



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102858910 A

(43) 申请公布日 2013.01.02

(21) 申请号 201080066225.7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010.10.01

C09K 11/06 (2006.01)

(30) 优先权数据

H05B 33/14 (2006.01)

61/339,337 2010.03.03 US

12/868,350 2010.08.25 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012.10.16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/051076 2010.10.01

(87) PCT申请的公布数据

W02011/109042 EN 2011.09.09

(71) 申请人 通用显示公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 夏传军 B·阿莱恩 N·安萨利

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 杨勇

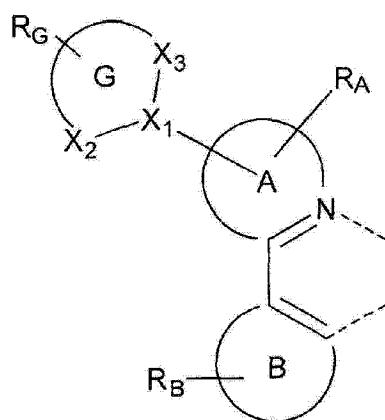
权利要求书 13 页 说明书 72 页 附图 2 页

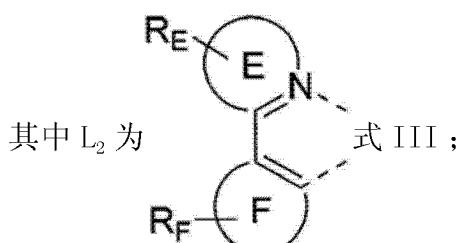
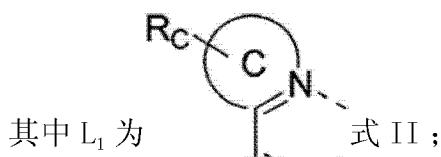
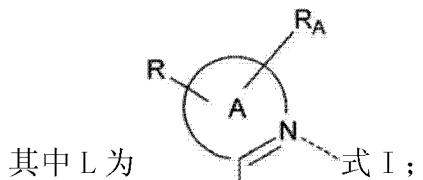
(54) 发明名称

磷光材料

(57) 摘要

提供了包含 2- 苯基吡啶配体的化合物，该配体进一步被杂环基团取代。特别是，该化合物包含进一步被含氮杂环取代的 2- 苯基吡啶配体。这些化合物可以用于有机发光器件中以提供具有改善的效率和寿命的器件。



1. 具有式 $M(L)_x(L_1)_y(L_2)_z$ 的化合物：

其中 L₁ 和 L₂ 可以相同或不同；

其中 M 为具有大于 40 的原子序数的金属；

其中 x 为 1、2 或 3, y 为 0、1 或 2, z 为 0、1 或 2；

其中 x+y+z 为金属 M 的氧化态；

其中 A 为 6 元杂环；

B、C、D、E 和 F 各自独立地为 5 或 6 元碳环或杂环；

其中 R 为 5 或 6 元杂环；

其中 R 在金属 M 的对位结合到 A 上；

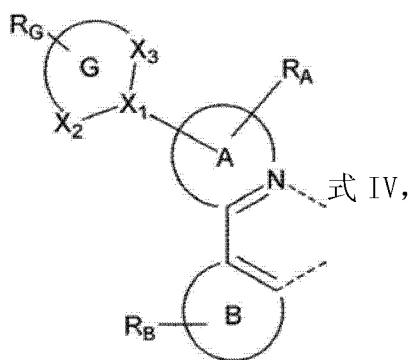
其中 R_A、R_B、R_C、R_D、R_E 和 R_F 可以表示单、二、三、四或五取代；

其中 R_A、R_B、R_C、R_D、R_E 和 R_F 各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基；并且

其中配体 L 以双齿方式与金属 M 配位。

2. 权利要求 1 的化合物，其中 R 为含有至少一个氮原子的 5 或 6 元杂环。

3. 权利要求 1 的化合物，其中配体 L 具有下式：



其中 G 为 5 或 6 元杂环；

其中 X₁、X₂ 和 X₃ 独立地选自碳、氧、硫和氮；

其中 R_G 可以表示单、二、三、四或五取代；

其中 R_G 独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。

4. 权利要求 3 的化合物，其中 X₁、X₂ 和 X₃ 独立地为碳或氮。

5. 权利要求 3 的化合物，其中 G 为含有至少一个氮原子的 5 或 6 元杂环。

6. 权利要求 3 的化合物，其中 X₁、X₂ 和 X₃ 的至少之一为氮。

7. 权利要求 3 的化合物，其中 X₁、X₂ 和 X₃ 各自为碳。

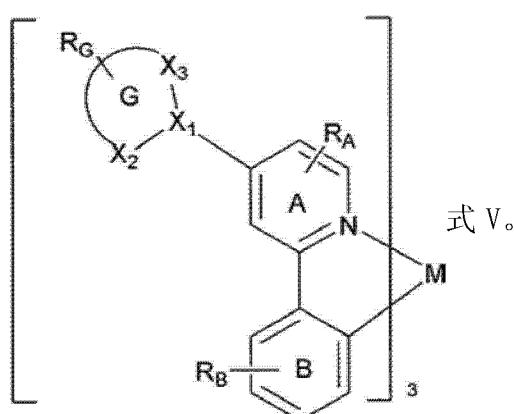
8. 权利要求 1 的化合物，其中金属 M 为 Ir。

9. 权利要求 1 的化合物，其中 B 为苯基。

10. 权利要求 1 的化合物，其中 L、L₁ 和 L₂ 连接以形成四齿配体和双齿配体或六齿配体。

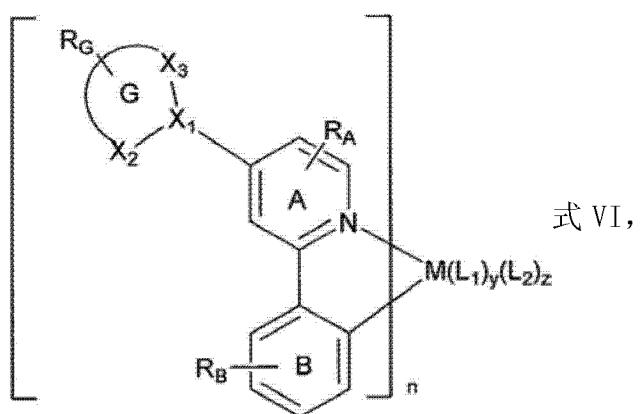
11. 权利要求 1 的化合物，其中该化合物为均配位的。

12. 权利要求 11 的化合物，其中该化合物具有下式：



13. 权利要求 1 的化合物，其中该化合物为杂配位的。

14. 权利要求 13 的化合物，其中该化合物具有下式：

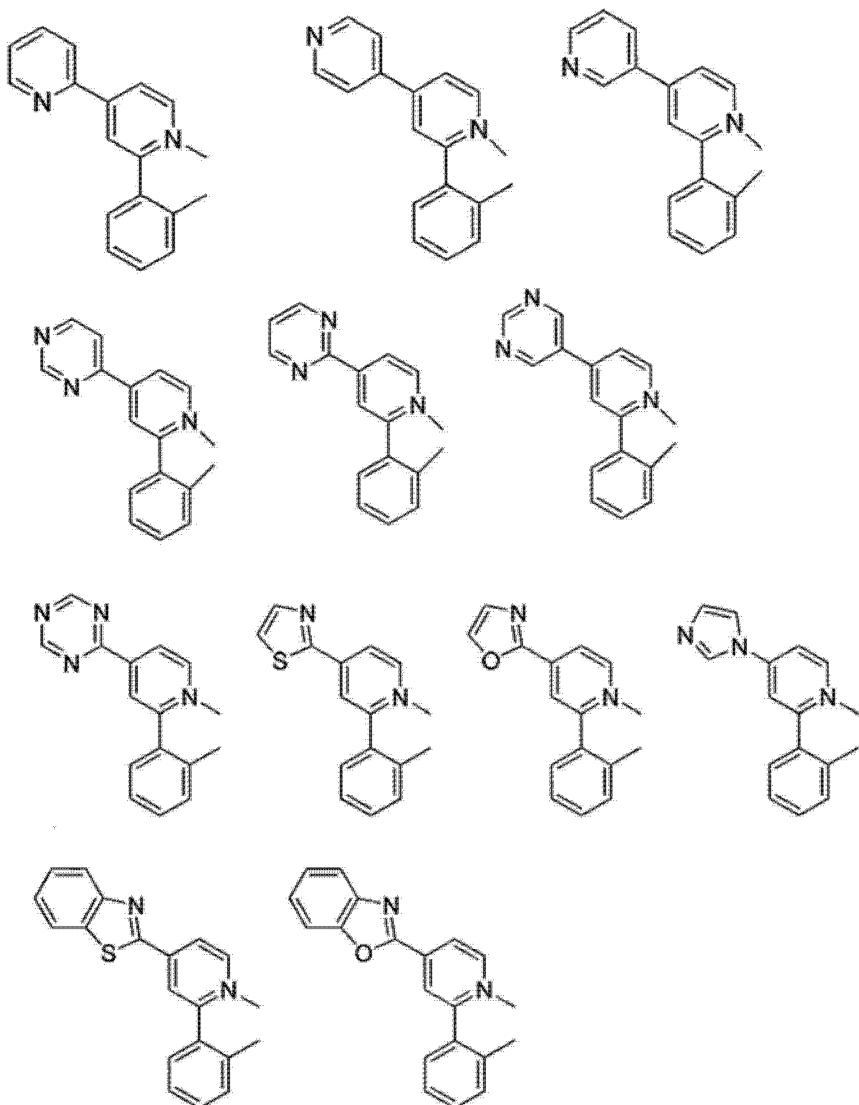


其中 $n+y+z$ 为金属 M 的氧化态；

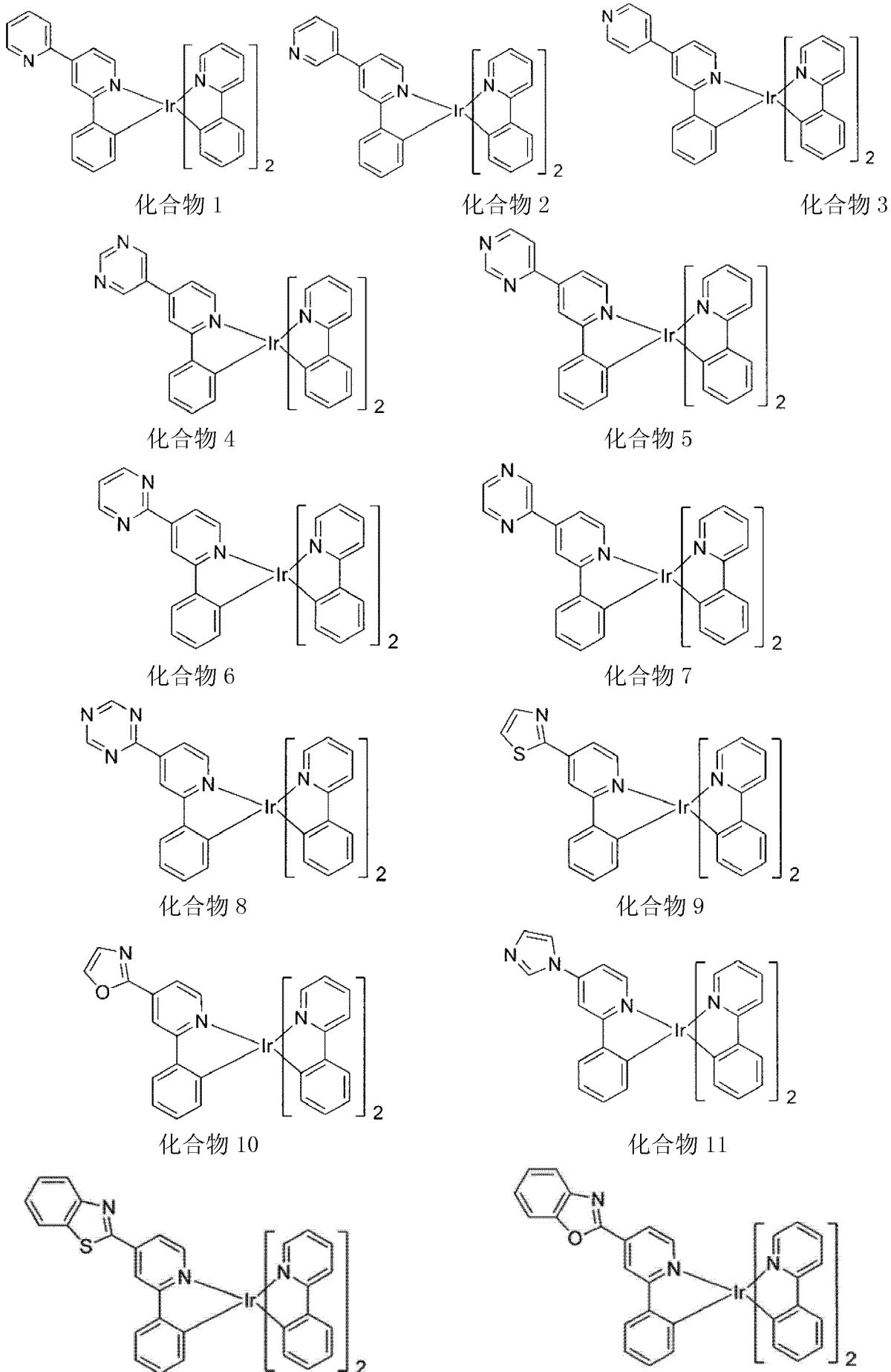
其中 n 为至少 1；并且

其中 y 为 0、1 或 2，并且 x 为 0、1 或 2。

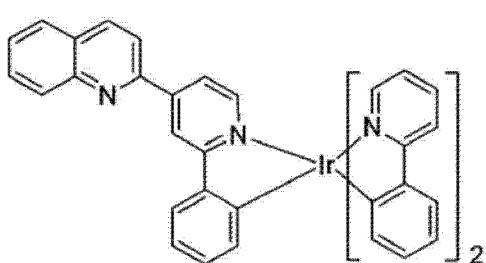
15. 权利要求 1 的化合物，其中配体 L 选自：



16. 权利要求 1 的化合物，其中该化合物选自：

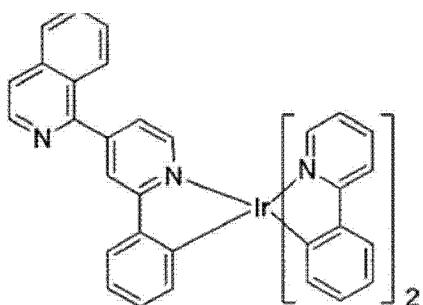


化合物 12

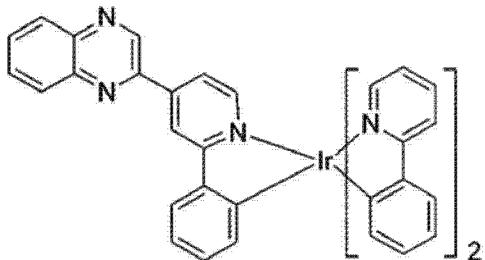


化合物 14

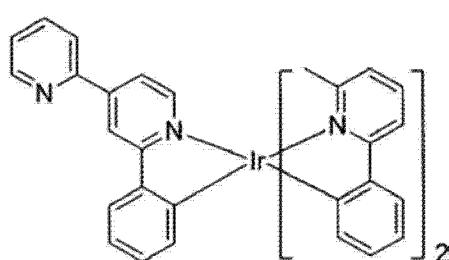
化合物 13



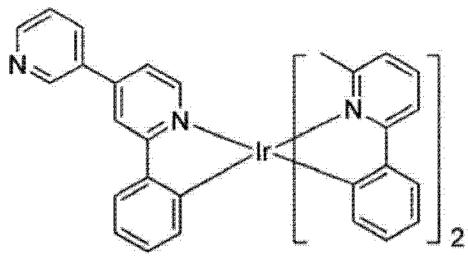
化合物 15



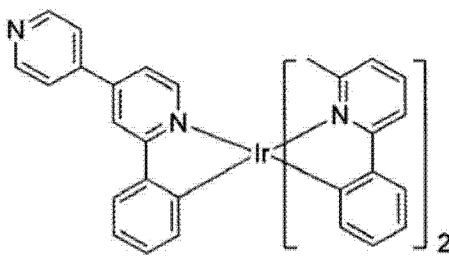
化合物 18



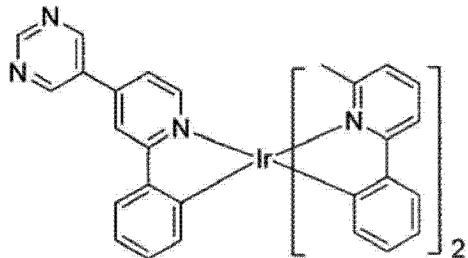
化合物 17



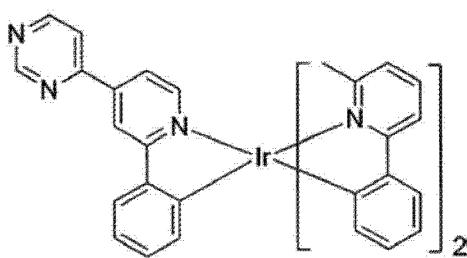
化合物 18



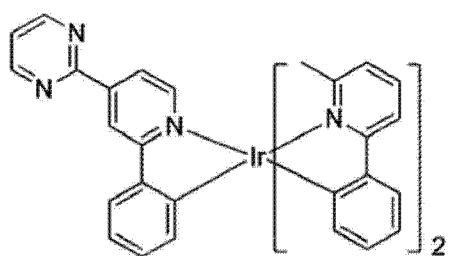
化合物 19



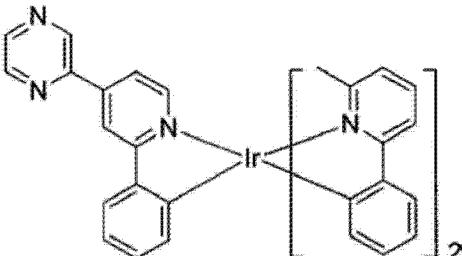
化合物 20



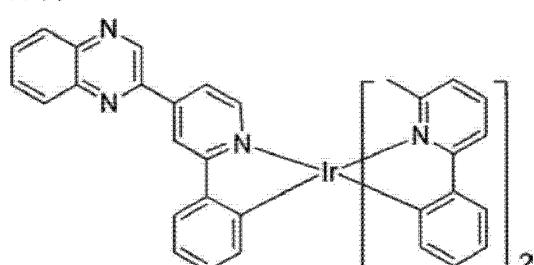
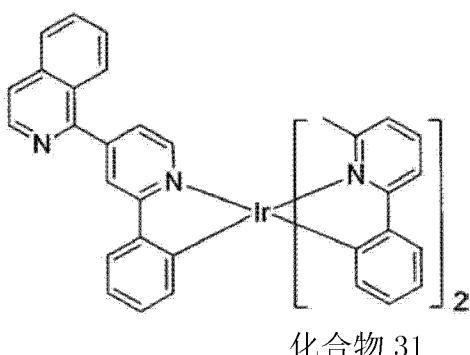
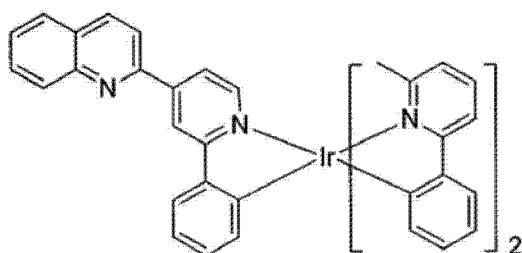
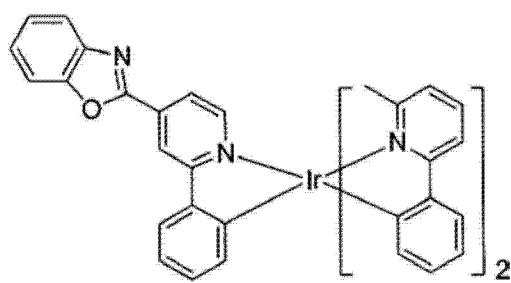
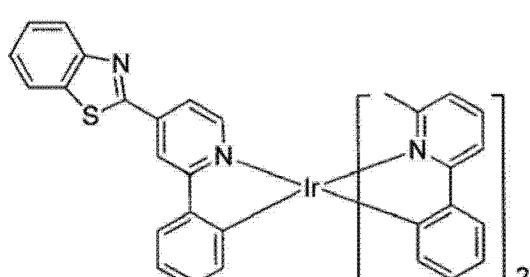
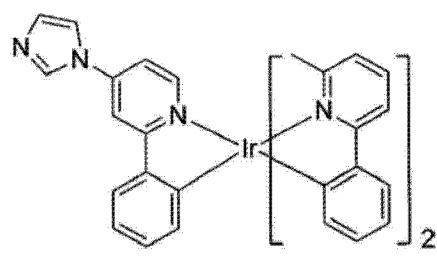
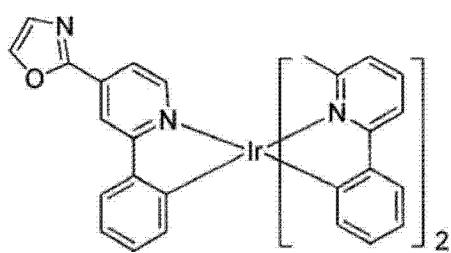
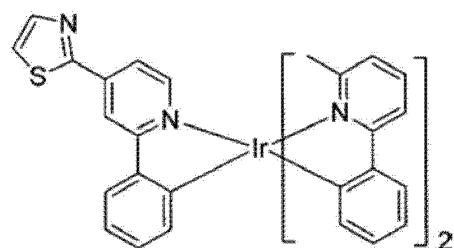
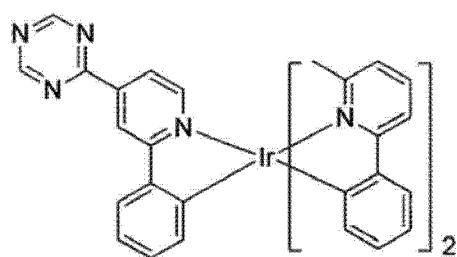
化合物 21



化合物 22



化合物 23



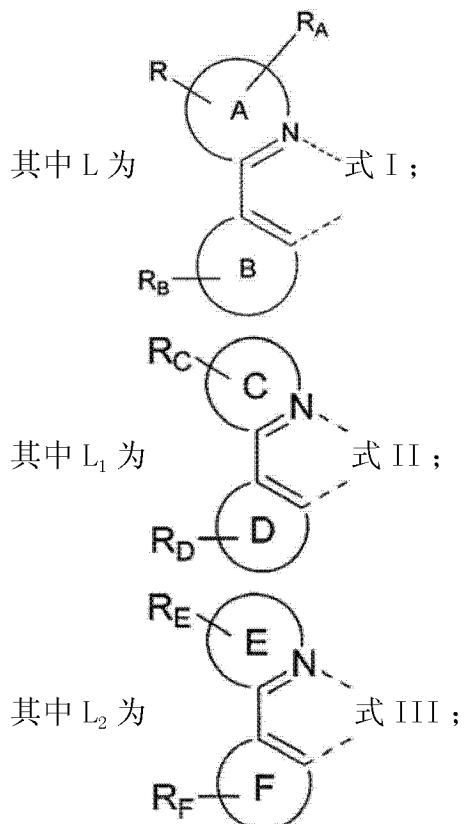
17. 第一器件，其包含有机发光器件，该有机发光器件进一步包含：

阳极；

阴极；和

位于该阳极和该阴极之间的有机层，该有机层包含具有式 $M(L)_x(L_1)_y(L_2)_z$ 的第一化合

物：



其中 L_1 和 L_2 可以相同或不同；

其中 M 为具有大于 40 的原子序数的金属；

其中 x 为 1、2 或 3，y 为 0、1 或 2，z 为 0、1 或 2；

其中 $x+y+z$ 为金属 M 的氧化态；

其中 A 为 6 元杂环；

B、C、D、E 和 F 各自独立地为 5 或 6 元碳环或杂环；

其中 R 为 5 或 6 元杂环；

其中 R 在金属 M 的对位结合到 A 上；

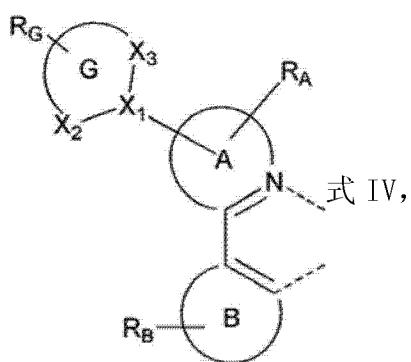
其中 R_A 、 R_B 、 R_C 、 R_D 、 R_E 和 R_F 可以表示单、二、三、四或五取代；

其中 R_A 、 R_B 、 R_C 、 R_D 、 R_E 和 R_F 各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基；并且

其中配体 L 以双齿方式与金属 M 配位。

18. 权利要求 17 的器件，其中 R 为含有至少一个氮原子的 5 或 6 元杂环。

19. 权利要求 17 的器件，其中配体 L 具有下式：



其中 G 为 5 或 6 元杂环；

其中 X₁、X₂ 和 X₃ 独立地选自碳、氧、硫和氮；

其中 R_G 可以表示单、二、三、四或五取代；

其中 R_G 独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。

20. 权利要求 19 的器件，其中 X₁、X₂ 和 X₃ 独立地为碳或氮。

21. 权利要求 19 的器件，其中 G 为含有至少一个氮原子的 5 或 6 元杂环。

22. 权利要求 19 的化合物，其中 X₁、X₂ 和 X₃ 的至少之一为氮。

23. 权利要求 19 的器件，其中 X₁、X₂ 和 X₃ 各自为碳。

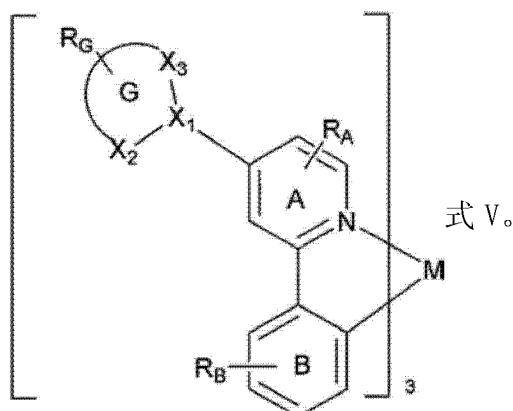
24. 权利要求 17 的器件，其中金属 M 为 Ir。

25. 权利要求 17 的器件，其中 B 为苯基。

26. 权利要求 17 的器件，其中 L、L₁ 和 L₂ 连接以形成四齿配体和双齿配体或六齿配体。

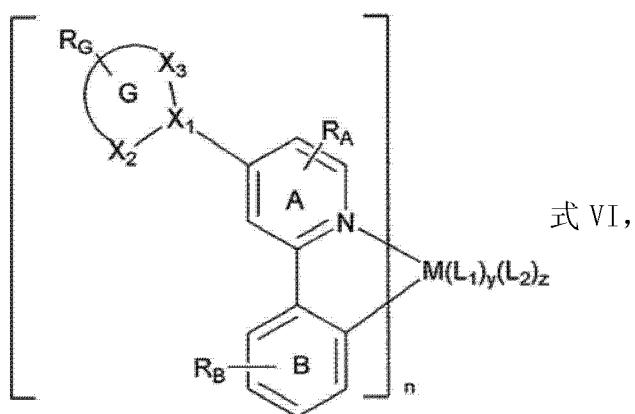
27. 权利要求 17 的器件，其中该化合物为均配位的。

28. 权利要求 27 的器件，其中该化合物具有下式：



29. 权利要求 17 的器件，其中该化合物为杂配位的。

30. 权利要求 29 的器件，其中该化合物具有下式：

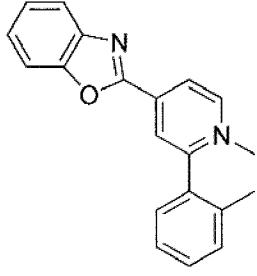
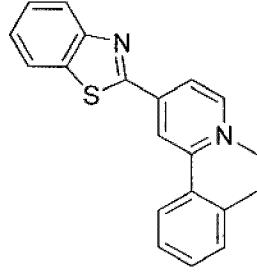
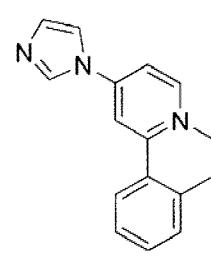
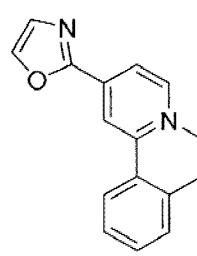
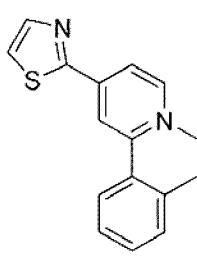
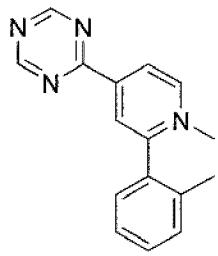
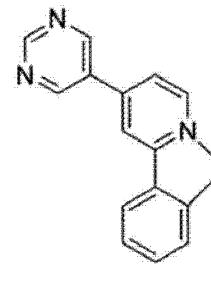
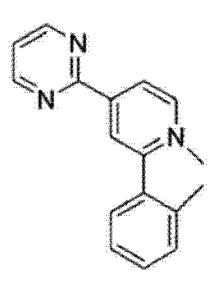
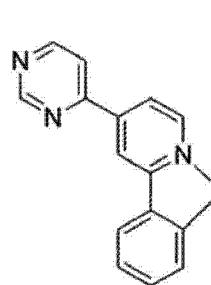
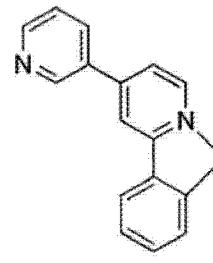
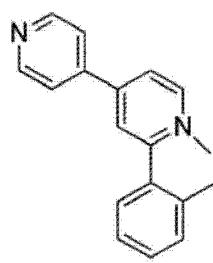
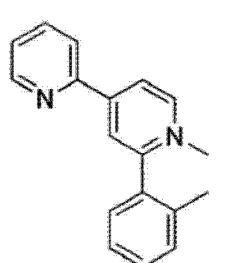


其中 $n+y+z$ 为金属 M 的氧化态；

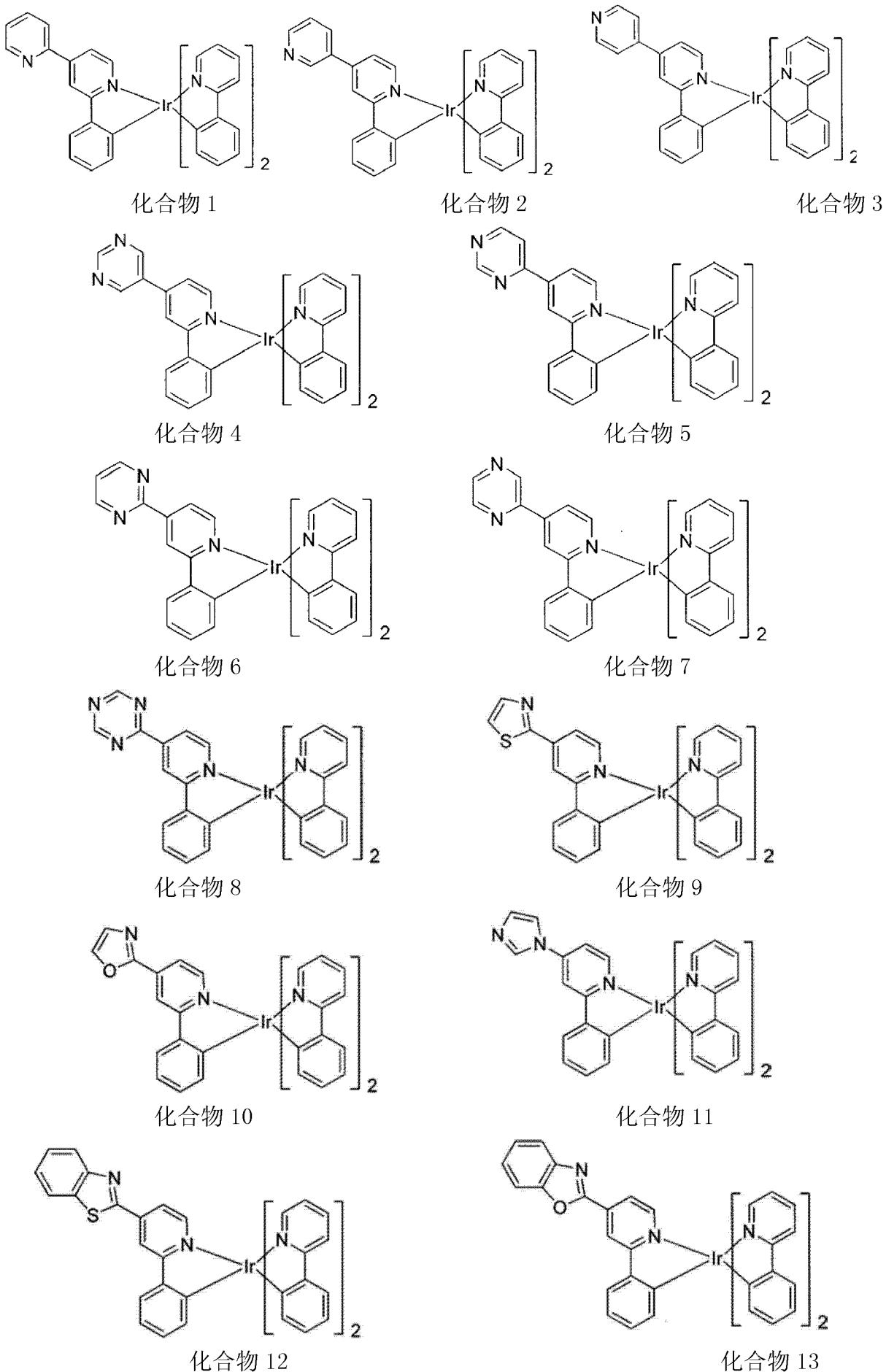
其中 n 为至少 1；并且

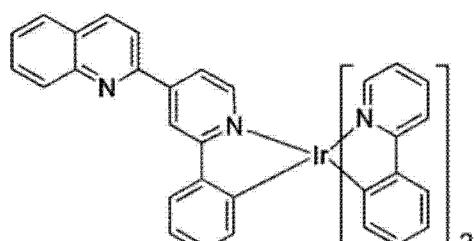
其中 y 为至少 0、1 或 2，并且 x 为 0、1 或 2。

31. 权利要求 17 的器件，其中配体 L 选自：

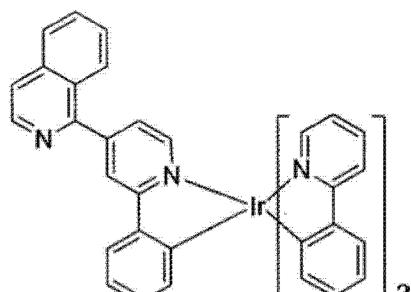


32. 权利要求 17 的器件，其中该化合物选自：

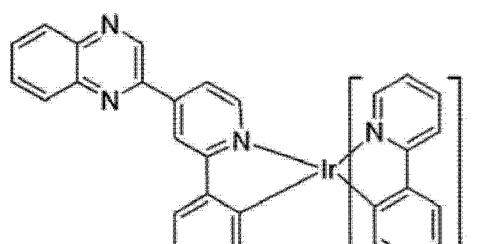




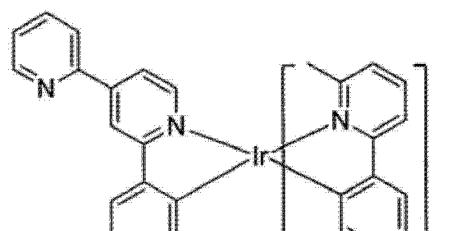
化合物 14



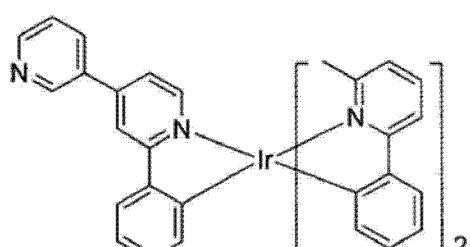
化合物 15



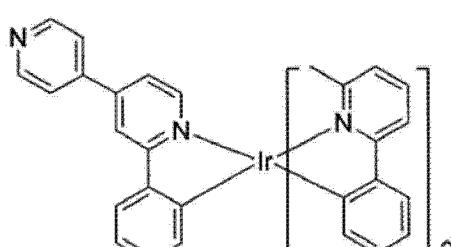
化合物 16



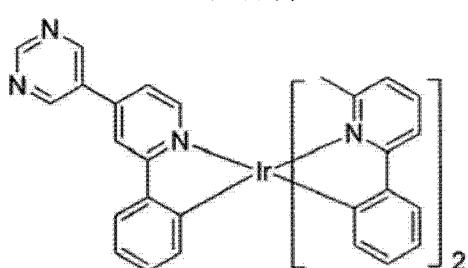
化合物 17



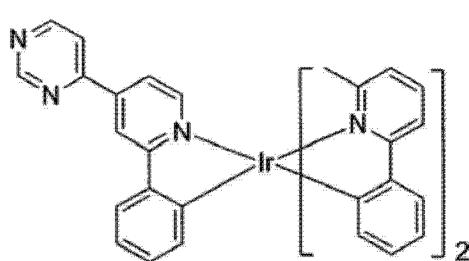
化合物 18



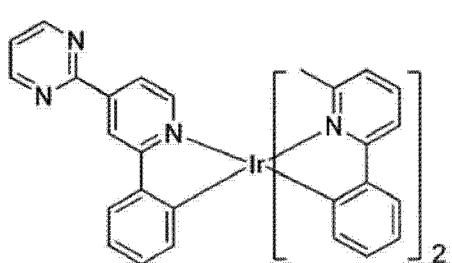
化合物 19



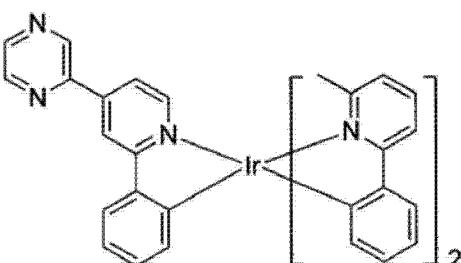
化合物 20



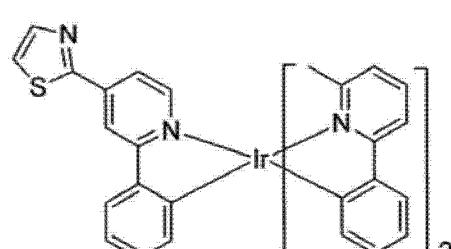
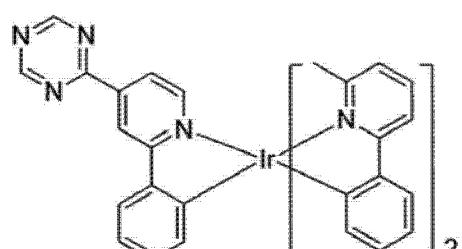
化合物 21



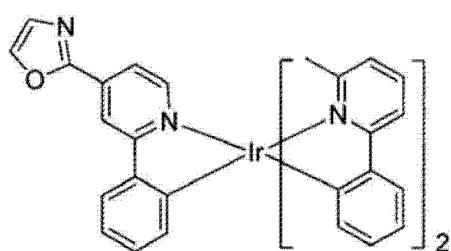
化合物 22



化合物 23

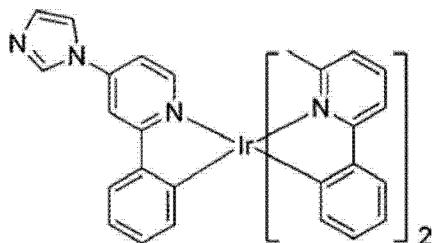


化合物 24

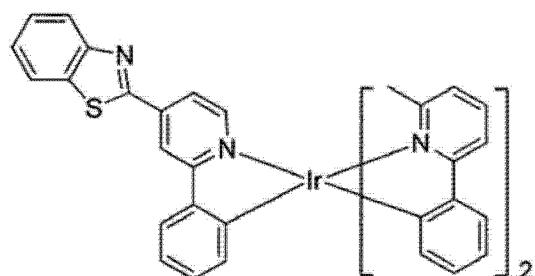


化合物 26

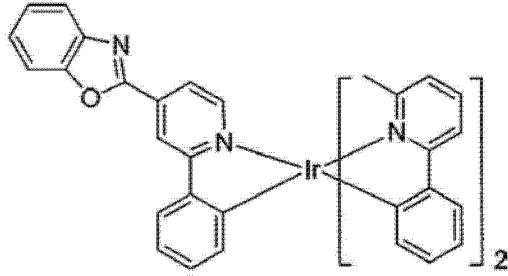
化合物 25



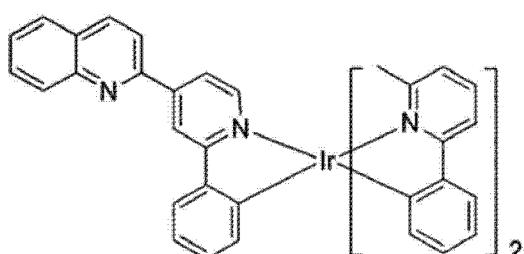
化合物 27



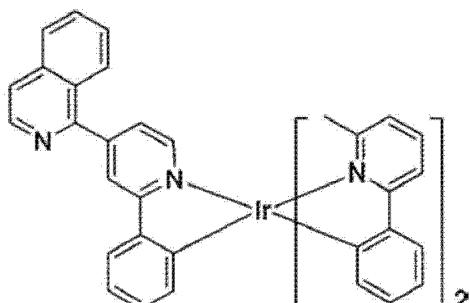
化合物 28



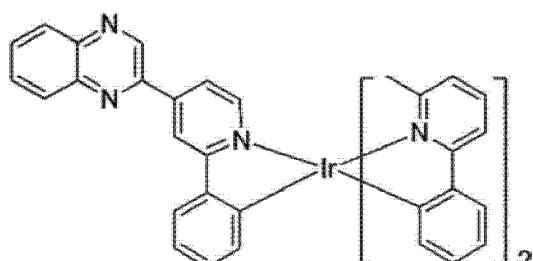
化合物 29



化合物 30

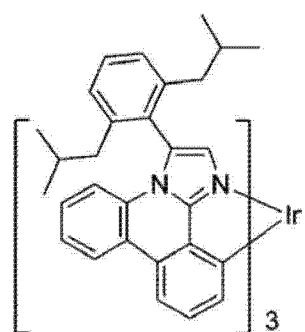


化合物 31



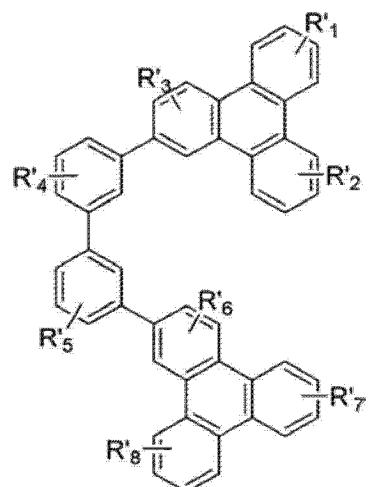
化合物 32。

33. 权利要求 17 的器件，其中该有机层为发光层，并且该第一化合物为发光化合物。
34. 权利要求 17 的器件，其中该有机层进一步包含第二发光化合物。
35. 权利要求 34 的器件，其中该第二发光化合物为：



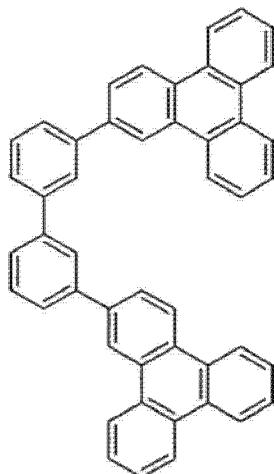
化合物 H

36. 权利要求 17 的器件，其中该有机层进一步包含具有下式的主体：



其中 R' ₁、 R' ₂、 R' ₃、 R' ₄、 R' ₅、 R' ₆、 R' ₇ 和 R' ₈ 独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。

37. 权利要求 36 的器件，其中该主体为：



化合物 F。

38. 权利要求 17 的器件，其中该第一器件为消费产品。

39. 权利要求 17 的器件，其中该第一器件为有机发光器件。

磷光材料

[0001] 本申请要求 2010 年 3 月 3 日提交的美国临时申请 No. 61/339,337 的优先权，其公开内容通过引用明确地全部纳入本文中。WO2010/028151 的公开内容也通过引用明确地全部纳入本文中。

[0002] 要求保护的发明由联合的大学 - 公司研究协议的一个或多个下列参与方做出，代表其做出，和 / 或与其相关地做出：密歇根大学董事会、普林斯顿大学、南加利福尼亚大学和通用显示公司。该协议在要求保护的发明的做出之日和其之前有效，并且要求保护的发明作为在该协议范围内进行的活动的结果而做出。

技术领域

[0003] 本发明涉及有机发光器件(OLED)。更具体地说，本发明涉及包含 2- 苯基吡啶配体的磷光材料，该配体进一步被杂环基团取代。这些材料可以提供具有改善的效率和寿命的器件。

背景技术

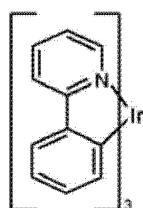
[0004] 由于很多原因，利用有机材料的光电器件变得越来越受欢迎。用于制备这样的器件的很多材料比较廉价，因此有机光电器件在相对于无机器件的成本优势方面具有潜力。此外，有机材料的固有特性，例如它们的柔性，可以使得它们良好地适用于特定应用，例如在柔性基片上制造。有机光电器件的实例包括有机发光器件(OLEDs)、有机光电晶体管、有机光伏电池和有机光电探测器。对于 OLEDs，有机材料可以具有优于常规材料的性能。例如，有机发光层发射的波长通常可以容易地用合适的掺杂剂进行调整。

[0005] OLEDs 利用当跨器件施加电压时发光的有机薄膜。OLEDs 正在成为在诸如平板显示、照明和背光的应用中越来越有利的技术。多种 OLED 材料和构造记载于美国专利 No. 5,844,363、6,303,238 和 5,707,745 中，它们全部通过引用纳入本文。

[0006] 发磷光分子的一种应用是全色显示器。这样的显示器的工业标准要求适于发射称为“饱和”色彩的特定色彩的像素。特别是，这些标准要求饱和的红、绿和蓝色像素。色彩可以使用 CIE 坐标度量，它是现有技术中公知的。

[0007] 发绿光分子的一个实例是三(2- 苯基吡啶)铱，它记为 Ir(ppy)₃，具有式 I 的结构：

[0008]



[0009] 在本文的该图以及后面的图中，我们将从氮到金属(此处为 Ir)的配位键表示为直线。

[0010] 本文中使用的术语“有机”包括可以用于制备有机光电器件的聚合物材料和小分子有机材料。“小分子”指的是非聚合物的任何有机材料，并且“小分子”实际上可以相当大。

在某些情况下小分子可以包含重复单元。例如，使用长链烷基作为取代基并不会将该分子排除在“小分子”类别之外。小分子也可以纳入聚合物中，例如作为聚合物主链的侧挂基团或者作为主链的一部分。小分子也可以充当树枝状化合物的核心结构部分，该化合物包括一系列构建在核心结构部分上的化学壳。树枝状化合物的核心结构部分可以是荧光或磷光小分子发光体。树枝状化合物可以是“小分子”，并且据信目前在 OLEDs 领域使用的所有树枝状化合物都是小分子。

[0011] 本文中使用的“顶部”指的是离基片最远，而“底部”指的是离基片最近。在将第一层描述为“位于第二层上”的情况下，第一层距离基片更远。在第一层和第二层之间可以存在其它层，除非明确指出第一层与第二层“接触”。例如，可以将阴极描述为“位于阳极上”，即使其间存在多种有机层。

[0012] 本文中使用的“可溶液处理”指的是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 / 或从液体介质中沉积。

[0013] 当认为配体直接有助于发光材料的光活性性质时，可以将该配体称为“光活性”的。当认为配体不有助于发光材料的光活性性质时，可以将该配体称为“辅助”的，尽管辅助配体可以改变光活性配体的性质。

[0014] 如本文中所使用，并且如本领域技术人员通常所理解，第一“最高已占分子轨道”(HOMO)或“最低未占分子轨道”(LUMO)能级“大于”或“高于”第二 HOMO 或 LUMO 能级，如果该第一能级更接近于真空能级。由于电离势(IP)作为相对于真空能级的负能量进行测量，因此更高的 HOMO 能级对应于具有更小的绝对值的 IP(负性较低的 IP)。类似地，更高的 LUMO 能级对应于具有更小的绝对值的电子亲和性(EA)(负性较低的 EA)。在常规的能级图上，真空能级位于顶部，材料的 LUMO 能级高于相同材料的 HOMO 能级。与“较低”的 HOMO 或 LUMO 能级相比，“较高”的 HOMO 或 LUMO 能级显得更接近该图的顶部。

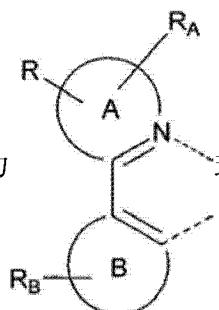
[0015] 如本文中所使用，并且如本领域技术人员通常所理解，第一功函数“大于”或“高于”第二功函数，如果该第一功函数具有更高的绝对值。因为功函数通常作为相对于真空能级的负数进行测量，这意味着“更高”的功函数更负。在常规的能级图上，真空能级位于顶部，“较高”的功函数表示为沿向下的方向更远离真空能级。因而，HOMO 和 LUMO 能级的定义采用与功函数不同的惯例。

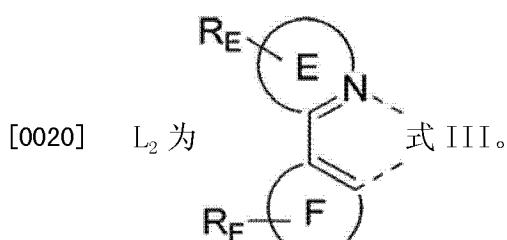
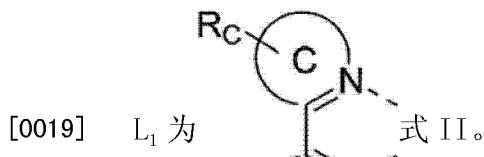
[0016] 关于 OLEDs 以及上述定义的更多细节，可以见美国专利 No. 7,279,704，其全部公开内容通过引用纳入本文。

发明内容

[0017] 提供了具有式 $M(L)_x(L_1)_y(L_2)X_z$ 的化合物。

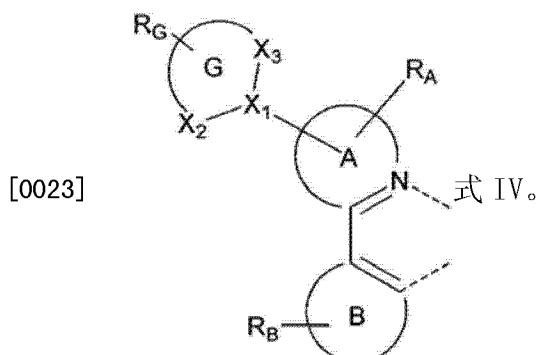
[0018] L 为





[0021] L_1 和 L_2 可以相同或不同。M 为具有大于 40 的原子序数的金属。优选地，金属 M 为 Ir。x 为 1、2 或 3。y 为 0、1 或 2。z 为 0、1 或 2。 $x+y+z$ 为金属 M 的氧化态。A 为 6 元杂环。B、C、D、E 和 F 各自独立地为 5 或 6 元碳环或杂环。优选地，B 为苯基。R 为 5 或 6 元杂环。R 在金属 M 的对位结合到 A 上。 R_A 、 R_B 、 R_C 、 R_D 、 R_E 和 R_F 可以表示单、二、三、四或五取代。 R_A 、 R_B 、 R_C 、 R_D 、 R_E 和 R_F 各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。配体 L 以双齿方式与金属 M 配位。R 为含有至少一个氮原子的 5 或 6 元杂环。

[0022] 一方面，配体 L 具有下式：



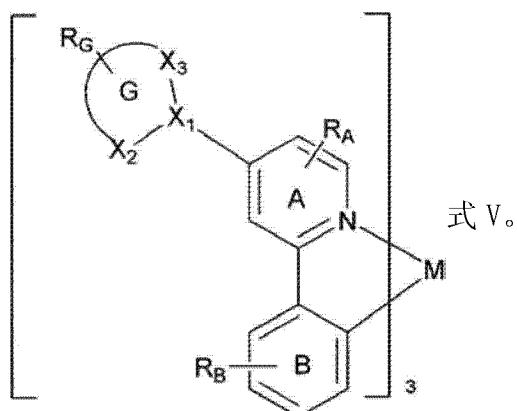
[0024] G 为 5 或 6 元杂环。优选地，G 为含有至少一个氮原子的 5 或 6 元杂环。 X_1 、 X_2 和 X_3 独立地选自碳、氧、硫和氮。优选地， X_1 、 X_2 和 X_3 独立地为碳或氮。 R_G 可以表示单、二、三、四或五取代。 R_G 独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。

[0025] 一方面， X_1 、 X_2 和 X_3 的至少之一为氮。另一方面， X_1 、 X_2 和 X_3 各自为碳。

[0026] 另一方面，L、 L_1 和 L_2 连接以形成四齿配体和双齿配体或六齿配体。例如，L 和 L_1 可以连接以形成四齿配体且 L_2 为双齿配体。类似地，L 和 L_2 或者 L_1 和 L_2 可以连接以形成四齿配体，而 L_1 或 L 为双齿配体。此外，L、 L_1 和 L_2 可以全部连接以形成六齿配体。

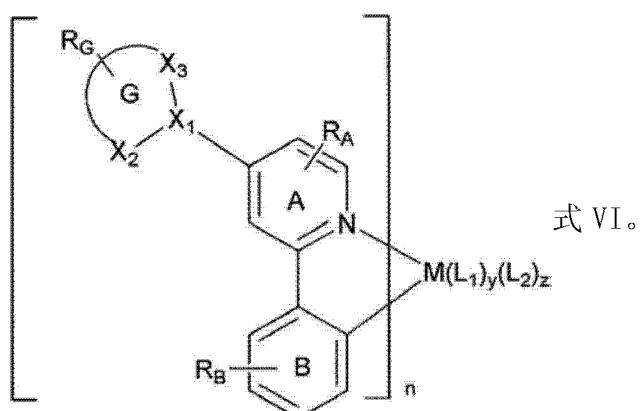
[0027] 一方面，该化合物为均配位的(homoleptic)。另一方面，该化合物具有下式：

[0028]



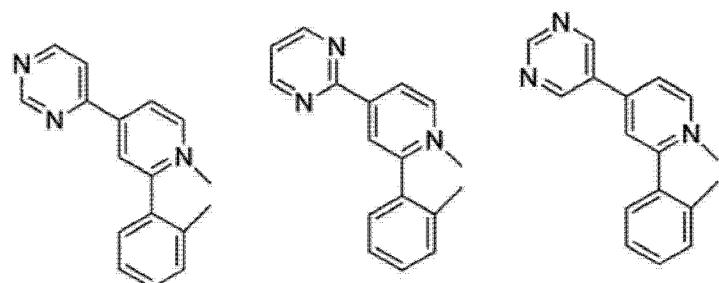
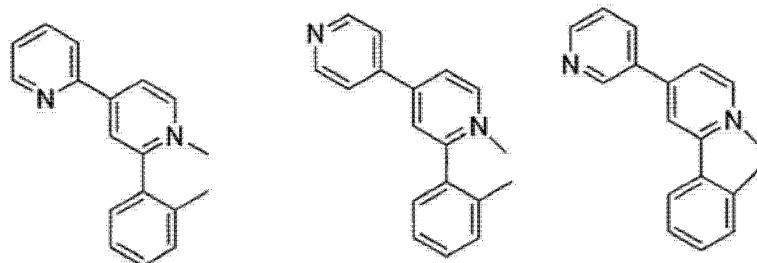
[0029] 一方面，该化合物为杂配位的(heteroleptic)。另一方面，该化合物具有下式：

[0030]

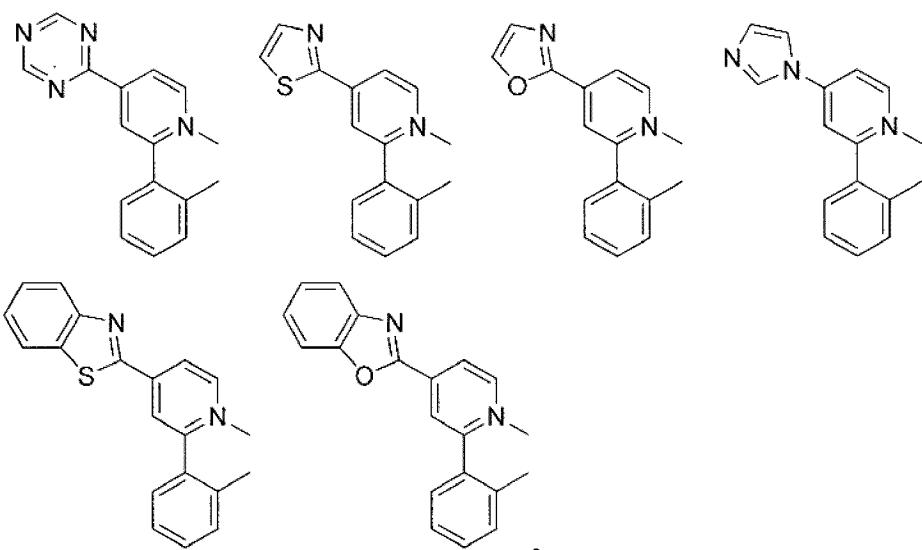
[0031] $n+y+z$ 为金属 M 的氧化态。n 为至少 1。y 为 0、1 或 2。x 为 0、1 或 2。

[0032] 一方面，配体 L 选自：

[0033]

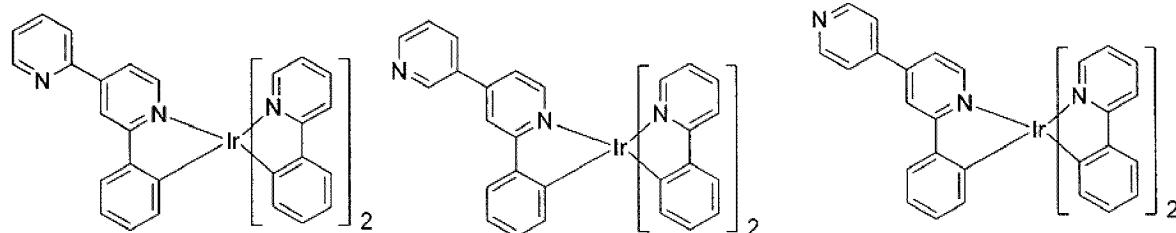


[0034]



[0035] 还提供了包含苯基吡啶配体的化合物的具体实例，所述配体进一步被杂环取代。特别是，该化合物选自：

[0036]



[0037]

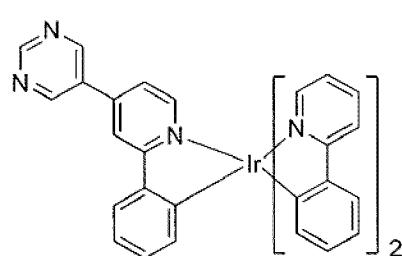
化合物 1

化合物 2

化

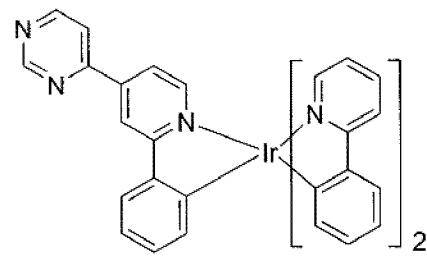
合物 3

[0038]



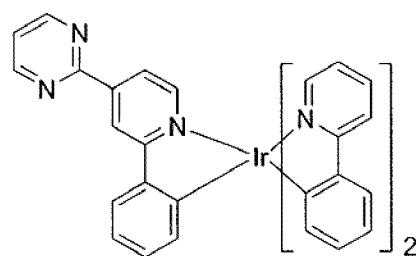
[0039]

化合物 4



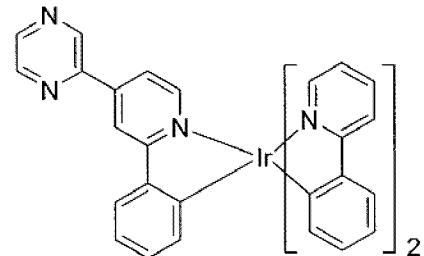
化合物 5

[0040]



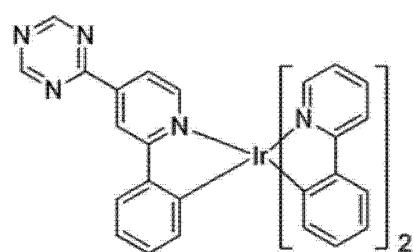
[0041]

化合物 6



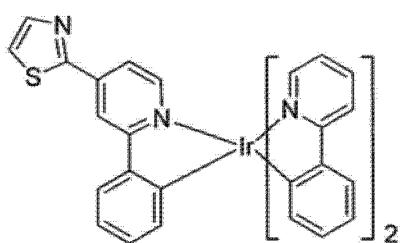
化合物 7

[0042]



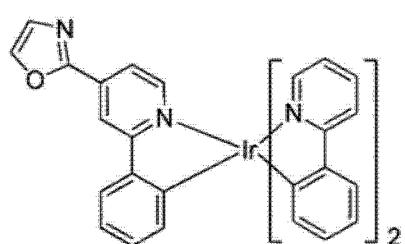
[0043]

化合物 8



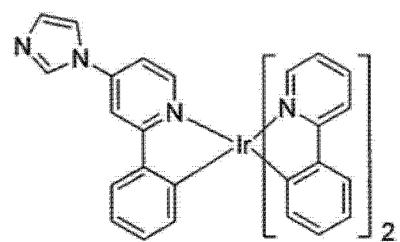
[0044]

化合物 9

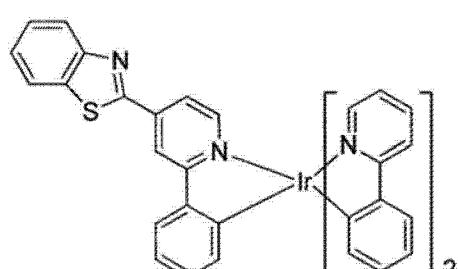


[0045]

化合物 10

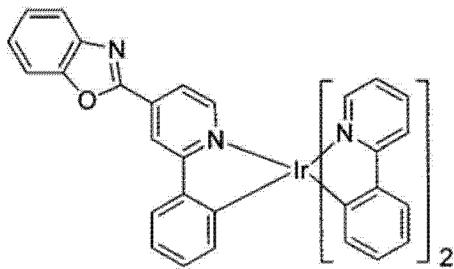


化合物 11

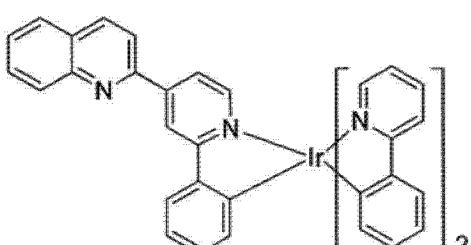


[0047]

化合物 12

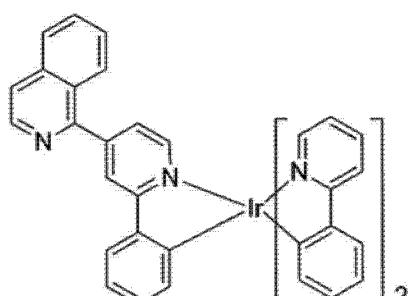


化合物 13

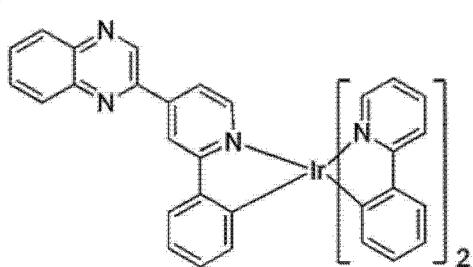


[0049]

化合物 14

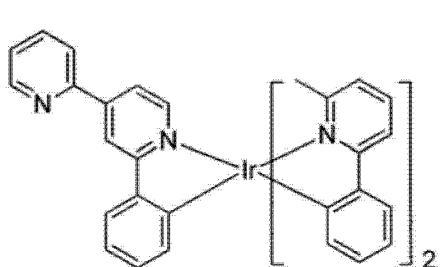


化合物 15



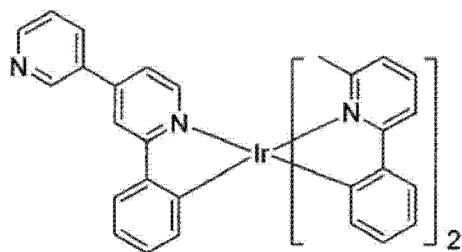
[0051]

化合物 16

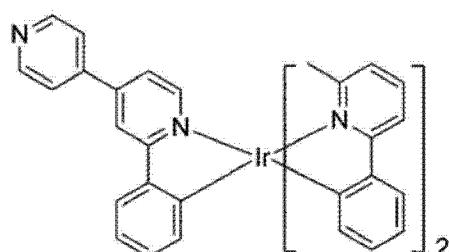


化合物 17

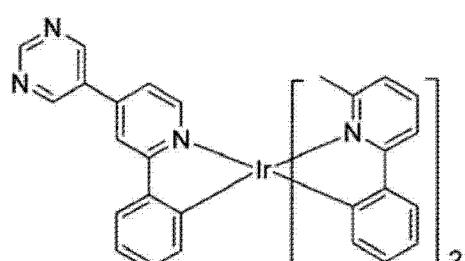
[0052]



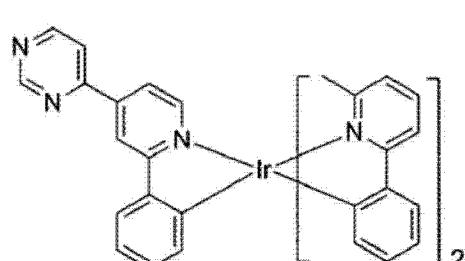
[0053]



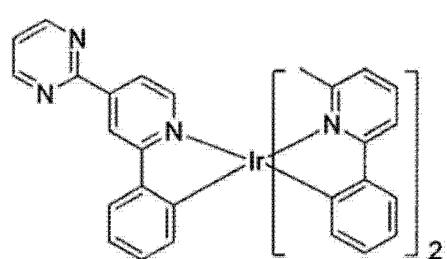
[0054]



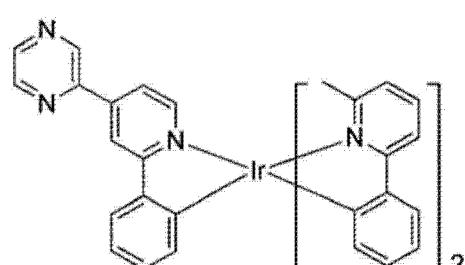
[0055]



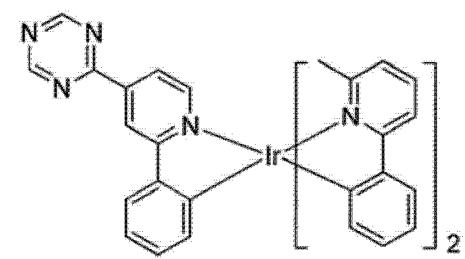
[0056]



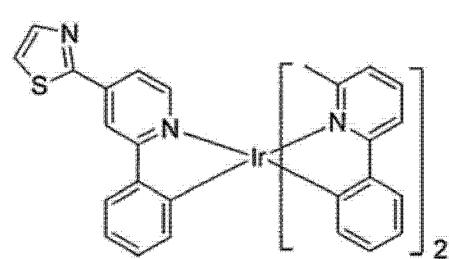
[0057]



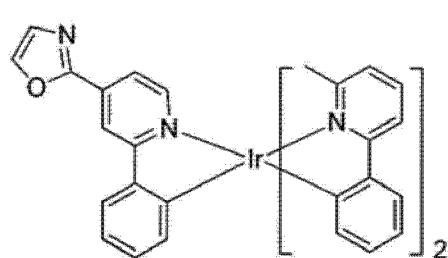
[0058]



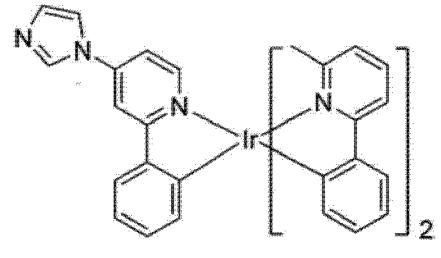
[0059]



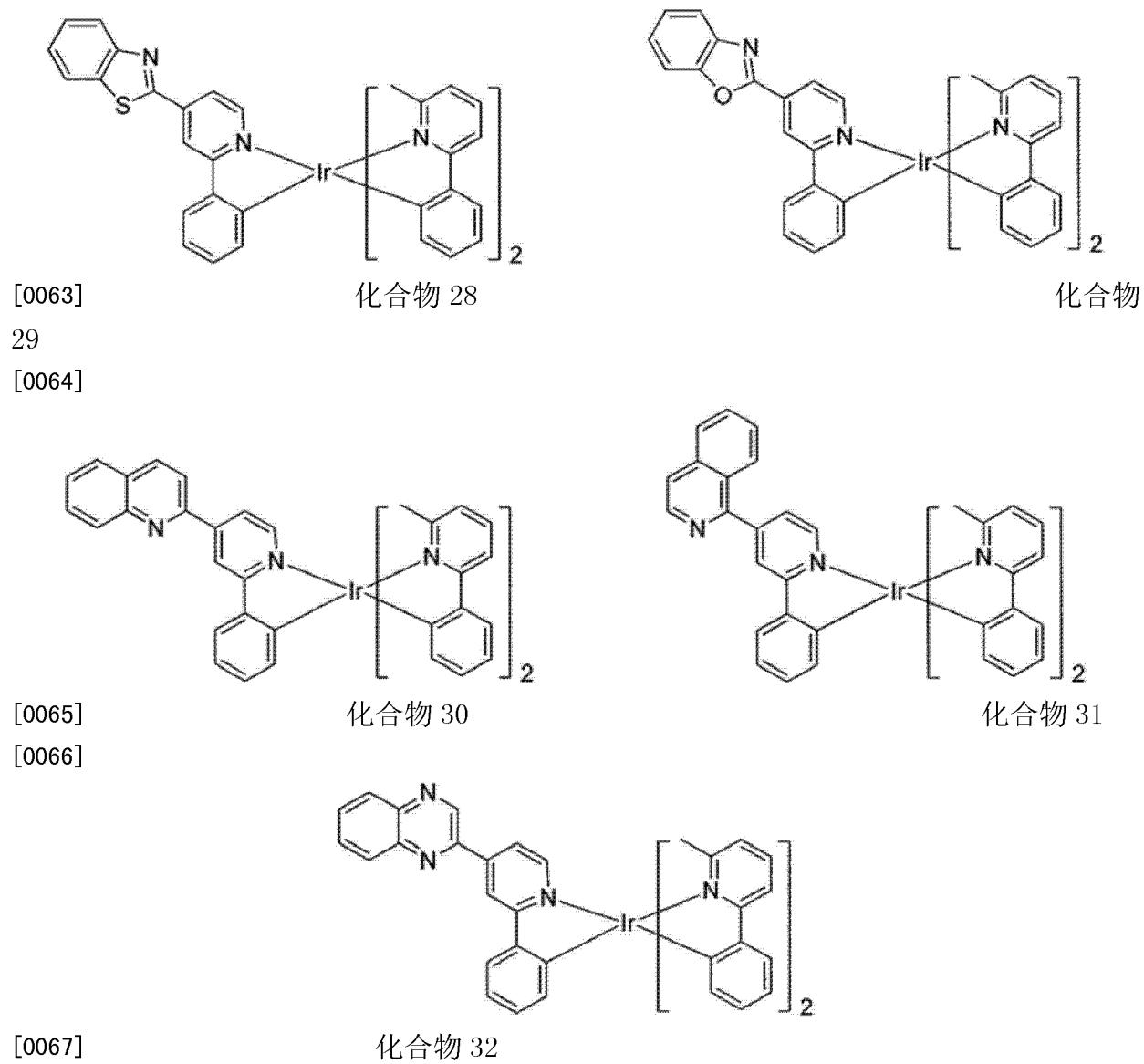
[0060]



[0061]

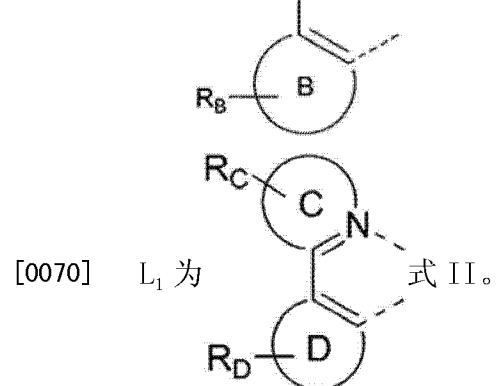
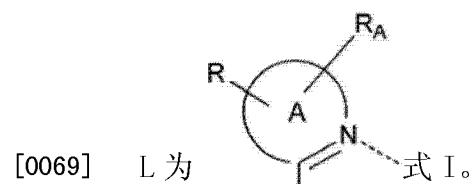


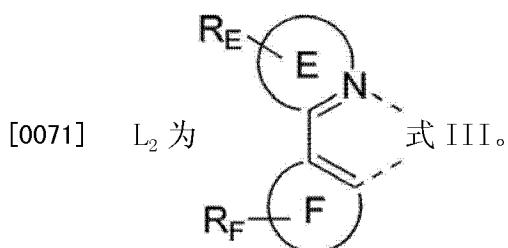
[0062]



[0067] 化合物 32

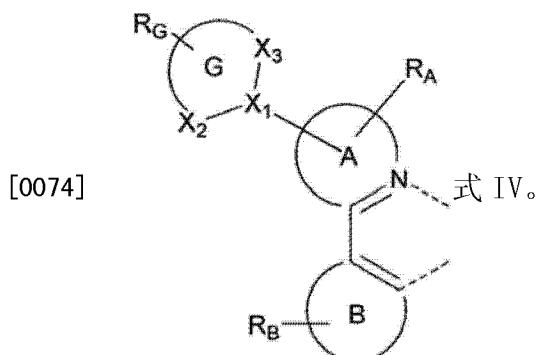
[0068] 还提供了第一器件。该第一器件包含有机发光器件，该有机发光器件进一步包含阳极、阴极和位于该阳极和该阴极之间的有机层。该有机层包含具有式 $M(L)_x(L_1)_y(L_2)_z$ 的第一化合物。





[0072] L_1 和 L_2 可以相同或不同。M 为具有大于 40 的原子序数的金属。优选地，金属 M 为 Ir。x 为 1、2 或 3。y 为 0、1 或 2。z 为 0、1 或 2。 $x+y+z$ 为金属 M 的氧化态。A 为 6 元杂环。B、C、D、E 和 F 各自独立地为 5 或 6 元碳环或杂环。优选地，B 为苯基。R 为 5 或 6 元杂环。优选地，R 为含有至少一个氮原子的 5 或 6 元杂环。R 在金属 M 的对位结合到 A 上。 R_A 、 R_B 、 R_C 、 R_D 、 R_E 和 R_F 可以表示单、二、三、四或五取代。 R_A 、 R_B 、 R_C 、 R_D 、 R_E 和 R_F 各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。配体 L 以双齿方式与金属 M 配位。

[0073] 一方面，配体 L 具有下式：

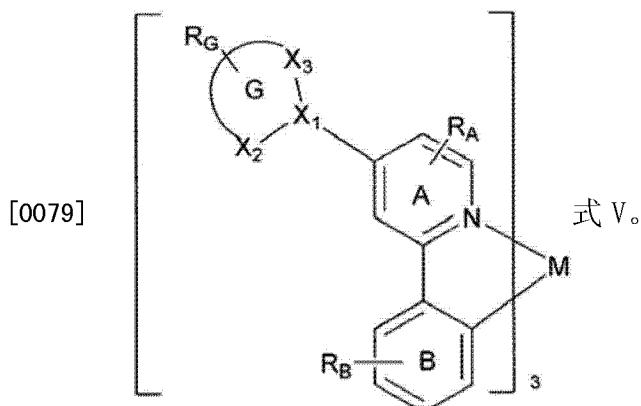


[0075] G 为 5 或 6 元杂环。优选地，G 为含有至少一个氮原子的 5 或 6 元杂环。 X_1 、 X_2 和 X_3 独立地选自碳、氧、硫和氮。优选地， X_1 、 X_2 和 X_3 独立地为碳或氮。 R_G 可以表示单、二、三、四或五取代。 R_G 独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。

[0076] 一方面， X_1 、 X_2 和 X_3 的至少之一为氮。另一方面， X_1 、 X_2 和 X_3 各自为碳。

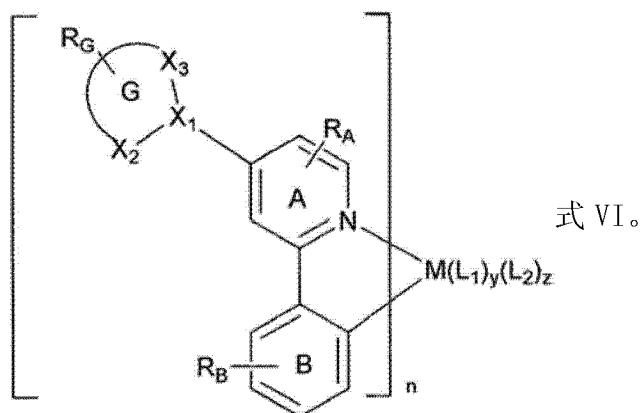
[0077] 另一方面， L 、 L_1 和 L_2 连接以形成四齿配体和双齿配体或六齿配体。

[0078] 一方面，该化合物为均配位的。另一方面，该化合物具有下式：



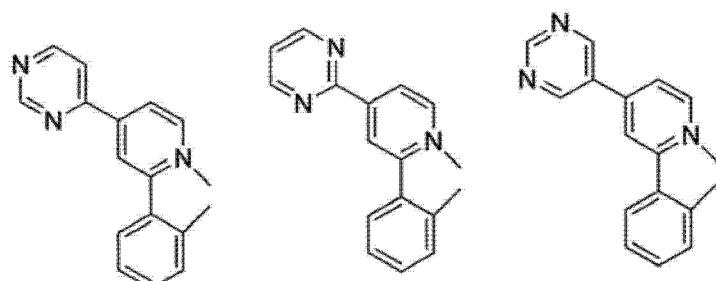
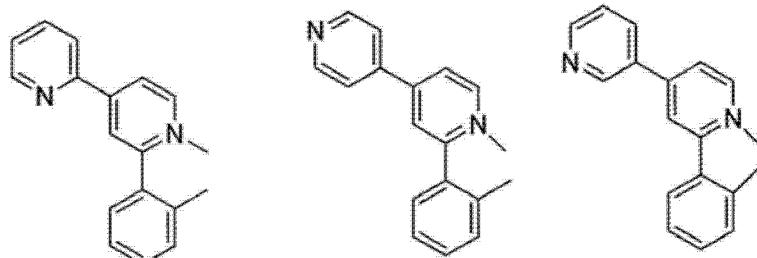
[0080] 一方面，该化合物为杂配位的。另一方面，该化合物具有下式：

[0081]

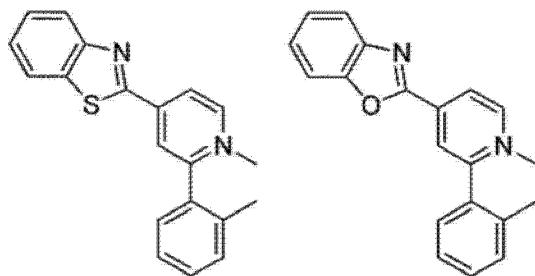
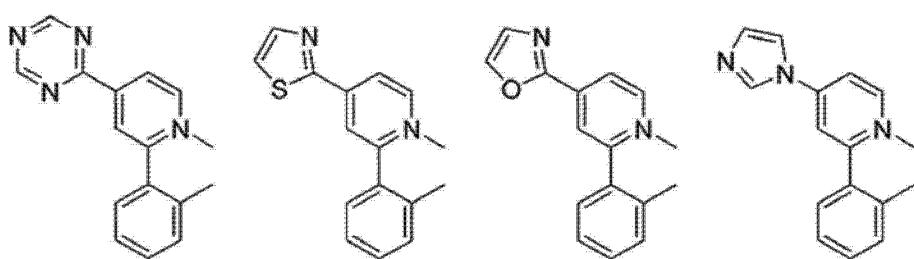
[0082] $n+y+z$ 为金属 M 的氧化态。n 为至少 1。y 为至少 0、1 或 2。x 为 0、1 或 2。

[0083] 一方面，配体 L 选自：

[0084]



[0085]

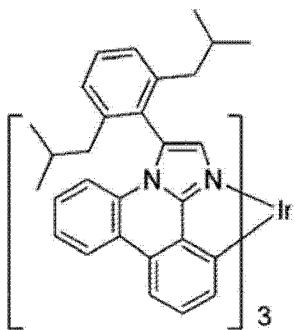


[0086] 还公开了含有包含苯基吡啶配体的化合物的器件的具体实例，所述配体进一步被杂环取代。特别是，该化合物选自化合物 1- 化合物 32。

[0087] 一方面，该有机层为发光层，并且该第一化合物为发光化合物。

[0088] 另一方面，该有机层进一步包含第二发光化合物。优选地，该第二发光化合物为：

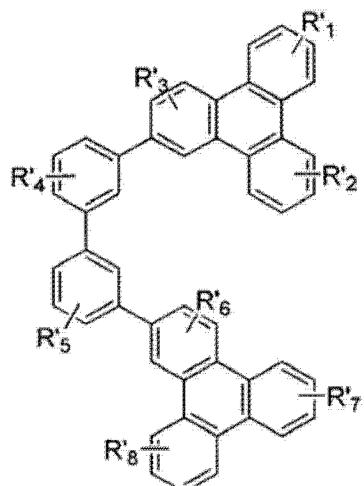
[0089]



[0090] 化合物 H

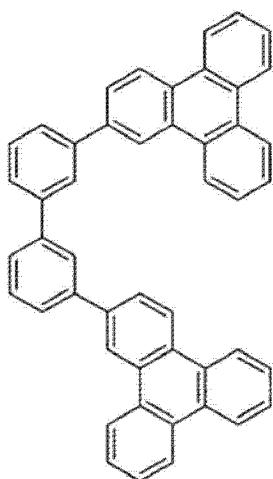
[0091] 另一方面，该有机层进一步包含具有下式的主体：

[0092]



[0093] R'1、R'2、R'3、R'4、R'5、R'6、R'7 和 R'8 独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。优选地，该主体为：

[0094]



[0095] 化合物 F

[0096] 一方面，该第一器件为消费产品。另一方面，该第一器件为有机发光器件。

附图说明

- [0097] 图 1 示出有机发光器件。
- [0098] 图 2 示出不具有独立的电子传输层的倒置的有机发光器件。
- [0099] 图 3 示出包含 2- 苯基吡啶配体的化合物，该配体进一步被杂环基团取代。

具体实施方式

[0100] 通常，OLED 包括位于阳极和阴极之间并且与阳极和阴极电连接的至少一个有机层。当施加电流时，阳极向有机层中注入空穴，阴极向有机层中注入电子。注入的空穴和电子各自向带相反电荷的电极迁移。当电子和空穴局限于同一分子中时，形成“激子”，它是具有激发能态的局域化的电子 - 空穴对。当激子通过发光机理弛豫时，发射出光。在一些情况下，激子可以局域化在激发体或激发复合体上。也可以发生非辐射机理，例如热弛豫，但是通常将其视为不合需要的。

[0101] 最初的 OLEDs 使用从其单线态发光（“荧光”）的发光分子，例如美国专利 No. 4,769,292 中所公开，其全部内容通过引用纳入本文中。荧光发射通常发生在小于 10 纳秒的时间范围内。

[0102] 最近，已展示了具有从三线态发光（“磷光”）的发光材料的 OLEDs。见 Baldo 等人的“Highly Efficient Phosphorescent Emission From Organic Electroluminescent Devices”（有机电致发光器件的高效磷光发射），Nature, 第 395 卷, 151-154, 1998；（“Baldo-I”）和 Baldo 等人的“Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence”（基于电磷光的极高效绿色有机发光器件），Appl. Phys. Lett., 第 75 卷, 第 3 期, 4-6 (1999)（“Baldo-II”），它们全部通过引用纳入本文。磷光更详细地记载于美国专利 No. 7,279,704 的第 5-6 栏，其通过引用纳入本文。

[0103] 图 1 显示了有机发光器件 100。这些图不一定按比例绘制。器件 100 可以包括基片 110、阳极 115、空穴注入层 120、空穴传输层 125、电子阻挡层 130、发光层 135、空穴阻挡层 140、电子传输层 145、电子注入层 150、保护层 155 和阴极 160。阴极 160 是具有第一导电层 162 和第二导电层 164 的复合阴极。器件 100 可以通过将上述层按顺序沉积而制备。这些不同的层的性质和功能以及材料实例更具体地记载于 US 7,279,704 的第 6-10 栏中，其通过引用纳入本文。

[0104] 可以获得这些层中的每种的更多实例。例如，柔性且透明的基片 - 阳极组合公开于美国专利 No. 5,844,363 中，其全部内容通过引用纳入本文。 p 型掺杂的空穴传输层的一个实例是以 50:1 的摩尔比用 F_4 -TCNQ 掺杂的 m-MTDATA，公开于美国专利申请公布 No. 2003/0230980 中，其全部内容通过引用纳入本文。发光材料和主体材料的实例公开于 Thompson 等人的美国专利 No. 6,303,238 中，其全部内容通过引用纳入本文。 n 型掺杂的电子传输层的一个实例是以 1:1 的摩尔比用 Li 掺杂的 BPhen，公开于美国专利申请公布 No. 2003/0230980 中，其全部内容通过引用纳入本文。美国专利 No. 5,703,436 和 5,707,745（其全部内容通过引用纳入本文）公开了包括复合阴极的阴极的实例，其具有金属如 Mg:Ag 的薄层，具有覆盖的透明导电溅射沉积 ITO 层。阻挡层的理论和用途更详细地记载于美国专利 No. 6,097,147 和美国专利申请公布 No. 2003/0230980 中，其全部内容通过引用纳入本文中。注入层的实例提供于美国专利申请公布 No. 2004/0174116 中，其全部内容通过引用

纳入本文。关于保护层的说明可以见于美国专利申请公布 No. 2004/0174116 中, 其全部内容通过引用纳入本文。

[0105] 图 2 显示了倒置 OLED 200。该器件包括基片 210、阴极 215、发光层 220、空穴传输层 225 和阳极 230。器件 200 可以通过按顺序沉积所述层而制备。因为大多数常规 OLED 构造具有位于阳极上的阴极, 而器件 200 具有位于阳极 230 下的阴极 215, 因此可以将器件 200 称为“倒置”OLED。与针对器件 100 所说明的类似的材料可以用于器件 200 的相应的层中。图 2 提供了可以如何将某些层从器件 100 的结构中省略的实例。

[0106] 图 1 和 2 所示的简单分层结构以非限制性实例的方式提供, 并且应当理解, 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是示例性的, 并且可以使用其它材料和结构。基于设计、性能和成本因素, 可以通过以不同方式将上述多种层相结合或者将层完全省略而获得功能性 OLEDs。也可以包括未明确说明的其它层。可以使用明确说明的材料以外的材料。尽管本文中提供的很多实例将很多层描述成包含单一的材料, 但是应当理解, 可以使用材料的组合, 例如主体与掺杂剂的混合物或者更一般的混合物。另外, 层可以具有多个亚层。本文中给予各种层的名称并不打算具有严格的限制性。例如在器件 200 中, 空穴传输层 225 传输空穴并向发光层 220 中注入空穴, 并且可以描述为空穴传输层或空穴注入层。在一种实施方案中, OLED 可以被描述为具有位于阴极和阳极之间的“有机层”。该有机层可以包含单一的层, 或者可以进一步包含如针对图 1 和 2 中所述的不同有机材料的多个层。

[0107] 也可以使用未明确说明的结构和材料, 例如包括聚合物材料的 OLEDs (PLEDs), 例如 Friend 等人的美国专利 No. 5, 247, 190 中所公开的, 其全部内容通过引用纳入本文中。作为进一步的实例, 可以使用具有单个有机层的 OLEDs。OLEDs 可以叠置, 例如如 Forrest 等人的美国专利 No. 5, 707, 745 中所述, 其全部内容通过引用纳入本文中。OLED 结构可以偏离图 1 和 2 中所示的简单的层状结构。例如, 基片可以包括成角的反射表面以改善外耦合 (out-coupling), 例如 Forrest 等人的美国专利 No. 6, 091, 195 中所记载的平台 (mesa) 结构和 / 或 Bulovic 等人的美国专利 No. 5, 834, 893 中所记载的陷阱 (pit) 结构, 其全部内容通过引用纳入本文中。

[0108] 除非另外说明, 各种实施方案的任何层可以通过任何合适的方法沉积。对于有机层, 优选方法包括热蒸发、喷墨, 例如如美国专利 No. 6, 013, 982 和 6, 087, 196 中所记载, 其全部内容通过引用纳入本文中; 有机气相沉积 (OVPD), 例如如 Forrest 等人的美国专利 No. 6, 337, 102 中所记载, 其全部内容通过引用纳入本文中; 以及通过有机气相喷涂 (OVJP) 的沉积, 例如如美国专利申请 No. 10/233, 470 中所记载, 其全部内容通过引用纳入本文中。其它合适的沉积方法包括旋涂和其它基于溶液的方法。基于溶液的方法优选在氮气或惰性气氛中进行。对于其它层, 优选方法包括热蒸发。优选的成图案方法包括通过掩模沉积、冷焊, 例如如美国专利 No. 6, 294, 398 和 6, 468, 819 中所记载, 其全部内容通过引用纳入本文中; 以及与某些沉积方法如喷墨和 OVJD 相关的成图案方法。也可以使用其它方法。可以对待沉积的材料进行改性以使它们与具体的沉积方法相容。例如, 可以在小分子中使用取代基例如支化或非支化的并优选含有至少 3 个碳的烷基和芳基, 以增强它们进行溶液处理的能力。可以使用具有 20 个或更多个碳的取代基, 3 至 20 个碳是优选范围。具有非对称结构的材料可以比具有对称结构的材料具有更好的可溶液处理性, 因为非对称材料可以具有较

低的重结晶倾向。树枝状化合物取代基可以用于提高小分子进行溶液处理的能力。

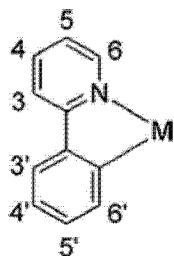
[0109] 根据本发明的实施方案制备的器件可以纳入很多种消费产品中，包括平板显示器、计算机监视器、电视、广告牌、室内或室外照明灯和 / 或信号灯、危险警告显示器、全透明显示器、柔性显示器、激光打印机、电话、移动电话、个人数字助理(PDAs)、笔记本电脑、数码相机、可携式摄像机、取景器、微型显示器、交通工具、大面积墙、剧场或体育场屏幕或标志。多种控制机制可以用于控制根据本发明制备的器件，包括无源矩阵和有源矩阵。很多器件拟用于对人体而言舒适的温度范围内，例如 18°C 至 30°C，更优选室温(20 至 25°C)。

[0110] 本文中记载的材料和结构可以应用于除 OLEDs 以外的器件中。例如，其它光电器件如有机太阳能电池和有机光电探测器可以使用这些材料和结构。更一般地说，有机器件例如有机晶体管可以使用这些材料和结构。

[0111] 术语卤、卤素、烷基、环烷基、烯基、炔基、芳烷基(arylky1)、杂环基团、芳基、芳香基团和杂芳基是本领域已知的，并且定义于 US7,279,704 的第 31-32 栏中，该专利通过引用纳入本文中。

[0112] 提供了含有苯基吡啶配体的新化合物，该苯基吡啶配体进一步被杂环取代。特别是，杂环在配体所配位的金属的对位(即 4 位)与 2- 苯基吡啶配体的吡啶环结合。该化合物可用作磷光 OLED 的发光材料。该化合物中的所有配体是基于苯基吡啶的，因为这些配体可具有更高的稳定性。例如，具有全部基于苯基吡啶的配体的化合物可具有比包含乙酰丙酮(即 acac) 配体的化合物更高的稳定性。

[0113]



[0114] 苯基吡啶和烷基取代的 2- 苯基吡啶配体已报道于文献中。特别是，这些配体可与铱(III) 强烈键合以提供良好的化学稳定性。此外，铱和 2- 苯基吡啶配体的三元配合物(tris complexes)可在低温下(即 < 250°C) 在高真空下蒸发。然而，这些化合物在磷光 OLED 中的使用受到限制。包含这些配合物作为发光材料的 OLED 的工作稳定性差。2- 苯基吡啶上的芳基和杂环取代可改善器件稳定性。如本文中所报道，包含具有杂环取代基的至少一个配体的均配位和杂配位化合物提供改善的器件。特别是，本文中提供的化合物可提供高效率、高发光效率 : 量子效率比(LE:EQE) 和高稳定性。

[0115] 在 2- 苯基吡啶配体的吡啶环上取代的苯基可提高配体的共轭，并且在一些情况下得到红移的发光。该红移效应对于在光谱黄色部分中具有较长波长(540nm 和 560nm 之间) 的发光可能是合乎需要的。在 2- 苯基吡啶配体的吡啶环上取代的杂环基团也可提高配体的共轭，导致最高达 590nm 的更进一步的红移发光。不受限于理论，据信位于 2- 苯基吡啶配体的吡啶环的 4 位上的杂环基团提供显著的红移作用，并拓宽发光光谱。也就是说，2- 苯基吡啶配体的 4 位上的杂环可提供宽的有机光谱(organic spectrum)，这对于白光器件是尤其合乎需要的。特别是，含氮杂环对于颜色调节会是特别有利的。

[0116] 这些材料可在某些应用中非常有用，例如白光 OLED 的开发。典型的白光 OLED 可

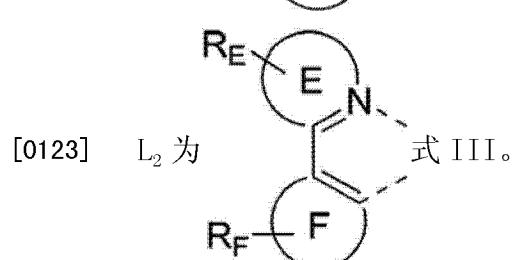
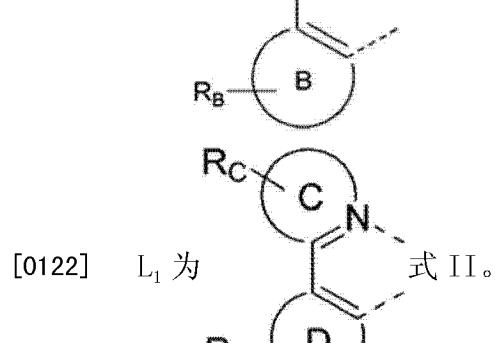
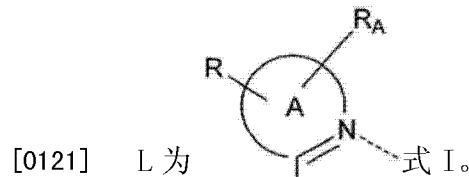
以通过使用具有不同波长的发光组分的组合来制备，当优化时其可产生白光。白光 OLED 通常可以通过使用 3 种发光组分的组合来制备。特别是，可以使用蓝色、绿色和红色发光组分的组合来产生白光。为制造目的，最希望的是将最少数量的材料纳入器件中。因此，仅含有两种发光组分的白光 OLED 是非常需要的。

[0117] 使用两种发光组分产生白光而形成商业化器件比使用三种组分形成商业化器件更具有挑战性。需要具有更特定的颜色的发射体。不受限于理论，据信本文中提供的化合物所发射的能量范围适合用于两种发光组分的白光器件中。此外，这些化合物也可用于三种发光组分的白光器件中。

[0118] 在 2- 苯基吡啶的吡啶环的 4 位取代的杂环基团不仅提供最优的目标颜色，而且该配体还可将金属配合物的 LUMO 降低并稳定化，从而提供进一步的器件工作稳定性。本文中提供的均配位和杂配位化合物包含具有杂环取代基的至少一个 2- 苯基吡啶配体，该杂环取代基在金属的对位（即 4 位）结合到吡啶上。这些配体导致金属配合物的稳定化的 LUMO 和红移的发光。因此，本文中提供的化合物可具有从苯基取代或未取代的相应物的目标范围（即 550nm 和 600nm）红移的发光能量。

[0119] 本文中提供的化合物可提供具有高效率、高稳定性和改善的可处理性的器件。这些化合物适合于用于照明、医学背光和显示器的白光器件和单色显示器两者。

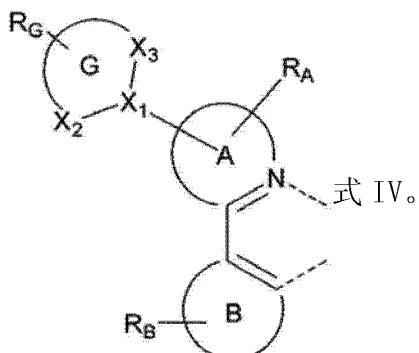
[0120] 提供了具有式 $M(L)_x(L_1)_y(L_2)_z$ 的化合物。



[0124] L_1 和 L_2 可以相同或不同。 M 为具有大于 40 的原子序数的金属。优选地，金属 M 为 Ir。 x 为 1、2 或 3。 y 为 0、1 或 2。 z 为 0、1 或 2。 $x+y+z$ 为金属 M 的氧化态。 A 为 6 元杂环。 B 、 C 、 D 、 E 和 F 各自独立地为 5 或 6 元碳环或杂环。优选地， B 为苯基。 R 为 5 或 6 元杂环。 R 在金属 M 的对位结合到 A 上。 R_A 、 R_B 、 R_C 、 R_D 、 R_E 和 R_F 可以表示单、二、三、四或五取代。 R_A 、 R_B 、 R_C 、 R_D 、 R_E 和 R_F 各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂

芳基。配体 L 以双齿方式与金属 M 配位。R 为含有至少一个氮原子的 5 或 6 元杂环。

[0125] 一方面，配体 L 具有下式：



[0126]

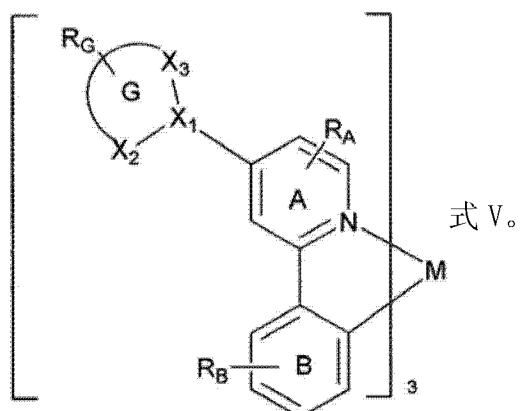
[0127] G 为 5 或 6 元杂环。优选地，G 为含有至少一个氮原子的 5 或 6 元杂环。X₁、X₂ 和 X₃ 独立地选自碳、氧、硫和氮。优选地，X₁、X₂ 和 X₃ 独立地为碳或氮。R_G 可以表示单、二、三、四或五取代。R_G 独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。

[0128] 一方面，X₁、X₂ 和 X₃ 的至少之一为氮。另一方面，X₁、X₂ 和 X₃ 各自为碳。

[0129] 另一方面，L、L₁ 和 L₂ 连接以形成四齿配体和双齿配体或六齿配体。例如，L 和 L₁ 可以连接以形成四齿配体且 L₂ 为双齿配体。类似地，L 和 L₂ 或者 L₁ 和 L₂ 可以连接以形成四齿配体，而 L₁ 或 L 为双齿配体。此外，L、L₁ 和 L₂ 可以全部连接以形成六齿配体。

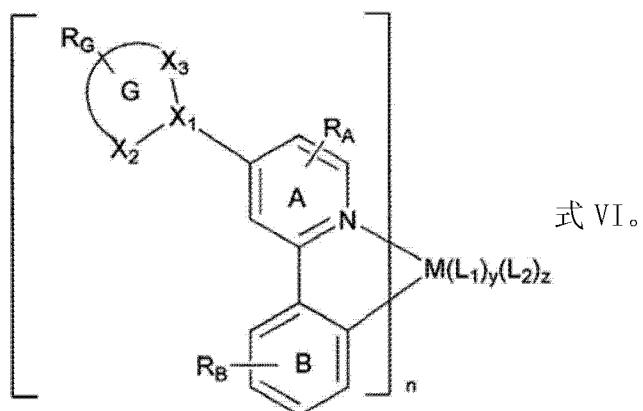
[0130] 一方面，该化合物为均配位的。另一方面，该化合物具有下式：

[0131]



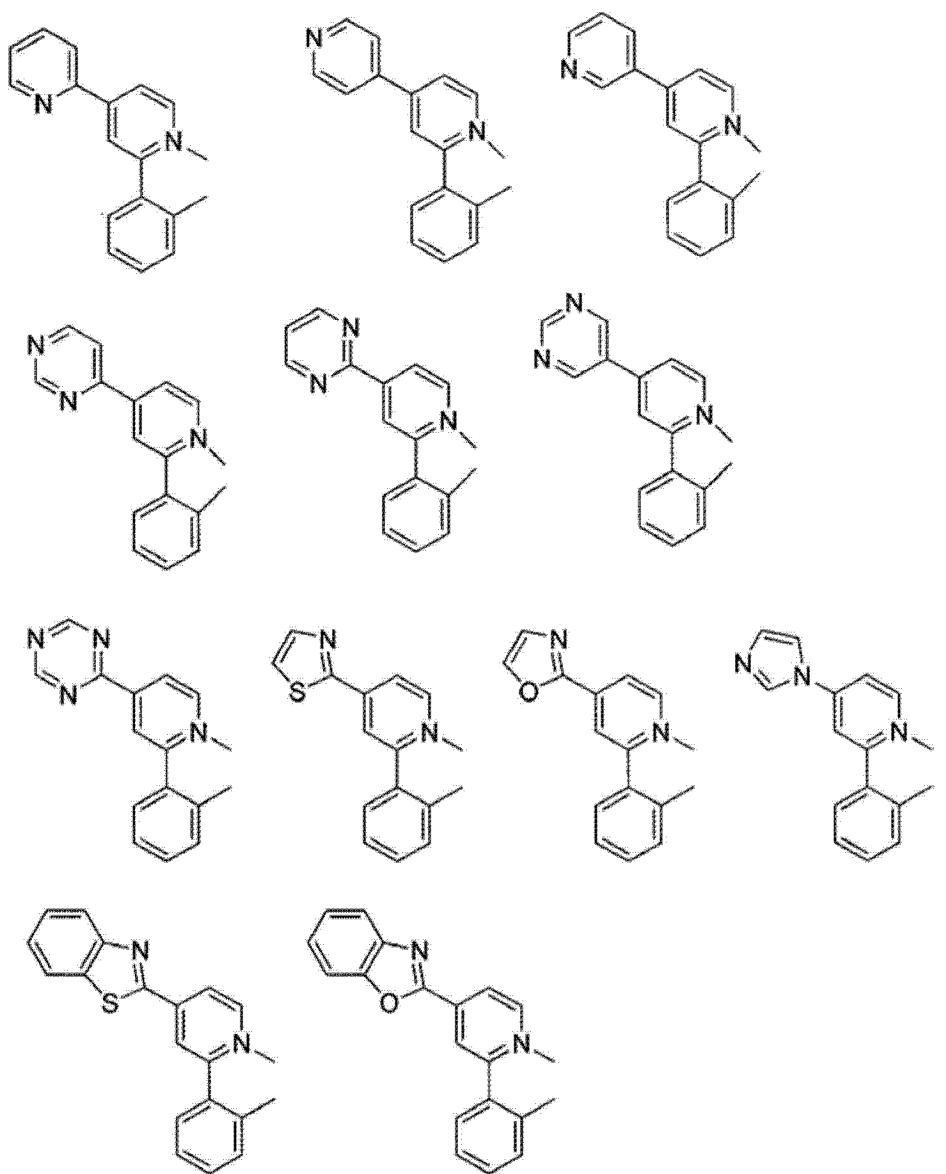
[0132] 一方面，该化合物为杂配位的。另一方面，该化合物具有下式：

[0133]



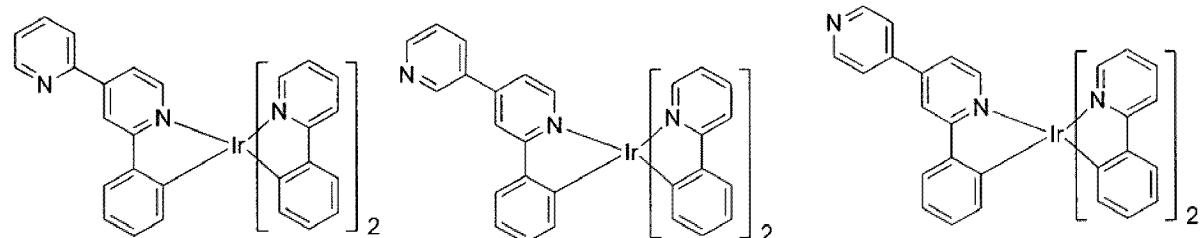
[0134] n+y+z 为金属 M 的氧化态。n 为至少 1。y 为 0、1 或 2。z 为 0、1 或 2。一方面，配体 L 选自：

[0135]



[0136] 还提供了包含苯基吡啶配体的化合物的具体实例，所述配体进一步被杂环取代。特别是，该化合物选自：

[0137]



[0138]

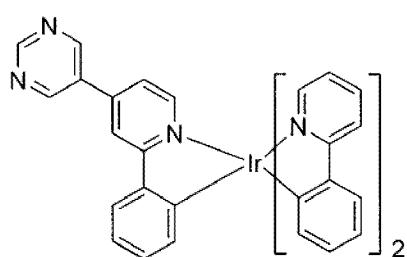
化合物 1

化合物 2

化

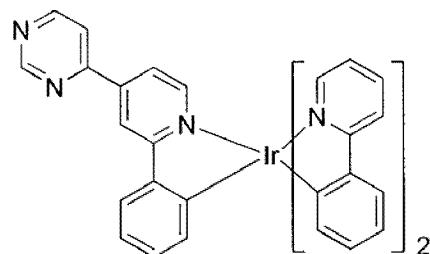
合物 3

[0139]



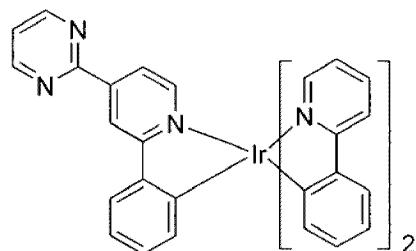
[0140]

化合物 4



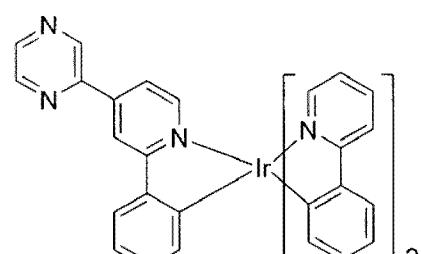
化合物 5

[0141]



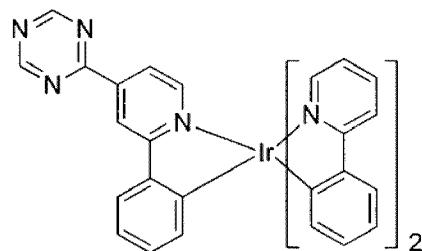
[0142]

化合物 6



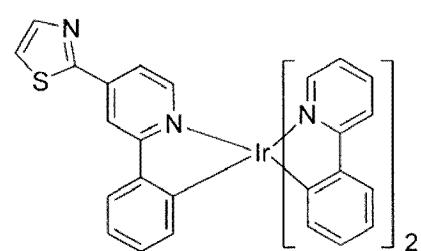
化合物 7

[0143]



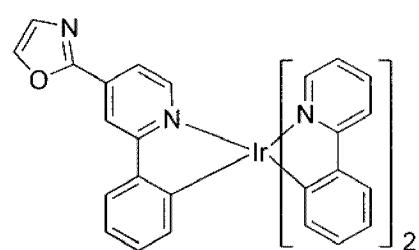
[0144]

化合物 8



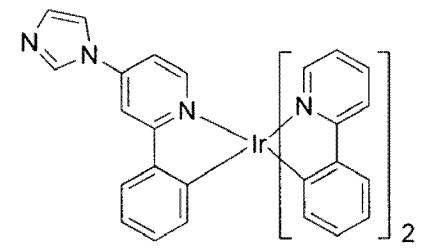
化合物 9

[0145]



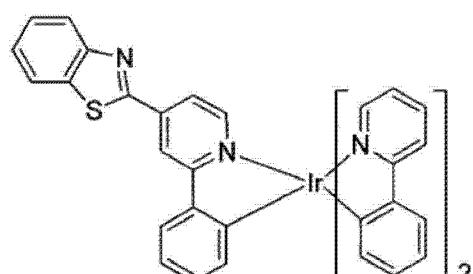
[0146]

化合物 10



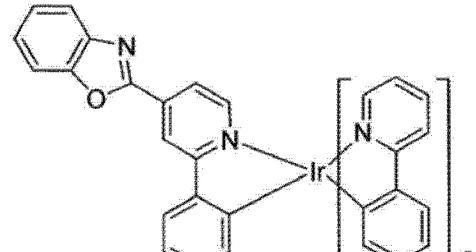
化合物 11

[0147]



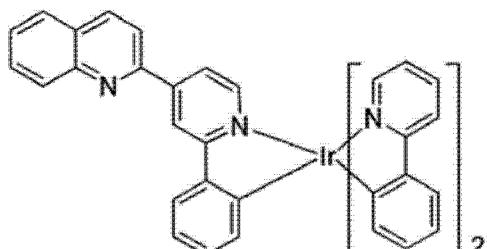
[0148]

化合物 12



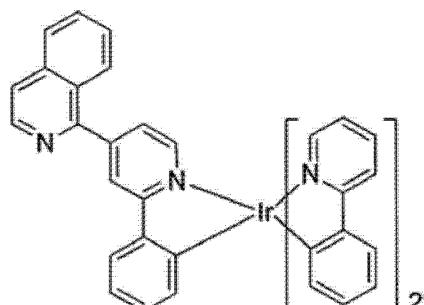
化合物 13

[0149]

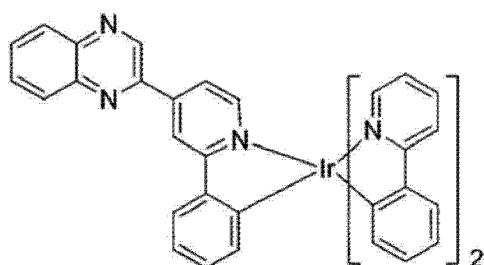


[0150]

化合物 14

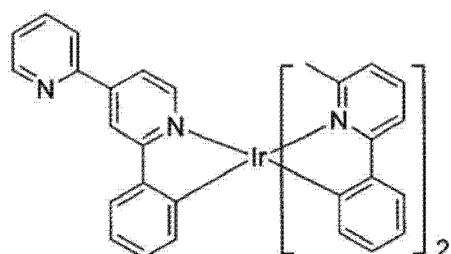


化合物 15

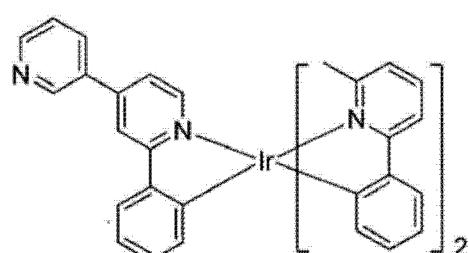


[0152]

化合物 16

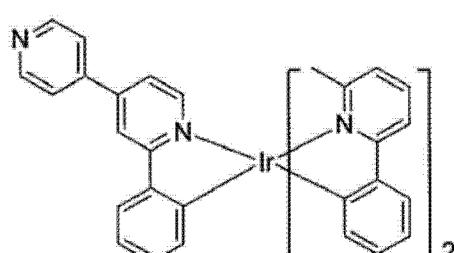


化合物 17

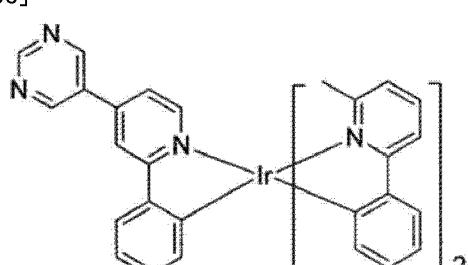


[0154]

化合物 18

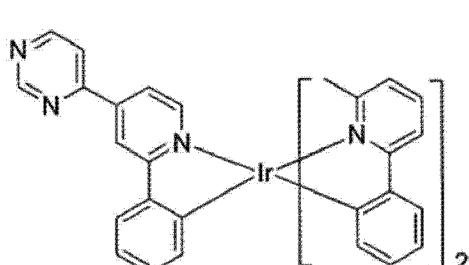


化合物 19

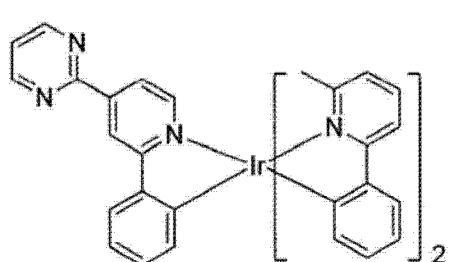


[0156]

化合物 20

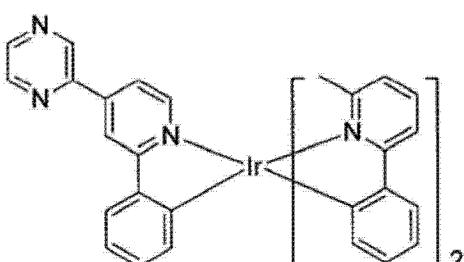


化合物 21



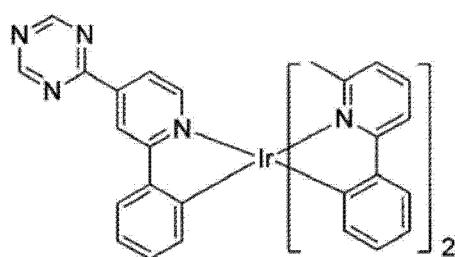
[0158]

化合物 22



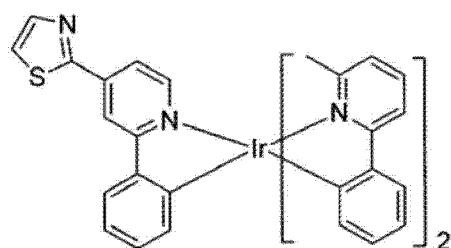
化合物 23

[0159]



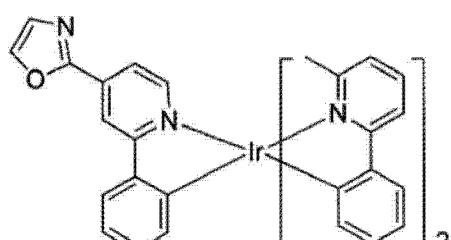
[0160]

化合物 24



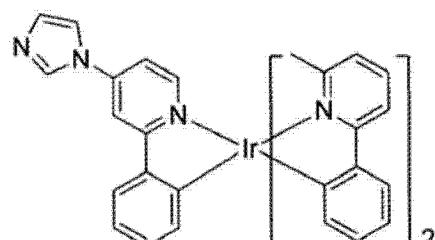
[0161]

化合物 25



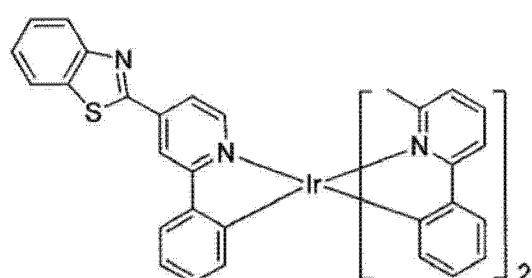
[0162]

化合物 26



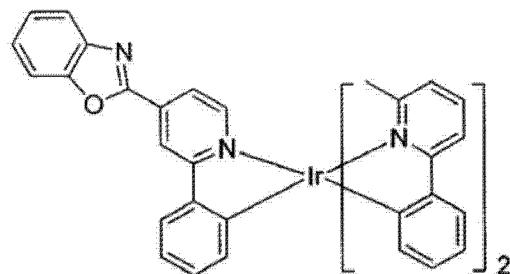
[0163]

化合物 27



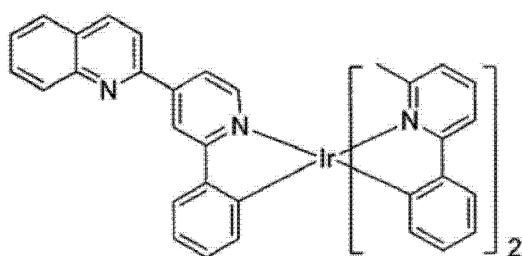
[0164]

化合物 28



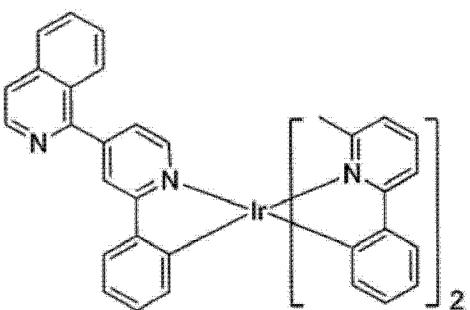
[0165]

化合物 29



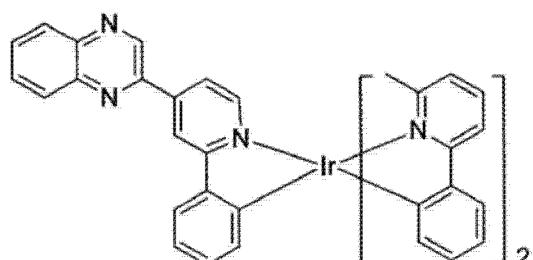
[0166]

化合物 30



[0167]

化合物 31

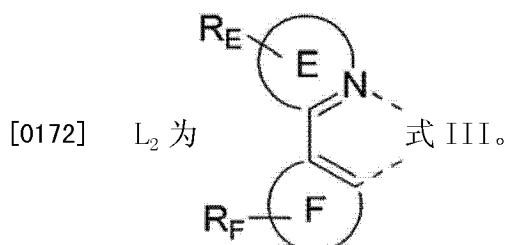
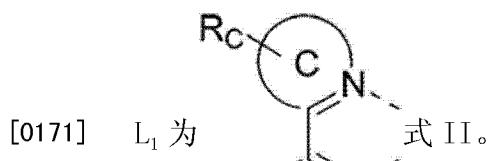
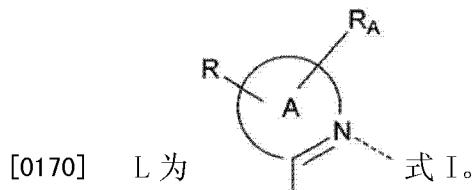


[0168]

化合物 32。

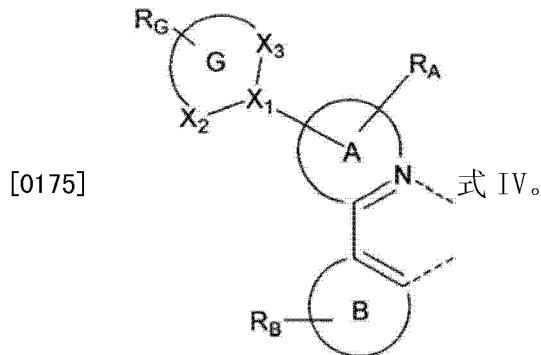
[0169] 还提供了第一器件。该第一器件包含有机发光器件，该有机发光器件进一步包含

阳极、阴极和位于该阳极和该阴极之间的有机层。该有机层包含具有式 $M(L)_x(L_1)_y(L_2)_z$ 的第一化合物。



[0173] L_1 和 L_2 可以相同或不同。M 为具有大于 40 的原子序数的金属。优选地，金属 M 为 Ir。x 为 1、2 或 3。y 为 0、1 或 2。z 为 0、1 或 2。 $x+y+z$ 为金属 M 的氧化态。A 为 6 元杂环。B、C、D、E 和 F 各自独立地为 5 或 6 元碳环或杂环。优选地，B 为苯基。R 为 5 或 6 元杂环。优选地，R 为含有至少一个氮原子的 5 或 6 元杂环。R 在金属 M 的对位结合到 A 上。 R_A 、 R_B 、 R_C 、 R_D 、 R_E 和 R_F 可以表示单、二、三、四或五取代。 R_A 、 R_B 、 R_C 、 R_D 、 R_E 和 R_F 各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。配体 L 以双齿方式与金属 M 配位。

[0174] 一方面，配体 L 具有下式：



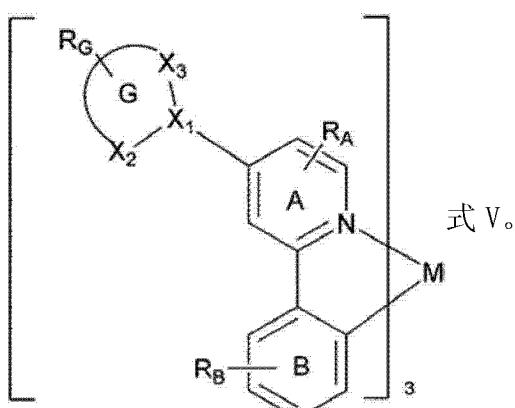
[0176] G 为 5 或 6 元杂环。优选地，G 为含有至少一个氮原子的 5 或 6 元杂环。 X_1 、 X_2 和 X_3 独立地选自碳、氧、硫和氮。优选地， X_1 、 X_2 和 X_3 独立地为碳或氮。 R_G 可以表示单、二、三、四或五取代。 R_G 独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。

[0177] 一方面， X_1 、 X_2 和 X_3 的至少之一为氮。另一方面， X_1 、 X_2 和 X_3 各自为碳。

[0178] 另一方面，L、 L_1 和 L_2 连接以形成四齿配体和双齿配体或六齿配体。

[0179] 一方面,该化合物为均配位的。另一方面,该化合物具有下式:

[0180]

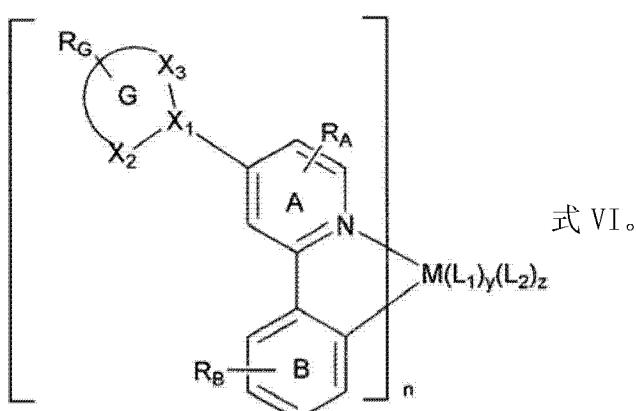


式 V。

[0181]

一方面,该化合物为杂配位的。另一方面,该化合物具有下式:

[0182]

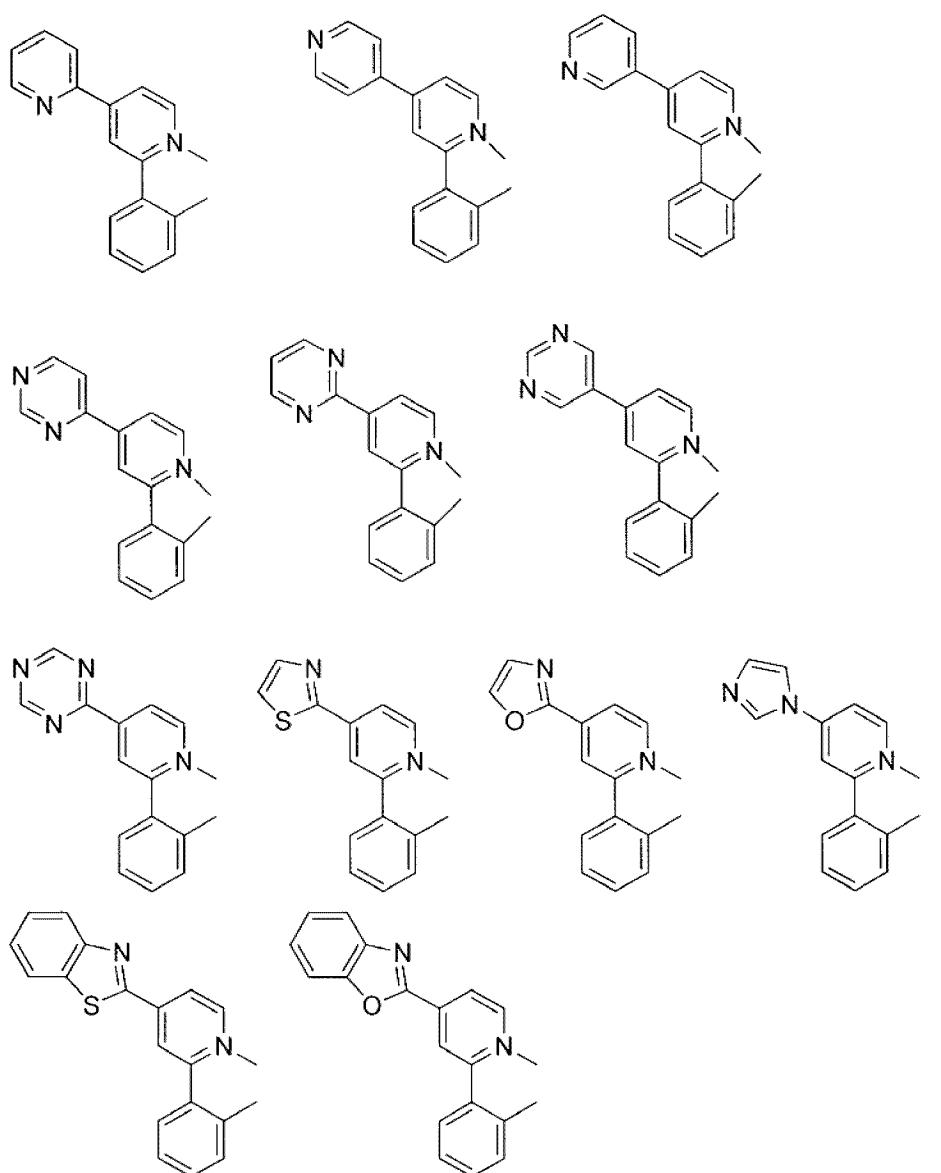


式 VI。

[0183] $n+y+z$ 为金属 M 的氧化态。n 为至少 1。y 为至少 0、1 或 2。x 为 0、1 或 2。

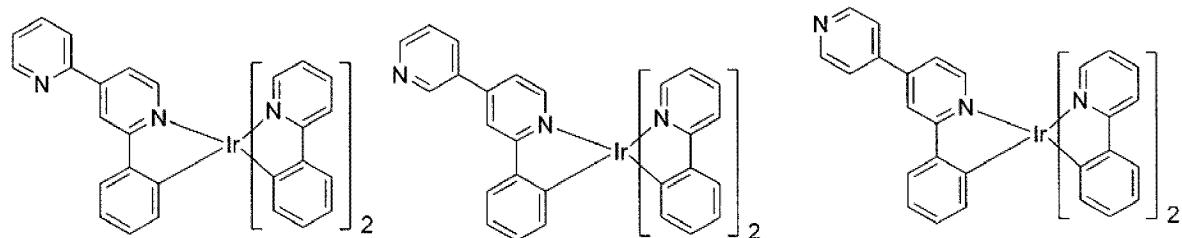
[0184] 一方面,配体 L 选自:

[0185]



[0186] 还公开了含有包含苯基吡啶配体的化合物的器件的具体实例，所述配体进一步被杂环取代。特别是，该化合物选自：

[0187]



[0188]

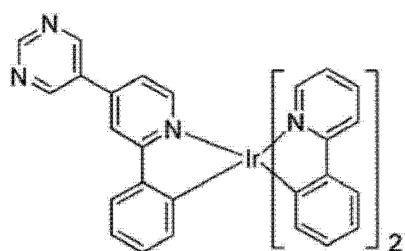
化合物 1

化合物 2

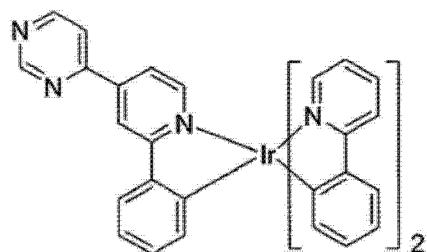
化

合物 3

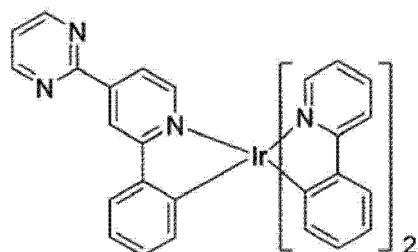
[0189]



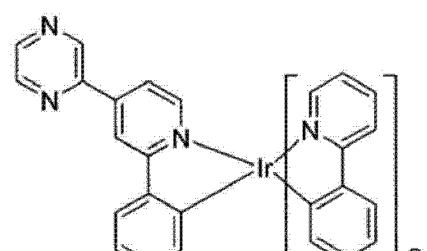
[0190] 化合物 4



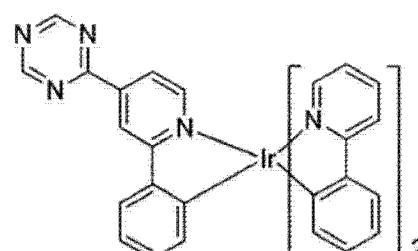
化合物 5



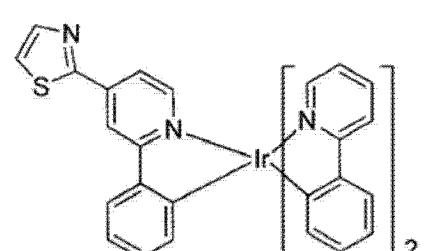
[0192] 化合物 6



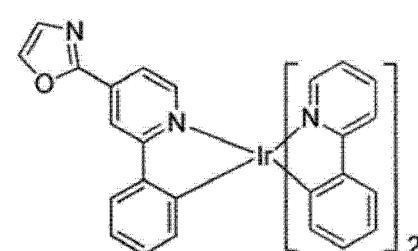
化合物 7



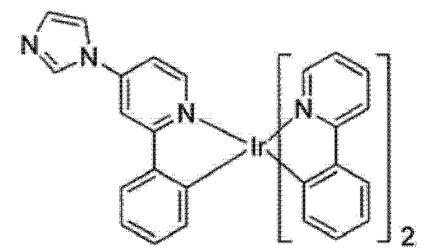
[0194] 化合物 8



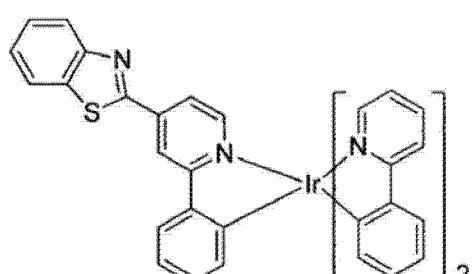
化合物 9



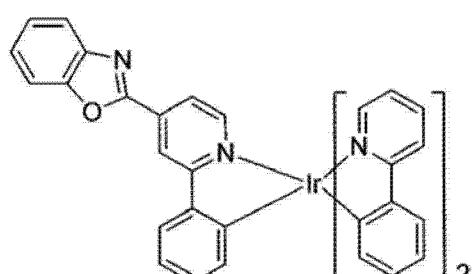
[0196] 化合物 10



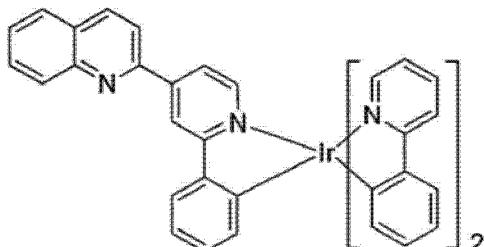
化合物 11



[0198] 化合物 12

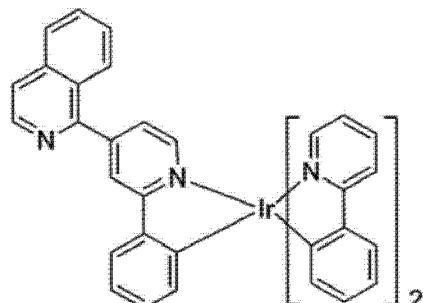


化合物 13

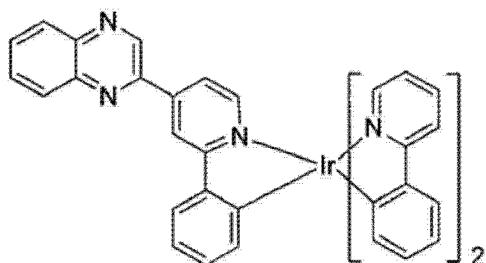


[0200]

化合物 14



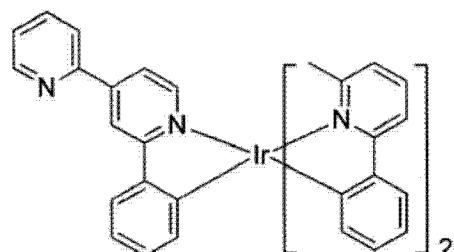
化合物 15



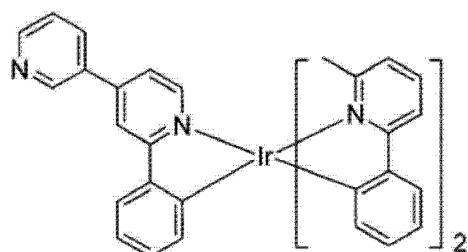
[0202]

化合物 16

[0203]



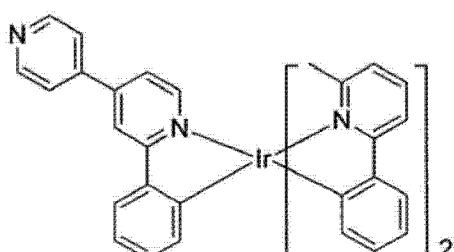
化合物 17



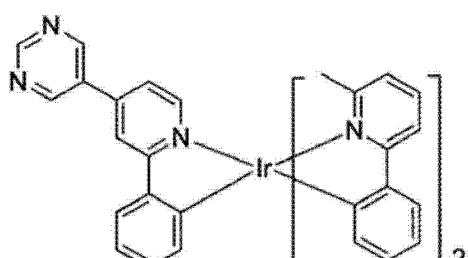
[0204]

化合物 18

[0205]



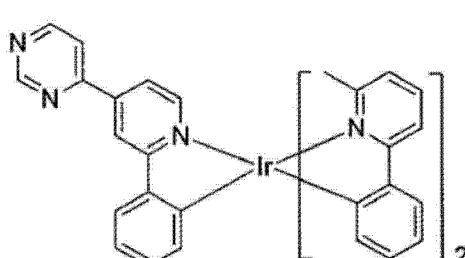
化合物 19



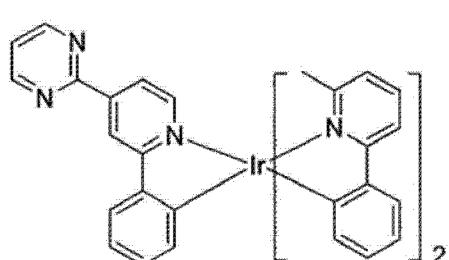
[0206]

化合物 20

[0207]



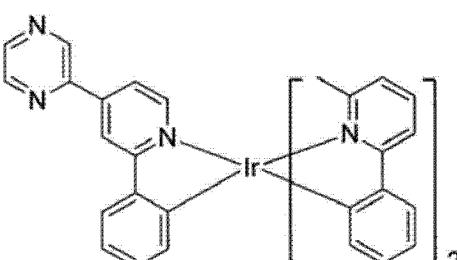
化合物 21



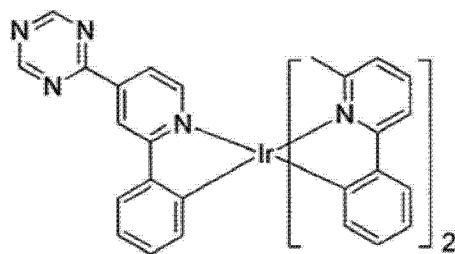
[0208]

化合物 22

[0209]

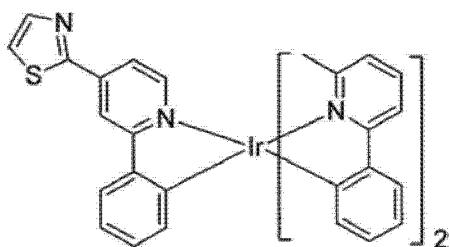


化合物 23



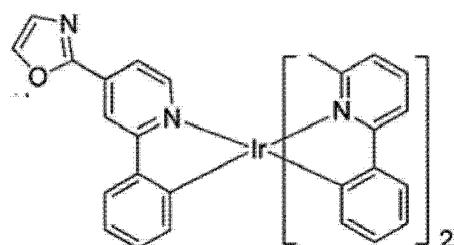
[0210]

化合物 24



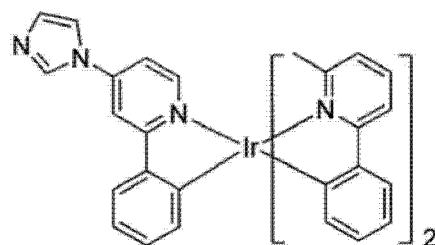
[0211]

化合物 25



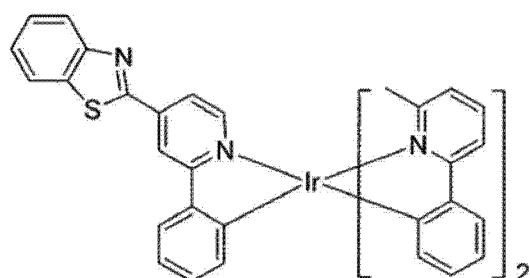
[0212]

化合物 26



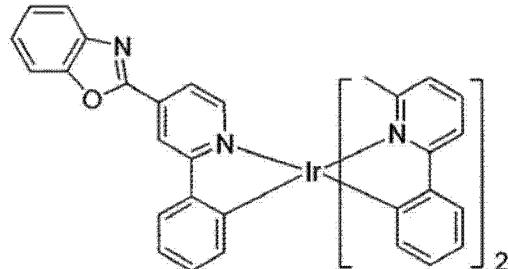
[0213]

化合物 27



[0214]

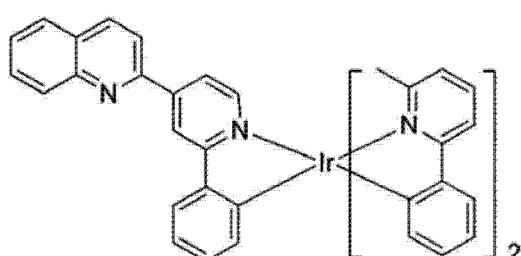
化合物 28



29

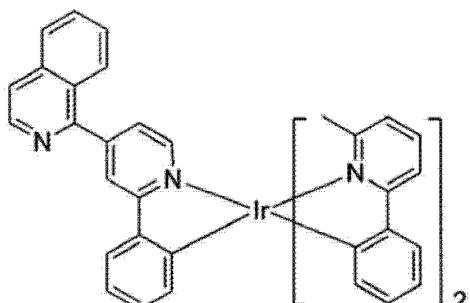
化合物 29

[0215]



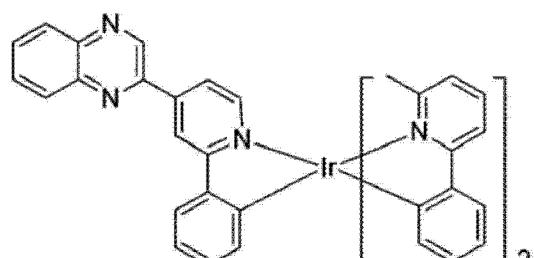
[0216]

化合物 30



化合物 31

[0217]



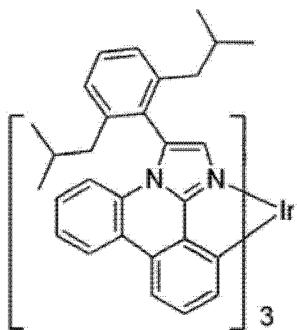
[0218]

化合物 32

[0219] 一方面，该有机层为发光层，并且该第一化合物为发光化合物。

[0220] 另一方面，该有机层进一步包含第二发光化合物。优选地，该第二发光化合物为：

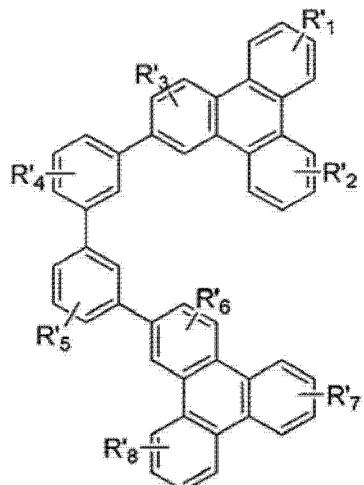
[0221]



[0222] 化合物 H

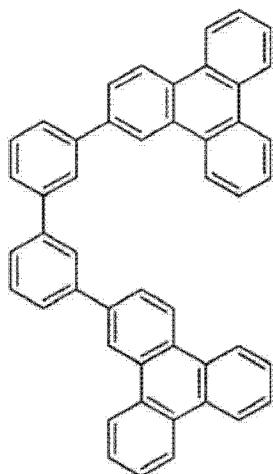
[0223] 另一方面，该有机层进一步包含具有下式的主体：

[0224]



[0225] R'1、R'2、R'3、R'4、R'5、R'6、R'7 和 R'8 独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。优选地，该主体为：

[0226]

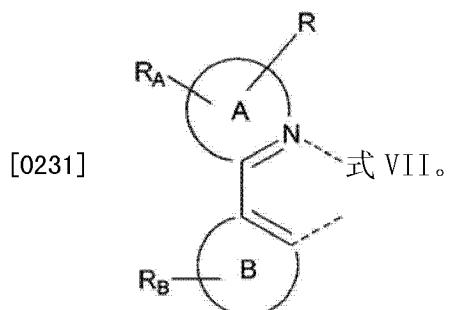


[0227] 化合物 F

[0228] 一方面，该第一器件为消费产品。另一方面，该第一器件为有机发光器件。

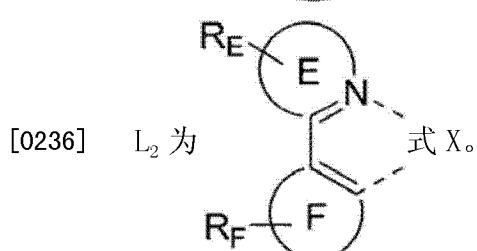
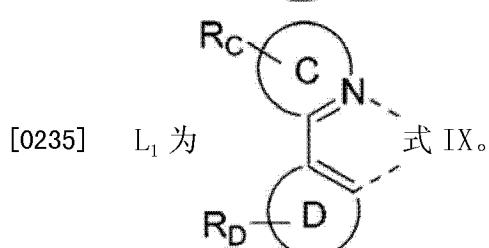
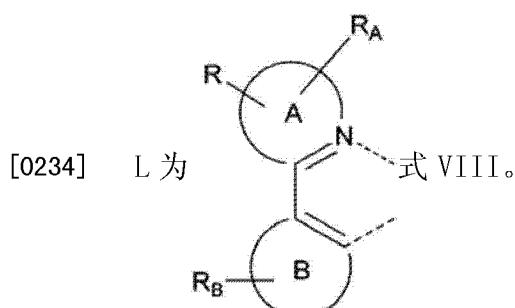
[0229] 此外，存在几种其它实施方案。然而，这些其它实施方案较不优选。

[0230] 提供了包含 2-苯基吡啶配体的化合物,该 2-苯基吡啶配体进一步被杂环取代。该化合物包含具有下式的配体 L :



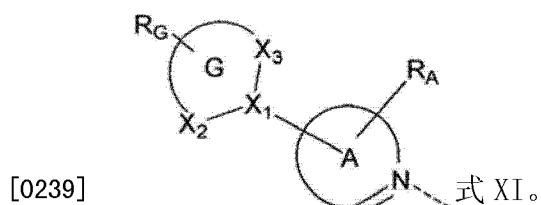
[0232] A 和 B 各自独立地为 5 或 6 元碳环或杂环。优选地,B 为苯基。R 为 5 或 6 元杂环。优选地,R 为含有至少一个氮原子的 5 或 6 元杂环。R_A 和 R_B 可以表示单、二、三、四或五取代。R_A 和 R_B 独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。配体 L 与具有大于 40 的原子序数的金属 M 配位。优选地,金属 M 为 Ir。

[0233] 一方面,该化合物具有式 M(L)_x(L₁)_y(L₂)_z。



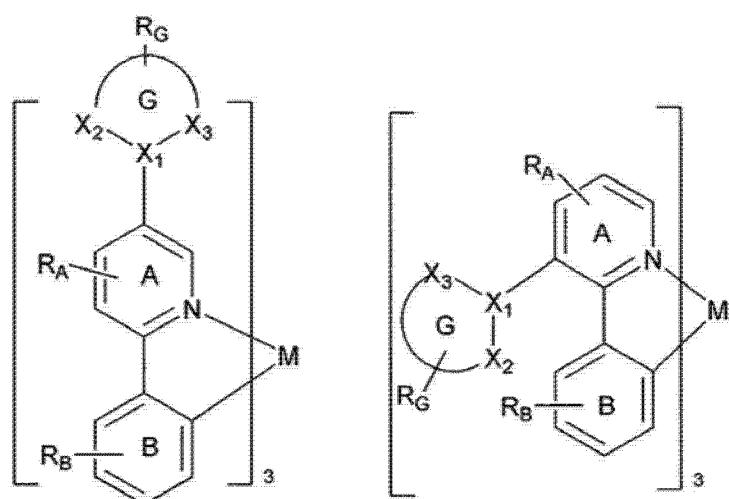
[0237] L₁ 和 L₂ 可以相同或不同。x 为 1、2 或 3,y 为 0、1 或 2,z 为 0、1 或 2。x+y+z 为金属 M 的氧化态。A、B、C、D、E 和 F 各自独立地为 5 或 6 元碳环或杂环。R 为 5 或 6 元杂环。R_A、R_B、R_C、R_D、R_E 和 R_F 可以表示单、二、三、四或五取代。R_A、R_B、R_C、R_D、R_E 和 R_F 各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。配体 L 以双齿方式与具有大于 40 的原子序数的金属 M 配位。

[0238] 一方面,该化合物为均配位的。在一个具体的方面,该化合物具有下式 :

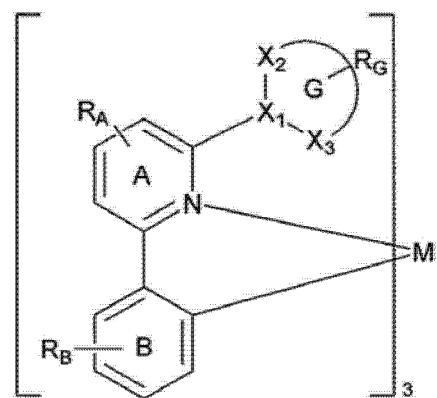


[0240] 另一方面,该化合物具有选自以下的化学式:

[0241]

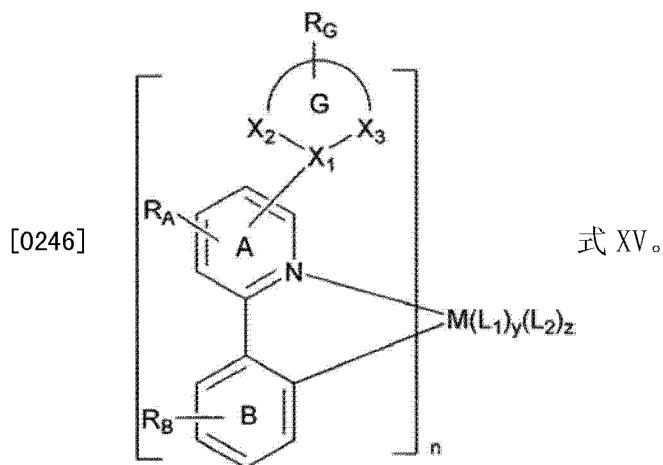


[0242]



[0243]

[0244] 一方面,该化合物为杂配位的。在一个具体的方面,该化合物具有下式:

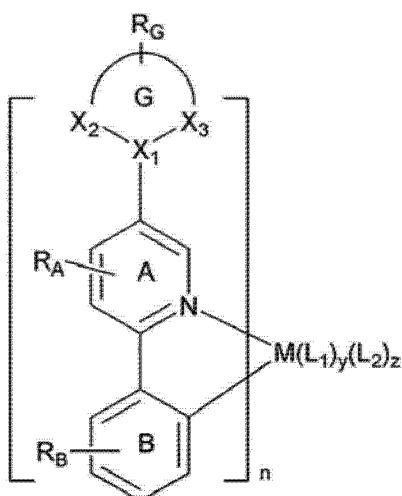


式 XV。

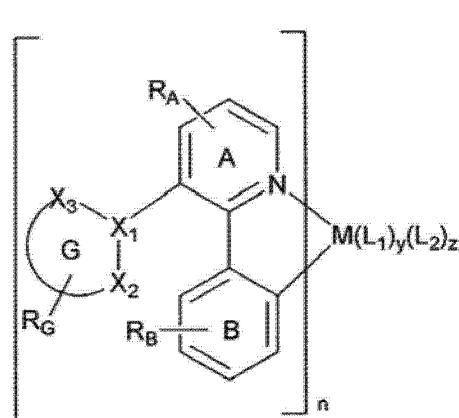
[0247] $n+y+z$ 为金属 M 的氧化态。n 为至少 1。y 为 0、1 或 2。x 为 0、1 或 2。

[0248] 另一方面, 该化合物具有选自以下的化学式:

[0249]



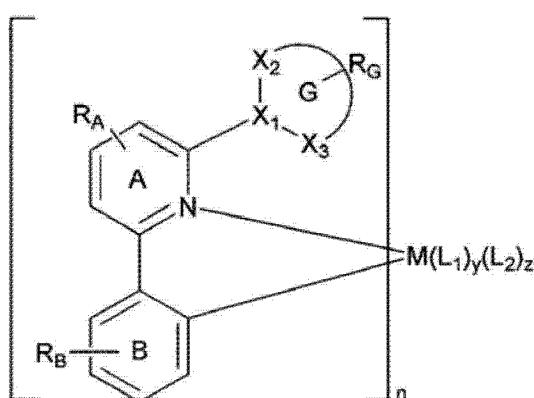
式 XVI



式 XVII

[0250]

[0251]

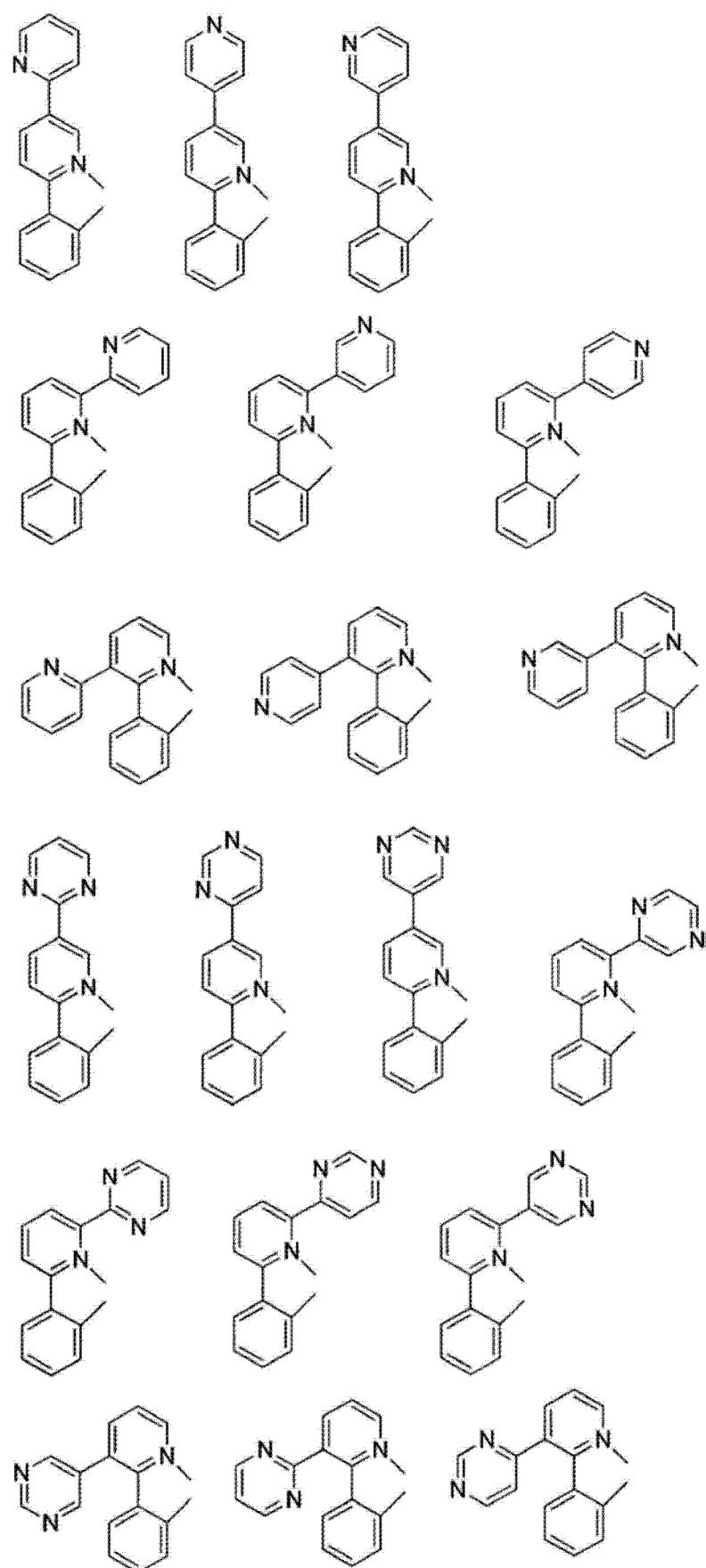


式 XVIII

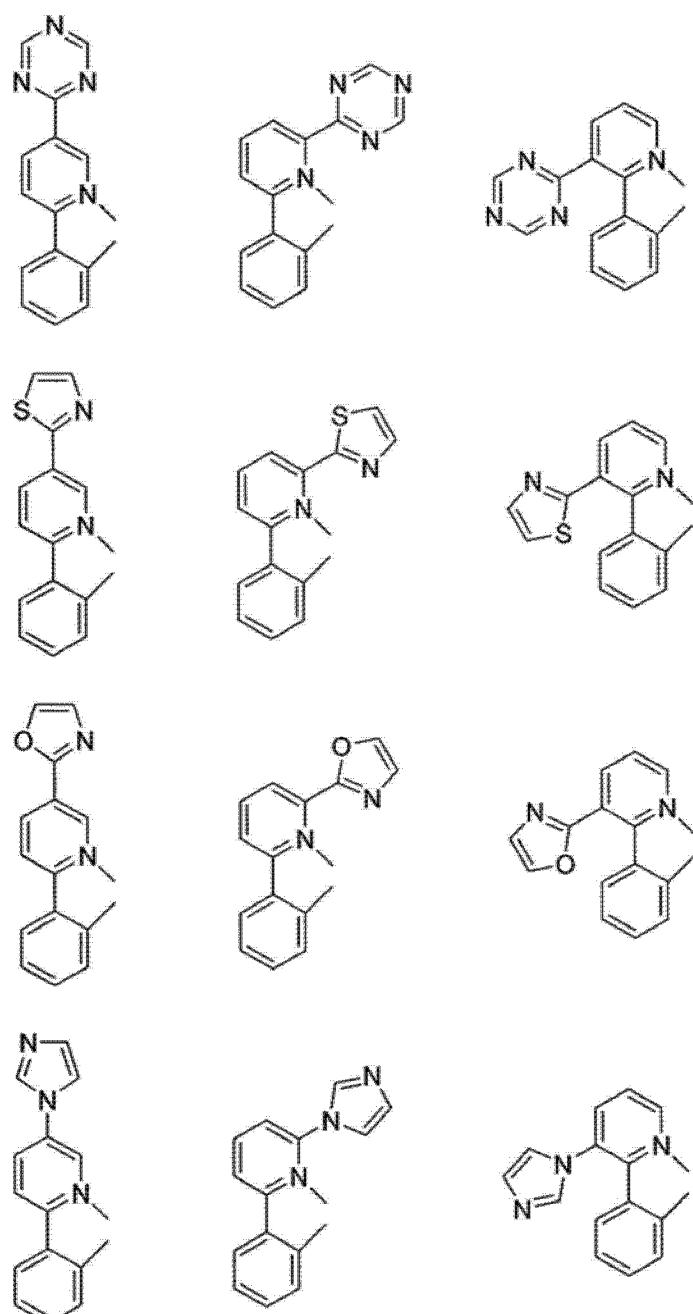
[0252]

[0253] 一方面, 配体 L 选自:

[0254]

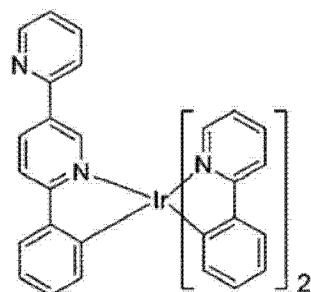


[0255]



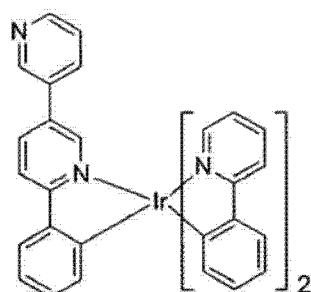
[0256] 还提供了包含苯基吡啶配体的化合物的具体实例，所述配体进一步被杂环取代。特别是，该化合物选自：

[0257]



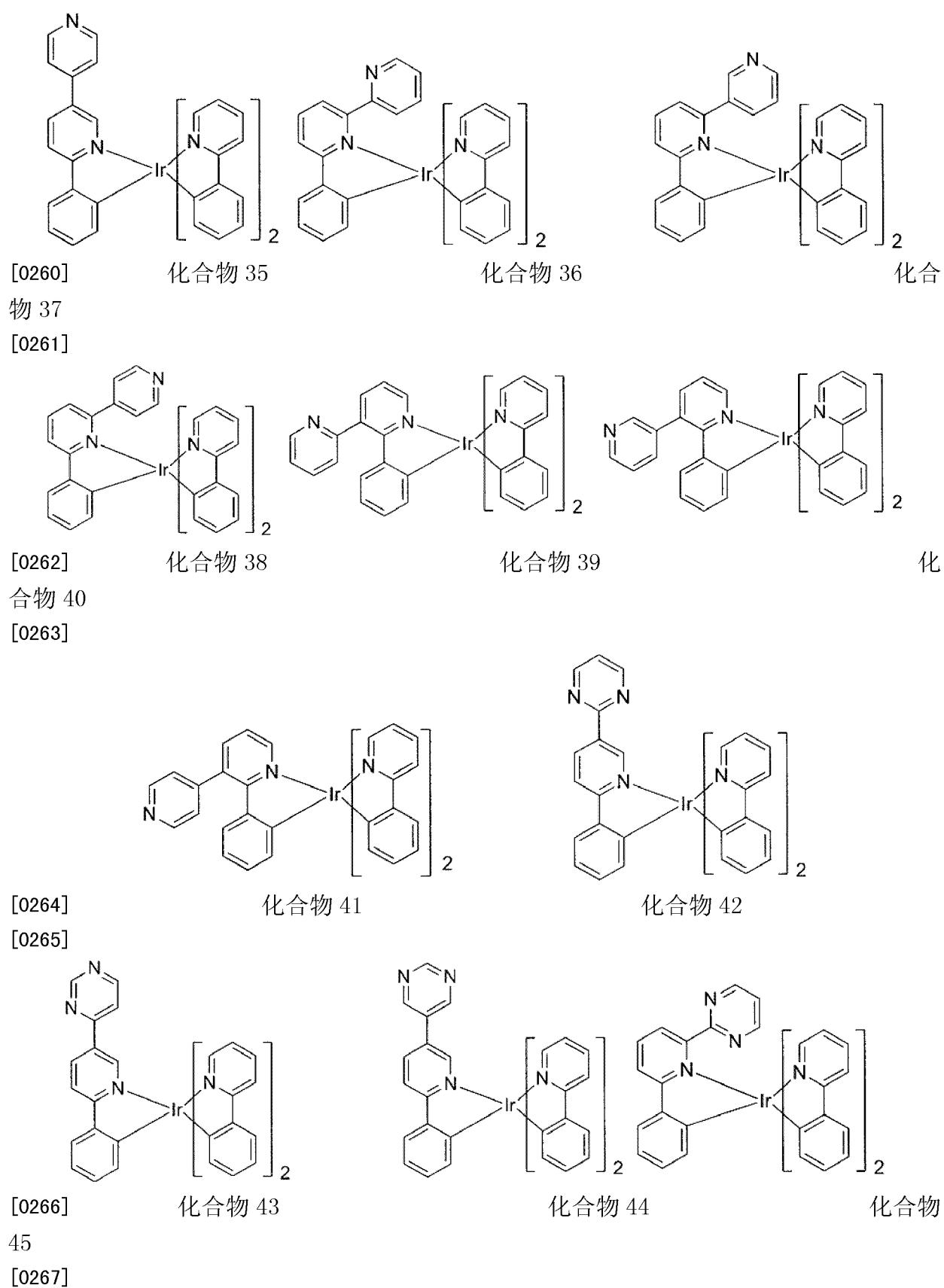
[0258]

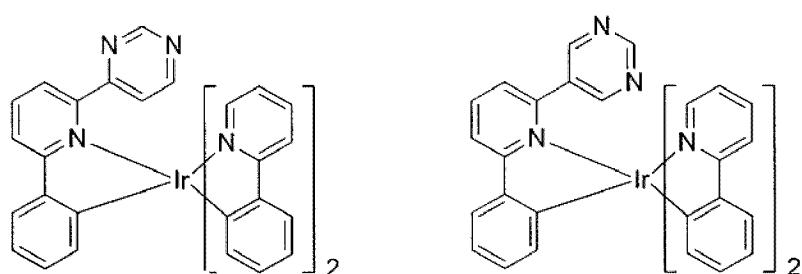
化合物 33



化合物 34

[0259]

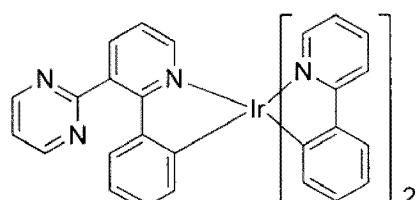




[0268]

化合物 46

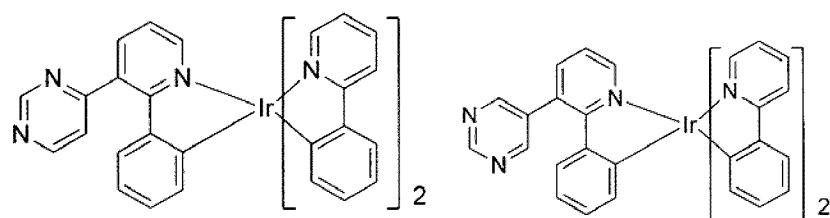
[0269]



[0270]

化合物 48

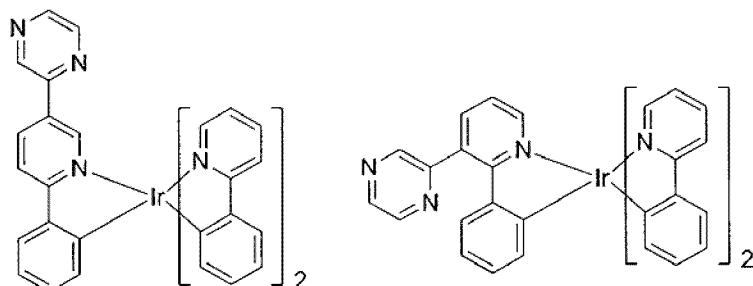
[0271]



[0272]

化合物 49

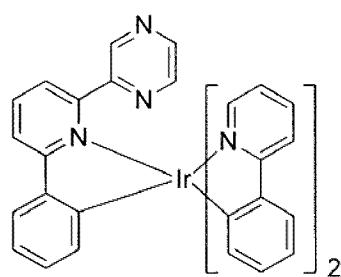
[0273]



[0274]

化合物 51

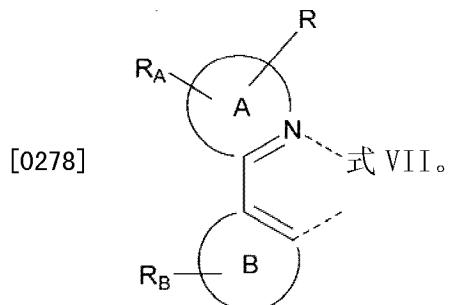
[0275]



[0276]

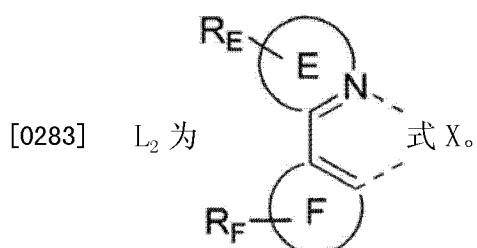
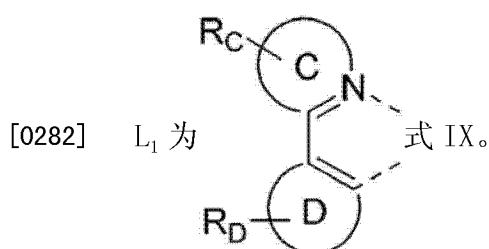
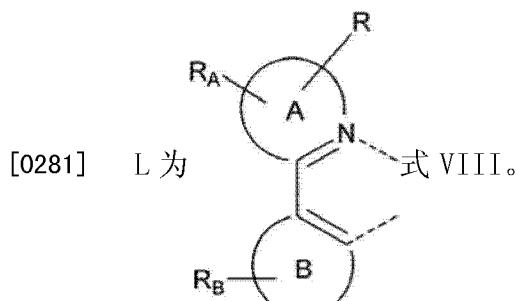
化合物 53

[0277] 还提供了第一器件，该第一器件包含有机发光器件。该器件进一步包含阳极、阴极和位于该阳极和该阴极之间的有机层。该有机层包含具有下式的第一化合物：



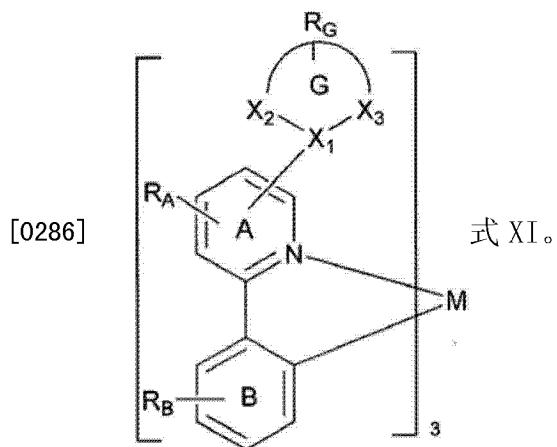
[0279] A 和 B 各自独立地为 5 或 6 元碳环或杂环。优选地，B 为苯基。R 为 5 或 6 元杂环。优选地，R 为含有至少一个氮原子的 5 或 6 元杂环。R_A 和 R_B 可以表示单、二、三、四或五取代。R_A 和 R_B 独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。配体 L 与具有大于 40 的原子序数的金属 M 配位。优选地，金属 M 为 Ir。

[0280] 一方面，该器件包含具有式 M(L)_x(L₁)_y(L₂)_z 的化合物。



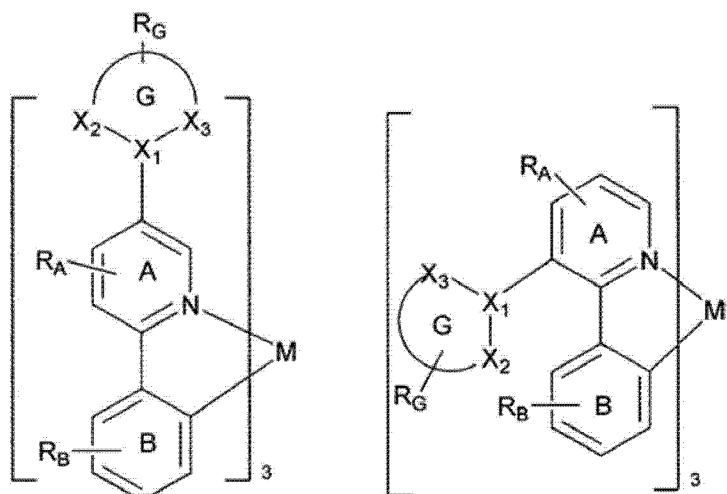
[0284] L₁ 和 L₂ 可以相同或不同。x 为 1、2 或 3，y 为 0、1 或 2，z 为 0、1 或 2。x+y+z 为金属 M 的氧化态。A、B、C、D、E 和 F 各自独立地为 5 或 6 元碳环或杂环。R 为 5 或 6 元杂环。R_A、R_B、R_C、R_D、R_E 和 R_F 可以表示单、二、三、四或五取代。R_A、R_B、R_C、R_D、R_E 和 R_F 各自独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。配体 L 以双齿方式与具有大于 40 的原子序数的金属 M 配位。

[0285] 一方面，该化合物为均配位的。在一个具体的方面，该化合物具有下式：



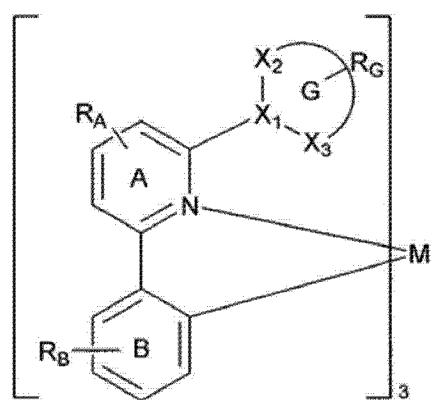
[0287] 另一方面,该化合物具有选自以下的化学式:

[0288]



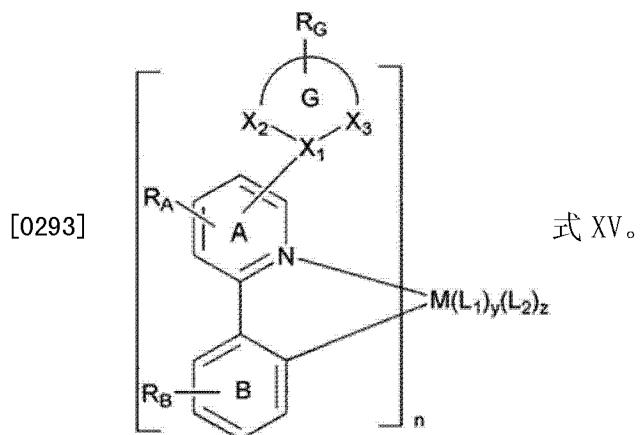
[0289]

[0290]



[0291]

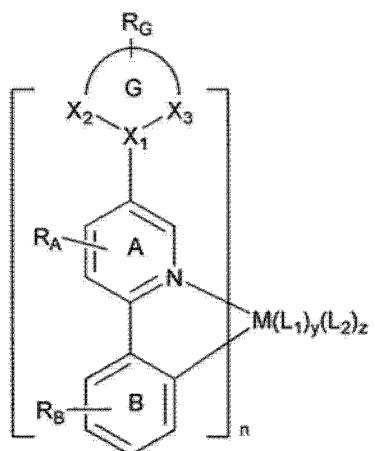
[0292] 另一方面,该化合物为杂配位的。在一个具体的方面,该化合物具有下式:



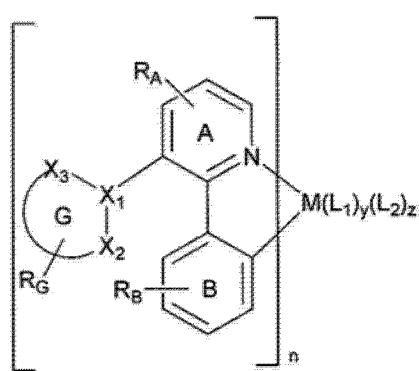
[0294] $n+y+z$ 为金属 M 的氧化态。n 为至少 1。y 为 0、1 或 2。z 为 0、1 或 2。

[0295] 再一方面，该化合物具有选自以下的化学式：

[0296]



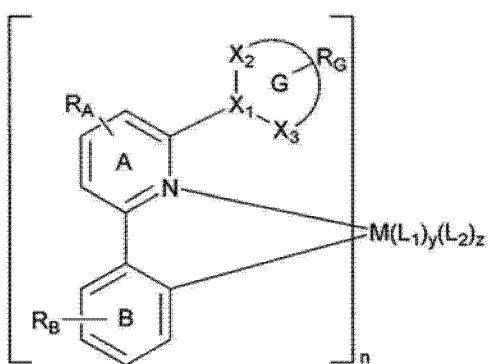
式 XVI



式 XVII

[0297]

[0298]

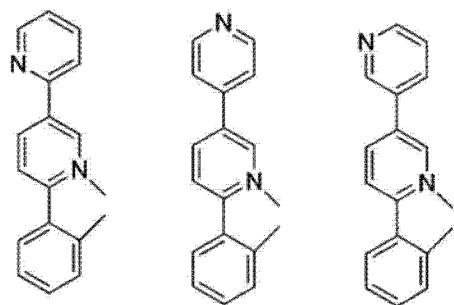


式 XVIII

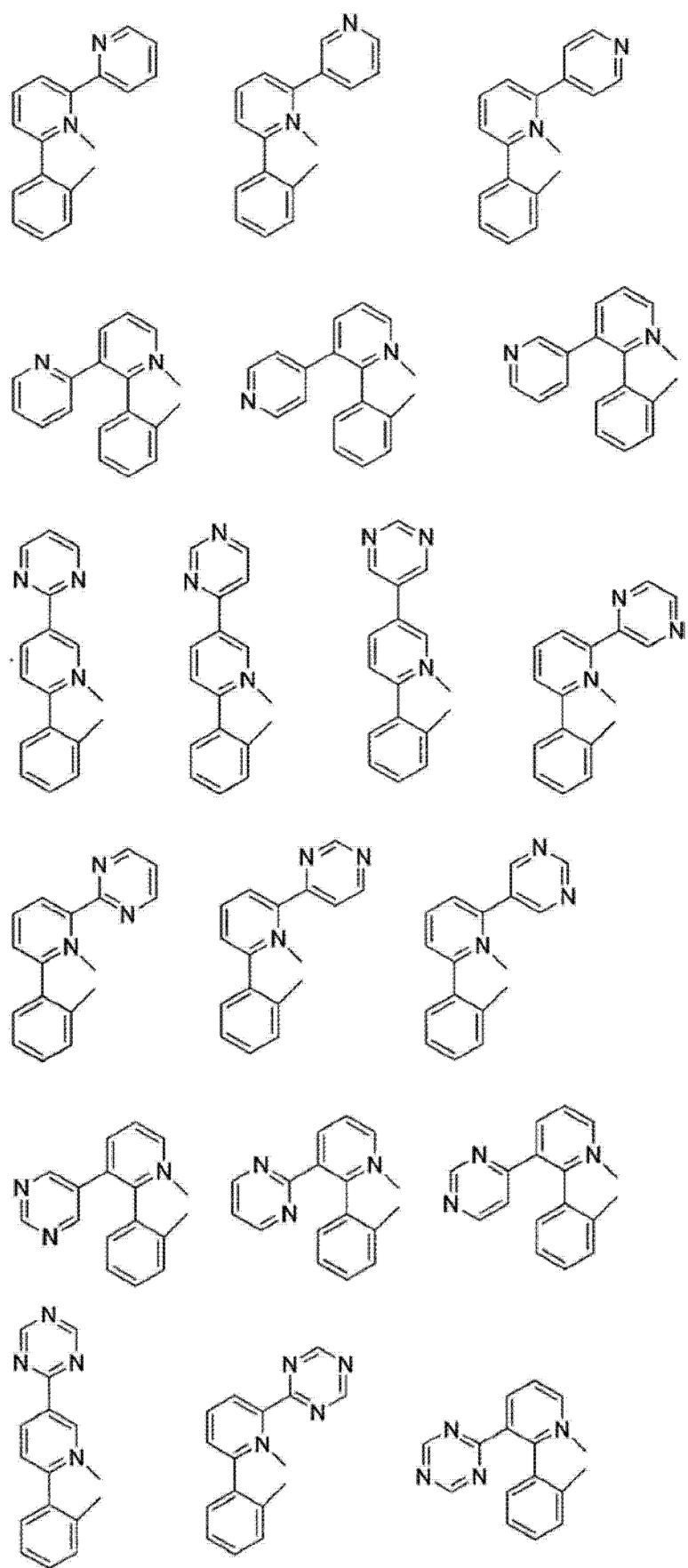
[0299]

[0300] 一方面，配体 L 选自：

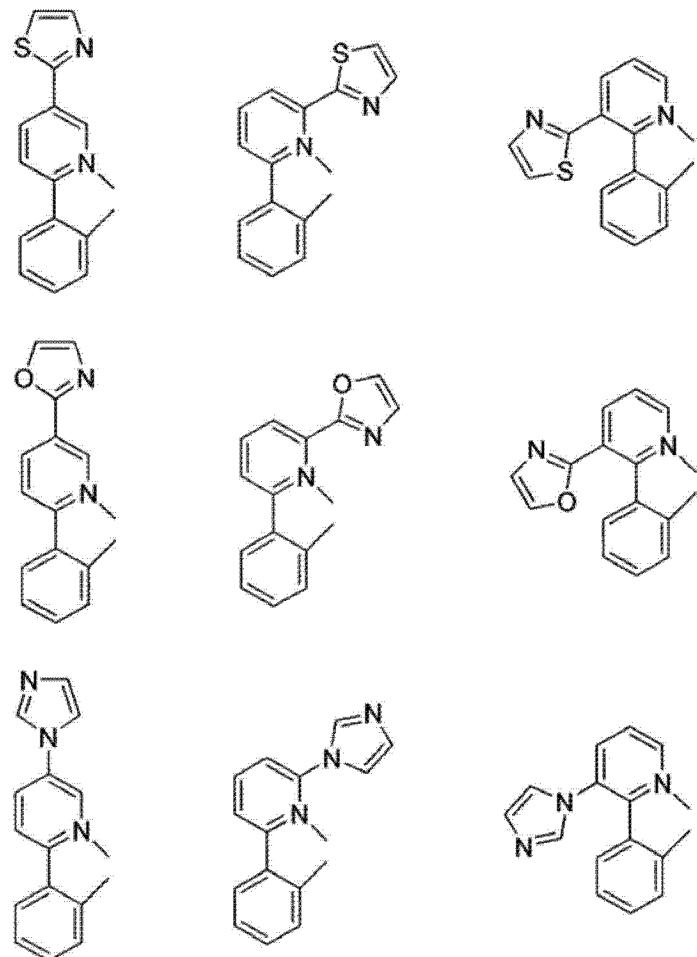
[0301]



[0302]

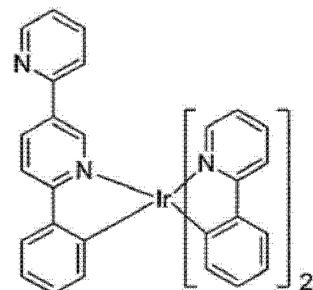


[0303]



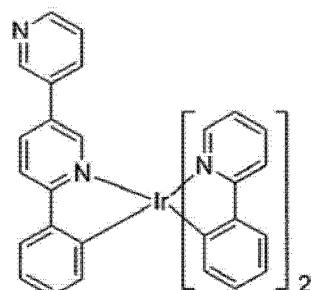
[0304] 提供了含有包含苯基吡啶配体的化合物的器件的具体实例，所述配体进一步被杂环取代。特别是，该化合物选自：

[0305]



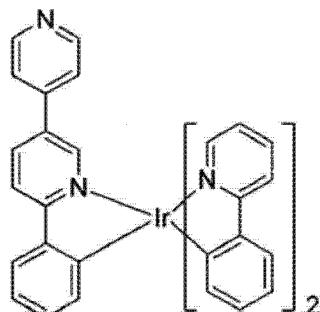
[0306]

化合物 33



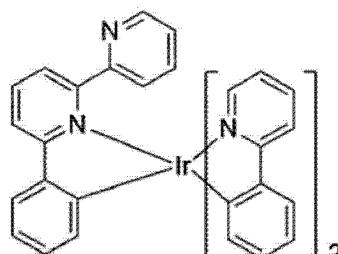
化合物 34

[0307]

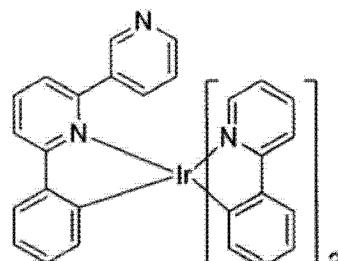


[0308]

化合物 35



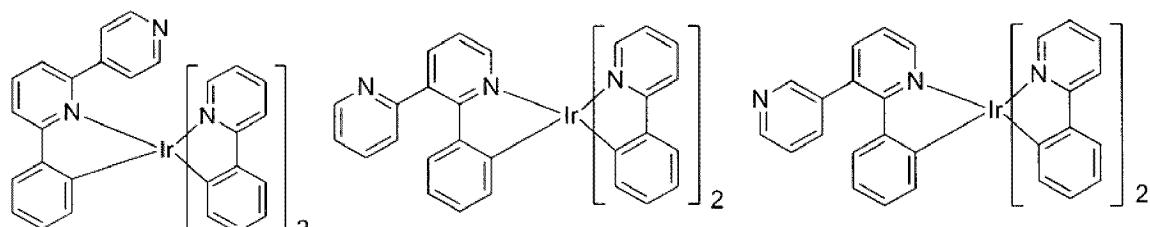
化合物 36



化

合物 37

[0309]



[0310]

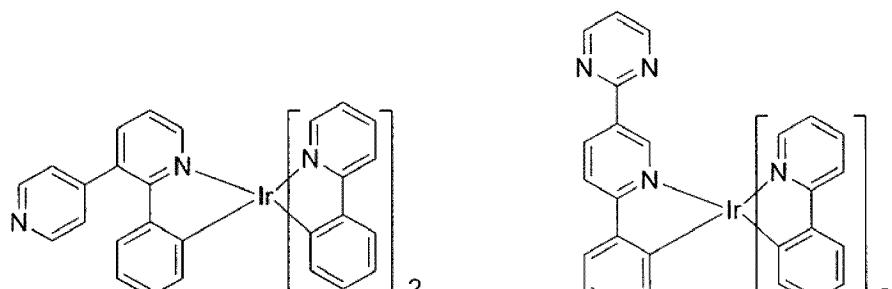
化合物 38

化合物 39

化合物

40

[0311]

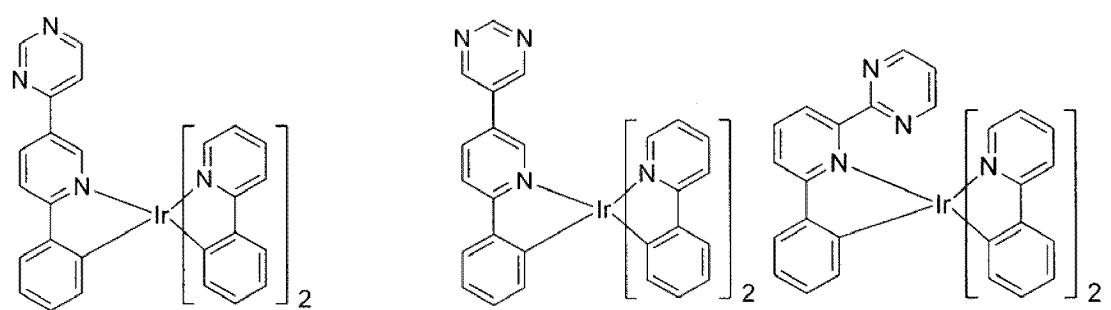


[0312]

化合物 41

化合物 42

[0313]



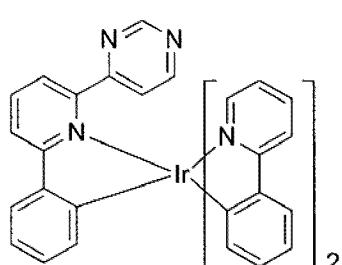
[0314]

化合物 43

化合物 44

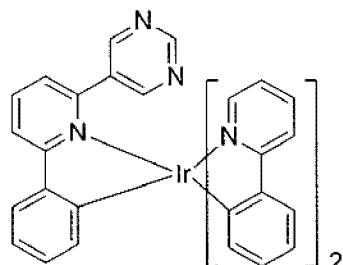
化合物 45

[0315]



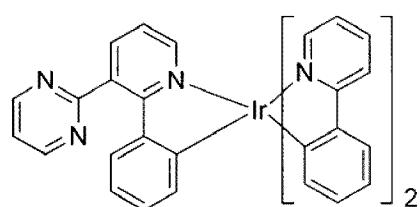
[0316]

化合物 46



化合物 47

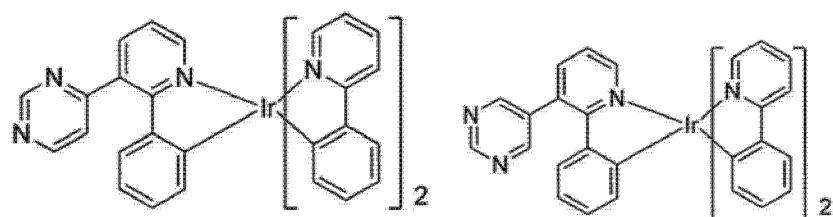
[0317]



[0318]

化合物 48

[0319]

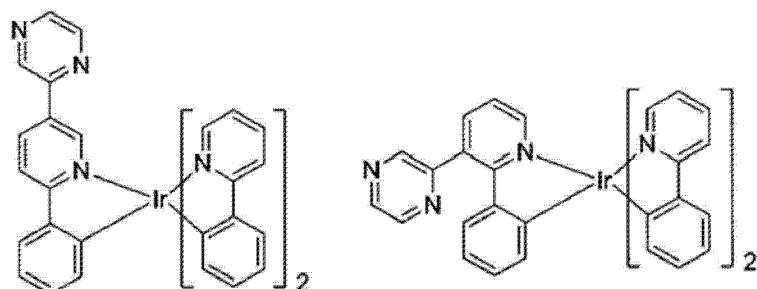


[0320]

化合物 49

[0321]

化合物 50

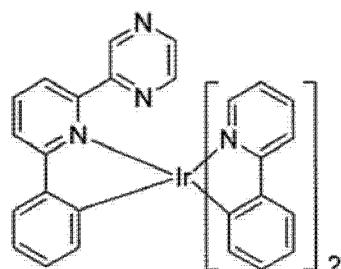


[0322]

化合物 51

化合物 52

[0323]



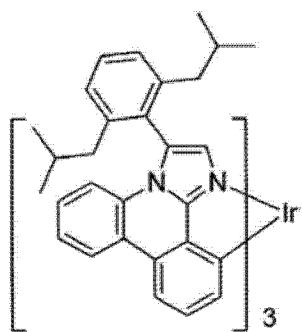
[0324]

化合物 53

[0325] 一方面，该有机层为发光层，并且具有式 I 的第一化合物为发光化合物。

[0326] 另一方面，该有机层进一步包含第二发光化合物。优选地，该第二发光化合物为：

[0327]

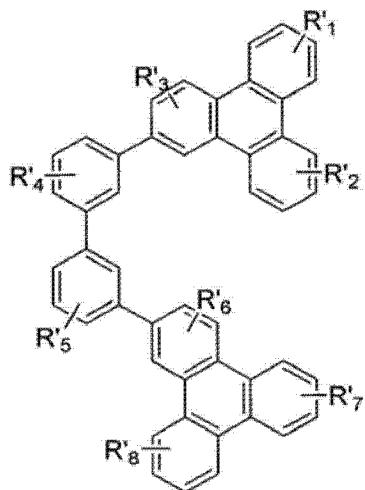


[0328]

化合物 H

[0329] 再一方面，该有机层进一步包含具有下式的主体：

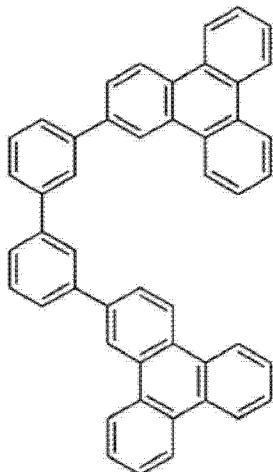
[0330]



[0331] R' ₁、 R' ₂、 R' ₃、 R' ₄、 R' ₅、 R' ₆、 R' ₇ 和 R' ₈ 独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基。

[0332] 优选地，该主体为：

[0333]



[0334] 化合物 F

[0335] 一方面，该第一器件为消费产品。另一方面，该第一器件为有机发光器件。

[0336] 与其它材料的组合

[0337] 本文中所述的可以用于有机发光器件中的特定层的材料可以与器件中存在的多种其它材料组合使用。例如，本文中公开的发光掺杂剂可以与多种主体、传输层、阻挡层、注入层、电极和可以存在的其它层组合使用。所述的或下述的材料是可以与本文中公开的化合物组合使用的材料的非限制性实例，本领域技术人员可以容易地查阅文献来确定可以组合使用的其它材料。

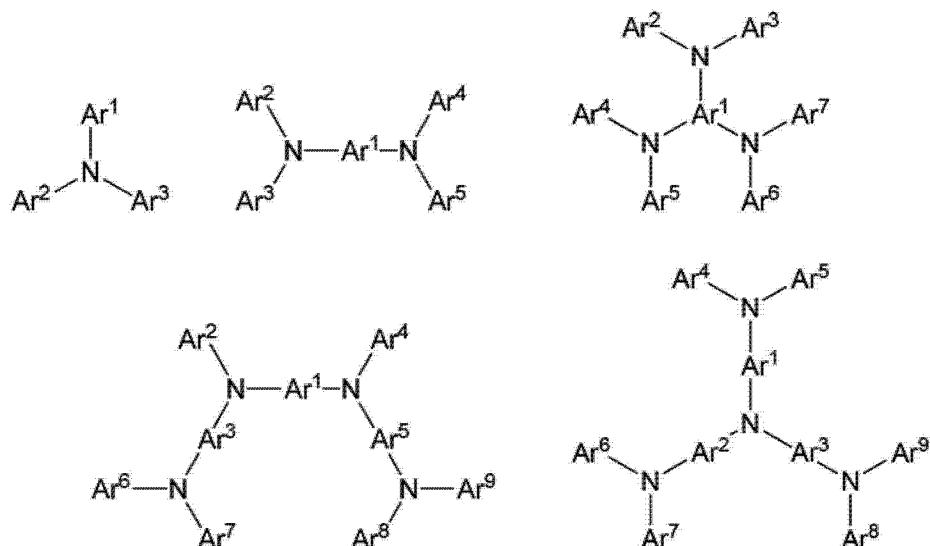
[0338] 除了本文中公开的材料，和 / 或与本文中公开的材料相组合，可以在 OLED 中使用很多空穴注入材料、空穴传输材料、主体材料、掺杂剂材料、激子 / 空穴阻挡层材料、电子传输和电子注入材料。下面列出可以在 OLED 中与本文中公开的材料组合使用的材料的非限制性实例。该列表包括非限制性的材料类别、每一类化合物的非限制性实例和公开这些材料的文献。

[0339] HIL/HTL：

[0340] 用于本发明中的空穴注入 / 传输材料不受特别的限制，并且可以使用任何化合物，只要该化合物通常用作空穴注入 / 传输材料。该材料的实例包括但不限于：酞氯或卟啉衍生物；芳族胺衍生物；吲哚并咔唑衍生物；含有氟代烃的聚合物；具有导电性掺杂剂的聚合物；导电聚合物，例如 PEDOT/PSS；衍生自诸如膦酸和硅烷衍生物的化合物的自组装单体；金属氧化物衍生物，例如 MoO_x ；p 型半导体有机化合物，例如 1, 4, 5, 8, 9, 12-六氮杂三亚苯六腈；金属配合物，以及可交联化合物。

[0341] 用于 HIL 或 HTL 中的芳族胺衍生物的实例包括但不限于下列一般结构：

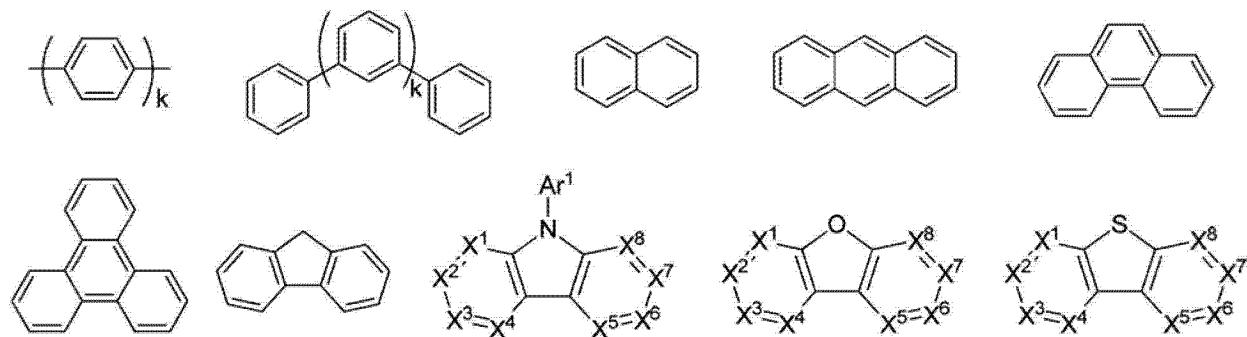
[0342]



[0343] Ar^1 至 Ar^9 各自选自芳族烃环化合物，例如苯、联苯、三联苯、三亚苯、萘、蒽、菲那烯、菲、芴、芘、茋、二萘嵌苯、薁；芳族杂环化合物，例如二苯并噻吩、二苯并呋喃、二苯并硒吩、呋喃、噻吩、苯并呋喃、苯并噻吩、苯并硒吩、咔唑、吲哚并咔唑、吡啶基吲哚、吡咯并二吡啶、吡唑、咪唑、三唑、噁唑、噻唑、噁二唑、噁三唑、二噁唑、噻二唑、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪、噁嗪、噁噻嗪、噁二嗪、吲哚、苯并咪唑、吲唑、吲噁嗪、苯并噁唑、苯并异噁唑、苯并噻唑、喹啉、异喹啉、噌啉、喹唑啉、蔡啶、酞嗪、蝶啶、咕吨、吖啶、吩嗪、吩噻嗪、吩噁嗪、苯并呋喃并吡啶、呋喃并二吡啶、苯并噻吩并吡啶、噻吩并二吡啶、苯并硒吩并吡啶和硒吩并二吡啶；并选自 2 至 10 个环状结构单元，其为选自芳族烃环基团和芳族杂环基团的相同类型或不同类型的基团，并彼此直接结合或通过氧原子、氮原子、硫原子、硅原子、磷原子、硼原子、链结构单元和脂族环基团的至少之一结合。其中各个 Ar 被选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基的取代基进一步取代。

[0344] 一方面， Ar^1 至 Ar^9 独立地选自：

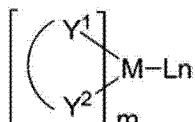
[0345]



[0346] k 为 1 至 20 的整数 ; X^1 至 X^8 为 CH 或 N ; Ar^1 为以上定义的相同的基团。

[0347] 用于 HIL 或 HTL 中的金属配合物的实例包括但不限于以下通式 :

[0348]



[0349] M 为金属, 具有大于 40 的原子量 ;(Y^1-Y^2) 为双齿配体, Y^1 和 Y^2 独立地选自 C、N、O、P 和 S ;L 为辅助配体 ;m 为从 1 至可附着于金属的最大配体数目的整数值 ;并且 m+n 为可以附着于金属的最大配体数目。

[0350] 一方面, (Y^1-Y^2) 为 2- 苯基吡啶衍生物。

[0351] 另一方面, (Y^1-Y^2) 为卡宾配体。

[0352] 另一方面, M 选自 Ir、Pt、Os 和 Zn。

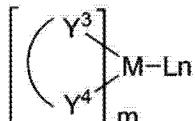
[0353] 再一方面, 该金属配合物具有相对于 Fe^{+}/Fc 对小于约 0.6V 的在溶液中的最小氧化电位。

[0354] 主体 :

[0355] 本发明的有机 EL 器件的发光层优选地含有至少一种金属配合物作为发光材料, 并可以含有主体材料, 其使用金属配合物作为掺杂剂材料。主体材料的实例不受特别的限制, 并且可以使用任何金属配合物或有机化合物, 只要该主体的三线态能量大于掺杂剂的。

[0356] 用作主体的金属配合物的实例优选具有以下通式 :

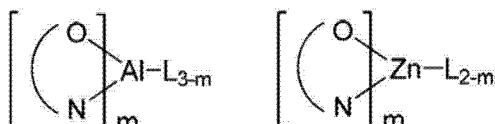
[0357]



[0358] M 为金属 ;(Y^3-Y^4) 为双齿配体, Y^3 和 Y^4 独立地选自 C、N、O、P 和 S ;L 为辅助配体 ;m 为从 1 至可附着于金属的最大配体数目的整数值 ;并且 m+n 为可以附着于金属的最大配体数目。

[0359] 一方面, 该金属配合物为 :

[0360]



[0361] (O-N) 为双齿配体, 金属配合于原子 O 和 N。

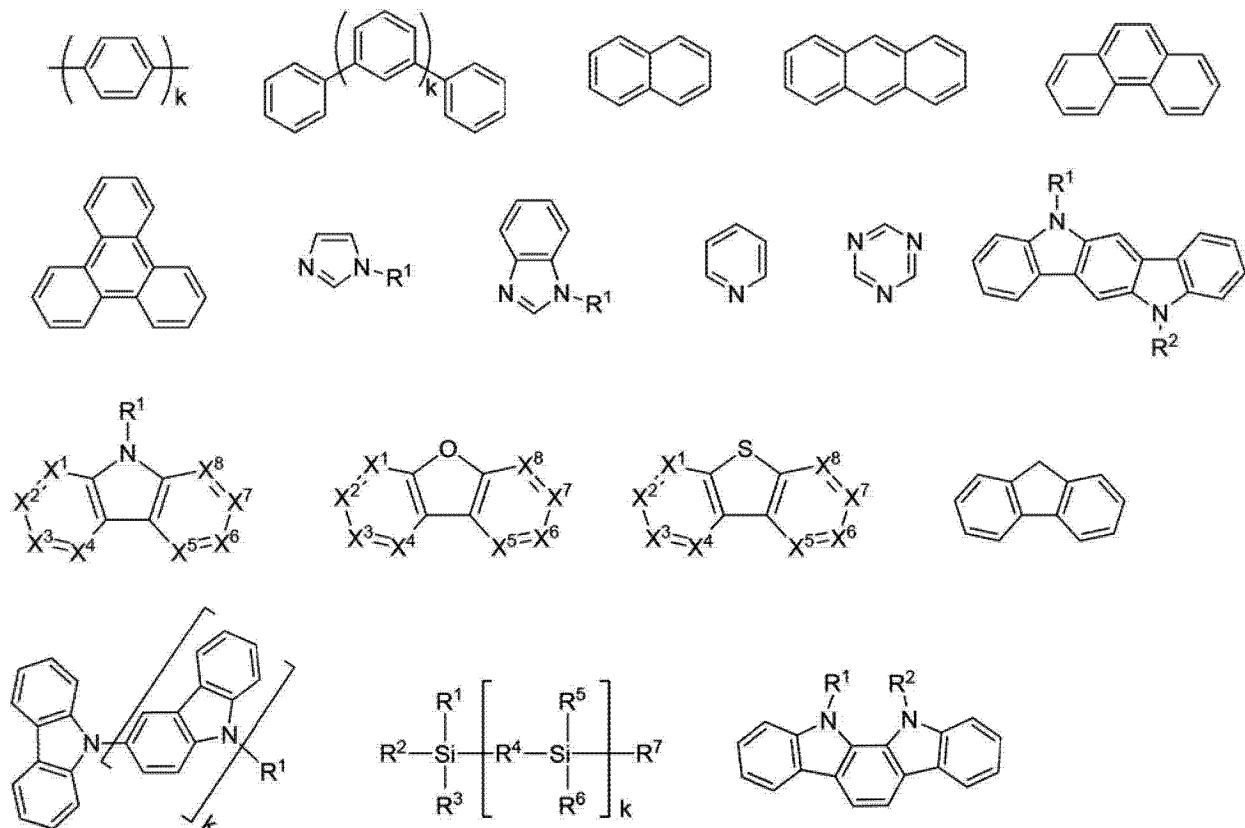
[0362] 另一方面, M 选自 Ir 和 Pt。

[0363] 再一方面, (Y^3-Y^4) 为卡宾配体。

[0364] 用作主体的有机化合物的实例选自芳族烃环化合物, 例如苯、联苯、三联苯、三亚苯、萘、蒽、菲、芴、芘、䓛、二萘嵌苯、薁; 芳族杂环化合物, 例如二苯并噻吩、二苯并呋喃、二苯并硒吩、呋喃、噻吩、苯并呋喃、苯并噻吩、苯并硒吩、咔唑、吲哚并咔唑、吡啶基吲哚、吡咯并二吡啶、吡唑、咪唑、三唑、噁唑、噻唑、噁二唑、噁三唑、二噁唑、噻二唑、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪、噁嗪、噁二嗪、吲哚、苯并咪唑、吲唑、吲噁嗪、苯并噁唑、苯并异噁唑、苯并噻唑、喹啉、异喹啉、噌啉、喹喔啉、萘啶、酞嗪、蝶啶、咕吨、吖啶、吩嗪、吩噻嗪、吩噁嗪、苯并呋喃并吡啶、呋喃并二吡啶、苯并噻吩并吡啶、噻吩并二吡啶、苯并硒吩并吡啶和硒吩并二吡啶; 并选自 2 至 10 个环状结构单元, 其为选自芳族烃环基团和芳族杂环基团的相同类型或不同类型的基团, 并彼此直接结合或通过氧原子、氮原子、硫原子、硅原子、磷原子、硼原子、链结构单元和脂族环基团的至少之一结合。其中各个基团被选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基的取代基进一步取代。

[0365] 一方面, 主体化合物在分子中含有至少一个下列基团:

[0366]



[0367] R^1 至 R^7 独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基, 当它为芳基或杂芳基时, 它具有与上述 Ar 类似的定义。

[0368] k 为 0 至 20 的整数;

[0369] X^1 至 X^8 选自 CH 或 N。

[0370] HBL:

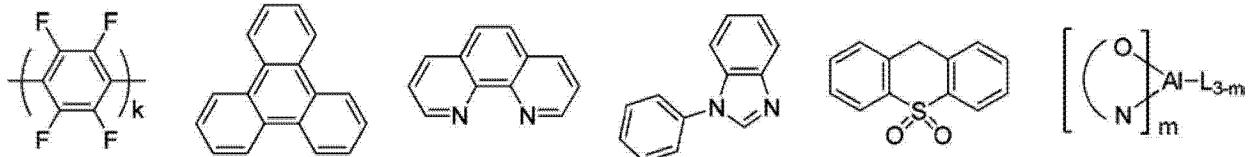
[0371] 可以使用空穴阻挡层(HBL)以降低离开发光层的空穴和 / 或激子的数目。这样的

阻挡层在器件中的存在可导致与缺乏阻挡层的类似器件相比显著更高的效率。另外,可使用阻挡层将发光局限在 OLED 的期望区域中。

[0372] 一方面,用于 HBL 中的化合物含有与上述用作主体的相同的分子。

[0373] 另一方面,用于 HBL 中的化合物在分子中含有至少一个下列基团:

[0374]



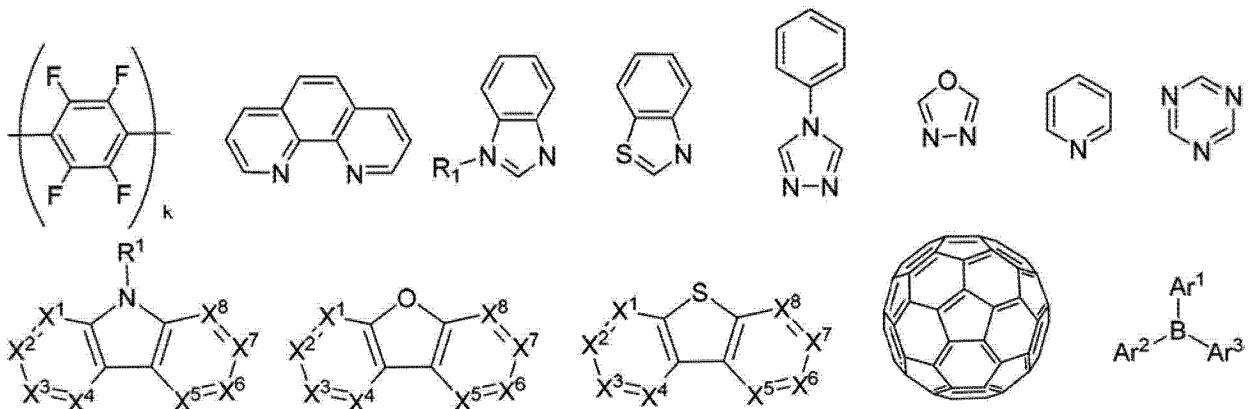
[0375] k 为 0 至 20 的整数; L 为辅助配体, m 为 1 至 3 的整数。

[0376] ETL :

[0377] 电子传输层(ETL)可以包括能够传输电子的材料。电子传输层可以为本征的(未掺杂的)或掺杂的。掺杂可以用于增强导电性。ETL 材料的实例不受特别的限制,并且可以使用任何金属配合物或有机化合物,只要它们通常用于传输电子。

[0378] 一方面,用于 ETL 中的化合物在分子中含有至少一个下列基团:

[0379]



[0380] R¹ 选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基烷基、杂烷基、芳基和杂芳基,当它为芳基或杂芳基时,它具有与上述 Ar 类似的定义;

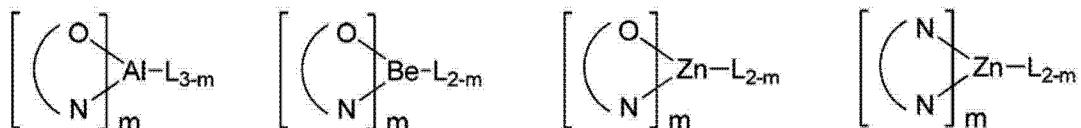
[0381] Ar¹ 至 Ar³ 具有与上述 Ar 类似的定义;

[0382] k 为 0 至 20 的整数;

[0383] X¹ 至 X⁸ 选自 CH 或 N。

[0384] 另一方面,用于 ETL 中的金属配合物含有但不限于下列通式:

[0385]



[0386] (O-N) 或 (N-N) 为双齿配体,金属配合于原子 O、N 或者 N、N;L 为辅助配体;m 为从 1 至可附着于金属的最大配体数目的整数值。

[0387] 在用于 OLED 器件的各层中的上述化合物的任意之一中,结合到共轭环上的氢原子可以部分或完全氘化。

[0388] 本文中公开的可用于有机发光器件的特定层中的材料可以与器件中存在的多种

其它材料组合使用。例如，本文中公开的发光掺杂剂可以与多种主体、传输层、阻挡层、注入层、电极和可以存在的其它层结合使用。所述的或下述的材料是可以与本文中公开的化合物组合使用的材料的非限制性实例，本领域技术人员可以容易地查阅文献来确定可以组合使用的其它材料。

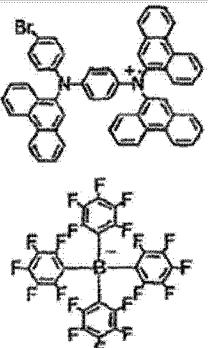
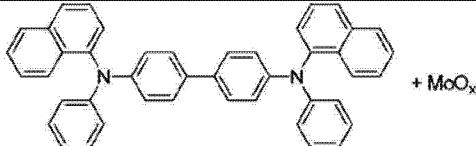
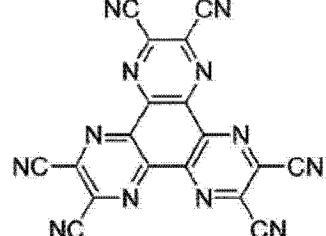
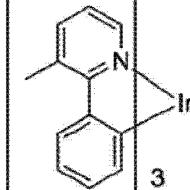
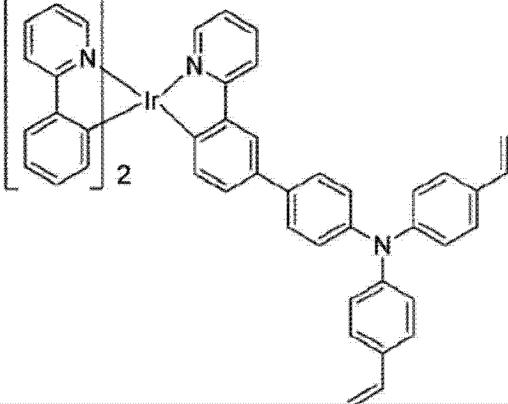
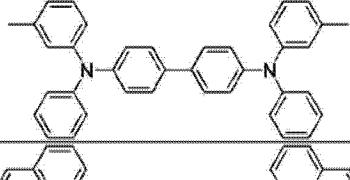
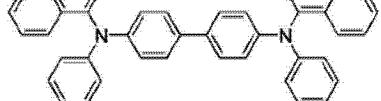
[0389] 除了本文中公开的材料，和 / 或与本文中公开的材料相组合，可以在 OLED 中使用很多空穴注入材料、空穴传输材料、主体材料、掺杂剂材料、激子 / 空穴阻挡层材料、电子传输和电子注入材料。可以在 OLED 中与本文中公开的材料组合使用的材料的非限制性实例列于下表 1 中。表 1 列举了非限制性的材料类别、每一类化合物的非限制性实例和公开这些材料的文献。

[0390] 表 1

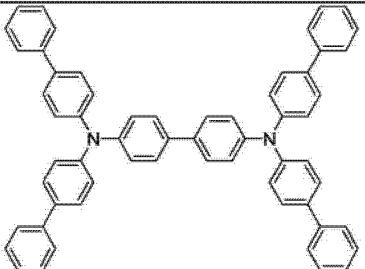
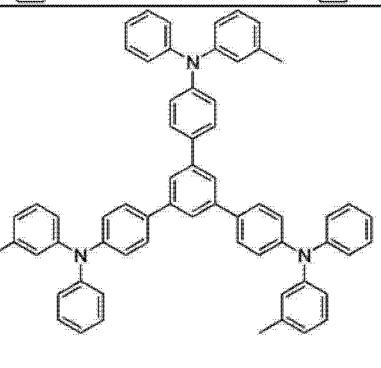
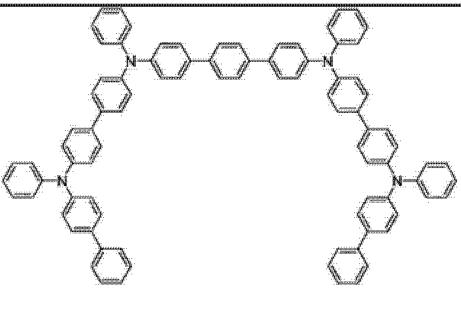
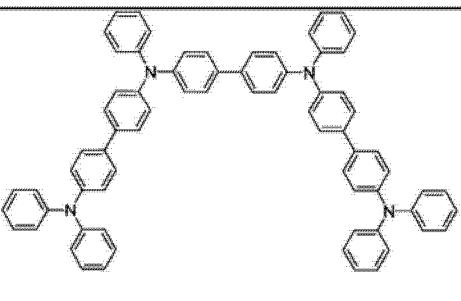
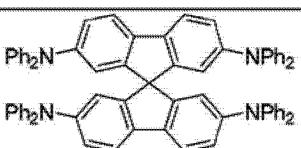
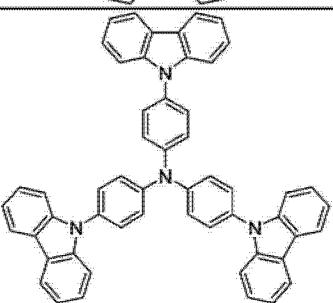
[0391]

材料	材料的实例	文献
空穴注入材料		
酞菁和卟啉化合物		Appl. Phys. Lett. 69, 2160 (1996)
星放射状三芳胺		J. Lumin. 72-74, 985 (1997)
CF _x 含氟烃聚合物		Appl. Phys. Lett. 78, 673 (2001)
导电聚合物 (例如 PEDOT:PSS、聚苯胺、聚噻吩)		Synth. Met. 87, 171 (1997) WO2007002683
膦酸和硅烷 SAMs		US20030162053
三芳胺或聚噻吩聚合物与导电掺杂剂		EA01725079A1

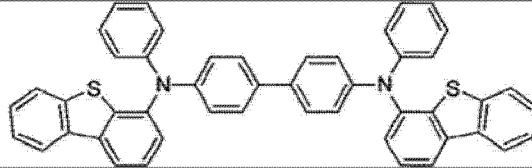
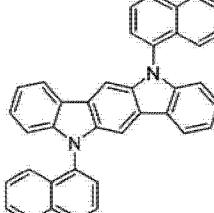
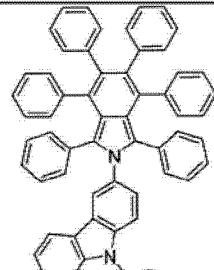
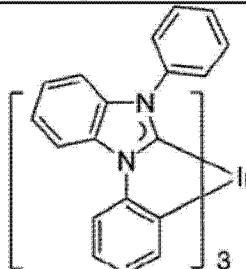
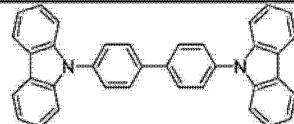
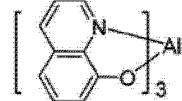
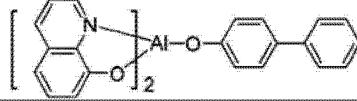
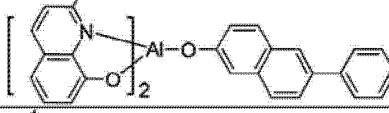
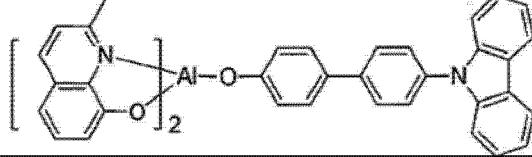
[0392]

材料	材料的实例	文献
		
与金属氧化物例如钼和钨的氧化物配合的芳胺		SID Symposium Digest, 37, 923 (2006) WO2009018009
p型半导体有机配合物		US20020158242
金属有机金属配合物		US20060240279
可交联化合物		US20080220265
空穴传输材料		
三芳胺 (例如 TPD、 α -NPD)		Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)
		US5061569

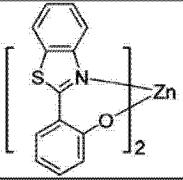
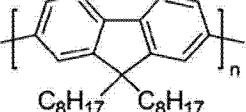
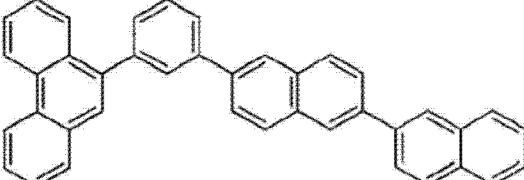
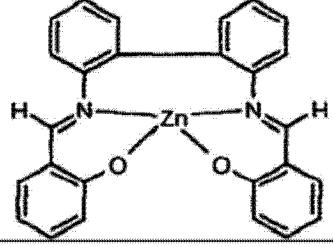
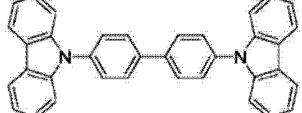
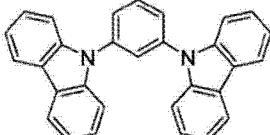
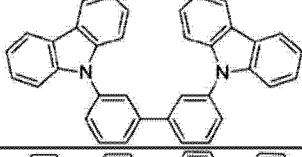
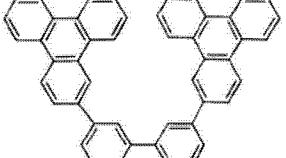
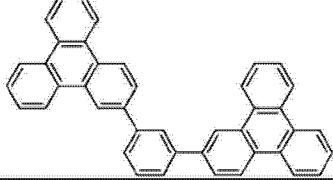
[0393]

材料	材料的实例	文献
		EP650955
		J. Mater. Chem. 3, 319 (1993)
		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)
		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)
螺芴核上的三芳胺		Synth. Met. 91, 209 (1997)
芳胺咔唑化合物		Adv. Mater. 6, 677 (1994) US20080124572

[0394]

材料	材料的实例	文献
具有(二)苯并噻吩/(二)苯并呋喃的三芳胺		US20070278938 US20080106190
吲哚并咔唑		Synth. Met. 111, 421 (2000)
异吲哚化合物		Chem. Mater. 15, 3148 (2003)
金属卡宾配合物		US20080018221
磷光OLED主体材料		
红光主体		
芳基咔唑		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
8-羟基喹啉根合金属(例如Alq ₃ 、BAIq)		Nature 395, 151 (1998)
		US20060202194
		WO2005014551
		WO2005072002

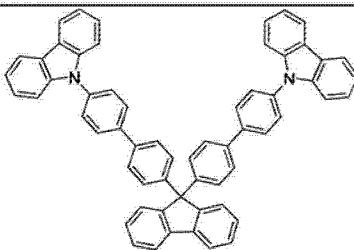
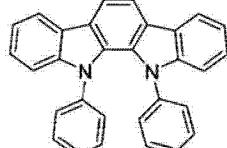
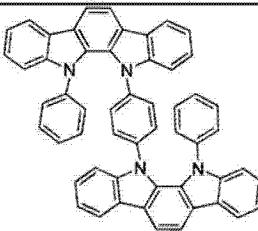
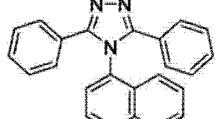
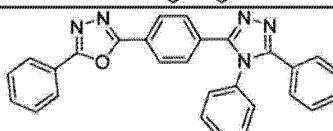
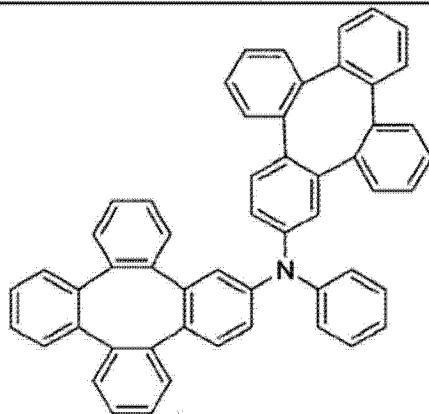
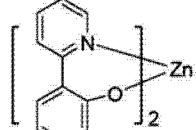
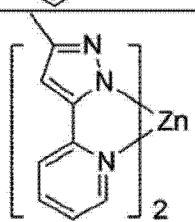
[0395]

材料	材料的实例	文献
苯氧基苯并噻唑金属化合物		Appl. Phys. Lett. 90, 123509 (2007)
共轭低聚物和聚合物 (例如聚芴)		Org. Electron. 1, 15 (2000)
芳族稠环		WO2009066779 WO2009066778 WO2009063833 US20090045731 US20090045730 WO2009008311 US20090008605 US20090009065
锌配合物		WO2009062578
绿光主体		
芳基咔唑		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
		US2003175553
		WO2001039234
芳基三亚苯化合物		US20060280965
		US20060280965

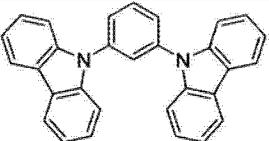
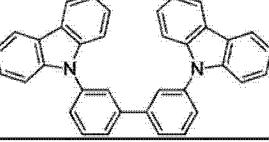
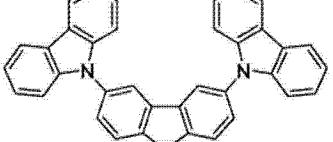
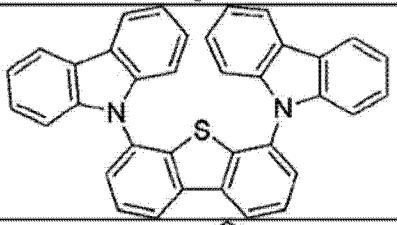
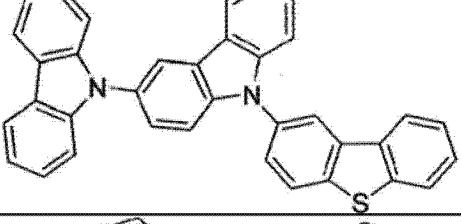
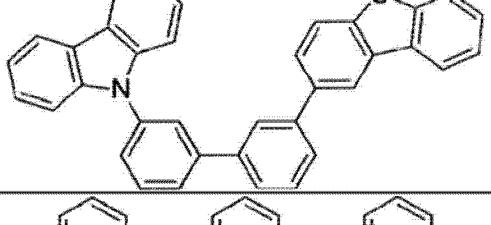
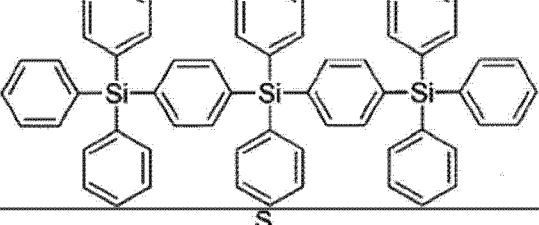
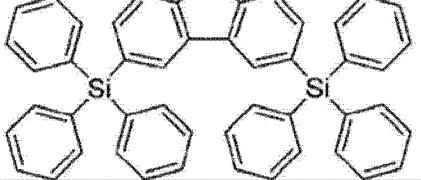
[0396]

材料	材料的实例	文献
		WO2009021126
供体受体型分子		WO2008056746
氮杂咔唑/DBT/DBF		JP2008074939
聚合物(例如 PVK)		Appl. Phys. Lett. 77, 2280 (2000)
螺芴化合物		WO2004093207
苯氧基苯并噁唑金属化合物		WO2005089025
		WO2006132173
		JP200511610
螺芴-咔唑化合物		JP2007254297

[0397]

材料	材料的实例	文献
		JP2007254297
吲哚并咔唑		WO2007063796
		WO2007063754
五元环缺电子杂环 (例如三唑、噁二唑)		J. Appl. Phys. 90, 5048 (2001)
		WO2004107822
四亚苯配合物		US20050112407
苯氨基吡啶金属化合物		WO2005030900
金属配位配合物 (例如 Zn、Al 与 N^N 配体)		US20040137268 US20040137267

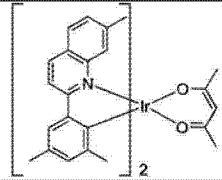
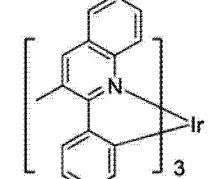
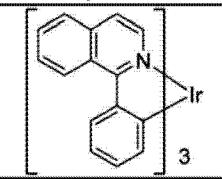
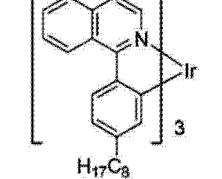
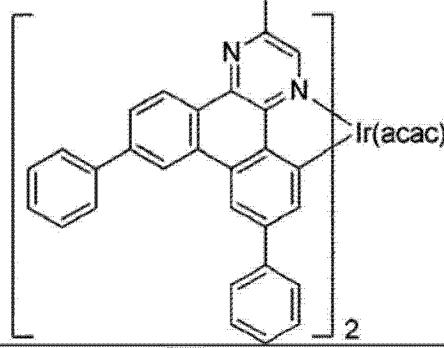
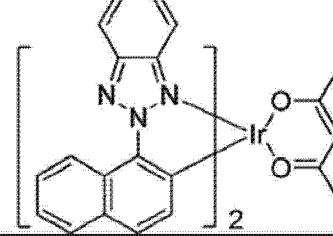
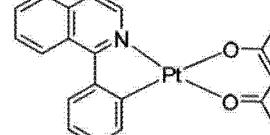
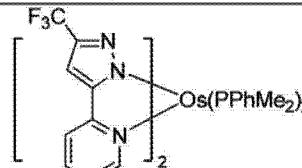
[0398]

材料	材料的实例	文献
蓝光主体		
芳基咔唑		Appl. Phys. Lett, 82, 2422 (2003)
		US20070190359
二苯并噻吩/二苯并呋喃-咔唑化合物		WO2006114966 US20090167162
		US20090167162
		WO2009086028
		US20090030202 US20090017330
硅芳基化合物		US20050238919
		WO2009003898

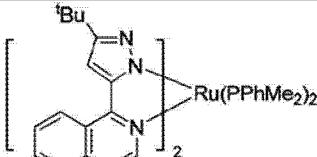
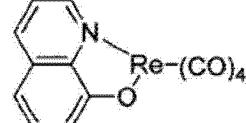
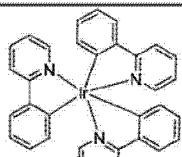
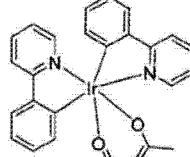
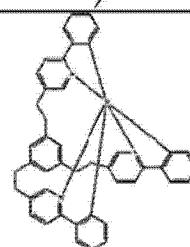
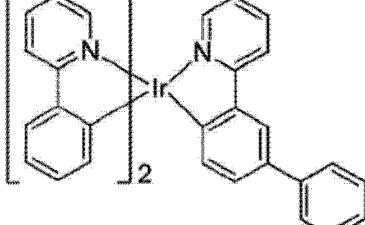
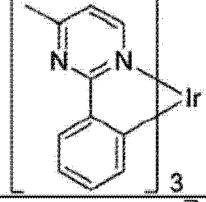
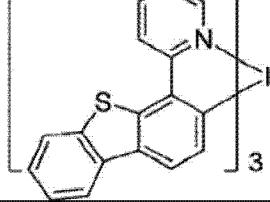
[0399]

材料	材料的实例	文献
硅/噻吩基化合物		EP2034538A
苯甲酰芳基酯		WO2006100298
高三线态金属有机金属配合物		US7154114
磷光掺杂剂 红光掺杂剂		
重金属卟啉 (例如 PtOEP)		Nature 395, 151 (1998)
铱(III)有机金属配合物		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
		US2006835469
		US2006835469
		US20060202194

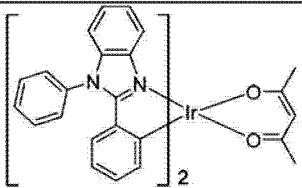
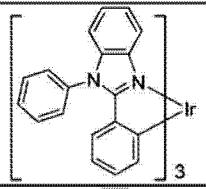
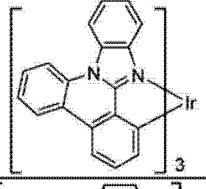
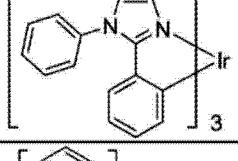
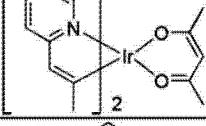
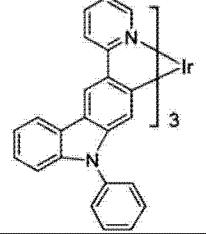
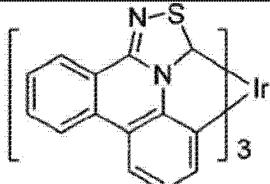
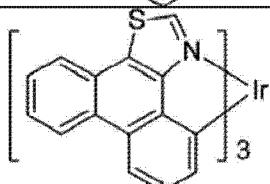
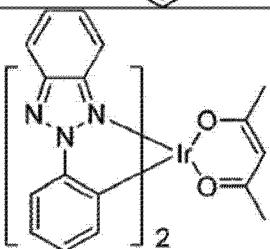
[0400]

材料	材料的实例	文献
		US20060202194
		US2007087321
		US20070087321
		Adv. Mater. 19, 739 (2007)
		WO2009100991
		WO2008101842
铂(II)有机金属配合物		WO2003040257
锇(III)配合物		Chem. Mater. 17, 3532 (2005)

[0401]

材料	材料的实例	文献
钌(II)配合物		Adv. Mater. 17, 1059 (2005)
铼(I)、(II)和(III)配合物		US20050244673
绿光掺杂剂		
铱(III)有机金属配合物	 及其衍生物	Inorg. Chem. 40, 1704 (2001)
		US2002034656
		US7332232
		US20090108737
		US20090039776
		US6921915

[0402]

材料	材料的实例	文献
	 2	US06687266
	 3	Chem. Mater. 16, 2480 (2004)
	 3	US20070190359
	 3	US 2006008670 JP2007123392
	 2	Adv. Mater. 16, 2003 (2004)
	 3	Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7800
	 3	WO2009050290
	 3	US20090165846
	 2	US20080015355

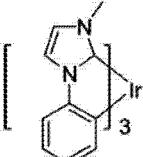
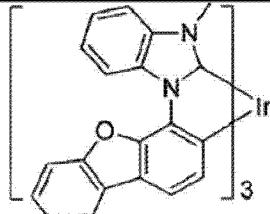
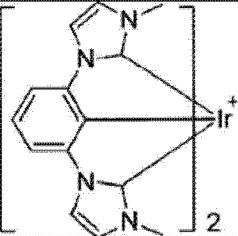
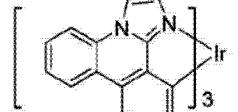
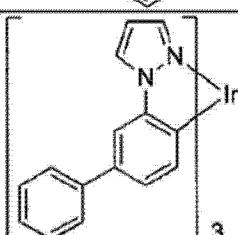
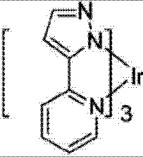
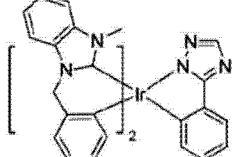
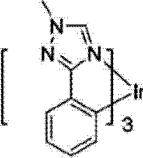
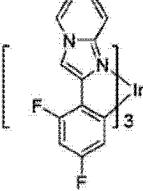
[0403]

材料	材料的实例	文献
聚合的金属有机金属化合物的单体		US7250226 US7396598
Pt(II)有机金属配合物，包括多齿配体		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)
		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)
		Chem. Lett. 34, 592 (2005)
		WO2002015645
		US20060263635
Cu 配合物		WO2009000673

[0404]

材料	材料的实例	文献
金配合物		Chem. Commun. 2906 (2005)
铼(III)配合物		Inorg. Chem. 42, 1248 (2003)
氘化的有机金属配合物		US20030138657
具有两个或更多个金属中心的有机金属配合物		US20030152802
		US7090928
蓝光掺杂剂		
铱(III)有机金属配合物		WO2002002714
		WO2006009024
		US2006251923

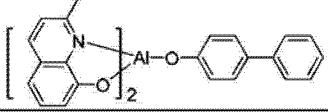
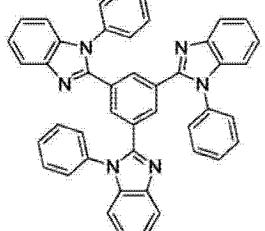
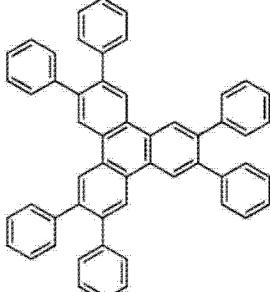
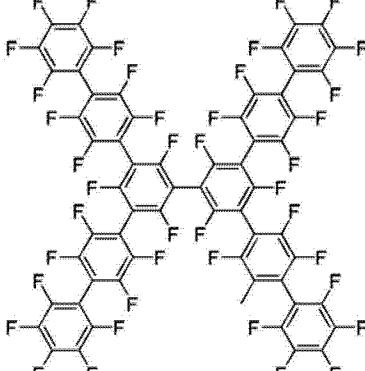
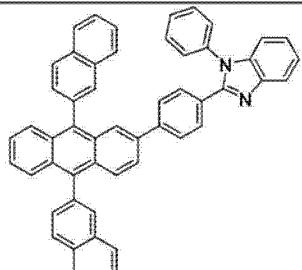
[0405]

材料	材料的实例	文献
		US7393599 WO2006056418, US2005260441 WO2005019373
		US7534505
		US7445855
		US20070190359 US20080297033
		US7338722
		US20020134984
		Angew. Chem. Int. Ed. 47, 1 (2008)
		Chem. Mater. 18, 5119 (2006)
		Inorg. Chem. 46, 4308 (2007)

[0406]

材料	材料的实例	文献
		WO2005123873
		WO2005123873
		WO2007004380
		WO2006082742
锇(II)配合物		US7279704
		Organometallics 23, 3745 (2004)
金配合物		Appl. Phys. Lett. 74, 1361 (1999)
铂(II)配合物		WO2006098120, WO2006103874
激子/空穴阻挡层材料		
浴铜灵(Bathocuprine) 化合物 (例如 BCP、BPhen)		Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999)
		Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)

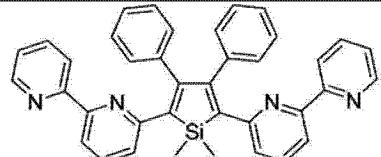
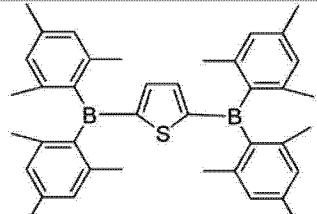
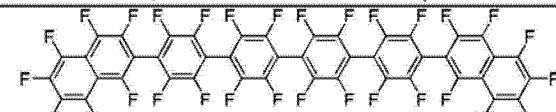
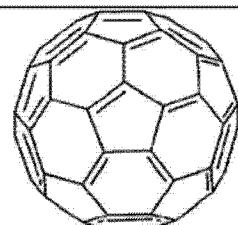
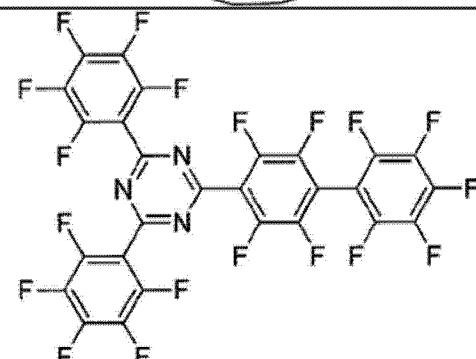
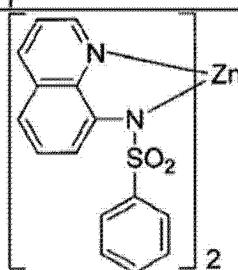
[0407]

材料	材料的实例	文献
8-羟基喹啉根合金属 (例如 Balq)		Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)
5元环缺电子杂环，例 如三唑、噁二唑、咪唑、 苯并咪唑		Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)
三亚苯化合物		US20050025993
氟化芳族化合物		Appl. Phys. Lett. 79, 156 (2001)
吩噻嗪-S-氧化物		WO2008132085
电子传输材料		
蒽-苯并咪唑化合物		WO2003060956

[0408]

材料	材料的实例	文献
		US20090179554
氮杂三亚苯衍生物		US20090115316
蒽-苯并噻唑化合物		Appl. Phys. Lett. 89, 063504 (2006)
8-羟基喹啉根合金属 (例如 Alq ₃ 、Zrq ₄)		Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987) US7230107
羟基苯并喹啉根合金 属		Chem. Lett. 5, 905 (1993)
浴铜灵(Bathocuprine) 化合物例如 BCP、 BPhen 等	 	Appl. Phys. Lett. 91, 263503 (2007) Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)
五元环缺电子杂环 (例如三唑、噁二唑、咪 唑、苯并咪唑)		Appl. Phys. Lett. 74, 865 (1999)
		Appl. Phys. Lett. 55, 1489 (1989)
		Jpn. J. Appl. Phys. 32, L917 (1993)

[0409]

材料	材料的实例	文献
噻咯类化合物		Org. Electron. 4, 113 (2003)
芳基硼烷化合物		J. Am. Chem. Soc. 120, 9714 (1998)
氟化芳族化合物		J. Am. Chem. Soc. 122, 1832 (2000)
富勒烯（例如 C60）		US20090101870
三嗪配合物		US20040036077
Zn (N^N) 配合物		US6528187

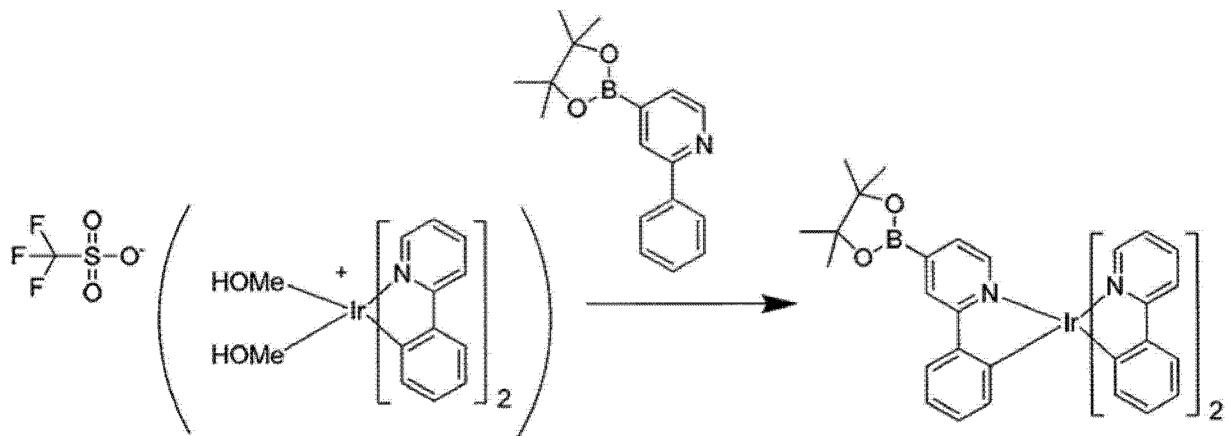
[0410] 实验

[0411] 化合物实施例

[0412] 按如下所述合成了几种化合物：

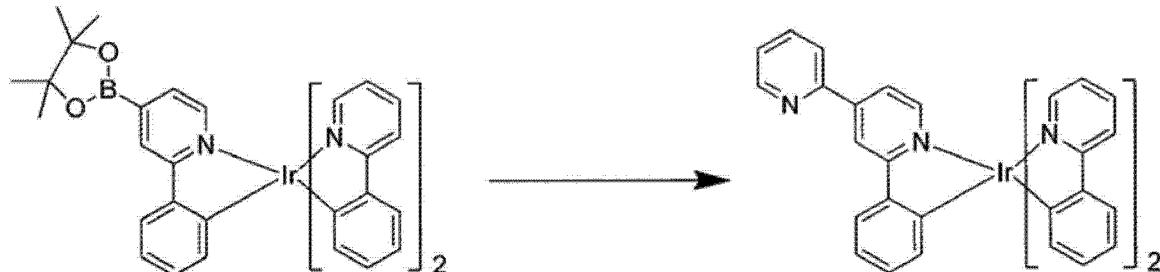
[0413] 实施例 1 化合物 1 的合成

[0414]



[0415] 将苯基吡啶铱三氟甲磺酸盐在乙醇中与 2- 苯基 -4-(4,4,5,5- 四甲基 -1,3,2- 二氧杂环戊硼烷 -2- 基) 吡啶 (4g, 14.23mmol) 在氮气下回流 24 小时。在冷却至室温后，将混合物通过 C 盐 (Celite) 垫过滤，并用乙醇和己烷洗涤以得到 60% 产率的目标产物。在不进一步纯化的情况下将产物用于下一步。

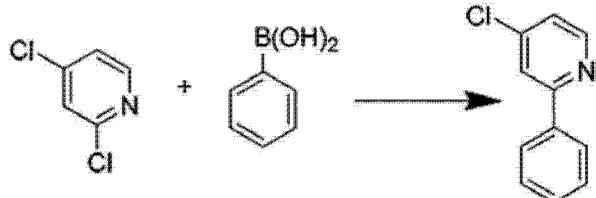
[0416]



[0417] 将苯基吡啶铱硼酸酯配合物 (2.5g, 3.20mmol)、2- 氯吡啶 (0.545g, 4.80mmol) 和磷酸钾 (1.699g, 8.01mmol) 在 100mL 甲苯和 10mL H₂O 中的混合物用 N₂ 鼓泡 20 分钟。然后加入 Pd₂(dba)₃ (0.029g, 0.032mmol) 和二环己基 (2', 6' 二甲氧基 -[1,1'-联苯]-2-基) 脲 (0.053g, 0.128mmol)，并将混合物在 N₂ 下加热回流 14 小时。将混合物冷却并用二氯甲烷萃取。将有机萃取物用 MgSO₄ 干燥，过滤，并蒸发至残余物。将残余物涂布于 C 盐上，并使用二氯甲烷作为溶剂通过柱纯化。获得 0.8g 产物。

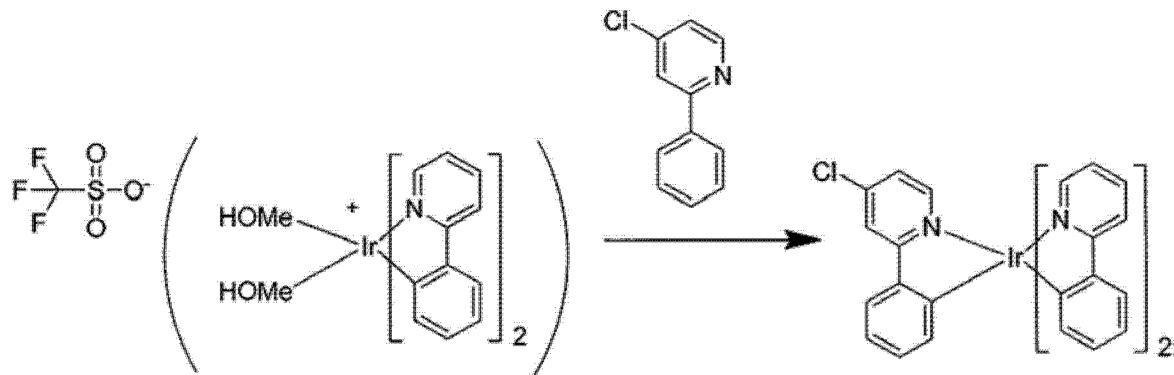
[0418] 实施例 2 化合物 2 的合成

[0419]



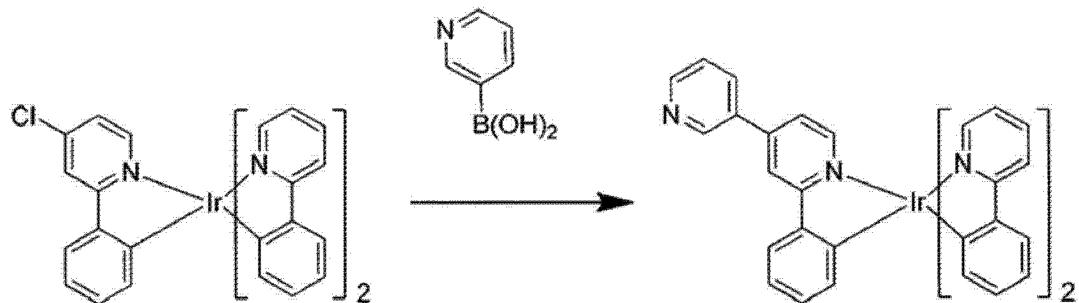
[0420] 将 2,4- 二氯吡啶 (21.90mL, 203mmol)、苯基硼酸 (24.72g, 203mmol) 和碳酸钾 (84.0g, 608mmol)、二甲氧基乙烷 (500mL) 和水 (150mL) 置于 3 颈圆底烧瓶中。将氮气鼓泡通过反应混合物 30 分钟。然后加入四(三苯基膦)Pd(0) (2.343g, 2.027mmol) 并将反应混合物回流 18 小时。除去水层并将有机层浓缩至干。将粗产物使用硅胶色谱纯化。

[0421]



[0422] 将 4-氯-2-苯基吡啶(14.0g, 73.8mmol)和三氟甲磺酸苯基吡啶铱(14.0g, 19.61mmol)置于500mL圆底烧瓶中。然后加入50:50的乙醇和甲醇混合物(100mL)。将反应混合物回流18小时。将反应混合物冷却至室温,用乙醇稀释,并通过硅胶短柱过滤。将产物用乙醇和己烷洗涤,然后用二氯甲烷洗脱。将溶剂浓缩,获得固体残余物,产率(11.0g, 81%)。

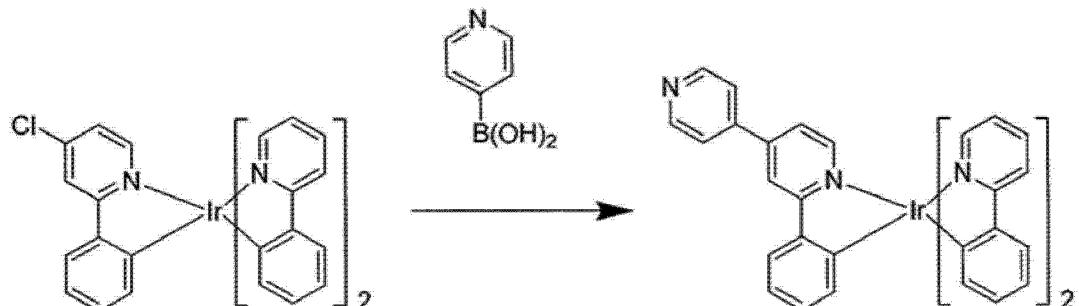
[0423]



[0424] 将杂配位铱前体(4.0g, 5.80mmol)、吡啶-3-基硼酸(3.57g, 29.0mmol)、一水合磷酸三钾(4.01g, 17.41mmol)和二环己基(2', 6'-二甲氧基-[1, 1'-联苯]-2-基)膦(0.095g, 0.232mmol)、甲苯(250mL)和水(25mL)全部置于500mL 3颈圆底烧瓶中。将氮气鼓泡通过反应混合物30分钟。然后加入Pd₂(dba)₃(0.053g, 0.058mmol),并将反应混合物回流18小时。然后将反应冷却至室温,并将含水层去除。将有机级份浓缩并获得粗产物。将粗产物使用去活化的中性氧化铝进一步纯化,得到1.2g产物(产率=28.2%)。

[0425] 实施例3化合物3的合成

[0426]

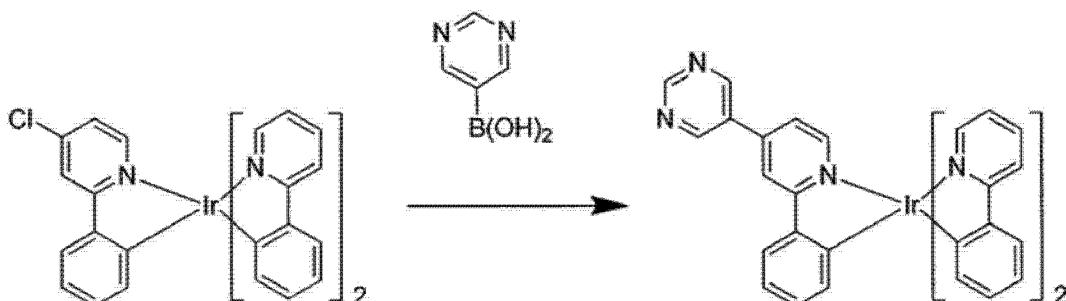


[0427] 将杂配位铱前体(4.0g, 5.80mmol)、吡啶-3-基硼酸(1.0g, 9mmol)、一水合磷酸三钾(4.01g, 17.41mmol)和二环己基(2', 6'-二甲氧基-[1, 1'-联苯]-2-基)膦(0.095g, 0.232mmol)、甲苯(250mL)和水(25mL)全部置于500mL 3颈圆底烧瓶中。将氮气鼓泡通过反应混合物30分钟。然后加入Pd₂(dba)₃(0.106g, 0.116mmol),并将反应混合物回流18小

时。然后将反应冷却至室温，并将含水层去除。将有机级份浓缩并获得粗产物。将粗产物使用去活化的中性氧化铝进一步纯化，得到 2.9g 产物 (68.2% 的产率)。

[0428] 实施例 4 化合物 4 的合成

[0429]



[0430] 将杂配位铱前体 (5.56g, 8.09mmol)、嘧啶-5-基硼酸 (5.01g, 40.5mmol)、一水合磷酸三钾 (5.59g, 24.27mmol) 和二环己基 (2', 6' - 二甲氧基-[1,1'-联苯]-2-基) 脍 (0.133g, 0.324mmol)、甲苯 (250mL) 和水 (25mL) 全部置于 500mL 3 颈圆底烧瓶中。将氮气鼓泡通过反应混合物 30 分钟。然后加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.222g, 0.243mmol)，并将反应混合物回流 18 小时。然后将反应冷却至室温，并将含水层去除。将有机级份浓缩并获得粗产物。将粗产物使用去活化的中性氧化铝进一步纯化，得到 3.9g 产物 (66.4% 的产率)。

[0431] 器件实施例

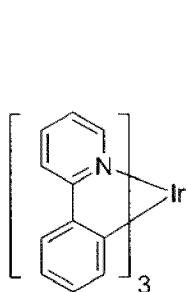
[0432] 所有的器件实施例均通过高真空 ($< 10^{-7}$ Torr) 热蒸发制作。阳极电极为 **1200 Å** 的氧化铟锡 (ITO)。阴极由 **10 Å** LiF 和随后的 **1000 Å** Al 组成。所有器件用玻璃盖封装，该玻璃盖在制作后立即在氮气手套箱 ($< 1\text{ppm}$ 的 H_2O 和 O_2) 中用环氧树脂密封，并将吸湿剂加入包装内。

[0433] 器件实施例的有机叠层从 ITO 表面开始依次由 **100 Å** 空穴注入层 (HIL)、作为空穴传输层 (HTL) 的 **300 Å** 4,4' - 双 [N-(1-萘基)-N-苯基氨基] 联苯 (α -NPD)、作为发光层 (EML) 的用 7-10% 的化合物 1-4 掺杂的 **300 Å** 主体、**100 Å** 的阻挡层 (BL) 和作为 ETL1 的 **400 Å** Alq_3 (三-8-羟基喹啉铝) 组成。对于其中 LG101 用作 HIL 的器件，LG101 由 LG Chem 购得并按原样使用。

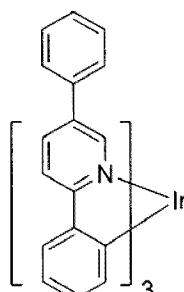
[0434] 与其它器件实施例类似地制作了实施例 6 和 7，不同之处在于在 EML 中存在两种发光化合物。

[0435] 本文中使用的下列化合物具有下列结构：

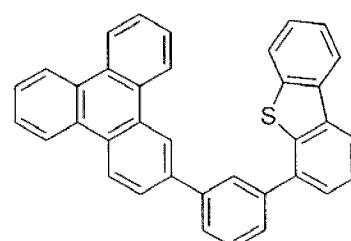
[0436]



[0437] 化合物 A



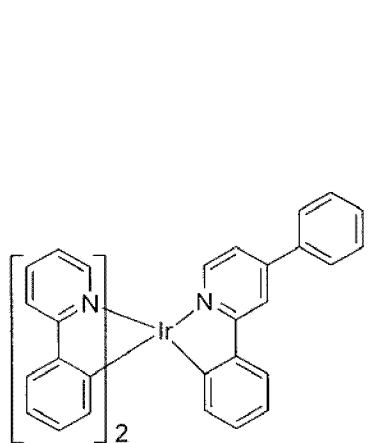
化合物 B



化合物 C

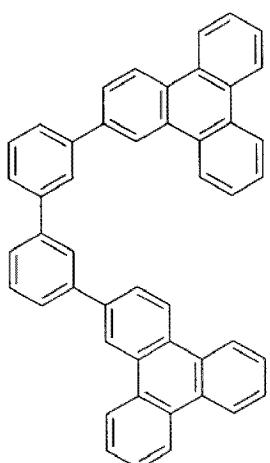
化合物 D

[0438]



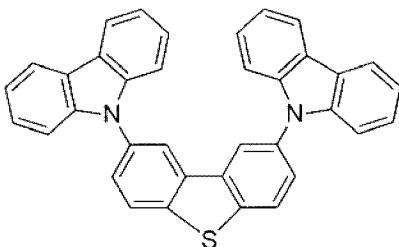
[0439]

化 合 物 E

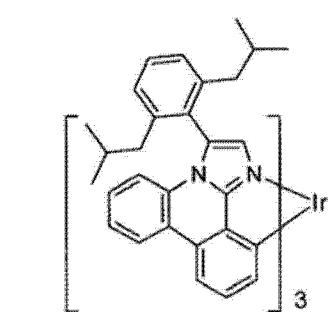


化合物 G

[0440]

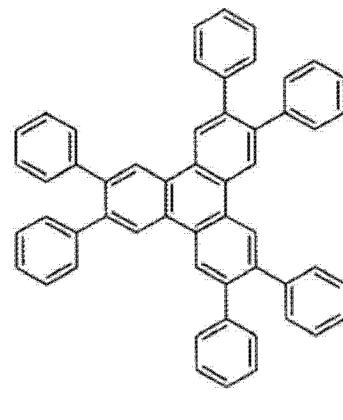
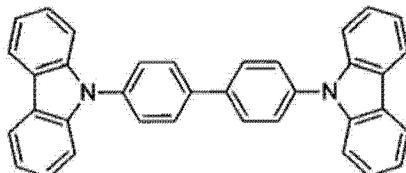


化 合 物 F



[0441]

化 合 物 H



HPT

[0442] 提供了用于 OLED 的发光层的特定发光掺杂剂。这些化合物可得到具有特别好的性能的器件。器件结构提供于表 2 中, 相应的器件数据提供于表 3 中。

[0443] 表 2VTE PHOLED

[0444]

器件实施例	HIL	HTL	EML(掺杂%)		BL	ETL
实施例 1	化合物 C	NPD	化合物 D	化合物 1(7%)	化合物 D	Alq3
实施例 2	LG101	NPD	化合物 F	化合物 1(10%)	化合物 F	Alq3
实施例 3	LG101	NPD	化合物 F	化合物 2(10%)	化合物 F	Alq3
实施例 4	LG101	NPD	化合物 F	化合物 3(10%)	化合物 F	Alq3
实施例 5	LG101	NPD	化合物 F	化合物 4(10%)	化合物 F	Alq3
实施例 6	LG101	NPD	化合物 G	化合物 1(10%)	化合物 G	Alq3
			化合物 G	化合物 H(20%)		
实施例 7	LG101	NPD	化合物 G	化合物 3(10%)	化合物 G	Alq3
			化合物 G	化合物 H(20%)		
对比实施例 1	化合物 C	NPD	CBP	化合物 A(7%)	HPT	Alq3
对比实施例 2	化合物 C	NPD	化合物 F	化合物 B(9%)	HPT	Alq3
对比实施例 3	LG101	NPD	化合物 F	化合物 E(10%)	化合物 F	Alq3

[0445] 表 3VTE 器件数据

[0446]

器件实施例	CIE				1000 cd/m ²				J=40mA/cm ²		
	I _{max}	FWHM/nm	CIE(x)	CIE(y)	V[V]	cd/A	EQE %	I _m /W	cd/A/EQE	Lo, nits	R _{T_{80%}} (h)
实施例 1	578	84	0.51	0.48	6.3	41.4	15.1	20.7	2.7	14,019	700
实施例 2	574	88	0.51	0.48	6.1	41.8	15.3	21.7	2.7	12,550	1150
实施例 3	572	86	0.49	0.51	6.1	43.5	14.6	22.3	3	13,567	216
实施例 4	588	90	0.54	0.45	6.8	29.7	12.7	13.8	2.3	9,696	1800
实施例 5	588	88	0.54	0.46	6.9	30.4	12.6	13.8	2.4	9,753	547
实施例 6	574	176	0.4	0.41	5.7	30	12.1	16.6	2.5	9,994	38
实施例 7	462	178	0.37	0.36	5.9	24.7	11.8	13.2	2.1	8,525	25
对比实施例 1	519	74	0.32	0.62	6	45.1	12.6	23.6	3.6	13,835	196
对比实施例 2											
对比实施例 3	548	70	0.44	0.55	5.5	56.0	16.0	32	3.5	15,970	348
	560	84	0.44	0.54	5.6	53.5	10	30.3	3.3	16,415	252

[0447]

[0448] 特别是,器件实施例 1-5 与对比器件实施例 1-3 相比显著红移。这说明配合物的 LUMO 已降低,降低了 HOMO-LUMO 能隙和三线态能量。器件 1-5 的外量子效率与对比实施例 1-3 相当。特别是,器件 1、2、4 和 5 的器件寿命显著好于对比实施例 1-3,这表明具有在 2- 苯基吡啶的吡啶环上的 4 位取代的杂环基团的配合物也可将金属配合物的 LUMO 降低并稳定化,从而提供进一步的器件工作稳定性。

[0449] 器件实施例 6 表现出具有 CIE (x=0.4, y=0.4) 的暖白光,器件实施例 7 表现出具有 CIE (x=0.37, y=0.36) 的较冷的白光。这说明本文中的化合物可以用于制造具有两组分发射体的白光 OLED。

[0450] 应当理解,本文中所述的多种实施方案仅仅作为示例,不用于限制本发明的范围。

例如,在不偏离本发明的精神的情况下,本文中所述的很多材料和结构可以用其它材料和结构替代。因此,要求保护的本发明可以包括对于本领域技术人员而言显而易见的本文中所述具体实施例和优选实施方案的变化形式。应当理解,关于为什么本发明能够成立的多种理论是非限制性的。

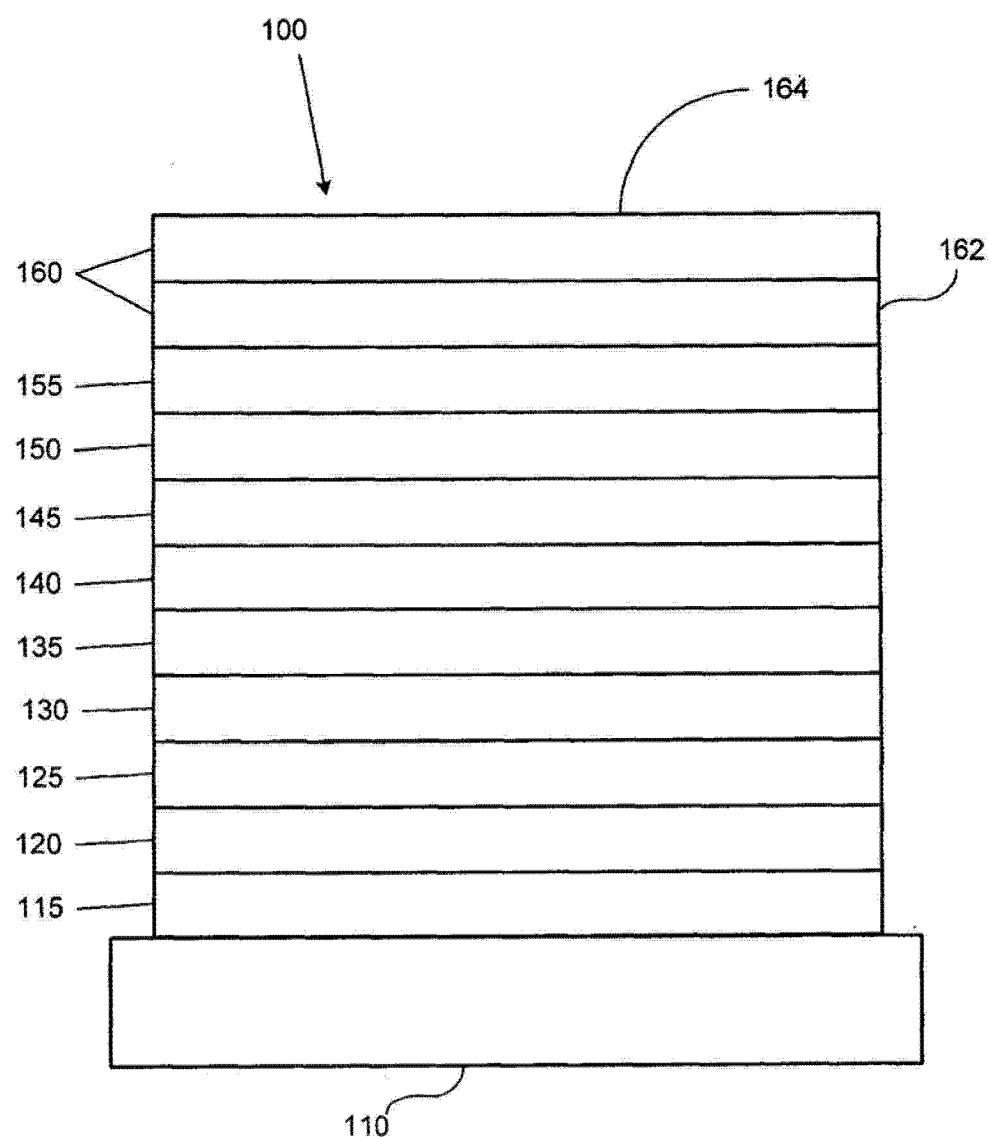


图 1

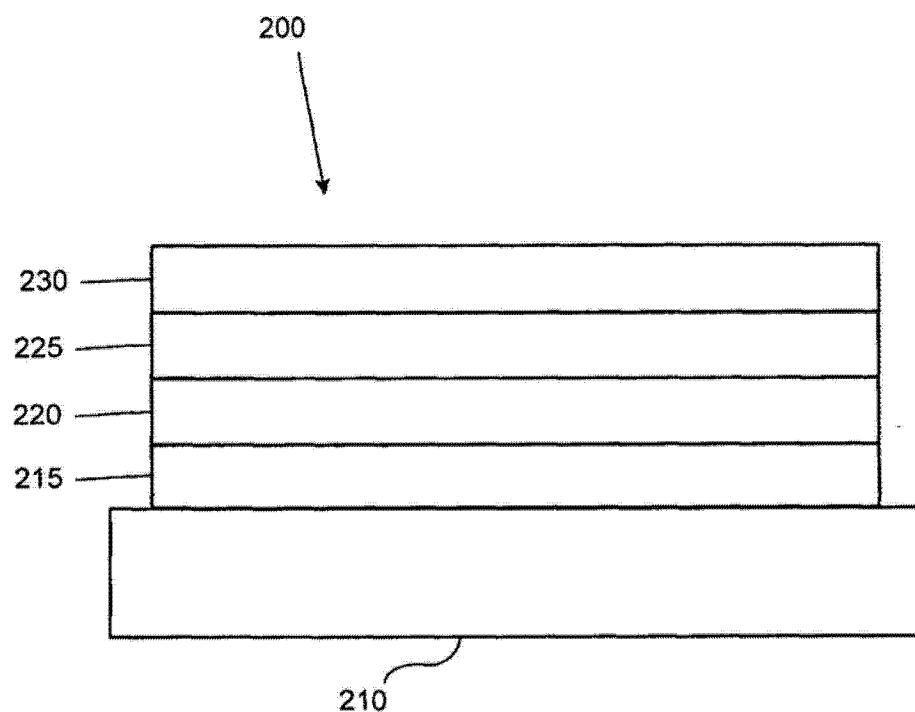


图 2

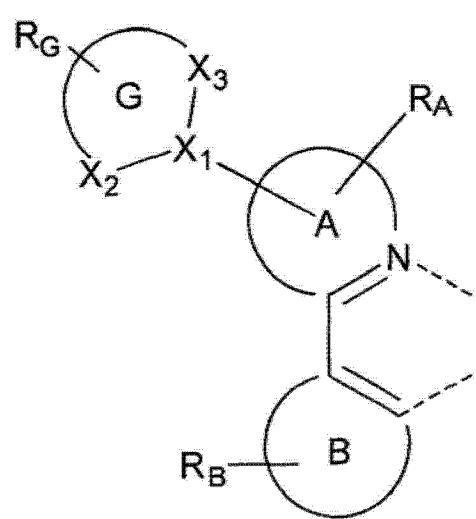


图 3

专利名称(译)	磷光材料		
公开(公告)号	CN102858910A	公开(公告)日	2013-01-02
申请号	CN201080066225.7	申请日	2010-10-01
[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	夏传军 B·阿莱恩 N·安萨利		
发明人	夏传军 B· 阿莱恩 N· 安萨利		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
CPC分类号	C09K2211/1022 C09K2211/1033 C09K2211/1029 H05B33/14 C09K2211/1059 C09K2211/1037 C09K2211/1044 C09K11/06 C09K2211/185 C07F15/0033 H01L51/0085 H01L51/5016		
代理人(译)	杨勇		
优先权	61/339337 2010-03-03 US 12/868350 2010-08-25 US		
其他公开文献	CN102858910B		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

提供了包含2-苯基吡啶配体的化合物，该配体进一步被杂环基团取代。特别是，该化合物包含进一步被含氮杂环取代的2-苯基吡啶配体。这些化合物可以用于有机发光器件中以提供具有改善的效率和寿命的器件。

