

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C07F 11/00

C07F 13/00

C07F 15/00

H01J 1/62

H01L 31/00

H01L 33/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03822403.8

[43] 公开日 2005 年 10 月 12 日

[11] 公开号 CN 1681828A

[22] 申请日 2003.8.18 [21] 申请号 03822403.8

[30] 优先权

[32] 2002.8.16 [33] US [31] 60/404,087

[86] 国际申请 PCT/US2003/025936 2003.8.18

[87] 国际公布 WO2004/017043 英 2004.2.26

[85] 进入国家阶段日期 2005.3.21

[71] 申请人 南加利福尼亚大学

地址 美国加利福尼亚

[72] 发明人 M·E·汤普森 P·I·杰罗维奇  
J·李

[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

代理人 任宗华

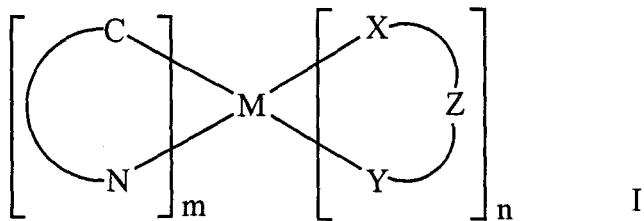
权利要求书 8 页 说明书 27 页 附图 2 页

[54] 发明名称 含阴离子配体的有机发光材料

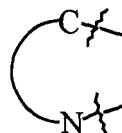
[57] 摘要

本发明提供了产生电致发光的磷光发射有机金属化合物以及所用所述磷光发射有机金属化合物有机发光器件。本发明更尤其涉及当与环状金属化配体结合时在发射的光中产生蓝移的新颖的主要非发射配体。

## 1. 式(I)所示的化合物



其中



是环金属配体，

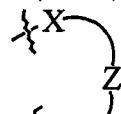
M 是原子量大于 40 的金属，

X 和 Y 各自独立地选自杂原子、含杂原子的基团或杂环，

Z 是二价连接体，

Z 是式  $JR'_pR''_q$  的基团，其中 J 是氢，或者金属或非金属， $R'$  和  $R''$  各自独立地是烯基、杂芳基、羟基、烷氧基、芳氧基、氨基、烷基氨基、芳基氨基、硫基、烷基硫基、芳基硫基、膦基、烷基膦基或芳基膦基，p 和 q 是 0 到 2 之间的整数，

m 和 n 是选自 1 和 2 的整数，其中  $n+m$  之和是 2 或 3，



前提条件是 是阴离子。

2. 权利要求 1 的化合物，其中 J 是硼。

3. 权利要求 1 的化合物，其中含杂原子的基团选自 OR、SR、NR<sub>2</sub> 和 PR<sub>2</sub>，其中 R 是烷基、芳基或杂芳基。

4. 权利要求 3 的化合物，其中 R 是 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基、芳基或杂芳基。

5. 权利要求 1 的化合物，其中  $R'$  和  $R''$  是杂芳基。

6. 权利要求 5 的化合物，其中  $R'$  和  $R''$  选自烷基、芳基和吡唑， $p$  和  $q$  各自为 1。

7. 权利要求 4 的化合物，其中  $R'$  是吡唑， $R''$  是吡唑， $p$  和  $q$  各自为 1。

8. 权利要求 5 的化合物，其中  $X$  和  $Y$  是吡唑。

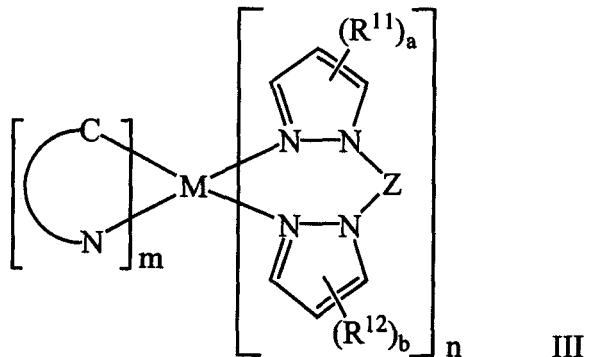
9. 权利要求 5 的化合物，其中  $Z$  是氢。

10. 权利要求 1 的化合物，其中重金属选自 Ir、Pt、Pd、Rh、Re、Os、Tl、Pb、Bi、In、Sn、Sb、Te、Ag 和 Au。

11. 权利要求 9 的化合物，其中重金属是 Ir。

12. 权利要求 9 的化合物，其中重金属是 Pt。

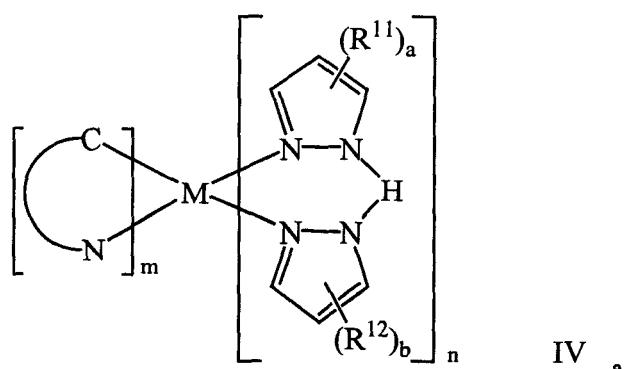
13. 权利要求 1 的化合物，具有式 III 所示的结构：



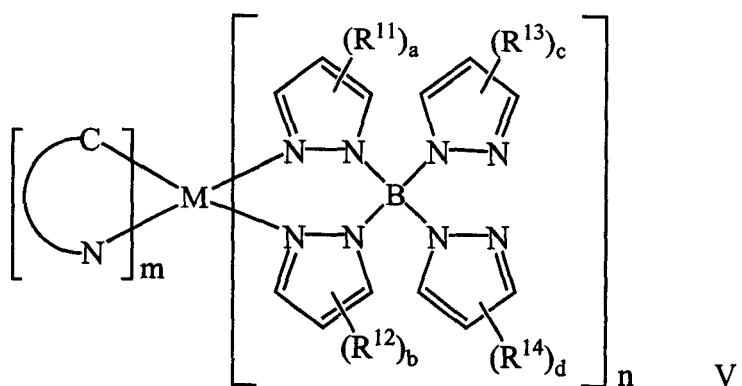
其中  $R^{11}$  和  $R^{12}$  各自独立地选自烷基、烯基、炔基、烷基芳基、

**CN、CF<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>R、C(O)R、NR<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、OR、卤素、芳基、杂芳基、取代的芳基、取代的杂芳基或杂环基，并且另外地，或做为选择地，任何两个相邻的取代位置独立地一起形成稠合的5-至6-元环状基团，其中所述环状基团是环烷基、环杂烷基、芳基或杂芳基，且其中稠合的5-到6-元环状基团可以任选地被一个或多个烷基、烯基、炔基、烷基芳基、CN、CF<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>R、C(O)R、NR<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、OR或卤素取代；每个R独立地是烷基、芳基或杂芳基；下标a和b独立地选自0、1、2和3。**

14. 权利要求5的化合物，具有式IV所示的结构：



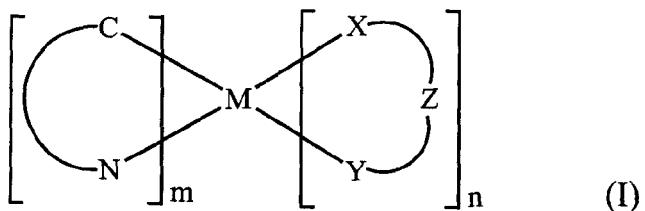
15. 权利要求1的化合物，具有式V所示的结构：



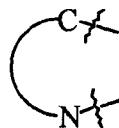
其中R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>和R<sup>14</sup>各自独立地选自烷基、烯基、炔基、烷基芳基、CN、CF<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>R、C(O)R、NR<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、OR、卤素、芳基、

杂芳基、取代的芳基、取代的杂芳基或杂环基，并且另外地，或做为选择地，任何两个相邻的取代位置独立地一起形成稠合的 5-至 6-元环状基团，其中所述环状基团是环烷基、环杂烷基、芳基或杂芳基，且其中稠合的 5-到 6-元环状基团可以任选地被烷基、烯基、炔基、烷基芳基、CN、CF<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>R、C(O)R、NR<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、OR 或卤素中的一个或多个取代；每个 R 独立地是烷基、芳基或杂芳基；下标 a、b、c 和 d 独立地选自 0、1、2 和 3。

### 16. 式(I)所示的化合物



其中



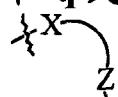
是环状金属化配体，

M 是原子量大于或等于 40 的金属，

X 和 Y 各自独立地选自含杂原子的基团或杂环，

m 和 n 是选自 1 和 2 的整数，其中 n+m 之和是 2 或 3，

Z 是氢或 JR'<sub>p</sub>R''<sub>q</sub>，其中 J 是氢，或者金属或非金属，其中 J 选自 Al、Ga、In、Zn、Cd、Hg、Cu、Ag 和 Au，R' 和 R'' 各自独立地是 H、烷基、烯基、杂芳基、卤素、羟基、烷氧基、芳氧基、氨基、烷基氨基、芳基氨基、硫基、烷基硫基、芳基硫基、膦基、烷基膦基或芳基膦基，p 和 q 是 0 和 2 之间的整数，



前提条件是 Y-Z 是阴离子。

17. 权利要求 16 的化合物，其中 X 和 Y 是杂环。

18. 权利要求 17 的化合物，其中 X 和 Y 是吡唑。

19. 权利要求 18 的化合物，其中 R' 是吡唑，R" 是吡唑，p 和 q 各自为 1。

20. 权利要求 16 的化合物，其中 R' 选自二齿烷基、芳基和羧基配体以及螯合配体，p 等于 1 且 q 等于 0。

21. 权利要求 16 的化合物，其中 R' 和 R" 选自烷基、芳基和吡唑，p 和 q 各自为 1。

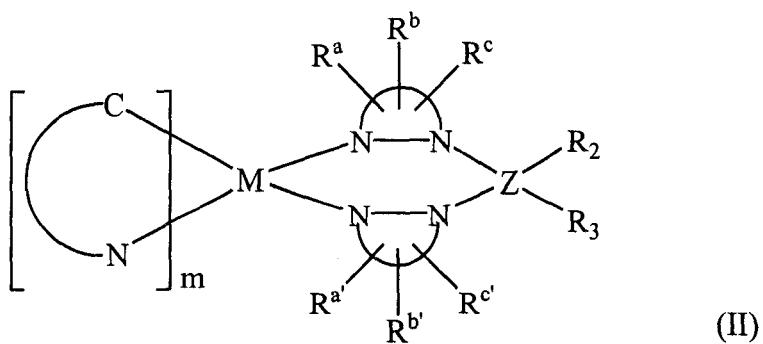
22. 权利要求 16 的化合物，其中 Z 是氢。

23. 权利要求 16 的化合物，其中重金属选自 Ir、Pt、Pd、Rh、Re、Os、Tl、Pb、Bi、In、Sn、Sb、Te、Ag 和 Au。

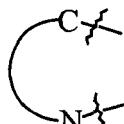
24. 权利要求 23 的化合物，其中重金属是 Ir。

25. 权利要求 23 的化合物，其中重金属是 Pt。

26. 权利要求 16 的化合物，具有式(II)所示的结构：



其中



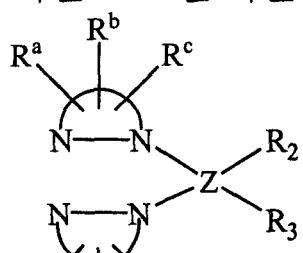
是环状金属化配体，

M 是原子量大于 40 的金属，

Z 是二价连接体，

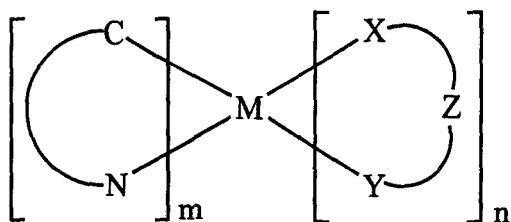
m 是 1 或 2，

R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>、R<sub>c</sub>、R'<sub>a</sub>、R'<sub>b</sub> 和 R'<sub>c</sub>，如果存在，选自 H、烷基、芳基、杂芳基、卤素、烷氧基、氨基、烷基氨基、芳基氨基、硫基、烷基硫基、芳基硫基、膦基、烷基膦基或芳基膦基，



前提条件是  $R^a, R^b, R^c, R^a', R^b', R^c'$  是阴离子。

27. 一种含有机层的发光器件，所述有机层包括下式结构所示的组分：



其中



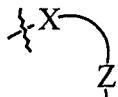
$\text{N}^+$ 是环状金属化配体，

$\text{M}$ 是原子量大于 40 的金属，

$\text{X}$ 和 $\text{Y}$ 各自独立地是含杂原子的基团或杂环，

$\text{Z}$ 是二价连接体，

$\text{m}$ 和 $\text{n}$ 是选自 1 和 2 的整数，其中  $\text{n}+\text{m}$  之和是 2 或 3，



前提条件是 $\text{Y}^-$ 是阴离子。

28. 权利要求 27 的发光器件，其中  $\text{Z}$ 用结构通式  $\text{JR}'_p\text{R}''_q$  表示，其中  $\text{J}$ 是氢、金属或非金属， $\text{R}'$ 和 $\text{R}''$ 各自独立地是 H、烷基、烯基、芳基、杂芳基、卤素、羟基、烷氧基、芳氧基、氨基、烷基氨基、芳基氨基、硫基、烷基硫基、芳基硫基、膦基、烷基膦基或芳基膦基， $\text{p}$ 和 $\text{q}$ 是 0 和 2 之间的整数。

29. 权利要求 28 的发光器件，其中  $\text{J}$ 选自 H、Ag、Zn、Al、B、Ga、In、Cd、Hg、Cu、Au。

30. 权利要求 27 的发光器件，其中  $\text{X}$ 和 $\text{Y}$ 是杂环。

31. 权利要求 30 的发光器件，其中  $\text{X}$ 和 $\text{Y}$ 是吡唑。

32. 权利要求 28 的发光器件，其中  $\text{J}$ 是硼。

33. 权利要求 32 的器件，其中  $\text{X}$ 和 $\text{Y}$ 均为吡唑。

34. 权利要求 33 的发光器件，其中  $\text{R}'$ 是吡唑， $\text{b}$ 等于 0 且  $\text{a}$ 等于

2.

35. 权利要求 28 的发光器件，其中  $R'$  选自二齿烷基、芳基和羧基配体以及螯合配体， $b$  等于 0 且  $a$  等于 1。

36. 权利要求 27 的发光器件，其中  $R'$  和  $R''$  选自烷基、芳基和吡唑， $p$  和  $q$  各自为 1。

37. 权利要求 27 的发光器件，其中  $Z$  是氢。

38. 权利要求 37 的发光器件，其中  $X$  和  $Y$  是吡唑。

39. 权利要求 27 的发光器件，其中重金属选自 Ir、Pt、Pd、Rh、Re、Os、Tl、Pb、Bi、In、Sn、Sb、Te、Ag、Au。

40. 权利要求 39 的发光器件，其中重金属是 Ir。

41. 权利要求 39 的发光器件，其中重金属是 Pt。

42. 权利要求 27 的发光器件，其中  $X$  和  $Y$  中的至少一个选自 OR、SR、NR<sub>2</sub>、PR<sub>2</sub>。

43. 权利要求 49 的发光器件，其中  $R$  选自 H、烷基、芳基、杂芳基、卤素、烷氧基、氨基、烷基氨基、芳基氨基、硫基、烷基硫基、芳基硫基、膦基、烷基膦基或芳基膦基。

## 含阴离子配体的有机发光材料

本申请涉及并要求 2002 年 8 月 16 日递交的 U.S.临时专利申请 60/404,087 的优先权，其在此全文引作参考。

### 发明领域

本发明涉及具有改进的电致发光特性的基于磷光的有机发光材料和器件。更特别地，本发明涉及例如能够在可见光谱的蓝光区域发射的材料和器件。

### 背景技术

出于各种原因，对于使用有机材料的光电器件的需求持续增长。用于制备这种器件的许多材料也相对便宜。因此，有机光电器件较之无机器件有潜在的成本优势。另外，有机材料的内在特性，诸如它们的柔韧性，使其可以很好地适应于特殊的应用，诸如在柔软物体上装配。有机光电器件的例子包括有机发光器件(OLED)、有机光敏晶体管、有机光电池和有机光检测器。对于 OLED，有机材料比常规材料具有性能优势。例如，一般可以使用适当的掺杂剂容易地调谐有机发射层发光的波长。

此处使用的术语“有机”包括聚合材料以及可以用于制成有机光电器件的小分子有机材料。“小分子”是指不是聚合物的任何有机材料，“小分子”实际上也可能很大。小分子可以包括在某些情况下的重复单元。例如，使用长链烷基作为取代基的分子也属于“小分子”基团。小分子也可以掺入聚合物中，例如作为聚合物骨架中的侧基或作为骨架的一部分。小分子也可以作为树枝状大分子(dendrimer)的核心部分，所述树枝状大分子由一系列在建立在核心部分上的化学框架组成。树枝状大分子的核心部分可以是荧光或磷光的小分子发射体。

树枝状大分子可以是“小分子”，据信目前所有用于 OLED 领域的树枝状大分子都是小分子。

OLED 利用了在向器件施加电压时发光的有机薄膜。对于在诸如平板显示器、照明和背光领域的应用，OLED 日益成为令人感兴趣的技术。在 U.S. 专利 No.5,844,363, No.6,303,238 和 No.5,707,745 中描述了几种 OLED 材料和构型，在此全部引做参考。

OLED 器件一般(但不总是)通过至少一个电极发光，一个或多个透明电极可以用于有机光电器件。例如，透明电极材料，诸如氧化铟锡(ITO)，可以用做底部电极。也可以使用，诸如在 U.S. 专利 No.5,703,436 和 No.5,707,745 中公开的透明顶部电极，在此全部引做参考。对于只通过底部电极发光的器件，顶部电极不需要透明，可以由高电导性的厚的和反射性金属层构成。同样，对于只通过顶部电极发光的器件，底部材料也可以是不透明的和/或反射性的。当不需要电极是透明的时，使用较厚的层可以提供更好的导电性，而使用反射性电极可以通过将光反射回透明电极而增加发射通过另一电极的光量。也可以将器件制成完全透明的，其中两个电极都是透明的。也可以制成侧发射 OLED，在这种器件中一个或两个电极可以是不透明或反光的。

此处使用的“顶部”是指离基底最远，而“底部”是指离基底最近。例如，在带有两个电极的器件中，底部电极是离基底最近的电极，一般制成第一电极。底部电极有两个表面，底部表面离基底最近，顶部表面离基底稍远。其中第一层被描述成“排列在”第二层上，第一层排列得离基底稍微远一些。在第一层和第二层之间可以有其它层，除非已经限定了第一层是与第二层“物理接触”。例如，阴极可以描述成“排列在”阳极上，即使其间有各种有机层。

有机发光二极管(OLED)技术经历了迅速发展。OLED 最初是利用例如，在 U.S. 专利 No.4,769,292 中公开的由其单线态发光的电激发分子产生的电致发光。这种从单线激发态的辐射发射被称为荧光。近期更多的研究证明，可以使用由其三线态发光(定义为磷光)的分子制备

更高功率的 OLED。这种电致磷光使得较之只产生荧光的 OLED 所可能具有的，磷光 OLED 具有本质上更高的量子效率。这是基于以下的理解：按照简单的统计学论点以及试验测量，在 OLED 中产生的激子产生了接近 75% 的三线态激子和 25% 的单线态激子。三线态激子更容易将其能量转移到能够产生磷光的三线激发态，其中单线态激子通常将其能量转移到单线激发态而产生荧光。

因为有机分子的最低发射性单线激发态通常处于比最低三线激发态稍高的能量，单线激发态可以通过系间窜跃过程驰豫到发射性三线激发态。这意味着所有的激子激发能量可能转变成三线激发态能量，然后变为以磷光发射形式使用。这样，电致磷光 OLED 有 100% 的理论量子效率，这是因为所有的激发能量可以变成电致磷光。

相反，在荧光器件中只有少量(约 25%)的激子能够产生由单线激发态得到的荧光。在有机分子的最低三线激发态产生的荧光器件中其余的激子通常不能转变成产生荧光的能量上相反更高的三线激发态。因此这些能量在加热器件的非辐射衰变过程中损失。

因此，自从发现磷光材料可以用于 OLED，Baldo 等人，“Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices”，Nature, vol. 395, 151-154, 1998，目前人们更致力于发现更有效的电致磷光材料。例如 U.S.专利 No.6,303,238 公开了利用磷光材料的 OLED，在此全文引做参考。

通常，有机分子的磷光发射普遍少于荧光发射。但在适当的条件设定下，可以从有机分子中观察到磷光。人们希望可以发现更有效的电致磷光材料，特别是在技术上有用的可见光的蓝光和绿光区域产生其发射的材料。

### 发明的概述

本发明涉及可以产生改进的电致发光的磷光发射有机金属化合物、使用所述磷光发射有机金属化合物的有机发光器件。本发明更具体涉及新颖的初级非发射配体，所述配体在与环状金属化配体

(cyclometallated ligand)结合时在发射光中产生蓝移。

本发明的具体实施方案涉及使用磷光发射有机金属化合物，所述化合物在可见光谱的蓝光区域产生改进的电致磷光。

### 附图的简述

图 1 显示具有单独的电子转移、空穴转移和发射层，以及其它层的有机发光器件。

图 2 显示不具有单独的电子转移层的反转有机发光器件。

### 发明的详述

下面通过本发明的具体优选实施方案详细描述本发明。这些实施方案是说明性的，本发明并不局限于所述的具体优选实施方案的范畴内。

本发明涉及有效地发光，特别是在可见光谱中的蓝色区域发光的 OLED，以及用于器件中的磷光发射材料。本发明还涉及在通过结合的发射配体发射的光的发射谱中产生向短波长(蓝)移动的非发射配体。

一般而言，OLED 包括至少一个位于阴极和阳极之间并与之电连接的有机层。当施加电流时，阴极将空穴注入有机层而阳极将电子注入有机层。注入的空穴和电子各自向相反的充电电极迁移。当电子和空穴停留在同一分子上时，形成了“激子”，它是具有激发能量态的定域电子-空穴对。当激子通过光发射机理发生驰豫，就发出光。在某些情况下，激子可以被定域在激基缔合物或激基复合物上。还可以发生非辐射机理，诸如热驰豫，但是一般是不希望的。

例如，按照 U.S. 专利 No.4,769,292 的公开，最初的 OLED 使用可以由其单线态发光(“荧光”)的发射分子，在此全文引做参考。荧光发射一般发生在小于 10 纳秒的时间范围内。

最近，具有从三线态发光(“磷光”)的发射材料的 OLED 已经被证实。Baldo 等人，“Highly Efficient Phosphorescent Emission from

**Organic Electroluminescent DeVices”** , *Nature*, vol. 395, 151-154, 1998 (“Baldo I”), 和 Baldo 等人, “Very high efficiency green organic light emitting deVices based on electrophosphorescence” , *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, No. 3, 46 (1999) (“Baldo II”), 在此全部引做参考。磷光可以被称为是“禁阻”跃迁, 因为跃迁需要自旋状态的改变, 而量子力学指出这种跃迁是不利的。因此, 磷光一般超过至少 10 纳秒, 而且通常大于 100 纳秒的时间范围内发生, 如果磷光的自然辐射寿命太长, 三线态可以通过非辐射机制衰减, 因此不发光。在非常低的温度下, 在含有带未共享电子对的杂原子的分子中也可以观察到有机磷光。**2,2'-联吡啶**就是这样的分子。非辐射衰减机制通常是温度依赖的, 因此在液氮温度下显示磷光的材料在室温下可以不显示磷光。但是, 正如 Baldo 所证明的, 这个问题可以通过选择在室温下发磷光的磷光化合物而解决。

一般而言, 据信 OLED 中的激子可以产生比例约 3:1, 即约 75% 的三线态和 25% 的单线态。见, Adachi 等人, “Nearly 100% Internal Phosphorescent Efficiency In An Organic Light Emitting DeVice” , *J. Appl. Phys.*, 90, 5048 (2001), 在此全文引做参考。在许多情况下, 单线态激子可以通过“系间窜跃”容易地将其能量转移到三线激发态, 而三线态激子将能量转移到单线激发态不容易。因此, 磷光 OLED 理论上可以具有 100% 的内量子效率。在荧光器件中, 三线态激子的能量一般损失为加热器件的非辐射衰减过程, 导致更低的内量子效率。例如, 在 U.S.专利 No.6,303,238 中公开了使用由三线激发态发射的磷光材料的 OLED, 在此全文引做参考。

磷光可以通过由三线激发态跃迁到中间非三线态(从中产生发射衰减)而发出。例如, 镧系元素与配位的有机分子经常由定域于镧系金属的激发态发出磷光。但是, 这种材料不直接从三线激发态发出磷光, 而是从位于镧系金属离子中心的原子激发态发射。铕二酮盐配合物是这种类型的一组。

从三线态发出的磷光可以通过将有机分子, 优选通过键合, 固定

在极接近高原子序数的原子处而强过荧光。这种称为重原子效应的现象是通过称为自转轨道耦合的机制产生。这样，可以观察到从激发态金属向有机金属分子，诸如三(2-苯基吡啶)铱(III)的配体电荷转移(MLCT)状态的磷光跃迁。然而，较之从未结合的有机配体观察到的，从MLCT三线态发出磷光的分子通常发出能量较低的光。这种发射能量的降低代表了在技术上有用的可见光谱的蓝光和绿光区域(其中一般发生无扰磷光)发磷光的有机分子发展中的挑战。

图1显示一个有机发光器件100。附图无需按比例绘制。器件100可以包括基底110，阳极115，空穴注入层120，空穴转移层125，电子阻断层130，发射层135，空穴阻断层140，电子转移层145，电子注入层150，保护层155和阴极160。阴极160是具有第一传导层162和第二传导层164的化合物阴极。器件100可以通过按顺序沉积上述层而制成。

基底110可以是任何合适的提供所需结构特征的基底。基底110可以是柔性的或刚性的。基底110可以是透明的、半透明的或不透明的。塑料和玻璃是优选的刚性基底材料的例子。塑料和金属箔是优选的柔性基底材料的例子。基底110可以是半导体材料以便于电路的制作。例如，基底110可以是硅晶片，在上面制作回路，能够控制随后沉积在基底上的OLED。也可以使用其它基底。可以选择基底110的材料和厚度，以得到所需的结构和光学特性。

阳极115可以是任何合适的传导性足以使空穴转移至有机层的阳极。阳极115的材料优选功函高于4eV(“高功函材料”)。优选的阳极材料包括导电的金属氧化物，诸如，氧化铟锡(ITO)和氧化铟锌(IZO)、氧化铝锌(AlZnO)和金属。阳极115(和基底110)可以是充分透明的，以制造底部-发射器件。优选的透明基底和阳极结合物是沉积在玻璃或塑料(基底)上的市售ITO(阳极)。在美国专利No.5,844,363中公开了柔性和透明的基底-阳极化合物，在此全文引做参考。阳极115可以是不透明和/或反射性的。反射性阳极115优选可用于某些顶部发射器件，以增强从器件顶部发射的光的量。可以选择阳极115的材料和

厚度，以得到需要的传导性和光学特性。当阳极 115 透明时，特殊材料可以有一个厚度范围，即厚度足以提供所需的电导率，同时应足够薄，以提供所需的透明度。其它阳极材料和结构也可以使用。

空穴转移层 125 可以包括能够转移空穴的材料。空穴转移主要通过空穴转移层的“电荷携带成分”的最高占据分子轨道(HOMO)层发生。这种成分可以是空穴转移层 125 的基本材料，或可以是掺杂剂。空穴转移层 125 可以是固有的(未掺杂的)，或掺杂的。掺杂可以用于增加传导性。 $\alpha$ -NPD 和 TPD 是固有空穴转移层的例子。按照 Forrest 等人的美国专利申请 No.10/173,682 公开的，p-掺杂的空穴转移层的例子是用 F4-TCNQ 以 50:1 的摩尔比掺杂的 m-MTDATA，在此全文引做参考。其它空穴转移层材料和结构也可以使用。

正如此处公开的，发射层 135 包括当电子从层 135 的最低未占据分子轨道(LUMO)下降时(它们在那里与层 135 的最高占据分子轨道中的空穴结合)能够发射光量子的有机材料。因此，在阳极 115 和阴极 160 之间流过的电流通过发射层 135 可以发光。在本发明的实施方案中，发射层 135 包括磷光发射材料，诸如此处公开的那些材料。磷光材料优于荧光材料，因为与这些材料有关的发光效率更高。

发射层 135 可以包括掺杂有可以捕获电子、空穴和/或激子的发射材料的能够转移电子和/或空穴的主体材料，这样激子通过光发射机理，由发射材料驰豫。发射层 135 可以包括结合了转移和发射性能的单一材料。无论发射材料是掺杂剂或是主要成分，发射层 135 可以包括其它材料，诸如调谐发射材料的发射的掺杂剂。发射层 135 可以包括混合物形式的多种能够发射所需光谱的发射材料。磷光发射材料的例子包括  $\text{Ir(ppy)}_3$ 。荧光发射材料的例子包括 DCM 和 DMAQ。主体材料的例子包括  $\text{Alq}_3$ 、CBP 和 mCP。Thompson 等人的在 U.S.专利 No.6,303,238 中公开了发射和主体材料的例子，在此全文引做参考。发射材料可以以多种方式掺入发射层 135 中。例如，发射性小分子可以掺入聚合物中。也可以使用其它发射层材料和结构。

电子转移层 140 可以包括能够转移电子的材料。电子转移层 140

可以是固有的(未掺杂的), 或掺杂的。掺杂剂可以用来增加传导性。 $\text{Alq}_3$  是固有电子转移层的一个例子。n-掺杂的电子转移层材料的例子是如 Forrest 等人的美国专利申请 No.10/173,682 公开的, 以 1:1 摩尔比掺杂有 Li 的 BPhen, 在此全文引做参考。其它电子转移层材料和结构也可以使用。可以这样选择电子转移层的电荷携带成分—使电子可以有效地从阴极注入电子转移层的 LUMO(最低未占据分子轨道)能量层。电子转移主要通过电子转移层的“电荷携带成分”的最低未占据分子轨道(LUMO)层发生。“电荷携带成分”是实际转移电子的作用于 LUMO 的材料。这种成分可以是主体材料, 或是掺杂剂。有机材料的 LUMO 层一般可以以材料的电子亲合势表征, 同时阴极的相对电子注入效率一般可以以阴极材料的功函表征。因此, 电子转移层和相邻阴极的优选特性可以按照 ETL 的电荷携带成分的电子亲合势和阴极材料的功函来说明。具体而言, 为了达到高电子注入效率, 阴极材料的功函优选不大于电子转移层的电荷携带成分的电子亲合势约 0.75eV, 更优选不大于约 0.5eV。同样的考虑适合于有电子注入的任何层。

阴极 160 可以是任何本领域已知的适合的材料或材料的组合物, 这样阴极 160 能够传导电子并将其注入器件 100 的有机层。阴极 160 可以是透明的或不透明的, 也可以是反射性的。金属和金属氧化物是合适的阴极材料的例子。阴极 160 可以是单层, 或具有化合物结构。图 1 显示了具有薄金属层 162 和更厚的导电金属氧化物层 164 的化合物阴极 160。在化合物阴极中, 更厚的层 164 的优选材料包括 ITO、IZO 和本领域已知的其它材料。U.S.专利 No.5,703,436 和 No.5,707,745, 在此全文引做参考, 公开的阴极的例子包括带有金属薄层, 诸如 Mg:Ag (上面覆盖了透明的导电性溅射沉积的 ITO 层)的化合物阴极。与底有机层接触的部分阴极 160(无论它是单层阴极、化合物阴极的薄金属层 162 或是其它部分)优选由含功函低于约 4eV (“低功函材料”)的材料制成。也可以使用其它阴极材料和结构。

阻断层可以用来减少离开发射层的载荷子(电子或空穴)和/或激子

的数量。电子阻断层 130 可以排列在发射层 135 和空穴转移层 125 之间，以阻断在空穴转移层 125 方向上的离开发射层 135 的电子。类似地，空穴阻断层 140 可以排列在发射层 135 和电子转移层 145 之间，以阻断在电子转移层 140 方向上的离开发射层 135 的空穴。阻断层还可以用来阻断扩散出发射层的激子。

阻断层的理论及应用在 Forrest 等人的美国专利 No.6,097,147 和美国专利申请 No.10/173,682 中有更详细的描述，在此全部引做参考。一般认为，常规“阻断层”可以通过提供载荷子或激子很难克服的能障而减少离开发射层的载荷子和/或激子的数量。例如，一般认为空穴转移与有机半导体的最高未占据分子轨道(HOMO)有关。“空穴阻断材料”可以因此被视为是 HOMO 能级显著低于空穴被阻断的材料的材料。如果它在常规能级图中比较低，第一 HOMO 能级被认为“小于”第二 HOMO 能级，这意味着第一 HOMO 能级会有比第二 HOMO 能级更负的值。例如，使用 Spartan 02 软件包，按照密度泛函理论(DFT)计算(B3LYP 6-31G\*)， $\text{Ir(ppy)}_3$  的 HOMO 能级是-4.85eV。BCP 的 HOMO 能量是-5.87eV，比  $\text{Ir(ppy)}_3$  小 1.02eV，使其成为优秀的空穴阻断剂。 $\text{ZrQ}_4$  的 HOMO 能级是-5.00eV，只比  $\text{Ir(ppy)}_3$  低 0.15eV，这样预期只有很小的或没有空穴阻断效应。 $\text{mer-GaQ}_3$  的 HOMO 能级是-4.63eV，比  $\text{Ir(ppy)}_3$  大，因此预期根本没有空穴阻断效应。

如果发射层包括不同能级的不同材料，这些不同材料作为空穴阻断层的效果也是不同的，因为重要的使阻断层和被阻断层之间的 HOMO 能级的差异，而不是绝对的 HOMO 能级。但是，绝对 HOMO 能级，在决定一个化合物对特殊发射层是否是好的空穴阻断剂时是有用的。例如，含-5.15eV 或更低的 HOMO 能级的材料可以认为是典型的发射材料  $\text{Ir(ppy)}_3$  的合理的空穴阻断材料。一般而言，有低于相邻层至少 0.25eV HOMO 能级的层可以认为具有某些空穴阻断特性。优选至少 0.3eV 差异的能级，更优选至少 0.7eV 的能级。同样，激子的能量一般认为与材料的带隙有关。一个“激子阻断”材料一般认为是有显著大于激子被阻断的材料的带隙的材料。例如，有大于相邻层

0.1eV 或更大带隙的材料可以认为是好的激子阻断材料。

一般而言，注入层由可以提高载荷子从一个层，诸如电极或有机层，向相邻层的注入的材料组成。注入层也可以实现电荷转移功能。在器件 100 中，空穴注入层 120 可以是提高空穴从阳极 115 到空穴转移层 125 的注入的任何层。可以用作来自 ITO 阳极 115，和其它阳极的空穴注入层的材料的一个例子是 CuPc。在器件 100 中，电子注入层 150 可以是任何提高电子向电子转移层 145 的注入的层。LiF/Al 是可以用作从相邻层向电子转移层注入电子的电子注入层的材料的例子。其它材料或材料的化合物也可以用于注入层。根据特定器件的构型，注入层可以沉积在与器件 100 中显示的位置不同的地方。在 Lu 等人的 U.S.专利申请系列 No.09/931,948 中提供了更多的注入层的例子，在此全文引做参考。空穴注入层可以包括溶液沉积材料，诸如旋转涂覆的聚合物，例如 PEDOT:PSS，或可以是蒸汽沉积的小分子材料，例如 CuPc 或 MTDATA。

空穴注入层(HIL)可以将阳极表面平面化或湿润，以提供从阳极向空穴注入材料的有效空穴注入。空穴注入层还可以带有具有 HOMO(最高未占据分子轨道)电荷携带成分，按照此处描述的其相应电离势(IP)的定义，所述能级与 HIL 一侧上的相邻阳极层以及 HIL 另一侧上的空穴转移层很好地匹配。使用掺杂的 HIL 使得可以就其电子特性选择掺杂剂，就其形态学特性，诸如湿润、弹性、刚性等选择主体。HIL 材料的优选特性是空穴可以有效地从阳极注入 HIL 材料。具体而言，HIL 的电荷携带组分优选具有的 IP 比阳极材料的大不超过 0.7eV。更优选，电荷携带成分具有的 IP 比阳极材料大不超过 0.5eV。同样的考虑适用于空穴被注入的任何层。HIL 材料不同于通常用于 OLED 的空穴转移层的常规空穴转移材料，其不同之处在于这种 HIL 材料可以具有本质上小于常规空穴转移材料的空穴传导性。本发明的 HIL 的厚度可以足够厚，以助于阳极层表面的平面化或湿润。例如，对于非常平滑的阳极表面，厚度为 10nm 这样小的 HIL 是可以接受的。但是，因为阳极表面非常粗糙，在某些情况下可能需要厚度高达 50nm

的 HIL。

保护层可以用于在随后的制造过程中保护底层。例如，用于制造金属或金属氧化物顶部电极的方法会损坏有机层，而保护层可以用于减少或消除这种损伤。在器件 100 中，保护层 155 可以在阴极 160 的制造过程中减少对下面的有机层的损伤。优选保护层对其转移的载荷子类型(在器件 100 中是电子)具有高载荷子迁移率，这样不显著增加器件 100 的操作电压。**CuPc**、**BCP** 和各种金属酞菁是可以用于保护层的例子。其它材料或材料的化合物也可以使用。保护层 155 的厚度优选足够厚，这样在有机保护层 160 沉积后发生的制造过程对底层的损伤很小或没有，但又不会厚得明显增加器件 100 的操作电压。可以掺杂保护层 155，以增加其传导性。例如，可以用 Li 掺杂 **CuPc** 或 **BCP** 保护层 160。在 Lu 等人的 U.S.专利申请系列 No.09/931,948 中可以找到保护层的更详细描述，在此全文引做参考。

图 2 显示了反转的 **OLED 200**。该器件包括基底 210、阴极 215、发射层 220、空穴转移层 225 和阳极 230。器件 200 可以通过顺序沉积上述各层而制成。因为大多数普通的 **OLED** 构型有沉积在阳极上的阴极，器件 200 带有沉积在阳极 230 下的阴极 215，所以器件 200 可以被称为“反转”的 **OLED**。类似于那些在器件 100 中描述的材料可以用于器件 200 的相应层中。图 2 提供了如何从器件 100 的结构中省略某些层的一个例子。

在图 1 和图 2 中说明的简单层结构是提供的非限制型例子，可以理解，本发明的实施方案可以与各种类型的其它结构结合使用。描述的特殊材料和结构实际上是示意性的，其它材料和结构也可以使用。根据设计、性能和成本因素，功能性 **OLED** 可以通过将所述各种层以不同方式结合而得到，或可以完全省略层。没有具体描述的其它层也可以包括在内。也可以使用那些具体描述之外的材料。虽然本文提供的许多例子中描述了由单一材料组成的各种层，可以理解，材料的组合，诸如主体和掺杂剂的混合物，或更通常的混合物也可以使用。同样，层可以有不同的亚层。本文给出的不同层的名称并没有严格限制。

例如，在器件 200 中，空穴转移层 225 转移空穴并将空穴注入发射层 220，可能被描述为空穴转移层或空穴注入层。在一个实施方案中，OLED 可以被描述为具有沉积在阴极和阳极之间的“有机层”。该有机层可以包括一个单层，或更多地包括例如根据图 1 和图 2 描述的不同有机材料的复合层。

也可以使用没有具体描述的结构和材料，诸如由，诸如在 Friend 等人的 U.S. 专利 No.5,247,190 中公开的聚合材料(PLED)组成的 OLED，在此全文引做参考。再比如，具有单有机层的 OLED 也可以使用。OLED 可以是层叠的，例如 Forrest 等人的 U.S. 专利 No.5,707,745 中描述的，在此全文引做参考。OLED 结构可以偏离图 1 和图 2 中阐述的单层结构。例如，基底可以包括有角度反射表面，以提高输出耦合，诸如 Forrest 等人的 U.S. 专利 No.6,091,195 中描述的台面结构，和/或 Bulovic 等人的 U.S. 专利 No.5,834,893 中描述的凹陷结构，在此全部引做参考。

除非另有说明，各个实施方案中的任何层可以通过任何合适的方法沉积而成。对于有机层，优选的方法包括热蒸发、诸如 U.S. 专利 No.6,013,982 和 No.6,087,196 中描述的喷涂，在此全文引做参考，诸如 Forrest 等人的 U.S. 专利 No.6,337,102 中描述的有机汽相沉积(OVPD)，在此引做参考，以及通过诸如在 U.S. 专利申请 10/233,470 中描述的有机蒸汽喷涂(OVJP)进行沉积，在此引做参考。其它合适的方法包括旋转涂覆和基于此过程的其它方法。基于溶液的方法优选在氮气或惰性气氛下进行。对于其它层，优选的方法包括热蒸发。

优选的形成图案的方法包括通过诸如在 U.S. 专利 No.6,294,398 和 No.6,468,819(在此全部引做参考)中描述的掩模沉积，冷焊接，以及与一些沉积方法有关的形成图案的方法，诸如喷墨和 OVJD。其它方法也可以使用。将待沉积的材料改性，使其适合于特定的沉积方法。例如，可以将取代基，诸如烷基或芳基，支链或直链的，且优选含至少 3 个碳原子的，用于小分子，以增加其进行溶液处理的能力。可以使用具有 20 个或更多碳原子的取代基，3-20 个碳原子是优选范围。具

有不对称结构的材料比那些具有对称结构的材料具有更好的溶液加工性，因为不对称材料可以具有更低的重结晶趋势。树枝状大分子取代基可以用于增强小分子经受溶液处理的能力。

根据本发明实施方案制成的器件可以结合到各种消费产品中，包括平板显示器、计算机监视器、电视、广告牌、用于内部或外部照明和/或信号的灯、头顶显示器、全透明显示器、柔性显示器、激光打印机、电话、手机、个人数字助手(PDA)、笔记本电脑、数码相机、便携式摄像机、反光镜、微型显示器、车辆、大面积墙壁、电影院或露天大型运动场的屏幕，或标记。不同的控制机制可以用于控制根据本发明制造的器件，包括无源矩阵和有源矩阵。许多器件倾向于在对人类适合的温度范围，诸如 18°C-30°C，更优选在室温(20-25°C)下使用。

本文描述的材料和结构可以应用于除 OLED 以外的其它器件。例如，其它光电器件，诸如有机太阳电池和有机光电探测器可能使用这些材料和结构。更一般而言，有机器件，诸如有机晶体管，可能使用这些材料和结构。

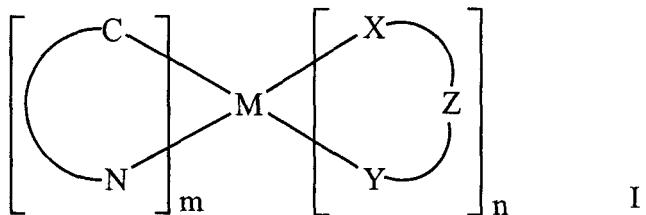
此处使用的“溶液可处理”意味着能够在无论是溶液还是悬浮液形式的液体介质中溶解、扩散或运输，和/或从中沉积。

磷光发射分子的一个应用是全色显示器。对这种显示器的工业标准要求像素适合于发射特殊颜色，称为“饱和”色。这些标准尤其要求饱和的红色、绿色和蓝色像素。可以使用本领域公知的 CIE 坐标测量颜色。在 H. Zollinger, “Color Chemistry”, VCH Publishers, 1991 和 H.J.A. Dartnall, J.K. Bowmaker 和 J.D. Mollon, Proc. Roy. Soc. B (London), 1983, 220, 115-130 中描述了 CIE 坐标，在此引做参考。例如，NTSC 标准要求饱和蓝色具有 CIE (0.155, 0.07)。SRGB 标准要求 CIE (0.15, 0.06)。其它工业标准可能要求略微不同的 CIE 坐标。

以下将通过本发明的优选实施方案详细地描述本发明。这些实施方案是说明性的，本发明不限于特定优选实施方案描述的范畴。

本发明的器件包括至少一种磷光有机金属发射材料。发射材料包括一个或多个配体，该配体在通过相关联的发射配体发射的发射光谱

中产生向短波长(蓝)的移动。本发明的有机金属化合物可以用下面的结构通式 I 表示：



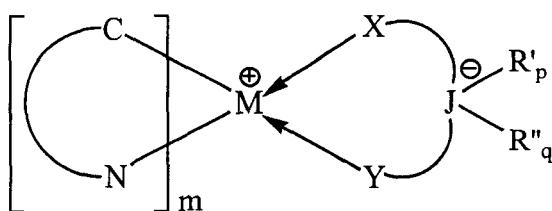
其中 C-N 是环状金属化配体，M 是原子量大于 40 的金属，X 和 Y 是独立选择的带有杂原子的基团，Z 是二价连接体，m 和 n 是选自 1 和 2 的整数。n+m 之和是 2 或 3。X-Z-Y 是阴离子配体。优选 M 的原子量大于 72。

本发明的化合物包括由 MLCT 和  $\pi$ - $\pi^*$  混合物的配位状态产生磷光发射的过渡金属。合适的过渡金属包括但不限于 Ir、Pt、Pd、Rh、Re、Os、Tl、Pb、Bi、In、Sn、Sb、Te、Au 和 Ag，以及原子数至少是 40 的其它重金属。

二价连接体 Z 可以用结构通式  $JR'_pR''_q$  表示，其中 J 是氢或按照适于与 X 和 Y 键连选择的金属或非金属，R' 和 R'' 独立地是 H、烷基、芳基、杂芳基、卤素、羟基、烷氧基、芳氧基、氨基、烷基氨基、芳基氨基、硫基(sulfido)、烷基硫基、芳基硫基、膦基(phosphino)、烷基膦基或芳基膦基，p 和 q 是 0 到 2 之间的整数。不限制本发明的范围，因此 Z 可以是 H、Ag、Au、 $BR'R''$ 、 $AlR'R''$  或  $ZnR'$ ，其中 R' 和 R'' 可以选自烷基、芳基和杂芳基，并且 R' 和 R'' 可以连接形成二齿配体。优选 R' 和 R'' 是  $C_1-C_6$  烷基、芳基、杂芳基、羟基、烷氧基、芳氧基、氨基、烷基氨基、芳基氨基、硫基、烷基硫基、芳基硫基、膦基、烷基膦基或芳基膦基。更优选 R' 和 R'' 是  $C_1-C_3$  烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、烷基氨基、芳基氨基、烷基硫基、芳基硫基、烷基膦基或芳基膦基。

在一个实施方案中，形式负电荷位于  $JR'_pR''_q$  中的 J 上。这样的化学结构暗示 X-Ir 和 Y-Ir 键本质上都是配价键。因此，在 Ir 原子上

有形式正电荷：



在这样的两性离子结构中，据信可以产生金属配合物磷光的蓝移。例如，如表 1 中所示，第 3 项的发射峰相对于含传统乙酰丙酮(acac)辅助配体(ancillary ligand)的比较实施例“蓝移”了 30nm。

在本发明优选的实施方案中，X 和 Y 是具有适于与 M 配位的官能度的杂环。在进一步优选的实施方案中，X 和 Y 选自吡唑、三唑、四唑、噻唑、呋喃和吡啶。X 和 Y 可以相同或不同。

在本发明的再一实施方案中，X 和 Y 选自 OR、SR、NR<sub>2</sub> 和 PR<sub>2</sub>，其中 R 选自 H、烷基、芳基、杂芳基、卤素、烷氧基、氨基、烷氨基、芳氨基、硫基、烷基硫基、芳基硫基、膦基、烷基膦基或芳基膦基。

在本发明的一个优选实施方案中，J 是锌、银、金、铝、硼或氢。在更优选的实施方案中，J 是硼或氢。

本发明的化合物在优选的实施方案中是倾向于用于发光器件中。一般这样的器件将包括以某种方式沉积在两个电极，一个阴极和另一个阳极之间的含本发明化合物的有机层。

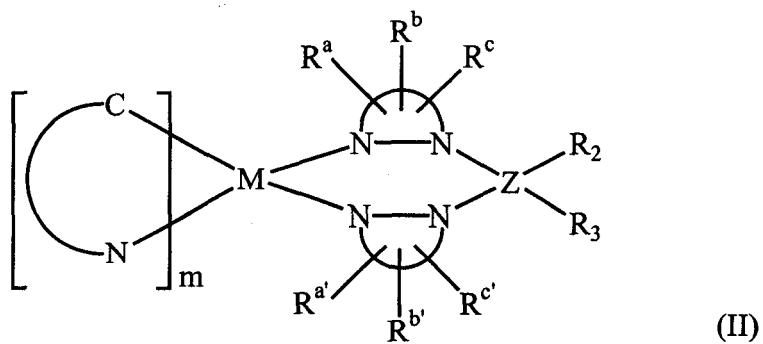
在优选的实施方案中，发射层包括主体材料。主体材料可以包括主要通过电子转移传导电荷的电子转移材料。或者主体材料包括主要通过空穴转移传导电荷的空穴转移材料。上述有机金属化合物可以掺杂在发光器件的主体材料中。有机金属化合物具有最低的三线激发态，辐射衰减大于约  $1 \times 10^5$  每秒，主体材料的最低三线激发态的能级高于有机金属化合物的最低三线态的能级。在本发明的优选实施方案中，本发明有机金属化合物的最低三线激发态的能量与有机金属化合物的相应驰豫态之间的能量差异对应于小于约 520nm 的波长。更优选本发

明有机金属化合物的最低三线激发态的能量与有机金属化合物的相应驰豫态之间的能量差异对应于约 420nm 和约 480nm 之间的波长。

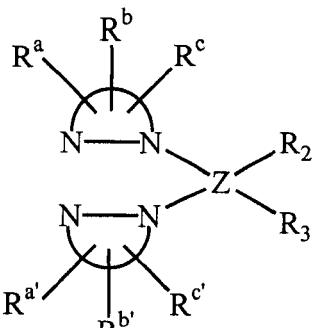
可以使用现有技术已知的方法和材料制造本发明的有机发光器件。代表性的 OLED 方法、材料和构型在 U.S. 专利 No.5,703,436、No.5,707,745、No.5,834,893、No.5,844,363、No.6,097,147 和 No.6,303,238 中描述，分别在此全文引做参考。

上述化合物已经通过其单体结构表示。本领域技术人员公知，化合物也可以以二聚体、三聚体或树枝状大分子形式存在。

在本发明的一个实施方案中，磷光有机金属发射材料可以用通式 II 表示：

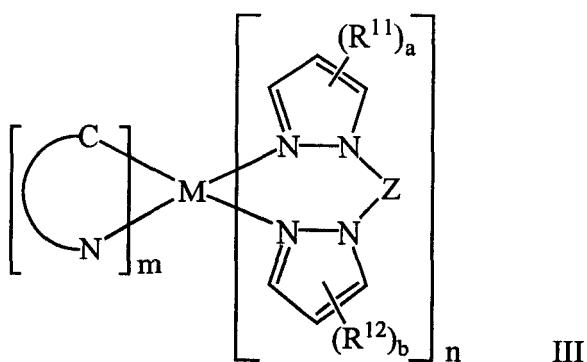


其中， $\text{C}-\text{N}$  也简写为  $\text{C}-\text{N}$ ，是环状金属化配体；M 是原子量大于 40 的金属；Z 是二价连接体； $\text{R}_2$  和  $\text{R}_3$  独立地是 H、烷基、芳基、杂芳基、卤素、羟基、烷氧基、芳氧基、氨基、烷基氨基、芳基氨基、硫基、烷基硫基、芳基硫基、膦基、烷基膦基或芳基膦基； $\text{R}_a$ 、 $\text{R}_b$ 、 $\text{R}_c$ 、 $\text{R}'_a$ 、 $\text{R}'_b$  和  $\text{R}'_c$ ，如果存在，独立地选自 H、烷基、芳基、杂芳基、卤素、烷氧基、氨基、烷基氨基、芳基氨基、硫基、烷基硫基、芳基硫



基、膦基、烷基膦基或芳基膦基；前提条件是  是阴离子；  代表的环状结构是含两个相邻氮原子的 5-或 6-元环，该环还可以包括其它杂原子，环上任何两个相邻取代基位置可以独立地一起形成稠合的 5-至 6-元环状基团，其中所述环状基团是环烷基、环杂烷基、芳基或杂芳基；Z 是金属或非金属，优选是 Ag、Zn、Al、B、Ga、In、Cd、Hg、Cu 或 Au。

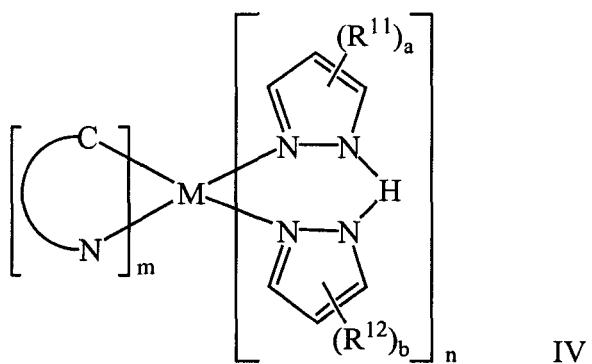
在本发明的再一实施方案中，X 和 Y 均为吡唑或取代的吡唑，因此发射材料具有式 III：



其中，C-N 是环状金属化配体，M、Z、m 和 n 与上式 I 的描述相同。R<sup>11</sup> 和 R<sup>12</sup> 各自独立地选自烷基、烯基、炔基、烷基芳基、CN、CF<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>R、C(O)R、NR<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、OR、卤素、芳基、杂芳基、取代的芳基、取代的杂芳基或杂环基，并且另外地，或做为选择地，任何两个相邻的取代位置独立地一起形成稠合的 5-至 6-元环状基团，其中所述环状基团是环烷基、环杂烷基、芳基或杂芳基，且其中稠合的 5-到 6-元环状基团可以任选地被烷基、烯基、炔基、烷基芳基、CN、CF<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>R、C(O)R、NR<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、OR 或卤素中的一个或多个取代；每个 R 独立地是烷基、烯基、炔基、芳烷基和芳基；下标 a 和 b 独立地选自 0、1、

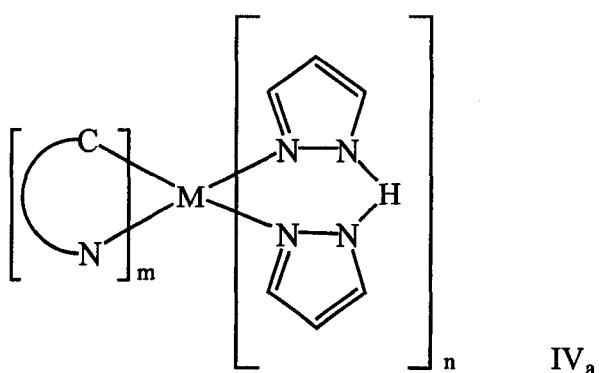
2 和 3。

在本发明的再一实施方案中，X 和 Y 均为吡唑，Z 是 H，使得发射材料具有式 IV



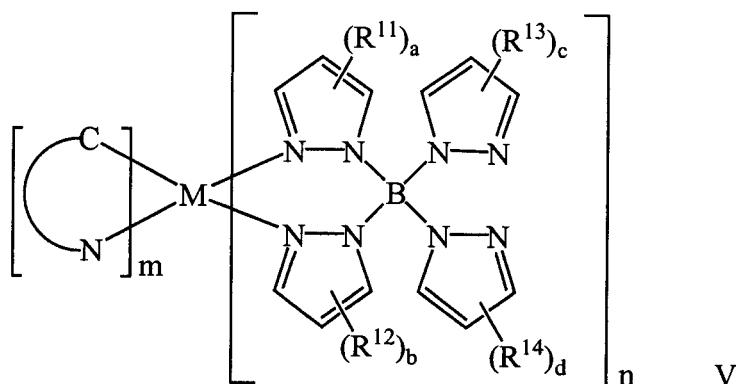
其中，C-N 是环状金属化配体，M、m 和 n 与上式 I 的描述相同。R<sup>11</sup> 和 R<sup>12</sup> 各自独立地选自烷基、烯基、炔基、烷基芳基、CN、CF<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>R、C(O)R、NR<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、OR、卤素、芳基、杂芳基、取代的芳基、取代的杂芳基或杂环基，并且另外地，或做为选择地，任何两个相邻的取代位置独立地一起形成稠合的 5-至 6-元环状基团，其中所述环状基团是环烷基、环杂烷基、芳基或杂芳基，且其中稠合的 5-到 6-元环状基团可以任选地被烷基、烯基、炔基、烷基芳基、CN、CF<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>R、C(O)R、NR<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、OR 或卤素中一个或多个取代；每个 R 独立地是烷基、烯基、炔基、芳烷基和芳基；下标 a 和 b 独立地选自 0、1、2 和 3。

在优选实施方案中，式 IV 的吡唑是未取代，得到式 IV<sub>a</sub> 的化合物：



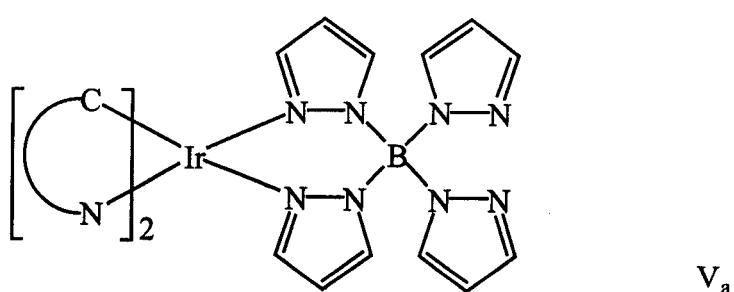
其中，C-N是环状金属化配体，M、m和n与上式I的描述相同。在进一步优选的实施方案中，M是Ir，m=2和n=1。

本发明的再一实施方案通过式V的化合物表示：



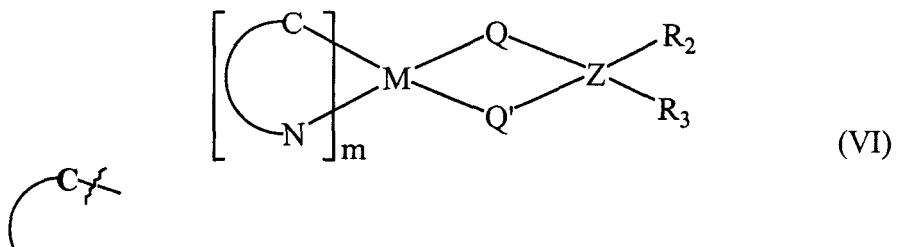
其中，C-N是环状金属化配体，M、m和n与上式I的描述相同。R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>和R<sup>14</sup>各自独立地选自烷基、烯基、炔基、烷基芳基、CN、CF<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>R、C(O)R、NR<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、OR、卤素、芳基、杂芳基、取代的芳基、取代的杂芳基或杂环基，并且另外地，或做为选择地，任何两个相邻的取代位置独立地一起形成稠合的5-至6-元环状基团，其中所述环状基团是环烷基、环杂烷基、芳基或杂芳基，且其中稠合的5-到6-元环状基团可以任选地被烷基、烯基、炔基、烷基芳基、CN、CF<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>R、C(O)R、NR<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、OR或卤素中的一个或多个取代；每个R独立地是烷基、芳基和杂芳基；下标a、b、c和d独立地选自0、1、2和3。

在优选实施方案中，式V的吡唑环是未取代的，M是Ir，m是2和n是1，得到分子式V<sub>a</sub>的化合物：



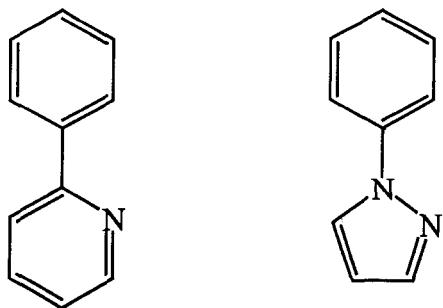
其中，C-N是环状金属化配体。

在本发明的另一个实施方案中，发射材料可以由式(VI)表示，



其中，是环状金属化配体，M是原子量大于40的金属，Z是二价连接体，m是1或2，Q和Q'是杂原子，R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>是氢、卤素、杂原子或杂环。

环状金属化配体C-N可以由本领域已知的那些中选择。优选的环状金属化配体是2-苯基吡啶和苯基吡唑及其衍生物。



苯基吡啶或苯基吡唑环状金属化配体可以任选地被烷基、烯基、炔基、烷基芳基、CN、CF<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>R、C(O)R、NR<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、OR、卤素、芳基、杂芳基、取代的芳基、取代的杂芳基或杂环基中的一个或多个取代，并且另外地，或做为选择地，任何两个相邻的取代位置独立地一起形成稠合的5-至6-元环状基团，其中上述环状基团是环烷基、环杂烷基、芳基或杂芳基，且其中稠合的5-到6-元环状基团可以任选地被烷基、烯基、炔基、烷基芳基、CN、CF<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>R、C(O)R、NR<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、OR或卤素中一个或多个取代；每个R独立地是烷基、烯基、炔基、芳烷基和芳基。

在本公开中使用以下术语。

本文使用的术语“卤”或“卤素”是指包括氟、氯、溴和碘。

本文使用的术语“烷基”是指直链和支链的烷基。优选的烷基是那些含1-15个碳原子的烷基，包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基等。另外，烷基可以任选地被选自卤素、CN、CO<sub>2</sub>R、C(O)R、NR<sub>2</sub>、环氨基、NO<sub>2</sub>和OR中的一个或多个取代基取代。

本文使用的术语“环烷基”是指环状烷基。优选的环烷基是那些含3-7个碳原子的基团，包括环丙基、环戊基、环己基等。另外，环烷基可以任选地被选自卤素、CN、CO<sub>2</sub>R、C(O)R、NR<sub>2</sub>、环氨基、NO<sub>2</sub>和OR中的一个或多个取代基取代。

本文使用的术语“烯基”是指直链和支链的烯基。优选的烯基是那些含2-15个碳原子的基团。另外，烯基可以任选地被选自卤素、CN、CO<sub>2</sub>R、C(O)R、NR<sub>2</sub>、环氨基、NO<sub>2</sub>和OR中的一个或多个取代基取代。

本文使用的术语“炔基”是指直链和支链的炔基。优选的炔基是那些含2-15个碳原子的基团。另外，炔基可以任选地被选自卤素、CN、CO<sub>2</sub>R、C(O)R、NR<sub>2</sub>、环氨基、NO<sub>2</sub>和OR中的一个或多个取代基取代。

本文使用的术语“烷基芳基”是指具有芳基取代基的烷基。另外，烷基芳基可以在芳基上任选被一个或多个选自卤素、CN、CO<sub>2</sub>R、C(O)R、NR<sub>2</sub>、环氨基、NO<sub>2</sub>和OR的取代基取代。

环状金属化配体是本领域已知的术语，包括但不限于MeOfppy、fppy和NMe<sub>2</sub>fppy。

杂环是指含至少一个杂原子的3-7元环。包括芳环，包括但不限于吡唑、三唑、四唑、噻唑、呋喃、噻吩、吡啶，以及非芳环，包括但不限于哌嗪、哌啶和吡咯烷。本发明的基团可以是取代或未取代的。优选的取代基包括但不限于烷基、烷氧基、芳基。

杂原子是指S、O、N、P。

优选的烷基是C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基。同样优选C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷氧基和芳基。也优选C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>杂芳基、烷基氨基、芳基氨基、烷基硫基、芳基硫基、烷基膦基或芳基膦基。更优选C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基。同样优选C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷氧基和芳基。

$C_1-C_6$  杂芳基、烷基氨基、芳基氨基、烷基硫基、芳基硫基、烷基膦基或芳基膦基。

二价连接体是指这样的原子或基团—其中两个原子或基团可以键连其上，使整个基团  $X-Z-Y$  是一个阴离子配体。

吡唑包括取代或未取代的吡唑。

三唑包括取代或未取代的三唑。

四唑包括取代或未取代的四唑。

噻唑包括取代或未取代的噻唑。

吡啶包括取代或未取代的吡啶。

单独或结合的芳基包括碳环芳族体系或杂环芳族体系(也称为杂芳基)。这些体系可以包括一个、两个或三个环，其中每个环可以以侧基方式附着在一起，或者可以是稠合的。优选 5-或 6-元环。

烷氧基包括直链或支链的烷氧基，优选  $C_1-C_6$  烷氧基，更优选  $C_1-C_3$  烷氧基。

取代的是指任何水平的取代，但优选单-、二-和三取代。优选的取代基包括氢、卤素、芳基、烷基和杂芳基。

pz 是吡唑。

MeOfppy 是甲氧基(二氟苯基)吡啶。

fppy 是(二氟苯基)吡啶。

dmafppy 是二甲基氨基(二氟苯基)吡啶。

材料定义：

此处使用的简写是指以下材料：

CBP: 4,4'-N,N-二咔唑-联苯

m-MTDATA: 4,4',4"-三(3-甲基苯基苯基氨基)三苯基胺

Alq<sub>3</sub>: 8-三羟基喹啉铝

Bphen: 4,7-二苯基-1,10-菲咯啉

n-Bphen: n-掺杂的 BPhen(锂掺杂的)

F<sub>4</sub>-TCNQ: 四氟-四氯基-醌二甲烷(quinodimethane)

p-MTDATA: p-掺杂的 m-MTDATA(被 F<sub>4</sub>-TCNQ 掺杂)

Ir(ppy)<sub>3</sub>: 三(2-苯基吡啶)-铱

Ir(ppz)<sub>3</sub>: 三(1-苯基吡唑,N,C(2')铱(III)

BCP: 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉

TAZ: 3-苯基-4-(1'-萘基)-5-苯基-1,2,4-三唑

CuPc: 铜酞氯

ITO: 氧化铟锡

NPD: N,N'-二苯基-N,N'-二(1-萘基)-联苯胺

TPD: N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲苯基)-联苯胺

BAlq: 双(2-甲基-8-喹啉)-4-苯基酚铝(III)

mCP: 1,3-N,N-二咔唑-苯

DCM: 4-(二氟基亚乙基)-6-(4-二甲基氨基苯乙烯基-2-甲基)-4H-吡喃

DMQA: N,N'-二甲基喹吖啶酮

PEDOT:PSS: 聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)与聚苯乙烯磺酸酯(PSS)的含水悬浮液

ppz: 1-苯基吡唑

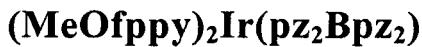
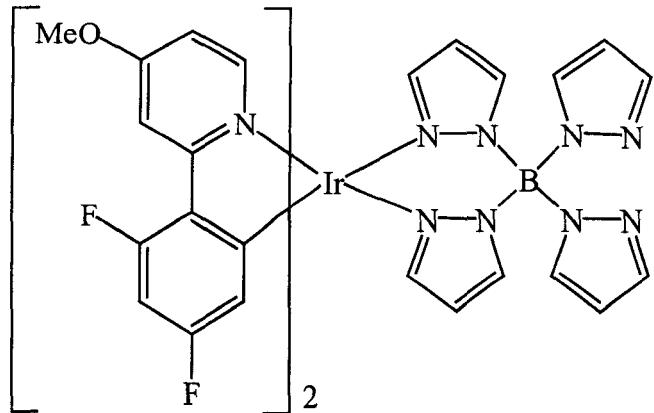
ppy: 2-苯基吡啶

可以理解，此处仅是通过实施例描述各种实施方案，并不限制本发明的范围。例如，可以用其它材料和结构代替此处描述的许多材料和结构而不背离本发明的主旨。可以理解，实现本发明的各种理论也不是对本发明的限制。例如，关于电荷转移的理论就不是对本发明的限制。

描述的化合物已经通过其单体结构表示。正如本领域技术人员公知的，这些化合物可能以二聚体、三聚体或树枝状大分子的形式存在。

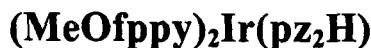
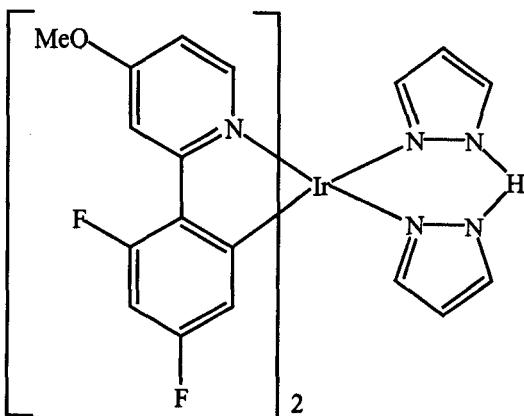
实施例:

化合物 1 的合成: (MeOfppy)<sub>2</sub>Ir(pz<sub>2</sub>Bpz<sub>2</sub>):



将  $[\text{Ir}(\text{MeOfppy})_2\text{Cl}]_2$  (1.0 克, 0.75 毫摩尔) 溶于 50 毫升  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中, 并加入 2.1 当量  $\text{AgOTf}$  (0.41 克, 1.6 毫摩尔) 的 50 毫升  $\text{MeOH}$  溶液, 以产生奶酪色淤浆。在室温下搅拌淤浆 2 小时后, 离心沉淀出  $\text{AgCl}$ , 并蒸发滗析液至干, 得到黄色油状残余物。将残余物溶于 50 毫升  $\text{CH}_3\text{CN}$  中, 并向溶液中加入 3 当量  $\text{KBPz}_4$  (0.72 克, 2.26 毫摩尔)。溶液在氮气下于 110°C 加热 18 小时, 然后过滤。沉淀用 50 毫升  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  洗涤。收集洗液并蒸发干燥。得到 0.8 克  $(\text{MeOfppy})_2\text{Ir}(\text{pz}_2\text{Bpz}_2)$ 。  
 $\text{CH}_3\text{CN}$  溶液的滤液蒸发干燥。层析后, 得到第二批约 0.2 克  $(\text{MeOfppy})_2\text{Ir}(\text{pz}_2\text{Bpz}_2)$ 。

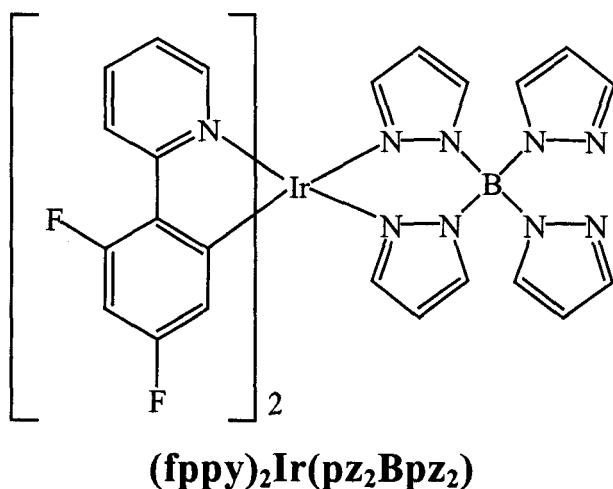
化合物 2 的合成:  $(\text{MeOfppy})_2\text{Ir}(\text{pz}_2\text{H})$ :



将  $[\text{Ir}(\text{MeOfppy})_2\text{Cl}]_2$  (0.1 克, 0.075 毫摩尔) 溶于 25 毫升  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

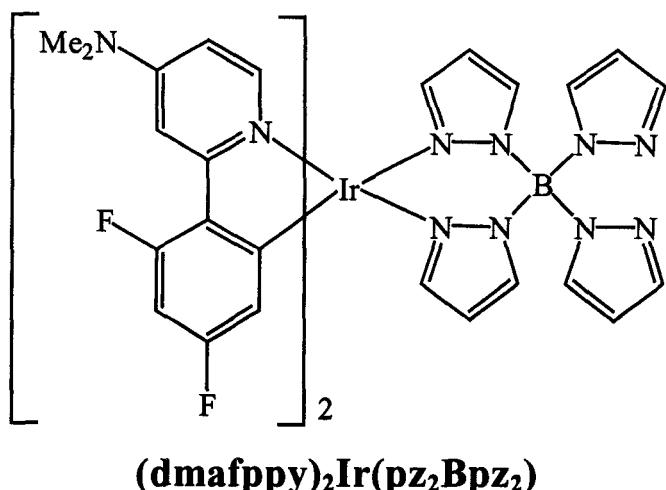
中, 向溶液中加入 0.05 克吡唑和 0.05 克过量 MeONa。室温下搅拌溶液过夜后, 过滤。收集滤液并蒸发干燥。在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  中重结晶粗产物, 得到超过 0.1 克的洁净  $(\text{MeOfppy})_2\text{Ir}(\text{pz}_2\text{H})$ 。

化合物 3 的合成:  $(\text{fppy})_2\text{Ir}(\text{pz}_2\text{Bpz}_2)$ :



将 0.93 克  $[\text{Ir}(\text{fppy})_2\text{Cl}]_2$  溶于 50 毫升  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中, 加入 0.5 克  $\text{AgOTf}$  的 50 毫升  $\text{MeOH}$  溶液, 得到奶酪色的淤浆。在室温下搅拌淤浆 2 小时后, 离心沉淀  $\text{AgCl}$ , 并蒸发干燥灌析液, 得到黄色油状残余物。将残余物溶于 50 毫升  $\text{CH}_3\text{CN}$  中, 并向溶液中加入 0.85KBPz<sub>4</sub>。溶液在氮气下于 110℃ 加热 18 小时, 然后过滤。用 50 毫升  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  洗涤沉淀。收集洗液并蒸发干燥。得到 0.8 克  $(\text{fppy})_2\text{Ir}(\text{pz}_2\text{Bpz}_2)$ 。

化合物 4 的合成:  $(\text{dmafppy})_2\text{Ir}(\text{pz}_2\text{Bpz}_2)$ :



将 0.1 克  $[\text{Ir}(\text{dmafppy})_2\text{Cl}]_2$  溶于 15 毫升  $\text{CH}_3\text{CN}$  中，加入 0.04 克  $\text{AgOTf}$ ，得到奶酪色的淤浆。淤浆于室温下搅拌 2 小时后，离心沉淀  $\text{AgCl}$ 。向滗析液中加入 0.07 克  $\text{KBpz}_4$ 。溶液在氮气下于 110°C 加热 18 小时，然后过滤。沉淀用 20 毫升  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  洗涤。收集洗液并蒸发干燥。得到 0.05 克  $(\text{dmafppy})_2\text{Ir}(\text{pz}_2\text{Bpz}_2)$ 。

### 器件制造

通过高真空( $<10^{-7}$  Torr)热蒸发制造器件 1 和 3 以及对比实施例。使用玻璃上的氧化铟锡(ITO)阳极作为阳极。阴极由 10 Å  $\text{LiF}$  及随后的 1,000 Å  $\text{Al}$  组成。所有器件在制造后立即于氮气手套箱中( $<1\text{ppm H}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$ )用玻璃制成胶囊，用环氧树脂封盖，防潮剂也放在包装中。下表中总结了发射最大值和最大发光效率(以  $\text{cd}/\text{A}$  表示)。对于化合物 2 和 4，发射最大值由在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中测量的光致发光得到。

### 器件 1

从阳极到阴极，有机层叠物的组成为 100 Å 铜酞氯( $\text{CuPc}$ )、300 Å 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯( $\alpha$ -NPD)、掺杂有 6wt% 化合物 1 作为发射层(EML)的 300 Å mCP，400 Å 双(2-甲基-8-喹啉)-4-苯基酚铝(III) (BAlq)。

### 器件 3

从阳极到阴极，有机层叠物的组成为 100 Å 铜酞氯( $\text{CuPc}$ )、300 Å 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯( $\alpha$ -NPD)、掺杂有 6wt% 化合物 3 作为发射层(EML)的 300 Å mCP、400 Å 双(2-甲基-8-喹啉)-4-苯基酚铝(III) (BAlq)。

### 比较实施例

从阳极到阴极，有机层叠物的组成为 100 Å 铜酞氯( $\text{CuPc}$ )、300 Å 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯( $\alpha$ -NPD)、掺杂有 6wt% 比较实施例化合物作为发射层(EML)的 300 Å mCP、400 Å 双(2-甲基-8-喹啉)-4-苯基酚铝(III) (BAlq)。

表 1

	M	R2	R3	R4	R5	R'4	R'5	R'6	(X)配体	发射	OLED 最大
										(nm)	效率(cd/A)
1	Ir	F	H	F	H	OMe	H	H	pz <sub>2</sub> Bpz <sub>2</sub>	450	3.5
2	Ir	F	H	F	H	OMe	H	H	pz <sub>2</sub> H	462	
3	Ir	F	H	F	H	H	H	H	pz <sub>2</sub> Bpz <sub>2</sub>	455	7
4	Ir	F	H	F	H	NMe <sub>2</sub>	H	H	pz <sub>2</sub> Bpz <sub>2</sub>	448	
比较例	Ir	F	H	F	H	H	H	H	acac	485	5

图 1

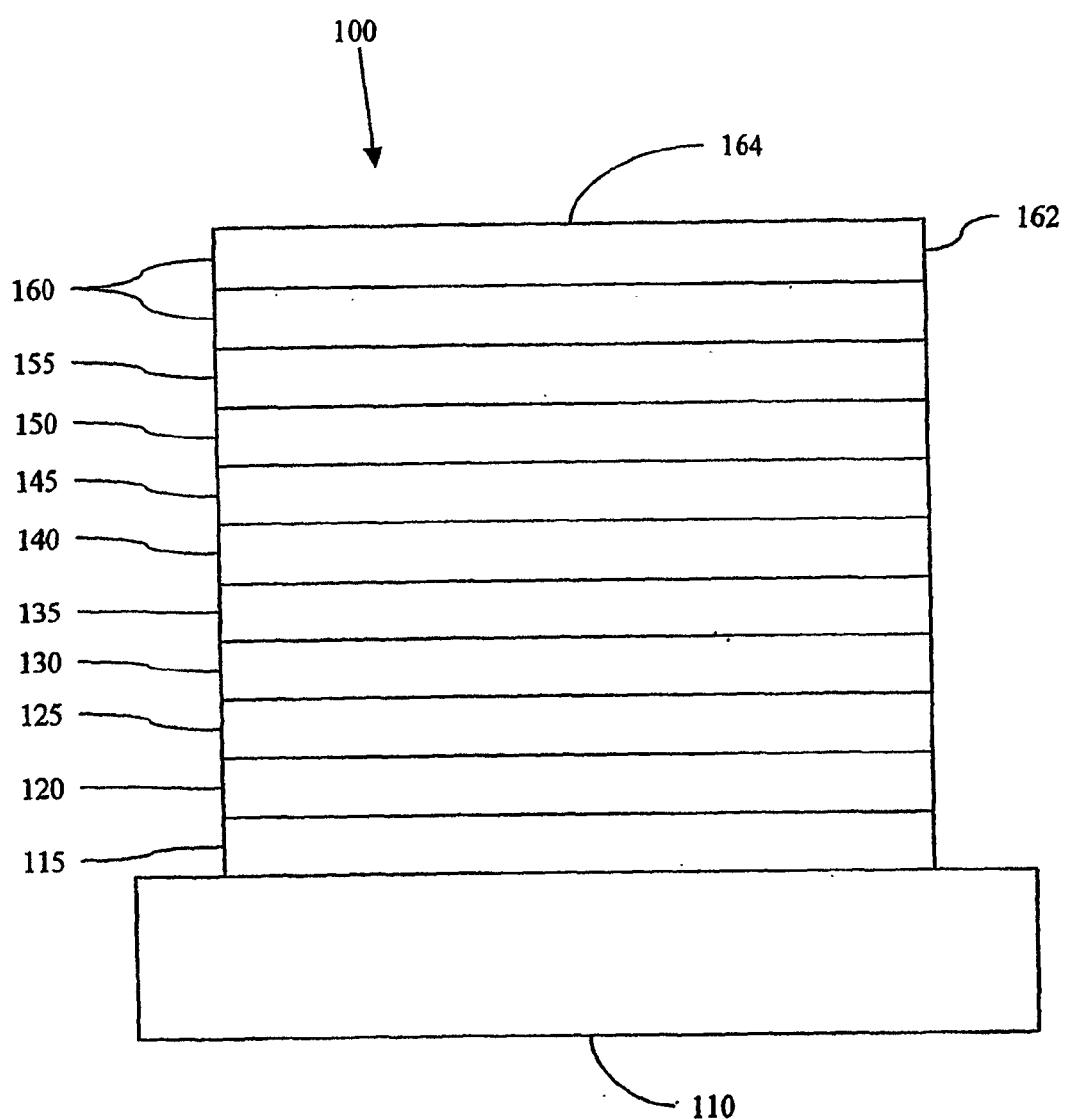
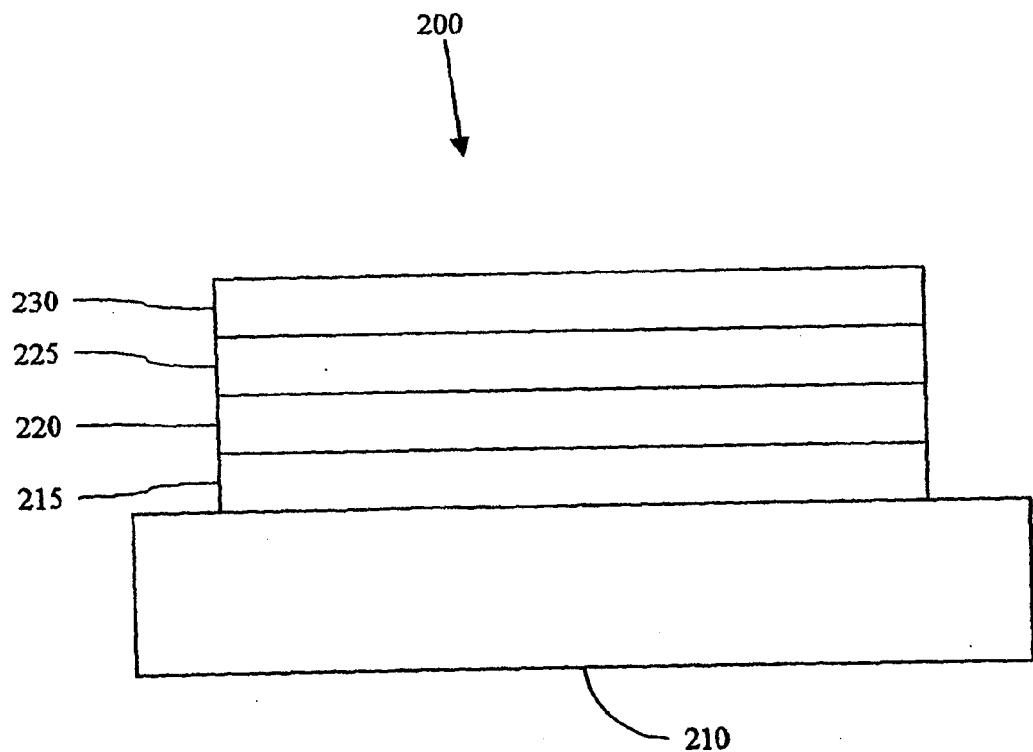


图 2



专利名称(译)	含阴离子配体的有机发光材料		
公开(公告)号	<a href="#">CN1681828A</a>	公开(公告)日	2005-10-12
申请号	CN03822403.8	申请日	2003-08-18
[标]申请(专利权)人(译)	南加利福尼亚大学		
申请(专利权)人(译)	南加利福尼亚大学		
当前申请(专利权)人(译)	南加利福尼亚大学		
[标]发明人	ME汤普森 PI杰罗维奇 J李		
发明人	M·E·汤普森 P·I·杰罗维奇 J·李		
IPC分类号	H01L51/50 C07F5/02 C07F15/00 C07F19/00 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/14 C07F11/00 C07F13/00 H01J1/62 H01L31/00 H01L33/00		
CPC分类号	C09K2211/1022 H01L51/0078 H01L51/006 C07F15/0033 H01L51/0079 C09K2211/185 H01L51/0085 H01L51/0084 H05B33/14 C09K11/06 H01L51/008 C09K2211/1044 H01L51/0081 H01L51/5016		
代理人(译)	任宗华		
优先权	60/404087 2002-08-16 US		
其他公开文献	CN1681828B		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">Sipo</a>		

## 摘要(译)

本发明提供了产生电致发光的磷光发射有机金属化合物以及所用所述磷光发射有机金属化合物有机发光器件。本发明更尤其涉及当与环状金属化配体结合时在发射的光中产生蓝移的新颖的主要非发射配体。

