



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109796499 B

(45) 授权公告日 2022.03.11

(21) 申请号 201811148357.9

(22) 申请日 2018.09.30

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 109796499 A

(43) 申请公布日 2019.05.24

(30) 优先权数据  
62/587,486 2017.11.17 US

(73) 专利权人 北京夏禾科技有限公司  
地址 102308 北京市门头沟区石龙经济开发区谭园路华悦大厦6-8层

(72) 发明人 夏传军

(51) Int. Cl.  
C07F 15/00 (2006.01)  
C09K 11/06 (2006.01)  
H01L 51/54 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2007184301 A1, 2007.08.09

CN 102113147 A, 2011.06.29

CN 1413426 A, 2003.04.23

CN 107075361 A, 2017.08.18

CN 103626784 A, 2014.03.12

US 2012228583 A1, 2012.09.13

审查员 梁清刚

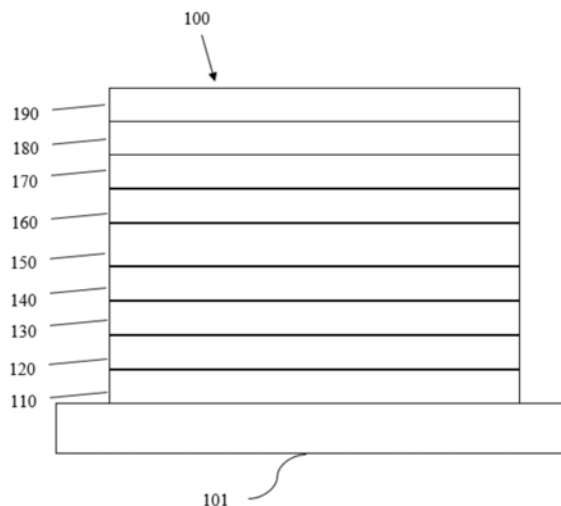
权利要求书11页 说明书17页 附图2页

(54) 发明名称

含氮杂苯并噻唑的金属络合物

(57) 摘要

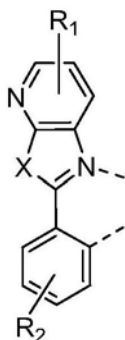
公开了一种含氮杂苯并噻唑的金属络合物，其采用了一系列新的含氮杂苯并噻唑结构的配体。这些金属络合物可用作电致发光器件中的发光材料。这些新颖金属络合物作为发光材料在OLED器件中的应用，导致比含有苯并噻唑配体的化合物更饱和的颜色。还公开了一种电致发光器件和化合物配方。



1. 金属络合物,其中所述络合物具有式 $M(L_a)_m(L_c)_q$ ,M是Ir, $L_c$ 是与M配位的配体, $L_c$ 能够是相同或不同的;

其中m是1或2,q是1或2;m+q等于M的氧化态;

$L_a$ 独立地选自以下结构:



其中

$R_1$ 表示单取代,双取代或三取代;

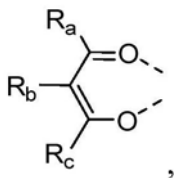
$R_2$ 表示单取代,双取代,三取代,四取代或无取代;

X选自O,S,和Se组成的组;

其中 $R_1$ 各自独立地选自由以下组成的组:取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷基,取代或未取代的具有3-20个环碳原子的环烷基;

$R_2$ 各自独立地选自由以下组成的组:氢,氘,卤素,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷基,取代或未取代的具有3-20个环碳原子的环烷基;

其中 $L_c$ 独立地选自以下结构:

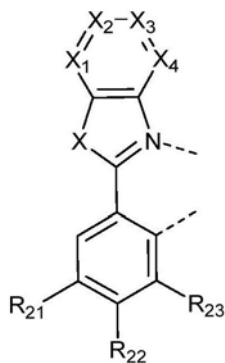


$R_a, R_b, R_c$ 各自独立地选自由以下组成的组:氢,氘,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷基,取代或未取代的具有3-20个环碳原子的环烷基,未取代的具有1-20个碳原子的杂烷基,取代或未取代的具有7-30个碳原子数的芳烷基,未取代的具有1-20个碳原子的烷氧基,未取代的具有6-30个碳原子的芳氧基,取代或未取代的具有2-20个碳原子的烯基,取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳基,取代或未取代的具有3-30个碳原子的杂芳基,未取代的具有3-20个碳原子的烷硅基,未取代的具有6-20个碳原子的芳基硅烷基;

在上述中,取代的具有1-20个碳原子的烷基,取代的具有3-20个环碳原子的环烷基,取代的具有7-30个碳原子的芳烷基,取代的具有2-20个碳原子的烯基,取代的具有6-30个碳原子的芳基或取代的具有3-30个碳原子的杂芳基中,所述烷基、环烷基、芳烷基,烯基,芳基或杂芳基是被一个或多个选自氘,卤素,烷基,环烷基,芳烷基,烷氧基,芳氧基,氨基,环状氨基,甲硅烷基,烯基,环烯基,杂烯基,炔基,芳基,杂芳基,及其组合的基团取代。

2. 如权利要求1所述的金属络合物,其中 $R_a, R_b, R_c$ 各自独立地选自由以下组成的组:氢,氘,卤素,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷基,取代或未取代的具有3-20个环碳原子的环烷基。
















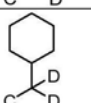







3. 如权利要求1所述的金属络合物,其中 $L_a$ 具有由式2表示的结构:


























式 2

其中,式2中的 $X_1, X_2, X_3, X_4, X, R_{21}, R_{22}, R_{23}$ 各自选自下表所示的原子或基团:

编号	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	X	$R_{21}$	$R_{22}$	$R_{23}$
La8	N	CCH <sub>3</sub>	CH	CH	S	H	H	H
La9	N		CH	CH	S	H	H	H
La10	N		CH	CH	S	H	H	H
La11	N		CH	CH	S	H	H	H
La12	N		CH	CH	S	H	H	H
La13	N		CH	CH	S	H	H	H
La14	N		CH	CH	S	H	H	H
La15	N		CH	CH	S	H	H	H
La16	N		CH	CH	S	H	H	H
La17	N	CCD <sub>3</sub>	CH	CH	S	H	H	H
La18	N		CH	CH	S	H	H	H
La19	N		CH	CH	S	H	H	H
La20	N		CH	CH	S	H	H	H
La21	N		CH	CH	S	H	H	H
La22	N		CH	CH	S	H	H	H
La23	N		CH	CH	S	H	H	H
La24	N		CH	CH	S	H	H	H
La25	N		CH	CH	S	H	H	H

La26	N	CCH <sub>3</sub>	CH	CH	S	CH <sub>3</sub>	H	H
La27	N		CH	CH	S	CH <sub>3</sub>	H	H
La28	N		CH	CH	S	CH <sub>3</sub>	H	H
La29	N		CH	CH	S	CH <sub>3</sub>	H	H
La30	N		CH	CH	S	CH <sub>3</sub>	H	H
La31	N		CH	CH	S	CH <sub>3</sub>	H	H
La32	N		CH	CH	S	CH <sub>3</sub>	H	H
La33	N		CH	CH	S	CH <sub>3</sub>	H	H
La34	N		CH	CH	S	CH <sub>3</sub>	H	H
La35	N	CCD <sub>3</sub>	CH	CH	S	CD <sub>3</sub>	H	H
La36	N		CH	CH	S	CD <sub>3</sub>	H	H
La37	N		CH	CH	S	CD <sub>3</sub>	H	H
La38	N		CH	CH	S	CD <sub>3</sub>	H	H
La39	N		CH	CH	S	CD <sub>3</sub>	H	H
La40	N		CH	CH	S	CD <sub>3</sub>	H	H
La41	N		CH	CH	S	CD <sub>3</sub>	H	H
La42	N		CH	CH	S	CD <sub>3</sub>	H	H
La43	N		CH	CH	S	CD <sub>3</sub>	H	H
La44	N	CCH <sub>3</sub>	CH	CH	S	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
La45	N		CH	CH	S	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
La46	N		CH	CH	S	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
La47	N		CH	CH	S	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
La48	N		CH	CH	S	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
La49	N		CH	CH	S	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
La50	N		CH	CH	S	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
La51	N		CH	CH	S	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
























La52	N		CH	CH	S	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
La53	N	CCD <sub>3</sub>	CH	CH	S	CD <sub>3</sub>	H	CD <sub>3</sub>
La54	N		CH	CH	S	CD <sub>3</sub>	H	CD <sub>3</sub>
La55	N		CH	CH	S	CD <sub>3</sub>	H	CD <sub>3</sub>
La56	N		CH	CH	S	CD <sub>3</sub>	H	CD <sub>3</sub>
La57	N		CH	CH	S	CD <sub>3</sub>	H	CD <sub>3</sub>
La58	N		CH	CH	S	CD <sub>3</sub>	H	CD <sub>3</sub>
La59	N		CH	CH	S	CD <sub>3</sub>	H	CD <sub>3</sub>
La60	N		CH	CH	S	CD <sub>3</sub>	H	CD <sub>3</sub>
La61	N		CH	CH	S	CD <sub>3</sub>	H	CD <sub>3</sub>
La62	N	CH	CCH <sub>3</sub>	CH	S	H	H	H
La63	N	CH		CH	S	H	H	H
La64	N	CH		CH	S	H	H	H
La65	N	CH		CH	S	H	H	H
La66	N	CH		CH	S	H	H	H
La67	N	CH		CH	S	H	H	H
La68	N	CH		CH	S	H	H	H
La69	N	CH		CH	S	H	H	H
La70	N	CH		CH	S	H	H	H
La71	N	CH	CCD <sub>3</sub>	CH	S	H	H	H
La72	N	CH		CH	S	H	H	H
La73	N	CH		CH	S	H	H	H
La74	N	CH		CH	S	H	H	H
La75	N	CH		CH	S	H	H	H
La76	N	CH		CH	S	H	H	H
La77	N	CH		CH	S	H	H	H

La78	N	CH		CH	S	H	H	H
La79	N	CH		CH	S	H	H	H
La80	N	CH	CCH <sub>3</sub>	CH	S	CH <sub>3</sub>	H	H
La81	N	CH		CH	S	CH <sub>3</sub>	H	H
La82	N	CH		CH	S	CH <sub>3</sub>	H	H
La83	N	CH		CH	S	CH <sub>3</sub>	H	H
La84	N	CH		CH	S	CH <sub>3</sub>	H	H
La85	N	CH		CH	S	CH <sub>3</sub>	H	H
La86	N	CH		CH	S	CH <sub>3</sub>	H	H
La87	N	CH		CH	S	CH <sub>3</sub>	H	H
La88	N	CH		CH	S	CH <sub>3</sub>	H	H
La89	N	CH	CCD <sub>3</sub>	CH	S	CD <sub>3</sub>	H	H
La90	N	CH		CH	S	CD <sub>3</sub>	H	H
La91	N	CH		CH	S	CD <sub>3</sub>	H	H
La92	N	CH		CH	S	CD <sub>3</sub>	H	H
La93	N	CH		CH	S	CD <sub>3</sub>	H	H
La94	N	CH		CH	S	CD <sub>3</sub>	H	H
La95	N	CH		CH	S	CD <sub>3</sub>	H	H
La96	N	CH		CH	S	CD <sub>3</sub>	H	H
La97	N	CH		CH	S	CD <sub>3</sub>	H	H
La98	N	CH	CCH <sub>3</sub>	CH	S	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
La99	N	CH		CH	S	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
La100	N	CH		CH	S	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
La101	N	CH		CH	S	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
La102	N	CH		CH	S	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
La103	N	CH		CH	S	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>

La104	N	CH		CH	S	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
La105	N	CH		CH	S	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
La106	N	CH		CH	S	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
La107	N	CH	CCD <sub>3</sub>	CH	S	CD <sub>3</sub>	H	CD <sub>3</sub>
La108	N	CH		CH	S	CD <sub>3</sub>	H	CD <sub>3</sub>
La109	N	CH		CH	S	CD <sub>3</sub>	H	CD <sub>3</sub>
La110	N	CH		CH	S	CD <sub>3</sub>	H	CD <sub>3</sub>
La111	N	CH		CH	S	CD <sub>3</sub>	H	CD <sub>3</sub>
La112	N	CH		CH	S	CD <sub>3</sub>	H	CD <sub>3</sub>
La113	N	CH		CH	S	CD <sub>3</sub>	H	CD <sub>3</sub>
La114	N	CH		CH	S	CD <sub>3</sub>	H	CD <sub>3</sub>
La115	N	CH		CH	S	CD <sub>3</sub>	H	CD <sub>3</sub>
La123	N	CCH <sub>3</sub>	CH	CH	Se	H	H	H
La124	N		CH	CH	Se	H	H	H
La125	N		CH	CH	Se	H	H	H
La126	N		CH	CH	Se	H	H	H
La127	N		CH	CH	Se	H	H	H
La128	N		CH	CH	Se	H	H	H
La129	N		CH	CH	Se	H	H	H
La130	N		CH	CH	Se	H	H	H
La131	N		CH	CH	Se	H	H	H
La132	N	CCD <sub>3</sub>	CH	CH	Se	H	H	H
La133	N		CH	CH	Se	H	H	H
La134	N		CH	CH	Se	H	H	H
La135	N		CH	CH	Se	H	H	H

La136	N		CH	CH	Se	H	H	H
La137	N		CH	CH	Se	H	H	H
La138	N		CH	CH	Se	H	H	H
La139	N		CH	CH	Se	H	H	H
La140	N		CH	CH	Se	H	H	H
La141	N	CCH <sub>3</sub>	CH	CH	Se	CH <sub>3</sub>	H	H
La142	N		CH	CH	Se	CH <sub>3</sub>	H	H
La143	N		CH	CH	Se	CH <sub>3</sub>	H	H
La144	N		CH	CH	Se	CH <sub>3</sub>	H	H
La145	N		CH	CH	Se	CH <sub>3</sub>	H	H
La146	N		CH	CH	Se	CH <sub>3</sub>	H	H
La147	N		CH	CH	Se	CH <sub>3</sub>	H	H
La148	N		CH	CH	Se	CH <sub>3</sub>	H	H
La149	N		CH	CH	Se	CH <sub>3</sub>	H	H
La150	N	CCD <sub>3</sub>	CH	CH	Se	CD <sub>3</sub>	H	H
La151	N		CH	CH	Se	CD <sub>3</sub>	H	H
La152	N		CH	CH	Se	CD <sub>3</sub>	H	H
La153	N		CH	CH	Se	CD <sub>3</sub>	H	H
La154	N		CH	CH	Se	CD <sub>3</sub>	H	H
La155	N		CH	CH	Se	CD <sub>3</sub>	H	H
La156	N		CH	CH	Se	CD <sub>3</sub>	H	H
La157	N		CH	CH	Se	CD <sub>3</sub>	H	H
La158	N		CH	CH	Se	CD <sub>3</sub>	H	H
La159	N	CCH <sub>3</sub>	CH	CH	Se	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
La160	N		CH	CH	Se	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
La161	N		CH	CH	Se	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>

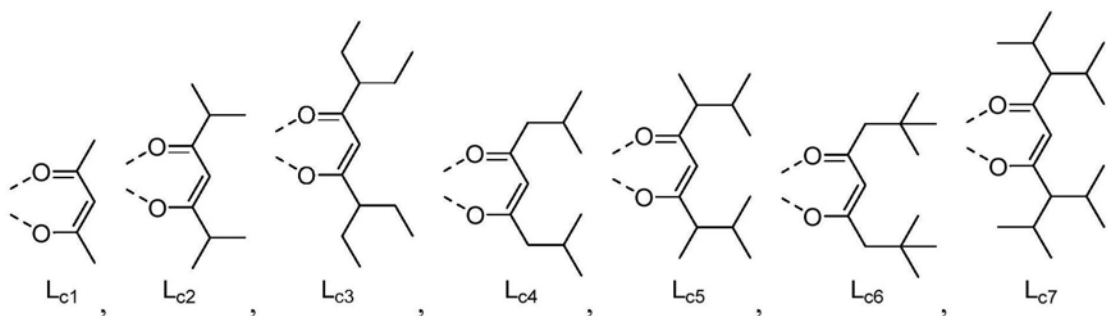


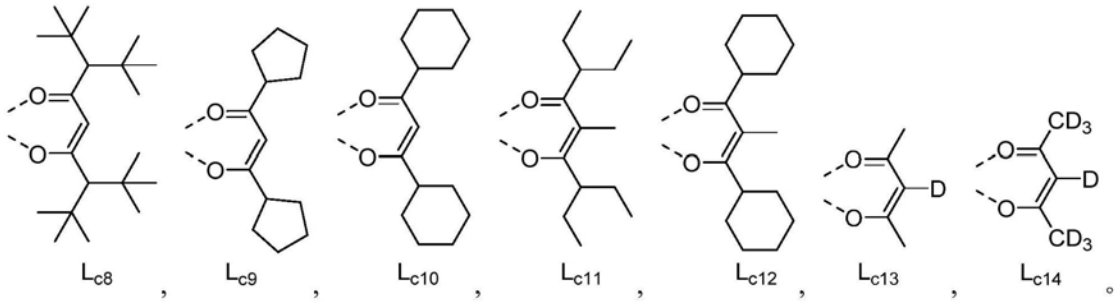
La162	N		CH	CH	Se	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
La163	N		CH	CH	Se	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
La164	N		CH	CH	Se	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
La165	N		CH	CH	Se	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
La166	N		CH	CH	Se	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
La167	N		CH	CH	Se	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
La168	N	CCD <sub>3</sub>	CH	CH	Se	CD <sub>3</sub>	H	CD <sub>3</sub>
La169	N		CH	CH	Se	CD <sub>3</sub>	H	CD <sub>3</sub>
La170	N		CH	CH	Se	CD <sub>3</sub>	H	CD <sub>3</sub>
La171	N		CH	CH	Se	CD <sub>3</sub>	H	CD <sub>3</sub>
La172	N		CH	CH	Se	CD <sub>3</sub>	H	CD <sub>3</sub>
La173	N		CH	CH	Se	CD <sub>3</sub>	H	CD <sub>3</sub>
La174	N		CH	CH	Se	CD <sub>3</sub>	H	CD <sub>3</sub>
La175	N		CH	CH	Se	CD <sub>3</sub>	H	CD <sub>3</sub>
La176	N		CH	CH	Se	CD <sub>3</sub>	H	CD <sub>3</sub>
La177	N	CH	CCH <sub>3</sub>	CH	Se	H	H	H
La178	N	CH		CH	Se	H	H	H
La179	N	CH		CH	Se	H	H	H
La180	N	CH		CH	Se	H	H	H
La181	N	CH		CH	Se	H	H	H
La182	N	CH		CH	Se	H	H	H
La183	N	CH		CH	Se	H	H	H
La184	N	CH		CH	Se	H	H	H
La185	N	CH		CH	Se	H	H	H
La186	N	CH	CCD <sub>3</sub>	CH	Se	H	H	H
La187	N	CH		CH	Se	H	H	H

La188	N	CH		CH	Se	H	H	H
La189	N	CH		CH	Se	H	H	H
La190	N	CH		CH	Se	H	H	H
La191	N	CH		CH	Se	H	H	H
La192	N	CH		CH	Se	H	H	H
La193	N	CH		CH	Se	H	H	H
La194	N	CH		CH	Se	H	H	H
La195	N	CH	CCH <sub>3</sub>	CH	Se	CH <sub>3</sub>	H	H
La196	N	CH		CH	Se	CH <sub>3</sub>	H	H
La197	N	CH		CH	Se	CH <sub>3</sub>	H	H
La198	N	CH		CH	Se	CH <sub>3</sub>	H	H
La199	N	CH		CH	Se	CH <sub>3</sub>	H	H
La200	N	CH		CH	Se	CH <sub>3</sub>	H	H
La201	N	CH		CH	Se	CH <sub>3</sub>	H	H
La202	N	CH		CH	Se	CH <sub>3</sub>	H	H
La203	N	CH		CH	Se	CH <sub>3</sub>	H	H
La204	N	CH	CCD <sub>3</sub>	CH	Se	CD <sub>3</sub>	H	H
La205	N	CH		CH	Se	CD <sub>3</sub>	H	H
La206	N	CH		CH	Se	CD <sub>3</sub>	H	H
La207	N	CH		CH	Se	CD <sub>3</sub>	H	H
La208	N	CH		CH	Se	CD <sub>3</sub>	H	H
La209	N	CH		CH	Se	CD <sub>3</sub>	H	H
La210	N	CH		CH	Se	CD <sub>3</sub>	H	H
La211	N	CH		CH	Se	CD <sub>3</sub>	H	H
La212	N	CH		CH	Se	CD <sub>3</sub>	H	H

La213	N	CH	CCH <sub>3</sub>	CH	Se	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
La214	N	CH		CH	Se	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
La215	N	CH		CH	Se	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
La216	N	CH		CH	Se	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
La217	N	CH		CH	Se	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
La218	N	CH		CH	Se	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
La219	N	CH		CH	Se	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
La220	N	CH		CH	Se	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
La221	N	CH		CH	Se	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
La222	N	CH	CCD <sub>3</sub>	CH	Se	CD <sub>3</sub>	H	CD <sub>3</sub>
La223	N	CH		CH	Se	CD <sub>3</sub>	H	CD <sub>3</sub>
La224	N	CH		CH	Se	CD <sub>3</sub>	H	CD <sub>3</sub>
La225	N	CH		CH	Se	CD <sub>3</sub>	H	CD <sub>3</sub>
La226	N	CH		CH	Se	CD <sub>3</sub>	H	CD <sub>3</sub>
La227	N	CH		CH	Se	CD <sub>3</sub>	H	CD <sub>3</sub>
La228	N	CH		CH	Se	CD <sub>3</sub>	H	CD <sub>3</sub>
La229	N	CH		CH	Se	CD <sub>3</sub>	H	CD <sub>3</sub>
La230	N	CH		CH	Se	CD <sub>3</sub>	H	CD <sub>3</sub>

4. 如权利要求3所述的金属络合物,其中所述络合物具有式 $\text{Ir}(L_a)_2L_c$ , $L_a$ 选自 $L_{a8}$ 至 $L_{a115}$ 、 $L_{a123}$ 至 $L_{a230}$ 任一种或任两种, $L_c$ 选自以下组成的组中的任一种:





5. 电致发光器件, 包括:

阳极,

阴极,

和设置在阳极和阴极之间的有机层, 其包含如权利要求1-4中任一项所述的金属络合物。

6. 如权利要求5所述的器件, 其中有机层是发光层, 所述金属络合物是发光材料。

7. 如权利要求5所述的器件, 其中有机层还包含主体材料。

8. 如权利要求7所述的器件, 其中所述有机层还包含至少两种主体材料。

9. 如权利要求7或8所述的器件, 其中所述主体材料包含至少一种选自以下组成的组中的化学基团: 咔唑, 氮杂咔唑, 吲哚咔唑, 二苯并噻吩, 二苯并呋喃, 三亚苯, 蔡, 菲, 三嗪, 喹啉, 喹喔啉, 氮杂二苯并噻吩, 氮杂二苯并呋喃, 及其组合。

10. 如权利要求5所述的器件, 其中所述电致发光器件被并入选自以下组成的组的另一器件中: 消费品, 电子元件模块, 有机发光装置和照明面板。

11. 一种化合物配方, 包括权利要求1-4中任一项所述的金属络合物。

## 含氮杂苯并噻唑的金属络合物

[0001] 本申请要求2017年11月17日提交的美国临时申请第62/587,486号的优先权,所述临时申请的全部内容通过引用的方式并入本文中。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及用于有机电子器件的化合物,例如有机发光器件。特别地,涉及一种含氮杂苯并噻唑配体的金属络合物,以及包含该金属络合物电致发光器件和化合物配方。

### 背景技术

[0003] 有机电子器件包括但不限于下列种类:有机发光二极管(OLEDs),有机场效应晶体管(O-FETs),有机发光晶体管(OLETs),有机光伏器件(OPVs),染料-敏化太阳能电池(DSSCs),有机光学检测器,有机光感受器,有机场效应器件(OFQDs),发光电化学电池(LECs),有机激光二极管和有机电浆发光器件。

[0004] 1987年,伊斯曼柯达的Tang和Van Slyke报道了一种双层有机电致发光器件,其包括芳基胺空穴传输层和三-8-羟基喹啉-铝层作为电子传输层和发光层(Applied Physics Letters, 1987, 51(12):913-915)。一旦加偏压于器件,绿光从器件中发射出来。这个发明为现代有机发光二极管(OLEDs)的发展奠定了基础。最先进的OLEDs可以包括多层,例如电荷注入和传输层,电荷和激子阻挡层,以及阴极和阳极之间的一个或多个发光层。由于OLEDs是一种自发光固态器件,它为显示和照明应用提供了巨大的潜力。此外,有机材料的固有特性,例如它们的柔韧性,可以使它们非常适合于特殊应用,例如在柔性基底制作上。

[0005] OLED可以根据其发光机制分为三种不同类型。Tang和van Slyke发明的OLED是荧光OLED。它只使用单重态发光。在器件中产生的三重态通过非辐射衰减通道浪费了。因此,荧光OLED的内部量子效率(IQE)仅为25%。这个限制阻碍了OLED的商业化。1997年,Forrest和Thompson报告了磷光OLED,其使用来自含络合物的重金属的三重态发光作为发光体。因此,能够收获单重态和三重态,实现100%的IQE。由于它的高效率,磷光OLED的发现和发展直接为有源矩阵OLED(AMOLED)的商业化作出了贡献。最近,Adachi通过有机化合物的热激活延迟荧光(TADF)实现了高效率。这些发光体具有小的单重态-三重态间隙,使得激子从三重态返回到单重态的成为可能。在TADF器件中,三重态激子能够通过反向系统间穿越产生单重态激子,导致高IQE。

[0006] OLEDs也可以根据所用材料的形式分类为小分子和聚合物OLED。小分子是指不是聚合物的任何有机或有机金属材料。只要具有精确的结构,小分子的分子量可以很大。具有明确结构的树枝状聚合物被认为是小分子。聚合物OLED包括共轭聚合物和具有侧基发光基团的非共轭聚合物。如果在制造过程中发生后聚合,小分子OLED能够变成聚合物OLED。

[0007] 已有各种OLED制造方法。小分子OLED通常通过真空热蒸发来制造。聚合物OLED通过溶液法制造,例如旋涂,喷墨印刷和喷嘴印刷。如果材料可以溶解或分散在溶剂中,小分子OLED也可以通过溶液法制造。

[0008] OLED的发光颜色可以通过发光材料结构设计来实现。OLED可以包括一个发光层或

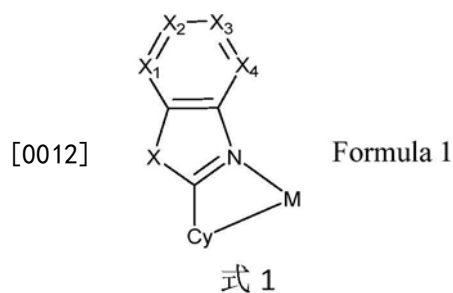
多个发光层以实现期望的光谱。绿色,黄色和红色OLED,磷光材料已成功实现商业化。蓝色磷光器件仍然具有蓝色不饱和,器件寿命短和工作电压高等问题。商业全彩OLED显示器通常采用混合策略,使用蓝色荧光和磷光黄色,或红色和绿色。目前,磷光OLED的效率在高亮度情况下快速降低仍然是一个问题。此外,期望具有更饱和的发光光谱,更高的效率和更长的器件寿命。

[0009] 含有苯并噻唑配体的化合物已经在磷光OLED中得到应用,但是其性能并不能满足要求,如颜色饱和度。本申请提供了一系列新的含氮杂苯并噻唑配体的金属络合物,通过研究发现,这些化合物作为发光材料在磷光OLED器件中的应用能够获得比含有苯并噻唑配体的化合物更饱和的颜色。

## 发明内容

[0010] 本发明旨在提供一系列新的含氮杂苯并噻唑配体的金属络合物来解决至少部分上述问题。所述金属络合物可用作有机电致发光器件的发光层中的发光材料。这些化合物作为发光材料在磷光OLED器件中的应用能够获得比现有的含有苯并噻唑配体的化合物更饱和的颜色以及更好的器件性能。

[0011] 根据本发明的一个实施例,公开一种具有由式1表示的部分结构的金属络合物:



[0013] 其中

[0014] Cy是取代或未取代的具有5至24个芳族环原子的芳基或杂芳基;

[0015] Cy通过碳原子与M键合;

[0016] M选自Cu, Ag, Au, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, 和Pt组成的组;

[0017] X选自O, S, 和Se组成的组;

[0018]  $X_1, X_2, X_3,$  和  $X_4$  独立地选自N或CR;

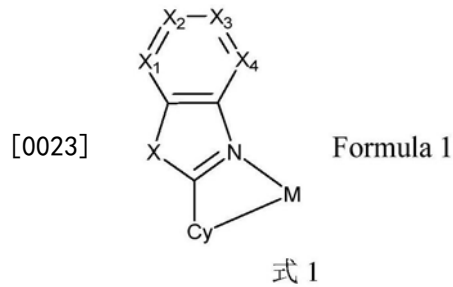
[0019]  $X_1, X_2, X_3,$  和  $X_4$  中至少一个是N;

[0020] 其中R选自由以下组成的组:氢,氘,卤素,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷基,取代或未取代的具有3-20个环碳原子的环烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的杂烷基,取代或未取代的具有7-30个碳原子数的芳烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷氧基,取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳氧基,取代或未取代的具有2-20个碳原子的烯基,取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳基,取代或未取代的具有3-30个碳原子的杂芳基,取代或未取代的具有3-20个碳原子的烷硅基,取代或未取代的具有6-20个碳原子的芳基硅烷基,取代或未取代的具有0-20个碳原子的胺基,酰基,羰基,羧酸基,酯基,腈基,异腈基,硫烷基,亚磺酰基,磺酰基,膦基,及其组合;

[0021] 两个相邻的取代基能任选地连接形成环。

[0022] 根据本发明的另一实施例,还公开了一种电致发光器件,包括阳极,阴极,和设置

在阳极和阴极之间的有机层,有机层包括具有由式1表示的部分结构的金属络合物:



[0024] 其中,

[0025] Cy是取代或未取代的具有5至24个芳族环原子的芳基或杂芳基;

[0026] Cy通过碳原子与M键合;

[0027] M选自Cu, Ag, Au, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, 和Pt;

[0028] X选自O, S, 和Se;

[0029] X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, 和X<sub>4</sub>独立地选自N或CR;

[0030] X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, 和X<sub>4</sub>中至少一个是N;

[0031] 其中R选自由以下组成的组:氢, 氘, 卤素, 取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷基, 取代或未取代的具有3-20个环碳原子的环烷基, 取代或未取代的具有1-20个碳原子的杂烷基, 取代或未取代的具有7-30个碳原子数的芳烷基, 取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷氧基, 取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳氧基, 取代或未取代的具有2-20个碳原子的烯基, 取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳基, 取代或未取代的具有3-30个碳原子的杂芳基, 取代或未取代的具有3-20个碳原子的烷硅基, 取代或未取代的具有6-20个碳原子的芳基硅烷基, 取代或未取代的具有0-20个碳原子的胺基, 酰基, 羰基, 羧酸基, 酯基, 腈基, 异腈基, 硫烷基, 亚磺酰基, 磺酰基, 膦基, 及其组合;

[0032] 两个相邻的取代基能任选地连接形成环。

[0033] 根据本发明的另一实施例, 还公开了一种化合物配方, 其包含所述金属络合物, 所述金属络合物包含由式1表示的部分结构。

[0034] 本发明公开的金属络合物, 其具有氮杂苯并噻唑的配体, 可用作有机电致发光器件的发光层中的发光材料。这些新颖的化合物作为发光材料在磷光OLED器件中的应用能够获得比现有的含有苯并噻唑配体的化合物更饱和的颜色以及更好的器件性能。

## 附图说明

[0035] 图1是可以含有本文所公开的金属络合物及化合物配方的有机发光装置示意图。

[0036] 图2是可以含有本文所公开的金属络合物及化合物配方的另一有机发光装置示意图。

[0037] 图3是展示如本文所公开的金属络合物所包含的部分结构的结构式1。

## 具体实施方式

[0038] OLED可以在各种基板上制造, 例如玻璃, 塑料和金属。图1示意性、非限制性的展示了有机发光装置100。图不一定按比例绘制, 图中一些层结构也是可以根据需要省略的。装置100可以包括基板101、阳极110、空穴注入层120、空穴传输层130、电子阻挡层140、发光层

150、空穴阻挡层160、电子传输层170、电子注入层180和阴极190。装置100可以通过依序沉积所描述的层来制造。各层的性质和功能以及示例性材料在美国专利 US7,279,704B2第6-10栏有更详细的描述,上述专利的全部内容通过引用并入本文。

[0039] 这些层中的每一个有更多实例。举例来说,以全文引用的方式并入的美国专利第5,844,363号中公开柔性并且透明的衬底-阳极组合。经p掺杂的空穴输送层的实例是以50:1的摩尔比率掺杂有F<sub>4</sub>-TCNQ的m-MTDATA,如以全文引用的方式并入的美国专利申请公开案第2003/0230980号中所公开。以全文引用的方式并入的颁予汤普森(Thompson)等人的美国专利第6,303,238号中公开主体材料的实例。经n掺杂的电子输送层的实例是以1:1的摩尔比率掺杂有Li的BPhen,如以全文引用的方式并入的美国专利申请公开案第2003/0230980号中所公开。以全文引用的方式并入的美国专利第5,703,436号和第5,707,745号公开了阴极的实例,其包括具有例如Mg:Ag等金属薄层与上覆的透明、导电、经溅镀沉积的ITO层的复合阴极。以全文引用的方式并入的美国专利第6,097,147号和美国专利申请公开案第2003/0230980号中更详细地描述阻挡层的原理和使用。以全文引用的方式并入的美国专利申请公开案第2004/0174116号中提供注入层的实例。可以在以全文引用的方式并入的美国专利申请公开案第2004/0174116号中找到保护层的描述。

[0040] 经由非限制性的实施例提供上述分层结构。OLED的功能可以通过组合以上描述的各种层来实现,或者可以完全省略一些层。它还可以包括未明确描述的其它层。在每个层内,可以使用单一材料或多种材料的混合物来实现最佳性能。任何功能层可以包括几个子层。例如,发光层可以具有两层不同的发光材料以实现期望的发光光谱。

[0041] 在一个实施例中,OLED可以描述为具有设在阴极和阳极之间的“有机层”。该有机层可以包括一层或多层。

[0042] OLED也需要封装层,如图2示意性、非限制性的展示了有机发光装置200,其与图1不同的是,阴极190之上还可以包括封装层102,以防止来自环境的有害物质,例如水分和氧气。能够提供封装功能的任何材料都可以用作封装层,例如玻璃或者有机-无机混合层。封装层应直接或间接放置在OLED器件的外部。多层薄膜封装在美国专利US7,968,146B2中进行了描述,其全部内容通过引用并入本文。

[0043] 根据本发明的实施例制造的器件可以并入具有该器件的一个或多个电子部件模块(或单元)的各种消费产品中。这些消费产品的一些例子包括平板显示器,监视器,医疗监视器,电视机,广告牌,用于室内或室外照明和/或发信号的灯,平视显示器,完全或部分透明的显示器,柔性显示器,智能电话,平板计算机,平板手机,可穿戴设备,智能手表,膝上型计算机,数码相机,便携式摄像机,取景器,微型显示器,3-D显示器,车辆显示器和车尾灯。

[0044] 本文描述的材料和结构也可以用于前文列出的其它有机电子器件中。

[0045] 如本文所用,“顶部”意指离衬底最远,而“底部”意指离衬底最近。在将第一层描述为“设置”在第二层“上”的情况下,第一层被设置为距衬底较远。除非规定第一层“与”第二层“接触”,否则第一与第二层之间可以存在其它层。举例来说,即使阴极和阳极之间存在各种有机层,仍可以将阴极描述为“设置在”阳极“上”。

[0046] 如本文所用,“溶液可处理”意指能够以溶液或悬浮液的形式在液体介质中溶解、分散或输送和/或从液体介质沉积。

[0047] 当据信配位体直接促成发射材料的光敏性质时,配位体可以称为“光敏性的”。当



据信配位体并不促成发射材料的光敏性质时,配位体可以称为“辅助性的”,但辅助性的配位体可以改变光敏性的配位体的性质。

[0048] 据相信,荧光OLED的内部量子效率(IQE)可以通过延迟荧光超过25%自旋统计限制。延迟荧光一般可以分成两种类型,即P型延迟荧光和E型延迟荧光。P型延迟荧光由三重态-三重态消灭(TTA)产生。

[0049] 另一方面,E型延迟荧光不依赖于两个三重态的碰撞,而是依赖于三重态与单重激发态之间的转换。能够产生E型延迟荧光的化合物需要具有极小单-三重态间隙以便能态之间的转化。热能可以激活由三重态回到单重态的跃迁。这种类型的延迟荧光也称为热激活延迟荧光(TADF)。TADF的显著特征在于,延迟分量随温度升高而增加。如果逆向系间穿越(IRISC)速率足够快速从而最小化由三重态的非辐射衰减,那么回填充单重激发态的分率可能达到75%。总单重态分率可以是100%,远超过电致产生的激子的自旋统计的25%。

[0050] E型延迟荧光特征可以见于激发复合物系统或单一化合物中。不受理论束缚,相信E型延迟荧光需要发光材料具有小单-三重态能隙( $\Delta E_{S-T}$ )。有机含非金属的供体-受体发光材料可能能够实现这点。这些材料的发射通常表征为供体-受体电荷转移(CT)型发射。这些供体-受体型化合物中HOMO与LUMO的空间分离通常产生小 $\Delta E_{S-T}$ 。这些状态可以包括CT状态。通常,供体-受体发光材料通过将电子供体部分(例如氨基或咪唑衍生物)与电子受体部分(例如含N的六元芳香族环)连接而构建。

[0051] 关于取代基术语的定义

[0052] 卤素或卤化物-如本文所用,包括氟,氯,溴和碘。

[0053] 烷基-包含直链和支链烷基。烷基的实例包括甲基,乙基,丙基,异丙基,正丁基,仲丁基,异丁基,叔丁基,正戊基,正己基,正庚基,正辛基,正壬基,正癸基,正十一烷基,正十二烷基,正十三烷基,正十四烷基,正十五烷基,正十六烷基,正十七烷基,正十八烷基,新戊基,1-甲基戊基,2-甲基戊基,1-戊基己基,1-丁基戊基,1-庚基辛基,3-甲基戊基。另外,烷基可以任选被取代。烷基链中的碳可被其它杂原子取代。在上述中,优选甲基,乙基,丙基,异丙基,正丁基,仲丁基,异丁基,叔丁基,正戊基和新戊基。

[0054] 环烷基-如本文所用包含环状烷基。优选的环烷基是含有4至10个环碳原子的环烷基,包括环丁基,环戊基,环己基,4-甲基环己基,4,4-二甲基环己基,1-金刚烷基,2-金刚烷基,1-降冰片基,2-降冰片基等。另外,环烷基可以任选被取代。环中的碳可被其它杂原子取代。

[0055] 链烯基-如本文所用,涵盖直链和支链烯基基团。优选的烯基是含有2至15个碳原子的烯基。链烯基的例子包括乙烯基,烯丙基,1-丁烯基,2-丁烯基,3-丁烯基,1,3-丁二烯基,1-甲基乙烯基,苯乙烯基,2,2-二苯基乙烯基,1,2-二苯基乙烯基,1-甲基烯丙基,1,1-二甲基烯丙基,2-甲基烯丙基,1-苯基烯丙基,2-苯基烯丙基,3-苯基烯丙基,3,3-二苯基烯丙基,1,2-二甲基烯丙基,1-苯基-1-丁烯基和3-苯基-1-丁烯基。另外,烯基可以是任选取代的。

[0056] 炔基-如本文所用,涵盖直链和支链炔基。优选的炔基是含有2至15个碳原子的炔基。另外,炔基可以是任选取代的。

[0057] 芳基或芳族基-如本文所用,考虑非稠合和稠合体系。优选的芳基是含有6至60个碳原子,更优选6至20个碳原子,更优选6至12个碳原子的芳基。芳基的例子包括苯基,联苯,



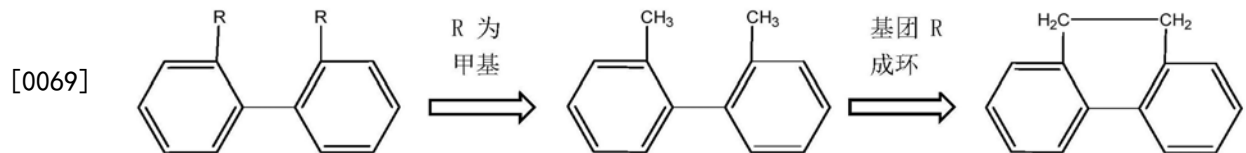
被一个或多个选自氘, 卤素, 烷基, 环烷基, 芳烷基, 烷氧基, 芳氧基, 氨基, 环状氨基, 甲硅烷基, 烯基, 环烯基, 杂烯基, 炔基, 芳基, 杂芳基, 酰基, 羰基, 羧酸基, 醚基, 酯基, 腈基, 异腈基, 硫烷基, 亚磺酰基, 磺酰基, 膦基及其组合取代。

[0065] 应当理解, 当将分子片段描述为取代基或以其他方式连接到另一部分时, 可根据它是否是片段 (例如苯基, 亚苯基, 萘基, 二苯并呋喃基) 或根据它是否是整个分子 (如苯, 萘, 二苯并呋喃) 来书写它的名称。如本文所用, 指定取代基或连接片段的这些不同方式被认为是等同的。

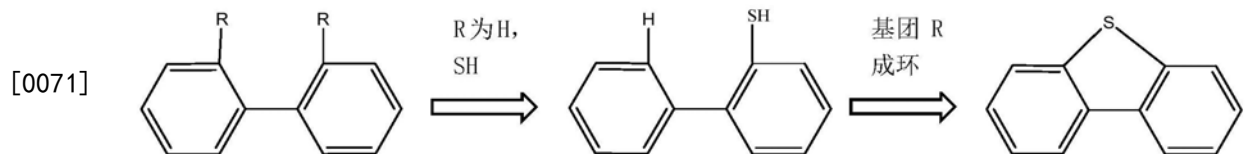
[0066] 在本公开中提到的化合物中, 氢原子可以被氘部分或完全替代。其他原子如碳和氮也可以被它们的其他稳定的同位素代替。由于其增强器件的效率和稳定性, 化合物中其它稳定同位素的替代可能是优选的。

[0067] 在本公开中提到的化合物中, 多(重)取代指包含二(重)取代在内, 直到高达最多的可用取代的范围。

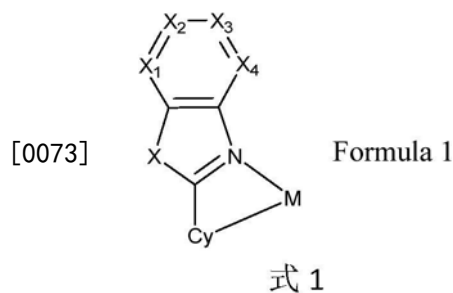
[0068] 在本公开中提到的化合物中, 相邻的取代基能任选地连接形成环的表述旨在被认为是指两个基团通过化学键彼此连接。这由下示例:



[0070] 此外, 相邻的取代基能任选地连接形成环的表述也旨在被认为是指, 在其中两个基团之一表示氢的情况下, 第二基团键合在氢原子键合至的位置处, 从而成环。这由下示例:



[0072] 根据本发明的一个实施例, 公开一种包含部分结构的金属络合物, 该部分结构由式1表示的:



[0074] 其中,

[0075] Cy是取代或未取代的具有5至24个芳族环原子的芳基或杂芳基;

[0076] Cy通过碳原子与M键合;

[0077] M选自Cu, Ag, Au, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, 和Pt;

[0078] X选自O, S, 和Se;

[0079]  $X_1, X_2, X_3,$  和  $X_4$  独立地选自N或CR;

[0080]  $X_1, X_2, X_3,$  和  $X_4$  中至少一个是N;

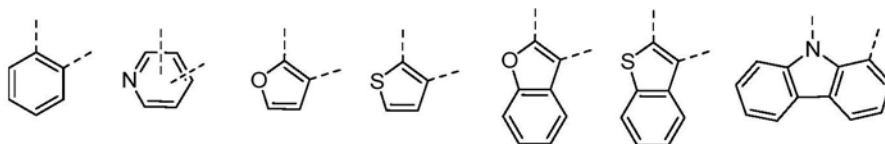
[0081] 其中R选自由以下组成的组:氢,氘,卤素,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷基,取代或未取代的具有3-20个环碳原子的环烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的杂烷基,取代或未取代的具有7-30个碳原子数的芳烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷氧基,取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳氧基,取代或未取代的具有2-20个碳原子的烯基,取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳基,取代或未取代的具有3-30个碳原子的杂芳基,取代或未取代的具有3-20个碳原子的烷硅基(alkylsilyl group),取代或未取代的具有6-20个碳原子的芳基硅烷基(arylsilyl group),取代或未取代的具有0-20个碳原子的胺基,酰基,羰基,羧酸基,酯基,腈基,异腈基,硫烷基,亚磺酰基,磺酰基,膦基,及其组合;

[0082] 两个相邻的取代基能任选地连接形成环;

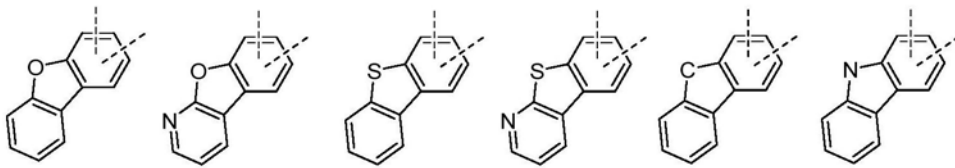
[0083] 在该实施例中,当Cy是取代的具有5至24个芳族环原子的芳基或杂芳基时,是指在具有5-24个芳环原子的芳基或杂芳基上可以有单取代,二取代,或者直到高达最多的可用取代。上述取代可各自独立地选自由以下组成的组:氘,卤素,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷基,取代或未取代的具有3-20个环碳原子的环烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的杂烷基,取代或未取代的具有7-30个碳原子数的芳烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷氧基,取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳氧基,取代或未取代的具有2-20个碳原子的烯基,取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳基,取代或未取代的具有3-30个碳原子的杂芳基,取代或未取代的具有3-20个碳原子的烷硅基,取代或未取代的具有6-20个碳原子的芳基硅烷基,取代或未取代的具有0-20个碳原子的胺基,酰基,羰基,羧酸基,酯基,腈基,异腈基,硫烷基,亚磺酰基,磺酰基,膦基,及其组合。

[0084] 根据本发明的另一个实施例,所述金属络合物中,金属选自Pt或Ir。

[0085] 根据本发明的另一个实施例,其中Cy具有选自以下组成的组中的部分结构:



[0086]



[0087] 在该实施例中,Cy包含所述组中的部分结构,是指对于所述组中所列的基团,Cy包含取代的或未取代的任一上述基团。当Cy是取代的上述基团时,是指在上述基团上可以有单取代,二取代,或者直到高达最多的可用取代。上述取代可各自独立地选自由以下组成的组:氘,卤素,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷基,取代或未取代的具有3-20个环碳原子的环烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的杂烷基,取代或未取代的具有7-30个碳原子数的芳烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷氧基,取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳氧基,取代或未取代的具有2-20个碳原子的烯基,取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳基,取代或未取代的具有3-30个碳原子的杂芳基,取代或未取代的具有3-

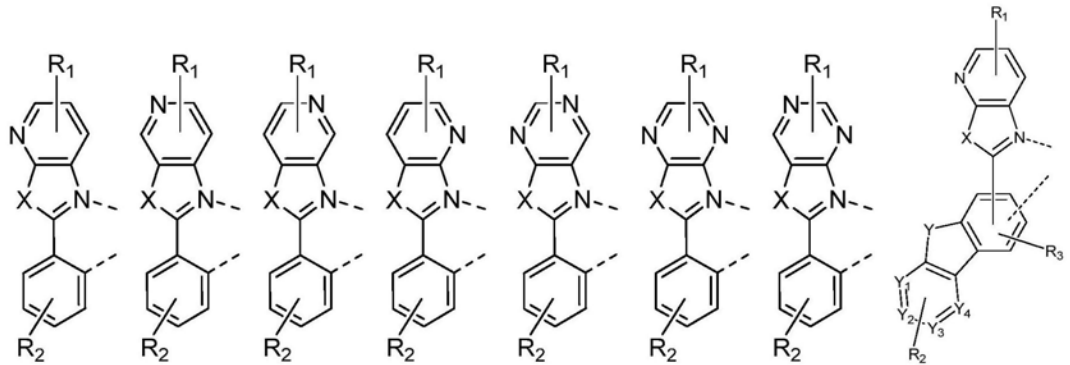
20 个碳原子的烷硅基,取代或未取代的具有6-20个碳原子的芳基硅烷基,取代或未取代的具有 0-20个碳原子的胺基,酰基,羰基,羧酸基,酯基,腈基,异腈基,硫烷基,亚磺酰基,磺酰基,膦基,及其组合。

[0088] 根据本发明的另一个实施例,其中所述络合物具有式 $M(L_a)_m(L_b)_n(L_c)_q$ , $L_b$ 和 $L_c$ 是与 M 配位的第二配体和第三配体, $L_b$ 和 $L_c$ 可以是相同或不同的;

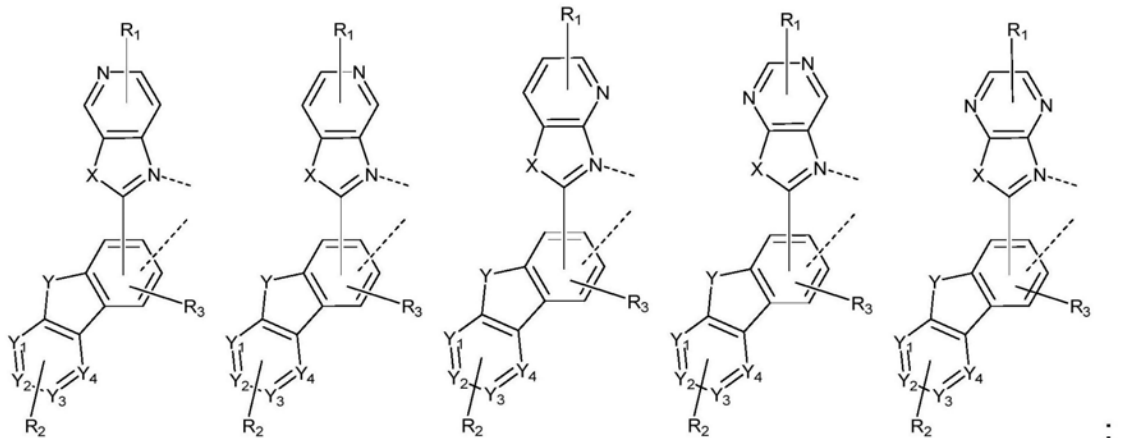
[0089]  $L_a, L_b,$  和  $L_c$  能任选地连接形成四齿配体或六齿配体;

[0090] 其中m是1,2,或3,n是0,1,或2,q是0,1,或2;m+n+q等于M的氧化态。

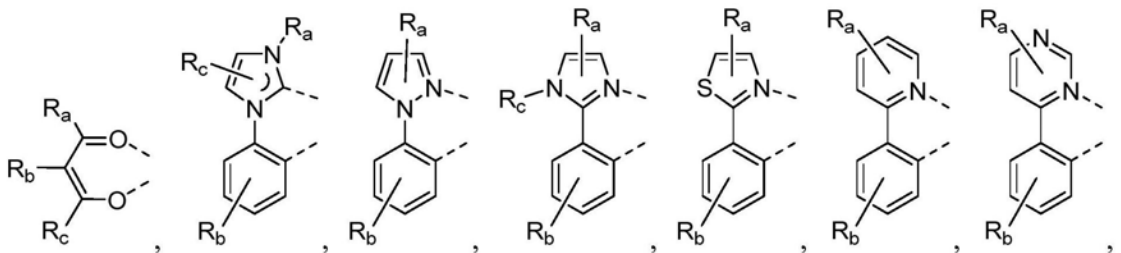
[0091] 根据本发明的另一个优选实施例, $L_a$ 独立地选自由以下组成的组:



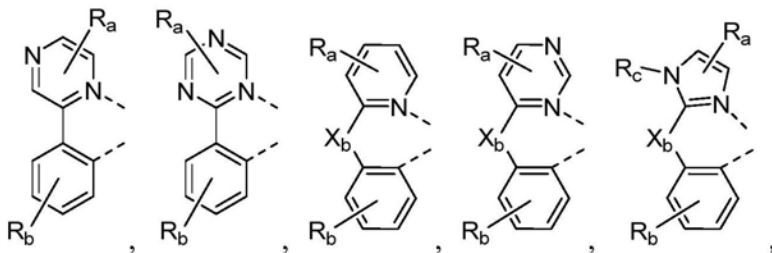
[0092]



[0093] 其中 $L_b$ 和 $L_c$ 独立地选自由以下组成的组:



[0094]



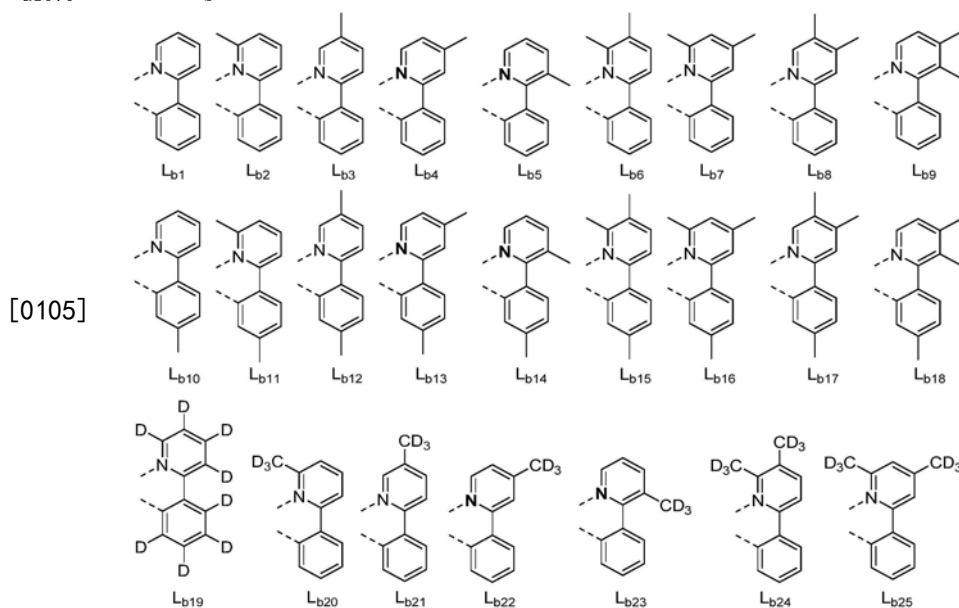
[0095] 其中

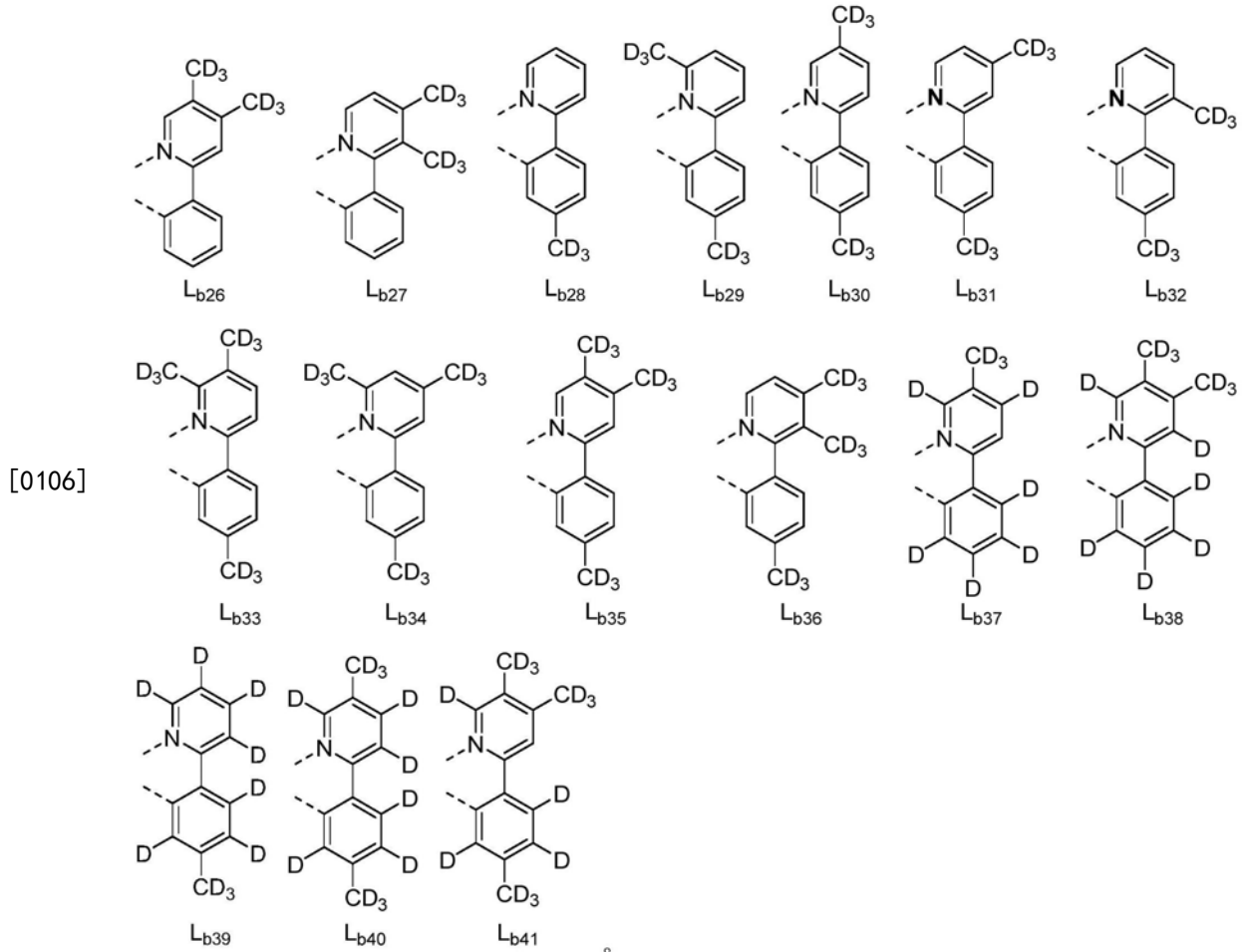
- [0096] Y选自0, S, Se, NR', CR''R'''组成的组;
- [0097] Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub>, Y<sub>4</sub>独立地选自N和CR'''';
- [0098] R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, 和R<sub>c</sub>可以表示单取代, 双取代, 三取代, 四取代或无取代;
- [0099] R', R'', R''', R''''', R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, 和R<sub>c</sub>各自独立地选自自由以下组成的组: 氢, 氘, 卤素, 取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷基, 取代或未取代的具有3-20个环碳原子的环烷基, 取代或未取代的具有1-20个碳原子的杂烷基, 取代或未取代的具有7-30个碳原子数的芳烷基, 取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷氧基, 取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳氧基, 取代或未取代的具有2-20个碳原子的烯基, 取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳基, 取代或未取代的具有3-30个碳原子的杂芳基, 取代或未取代的具有3-20个碳原子的烷硅基, 取代或未取代的具有6-20个碳原子的芳基硅烷基, 取代或未取代的具有0-20个碳原子的胺基, 酰基, 羰基, 羧酸基, 酯基, 腈基, 异腈基, 硫烷基, 亚磺酰基, 磺酰基, 膦基, 及其组合;

- [0100] X<sub>b</sub>选自自由以下组成的组: 0, S, Se, NR<sub>N1</sub>, CR<sub>C1</sub>R<sub>C2</sub>;
- [0101] 其中R<sub>N1</sub>, R<sub>C1</sub>和R<sub>C2</sub>各自独立地选自自由以下组成的组: 氢, 氘, 卤素, 取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷基, 取代或未取代的具有3-20个环碳原子的环烷基, 取代或未取代的具有1-20个碳原子的杂烷基, 取代或未取代的具有7-30个碳原子的芳烷基, 取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷氧基, 取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳氧基, 取代或未取代的具有2-20个碳原子的烯基, 取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳基, 取代或未取代的具有3-30个碳原子的杂芳基, 取代或未取代的具有3-20个碳原子的烷硅基, 取代或未取代的具有6-20个碳原子的芳基硅烷基, 取代或未取代的具有0-20个碳原子的胺基, 酰基, 羰基, 羧酸基, 酯基, 腈基, 异腈基, 硫烷基, 亚磺酰基, 磺酰基, 膦基, 及其组合;

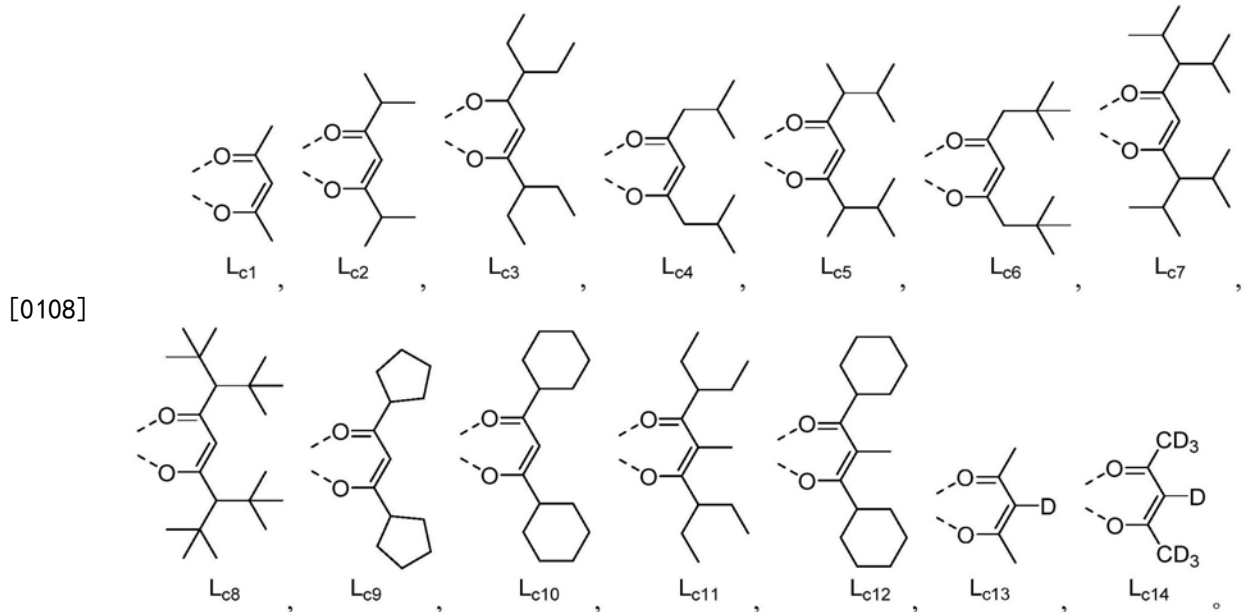
- [0102] 两个相邻取代基可任选地连接形成环。
- [0103] 根据本发明的另一个优选实施例, 其中L<sub>a</sub>选自自由L<sub>a1</sub>至L<sub>a1070</sub>组成的组, L<sub>a1</sub>至L<sub>a1070</sub>具体结构参见权利要求4所列。

- [0104] 根据本发明的一个优选实施例, 其中所述络合物具有式IrL<sub>a</sub>(L<sub>b</sub>)<sub>2</sub>, L<sub>a</sub>选自L<sub>a1</sub>至L<sub>a1070</sub>任一种, L<sub>b</sub>选自以下组成的组中的任一种或任两种:





[0107] 根据本发明的一个优选实施例,其中所述络合物具有式Ir(L<sub>a</sub>)<sub>2</sub>L<sub>c</sub>,L<sub>a</sub>选自L<sub>a1</sub>至L<sub>a1070</sub>任一种或任两种,L<sub>c</sub>选自以下组成的组中的任一种:

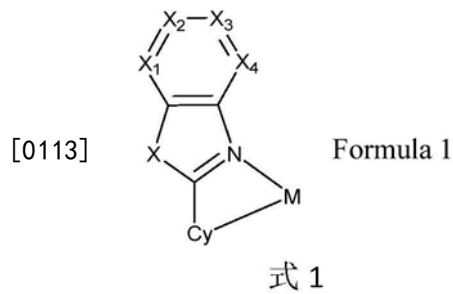


[0109] 根据本发明的一个实施例,还公开一种电致发光器件,包括:

[0110] 阳极,

[0111] 阴极,

[0112] 以及设置在阳极和阴极之间的有机层,有机层包含具有由式1表示的部分结构的金属络合物:



[0114] 其中

[0115] Cy是取代或未取代的具有5至24个芳族环原子的芳基或杂芳基;

[0116] Cy通过碳原子与M键合;

[0117] M选自Cu, Ag, Au, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, 和Pt;

[0118] X选自O, S, 和Se;

[0119] X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, 和X<sub>4</sub>独立地选自N或CR;

[0120] X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, 和X<sub>4</sub>中至少一个是N;

[0121] 其中R选自由以下组成的组:氢,氘,卤素,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷基,取代或未取代的具有3-20个环碳原子的环烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的杂烷基,取代或未取代的具有7-30个碳原子数的芳烷基,取代或未取代的具有1-20个碳原子的烷氧基,取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳氧基,取代或未取代的具有2-20个碳原子的烯基,取代或未取代的具有6-30个碳原子的芳基,取代或未取代的具有3-30个碳原子的杂芳基,取代或未取代的具有3-20个碳原子的烷硅基,取代或未取代的具有6-20个碳原子的芳基硅烷基,取代或未取代的具有0-20个碳原子的胺基,酰基,羰基,羧酸基,酯基,腈基,异腈基,硫烷基,亚磺酰基,磺酰基,膦基,及其组合;

[0122] 两个相邻的取代基能任选地连接形成环。

[0123] 根据本发明的一个实施例,所述器件中,所述有机层是发光层,所述金属络合物是发光材料。

[0124] 根据本发明的一个实施例,所述有机层还包含主体材料。

[0125] 根据本发明的一个实施例,所述有机层还包含至少两种主体材料。

[0126] 根据本发明的一个实施例,所述主体化合物包含至少一种选自以下组成的组中的化学基团:苯,联苯,咔唑,氮杂咔唑,吲哚咔唑,二苯并噻吩,二苯并呋喃,二苯并硒吩,三亚苯,芴,硅芴,萘,菲,吡啶,嘧啶,三嗪,喹唑啉,喹喔啉,氮杂二苯并噻吩,氮杂二苯并呋喃,氮杂二苯并硒吩,氮杂三亚苯,氮杂菲,及其组合。

[0127] 根据本发明的一个实施例,其中所述电致发光器件被并入选自以下组成的组的另一器件中:消费品,电子元件模块,有机发光装置和照明面板。

[0128] 根据本发明的另一实施例,还公开了一种化合物配方,其所述金属络合物,所述金属络合物的具体结构详见上述任一实施例。

[0129] 与其他材料组合

[0130] 本发明描述的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各种其它材料组合使用。这些材料的组合在美国专利申请US2016/0359122A1中第0132-0161段有



详细描述,其全部内容通过引用并入本文。其中描述或提及的材料是可以与本文所公开的化合物组合使用的材料的非限制性实例,并且本领域技术人员可以容易地查阅文献以鉴别可以组合使用的其它材料。

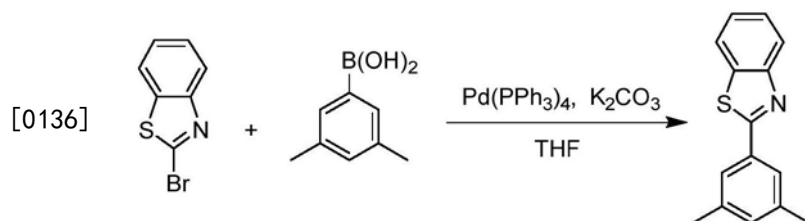
[0131] 本文描述为可用于有机发光器件中的具体层的材料可以与存在于所述器件中的多种其它材料组合使用。举例来说,本文所公开的发光掺杂剂可以与多种主体、输送层、阻挡层、注入层、电极和其它可能存在的层结合使用。这些材料的组合在专利US2015/0349273A1中的第0080-0101段有详细描述,其全部内容通过引用并入本文。其中描述或提及的材料是可以与本文所公开的化合物组合使用的材料的非限制性实例,并且本领域技术人员可以容易地查阅文献以鉴别可以组合使用的其它材料。

[0132] 在材料合成的实施例中,除非另外说明,否则所有反应都在氮气保护下进行。所有反应溶剂都无水并且按从商业来源原样使用。合成产物使用本领域常规的一种或多种设备(包括但不限于Bruker的核磁共振仪,SHIMADZU的液相色谱仪、液相色谱-质谱联用仪、气相色谱-质谱联用仪、差示扫描量热仪,上海棱光技术的荧光分光光度计,武汉科思特的电化学工作站,安徽贝意克的升华仪等),以本领域技术人员熟知的方法进行了结构确认和特性测试。在器件的实施例中,器件的特性也是使用本领域常规的设备(包括但不限于Angstrom Engineering生产的蒸镀机,苏州弗士达生产的光学测试系统、寿命测试系统,北京量拓生产的椭偏仪等),以本领域技术人员熟知的方法进行测试。由于本领域技术人员均知晓上述设备使用、测试方法等相关内容,能够确定地、不受影响地获得样品的固有数据,因此上述相关内容在本篇专利中不再展开赘述。

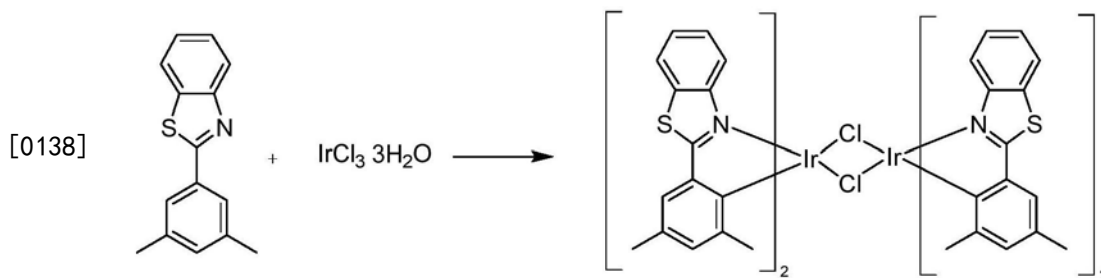
[0133] 材料合成实施例

[0134] 本发明化合物的制备方法不做限制,典型但非限制地以下述化合物为示例,其合成路线和制备方法如下:

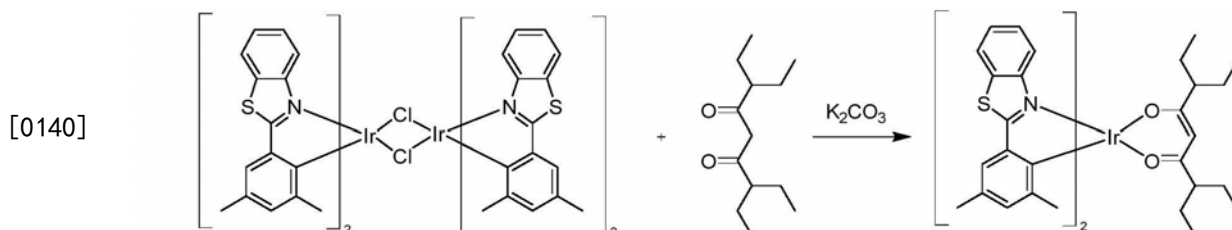
[0135] 化合物A的合成



[0137] 2-(3,5-二甲基苯基)苯并[d]噻唑的合成。在一个2L三口瓶中,将2-溴苯并[d]噻唑(40g, 186mmol), (3,5-二甲基苯基)硼酸(33.6g, 224mmol), 四(三苯基膦)钯(0)(10.8g, 9mmol)和碳酸钾(77.2g, 560mmol)加入到800mL THF中。所得混合物用氮气脱气5min并在氮气下加热回流过夜。冷至室温后,反应混合物用硅藻土过滤,并用水和乙酸乙酯洗涤硅藻土。滤液分液并用乙酸乙酯萃取水相。有机相合并后用无水硫酸钠干燥并旋蒸除去溶剂。旋蒸残余物通过快速柱色谱法纯化(洗脱剂:EA/PE=1/200, v/v)得到白色固体2-(3,5-二甲基苯基)苯并[d]噻唑(6.0g, 13.5%)。

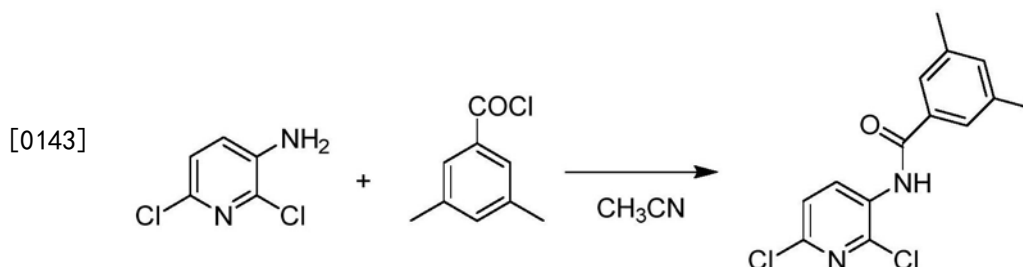


[0139] 铱二聚体的合成。2-(3,5-二甲基苯基)苯并[d]噻唑(3.0g,12.5mmol),三水合三氯化铱(883mg,2.506mmol),2-乙氧基乙醇(60mL)和水(20mL)混合后在氮气下回流24h。冷至室温后,减压除去溶剂得到铱二聚体。未经进一步纯化而直接用于下一步。

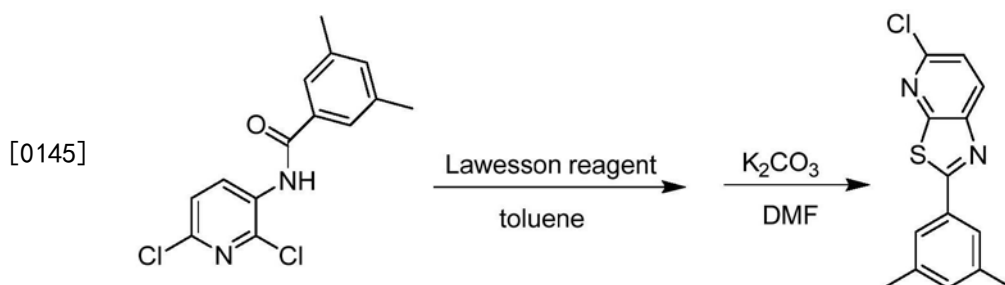


[0141] 化合物A的合成。二聚体(1.25mmol),3,7-二乙基壬烷-4,6-二酮(1.73g,8.16mmol),碳酸钾(1.6g,12.05mmol),和2-乙氧基乙醇(20mL)在氮气下室温下搅拌24h。析出的沉淀通过硅藻土过滤并用乙醇洗涤。向所得固体加入二氯甲烷并收集滤液。加入乙醇并将所得溶液浓缩,但并不浓缩干。过滤之后得到2.0g产物。所得产物分子质量880,经确认为目标产物。

[0142] 化合物 $\text{Ir}(\text{L}_{a46})_2(\text{L}_{c3})$ 的合成

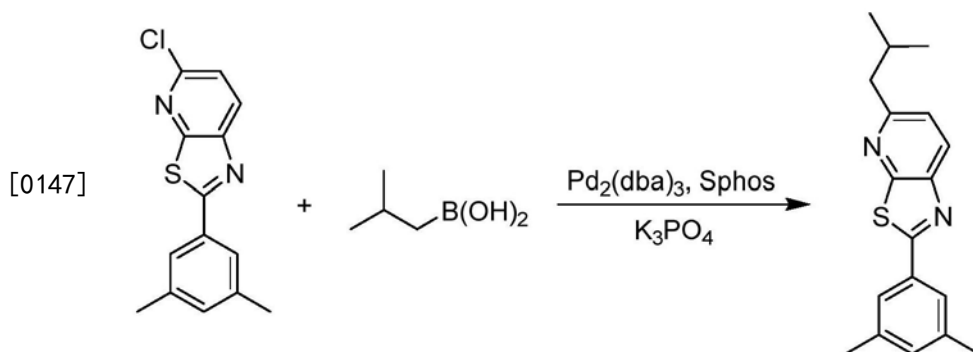


[0144] N-(2,6-二氯吡啶-3-基)-3,5-二甲基苯甲酰胺的合成。在一个2L两口瓶中将3,5-二甲基苯甲酰氯(45.5g,269mmol)溶于600mL乙腈。该溶液用氮气脱气5min之后分批加入2,6-二氯吡啶-3-胺(40g,245mmol)。所得混合物在70℃下加热12h。冷至室温后,反应溶液中析出的沉淀用过滤收集并用甲醇洗涤后得到白色固体N-(2,6-二氯吡啶-3-基)-3,5-二甲基苯甲酰胺(24g,33.2%)。

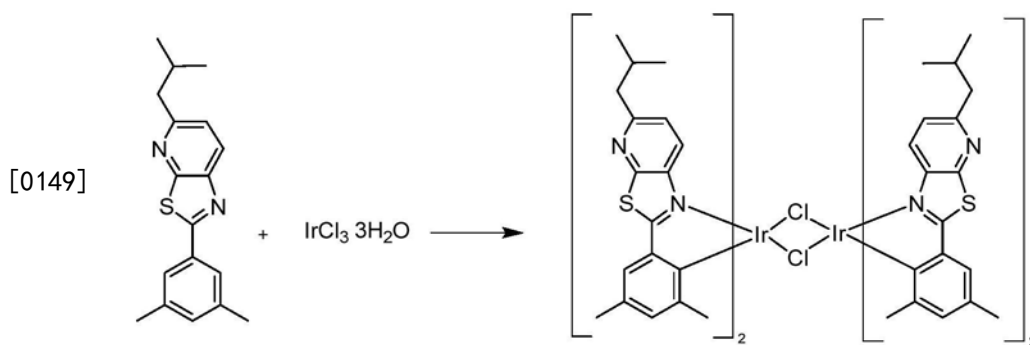


[0146] 5-氯-2-(3,5-二甲基苯基)噻唑并[5,4-b]吡啶的合成。N-(2,6-二氯吡啶-3-基)-

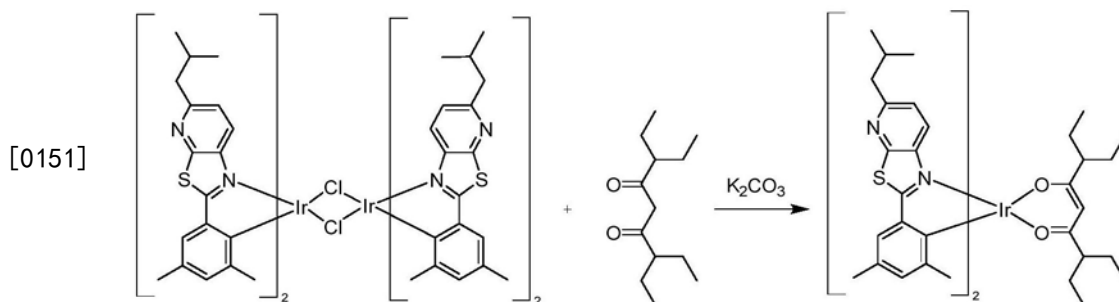
3,5-二甲基苯甲酰胺 (24g, 81.6mmol), 劳森试剂 (49g, 122.5mmol) 和甲苯 (1L) 在氮气下回流5h。冷至室温后, 减压除去溶剂。之后向所得残余物加入碳酸钾 (33.7g, 244.8mmol) 和DMF (1L)。所得混合物加热到160°C。待TLC显示反应完成后, 反应液冷至室温并加入1L水。分液并用乙酸乙酯萃取水相。合并有机相, 用无水硫酸钠干燥并旋干。所得残余物通过快速柱色谱法纯化 (洗脱剂: EA/PE=1/50, v/v) 得到白色固体5-氯-2-(3,5-二甲基苯基) 噻唑并[5,4-b]吡啶 (10g, 44.6%)。



[0148] 2-(3,5-二甲基苯基)-5-异丁基噻唑并[5,4-b]吡啶的合成。在一个250mL三口瓶中, 在室温下将5-氯-2-(3,5-二甲基苯基)噻唑并[5,4-b]吡啶 (5.5g, 18.5mmol), 异丁基硼酸 (3.78g, 37.1 mmol), 三(二亚苄基丙酮)二钯(0) (847mg, 0.925mmol), 2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基-1,1'-联苯 (1.52mg, 3.7mmol) 和磷酸钾 (11.7g, 55.5mmol) 加入到100mL甲苯中。所得混合物用氮气脱气5min并在氮气下回流过夜。冷至室温后, 反应混合物通过硅藻土过滤, 并用水和乙酸乙酯洗涤硅藻土。分液并用乙酸乙酯萃取水相。收集有机相, 用无水硫酸钠干燥并旋干。所得残余物通过快速柱色谱法纯化 (洗脱剂: EA/PE=1/25, v/v) 得到无色油状物2-(3,5-二甲基苯基)-5-异丁基噻唑并[5,4-b]吡啶 (3g, 54.8%)。



[0150] 铱二聚体的合成。2-(3,5-二甲基苯基)-5-异丁基噻唑并[5,4-b]吡啶 (1.6g, 5.4mmol), 三水合三氯化铱 (635mg, 1.8mmol), 2-乙氧基乙醇 (35mL) 和水 (10mL) 在氮气下回流 24h。冷至室温后, 减压除去溶剂得到铱二聚体。未经进一步纯化而直接用于下一步。



[0152] 化合物  $\text{Ir}(\text{L}_{a46})_2(\text{L}_{c3})$  的合成。二聚体 (0.9mmol), 3,7-二乙基壬烷-4,6-二酮 (1.9g, 9mmol), 碳酸钾 (1.24g, 9mmol) 和 2-乙氧基乙醇 (50mL) 在氮气下室温搅拌 24h。析出的沉淀通过硅藻土过滤并用乙醇洗涤。向所得固体加入二氯甲烷并收集滤液。加入乙醇并将所得溶液浓缩, 但并不浓缩干。过滤之后得到 1.0g 产品。产物的分子质量是 994, 确认为目标产物。

[0153] 本领域技术人员应该知晓, 上述制备方法只是一个示例性的例子, 本领域技术人员能够通过对其改进从而获得本发明的其他化合物结构。

[0154] 器件实施例

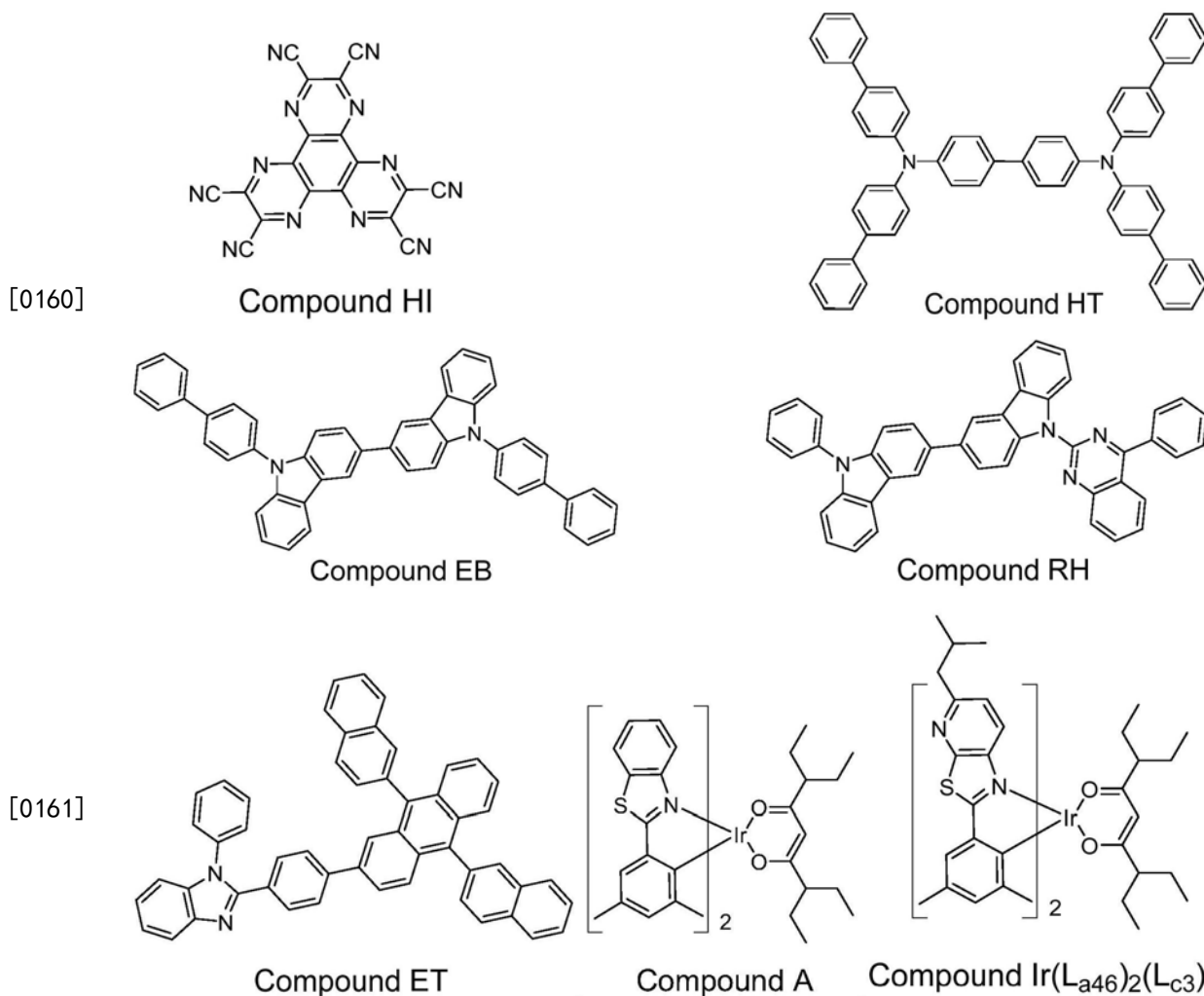
[0155] 首先, 清洁具有 120nm 厚铟锡氧化物 (ITO) 阳极的玻璃基板, 然后用氧等离子体和 UV 臭氧处理。处理后, 将基板在手套箱中烘干以除去水分。然后将基板安装在基板支架上并装入真空室中。下面指定的有机层, 在真空度约为  $10^{-8}$  托的情况下以 0.2-2 埃/秒的速率通过热真空蒸镀依次在 ITO 阳极上进行来蒸镀。化合物 HI 用作空穴注入层 (HIL)。化合物 HT 用作空穴传输层 (HTL)。化合物 EB 用作电子阻挡层 (EBL)。然后将本发明的化合物或比较化合物掺杂在主体化合物 RH 中作为发光层 (EML)。在发光层上, 化合物 ET 和 8-羟基喹啉-锂 (Liq) 的混合物蒸镀作为电子传输层 (ETL)。最后, 蒸镀 1nm 厚度的 8-羟基喹啉-锂 (Liq) 作为电子注入层, 并且蒸镀 100nm 的铝作为阴极。然后将该器件转移回手套箱, 并用玻璃盖和吸湿剂封装以完成该器件。

[0156] 详细的器件层结构和厚度如下表所示。用于该器件的某些层的材料是不止一种的, 它们是通过以所述重量比掺杂不同的化合物而获得的。

[0157] 表 1 器件实施例的器件结构

器件编号	HIL	HTL	EBL	EML	ETL
[0158] 实施例 1	化合物 HI (100 Å)	化合物 HT (400 Å)	化合物 EB (50 Å)	化合物 RH: 化合物 $\text{Ir}(\text{L}_{a46})_2(\text{L}_{c3})$ (93:7) (400 Å)	化合物 ET:Liq (35:65) (350 Å)
比较例 1	化合物 HI (100 Å)	化合物 HT (400 Å)	化合物 EB (50 Å)	化合物 RH: 化合物 A (93:7) (400 Å)	化合物 ET:Liq (35:65) (350 Å)

[0159] 器件中使用的材料结构如下所示:



[0162] 在不同电流密度和电压下测量器件的IVL和寿命。在1000尼特下，测量外部量子效率 (EQE),  $\lambda_{\max}$ , 半高全宽 (FWHM) 和CIE数据。从7500尼特的初始亮度开始以恒定电流测试寿命。

[0163] 表2器件数据

[0164]

器件编号	CIE (x, y)	$\lambda_{\max}$ (nm)	FWHM (nm)	EQE (%)	LT95 (h)
实施例1	(0.561, 0.436)	581	45	17	51
比较例1	(0.516, 0.482)	567	59	15	18

[0165] 讨论:

[0166] 从表2数据能够清楚看出，本发明化合物的器件性能优于比较化合物。本发明化合物显示出更饱和的颜色。本发明化合物的FWHM比较化合物的FWHM要窄得多 (45nm vs. 59 nm)。此外，本发明化合物具有比较化合物更高的EQE (17% vs. 15%)。本发明化合物还显示了比较化合物长得多器件寿命 (51h vs. 18h)。因此，通过引入氮原子到本发明配体的顶部苯环，显著地改善了器件性能，使得该化合物更适合于商业应用。

[0167] 应当理解，这里描述的各种实施例仅作为示例，并无意图限制本发明的范围。因此，如本领域技术人员所显而易见的，所要求保护的本发明可以包括本文所述的具体实施例和优选实施例的变化。本文所述的材料和结构中的许多可以用其它材料和结构来取代，而不脱离本发明的精神。应理解，关于本发明为何起作用的各种理论无意为限制性的。

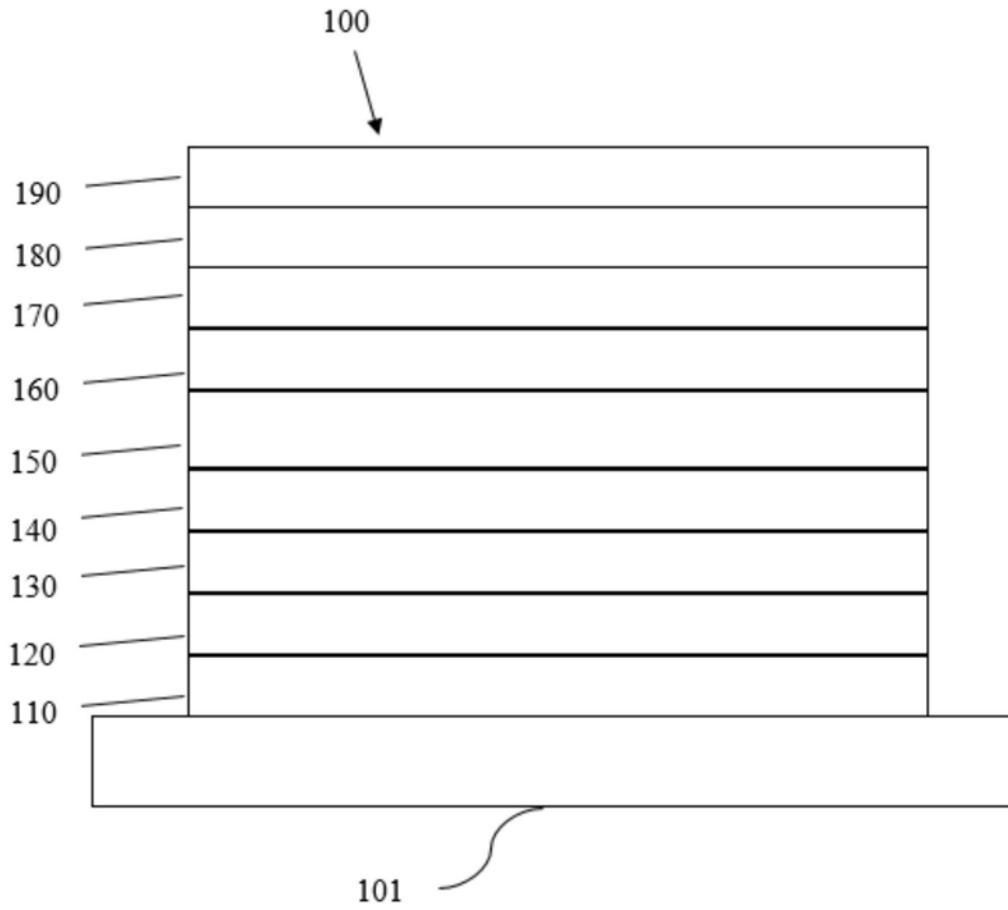


图1

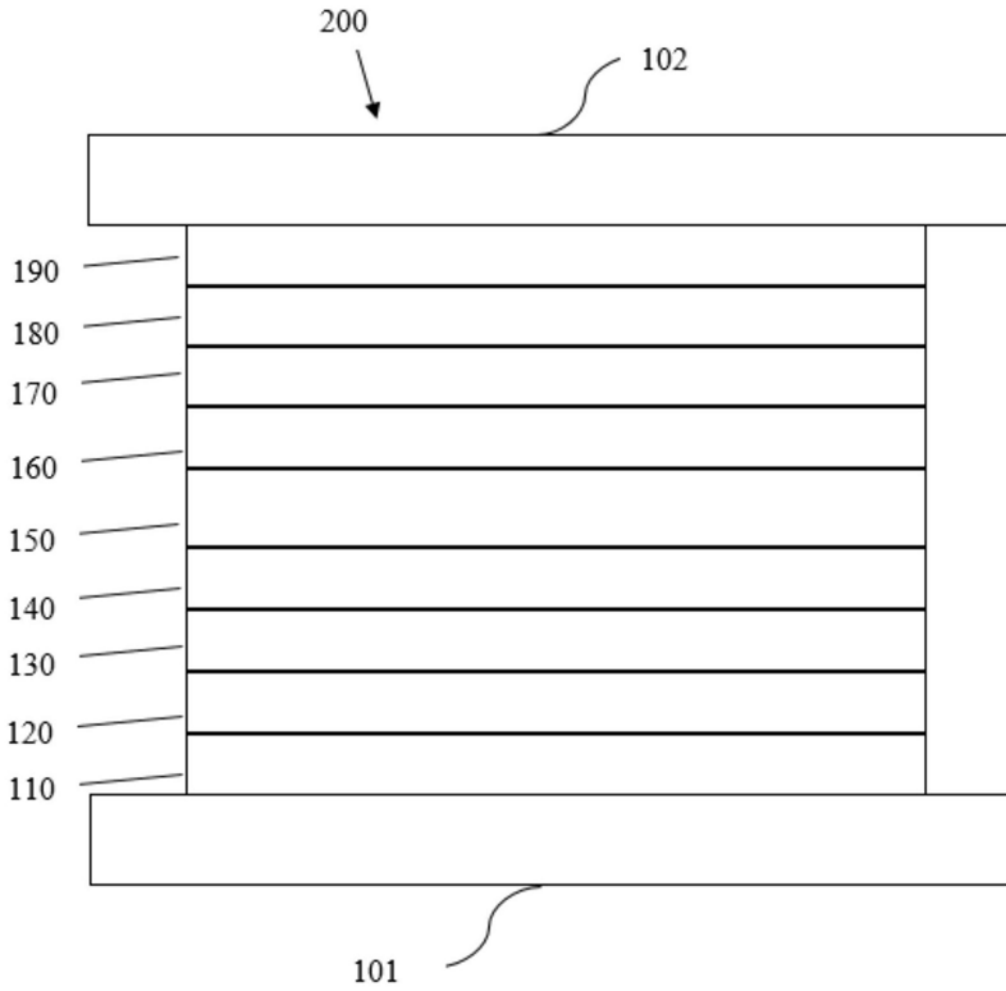


图2

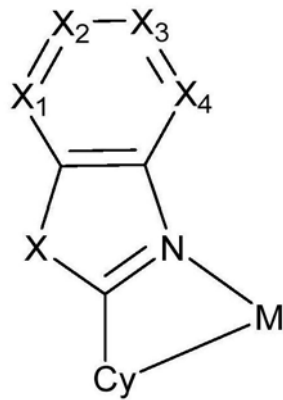


图3