



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101924190 A

(43) 申请公布日 2010. 12. 22

(21) 申请号 201010002094. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2001. 08. 10

H01L 51/50 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01L 51/54 (2006. 01)

09/637, 766 2000. 08. 11 US

H01L 51/56 (2006. 01)

61/283, 814 2001. 04. 13 US

C07F 15/00 (2006. 01)

C09K 11/06 (2006. 01)

(62) 分案原申请数据

01815435. 2 2001. 08. 10

(71) 申请人 普林斯顿大学理事会

地址 美国新泽西

申请人 南加利福尼亚大学

通用显示公司

(72) 发明人 S · 拉曼斯基 M · E · 汤普森

V · 亚当莫维奇 P · I · 朱罗维奇

安达千波矢 M · A · 鲍尔多

S · R · 弗里斯特 R · C · 孔

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 宁家成

权利要求书 1 页 说明书 24 页 附图 48 页

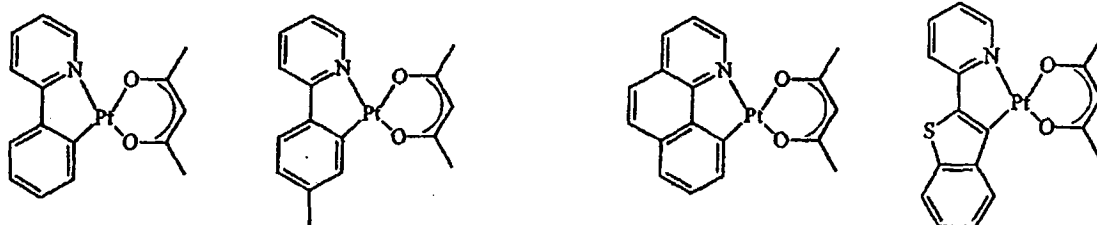
(54) 发明名称

有机金属化合物和发射转换有机电致磷光

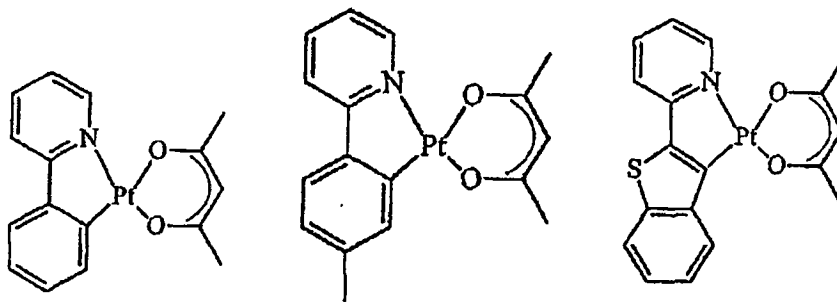
(57) 摘要

本发明描述了发射磷光有机金属化合物,所述化合物可产生改进的电致发光,特别是在可见光谱的蓝色区域。本发明还描述了使用该发射磷光有机金属化合物的有机发光器件。本发明还描述了有机发光层,该有机发光层包括具有衰变率低于约 1/ 秒的最低三线激发态的主体材料和分散在主体材料中的客体材料,所述客体材料具有辐射衰变率高于约  $1 \times 10^5$  / 秒或  $1 \times 10^6$  / 秒的最低三线激发态,其中主体材料的最低三线激发态的能级低于有机金属化合物的最低三线激发态的能级。

1. 包括含有有机金属化合物的发光层的有机发光器件,所述化合物包括:  
 重过渡金属;  
 键接于该重过渡金属的至少一个单阴离子双齿碳配位配体;和  
 键接于该重过渡金属的至少一个非单阴离子双齿碳配位配体,其中有机金属化合物具有用选自以下的结构式表示的化学结构:



2. 权利要求 1 的有机发光器件,其中发射层进一步包括:  
 具有第一衰变率低于约 1/ 秒的最低三线激发态的主体材料;其中有机金属化合物作为分散在主体材料中的客体材料存在,有机金属化合物具有辐射衰变率高于约  $1 \times 10^5$ / 秒的最低三线激发态,和其中主体材料的最低三线激发态的能级低于有机金属化合物的最低三线激发态的能级。
3. 有机金属化合物,包括:  
 重过渡金属;  
 键接于该重过渡金属的至少一个单阴离子双齿碳配位配体;和  
 键接于该重过渡金属的至少一个非单阴离子双齿碳配位配体,其中有机金属化合物具有用选自以下的结构式表示的化学结构:



## 有机金属化合物和发射转换机电致磷光

[0001] 本申请是中国专利申请 200710002114.X 的分案申请。该中国专利申请 200710002114.X 是申请日为 2001 年 8 月 10 日、申请号为 01815435.2、发明名称为“有机金属化合物和发射转换机电致磷光”的申请的申请的分案申请。

[0002] 本发明的领域

[0003] 本发明涉及具有改进的电致发光特性的磷光型有机发光器件。

[0004] 本发明的背景

[0005] 有机发光二极管 (OLED) 的技术正在经历快速的发展。OLED 最初利用由电受激分子产生的电致发光 (electroluminescence), 所述分子由它们的单线态发光。这种来自单线激发态的辐射发光被称之为荧光。最近的工作已经证明, 更高功率系数的 OLED 能够使用由它们的三线态发光 (被称为磷光) 的分子制备。

[0006] 这些电致磷光 (electrophosphorescence) 使得磷光 OLED 有可能比仅产生荧光的 OLED 具有明显更高的量子效率。这是以下面的认识为基础的: 根据简单的统计论据以及实验测定, 在 OLED 中形成的激子 (exciton) 的大约 75% 作为三线态激子和 25% 作为单线态激子产生。三线态激子更容易将它们的能量转移到能够产生磷光的三线激发态, 而单线态激子一般将它们的能量转移到能够产生荧光的单线激发态。因为有机分子的最低发射单线激发态通常比最低三线激发态处于稍高的能量下, 所以三线激发态可以通过系间穿越方法松弛 (relax) 到发射三线激发态。这意味着, 所有激子激发能可以转变为三线态激发能, 然后作为磷光发射利用。因此, 电致磷光 OLED 具有 100% 的理论量子效率, 因为所有激子激发能够作为电致磷光利用。

[0007] 结果, 自从发现磷光材料能够在 OLED 中使用以来 (Baldo 等人, “Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices”, Nature, Vol. 395, 151-154, 1998), 目前对寻找更有效的电致磷光材料具有浓厚兴趣。

[0008] 通常, 有机分子的磷光发射比荧光发射少见。然而, 能够在一组适当的条件下由有机分子观测到磷光。配位于镧系元素的有机分子常常由定域在镧系金属上的激发态发出磷光。铈二丙酮根配合物例证了这些类型的物质中的一组。有机磷光还常常在非常低的温度下在含有带有非共享电子对的杂原子的分子中发现。二苯甲酮和 2,2'-联吡啶属于这类分子。通过将有机分子非常接近地限制 (优选通过链接) 于高原子序数的原子, 能够使磷光超过荧光。称之为重原子效应的该现象通过已知为自旋轨道耦合的机理产生。相关的磷光跃迁是在诸如三 (2-苯基吡啶) 合铱 (III) 之类的分子中发现的金属与配体电荷转移 (MLCT)。

[0009] 然而, 由 MLCT 态发出磷光的分子发出的光的能量通常低于由未结合有机配体观测到的能量。该发射能的降低使得很难开发在其中通常发生无扰磷光的可见光谱的技术有用的蓝色和绿色中发出磷光的有机分子。

[0010] 希望能够发现更有效的电致磷光材料, 尤其在光谱的蓝色区域中产生其发射的材料。

[0011] 高效蓝色、绿色和红色电致磷光的实现是具有低功率损耗的便携式全色显示

器和白色照明应用的必要条件。最近,已经证实高效绿色和红色有机电致磷光器件同时获得了单线态和三线态激子,导致了接近 100% 的内量子效率 ( $\eta_{\text{int}}$ )。参阅 Baldo, M. A., O'Brien, D. F., You, Y., Shoustikov, A., Sibley, S., Thompson, M. E., 和 Forrest, S. R., *Nature (London)*, 395, 151-154 (1998); Baldo, M. A., Lamansky, S., Burrows, P. E., Thompson, M. E. 和 Forrest, S. R., *Appl. Phys. Lett.*, 75, 4-6 (1999); Adachi, C., Baldo, M. A. 和 Forrest, S. R., *App. Phys. Lett.*, 77, 904-906 (2000); Adachi, C., Lamansky, S., Baldo, M. A., Kwong, R. C., Thompson, M. E. 和 Forrest, S. R., *App. Phys. Lett.*, 78, 1622-1624 (2001); 以及 Adachi, C., Baldo, M. A., Thompson, M. E., 和 Forrest, S. R., *Bull. Am. Phys. Soc.*, 46, 863 (2001)。在使用绿色磷光体, fac 三 (2- 苯基吡啶) 合铱 ( $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ) 的情况下, 尤其, 用宽能隙主体材料 3- 苯基 -4-(1'- 萘基) -5- 苯基 -1,2,4- 三唑 (TAZ) 实现了对应于  $> 85\%$  的内量子效率的  $(17.6 \pm 0.5)\%$  的外量子效率 ( $\eta_{\text{ext}}$ )。参阅 Adachi, C.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E. 和 Forrest, S. R.; *Bull. Am. Phys. Soc.*; 46, 863 (2001)。最近, 高效 ( $\eta_{\text{ext}} = (7.0 \pm 0.5)\%$ ) 红电致磷光用双 (2-(2'- 苯并 [4,5-a] 噻吩基) 吡啶根 -N, C<sup>3</sup>) (乙酰基丙酮根) 合铱 [ $\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ ] 得到证明。参阅 Adachi, C., Lamansky, S., Baldo, M. A., Kwong, R. C., Thompson, M. E. 和 Forrest, S. R., *App. Phys. Lett.*, 78, 1622-1624 (2001)。

[0012] 在这些后来情况的每一种中, 通过由主体单线态和三线态二者至磷光体三线态的能量传递, 或通过磷光体上电荷的直接捕获, 从而获得了高达 100% 的激发态, 而获得了高效率。这是与在小分子或聚合物有机发光器件 (OLED) 中使用荧光所能预期的情况相比的显著改进。参阅 Baldo, M. A., O'Brien, D. F., Thompson, M. E., 和 Forrest, S. R., *Phys. Rev.*, B60, 14422-14428 (1999); Friend, R. H., Gymer, R. W., Holmes, A. B., Burroughes, J. H., Marks, R. N., Taliani, C., Bradley, D. D. C., DosSantos, D. A., Bredas, J. L., Logdlund, M., Salaneck, W. R., *Nature (London)*, 397, 121-128 (1999); 以及 Cao, Y., Parker, I. D., Yu, G., Zhang, C., 和 Heeger, A. J., *Nature (London)*, 397, 414-417 (1999)。在两种情况下, 这些转移伴有共振放热过程。当磷光体的三线态能量增加时, 不容易找到具有适当高能量三线态的主体。参阅 Baldo, M. A. 和 Forrest, S. R., *Phys. Rev. B* 62, 10958-10966 (2000)。主体所需的非常大的激子能量也表明, 该材料层可能没有与在 OLED 结构中使用的其它材料近似的能级线, 因此导致了效率的进一步下降。为了消除主体的导电和能量转移性能之间的该竞争, 通向有效蓝色电致磷光的途径可以涉及由主体的接近共振激发态到磷光体的更高三线态能量的吸热能量转移。参阅 Baldo, M. A. 和 Forrest, S. R., *Phys. Rev. B* 62, 10958-10966 (2000); Ford, W. E., Rodgers, M. A. J., *J. Phys. Chem.*, 96, 2917-2920 (1992); 和 Harriman, A.; Hissler, M.; Khatyr, A.; Ziessel, R.; *Chem. Commun.*, 735-736 (1999)。只要在转移中所需的能量不显著大于热能, 该方法能够是非常有效的。

[0013] 有机发光器件 (OLED) (利用当通过电流激发时发光的薄膜材料) 预期会成为平板显示器技术的日益普遍形式。这是因为 OLED 具有各种各样的潜在应用, 包括蜂窝式电话、个人数字助手 (PDA)、计算机显示器、车辆中的信息显示器、电视监视器以及普通照明用光源。由于它们明亮的颜色, 宽视角, 与全转换视频的相容性, 宽温度范围, 薄而一致的形状系数, 低电源要求和低成本生产方法的潜力, OLED 被看作是阴极射线管 (CRT) 和液晶显示器 (LCD) 的未来替代技术, 而后二者目前控制着逐年增长的 400 亿美元的电子显示器市场。由

于它们的高光视效率,电致磷光 OLED 被认为具有替代用于某些类型应用的白炽灯,甚至可能荧光灯的潜力。

[0014] OLED 的发光一般经由荧光或磷光来实现。这里使用的术语“磷光”是指来源于有机分子的三线激发态的发光和术语荧光是指来源于有机分子的单线激发态的发光。

[0015] 磷光的成功利用为有机电致发光器件带来了巨大的前景。例如,磷光的优点是,作为单线或三线激发态形成的所有激子(通过空穴和电子在 EL 中的重组来形成)可以参与发光。这是因为,有机分子的最低单线激发态一般比最低三线激发态处于稍微更高的能量下。这意味着,对于典型磷光有机金属化合物,最低的单线激发态可以快速衰变到最低的三线激发态,由此产生了磷光。相反,荧光器件中的仅小部分(大约 25%)的激子能够产生由单线激发态获得的荧光发光。在有机分子的最低三线激发态中产生的荧光器件中的剩余激子一般不能转换为由此产生荧光的能量不利的较高单线激发态。该能量因此丧失到无辐射衰变过程中,从而加热了该器件。

[0016] 本发明的概述

[0017] 本发明涉及产生改进的电致发光的发射磷光有机金属化合物,使用这些发射磷光有机金属化合物的有机发光器件,以及制造这些有机发光器件的方法。

[0018] 本发明的特定实施方案涉及使用在可见光谱的蓝光区域中产生改进电致磷光的发射磷光有机金属化合物的 OLED。

[0019] 本发明另外涉及选择例如在可见光谱的蓝光区域中具有改进的电致发光性能的有机金属化合物的方法。

[0020] 本发明还涉及包括主体材料和分散在该主体材料中的客体材料的有机发光层,该客体材料具有辐射衰变率大于约  $1 \times 10^5$ /秒或约  $1 \times 10^6$ /秒的最低三线激发态和其中主体材料的最低三线激发态的能级低于客体材料的最低三线激发态的能级。主体三线态的辐射和非辐射衰变率的总和优选不高于约  $5 \times 10^3$ /秒,和更优选不高于约  $1 \times 10^3$ /秒。

[0021] 本发明还涉及有机发光层,包括具有衰变率低于约 1/秒的最低三线激发态的主体材料;分散在该主体材料中的客体材料,该客体材料具有高于约  $1 \times 10^5$ 或约  $1 \times 10^6$ /秒的辐射衰变率的最低三线激发态和其中主体材料的最低三线激发态的能级低于客体材料的最低三线激发态的能级。

[0022] 本发明附图简述

[0023] 为了进一步说明本发明,在附图中示出了代表性实施方案,但应该理解的是,本发明不限于所示的精确设置和手段。

[0024] 图 1a 显示了三种不同铱型磷光体的稀 ( $10^{-5}$ ) 氯仿溶液的光致发光 (PL) 光谱:双(4,6-二氟苯基)-吡啶根-N, C<sup>2'</sup>) (吡啶甲酸根) 合铱 (FIrpic) (曲线 a); 双(4,6-二氟苯基)-吡啶根-N, C<sup>2'</sup>) (乙酰基丙酮根) 合铱 [FIr(acac)] (曲线 b); 和双(2-苯基吡啶根-N, C<sup>2'</sup>) (乙酰基丙酮根) 合铱 [ppy<sub>2</sub>Ir(acac)] (曲线 c); 以及这些铱配合物的分子结构: (FIrpic) (结构 a); [FIr(acac)] (结构 b); 和 [ppy<sub>2</sub>Ir(acac)] (结构 c)。

[0025] 图 1b 显示了以下 OLED 结构的电致发光光谱:ITO/CuPc(10nm)/ $\alpha$ -NPD(30nm)/掺杂 6% FIrpic 的 CBP 主体(30nm)/BALq(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)。

[0026] 图 2 显示了以下 OLED 结构的随电流密度变化的外电致发光量子效率 ( $\eta_{\text{ext}}$ : 实心正方形) 和功率系数 ( $\eta_p$ : 空心环): ITO/CuPc(10nm)/ $\alpha$ -NPD(30nm)/掺杂 6% FIrpic 的

CBP 主体 (30nm)/BAIq (30nm)/LiF (1nm)/Al (100nm)。图 2 的插图显示了 CBP 主体和 FIrplic 客体的三线态能级的能级图。

[0027] 图 3 显示了 6% -FIrplic:CBP 薄膜 (100nm 厚) 在 Si 基片上在氮脉冲激发下 ( $\sim 500\text{ps}$ ) 在  $T = 100\text{K}$  下的瞬时衰变的拖尾图象。还示出了在 10K 下获得的 CBP 磷光光谱。

[0028] 图 4 显示了 100nm 厚 6% -FIrplic:CBP 薄膜在 Si 基片上在氮脉冲激发 ( $\sim 500\text{ps}$ ) 下、在  $T = 50\text{K}$ 、 $100\text{K}$ 、 $200\text{K}$  和  $300\text{K}$  下的瞬时光致发光衰变特性。图 4 的插图显示了掺杂到 CBP 中的 FIrplic 的光致发光 (PL) 效率 ( $\eta_{\text{PL}}$ ) 的温度依赖性。

[0029] 图 5a、5b 和 5c 显示了本发明的至少一种单阴离子双齿碳配位配体的一般代表性实例,在所述图中,X 是 S, O 或 NR;  $R_1, R_2, R_3, R_4$  和  $R_5$  独立地是氢, 卤素, 烷基, 芳基或亚芳基; 并且  $R_1'$  和  $R_2'$  可以联合是芳基。

[0030] 图 5d 显示了本发明的具有特定取代基的该至少一种单阴离子双齿碳配位配体的三种特定实例。

[0031] 图 6a 和 6b 显示了本发明的该至少一种非单阴离子双齿碳配位配体的一般代表性实例,在所述图中,  $R, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$  和  $R_8$  独立地是氢, 卤素, 烷基或芳基; X 是 CH 或 N; 并且 E 是 O, S, Se 或 Te。

[0032] 图 6c 显示了本发明的具有特定取代基的该至少一种非单阴离子双齿碳配位配体的特定实例,其中  $R'$  是对甲苯基。

[0033] 图 7a-7r 显示了本发明的磷光有机金属化合物的代表实例以及它们的发射光谱, 其中,

[0034] 图 7a 显示了  $[(4,6\text{-F}_2\text{ppy})_2\text{IrCl}]_2 + \text{CNTBu}$  在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中的发射光谱;

[0035] 图 7b 显示了  $[\text{Ir}(4,6\text{-F}_2\text{ppy})_2\text{Cl}]_2 + 4\text{-Phpyr}$  在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中的发射光谱;

[0036] 图 7c 显示了  $[\text{Ir}(4,6\text{-F}_2\text{ppy})_2\text{Cl}]_2 + \text{pyr}$  在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中的发射光谱;

[0037] 图 7d 显示了  $[\text{Ir}(4,6\text{-F}_2\text{ppy})_2\text{Cl}]_2 + \text{PPh}_3$  在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中的发射光谱;

[0038] 图 7e 显示了  $(4,6\text{-F}_2\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{pyr})(\text{CN})$  的发射光谱;

[0039] 图 7f 显示了  $(4,6\text{-F}_2\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{PPh}_3)(\text{CN})$  的发射光谱;

图 7g 显示了  $[\text{Ir}(4,6\text{-F}_2\text{ppy})_2\text{Cl}]_2 + (\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2$  在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中的发射光谱;

图 7h 显示了  $[\text{Ir}(4,6\text{-F}_2\text{ppy})_2\text{Cl}]_2 + (\text{p-TolbiNaph})$  在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中的发射光谱;

图 7i 显示了  $[\text{Ir}(4,6\text{-F}_2\text{ppy})_2\text{Cl}]_2 + 2,2' \text{-bipy}$  在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中的发射光谱;

图 7j 显示了  $[\text{Ir}(4,6\text{-F}_2\text{ppy})_2\text{Cl}]_2 + \text{L}^-$  的发射光谱;

图 7k 显示了  $[\text{Ir}(4,6\text{-F}_2\text{ppy})_2\text{Cl}]_2 + \text{L}^-$  的发射光谱;

图 7l 显示了  $[\text{Ir}(4,6\text{-F}_2\text{ppy})_2\text{Cl}]_2 + \text{Tp}^-$  的发射光谱;

图 7m 显示了  $\text{Ir}(4,6\text{-F}_2\text{ppy})_2(\text{acac})$  在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中的发射光谱;

图 7n 显示了  $(4,6\text{-F}_2\text{ppy})_2\text{Ir}$  (氨基乙酸) 的发射光谱;

图 7o 显示了  $\text{Ir}(4,6\text{-F}_2\text{ppy})_2(\text{pic})$  在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中的发射光谱;

图 7p 显示了  $\text{fac-Ir}(4,6\text{-F}_2\text{ppy})_3$  的发射光谱;

图 7q 显示了  $[\text{Ir}(4,6\text{-F}_2\text{ppy})_2\text{Cl}]_2 + \text{pyrzCO}_2\text{H}$  在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中的发射光谱;

图 7r 显示了  $(4,5\text{-F}_2\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{pic})$  的发射光谱。

图 8a-8d 显示了来自图 7a-7r 的磷光有机金属化合物的化学结构以及包括这些化合物的一些配体。

图 9a-9g 显示了这里所述的代表性有机金属化合物的化学结构。

图 10 显示了  $\text{Pt}(\text{ppy})_2$  和  $\text{Pt}(\text{ppy})_2\text{Br}_2$  二者的发射光谱。前者具有绿色发光,部分来源于 MLCT 跃迁,以及后者具有蓝色发光,主要来源于三线态  $\pi-\pi^*$  跃迁。 $\text{Pt}(\text{ppy})_2\text{Br}_2$  光谱所发现的结构与配体中心发射一致。两种配体的发光寿命是 4 微秒和 150 微秒。

图 11 是显示  $(\text{ppy})\text{AuCl}_2$  和  $(\text{ppy})\text{Au}(2,2'\text{-亚联苯基})$  的发射光谱的曲线图。二者由配体三线态  $\pi-\pi^*$  跃迁发出。

图 12 是提供  $(\text{C-N})\text{Pt}(\text{acac})$  配合物的坐标图的 CIE 图表,除了 4,5- $\text{F}_2\text{ppy-EL}$  (它对应于电致发光光谱)以外,所有坐标以溶液光致发光测量为基础。 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  也是电致发光光谱。

图 13 是描绘  $(4,6\text{-F}_2\text{ppy})\text{Pt}(\text{acac})$  在室温 (RT) 和 77K 下的光致发光发射光谱的曲线图。还示出了对于同一配合物在 77K 下获得的激发光谱和在室温下获得的吸收光谱。

[0040] 图 14 举例说明了  $(\text{ppy})\text{Pt}(\text{acac})$ 、 $(4,5\text{-dfppy})\text{Pt}(\text{acac})$  和  $(4,5\text{-dfppy})\text{Pt}(\text{pico})$  的标称光致发光发射光谱。

[0041] 图 15 举例说明了  $\text{typPy}(\text{acac})$ 、 $\text{bzqPt}(\text{acac})$  和  $\text{btpPt}(\text{acac})$  的标称光致发光发射光谱。

[0042] 图 16 举例说明了用  $(2\text{-(4,5-二氟苯基)吡啶根})(\text{乙酰基丙酮根})$  合铂制备的 OLED 的标称电致发光发射光谱。OLED 具有  $\text{ITO/PVK-PBD-掺杂剂}/\text{Alq}_3/\text{Mg-Ag}$  层结构。PVK 层通过旋转涂敷作为单一均匀层沉积。PVK = 聚乙烯基咔唑和 PBD =  $(4\text{-联苯基})(4\text{-叔丁基})$  恶二唑。 $\text{Alq}_3$  和  $\text{Mg-Ag}$  层通过热蒸发沉积。OLED 具有 1.3% 的外效率和 5 伏特的阈值电压。示出了 EL 输出的光谱以及 PL 信号。

[0043] 图 17 显示了供本发明研究用的一些材料的分子结构和在本发明的客体-主体系统中的三线态动力学的示意图。

[0044] 图 18 显示了用于观测有机主体材料中的三线态扩散的瞬变响应的电致发光器件的结构。

[0045] 图 19 显示了 TPD、BCP、CBP 和  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  与根据本发明的 PtOEP 的磷光光谱。

[0046] 图 20 显示了根据本发明的四种磷光客体-主体系统的瞬变响应。

[0047] 图 21 显示了 8% 的  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  在 TPD 中的电致发光响应。

[0048] 图 22 显示了对于 **(a) 200Å、(b) 400Å、(c) 600Å 和 (d) 800Å** 的扩散距离的在 650nm 记录的 PtOEP 在  $\text{Alq}_3$  中的标称磷光瞬变过程。

[0049] 图 23 显示了对于 **(a) 200Å、(b) 400Å、(c) 600Å 和 (d) 800Å** 的扩散距离的在磷光区域中输入的激子电流。

[0050] 本发明详细描述

[0051] 现在将详细描述本发明的特定优选实施方案。这些实施方案仅用作示范实例,以及本发明不限于这些。

[0052] 本发明的磷光有机金属化合物包括:(a) 重过渡金属如 Ir,但不限于 Ir,它在室温下由 MLCT 和  $\pi-\pi^*$  配体态的混合物产生了有效的磷光发射;(b) 其中该金属键接于用给电子和/或吸电子取代基取代的至少一个单阴离子双齿碳配位配体,与未取代的配体相比,所述配体使发射向可见光谱的蓝色、绿色或红色区域偏移(shift);和(c) 其中该金属

键接于至少一个非单阴离子双齿碳配位配体,它可以是取代或未取代的,引起发光具有清晰的振动结构。

[0053] 碳配位配体是由碳-金属键键接于金属原子的配体。鉴于本领域技术人员作为有机金属化合物的严格定义所认为的那样,如由 Gary L. Miessler 和 Donald A. Tarr 在 *Inorganic Chemistry*, 2<sup>nd</sup> edition, PrenticeHall, 1999 中所述,本发明的化合物这里被称之为有机金属化合物,因为这些化合物包括金属-碳键。

[0054] 本发明的磷光有机金属化合物具有至少一个碳配位配体,其中该至少一个碳配位配体是单阴离子配体。即,金属原子键接于该至少一个碳配位配体的仅一个碳原子。此外,本发明的该至少一个单阴离子碳配位配体是双齿配体。双齿配体具有连接于中心原子(在这种情况下,为金属原子)的两个位点。因此,本发明的磷光有机金属化合物具有至少一个单阴离子双齿碳配位配体。

[0055] 本发明的该至少一个单阴离子双齿碳配位配体被给电子和/或吸电子取代基取代,相对于非取代配体,所述配体使发射向可见光谱的蓝色、绿色或红色区域偏移。在特定配体上使用的特定取代基将取决于发光的所需偏移。在图 5a、5b 和 5c 中列举了本发明的该至少一个单阴离子双齿碳配位配体的一般代表实例。另外,在图 5d 中列举了具有特定取代基的本发明的该至少一个单阴离子双齿碳配位配体的两个特殊实例。如能够在图 5a、5b 和 5c 中看到的那样,本发明的该至少一个单阴离子双齿碳配位配体能够形成包括有机金属碳-金属键及在金属原子和氮、硫或氧基团之间的配价键的环金属化环。键接于金属的碳原子可以作为取代或非取代饱和烃;取代或非取代芳族体系,例如亚苯基或萘化合物;或取代或非取代杂环体系(它例如可以包括取代或非取代噻吩,呋喃、吡啶和吡咯)的一部分存在。还可以独立选择与金属原子形成配价键的环金属化环中的基团,使其包括取代或非取代饱和烃;取代或非取代芳族体系,例如亚苯基或萘化合物;或取代或非取代杂环体系,它例如可以包括噻吩,呋喃,吡啶和吡咯。然而,上述这些基团之一必须是取代的,因为本发明的该至少一个单阴离子双齿碳配位配体被使发光偏移(相对于非取代配体)的给电子和/或吸电子取代基取代。

[0056] 本发明的优选金属是能够提供金属原子与该至少一个单阴离子双齿碳配位配体的强自旋轨道耦合的金属。这种金属尤其包括具有至少 72 的原子序数的重金属,如 Os, Ir, Pt 和 Au,其中 Ir 和 Pt 是特别优选的金属。

[0057] 除了键接于至少一个单阴离子双齿碳配位配体之外,本发明的有机金属化合物的金属原子还键接于至少一个非单阴离子双齿碳配位配体。本发明的该至少一个非单阴离子双齿碳配位配体既不是单阴离子,也不是双齿,也不是碳配位配体,或它们的一些组合。该至少一个非单阴离子双齿碳配位配体使发光具有清晰的振动结构,以及在图 6a 和 6b 中列举了它们的一般代表实例。另外,在图 6c 中列举了具有特定取代基的本发明的该至少一个非单阴离子双齿碳配位配体的特定实例。

[0058] 在本发明的有机金属化合物的一个实施方案中,有机金属化合物尤其包括键接于单一碳配位配体的金属原子,其中碳配位配体是单阴离子碳配位配体。尤其,该金属原子键接于碳配位配体的仅一个碳原子。因此,尽管在本发明的 OLED 中使用的有机金属化合物包括一个以上配体,但在本发明的该实施方案中,仅一个配体是碳配位配体。因此,在本发明的该实施方案中,有机金属化合物包括仅一个碳-金属键。



[0059] 在本发明的该同一实施方案中,碳-配位配体优先选自表现强烈电荷转移吸收特性,例如至少 1,000L/mol-cm,优选至少约 2,000-4,000L/mol-cm 的摩尔吸收率的那些配体。这些吸收带涉及电子从性质主要属于配体的分子轨道转移到性质主要属于金属的轨道的转移,或者,从性质主要属于金属的轨道转移到性质主要为配体的分子轨道的转移。Miessler 和 Tarr。这种激发机理导致了可以分别被命名为配体-金属电荷转移 (LMCT) 或金属-配体电荷转移 (MLCT) 的电荷转移跃迁。前者可以金属原子的部分还原为特征和后者以金属原子的部分氧化为特征。

[0060] 选择碳配位配体以获得有机金属化合物的高摩尔吸收率导致了当在 OLED 中使用时能够提供高效电致发光的有机金属化合物。然而,这种有机金属化合物不是作为 OLED 中的强吸收物质起作用,而是具有当在整个 OLED 中施加电压时产生的高发射激发态。这些配体的高摩尔吸收率可以用于选择在 OLED 中产生高度有效电致发光的配体。可以选择这些配体,使之具有在吸收光时变成受主轨道的在配体上的空  $\pi$ -对称轨道。

[0061] 在本发明的该同一实施方案中,优先选择配体,尤其为了获得强金属-配体电荷转移 (MLCT) 吸收带。选择这些配体,使之具有在吸收光时变成受主轨道的在配体上的空反键  $\pi^*$  轨道。作为本发明的代表实施方案,碳配位配体可以从例如在 Comprehensive Coordination Chemistry, Vols. 1-7, G. Wilkinson, Ed., Pergamon Press, 1987 中所述的那类物质中选择。

[0062] 在本发明的该同一实施方案中,除了键接于单一单阴离子碳配位配体之外,有机金属化合物的金属原子还键接于一个或多个其它配体,它们各自全部是非碳配位配体。非碳配位配体是不与有机金属化合物的金属原子形成任何金属-碳键的配体。优选,在本发明的该同一实施方案中,使用金属-配体电荷转移配合物 (MLCT),其中非碳配位配体优选是具有强亲电子特性的配体,使得配体将电子从金属原子上引开。代表性非碳配位配体例如还可以从 Comprehensive Coordination Chemistry, Vols. 1-7, G. Wilkinson, Ed., Pergamon Press, 1987 中选择。

[0063] 不想受限于本发明怎样实现的理论,据信对本发明的 OLED 发现的改进的电致发光性能可以归属于各种因素的结合。例如,据认为,选择能够与具有空  $\pi^*$  轨道的碳配位配体形成金属-配体电荷转移 (MLCT) 态的重金属,这种磷光材料产生了高效电致磷光 OLED。由本发明的代表性有机金属化合物获得的电致发光显示了振动微细结构,指示发光来自于具有由有机金属化合物的 MLCT 态和碳配位配体的激发三线态的混合物表示的波函数的激发态。因为辐射发光来自于三线激发态,所以发光被称之为磷光。

[0064] 此外认为,较高能量辐射发光可以通过在碳配位配体上引入吸电子基团和/或通过选择具有强吸电子性质的非碳配位配体来获得。不受限于怎样可以获得较高能量辐射发光的精确理论,据信吸电子基团往往从包括配体和金属原子的最高占据分子轨道 (HOMO) 上移走电子密度,因此改变了基态和激发态的相对能级,使得由基态到激发态的总 MLCT 跃迁能增加。本发明的某些实施方案的优选有机金属化合物因此在碳配位配体和/或具有强吸电子性质的非碳配位配体上包括强吸电子基团。

[0065] 本发明的另一个方面涉及以下发现:引入具有单个单阴离子碳配位配体的发射有机金属化合物的 OLED 比具有双取代碳配位配体的化合物具有明显更高的外量子效率。例如,发现具有化学结构  $[(ppy)Pt(acac)]$  的化合物在室温下产生了强烈的光致磷光。相反,

具有结构  $[\text{Pt}(\text{ppy})_2]$  的化合物在室温下没有产生任何可见的光致磷光。

[0066] 本发明的磷光有机金属化合物具有键接于重过渡金属, 如 Ir 的至少一个单阴离子双齿碳配位配体和至少一个非单阴离子双齿碳配位配体。例如, 本发明的磷光有机金属化合物的代表性实施方案可以通过结合图 5a、5b、5c 和 5d 的单阴离子双齿碳配体的至少一个, 图 6a、6b 和 6c 的非单阴离子双齿碳配位配体的至少一个, 以及重过渡金属如 Ir 来说明。在图 7a-7r 中示出了本发明的磷光有机金属化合物的代表实例以及它们的发射光谱, 应该理解的是, 本发明不限于所示的代表实例。

[0067] 在图 7a-7r 中所示的本发明的磷光有机金属化合物的这些代表性实例的制备如下进行。

#### [0068] 2-(4,6-二氟苯基)吡啶的合成

[0069] 根据 Synlett, 1999, 1, 45-48, 使用  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$  催化剂和  $\text{K}_2\text{CO}_3$  碱, 通过 4,6-二氟苯基硼酸 (Frontier Chemical) 与 2-溴吡啶 (Aldrich) 在 1,2-二甲氧基乙烷中的 Suzuki 偶合来制备 2-(4,6-二氟苯基)吡啶配体前体。

#### [0070] fac-三(2-(4,6-二氟苯基)吡啶根-N, C<sup>2'</sup>)合铱(III)的合成

[0071]  $\text{Ir}(\text{acac})_3$  配合物用 6 当量的 2-(4,6-二氟苯基)吡啶在甘油中在  $180^\circ\text{C}$  下在惰性气体氛围下处理 16 小时。在冷却到室温之后, 将水加入到反应混合物中, 以便沉淀出粗产物。在减压下除去溶剂, 粗黄色产物用甲醇洗涤, 以除去任何未反应的吡啶甲酸。粗产物用二氧化硅: 二氯甲烷柱进行快速层析, 蒸发溶剂和干燥之后获得了约 75% 的纯的黄色 fac-三(2-(4,6-二氟苯基)吡啶根-N, C<sup>2'</sup>)合铱(III)。

#### [0072] $[(2-(4,6-二氟苯基)吡啶基)_2\text{IrCl}]_2$ 的合成

[0073] 涉及  $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  或任何其它 Ir(III) 物质的全部工序在惰性气体氛围中进行, 不管这些化合物的空气稳定性, 主要的问题是它们的氧化稳定性和中间配合物在反应中所用高温下的稳定性。通式  $\text{C-N}_2\text{Ir}(\mu-\text{Cl})_2\text{IrC-N}_2$  的环金属化 Ir(III)  $\mu$ -氯桥接的二聚体通过将  $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  与 4 当量的 2-(4,6-二氟苯基)吡啶在 2-乙氧基乙醇中的混合物在  $130^\circ\text{C}$  下加热 16 小时来合成。通过添加水, 随后过滤和用甲醇洗涤来分离产物。收率 90%。

#### [0074] 双(2-(4,6-二氟苯基)吡啶根-N, C<sup>2'</sup>)(吡啶甲酸根)合铱(III)的合成

[0075]  $[(2-(4,6-二氟苯基)吡啶基)_2\text{IrCl}]_2$  配合物用 2 当量的吡啶甲酸在回流 1,2-二氯乙烷中在惰性气体氛围下处理 16 小时。在冷却到室温之后, 在减压下除去溶剂, 以及粗黄色产物用甲醇洗涤, 以除去任何未反应的吡啶甲酸。粗产物使用二氧化硅: 二氯甲烷柱进行快速层析, 在蒸发溶剂和干燥之后, 获得了约 75% 纯的黄色  $(\text{C-N})_2\text{Ir}(\text{pic})$ 。

#### [0076] 双(2-(4,6-二氟苯基)吡啶根-N, C<sup>2'</sup>)(乙酰基丙酮根)合铱(III)的合成

[0077]  $[(2-(4,6-二氟苯基)吡啶基)_2\text{IrCl}]_2$  配合物用 5 当量的 2,4-戊二酮和 10 当量的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  在回流 1,2-二氯乙烷中在惰性气体氛围下处理 16 小时。在冷却到室温之后, 在减压下除去溶剂, 粗黄色产物用甲醇洗涤。粗产物使用二氧化硅: 二氯甲烷柱进行快速层析, 在蒸发溶剂和干燥之后, 获得了约 75% 纯的黄色  $(\text{C-N})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 。

#### [0078] 氯·双(2-(4,6-二氟苯基)吡啶根-N, C<sup>2'</sup>)(叔丁基异氰化物)合铱(III)的合成

[0079]  $[(2-(4,6-二氟苯基)吡啶基)_2\text{IrCl}]_2$  配合物 (大约 0.002g) 用过量的叔丁基异氰化物在 2mL 的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液中处理 16 小时。

- [0080] 氯·双(2-(4,6-二氟苯基)吡啶根-N, C<sup>2'</sup>)(三苯基膦)合铱(III)的合成
- [0081] [(2-(4,6-二氟苯基)吡啶基)<sub>2</sub>IrCl]<sub>2</sub>配合物(大约0.002g)用过量的三苯基膦在2mL的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液中处理16小时。
- [0082] 氯·双(2-(4,6-二氟苯基)吡啶根-N, C<sup>2'</sup>)(吡啶)合铱(III)的合成
- [0083] [(2-(4,6-二氟苯基)吡啶基)<sub>2</sub>IrCl]<sub>2</sub>配合物(大约0.002g)用过量的吡啶在2mL的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液中处理16小时。
- [0084] 氯·双(2-(4,6-二氟苯基)吡啶根-N, C<sup>2'</sup>)(4-苯基吡啶)合铱(III)的合成
- [0085] [(2-(4,6-二氟苯基)吡啶基)<sub>2</sub>IrCl]<sub>2</sub>配合物(大约0.002g)用过量的4-苯基吡啶在2mL的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液中处理16小时。
- [0086] 氯·双(2-(4,6-二氟苯基)吡啶根-N, C<sup>2'</sup>)(1,2-双(二苯基膦基)乙烷)合铱(III)的合成
- [0087] [(2-(4,6-二氟苯基)吡啶基)<sub>2</sub>IrCl]<sub>2</sub>配合物(大约0.002g)用过量的1,2-双(二苯基膦基)乙烷在2mL的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液中处理16小时。
- [0088] 氯·双(2-(4,6-二氟苯基)吡啶根-N, C<sup>2'</sup>)((R)-(+) -2,2'-双(二-对甲苯基膦基)-1,1'-联萘基)合铱(III)的合成
- [0089] [(2-(4,6-二氟苯基)吡啶基)<sub>2</sub>IrCl]<sub>2</sub>配合物(大约0.002g)用过量的(R)-(+) -2,2'-双(二-对甲苯基膦基)-1,1'-联萘在2mL的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液中处理16小时。
- [0090] 氯·双(2-(4,6-二氟苯基)吡啶根-N, C<sup>2'</sup>)(2,2'-联吡啶)合铱(III)的合成
- [0091] [(2-(4,6-二氟苯基)吡啶基)<sub>2</sub>IrCl]<sub>2</sub>配合物(大约0.002g)用过量的2,2'-联吡啶在2mL的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液中处理16小时。
- [0092] 双(2-(4,6-二氟苯基)吡啶根-N, C<sup>2'</sup>)(氨基乙酸根)合铱(III)的合成
- [0093] [(2-(4,6-二氟苯基)吡啶基)<sub>2</sub>IrCl]<sub>2</sub>配合物(大约0.002g)用过量的氨基乙酸在2mL的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液中处理16小时。
- [0094] 双(2-(4,6-二氟苯基)吡啶根-N, C<sup>2'</sup>)(吡嗪羧酸根)合铱(III)的合成
- [0095] [(2-(4,6-二氟苯基)吡啶基)<sub>2</sub>IrCl]<sub>2</sub>配合物(大约0.002g)用过量的吡嗪羧酸在2mL的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液中处理16小时。
- [0096] 双(2-(4,6-二氟苯基)吡啶根-N, C<sup>2'</sup>)(三(吡唑基)硼酸根)合铱(III)的合成
- [0097] [(2-(4,6-二氟苯基)吡啶基)<sub>2</sub>IrCl]<sub>2</sub>配合物(大约0.002g)用过量的三(吡唑基)硼酸钾在2mL的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液中处理16小时。
- [0098] 双(2-(4,6-二氟苯基)吡啶根-N, C<sup>2'</sup>)(氰化物)合铱(III)的合成
- [0099] [(2-(4,6-二氟苯基)吡啶基)<sub>2</sub>IrCl]<sub>2</sub>配合物(大约0.002g)用过量的氰化钾在2mL的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液中处理16小时。
- [0100] 双(2-(4,6-二氟苯基)吡啶根-N, C<sup>2'</sup>)(硫氰酸根)合铱(III)的合成
- [0101] [(2-(4,6-二氟苯基)吡啶基)<sub>2</sub>IrCl]<sub>2</sub>配合物(大约0.002g)用过量的硫氰化钠在2mL的CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液中处理16小时。
- [0102] 双(2-(4,6-二氟苯基)吡啶根-N, C<sup>2'</sup>)(三苯基膦)(氰化物)合铱(III)的合成
- [0103] [(2-(4,6-二氟苯基)吡啶基)<sub>2</sub>IrCl]<sub>2</sub>配合物(大约0.002g)用过量的三苯基膦

和氰化钾在 2mL 的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液中处理 16 小时。

[0104] 双(2-(4,6-二氟苯基)吡啶根  $-\text{N}, \text{C}^{2'}$ ) (吡啶)(氰化物)合铱(III)的合成

[0105]  $[(2-(4,6-二氟苯基)吡啶基)_2\text{IrCl}]_2$  配合物(大约 0.002g)用过量的吡啶和氰化钾在 2mL 的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液中处理 16 小时。

[0106] 双(1-(4,5-二氟苯基)吡啶基  $-\text{N}, \text{C}^{2'}$ ) (吡啶甲酸根)合铱(III)的合成

[0107] 通式  $\text{C}-\text{N}_2\text{Ir}(\mu-\text{Cl})_2\text{IrC}-\text{N}_2$  的环金属化 Ir(III)  $\mu$ -氯桥接的二聚体通过将  $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  与 1 当量的 2-(4,5-二氟苯基)吡啶在 2-乙氧基乙醇中的混合物在  $130^\circ\text{C}$  下加热 16 小时来合成。通过添加水,随后过滤和用甲醇洗涤来分离粗产物。粗  $[(1-(4,5-二氟苯基)吡啶基)_2\text{IrCl}]_2$  配合物用 2 当量的吡啶甲酸在回流 1,2-二氯乙烷在惰性气体氛围下处理 16 小时。在冷却到室温之后,在减压下除去溶剂,以及粗黄色产物用甲醇洗涤,以除去任何未反应的吡啶甲酸。粗产物用二氧化硅:二氯甲烷柱进行快速层析,在蒸发溶剂和干燥之后,获得了纯无色  $(\text{C}-\text{N})_2\text{Ir}(\text{pic})$ 。

[0108] 在图 8a-8d 中也显示了来自图 7a-7r 的磷光有机金属化合物的化学结构以及包括这些化合物的一些配体。

[0109] 本发明的代表性实施方案的一个实例是双(4,6-二氟苯基)吡啶根  $-\text{N}, \text{C}^{2'}$  吡啶甲酸根合铱(III) ( $\text{FIrpic}$ ),它在 OLED 中用作磷光掺杂剂,以便产生有效的蓝色电致磷光。 $\text{FIrpic}$  的合成如下所示。根据 Synlett, 1999, 1, 45-48, 使用  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$  催化剂和  $\text{K}_2\text{CO}_3$  碱,通过 4,6-二氟苯基硼酸 (Frontier Chemical) 与 2-溴吡啶 (Aldrich) 在 1,2-二甲氧基乙烷的 Suzuki 偶联来制备 2-(4,6-二氟苯基)吡啶配体前体。接着,合成  $[(2-(4,6-二氟苯基)吡啶基)_2\text{IrCl}]_2$  配合物。涉及  $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  或任何其它 Ir(III) 物质的全部工序在惰性气体氛围中进行,不管这些化合物的空气稳定性如何,主要的问题是它们的氧化稳定性和中间配合物在反应中所用高温下的稳定性。通式  $\text{C}-\text{N}_2\text{Ir}(\mu-\text{Cl})_2\text{IrC}-\text{N}_2$  的环金属化 Ir(III) 二氯桥接的二聚体通过将  $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Next Chimica) 与 4 当量的 2-(4,6-二氟苯基)吡啶在 2-乙氧基乙醇 (Aldrich Sigma) 中的混合物在  $130^\circ\text{C}$  下加热 16 小时来合成。产物通过添加水,随后过滤和用甲醇洗涤来分离,获得了 90% 的收率。

[0110] 合成  $(\text{C}-\text{N})_2\text{Ir}(\text{pic})$  配合物的一般工序如下所示。 $[(\text{C}-\text{N})_2\text{IrCl}]_2$  配合物用 2 当量的吡啶甲酸 (Aldrich Sigma) 在回流 1,2-二氯乙烷中在惰性气体氛围下处理 16 小时。在冷却到室温之后,在减压下除去溶剂,以及粗黄色产物用甲醇洗涤,以除去任何未反应的吡啶甲酸。粗产物用二氧化硅:二氯甲烷柱进行快速层析,在蒸发溶剂和干燥之后,获得了约 75% 纯的黄色  $(\text{C}-\text{N})_2\text{Ir}(\text{pic})$ 。

[0111] 在本发明的一个代表性实施方案中,我们用由导电有机主体到具有两个 2-(4,6-二氟-苯基)吡啶作为两个单阴离子双齿碳配位配体(环金属化)和吡啶甲酸根配体作为非单阴离子双齿碳配位配体的铱配合物的能量转移而证明了蓝色电致磷光。参阅 Lamansky, S., Djurovich, P., Murphy, D., Abdel-Razzaq, F., Adachi, C., Burrows, P. E., Forrest, S. R., 和 Thompson, M. E., J. Am. Chem. Soc. (在印刷中)。氟基团(属于吸电子取代基)的引入导致了三线态激子能量的增加和因此与  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  的磷光相比的磷光的蓝移。使用双(4,6-二氟苯基)吡啶根  $-\text{N}, \text{C}^{2'}$  吡啶甲酸根合铱(III) ( $\text{FIrpic}$ ),我们获得了  $(5.7 \pm 0.3)\%$  的最高外量子 EL 效率 ( $\eta_{\text{ext}}$ ) 和  $(6.3 \pm 0.3) \text{ lm/W}$  的发光功率系数 ( $\eta_p$ )。据我们掌握的知识,这是有效蓝色电致磷光的第一次报道(参阅 Adachi, C., Baldo, M. A.,

Thompson, M. E. 和 Forrest, S. R., Material Research Society, Fall Meeting Boston, MA, 1999; Wu, Q. G., Lavigne, J. A., Tao, Y., D'Iorio, M. 和 Wang, S. N., Inorg. Chem., 39, 5248-5254 (2000); 以及 Ma, Y. G., Lai, T. S., 和 Wu, Y., Adv. Mat., 12, 433-435 (2000)), 与迄今报道的最近蓝色荧光发射器相比, 提供了效率的显著改进。参阅 Grice, A. W., Bradley, D. D. C., Bernius, M. T., Inbasekaran, M., Wu, W. W. 和 Woo, E. P., Appl. Phys. Lett., 73, 629-931 (1998); Hosokawa, C., Higashi, H., Nakamura, H. 和 Kusumoto, T., Appl. Phys. Lett., 67, 3853-3855 (1995); 以及 Hosokawa, C., Eida, M., Matsuura, M., Fukuoka, K., Nakamura, H. 和 Kusumoto, T., Synth. Met., 91, 3-7 (1997)。

[0112] 图 1a 显示了在三种不同铱型磷光体的稀 ( $10^{-5}$ ) 氯仿溶液中的光致发光 (PL) 光谱: 双 (2-苯基吡啶根-N, C<sup>2'</sup>) (乙酰基丙酮根) 合铱 [ $\text{ppy}_2\text{Ir}(\text{acac})$ ] (曲线 c), 双 (4,6-二氟苯基)-吡啶根-N, C<sup>2'</sup>) (乙酰基丙酮根) 合铱 [ $\text{FIr}(\text{acac})$ ] (曲线 b) 和  $\text{FIrpic}$  (曲线 a), 证明了随配体改变的光谱偏移。图 1a 还显示了这些铱配合物的分子结构: ( $\text{FIrpic}$ ) (结构 a); [ $\text{FIr}(\text{acac})$ ] (结构 b); 和 [ $\text{ppy}_2\text{Ir}(\text{acac})$ ] (结构 c)。重金属铱的存在导致了强自旋轨道偶合和金属配体电荷转移, 使得激子快速系间穿越到辐射三线态拓扑空间 (manifold)。参阅 King, K. A., Spellane, P. J. 和 Watts, R. J., J. Am. Chem. Soc., 107, 1431-1432 (1985); 和 Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Kwong, R.; Tsyba, L.; Bortz, M.; Mui, B.; Bau, R.; Mark E. Thompson, M. E.; Inorganic Chemistry, 40, 1704-1711 (2001)。所有这三种配合物在流体溶液中获得  $\Phi_{\text{pl}} = 0.5-0.6$  的高光致发光效率。通过将吸电子氟原子引入到 2-苯基吡啶的 4,6-位, 三线激发态在  $\text{FIr}(\text{acac})$  的 PL 峰中经历了  $\sim 40\text{nm}$  的蓝移, 与绿色发射  $\text{ppy}_2\text{Ir}(\text{acac})$  相比。此外,  $\text{FIr}(\text{acac})$  的乙酰基丙酮根配体 (acac) 用吡啶甲酸根 (即  $\text{FIrpic}$ ) 置换导致了另外的  $\sim 20\text{nm}$  蓝移。

[0113] 有机发光器件 (OLED) 种植在具有  $\sim 20\ \Omega/\square$  的表面电阻的用  $\sim 130\text{nm}$  厚氧化铟锡 (ITO) 层预涂布的玻璃基材上。在有机层沉积之前, 基材用溶剂脱脂, 再通过接触 UV-臭氧环境来清洗 5 分钟, 此后, 它被立即装载到蒸发系统中。用  $\sim 4 \times 10^{-8}$  托的底压, 使用真空内罩交换机理, 在不中断真空的情况下连续种植有机和金属阴极层。首先, 先后分别沉积  $10\text{nm}$  厚铜酞菁 ( $\text{CuPc}$ ) 空穴注入层和  $30\text{nm}$  厚 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯 ( $\alpha$ -NPD) 空穴迁移层 (HTL)。接着, 由热共沉积法制备由掺杂到 4,4'-N,N'-二咔唑联苯 (CBP) 主体中的 6%  $\text{FIrpic}$  组成的  $30\text{nm}$  厚发光层 (EML)。最后, 使用  $30\text{nm}$  厚的双 (2-甲基-8-喹啉根)-4-苯基苯酚铝 (III) ( $\text{BAIq}$ ) 层以将电子迁移和注入到 EML 中。具有矩形  $2\text{mm} \times 2\text{mm}$  开口的荫罩用于确定先后由  $1\text{nm}$  厚 LiF 层和  $100\text{nm}$  厚 Al 层组成的阴极。在沉积之后, 该器件用 UV 环氧树脂在  $< 1\text{ppm}$  氧和水的氮气氛围下包封。我们发现, 在高度真空中进行整个层沉积工艺对获得高效率是重要的。假设 CBP 三线态峰波长 (参阅 Baldo, M. A. 和 Forrest, S. R., Phys. Rev. B62, 10958-10966 (2000)) 是  $\lambda = 484\text{nm}[(2.56 \pm 0.10)\text{eV}]$ , 与  $\text{FIrpic}$  的  $\lambda = 475\text{nm}[(2.62 \pm 0.10)\text{eV}]$  相比 (参看图 3 的光谱), 吸热转移过程可以被中等能量的无辐射缺陷状态的存在所中断。氧或水的引入可以是这些缺陷的来源。事实上, 我们已经发现, 在制备过程的任何时刻中断真空和接触空气或纯化氮 ( $< 1\text{ppm}$  氧和水) 导致效率比这里报道的值降低的系数至少为  $10^2$ 。对于应用通常放热能量转移机理的绿色和红色电致磷光 OLED 没有发现类似的环境敏感性。

[0114] 图 1b 显示了以下 OLED 结构的电致发光光谱: ITO/ $\text{CuPc}$  ( $10\text{nm}$ )/ $\alpha$ -NPD ( $30\text{nm}$ )/

掺杂 6% FIrpic 的 CBP 主体 (30nm)/BAIq(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)。EL 光谱在  $\lambda_{\max} = 475\text{nm}$  的峰波长和在  $\lambda_{\text{sub}} = 495\text{nm}$  和  $540\text{nm}$  (箭头) 的其它亚峰具有最高值,它一般与 PL 光谱形状一致。在图 1b 的插图中显示了 FIrpic OLED 的 ( $x = 0.16, y = 0.29$ ) 的 The Commission Internationale de L'Eclairage(CIE) 坐标以及绿色 ( $\text{Ir(ppy)}_3$ ) ( $x = 0.28, y = 0.62$ ) 和红色 ( $\text{Btp}_2\text{Ir(acac)}$ ) ( $x = 0.67, y = 0.33$ ) 电致磷光器件的坐标。还需要通过配体的分子设计来进一步调整蓝色的色纯度,以便与用于视频显示器的 National Television Standards Committee(NTSC) 推荐的蓝色更一致 (插图中的下顶点)。

[0115] 图 2 显示了以下 OLED 结构的随电流密度变化的外电致发光量子效率 ( $\eta_{\text{ext}}$ : 实心正方形) 和功率系数 ( $\eta_p$ : 空心环): IT0/CuPc(10nm)/ $\alpha$ -NPD(30nm)/掺杂 6% FIrpic 的 CBP 主体 (30nm)/BAIq(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)。分别在  $J = 0.5\text{mA}/\text{cm}^2$  和  $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$  处获得了最高  $\eta_{\text{ext}} = (5.7 \pm 0.3)\%$  (对应于  $\sim 30\%$  的内效率) 和  $(6.3 \pm 0.3)\text{lm}/\text{W}$  的发光功率系数 ( $\eta_p$ )。虽然该器件显示了先前归因于三线态-三线态湮灭的随电流增加的  $\eta_{\text{ext}}$  的逐渐增加 (参阅 Adachi, C., Baldo, M. A. 和 Forrest, S. R., J. Appl. Phys., 87, 8049-8055 (2000); Baldo, M. A., Adachi, C. 和 Forrest, S. R., Phys. Rev. B 62, 10967-10977 (2000); 以及 Adachi, C., Kwong, R. C. 和 Forrest, S. R., Organic Electronics, 2, (2001) (在印刷中)), 但即使在  $J = 100\text{mA}/\text{cm}^2$  的高电流下也获得了  $6400\text{cd}/\text{m}^2$  的最高亮度, 其中  $\eta_{\text{ext}} = 3.0\%$ 。这些值可有利地与具有类似蓝色发光光谱的荧光器件的  $\eta_{\text{ext}} = 2.4\%$  相比。参阅 Hosokawa, C., Higashi, H., Nakamura, H. 和 Kusumoto, T., Appl. Phys. Lett., 67, 3853-3855 (1995)。图 2 的插图显示了 CBP 主体和 FIrpic 客体的三线态能级的能级图。由于 CBP 和 FIrpic 三线态能级的能量布阵, 放热和吸热转移二者是可能的。这里,  $\kappa_g$  和  $\kappa_h$  是在客体 (磷光体) 和主体分子上的三线态的辐射衰变率, 还表示了在 CBP 和 FIrpic 之间的放热 (向前) ( $\kappa_f$ ) 和吸热 (反向) ( $\kappa_r$ ) 能量转移的速率。因为 CBP 主体 ( $2.56 \pm 0.10\text{eV}$ ) 的三线态能级稍低于 FIrpic 的三线态能级 ( $2.62 \pm 0.10\text{eV}$ ) (图 2 的插图), 所以可以推断出由 FIrpic 到 CBP 的放热能量转移。注意, 在小 J 处的明显跌落是普通电致磷光的非特征。这是存在能量消散途径的后向能量转移的灵敏度的指征, 当三线态的密度太低而不能充满这些寄生机构时, 通过非辐射三线态重组而降低了效率。另外, 不平衡的空穴和电子注入到 EML 中也能够造成跌落。

[0116] 图 3 显示了 6% -FIrpic:CBP 薄膜 (100nm 厚) 在 Si 基片上在氮脉冲激发下 ( $\sim 500\text{ps}$ ) 在  $T = 100\text{K}$  下的瞬时衰变的拖尾图象。两种不同的衰变过程 (即瞬发和延迟磷光) 以及它们的光致发光光谱被证明: 虚线 = 瞬发和实线 = 延迟。还示出了在  $10\text{K}$  下获得的 CBP 磷光光谱。除了 FIrpic 的瞬发磷光以外, 我们发现了在 CBP 三线态寿命之后的持续  $\tau \sim 10\text{ms}$  的极长衰变组分。瞬发磷光具有比 FIrpic ( $2\mu\text{sec}$ ) 的溶液磷光寿命稍短的寿命。因为该慢速组分的 PL 光谱与 FIrpic PL 一致, 这支持发生由 FIrpic 到 CBP 的放热能量转移的结论。该三线态然后通过 CBP 主体分子迁移, 最后重新吸热转移到 FIrpic, 导致所发现的延迟磷光。由于激发态的寿命显著不同, 即  $\kappa_h \ll \kappa_g$  ( $\kappa_h$  和  $\kappa_g$  是分别在主体和客体分子上的三线态的辐射衰变率), 如所需那样, 三线态激子延迟起源于 FIrpic。这里, 在瞬发发射光谱中集中在  $\lambda_{\max} = 400\text{nm}$  的低强度蓝色发射归因于 CBP 的荧光, 它具有  $\ll 100\text{ns}$  的短暂寿命, 明显比 FIrpic 的短暂衰变更短。对由苊三线态到 Ru MLCT 激发态的能量转移发现了类似的过程, 导致了长 Ru-MLCT 激发态寿命。参阅 Ford, W. E., Rodgers, M. A. J. ;

J. Phys. Chem., 96, 2917-2920 (1992); Harriman, A.; Hissler, M.; Khatyr, A.; Ziessel, R.; Chem. Commun., 735-736 (1999)。

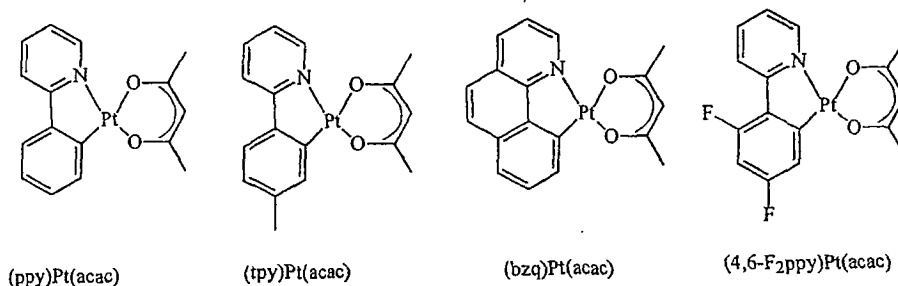
[0117] 图4显示了100nm厚6% -FIrpic:CBP薄膜在Si硅片上在氮脉冲激发( $\sim 500\text{ps}$ )下在 $T = 50\text{K}$ 、 $100\text{K}$ 、 $200\text{K}$ 和 $300\text{K}$ 下的瞬时磷光衰变特性。图4的插图显示了掺杂到CBP中的FIrpic的光致发光(PL)效率( $\eta_{\text{PL}}$ )的温度依赖性。在当温度从 $50\text{K}$ 增加到 $200\text{K}$ 时 $\eta_{\text{PL}}$ 有轻微升高之后,它在更高的温度下再次下降。瞬时衰变特性也具有温度依赖性。尤其,在 $T = 50\text{K}$ 和 $100\text{K}$ 下发现了非指数衰变时间的显著下降。 $\eta_{\text{PL}}$ 从 $T = 300\text{K}$ 到 $200\text{K}$ 的提高归因于FIrpic的非辐射衰变的抑制。然而, $\eta_{\text{PL}}$ 在 $T \sim 200\text{K}$ 以下的增加是从CBP到FIrpic的能量转移的吸热过程推迟的标志,导致辐射三线态激子的损失。因为我们在 $T = 300\text{K}$ 没有发现延迟组分,借助热,从CBP到FIrpic的能量转移是非常有效的。相反, $\text{Ir}(\text{ppy})_3\text{:CBP}$ 的PL强度显示无温度依赖性以及没有这种慢速组分在低温下的证据,表面在低三线态能量客体系统中缺乏后向能量转移。

[0118] 如上所述,我们在这里已使用FIrpic作为磷光体分子证明了有效的蓝色电致磷光。由于磷光体三线态的能量与掺杂它的4,4'-N,N'-二咔唑联苯(CBP)导电主体分子的能量相差不大,清楚地发现了能量从磷光体到主体的放热转移以及从主体返回到磷光体的后续吸热转移。使用该三线态能量转移方法,我们提高了来自较高能量的磷光体的蓝色三线态的发射。吸热能量转移的存在通过CBP和FIrpic的低温磷光光谱以及CBP:FIrpic的光致发光强度的最高值在 $T \sim 200\text{K}$ 的出现所证实。使用该方法,获得了 $(5.7 \pm 0.3)\%$ 的非常高的最大外量子效率和 $(6.3 \pm 0.3)\text{lm/W}$ 的发光功率效率。电致发光(EL)光谱在 $\lambda_{\text{max}} = 470\text{nm}$ 的波长具有最高值,在 $\lambda_{\text{sub}} = 495\text{nm}$ 和 $540\text{nm}$ 具有其它的峰,导致了 $x = 0.16$ 和 $y = 0.29$ 的Commission Internationale de L'Eclairage(CIE)坐标。

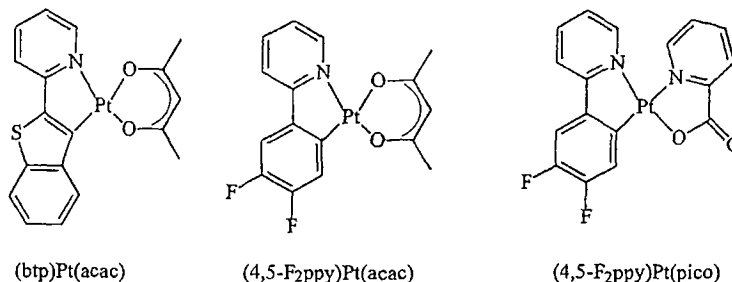
[0119] 本发明的有机金属化合物的其它代表性实施方案目的在于能提供有效磷光的一类新型铂配合物。代表性配合物具有单一有机金属配体(环金属化)和双齿配位配体(如乙酰基丙酮根)。以下给出了这些配合物的几个实例以及它们的光谱。来自这些配合物的发射光谱显示了振动微细结构,与磷光跃迁中的强配体 $\pi-\pi^*$ 特性一致。强配体 $\pi-\pi^*$ 特性也与发射能量强烈取决于配体的性质的事实一致,如在以下光谱中所示那样。来自这些配合物的发射由金属与配体电荷转移(MLCT)和配体型跃迁的混合物导致。MLCT对于提高系间穿越和磷光的效率是关键。该发射由环金属化配体及在Pt离子和该配体之间的MLCT所控制。发射光谱仅轻微受乙酰基丙酮根配体(acac)变换为吡啶甲酸(pico)的影响,如对于以下 $(\text{ppy})\text{PtX}$ 配合物所示那样。该次要的转移最可能由于由pico配体引起的Pt型HOMO能级的偏移而发生,导致MLCT的红移和发射光谱的相应红移。

[0120] 这些配合物之一,即(2-(4,5-二氟苯基)吡啶根)(乙酰基丙酮根)合铂用作聚合物OLED中的磷光掺杂剂和提供了与光致发光光谱相同的发射光谱和1.3%的外量子效率。

[0121]



[0122]



[0123] 作为本发明的代表性电致磷光化合物,碳配位配体形成了包括有机金属碳-金属键及金属原子和氮、硫或氧基团之间的配价键的环金属化环,例如,(2-苯基吡啶根-N,C<sup>2'</sup>) (乙酰基丙酮根)合铂(II),这里称之为Pt(ppy)(acac)或(ppy)Pt(acac)。键接于金属的碳原子可以作为取代或未取代饱和烃;取代或未取代芳族体系,例如亚苯基或萘化合物;或取代或未取代杂环体系(它例如可以包括取代或未取代噻吩,呋喃,吡啶和吡咯)的一部分存在。还可以独立选择在与金属原子形成配价键的环金属化环中的基团,以包括取代或未取代饱和烃;取代或未取代芳族体系,例如亚苯基或萘化合物;或取代或未取代杂环体系(它例如可以包括噻吩、呋喃、吡啶和吡咯)。

[0124] 本发明的这些代表性化合物的制备如下所示来完成。涉及K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>或任何其它Pt物质的所有工序在惰性气体氛围中进行,不管这些化合物的空气稳定性如何,主要问题是它们的氧化稳定性和中间配合物在反应中所用高温下的稳定性。除非另有规定,用Bruker AMX360 MHz或500MHz仪器记录NMR光谱。用具有电子碰撞电离的HewlettPackard GC/MS仪器和5873质量敏感型检测器获取实心探针MS光谱。在Princeton大学的Frik Chem Laboratories进行高精度质谱法。在University of Illinois, Urbana-Champaigne的Microanalysis Laboratory记录元素分析数据。

[0125] 根据Cave G.W.V., Fanizzi F.P., Deeth R.J., Errington W., Rourke J.P., Organometallics; 2000, 19, 1355, 制备在研究中使用的含有环金属化碳、氮配体(C, N)的结构[Pt(C-N)(μ-Cl)<sub>2</sub>Pt(C-N)]的Pt(II) μ-氯桥接的二聚体。

[0126] (2-苯基吡啶根-N,C<sup>2'</sup>) (乙酰基丙酮根)合铂(II) [Pt(ppy)(acac)]。将100mg的Pt(ppy)(μ-Cl)<sub>2</sub>Pt(ppy)二聚体, 25mg的2,4-戊二酮和85mg的无水碳酸钠在8ml的2-乙氧基乙醇中在惰性气体氛围下在100℃下回流15小时。冷却到室温,添加冷水和过滤,获得了粗产物,再干燥和快速层析(二氧化硅/二氯甲烷),然后获得了亮黄绿色固体(36%收率)。<sup>1</sup>HNMR(360MHz, 丙酮-d<sub>6</sub>), ppm: 9.00(d, 1H, J 5.8Hz), 8.02(dt, 1H, J 1.6, 7.4Hz), 7.89(d, 1H, J 7.9Hz), 7.57(dd, 1H, J 1.6, 7.4Hz), 7.51(dd, 1H, J 1.6, 7.9Hz), 7.32(dt, 1H, J 1.6, 6.8Hz), 7.11(dt, 1H, J 1.6, 7.9Hz), 7.04(dt, 1H, J 1.6, 7.4Hz), 5.55(s, 1H), 1.96(s, 3H), 1.95(s, 3H)。参阅图12, 化合物序号5。还参阅图9(a)。



[0127] (2-(对甲苯基)吡啶根-N, C<sup>2'</sup>')(乙酰基丙酮根)合铂(II) [Pt(tpy)(acac)]。将 100mg 的 Pt(tpy)(μ-Cl)<sub>2</sub>Pt(tpy) 二聚体, 25mg 的 2,4-戊二酮和 85mg 的无水碳酸钠在 8ml 的 2-乙氧基乙醇中在惰性气体氛围下在 100℃ 下回流 15 小时。冷却到室温, 添加冷水和过滤, 获得了粗产物, 再干燥和快速层析(二氧化硅/二氯甲烷), 然后获得了亮黄绿色固体(42% 收率)。<sup>1</sup>H NMR(360MHz, CDCl<sub>3</sub>), ppm: 8.94(d, 1H, J5.9Hz), 7.74(t, 1H, J6.8Hz), 7.53(d, 1H, J7.8Hz), 7.39(s, 1H), 7.30(d, 1H, J7.8Hz), 7.04(t, 1H, J6.8Hz), 6.88(d, 1H, J7.8Hz), 5.45(s, 1H), 2.00(s, 3H), 1.98(s, 3H), 1.95(s, 3H)。参阅图 12, 化合物序号 1。还参阅图 9(b)。

[0128] (7,8-苯并喹啉根-N, C<sup>3'</sup>')(乙酰基丙酮根)合铂(II) [Pt(bzq)(acac)]。将 100mg 的 Pt(bzq)(μ-Cl)<sub>2</sub>Pt(bzq) 二聚体, 25mg 的 2,4-戊二酮和 85mg 的无水碳酸钠在 8ml 的 2-乙氧基乙醇中在惰性气体氛围下在 100℃ 下回流 15 小时。冷却到室温, 添加冷水和过滤, 获得了粗产物, 再干燥和快速层析(二氧化硅/二氯甲烷), 然后获得了亮黄色固体(27% 收率)。<sup>1</sup>H NMR(360MHz, 丙酮-d<sub>6</sub>), ppm: 9.13(d, 1H, J5.4Hz), 8.25(d, 1H, J8.3Hz), 7.75(m, 2H), 7.50-7.57(m, 3H), 7.44(dd, 1H, J5.4, 5.4Hz), 5.52(s, 1H), 2.04(s, 6H)。参阅图 12 化合物序号 2。还参阅图 9(c)。

[0129] (2-苣基吡啶根-N, C<sup>2'</sup>')(乙酰基丙酮根)合铂(II) [Pt(bzpy)(acac)]。将 100mg 的 Pt(bzpy)(μ-Cl)<sub>2</sub>Pt(bzpy) 二聚体, 25mg 的 2,4-戊二酮和 85mg 的无水碳酸钠在 8ml 的 2-乙氧基乙醇中在惰性气体氛围下在 100℃ 下回流 15 小时。冷却到室温, 添加冷水和过滤, 获得了粗产物, 再干燥和快速层析(二氧化硅/二氯甲烷), 然后获得了亮黄绿色固体(20% 收率)。<sup>1</sup>H NMR(500MHz, CDCl<sub>3</sub>), ppm: 8.88(d, 1H), 7.71(t, 1H), 7.35-7.43(m, 2H), 7.13(t, 1H), 6.98-7.02(m, 2H), 6.91(t, 1H), 5.49(s, 1H), 4.16(s, 2H), 1.96(s, 3H), 1.95(s, 3H)。

[0130] (2-(2'-噻吩基)吡啶根-N, C<sup>3'</sup>')(乙酰基丙酮根)合铂(II) [Pt(thpy)(acac)]。将 100mg 的 Pt(thpy)(μ-Cl)<sub>2</sub>Pt(thpy) 二聚体, 25mg 的 2,4-戊二酮和 85mg 的无水碳酸钠在 8ml 的 2-乙氧基乙醇中在惰性气体氛围下在 100℃ 下回流 15 小时。冷却到室温, 添加冷水和过滤, 获得了粗产物, 再干燥和快速层析(二氧化硅/二氯甲烷), 然后获得了亮橙色固体(20% 收率)。<sup>1</sup>H NMR(500MHz, CDCl<sub>3</sub>), ppm: 8.78(d, 1H), 7.67(t, 1H), 7.46(d, 1H), 7.26(d, 1H), 7.17(d, 1H), 6.86(t, 1H), 5.46(s, 1H), 1.98(s, 3H), 1.95(s, 3H)。

[0131] (2-(2'-(4',5'-苯并噻吩基)吡啶根-N, C<sup>3'</sup>')(乙酰基丙酮根)合铂(II) [Pt(btp)(acac)]。将 100mg 的 Pt(btp)(μ-Cl)<sub>2</sub>Pt(btp) 二聚体, 25mg 的 2,4-戊二酮和 85mg 的无水碳酸钠在 8ml 的 2-乙氧基乙醇中在惰性气体氛围下在 100℃ 下回流 15 小时。冷却到室温, 添加冷水和过滤, 获得了粗产物, 再干燥和快速层析(二氧化硅/二氯甲烷), 然后获得了橙红色固体(20% 收率)。<sup>1</sup>H NMR(360MHz, CDCl<sub>3</sub>), ppm: 8.90(d, 1H, J5.9Hz), 8.75-8.79(m, 1H), 7.77-7.81(m, 1H), 7.71(dt, 1H, J1.5, 7.8Hz), 7.27-7.34(m, 3H), 6.95(dt, 1H, J1.5, 6.8Hz), 5.54(s, 1H), 2.08(s, 3H), 2.01(s, 3H)。参看图 12 化合物序号 3。还参看图 9(e)。

[0132] (2-(4',6'-二氟苯基)吡啶根-N, C<sup>2'</sup>')(乙酰基丙酮根)合铂(II) [Pt(4,6-F<sub>2</sub>ppy)(acac)]。将 131mg 的 Pt(4,6-F<sub>2</sub>ppy)(μ-Cl)<sub>2</sub>Pt(4,6-F<sub>2</sub>ppy) 二聚体, 43mg 的 2,4-戊二酮和 109mg 的无水碳酸钠在 10ml 的 2-乙氧基乙醇中在惰性气体氛围下在 100℃

下回流 15 小时。冷却到室温,添加冷水和过滤,获得了粗产物,再干燥和快速层析(二氧化硅/二氯甲烷),然后获得了亮黄色固体。 $^1\text{H}$  NMR(360MHz,丙酮- $d_6$ ), ppm:9.06(d, 1H, J1.0, 5.9Hz), 8.08–8.13(m, 1H), 8.01(dt, 1H, J1.5, 8.3Hz), 7.38–7.43(m, 1H), 7.05(dd, 1H, J2.4, 9.3Hz), 6.69–6.76(m, 1H), 5.61(s, 1H), 2.01(s, 3H), 1.99(s, 3H)。参看图 12 化合物序号 4。还参看图 9(d)。

[0133] (2-(4',5'-二氟苯基)吡啶根-N,C $^{2'}$ )(乙酰基丙酮根)合铂(II)[Pt(4,5-F $_2$ ppy)(acac)]。将 68mg 的 Pt(4,5-F $_2$ ppy)( $\mu$ -Cl) $_2$ Pt(4,5-F $_2$ ppy)二聚体,36mg 的 2-吡啶甲酸和 57mg 的无水碳酸钠在 5ml 的 2-乙氧基乙醇中在惰性气体氛围下在 100℃下回流 15 小时。冷却到室温,添加冷水和过滤,获得了粗产物,在干燥和快速层析(二氧化硅/二氯甲烷)之后,获得了亮黄色固体。 $^1\text{H}$  NMR(360MHz,丙酮- $d_6$ ), ppm:8.99(d, 1H, J5.7Hz), 8.06(dt, 1H, J2.3, 8.0Hz), 7.90(d, 1H, J8.0Hz), 7.62–7.68(m, 1H), 7.37(tt, 1H, J1.7, 5.7Hz), 7.20–7.25(m, 1H), 5.58(s, 1H), 1.99(s, 3H), 1.98(s, 3H)。参看图 12 化合物序号 6。还参看图 9(f)。

[0134] (2-(4',5'-二氟苯基)吡啶根-N,C $^{2'}$ )(2-吡啶甲酸根)合铂(II)[Pt(4,5-F $_2$ ppy)(pico)]。将 69mg 的 Pt(4,5-F $_2$ ppy)( $\mu$ -Cl) $_2$ Pt(4,5-F $_2$ ppy)二聚体,30mg 的 2-吡啶甲酸和 52mg 的无水碳酸钠在 5ml 的 2-乙氧基乙醇中在惰性气体氛围下在 100℃下回流 15 小时。冷却到室温,添加冷水和过滤,获得了粗产物,在干燥和快速层析(二氧化硅/二氯甲烷)之后,获得了亮黄色固体。 $^1\text{H}$  NMR(500MHz, CDCl $_3$ ), ppm:9.15(d, 1H, J5.6Hz), 9.05(d, 1H, J5.6Hz), 8.08–8.21(m, 2H), 7.89(td, 1H, J1.2, 8.0Hz), 7.68–7.71(m, 1H), 7.54(d, 1H, J8.0Hz), 7.32–7.36(m, 1H), 7.12–7.20(m, 2H)。参看图 12 化合物序号 7。还参看图 9(g)。

[0135] (2-(4'-氰基苯基)吡啶根-N,C $^{2'}$ )(乙酰基丙酮根)合铂(II)[Pt(cppy)(acac)]。将 69mg 的 Pt(cppy)( $\mu$ -Cl) $_2$ Pt(cfppy)二聚体,58mg 的 2-吡啶甲酸和 52mg 的无水碳酸钠在 5ml 的 2-乙氧基乙醇中在惰性气体氛围下在 100℃下回流 15 小时。冷却到室温,添加冷水和过滤,获得了粗产物,在干燥和快速层析(二氧化硅/二氯甲烷)之后,获得了亮黄色固体。 $^1\text{H}$ NMR(360MHz,丙酮- $d_6$ ), ppm:9.07(dt, 1H, J1.0, 5.9Hz), 8.14(dt, 1H, J1.5, 7.8Hz), 8.05(dt, 1H, J1.0, 8.3Hz), 7.77–7.79(m, 2H), 7.46–7.50(m, 1H), 7.43(dd, 1H, J1.5, 8.3Hz), 5.61(s, 1H), 2.01(s, 6H)。

[0136] OLED 制备和测试。将聚合物共混物 OLED 的氯仿溶液旋涂在带花纹的预清洁和氧等离子体处理的氧化铟锡(ITO)涂布的玻璃基材上,再用真空沉积三(8-羟基喹啉酸根)合铝(III)和/或 Mg:Ag(10:1 重量比)阴极(500Å)分别作为单层和异质结构体系覆盖。一般,7.5ml 的氯仿溶液含有 100mg 的 PVK,40mg 的 PBD 和 2.5mg 的 (4,5-F $_2$ ppy)Pt(acac)。选择的旋涂条件(3000RPM,40s, Specialty Coating Systems, Inc.)获得了 1300±20Å 厚的 PVK:PBD:染料薄膜,通过椭圆光度法测定(装有 He:Ne 激光的 Rudolph 自动椭圆光度计)。在旋涂之前,溶液用 0.2  $\mu\text{m}$  过滤器过滤。三(8-羟基喹啉)铝(III)(Sigma-Aldrich, Inc)(Alq $_3$ )在使用之前纯化。对器件的所有测量在空气中在室温下进行。器件电流-电压和光强度特性通过具有偶联于 Newport 1835-C Optical Meter 的 Keithley2400 SourceMeter/2000 Multimeter 的 National Instruments 使用 LabVIEW™ 程序来测量。在室温下用 PTI QuantaMaster™ ModelC-60SE 分光荧光计记录电致发光光谱。

[0137] 可以使用在制备 OLED 的领域中的那些熟练人员已知的其它方法。

[0138] 自从发现磷光材料能够用作高效 OLED 中的发光材料以来,现在对于寻找更有效的电致磷光材料和含有这些材料的 OLED 结构具有很浓厚的兴趣。使用磷光掺杂剂 fac 三(2-苯基吡啶)合铱( $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ )的高效有机发光器件(OLED)已使用几种不同的导电主体材料证实。例如参阅 M. A. Baldo 等人, Nature, vol. 395, 151(1998); D. F. O'Brien 等人, Appl. Phys. Lett., vol. 74, 442(1999); M. A. Baldo 等人, Appl. Phys. Lett., vol. 75, 4(1999); T. Tsutsui 等人, Japanese. J. Appl. Phys., Part 2, vol. 38, L1502(1999); C. Adachi 等人, App. Phys. Lett., vol. 77, 904(2000); M. J. Yang 等人, Japanese J. Appl. Phys., Part 2, vol. 39, L828(2000); 以及 C. L. Lee 等人, Appl. Phys. Lett., vol. 77, 2280(2000)。因为发绿光  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  的金属-配体电荷转移态的三线态能级是在 2.5eV 和 3.0eV 之间,在约 400nm 处具有峰波长的深蓝色荧光团,如 4,4'-N,N'-二咔唑联苯(CBP)可能是作为三线态能量转移和激子限制介质的候选物。使用在 CBP 中的 6-10%  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  获得了有效的  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  磷光。除了在掺杂剂和主体之间的能量共振以外,主体层中的电荷载体注入和迁移的控制据信对于获得辐射激子的有效形成是必要的。使用掺杂到 CBP 中的  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  以及 2,9-二甲基-4,7-二苯基-菲咯啉(BCP)电子迁移和激子阻挡层的高电致磷光效率。M. A. Baldo 等人, Appl. Phys. Lett., vol. 75, 4(1999)。在该器件中,发现掺杂的 CBP 层容易迁移空穴。

[0139] 已公开了化合物 4,4',4''-三(3-甲基苯基苯基氨基)三苯基胺("m-MTDATA")用作电致发光 OLED 中的空穴注射材料,其中由包括三(8-羟基喹啉)铝( $\text{Alq}_3$ )的电子迁移层获得了荧光。参阅 Shirota 等人, Appl. Phys. Lett., vol. 65, no. 7, 807(1994)。

[0140] 四种方法测定在主体和客体分子之间的能量转移的总效率:在客体 and 主体上的激子松弛速率,分别为  $k_g$  和  $k_h$ , 以及在客体 and 主体之间的前向和反向三线态转移速率,分别为  $k_f$  和  $k_r$ 。在无激子形成过程的情况下,速率等式为:

$$[0141] \quad dG/dt = -k_g G - k_r G + k_p H,$$

$$[0142] \quad dH/dt = -k_h H - k_p H + k_r G, \quad (1)$$

[0143] 其中 G 和 H 是客体和主体三线态激子的密度。等式(1)的解法式是以下形式的双指数衰变:

$$[0144] \quad G, H = A_1 \exp[k_1 t] + A_2 \exp[-k_2 t], \quad (2)$$

[0145] 在本发明的各种实施方案中,所用材料是(a)N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺(TPD), (b)2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(浴铜灵或BCP), (c)4,4'-N,N'-二咔唑-联苯(CBP), (d) $\text{Alq}_3$ , (e)fac 三(2-苯基吡啶)合铱 [ $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ]<sup>14</sup> 和 (f) 2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H,23H-卟吩合铂(II)(PrOEP)。在这些材料中,TPD 和 CBP 主要是空穴迁移材料;以及  $\text{Alq}_3$  和 BCP 是电子迁移材料。两种磷光体也用作客体: $\text{Irx}(\text{ppy})_3$ ,它在~510nm 下发光,具有-0.4 $\mu$ s 的磷光寿命;id 和 PrOEP,它在 650nm 下发光,具有-100 $\mu$ s<sup>3</sup> 的磷光寿命。

[0146] 根据本发明,较快的磷光速率能够产生更好的发射结果。尤其,本发明的实施方案涉及以下关系: $k_{\text{phos}} * \exp(-\Delta G/kT) > k_{\text{host}}$ 。K\_phos 是磷光速度,即在本发明中大于约  $1 \times 10^5$ /秒和/或  $1 \times 10^6$ /秒。 $\Delta G$  是自由能量差,在这种情况下基本等于在主体和客体三线态之间的能量差。kT 是热能,在典型器件操作温度下是大约 0.025eV。k\_host 是主体衰变率;在本发明的某些实施方案中, k\_host 等同于辐射和无辐射衰变率,它

低于约  $5 \times 10^3$ /秒。因此,在所确立的关系,即  $k_{\text{phos}} * \exp(-\Delta G/kT) > k_{\text{host}}$  之内,如果  $k_{\text{phos}}$  是大约  $1 \times 10^5$ /秒,  $kT$  是大约 0.025eV,以及  $k_{\text{host}}$  是大约  $5 \times 10^3$ /秒,那么  $\Delta G$  低于大约 0.075eV。在该特定情况下的  $\Delta G$  的外分界线是  $\Delta G$  低于约 0.17eV。由于诸如稳定性之类的因素,外部界限确定能够根据所使用的主体材料的类型来进行。还有,具有较大三线态能级的主体能够增加器件电压。

[0147] 此外,在本发明的实施方案中,总三线态衰变率不应该太小,以便使其它损失最小化。在本发明的另一实施方案中, $k_{\text{phos}}$  是约  $1 \times 10^6$ /秒,  $k_{\text{host}}$  是约  $1 \times 10^3$ /秒和  $\Delta G$  低于约 0.17eV。在本发明的又一实施方案中, $k_{\text{phos}}$  是约  $1 \times 10^5$ /秒,  $k_{\text{host}}$  是约  $5 \times 10^3$ /秒和  $\Delta G$  低于约 0.17eV。在本发明的优选实施方案中, $k_{\text{phos}}$  是约  $1 \times 10^6$ /秒,  $k_{\text{host}}$  是约  $1 \times 10^3$ /秒和  $\Delta G$  低于约 0.075eV。其它实施方案能够以该关系为基础。

[0148] 在本发明的实施方案中,图 17 显示了所研究材料的分子结构:(a)TPD, (N, N' - 二苯基 -N, N' - 双 (3- 甲基苯基) -[1, 1' - 联苯基] -4, 4' - 二胺), (b)BCP, (2, 9- 二甲基 -4, 7- 二苯基 -1, 10- 菲咯啉), (c)CBP, (4, 4' -N, N' - 二吡啶联苯), (d)Alq<sub>3</sub>, 三 (8- 羟基喹啉) 铝, (e)Ir(ppy)<sub>3</sub>, fac 三 (2- 苯基吡啶) 合铱, 和 (f)PtOEP, 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18- 八乙基 -21H, 23H- 卟吩合铂 (II)。图 17(g) 进一步显示了在本发明的客体 - 主体体系中的三线态动力学。图 17(g) 显示了前向和后向传递的速度,分别为  $k_f$  和  $k_g$ ,它们通过 Gibb 自由能变化 ( $\Delta G$ ) 和分子重叠来测定。来自客体和主体三线态的衰变的速度分别被标记为  $k_g$  和  $k_h$ 。

[0149] 本发明的简化 OLED 结构在这里用其中有机空穴捕获材料为蓝光发射客体材料的 OLED 结构来举例说明,其中发射由有机分子的三线激发态产生。因此,虽然本发明的代表性实施方案在这里使用磷光有机材料作为电子迁移主体材料中的发射客体材料来说明和描述,但本发明的完全范围还能够包括作为电子迁移主体材料中的发射材料的荧光材料。

[0150] 在图 18 中,电致发光器件的结构用于观测有机主体材料中的三线态扩散的瞬时响应。电子和空穴迁移层分别标记为 ETL 和 HTL。各材料获得的最高占据分子轨道 (HOMO) 对应于其电离电位 (IP)。最低非占据分子轨道 (LUMO) 等于 IP 加光能隙 (energy gap),如由吸收光谱测定的那样。在全组装器件中的能量的相对排列将与所示的那些不同。显示了两种器件:在图 18(a) 中,主体优先迁移电子和激子形成区是在主体和  $\alpha$ -NPD 之间的界面处;在图 18(b) 中,主体优先迁移空穴和激子形成是在主体和 BCP 之间的界面处。在两种器件中,在达到磷光染料之前,三线态被迫通过主体扩散。在电激发过程中形成的单线态在主体内诱发荧光,因此三线态动力学在荧光和磷光之间的延迟中被反映。

[0151] 对于使用 Alq<sub>3</sub> 作为主体的电致发光器件,激子形成区位于 HTL 和 Alq<sub>3</sub> 的界面处。在使用 HTL 作为主体材料的情况下,激子形成区是在 HTL 和 BCP 之间的界面处。为了研究激子扩散,主体材料的未掺杂层在激子形成界面和磷光层之间插入。如图 18 所示,三线态在被掺杂发光或“三线态敏感”层捕集之前被迫通过该未掺杂区扩散。还如图 18 所示,提出了主体和客体材料的能级。以真空为参照的电子能级通过最低非占据分子轨道 (LUMO) 来表示,以及空穴的能级通过最高占据分子轨道 (HOMO) 来给出,如由各材料的电离电位测定的那样。这里可以假定,HOMO-LUMO 间隙等于光学能隙,如由吸收光谱测定的那样。在该假定下,LUMO 不必用作流动电子的最低传导能级。虽然在这里未指出,但当将不同材料接触时,在异相界面处的电荷重分配和极化效应预期改变了相对能级布阵。

[0152] 在表 1 中总结了由 PL 光谱的最高能峰测量的三线态能量以及衰变寿命。由三线态能量能够计算出主体和客体材料的结合的在三线态转移上的自由能变化  $\Delta G$ 。在客体材料是 PtOEP 和 Ir(ppy)<sub>3</sub> 的情况下,有可能根据  $\Delta G$  的大小和符号来分类几种主体和客体组合(参阅图 17)。在当  $\Delta G < 0$  时的本发明的一个实施方案中,其中在客体分子上的三线态被强烈限制的客体-主体组合包括在 CBP 中的 PtOEP 和在 TPD 中的 PtOEP。在这些情况下,客体和主体三线态能量是非共振的;因此虽然  $k_F > k_R$ ,两种速度比它们的共振最大值要小得多。

[0153] 在当  $\Delta G < 0$  时的本发明的另一实施方案中,具有弱三线态限制的两个实例:在 Alq<sub>3</sub> 中的 PtOEP 和在 CBP 中的 Ir(ppy)<sub>3</sub>。这里  $k_F > k_R$ ,该体系接近共振,以及存在客体和主体三线态二者的显著布居(population)。在当  $\Delta G > 0$  时的本发明的再一个实施方案中,在 Ir(ppy)<sub>3</sub> 在 TPD 中的薄膜中,预期三线态主要存在  $k_R > k_F$  的主体上。在当  $\Delta G > 0$  时的本发明的还一个实施方案中,由于 Ir(ppy)<sub>3</sub> 三线态(对应于  $k_R > k_F$ )的 Alq<sub>3</sub> 猝灭,在 Alq<sub>3</sub> 中的 Ir(ppy)<sub>3</sub> 表现了极无效磷光,因此不再进一步考虑。

[0154] 在本发明的另一个实施方案中,磷光的效率取决于在主体和客体物质上的三线态的产生速度。例如,如果在客体分子物质上形成了大量的激子,那么有效的磷光是可能的,即使三线态仅被微弱限制。因此,为了理解特定的电致磷光客体-主体系统,我们需要了解激子形成的位置。这可以通过磷光瞬变的分析来测定。图 18 的结构中的磷光材料能够从激子形成区移位,迫使三线态在重组之前在有机材料的几百埃内扩散。为了测量扩散时间,我们首先应用短电脉冲,在 ETL/HTL 界面处产生了单线态和三线态激子。激子的形成遵循电流瞬变,并通过测量由主体材料的单线态产生的瞬时荧光来观测。然后在停止电激发之后,测定在荧光和磷光起始之间的延迟。电荷或三线态扩散可能是该延迟的原因,但电荷扩散能够有效通过先后将反向偏压和激发脉冲施加于放电阱(trap)和清除剩余电荷来“关闭”。因此,如果在有和无反向偏压(reverse bias)的情况下发现类似的延迟磷光,那么在客体分子上的电荷捕集必须是显著的。参看表 I。

[0155] 表 I 材料三线态能和室温三线态寿命

[0156]

| 材料                   | 三线态能量 ( $\pm 0.1\text{eV}$ ) | 三线态寿命                      |
|----------------------|------------------------------|----------------------------|
| PtOEP                | 1.9                          | $1.10 \pm 10\ \mu\text{s}$ |
| Ir(ppy) <sub>3</sub> | 2.4                          | $0.8 \pm 0.1\ \mu\text{s}$ |
| CBP                  | 2.6                          | $> 1\text{s}$              |
| BCP                  | 2.5                          | $< 10\ \mu\text{s}$        |
| TPD                  | 2.3                          | $200 \pm 50\ \mu\text{s}$  |
| Alq <sub>3</sub>     | 2.0                          | $25 \pm 15\ \mu\text{s}$   |

[0157] 因为三线态转移的几率与电子和空穴转移几率的乘积成正比,所以预期三线态扩散在比电荷迁移更慢的速度下发生。然而,即使在其中电荷扩散支配磷光延迟的情况下,还可能其它的三线态扩散时间。例如,在三线态迁移或各种物质中的延迟可以在磷光分子上定位之前以不同的距离扩散。这里,在其中延迟磷光被反向偏压消除的那些体系中,能够得出结论,电荷捕集是显著的,但有可能的是,还发生快速三线态扩散。

[0158] 不象荧光客体-主体体系,在表 II 中总结的磷光体系不要求由客体到主体的能量转移(即  $\Delta G < 0$ )。如果在主体中有最小的三线态损失,唯一的松弛途径可以是来自客体

的磷光,以及如在 TPD 中的  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  中发现的那样,  $\Delta G < 0$  的磷光 OLED 的总电致发光量子效率能够高达 3%。在这种体系中,激子主要存在于主体上,最后在发射之前转移到磷光客体部位上。虽然  $\Delta G < 0$  的客体-主体结合物通过使主体上的损失减至最小而一般表现了优异的性能,但  $\Delta G < 0$  的体系可用于高能量三线态发射器如蓝色磷光体。

[0159] 与在 TPD 中的  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  类似,对在  $\text{Alq}_3$  中的 PtOEP 发现了由主体到客体的三线态扩散。根据在  $\text{Alq}_3$  中的激子迁移的瞬时分析,很可能的是,该迁移用类似于电荷迁移的行为来分散。虽然如此,在将其约计为非分散体系中,我们获得了  $(8 \pm 5) \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$  的扩散系数  $D_r$  和  $\tau = (25 \pm 15) \mu\text{s}$  的三线态寿命。

[0160] 表 II 各种材料组合的电致磷光量子效率和几种性能

[0161]

| 客体 (寿命)                                                 | 主体                        | $\Delta G$ ( $\pm 0.1\text{eV}$ ) | 主体 (寿命)                  | 发射寿命 ( $\mu\text{s}$ ) | 在客体上的捕集 | EL 量子效率   |
|---------------------------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|--------------------------|------------------------|---------|-----------|
| PtOEP ( $110 \pm 10 \mu\text{s}$ )                      | CBP                       | -0.7                              | $> 1\text{s}$            | $80 \pm 5$             | 有       | 6%        |
|                                                         | $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ | -0.5                              | $< 0.1 \mu\text{s}$      | $80 \pm 5$             | ?       | 3%        |
|                                                         | TPD                       | -0.4                              | $200 \pm 50 \mu\text{s}$ | $80 \pm 5$             | 有       | 3%        |
|                                                         | $\text{Alq}_3$            | -0.1                              | $25 \pm 15 \mu\text{s}$  | $40 \pm 5$             | 无       | 3%        |
| $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ( $0.8 \pm 0.1 \mu\text{s}$ ) | CBP                       | -0.2                              | $> 1\text{s}$            | $0.4 \pm 0.50$         | 有       | 8%        |
|                                                         | TPD                       | +0.1                              | $200 \pm 50 \mu\text{s}$ | $15 \pm 2$             | 无       | 3%        |
|                                                         | $\text{Alq}_3$            | +0.4                              | $25 \pm 15 \mu\text{s}$  | $< 0.1$                | ?       | $< 0.1\%$ |

[0162] 使用绿色磷光体  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  的所有客体-主体体系表现了在磷光客体上的弱三线态限制,即  $\Delta G \sim 0$ 。的确,由  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  到 CBP 的反向转移无疑是在发光效率中的一些损失和磷光寿命由  $\sim 0.8$  下降到  $\sim 0.4 \mu\text{s}$  的原因。虽然这样,但由在 CBP 中掺杂的  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  获得了高达 8% 的外量子效率。如由这里的瞬变研究所证明的那样,这些效率是可能的,因为激子的大部分在电荷捕集之后直接在  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  上形成。尤其, CBP 的深 HOMO 能级似乎促进了在磷光客体上的空穴捕获。但为改进保留了足够空间,以及在适当主体材料的情况下,磷光效率的至少增加一倍应该是可能的。

[0163] 以上列举的层和材料的任意一种的沉积技术在本领域中是公知的。例如,沉积 OLED 层的代表方法是热蒸发或旋涂法,如果使用聚合物 LED;沉积金属层的代表方法是热或电子束蒸发;和沉积氧化铟锡的代表方法是电子束蒸发或溅射。

[0164] 本发明还可以用于提供任何尺寸的稳定、有效、高亮度、单色、多色或全色平板显示器。在这些显示器上产生的图象能够是全色的文本或插图,根据单个 OLED 的尺寸具有任意图象分辨率。本发明的显示器件因此适于各种各样的应用,包括广告牌和招牌,计算机监视器,以及电讯器件如电话、电视、大面积壁屏幕,戏院屏幕和体育场屏幕。这里所述的结构例如包括在发光器件中的许多像素中或作为单像素平板背光器件的一部分。而且,这里所述的结构可以用作激光器件的一部分。因为具有可用于磷光型 OLED 的非常高的发光效率,与通常的 OLED 相比,尤其与普通无机 LED 相比,本发明的磷光型 OLED 还可以用作照明应用的光源。这些光源能够替代用于某些类型的照明应用的普通白炽灯或荧光灯。这些磷光型 OLED 例如能够用于产生所需颜色照明的大平面光源。

[0165] 如果主体材料是电子迁移体,那么它用作电子迁移层 (ETL) 和用于图 18(a) 的结构。在所用主体材料当中,  $\text{Alq}_3$  和 BCP 薄膜可以用作 ETL;剩余材料主要是空穴导体且能够用于空穴迁移层 (HTL)。对于这些材料,要求宽能隙空穴和激子阻挡材料含有在 HTL 内的激

发。为此,我们使用在图 18(b) 中所示的结构中的 BCP。BCP 能够传导电子,但阻挡空穴进入 ETL。

[0166] 器件通过来源材料在高度真空 ( $= 10^{-6}$  托) 下的热蒸发来制造。在连续蒸发中,将空穴迁移材料沉积在用 ITO 涂布的预清洗玻璃基材上。这之后可以沉积主体材料。因为该主体也是 HTL,使用 **120Å** 厚 BCP 阻挡层。所有器件使用  $\text{Alq}_3$ ETL 以分离发射区域与 **1000Å** 厚 20 : 1 的 Mg : Ag 阴极,从而更有利地将发光区域定位在由金属阴极产生的微穴内。这些器件通过沉积 **500Å** 厚的 Ag 层以保护 Mg-Ag 阴极不被氧化来完成。金属沉积通过具有一排 1mm 直径开口的荫罩来确定。

[0167] 瞬时测量通过将窄 (200-ns) 电压脉冲施加于测试时的器件和将发射偶合于条纹摄像机来获得。选择该脉冲宽度,使之小于磷光体的辐射速度和大于 OLED 的带电时间 (对于  $50\ \Omega$  载荷和 1nF 的典型电容,它是大约 50ns)。在一些情况下,样品先后置于  $\sim 10\text{V}$  反向偏压和电脉冲下。外 EL 量子效率测量通过将完全 OLED 直接放到校准硅光电检测器的表面上和捕获在前向 (观察方向) 发射的每一个光子来进行。所有测量在空气中进行,除了在低温下的那些以外,它们在抽空的封闭循环冰箱中进行。

[0168] 由于对抗热活化非辐射衰变过程,主体材料 TPD、CBP 和  $\text{Alq}_3$  发荧光,在室温下具有少量或可忽视的磷光。除了分子内途径以外,这些非辐射过程包括至缺陷部位的三线态扩散和后续的耗散跃迁。降低温度减慢了声子协助的衰变和三线态扩散的速率,以及在图 19 中显示了 TPD、CBP 和 BCP 在  $T = 10\text{K}$  的磷光 PL 光谱以及 PtOEP 和  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  的室温光谱。在延长取样后,有可能获得室温磷光光谱及 TPD 和 CBP 的寿命。这些测量是可行的,因为这些材料的三线态寿命在室温下相对长:分别为  $200 \pm 50\ \mu\text{s}$  和  $> 1\text{s}$ 。事实上,在紫外线激发下,在室温下肉眼可见到弱橙色 CBP 磷光。相反,BCP 的三线态寿命随温度上升由在 10K 下的  $\sim 1\text{s}$  到在室温下的  $< 10\ \mu\text{s}$  而快速下降,虽然我们注意到短三线态寿命可以通过至物理或化学缺陷的能量转移来控制。

[0169] 即使在低至  $\sim 10\text{K}$  的温度下也没有发现由  $\text{Alq}_3$  的磷光。在他们对羟基喹啉配合物的研究中,Ballardini 等人同样没有发现来自  $\text{Alq}_3$  的磷光发射,虽然他们能够发现羟基喹啉的 Pb、Bi、Rh、Ir 和 Pt 配合物的磷光。后面的这些材料全部减慢了 590–650nm 下的三线态发射,虽然不能肯定  $\text{Alq}_3$  的三线态能量也位于该范围内,但看起来很可能它与在图 19 中的其它主体材料的光谱相比有明显红移。

[0170] 在图 20 中,显示了四种电致磷光材料体系的瞬时响应。在图 20(a) 中的器件由 **600Å** 厚  $\text{Alq}_3$  扩散层和掺杂在  $\text{Alq}_3$  中的 8% PtOEP (8% PtOEP: $\text{Alq}_3$ ) 的磷光敏感层组成。由于在  $\text{Alq}_3$  中的三线态扩散, PtOEP: $\text{Alq}_3$  瞬变明显表现了延迟磷光,以及当将反向偏压施加于空阱时,还显示了最小变化。然而,在图 20(b) 中,当施加反向偏压时,我们发现使用 8% PtOEP:CEP 发射层的类似结构不能显示延迟磷光。当不存在反向偏压时,衰变寿命由于电子经过 **400 Å** 厚扩散层迁移而增加,参阅图 20(d)。这里,所发现的  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  的寿命是  $\sim 15\ \mu\text{s}$ ,明显比  $1\ \mu\text{s}$  的它的自然辐射衰变长。总体计算在 TPD 中的  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  到  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  上的电荷捕获的表观缺乏是在  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  磷光中的限速步骤。

[0171] 所有体系在无反向偏压的情况下表现了延迟磷光;然而,在强负偏压的存在下只有 (a) PtOEP: $\text{Alq}_3$  和 (d)  $\text{Ir}(\text{ppy})_3 = \text{TPD}$  延迟磷光。因此我们得出结论,三线态能量转移存在于这些体系中,而不存在于其它体系中。(b) PtOEP:CBP 和 (c)  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ :CBP 事

实上通过直接在磷光分子上的电荷捕获和激子形成来控制, CBP 的深 HOMO 能级使在客体上的空穴捕获成为可能, 当它用作主体时。在标题为 Transient analysis of organic electrophosphorescence 的文章的部分 VII: I. Transient analysis of triplet energy transfer, M. A. Baldo 和 S. R. Forrest, Physical Review B, vol. 62, no. 16, (2000) 中 (在这里全面引入供参考), 我们论述了捕获和能量转移作为在 OLED 中产生非常高效磷光发射的机理的相对优点。但在它的剩余部分和后面部分中, 我们集中在表现能量转移的那些体系: 尤其 PtOEP:Alq<sub>3</sub> 和 Ir(ppy)<sub>3</sub>:TPD 上。

[0172] 在图 20(d) 中, Ir(ppy)<sub>3</sub>:TPD 的延迟磷光发生在激发后的 100 μs 内。如果我们检查其中没有分离激子形成界面与发光区的层的 Ir(ppy)<sub>3</sub>:TPD 器件的瞬变, 我们发现延迟磷光不存在和所发现的在电激发后寿命是 15 ± 2 μs (参看图 21(a))。除了含有一些 TPD 荧光的初始峰以外, 衰变呈单指数并完全由 Ir(ppy)<sub>3</sub> 发射组成。10% Ir(ppy)<sub>3</sub>:TPD 的 PL 衰变也表现了长寿命, 不同在于该初始峰大于在 EL 衰变中发现的初始峰, 并且没有从 TPD 中观测到发射。

[0173] 图 20(d)、21(a) 和 21(b) 的数据将与仅为 1 μs 的 Ir(ppy)<sub>3</sub> 的自然磷光寿命比较。如由 TPD 和 Ir(ppy)<sub>3</sub> 的相对磷光光谱和寿命预期的那样, 这些数据能够通过三线态在 TPD 分子上的长期居留来解释。前向转移的速度 (k<sub>f</sub>) 是缓慢的 (~15 μs) 并且支配着 TPD 中的 Ir(ppy)<sub>3</sub> 的磷光寿命。我们注意到, 因为在 PL 响应中也观测到了所发现的 15 μs Ir(ppy)<sub>3</sub> EL 衰变, 所以在光激发后在 TPD 中必定有显著三线态布居, 即 k<sub>r</sub> >> k<sub>f</sub>。Ir(ppy)<sub>3</sub> 在 TPD 中的 EL 量子效率是 η = 3%, 提供了有效的电致磷光是可行的证据, 即使对于三线态在磷光体上的长时间停留存在能量不利。

[0174] 在图 20 中, 显示了四种原型磷光客体-主体体系的瞬变响应。PtOEP 瞬变被记录在 λ = 650 ± 10 nm 处和 Ir(ppy)<sub>3</sub> 瞬变记录在 λ = 530 ± 30 nm 处。在瞬时衰变中的初始峰是在所研究波长下的主体荧光, 它们标志着单线态激子的形成。三线态能量转移在 (a) 中通过 PtOEP:Alq<sub>3</sub> 证实。这些瞬变表现了由于在 Alq<sub>3</sub> 中的三线态扩散带来的强延迟磷光和还显示了当将反向偏压施加于空阱时的最小变化。该器件具有 **600 Å** 厚 Alq<sub>3</sub> 扩散层和 8% PtOEP 在 Alq<sub>3</sub> 中的磷光敏感层。然而, 在 (b) 中, 我们发现, 当施加反向偏压时, PtOEP:CBP 不能显示延迟磷光, 指示在 PtOEP 上的电荷捕获是显著的。该器件具有 **400 Å** 厚 CBP 扩散层和 8% PtOEP 在 CBP 中的磷光敏感层。类似地, 在 (c) 中, Ir(ppy)<sub>3</sub>:CBP 的瞬时响应也表现了在 Ir(ppy)<sub>3</sub> 上的电荷捕获。该器件具有 **500 Å** 厚 CBP 扩散层和 6% Ir(ppy)<sub>3</sub> 在 CBP 中的磷光敏感层。在 Ir(ppy)<sub>3</sub>:tpd(d) 中发现了至 Ir(ppy)<sub>3</sub> 的能量转移。这里, 所发现的 Ir(ppy)<sub>3</sub> 的寿命是 15 μs, 显著长于其 1 μs 的自然辐射寿命。总体计算在 TPD 中的 Ir(ppy)<sub>3</sub> 上的电荷捕获的表现缺乏, 该长寿命指示, 由 TPD 到 Ir(ppy)<sub>3</sub> 的能量转移可能是 Ir(ppy)<sub>3</sub> 磷光中的限速步骤。该器件具有 **200 Å** 厚 TPD 扩散层和 6% Ir(ppy)<sub>3</sub> 在 CBP 中的磷光敏感层。请注意, 各瞬时测量的强度是任意的。

[0175] 图 21 显示了在 TPD 中的 8% Ir(ppy)<sub>3</sub> 的电致发光响应。该器件不含扩散层, 而 Ir(ppy)<sub>3</sub>:TPD 的寿命比 Ir(ppy)<sub>3</sub> 的自然辐射寿命 (~1 μs) 明显更长 (15 μs)。在响应中的这些初始峰主要归因于来自 TPD 在 T = 292 K 和 T = 200 K 的荧光。寿命在低温下增加, 与热活化过程一致。然而, 不象 EL 响应, 在光致发光响应中的初始瞬变完全来自光激发 Ir(ppy)<sub>3</sub> 的发射组成。



[0176] 图 22 显示了对于 **(a) 200Å**, **(b) 400Å**, **(c) 600Å** 和 **(d) 800Å** 的扩散距离的在 650nm 记录的在 Alq<sub>3</sub> 中的 PtOEP 的标称磷光瞬变过程。还显示了以  $D = (8 \pm 5) \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  的三线态既定扩散系数的非分散扩散, 以及  $r = 25 \pm 15 \text{ ns}$  的在 Alq<sub>3</sub> 中的三线态激子寿命为基础的计算瞬变 (平滑曲线)。

[0177] 图 23 显示了对于 **(a) 200Å**, **(b) 400Å**, **(c) 600Å** 和 **(d) 800Å** 的扩散距离的在磷光区域中输入的激子电流 (小数)。电流通过将 PtOEP 的磷光衰变卷积由图 12 中的迹线计算 (小数)。还显示了假设非分散特性的最佳拟合曲线, 假定激子形成的浓度随与具有 **L-120 Å** 的特性长度的 HTL/ETL 界面的距离呈指数降低 (参看图 21)。图 22 的平滑曲线通过将它们与 PtOEP 磷光衰变卷积由这些拟合曲线来计算。

[0178] 前面的研究已经证明三线态扩散在 Alq<sub>3</sub> 中的存在, 以及在图 22 和 23 中, 我们研究了扩散三线态随时间和距离变化的特性。由 8% PtOEP:Alq<sub>3</sub> 组成的各层用于通过电致发光检测三线态; 但与在该研究中形成的其它器件相反, 这里我们改变了 Alq<sub>3</sub> 间隔层的厚度, 并发现了磷光衰变瞬变过程的变化。图 22 显示了用于具有 **(a) 200Å**, **(b) 400Å**, **(c) 600Å** 和 **(d) 800Å** 厚度的间隔层的 OLED 的 PtOEP 磷光在  $\lambda = 650\text{nm}$  的标称瞬变响应。所有迹线在反向偏压下表现了延迟磷光, 证明了三线态扩散的存在。

[0179] 这些延迟响应被理解为三线态到达磷光敏感层的速度与 PtOEP 的磷光衰变的卷积。通过由观测到的衰变卷积 PtOEP 的磷光寿命, 我们因此能够提取进入各器件的磷光敏感层的三线态激子电流。通过减去初始荧光尖峰, 弄平和然后卷积 PtOEB 的磷光衰变来由图 22 的数据计算激子电流。

[0180] 如由图 23 的数据点显示的三线态激子电流能够拟合成以下扩散等式:

[0181]

$$\frac{d\varphi}{dt} = -\frac{\varphi}{\tau} - D \frac{d^2\varphi}{dx^2}$$

(8)

[0182] 如由图 23 中的实线所示, 该拟合曲线用于获得 Alq<sub>3</sub> 三线态的寿命 ( $r$ ) 的值以及它们的扩散常数 ( $D_r$ )。最后, 作为检验, 预测的激子电流用 PtOEP 磷光衰变重卷积, 并与图 22 的测得的瞬变 (实线) 比较。对于这些拟合曲线, 我们假定, 激子形成区在各器件中相同和激子浓度与具有 **L~120Å** 的特征长度的 HTL 界面的距离呈指数降低。在去卷积激子电流中发现的在  $r \sim 0$  的尖峰归因于在磷光区内形成的过量三线态, 并指示残留电荷捕集的存在。

[0183] 由图 22 和 23 我们可以发现, 该简单理论提供了所发现的 PtOEP:Alq<sub>3</sub> 体系的瞬变衰变的合理近似法。虽然如此, 在单一值的  $D_r$  的情况下, 不可能同时重现在磷光瞬变中的初始急剧增加和它们的延长尾部。因此, 与电荷迁移类似, 该数据提供了分散激子迁移的证据, 要么归因于激子阱的存在, 要么归因于由在无定形 Alq<sub>3</sub> 薄膜内的分子构象的变化产生的扩散系数的分布。

[0184] 该数据分成两种体制, 对于短扩散距离,  $D_r$  决定了所观测的激子电流, 以及在更长的距离下, 电流受激子寿命  $r$  的限制。从具有 **200Å** 或 **400Å** 的间隔层厚度的器件的拟合

曲线我们获得了  $D_r(8200 \text{ 或 } 400\text{\AA}\pm 5) \times 10^{-8} \text{ cm}^{2/5}$  的扩散系数, 以及由 600 和  $800\text{\AA}$  器件的拟合曲线, 我们获得了  $\tau \rightarrow 25 \pm 15 \mu\text{s}$  的激子寿命, 一并考虑获得了  $L_d=140\pm 90\text{\AA}$  的扩散长度。这低于以前在  $J = 6.5 \text{ mA/cm}^2$  下计算的长度, 然而, 在 200m 激发脉冲期间施加的电流密度显然更高 ( $J=2500 \text{ mA/cm}^2$ )。预期在高注入能级下的增加的三线态 - 三线态湮灭和三线态 - 电荷载体猝灭引起了所发现的扩散长度的下降。

[0185] 预先, 在  $\text{Alq}_3$  中的单激子激发扩散系数测得为  $D_s = (1.2 \pm 0.8) \times 10^{-5} \text{ cm}^{2/5}$  (参照图 22) 和  $D_s = 2.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^{2/5}$  (参照图 23)。三线态的扩散系数一般低于单线态的扩散系数, 因为施主和受主跃迁不允许。

[0186] 本发明的另一实施方案包括有机发光层, 其中在客体材料的最低三线激发态和客体材料的相应松弛态之间的能差具有用于蓝光发射的约 420nm 到 480nm 的相应波长。

[0187] 本发明的另一实施方案包括有机发光层, 其中在客体材料的最低三线激发态和客体材料的相应松弛态之间的能差具有用于海蓝色光发射的约 480nm-510nm 的相应波长。

[0188] 本发明的又一个实施方案包括有机发光层, 其中主体材料具有能量差对应于约 470nm 的带隙和客体材料在约 450nm 处的能级下具有最低三线激发态。

[0189] 本发明的另一实施方案包括有机发光层, 其中多种客体材料分散在主体材料中。

[0190] 根据本发明, 在磷光蓝色发射中的峰优选在  $\leq 470 \text{ nm}$ , 更优选在  $\sim 450 \text{ nm}$  的波长下产生。

[0191] 本领域的那些技术人员可以认识到这里描述和举例说明的本发明的实施方案的各种变化。这些变化意图用本发明的精神和范围覆盖。即, 虽然已参照某些实施方案详细描述了本发明, 但本领域的那些技术人员认识到具有在权利要求的精神和范围内的本发明的其它实施方案。

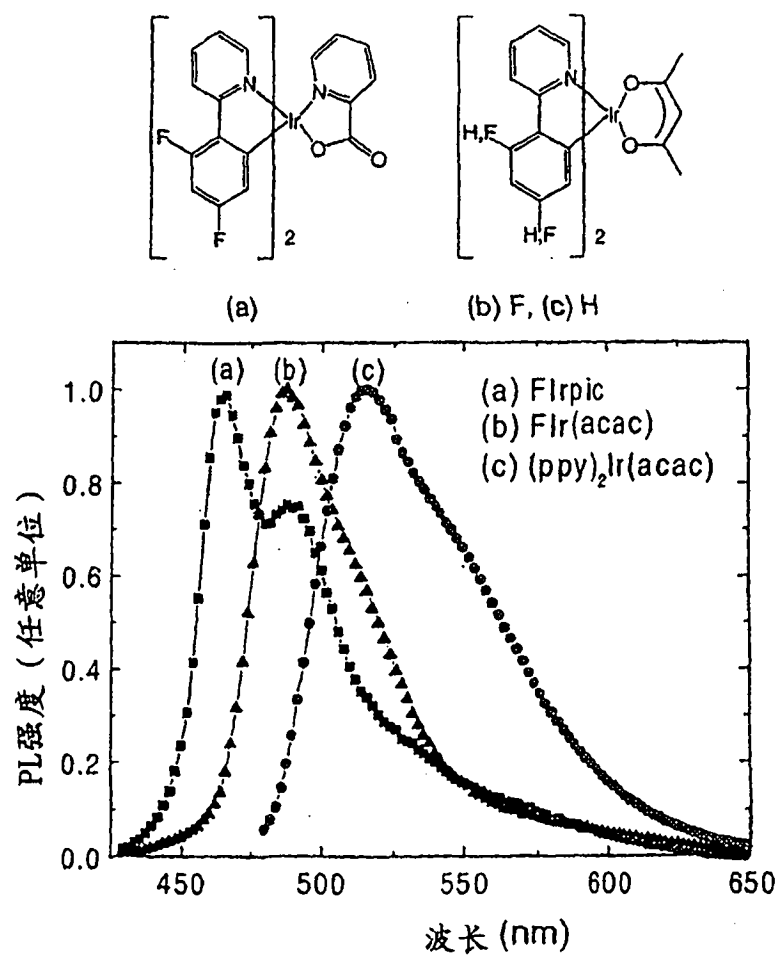


图 1a

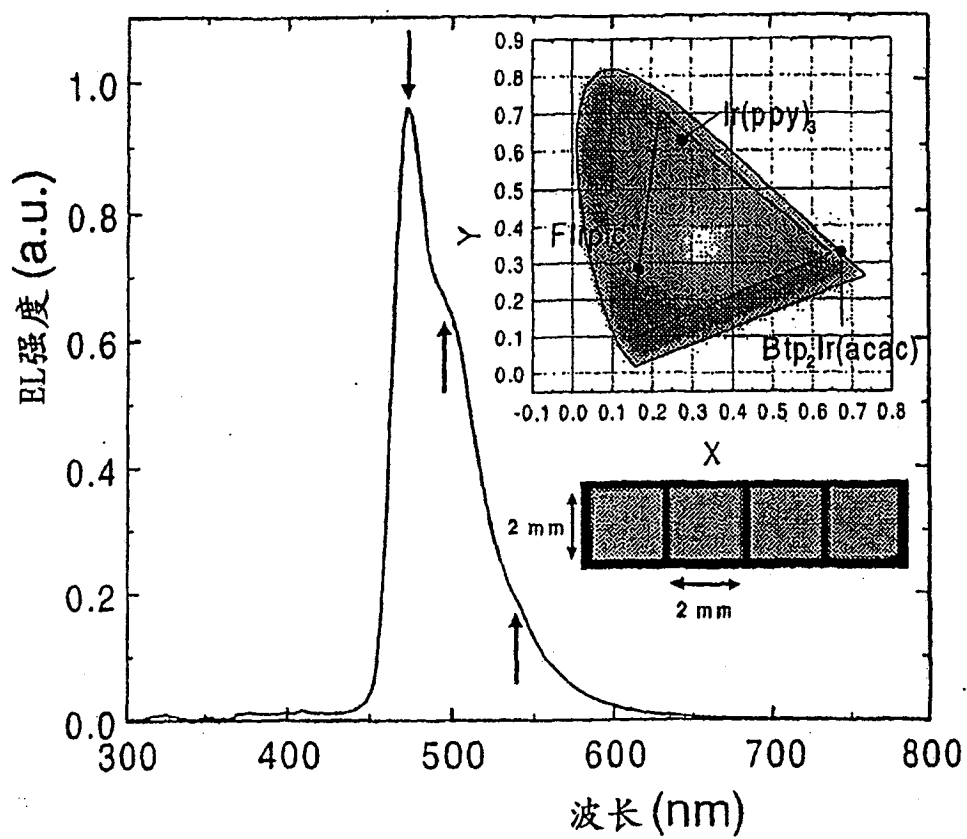


图 1b

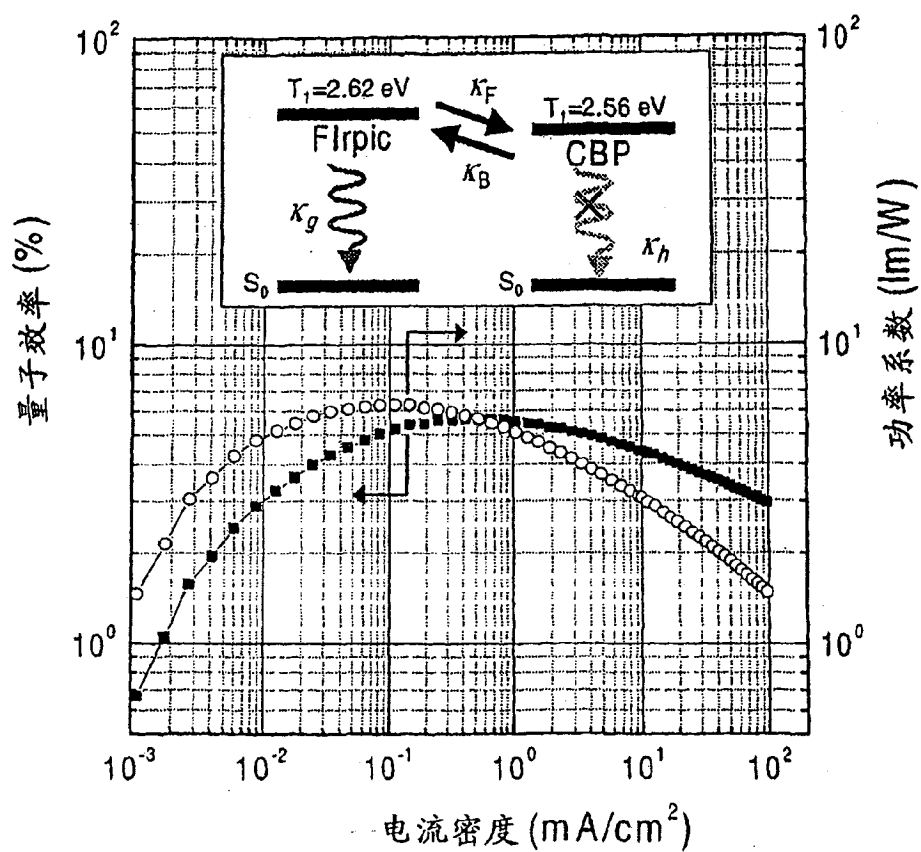


图 2

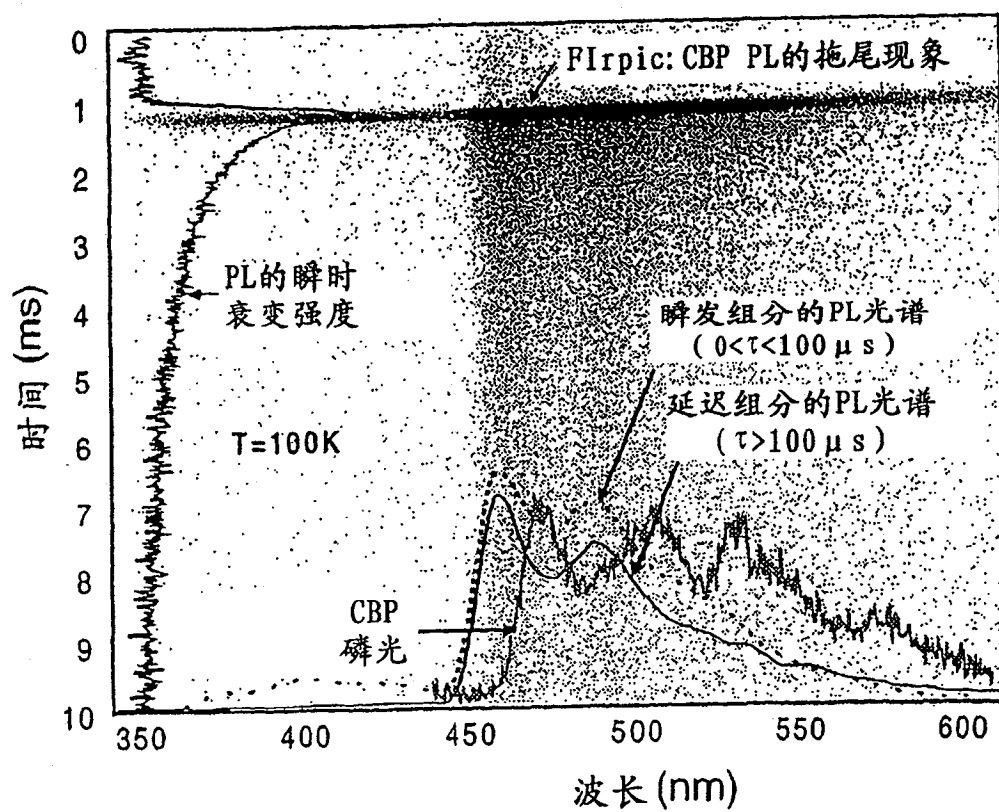


图 3

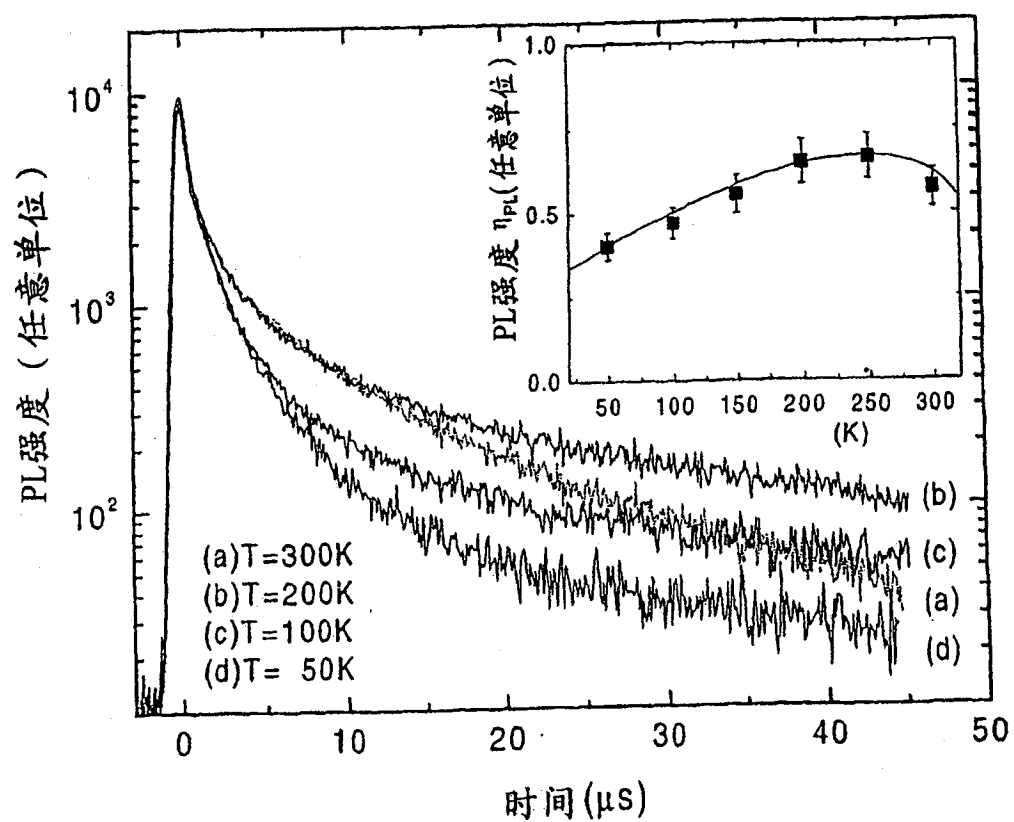


图 4

普通单阴离子双齿碳配位配体 I

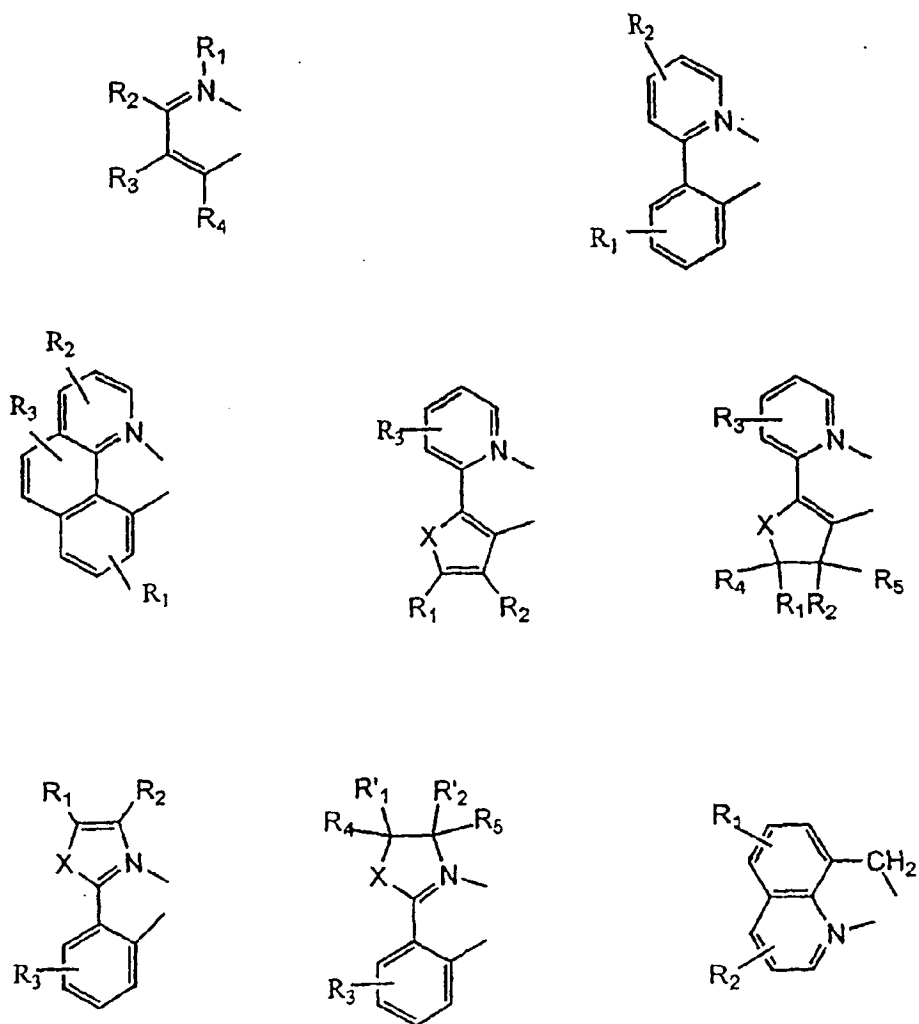


图 5a



普通单阴离子双齿碳配位配体II

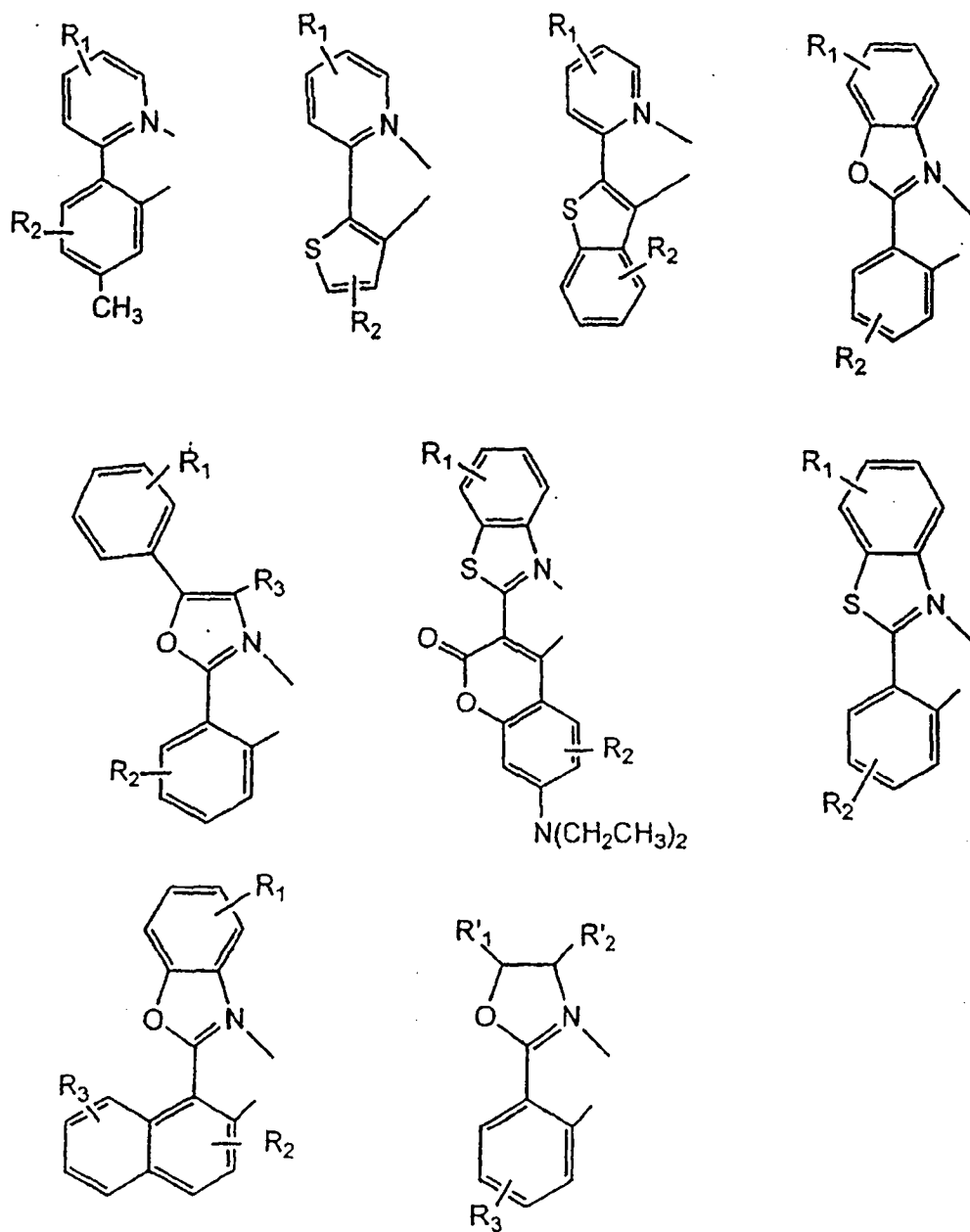


图 5b

## 普通单阴离子双齿碳配位配体 III

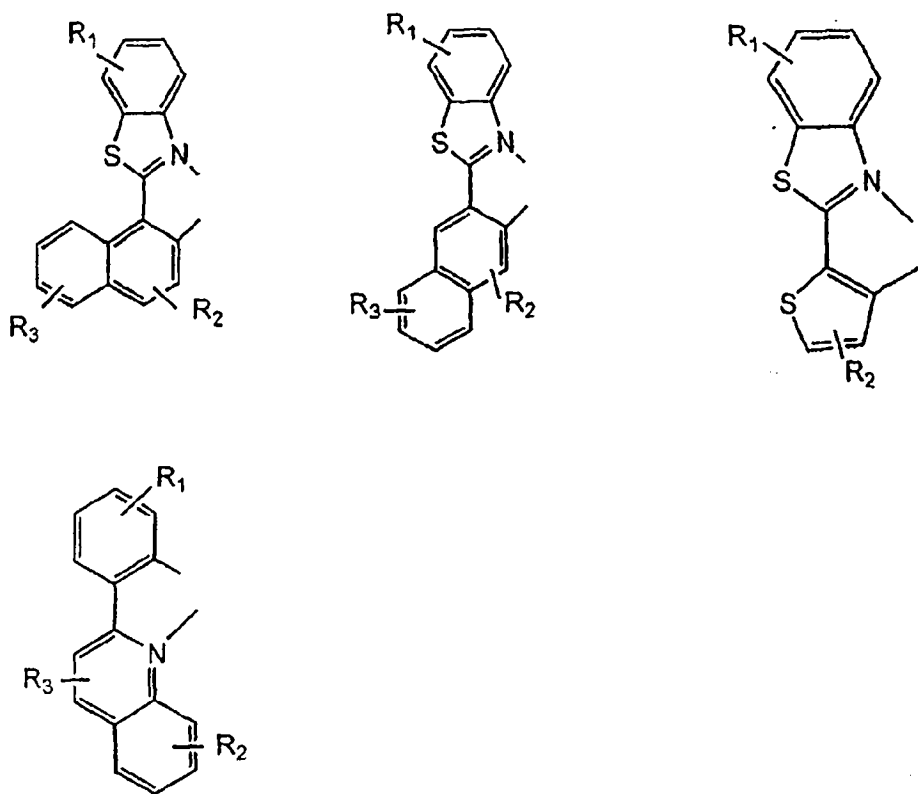


图 5c

## 特殊单阴离子双齿碳配位配体I

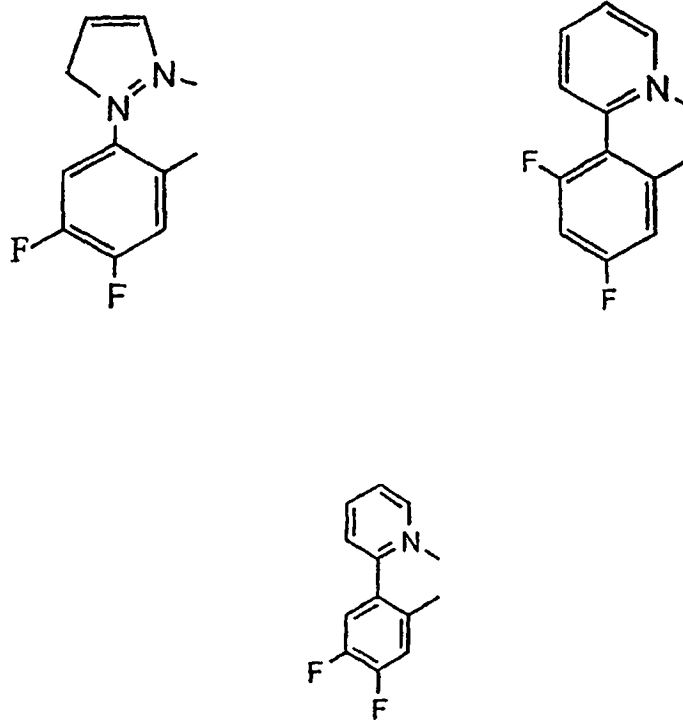


图 5d

## 普通非单阴离子双齿碳配位配体I

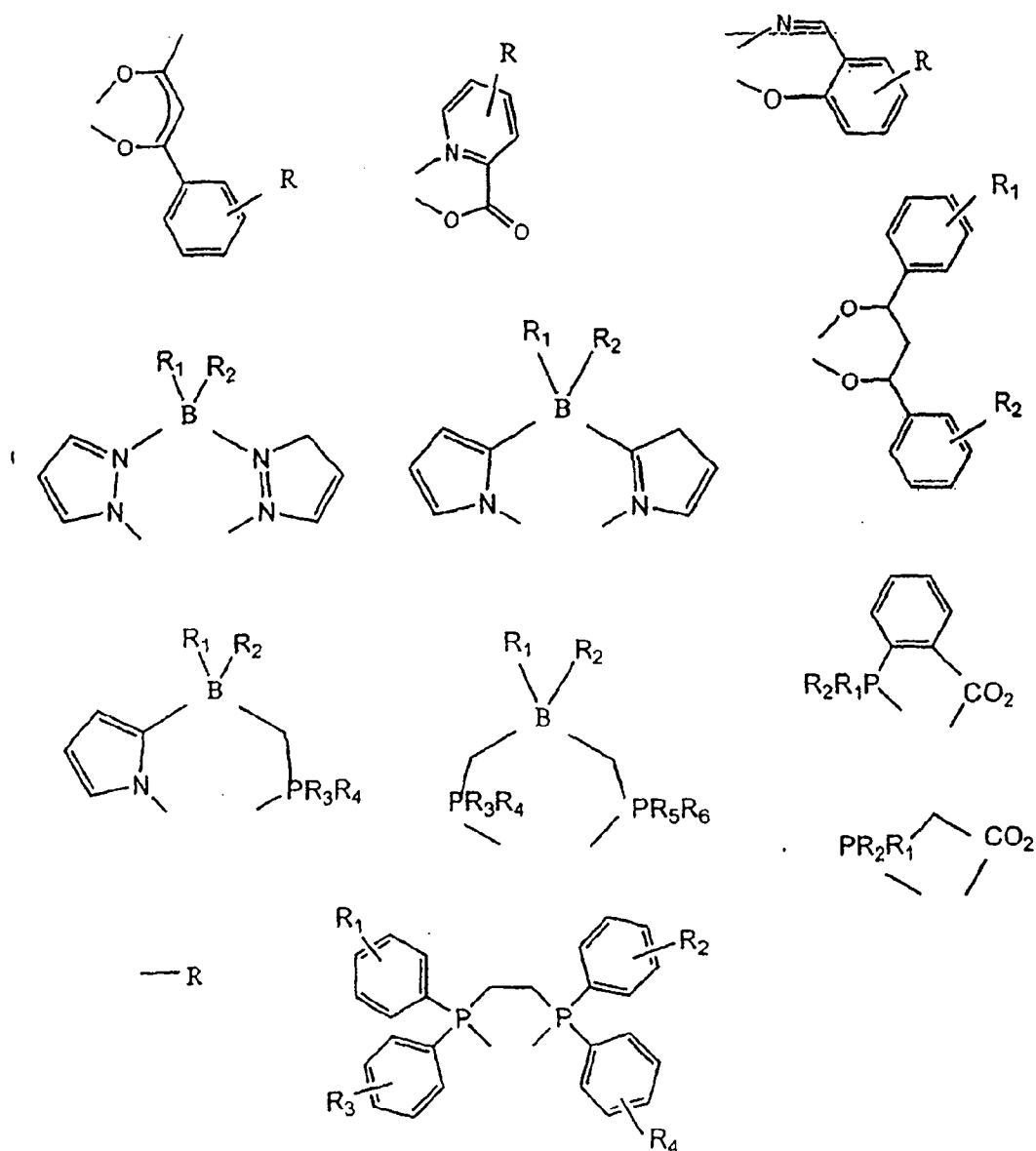


图 6a

## 普通非单阴离子双齿碳配位配体 II

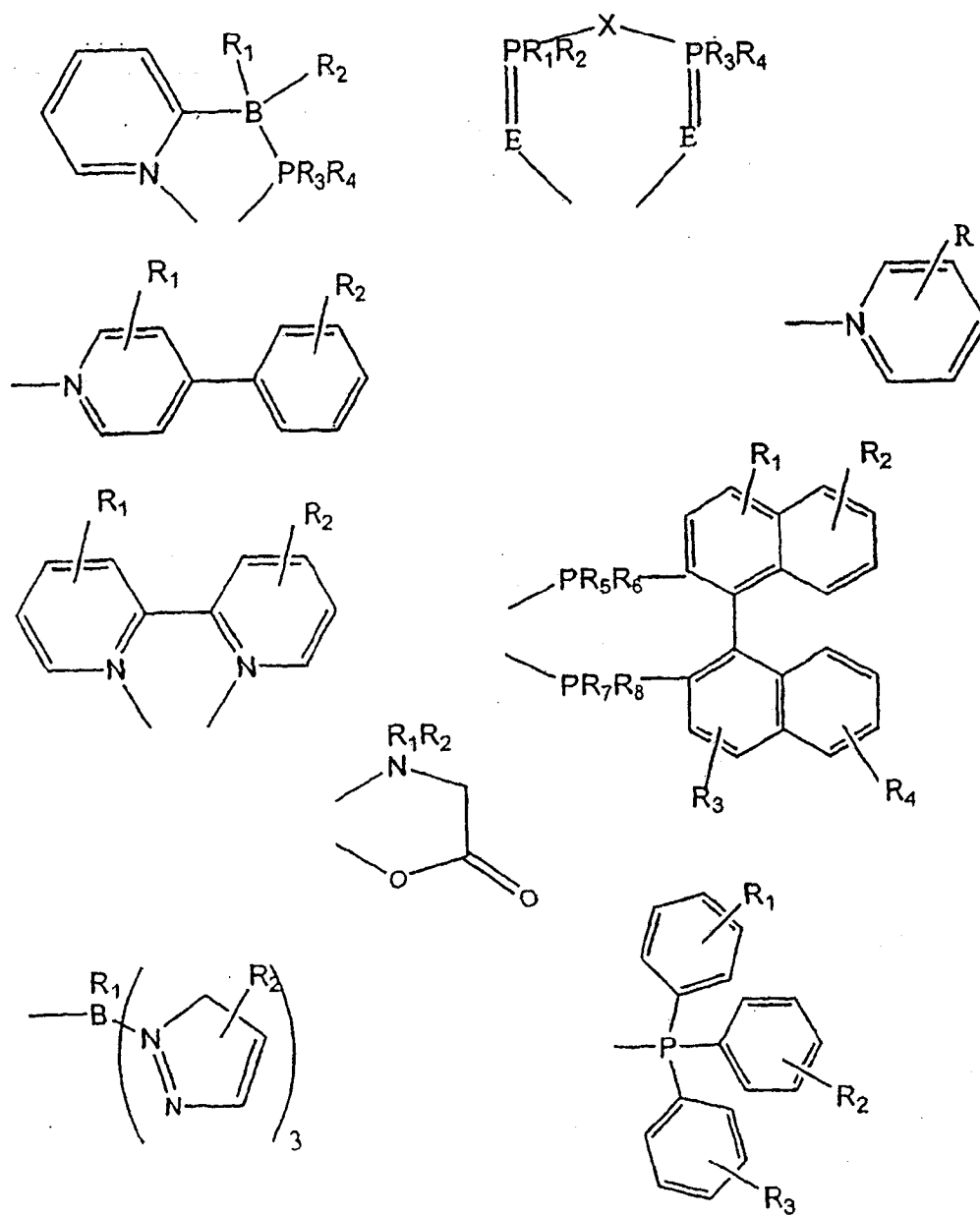


图 6b

## 特殊非单阴离子双齿碳配位配体

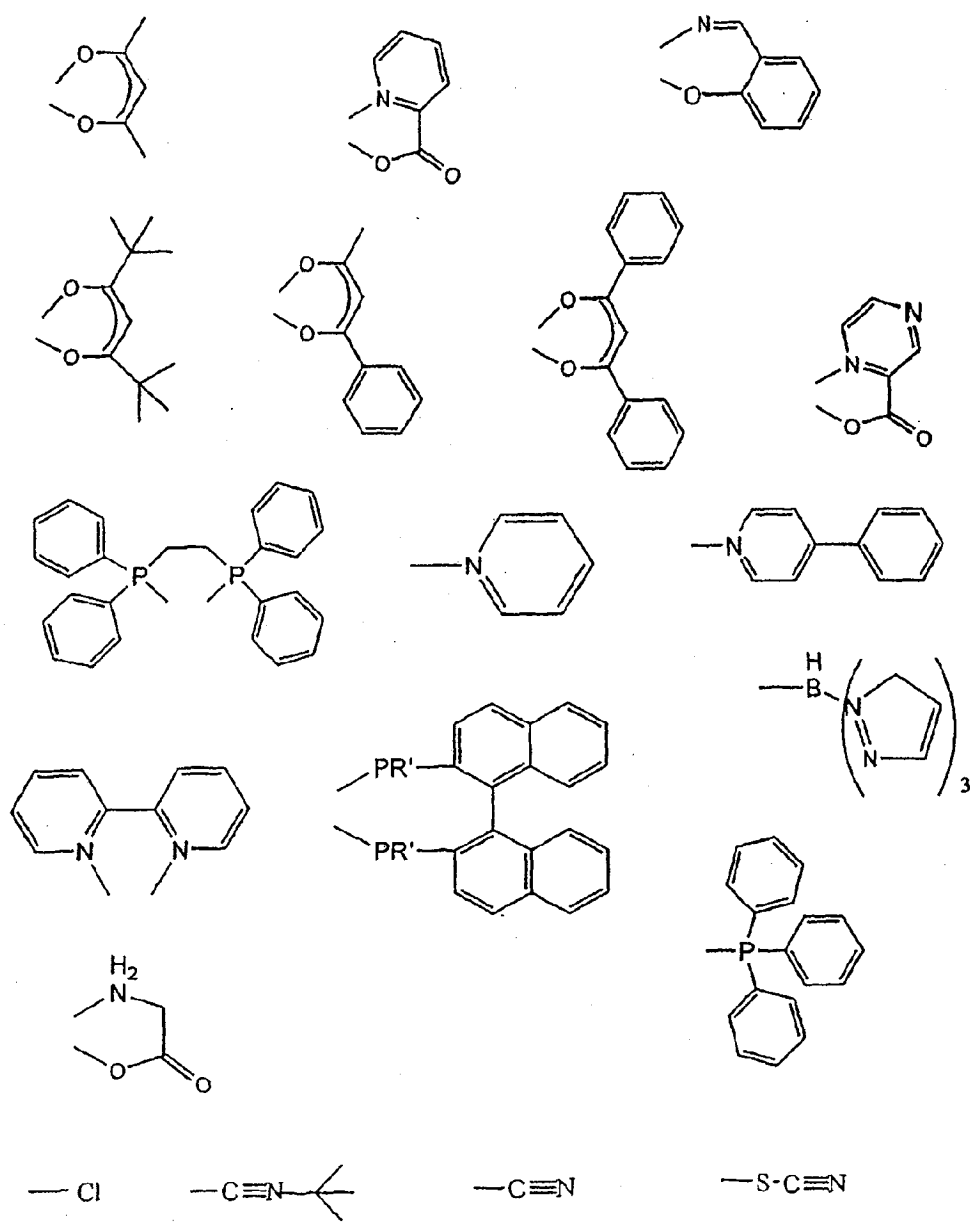


图 6c

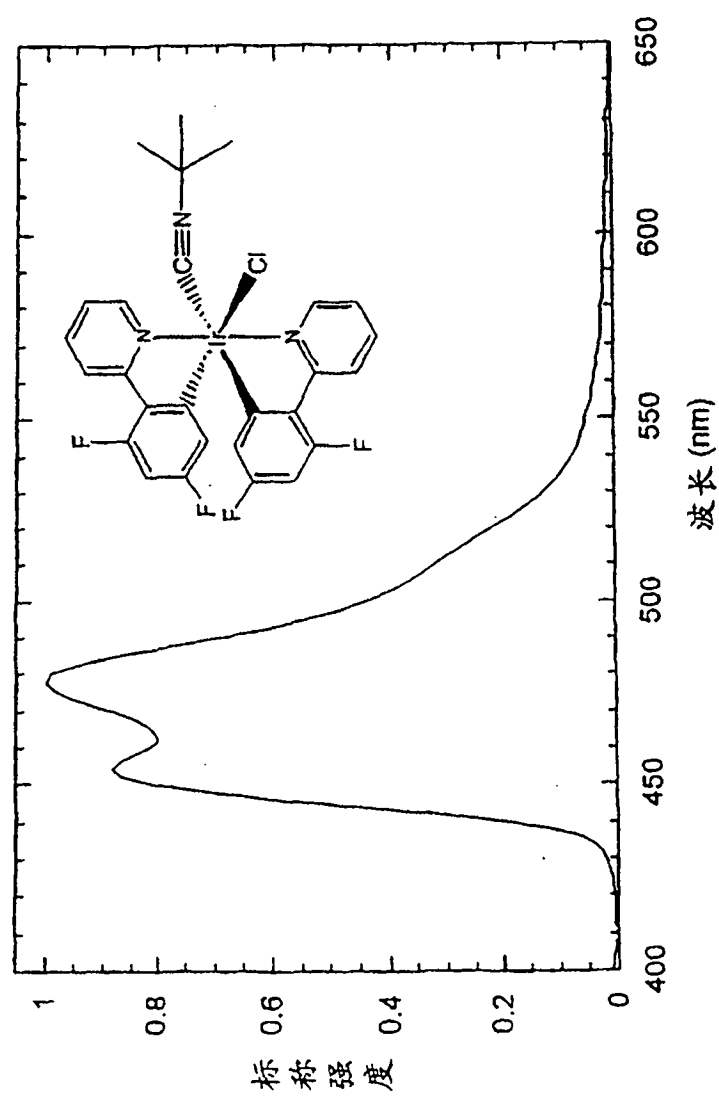


图 7a

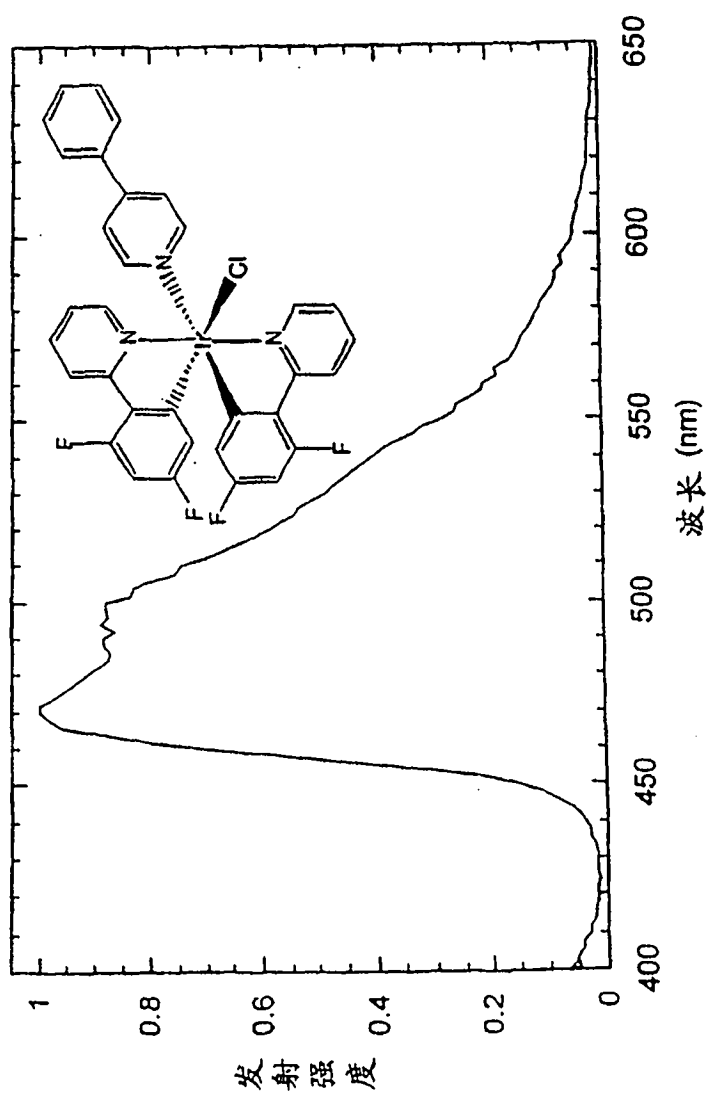


图 7b



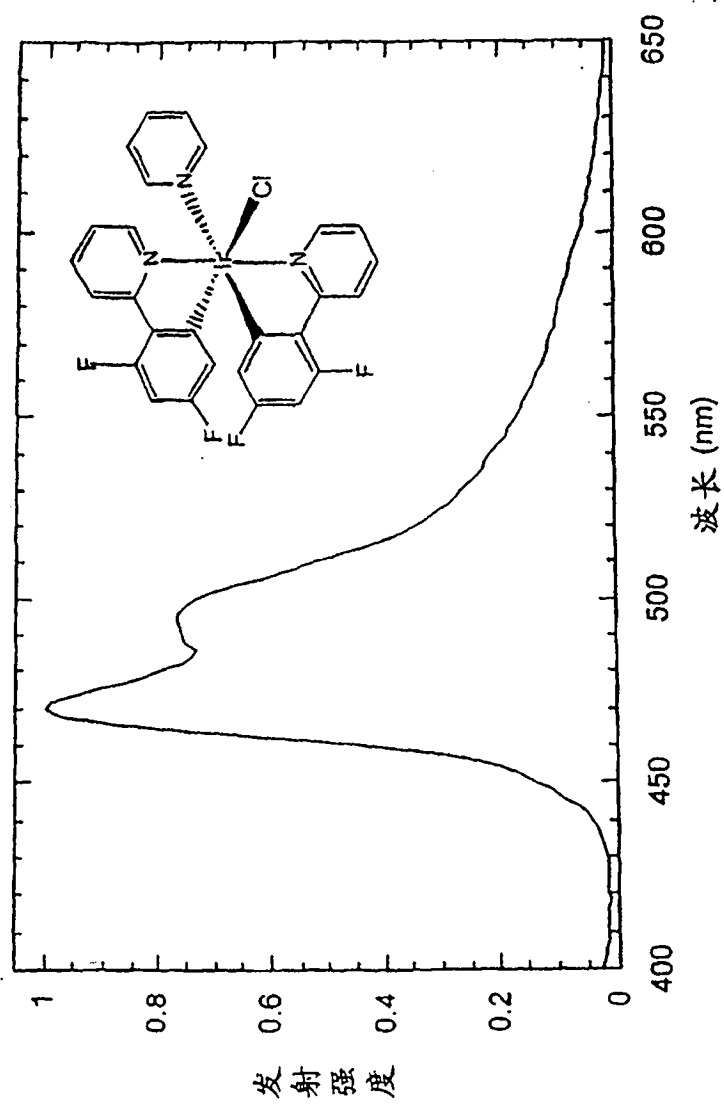


图 7c

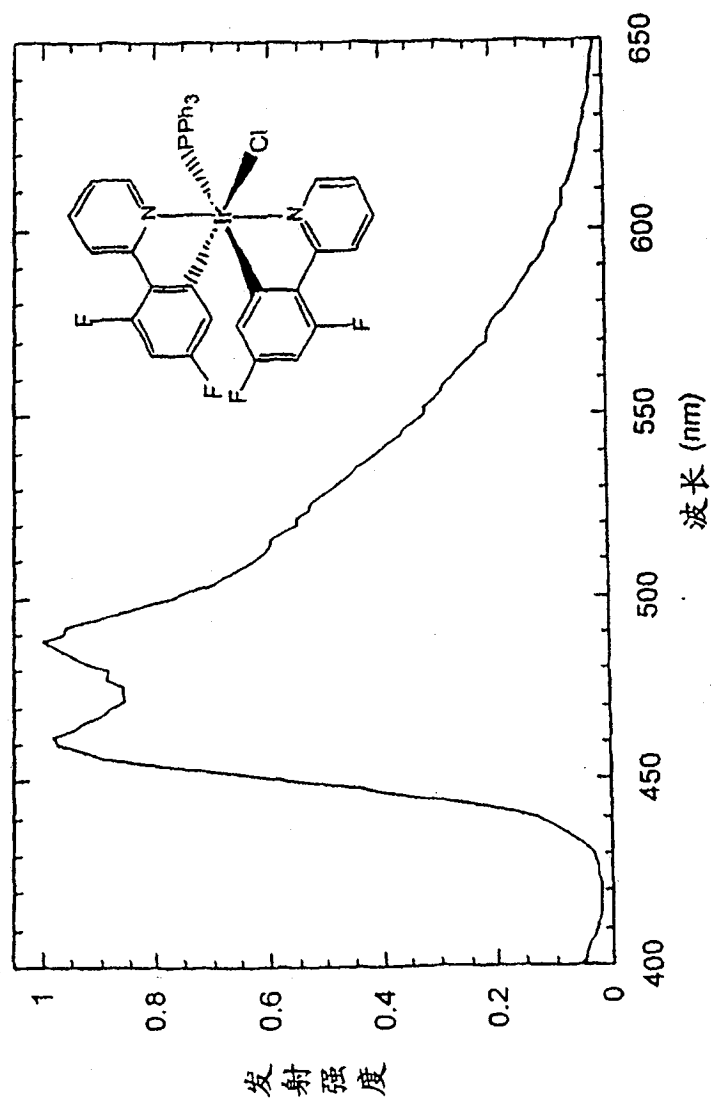


图 7d

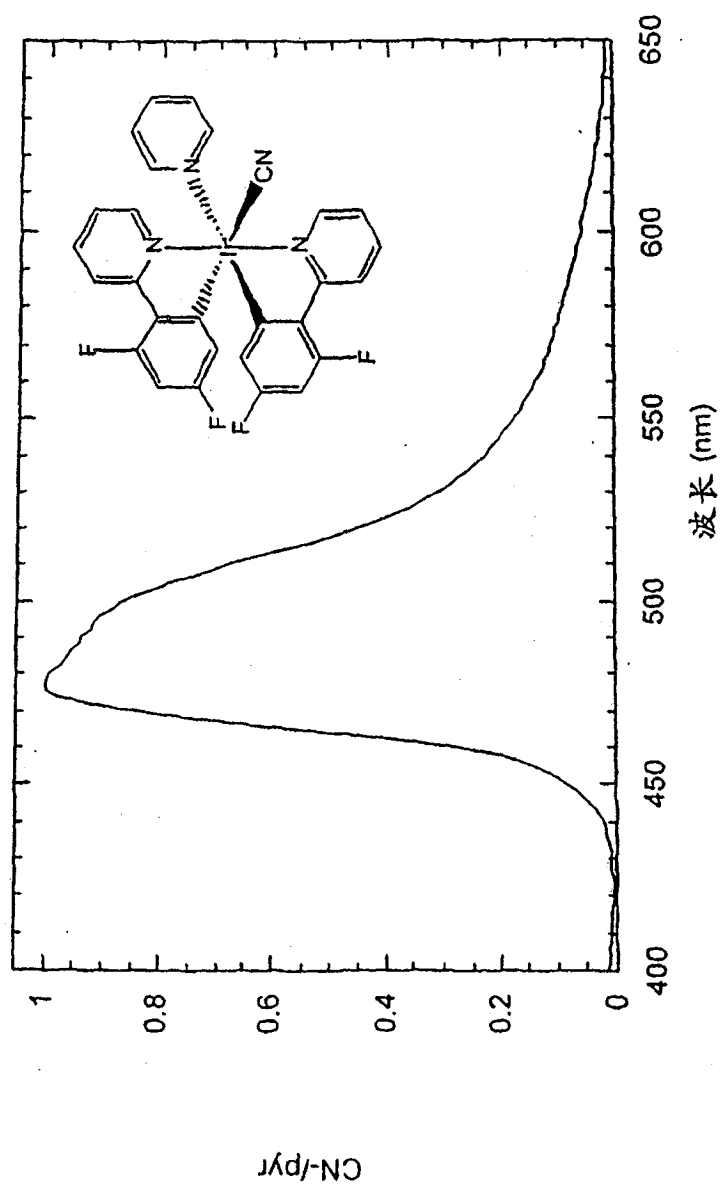


图 7e

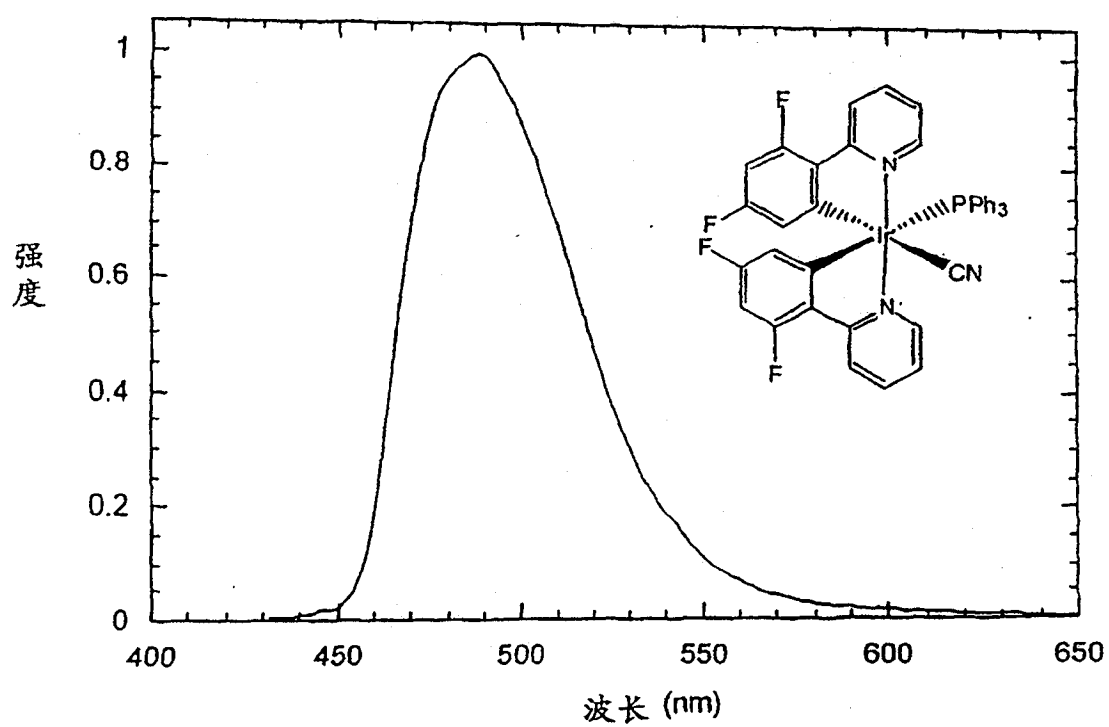


图 7f

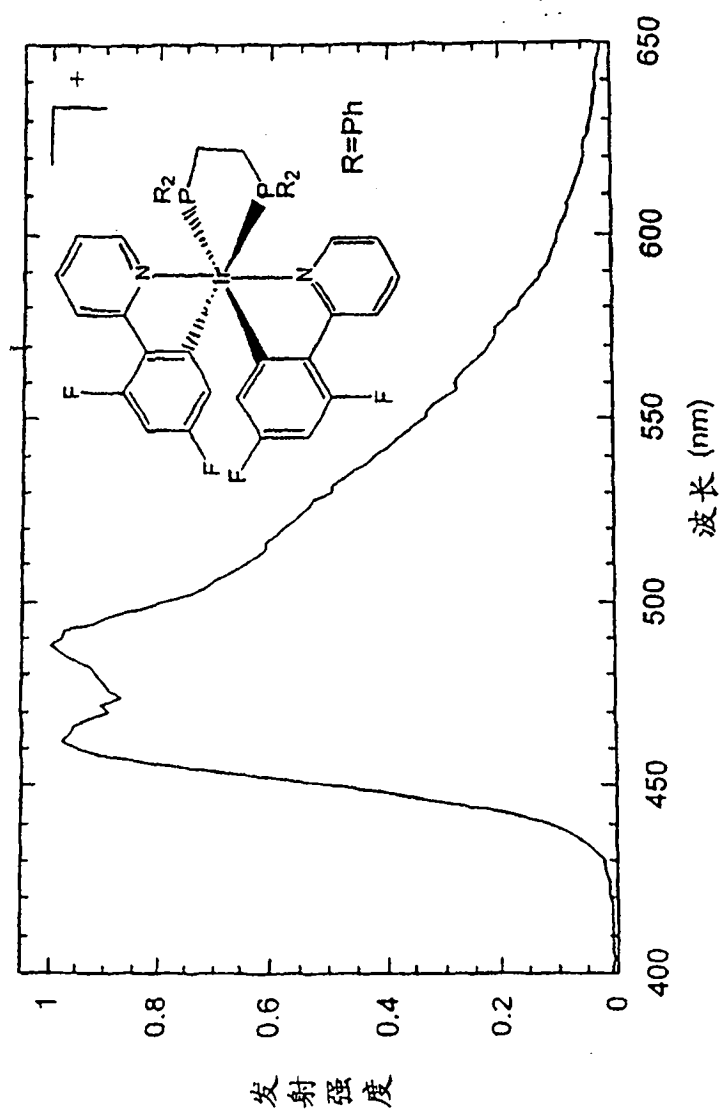


图 7g

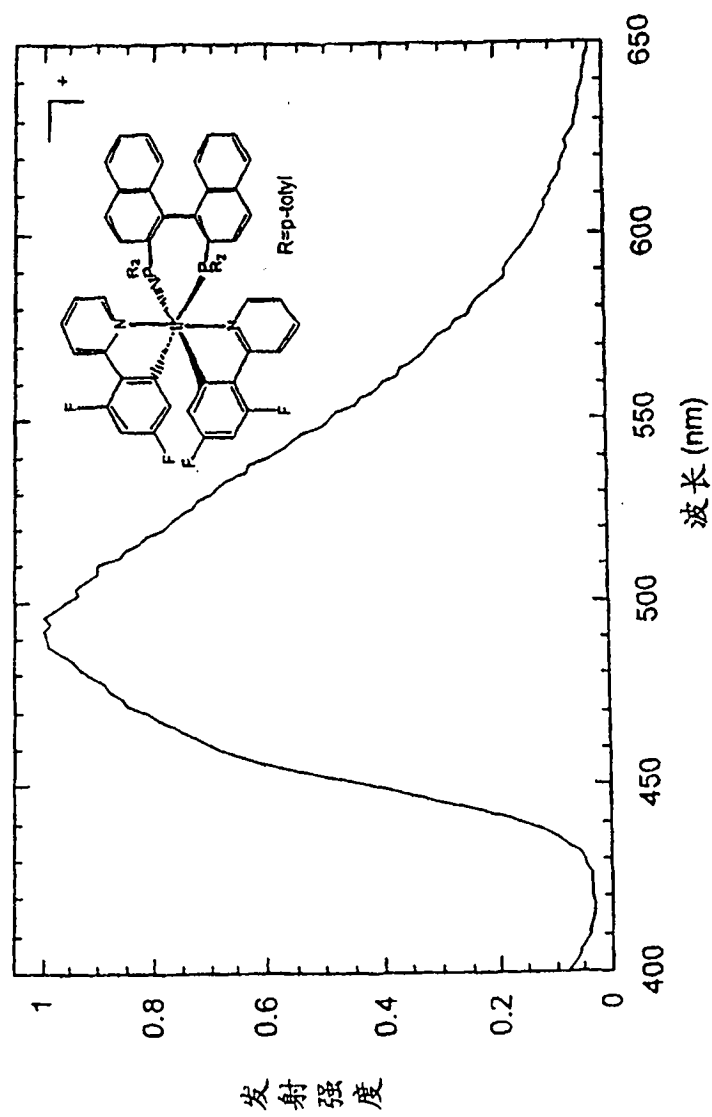


图 7h

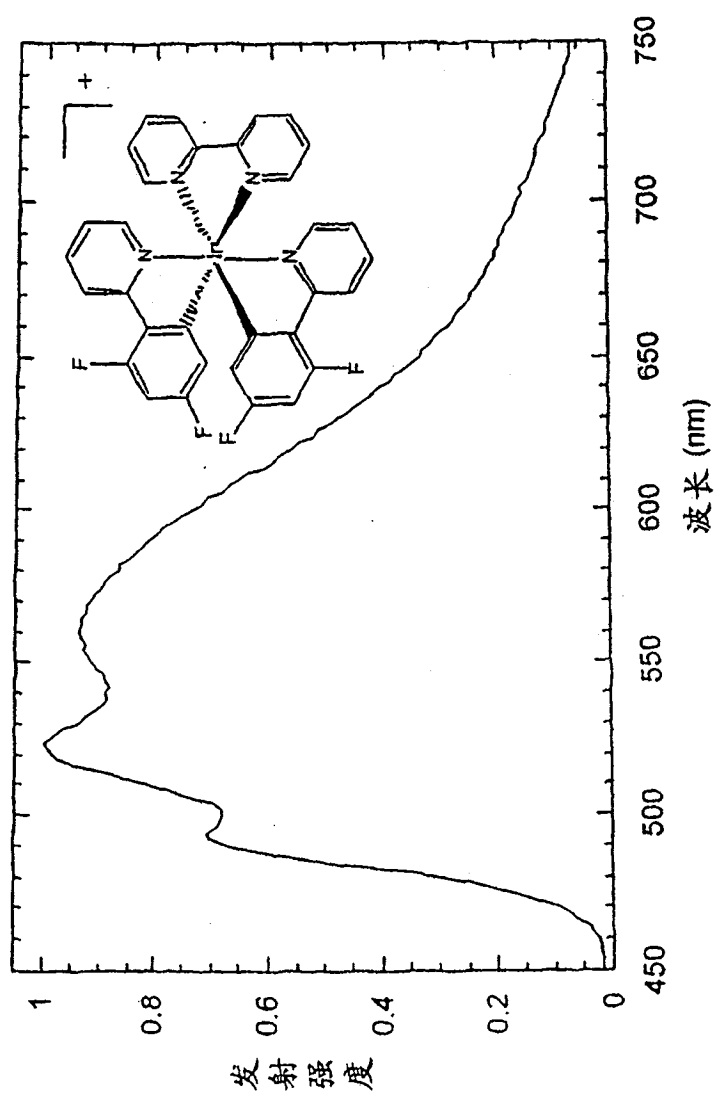


图 7i

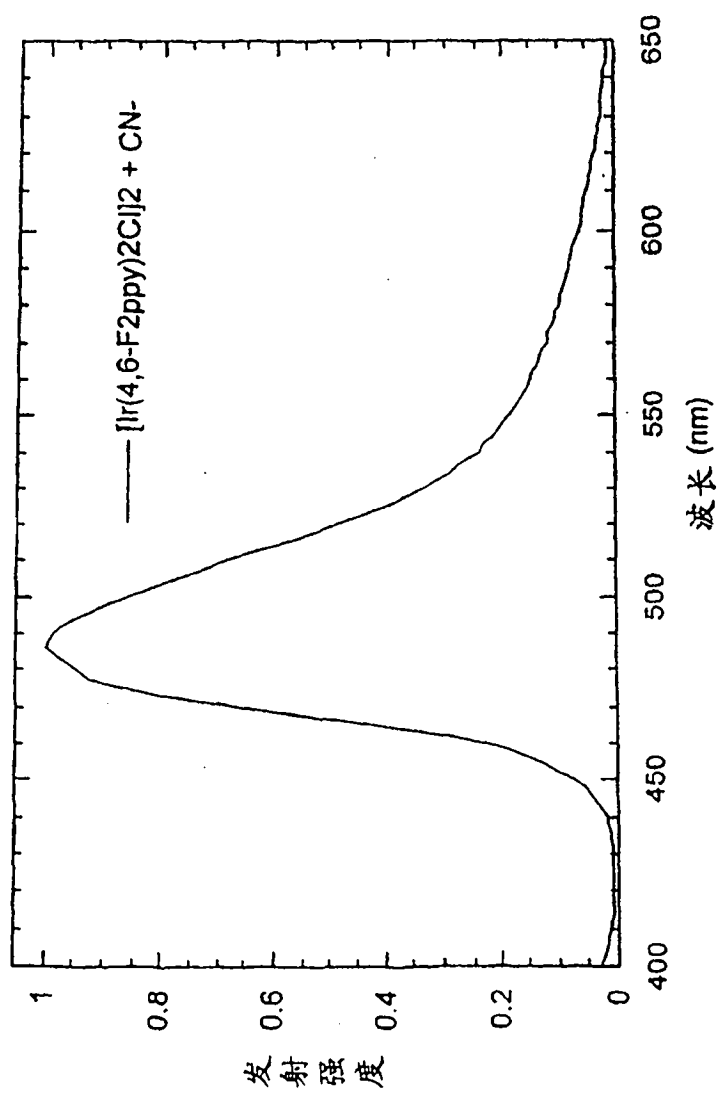


图 7j



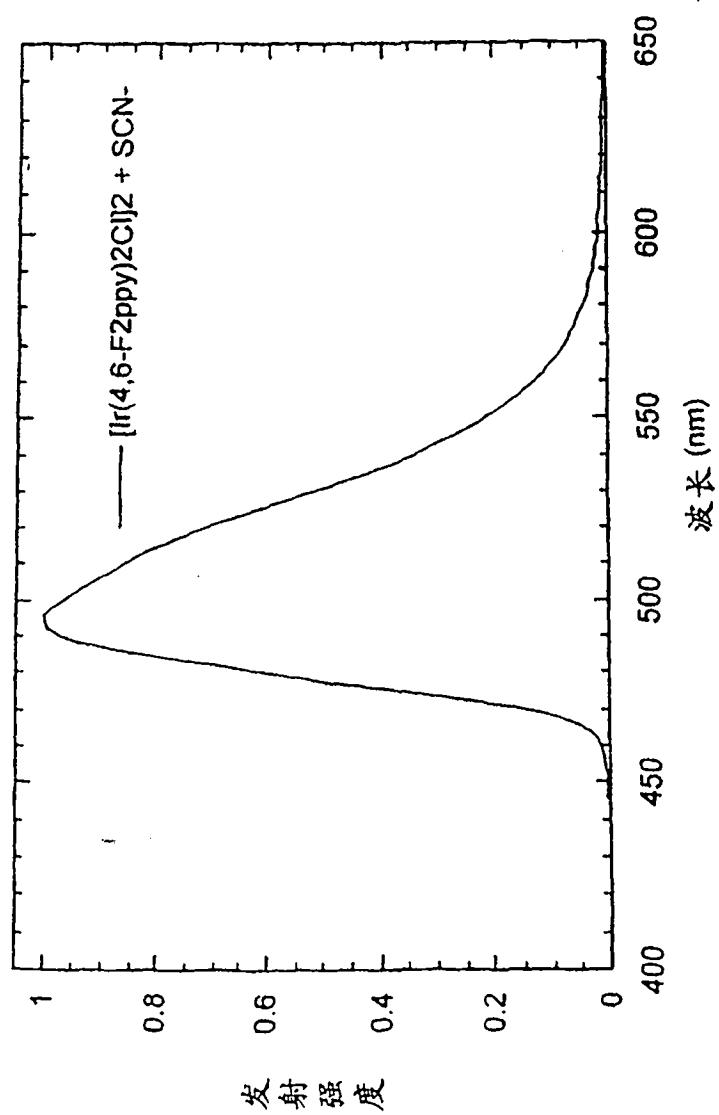


图 7k

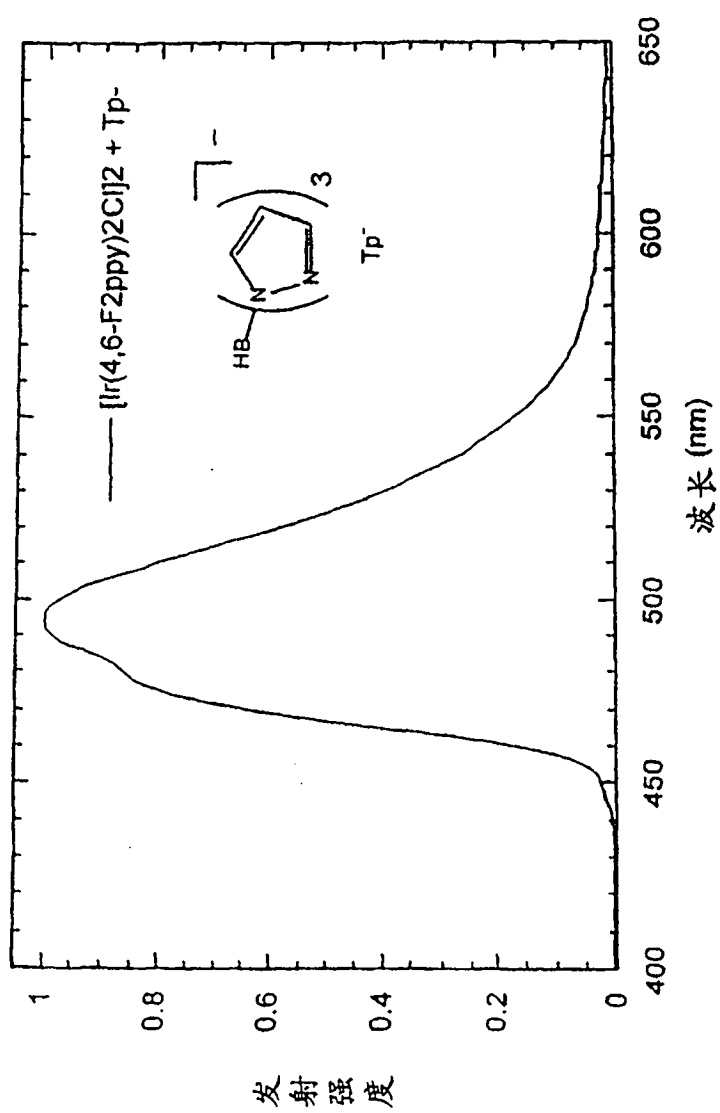


图 71

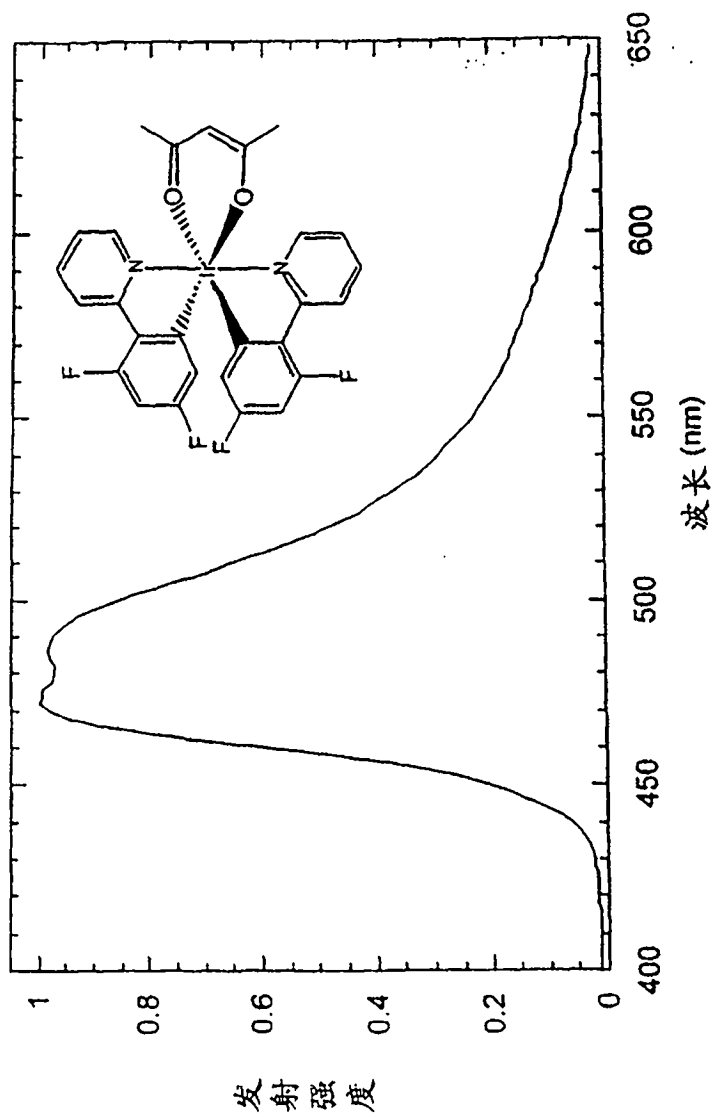


图 7m

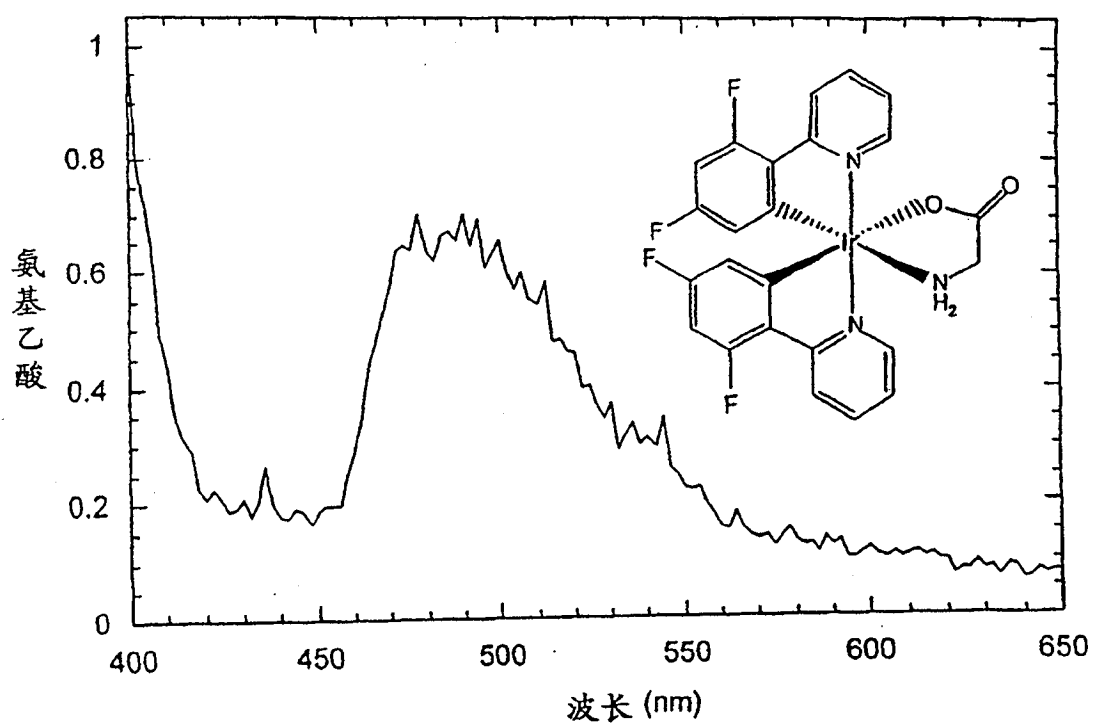


图 7n

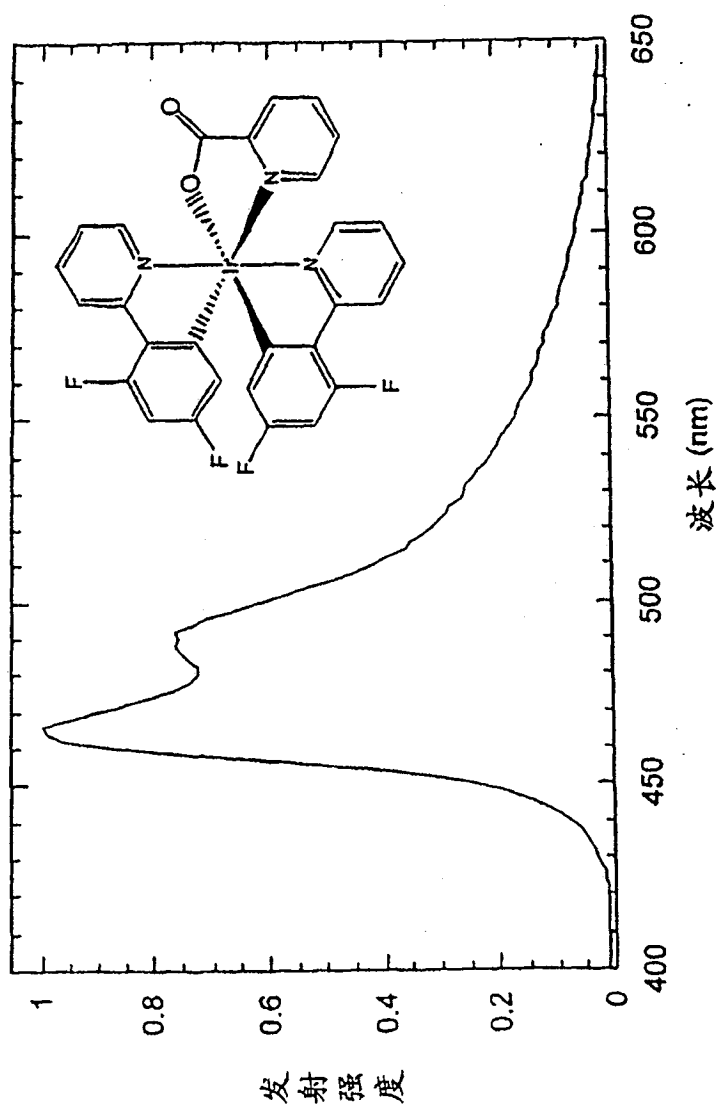


图 70

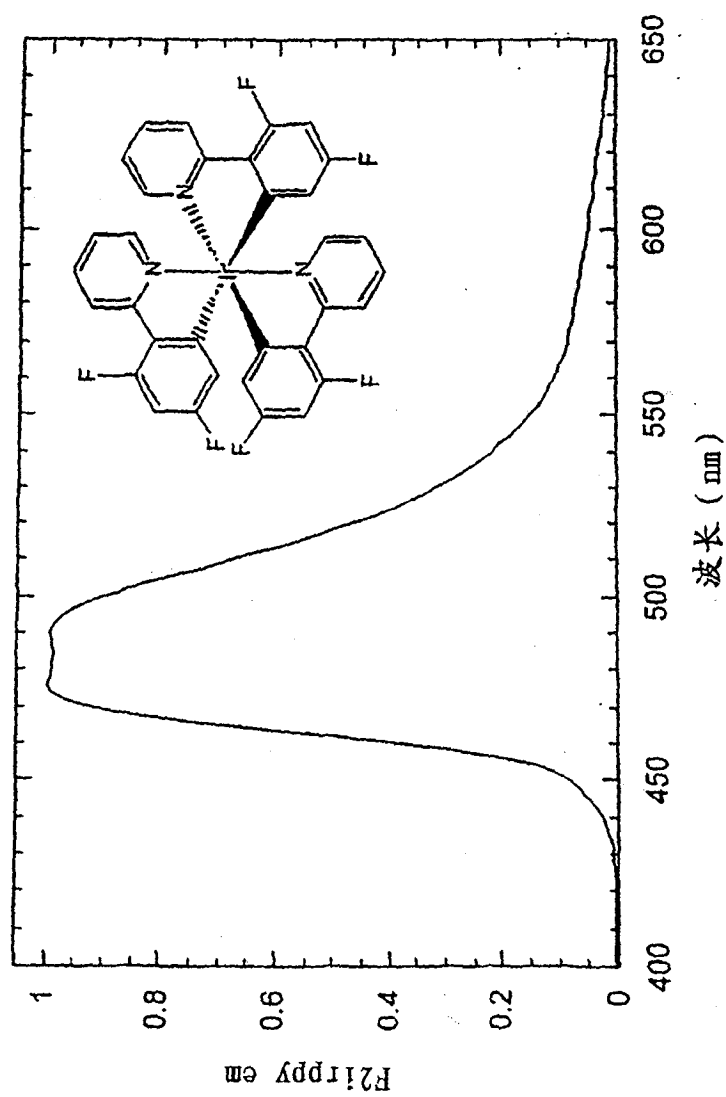


图 7d

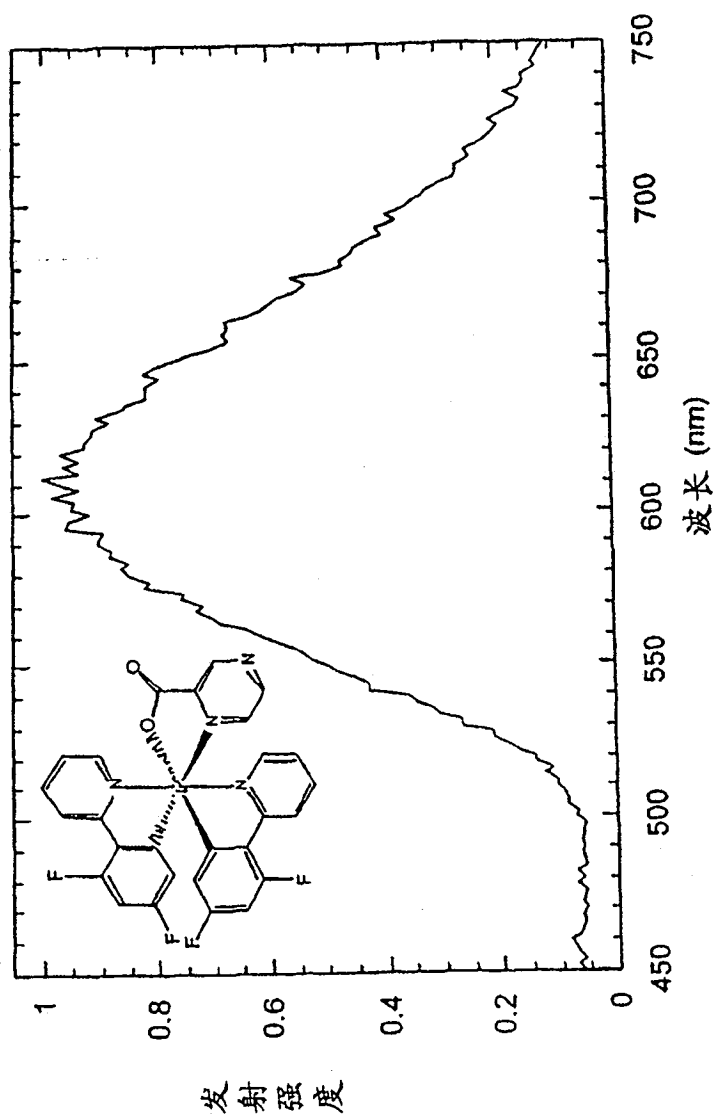


图 7q

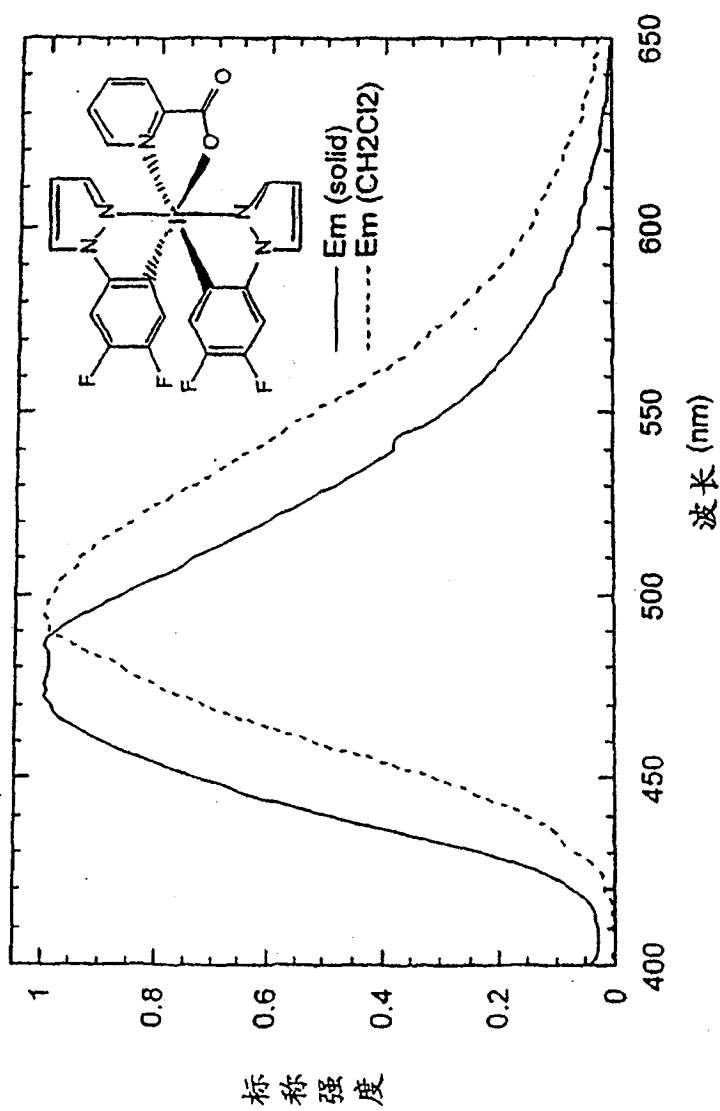


图 7r



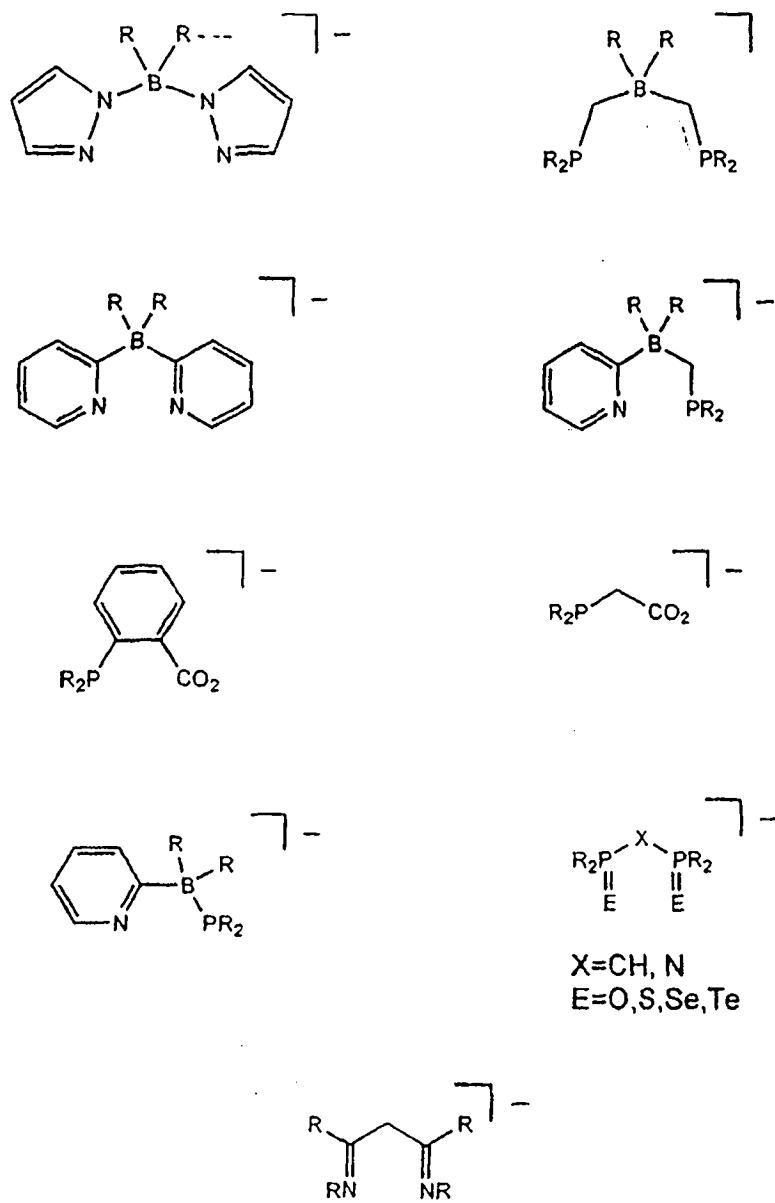


图 8a

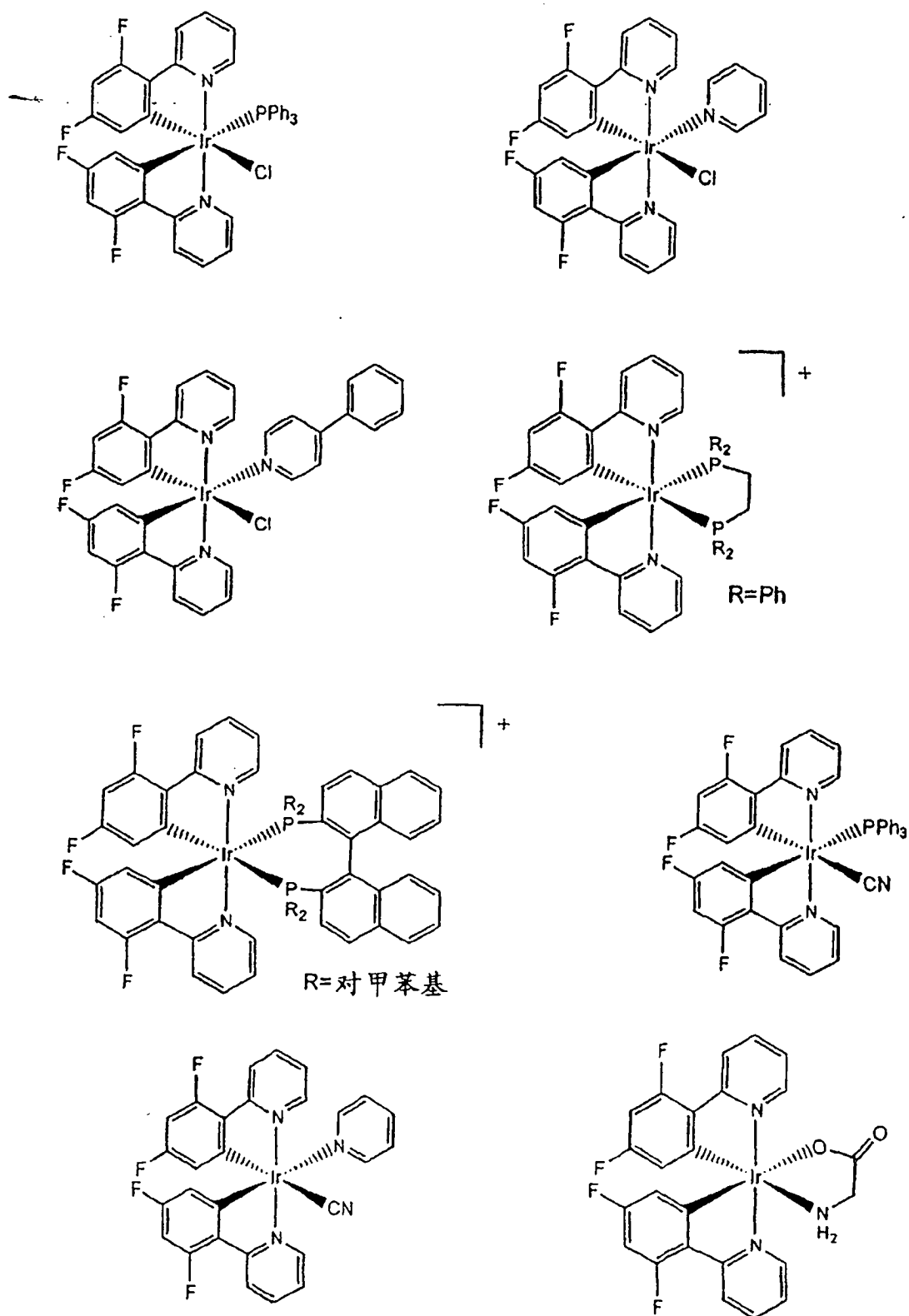


图 8b

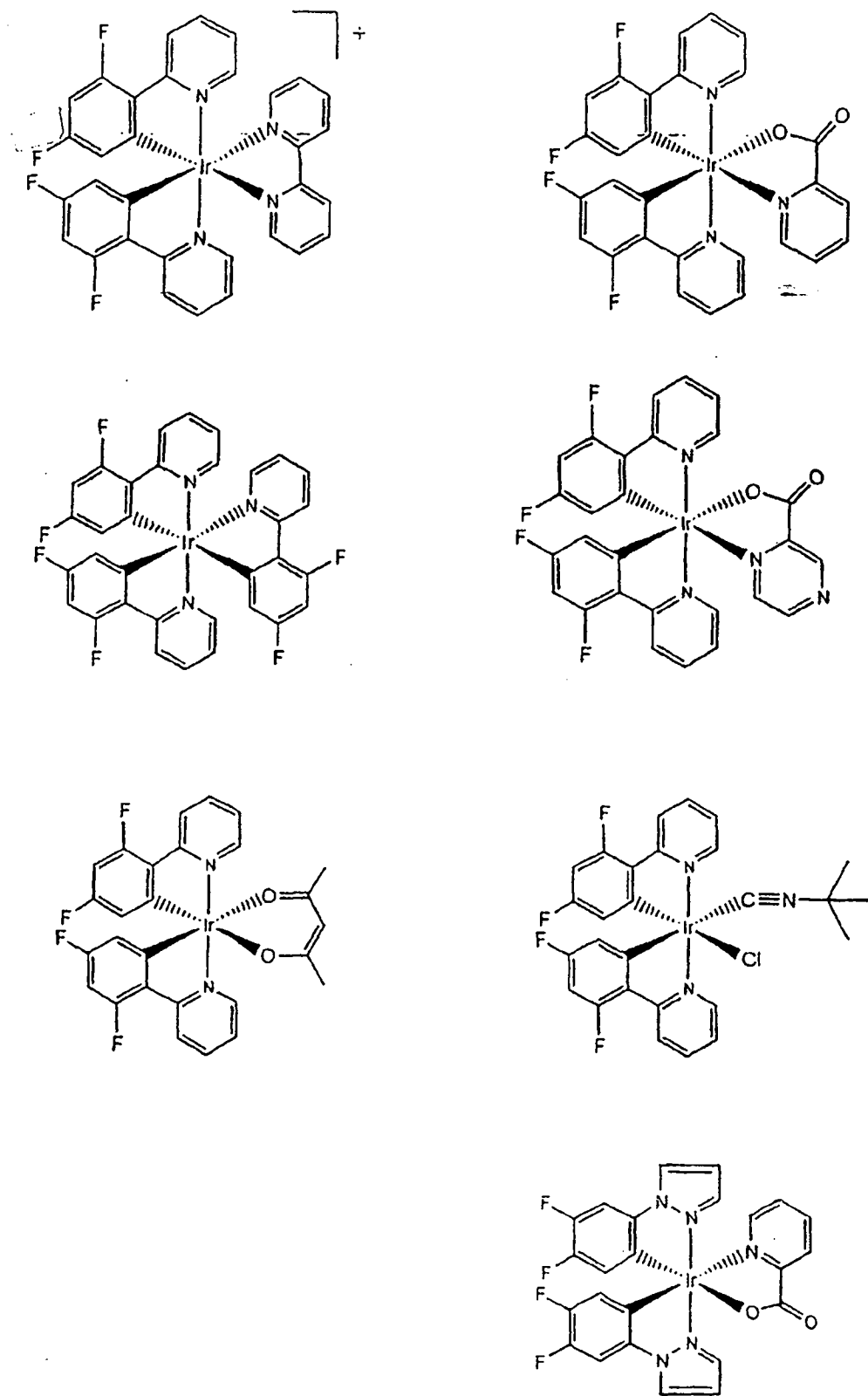


图 8c

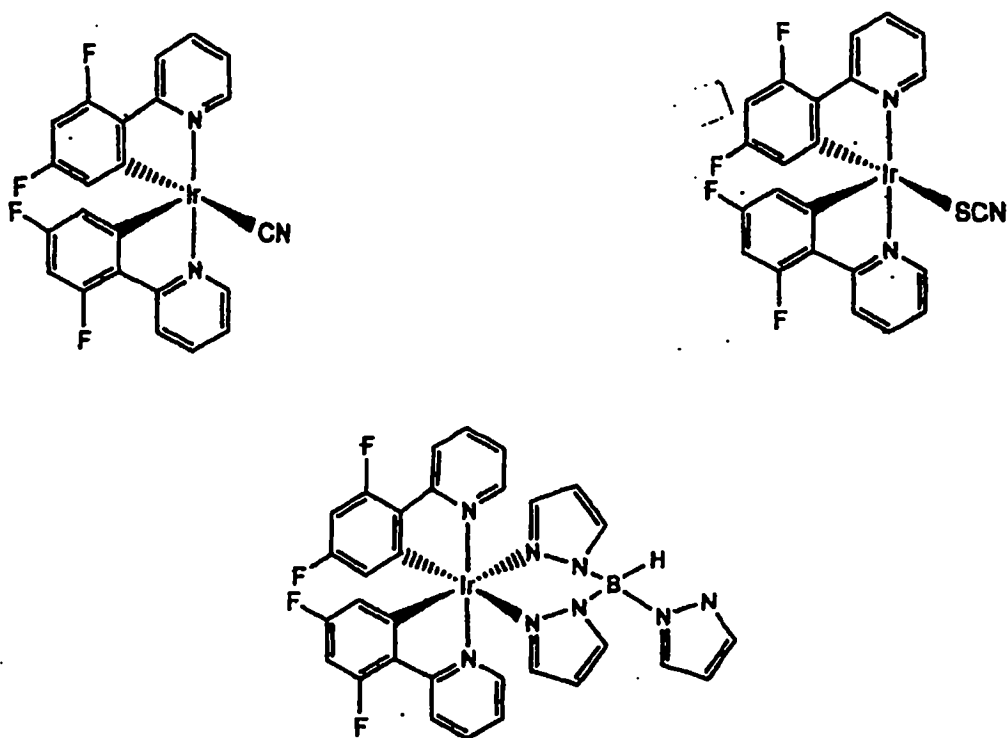
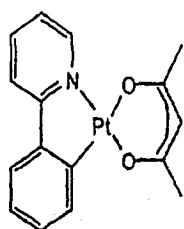
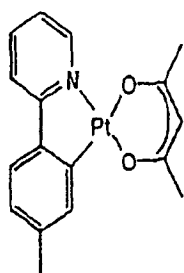


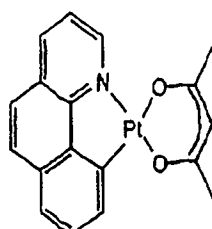
图 8d



(ppy)Pt(acac)



(tpy)Pt(acac)



(bzq)Pt(acac)

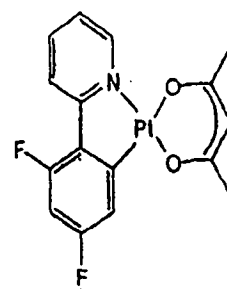
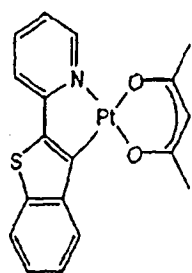
(4,6-F<sub>2</sub>ppy)Pt(acac)

图 9(a)

图 9(b)

图 9(c)

图 9(d)



(btp)Pt(acac)

图 9(e)

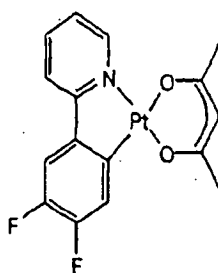
(4,5-F<sub>2</sub>ppy)Pt(acac)

图 9(f)

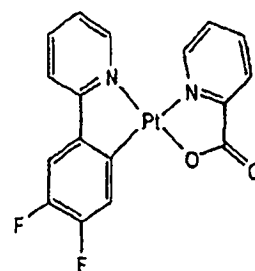
(4,5-F<sub>2</sub>ppy)Pt(pico)

图 9(g)

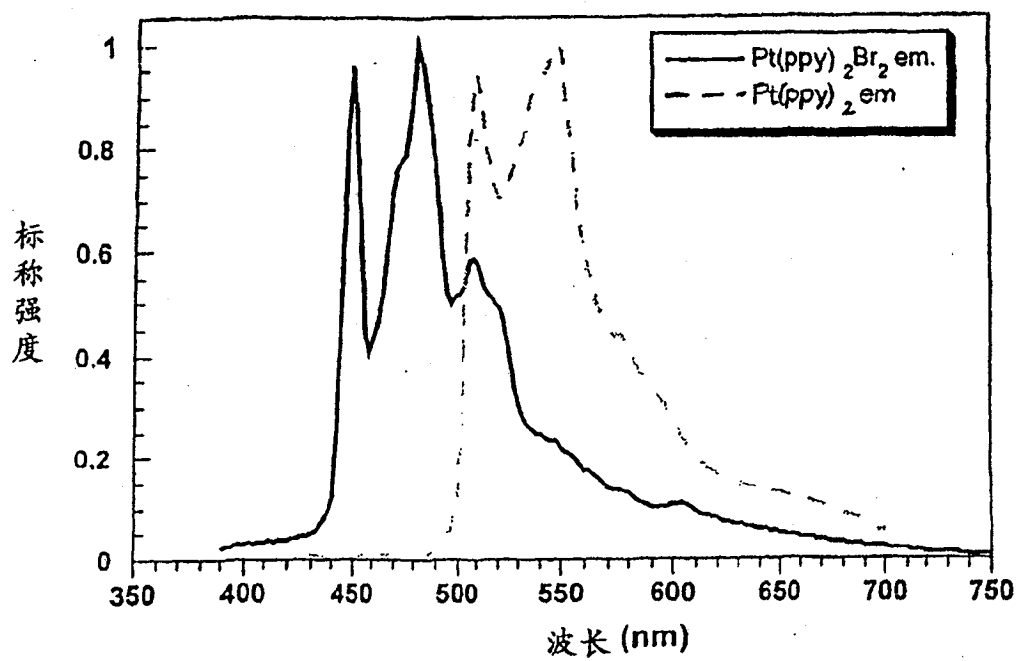


图 10

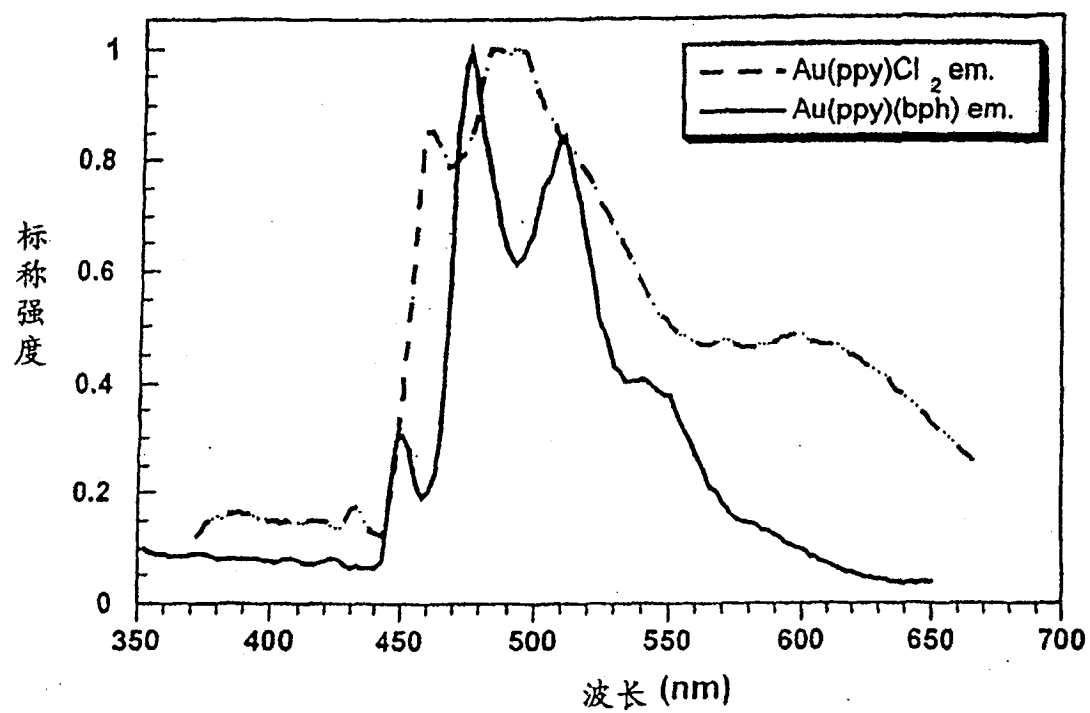


图 11

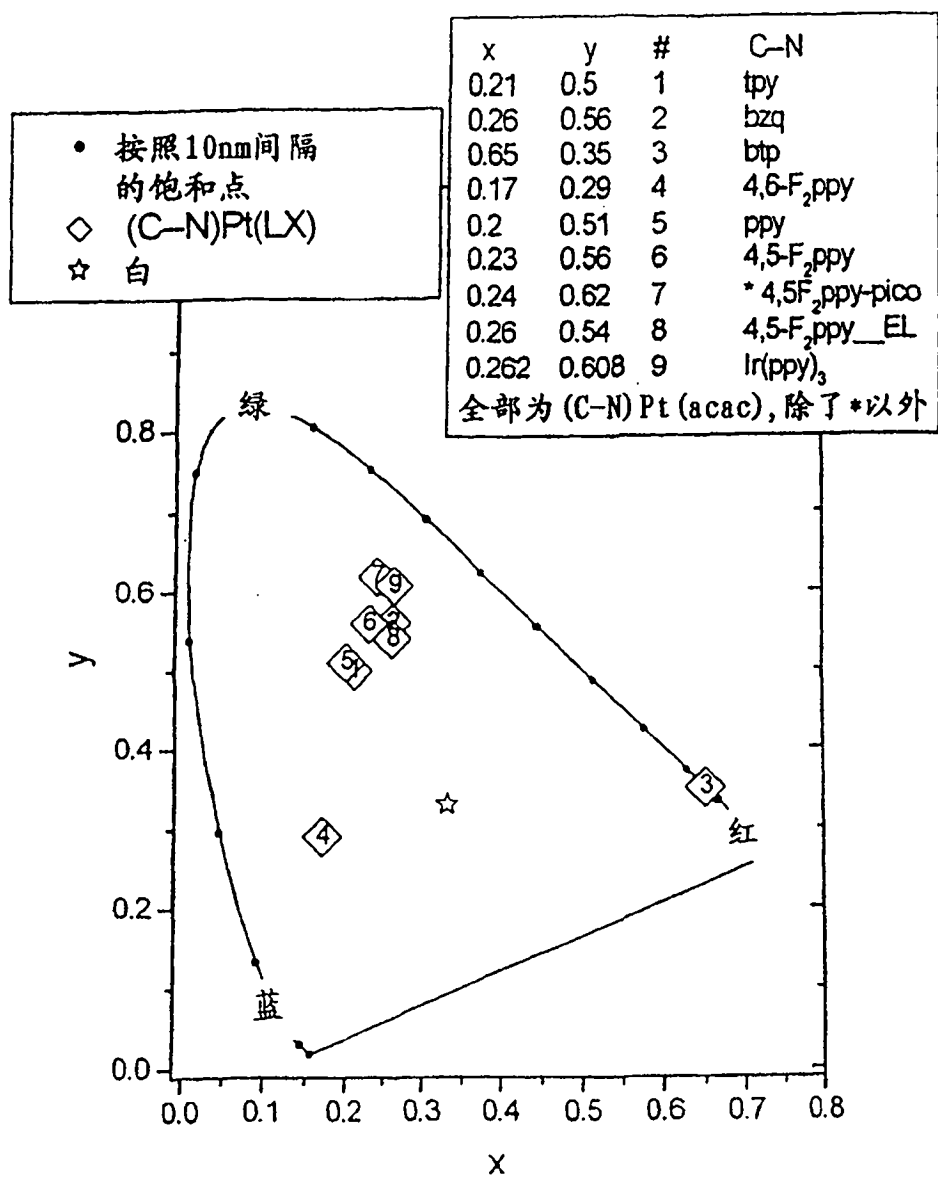


图 12

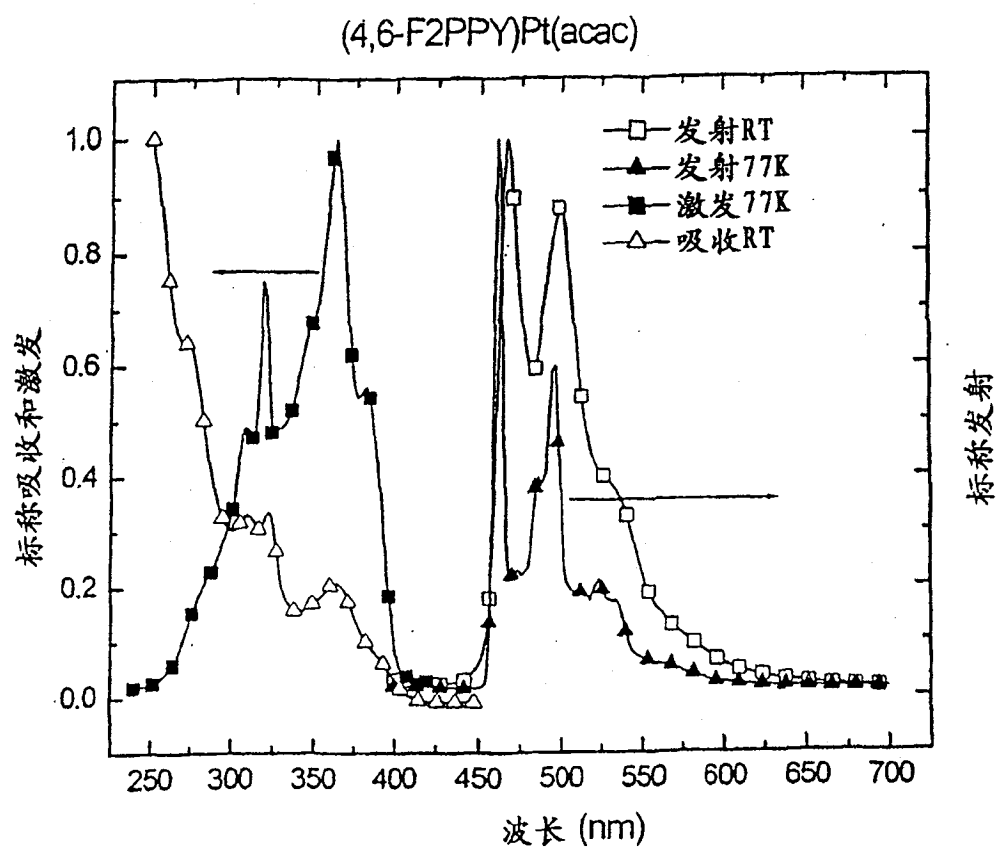


图 13



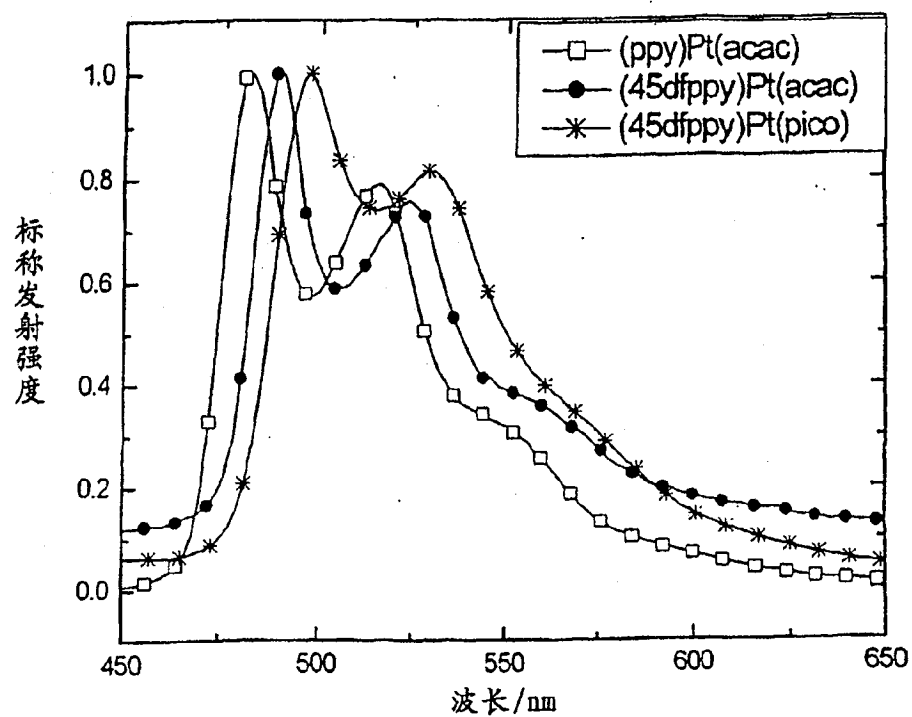


图 14

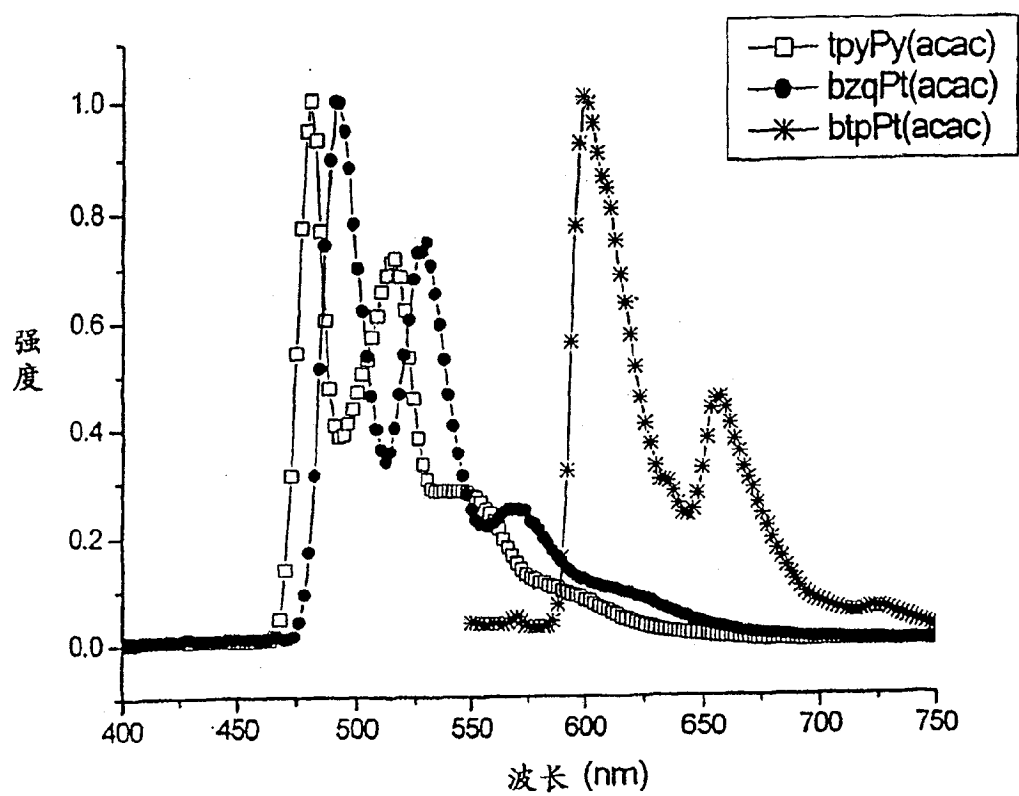


图 15

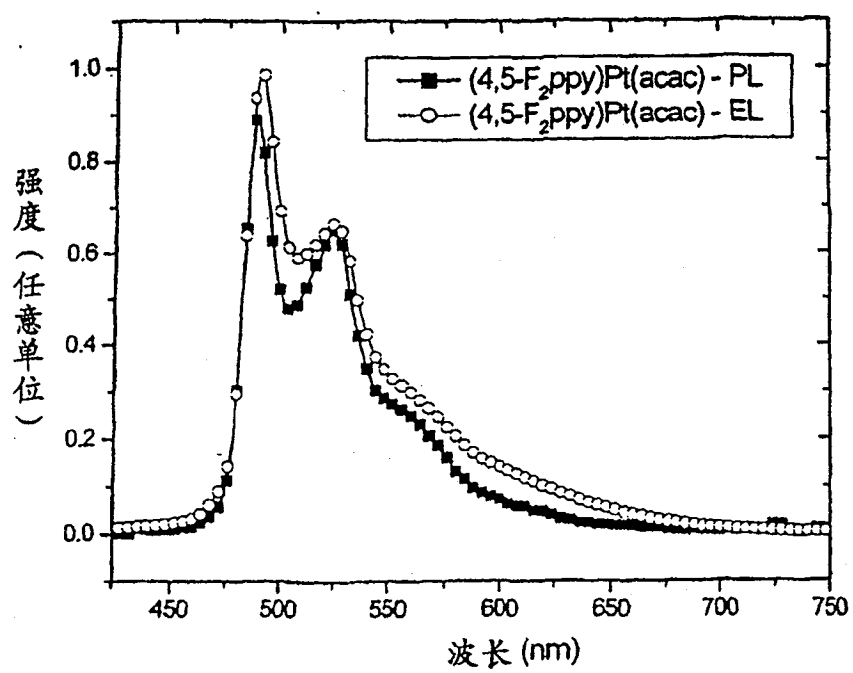


图 16

PRB 62

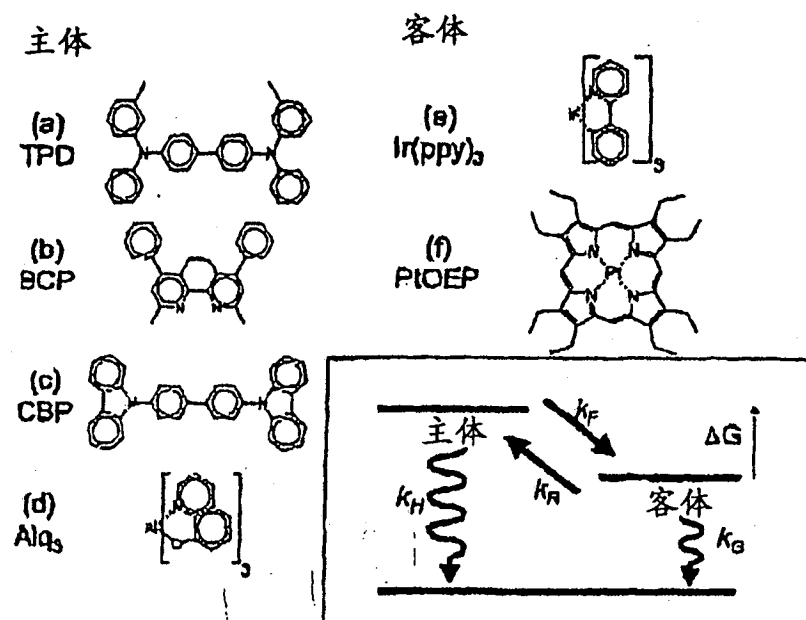


图 17

PRB 62

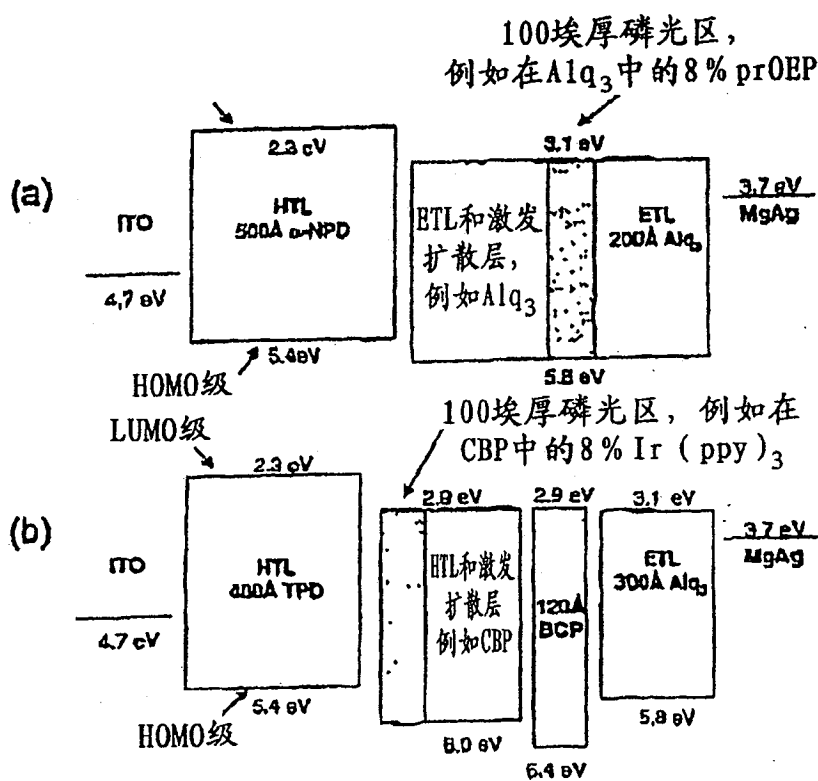


图 18

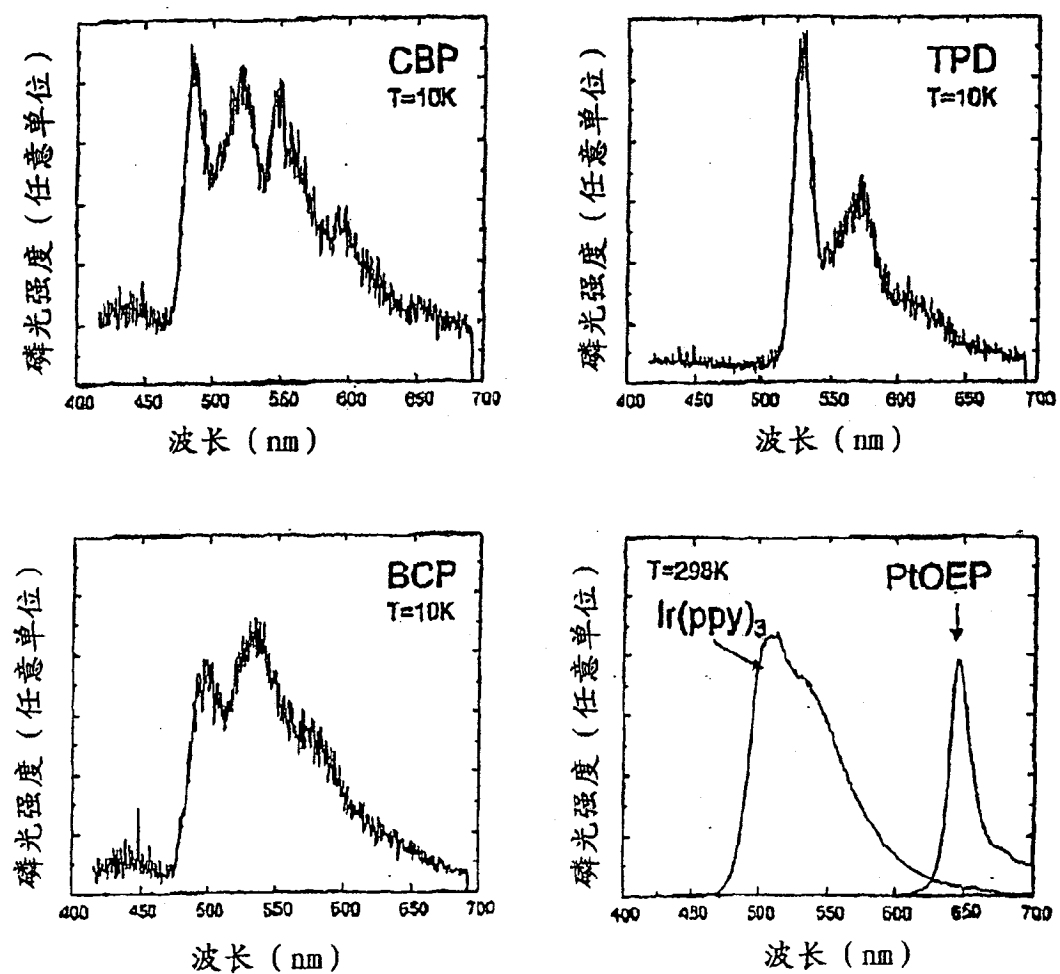


图 19

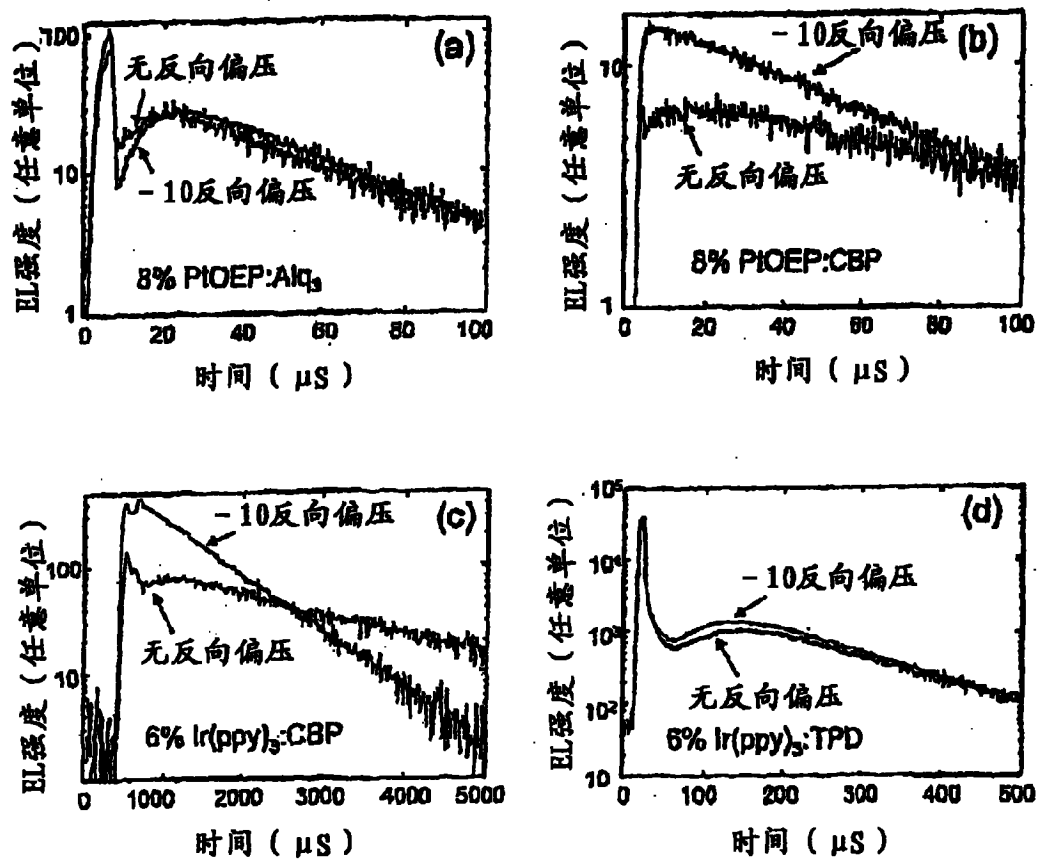


图 20

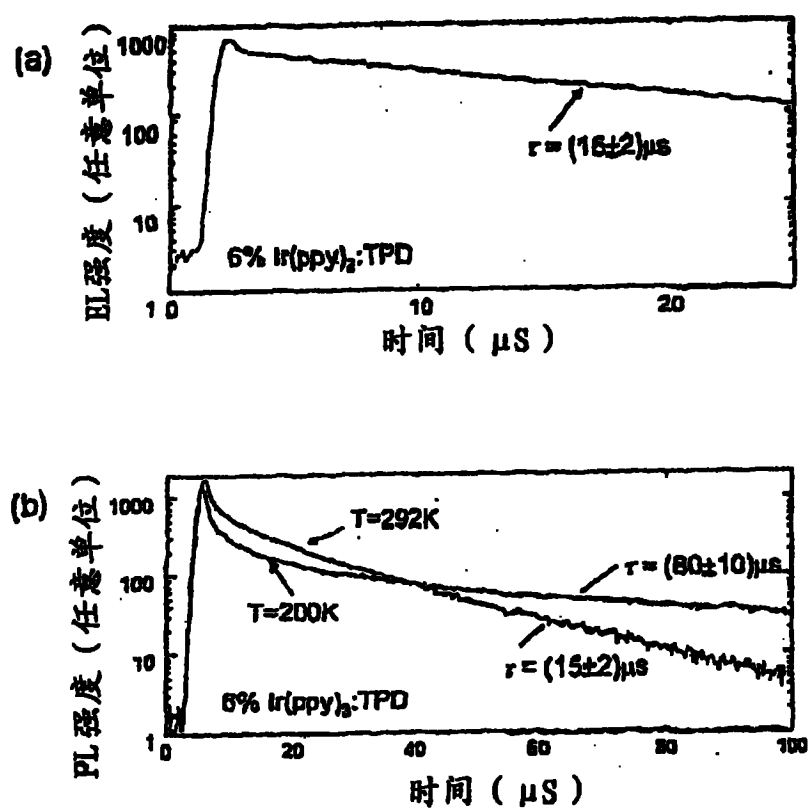


图 21



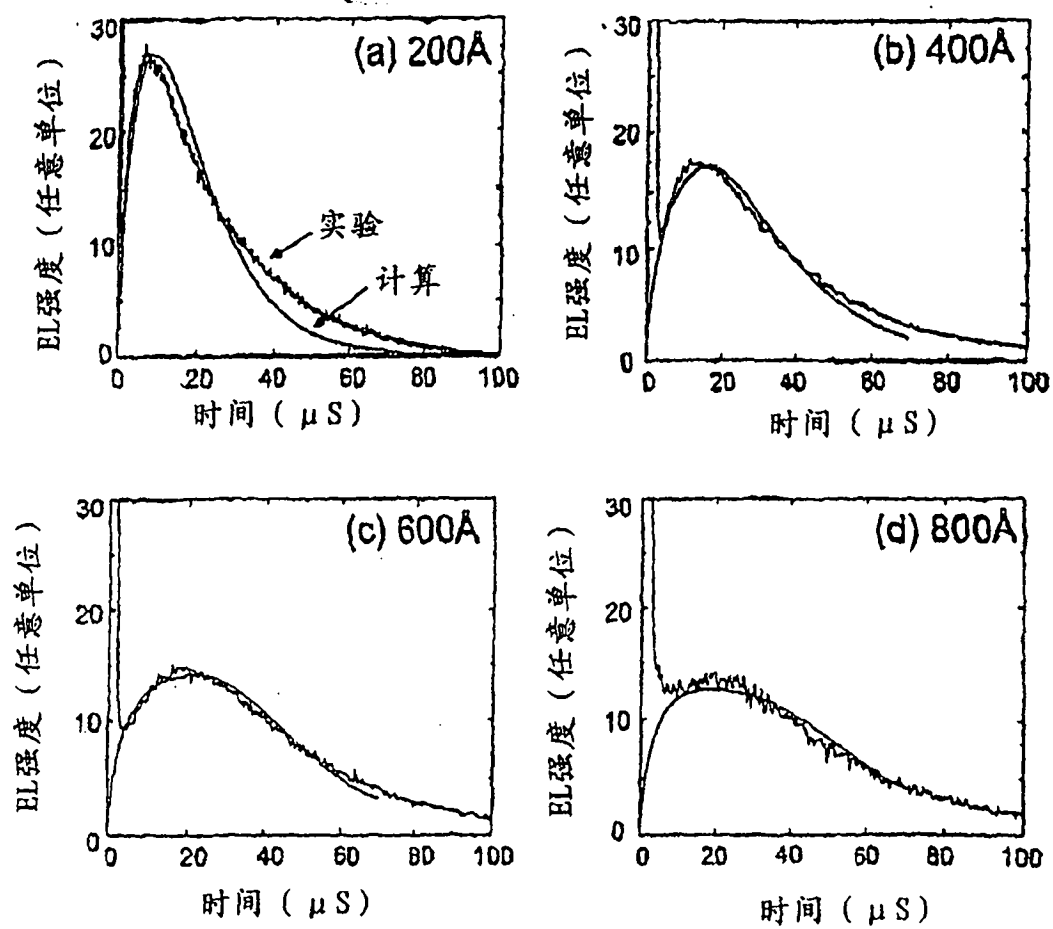


图 22

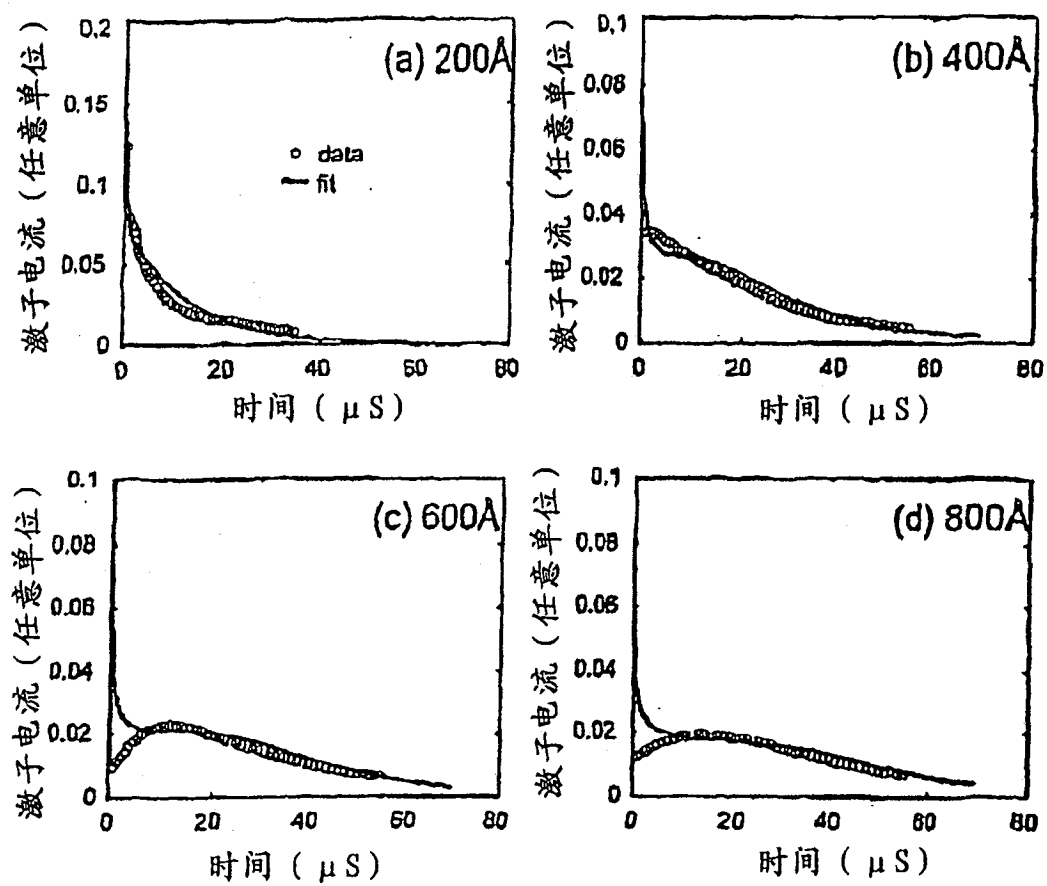


图 23

|                |                                                                                   |         |            |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 有机金属化合物和发射转换有机电致磷光                                                                |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">CN101924190A</a>                                                      | 公开(公告)日 | 2010-12-22 |
| 申请号            | CN201010002094.8                                                                  | 申请日     | 2001-08-10 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 普林斯顿大学<br>南加利福尼亚大学<br>环球展览公司                                                      |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 普林斯顿大学理事会<br>南加利福尼亚大学<br>通用显示公司                                                   |         |            |
| 当前申请(专利权)人(译)  | 普林斯顿大学理事会<br>南加利福尼亚大学<br>通用显示公司                                                   |         |            |
| [标]发明人         | S拉曼斯基<br>ME汤普森<br>V亚当莫维奇<br>PI朱罗维奇<br>安达千波矢<br>MA鲍尔多<br>SR弗里斯特<br>RC孔             |         |            |
| 发明人            | S·拉曼斯基<br>M·E·汤普森<br>V·亚当莫维奇<br>P·I·朱罗维奇<br>安达千波矢<br>M·A·鲍尔多<br>S·R·弗里斯特<br>R·C·孔 |         |            |
| IPC分类号         | H01L51/50 H01L51/54 H01L51/56 C07F15/00 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30             |         |            |
| CPC分类号         | H01L51/0085 C07F15/0033 H01L51/0084 C09K11/06 H01L51/0087 C07F15/0086 H01L51/5016 |         |            |
| 代理人(译)         | 宁家成                                                                               |         |            |
| 优先权            | 09/637766 2000-08-11 US                                                           |         |            |
| 其他公开文献         | CN101924190B                                                                      |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>                                    |         |            |

#### 摘要(译)

本发明描述了发射磷光有机金属化合物，所述化合物可产生改进的电致发光，特别是在可见光谱的蓝色区域。本发明还描述了使用该发射磷光有机金属化合物的有机发光器件。本发明还描述了有机发光层，该有机发光层包括具有衰变率低于约1/秒的最低三线激发态的主体材料和分散在主体材料中的客体材料，所述客体材料具有辐射衰变率高于约 $1 \times 10^5$ /秒或 $1 \times 10^6$ /秒的最低三线激发态，其中主体材料的最低三线激发态的能级低于有机金属化合物的最低三线激发态的能级。

