

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580022784.7

[51] Int. Cl.

*H01L 51/30 (2006.01)*

*C09K 11/06 (2006.01)*

*H05B 33/14 (2006.01)*

*C07F 15/00 (2006.01)*

[43] 公开日 2007年11月21日

[11] 公开号 CN 101076902A

[22] 申请日 2005.7.7

[21] 申请号 200580022784.7

[30] 优先权

[32] 2004. 7. 7 [33] US [31] 10/886,367

[32] 2004. 12. 21 [33] US [31] 11/018,453

[32] 2005. 5. 19 [33] US [31] 60/682,690

[86] 国际申请 PCT/US2005/024295 2005.7.7

[87] 国际公布 WO2006/014599 英 2006.2.9

[85] 进入国家阶段日期 2007.1.5

[71] 申请人 通用显示公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 R·孔 D·诺尔斯 马 斌

C·李 W·J·塞罗勒斯

M·S·韦弗 R·沃尔特斯

C·布朗

[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 42 页 说明书 88 页 附图 44 页

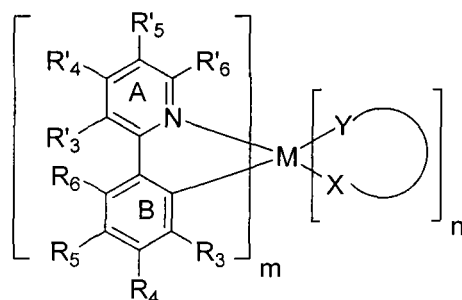
[54] 发明名称

稳定和有效的电致发光材料

[57] 摘要

提供有机发光器件。器件含有阳极，阴极，和在阳极和阴极之间布置的发射层。发射层可包括通式 I 的分子，其中在位置 R'<sub>5</sub> 的烷基取代基导致有机发光器件的高效率和操作稳定性。另外或替代地，发射层可包括金属-配体配合物，其中配体是芳基或烷基取代的苯基吡啶配体。

## 1. 具有如下通式的化合物:



其中

M是选自 Ir, Pt, Rh 或 Pd 的金属;

环 A 是在 R'<sub>5</sub> 位置具有烷基取代基和含有至少一个配位到金属 M 的氮原子 N 的芳族杂环或稠合芳族杂环环,

其中环 A 可以任选地由一个或多个取代基在 R'<sub>3</sub>, R'<sub>4</sub> 和 R'<sub>6</sub> 位置取代;

R'<sub>3</sub>, R'<sub>4</sub> 和 R'<sub>6</sub> 各自独立地是 H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 杂芳基, 芳烷基; 和其中 R'<sub>3</sub>, R'<sub>4</sub> 和 R'<sub>6</sub> 任选地由一个或多个取代基 Z 取代;

另外或替代地, 环 A 上的 R'<sub>3</sub> 和 R'<sub>4</sub> 取代位置一起独立地形成稠环, 其中稠环可以任选地是取代的;

环 B 是具有至少一个配位到金属 M 的碳原子的芳族环, 其中环 B 可以任选地由一个或多个取代基在 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 位置取代;

R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 各自独立地选自 H, 烷基, 烯基, 炔基, 烷基芳基, CN, CO<sub>2</sub>R, C(O)R, NR<sub>2</sub>, OR, 卤素, 芳基, 杂芳基, 取代芳基, 取代杂芳基或杂环基团, 使得当 R'<sub>3</sub>, R'<sub>4</sub> 和 R'<sub>6</sub> 都是 H 时, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 也都是 H 或 R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 的至少一个是苯基取代基;

或者, R'<sub>3</sub> 和 R<sub>6</sub> 可以通过选自 -CR<sub>2</sub>-CR<sub>2</sub>-, -CR=CR-, -CR<sub>2</sub>-, -O-, -NR-, -O-CR<sub>2</sub>-, -NR-CR<sub>2</sub>- 和 -N=CR- 的基团桥接;

每个 R 独立地是 H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 杂芳基,

或芳烷基；其中 R 任选地由一个或多个取代基 Z 取代；

每个 Z 独立地是卤素，R'，OR'，N(R')<sub>2</sub>，SR'，C(O)R'，C(O)OR'，C(O)N(R')<sub>2</sub>，CN，SO<sub>2</sub>，SOR'，SO<sub>2</sub>R'，或 SO<sub>3</sub>R'；

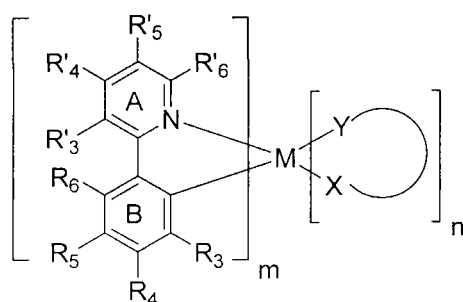
每个 R' 独立地是 H，烷基，烯基，炔基，杂烷基，芳基，或杂芳基；

(X-Y) 是辅助配体；

m 的数值为从 1 到可以连接到金属的配体的最大数目；和

m + n 是可以连接到金属的配体的最大数目。

2. 具有如下通式的化合物：



其中

M 是选自 Ir, Pt, Rh 或 Pd 的金属；

环 A 是在 R'<sub>5</sub> 位置具有烷基取代基和含有至少一个配位到金属 M 的氮原子 N 的芳族杂环或稠合芳族杂环环，

其中环 A 可以任选地由一个或多个取代基在 R'<sub>3</sub>，R'<sub>4</sub> 和 R'<sub>6</sub> 位置取代；

R'<sub>3</sub>，R'<sub>4</sub> 和 R'<sub>6</sub> 各自独立地是 H，烷基，烯基，炔基，杂烷基，烯基，炔基，杂烷基，芳基，杂芳基，芳烷基；和其中 R'<sub>3</sub>，R'<sub>4</sub> 和 R'<sub>6</sub> 任选地由一个或多个取代基 Z 取代；

另外或替代地，环 A 上的 R'<sub>3</sub> 和 R'<sub>4</sub> 取代位置一起独立地形成稠环，其中稠环可以任选地是取代的；

环 B 是具有至少一个配位到金属 M 的碳原子的芳族环，其中环 B 可以任选地由一个或多个取代基在 R<sub>3</sub>，R<sub>4</sub>，R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 位置取代；

$R_3, R_4, R_5$  和  $R_6$  各自独立地选自 H, 烷基, 烯基, 炔基, 烷基芳基, CN,  $CO_2R$ ,  $C(O)R$ ,  $NR_2$ , OR, 卤素, 芳基, 杂芳基, 取代芳基, 取代杂芳基或杂环基团;

其中  $R_3, R_4, R_5$  和  $R_6$  的至少一个是苯基取代基;

或者,  $R'_3$  和  $R_6$  可以通过选自  $-CR_2-CR_2-$ ,  $-CR=CR-$ ,  $-CR_2-$ ,  $-O-$ ,  $-NR-$ ,  $-O-CR_2-$ ,  $-NR-CR_2-$  和  $-N=CR-$  的基团桥接;

每个 R 独立地是 H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 杂芳基, 或芳烷基; 其中 R 任选地由一个或多个取代基 Z 取代;

每个 Z 独立地是卤素,  $R'$ ,  $OR'$ ,  $N(R')_2$ ,  $SR'$ ,  $C(O)R'$ ,  $C(O)OR'$ ,  $C(O)N(R')_2$ , CN,  $SO_2$ ,  $SOR'$ ,  $SO_2R'$ , 或  $SO_3R'$ ;

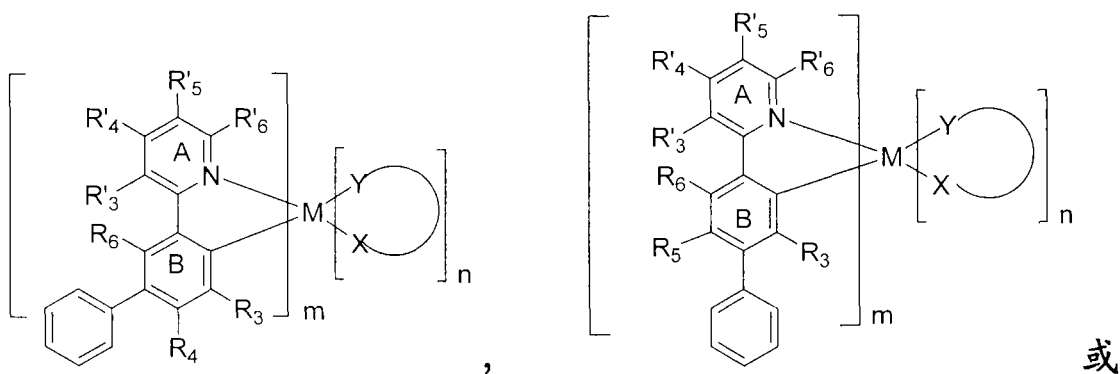
每个  $R'$  独立地是 H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 或杂芳基;

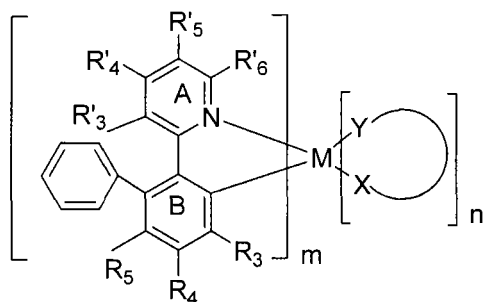
(X-Y) 是辅助配体;

m 的数值为从 1 到可以连接到金属的配体的最大数目; 和

$m+n$  是可以连接到金属的配体的最大数目。

3. 权利要求 2 的化合物, 具有如下通式:





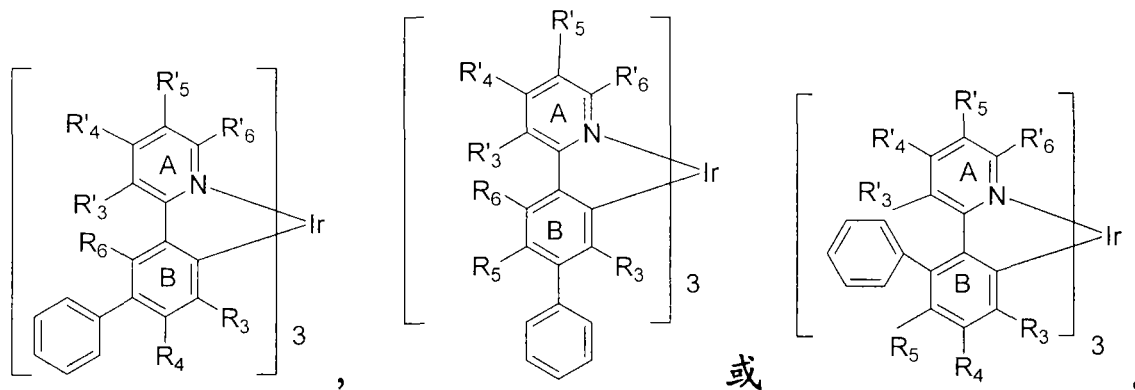
4. 权利要求 3 的化合物，其中 M 选自 Ir 和 Pt。

5. 权利要求 3 的化合物，其中 M 是 Ir。

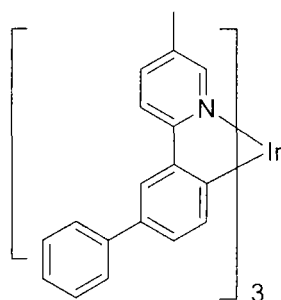
6. 权利要求 3 的化合物，其中 m 是 2 和 n 是 1。

7. 权利要求 3 的化合物，其中 m 是 3 和 n 是 0。

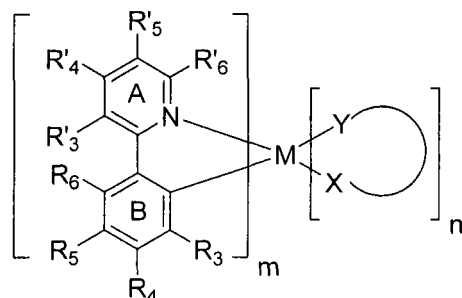
8. 权利要求 3 的化合物，具有如下通式：



9. 具有如下通式的化合物：



## 10. 具有如下通式的化合物:



其中:

M是选自 Ir, Pt, Rh 或 Pd 的金属;

环 A 是在 R'<sub>5</sub> 位置具有烷基取代基和含有至少一个配位到金属 M 的氮原子 N 的芳族杂环或稠合芳族杂环,

其中环 A 可以任选地由一个或多个取代基在 R'<sub>3</sub>, R'<sub>4</sub> 和 R'<sub>6</sub> 位置取代; 和另外或替代地, 环 A 上的 R'<sub>3</sub> 和 R'<sub>4</sub> 取代位置一起独立地形成稠环, 其中稠环可以任选地是取代的;

R'<sub>3</sub>, R'<sub>4</sub> 和 R'<sub>6</sub> 各自独立地是 H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 杂芳基, 芳烷基; 和其中 R'<sub>3</sub>, R'<sub>4</sub> 和 R'<sub>6</sub> 任选地由一个或多个取代基 Z 取代; 和

其中 R'<sub>3</sub>, R'<sub>4</sub> 和 R'<sub>6</sub> 的至少一个不是 H;

环 B 是具有至少一个配位到金属 M 的碳原子的芳族环, 其中环 B 可以任选地由一个或多个取代基在 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 位置取代;

R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 各自独立地选自 H, 烷基, 烯基, 炔基, 烷基芳基, CN, CO<sub>2</sub>R, C(O)R, NR<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, OR, 卤素, 芳基, 杂芳基, 取代芳基, 取代杂芳基或杂环基团;

或者, R'<sub>3</sub> 和 R<sub>6</sub> 可以通过选自 -CR<sub>2</sub>-CR<sub>2</sub>-, -CR=CR-, -CR<sub>2</sub>-, -O-, -NR-, -O-CR<sub>2</sub>-, -NR-CR<sub>2</sub>- 和 -N=CR- 的基团桥接;

每个 R 独立地是 H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 杂芳基, 或芳烷基; 其中 R 任选地由一个或多个取代基 Z 取代;

每个 Z 独立地是卤素, R', OR', N(R')<sub>2</sub>, SR', C(O)R', C(O)OR',

$C(O)N(R')_2$ ,  $CN$ ,  $SO_2$ ,  $SOR'$ ,  $SO_2R'$ , 或  $SO_3R'$ ;

每个  $R'$  独立地是 H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 或杂芳基;

(X-Y) 是辅助配体;

$m$  的数值为从 1 到可以连接到金属的配体的最大数目; 和

$m+n$  是可以连接到金属的配体的最大数目。

11. 权利要求 10 的化合物, 其中  $R'_3$ ,  $R'_4$  和  $R'_6$  的至少一个是烷基或苯基。

12. 权利要求 11 的化合物, 其中 M 选自 Ir 和 Pt。

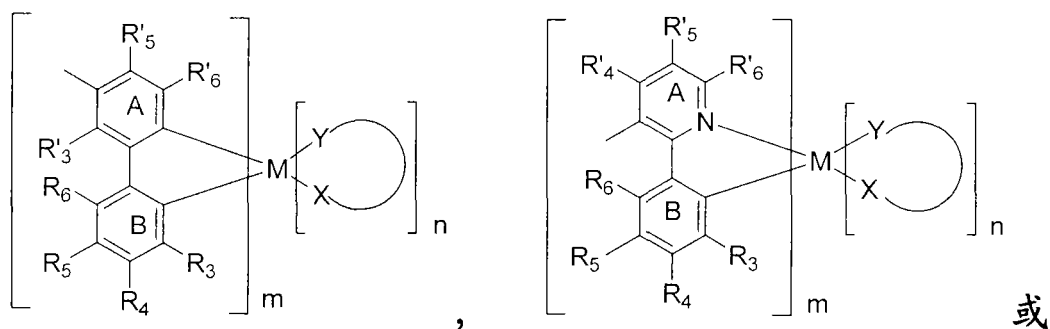
13. 权利要求 11 的化合物, 其中 M 是 Ir。

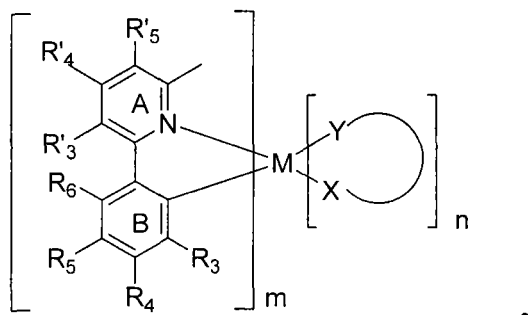
14. 权利要求 11 的化合物, 其中  $m$  是 2 和  $n$  是 1。

15. 权利要求 11 的化合物, 其中  $m$  是 3 和  $n$  是 0。

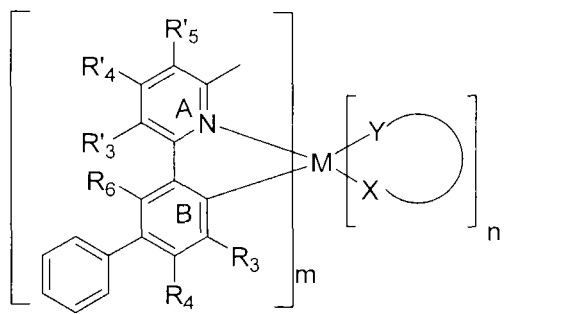
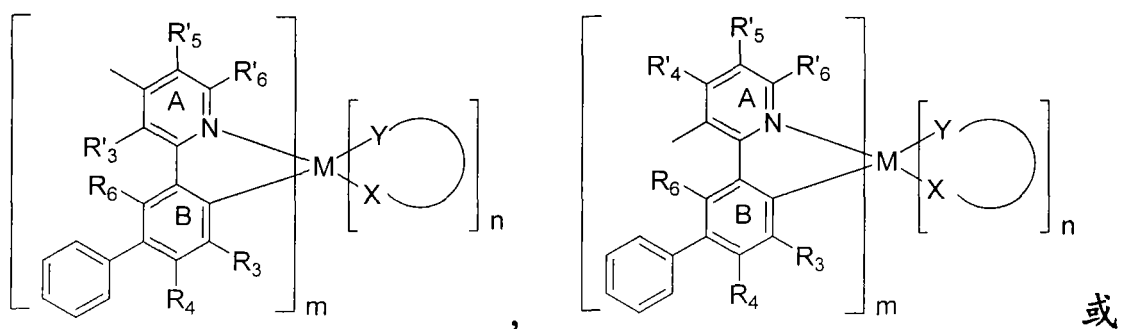
16. 权利要求 11 的化合物, 其中  $R'_3$ ,  $R'_4$  和  $R'_6$  的至少一个是烷基。

17. 权利要求 16 的化合物, 具有如下结构:





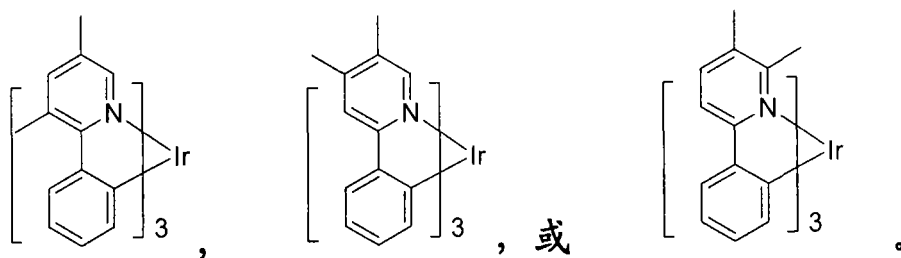
18. 权利要求 16 的化合物，具有如下通式：



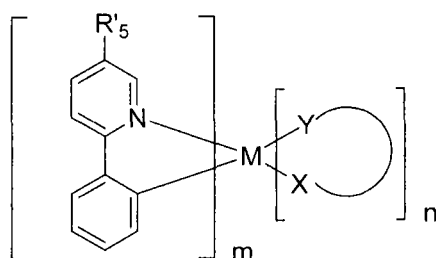
19. 权利要求 16 的化合物，其中 M 选自 Ir 和 Pt。

20. 权利要求 16 的化合物，其中 M 是 Ir。

21. 权利要求 16 的化合物，具有如下通式：



22. 具有如下通式的化合物:



其中:

M 是 Ir, Pt, Rh 或 Pd;

R'<sub>5</sub> 是烷基;

(X-Y) 是辅助配体;

m 的数值为从 1 到可以连接到金属的配体的最大数目; 和  
m + n 是可以连接到金属的配体的最大数目。

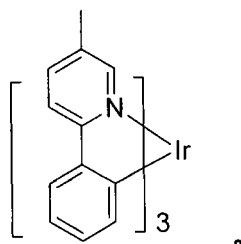
23. 权利要求 22 的化合物, 其中 M 选自 Ir 和 Pt。

24. 权利要求 22 的化合物, 其中 M 是 Ir。

25. 权利要求 22 的化合物, 其中 m 是 2 和 n 是 1。

26. 权利要求 22 的化合物, 其中 m 是 3 和 n 是 0。

27. 具有如下结构的化合物:



28. 一种器件，包括

阳极；

阴极；

在阳极和阴极之间布置的有机层，其中有机层包括发射材料，当在阳极和阴极之间施加电压时该发射材料产生磷光发射，其中发射材料包括权利要求1的化合物，和其中在约0.1-约1000mA/cm<sup>2</sup>的电流密度下器件的未改进外量子效率为至少约10%。

29. 权利要求28的器件，其中在约0.1-约1000mA/cm<sup>2</sup>的电流密度下器件的未改进外量子效率为至少约15%。

30. 权利要求28的器件，进一步包括在第一有机层和阴极之间布置的第二有机层，其中第二有机层与第一有机层直接接触，和其中第二有机层包括非杂环芳族非杂环烃材料，和其中在约0.1-约1000mA/cm<sup>2</sup>的电流密度下器件的未改进外量子效率为至少约10%。

31. 权利要求30的器件，其中在约0.1-约1000mA/cm<sup>2</sup>的电流密度下器件的未改进外量子效率为至少约15%。

32. 权利要求30的器件，其中在约0.1-约1000mA/cm<sup>2</sup>的电流密度下器件的未改进外量子效率为至少约20%。

33. 权利要求30的器件，其中芳族烃材料的分子偶极矩小于约2.0德拜。

34. 权利要求 30 的器件，其中芳族烃材料的分子偶极矩为 0。

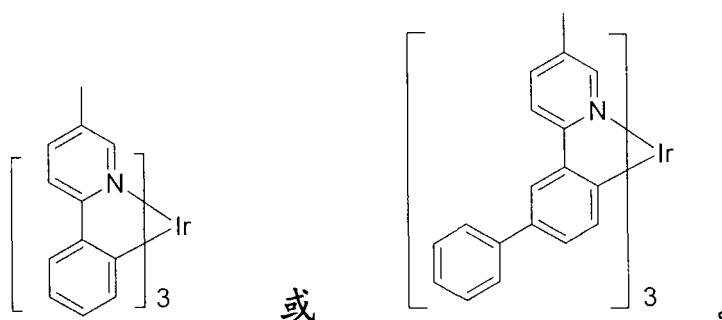
35. 权利要求 28 的器件，其中器件的  $T_{(0.5)}-L_0$  乘积为至少  $3 \times 10^6$  尼特-小时。

36. 权利要求 29 的器件，其中器件的  $T_{(0.5)}-L_0$  乘积为至少  $3 \times 10^6$  尼特-小时。

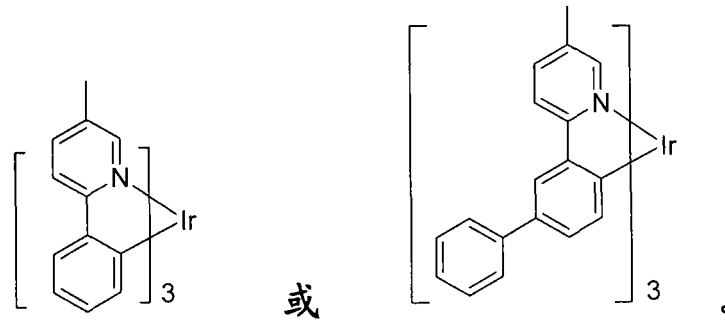
37. 权利要求 30 的器件，其中器件的  $T_{(0.5)}-L_0$  乘积为至少  $3 \times 10^6$  尼特-小时。

38. 权利要求 31 的器件，其中器件的  $T_{(0.5)}-L_0$  乘积为至少  $3 \times 10^6$  尼特-小时。

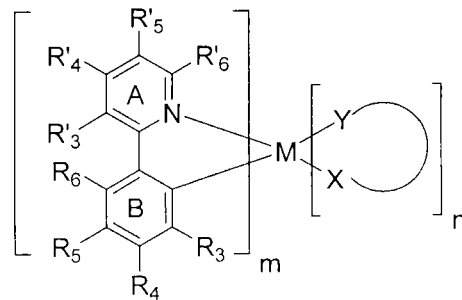
39. 权利要求 28 的器件，其中发射材料具有如下结构：



40. 权利要求 30 的器件，其中发射材料具有如下结构：



41. 一种有机发光器件，包括  
 阳极，  
 阴极，和  
 在阳极和阴极之间布置的发射层；  
 其中发射层包括发射材料，其中发射层包括具有如下通式的发射材料：



其中

M是选自 Ir, Pt, Rh 或 Pd 的金属；

环 A 是在 R'<sub>5</sub> 位置具有烷基取代基和含有至少一个配位到金属 M 的氮原子 N 的芳族杂环或稠合芳族杂环环，

其中环 A 可以任选地由一个或多个取代基在 R'<sub>3</sub>, R'<sub>4</sub> 和 R'<sub>6</sub> 位置取代；和另外或替代地，环 A 上的 R'<sub>3</sub> 和 R'<sub>4</sub> 取代位置一起独立地形成稠环，其中稠环可以任选地是取代的；

环 B 是具有至少一个配位到金属 M 的碳原子的芳族环，其中环 B 可以任选地由一个或多个取代基在 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 位置取代；

R'<sub>3</sub>, R'<sub>4</sub> 和 R'<sub>6</sub> 各自独立地是 H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 杂芳基, 芳烷基；和其中 R'<sub>3</sub>, R'<sub>4</sub> 和 R'<sub>6</sub> 任选地由一个或多个取代基 Z 取代；和

$R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  和  $R_6$  各自独立地选自 H, 烷基, 烯基, 炔基, 烷基芳基, CN,  $CO_2R$ ,  $C(O)R$ ,  $NR_2$ , OR, 卤素, 芳基, 杂芳基, 取代芳基, 取代杂芳基或杂环基团;

其中  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  和  $R_6$  的至少一个是苯基取代基;

或者,  $R'_3$  和  $R_6$  可以通过选自  $-CR_2-CR_2-$ ,  $-CR=CR-$ ,  $-CR_2-$ ,  $-O-$ ,  $-NR-$ ,  $-O-CR_2-$ ,  $-NR-CR_2-$  和  $-N=CR-$  的基团桥接;

每个 R 独立地是 H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 杂芳基, 或芳烷基; 其中 R 任选地由一个或多个取代基 Z 取代;

每个 Z 独立地是卤素,  $R'$ ,  $OR'$ ,  $N(R')_2$ ,  $SR'$ ,  $C(O)R'$ ,  $C(O)OR'$ ,  $C(O)N(R')_2$ , CN,  $SO_2$ ,  $SOR'$ ,  $SO_2R'$ , 或  $SO_3R'$ ;

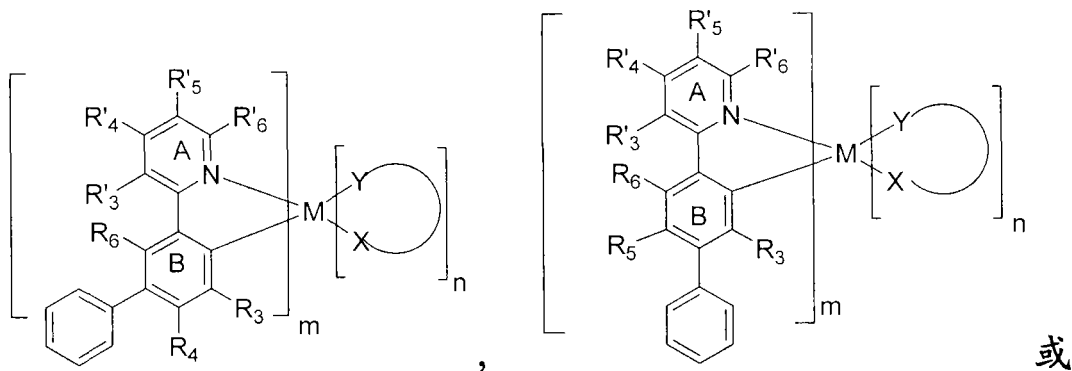
每个  $R'$  独立地是 H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 或杂芳基;

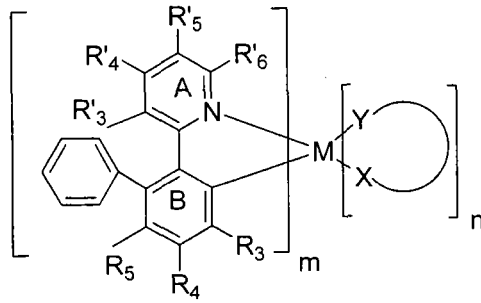
(X-Y) 是辅助配体;

m 的数值为从 1 到可以连接到金属的配体的最大数目; 和

$m+n$  是可以连接到金属的配体的最大数目。

42. 权利要求 41 的器件, 其中发射层包括具有如下通式的发射材料:





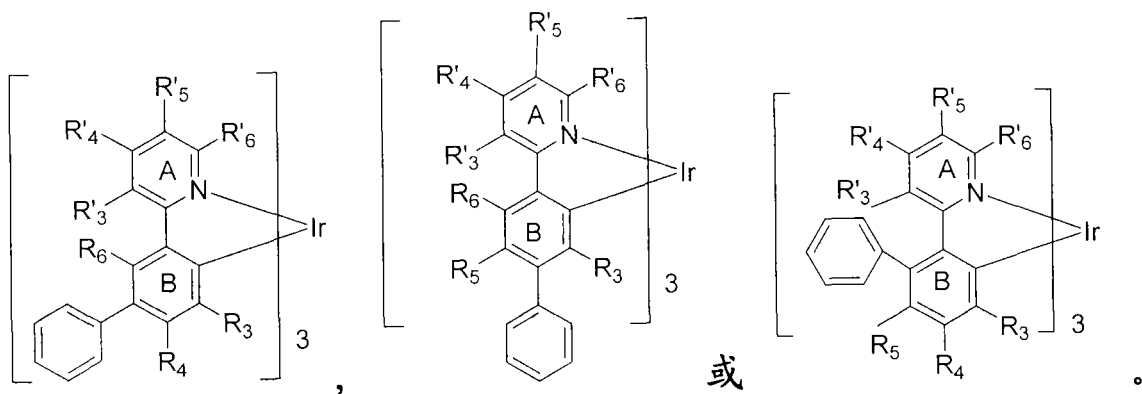
43. 权利要求 42 的器件，其中 M 选自 Ir 和 Pt。

44. 权利要求 42 的器件，其中 M 是 Ir。

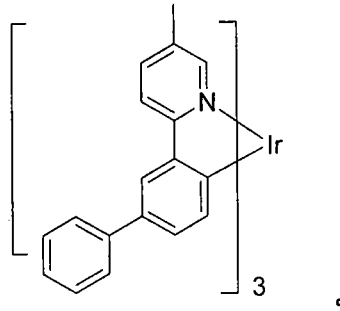
45. 权利要求 42 的器件，其中 m 是 2 和 n 是 1。

46. 权利要求 42 的器件，其中 m 是 3 和 n 是 0。

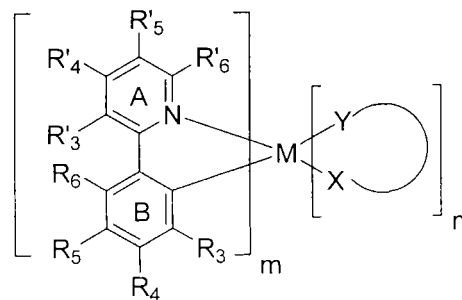
47. 权利要求 42 的器件，其中发射层包括具有如下通式的发射材料：



48. 权利要求 47 的器件，其中发射层包括具有如下通式的发射材料：



49. 一种有机发光器件，包括  
 阳极，  
 阴极，和  
 在阳极和阴极之间布置的发射层，  
 其中发射层包括具有如下通式的发射材料：



其中：

M是选自 Ir, Pt, Rh 或 Pd 的金属；

环 A 是在 R'<sub>5</sub> 位置具有烷基取代基和含有至少一个配位到金属 M 的氮原子 N 的芳族杂环或稠合芳族杂环环，

其中环 A 可以任选地由一个或多个取代基在 R'<sub>3</sub>, R'<sub>4</sub> 和 R'<sub>6</sub> 位置取代；和另外或替代地，环 A 上的 R'<sub>3</sub> 和 R'<sub>4</sub> 取代位置一起独立地形成稠环，其中稠环可以任选地是取代的；

环 B 是具有至少一个配位到金属 M 的碳原子的芳族环，其中环 B 可以任选地由一个或多个取代基在 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 位置取代；

R'<sub>3</sub>, R'<sub>4</sub> 和 R'<sub>6</sub> 各自独立地是 H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 杂芳基, 芳烷基；和其中 R'<sub>3</sub>, R'<sub>4</sub> 和 R'<sub>6</sub> 任选地由一个或多个取代基 Z 取代；和

其中  $R'_3$ ,  $R'_4$  和  $R'_6$  的至少一个不是 H;

$R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  和  $R_6$  各自独立地选自 H, 烷基, 烯基, 炔基, 烷基芳基, CN,  $CO_2R$ ,  $C(O)R$ ,  $NR_2$ ,  $NO_2$ , OR, 卤素, 芳基, 杂芳基, 取代芳基, 取代杂芳基或杂环基团;

或者,  $R'_3$  和  $R_6$  可以通过选自  $-CR_2-CR_2-$ ,  $-CR=CR-$ ,  $-CR_2-$ ,  $-O-$ ,  $-NR-$ ,  $-O-CR_2-$ ,  $-NR-CR_2-$  和  $-N=CR-$  的基团桥接;

每个 R 独立地是 H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 杂芳基, 或芳烷基; 其中 R 任选地由一个或多个取代基 Z 取代;

每个 Z 独立地是卤素,  $R'$ ,  $OR'$ ,  $N(R')_2$ ,  $SR'$ ,  $C(O)R'$ ,  $C(O)OR'$ ,  $C(O)N(R')_2$ , CN,  $SO_2$ ,  $SOR'$ ,  $SO_2R'$ , 或  $SO_3R'$ ;

每个  $R'$  独立地是 H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 或杂芳基;

(X-Y) 是辅助配体;

m 的数值为从 1 到可以连接到金属的配体的最大数目; 和

$m+n$  是可以连接到金属的配体的最大数目。

50. 权利要求 49 的器件, 其中  $R'_3$ ,  $R'_4$  和  $R'_6$  的至少一个是烷基或苯基。

51. 权利要求 50 的器件, 其中 M 选自 Ir 和 Pt。

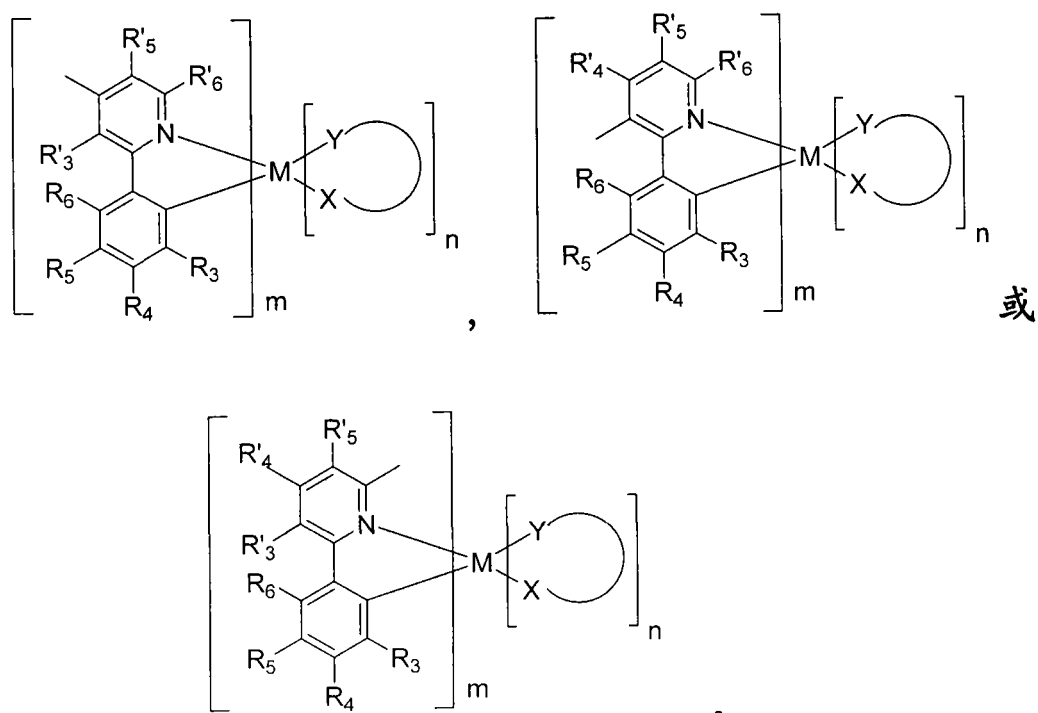
52. 权利要求 49 的器件, 其中 M 是 Ir。

53. 权利要求 50 的器件, 其中 m 是 2 和 n 是 1。

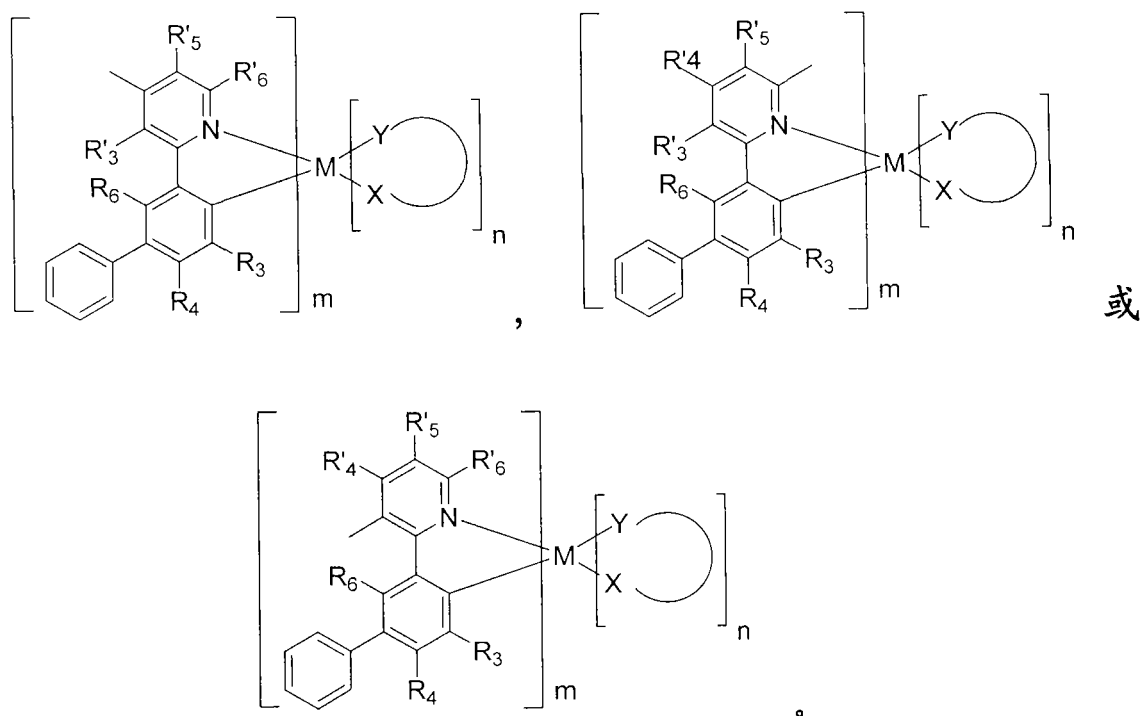
54. 权利要求 50 的器件, 其中 m 是 3 和 n 是 0。

55. 权利要求 50 的器件, 其中  $R'_3$ ,  $R'_4$  和  $R'_6$  的至少一个是烷基。

56. 权利要求 55 的器件, 其中发射层包括具有如下通式的发射材料:



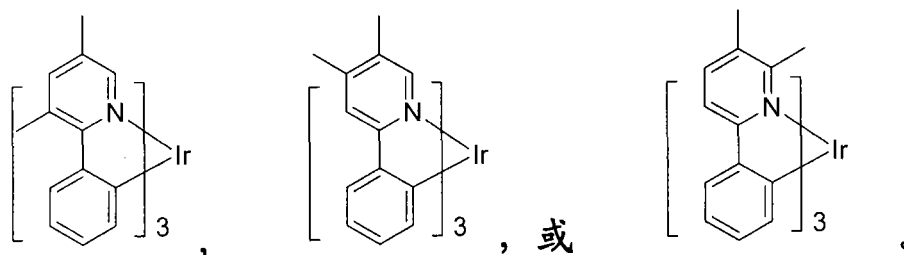
57. 权利要求 55 的器件, 其中发射层包括具有如下通式的发射材料:



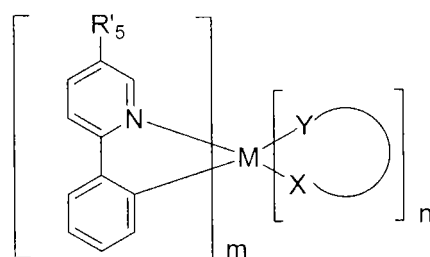
58. 权利要求 56 的器件，其中 M 选自 Ir 和 Pt。

59. 权利要求 58 的器件，其中 M 是 Ir。

60. 权利要求 59 的器件，其中发射层包括具有如下通式的发射材料：



61. 一种有机发光器件，包括  
阳极，  
阴极，和  
在阳极和阴极之间布置的发射层，  
其中发射层包括具有如下通式的发射材料：



其中：

M 是 Ir, Pt, Rh 或 Pd;

R'5 是烷基;

(X-Y) 是辅助配体;

m 的数值为从 1 到可以连接到金属的配体的最大数目；和

m + n 是可以连接到金属的配体的最大数目。

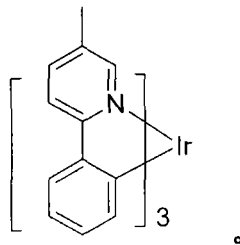
62. 权利要求 61 的器件，其中 M 选自 Ir 和 Pt。

63. 权利要求 61 的器件，其中 M 是 Ir。

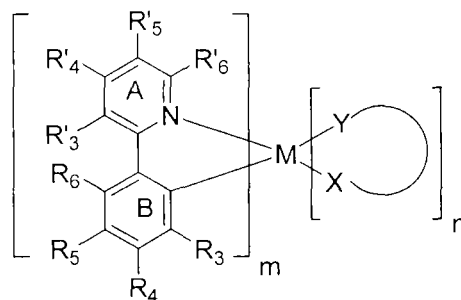
64. 权利要求 61 的器件，其中 m 是 2 和 n 是 1。

65. 权利要求 61 的器件，其中 m 是 3 和 n 是 0。

66. 权利要求 61 的器件，其中发射层包括具有如下通式的发射材料：



67. 一种有机发光器件，包括  
 阳极，  
 阴极，和  
 在阳极和阴极之间布置的发射层，  
 其中发射层包括具有如下通式的发射材料：



其中

M 是选自 Ir, Pt, Rh 或 Pd 的金属；

环 A 是在 R'<sub>5</sub> 位置具有烷基取代基和含有至少一个配位到金属 M 的氮原子 N 的芳族杂环或稠合芳族杂环，

其中环 A 可以任选地由一个或多个取代基在  $R'_3$ ,  $R'_4$  和  $R'_6$  位置取代; 和另外或替代地, 环 A 上的  $R'_3$  和  $R'_4$  取代位置一起独立地形成稠环, 其中稠环可以任选地是取代的;

环 B 是具有至少一个配位到金属 M 的碳原子的芳族环, 其中环 B 可以任选地由一个或多个取代基在  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  和  $R_6$  位置取代;

$R'_3$ ,  $R'_4$  和  $R'_6$  各自独立地是 H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 杂芳基, 芳烷基; 和其中  $R'_3$ ,  $R'_4$  和  $R'_6$  任选地由一个或多个取代基 Z 取代;

$R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  和  $R_6$  各自独立地选自 H, 烷基, 烯基, 炔基, 烷基芳基, CN,  $CO_2R$ ,  $C(O)R$ ,  $NR_2$ ,  $NO_2$ , OR, 卤素, 芳基, 杂芳基, 取代芳基, 取代杂芳基或杂环基团, 使得当  $R'_3$ ,  $R'_4$  和  $R'_6$  都是 H 时,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  和  $R_6$  也都是 H 或  $R_4$ ,  $R_5$  和  $R_6$  的至少一个是苯基取代基;

或者,  $R'_3$  和  $R_6$  可以通过选自  $-CR_2-CR_2-$ ,  $-CR=CR-$ ,  $-CR_2-$ ,  $-O-$ ,  $-NR-$ ,  $-O-CR_2-$ ,  $-NR-CR_2-$  和  $-N=CR-$  的基团桥接;

每个 R 独立地是 H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 杂芳基, 或芳烷基; 其中 R 任选地由一个或多个取代基 Z 取代;

每个 Z 独立地是卤素,  $R'$ ,  $OR'$ ,  $N(R')_2$ ,  $SR'$ ,  $C(O)R'$ ,  $C(O)OR'$ ,  $C(O)N(R')_2$ , CN,  $SO_2$ ,  $SOR'$ ,  $SO_2R'$ , 或  $SO_3R'$ ;

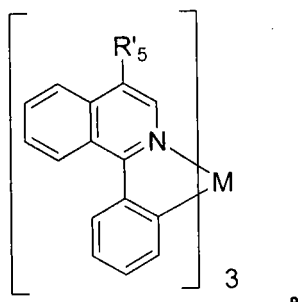
每个  $R'$  独立地是 H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 或杂芳基;

(X-Y) 是辅助配体;

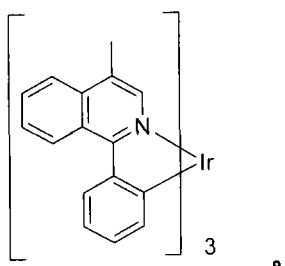
m 的数值为从 1 到可以连接到金属的配体的最大数目; 和

$m+n$  是可以连接到金属的配体的最大数目。

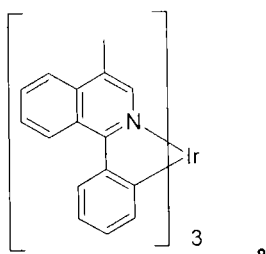
68. 权利要求 67 的器件, 其中发射层包括具有如下通式的发射材料:



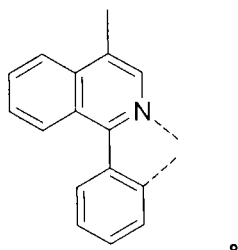
69. 权利要求 67 的器件, 其中发射层包括具有如下通式的发射材料:



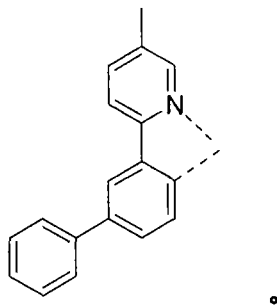
70. 具有如下结构式的化合物:



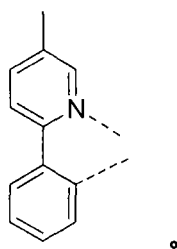
71. 具有如下通式的配体:



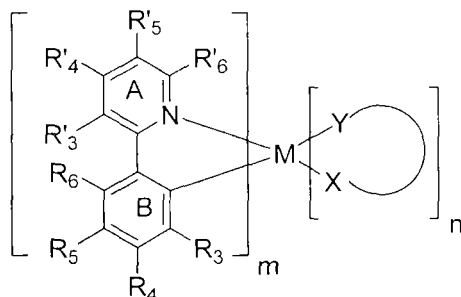
72. 具有如下通式的配体:



73. 具有如下通式的配体:



74. 具有如下通式的化合物:



其中

M 是选自 Ir, Pt, Rh 或 Pd 的金属;

(X-Y) 是辅助配体;

m 的数值为从 1 到可以连接到金属的配体的最大数目; 和 m+n 是可以连接到金属的配体的最大数目;

环 A 是在 R'5 位置具有烷基取代基和含有至少一个配位到金属 M 的氮原子 N 的芳族杂环或稠合芳族杂环环, 其中环 A 可以任选地由一个或多个取代基在 R'3, R'4 和 R'6 位置取代;

R'3, R'4 和 R'6 各自独立地是 H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 杂芳基, 芳烷基; 和其中 R'3, R'4 和 R'6

任选地由一个或多个取代基 Z 取代;

另外或替代地,环 A 上的  $R'_3$  和  $R'_4$  取代位置一起独立地形成稠环,其中稠环可以任选地是取代的;

环 B 是具有至少一个配位到金属 M 的碳原子的芳族环,其中环 B 可以任选地由一个或多个取代基在  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  和  $R_6$  位置取代;

$R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  和  $R_6$  各自独立地选自 H, 烷基, 烯基, 炔基, 烷基芳基, CN,  $CO_2R$ ,  $C(O)R$ ,  $NR_2$ , OR, 卤素, 芳基, 杂芳基, 取代芳基, 取代杂芳基或杂环基团, 使得当  $R'_3$ ,  $R'_4$  和  $R'_6$  都是 H 时,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  和  $R_6$  也都是 H 或  $R_4$ ,  $R_5$  和  $R_6$  的至少一个选自共价连接可以连接到金属的最大数目的配体的两个或多个的连接基团, 未取代苯基环, 氟取代苯基环和由取代基取代的苯基环, 该取代基使苯基环与未取代苯基环相比相对于环 B 是同等或较少共面的;

或者,  $R'_3$  和  $R'_6$  可以通过选自  $-CR_2-CR_2-$ ,  $-CR=CR-$ ,  $-CR_2-$ ,  $-O-$ ,  $-NR-$ ,  $-O-CR_2-$ ,  $-NR-CR_2-$  和  $-N=CR-$  的基团桥接;

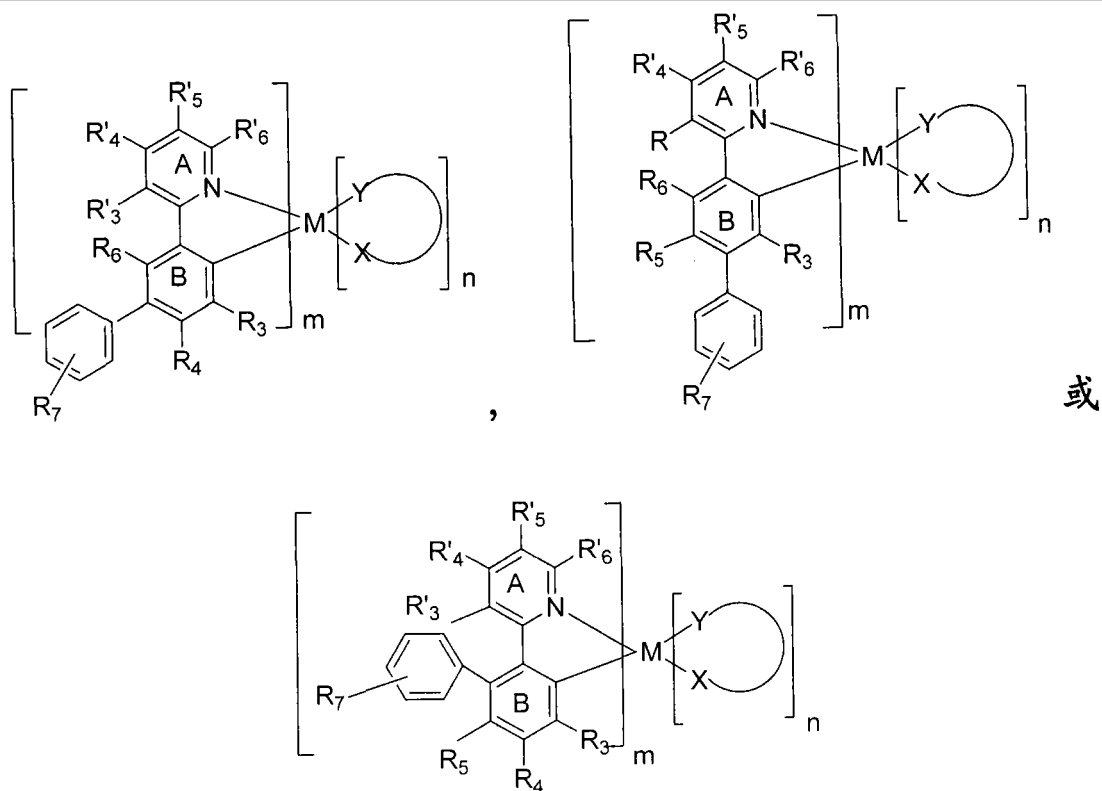
每个 R 独立地是 H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 杂芳基, 或芳烷基; 其中 R 任选地由一个或多个取代基 Z 取代;

每个 Z 独立地是卤素,  $R'$ ,  $OR'$ ,  $N(R')_2$ ,  $SR'$ ,  $C(O)R'$ ,  $C(O)OR'$ ,  $C(O)N(R')_2$ , CN,  $SO_2$ ,  $SOR'$ ,  $SO_2R'$ , 或  $SO_3R'$ ; 和

每个  $R'$  独立地是 H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 或杂芳基。

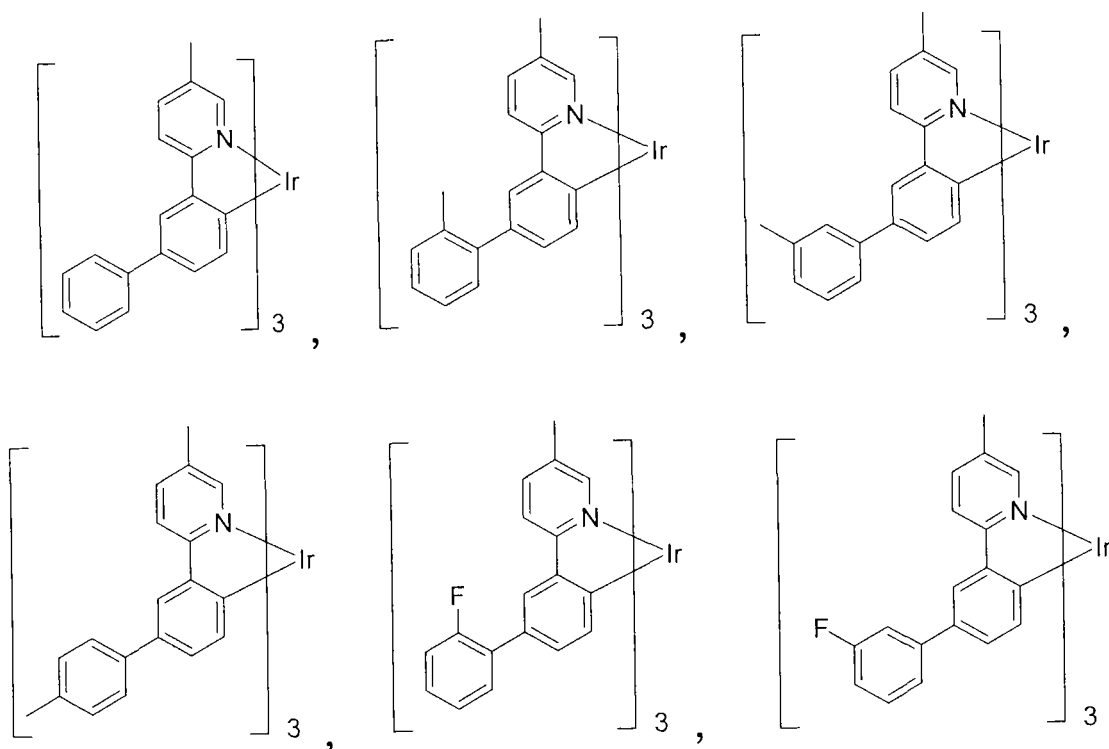
75. 权利要求 74 的化合物, 其中  $m = 3$ 。

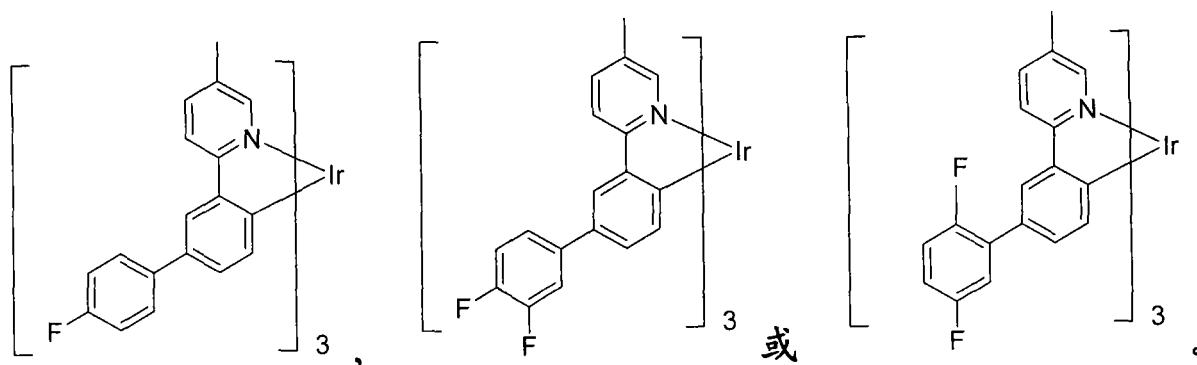
76. 权利要求 74 的化合物, 具有如下通式:



其中  $R_7$  选自 H, 氟和烷基。

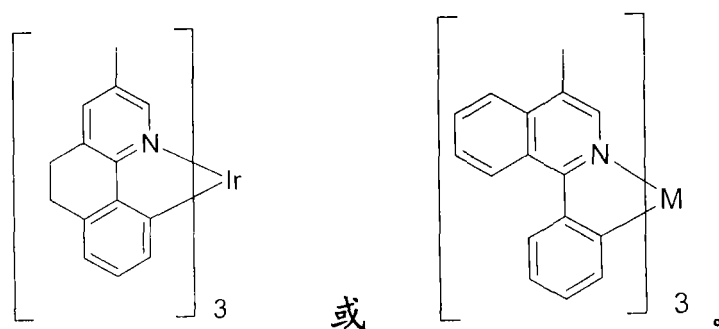
77. 权利要求 76 的化合物, 具有如下通式:





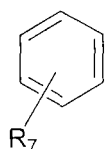
78. 权利要求 74 的化合物, 其中  $R'_3$ ,  $R'_4$  和  $R'_6$  的至少一个不是 H。

79. 权利要求 78 的化合物, 具有如下结构式:



80. 权利要求 78 的化合物, 其中  $R'_3$ ,  $R'_4$  和  $R'_6$  的至少一个是烷基或苯基。

81. 权利要求 78 的化合物, 其中  $R_5$  具有如下通式:

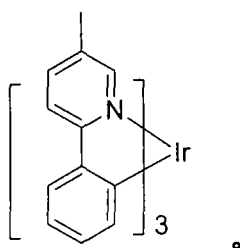


其中  $R_7$  选自 H, 氟和烷基。

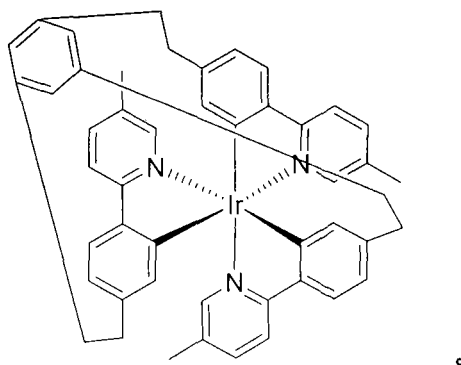
82. 权利要求 74 的化合物, 其中  $R'_3$ ,  $R'_4$ ,  $R'_6$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  和  $R_6$

都是 H。

83. 权利要求 82 的化合物，具有如下通式：



84. 权利要求 74 的化合物，具有如下通式：



85. 一种器件，包括

阳极；

阴极；

在阳极和阴极之间布置的包括发射材料的有机层，发射材料包括权利要求 74 的化合物，使得当在阳极和阴极之间施加电压时，器件产生磷光发射和在约 0.1-约 1000mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下器件的未改进外量子效率为至少约 10%。

86. 权利要求 85 的器件，其中在约 0.1-约 1000mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下器件的未改进外量子效率为至少约 15%。

87. 权利要求 85 的器件, 进一步包括在第一有机层和阴极之间布置的第二有机层, 其中第二有机层与第一有机层直接接触, 和其中第二有机层包括非杂环芳族烃材料。

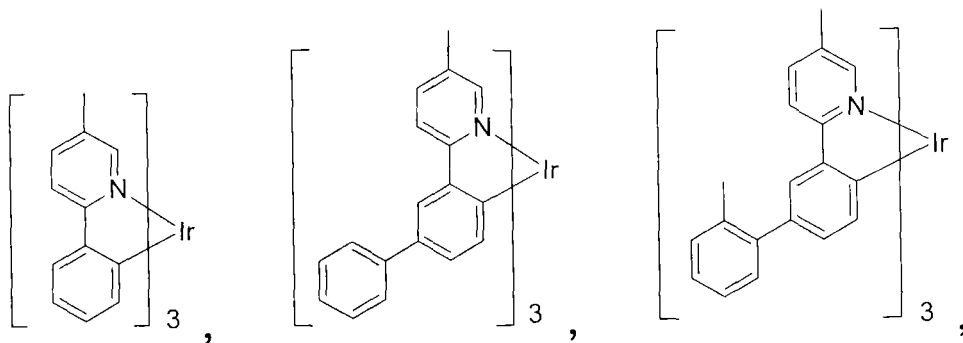
88. 权利要求 87 的器件, 其中在约  $0.1$ -约  $1000\text{mA}/\text{cm}^2$  的电流密度下器件的未改进外量子效率为至少约  $15\%$ 。

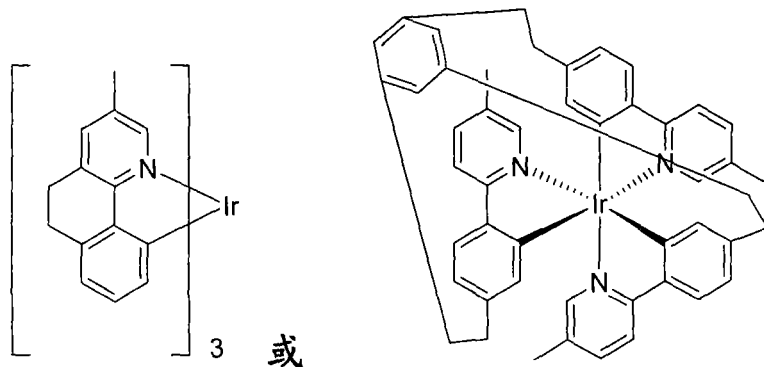
89. 权利要求 85 的器件, 其中在约  $0.1$ -约  $1000\text{mA}/\text{cm}^2$  的电流密度下器件的未改进外量子效率为至少约  $20\%$ 。

90. 权利要求 87 的器件, 其中芳族烃材料的分子偶极矩小于约  $2.0$  德拜。

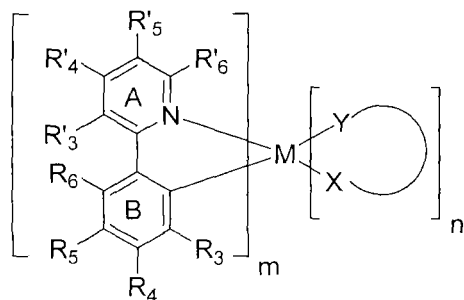
91. 权利要求 85 的器件, 其中器件的  $T_{(0.5)}-L_0$  乘积为至少  $3 \times 10^6$  尼特-小时。

92. 权利要求 85 的器件, 其中发射材料具有如下结构式:





93. 一种有机发光器件，包括  
 阳极，  
 阴极，和  
 在阳极和阴极之间布置的发射层，  
 其中发射层包括发射材料，其中发射层包括具有如下通式的发射材料：



其中

M是选自 Ir, Pt, Rh 或 Pd 的金属；

(X-Y)是辅助配体；

m的数值为从 1 到可以连接到金属的配体的最大数目；和 m+n 是可以连接到金属的配体的最大数目；

环 A 是在 R'5 位置具有烷基取代基和含有至少一个配位到金属 M 的氮原子 N 的芳族杂环或稠合芳族杂环环，

其中环 A 可以任选地由一个或多个取代基在 R'3, R'4 和 R'6 位置取代；

R'3, R'4 和 R'6 各自独立地是 H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 杂芳基, 芳烷基；和其中 R'3, R'4 和 R'6 任选地由一个或多个取代基 Z 取代；

另外或替代地,环 A 上的  $R'_3$  和  $R'_4$  取代位置一起独立地形成稠环,其中稠环可以任选地是取代的;

环 B 是具有至少一个配位到金属 M 的碳原子的芳族环,其中环 B 可以任选地由一个或多个取代基在  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  和  $R_6$  位置取代;

$R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  和  $R_6$  各自独立地选自 H, 烷基, 烯基, 炔基, 烷基芳基, CN,  $CO_2R$ ,  $C(O)R$ ,  $NR_2$ , OR, 卤素, 芳基, 杂芳基, 取代芳基, 取代杂芳基或杂环基团, 使得当  $R'_3$ ,  $R'_4$  和  $R'_6$  都是 H 时,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  和  $R_6$  也都是 H 或  $R_4$ ,  $R_5$  和  $R_6$  的至少一个选自共价连接可以连接到金属的最大数目的配体的两个或多个的连接基团, 未取代苯基环, 氟取代苯基环和由取代基取代的苯基环, 该取代基使苯基环与未取代苯基环相比相对于环 B 是同等或较少共面的;

或者,  $R'_3$  和  $R_6$  可以通过选自  $-CR_2-CR_2-$ ,  $-CR=CR-$ ,  $-CR_2-$ ,  $-O-$ ,  $-NR-$ ,  $-O-CR_2-$ ,  $-NR-CR_2-$  和  $-N=CR-$  的基团桥接;

每个 R 独立地是 H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 杂芳基, 或芳烷基; 其中 R 任选地由一个或多个取代基 Z 取代;

每个 Z 独立地是卤素,  $R'$ ,  $OR'$ ,  $N(R')_2$ ,  $SR'$ ,  $C(O)R'$ ,  $C(O)OR'$ ,  $C(O)N(R')_2$ , CN,  $SO_2$ ,  $SOR'$ ,  $SO_2R'$ , 或  $SO_3R'$ ; 和

每个  $R'$  独立地是 H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 或杂芳基。

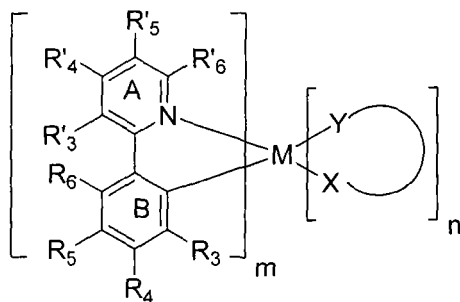
94. 一种有机发光器件, 包括

阳极,

阴极, 和

在阳极和阴极之间布置的发射层,

其中发射层包括具有如下通式的发射材料:



其中

M是选自 Ir, Pt, Rh 或 Pd 的金属;

(X-Y)是辅助配体;

m 的数值为从 1 到可以连接到金属的配体的最大数目; 和 m + n 是可以连接到金属的配体的最大数目;

环 A 是含有至少一个配位到金属 M 的氮原子 N 的芳族杂环或稠合芳族杂环, 其中环 A 可以任选地由一个或多个取代基在 R'3, R'4, R'5 和 R'6 位置取代;

另外或替代地, 环 A 上的 R'3 和 R'4 取代位置一起独立地形成稠环, 其中稠环可以任选地是取代的;

环 B 是具有至少一个配位到金属 M 的碳原子的芳族环, 其中环 B 可以任选地由一个或多个取代基在 R3, R4, R5 和 R6 位置取代;

R'3, R'4, R'5 和 R'6 各自独立地是 H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 杂芳基, 芳烷基; 和其中 R'3, R'4 和 R'6 任选地由一个或多个取代基 Z 取代; 和

R3, R4, R5 和 R6 各自独立地选自 H, 烷基, 烯基, 炔基, 烷基芳基, CN, CO2R, C(O)R, NR2, NO2, OR, 卤素, 芳基, 杂芳基, 取代芳基, 取代杂芳基或杂环基团;

或者, R'3 和 R6 可以通过选自 -CR2-CR2-, -CR=CR-, -CR2-, -O-, -NR-, -O-CR2-, -NR-CR2- 和 -N=CR- 的基团桥接;

每个 R 独立地是 H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 杂芳基, 或芳烷基; 其中 R 任选地由一个或多个取代基 Z 取代;

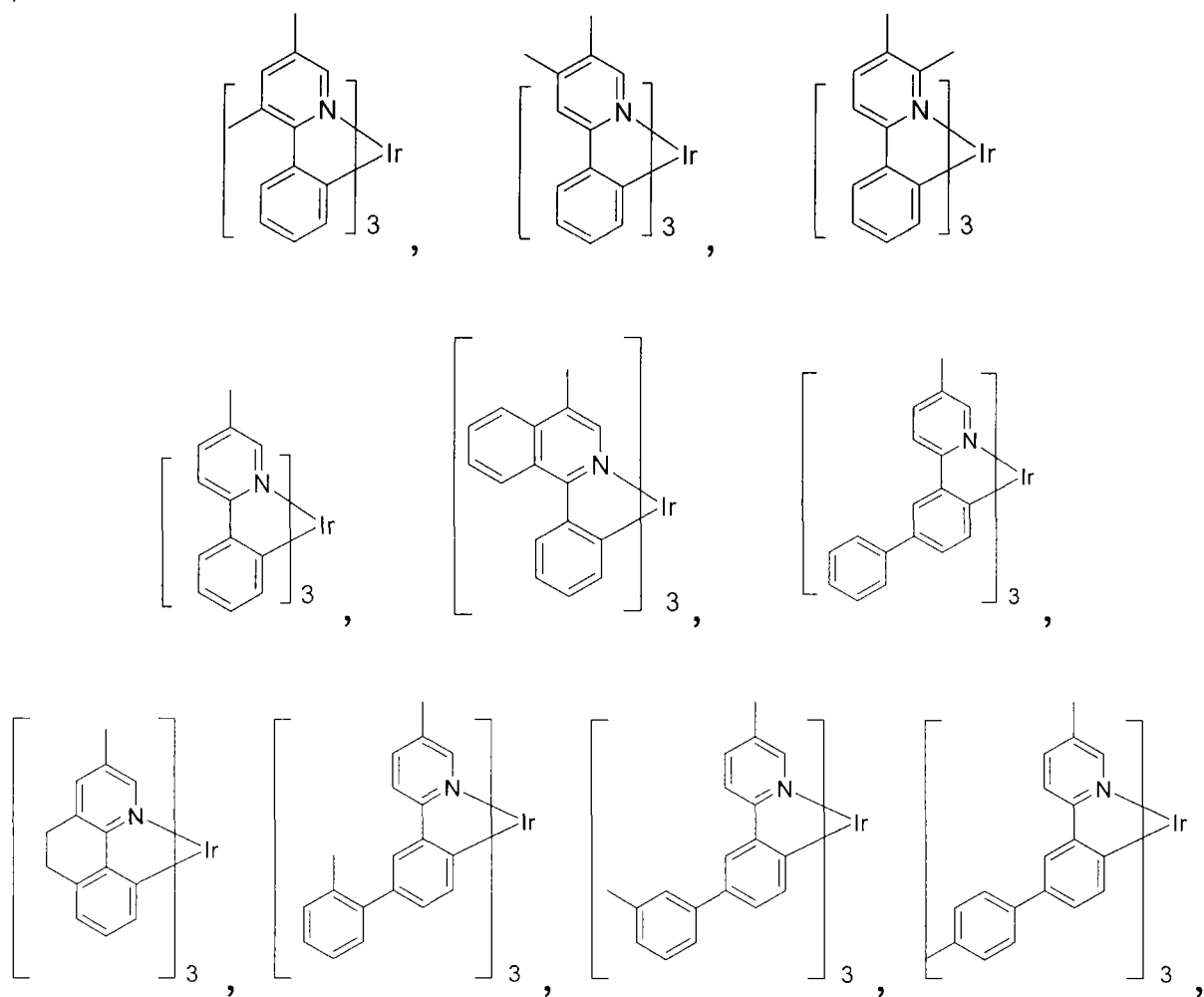
每个 Z 独立地是卤素, R', OR', N(R')2, SR', C(O)R', C(O)OR', C(O)N(R')2, CN, SO2, SOR', SO2R', 或 SO3R'; 和

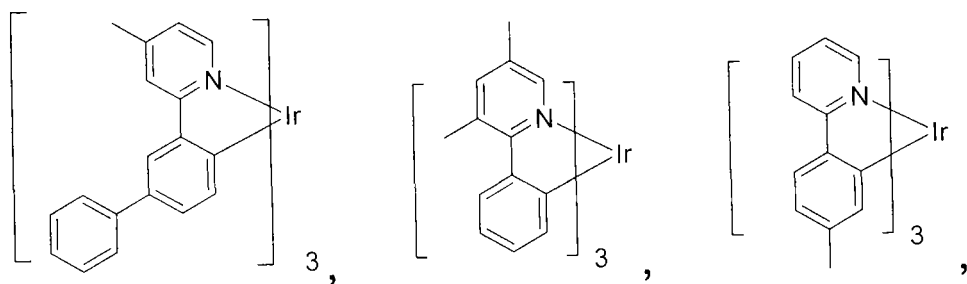
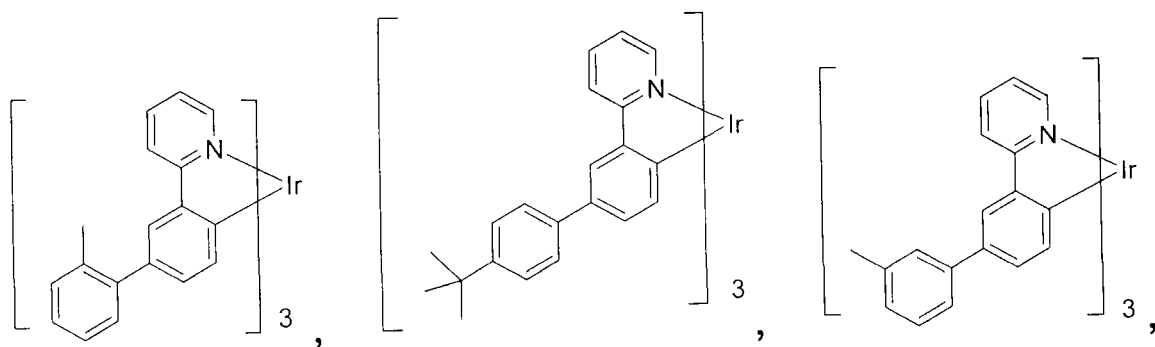
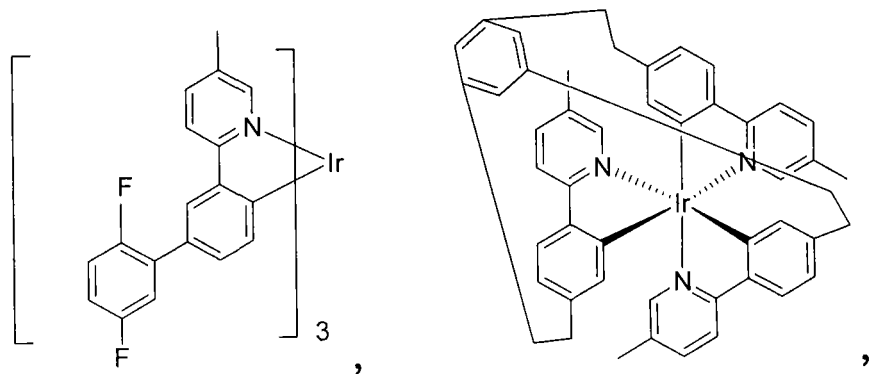
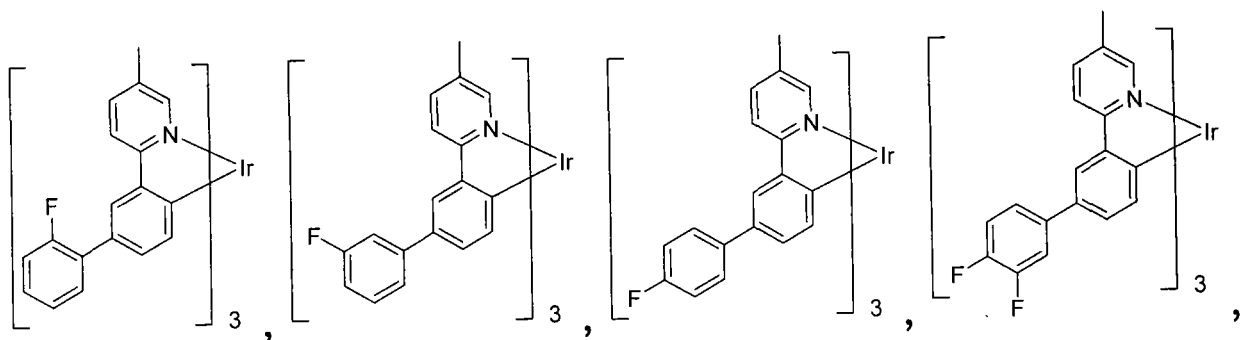
每个  $R'$  独立地是 H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 或杂芳基;

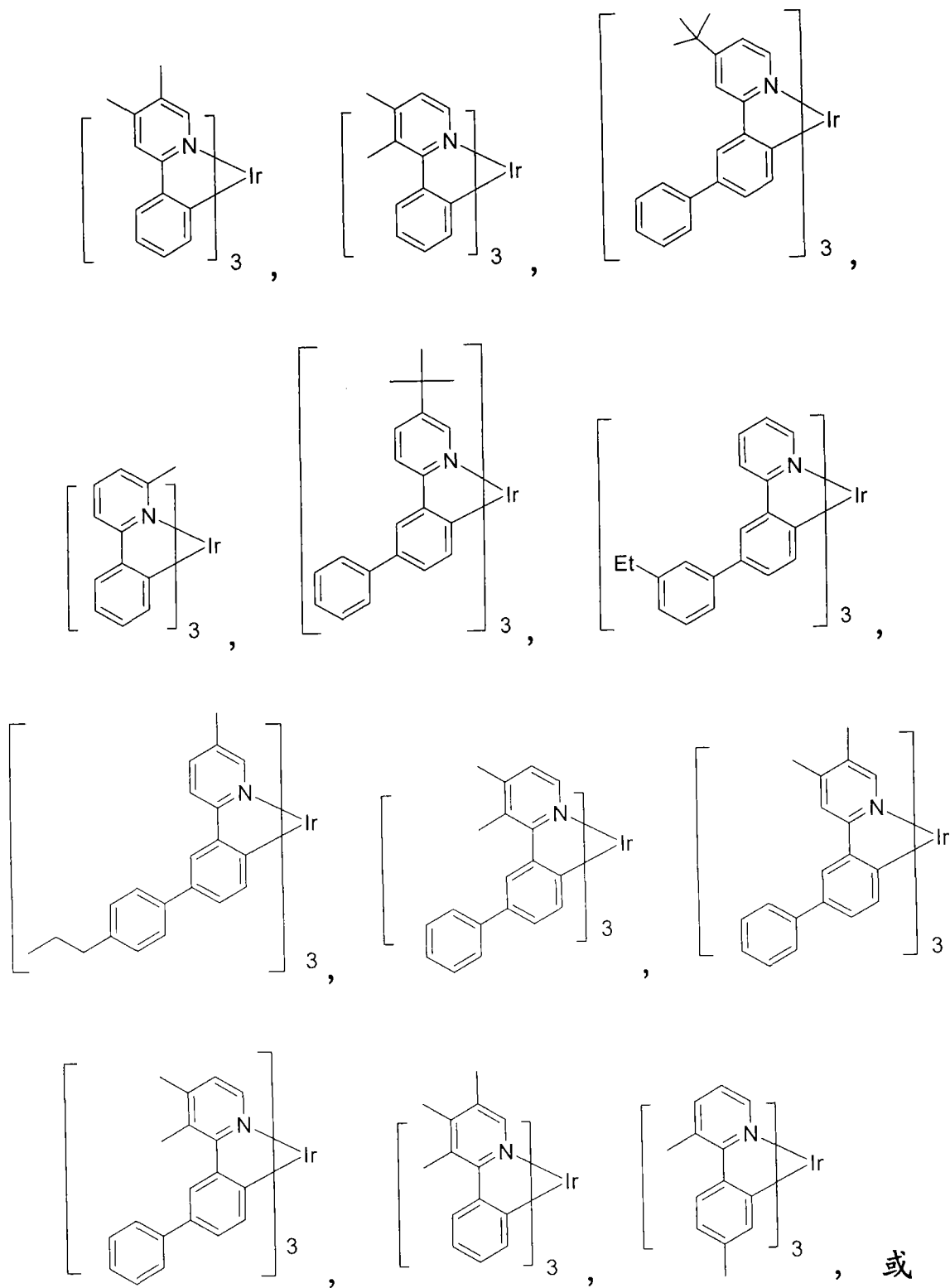
其中  $R_3, R_4, R_5, R_6, R'_3, R'_4, R'_5$  和  $R'_6$  的至少一个是烷基或芳基取代基。

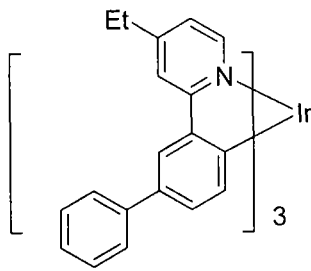
95. 权利要求 94 的器件, 其中  $m = 3$ 。

96. 权利要求 95 的器件, 其中发射层包括具有如下通式的发射材料:





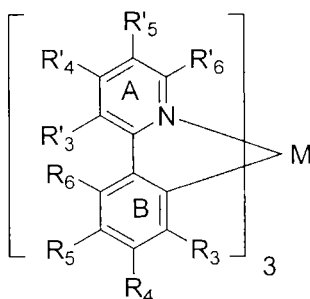




97. 权利要求 94 的器件，其中取代发射层中的发射材料使得  $R_3$ ， $R_4$ ， $R_5$ ， $R_6$ ， $R'_3$ ， $R'_4$ ， $R'_5$  和  $R'_6$  的至少一个是烷基取代基，它提高发射材料相对于相应的未取代发射材料的溶解度。

98. 权利要求 97 的器件，其中  $R_3$ ， $R_4$ ， $R_5$ ， $R_6$ ， $R'_3$ ， $R'_4$ ， $R'_5$  和  $R'_6$  的至少一个是选自正丁基、正丙基和叔丁基的烷基取代基。

99. 具有如下通式的化合物：



其中

M 是选自 Ir, Pt, Rh 或 Pd 的金属；

环 A 是含有至少一个配位到金属 M 的氮原子 N 的芳族杂环或稠合芳族杂环，其中环 A 可以任选地由一个或多个取代基在  $R'_3$ ， $R'_4$ ， $R'_5$  和  $R'_6$  位置取代；

另外或替代地，环 A 上的  $R'_3$  和  $R'_4$  取代位置一起独立地形成稠环，其中稠环可以任选地是取代的；

环 B 是具有至少一个配位到金属 M 的碳原子的芳族环，其中环 B 可以任选地由一个或多个取代基在  $R_3$ ， $R_4$ ， $R_5$  和  $R_6$  位置取代；

$R'_3$ ， $R'_4$ ， $R'_5$  和  $R'_6$  各自独立地是 H，烷基，烯基，炔基，杂烷基，

烯基，炔基，杂烷基，芳基，杂芳基，芳烷基；和其中  $R'_3$ ， $R'_4$  和  $R'_6$  任选地由一个或多个取代基 Z 取代；和

$R_3$ ， $R_4$ ， $R_5$  和  $R_6$  各自独立地选自 H，烷基，烯基，炔基，烷基芳基，CN， $CO_2R$ ， $C(O)R$ ， $NR_2$ ， $NO_2$ ，OR，卤素，芳基，杂芳基，取代芳基，取代杂芳基或杂环基团；

或者， $R'_3$  和  $R_6$  可以通过选自  $-CR_2-CR_2-$ ， $-CR=CR-$ ， $-CR_2-$ ， $-O-$ ， $-NR-$ ， $-O-CR_2-$ ， $-NR-CR_2-$  和  $-N=CR-$  的基团桥接；

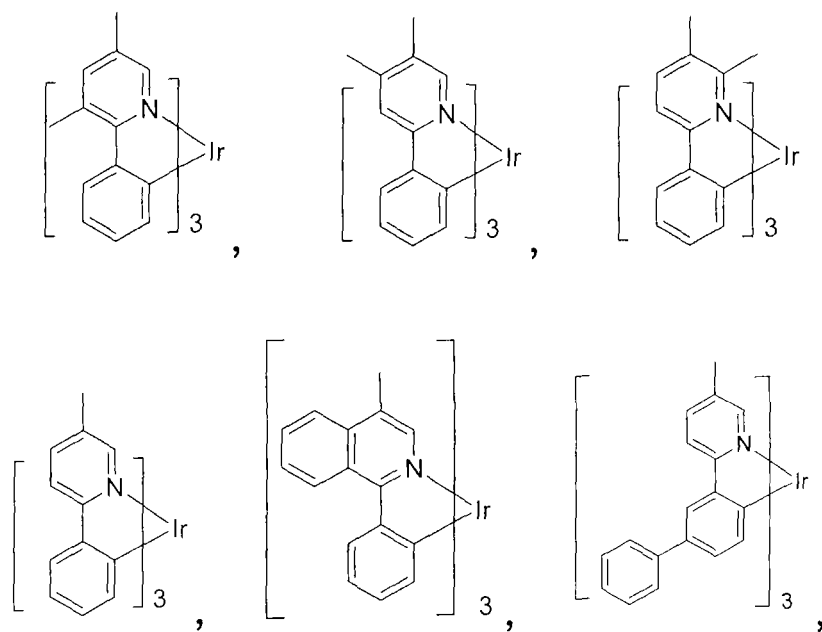
每个 R 独立地是 H，烷基，烯基，炔基，杂烷基，芳基，杂芳基，或芳烷基；其中 R 任选地由一个或多个取代基 Z 取代；

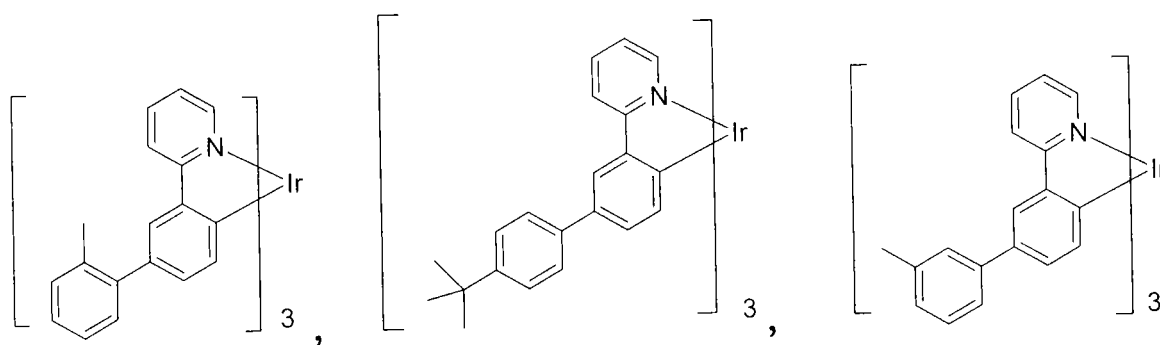
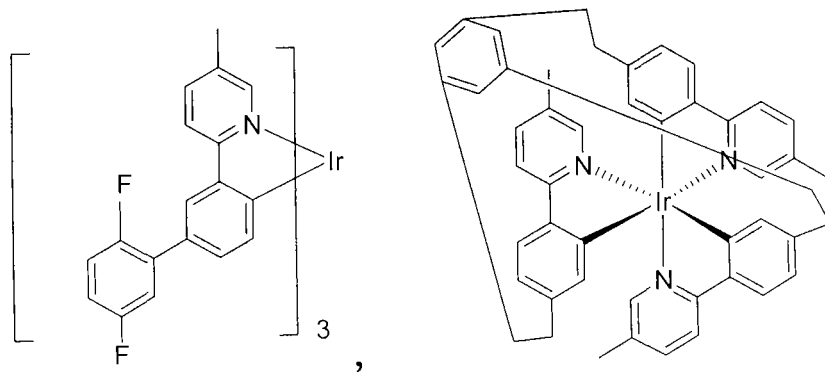
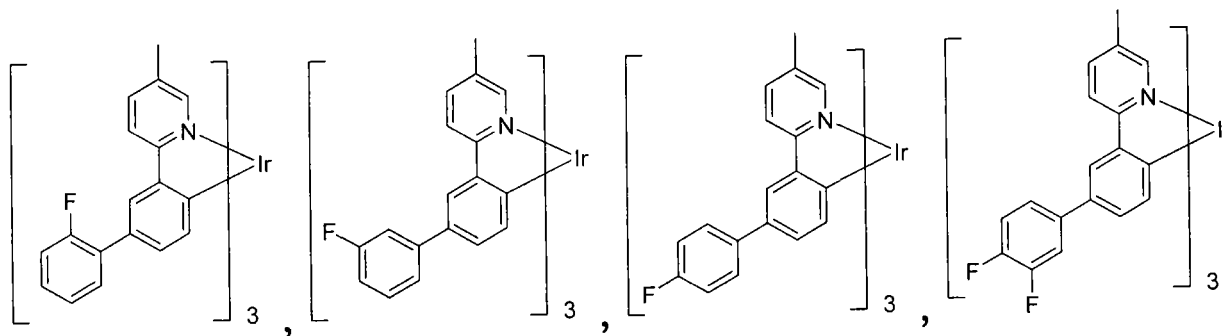
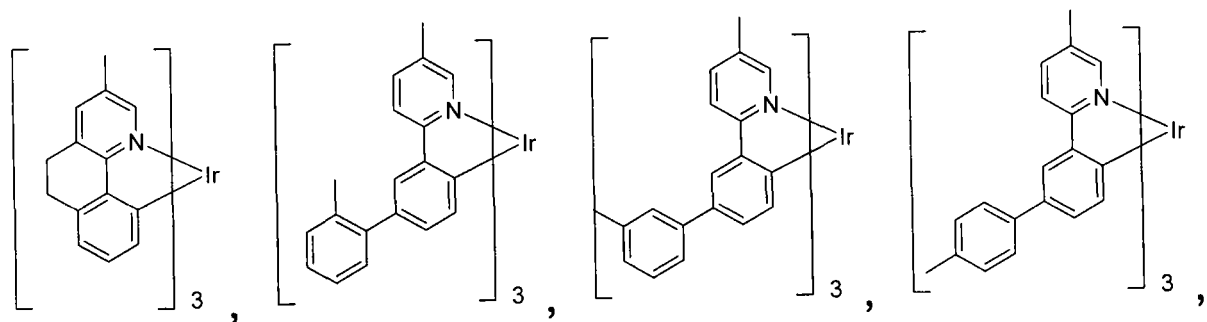
每个 Z 独立地是卤素， $R'$ ， $OR'$ ， $N(R')$ ， $SR'$ ， $C(O)R'$ ， $C(O)OR'$ ， $C(O)N(R')$ ，CN， $SO_2$ ， $SOR'$ ， $SO_2R'$ ，或  $SO_3R'$ ；和

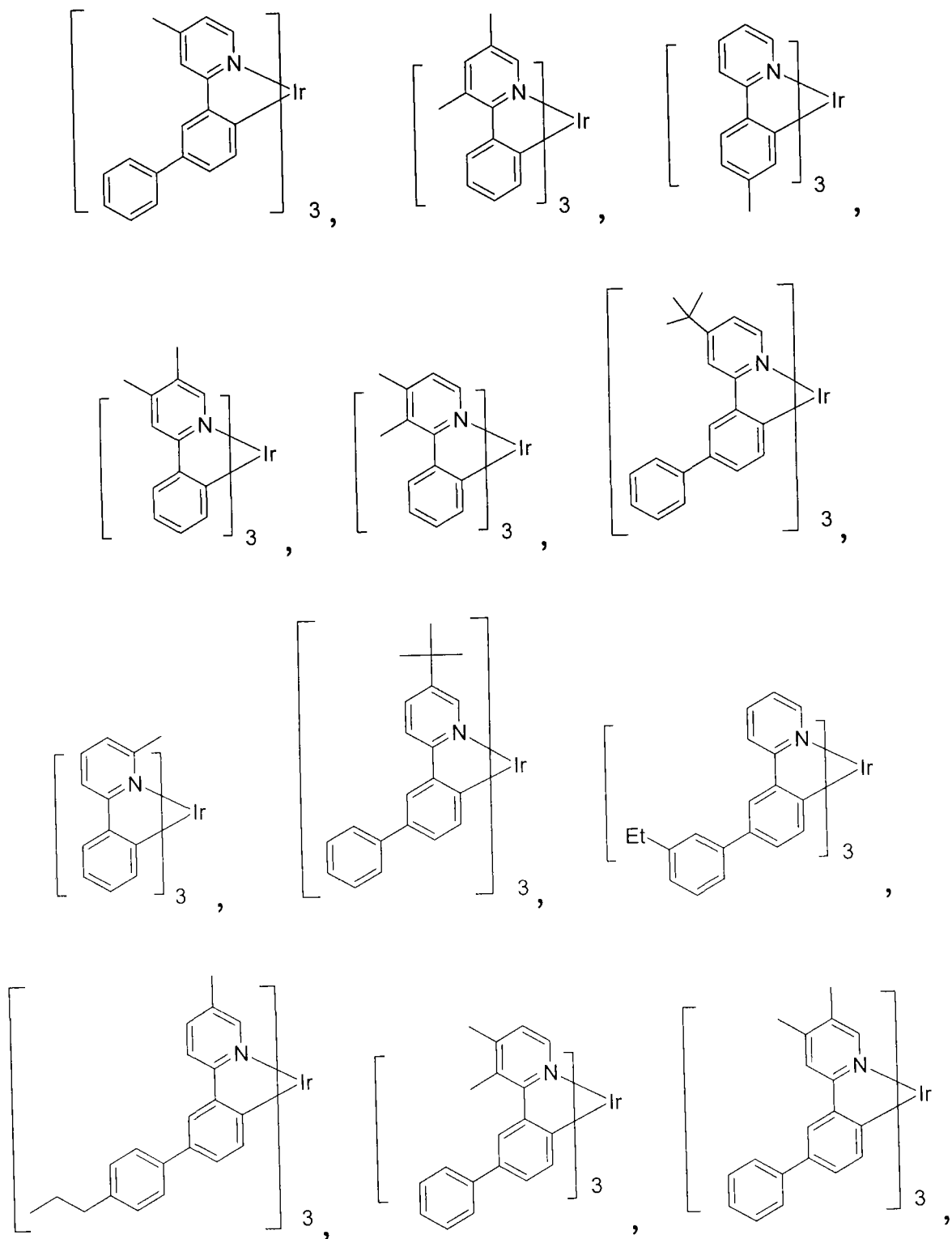
每个  $R'$  独立地是 H，烷基，烯基，炔基，杂烷基，芳基，或杂芳基；

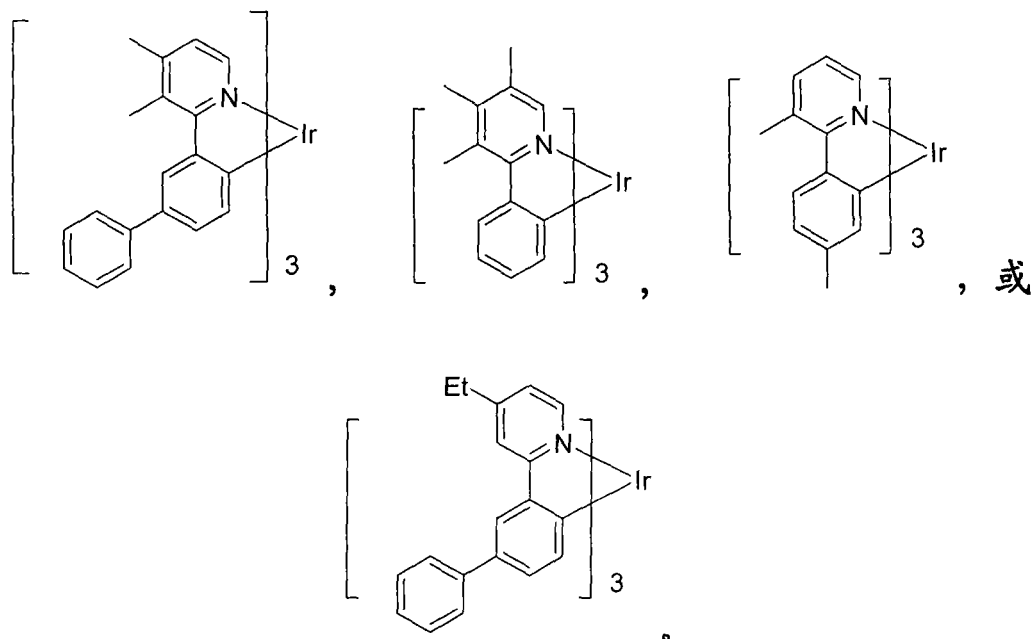
其中  $R_3$ ， $R_4$ ， $R_5$ ， $R_6$ ， $R'_3$ ， $R'_4$ ， $R'_5$  和  $R'_6$  的至少一个是烷基或芳基取代基。

100. 权利要求 99 的化合物，具有如下通式：

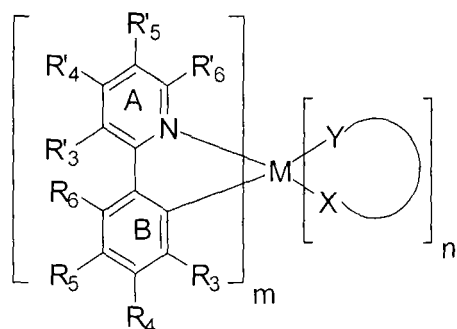








101. 具有如下通式的化合物:



其中

M是选自 Ir, Pt, Rh 或 Pd 的金属;

(X-Y)是辅助配体;

m 的数值为从 1 到可以连接到金属的配体的最大数目; 和  $m+n$  是可以连接到金属的配体的最大数目;

环 A 是含有至少一个配位到金属 M 的氮原子 N 的芳族杂环或稠合芳族杂环, 其中环 A 可以任选地由一个或多个取代基在  $R'_3$ ,  $R'_4$ ,  $R'_5$  和  $R'_6$  位置取代;

另外或替代地, 环 A 上的  $R'_3$  和  $R'_4$  取代位置一起独立地形成稠环, 其中稠环可以任选地是取代的;

环 B 是具有至少一个配位到金属 M 的碳原子的芳族环, 其中环 B 可以任选地由一个或多个取代基在  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  和  $R_6$  位置取代;

$R'_3$ ,  $R'_4$ ,  $R'_5$  和  $R'_6$  各自独立地是 H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 杂芳基, 芳烷基; 和其中  $R'_3$ ,  $R'_4$  和  $R'_6$  任选地由一个或多个取代基 Z 取代; 和

$R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  和  $R_6$  各自独立地选自 H, 烷基, 烯基, 炔基, 烷基芳基, CN,  $CO_2R$ ,  $C(O)R$ ,  $NR_2$ ,  $NO_2$ , OR, 卤素, 芳基, 杂芳基, 取代芳基, 取代杂芳基或杂环基团;

或者,  $R'_3$  和  $R_6$  可以通过选自  $-CR_2-CR_2-$ ,  $-CR=CR-$ ,  $-CR_2-$ ,  $-O-$ ,  $-NR-$ ,  $-O-CR_2-$ ,  $-NR-CR_2-$  和  $-N=CR-$  的基团桥接;

每个 R 独立地是 H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 杂芳基, 或芳烷基; 其中 R 任选地由一个或多个取代基 Z 取代;

每个 Z 独立地是卤素,  $R'$ ,  $OR'$ ,  $N(R')$ ,  $SR'$ ,  $C(O)R'$ ,  $C(O)OR'$ ,  $C(O)N(R')$ , CN,  $SO_2$ ,  $SOR'$ ,  $SO_2R'$ , 或  $SO_3R'$ ;

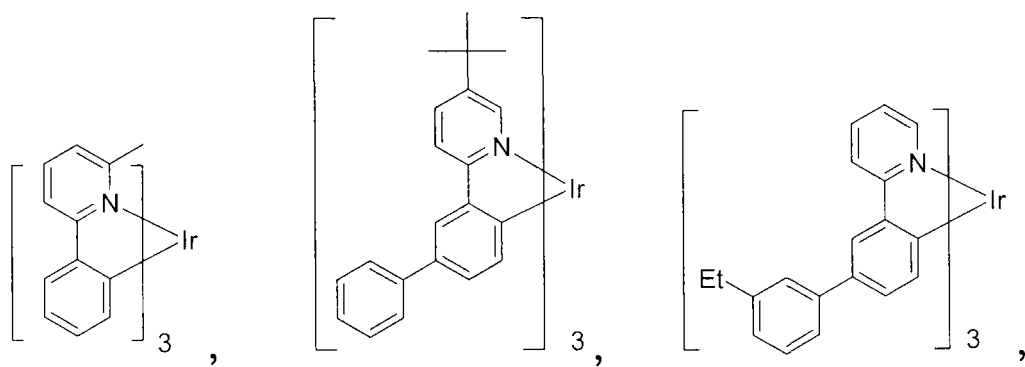
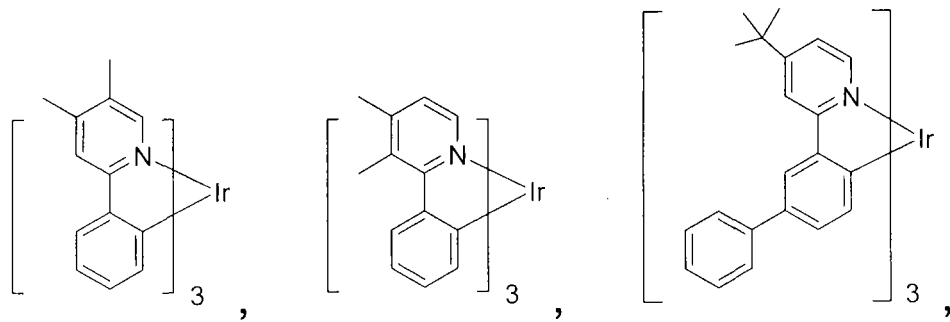
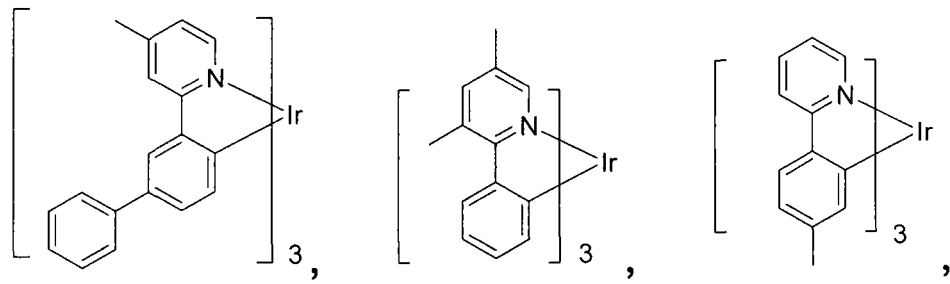
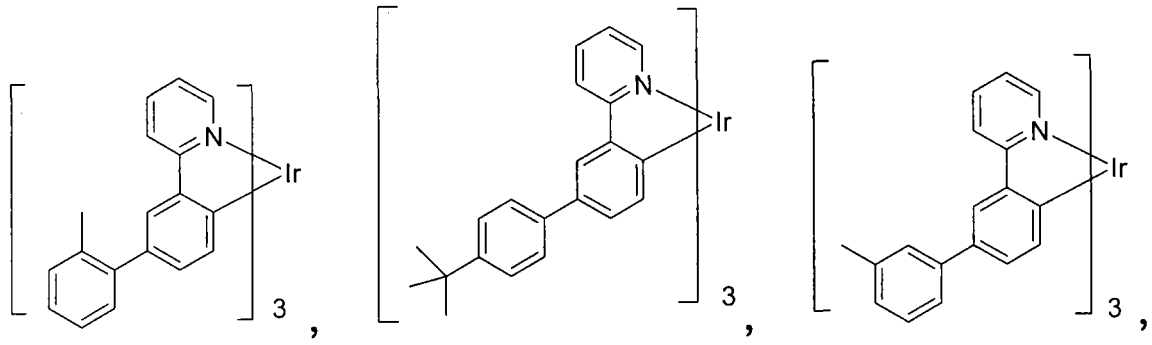
每个  $R'$  独立地是 H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 或杂芳基; 和

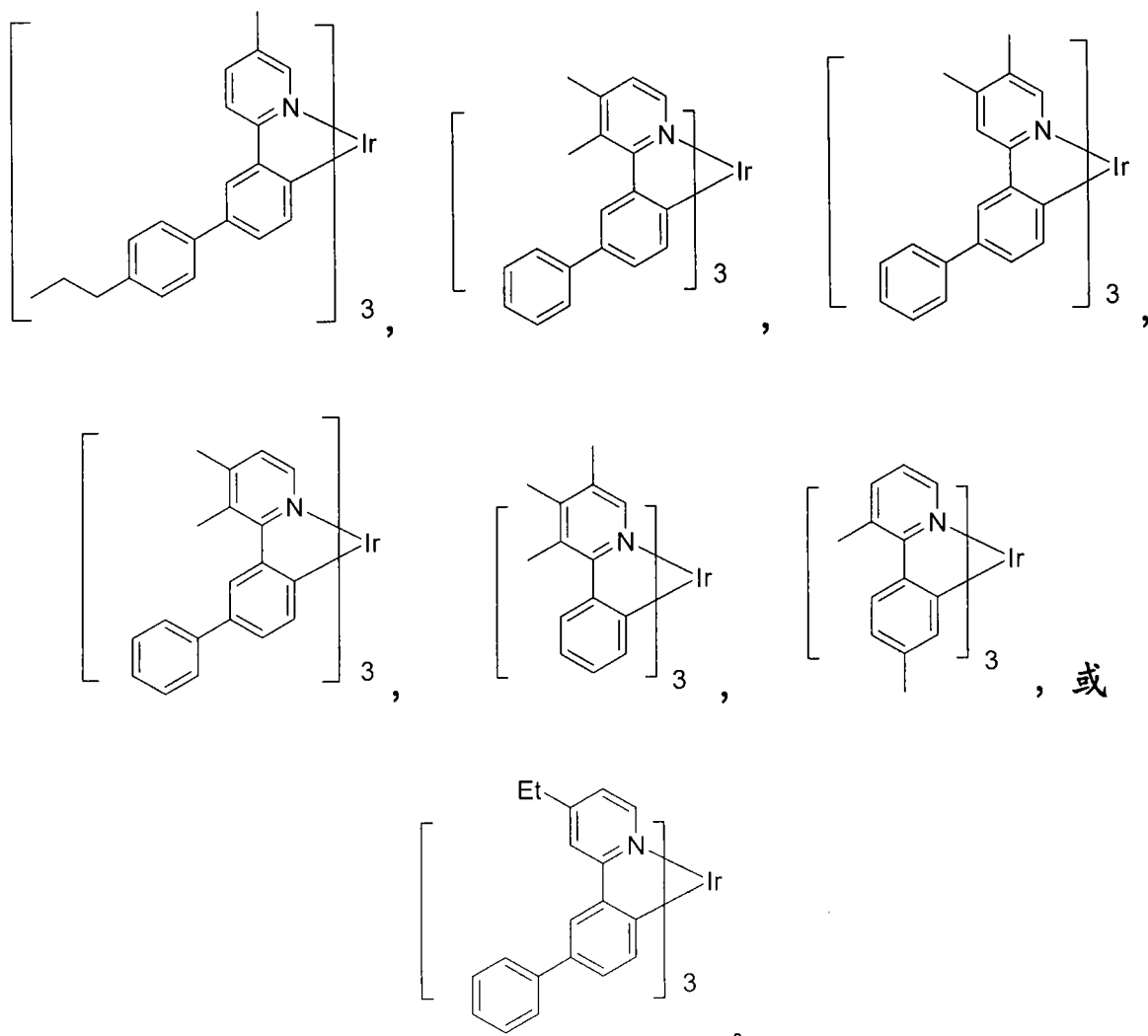
其中  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R'_3$ ,  $R'_4$ ,  $R'_5$  和  $R'_6$  的至少一个是烷基或芳基取代基。

102. 权利要求 101 的化合物, 其中  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R'_3$ ,  $R'_4$ ,  $R'_5$  和  $R'_6$  的至少一个是烷基取代基, 它提高化合物相对于相应的未取代化合物的溶解度。

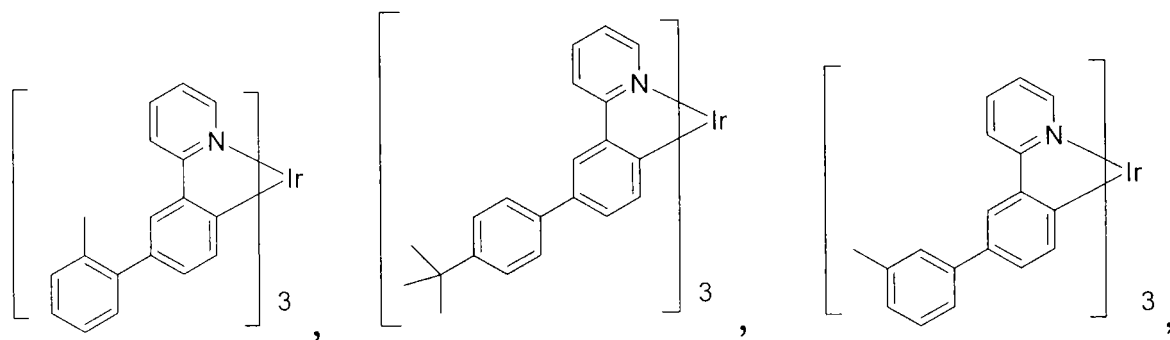
103. 权利要求 102 的化合物, 其中  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R'_3$ ,  $R'_4$ ,  $R'_5$  和  $R'_6$  的至少一个是选自正丁基、正丙基和叔丁基的烷基取代基。

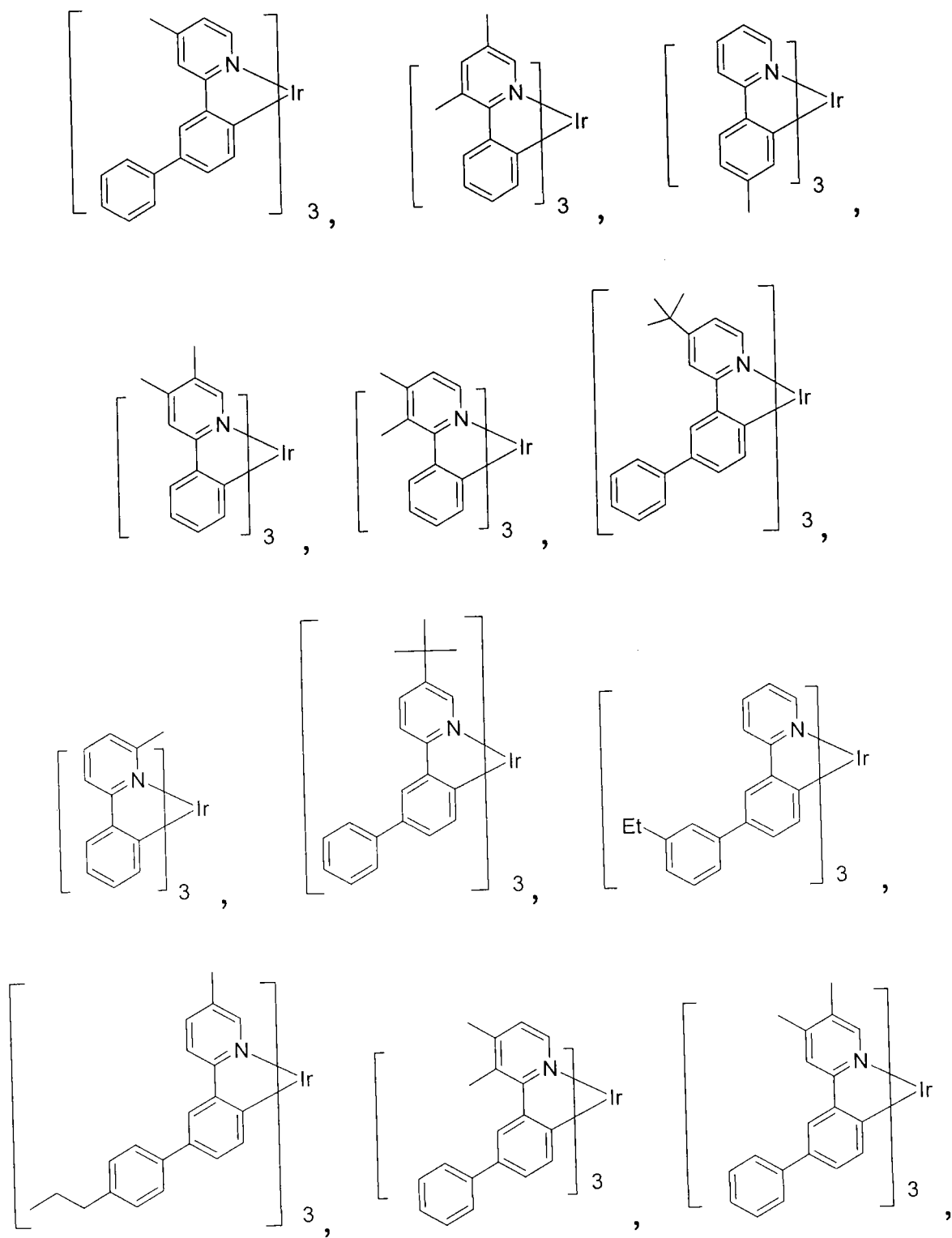
104. 具有选自如下的化学结构的化合物:

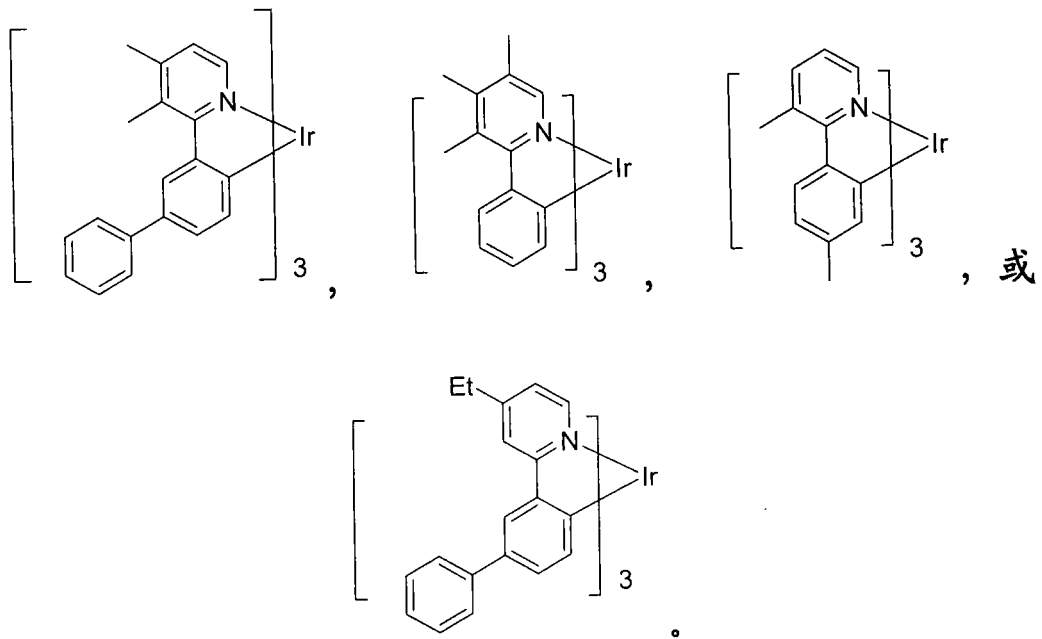




105. 一种有机发光器件，包括  
 阳极，  
 阴极，和  
 在阳极和阴极之间布置的发射层，  
 其中发射层包括具有如下通式的发射材料：







## 稳定和有效的电致发光材料

### [0001] 发明领域

[0002] 本发明涉及有机发光器件(OLED)，和更具体地涉及用于这样的器件的磷光有机材料。更具体地，本发明涉及当引入 OLED 时具有改进的电致发光效率的磷光发射材料。

### [0003] 背景

[0004] 使用有机材料的光电子器件由于许多原因渐增地是所需的。用于制备这样器件的许多材料相对便宜，故有机光电子器件具有相对于无机器件的成本优点的潜力。此外，有机材料的固有性能，如它们的柔韧性可使它们非常适于特定应用如在柔性衬底上制造。有机光电子器件的例子包括有机发光器件(OLED)，有机光电晶体管，有机光电池，和有机光检测器。对于 OLED，有机材料可具有相对于常规材料的性能优点。例如，在其下发射层发射光的波长可通常容易地由适当的掺杂剂调节。

[0005] 在此使用的术语“有机”包括可用于制造有机光电子器件的聚合物材料以及小分子有机材料。“小分子”表示不是聚合物的任何有机材料，和“小分子”实际上可以是相当大的。小分子在一些情况下可包括重复单元。例如，使用长链烷基作为取代基并不从“小分子”类别去除分子。小分子也可以引入聚合物中，例如作为聚合物主链上的侧基或作为主链的一部分。小分子也可用作树枝状聚合物的核部分，该树枝状聚合物由在核部分上建立的一系列壳组成。树枝状聚合物的核部分可以是荧光或磷光小分子发射体。树枝状聚合物可以是“小分子”和相信目前用于 OLED 领域的所有树枝状聚合物是小分子。通常，小分子具有确定较好的化学式与单一分子量，而聚合物的化学式和分子量可从一个分子到另一个变化。

[0006] OLED 利用薄有机膜，当穿过器件施加电压时该有机膜发射

光。OLED 逐渐成为用于如平板显示器，照明和背光应用的感兴趣的技術。几种 OLED 材料和结构描述于 U.S. 专利 No. 5, 844, 363, No. 6, 303, 238 和 No. 5, 707, 745 中，该文献在此全文引入作为参考。

[0007] OLED 器件通常(但不总是)希望通过至少一个电极发射光，和一个或多个透明电极可用于有机光电子器件。例如，透明电极材料，如氧化铟锡(ITO)可以用作底部电极。也可以使用，如公开于 U.S. 专利 No. 5, 703, 436 和 No. 5, 707, 745 的透明顶部电极，该文献全文引入作为参考。对于希望仅通过底部电极发射光的器件，顶部电极不需要是透明的，和可以由具有高电导率的厚和反射金属层组成。相似地，对于仅希望通过顶部电极发射光的器件，底部电极可以是不透明和/或反射的。在电极不需要是透明的情况下，使用更厚的层可提供更好的电导率，和通过反射光回到透明电极，使用反射电极可增加通过其它电极发射的光数量。也可以制造完全透明器件，其中两个电极是透明的。也可以制造侧发射 OLED，和在这样的器件中一个或两个电极可以是不透明或反射的。

[0008]在此使用的“顶部”表示离衬底最远，而“底部”表示最接近衬底。例如，对于含有两个电极的器件，底部电极是最接近衬底的电极，和通常是最先制造的电极。底部电极含有两个表面，最接近衬底的底表面，和离衬底远的顶表面。在第一层描述在“布置在”第二层上的情况下，第一层离衬底远布置。除非规定第一层与第二层“物理接触”，在第一和第二层之间可以存在其它层。例如，阴极可以描述为“布置在”阳极上，即使在其间存在各种有机层。

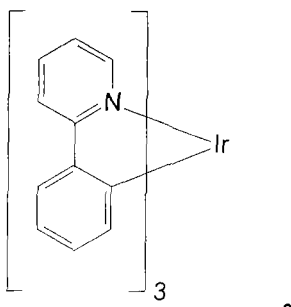
[0009]在此使用的“可溶液加工的”表示能够以溶液或悬浮液形式，在液体介质中溶解，分散，或输送和/或从液体介质沉积。

[00010]如果第一能级更接近真空能级，在此使用的第一“最高占据分子轨道”(HOMO)或“最低未占分子轨道”(LUMO)能级“大于”第二 HOMO 或 LUMO 能级。由于电离电位(IP)测量为相对于真空能级的负能量，更大的 HOMO 对于应于绝对值更小的 IP (IP 的负值较少)。相似地，更大的 LUMO 对应于绝对值更小的电子亲合势(EA) (EA 的负值较

小)。在常规能级图上，真空能级在顶部，材料的 LUMO 高于相同材料的 HOMO。“更大” HOMO 或 LUMO 比“更小” HOMO 或 LUMO 更接近这样图的顶部。

[00011] 磷光发射分子的一种应用是全色显示器。这样显示器的工业标准要求适于发射特定颜色的像素，该特定颜色称为“饱和”色。特别地，这些标准要求饱和红色，绿色和蓝色像素。可以使用本领域公知的 CIE 坐标测量颜色。

[00012] 绿色发射分子的一个例子是三(2-苯基吡啶)铱，称为  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ，具有如下结构式：

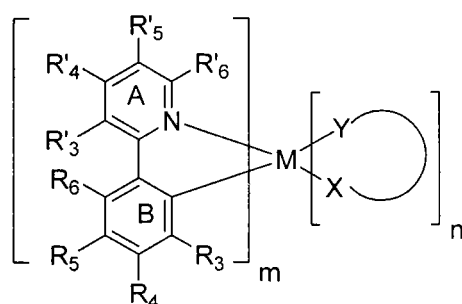


[00013] 在此，和此处以后的图中，从氮到金属(在此，Ir)的配价键在金属配合物中表示为直线。 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  发射在 CIE 0.30, 0.63 的光谱，和在  $500\text{cd}/\text{m}^2$  的初始亮度和约 6% 的量子效率下的半衰期 (half-life) 为约 10000 小时。Kwong 等人, Appl. Phys. Lett., 81, 162 (2002)。

[00014] 工业标准要求全色显示器的寿命为至少约 5000 小时。此外，高稳定性和效率是高质量显示器的重要特性。这些要求帮助产生磷光发射材料的需求，该材料显示比现有技术中所达到的更长的寿命，更高的稳定性，和更高的红色，绿色和蓝色波长区域的效率。在此公开了具有改进的器件效率和稳定性的磷光材料。

#### [00015] 发明概述

[00016] 提供有机发光器件。器件含有阳极，阴极，和在阳极和阴极之间布置的发射层。发射层进一步包括具有如下结构的发射材料：



[00017] 其中

M 是选自 Ir, Pt, Rh 或 Pd 的金属;

m 的数值为从 1 到可以连接到金属的配体的最大数目;

m + n 是可以连接到金属的配体的最大数目;

(X-Y) 是辅助配体;

环 A 是在 R'5 位置具有烷基取代基和含有至少一个配位到金属 M 的氮原子 N 的芳族杂环或稠合芳族杂环环, 其中环 A 可以任选地由一个或多个取代基在 R'3, R'4 和 R'6 位置取代;

另外或替代地, 环 A 上的 R'3 和 R'4 取代位置一起独立地形成稠环, 其中稠环可以任选地是取代的;

环 B 是具有至少一个配位到金属 M 的碳原子的芳族环, 其中环 B 可以任选地由一个或多个取代基在 R3, R4, R5 和 R6 位置取代;

R'3, R'4 和 R'6 各自独立地是 H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 杂芳基, 芳烷基; 和其中 R'3, R'4 和 R'6 任选地由一个或多个取代基 Z 取代; 和

R3, R4, R5 和 R6 各自独立地选自 H, 烷基, 烯基, 炔基, 烷基芳基, CN, CO2R, C(O)R, NR2, NO2, OR, 卤素, 芳基, 杂芳基, 取代芳基, 取代杂芳基或杂环基团, 使得当 R'3, R'4 和 R'6 都是 H 时, R3, R4, R5 和 R6 也都是 H 或 R4, R5 和 R6 的至少一个是共价连接可以连接到金属的最大数目的配体的两个或多个的连接基团, 未取代苯基环, 氟取代苯基环和由取代基取代的苯基环, 该取代基使苯基环与未取代苯基环相比相对于环 B 是同等或较少共面的;

或者, R'3 和 R6 可以通过选自 -CR2-CR2-, -CR=CR-, -CR2-, -O-,

-NR-, -O-CR<sub>2</sub>-, -NR-CR<sub>2</sub>-和-N=CR-的基团桥接;

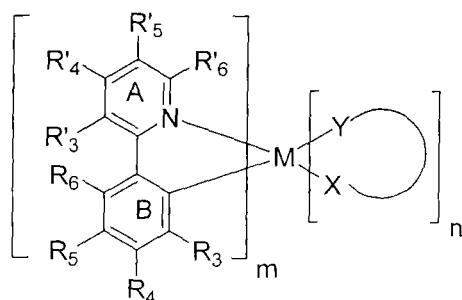
每个R独立地是H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 杂芳基, 或芳烷基; 其中R任选地由一个或多个取代基Z取代;

每个Z独立地是卤素, R', OR', N(R')<sub>2</sub>, SR', C(O)R', C(O)OR', C(O)N(R')<sub>2</sub>, CN, SO<sub>2</sub>, SOR', SO<sub>2</sub>R', 或SO<sub>3</sub>R'; 和

每个R'独立地是H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 或杂芳基。

[00018]也提供发射材料本身。发射材料当引入发光器件中时可具有改进的效率和稳定性, 特别地本发明的器件可显示相对于已知器件的显著改进的效率。

[00019]在另一个实施方案中, 发射层包括具有如下结构的发射材料:



其中

M是选自Ir, Pt, Rh或Pd的金属;

(X-Y)是辅助配体;

m的数值为从1到可以连接到金属的配体的最大数目; 和m+n是可以连接到金属的配体的最大数目;

环A是含有至少一个配位到金属M的氮原子N的芳族杂环或稠合芳族杂环, 其中环A可以任选地由一个或多个取代基在R'3, R'4, R'5和R'6位置取代;

另外或替代地, 环A上的R'3和R'4取代位置一起独立地形成稠环, 其中稠环可以任选地是取代的;

环B是具有至少一个配位到金属M的碳原子的芳族环, 其中环B可以任选地由一个或多个取代基在R3, R4, R5和R6位置取代;

$R'_3$ ,  $R'_4$ ,  $R'_5$  和  $R'_6$  各自独立地是 H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 杂芳基, 芳烷基; 和其中  $R'_3$ ,  $R'_4$  和  $R'_6$  任选地由一个或多个取代基 Z 取代; 和

$R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  和  $R_6$  各自独立地选自 H, 烷基, 烯基, 炔基, 烷基芳基, CN,  $\text{CO}_2\text{R}$ ,  $\text{C}(\text{O})\text{R}$ ,  $\text{NR}_2$ ,  $\text{NO}_2$ , OR, 卤素, 芳基, 杂芳基, 取代芳基, 取代杂芳基或杂环基团;

或者,  $R'_3$  和  $R_6$  可以通过选自  $-\text{CR}_2-\text{CR}_2-$ ,  $-\text{CR}=\text{CR}-$ ,  $-\text{CR}_2-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{NR}-$ ,  $-\text{O}-\text{CR}_2-$ ,  $-\text{NR}-\text{CR}_2-$  和  $-\text{N}=\text{CR}-$  的基团桥接;

每个 R 独立地是 H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 杂芳基, 或芳烷基; 其中 R 任选地由一个或多个取代基 Z 取代;

每个 Z 独立地是卤素,  $\text{R}'$ ,  $\text{OR}'$ ,  $\text{N}(\text{R}')_2$ ,  $\text{SR}'$ ,  $\text{C}(\text{O})\text{R}'$ ,  $\text{C}(\text{O})\text{OR}'$ ,  $\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}')_2$ , CN,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SOR}'$ ,  $\text{SO}_2\text{R}'$ , 或  $\text{SO}_3\text{R}'$ ; 和

每个  $\text{R}'$  独立地是 H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 或杂芳基;

其中  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R'_3$ ,  $R'_4$ ,  $R'_5$  和  $R'_6$  的至少一个是烷基或芳基取代基。

也提供此实施方案中的发射材料。发射材料当引入发光器件中时具有改进的效率和稳定性。在优选的实施方案中, 发射材料是三(tris)化合物(其中  $m=3$ )。

#### [00020] 附图简述

[00021] 图 1 显示含有单独电子传输层, 空穴传输层, 和发射层, 以及其它层的有机发光器件。

[00022] 图 2 显示不含有单独电子传输层的反转有机发光器件。

[00023] 图 3 显示在采用 100 埃的铝(III)双(2-甲基-8-羟基喹啉合)4-苯基酚盐(BAlq)作为 ETL2(试验器件 1)或 100 埃的 HPT 作为 ETL2(试验器件 2)使用  $\text{Ir}(5'\text{-Meppy})_3$  作为在 6% 下掺杂的发射材料的器件中比较电流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )对电压(V)的图(除非另外说明, 所有掺杂剂浓度以 wt% 计)。

[00024] 图 4 显示在采用 100 埃的铝(III)双(2-甲基-8-羟基喹啉

合)4-苯基酚盐(BA1q)作为 ETL2(试验器件 1)或 100 埃的 HPT 作为 ETL2(试验器件 2)使用 Ir(5'-Meppy)<sub>3</sub>作为在 6% 下掺杂的发射材料的对比器件中比较发光效率(cd/A)对亮度(cd/m<sup>2</sup>)的图。

[00025]图 5 显示在采用 100 埃的铝(III)双(2-甲基-8-羟基喹啉合)4-苯基酚盐(BA1q)作为 ETL2(试验器件 1)或 100 埃的 HPT 作为 ETL2(试验器件 2)使用 Ir(5'-Meppy)<sub>3</sub>作为在 6% 下掺杂的发射材料的对比器件中作为电流密度(mA/cm<sup>2</sup>)函数的外量子效率( $\eta_{ext}$ )。

[00026]图 6 显示在采用 100 埃的铝(III)双(2-甲基-8-羟基喹啉合)4-苯基酚盐(BA1q)作为 ETL2(试验器件 1)或 100 埃的 HPT 作为 ETL2(试验器件 2)使用 Ir(5'-Meppy)<sub>3</sub>作为在 6% 下掺杂的发射材料的对比器件中在 10mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下的归一化电致发光光谱(归一化 EL 强度 vs. 波长)。

[00027]图 7 显示在采用 100 埃的铝(III)双(2-甲基-8-羟基喹啉合)4-苯基酚盐(BA1q)作为 ETL2(试验器件 1)或 100 埃的 HPT 作为 ETL2(试验器件 2)使用 Ir(5'-Meppy)<sub>3</sub>作为在 6% 下掺杂的发射材料的对比器件中在 40mA/cm<sup>2</sup> 的恒定电流驱动下在室温下的归一化亮度衰减。

[00028]图 8 显示使用 100 埃的铝(III)双(2-甲基-8-羟基喹啉合)4-苯基酚盐(BA1q)作为 ETL2 和使用 Ir(5'-Me-5-Phppy)<sub>3</sub>作为在 6% (试验器件 3), 8% (试验器件 5), 10% (试验器件 7)和 12% (试验器件 9)下掺杂的发射材料的对比器件中电流密度(mA/cm<sup>2</sup>)对电压(V)的图。

[00029]图 9 显示使用 100 埃的铝(III)双(2-甲基-8-羟基喹啉合)4-苯基酚盐(BA1q)作为 ETL2 和使用 Ir(5'-Me-5-Phppy)<sub>3</sub>作为在 6% (试验器件 3), 8% (试验器件 5), 10% (试验器件 7)和 12% (试验器件 9)下掺杂的发射材料的对比器件中发光效率(cd/A)对亮度(cd/m<sup>2</sup>)的图。

[00030]图 10 显示使用 100 埃的铝(III)双(2-甲基-8-羟基喹啉合)4-苯基酚盐(BA1q)作为 ETL2 和使用 Ir(5'-Me-5-Phppy)<sub>3</sub>作为在 6

% (试验器件 3), 8% (试验器件 5), 10% (试验器件 7) 和 12% (试验器件 9) 下掺杂的发射材料的对比器件中作为电流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) 函数的外量子效率 ( $\eta_{\text{ext}}$ )。

[00031] 图 11 显示使用 100 埃的铝 (III) 双 (2-甲基-8-羟基喹啉合) 4-苯基酚盐 (BA1q) 作为 ETL2 和使用  $\text{Ir}(5'\text{-Me-5-Phppy})_3$  作为在 6% (试验器件 3), 8% (试验器件 5), 10% (试验器件 7) 和 12% (试验器件 9) 下掺杂的发射材料的对比器件中在  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  的电流密度下的归一化电致发光光谱 (归一化 EL 强度 vs. 波长)。

[00032] 图 12 显示使用 50 埃的 HPT 作为 ETL2 和使用  $\text{Ir}(5'\text{-Me-5-Phppy})_3$  作为在 6% (试验器件 4), 8% (试验器件 6), 10% (试验器件 8) 和 12% (试验器件 10) 下掺杂的发射材料的对比器件中电流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) 对电压 (V) 的图。

[00033] 图 13 显示使用 50 埃的 HPT 作为 ETL2 和使用  $\text{Ir}(5'\text{-Me-5-Phppy})_3$  作为在 6% (试验器件 4), 8% (试验器件 6), 10% (试验器件 8) 和 12% (试验器件 10) 下掺杂的发射材料的对比器件中发光效率 ( $\text{cd}/\text{A}$ ) 对亮度 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) 的图。

[00034] 图 14 显示使用 50 埃的 HPT 作为 ETL2 和使用  $\text{Ir}(5'\text{-Me-5-Phppy})_3$  作为在 6% (试验器件 4), 8% (试验器件 6), 10% (试验器件 8) 和 12% (试验器件 10) 下掺杂的发射材料的对比器件中作为电流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) 函数的外量子效率 ( $\eta_{\text{ext}}$ )。

[00035] 图 15 显示使用 50 埃的 HPT 作为 ETL2 和使用  $\text{Ir}(5'\text{-Me-5-Phppy})_3$  作为在 6% (试验器件 4), 8% (试验器件 6), 10% (试验器件 8) 和 12% (试验器件 10) 下掺杂的发射材料的对比器件中在  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  的电流密度下的归一化电致发光光谱 (归一化 EL 强度 vs. 波长)。

[00036] 图 16 显示在采用 100 埃的铝 (III) 双 (2-甲基-8-羟基喹啉合) 4-苯基酚盐 (BA1q) 作为 ETL2 (试验器件 5) 或 50 埃的 HPT 作为 ETL2 (试验器件 6) 使用  $\text{Ir}(5'\text{-Me-5-Phppy})_3$  作为在 8% 下掺杂的发射材料的对比器件中在  $40\text{mA}/\text{cm}^2$  的恒定电流驱动下在室温下的归一化亮

度衰减。

[00037]图 17 显示使用 *fac*-三[3-甲基-5,6-二氢苯并[h]喹啉并-N, C<sup>2'</sup>]铱(III) (化合物实施例 V) 作为在 CBP 中在 6%-10% 下掺杂的发射材料的试验器件 11-16 中在 10mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下的归一化电致发光光谱(归一化 EL 强度 vs. 波长)。

[00038]图 18 显示采用 100 埃的铝(III)双(2-甲基-8-羟基喹啉合)4-苯基酚盐(BA1q)作为 ETL2 (试验器件 11, 13 和 15) 或 50 埃的 HPT 作为 ETL2 (试验器件 12, 14 和 16) 使用 *fac*-三[3-甲基-5,6-二氢苯并[h]喹啉并-N, C<sup>2'</sup>]铱(III) (化合物实施例 V) 作为在 CBP 中在 6%-10% 下掺杂的发射材料的试验器件中发光效率(cd/A)对亮度(cd/m<sup>2</sup>)的图。

[00039]图 19 显示采用 100 埃的铝(III)双(2-甲基-8-羟基喹啉合)4-苯基酚盐(BA1q)作为 ETL2 (试验器件 11, 13 和 15) 或 50 埃的 HPT 作为 ETL2 (试验器件 12, 14 和 16) 使用 *fac*-三[3-甲基-5,6-二氢苯并[h]喹啉并-N, C<sup>2'</sup>]铱(III) (化合物实施例 V) 作为在 CBP 中在 6%-10% 下掺杂的发射材料的试验器件中电流密度(mA/cm<sup>2</sup>)对电压(V)的图。

[00040]图 20 显示试验器件 13 和 14 的归一化亮度衰减。

[00041]图 21 显示在 CBP 中在 6%-12% 掺杂的发射层中使用 *fac*-三[2-(2'-甲基联苯-3-基)吡啶合-N, C<sup>2'</sup>]铱(III) (化合物实施例 VI) 的试验器件 17-22 中在 10mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下的归一化电致发光光谱(归一化 EL 强度 vs. 波长)。

[00042]图 22 显示器件试验器件 18-22 中, 采用 100 埃的铝(III)双(2-甲基-8-羟基喹啉合)4-苯基酚盐(BA1q)作为 ETL2 (试验器件 17, 19 和 21) 或 50 埃的 HPT 作为 ETL2 (试验器件 18, 20, 和 22) 使用 *fac*-三[2-(2'-甲基联苯-3-基)吡啶合-N, C<sup>2'</sup>]铱(III) (化合物实施例 VI) 作为在 CBP 中在 6%-12% 下掺杂的发射材料的对比器件中发光效率(cd/A)对亮度(cd/m<sup>2</sup>)的图。

[00043]图 23 显示采用 100 埃的铝(III)双(2-甲基-8-羟基喹啉合)4-苯基酚盐(BA1q)作为 ETL2 (试验器件 17, 19 和 21) 或 50 埃的 HPT 作为 ETL2 (试验器件 18, 20, 和 22) 使用 *fac*-三[2-(2'-甲基联苯-3-

基)吡啶合-N, C<sup>2'</sup>]铱(III) (化合物实施例 VI) 作为在 CBP 中在 6% - 12% 下掺杂的发射材料的对比器件中电流密度 (mA/cm<sup>2</sup>) 对电压 (V) 的图。

[00044] 图 24 显示退火的试验器件 19, 21 和 22 中在 40mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下作为时间函数的归一化亮度。

[00045] 图 25 显示试验器件 17, 19, 20 和 22 中在 1000cd/m<sup>2</sup> 的初始亮度下作为时间函数的归一化亮度。

[00046] 图 26 显示使用六齿配体配合物 (化合物实施例 VII) 作为在 CBP 中在 6% - 10% 掺杂的发射层中发射材料的试验器件 23-26 中在 10mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下的归一化电致发光光谱 (归一化 EL 强度 vs. 波长)。

[00047] 图 27 显示采用 100 埃的铝(III) 双(2-甲基-8-羟基喹啉合)4-苯基酚盐 (BA1q) 作为 ETL2 (试验器件 23 和 25) 或 50 埃的 HPT 作为 ETL2 (试验器件 24 和 26) 使用六齿配体配合物 (化合物实施例 VII) 作为在 CBP 中在 6% - 10% 掺杂的发射层中发射材料的对比器件中发光效率 (cd/A) 对亮度 (cd/m<sup>2</sup>) 的图。

[00048] 图 28 显示采用 100 埃的铝(III) 双(2-甲基-8-羟基喹啉合)4-苯基酚盐 (BA1q) 作为 ETL2 (试验器件 23 和 25) 或 50 埃的 HPT 作为 ETL2 (试验器件 24 和 26) 使用六齿配体配合物 (化合物实施例 VII) 作为在 CBP 中在 6% - 10% 掺杂的发射层中发射材料的对比器件中电流密度 (mA/cm<sup>2</sup>) 对电压 (V) 的图。

[00049] 图 29 显示试验器件 23 和 26 中在 40mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下作为时间函数的归一化亮度。

[00050] 图 30 显示含有 *fac*-三[2-(2'-甲基联苯-3-基)吡啶合-N, C<sup>2'</sup>]铱(III) (化合物实施例 VI) 的净层作为发射层的试验器件 27 和 28 中和含有 Ir(3'-Meppy)<sub>3</sub> 的净层作为发射层比例器件 3 和 4 中, 采用 100 埃的铝(III) 双(2-甲基-8-羟基喹啉合)4-苯基酚盐 (BA1q) 作为 ETL2 (试验器件 27 和对比例器件 3) 或 50 埃的 HPT 作为 ETL2 (试验器件 28 和对比例器件 4) 的对比器件中在 10mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下的归一化电致发光光谱 (归一化 EL 强度 vs. 波长)。

[00051] 图 31 显示含有净发射层采用 100 埃的铝(III)双(2-甲基-8-羟基喹啉合)4-苯基酚盐(BA1q)作为 ETL2(试验器件 27 和对比例器件 3)或 50 埃的 HPT 作为 ETL2(试验器件 28 和对比例器件 4)的对比器件中发光效率(cd/A)对亮度(cd/m<sup>2</sup>)电压的图。

[00052] 图 32 显示含有净发射层采用 100 埃的铝(III)双(2-甲基-8-羟基喹啉合)4-苯基酚盐(BA1q)作为 ETL2(试验器件 27 和对比例器件 3)或 50 埃的 HPT 作为 ETL2(试验器件 28 和对比例器件 4)的对比器件中电流密度(mA/cm<sup>2</sup>)对电压(V)的图。

[00053] 图 33 显示采用 100 埃的铝(III)双(2-甲基-8-羟基喹啉合)4-苯基酚盐(BA1q)作为 ETL2(试验器件 29, 31 和 33)或 50 埃的 HPT 作为 ETL2(试验器件 30, 32 和 34)使用 Ir[5'-Me-5-(4-FPh)ppy]<sub>3</sub>(化合物实施例 VIE)作为 CBP 中在 6%, 8% 和 10% 下掺杂的发射层中发射材料的对比器件中电流密度(mA/cm<sup>2</sup>)对电压(V)的图。

[00054] 图 34 显示采用 100 埃的铝(III)双(2-甲基-8-羟基喹啉合)4-苯基酚盐(BA1q)作为 ETL2(试验器件 29, 31 和 33)或 50 埃的 HPT 作为 ETL2(试验器件 30, 32 和 34)使用 Ir[5'-Me-5-(4-FPh)ppy]<sub>3</sub>(化合物实施例 VIE)作为 CBP 中在 6%, 8% 和 10% 下掺杂的发射层中发射材料的对比器件中发光效率(cd/A)对亮度(cd/m<sup>2</sup>)的图。

[00055] 图 35 显示采用 100 埃的铝(III)双(2-甲基-8-羟基喹啉合)4-苯基酚盐(BA1q)作为 ETL2(试验器件 29, 31 和 33)或 50 埃的 HPT 作为 ETL2(试验器件 30, 32 和 34)使用 Ir[5'-Me-5-(4-FPh)ppy]<sub>3</sub>(化合物实施例 VIE)作为 CBP 中在 6%, 8% 和 10% 下掺杂的发射层中发射材料的对比器件中外量子效率(%)对电流密度(mA/cm<sup>2</sup>)的图。

[00056] 图 36 显示使用 Ir[5'-Me-5-(4-FPh)ppy]<sub>3</sub>(化合物实施例 VET)作为 CBP 中在 6%, 8% 和 10% 下掺杂的发射层中发射材料的试验器件 29-34 中在 10mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下的归一化电致发光光谱(归一化 EL 强度 vs. 波长)。

[00057] 图 37 显示采用 100 埃的铝(III)双(2-甲基-8-羟基喹啉合)4-苯基酚盐(BA1q)作为 ETL2(试验器件 35, 37 和 39)或 50 埃的 HPT

作为 ETL2 (试验器件 36, 38 和 40) 使用 Ir[5'-Me-5-(3-FPh)ppy]<sub>3</sub> (化合物实施例 IX) 作为 CBP 中在 6%, 8% 和 10% 下掺杂的发射层中发射材料的对比器件中电流密度 (mA/cm<sup>2</sup>) 对电压 (V) 的图。

[00058] 图 38 显示采用 100 埃的铝 (III) 双 (2-甲基-8-羟基喹啉合) 4-苯基酚盐 (BA1q) 作为 ETL2 (试验器件 35, 37 和 39) 或 50 埃的 HPT 作为 ETL2 (试验器件 36, 38 和 40) 使用 Ir[5'-Me-5-(3-FPh)ppy]<sub>3</sub> (化合物实施例 IX) 作为 CBP 中在 6%, 8% 和 10% 下掺杂的发射层中发射材料的对比器件中发光效率 (cd/A) 对亮度 (cd/m<sup>2</sup>) 的图。

[00059] 图 39 显示采用 100 埃的铝 (III) 双 (2-甲基-8-羟基喹啉合) 4-苯基酚盐 (BA1q) 作为 ETL2 (试验器件 35, 37 和 39) 或 50 埃的 HPT 作为 ETL2 (试验器件 36, 38 和 40) 使用 Ir[5'-Me-5-(3-FPh)ppy]<sub>3</sub> (化合物实施例 VIII) 作为 CBP 中在 6%, 8% 和 10% 下掺杂的发射层中发射材料的对比器件中外量子效率 (%) 对电流密度 (mA/cm<sup>2</sup>) 的图。

[00060] 图 40 显示使用 Ir[5'-Me-5-(3-FPh)ppy]<sub>3</sub> (化合物实施例 VIH) 作为 CBP 中在 6%, 8% 和 10% 下掺杂的发射层中发射材料的试验器件 35-40 中在 10mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下的归一化电致发光光谱 (归一化 EL 强度 vs. 波长)。

[00061] 图 41 显示采用 100 埃的铝 (III) 双 (2-甲基-8-羟基喹啉合) 4-苯基酚盐 (BA1q) 作为 ETL2 (试验器件 61, 63 和 65) 或 50 埃的 HPT 作为 ETL2 (试验器件 62, 64, 和 66) 使用 *fac*-三 [2-(2'-氟联苯-3-基)吡啶] 铱 (III) (化合物实施例 X) 作为 CBP 中在 6%-10% 下掺杂的发射材料的对比器件中电流密度 (mA/cm<sup>2</sup>) 对电压 (V) 的图。

[00062] 图 42 显示采用 100 埃的铝 (III) 双 (2-甲基-8-羟基喹啉合) 4-苯基酚盐 (BA1q) 作为 ETL2 (试验器件 61, 63 和 65) 或 50 埃的 HPT 作为 ETL2 (试验器件 62, 64, 和 66) 使用 *fac*-三 [2-(2'-氟联苯-3-基)吡啶] 铱 (III) (化合物实施例 X) 作为 CBP 中在 6%-10% 下掺杂的发射材料的对比器件中发光效率 (cd/A) 对亮度 (cd/m<sup>2</sup>) 的图。

[00063] 图 43 显示用 100 埃的铝 (III) 双 (2-甲基-8-羟基喹啉合) 4-苯基酚盐 (BA1q) 作为 ETL2 (试验器件 61, 63 和 65) 或 50 埃的 HPT

作为 ETL2 (试验器件 62, 64, 和 66) 使用 *fac*-三 [2-(2'-氟联苯-3-基)吡啶] 铱 (III) (化合物实施例 X) 作为 CBP 中在 6%, 8% 和 10% 下掺杂的发射层中发射材料的对比器件中外量子效率 (%) 对电流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) 的图。

[00064] 图 44 显示用 *fac*-三 [2-(2'-氟联苯-3-基)吡啶] 铱 (III) (化合物实施例 X) 作为 CBP 中在 6%-10% 下掺杂的发射材料的试验器件 61-66 中在  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  的电流密度下的归一化电致发光光谱 (归一化 EL 强度 vs. 波长)。

#### [00065] 详细描述

[00066] 通常, OLED 包括布置在阳极和阴极之间和电连接到阳极和阴极的至少一个有机层。当施加电流时, 阳极注入空穴和阴极注入电子到有机层。注入的空穴和电子每个迁移到带相反电荷的电极。当电子和空穴定位于相同的分子上时, 形成“激子”, 它是具有激发能量态的局部化电子-空穴对。当激子通过光发射机理松弛时发射光。在一些情况下, 激子可以在受激准分子或受激复合物上定位。非辐射机理, 如热松弛也可发生, 但通常考虑为不所需的。

[00067] 初始 OLED 使用从它们的单线态发射的发射分子 (“荧光”), 例如公开于 U.S. 专利 No. 4, 769, 292, 该文献在此全文引入作为参考。荧光发射通常在小于 10 纳秒的时间范围内发生。

[00068] 更近来, 已经展示含有从它们三重态发射的发射材料的 OLED (“磷光”)。Baldo 等人, “从有机电致发光器件的高度有效磷光发射,” *Nature*, vol. 395, 151-154, 1998; (“Baldo-I”) 和 Baldo 等人, “基于电致磷光的非常高-效率绿色有机发光器件,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, No. 3, 4-6 (1999) (“Baldo-II”), 该文献全文引入作为参考。磷光可以称为“禁止”转变, 这是由于转变要求自旋态的变化, 和量子力学指示不利于这样的转变。结果是, 磷光通常在超过至少 10 纳秒, 和典型地大于 100 纳秒的时间范围内出现。如果磷光的自然辐射寿命太长, 三线态可由非辐射机理衰减, 使得不发射光。也通常在包含杂原子与非共享电子对的分子中在非常低温度下观察到

有机磷光。2, 2'-双吡啶是这样的分子。非辐射衰减机理典型地是温度依赖性的, 使得在液氮温度下显示磷光的材料在室温下不显示磷光。但如由 Baldo 展示, 可以通过选择在室温下发磷光的磷光化合物解决此问题。代表性发射层包括掺杂或未掺杂的磷光有机金属材料, 如在 U.S. 专利 No. 6, 303, 238 和 No. 6, 310, 360; U.S. 专利申请公开 No. 2002-0034656; No. 2002-0182441; 和 No. 2003-0072964; 和 WO-02/074015 中所公开。

[00069]通常, 相信 OLED 中的激子以约 3:1 的比例产物, 即大约 75% 三线态和 25% 单线态。参见 Adachi 等人, “有机发光器件中几乎 100% 内部磷光效率,” J. Appl. Phys., 90, 5048 (2001), 该文献全文引入作为参考, 在许多情况下, 单线态激子可容易通过“系间窜越”转移它们的能量到三重激发态, 而三线态激子可不容易转移它们的能量到单重激发态。结果是, 100% 内量子效率采用磷光 OLED 在理论上是可能的。在荧光器件中, 三线态激子的能量通常对加热器件的无辐射衰减过程损失, 导致更低的内量子效率。采用从三重激发态发射的磷光材料的 OLED, 例如公开于 U.S. 专利 No. 6, 303, 238, 该文献在此全文引入作为参考。

[00070]磷光可以由从三重激发态到中间非三线态的转变而进行, 从该非三线态发生发射衰减。例如, 配位到镧系元素的有机分子通常从定位于镧系金属上的激发态发磷光。然而, 这样的材料不直接从三重激发态发磷光但反而从在镧系元素金属离子上为中心的原子激发态发射。铈二酮化物配合物说明这些类型物质的一组。

[00071]来自三线态的磷光可以相对于荧光通过限定, 优选通键合紧密靠近的有机分子到高原子数的原子而提高。称为重原子效应的此现象由称为自旋-轨道耦合的机理产生。这样的磷光转变可以从有机金属分子如三(2-苯基吡啶)铱(III)的受激金属-到-配体电荷转移(MLCT)态观察。

[00072]在此使用的术语“三线态能量”表示对应于可以在给定材料的磷光光谱中可识别的最高能量特征的能量。最高能量特征不必须

是在磷光光谱中具有最高强度的峰，和可以是，例如在这样峰的高能量侧的清楚肩台上的局部最大。

[00073]在此使用的术语“有机金属”如通常由本领域技术人员理解和，例如在“*Inorganic Chemistry*” (第2版), Gary L. Miessler 和 Donald A. Tarr, Pentice-Hall (1998) 中给出。因此，术语有机金属表示含有通过碳-金属键键合到金属的有机基团的化合物。此类不包括配位化合物本身，它们是仅含有对于杂原子的配位键的物质，如胺的金属配合物、卤化物、假卤化物(CN等)等。实际上除一个或多个到有机物质的碳-金属键以外，有机金属化合物通常包括一个或多个从杂原子的配位键。到有机物质的碳-金属键表示在金属有机基团，如苯基，烷基，烯基等的碳原子之间的直接键，但不表示到“无机碳”如CN的碳的金属键。

[00074]图1显示有机发光器件100。图不必须按比例绘制。器件100可包括衬底110，阳极115，空穴注入层120，空穴传输层125，电子阻断层130，发射层135，空穴阻断层140，电子传输层(ETL)145，电子注入层150，保护层155，和阴极160。阴极160是含有第一导电层162和第二导电层164的复合阴极。器件100可以按顺序沉积所述的层而制造。

[00075]衬底110可以是提供所需结构性能的任何合适衬底。衬底110可以是柔性或刚性的。衬底110可以是透明，半透明或不透明的。塑料和玻璃是优选刚性衬底材料的例子。塑料和金属箔是优选柔性衬底材料的例子。衬底110可以是半导体材料以促进电路的制造。例如，衬底110可以是在其上制造电路的硅芯片，能够控制随后在衬底上沉积的OLED。可以使用其它衬底。可以选择衬底110的材料和厚度以获得所需的结构和光学性能。

[00076]阳极115可以是足够传导性的以输送空穴到有机层的任何合适阳极。阳极115的材料自由能优选高于约4eV(“高自由能材料”)。优选的阳极材料包括导电金属氧化物，如氧化铟锡(ITO)和氧化铟锌(IZO)，氧化铝锌( $\text{AlZnO}$ )，和金属。阳极115(和衬底110)可以

是足够透明的以产生底部发射器件。优选的透明衬底和阳极组合是在玻璃或塑料(衬底)上沉积的市售 ITO(阳极)。柔性和透明衬底-阳极组合公开于美国专利 No. 5, 844, 363 和 No. 6, 602, 540 B2, 该文献全文引入作为参考。阳极 115 可以是不透明和/或反射的。反射阳极 115 可优选用于一些顶部发射器件以增加从器件顶部发射的光数量。可以选择阳极 115 的材料和厚度以获得的所需的导电和光学性能。在阳极 115 是透明的情况下, 对于特定材料存在厚度范围, 该厚度足够厚以提供所需的电导率, 还足够薄以提供所需的透明度。可以使用其它阳极材料和结构。

[00077]空穴传输层 125 可包括能够输送空穴的材料。空穴传输层 130 可以是本质的(未掺杂的), 或掺杂的。掺杂可用于提高电导率。 $\alpha$ -NPD 和 TPD 是本质空穴传输层的例子。p-掺杂空穴传输层的例子是由  $F_4$ -TCNQ 在摩尔比 50:1 下掺杂的 m-MTDATA, 如公开于 Forrest 等人的美国专利申请公开 No. 2002-0071963A1, 该文献在此全文引入作为参考。可以使用其它空穴传输层。

[00078]发射层 135 可包括当在阳极 115 和阴极 160 之间通过电流时能够发射光的有机材料。优选, 发射层 135 包含磷光发射材料, 尽管也可以使用荧光发射材料。由于与这样材料相关的更高发光效率, 磷光材料是优选的。发射层 135 也可包括能够输送电子和/或空穴, 由可捕集电子, 空穴, 和/或激子的发射材料掺杂的基质材料, 使得通过光发射机理激子从发射材料松弛。发射层 135 可包括结合输送和发射性能的唯一材料。无论发射材料是掺杂剂或主要成分, 发射层 135 可包括其它材料, 如调节发射材料的发射的掺杂剂。发射层 135 可包括能够结合发射所需光的多种发射材料。磷光发射材料的例子包括 Ir(ppy)<sub>3</sub>。荧光发射材料的例子包括 DCM 和 DMQA。基质材料的例子包括 Alq<sub>3</sub>, CBP 和 mCP。发射和基质材料的例子公开于 Thompson 等人的 U.S. 专利 No. 6, 303, 238, 该文献在此全文引入作为参考。发射材料可以采用许多方式包括在发射层 135 中。例如, 发射小分子可以引入聚合物中。例如, 发射小分子可以引入聚合物中。这可以由几种方式完

成：掺杂小分子入聚合物作为单独和不同的分子物质；或将小分子引入聚合物的主链，以形成共聚物；或在聚合物上键合小分子作为侧基。其它发射层材料和结合可以使用。例如，小分子发射材料可以作为树枝状聚合物的核存在。

[00079]许多有用的发射材料包括结合到金属中心的一个或多个配体。配体可以称为“光活性”的，条件是它直接有益于有机金属发射材料的光活性性能。“光活性”配体与金属结合可提供能级，当发射光时从该配体和向配体移动电子。其它配体可以称为“辅助”的。辅助配体可改进分子的光活性性能，例如通过移动光活性配体的能级，但辅助配体不直接接触直接涉及光发射的能级。在一个分子是光活性的配体在另一个分子可以是辅助的。光活性和辅助的这些定义希望作为非限制性理论。

[00080]电子传输层(ETL) 140可包括能够输送电子的材料。电子传输层 140可以是本质(未掺杂)的，或掺杂的。掺杂可用于提高电导率。 $Alq_3$ 是本质电子传输层的例子。 $n$ -掺杂电子传输层的例子是由Li在摩尔比1:1下掺杂的BPhen,如公开于Forrest等人的美国专利申请公开 No.2002-0071963A1,该文献在此全文引入作为参考。可以使用其它电子传输层。

[00081]可以选择电子传输层的电荷携带组分使得可以将电子从阴极有效注入电子传输层的LUMO(最低未占分子轨道)水平。“电荷携带组分”是引起实际输送电子的LUMO的材料。此组分可以是基础材料，或它可以是掺杂剂。有机材料的LUMO水平可以通常由那个材料的电子亲合势表征和阴极的相对电子注入效率可以通常按照阴极材料的自由能表征。这意味着电子传输层和邻近阴极的优选性能可以按照ETL的电荷携带组分的电子亲合势和阴极材料的自由能规定。特别地，以达到高电子注入效率，阴极材料的自由能优选不大于电子传输层的电荷携带组分的电子亲合势大于约0.75eV,更优选，不大于约0.5eV。相似的考虑适用于向其中注入电子的任何层。

[00082]阴极 160可以是本领域已知的任何合适材料或材料的组

合，使得阴极 160 能够传导电子和将它们注入器件 100 的有机层。阴极 160 可以是透明或不透明的，和可以是反射的。金属和金属氧化物是合适阴极材料的例子。阴极 160 可以是单一层，或可具有复合结构。图 1 显示含有薄金属层 162 和更厚导电金属氧化物层 164 的复合阴极 160。在复合阴极中，用于更厚层 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, No. 5, 707, 745, No. 6, 548, 956 B2 和 No. 6, 576, 134 B2, 该文献全文引入作为参考，公开了包括复合阴极的阴极的例子，该复合阴极含有金属薄层如 Mg: Ag 与上面的透明，导电，溅射沉积的 ITO 层。与下面有机层接触的阴极 160 一部分，不管是单层阴极 160, 复合阴极的薄金属层 162, 或一些其它部分优选由自由能低于约 4eV 的材料(“低自由能材料”)组成。可以使用其它阴极材料和结构。

[00083] 阻断层可用于降低离开发射层的电荷载子(电子或空穴)和/或激子的数目。电子阻断层 130 可以在发射层 135 和空穴传输层 125 之间布置以在空穴传输层 125 的方向阻断电子离开发射层 135。相似地，空穴阻断层 140 可以布置在发射层 135 和电子传输层 145 之间以在电子传输层 140 方向阻断空穴离开发射层 135。阻断层也可用于阻断激子扩散出发射层。阻断层的理论和用途更详细描述于 Forrest 等人的美国专利 No. 6, 097, 147 和美国专利申请公开 No. 2002-0071963A1, 该文献全文引入作为参考。

[00084] 在此使用的术语“阻断层”表示提供显著抑制电荷载子和/或激子通过器件的输送的屏蔽的层，而不建议层必须完全阻断电荷载子和/或激子。这样阻断层在器件中的存在可导致与没有阻断层的相似器件相比基本更高的效率。同样，阻断层可用于限定对 OLED 所需区域的发射。

[00085] 通常，注入层由改进电荷载子从一个层，如电极或有机层向邻近有机层的注入的材料组成。注入层也可起电荷输送功能，在器件 100 中，空穴注入层 120 可以是改进空穴从阳极 115 向空穴传输层 125 的注入的任何层。CuPc 是可用作从 ITO 阳极 115, 和其它阳极的

空穴注入层的材料的例子。在器件 100 中，电子注入层 150 可以改进电子向电子传输层 145 的注入的任何层。LiF/Al 是可用作从邻近层进入电子传输层的电子注入层的材料的例子。其它材料或材料的组合可用于注入层。依赖于特定器件的配置，注入层可以布置在与器件 100 中所示那些不同的位置。注入层的更多例子在 Lu 等人的 U.S. 专利申请系列 No. 09/931, 948 中提供，该文献在此全文引入作为参考。空穴注入层可包括溶液沉积材料，如旋涂聚合物，如 PEDOT:PSS，或它可以是气相沉积的小分子材料，如 CuPc 或 MTDATA。

[00086] 空穴注入层 (HIL) 可平面化或润湿阳极表面以提供从阳极进入空穴注入材料的有效空穴注入。空穴注入层也可含有具有 HOMO (最高占据分子轨道) 能级的电荷携带组分，它有利地匹配，如由它们在此所述的相对电离电位 (IP) 能量定义，及邻近的阳极层在 HIL 的一侧上和空穴传输层在 HEL 的相对侧上。“电荷携带组分”是引起实际输送空穴的 HOMO 的材料。此组分可以是 HIL 的基础材料，或它可以是掺杂剂。使用掺杂 HIL 允许掺杂剂选择用于它的电性能，和基质选择用于形态性能如润湿，柔韧性，韧性等。HIL 材料的优选性能使得可以将空穴从阳极有效注入 HIL 材料，特别地，HEL 的电荷携带组分的 IP 优选大于阳极材料的 IP 不超过约 0.7eV。更优选，电荷携带组分的 IP 大于阳极材料不超过约 0.5eV。相似的考虑适用于向其中注入空穴的任何层。HEL 材料进一步区别于典型地用于 OLED 的空穴传输层的常规输空穴材料在于这样的 HEL 材料的空穴传导率基本小于常规输空穴材料的空穴传导率。本发明的 HIL 厚度可以足够厚以有助于平面化或润湿阳极层的表面。例如，小于 10nm 的 HIL 厚度对于非常平滑的阳极表面是可以接受的。然而，由于阳极表面倾向于非常粗糙，至多 50nm 的 HIL 厚度在一些情况下可以是所需的。

[00087] 保护层可用于随后制造过程期间保护下面的层。例如，用于制造金属或金属氧化物顶部电极的方法可损害有机层，和保护层可用于降低或消除这样的损害。在器件 100 中，保护层 155 可降低阴极 160 的制造期间对下面有机层的损害。优选，保护层对于它输送的载

子类型(器件 100 中的电子)具有高载子迁移率,使得它不显著增加器件 100 的操作电压。CuPc, BCP, 和各种金属酞菁是可用于保护层的材料的例子。可以使用其它材料或材料的组合。保护层 155 的厚度优选足够厚使得由于在沉积保护层 160 之后出现的制造工艺对下面层的损害较少或没有,还不太厚以显著增加器件 100 的操作电压。保护层 155 可以掺杂以增加的电导率。例如, CuPc 或 BCP 保护层 160 可以由 Li 掺杂。保护层的更详细描述可以发现于 Lu 等人的 U.S. 专利申请系列 No. 09/931, 948, 该文献在此全文引入作为参考。

[00088]图 2 显示反转 OLED 200。器件包括衬底 210, 阴极 215, 发射层 220, 空穴传输层 225, 和阳极 230。可以通过按顺序沉积所述的层制造器件 200。由于最通常的 OLED 配置将阴极布置在阳极上, 和器件 200 将阴极 215 布置在阳极 230 以下, 器件 200 可以称为“反转”OLED。相似于关于器件 100 描述的那些的材料可用于器件 200 的对应层。图 2 提供如何可以从器件 100 的结构省略一些层的一个例子。

[00089]图 1 和 2 中说明的简单层状结构通过非限制性实施例提供, 和理解本发明的实施方案可以与很多种其它结构结合使用。所述的具体材料和结构在本质上是例示的, 和可以使用其它材料和结构。根据设计, 性能, 和成本因素, 功能 OLED 可以通过采用不同方式结合所述的各种层达到, 或可以完全省略层。也可以包括未具体描述的其它层。可以使用具体描述那些以外的材料。尽管在此提供的许多实施例描述了各种层为包括单一材料, 理解材料的组合, 如基质和掺杂剂的混合物, 或更通常混合物可以使用。同样, 层可含有各种子层。对此处各种层给出的名称不希望是严格限制性的。例如, 在器件 200 中, 空穴传输层 225 输送空穴和将空穴注入发射层 220, 和可以描述为空穴传输层或空穴注入层。在一个实施方案中, OLED 可以描述为含有在阴极和阳极之间布置的“有机层”。此有机层可包括单一层, 或可进一步包括不同有机材料的多个层, 例如关于图 1 和 2 所述。

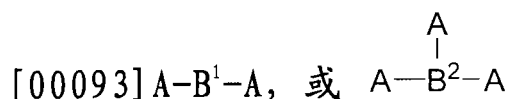
[00090]也可以使用未具体描述的结构和材料, 如在 U.S. 专利 No. 5, 247, 190, Friend 等人中公开的由聚合物材料组成的

OLED (PLED), 该文献在此全文引入作为参考。通过进一步的例子, 可以使用含有单一有机层的 OLED。OLED 可以堆叠的, 例如在 Forrest 等人的 U.S. 专利 No. 5, 707, 745 中所述, 该文献在此全文引入作为参考。OLED 结构可偏离图 1 和 2 中说明的简单层状结构。例如, 衬底可包括有角反射表面以改进外耦合, 如在 Forrest 等人的 U.S. 专利 No. 6, 091, 195 中描述的台面结构, 和/或在 Bulovic 等人的 U.S. 专利 No. 5, 834, 893 中描述的凹坑结构, 该文献全文引入作为参考。

[00091] 除非另外规定, 各种实施方案的任何层可以由任何合适的方法沉积。对于有机层, 优选的方法包括热蒸发、喷墨, 如在 U.S. 专利 No. 6, 013, 982 和 No. 6, 087, 196 中所述, 该文献全文引入作为参考, 有机气相沉积 (OVPD), 如在 Forrest 等人的 U.S. 专利 No. 6, 337, 102 中所述, 该文献全文引入作为参考, 和由有机蒸气喷射打印的沉积 (OVJP), 如在 U.S. 专利申请 No. 10/233, 470 中所述, 该文献在此全文引入作为参考。其它合适的沉积方法包括旋涂和其它基于溶液的工艺。基于溶液的工艺优选在氮气或惰性气氛中进行。对于其它层, 优选的方法包括热蒸发。优选的图案形成方法包括通过掩模的沉积, 冷焊接, 如在 U.S. 专利 No. 6, 294, 398 和 No. 6, 468, 819 中所述, 该文献全文引入作为参考, 和与一些沉积方法如喷墨和 OVJD 相关的图案形成。也可以使用其它方法。可以改进要沉积的材料以使它们与特定的沉积方法兼容。例如, 支化或未支化, 和优选包含至少 3 个碳的取代基如烷基和芳基可用于小分子以提高它们进行溶液加工的能力。可以使用含有 20 个碳或更多碳的取代基, 和 3-20 个碳是优选的范围。具有不对称结构的材料比具有对称结构的那些具有更好的溶解加工性能, 这是由于不对称材料的结晶倾向较低。树枝状聚合物取代基可用于提高小分子进行溶液加工的能力。

[00092] 在此公开的分子可以采用许多不同的方式取代而不背离本发明的范围。例如, 取代基可以加入含有三个双齿配体的化合物中, 使得在加入取代基之后, 一个或多个双齿配体通过连接基团一起连接以形成, 例如含有连接基团的四齿或六齿配体, 该连接基团共价连接

第一配体到第二配体。可以形成其它键。合适的连接基团和键描述于，例如 U. S. 专利申请系列 No. 10/771, 423 和 No. 10/859, 796，该文献在此全文引入作为参考。相信此类型的键可相对于没键的相似化合物增加稳定性。在优选的实施方案中，多齿配体体系由连接基团到配体的金属催化偶合制备。参见例如 Beeston 等人，Inorg. Chem. 1998, 37, 4368-4379。在优选的实施方案中，连接基团 X 在连接配体之间不提供  $\pi$ -共轭。在连接配体之间具有  $\pi$ -共轭可改变配体和获得的金属配合物的电子性能，如发光中的红移。需要一起连接配体到而不显著改变配体和获得的金属配合物的电子性能。非共轭连接基团可在键中包括至少一个原子，它不包含  $\pi$ -电子，如  $sp^3$  杂化碳或硅，在本发明的优选实施方案中，连接基团 X 选自  $-(CR_2)_d-$ ， $-[O(CR_2)_e]O-$ ，或如下通式的基团



a. 其中

[00094] A 是  $-(CR_2)_f-$ ，或  $-Z-(CR_2)_g-$ ;

[00095] Z 是  $-O-$ ， $-NR-$ ，或  $-SiR_2-$ ;

[00096]  $B^1$  是  $-O-$ ， $-NR-$ ， $-CR=CR-$ ，芳基，杂芳基，环烷基，或杂环基团，

[00097]  $B^2$  是  $-\overset{|}{N}-$ ， $-\overset{|}{CR}-$ ，烷基，芳基，杂芳基，环烷基，或杂环基团；

a. 每个 R 独立地选自 H，烷基，芳烷基，芳基和杂芳基，

i. d 是 1-6，

ii. e 是 1-6，

iii. f 是 1-4，和

iv. g 是 1-4。

[00098] 根据本发明的实施方案制造的器件可以引入很多种消费品，包括平板显示器，计算机监视器，电视机，广告牌，用于内部或外部照明和/或发售的光，加盖显示器，完全透明显示器，柔性显示器，

激光打印机, 电话, 移动电话, 个人数字辅助器 (PDA), 膝上型计算机, 数字照相机, 摄录机, 检像器, 微显示器, 车辆, 大面积墙, 剧院或运动场屏幕, 或招牌。各种控制机构可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。许多器件希望用于对人感觉舒服的温度范围, 如  $18^{\circ}\text{C}$ - $30^{\circ}\text{C}$ , 和更优选在室温下 ( $20$ - $25^{\circ}\text{C}$ )。

[00099] 在此所述的材料和结构可以在 OLED 以外的器件中具有应用。例如, 其它光电子器件如有机太阳能电池和有机光检测器可采用材料和结构。更通常, 有机器件, 如有机晶体管可采用材料和结构。

[000100] 此使用的术语“卤代”或“卤素”包括氟、氯、溴和碘。

[000101] 此使用的术语“烷基”是指直链和支链烷基两者。优选烷基是包含 1-15 个碳原子的那些和包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基等。另外, 烷基可以任选地由选自如下的一个或多个取代基取代: 卤素, CN,  $\text{CO}_2\text{R}$ ,  $\text{C}(\text{O})\text{R}$ ,  $\text{NR}_2$ , 环氨基,  $\text{NO}_2$ , 和 OR。

[000102] 在此使用的术语“环烷基”是指环状烷基。优选环烷基是包含 3-7 个碳原子的那些和包括环丙基、环戊基、环己基等。另外, 环烷基可以任选地由选自如下的一个或多个取代基取代: 卤素, CN,  $\text{CO}_2\text{R}$ ,  $\text{C}(\text{O})\text{R}$ ,  $\text{NR}_2$ , 环氨基,  $\text{NO}_2$ , 和 OR。

[000103] 在此使用的术语“烯基”是指直链和支链烯烷基两者。优选烯基是包含 2-15 个碳原子的那些。另外, 烯基可以任选地由选自如下的一个或多个取代基取代: 卤素, CN,  $\text{CO}_2\text{R}$ ,  $\text{C}(\text{O})\text{R}$ ,  $\text{NR}_2$ , 环氨基,  $\text{NO}_2$ , 和 OR。

[000104] 在此使用的术语“炔基”是指直链和支链炔基。优选炔基是包含 2-15 个碳原子的那些。另外, 炔基可以任选地由选自如下的一个或多个取代基取代: 卤素, CN,  $\text{CO}_2\text{R}$ ,  $\text{C}(\text{O})\text{R}$ ,  $\text{NR}_2$ , 环氨基,  $\text{NO}_2$ , 和 OR。

[000105] 在此使用的术语“烷基芳基”是指含有芳族基团作为取代基的烷基。另外, 烷基芳基可以任选地在芳基上由选自如下的一个或多个取代基取代: 卤素, CN,  $\text{CO}_2\text{R}$ ,  $\text{C}(\text{O})\text{R}$ ,  $\text{NR}_2$ , 环氨基,  $\text{NO}_2$ , 和

OR。在此使用的术语“杂环基团”是指非芳族环状基团。优选杂环基团是包含3或7个环原子的那些，它们包括至少一个杂原子，和包括环状胺如吗啉代、哌啶子基、吡咯烷基等，和环醚，如四氢呋喃、四氢吡喃等。

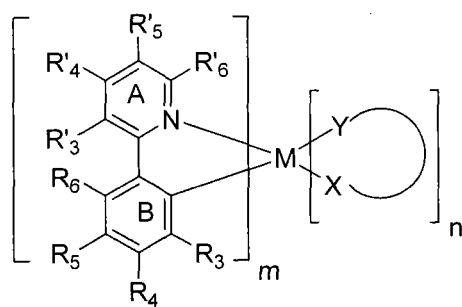
[000106]在此使用的术语“芳基”或“芳族基团”是指单环基团和多环环体系。多环环可含有两个或多个环，其中两个碳由两个相邻的环共有(环是“稠合的”)，其中至少一个环是芳族的，如其它环可以是环烷基、环烯基、芳基，杂环和/或杂芳基。

[000107]在此使用的术语“杂芳基”是指可包括1-3个杂原子的单环杂芳族基团，例如吡咯、呋喃、噻吩、咪唑、噁唑、噻唑、三唑、吡唑、吡啶、吡嗪和嘧啶等。术语杂芳基也包括含有两个或多个环的多环杂芳族体系，其中两上原子是两个相邻环共有的(环是“稠合的”)，其中至少一个环是杂芳基，如其它环可以是环烷基、环烯基、芳基、杂环和/或杂芳基。

[000108]所有数值范围在整个范围内是包括性的。因此，例如0-4的范围包括数值0，1，2，3和4。

[000109]在此公开具有不可预料和异常高器件效率的磷光OLED，在一些实施方案中，使用的磷光掺杂剂是Ir(5'-烷基-2-苯基吡啶)类型金属配合物。在Ir(2-苯基吡啶)配合物上取代的许多烷基是已知的。然而，我们发现5'-烷基取代的类似物具有不可预料的性能使得，当将它们引入有机发光器件中时，达到不可预料的结果。在一些实施方案中，使用的磷光掺杂剂是Ir(5'-烷基取代苯基-异喹啉)类型金属配合物。通过将本发明的磷光材料引入有机发光器件(OLED)，展示不可预料和异常高器件效率。

[000110]在本发明的一个实施方案中，提供当引入有机发光器件中时具有改进效率的磷光发射材料，发射材料具有通式I



通式 I

[000111]M是选自 Ir, Pt, Rh 或 Pd 的金属;

环 A 是在 R'<sub>5</sub> 位置具有烷基取代基和含有至少一个配位到金属 M 的氮原子 N 的芳族杂环或稠合芳族杂环环,

其中环 A 可以任选地由一个或多个取代基在 R'<sub>3</sub>, R'<sub>4</sub> 和 R'<sub>6</sub> 位置取代; 另外或替代地, 环 A 上的 R'<sub>3</sub> 和 R'<sub>4</sub> 取代位置一起独立地形成稠环, 其中稠环可以任选地是取代的;

环 B 是具有至少一个配位到金属 M 的碳原子的芳族环, 其中环 B 可以任选地由一个或多个取代基在 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 位置取代;

R'<sub>3</sub>, R'<sub>4</sub> 和 R'<sub>6</sub> 各自独立地是 H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 杂芳基, 芳烷基; 和其中 R'<sub>3</sub>, R'<sub>4</sub> 和 R'<sub>6</sub> 任选地由一个或多个取代基 Z 取代; 和

R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 各自独立地选自 H, 烷基, 烯基, 炔基, 烷基芳基, CN, CO<sub>2</sub>R, C(O)R, NR<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, OR, 卤素, 芳基, 杂芳基, 取代芳基, 取代杂芳基或杂环基团, 使得当 R'<sub>3</sub>, R'<sub>4</sub> 和 R'<sub>6</sub> 都是 H 时, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 也都是 H 或 R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 的至少一个选自共价连接可以连接到金属的最大数目的配体的两个或多个的连接基团, 未取代苯基环, 氟取代苯基环和由取代基取代的苯基环, 该取代基使苯基环与未取代苯基环相比相对于环 B 是同等或较少共面的;

或者, R'<sub>3</sub> 和 R<sub>6</sub> 可以通过选自 -CR<sub>2</sub>-CR<sub>2</sub>-, -CR=CR-, -CR<sub>2</sub>-, -O-, -NR-, -O-CR<sub>2</sub>-, -NR-CR<sub>2</sub>- 和 -N=CR- 的基团桥接;

每个 R 独立地是 H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 杂芳基, 或芳烷基; 其中 R 任选地由一个或多个取代基 Z 取代;

每个 Z 独立地是卤素, R', OR', N(R')<sub>2</sub>, SR', C(O)R', C(O)OR',

$C(O)N(R')_2$ ,  $CN$ ,  $SO_2$ ,  $SOR'$ ,  $SO_2R'$ , 或  $SO_3R'$ ;

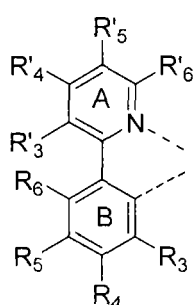
每个  $R'$  独立地是 H, 烷基, 烯基, 炔基, 杂烷基, 芳基, 或杂芳基。

(X-Y) 是辅助配体;

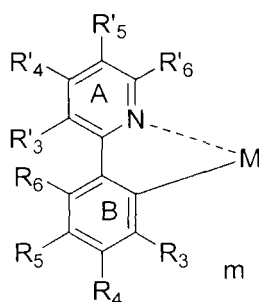
[000112]  $m$  的数值为从 1 到可以连接到金属的配体的最大数目;

和  $m+n$  是可以连接到金属的配体的最大数目。

[000113] 此实施方案包括具有如下配体结构的光活性配体:

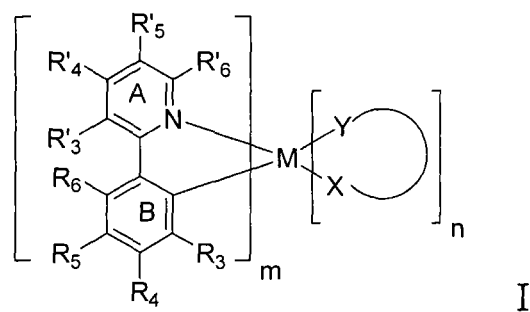


[000114] 由于相信它有益于发射材料的光活性性能, 此配体称为“光活性”的。发射材料包括至少一种光活性配体和重金属离子使得获得的材料含有 (i) 在环 B 和金属之间的碳-金属键和 (ii) 环 A 的氮配位到金属。因此通式 I 的发射材料包括如下通式的部分结构:

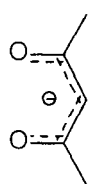


[000115]  $M$  可以是 Ir, Pt, Rh 或 Pd。优选, 金属是 Ir 或 Pt。最优选, 金属是 Ir。

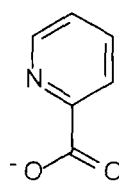
[000116] 因此在通式 I 的发射材料中:



[000117]  $m$ , 特定类型光活性配体的数目, 可以为从 1 到可以连接到金属的配体最大数目的任何整数。例如, 对于 Ir,  $m$  可以是 1, 2 或 3。  $n$ , 特定类型“辅助”配体的数目, 可以为从零到比可以连接到金属的配体最大数目小 1 的任何整数。(X-Y) 表示辅助配体。由于相信它们可改进分子的光活性性能, 与直接有益于光活性性能相对, 这些配体称为“辅助”的。光活性和辅助的定义希望为非限制性理论。例如, 对于双齿配体, 对于 Ir,  $n$  可以是 0, 1 或 2。用于发射材料的辅助配体可以选自本领域已知的那些。辅助配体的非限制性例子可以发现于 Lamansky 等人的 PCT 申请公开 WO 02/15645A1, 第 89-90 页, 该文献在此引入作为参考。优选辅助配体包括乙酰丙酮化物 (acac) 和吡啶甲酸根 (pic), 和其衍生物。优选的辅助配体具有如下结构:

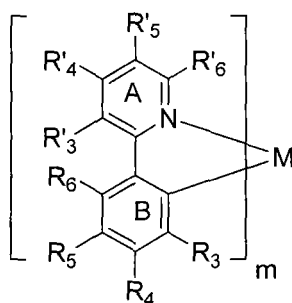


(acac)



(pic)

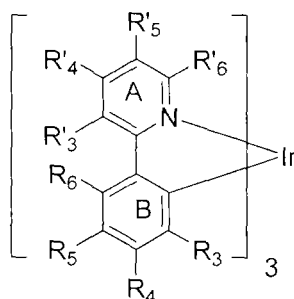
[000118] 通式 I 的发射材料包括如下通式的发射材料: 其中  $n$  是 0 和  $m$  是可以连接到金属的配体的最大数目, 如以下结构所示:



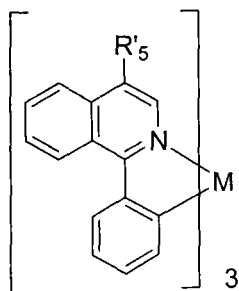
[000119]例如，对于 Ir， $m$  在此优选实施方案中为 3，和结构可以称为“三”结构。由于相信它是特别合适的，三结构是优选的。 $R_3$ ， $R_4$ ， $R_5$ ， $R_6$ ， $R'_3$ ， $R'_4$ ， $R'_5$  和  $R'_6$  根据通式 I 的定义所定义。

[000120]在一个实施方案中， $m+n$  等于可以连接到讨论的金属的双齿配体总数目—例如，对于 Ir 的 3。在另一个实施方案中， $m+n$  可以小于可以连接到金属的双齿配体最大数目，在该情况下其它配体—辅助的，光活性的，或另外的一也可以连接到金属。

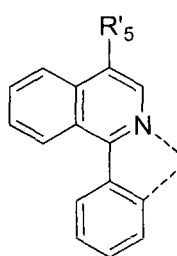
[000121]在本发明的另一个实施方案中， $M$  是 Ir 和  $m$  是 3，得到如下通式的发射材料：



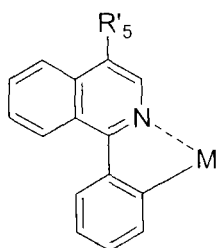
[000122]其中  $R_3$ ， $R_4$ ， $R_5$ ， $R_6$ ， $R'_3$ ， $R'_4$ ， $R'_5$  和  $R'_6$  根据通式 I 的定义所定义。在一些优选的实施方案中，特别地在其中需要绿色发射的实施方案中，环 A 是吡啶基。在其它优选实施方案中，特别地在其中需要红色发射的实施方案中，在  $R'_3$  和  $R'_4$  的取代基形成稠环。本发明的红色发射实施方案的例子包括如下结构的通式 I 的发射材料：



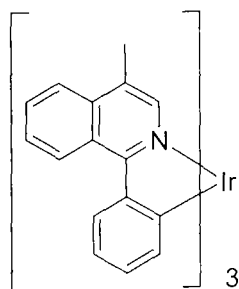
[000123] 包括如下结构的配体:



[000124] 和用于发射材料的部分结构如下:

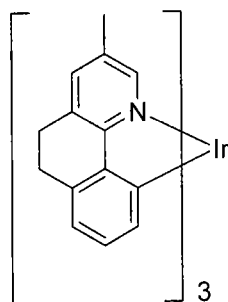


[000125] M 可以是 Ir, Pt, Rh 或 Pd。优选, 金属是 Ir 或 Pt。最优选, 金属是 Ir。此实施方案包括如下结构式的发射材料, 其中 M 是铱和 R'5 是甲基:

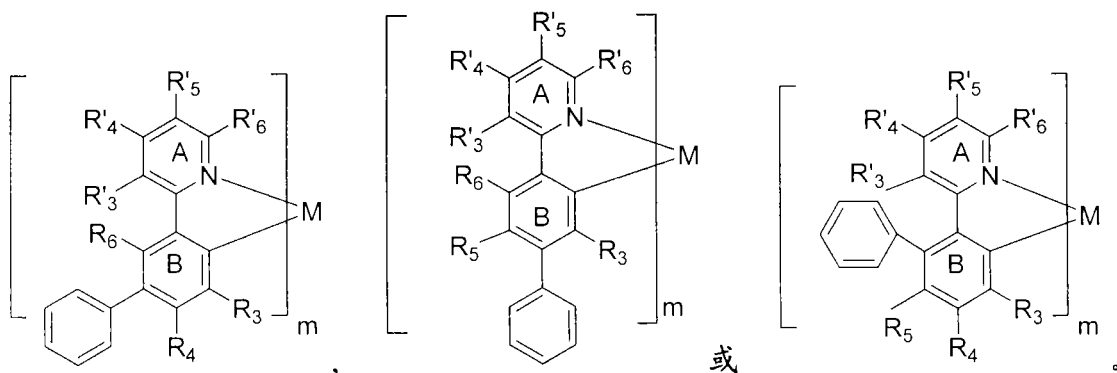


[000126] 其中 M 是铱和 R'5 是甲基的另一个优选实施方案包括如

下结构式的发射材料:



[000127]在根据通式 I 的本发明的一个实施方案中,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R'_3$ ,  $R'_4$  和  $R'_6$  的至少一个是苯基取代基。此实施方案包括通式 I 的发射材料, 其中  $n$  是 0, 和  $m$  是可以连接到金属的配体的最大数目, 如以下结构所示:

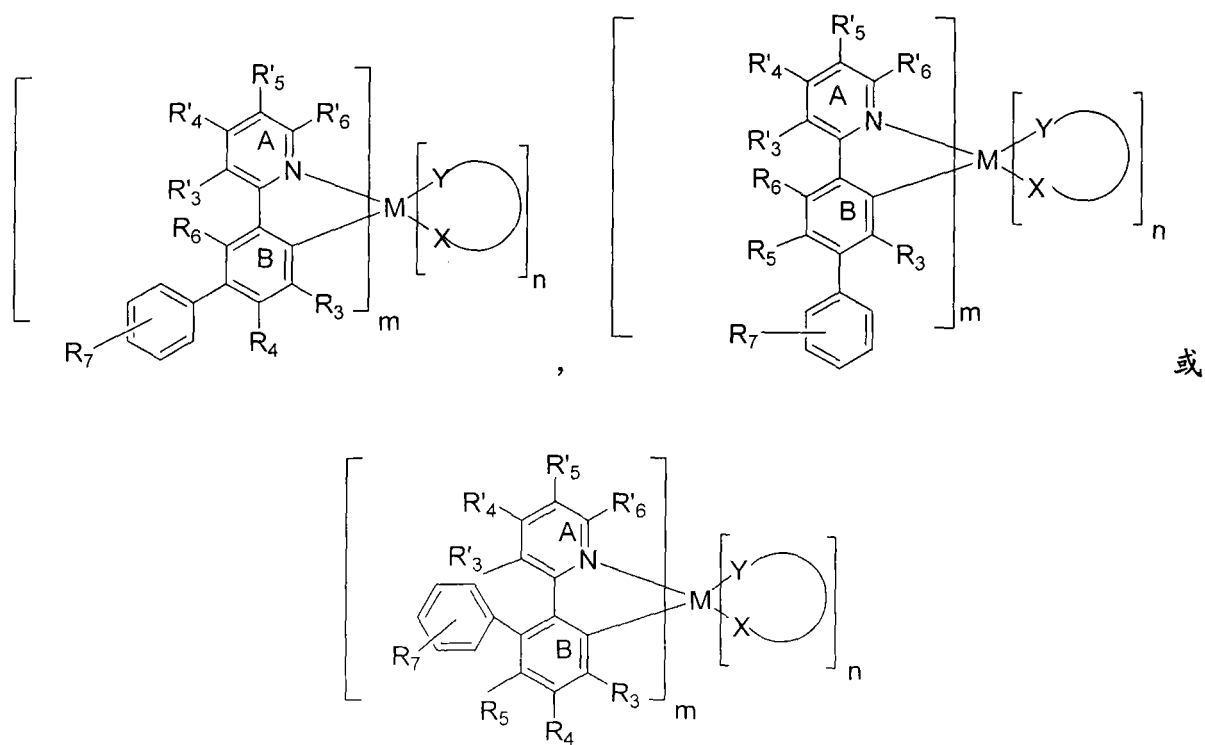


[000128]例如, 对于 Ir,  $m$  在此优选实施方案中是 3, 和结构可以称为“三”结构。由于相信它是特别稳定的, 三结构是优选的。 $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R'_3$ ,  $R'_4$ ,  $R'_5$  和  $R'_6$  根据通式 I 的定义所定义。

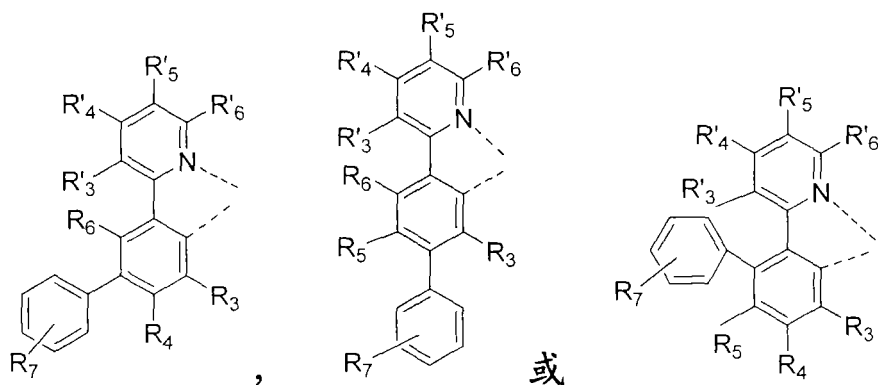
[000129]在一个实施方案中,  $m+n$  等于可以连接到讨论的金属的双齿配体总数目—例如, 对于 Ir 的 3。在另一个实施方案中,  $m+n$  可以小于可以连接到金属的双齿配体最大数目, 在该情况下其它配体—辅助的, 光活性的, 或另外的—也可以连接到金属。

[000130]在通式 I 的发射材料的一个实施方案中, 环 A 是非稠合吡啶基环,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R'_3$ ,  $R'_4$  和  $R'_6$  的至少一个包括苯基部分。在优选实施方案中,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  的至少一个是未取代苯基环, 氟取代苯

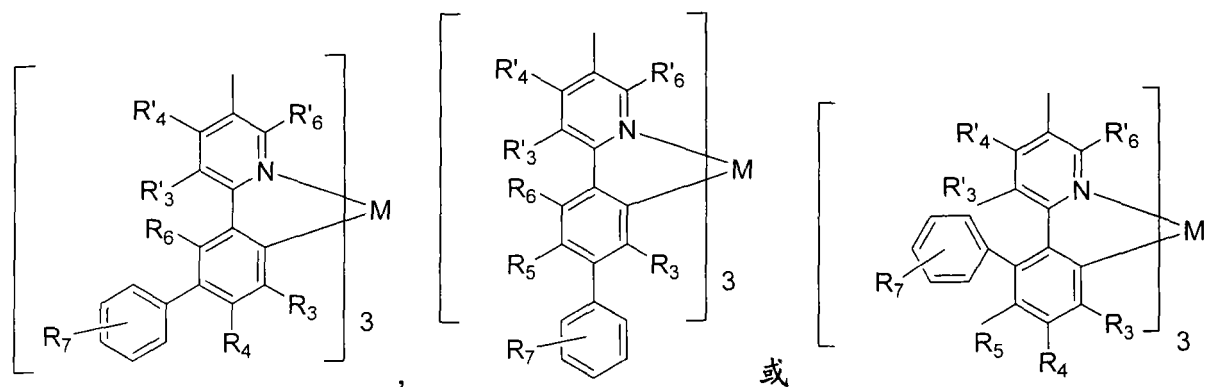
基环或由取代基取代的苯基环，该取代基使苯基环与未取代苯基环相比相对于环 B 是同等或较少共面的。在特定的实施方案中，使苯基环与未取代苯基环相比相对于环 B 是同等或较少共面的取代基是烷基取代基。此实施方案包括如下通式的发射材料：



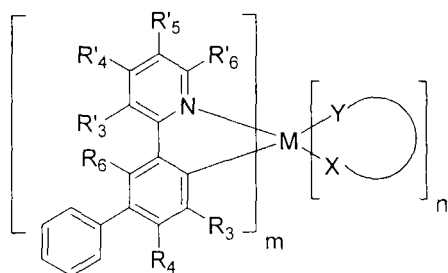
[000131] 其中  $R_7$  是 H, F 或使环 B 的苯基取代基与未取代苯基环相比相对于环 B 是同等或较少共面的取代基。优选  $R_7$  选自 H, F 和烷基。这些发射材料包括具有如下通式的配体结构：



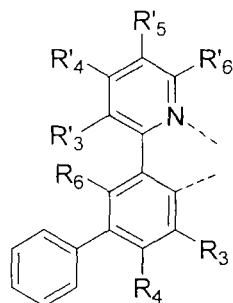
[000132] 在一个实施方案中  $R'_5$  是甲基和  $m$  是 3, 得到如下通式的发射材料:



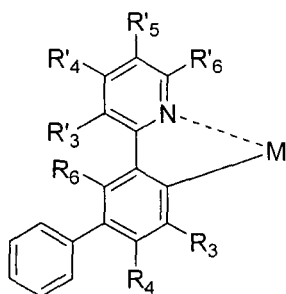
[000133] 在特别优选的实施方案中,  $R_5$  是未取代苯基, 得到如下通式的发射材料:



[000134] 与如下通式的配体结构:

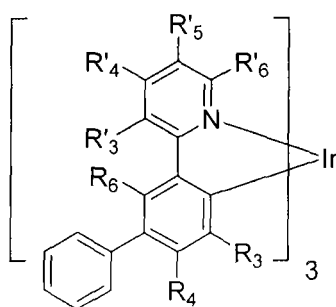


[000135] 和用于如下通式的发射材料的部分结构:

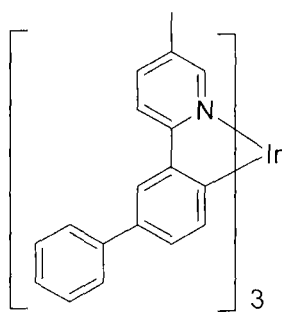


其中  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_6$ ,  $R'_3$ ,  $R'_4$ ,  $R'_5$  和  $R'_6$  根据通式 I 的定义所定义。

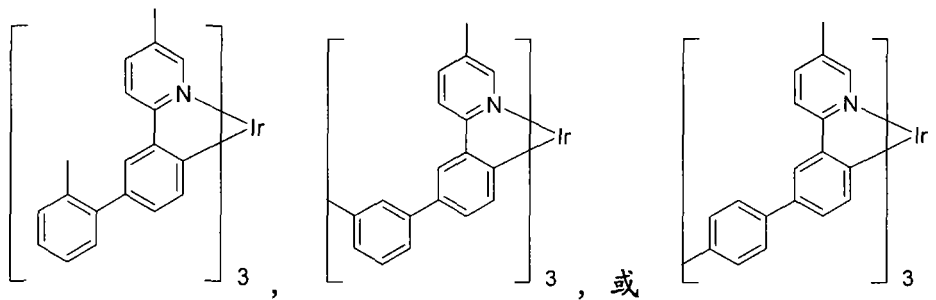
[000136] 在另一个实施方案中  $R_5$  是未取代苯基,  $M$  是 Ir 和  $m$  是 3, 得到如下通式的发射材料:



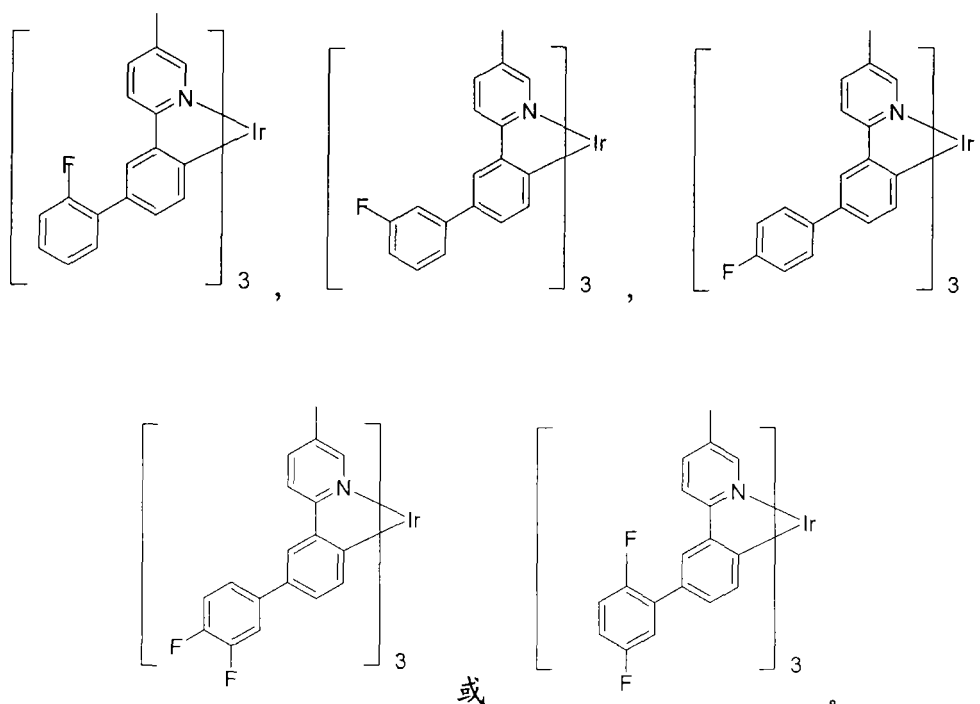
[000137] 其中  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_6$ ,  $R'_3$ ,  $R'_4$ ,  $R'_5$  和  $R'_6$  根据通式 I 的定义所定义。优选  $R'_5$  是甲基,  $R_5$  是未取代苯基和  $R_3 = R_4 = R_6 = R'_3 = R'_4 = R'_6 = H$ 。此实施方案的发射材料具有如下结构:



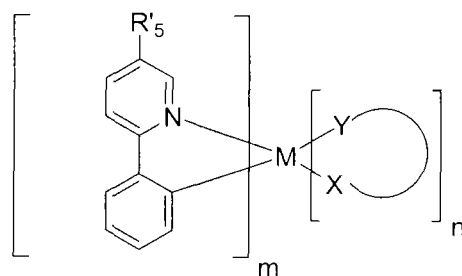
[000138] 在另一个实施方案中,  $R'_5$  是甲基,  $m$  是 3,  $M$  是 Ir 和  $R_5$  是烷基-取代苯基, 优选甲基-取代苯基, 得到如下通式的发射材料:



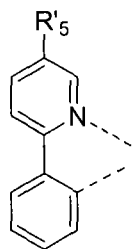
[000139]在另一个实施方案中  $R'_5$  是甲基,  $m$  是 3,  $M$  是 Ir 和  $R_5$  是氟-取代苯基, 得到如下通式的发射材料:



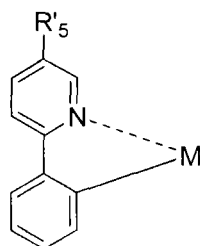
[000140]在通式 I 的发射材料的实施方案中,  $R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = R'_3 = R'_4 = R'_6 = H$  以得到如下通式的发射材料:



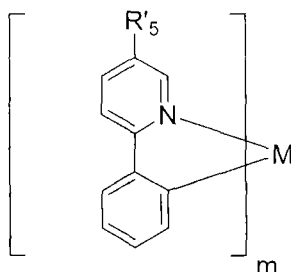
[000141]含有如下通式的配体结构:



[000142]和用于如下通式的发射材料的部分结构:



在优选的实施方案中,  $n$  是 0, 和  $m$  是可以连接到金属的配体的最大数目。

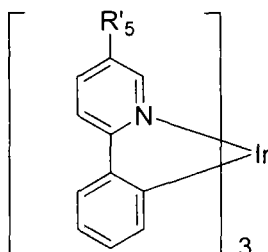


[000143]例如, 对于 Ir,  $m$  在此优选实施方案中是 3, 和结构可以称为“三”结构。由于相信它是特别稳定的, 三结构是优选的。R'5 是通式 I 中定义的烷基。

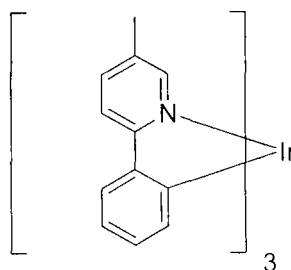
[000144]在一个实施方案中,  $m+n$  等于可以连接到讨论的金属的双齿配体总数目—例如, 对于 Ir 的 3。在另一个实施方案中,  $m+n$  可以小于可以连接到金属的双齿配体最大数目, 在该情况下其它配体—辅助的, 光活性的, 或另外的—也可以连接到金属。优选, 如果三者是连接到金属的不同光活性配体, 每个光活性配体具有通式 I 所示

的结构。

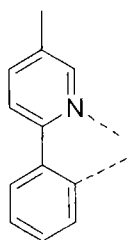
[000145]在优选实施方案中，M是Ir和m是3，得到如下通式的发射材料：



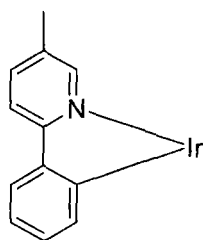
[000146]其中 R'5是通式 I 中定义的烷基。在特别优选的实施方案中，R'5是甲基。此实施方案的发射材料具有如下结构：



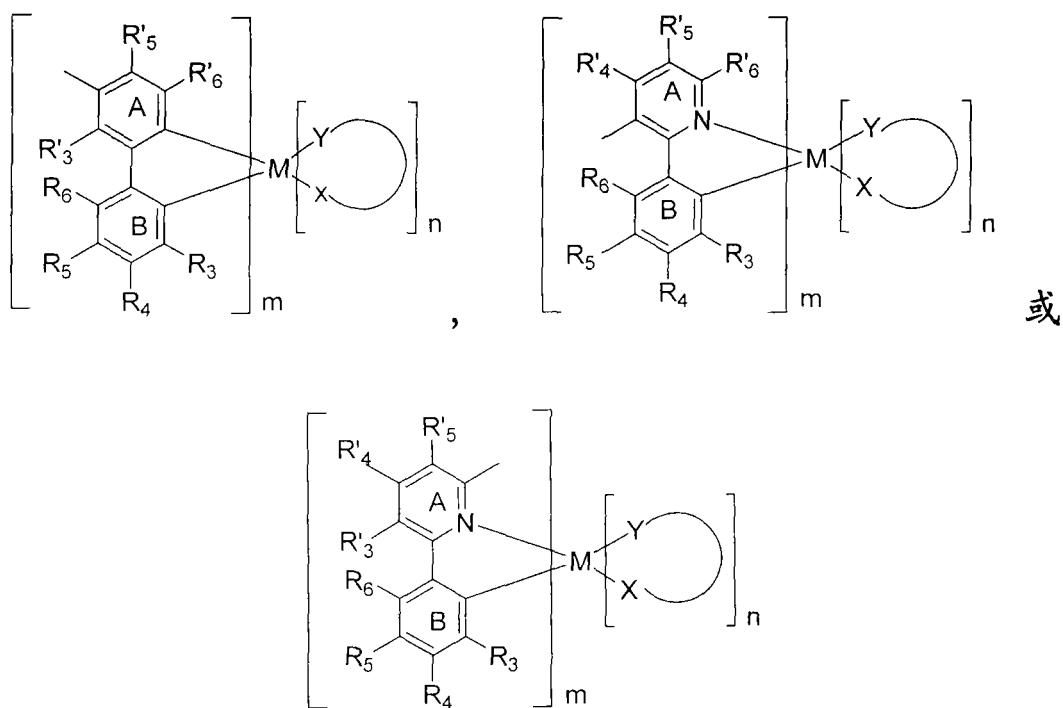
[000147]和包括如下结构的配体：



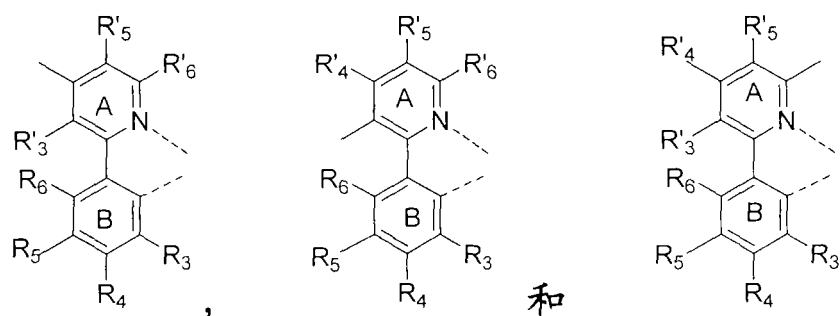
[000148]和用于如下发射材料的部分结构：



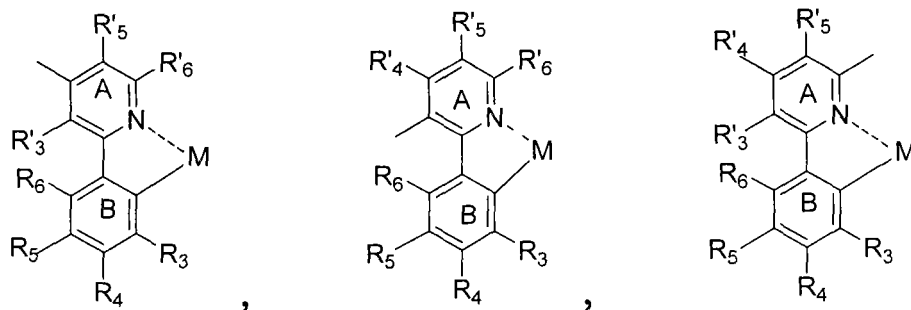
[000149]在通式 I 的另一个实施方案中,除  $R'_5$  是烷基以外  $R'_3$ ,  $R'_4$  和  $R'_6$  的至少一个是烷基。在这样的实施方案中,剩余的位置可以任选地根据通式 I 的定义取代。此实施方案包括发射材料,其中  $R'_3$ ,  $R'_4$  和  $R'_6$  的至少一个是甲基,如以下结构所示:



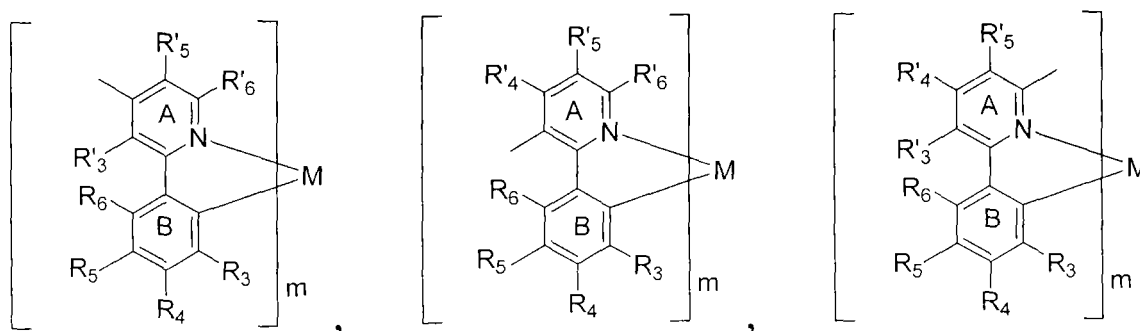
[000150]含有分别如下所示的配体结构:



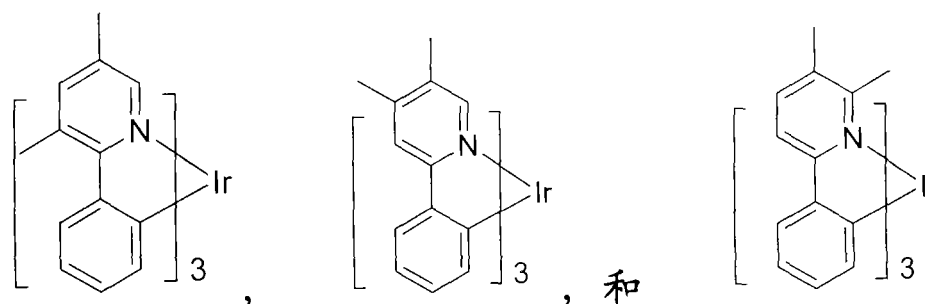
[000151]和具有包括分别如下所示的配体结构的发射材料的部分结构:



[000152]在优选的实施方案中, n 是 0, 和 m 是可以连接到金属的配体的最大数目, 如以下结构所示:

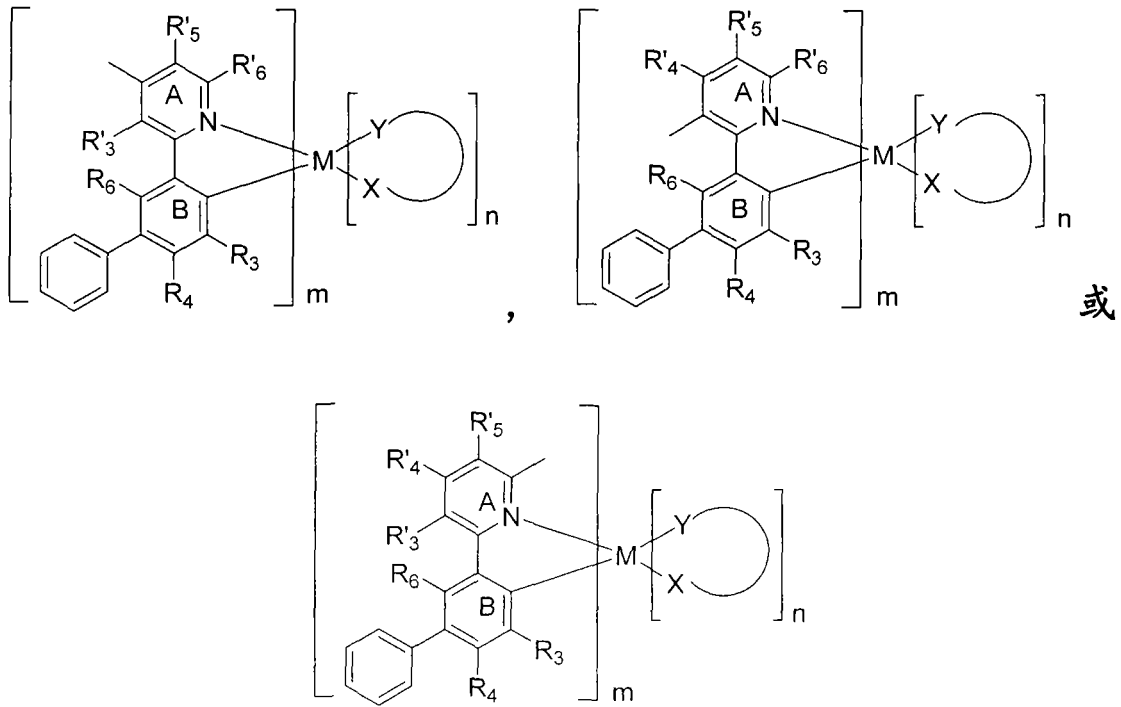


[000153]本发明和此实施方案包括, 例如如下结构的分子, 其中 M 是 Ir 和 m 是 3, 和 R'5 是甲基:

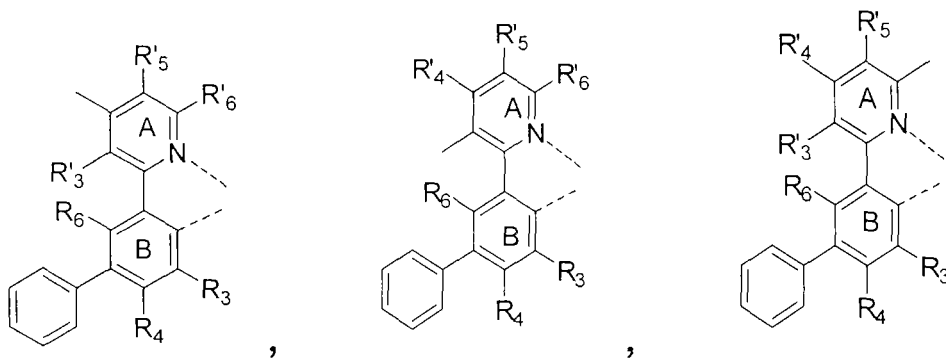


[000154]本发明的另一个实施方案包括如下通式的发射材料, 其中 R'3, R'4 和 R'6 的至少一个是烷基和 R3, R4, R5 和 R6 的至少一个是芳

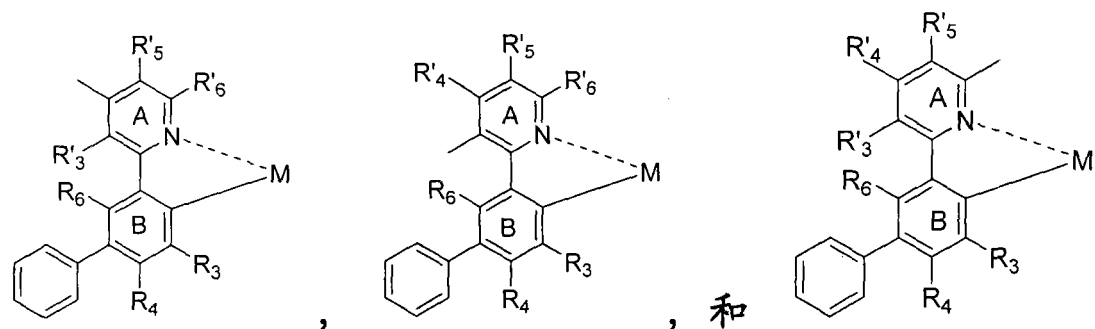
基，优选苯基或取代苯基。这包括实施方案，其中  $R_5$  是苯基取代基和  $R'_3$ ,  $R'_4$  和  $R'_6$  的至少一个是甲基取代基。在一个实施方案中  $R_5$  是苯基和  $R'_4$  是甲基，在另一个实施方案中  $R_5$  是苯基和  $R'_3$  是甲基。在另一个实施方案中  $R_5$  是苯基和  $R'_6$  是甲基。这些实施方案分别得到包括如下一种通式的分子的发射材料：



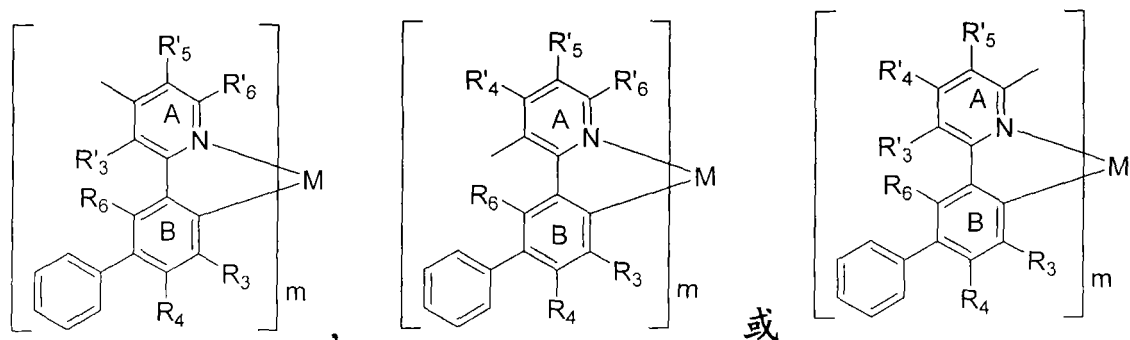
[000155] 每个具有分别如下所示的对应配体结构



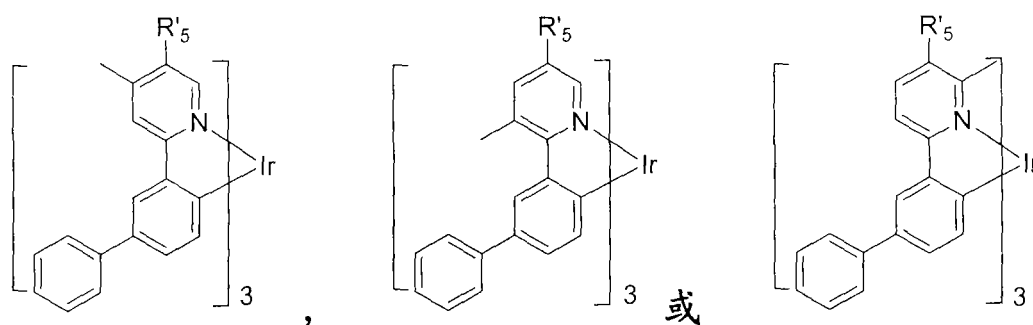
[000156] 和分别如下所示的发射材料的部分结构：



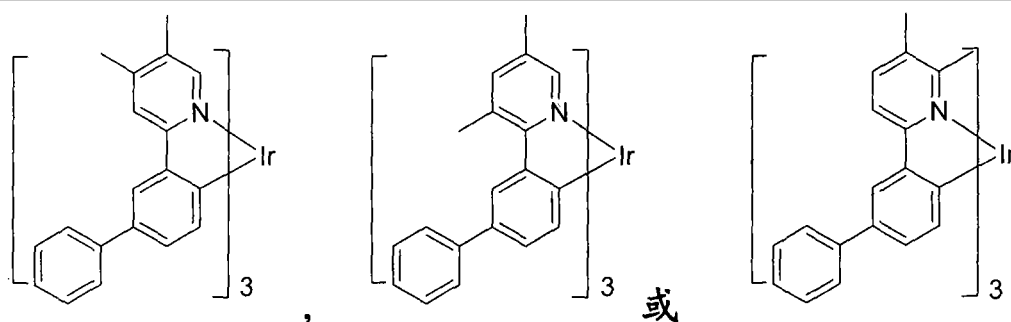
[000157]在其它优选的实施方案中， $n$  是 0，和  $m$  是可以连接到金属的配体的最大数目。这些实施方案包括和发射材料包括如下结构的分子：



[000158]在一个实施方案中，发射材料包括如下通式的分子，其中  $M$  是 Ir 和  $m$  是 3，如下所示：



[000159]其中  $R'_5$  根据通式 I 的定义所定义。在特别优选的实施方案中  $R'_5$  是甲基，得到如下通式的发射材料：



[000160]根据本发明制造的特定器件显示 23% 的最大外部效率 (图 14), 我们相信它高于对于 OLED 报导的任何外部效率。关于本发明起作用不限于任何理论, 相信如通式 I 公开的在位置  $R'_5$  的烷基取代基得到发射材料, 当引入 OLED 器件时该材料导致高效率和操作稳定性, 除操作效率以外, 本发明的发光器件在约  $10700\text{cd/m}^2$  或优选  $12000\text{cd/m}^2$ , 或甚至更优选  $16000\text{cd/m}^2$  或最优选  $17000\text{cd/m}^2$  的初始亮度下可显示超过约 50 小时, 或优选 100 小时, 或甚至更优选 200 小时的操作半衰期。我们先前显示在  $R'_5$  位置的取代增加器件寿命, 如在 Kwong 等人的美国专利申请 No. 10/765, 295 中所公开, 该文献在此全文引入作为参考。在  $R'_5$  位置的取代也显示增加器件寿命, 如 Brown 等人的美国专利申请 No. 10/289, 915 中所公开, 该文献也全文引入作为参考。

[000161]在本发明中, 在  $R'_5$  位置的烷基取代在特定的器件中显示额外效率。除在  $R'_5$  位置的烷基取代以外在  $R_5$  的取代可显示相对于仅在  $R'_5$  位置的烷基取代的进一步效率改进。例如, 相信当  $R_5$  是苯基和  $R'_5$  是甲基, 两者未取代时, 通式 I 所示的具体取代基提供特别有效的分子。进一步相信如果分别取代  $R_5$  和  $R'_5$  位置的苯基和/或甲基, 提高效率仍然存在。

[000162]在此使用的术语“外量子效率”表示注入器件的电荷载子百分比, 它导致光子从器件在向前方向的发射。许多因素可影响外量子效率, 包括“内量子效率”, 它是导致光子产生的注入器件的电荷载子百分比, 和“外耦合效率”, 它是从器件向观察者发射的产生的光子百分比。在本发明的一些实施方案中, 包括 5' 烷基取代掺杂剂

(采用和不采用与发射层直接接触的芳族烃层(HPT))的有机层可提高器件的内量子效率和因此外量子效率。由于外量子效率比内量子效率更容易和直接测量,可能需要关于外量子效率描述本发明的某些方面。但为确定是否提高的外量子效率是由于使用位置5'的烷基取代基,优选解释影响外量子效率的其它因素。在此使用的术语“未改进外量子效率”表示在乘因子以解释那个器件的外耦合效率和在此试验所述的器件的外耦合效率的任何差异之后,器件的外量子效率。例如,外量子效率为5%的器件,外耦合效率比在此所述的器件好3倍,则“未改进外量子效率”为1.33%(5%的三分之一)。对于在此所述的典型器件的典型外耦合效率是约20-30%。存在外耦合效率好于在此所述器件的器件结构,和预期随时间产生外耦合效率的改进。这样的改进提高外量子效率,但应当不影响“未改进”外量子效率,和具有这样改进的器件属于本发明的范围。

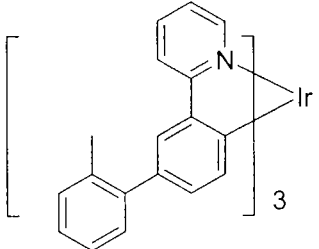
[000163]“稳定性”可以采用许多方式测量。一种稳定性测量是电致发光器件的操作稳定性,它可以按照操作半衰期测量。除非另外说明,操作半衰期是在恒定电流下和在室温下器件亮度从初始亮度( $L_0$ )衰减到50%它的初始亮度( $L_{0.5}$ )要求的时间。操作半衰期依赖于在其下操作器件的亮度,这是由于更高的亮度通常对应于特定器件中的更快速衰减。亮度可以采用 $\text{cd}/\text{m}^2$ 测量。在约 $10700\text{cd}/\text{m}^2$ 优选约 $12000\text{cd}/\text{m}^2$ ,更优选约 $16000\text{cd}/\text{m}^2$ ,最优选约 $17000\text{cd}/\text{m}^2$ 或更高的初始亮度下,根据本发明的实施方案的器件的操作半衰期可有利地超过约50小时,优选约100小时,更优选约200小时。

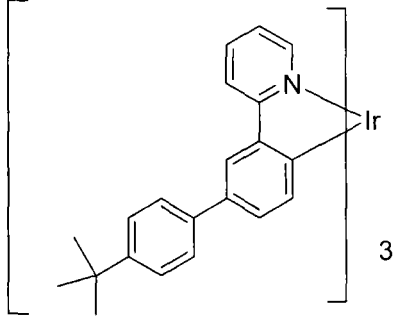
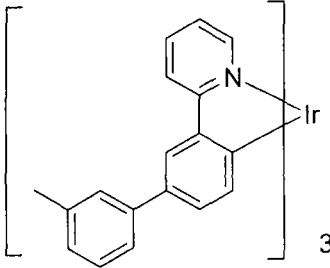
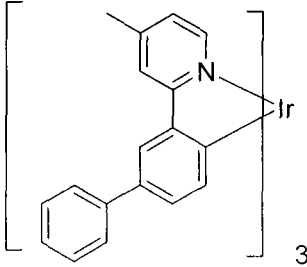
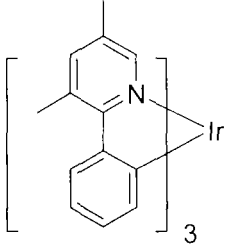
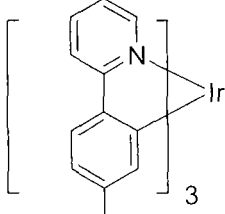
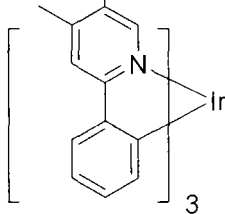
[000164]本发明的发射材料可包括通式I的化合物使得器件在约0.1-约 $1000\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下的未改进外量子效率为至少约10%;和在至少约 $10700\text{cd}/\text{m}^2$ 的初始亮度下的寿命为至少约50小时。在另一个实施方案中,发射材料可包括通式I的化合物使得器件在约0.1-约 $1000\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下的未改进外量子效率为至少约15%,优选至少约20%;和在至少约 $10700\text{cd}/\text{m}^2$ 的初始亮度下的寿命为至少约50小时。在还另一个实施方案中,发射层可以与包括分子偶极矩小于

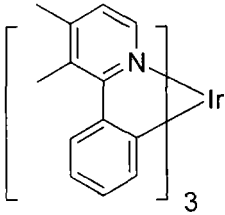
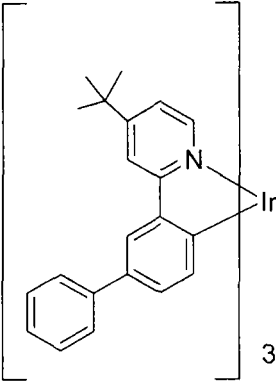
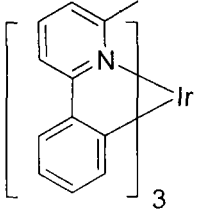
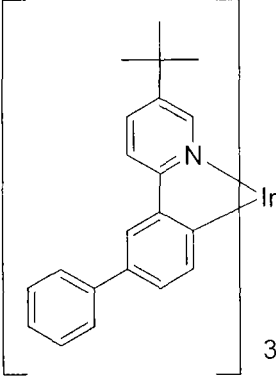
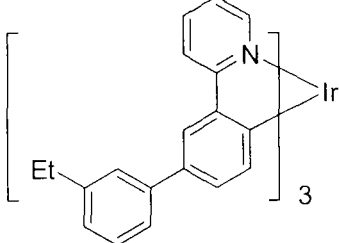
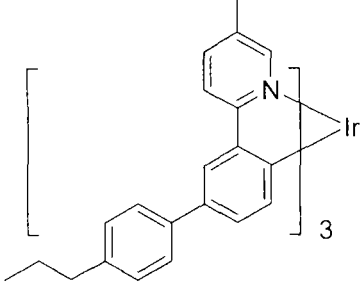
约 2.0 德拜的材料的电子传输层直接接触，使得器件在约 0.1-约 1000mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下的外量子效率为至少约 10%。

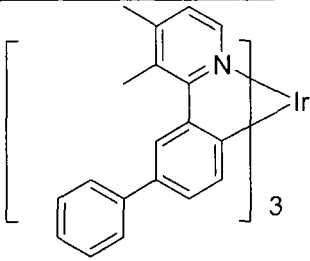
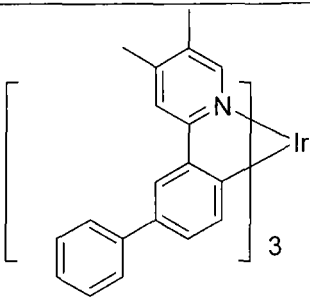
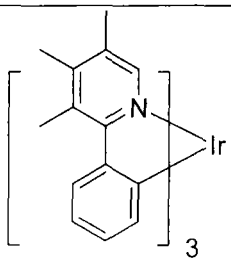
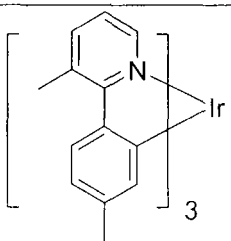
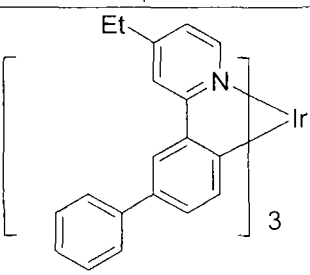
[000165] 在一个实施方案中，相信邻近发射层使用包括具有零或低分子偶极矩 (TPD) 的芳族烃的第二电子传输层 (ETL2) 可进一步提高器件性能，如在 U.S. 专利申请系列号 10/785,287 中所公开，该文献在此全文引入作为参考。不希望采用本发明如何起作用的特定理论限制所有的实施方案，相信此对称能量结构可改进电子从 ETL2 进入发射层的注入。(ETL2) 可以与阴极直接接触，或可以有有机增强层和阴极之间存在单独的有机层。可以使用其它芳族烃材料。

[000166] 在本发明的一些实施方案中，各种烷基和芳基取代在蒸发温度，溶解度，能级，器件效率方面提供宽范围的调节性，和是化学上和在器件操作中是稳定的官能团。例如，在一些实施方案中，通过适当取代苯基吡啶配体的 (或组合) 吡啶或苯基环上一个或多个烷基 (即甲基，乙基，叔丁基) 和然后环金属化到金属中心上以得到用于 OLED 器件的掺杂剂发射体，观察的性能得到材料和器件性能中的不可预料改进，该性能包括升华性 (更低的分解温度和舟皿中的剩余残余物)，溶解度，颜色调节性，器件稳定性，和器件效率。可以细调节发射颜色以得到更大的饱和和更所需的 CIE 颜色要求。例如，4',5'-二甲基取代 PPY 三铱发射体，当与未取代 Ir(ppy)<sub>3</sub> 比较时显示发射的 15nm 蓝色移动和 3',4'-二甲基取代 PPY 三铱发射体显示改进的器件稳定性。本发明的烷基和芳基取代发射材料的一些例子具有如下化学结构：

化合物	结构
XIV	

XV	
XVI	
XVII	
XVIII	
XIX	
XX	

XXI	
XXII	
XXIII	
XXIV	
XXV	
XXVI	

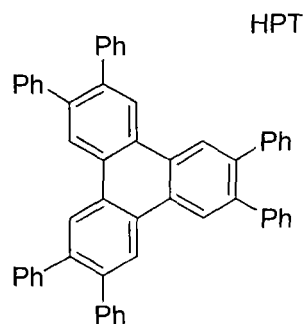
XXVII	
XXVIII	
XXIX	
XXX	
XXXI	

[000167]理解在此所述的各种实施方案仅作为例子，和不希望限制本发明的范围。例如，在此描述的许多材料和结构可以由其它材料和结构取代而不背离本发明的精神。理解关于本发明为什么起作用的各种理论不希望是限制性的。例如，涉及电荷转移的理论不希望是限制性的。

[000168]材料定义：

[000169]在此使用的缩写表示材料如下：

- [000170]CBP: 4,4'-N,N-二咔唑-联苯
- [000171]m-MTDATA: 4,4',4''-三(3-甲基苯基苯基氨基)三苯基胺
- [000172]Alq<sub>3</sub>: 8-三-羟基喹啉铝
- [000173]Bphen: 4,7-二苯基-1,10-菲咯啉
- [000174]n-BPhen: n-掺杂 BPhen(采用锂掺杂)
- [000175]F<sub>4</sub>-TCNQ: 四氟-四氰基-醌二甲烷(quinodimethane)
- [000176].p-MTDATA: p-掺杂 m-MTDATA(由 F<sub>4</sub>-TCNQ 掺杂)
- [000177]Ir(ppy)<sub>3</sub>: 三(2-苯基吡啶)-铱
- [000178]Ir(ppz)<sub>3</sub>: 三(1-苯基吡唑合,N,C(2'))铱(III)
- [000179]BCP: 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉
- [000180]TAZ: 3-苯基-4-(1'-萘基)-5-苯基-1,2,4-三唑
- [000181]CuPc: 铜酞菁
- [000182]ITO: 氧化铟锡
- [000183]NPD: N,N'-二苯基-N,N'-二(1-萘基)-联苯胺
- [000184]TPD: N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲苯基)-联苯胺
- [000185]BA1q: 铝(III)双(2-甲基-8-羟基喹啉合)4-苯基酚盐
- [000186]mCP: 1,3-N,N-二咔唑-苯
- [000187]DCM: 4-(二氰基亚乙基)-6-(4-二甲基氨基苯乙烯基-2-甲基)-4H-吡喃
- [000188]DMQA: N,N'-二甲基喹吖啶酮
- [000189]PEDOT:PSS: 聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)与聚苯乙烯磺酸盐(PSS)的含水分散体
- [000190]HPT: 2,3,6,7,10,11-六苯基三亚苯基:

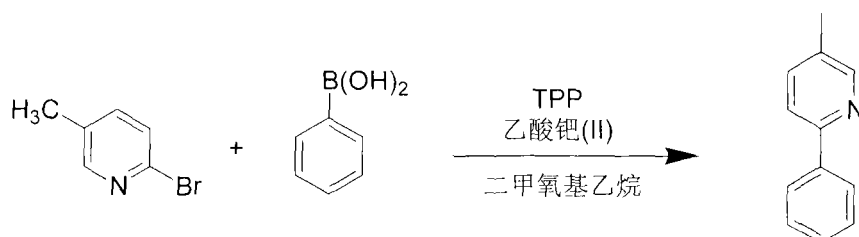


[000191] 试验:

[000192] 现在描述本发明的具体代表性实施方案, 包括如何可以实施这样的实施方案。理解具体的方法, 材料, 条件, 工艺参数, 设备等不必须限制本发明的范围。

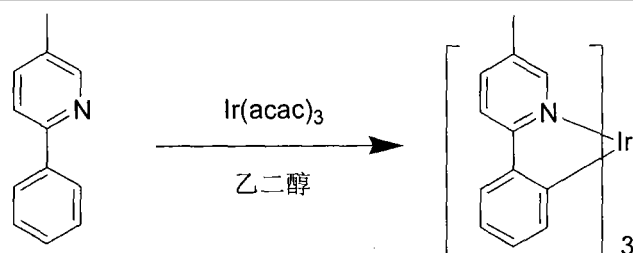
[000193] 化合物 I: 三 [5-甲基-2-苯基吡啶-N, C<sup>2'</sup>] 铱 (III) [Ir (5'-Meppy)<sub>3</sub>] 合成

[000194] 步骤 1: 合成 3-甲基-6-苯基吡啶



[000195] 向 2L 烧瓶中, 45.0g (262mmol) 6-溴-3-甲基吡啶, 38.3g (314mmol) 苯基硼酸, 1.47g (6.54mmol) 乙酸钙, 6.86g (26.2mmol) 三苯基膦和 353mL 2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 加入 405mL 二甲氧基乙烷。将混合物在回流下加热 20 小时和冷却到室温。将水相采用 200mL 乙酸乙酯萃取两次。然后将结合的有机萃取物采用盐水萃取和通过硫酸镁干燥。将滤液在真空中蒸发和将获得的油由 Kugelrohr 蒸馏 (190°C, 500 微米) 精制以得到 37.2g (84.1% 收率) 为白色固体的 3-甲基-6-苯基吡啶。

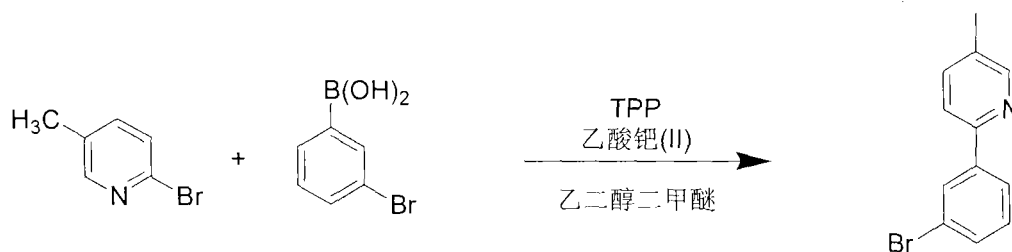
[000196] 步骤 2: 合成三 [5-甲基-2-苯基吡啶-NC<sup>2'</sup>] 铱 (III)



向包含 40mL 乙二醇在 180℃ 下脱气，然后冷却到室温的 100mL 圆底烧瓶中加入 3.0g (17.7mmol) 3-甲基-6-苯基吡啶和 2.18g (4.43mmol) Ir(acac)<sub>3</sub>。将反应混合物在 175℃ 下在 N<sub>2</sub> 下搅拌 20 小时。将冷却的材料然后倾入 EtOH 并将固体由过滤收集和采用 EtOH 清洗。将这些固体溶于 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 和在硅胶柱上使用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/己烷作为洗脱剂精制。将纯馏分蒸发出溶剂并将固体从 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 再结晶以在过滤，MeOH 清洗和干燥之后得到 ~1g 产物。将固体完全真空蒸发以得到 0.50g Ir(5'-Meppy)<sub>3</sub> (98.9% 测定) 和由 NMR 确认为面异构体。

[000197] 化合物 II: 三[2-(联苯-3-基)-5-甲基吡啶]铱(III) [Ir(5'-Me-5-Phppy)<sub>3</sub>] 合成

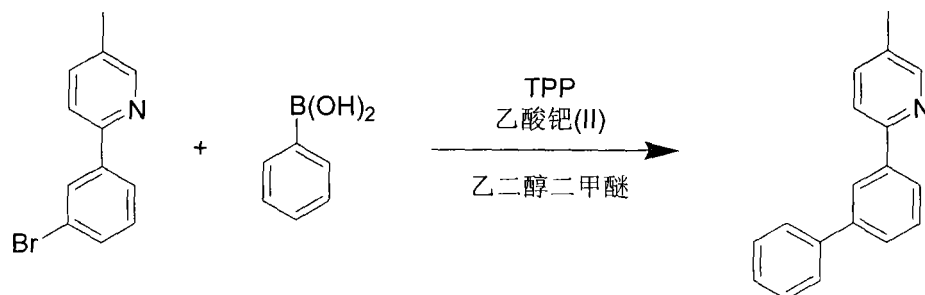
[000198] 步骤 1: 合成 2-(3-溴苯基)-5-甲基吡啶



[000199] 将 2-溴-5-甲基吡啶 (46.1g, 267mmol), 3-溴苯基硼酸 (35.8g, 178mmol), 乙酸铱(H) (1.00g, 4.4mmol), 三苯基膦 (4.67g, 17.8mmol), 和碳酸钾 (67.8g, 491mmol) 与 370mL 乙二醇二甲基醚和 245mL 水在装配温度探头, 回流冷凝器, 和磁性搅拌棒的 1000mL 圆底烧瓶中混合。将溶液在回流下在氮气下加热 16h。然后将冷却的反应混合物放入分液漏斗, 和加入 100mL 乙酸乙酯。抛弃水层。有机层采用氯化钠饱和溶液萃取两次, 通过硫酸镁干燥, 和蒸发到干燥。在将

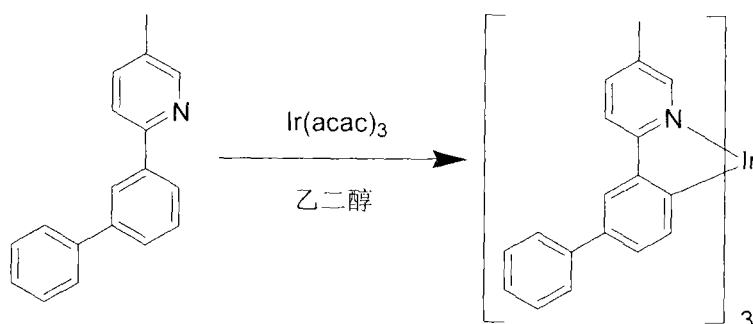
过度 2-溴-5-甲基吡啶在真空中在 110℃ 下蒸馏出之后, 将 2-(3-溴苯基)-5-甲基吡啶在 200℃ 下蒸馏以得到 30.1g (68.1% 收率) 淡橙色液体, 它用于下一步骤而没有进一步的精制。

[000200] 步骤 2: 合成 2-联苯-3-基-5-甲基吡啶



[000201] 将 2-(3-溴苯基)-5-甲基吡啶 (14.0g, 61mmol), 苯基硼酸 (8.8g, 72mmol), 乙酸钙 (II) (0.34g, 1.5mmol), 三苯基膦 (1.6g, 6.1mmol), 和碳酸钾 (22.3g, 162mmol) 与 120mL 乙二醇二甲基醚和 80mL 水在装配温度探头, 回流冷凝器, 和磁性搅拌棒的 500mL 圆底烧瓶中混合。然后将溶液在回流下在氮气下加热 16h。将冷却的反应混合物放入分液漏斗, 和加入 100mL 乙酸乙酯。抛弃水层。有机层采用氯化钠饱和溶液萃取两次, 通过硫酸镁干燥, 和蒸发到干燥。在 115℃ 下由真空蒸馏脱除几种杂质之后, 在 190℃ 下的蒸馏得到 13.7g 为粘性淡黄色液体的 2-联苯-3-基-5-甲基吡啶, 它进一步在硅胶柱上采用乙酸乙酯/己烷精制以得到 12.8g (87.1% 收率) 为白色固体的 2-联苯-3-基-5-甲基吡啶。

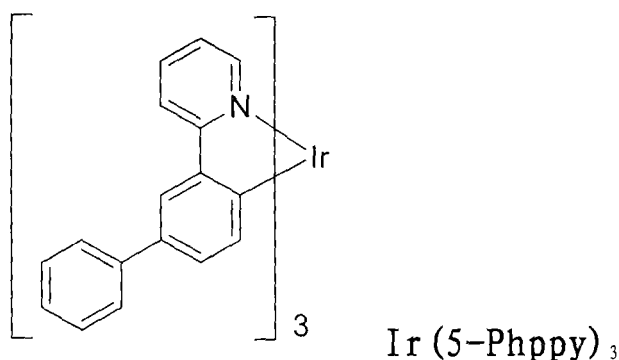
[000202] 步骤 3: 合成三 [2-(联苯-3-基)-5-甲基吡啶-N, C<sup>2'</sup>] 铱 (III)



向装配温度探头，回流冷凝器，氮气入口，和机械搅拌器的 100mL 三颈圆底烧瓶中加入 30mL 乙二醇。然后在回流下通过溶剂鼓氮气 1h，在该时间之后加入 2-联苯-3-基-5-甲基吡啶 (7.75g, 31.6mmol)。在溶液变均匀之后，加入  $\text{Ir}(\text{acac})_3$  (3.87g, 7.9mmol)。将反应混合物在回流下在氮气下加热 24h，和淡黄色沉淀物。将甲醇 (60mL) 加入冷却的反应混合物中，和将沉淀物由真空过滤收集和采用甲醇洗涤以得到 5.7g (78.1% 收率) 三 [2-(联苯-3-基)-5-甲基吡啶-N, C<sup>2'</sup>] 铱 (III)。

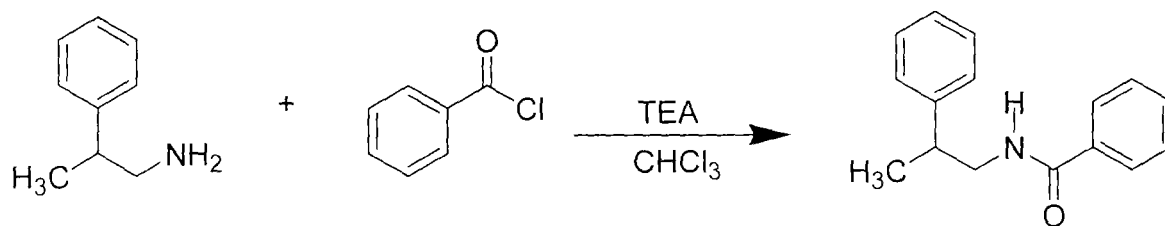
[000203] 化合物 III: 对比例化合物, 三 (2-[3-联苯]吡啶) 铱 (III):  $[\text{Ir}(\text{5-Phppy})_3]$  合成

[000204]  $[\text{Ir}(\text{5-Phppy})_3]$  由 U. S. 申请公开 No. 2004/0086743, 实施例 1 中描述的方法合成, 以得到三 (2-[3-联苯]吡啶) 铱 (III):



[000205] 化合物 IV: *fac*-三 [1-苯基-4-甲基异喹啉合-N, C<sup>2'</sup>] 铱 (III)  $[\text{Ir}(\text{4-Me-1-piq})_3]$  合成

[000206] 步骤 1: 合成 N-(2-苯基丙基) 苯甲酰胺



向 1-氨基-2-苯基丙烷 (25.0g, 0.185mol) 和三乙胺 (18.2g,

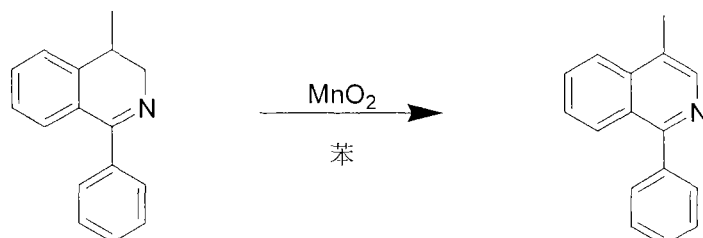
0.185mol) 在 150mL 氯仿中的溶液中在氮气下滴加苯甲酰氯 (26.0g, 0.185mol) 在 150mL 氯仿中的溶液。在加料完成之后, 将反应混合物在回流下加热 1 小时。然后将溶液采用水洗涤和将有机层通过硫酸镁干燥。溶剂的脱除得到 42.0g (95%) 为白色粉末的 N-(2-苯基丙基) 苯甲酰胺。

[000207] 步骤 2: 合成 1-苯基-4-甲基-3,4-二氢异喹啉



[000208] 向氯氧化磷 (224g, 136mL, 1.46mol) 和五氧化磷 (136g, 0.480mol) 在 410mL 干燥二甲苯中的悬浮液中加入 N-(2-苯基丙基) 苯甲酰胺 (40g, 0.167mol)。将悬浮液采用搅拌在回流下在氮气下加热 4h。在冷却到室温之后, 蒸馏出溶剂。然后将反应容器放入冰浴, 并将残余物溶于冰水。采用 50% 含水氢氧化钾的碱化得到白色沉淀物, 然后将它采用二氯甲烷搅拌和过滤。抛弃固体。在通过硫酸镁干燥之后, 二氯甲烷由旋转蒸发脱除, 得到 29.0g (78%) 为黄色油的 1-苯基-4-甲基-3,4-二氢异喹啉, 它用于下一步反应而没有进一步的精制。

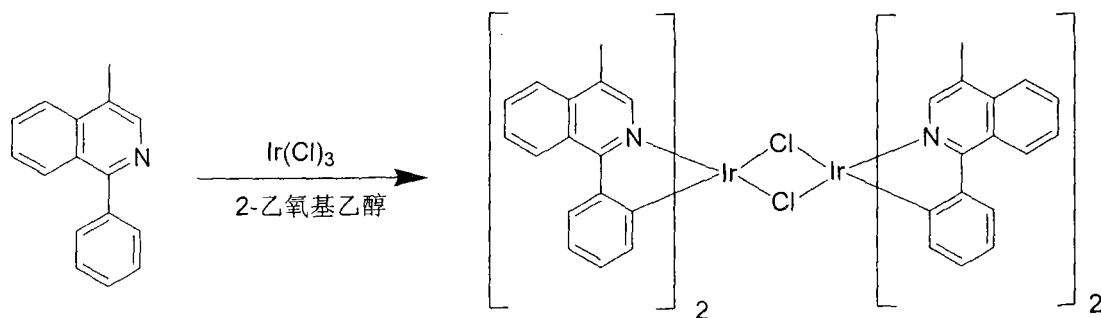
[000209] 步骤 3: 合成 1-苯基-4-甲基异喹啉



[000210] 向活化二氧化镁 (270g, 0.132mol) 在 550mL 苯中的悬浮液中采用搅拌加入 1-苯基-4-甲基-3,4-二氢异喹啉 (29.0g,

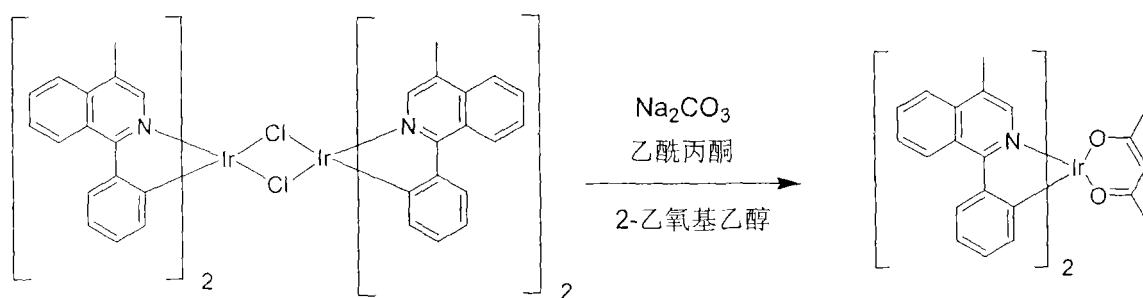
0.131mol)。将反应混合物在回流下加热 16 小时。将二氧化镁由真空过滤脱除和采用二氯甲烷洗涤。溶剂的蒸发得到 12.2g (42%) 纯黄色晶体 1-苯基-4-甲基异喹啉。

[000211] 步骤 4: 合成双 [1-苯基-4-甲基异喹啉合-N, C<sup>2'</sup>] 铱 (III)  $\mu$ -二氯-桥接二聚体



将 1-苯基-4-甲基异喹啉 (6.0g, 27.4mmol) 和氯化铱 (5.0g, 13.7mmol) 在 75mL 2-乙氧基乙醇和 20mL 水的悬浮液在回流下在氮气下加热 36h, 得到红色沉淀物, 在冷却之后将该沉淀物由真空过滤收集和采用甲醇洗涤, 随后己烷洗涤, 得到 6.5g (67%) 双 [1-苯基-4-甲基异喹啉合-N, C<sup>2'</sup>] 铱 (III)  $\mu$ -二氯-桥接二聚体。

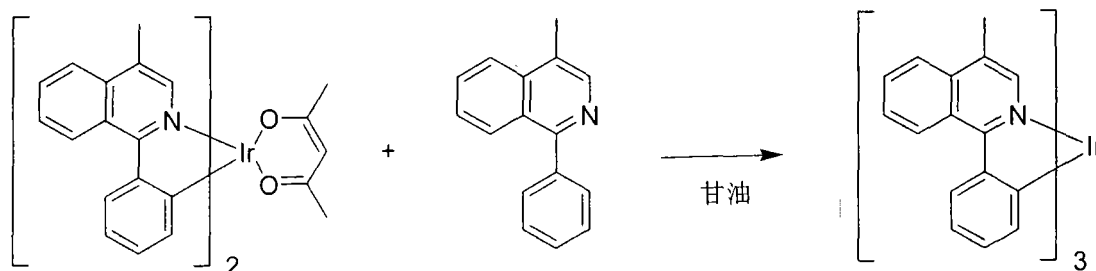
[000212] 步骤 5-双 (1-苯基-4-甲基异喹啉合-N, C<sup>2'</sup>) 铱 (III) 乙酰丙酮:



[000213] 将双 [1-苯基-4-甲基异喹啉合-N, C<sup>2'</sup>] 铱 (III)  $\mu$ -二氯-桥接二聚体 (6.5g, 4.9mmol), 乙酰丙酮 (4.9g, 49mmol), 和碳酸钠 (10.3g, 98mmol) 在 160mL 2-乙氧基乙醇的悬浮液在回流下在氮气下

加热 14 小时。在冷却之后，将产物由真空过滤收集和采用水，随后甲醇洗涤，得到 2.6g (37%) 双(1-苯基-4-甲基异喹啉合-N, C<sup>2'</sup>) 铱乙酰丙酮。

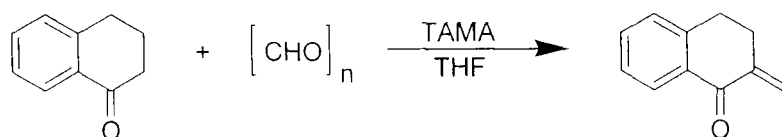
[000214] 步骤 6: 三[1-苯基-4-甲基异喹啉合-N, C<sup>2'</sup>] 铱 (III)



[000215] 将双(1-苯基-4-甲基异喹啉合-N, C<sup>2'</sup>) 铱(乙酰丙酮) (2.3g, 3.1mmol) 和 1-苯基-4-甲基异喹啉 (2.7g, 12.3mmol) 的悬浮液采用搅拌在 50mL 甘油中在氮气下加热 24 小时，得到 1.9g (73%) 粗铱，三[1-苯基-4-甲基异喹啉合-N, C<sup>2'</sup>] 铱 (III)。在硅胶柱上使用 70/30 二氯甲烷/己烷作为流动相的精制得到 0.9g (33% 收率)。然后将产物 (375mg) 由真空蒸发精制 (Z1 = 180°C, Z2 = 220°C, Z3 = 280°C,  $1 \times 10^{-5}$  torr)，得到 100mg 所需产物。

[000216] 化合物 V: *fac*-三[3-甲基-5,6-二氢苯并[h]喹啉合-N, C<sup>2'</sup>] 铱 (III) [Ir(3-Me-dhbq)<sub>3</sub>] 合成

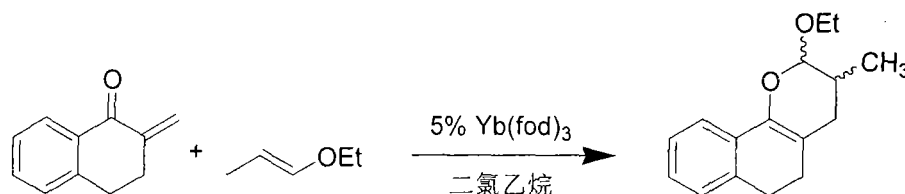
[000217] 步骤 1: 2-亚甲基-3,4-二氢萘-1-酮



[000218] 向低聚甲醛 (46.2g, 1.54mol) 和三氟乙酸 N-甲基苯胺鎓 (TAMA, 46.2g, 1.54mol) 在 340mL 干燥 THF 中的悬浮液中加入  $\alpha$ -四氢萘酮 (50g, 0.342mol)。将溶液在回流下在氮气下采用搅拌加热 4h，在该时间期间溶解低聚甲醛。在冷却之后，将乙醚 (700mL) 加入反应混合物。将溶剂从反应混合物分离和采用 500mL 饱和碳酸氢钠洗涤。将

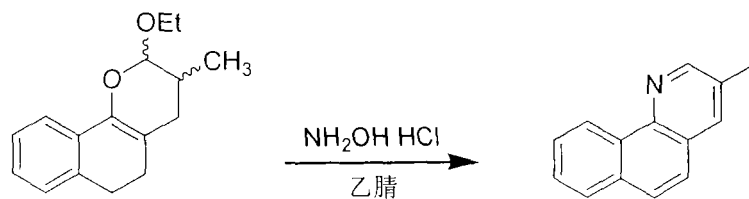
另外的乙醚加入反应混合物，分离和用于反萃取含水碳酸氢钠层。将结合的有机层通过硫酸镁干燥，和然后将溶液浓缩到大约 300mL 体积和通过 Celite 过滤。醚的完全蒸发得到 50g (90%) 粗 2-亚甲基-3,4-二氢萘-1-酮，它立即用于下一步反应以防止产物的聚合。

[000219] 步骤 2: 2-乙氧基-3-甲基-3,4,5,6-四氢苯并[h]色烯



[000220] 将 2-亚甲基-3,4-二氢萘-1-酮 (44.9g, 282mmol) 三(6,6,7,7,8,8,8-七氟 2,2-二甲基-3,5-octanedionato) 镱 [Yb(fod)<sub>3</sub>, 15.0g, 14.2mmol]，和乙基丙烯基醚 (300g, 390mL, 3.5mol) 在 830mL 二氯乙烷中的溶液在回流下在氮气下采用搅拌加热 20 小时。溶剂的蒸发留下 200g 棕色液体，将该液体在硅胶柱上采用 15/85 乙酸乙酯/己烷作为洗脱剂精制，得到 140g 产物，使用该产物而没有进一步的精制。

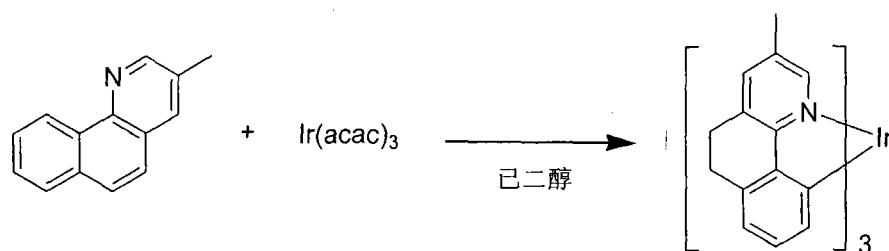
[000221] 步骤 3: 3-甲基-5,6-二氢苯并[h]喹啉



[000222] 向盐酸羟基胺 (46.1g, 0.663mol) 在 1070mL 乙腈中的悬浮液加入来自步骤二的 2-乙氧基-3-甲基-3,4,5,6-四氢苯并[h]色烯 (140g, 0.265mol)。将反应混合物在回流下在氮气下采用搅拌加热 16h。乙腈的蒸发，随后产物的真空蒸馏得到 34.5g 粗产物，该粗产物由硅胶色谱采用 5/95 乙酸乙酯/己烷作为洗脱剂进一步精制，得到 23.2g (45%) 为黄色液体的 5,6-二氢苯并[h]喹啉。

[000223] 步骤 4: *fac*-三[3-甲基-5,6-二氢苯并[h]喹啉合-N,C<sup>2'</sup>]

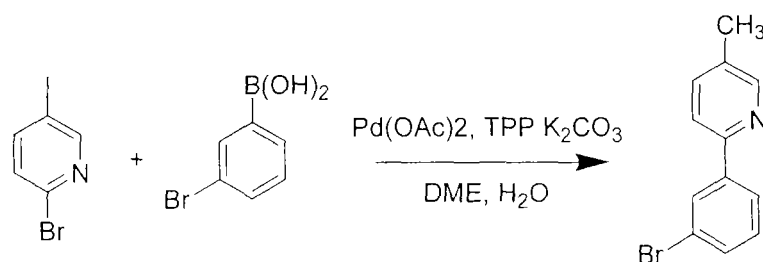
## 铱(III)



[000224] 向 50mL 乙二醇中在回流下在氮气气氛下加入 10.2g (52.2mmol) 3-甲基-5,6-二氢苯并[h]喹啉。然后向此溶液中加入 6.4g (13.1mmol)  $\text{Ir}(\text{acac})_3$ ，并将反应混合物在回流下保持 3h，得到黄色沉淀物的形成。然后将混合物冷却和采用甲醇洗涤，并将产物由真空过滤收集和采用甲醇洗涤，得到 6.0g (59%) 黄色粉末，该粉末由硅胶柱色谱使用 70/30 二氯甲烷/己烷作为洗脱剂精制，得到 3.8g (37%) 产物，然后将该产物从 140mL 1,2-二氯苯再结晶以得到 3.3 (32%) 黄色针状物。真空蒸发 ( $Z_1 = 190^\circ\text{C}$ ,  $Z_2 = 220^\circ\text{C}$ ,  $Z_3 = 275^\circ\text{C}$ ,  $1 \times 10^{-5}\text{torr}$ ) 得到 2.4g (24%) 纯产物。

[000225] 化合物 VI: *fac*-三 [2-(2'-甲基联苯-3-基)吡啶合-N, C<sup>2'</sup>] 铱(III) ( $\text{Ir}[5'\text{-Me-5-(2-MePh)ppy}]_3$ ) 合成

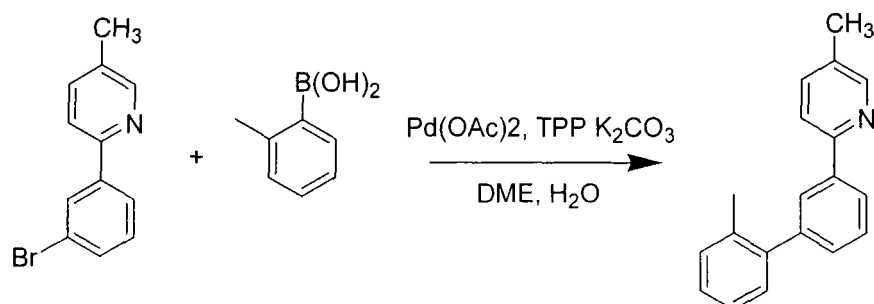
[000226] 步骤 1: 2-(3-溴苯基)-5-甲基吡啶



[000227] 向 2-溴-5-甲基吡啶 (46.1, 267mmol), 3-溴苯基硼酸 (35.8g, 178mmol), 乙酸钯(H) (1.0g, 4.4mmol), 和三苯基膦 (4.8g, 18.3mmol) 在二甲氧基乙烷 (370mL) 中的溶液加入碳酸钾 (67.8g, 491mmol) 在 245mL 水中的溶液。将反应混合物在回流下在氮气下加热 16h 和冷却。加入乙酸乙酯，和抛弃水相。在通过硫酸镁干燥之后有

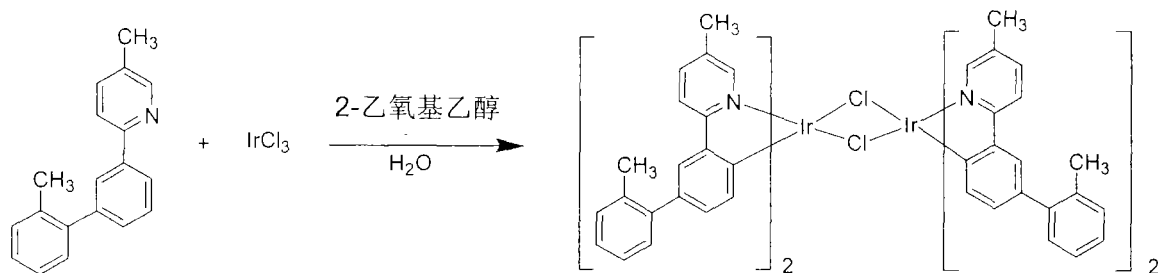
机相的蒸发得到棕色液体，从该液体将过量 2-溴-5-甲基吡啶在真空中在 110℃ 下蒸馏。在 200℃ 下的进一步真空蒸馏得到 30.1g (68%) 为淡棕色液体和 2-(3-溴苯基)-5-甲基吡啶。

[000228] 步骤 2: 2-(2'-甲基联苯-3-基)-5-甲基吡啶



[000229] 向 2-(3-溴苯基)-5-甲基吡啶 (26.4g, 106mmol), 邻甲基苯基硼酸 (17.4g, 128mmol), 乙酸钯 (H) (0.60g, 2.7mmol), 和三苯基膦 (2.8g, 10.7mmol) 在 215mL 二甲氧基乙烷中的溶液加入碳酸钾 (39.7g, 287mmol) 在 145mL 水中的溶液。将反应混合物在回流下在氮气下加热 16h 和冷却。加入乙酸乙酯, 和抛弃水相。在通过硫酸镁干燥之后有机相的蒸发得到黄色液体, 然后将该液体在 160℃ 下经历真空蒸馏以去除大部分杂质。在 220℃ 下的进一步蒸馏得到 29.9g 无色液体, 将该液体由硅胶柱色谱采用 10/90 乙酸乙酯/己烷作为洗脱剂进一步精制以得到 22.5g (81%) 为无色粘性液体的纯 2-(2'-甲基联苯-3-基)吡啶。

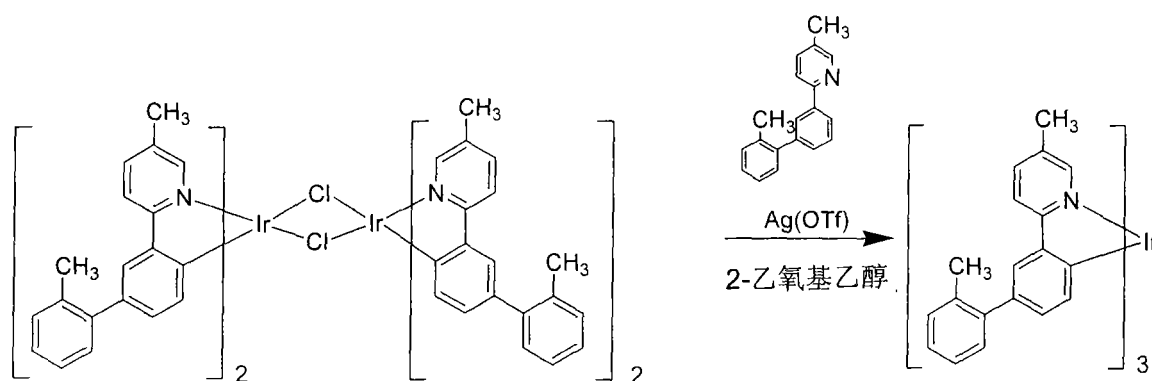
[000230] 步骤 3: 二聚体



[000231] 向 2-乙氧基乙醇 (95mL) 和水 (25mL) 的混合物中加入

11.0g (42.4mmol) 2-(2'-甲基联苯-3-基)吡啶和 7.9g (21.2mmol)  $\text{IrCl}_3$ 。将反应混合物在氮气气氛下在回流下加热 50h 和冷却。将形成的黄色沉淀物由真空过滤收集和采用甲醇和乙酸乙酯洗涤以得到 11.0g (70%) 氯桥接二聚体。

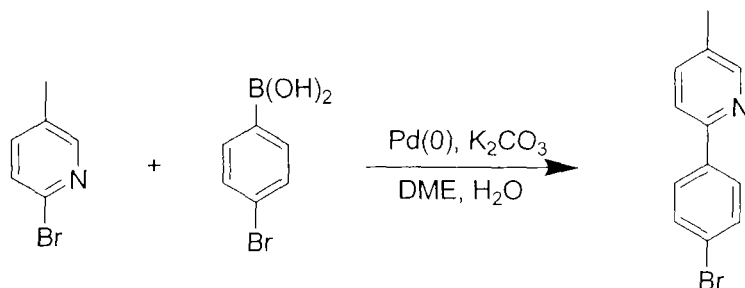
[000232] 步骤 4: *fac*-三 [2-(2'-甲基联苯-3-基)吡啶合-N, C<sup>2'</sup>] 铱 (III)



[000233] 将二聚体 (11.0g, 7.4mmol), 三氟甲磺酸银 (14.7mmol), 和 2-(2'-甲基联苯-3-基)吡啶 (7.6g, 29.3mmol) 在 160mL 2-乙氧基乙醇中的悬浮液在氮气气氛下在 95°C 下加热 60h 和然后冷却。将沉淀物由真空过滤收集和采用甲醇洗涤以得到 13.2g 粗产物, 将该粗产物采用 50/50 二氯甲烷/己烷作为洗脱剂经历硅胶柱色谱, 使 4.5g 纯产物加到 4.1g 更不纯馏分中。将纯馏分从 60mL 90/10 甲苯/己烷混合物再结晶以得到 3.4g (24%) 产物, 然后将该产物在真空中蒸发以得到 0.9g (6%) 纯 *fac*-三 [2-(2'-甲基联苯-3-基)吡啶] 铱 (III)。

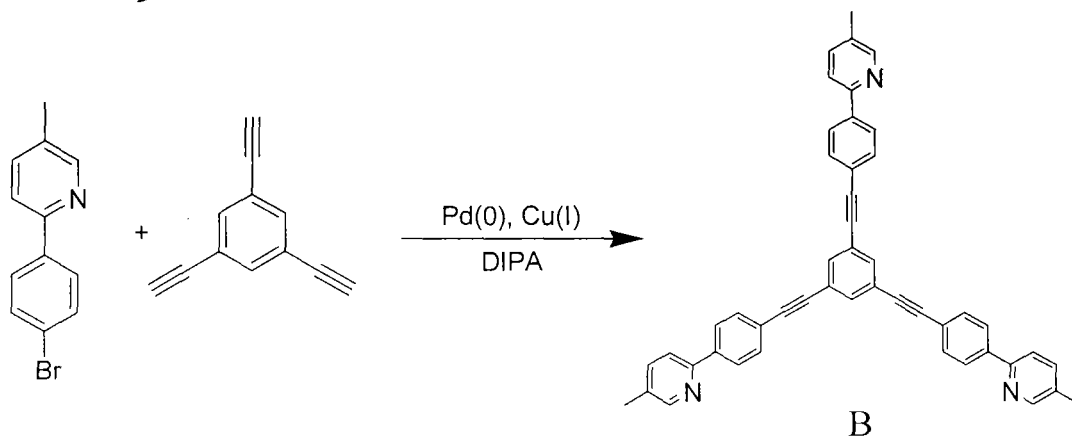
[000234] 化合物 VII: 六齿配体配合物合成

[000235] 步骤 1: 2-(4-溴苯基)-5-甲基吡啶



[000236] 向 500mL 圆底烧瓶中，加入 4-溴苯基硼酸 (25.0g, 0.125), 2-溴-5-甲基吡啶 (20.0g, 0.114mol), 钯(0)四-三苯基膦 (4.0g, 0.0035mol), 碳酸钾 (47.0g, 0.34mol), 1,2-二甲氧基乙烷 (120mL) 和水 (120mL)。将混合物在氮气气氛下加热到回流下 18 小时。在反应冷却下来之后，加入 100mL 水和 150mL 乙酸乙酯。将混合物在分液漏斗中分离。将有机相收集，结合和蒸发。将混合物使用 Kugelrohr 蒸馏以获得为白色固体的 2-(4-溴苯基)-5-甲基吡啶 (26.0g)，将它由己烷中的再结晶进一步精制。

[000237] 步骤 2



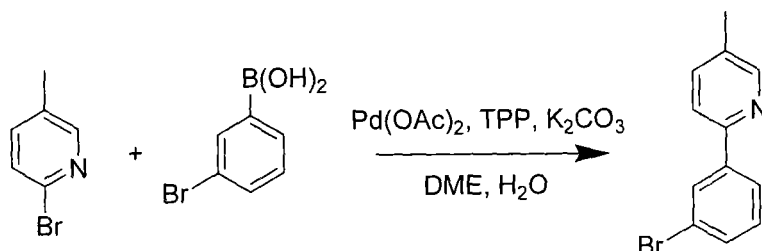
[000238] 将 2-(4-溴苯基)-5-甲基吡啶 (9.3g, 0.038mol) 加入如下物质的混合物：干燥甲苯 (70mL)，干燥二异丙基胺 (70mL)，1,3,5-三乙炔基苯 (2.0g, 0.0133mol)，钯(0)四苯基膦 (1.4g, 0.0012mol)，CuI (0.15g) 在干燥三颈反应烧瓶中加入。将混合物在氮气下在室温下搅拌 3 小时，和然后加热到 60°C 下 2 天。将反应混合物冷却下来和由硅胶柱色谱使用二氯甲烷/乙酸乙酯作为洗脱剂精制。将纯馏分收集和浓缩以得到为白色固体的化合物 B (8.0g)。

[000239] 步骤 3



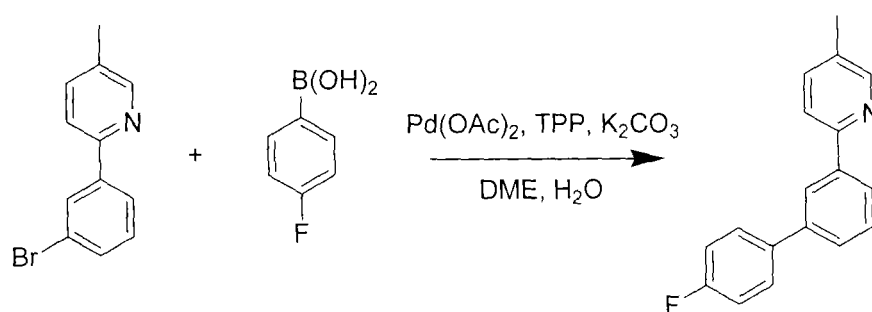
铱(III) (“Ir [5'-Me-5-(4-FPh) ppy]<sub>3</sub>”)合成

[000244] 步骤 1: 2-(3-溴苯基)-5-甲基吡啶



[000245] 向 500mL 反应烧瓶中一起加入 2-溴-5-甲基吡啶 (46.1g, 267mmol), 3-溴苯基硼酸 (35.8g, 178mmol), 乙酸钯(II) (1.0g, 4.4mmol), 三苯基膦 (4.8g, 18.3mmol), 二甲氧基乙烷 (370mL) 和碳酸钾 (67.8g, 491mmol) 在 245mL 水中的溶液。将反应混合物在回流下在氮气下加热 16h 和冷却。加入乙酸乙酯, 和抛弃水相。在通过硫酸镁干燥之后有机相的蒸发得到棕色液体, 从该液体将过量 2-溴-5-甲基吡啶在真空中在 110℃ 下蒸馏。在 200℃ 下的进一步真空蒸馏得到 30.1g (68%) 为淡棕色液体的 2-(3-溴苯基)-5-甲基吡啶。

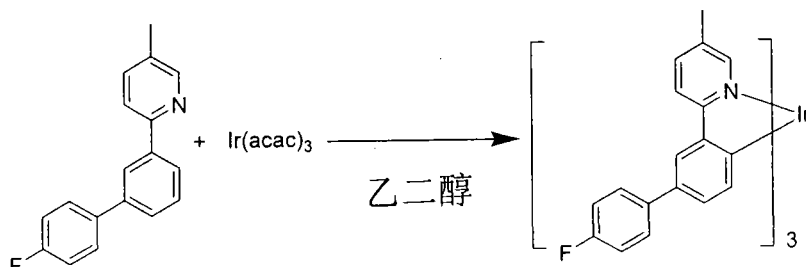
[000246] 步骤 2: 2-(4'-氟联苯-3-基)-5'-甲基吡啶



[000247] 在 500mL 反应烧瓶中一起加入 2-(3-溴苯基)-5-甲基吡啶 (10. g, 40mmol), 4-氟苯基硼酸 (6.7g, 48mmol), 乙酸钯(II) (0.22g, 1.0mmol), 和三苯基膦 (1g, 4.0mmol) 在 200mL 二甲氧基乙烷和碳酸钾 (12.7g, 120mmol) 在 100mL 水中的溶液。将反应混合物在回流下在氮气下加热 16h 和冷却。加入乙酸乙酯, 和抛弃水相。将溶剂在真空中

脱除和由硅胶柱色谱采用 50/50 乙酸乙酯/己烷作为洗脱剂精制以得到 9.0g (91%) 为无色粘性液体的 2-(4'-氟联苯-3-基)-5'-甲基吡啶。

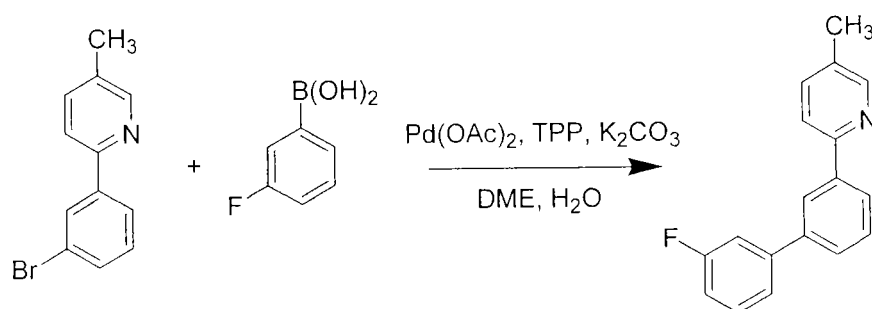
[000248] 步骤 3: *fac*-三 [2-(4'-氟联苯-3-基)-5-甲基吡啶] 铱 (III)



[000249] 向乙二醇 (100mL) 中加入 2.8g (10.6mmol) 2-(4'-氟联苯-3-基)-5-甲基吡啶和 1.7g (3.6mmol)  $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 。将反应混合物在氮气气氛下在回流下加热 24 小时和冷却到室温。将形成的黄色沉淀物由真空过滤收集和采用甲醇随后己烷洗涤以得到 1.4g (40%) 所需产物。将粗产物由硅胶柱使用二氯甲烷作为洗脱剂精制, 随后使用 2-甲氧基乙氧基乙醇作为溶剂再结晶。

[000250] 化合物 IX: *fac*-三 [2-(3'-氟联苯-3-基)吡啶] 铱 (III) (“ $\text{Ir}[5'\text{-Me-5-(3-FPh)ppy]}_3$ ”) 合成

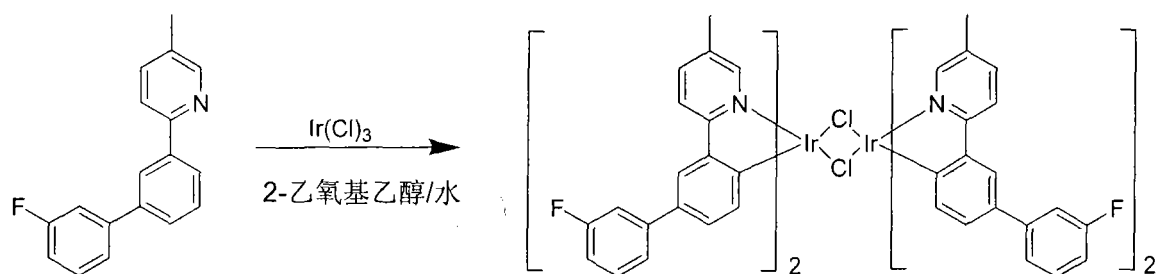
[000251] 步骤 1: 2-(3'-氟联苯-3-基)吡啶



[000252] 向包含二甲氧基乙烷 (120mL) 和水 (80mL), 装配搅拌棒, 温度探头, 和氮气入口的 500mL 三颈圆底烧瓶中加入 2-(3-溴苯基)-5-甲基吡啶 (14.7g, 60mmol), 3-氟苯基硼酸 (10.0g, 72mmol), 乙酸钯 (II) (0.335g, 1.5mmol), 三苯基膦 (1.56g, 6.0mmol), 碳酸钠 (17.0g,

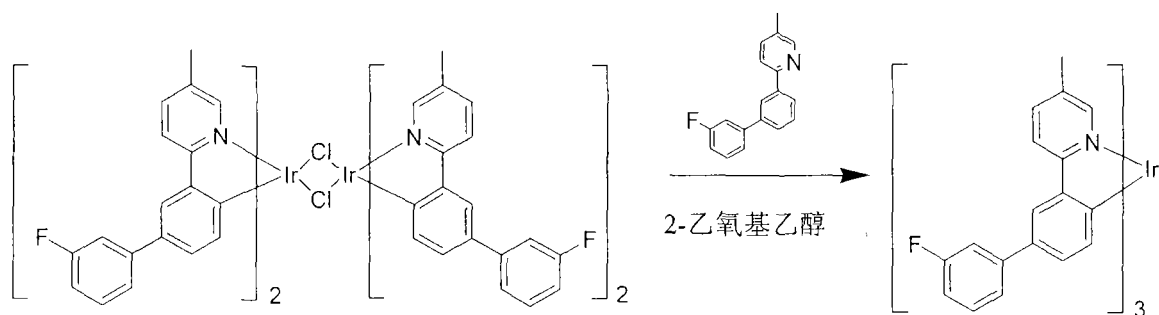
160mmol)。将溶液在回流下加热 20 小时，冷却，和采用乙酸乙酯稀烃。将有机层分离，通过硫酸镁干燥，和蒸发到干燥以得到棕色液体，将该液体由快速硅胶色谱使用 5/95-10/90 乙酸乙酯/己烷梯度精制，得到粘性，无色液体 (12.5g 80%)。

[000253] 步骤 2: 合成二氯桥接二聚体



[000254] 向装配搅拌棒，温度探头，和氮气入口的 250mL，圆底烧瓶结合 2-(3'-氟联苯-3-基)吡啶，氯化铱 (4.4g, 12mmol)，2-乙氧基乙醇 (55mL)，和 15mL 水 (15mL)。将混合物在回流下加热 2 天。将获得的二聚体 (8.5g, 48%) 由真空过滤收集和采用甲醇洗涤。

[000255] 步骤 3: *fac*-三 [2-(3'-氟联苯-3-基)吡啶] 铱 (III)

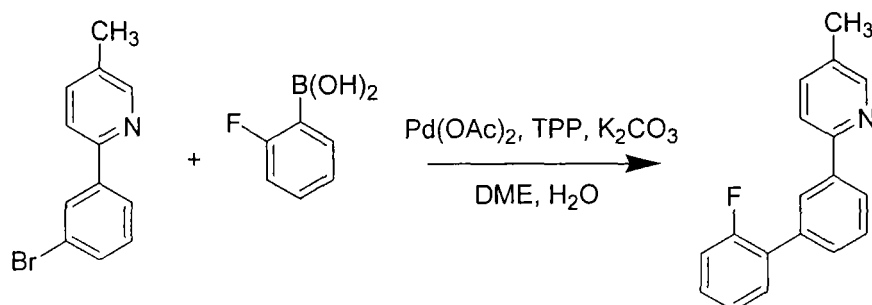


[000256] 向装配搅拌棒，温度探头，和氮气入口的 500mL 圆底烧瓶加入二聚体 (8.5g, 5.7mmol)，三氟甲磺酸银 (2.9g, 11.3mmol)，2-(3'-氟联苯-3-基)吡啶 (5.9g, 22.5mmol)，和 2-乙氧基乙醇 (150mL)。将混合物在 95℃ 下加热 6 天，得到黄绿色固体 (12g)，将该固体由真空过滤收集和采用甲醇洗涤。在硅胶柱上采用 70/30 二氯甲烷/己烷作为洗脱剂的精制得到为黄色粉末的 *fac*-三 [2-(3'-氟联苯

-3-基)吡啶]铱(III) 2.7g (25%)。

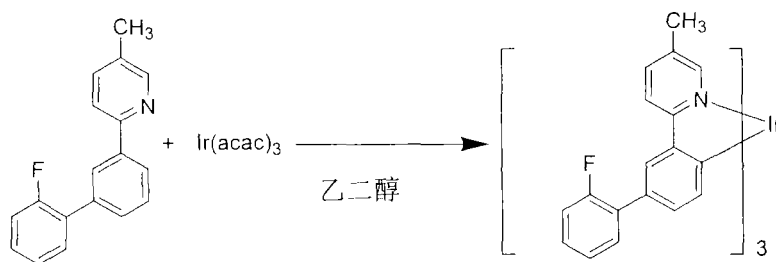
[000257]化合物 X: *fac*-三[2-(2'-氟联苯-3-基)吡啶]铱(III)

[000258]步骤 1: 2-(2'-氟联苯-3-基)吡啶



[000259]向装配搅拌棒和氮气入口的 500mL, 三颈, 圆底烧瓶加入 2-(3-溴苯基)-5-甲基吡啶 (12.0g, 49mmol), 2-氟苯基硼酸 (8.2g, 58.3mmol), 乙酸钯(II) (0.27g, 1.2mmol), 三苯基膦 (1.3g, 4.8mmol), 碳酸钠 (13.0g, 131mmol), 水 (70mL) 和二甲氧基乙烷 (100mL)。将反应混合物在回流下加热 20 小时, 冷却, 和采用乙酸乙酯稀释。将有机层分离, 通过硫酸镁干燥, 和蒸发到干燥以得到 12.0g 暗棕色液体, 将该液体由快速硅胶柱色谱使用 5-10/90-95 乙酸乙酯/己烷梯度精制, 得到 9.6g 为蜡状白色固体的 2-(2'-氟联苯-3-基)吡啶 (75%)。

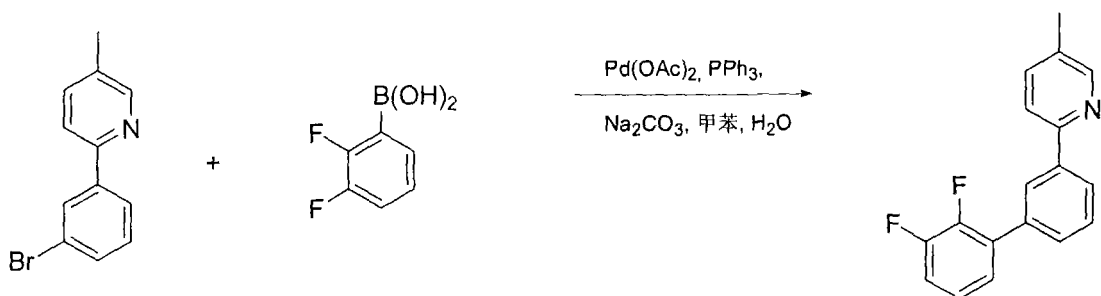
[000260]步骤 2: *fac*-三[2-(2'-氟联苯-3-基)吡啶]铱(III)



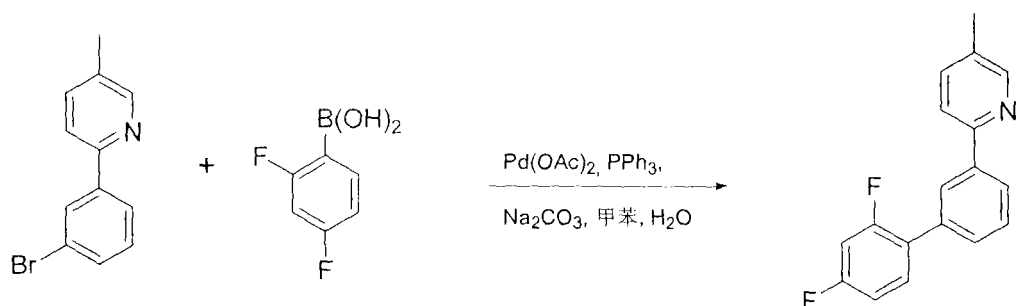
[000261]向装配搅拌棒和氮气入口的 100mL, 圆底烧瓶加入 30mL 乙二醇和 2-(2'-氟联苯-3-基)吡啶 (6.6g, 25mmol)。将溶液加热到回流下, 在该点加入  $\text{Ir(acac)}_3$  (3.1g 6mmol)。将反应混合物在回流下保持 2 天, 其后将它冷却和采用甲醇稀释。将获得的黄色固体 (5.4g)

由真空过滤收集, 采用乙酸乙酯和甲醇洗涤, 和由硅胶柱色谱采用 70/30 二氯甲烷/己烷作为洗脱剂精制, 得到 3.4g 材料。从 30mL 苕脞的再结晶得到 1.8g 纯材料, 将该材料在真空中蒸发以得到 1.3g 为黄色晶体的 *fac*-三[2-(2'-氟联苯-3-基)吡啶]铱(III)。如由本领域技术人员认识到, 其它市售氟苯基硼酸或二氟苯基硼酸可用于步骤 2, 以制备另外的氟取代区域异构体, 例如:

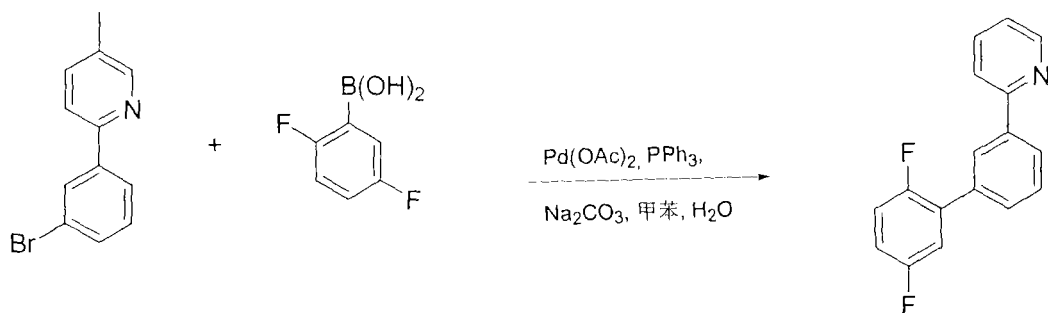
[000262] 化合物 XI: *fac*-三[2-(2', 3'-二氟联苯-3-基)吡啶]铱(III)



[000263] 化合物 XII: *fac*-三[2-(2', 4'-二氟联苯-3-基)吡啶]铱(III)



[000264] 化合物 XIII: *fac*-三[2-(2', 5'-二氟联苯-3-基)吡啶]铱(III)



## [000265] 器件制造和测量

[000266] 所有器件由高真空 ( $<10^{-7}$  托) 热蒸发制造。阳极电极是 -1200 埃的氧化铟锡 (ITO)。阴极由 10 埃的 LiF, 随后 1000 埃的 Al 组成。所有器件由环氧树脂密封的玻璃罩在氮气手套箱中 ( $<1$  ppm  $H_2O$  和  $O_2$ ) 立即在制造之后包封, 和在封装件内部引入吸水分剂。操作寿命测试在恒定直流电下在室温下进行。

[000267] 对于试验器件 1-10 和对比器件 1-2, 制造从 ITO 表面按顺序由如下部分组成的有机层叠体: 作为空穴注入层 (HIL) 厚度为 100 埃的 CuPc, 作为空穴传输层 (HTL) 厚度为 300 埃的 NPD; 作为发射层厚度为 300 埃的由 6-12wt% 掺杂剂发射体 (本发明化合物和对比化合物) 掺杂的 CBP。邻近发射层是由如下部分组成的电子传输层 (ETL2): 50 或 100 埃的 HPT (器件 2, 4, 6, 8, 10 和对比例器件 2) 或 100 埃的 BA1q (器件 1, 3, 5, 7, 9 和对比例器件 1)。邻近层 ETL2 是包含厚度为 400 或 450 埃的 Alq<sub>3</sub> 的电子传输层 (ETL1)。

[000268] 器件 1-10 和对比例器件 1 和 2 的发光效率和外量子效率测量和总结于表 1。

[000269]

表 1

器件	掺杂剂 化合物	化合 物 No.	% 掺杂	ETL2 (厚度)	ETL1 (厚度)	1000cd/m <sup>2</sup> 下的发光效 率 (cd/A)	1000cd/m <sup>2</sup> 下的外量 子效率 (%)
1	Ir (5'-Meppy) <sub>3</sub>	I	6	BA1q (100 埃)	Alq <sub>3</sub> (400 埃)	42.4	12
2	Ir (5'-Meppy) <sub>3</sub>	I	6	HPT (100 埃)	Alq <sub>3</sub> (400 埃)	40.5	11.3
3	Ir (5'-Me-5-Phppy) <sub>3</sub>	II	6	BA1q (100 埃)	Alq <sub>3</sub> (400 埃)	50.3	13.6
4	Ir (5'-Me-5-Phppy) <sub>3</sub>	II	6	HPT (50 埃)	Alq <sub>3</sub> (450 埃)	47.5	12.8

5	$\text{Ir}(5'\text{-Me-5-Phppy})_3$	II	8	BA1q (100 埃)	$\text{Alq}_3$ (400 埃)	44.4	12
6	$\text{Ir}(5'\text{-Me-5-Phppy})_3$	II	8	HPT (50 埃)	$\text{Alq}_3$ (450 埃)	66.3	17.9
7	$\text{Ir}(5'\text{-Me-5-Phppy})_3$	II	10	BA1q (100 埃)	$\text{Alq}_3$ (400 埃)	32.5	8.8
8	$\text{Ir}(5'\text{-Me-5-Phppy})_3$	II	10	HPT (50 埃)	$\text{Alq}_3$ (450 埃)	80.1	21.5
9	$\text{Ir}(5'\text{-Me-5-Phppy})_3$	II	12	BA1q (100 埃)	$\text{Alq}_3$ (400 埃)	24.2	6.5
10	$\text{Ir}(5'\text{-Me-5-Phppy})_3$	II	12	HPT (50 埃)	$\text{Alq}_3$ (450 埃)	81.7	22
对比例 器件 1	$\text{Ir}(5\text{-Phppy})_3$	III	7	BA1q (100 埃)	$\text{Alq}_3$ (400 埃)	26	6.9
对比例 器件 2	$\text{Ir}(5\text{-Phppy})_3$	III	6	HPT (50 埃)	$\text{Alq}_3$ (450 埃)	36.6	9.9

[000270]获得非常高的效率。通常相信在薄膜发光器件中，由于光学约束，器件内部仅约 20-30% 产生的光通过器件的透明侧观察到。对于 OLED 获得的最高外量子效率为磷光类型，它据报导为约 19% [Adachi 等人, J. Apply. Phys. 90(2001) 5048 和 Ikai 等人, Appl. Phys. Lett. 79(2001) 156]。可以看出实施例 6, 8 和 10 具有 20-23% 的最大外量子效率。它们代表迄今为止报导的最高效率 OLED。在  $1000\text{cd}/\text{m}^2$  下,  $\text{Ir}(5\text{-Php[rho]y})_3$ -掺杂器件(对比器件 1 和 2)的效率分别是 6.9% 和 9.9%，而  $\text{Ir}(5'\text{-Me-5-Phppy})_3$ -掺杂试验器件 4 和 5 的那些分别是 12.8% 和 12%。由于它们基于相同的器件结构和相似的发射掺杂剂浓度，结果指示 5'-甲基的加入在效率提高中起作用。关于本发明如何起作用不希望限于任何特定的理论，相信此效率改进是由于本发明化合物的改进的电荷捕集，特别地空穴捕集行为。进一

步相信甲基以外的烷基在效率提高中起相同的效果。更高的效率由采用 HPT 作为 ETL2 的  $\text{Ir}(5'\text{-Me-5-Phppy})_3$ -掺杂器件 6 和 8 展示, 相比分别采用 BA1q 作为 ETL2 的  $\text{Ir}(5'\text{-Me-5-Phppy})_3$ -掺杂器件 5 和 7。再次不限于特定的理论, 相信与采用 BA1q 作为 ETL2 的器件相比, 作为 ETL2 的 HPT 的提高了的电子注入和/或空穴阻断性能导致效率的改进。

[000271]表 2 显示与使用不含有 5'-烷基的  $\text{Ir}(5\text{-Phppy})_3$  的器件 (对比例器件 1) 相比, 使用 5'-烷基取代本发明化合物的器件的操作稳定性。通过在  $40\text{mA}/\text{cm}^2$  的恒定电流驱动下在室温下测量作为时间函数的器件亮度表征器件稳定性。尽管对比例器件 1 显示最长的操作半衰期 [ $T_{(0.5)} = 300$  小时], 与本发明的实施例相比它在低的初始亮度 ( $L_0$ ) 下操作, 如对比例器件 1 的约  $9000\text{cd}/\text{m}^2$  对如下的  $L_0$ : 试验器件 1 的约  $12700\text{cd}/\text{m}^2$ ; 试验器件 2 的  $10700\text{cd}/\text{m}^2$ ; 试验器件 5 的  $17000\text{cd}/\text{m}^2$  和试验器件 6 的  $16000\text{cd}/\text{m}^2$ 。

[000272]当定标度以显示操作亮度时 ( $L_0 \sim$  用于发红色器件的  $300\text{cd}/\text{m}^2$  和用于发绿色器件的  $600\text{cd}/\text{m}^2$ ), 对比例器件 1 (发绿色器件) 的操作半衰期是至少 10000 小时 (如在 U. S. 申请公开 No. 2004/0086743 中公开, 该文献在此全文引入作为参考)。实施例 5,  $T_{(0.5)}$  为 190 小时及初始亮度为约  $17000\text{cd}/\text{m}^2$ , 寿命显得低于对比例器件 1。然而, 它在更高的亮度下操作 ( $L_0 = 17000$  对  $9000\text{cd}/\text{m}^2$ )。  $T_{(0.5)}-L_0$  乘积对于对比例器件 1 和实施例 5 因此分别是  $300 \times 9000 = 2.7 \times 10^6$  尼特. 小时 (nit.hour) 和  $200 \times 17000 = 3.23 \times 10^6$  尼特. 小时。可以看出实施例 6 ( $3.2 \times 10^6$  尼特. 小时) 的  $T_{(0.5)}-L_0$  乘积也高于对比例器件 1。当定标度以显示操作亮度时 ( $L_0 \sim$  用于发红色和发绿色器件分别地  $300\text{cd}/\text{m}^2$  和  $600\text{cd}/\text{m}^2$ ), 根据本发明实施方案的器件的操作半衰期可有利地超过约 10000 小时。因此相信本发明化合物有利地具有非常高的器件效率和长操作寿命。这样的性能使它们特别适于显示器和照明应用。

表 2

器件	掺杂剂化合物	化合物 No.	在 $J = 40\text{mA}/\text{cm}^2$ 下的 $L_0$ ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )	$T_{(0.5)}$ (h)	$T_{(0.5)} \times L_0$ (尼特. 小时)

1	$\text{Ir}(5'\text{-Meppy})_3$	I	12000	70	$8.4 \times 10^5$
2	$\text{Ir}(5'\text{-Meppy})_3$	I	10700	100	$1.07 \times 10^6$
5	$\text{Ir}(5'\text{-Me-5-Phppy})_3$	II	17000	190	$3.23 \times 10^6$
6	$\text{Ir}(5'\text{-Me-5-Phppy})_3$	II	16000	200	$3.20 \times 10^6$
对比例 器件 1	$\text{Ir}(5\text{-Phppy})_3$	III	9000	300	$1.07 \times 10^6$

[000273]如展示，与已知器件相比，包括本发明化合物的器件具有优异的性能。尽管那些此处试验器件 1-10 中例示的那些器件发包括苯基吡啶类型配体的发绿色器件，本发明的器件可在任何颜色下发射。例如，苯基异喹啉配体可以配位到金属原子用于发红色器件，如在 U. S. 公开 No. 2003/0072964 和 US. 申请系列 No. 10/829/011 中所公开，该文献在此全文引入作为参考。当将在此教导的取代基引入这些器件的发射材料时，希望它们相似地显示高外量子效率和发光效率和长寿命。因此，本发明包括增加器件效率的方法，如可对于包括本发明的化合物的器件所测量，相对于来自包括参考化合物的器件的效率，该参考化合物具有相同的结构，但在此处公开的取代部位没有取代基。

[000274]在进一步的试验中，试验器件 11-26，和 29-40 相似于试验器件 1-10 制造。试验器件 27 和 28 和对比例器件 3 和 4 也相似地制造，区别在于它们的发射层对于试验器件 27 和 28 由发射材料  $\text{Ir}[5'\text{-Me-5-(2-MePh)ppy}]_3$  的净层组成和对于对比例器件器件 3 和 4 由  $\text{Ir}(3'\text{-Meppy})_3$  的净层组成。试验器件 11-40 和对比例器件 3 和 4 的发光效率和外量子效率测量和总结于表 3。

[000275]

表 3

器件	掺杂剂 化合物	化合物 No.	%掺 杂	ETL2 (厚度)	ETL1 (厚度)	1000cd/m <sup>2</sup> 下 的发光效率 (cd/A)	1000cd/m <sup>2</sup> 下的外量子 效率(%)
11	$\text{Ir}(3\text{-Me-dhbq})_3$	V	6	BAIq	Alq <sub>3</sub>	43.4	12

				(100 埃)	(400 埃)		
12	$\text{Ir}(3\text{-Me-dhbq})_3$	V	6	HPT (50 埃)	$\text{Alq}_3$ (450 埃)	34.8	9.6
13	$\text{Ir}(3\text{-Me-dhbq})_3$	V	8	BA1q (100 埃)	$\text{Alq}_3$ (400 埃)	48.3	13.3
14	$\text{Ir}(3\text{-Me-dhbq})_3$	V	8	HPT (50 埃)	$\text{Alq}_3$ (450 埃)	43.2	11.9
15	$\text{Ir}(3\text{-Me-dhbq})_3$	V	10	BA1q (100 埃)	$\text{Alq}_3$ (400 埃)	40.4	11.1
16	$\text{Ir}(3\text{-Me-dhbq})_3$	V	10	HPT (50 埃)	$\text{Alq}_3$ (450 埃)	46	12.6
17	$\text{Ir}[5'\text{-Me-5-(2-MePh)ppy}]_3$	VI	6	BA1q (100 埃)	$\text{Alq}_3$ (400 埃)	47.3	13
18	$\text{Ir}[5'\text{-Me-5-(2-MePh)ppy}]_3$	VI	6	HPT (50 埃)	$\text{Alq}_3$ (450 埃)	42.5	11.7
19	$\text{Ir}[5'\text{-Me-5-(2-MePh)ppy}]_3$	VI	8	BA1q (100 埃)	$\text{Alq}_3$ (400 埃)	45.6	12.5
20	$\text{Ir}[5'\text{-Me-5-(2-MePh)ppy}]_3$	VI	8	HPT (50 埃)	$\text{Alq}_3$ (450 埃)	50	13.7
21	$\text{Ir}[5'\text{-Me-5-(2-MePh)ppy}]_3$	VI	12	BA1q (100 埃)	$\text{Alq}_3$ (400 埃)	30.3	8.3
22	$\text{Ir}[5'\text{-Me-5-(2-MePh)ppy}]_3$	VI	12	HPT (50 埃)	$\text{Alq}_3$ (450 埃)	62	17.1
23	六齿配体 配合物	VII	6	BA1q (100 埃)	$\text{Alq}_3$ (400 埃)	43	11.9
24	六齿配体 配合物	VII	6	HPT (50 埃)	$\text{Alq}_3$ (450 埃)	38.5	10.7
25	六齿配体 配合物	VII	10	BA1q (100 埃)	$\text{Alq}_3$ (400 埃)	36.4	10

26	六齿配体 配合物	VII	10	HPT (50 埃)	Alq <sub>3</sub> (450 埃)	56	15.4
27	Ir [5'-Me-5-(2 -MePh)ppy] <sub>3</sub>	VI	100	BA1q (100 埃)	Alq <sub>3</sub> (400 埃)	2.7	0.9
28	Ir [5'-Me-5-(2 -MePh)ppy] <sub>3</sub>	VI	100	HPT (50 埃)	Alq <sub>3</sub> (450 埃)	23.3	6.6
对比例 器件 3	Ir (3'-Meppy) <sub>3</sub>		100	BA1q (100 埃)	Alq <sub>3</sub> (400 埃)	1.8	0.6
对比例 器件 4	Ir (3'-Meppy) <sub>3</sub>		100	HPT (50 埃)	Alq <sub>3</sub> (450 埃)	8.8	2.5
29	Ir [5'-Me-5-(4 -FPh)ppy] <sub>3</sub>	VIII	6	BA1q (100 埃)	Alq <sub>3</sub> (400 埃)	42	11.6
30	Ir [5'-Me-5-(4 -FPh)ppy] <sub>3</sub>	VIII	6	HPT (50 埃)	Alq <sub>3</sub> (450 埃)	42	11.6
31	Ir [5'-Me-5-(4 -FPh)ppy] <sub>3</sub>	VIII	8	BA1q (100 埃)	Alq <sub>3</sub> (400 埃)	45	12.4
32	Ir [5'-Me-5-(4 -FPh)ppy] <sub>3</sub>	VIII	8	HPT (50 埃)	Alq <sub>3</sub> (450 埃)	53	14.6
33	Ir [5'-Me-5-(4 -FPh)ppy] <sub>3</sub>	VIII	10	BA1q (100 埃)	Alq <sub>3</sub> (400 埃)	42	11.6
34	Ir [5'-Me-5-(4 -FPh)ppy] <sub>3</sub>	VIII	10	HPT (50 埃)	Alq <sub>3</sub> (450 埃)	60	16.6
35	Ir [5'-Me-5-(3 -FPh)ppy] <sub>3</sub>	IX	6	BA1q (100 埃)	Alq <sub>3</sub> (400 埃)	39	10.7
36	Ir [5'-Me-5-(3 -FPh)ppy] <sub>3</sub>	IX	6	HPT (50 埃)	Alq <sub>3</sub> (450 埃)	42	11.5
37	Ir [5'-Me-5-(3 -FPh)ppy] <sub>3</sub>	IX	8	BA1q (100 埃)	Alq <sub>3</sub> (400 埃)	39	10.7
38	Ir [5'-Me-5-(3-F	IX	8	HPT	Alq <sub>3</sub>	48	13.2

	Ph)ppy] <sub>3</sub>			(50 埃)	(450 埃)		
39	Ir [5'-Me-5-(3-FPh)ppy] <sub>3</sub>	IX	10	BAIq (100 埃)	Alq <sub>3</sub> (400 埃)	37	10.1
40	Ir [5'-Me-5-(3-FPh)ppy] <sub>3</sub>	IX	10	HPT (50 埃)	Alq <sub>3</sub> (450 埃)	47	15.7

[000276]再次，根据本发明制造的磷光发光器件显示非常高的外量子效率。

[000277]对于含有 HPT ETL2 的器件，电压也较低(在 10mA/cm<sup>2</sup> 下典型地<9V)。对于不含有 5'-烷基的 Ir(5-Phppy)<sub>3</sub> 器件，相同器件构造(对比例器件 2)的电压为约 9.5-10V。采用本发明化合物的器件的驱动电压比采用在 5' 位置不含有烷基取代的先前已知类似物的器件低约 1-1.5V。这些低驱动电压进一步增加器件的功率效率。

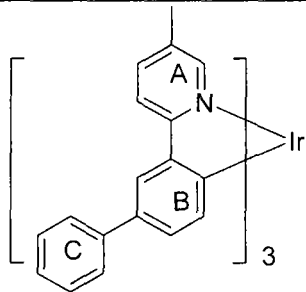
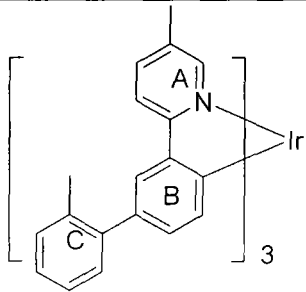
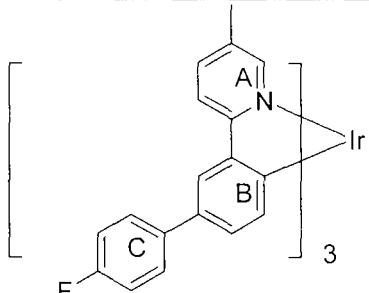
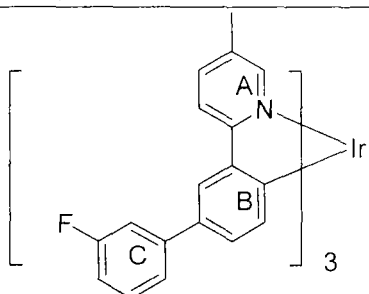
[000278]除高效率以外，本发明化合物也在适当温度下蒸发。更低的蒸发温度可降低由于在延长加热下在 OLED 制造期间由热真空沉积或要求材料气相输送的其它沉积工艺的热降解的损害。用于 OLED 的有机材料的蒸发温度是 OLED 制造中的重要方面。蒸发温度是在 ~0.2 埃/s 的沉积速率下在衬底在 <10<sup>-7</sup> 托真空下的沉积温度，其中源和衬底距离是约 50cm。在这些条件下，Ir(3-Me-dhbq)<sub>3</sub>(化合物实施例 V)，Ir[5'-Me-5-(2-MePh)ppy]<sub>3</sub>(化合物实施例 VI)，和六齿配体配合物(化合物实施例 VII)分别在 ~235°C，~265°C 和 ~270°C 下蒸发。这些温度低于 Ir(5-Phppy)<sub>3</sub>(对比例化合物 III)的温度，它在相同条件下在 ~300°C 下蒸发。

[000279]包括由某些取代基的进一步取代的本发明的 5' 烷基取代配体的改性可进一步降低配合物的蒸发温度。例如，如表 4 所示(其中 5 位置的苯基取代基称为环“C”)，本发明化合物 Ir(5'-Me-5-Phppy)<sub>3</sub>(化合物实施例 No. II)，Ir[5'-Me-5-(2-MePh)ppy]<sub>3</sub>(化合物实施例 No. VII)，Ir[5'-Me-5-(4-FPh)ppy]<sub>3</sub>(化合物实施例 No. VIII)和 Ir[5'-Me-5-(3-FPh)ppy]<sub>3</sub>(化合物实施例 No. IX)

的蒸发温度 ( $T_{\text{evp}}$ ) 分别为 315°C, 270°C, 280°C 和 280°C。也如表 4 所示, 化合物 No. II, No. VII 和 No. VHI 和 No. IX 在环 B 和 C 之间的两面角分别为 48°, 87°, 48° 和 48°。

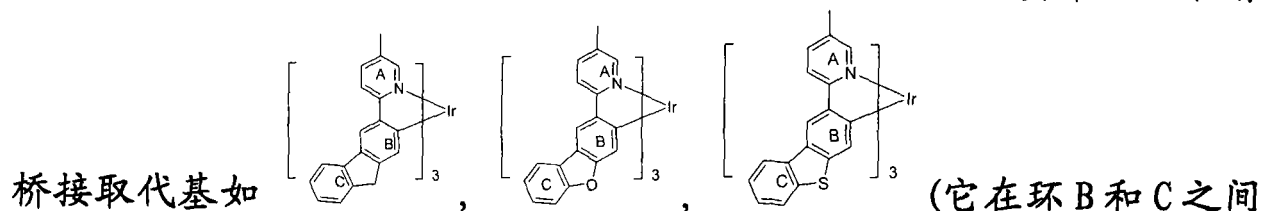
[000280]

表 4

化合物 No.	名称	结构	两面角	$T_{\text{evp}}$ (°C)
II	$[\text{Ir}(5'\text{-Me-5-Phppy})_3]$		48°	315
VII	$\text{Ir}[5'\text{-Me-5-(2-MePh)}]$		87°	270
VIII	$\text{Ir}[5'\text{-Me-5-(4-FPh)ppy}]_3$		48°	280
IX	$\text{Ir}[5'\text{-Me-5-(3-FPh)ppy}]_3$		48°	280

[000281] 相信由化合物实施例 No. VII 显示的更低蒸发温度是由于从环 B 上在 5 位置的大体积甲基取代基的存在的空间阻碍施加的在环 B 和 C 之间的扭转。由这样取代基施加的增加非共面性降低固态中

的分子间填充。公知的是有机材料中的高分子间填充程度增加蒸发温度和降低溶解度。因此在优选的实施方案中，苯基环 C 可含有取代基，与当环 C 未取代时相比，该取代基引起环 C 相对于环 B 是同等或较少共面的。引起环 B 和 C 更多人面的环 C 上的取代基，特别地导致小于  $20^\circ$  的两面角的取代基可能是较少所需的。期望化合物，其中环 C 含有



的两面角为约  $0^\circ$ ) 不降低蒸发温度，相对于其中环 C 未取代的化合物，这是由于当苯基环共面时增加的分子填充。因此，优选取代基是使环 B 和 C 之间的两面角为至少  $20^\circ$ ，更优选至少  $45^\circ$  和最优选大于  $45^\circ$  的那些。如表 4 所示，实施例 VIII 和 IX 显示的蒸发温度比实施例 II 低  $35^\circ\text{C}$ 。尽管环 B 和 C 之间的两面角对于实施例 II，VIII 和 IV 是相似的 ( $48^\circ$ )，相信含氟取代基如实施例 VIII 和 IX 中的那些可降低固态中的分子填充程度，因此降低有机材料中的蒸发温度，这是由于氟基团的与规则有机基团的范德华相互作用弱。因此，含氟取代基是降低蒸发温度的所需基团。

[000282] 当设计本发明的化合物以发磷光为绿色时，环 C 上的共轭取代基可能不是所需的。共轭取代基，如稠合苯或其它稠合芳族环倾向于离域配体中的电子和导致有机金属配合物的更低三线态能量 (导致磷光中的红移)。由于稠环可诱导固态中化合物的另外分子填充，也相信环 C 上稠合苯或其它芳族环取代基增加蒸发温度。因此，环 C 上的特别优选取代基是不引起电子不现实的非共轭取代基和导致环 B 和 C 之间非共面性的哪些，相对于当环 C (例如，苯基) 未取代时的共面程度。

[000283] 为研究不同烷基和芳基取代模式为建立  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  类型磷光材料和它们的 PHOLED 的材料加工性能和器件特性中的结构-性能关系，合成许多烷基和芳基取代  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  磷光材料和引入它们作为掺杂剂发射体的 OLED 由真空热蒸发制造。烷基和芳基取代是特别重要的，

这是由于它提供在蒸发温度,溶解度,能级,器件效率方面的宽调节性,和它们间化学上和器件操作中的稳定官能团。

[000284] 化合物 XIV: *fac*-三 [2-(2'-甲基联苯-3-基)吡啶]Ir(III)

[000285] 步骤 1: 2-(3-溴苯基)吡啶

将 2-溴苯基硼酸 (35.0g, 0.174mol) 与 2-溴吡啶 (55.1g, 0.348mol) 在标准 Suzuki 偶合条件下反应。将过量 2-溴吡啶通过真空蒸馏在 125 °C 下脱除。将产物在 180 °C 下收集为淡黄色液体 (29g, 71%) 和用于下一步反应而没有另外的精制。

[000286] 步骤 2: 2-(2'-甲基联苯-3-基)吡啶

将 2-(3-溴苯基)吡啶 (25.0g, 0.107mol) 与 2-甲基苯基硼酸 (17.4g, 0.128mol) 在标准 Suzuki 偶合条件下反应。将产物 (25g) 由 Kugelrohr 蒸馏在 220 °C 收集为白色固体。

[000287] 步骤 3: *fac*-三 [2-(2'-甲基联苯-3-基)吡啶]Ir(III)

将乙二醇 (40mL) 和 2-(2'-甲基联苯-3-基)吡啶 (7.7g, 31.4mmol) 在装配搅拌棒, 回流冷凝器, 和氮气入口的 100mL, 三颈烧瓶中结合和加热到回流。然后加入 Ir(acac)<sub>3</sub> (3.8g, 7.8mmol) 和将反应混合物在回流下保持 24 小时和冷却到室温。加入甲醇 (50mL), 和将黄色产物 (4.1g) 由真空过滤收集和通过硅胶柱采用二氯甲烷作为洗脱剂以提供 4.0g 材料, 然后将该材料从二氯苯/甲醇再结晶以得到 2.6g 产物, 将该产物进一步真空升华以得到 550mg 纯材料。

[000288] 化合物 XV: *fac*-三 [2-(4'-叔丁基联苯-3-基)吡啶]Ir(III)

[000289] 步骤 1: 2-(3-溴苯基)吡啶

将 14.2g (0.088mol) 2-溴吡啶加入 19.6g (0.098mol) 3-溴苯基硼酸, 5.2g (0.0044mol) Pd(Ph<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 31.0g (0.23mol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 50mL DME 和 50mL 水中。反应混合物回流 20 小时和在硅胶柱上分离。MS 确认所需产物。

[000290] 步骤 2: 2-(4'-叔丁基联苯-3-基)吡啶

将 13.7g (0.058mol) 2-(3-溴苯基)吡啶加入 12.5g (0.070mol) 4-叔丁基苯基硼酸, 3.4g (0.003mol)  $\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$ , 22.0g (0.16mol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 50mL DME 和 50mL 水中。将反应混合物回流 20 小时和在硅胶柱上分离。MS 确认所需产物。

[000291] 步骤 3: *fac*-三 [2-(4'-叔丁基联苯-3-基)吡啶] Ir (III)

将 9.0g (0.03mol) 2-(5-(4-叔丁基苯基)苯基)吡啶和 3.8g (0.0077mol)  $\text{Ir}(\text{acac})_3$  与 15mL 乙二醇混合和在氮气下加热到回流下 24 小时。将反应混合物冷却下来。将产物在硅胶柱上分离和由区域升华进一步精制。MS 和 NMR 两者确认所需产物。

[000292] 化合物 XVI: *fac*-三 [2-(3'-甲基联苯-3-基)吡啶] 铱 (III)

以上标题配合物的合成采用与化合物 XV 相同的方式进行。差异是在步骤 2, 该步骤不使用 4-叔丁基苯基硼酸, 3-甲基苯基硼酸用于 Suzuki 偶合。

[000293] 化合物 XVII: *fac*-三 [2-(联苯-3-基)-4-甲基吡啶] Ir (III)

[000294] 步骤 1: 2-(联苯-3-基)-4-甲基吡啶

9.0g (0.05mol) 2-溴-4-甲基吡啶, 12.0g (0.06mol) 3-联苯硼酸, 1.7g (0.0015mol)  $\text{Pd}(\text{Ph}_3)_4$ , 19.0g (0.135mol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 50mL DME 和 50mL 水。将反应混合物回流 20 小时和在硅胶柱上分离。MS 确认所需产物。

[000295] 步骤 2: *fac*-三 [2-(联苯-3-基)-4-甲基吡啶] Ir (III)

将 3.6g (0.014mol) 2-(联苯-3-基)-4-甲基吡啶与 2.1g (0.004mol)  $\text{Ir}(\text{acac})_3$  和 12mL 乙二醇混合。将混合物加热到回流下 24 小时。将产物在硅胶柱上分离和由区域升华方法进一步精制。MS 和 NMR 两者确认所需产物。

[000296] 化合物 XVIII: *fac*-三 (2-苯基-3,5-二甲基吡啶) Ir (III)

以上标题配合物的合成采用与下述化合物 XX 相同的方式进行。不使用 3,4-二甲基吡啶, 3,5-二甲基吡啶用作开始材料以制备配体 2-

苯基-3,5-二甲基吡啶和 *fac*-三(2-苯基-3,5-二甲基吡啶) Ir(III)。

[000297] 化合物 XIX: *fac*-三[2-(4-甲基苯基)吡啶]铱(III)

[000298] 步骤 1: 二聚体

向 2-乙氧基乙醇(200mL)和水(50mL)的混合物中加入 2-(4-甲基苯基)吡啶(15.0g, 89mmol)和 IrCl<sub>3</sub>(16.4g, 44mmol)。将反应混合物在氮气下在回流下加热 60 小时和冷却。将形成的黄色沉淀物由真空过滤收集和采用甲醇洗涤以得到 20.6g(82%) 氯桥接二聚体。

[000299] 步骤 2: *fac*-三[2-(4-甲基苯基)吡啶]铱(III)

将二聚体(8.0g, 7.1mmol), 三氟甲磺酸银(3.6g, 14.2mmol), 和 2-(4-甲基苯基)吡啶(4.8g, 28.4mmol)在 150mL 2-乙氧基乙醇中的混合物在氮气下在 100℃下加热 60 小时和然后冷却。将沉淀物由真空过滤收集和采用甲醇洗涤以得到 9.0g 粗产物, 然后将 5.6 的该产物溶于 7.8L 的 70/30 二氯甲烷/己烷和采用相同的溶剂体系经历硅胶柱色谱, 得到 3.4g 产物, 然后将该产物从二氯乙烷, 然后 THF 再结晶以得到 1.2g 纯产物。再结晶产物的真空升华提供 900mg 纯产物。

[000300] 化合物 XX 和化合物 XXI: *fac*-三(2-苯基-4,5-二甲基吡啶) Ir(III) 和 *fac*-三(2-苯基-3,4-二甲基吡啶) Ir(III)

[000301] 步骤 1: 2-氨基-4,5-二甲基吡啶和 2-氨基-3,4-二甲基吡啶

向 100.0g(0.94mol) 3,4-二甲基吡啶(3,4-二甲基吡啶)和 40g(1.0mol) 酰胺钠中加入 237mL(1.86mol) N,N-二甲基苯胺。将反应混合物采用搅拌在氮气下在 150℃下加热 7 小时。在冷却下来之后, 将反应混合物加入 400mL 冰中和将 ~250mL 乙酸乙酯加入混合物中以萃取有机相。将有机相蒸发和分馏。2-氨基-3,4-二甲基吡啶(~78%) 和 2-氨基-4,5-二甲基吡啶(~22%) 的约 ~40g(35% 收率) 白色固体混合物从下一步骤反应获得而没有进一步的精制。MS 结果确认所需产物。

[000302] 步骤 2: 2-溴-4,5-二甲基吡啶和 2-溴-3,4-二甲基吡啶  
将 8.0g(0.065mol) 步骤 1 混合物加入 ~25mL 60% HBr 中, 然后在

-10℃到-17℃下搅拌。滴加 31.0g (0.2mol) 预冷却 Br<sub>2</sub> (~0℃) 和将混合物搅拌 20min。在约-15℃下将 11.4g (0.16mol) NaNO<sub>2</sub> 溶于 18-20mL 水的预冷却 (0℃) NaNO<sub>2</sub> 溶液滴加入反应混合物。在加料之后, 反应搅拌一小时。缓慢加入冰冷却 25% NaOH 溶液直到溶液变碱性。将 200mL 乙酸乙酯加入混合物中以萃取有机相。将有机相溶剂蒸发和在真空下蒸馏。获得 2-溴-3,4-二甲基吡啶 (~78%) 和 2-溴-4,5-二甲基吡啶 (~22%) 的 ~10.7g (88% 收率) 固体混合物, 该混合物由 MS 确认。混合物用于下一步骤 Suzuki 偶合反应而没有进一步的精制。

[000303] 步骤 3: 2-苯基-4,5-二甲基吡啶和 2-苯基-3,4-二甲基吡啶

将 12.0g (0.0645mol) 步骤 2 混合加入 9.1g (0.071mol) 苯基硼酸, 2.2g (0.002mol) Pd(Ph<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 24g (0.174mol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 100mL DME 和 100mL 水中。将反应混合物回流 20 小时和在硅胶柱上采用在己烷中的 10% 乙酸乙酯分离。获得 ~7.5g 2-苯基-3,4-二甲基吡啶和 2.5g 2-苯基-4,5-二甲基吡啶, 它们由 NMR 和 MS 确认。

[000304] 步骤 4: *fac*-三(2-苯基-4,5-二甲基吡啶)Ir(III) 和 *fac*-三(2-苯基-3,4-二甲基吡啶)Ir(III)

将 2.0g (0.01mol) 2-苯基-4,5-二甲基吡啶加入 1.6g (0.003mol) Ir(acac)<sub>3</sub> 和 10mL 乙二醇中和在氮气下加热到回流下 20 小时。将反应混合物在硅胶柱上分离以获得三(2-苯基-4,5-二甲基吡啶)Ir(III), 如在实施例 46 中。将配合物由区域升华方法进一步精制和由 MS 和 NMR 两者确认。将 5.0g (0.027mol) 2-苯基-3,4-二甲基吡啶与 2.2g (0.0045mol) Ir(acac)<sub>3</sub> 一起加入和在氮气下在高温下加热 24 小时。反应混合物在硅胶柱上分离以获得三(2-苯基-3,4-二甲基吡啶)Ir(III) 配合物为化合物 XX。将配合物由区域升华方法进一步精制和由 MS 和 NMR 两者确认。

[000305] 化合物 XXII: *fac*-三[2-(联苯-3-基)-4-叔丁基吡啶]Ir(III)

[000306] 步骤 1: 2-氨基-4-叔丁基吡啶

向 100g (0.73mol) 4-叔丁基-吡啶和 31.0g (0.79mol) 酰胺钠中加入 181mL (1.5mol) N,N,-二甲基苯胺。将反应混合物采用搅拌在氮气下在 150℃ 下加热 7 小时。在冷却之后, 将反应混合物加入 400mL 冰中。将 ~250mL 乙酸乙酯加入混合物以萃取有机相。将有机相蒸发和分馏。获得约 ~50g (45% 收率) 2-氨基-4-叔丁基吡啶。MS 结果确认所需产物。

[000307] 步骤 2: 2-溴-4-叔丁基吡啶

将 39.0g (0.26mol) 2-氨基-4-叔丁基-吡啶与 ~100mL 60% HBr 一起加入, 然后在 -10℃ 到 -17℃ 下搅拌。将 124.0g (0.78mol) 预冷却 Br<sub>2</sub> (~0℃) 滴加和将混合物搅拌 20min。将 46.0g (0.67mol) NaNO<sub>2</sub> 溶于 -80mL 水的预冷却 (0℃) NaNO<sub>2</sub> 溶液在 -10℃ 到 -17℃ 下滴加入反应混合物。在加料之后, 反应搅拌一小时。缓慢加入冰冷却 ~25% NaOH 溶液直到溶液变碱性。将 200mL 乙酸乙酯加入混合物以萃取有机相。将有机相溶剂蒸发和在真空下蒸馏。获得 ~47g (85% 收率) 2-溴-4-叔丁基-吡啶。产物由 MS 确认。

[000308] 步骤 3: 2-(联苯-3-基)-4-叔丁基吡啶

将 15.0g (0.7mol) 2-溴-4-叔丁基-吡啶加入 13.8g (0.7mol) 3-联苯硼酸, 2.4g (0.002mol) Pd(Ph<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 26g (0.188mol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 100mL DME 和 100mL 水中。将反应混合物回流 20 小时和在硅胶柱上采用己烷中的 10% 乙酸乙酯分离。获得 ~18.0g (~90% 收率) 2-(联苯-3-基)-4-叔丁基吡啶。MS 确认所需产物。

[000309] 步骤 4: *fac*-三(2-(3-联苯)-4-叔丁基吡啶) Ir (IH)

将 7.1g (0.024mol) 2-(联苯-3-基)-4-叔丁基吡啶加入 3.40g (0.007mol) Ir(acac)<sub>3</sub> 和 ~10mL 乙二醇中。将反应混合物加热到回流下 24 小时和冷却。获得 ~5.6g (~80% 收率) 配合物, 该配合物由硅胶柱分离。它由区域升华进一步精制。MS 和 NMR 两者确认所需产物。

[000310] 化合物 XXIII: *fac*-三[2-苯基-6-甲基吡啶] Ir (III)

[000311] 步骤 1: 2-苯基-6-甲基吡啶

将苯基硼酸 (42.6g, 0.349mol) 与 2-溴-6-甲基吡啶 (50.0g,

0.290mol) 在标准 Suzuki 偶合条件下反应。产物的真空蒸馏(10mm Hg, 135-150°C) 提供 32.0g (76%) 为无色液体的 2-(4-甲基苯基)-5-甲基吡啶。

[000312] 步骤 2: *fac*-三[2-苯基-6-甲基吡啶]Ir(III)

将 2-苯基-6-甲基吡啶(32g, 0.189mol) 在装配搅拌棒, 氮气入口, 和 Dean-Stark 疏水器的 100mL, 3-颈烧瓶加热到 260°C。然后加入 Ir(acac)<sub>3</sub>(7.7g, 0.016mol), 和将反应混合物在 260°C 下保持 48 小时同时蒸馏出获得的乙酰丙酮。然后加入甲醇(200mL), 和将棕色沉淀物(5.0g) 由真空过滤收集。通过硅胶柱采用 70/30 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/己烷的精制得到 2.2g 黄色固体, 该固体在碱性氧化铝柱上采用 40-50/60-50 亚甲基/氯化物作为洗脱剂进一步精制, 提供 950mg 纯材料。真空升华得到 600mg 纯产物。

[000313] 化合物 XXIV: *fac*-三[2-(联苯-3-基)-5-叔丁基吡啶]Ir(III)

[000314] 步骤 1: 2-(联苯-3-基)-5-溴吡啶

向装配搅拌棒, 氮气入口, 和回流冷凝器的 1000mL, 3-颈烧瓶中加入 2,5-二溴吡啶(39.9g, 84.2mmol), 3-联苯硼酸(20.0g, 101mmol), 乙酸钨(II)(0.47g, 2.1mmol), 三苯基膦(2.2g, 8.4mmol), 碳酸钠(24.1g, 227mmol), 二甲氧基乙烷(170mL), 和水(114mL)。将反应混合物在回流下加热 16h, 其后加入乙酸乙酯(200mL)。然后将有机层通过硫酸镁干燥和蒸发到干燥。获得的固体在硅胶柱上采用乙酸乙酯/己烷作为洗脱剂的精制得到 19.0g (73%) 为白色固体的 2-(联苯-3-基)-5-溴吡啶。

[000315] 步骤 2: 2-(联苯-3-基)-5-叔丁基吡啶

向氰化铜(I)(17.3g, 194mmol) 在 1730mL 无水 THF 中在装配机械搅拌器和氮气入口的烘箱干燥, 五升, 三颈烧瓶的悬浮液中通过加料漏斗加入氯化叔丁基镁(200mL, 2.0M, 400mmol), 和将混合物在 -78°C 下搅拌 30min。然后滴加 2-(联苯-3-基)-5-溴吡啶(15.0g, 48mmol) 在 100mL 干燥 THF 中的溶液, 和将混合物在 -78°C 下搅拌 3 小时和然后

在室温下过夜。然后加入饱和含水氢氧化铵以骤冷反应混合物，采用含水氢氧化钠调节 pH 到 10，并将混合物采用二氯甲烷萃取。将有机层通过硫酸镁干燥和蒸发到干燥以得到 9.0g 淡黄色液体，该液体由快速硅胶色谱采用 2.5/97.5-7.5/92.5 乙酸乙酯/己烷梯度作为洗脱剂精制，提供 2.6g (19%) 为无色液体的 2-(联苯-3-基)-5-叔丁基吡啶。

[000316] 步骤 3: *fac*-三 [2-(联苯-3-基)-5-叔丁基吡啶] Ir (III)

将乙二醇 (20mL) 和 2-(联苯-3-基)-5-叔丁基吡啶 (2.6g, 9.1mmol) 在装配搅拌棒，回流冷凝器，和氮气入口的 100mL，三颈烧瓶中结合和加热到回流。然后加入 Ir(acac)<sub>3</sub> (1.1g, 2.3mmol) 和将反应混合物在回流下保持 24 小时和冷却到室温。加入甲醇 (50mL)，和将黄色产物 (2.1g) 由真空过滤收集和采用 70/30 二氯甲烷/己烷作为洗脱剂通过硅胶柱，提供 1.8g 纯材料。真空升华得到 1.0g 产物。

[000317] 化合物 XXV: *fac*-三 [2-(3'-乙基联苯-3-基)吡啶] Ir (III)

[000318] 步骤 1: 3-乙基硼酸

将 3-乙基溴苯 (50g, 270mmol) 在 225mL 无水 THF 中的溶液在装配搅拌棒，氮气入口，和加料漏斗的两升，三颈烧瓶中冷却到 -78°C，和然后滴加正丁基锂 (190mL, 在己烷中的 1.6M)。允许溶液搅拌 30 分钟，和然后滴加硼酸三甲酯 (33.7g, 324mmol)。然后将反应混合物升温到室温，搅拌 4 小时，和采用水骤冷。将有机层分离和蒸发到干燥。然后将残余物采用浓 HCl 酸化到 pH 1。将溶液采用水稀释，和将产物由真空过滤收集以提供 24.7g 3-乙基硼酸。

[000319] 步骤 2: 2-(3'-乙基联苯-3-基)-5-甲基吡啶

将 2-(3-溴苯基)-5-甲基吡啶 (16.7g, 67.3mmol) 与 3-乙基硼酸 (22.7g, 151mmol) 在标准 Suzuki 偶合条件下反应。在 230°C 下的 Kugelrohr 蒸馏得到 32.0g 黄色液体，该液体然后由硅胶柱色谱采用 10/90 乙酸乙酯/己烷作为洗脱剂精制，提供 17.4g 为透明粘性液体的 2-(3'-乙基联苯-3-基)吡啶。

[000320] 步骤 3: *fac*-三 [2-(3'-乙基联苯-3-基)-5-甲基吡

## 吡啶]Ir(III)

乙二醇(20mL)和 2-(3'-乙基联苯-3-基)吡啶(5.0g, 18.3mmol)在装配搅拌棒, 回流冷凝器, 和氮气入口的 100mL, 三颈烧瓶中结合和加热到回流。然后加入 Ir(acac)<sub>3</sub>(2.2g, 4.6mmol)和将反应混合物在回流下保持 24 小时和冷却到室温。加入甲醇(50mL), 和将黄色沉淀物(3.1g)由真空过滤收集和采用 40/60 二氯甲烷/己烷作为洗脱剂通过硅胶柱, 提供 2.0g 产物。

[000321]化合物 XXVI: *fac*-三[2-(4'-正丙基联苯-3-基)-5-甲基吡啶]Ir(III)

[000322]步骤 1: 2-(4'-正丙基联苯-3-基)吡啶

将 2-(3-溴苯基)-5-甲基吡啶(20.0g, 81.1mmol)与 4-正丙基苯基硼酸(15.9g, 96.7mmol)在标准 Suzuki 偶合条件下反应。在 230℃下的 Kugelrohr 蒸馏得到 28.5g 粘性黄色液体, 该液体然后由硅胶柱色谱采用 15/85 乙酸乙酯/己烷作为洗脱剂精制, 提供 14.0g 纯材料加另外的不纯馏分。

[000323]步骤 2: *fac*-三[2-(4'-正丙基联苯-3-基)-5-甲基吡啶]Ir(III)

将乙二醇(60mL)和 2-(4'-正丙基联苯-3-基)-5-甲基吡啶(13.6g, 47.3mmol)在装配搅拌棒, 回流冷凝器, 和氮气入口的 100mL, 三颈烧瓶中结合和加热到回流。然后加入 Ir(acac)<sub>3</sub>(5.8g, 11.8mmol)和将反应混合物在回流下保持 24 小时和冷却到室温。加入甲醇(50mL), 和将棕色沉淀物(7.0g)由真空过滤收集和采用 50/50 二氯甲烷/己烷作为洗脱剂通过硅胶柱, 提供 5.9g 产物。

[000324]化合物 XXVII 和 XXVIII: *fac*-三(2-(联苯-3-基)-3,4-二甲基吡啶)Ir(III) 和 *fac*-三(2-(联苯-3-基)-4,5-二甲基吡啶)Ir(III)

它们的合成采用与化合物 XXI 和 XX 相同的方式进行。差异在于 3-联苯硼酸用于步骤 3 代替苯基硼酸。将产物 *fac*-三(2-(联苯-3-基)-3,4-二甲基吡啶)Ir(III) 分离为化合物 XXVII 和将 *fac*-三(2-(联

苯-3-基)-4,5-二甲基吡啶) Ir(III) 分离为化合物 XXVIII。

[000325] 化合物 XXIX: *fac*-三(2-苯基-3,4,5-三甲基吡啶) Ir(III)

[000326] 步骤 1: 2-氨基-3,4,5-三甲基吡啶

将 23.0g (0.11mol) 2-氨基-5-溴-3,4-二甲基吡啶与 14.1g (0.11mol) 三甲基环氧硼烷 (TMB), 12.9g (0.011mol) Pd(Ph<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 46.0g (0.33mol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 220mL DMF 混合。将反应混合物在氮气下在 115°C 下加热 18 小时。反应混合物由硅胶柱精制。所需产物由 MS 确认。

[000327] 步骤 2: 2-溴-3,4,5-三甲基吡啶

将 10.3g (0.075mol) 2-氨基-3,4,5-三甲基吡啶加入 30mL 60% HBr 中。将混合物冷却到 -10 至 -17°C 和滴加预冷却 36.0g (0.23mol) 溴和将混合物搅拌 20min。在 -10°C ~ -17°C 下将 13.5g (0.19mol) NaNO<sub>2</sub> 溶于 20mL 水的预冷却 (0°C) NaNO<sub>2</sub> 溶液滴加入反应混合物。在加料之后, 反应搅拌一小时。缓慢加入冰冷却 25% NaOH 溶液直到溶液变碱性。将 200mL 乙酸乙酯加入混合物以萃取有机相。将有机相溶剂蒸发和在真空下蒸馏残余物。获得 ~13.1g (87% 收率) 所需产物, 它由 GC/MS 确认。

[000328] 步骤 3: 2-苯基-3,4,5-三甲基吡啶

将 10.2g (0.051mol) 2-溴-3,4,5-三甲基吡啶与 7.86g (0.061mol) 苯基硼酸, 1.8g (0.0016mol) Pd(Ph<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 19.1g (0.13mol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 50mL DME 和 50mL 水混合。将反应混合物回流 20 小时和在硅胶柱上分离。MS 确认所需产物。

[000329] 步骤 4: *fac*-三(2-苯基-3,4,5-三甲基吡啶) Ir(III)

配合物采用与化合物 XX 的步骤 4 的相同方式合成。

[000330] 化合物 XXX: *fac*-三[2-(4-甲基苯基)-3-甲基吡啶] Ir(III)

[000331] 步骤 1: 2-(4-甲基苯基)-3-甲基吡啶

将 4-甲基苯基硼酸 (20.0g, 0.147mol) 与 2-溴-3-甲基吡啶 (21.1g, 0.123mol) 在标准 Suzuki 偶合条件下反应。将少量未反应 2-

溴-3-甲基吡啶通过真空蒸馏脱除。通过快速硅胶色谱采用 1/99-7.5/92.5 EtOAc/己烷溶剂梯度的精制得到 17.0g 为无色液体的 2-(4-甲基苯基)-3-甲基吡啶。

[000332] 步骤 2: *fac*-三 [2-(4-甲基苯基)-3-甲基吡啶] Ir (III)

将 2-(4-甲基苯基)-3-甲基吡啶 (16.6g, 91mmol) 在装配搅拌棒, 氮气入口, 和 Dean-Stark 疏水器的 100mL, 三颈烧瓶中加热到 260°C。然后加入 Ir(acac)<sub>3</sub> (7.4g, 15mmol), 并将反应混合物在 260°C 下保持 48 小时同时蒸馏出获得的乙酰丙酮。然后加入甲醇 (200mL), 并将棕色沉淀物 (8.4g) 由真空过滤收集。在硅胶柱上采用 70/30 二氯甲烷/己烷的精制得到 3.5g 黄色固体, 然后将该黄色固体从 50mL 氯苯再结晶以提供 3.1g (28%) 纯材料, 该纯材料由真空升华进一步精制。

[000333] 化合物 XXXI: *fac*-三 [2-(联苯-3-基)-4-乙基吡啶] Ir (III)

以上标题化合物采用与化合物 XVIII 相同的方式制备, 区别在于在步骤 1 中使用 2-溴-4-乙基-吡啶代替 2-溴-4-甲基-吡啶。

[000334] 重要的是注意到通过采用更大的烷基, 如正丙基, 正丁基和叔丁基取代苯基吡啶配体, 高度增加 Ir 配合物的溶解度。例如, 化合物 XXII 和化合物 XXIV 相当溶于通常的有机溶剂。 $\geq 8\text{mg}$  的 49 可溶于 10mL 甲苯。为比较, Ir(ppy)<sub>3</sub>, Ir(5-Phppy)<sub>3</sub> 和 Ir(3'-Meppy)<sub>3</sub> 相当不溶解和仅  $\ll 4\text{mg}$  可溶于 10mL 甲苯。预期这此溶解性材料适于溶液加工的器件。例如, 0.008g 化合物 XXII 和 0.1g mCP 可溶于 10mL 甲苯以得到溶液, 该溶液可以旋涂用于器件制造。

[000335] 器件制造和测量

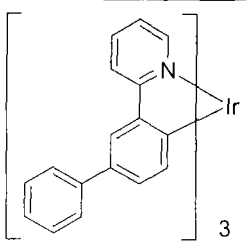
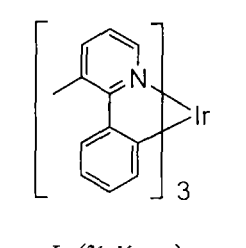
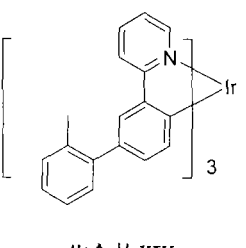
[000336] 所有器件由高真空 ( $<10^{-7}$  托) 热蒸发制造。阳极电极是 -1200 埃的氧化铟锡 (ITO)。阴极由 10 埃的 LiF, 随后 1000 埃的 Al 组成。所有器件由环氧树脂密封的玻璃罩在氮气手套箱中 ( $<1$  ppm H<sub>2</sub>O 和 O<sub>2</sub>) 立即在制造之后包封, 和在封装件内部引入吸水分剂。

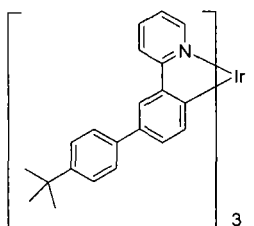
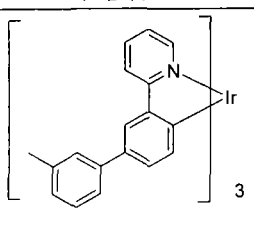
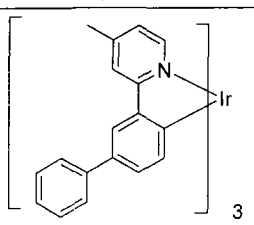
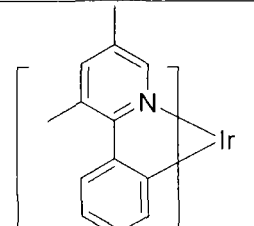
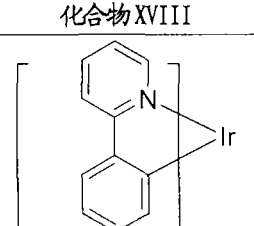
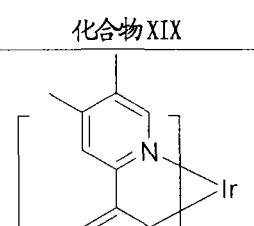
[000337] 器件实施例 41-51 和对比例 5-6

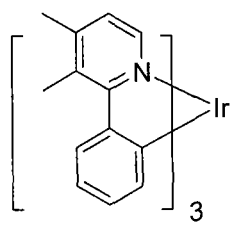
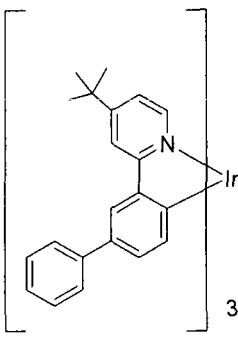
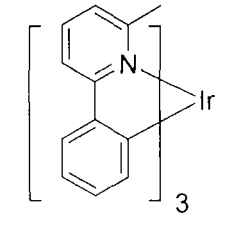
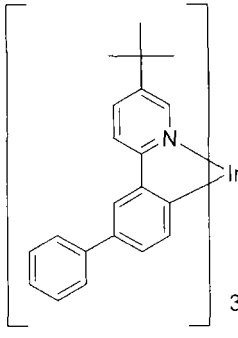
有机层叠体由按顺序从 ITO 表面的如下部分组成: 作为空穴注入

层 (HEL) 的 100 埃厚铜酞菁 (CuPc), 作为空穴传输层 (HTL) 的 300 埃的 4,4'-双 [N-(1-萘基)-N-苯基氨基] 联苯 ( $\alpha$ -NPD), 作为发射层 (EML) 由 6-12wt% 掺杂剂发射体 (本发明化合物和对比化合物) 掺杂的 300 埃的 4,4'-双 (N-咔唑基) 联苯 (CBP), 作为 ETL2 的 50 埃的 HPT, 和作为 ETL1 的 400 埃三 (8-羟基喹啉合) 铝 ( $Alq_3$ )。电流-电压-亮度 (FVL) 特性和操作寿命测量和总结于表 5。选择用于发绿色器件的  $1000\text{cd}/\text{m}^2$  的典型显示亮度用于在不同器件之间的比较。

表 5

器件	结构	器件结构	$T_{sb}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\lambda_{max}$ (nm)	CIE	1000 $\text{cd}/\text{m}^2$	电压 (V)	功率 系数 ( $\text{lm}/\text{W}$ )	40 $\text{mA}/\text{cm}^2$	$T_{1/2}$ (h)	$\text{cd} \cdot \text{h}/\text{m}^2$ (x 百万)
						发光 效率 ( $\text{cd}/\text{A}$ )					
对比 例器 件 5		6%	310	518	0.31 0.64	38.3	8.2	14.7	500	5.34	
对比 例器 件 6		8%	218	522	0.32 0.62	35.1	7.9	14.0	560	5.45	
41		6%	265- 275	518	0.30 0.64	29.4	9	10.2	232	2.09	

42	 <p>化合物 XV</p>	6%	340	526	0.33 0.63	25.2	9.3	8.5	276	2.68
43	 <p>化合物 XVI</p>	10%	294- 306	522	0.30 0.65	42	7.9	16.8	318	3.91
44	 <p>化合物 XVII</p>	10%	302	516	0.29 0.65	60	6.6	28.5	190	3.04
45	 <p>化合物 XVIII</p>	8%	231	526	0.35 0.61	38.5	8.6	17.1	220	2.24
46	 <p>化合物 XIX</p>	9%	225	520	0.30 0.64	24	9.4	7.9	~ 400	~ 3.04
47	 <p>化合物 XX</p>	9%	240	506	0.28 0.62	40	6.4	19.6	130	1.79

48	 化合物 XXI	9%	255	520	0.32 0.63	36.4	7.4	15.4	650	6.43
49	 化合物 XXII	12%	330	518	0.31 0.64	53	5.7	29.2	100	1.79
50	 化合物 XXIII	9%	226- 237	508	0.27 0.63	32.8	7.4	13.9	120	1.2
51	 化合物 XXIV	9%	278- 284	518	0.31 0.64	45.9	6.6	21.9	100	1.2

可以从表 5 看出相对于对比例  $\text{Ir}(5\text{-Phppy})_3$  和  $\text{Ir}(3'\text{-Meppy})_3$ ，一些本发明化合物具有相似或更高的效率和寿命。器件实施例 48 在  $1000\text{cd}/\text{m}^2$  显示  $36.4\text{cd}/\text{A}$  的效率和在  $40\text{mA}/\text{cm}^2$  的恒定电流驱动下在室温下的器件稳定性为  $6.43 \times 10^7\text{cd}\cdot\text{h}/\text{W}$  [定义为  $T_{1/2}(\text{h}) \times L_0(\text{cd}/\text{m}^2)$ ，其

中  $T_{1/2}$  是初始亮度  $L_0$  下降到 50% 的时间]。在相同条件下， $\text{Ir}(5\text{-Phppy})_3$  (对比例 5) 是  $38.3\text{cd/A}$  和  $5.34 \times 10^7\text{cd-h/m}^2$ ，和  $\text{Ir}(3'\text{-Meppy})_3$  (对比例 6) 是  $35.1\text{cd/A}$  和  $5.45 \times 10^7\text{cd-h/m}^2$ 。

[000338] 尽管关于特定的实施例和优选实施方案描述本发明，理解本发明不限于这些实施例和实施方案。例如，磷光材料可包含立体和/或结构异构体。磷光材料也可以为杂本质的，即金属配合物配位到多于一种类型配体。要求的本发明因此包括从在此所述和以下说明的特定实施例和优选实施方案的变体，如对本领域技术人员是显然的那样。

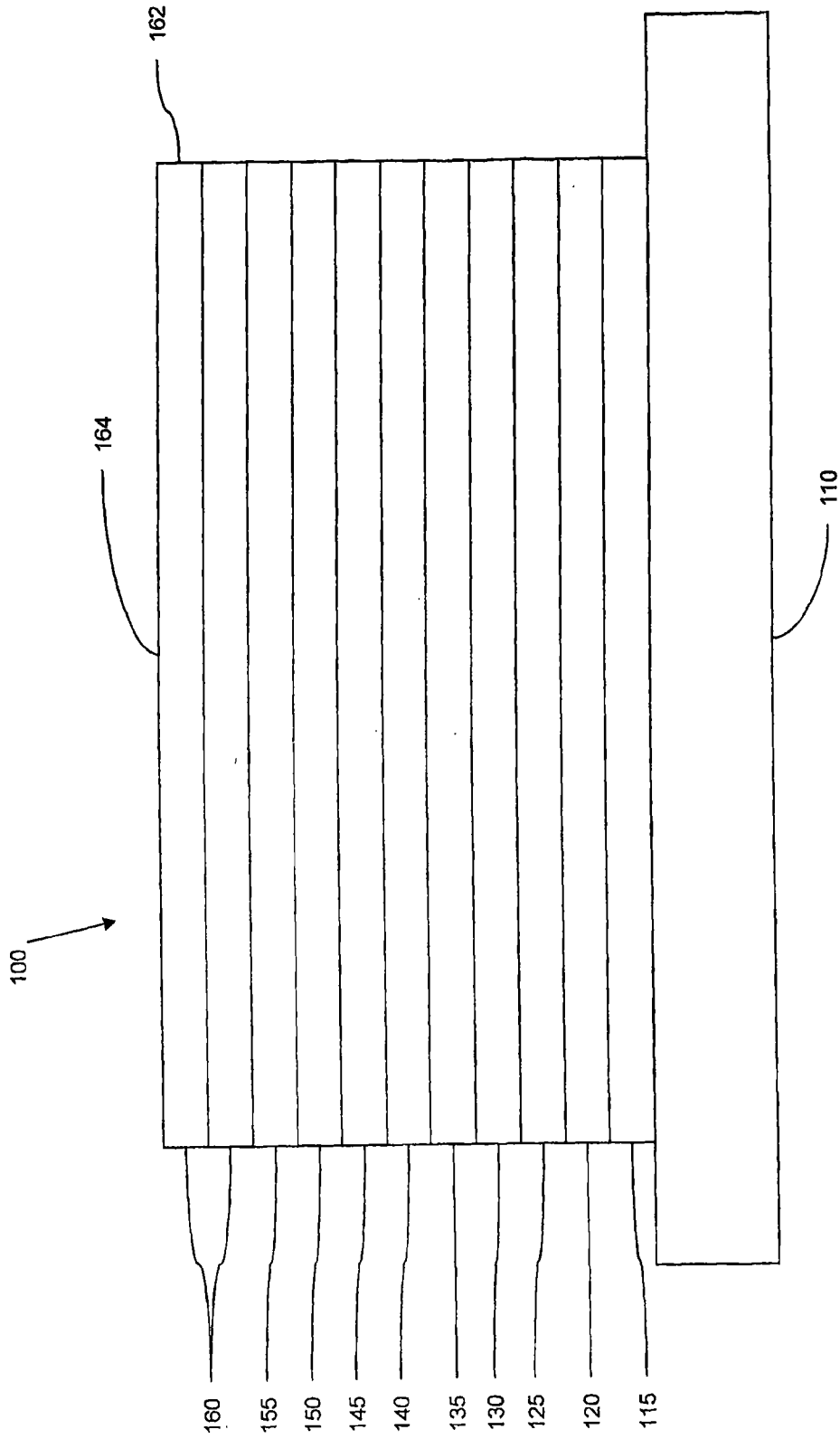


图1

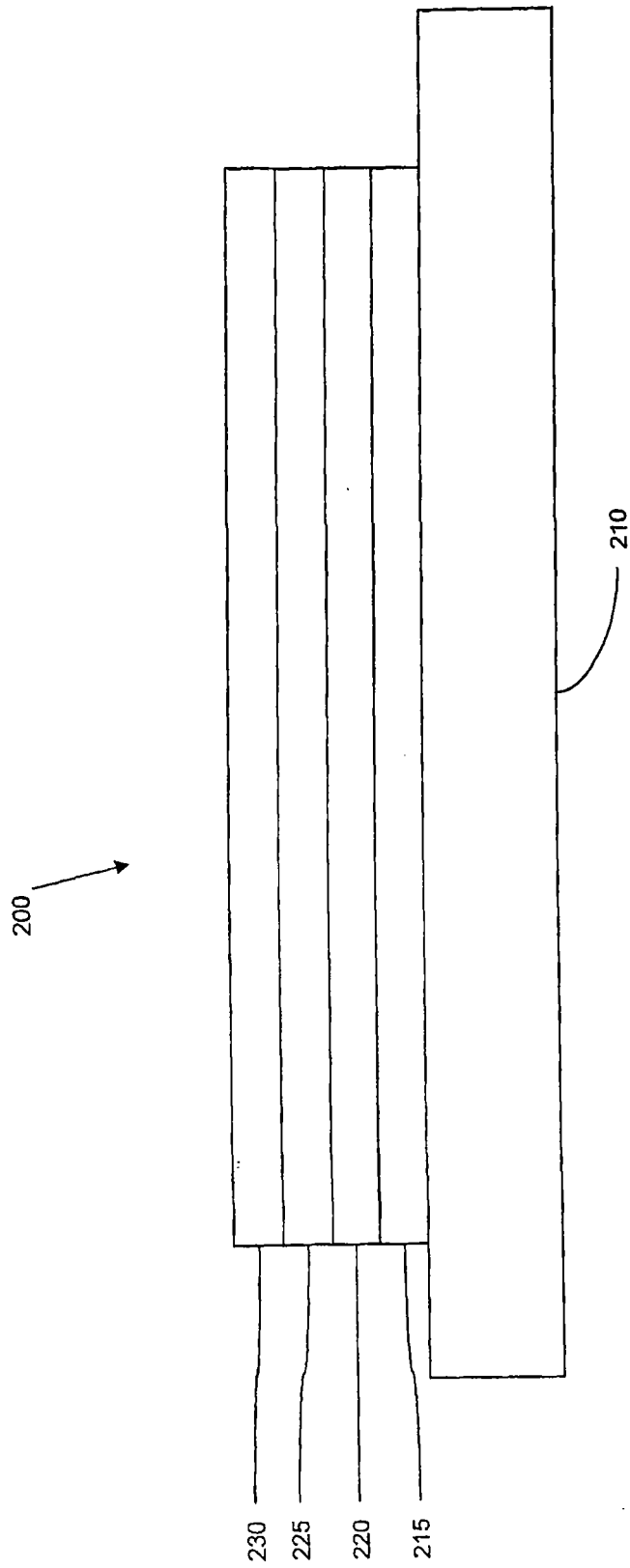


图2

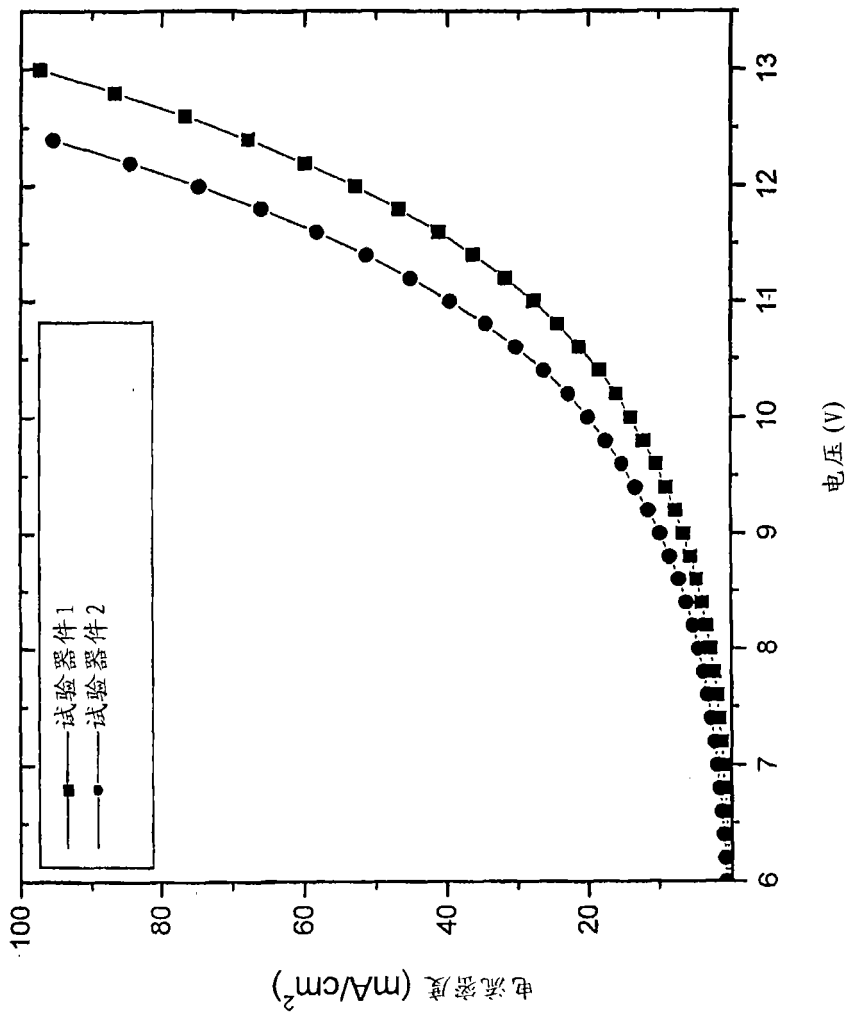


图3

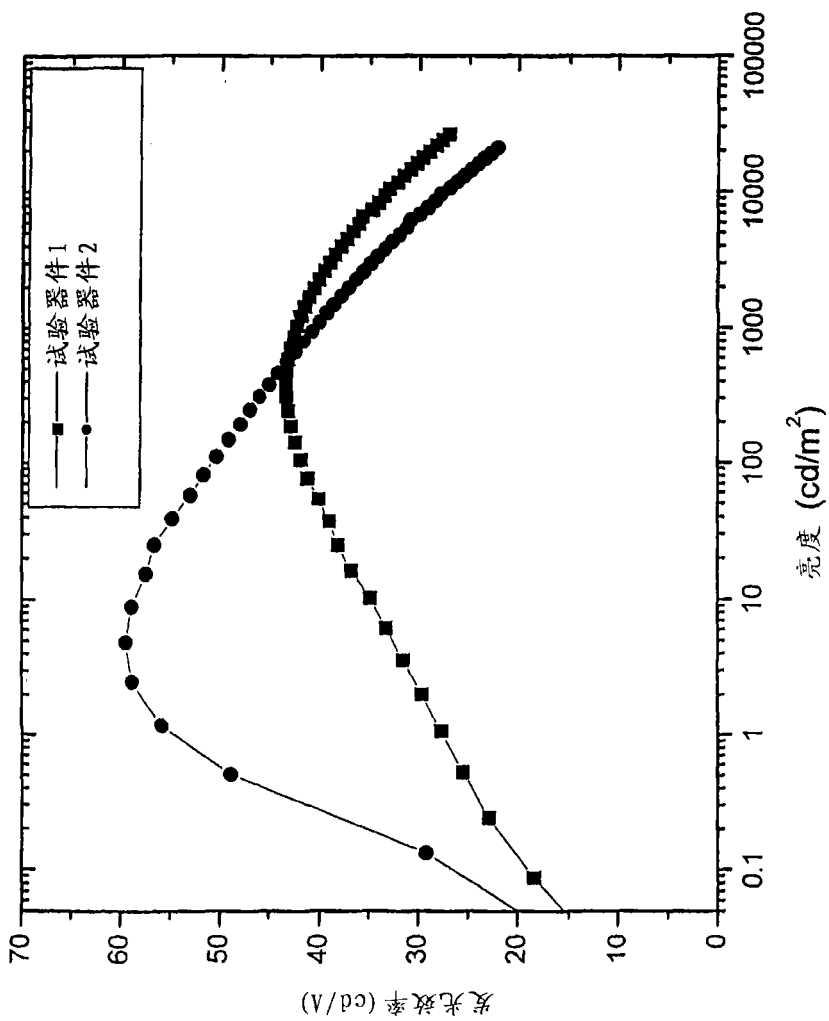


图 4

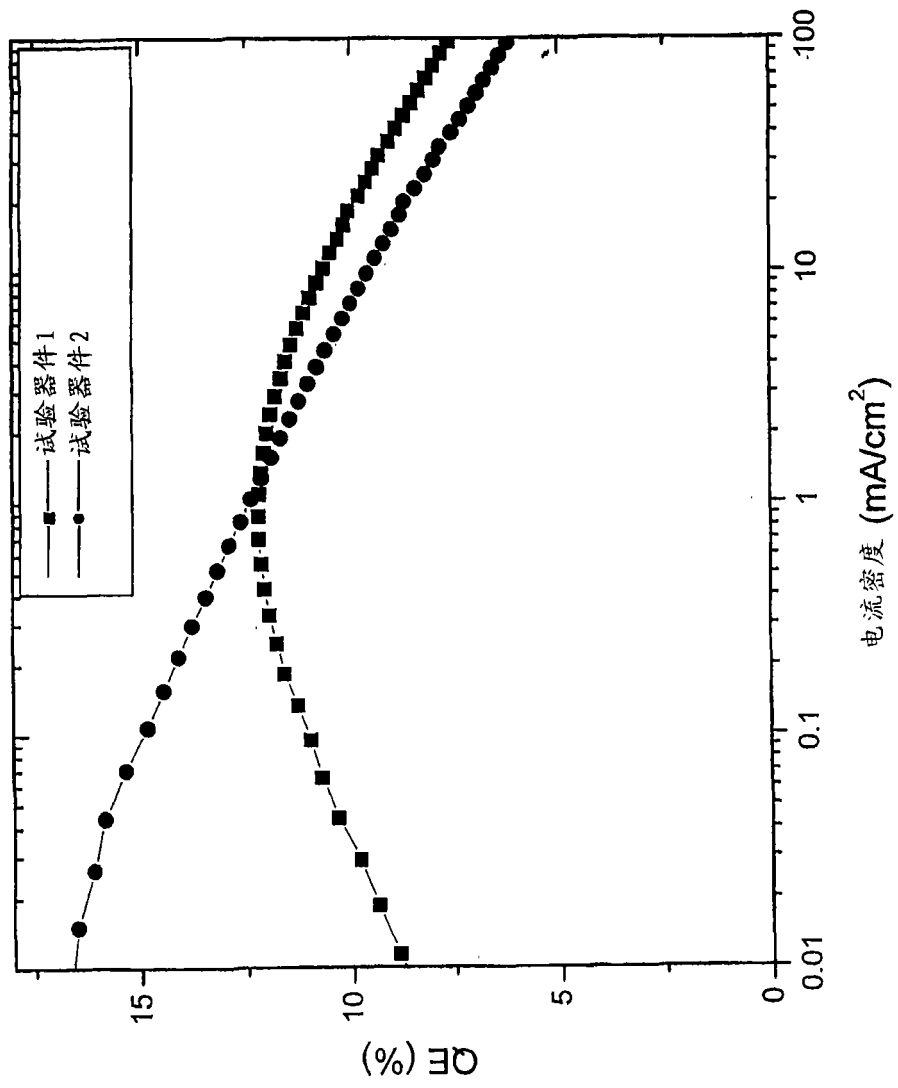


图 5

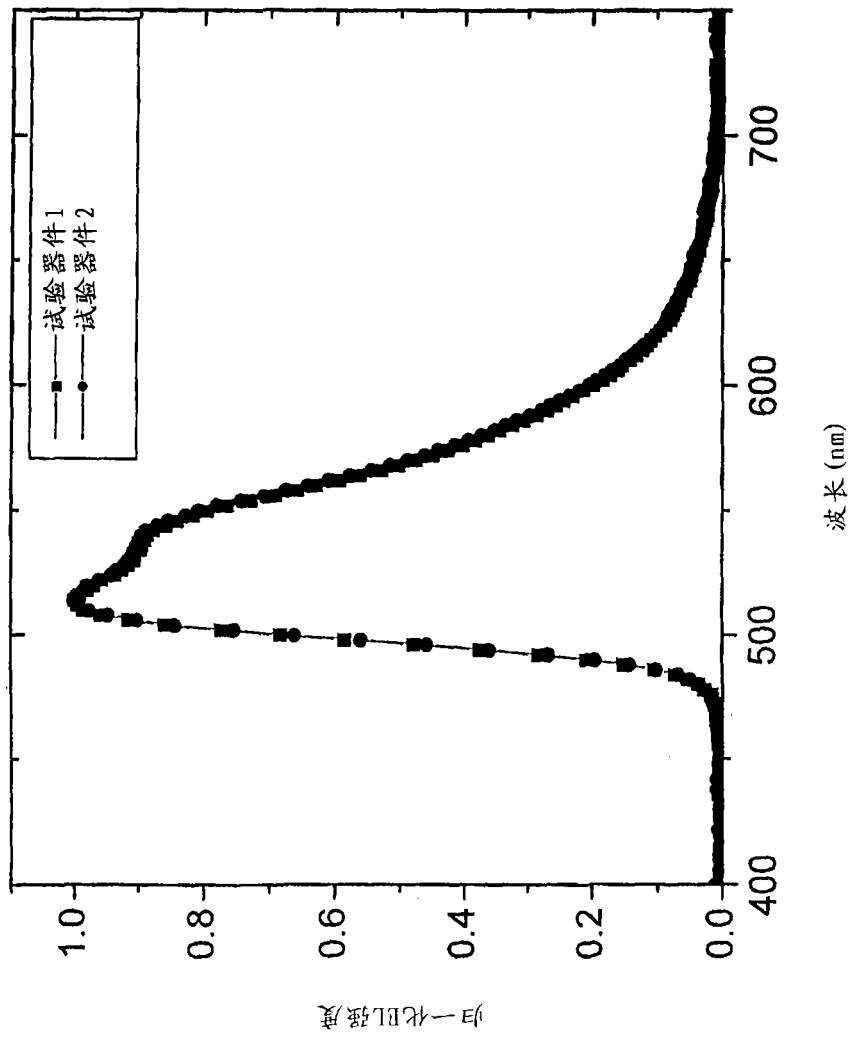


图6

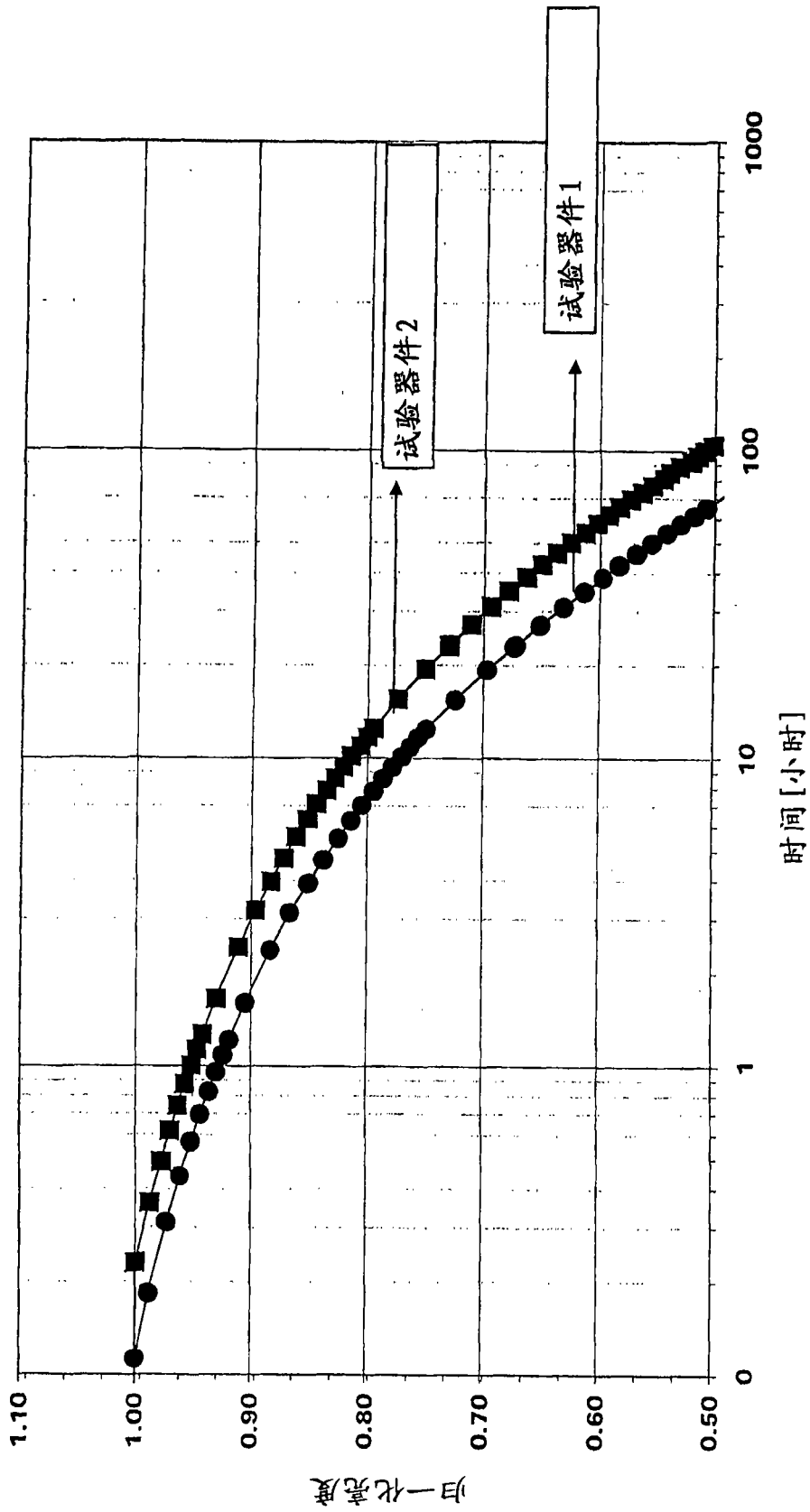


图7

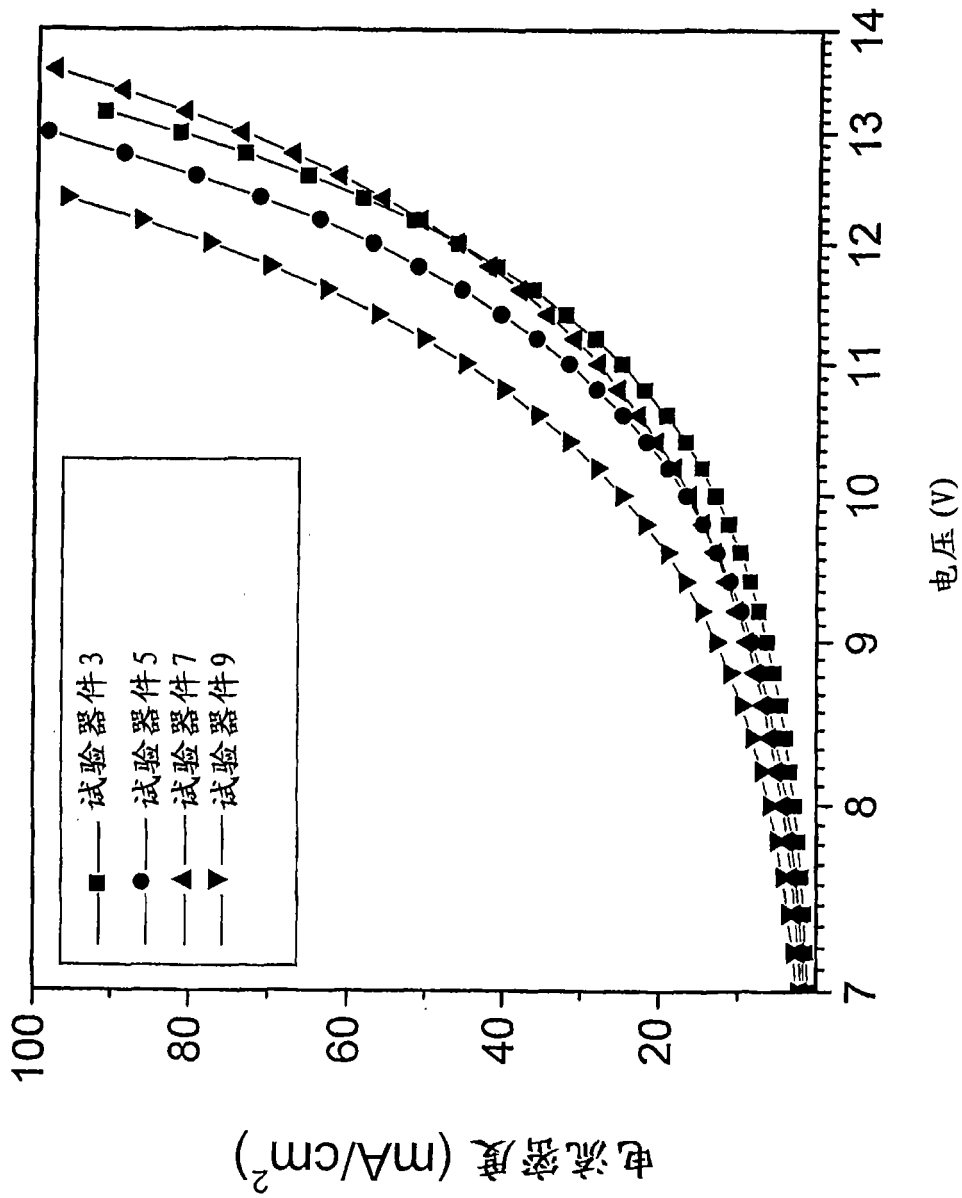


图 8

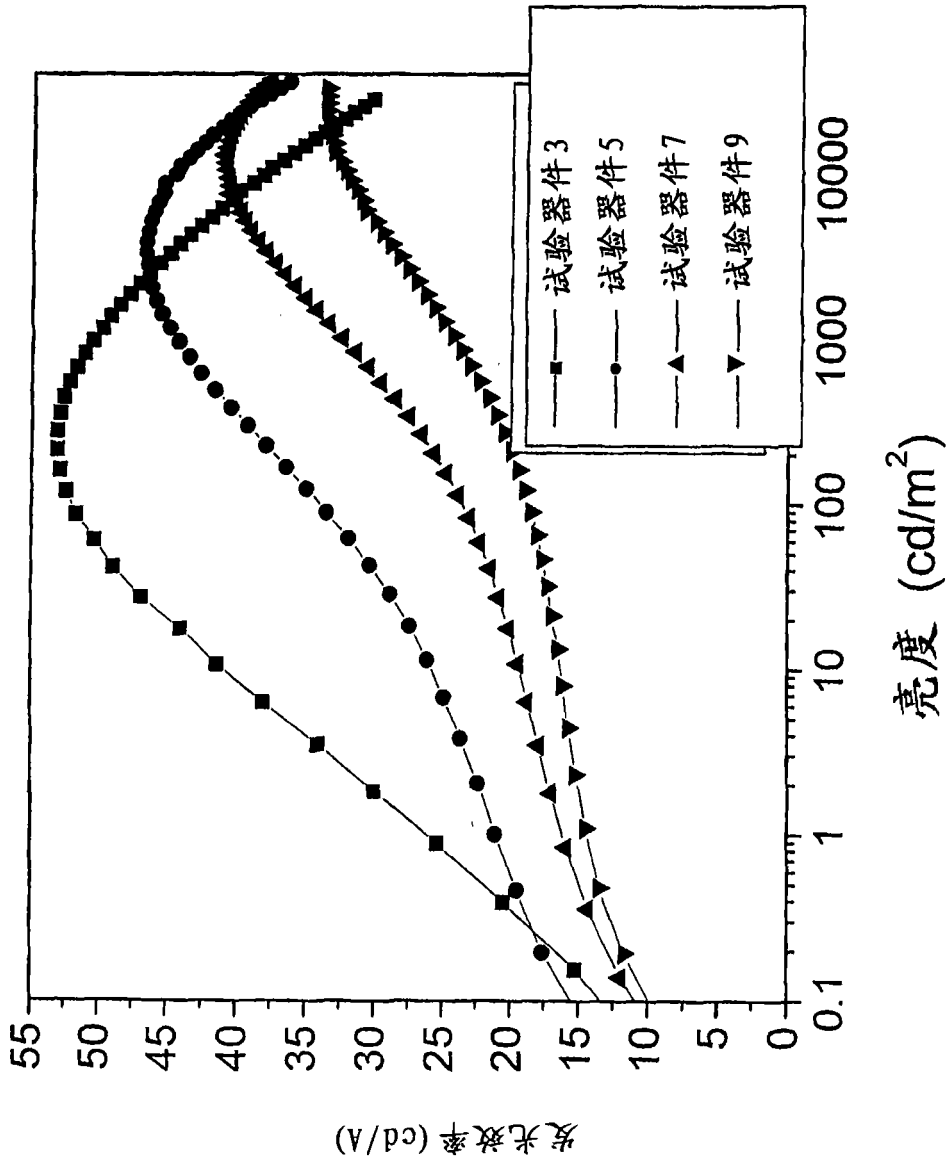


图9

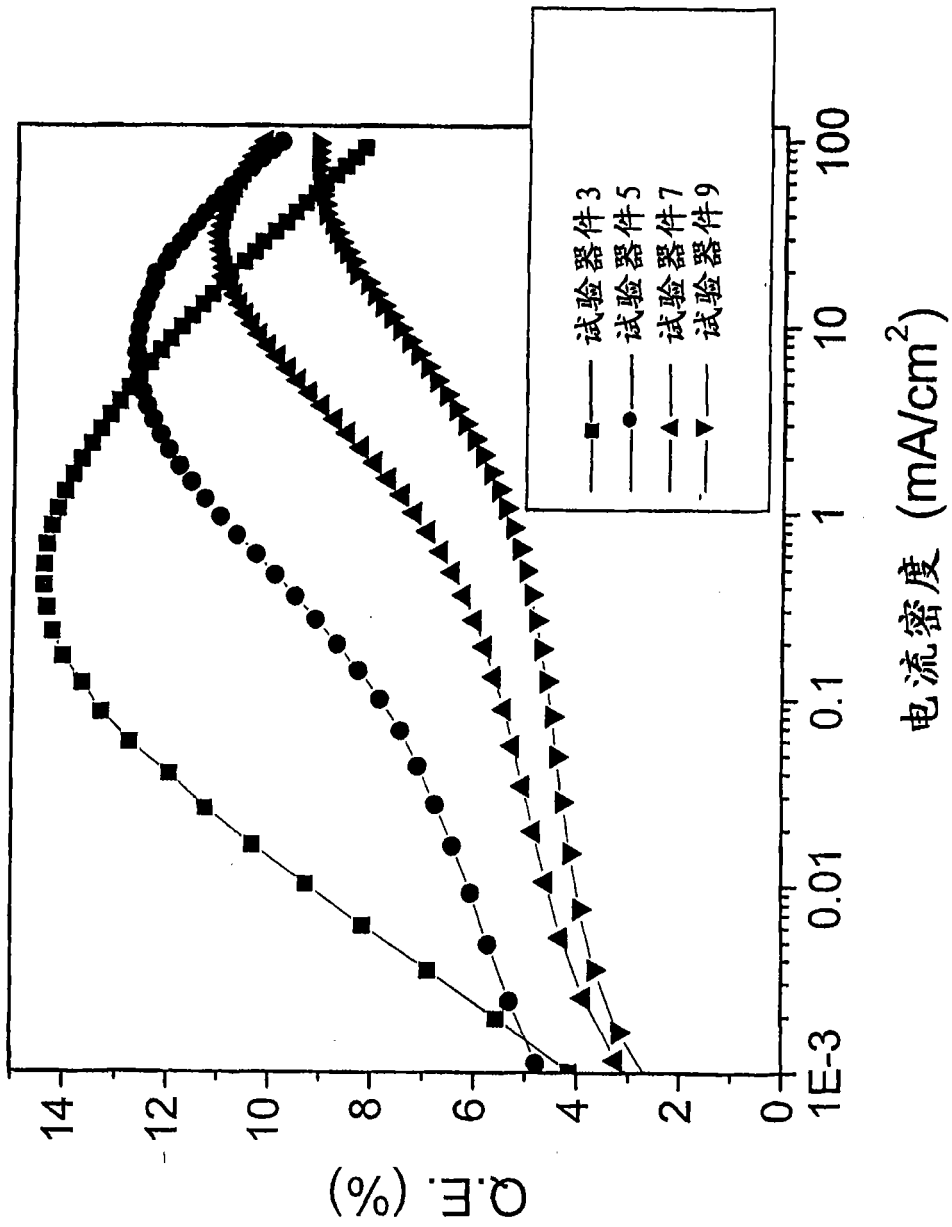


图10

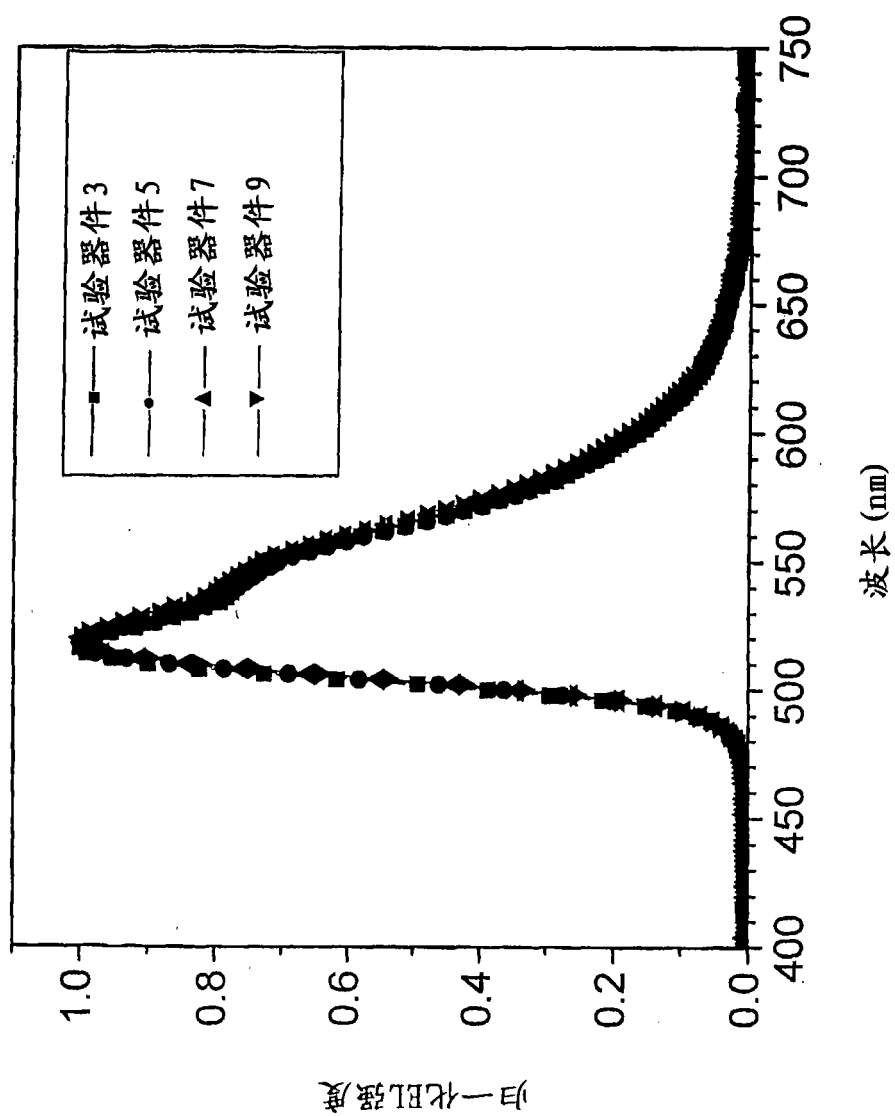


图11

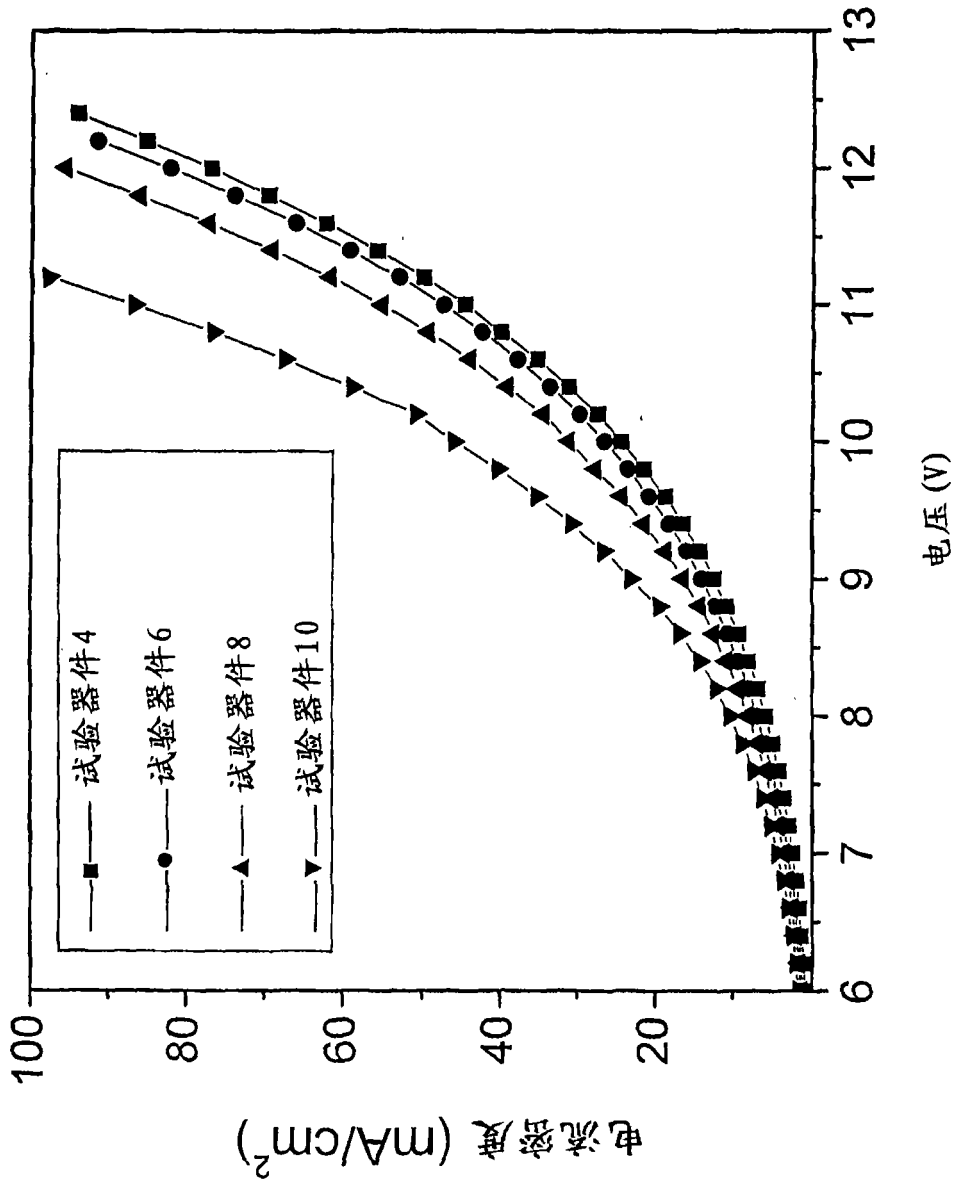


图12

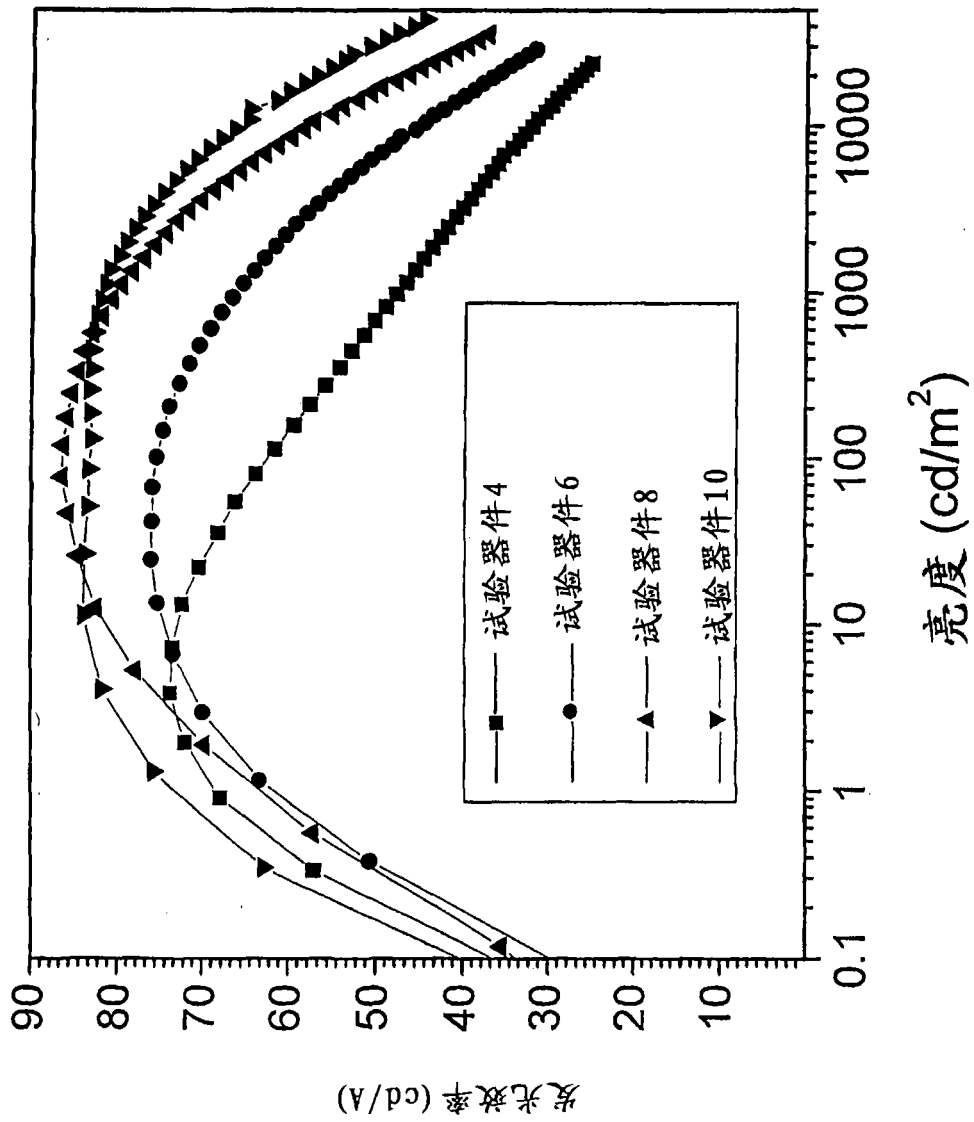


图13

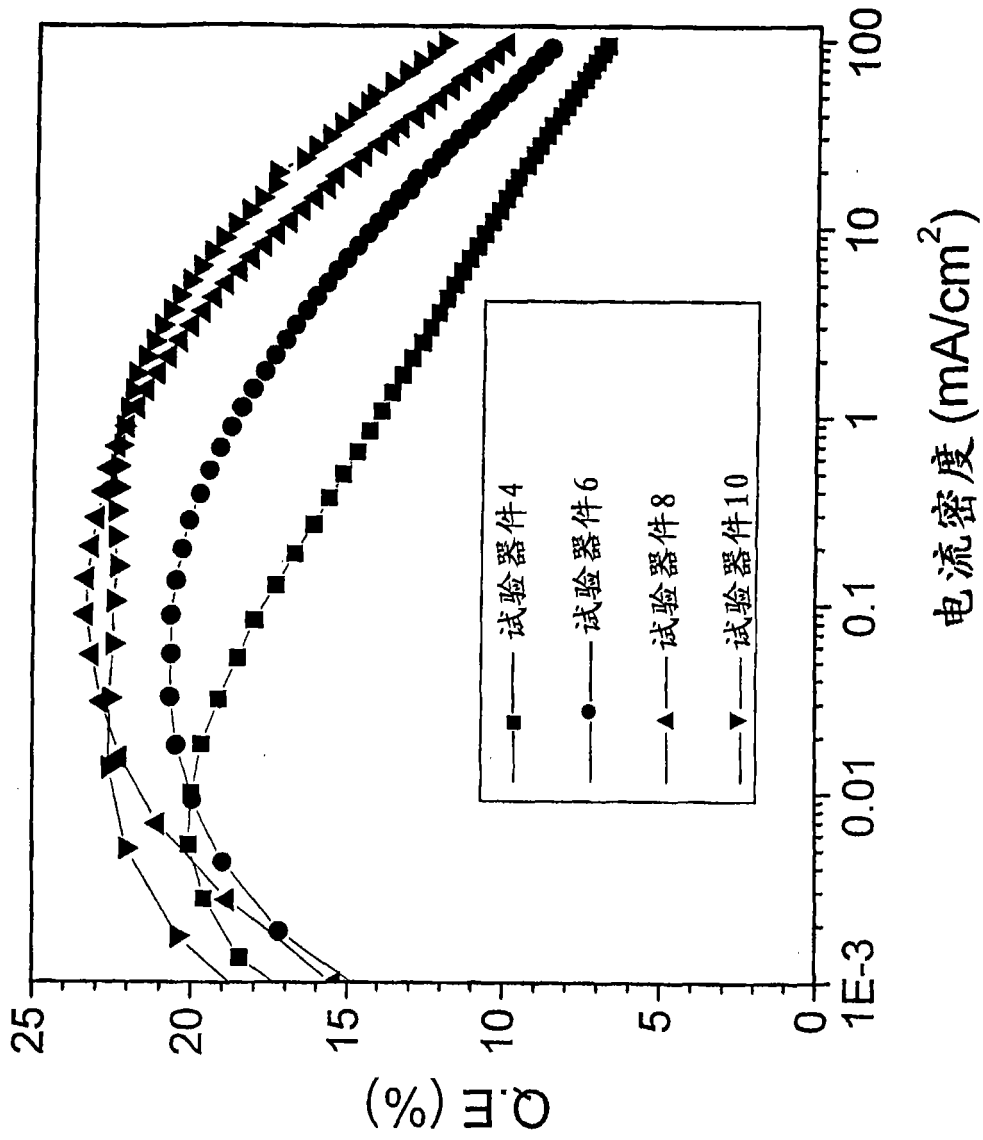


图14

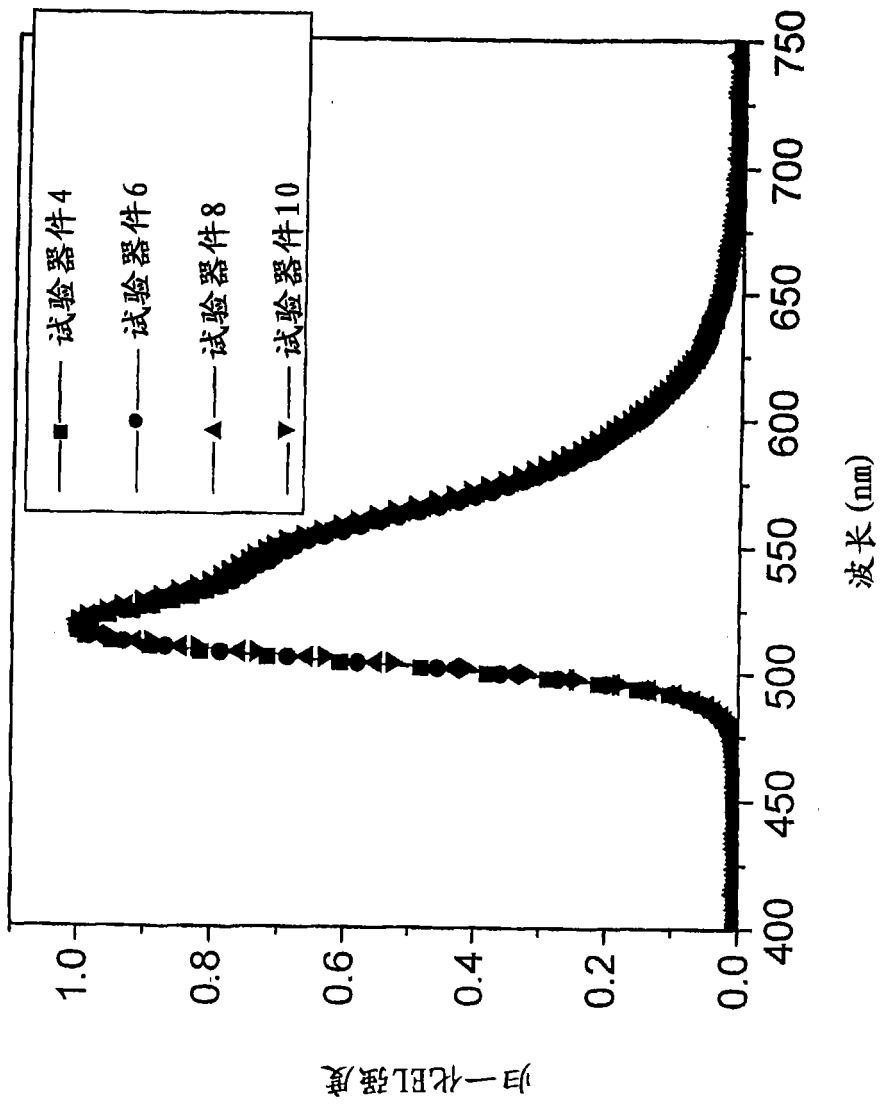


图15

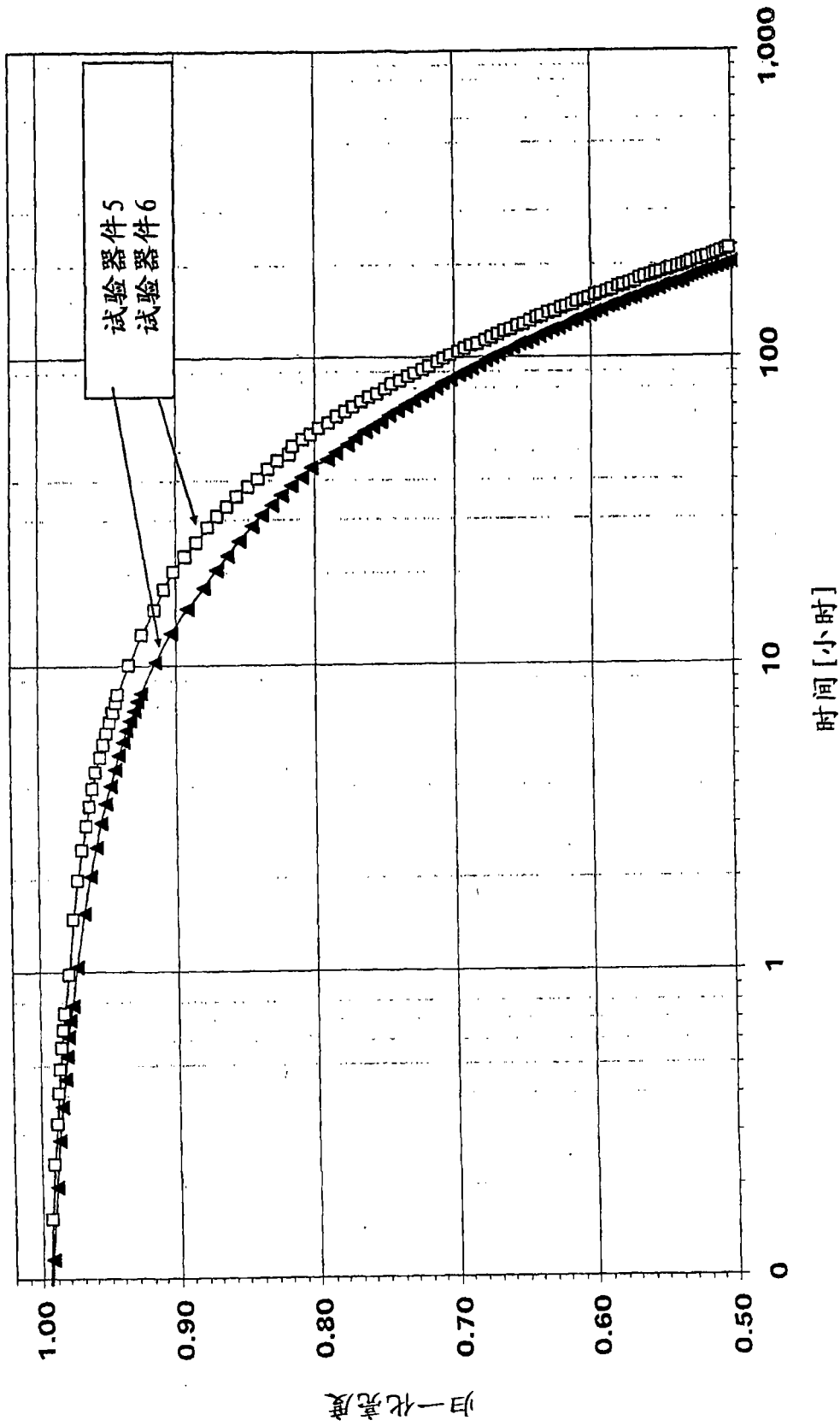


图16

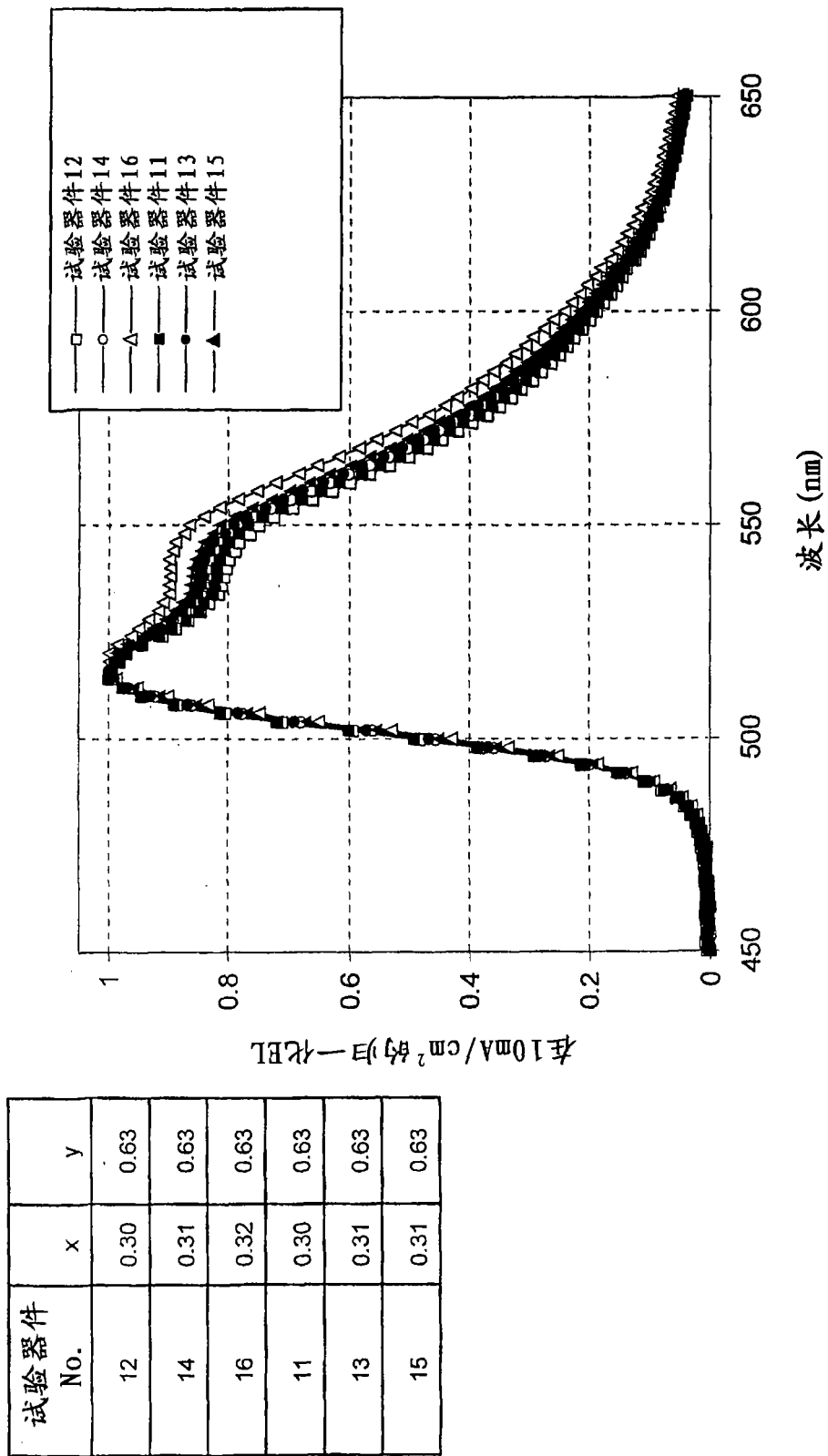


图17

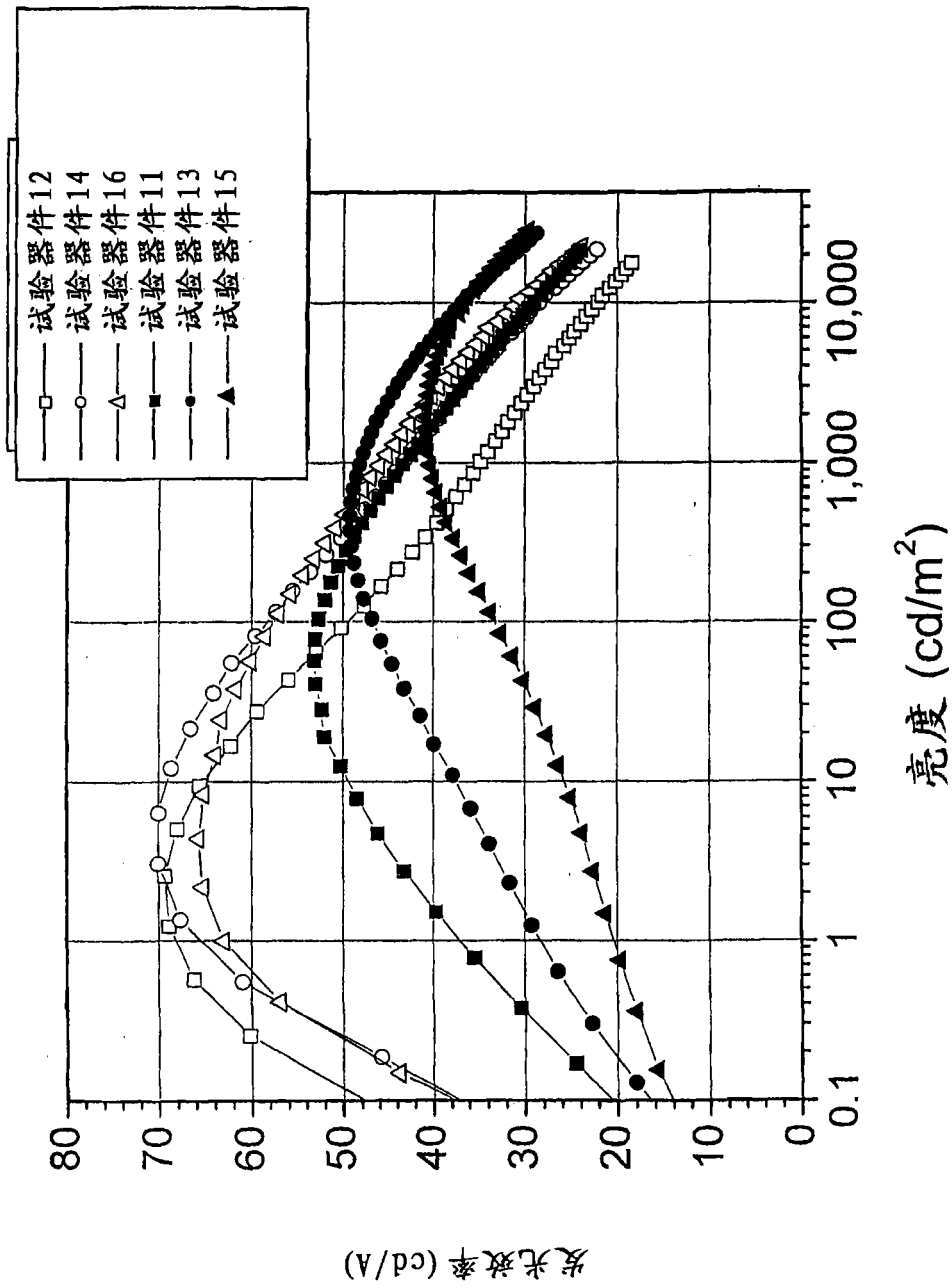


图18

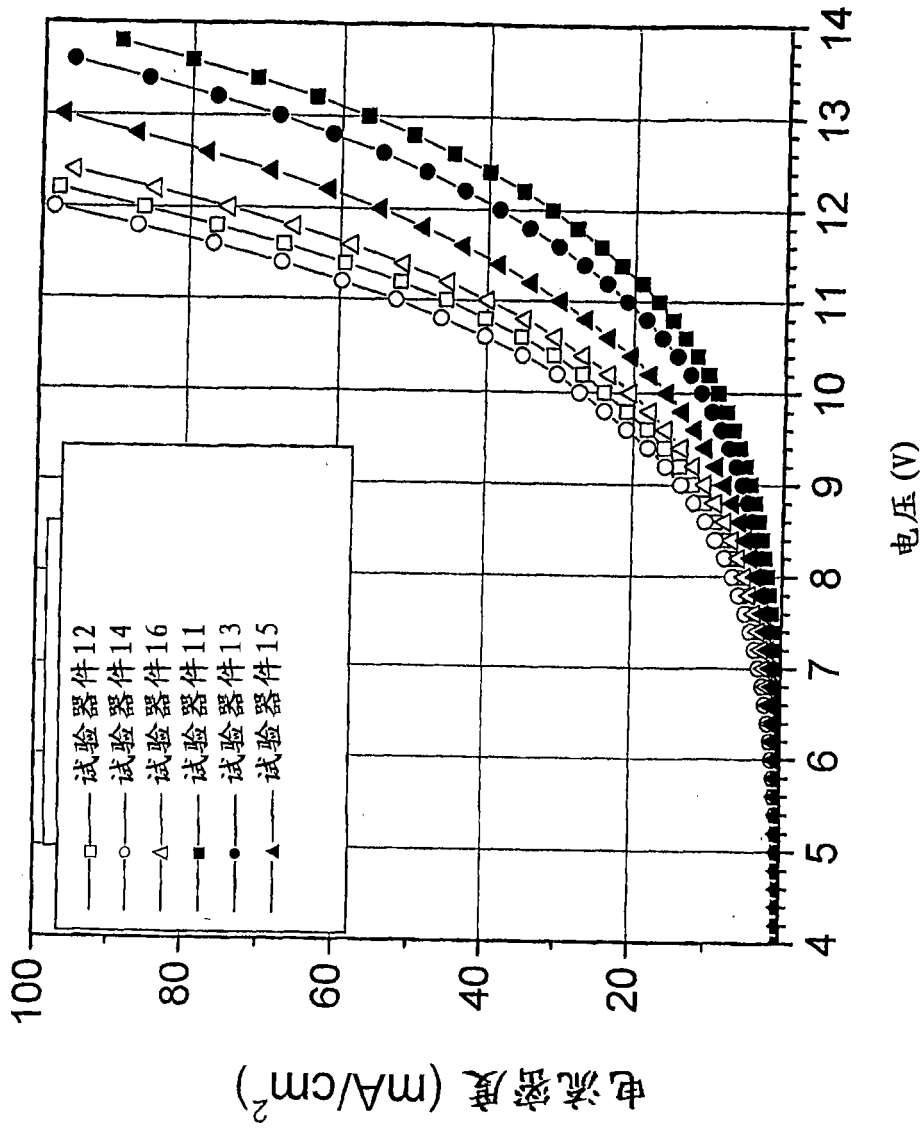
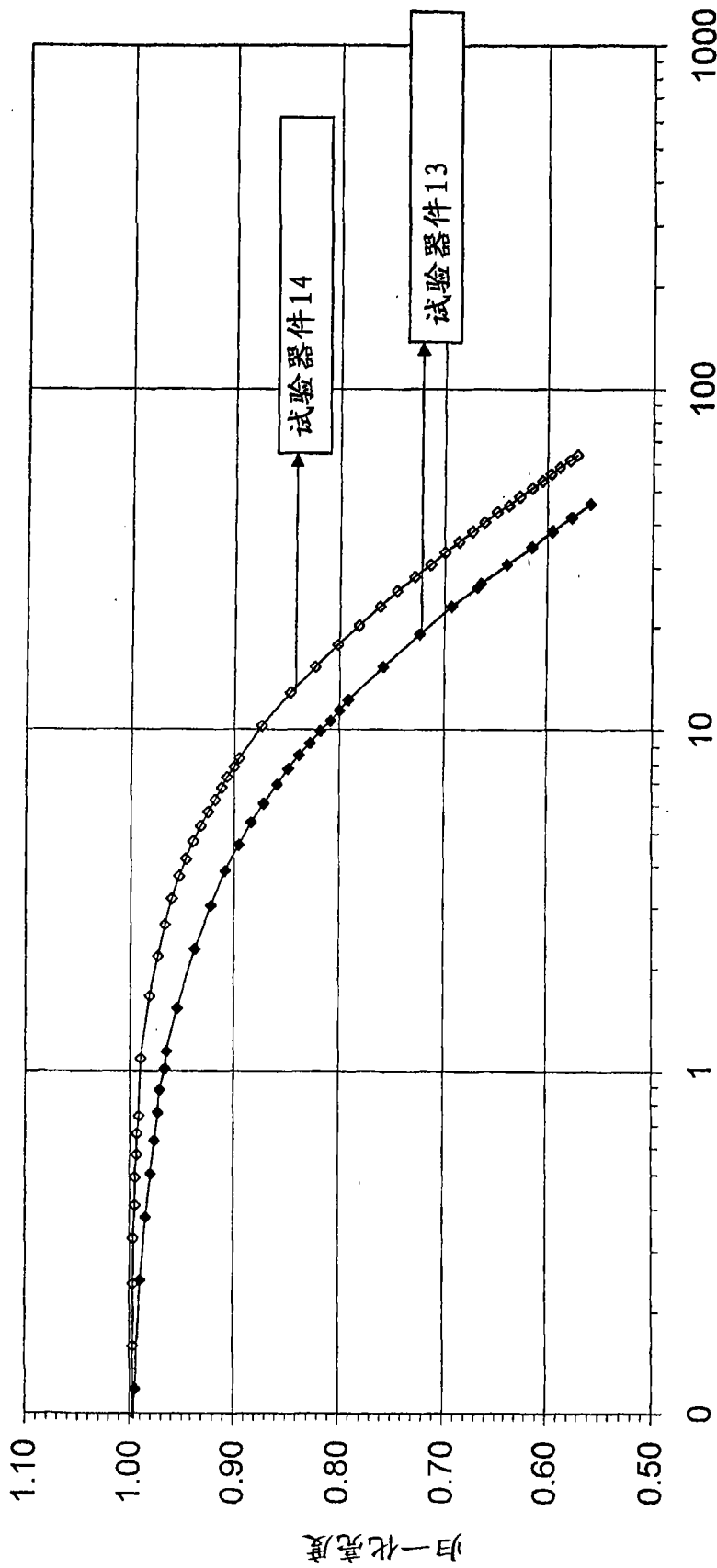


图 19



工作时间(小时)

图20

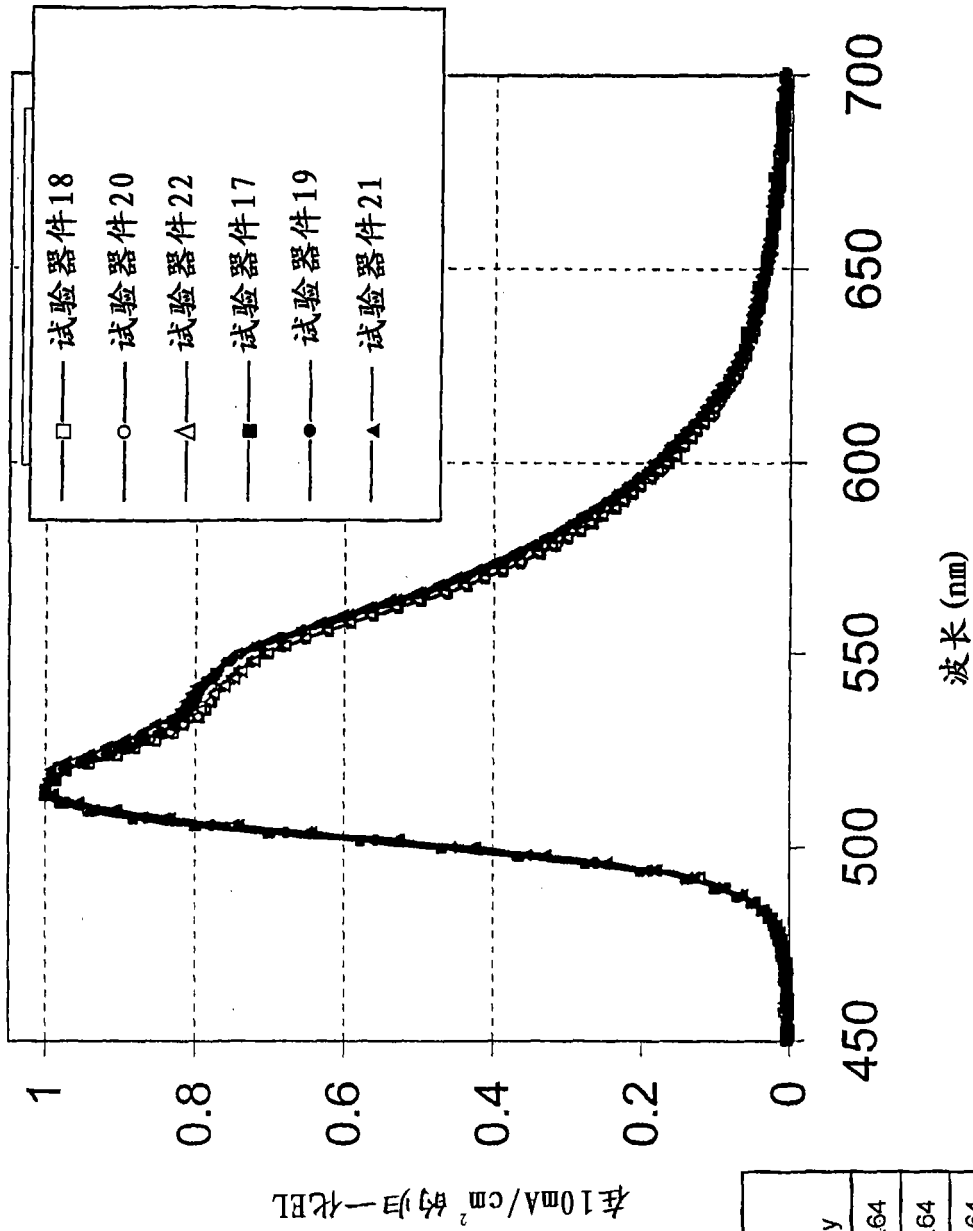


图 21

试验器件 No.	掺杂 %	x	y
18	6	0.29	0.64
20	8	0.30	0.64
22	12	0.30	0.64
17	6	0.30	0.64
19	8	0.30	0.64
21	12	0.30	0.64

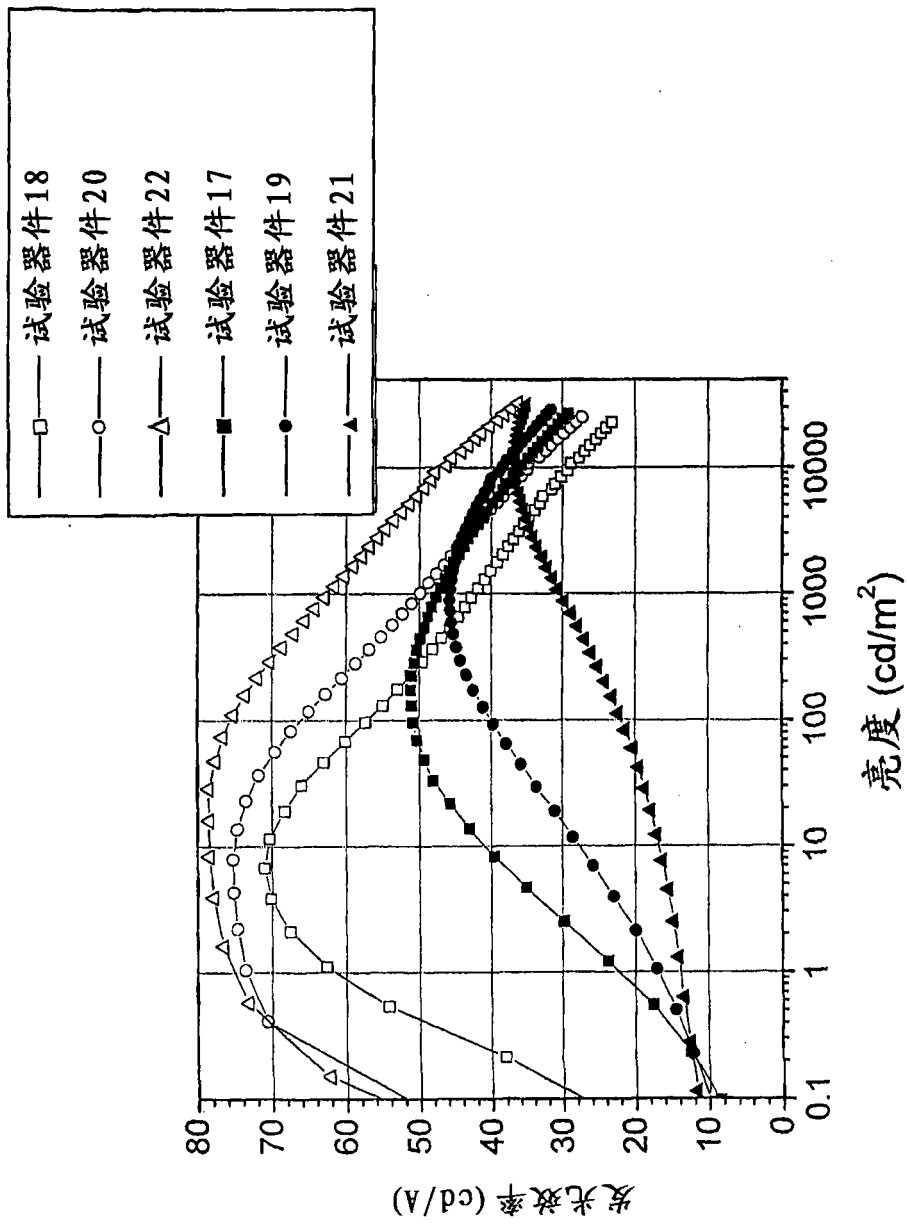


图 22

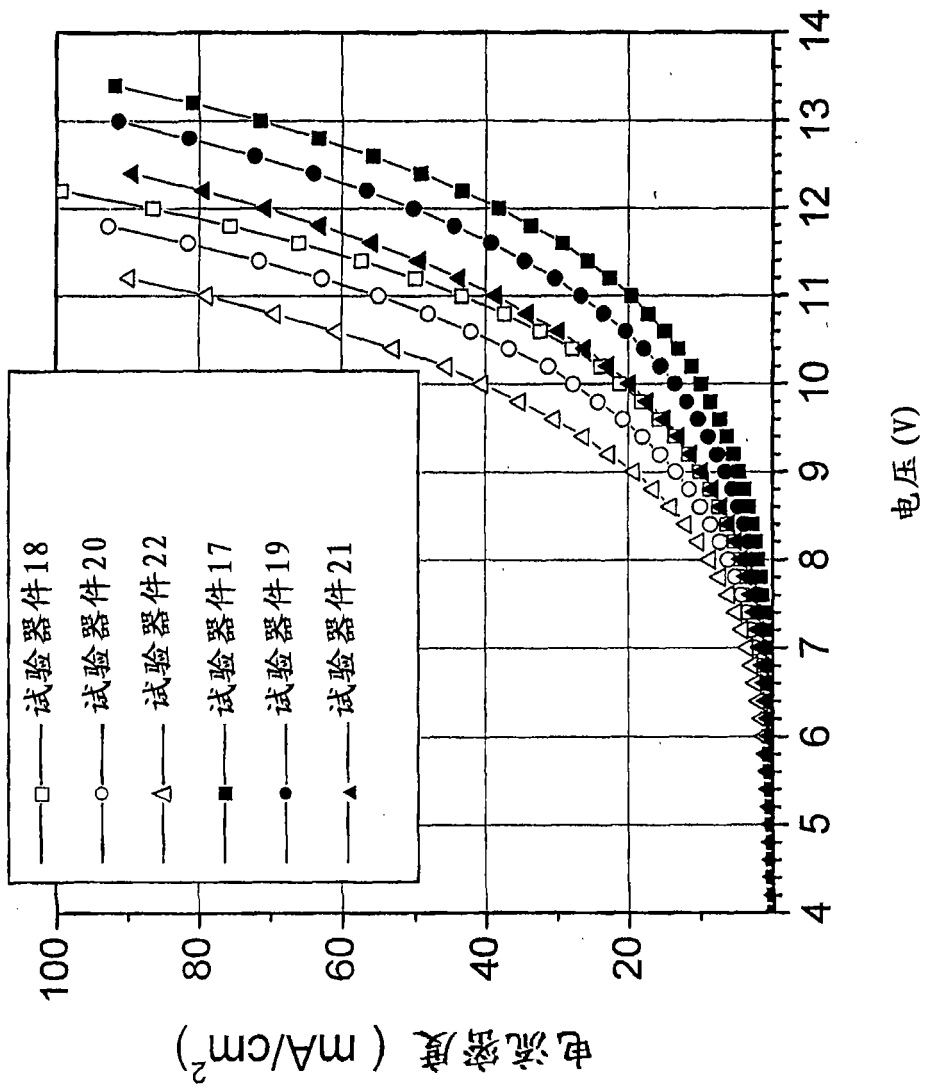
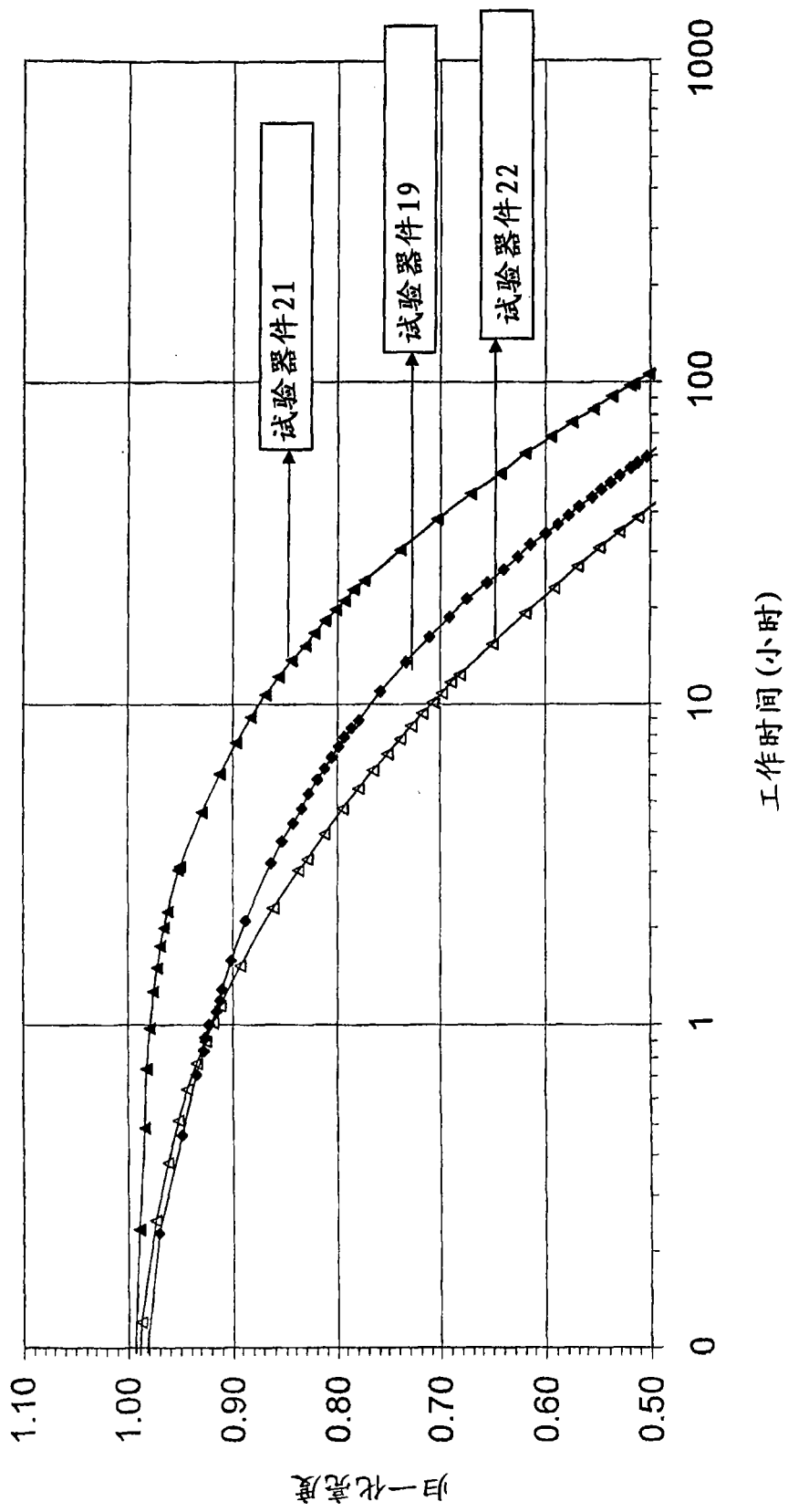
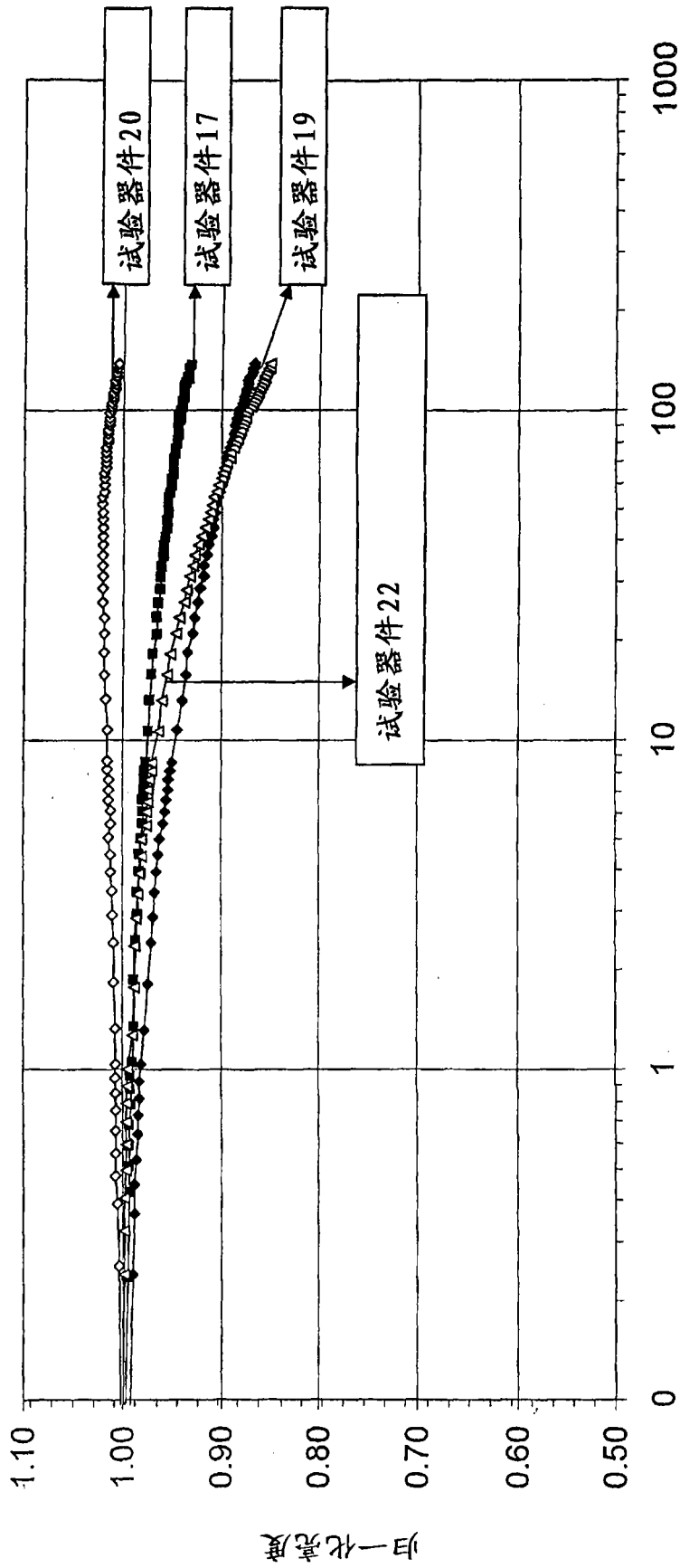


图 23



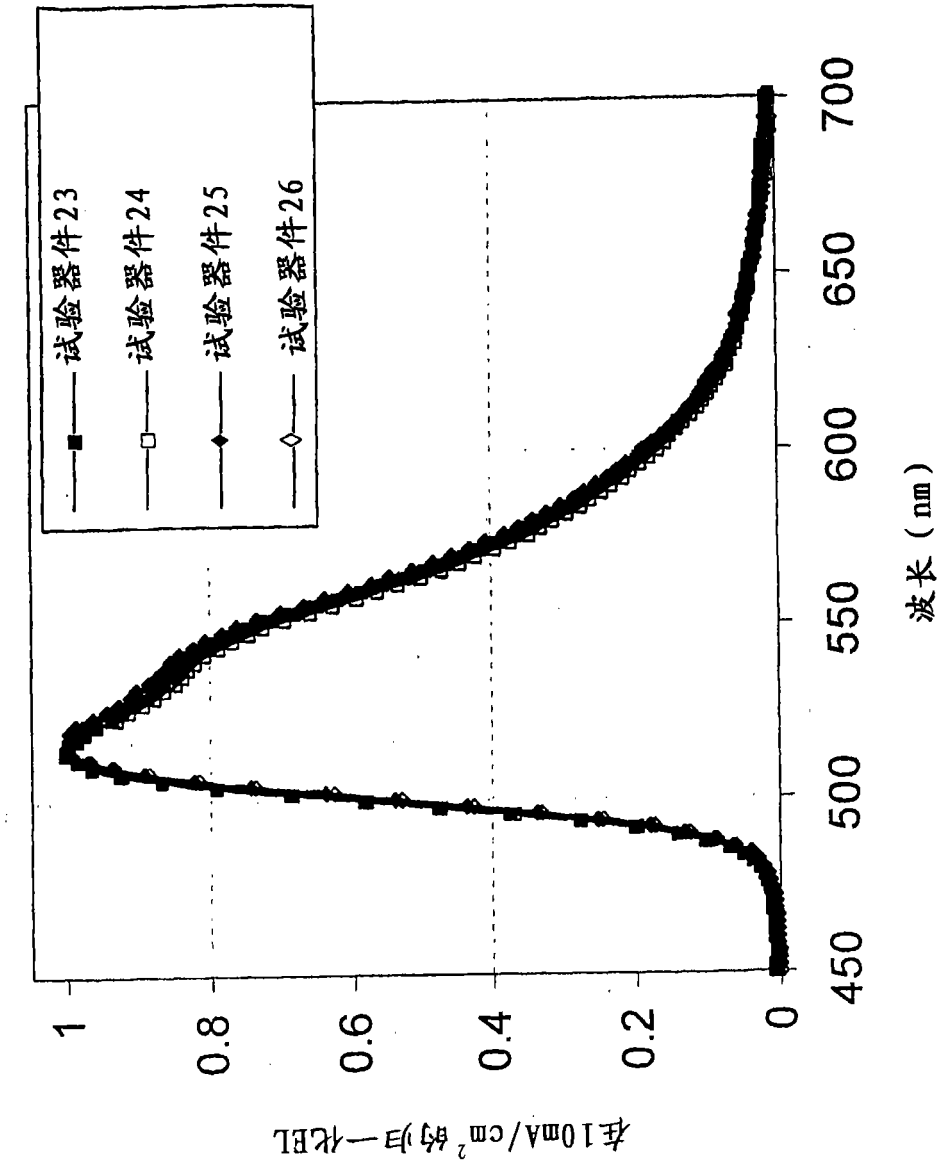
\*退火的器件

图24



工作时间(小时)

图 25



	x	y
试验器件23	0.29	0.64
试验器件24	0.29	0.64
试验器件25	0.30	0.64
试验器件26	0.30	0.64

图 26

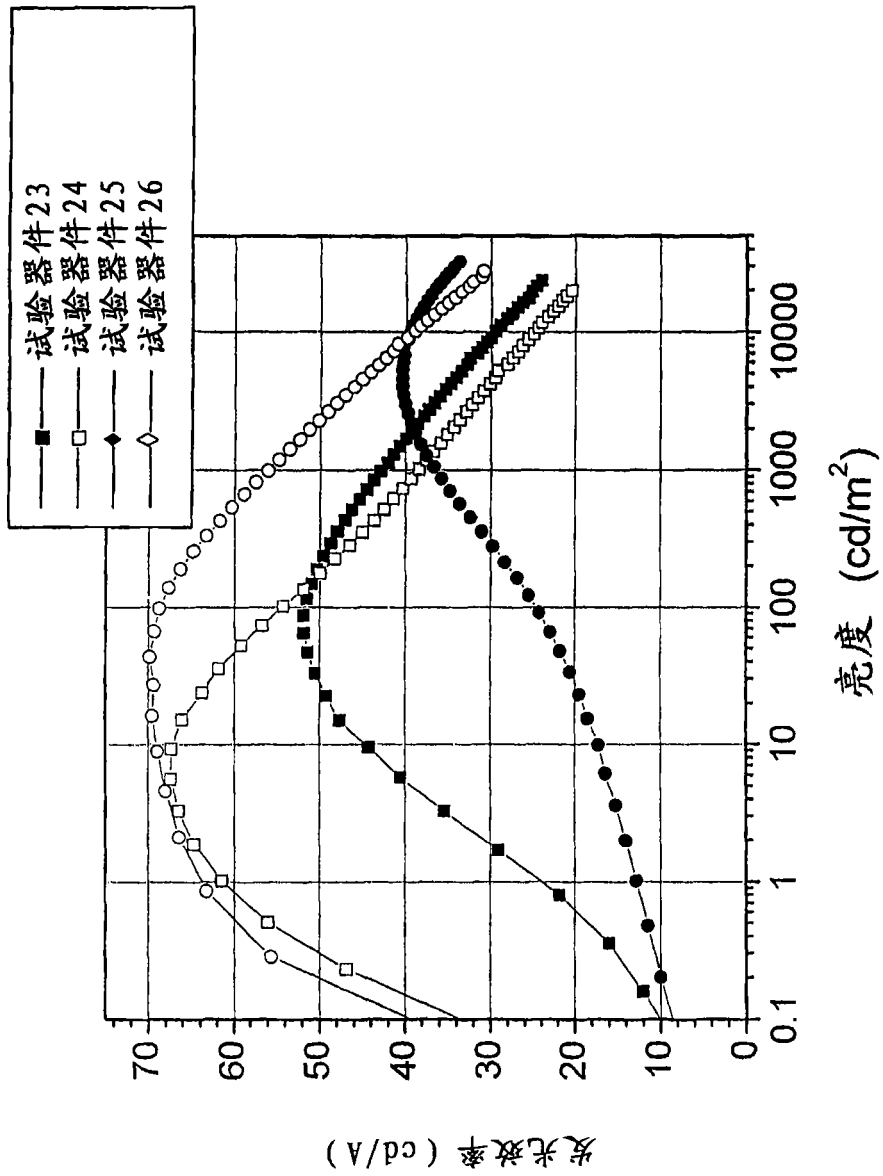


图27

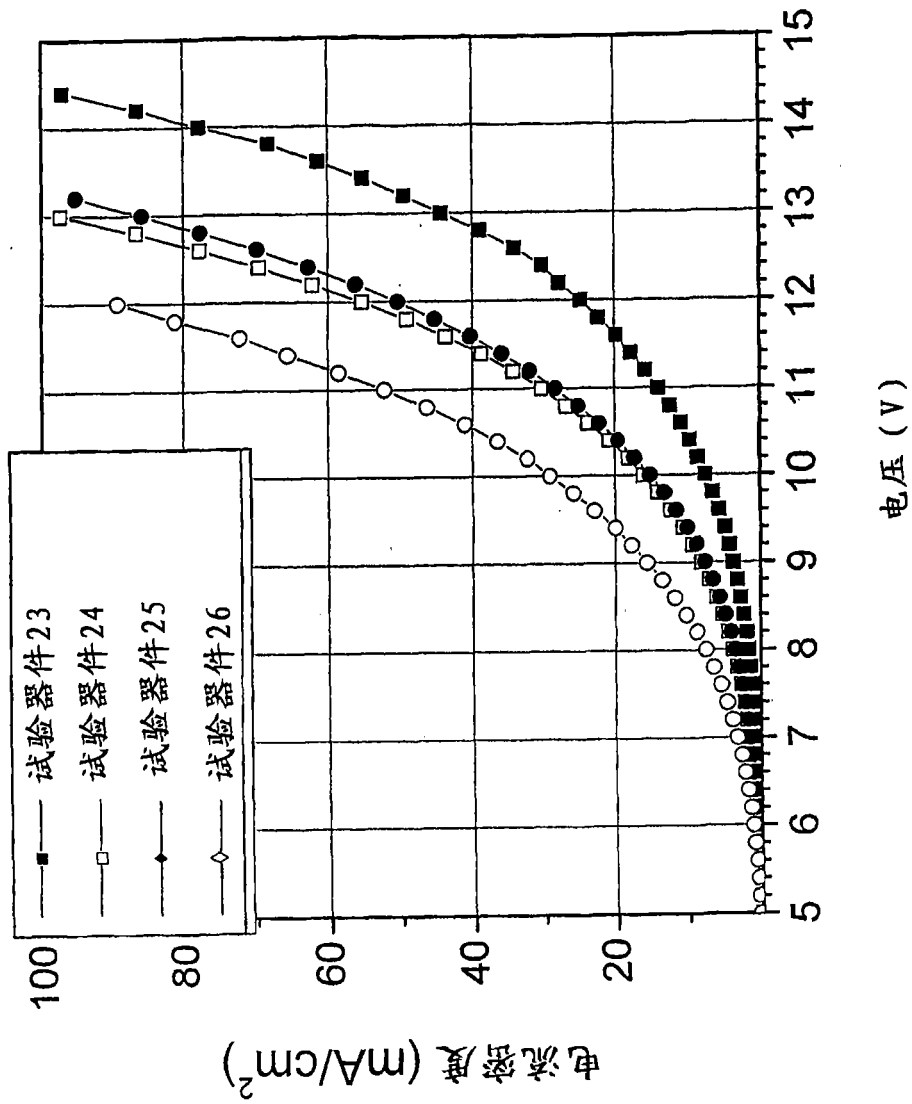


图28

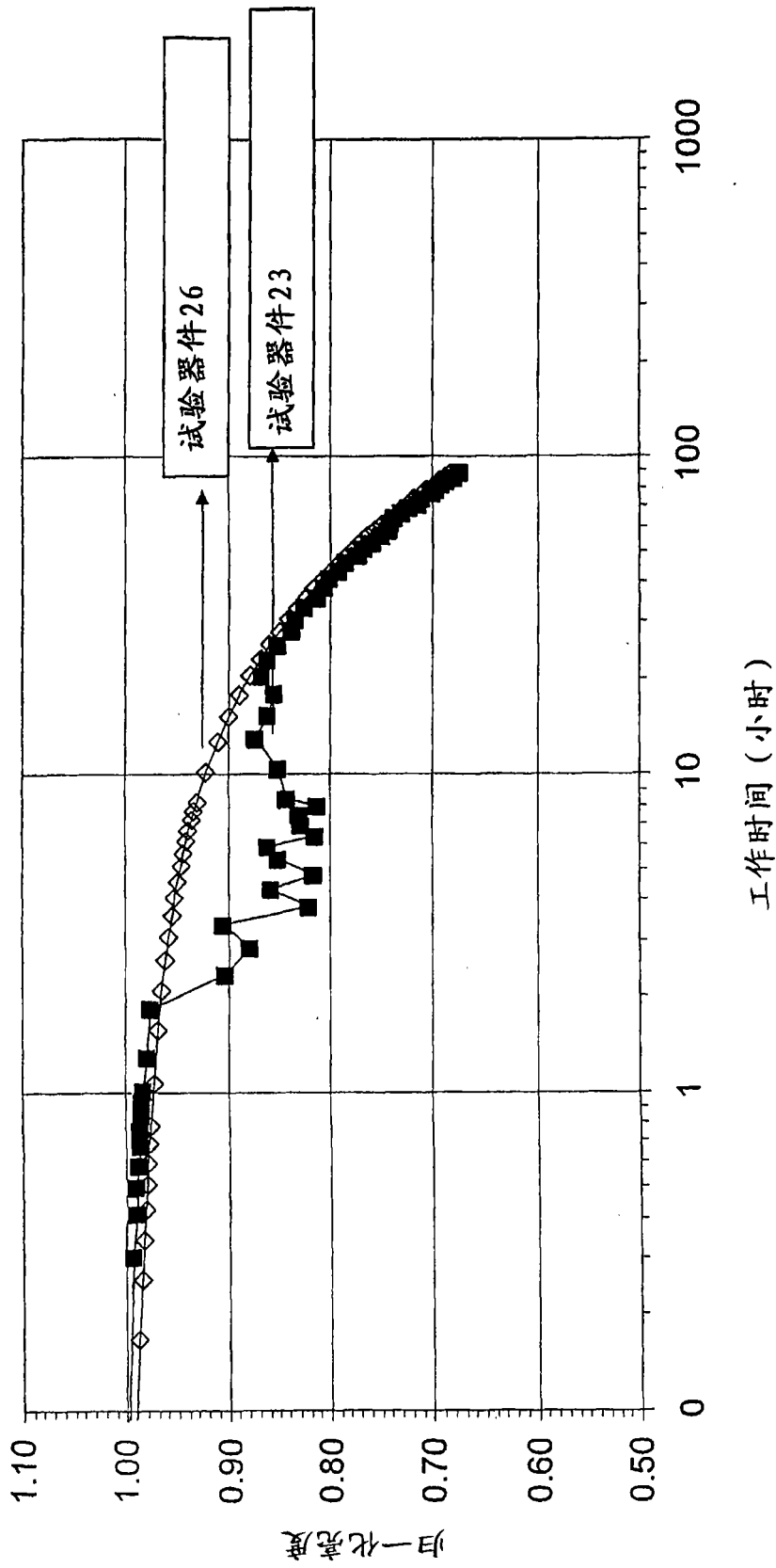


图 29

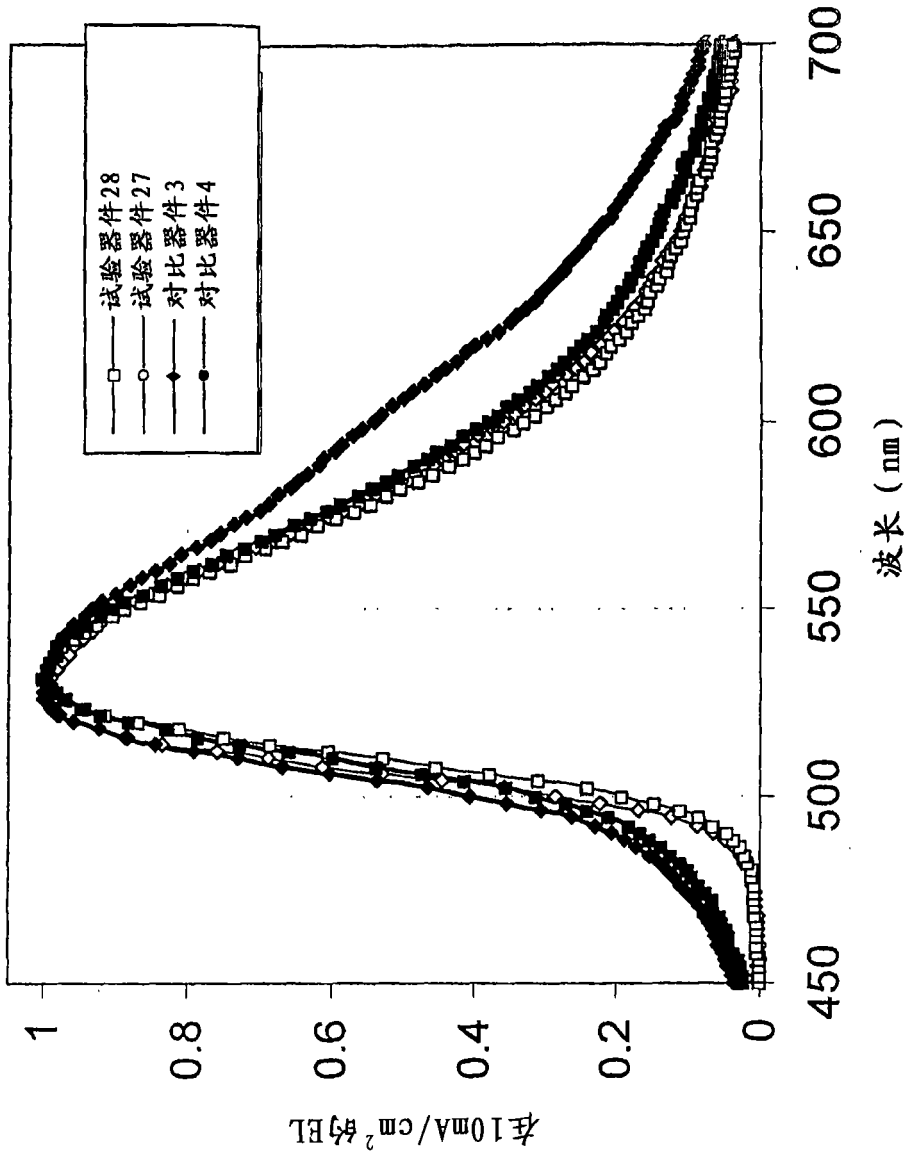


图 30

试验器件No.	x	y
28	0.36	0.60
27	0.36	0.61
对比例4	0.38	0.55
对比例3	0.36	0.58

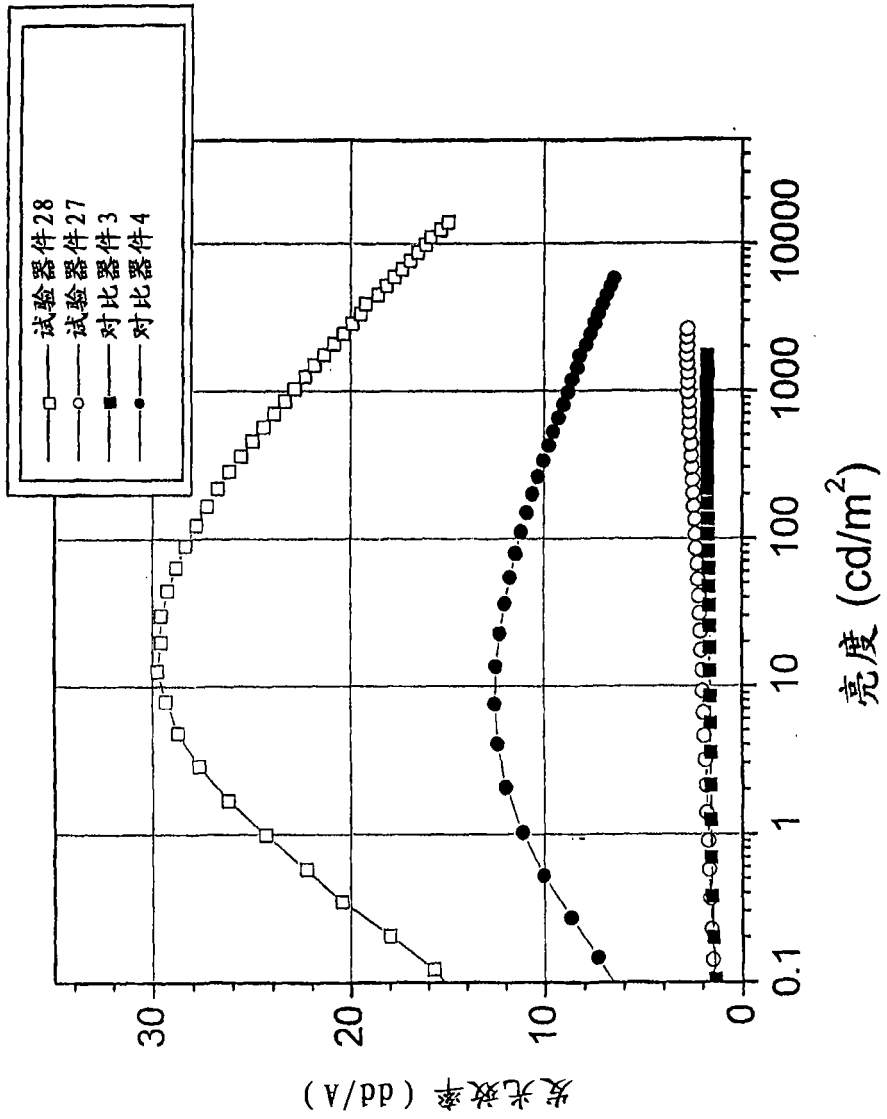


图 31

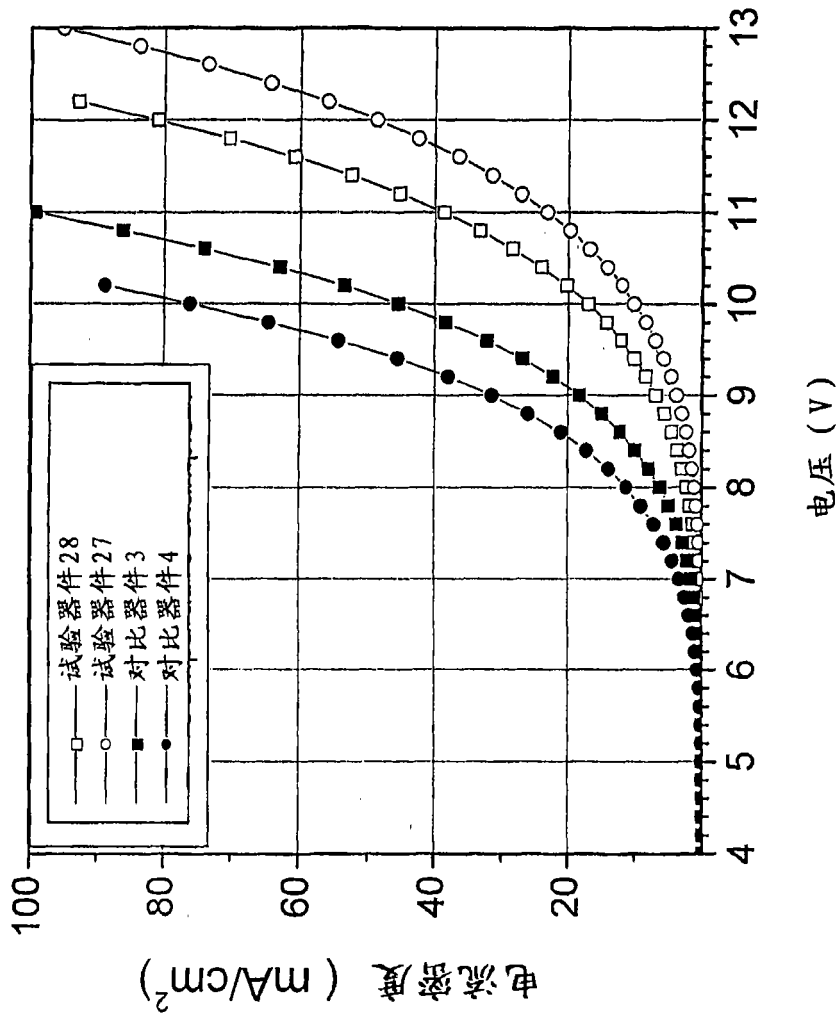


图 32

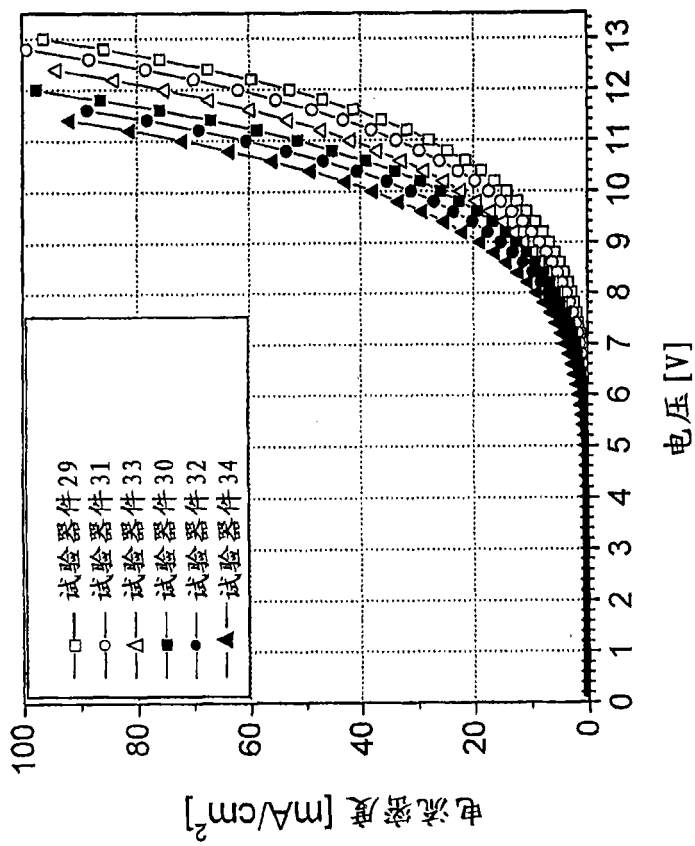


图 33. 电流密度 vs. 电压

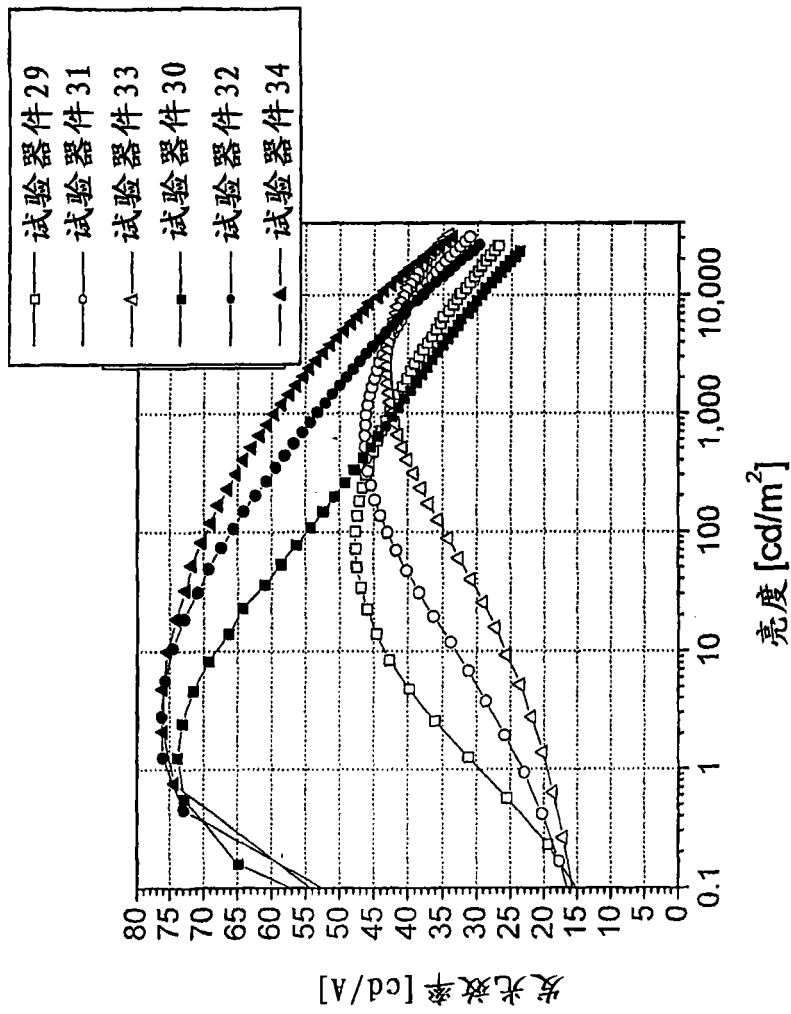


图34. 发光效率 vs. 亮度

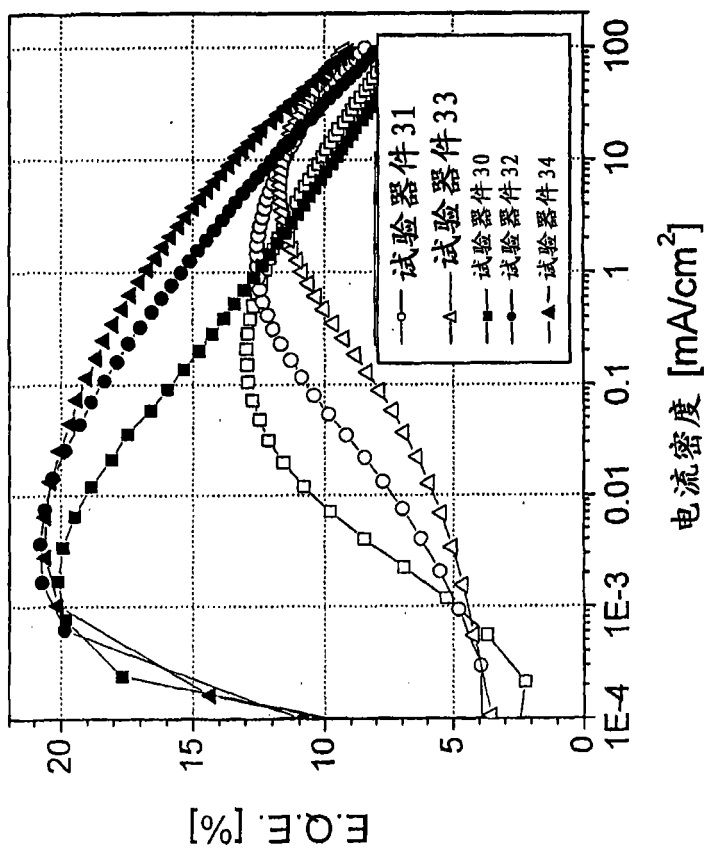


图35. 外量子效率 vs. 电流密度

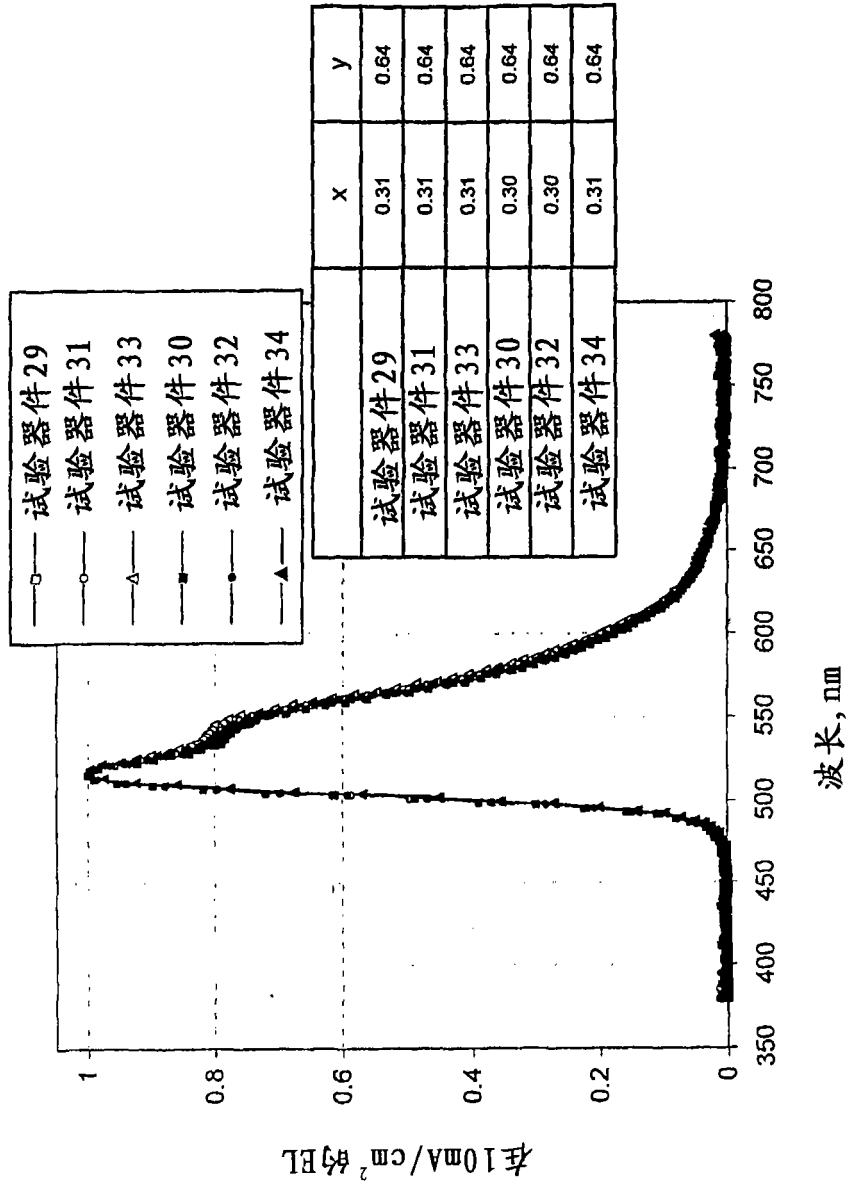


图 36. 在  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  的电致发光光谱和 CIE 坐标

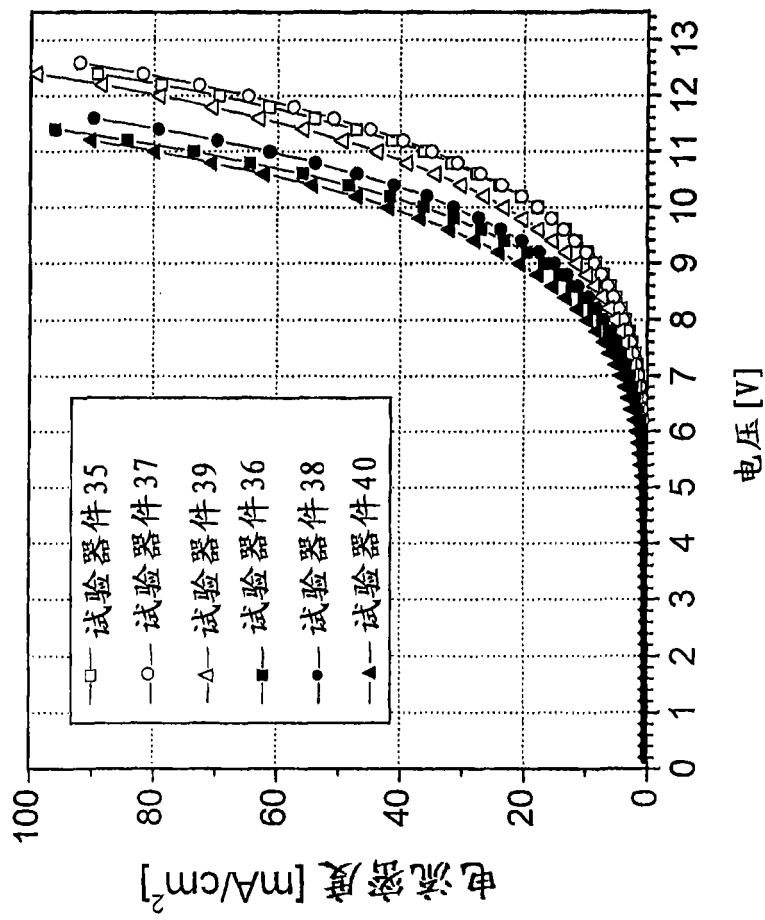


图 37. 电流密度 vs. 电压

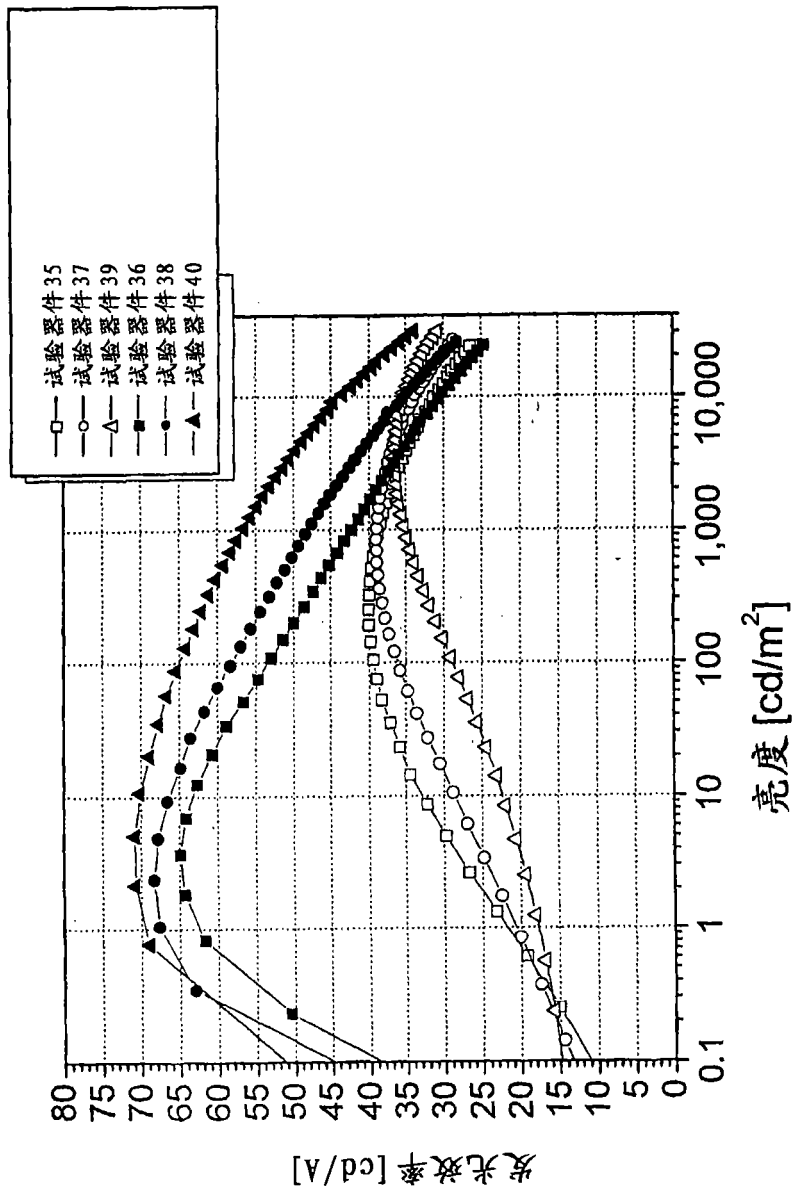


图38. 发光效率 vs. 亮度

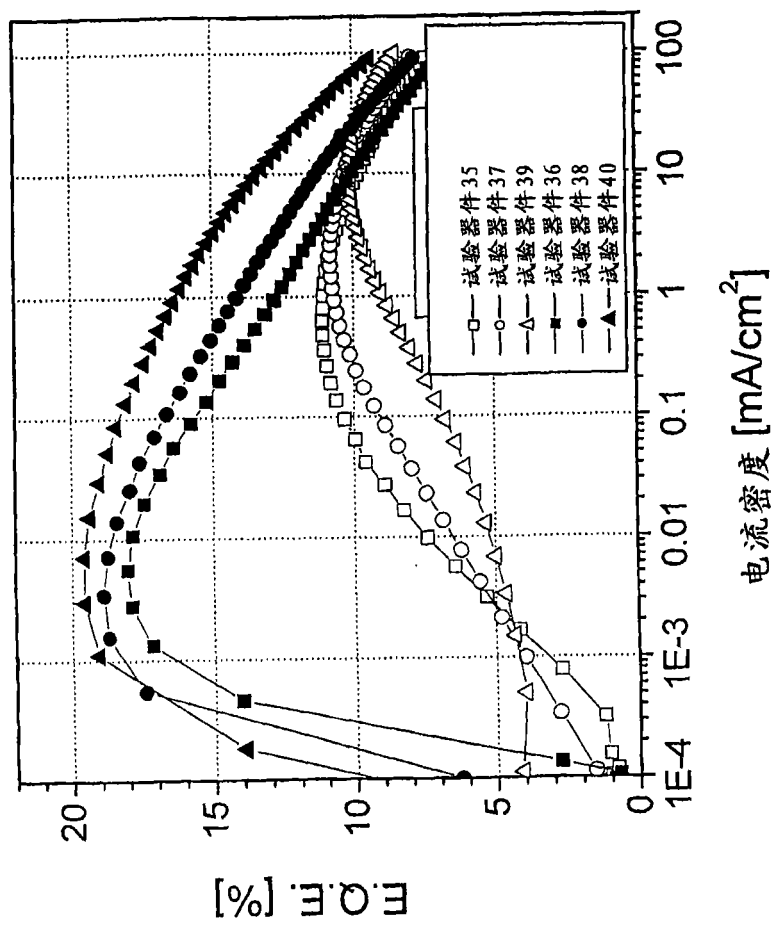


图39. 外量子效率 vs. 电流密度

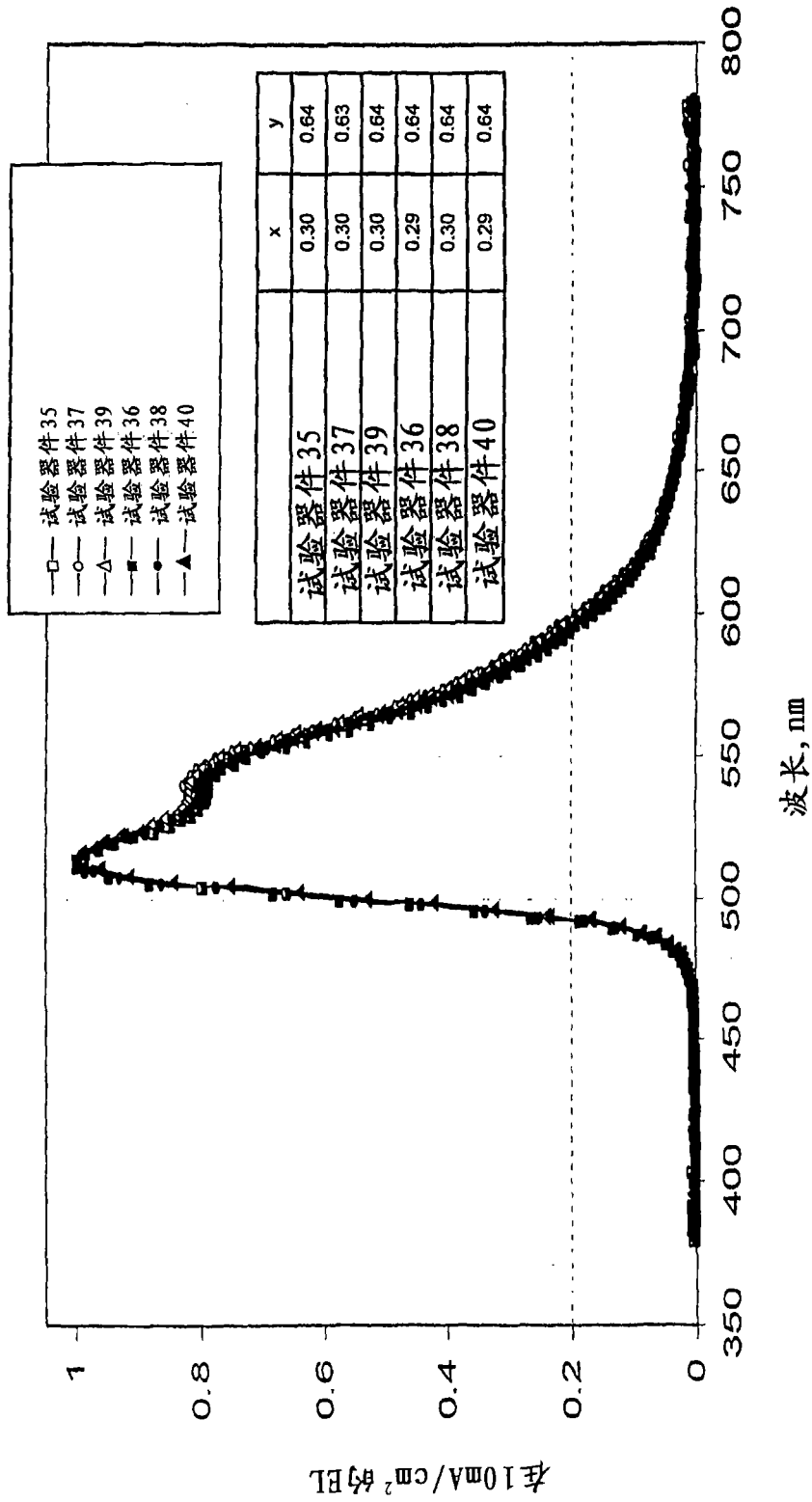


图40. 在10mA/cm<sup>2</sup>的电致发光光谱和CIE坐标

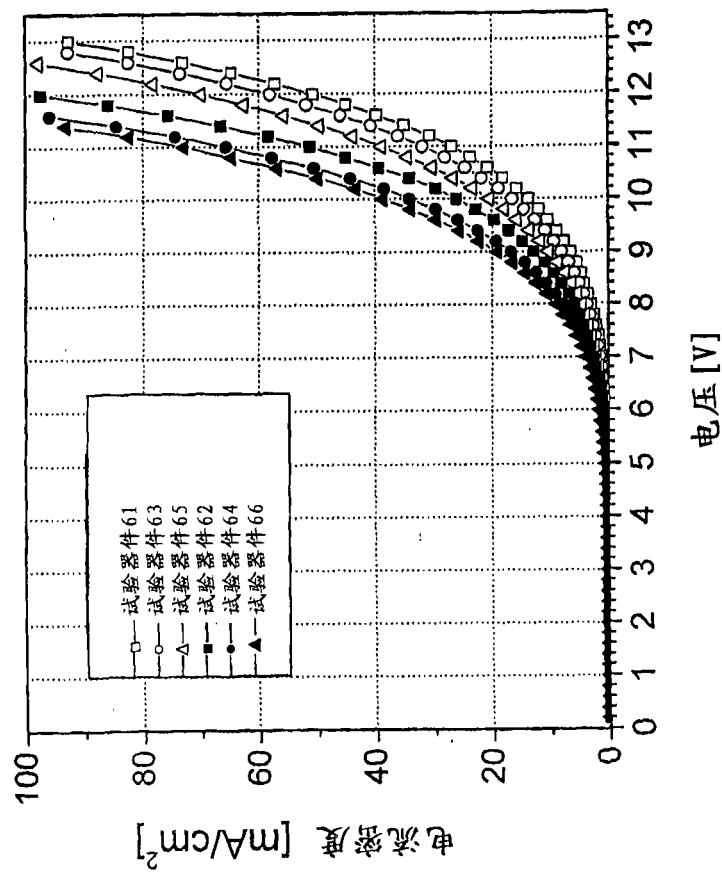


图41. 电流密度 vs. 电压

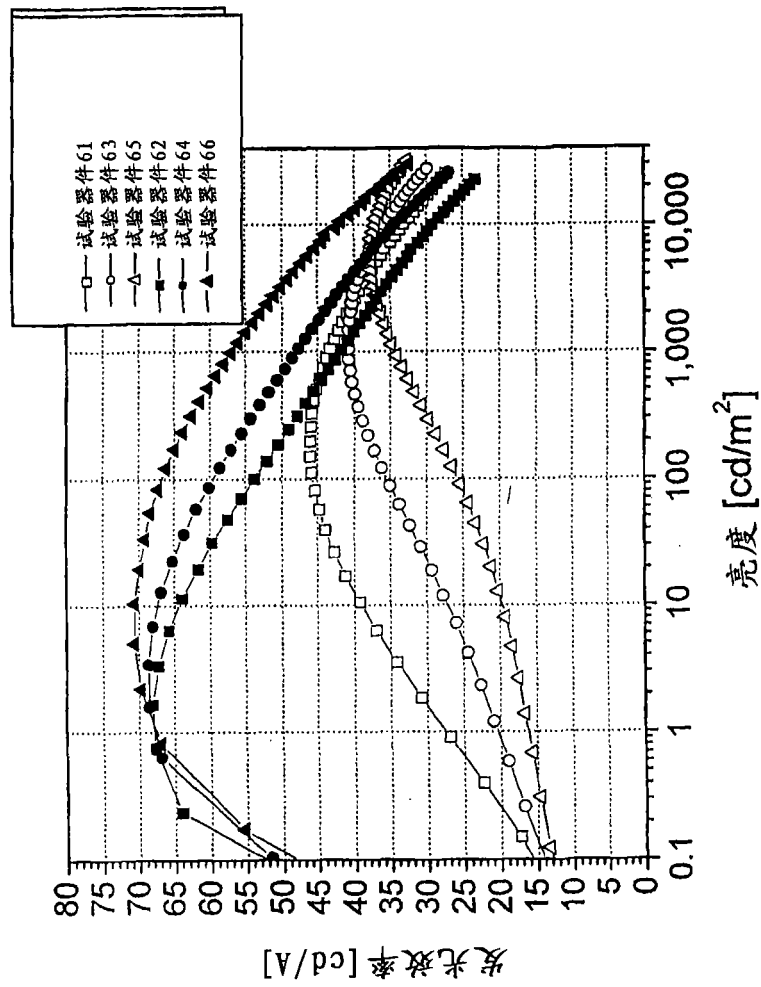


图42. 发光效率 vs. 亮度

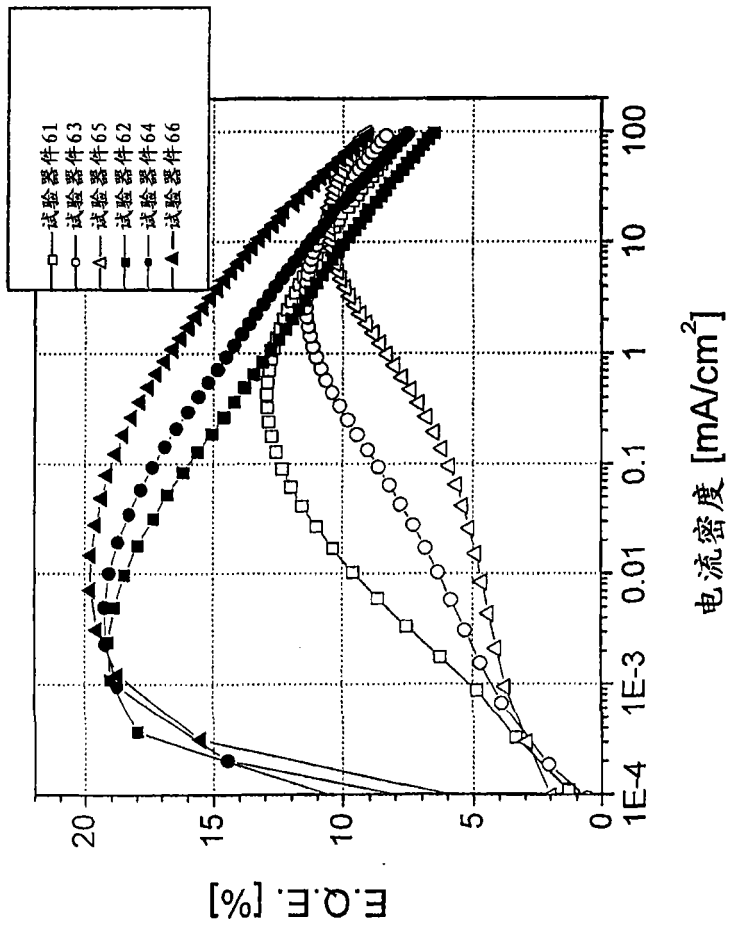


图43. 外量子效率 vs. 电流密度

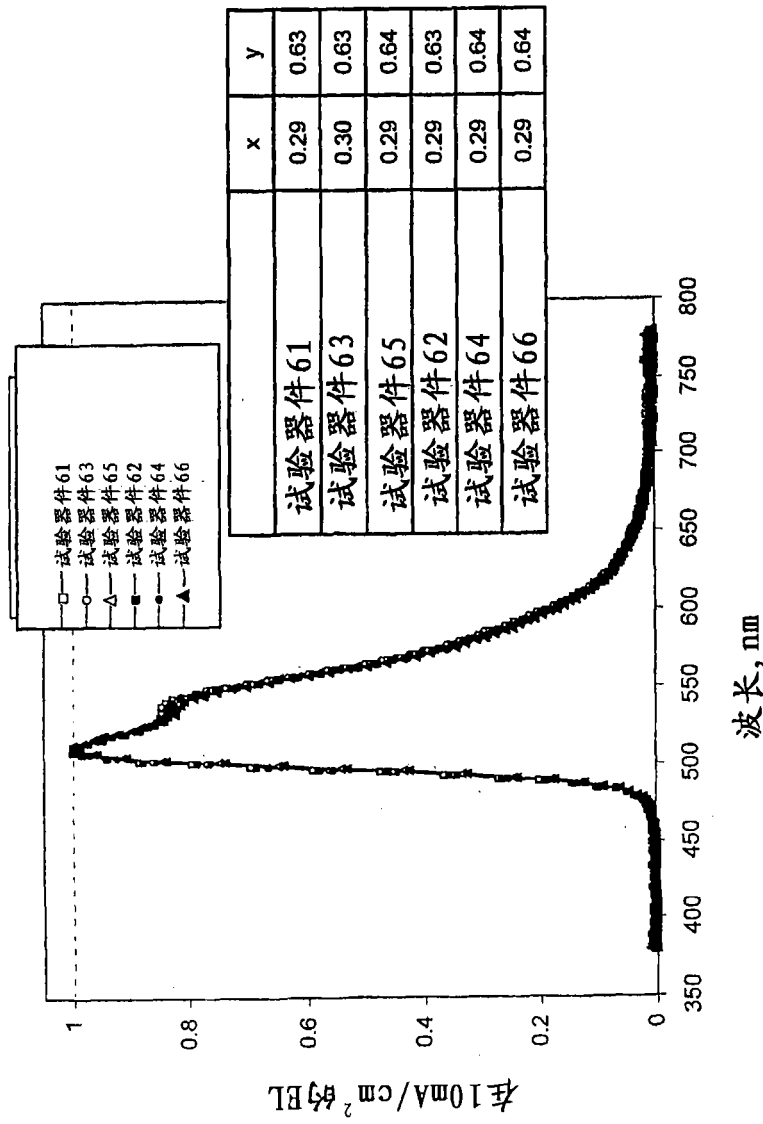


图44. 在10mA/cm<sup>2</sup>的电致发光光谱和CIE坐标

专利名称(译)	稳定和有效的电致发光材料		
公开(公告)号	<a href="#">CN101076902A</a>	公开(公告)日	2007-11-21
申请号	CN200580022784.7	申请日	2005-07-07
[标]申请(专利权)人(译)	环球展览公司		
申请(专利权)人(译)	通用显示公司		
当前申请(专利权)人(译)	通用显示公司		
[标]发明人	R孔 D 诺尔斯 马斌 C李 W J 塞罗勒斯 MS韦弗 R沃尔特斯 C布朗		
发明人	R·孔 D·诺尔斯 马斌 C·李 W·J·塞罗勒斯 M·S·韦弗 R·沃尔特斯 C·布朗		
IPC分类号	H01L51/30 C09K11/06 H05B33/14 C07F15/00		
CPC分类号	C09K11/06 C07D213/16 C07D217/02 C07F15/0033 C07F15/006 C07F15/0073 C07F15/0086 C09K2211/1029 C09K2211/185 H01L51/0085 H01L51/5016 H05B33/14		
代理人(译)	任宗华		
优先权	10/886367 2004-07-07 US 11/018453 2004-12-21 US 60/682690 2005-05-19 US		
其他公开文献	CN101076902B		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

提供有机发光器件。器件含有阳极，阴极，和在阳极和阴极之间布置的发射层。发射层可包括通式I的分子，其中在位置R'5的烷基取代基导致有机发光器件的高效率和操作稳定性。另外或替代地，发射层可包括金属 - 配体配合物，其中配体是芳基或烷基取代的苯基吡啶配体。

