



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101851501 A

(43) 申请公布日 2010. 10. 06

(21) 申请号 201010184974. 1

(22) 申请日 2010. 05. 27

(71) 申请人 深圳丹邦投资集团有限公司

地址 518057 广东省深圳市高新技术产业园
北区郎山一路 8 号

(72) 发明人 刘萍

(74) 专利代理机构 深圳新创友知识产权代理有
限公司 44223

代理人 江耀纯

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C07F 15/00 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

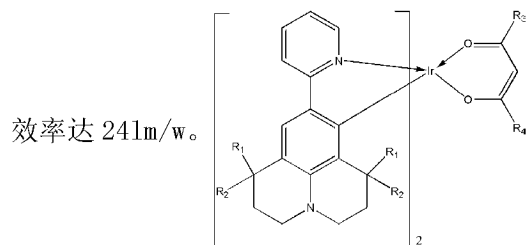
权利要求书 2 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

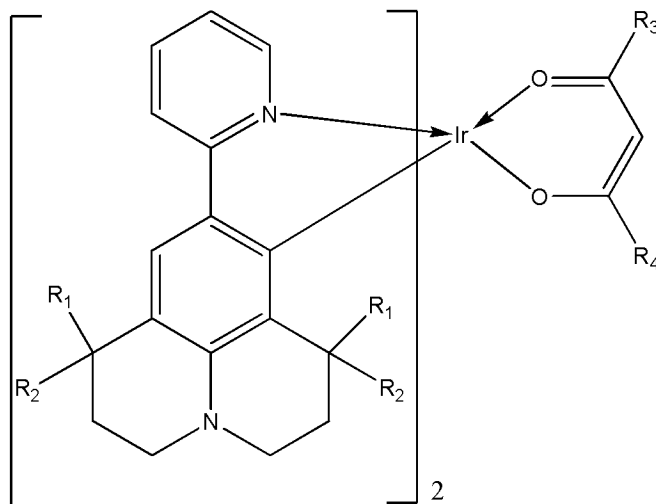
一类新型电致磷光材料及其合成方法

(57) 摘要

本发明公开了一新型电致磷光材料及其合成方法,这类磷光材料是具有 L_2IrX 形式的有机金属络合物,结构如下式所示。其中 L 和 X 是不同的双齿配位体:L 是一类久罗尼定衍生物,为第一配体,X 是一类二酮化合物,为第二配体,Ir 是三价铱金属离子。这类材料应用于电致发光器件时,具有很好的器件效率,有极大的应用前景。其中最好的器件在 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 时,外量子效率为 7.3%,流明



1. 一种新型电致磷光材料,其特征是:以久罗尼定衍生物作为第一配体,与三价铱金属离子、和不同的第二配体配合形成稳定的电致磷光发光材料,所述新型有机电致磷光发光材料的结构如下式:



其中, R1, R2, R3, R4 为取代基, R1、R2 所在基团为第一配体, R3、R4 所在基团为第二配体。

2. 如权利要求 1 所述的, 新型电致磷光材料, 其特征是: R1, R2 与 R3 和 R4 的组配是下述形式之一:

- R1 = R2 = H, R3 = R4 = CH₃, 形成化合物 1 ;或
- R1 = R2 = CH₃, R3 = R4 = CH₃, 形成化合物 2 ;或
- R1 = R2 = H, R3 = R4 = CF₃, 形成化合物 3 ;或
- R1 = R2 = CH₃, R3 = R4 = CF₃, 形成化合物 4。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的新型电致磷光材料, 其特征是: 所述第一配体是各种久罗尼定类配体, 所述第二配体是各种 β -二酮。

4. 一种新型电致磷光材料的合成方法, 其特征是包括如下步骤:

A、在反应容器中加入 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和作为第一配体的久罗尼定衍生物, 以及乙二醇乙醚和水的混合溶液, 氮气保护下回流, 抽滤, 得到 μ -氯桥连二聚体;

B、将得到的 μ -氯桥连二聚体溶于乙二醇乙醚中, 再向反应体系中加入 Na_2CO_3 和第二配体, 氮气保护下回流;

C、反应完成后, 加入水, 抽滤, 得到铱配合物类电致磷光发光材料。

5. 如权利要求 4 所述的电致磷光材料的合成方法, 其特征是: 所述作为第一配体的久罗尼定衍生物是: 二(9-吡啶基久罗尼定)或二(9-吡啶基四甲基久罗尼定); 所述第二配体是各种 β -二酮。

6. 如权利要求 4 或 5 所述的电致磷光材料的合成方法, 其特征是: 所述 β -二酮是乙酰丙酮或六氟乙酰丙酮。

7. 一种新型电致磷光器件, 其特征是: 包含有如权利要求 1 至 3 中任一权利要求所述的电致磷光材料。

8. 如权利要求 7 所述的电致磷光器件, 其特征是: 其层状结构为 ITO/NPD// (CBP+ 配合物)/BCP/AlQ/LiF/Al, 其中 CBP 是 4,4'-N,N'-二咔唑联苯; BCP 是 2,9-二甲基-4,7-二苯

基-1,10-邻菲罗啉,配合物掺杂在主体材料 CBP 里。

一类新型电致磷光材料及其合成方法

技术领域

[0001] 本发明属于有机电致发光磷光材料合成领域,特别涉及一类铈配合物类电致磷光材料及其合成方法。

背景技术

[0002] 与有机电致荧光技术相比,诞生于 1998 年的有机电致磷光器件 (PHOLED) 技术能同时利用三重态和单重态激子,最大内量子效率可从 25%^[1] 提升至接近 100%^[2-3],因此 PHOLED 的发光亮度、效率及寿命均较荧光 OLED 有了大幅度的提高,被认为是 OLED 研究领域里最具突破性的重大发现之一,并在最近十年里得到了迅速的发展。大量室温下具有高磷光量子产率的重金属配合物,如铈、铂、钕、钇、镱、铜、金等金属配合物被设计合成出来,并用作 PHOLED 的发光材料。

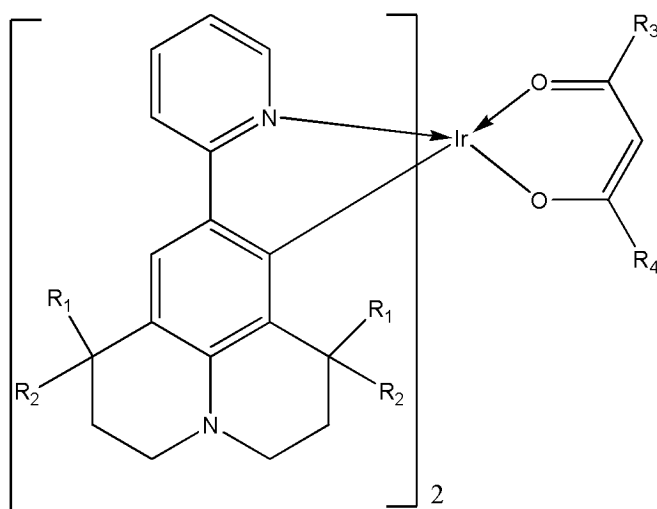
[0003] 有机磷光发光器件 (PHOLED) 由于具有发光亮度高、驱动电压低、响应速度快、无视角限制、能效高、超轻超薄等优点,在平板显示器、平面光源、光电耦合器等领域具有巨大的应用前景。当主体和客体均为小分子材料时,通过真空蒸镀方法所获得的绿光 PHOLED (在发光亮度为 100cd/m² 时),其效率已经超过 100lm/W^[4-6],外量子效率达 29%^[4-5];所获得的红光 PHOLED (发光亮度为 100cd/m² 时) 的流明效率超过了 36lm/W^[7],外量子效率超过 20%^[8-9];所获得的蓝绿光 PHOLED 的流明效率则超过 56lm/W^[10],外量子效率超过 20%^[5,10-11];而白光 PHOLED 的最大流明效率超过 44lm/W^[12]。与荧光灯的效率 (流明效率~90lm/W) 相比还有一定的差距。开发具有高磷光发光效率、高色纯度的磷光配合物,是目前电致磷光领域亟需解决的重大问题。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一类新型的铈配合物类电致磷光发光材料及其合成方法,此类发光材料具有高磷光光致发光效率和高电致磷光发光效率。

[0005] 本发明的技术方案是:把久罗尼定衍生物作为铈配合物的第一配体,与三价铈金属离子、和不同的第二配体配合形成稳定的电致磷光发光材料。所合成出的新型有机电致磷光发光材料的结构如下式:

[0006]



[0007] 上述结构式中, R1, R2, R3, R4 为取代基,

[0008] R1, R2 与 R3 和 R4 的组配有以下形式:

[0009] 化合物 1 : R1 = R2 = H, R3 = R4 = CH3

[0010] 化合物 2 : R1 = R2 = CH3, R3 = R4 = CH3

[0011] 化合物 3 : R1 = R2 = H, R3 = R4 = CF3

[0012] 化合物 4 : R1 = R2 = CH3, R3 = R4 = CF3

[0013] R1、R2 所在基团为第一配体, R3、R4 所在基团为第二配体。

[0014] 上述结构的有机电致磷光材料, 是各种久罗尼定类配体 (第一配体) 与三价铱金属离子、以及各种 β -二酮 (第二配体) 形成的金属配合物。上述金属配合物的制备工艺均在常压下进行, 具体操作及工艺条件通过实施例予以说明。

[0015] 本发明所述的三价铱配合物材料是全新的材料, 主要用于制作有机电致磷光器件, 用其制作有机电致磷光器件的工艺为公知的、成熟的工艺, 故在此不作介绍。

[0016] 本发明所提供的铱配合物类电致磷光材料具有以下优点和有益效果:

[0017] 1、目标配合物具有高的磷光光致发光效率

[0018] 2、用这类新型的久罗尼定类 Ir 配合物作为掺杂材料制作器件时, 所采用的器件多层结构为 ITO/NPD (30nm) / (CBP+ 配合物 (20nm) (不同浓度掺杂)) / BCP (6nm) / AlQ (40nm) / LiF/Al (150nm), 得到了性能优异的电致磷光器件。其中 CBP 是 4,4'-N,N'-二咔唑联苯; BCP 是 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-邻菲罗啉。

[0019] 其中, 在一个优选实施例中得到化合物 2, 该化合物 2 以 6% 的浓度掺杂在主体材料 CBP 里时可以获得最大发光外量子效率, 达到 7.71%; 另外, 该器件在 100cd/m² 时, 外量子效率为 7.3%, 流明效率达 24lm/w。这些器件具有极高的发光外量子效率和流明效率, 表明这类材料的发光性能确实十分优良, 并且所得器件具有很好的稳定性。

[0020] 3、制备工艺简单, 原料容易获取。

具体实施方式

[0021] 实施例 1:

[0022] 本实施例中的有机电致磷光材料化合物 1 为绿色发光染料, 其结构式中取代基取值如下: R1 = R2 = H, R3 = R4 = CH3, 制成物为二 (9-吡啶基久罗尼定) 乙酰丙酮合三价

铱（称为化合物 1）。

[0023] 制备工艺为：

[0024] 在 50ml 三颈瓶中加入 1mmol $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 2mmol 二(9-吡啶基久罗尼定)（配体 1, 作为第一配体）以及乙二醇乙醚：水 = 3 : 1 的混合溶液 10ml。氮气保护下回流 24 小时。抽滤, 得到 μ -氯桥连二聚体。将它溶入 160ml 乙二醇乙醚中, 再向反应体系中加入 1.0g Na_2CO_3 和 2ml 乙酰丙酮（作为第二配体）, 氮气保护下回流 16 小时。反应完成后, 加入 200ml 水, 抽滤, 得到黄绿色的二(9-吡啶基久罗尼定)乙酰丙酮合三价铱（化合物 1）。产率：78%；M. p. > 300°C；ESI-MS：813.29(M+23), 元素分析：计算值%：C, 59.29；H, 5.23；N, 7.09；实测值：C, 59.34；H, 5.18；N, 7.16；。

[0025] 化合物 1 能发出绿色磷光。化合物 1 作为掺杂材料制作器件时, 所采用的器件层状结构为 ITO/NPD(30nm)/(CBP+ 化合物 1(20nm) (6%))/BCP(6nm)/AlQ(40nm)/LiF/Al(150nm), 其中两斜杠之间表明是一层, “CBP+ 配合物”表明这一层有两种物质。化合物 1 以 6% 的浓度掺杂在主体材料 CBP 里时可以获得最大发光外量子效率, 达到 5.27%；另外, 该器件在 100cd/m² 时, 外量子效率为 4.89%, 流明效率达 15lm/w。

[0026] 实施例 2：

[0027] 本实施例中的有机电致磷光材料化合物 2 为绿色发光染料, 其结构式中取代基取值如下：R1 = R2 = CH₃, R3 = R4 = CH₃, 制得二(9-吡啶基四甲基久罗尼定)乙酰丙酮合三价铱（称为化合物 2）。

[0028] 制备工艺为：

[0029] 工艺流程和有关参数与实施例 1 相同, 只是反应原料中第一配体由配体 1 变为二(9-吡啶基四甲基久罗尼定)（配体 2）, 其余见实施例 1。产率：79%；M. p. > 300°C；ESI-MS：925.1(M+23)；元素分析：计算值%：C, 62.57；H, 6.37；N, 6.21；实测值：C, 62.39；H, 6.56；N, 6.29。

[0030] 化合物 2 能发出绿色磷光。化合物 2 作为掺杂材料制作器件时, 所采用的器件层状结构为 ITO/NPD(30nm)/(CBP+ 化合物 2(20nm) (6%))/BCP(6nm)/AlQ(40nm)/LiF/Al(150nm), 化合物 2 以 6% 的浓度掺杂在主体材料 CBP 里时可以获得最大发光外量子效率, 达到 7.71%；另外, 该器件在 100cd/m² 时, 外量子效率为 7.3%, 流明效率达 24 lm/w。

[0031] 实施例 3：

[0032] 本实施例中的有机电致磷光材料化合物 3 为绿色发光染料, 其结构式中取代基取值如下：R1 = R2 = H, R3 = R4 = CF₃, 制得二(9-吡啶基久罗尼定)六氟乙酰丙酮合三价铱（称为化合物 3）。

[0033] 制备工艺为：

[0034] 工艺流程和有关参数与实施例 1 相同, 只是反应原料中第二配体为六氟乙酰丙酮（配体 3）, 余见实施例 1。产率：75%；M. p. > 300°C；ESI-MS：921.2(M+23)；元素分析：计算值%：C, 52.17；H, 3.93；N, 6.24；实测值：C, 52.31；H, 3.86；N, 6.29。

[0035] 化合物 3 能发出绿色磷光。化合物 3 作为掺杂材料制作器件时, 所采用的器件层状结构为 ITO/NPD(30nm)/(CBP+ 化合物 3(20nm) (6%))/BCP(6nm)/AlQ(40nm)/LiF/Al(150nm), 化合物 3 以 6% 的浓度掺杂在主体材料 CBP 里时可以获得最大发光外量子效率, 达到 5.71%；另外, 该器件在 100cd/m² 时, 外量子效率为 5.5%, 流明效率达 16lm/w。

[0036] 实施例 4 :

[0037] 本实施例中的有机电致磷光材料配合物 4 为绿色发光染料,其结构式中取代基取值如下: $R_1 = R_2 = CH_3$, $R_3 = R_4 = CF_3$, 制得二(9-吡啶基四甲基久罗尼定)六氟乙酰丙酮合三价铱(化合物 4)。

[0038] 制备工艺为:

[0039] 工艺流程和有关参数与实施例 3 相同,只是反应原料中第一配体变为(9-吡啶基四甲基久罗尼定)(配体 4)(相对于实施例一,其第一配体和第二配体则均有变化),余见实施例 3。产率:77%;M. p. $> 300^{\circ}C$;ESI-MS:1033.4(M+23);元素分析:计算值%:C,55.88;H,5.09;N,5.55;实测值:C,55.80;H,5.26;N,5.59。

[0040] 化合物 4 发出绿色磷光。化合物 4 为掺杂材料制作器件时,所采用的器件层状结构为 ITO/NPD(30nm)/(CBP+化合物 4(20nm)(6%))/BCP(6nm)/AlQ(40nm)/LiF/Al(150nm),化合物 4 以 6% 的浓度掺杂在主体材料 CBP 里时可以获得最大发光外量子效率,达到 7.41%;另外,该器件在 $100cd/m^2$ 时,外量子效率为 7.2%,流明效率达 18lm/w。

[0041] 比较实施例 1:引自文献 J. Am. chem. Soc., 123(18), 2001, 4304-4312; Inorg. Chem. 2001, 40, 1704-1711

[0042] 二(2-苯基吡啶)乙酰丙酮合三价铱(化合物 4)的制备

[0043] 在 50ml 三颈瓶中加入 1mmol $IrCl_3 \cdot 3H_2O$, 2mmol 2-苯基吡啶以及乙二醇乙醚:水 = 3 : 1 的混合溶液 10ml。氮气保护下回流 24 小时。抽滤,得到 μ -氯桥连二聚体。将它溶入 160ml 乙二醇乙醚中,再向反应体系中加入 1.0g Na_2CO_3 和 2ml 乙酰丙酮,氮气保护下回流 16 小时。反应完成后,加入 200ml 水,抽滤,得到黄绿色的二(2-苯基吡啶)乙酰丙酮合三价铱(配合物 5)。产率:83%;元素分析:计算值%:C 54.08, H3.87, N4.67;实测值:C 54.20, H3.92, N 4.71. ;。

[0044] 配合物 5 能发出绿色磷光。配合物 5 作为掺杂材料制作器件时,所采用的器件结构为 ITO/NPD(30nm)/CBP+化合物 5(20nm)(7%)/BCP(6nm)/AlQ(40nm)/MgAg(150nm),配合物 5 以 7% 的浓度掺杂在主体材料 CBP 里时可以获得最大发光外量子效率,达到 12.3%。在 $1mA/cm^2$ 时,流明效率为 18lm/W。

[0045] 比较实施例 2

[0046] 引自文献 J. Am. chem. Soc., 123(18), 2001, 4304-4312; Inorg. Chem. 2001, 40, 1704-1711; Applied Physical Letter, 75(1), 1999, 4-6;

[0047] 三(2-苯基吡啶)合三价铱(化合物 6)的制备

[0048] 在 50ml 三颈瓶中加入 1mmol $IrCl_3 \cdot 3H_2O$, 2mmol 2-苯基吡啶以及乙二醇乙醚:水 = 3 : 1 的混合溶液 10ml。氮气保护下回流 24 小时。抽滤,得到 μ -氯桥连二聚体。将它溶入 160ml 乙二醇乙醚中,再向反应体系中加入 1.0g Na_2CO_3 和 5mmol 2-苯基吡啶,氮气保护下回流 16 小时。反应完成后,加入 200ml 水,抽滤,得到黄绿色的三(2-苯基吡啶)合三价铱(配合物 6)。产率:85%;元素分析:计算值%:C,60.53;H,3.69;N,6.42;实测值:C 60.58, H 3.72, N 6.51. ;。

[0049] 化合物 6 能发出绿色磷光。化合物 6 作为掺杂材料制作器件时,所采用的器件结构为 ITO/NPD(30nm)/CBP+化合物 6(20nm)/BCP(6nm)/AlQ(40nm)/MgAg(150nm),配合物 6 掺杂在主体材料 CBP 里时可以获得最大发光外量子效率为 8%。在 $100cd/m^2$ 时,流明效率为

191m/W, 外量子效率为 7.5%。

[0050] 比较例中的材料是性能非常优异的经典材料。通过与它比较, 可以看到, 采用本发明的材料的性能基本与它相当。材料性能主要靠器件性能来体现, 所以器件制作水平是很关键的。采用本发明的材料后, 即使器件制水平未做任何改进, 仍能达到性能非常优异的经典材料的水准, 这样就表明了本发明具有极大的潜在价值。

专利名称(译)	一类新型电致磷光材料及其合成方法		
公开(公告)号	CN101851501A	公开(公告)日	2010-10-06
申请号	CN201010184974.1	申请日	2010-05-27
[标]申请(专利权)人(译)	深圳丹邦投资集团有限公司		
申请(专利权)人(译)	深圳丹邦投资集团有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	深圳丹邦投资集团有限公司		
[标]发明人	刘萍		
发明人	刘萍		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/54		
其他公开文献	CN101851501B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一新型电致磷光材料及其合成方法，这类磷光材料是具有L2IrX形式的有机金属络合物，结构如下式所示。其中L和X是不同的双齿配位体：L是一类久罗尼定衍生物，为第一配体，X是一类二酮化合物，为第二配体，Ir是三价铱金属离子。这类材料应用于电致发光器件时，具有很好的器件效率，有极大的应用前景。其中最好的器件在100cd/m²时，外量子效率为7.3%，流明效率达24lm/w。

