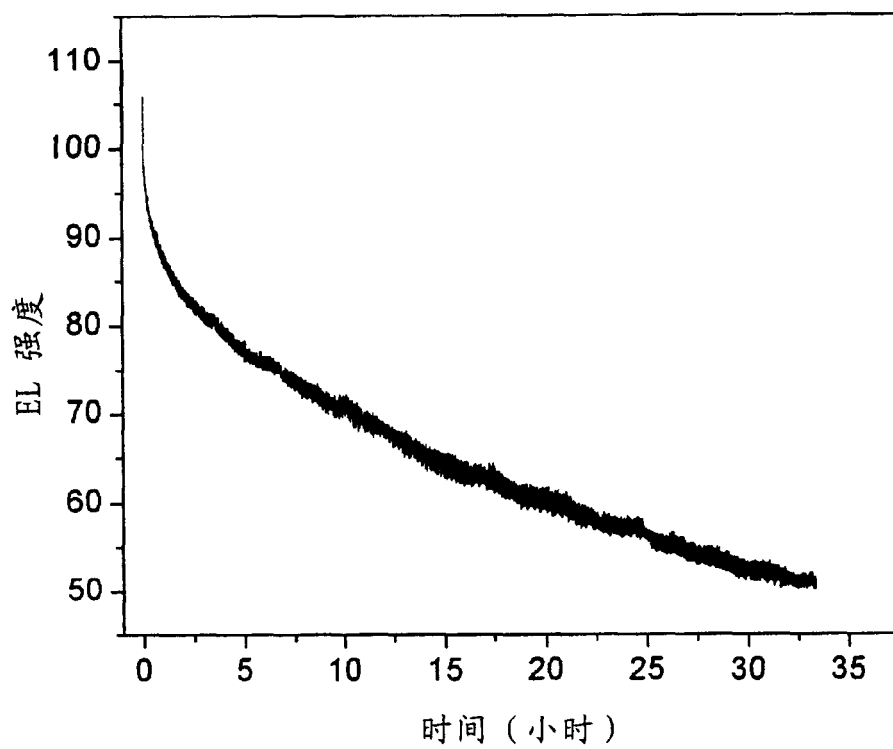


图 10

专利名称(译)	环金属化过渡金属络合物及用它的有机电致发光显示装置		
公开(公告)号	CN1760324A	公开(公告)日	2006-04-19
申请号	CN200510087973.4	申请日	2005-07-28
[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	达斯R拉吉尼 张硕 柳利烈 韩云秀 边煥勋 夫龙淳 李钟侠		
发明人	达斯·R·拉吉尼 张硕 柳利烈 韩云秀 边煥勋 夫龙淳 李钟侠		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/00 G09F9/30		
CPC分类号	H01L51/5036 C07F15/0033 H01L51/0059 C09K2211/1044 H01L51/0081 C09K2211/185 Y02B20/181 C07F15/0086 H01L51/5016 H01L51/0085 C09K11/06 H05B33/14 Y10S428/917		
优先权	1020040081060 2004-10-11 KR		
其他公开文献	CN1760324B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种环金属化的过渡金属络合物，及使用它的有机电致发光显示装置，所述过渡金属络合物高效地发出磷光。该过渡金属络合物可以用于形成有机电致发光显示装置的有机薄膜。过渡金属络合物可以发射波长范围为400～650nm的光。而且，该络合物可以利用发绿光的材料或者利用发绿光的材料和发红光的材料而发出白光。

