

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510002015.2

[43] 公开日 2006年7月19日

[11] 公开号 CN 1803970A

[22] 申请日 2005.1.12

[21] 申请号 200510002015.2

[71] 申请人 财团法人工业技术研究院

地址 台湾省新竹县竹东镇中兴路四段195号

[72] 发明人 沈国晖 叶树棠 黄贺隆 沈义和

朱妙采 谢添寿

[74] 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所

代理人 刘新宇

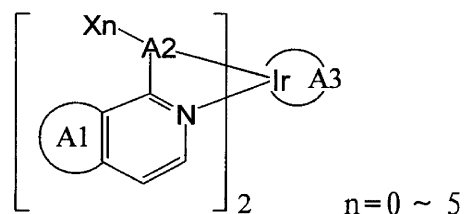
权利要求书 3 页 说明书 14 页 附图 1 页

[54] 发明名称

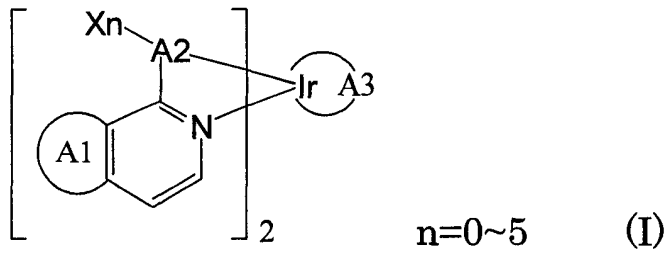
有机金属络合物及包括该有机金属络合物的
有机电激发光装置

[57] 摘要

本发明提供一种有机金属络合物及包括该有机金属络合物的有机电激发光装置。本发明提供的有机金属络合物，具有如右式所述结构，其中 A1 包括取代或未取代的杂芳环；A2 包括取代或未取代的芳香环；A3 为乙酰丙酮基或吡啶- α -羧酸基；以及 X 选自氟、三氟甲基、烷氧基、烷硫基及胺基所组成的族群。本发明提供的包括该有机金属络合物的有机电激发光装置。本发明制作的有机电激发光装置具有低驱动电压、高效率的元件优越性。



1、一种有机金属络合物，其特征在于具有下列化学式(I)：



其中

A1 包括取代或未取代的杂芳环；

A2 包括取代或未取代的芳香环；

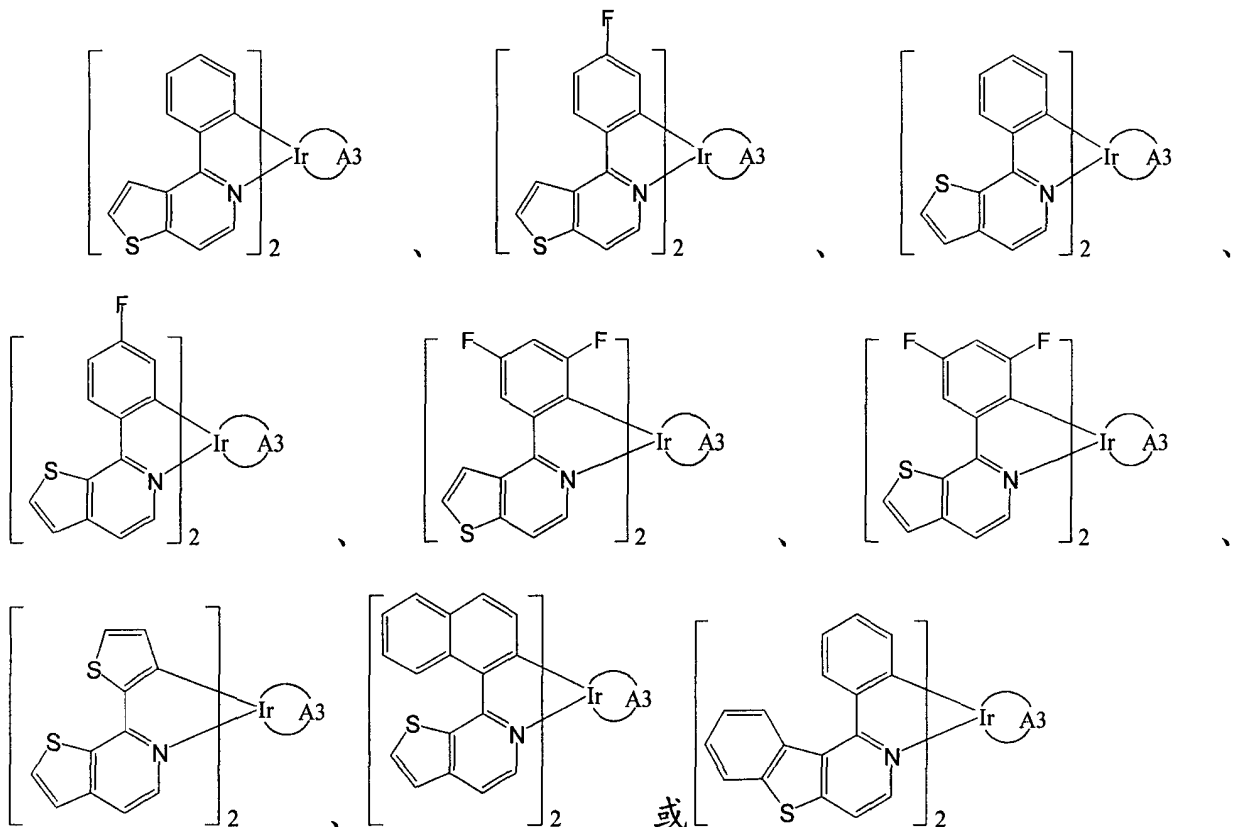
A3 为乙酰丙酮基或吡啶- α -羧酸基；以及

X 是择自氟、三氟甲基、烷氧基、烷硫基、氨基之一或所组成的族群。

2、根据权利要求 1 所述的有机金属络合物，其特征在于 A1 更包括噻吩基、苯噻吩基、呋喃基或吡啶基。

3、根据权利要求 1 所述的有机金属络合物，其特征在于 A2 更包括苯、苯噻吩或萘。

4、根据权利要求 1 所述的有机金属络合物，其特征在于该络合物包括



其中

A3 为乙酰丙酮基或吡啶- α -羧酸基。

5、根据权利要求1所述的有机金属络合物，其特征在于该络合物为一发光材料。

6、根据权利要求1所述有机金属络合物，其特征在于该络合物为一橘色磷光掺入物。

7、一种有机电激发光装置，其特征在于包括：

一对电极；以及

一有机发光介质层，设置于该对电极之间，其特征在于该有机发光介质层包括根据权利要求1所述的有机金属络合物。

8、根据权利要求7所述的有机电激发光装置，其特征在于该有机发光介质层包括一发光层，且该发光层包括该有机金属络合物。

9、根据权利要求8所述的有机电激发光装置，其特征在于该有机金属络合物作为橘光掺入物材料。

10、根据权利要求7所述的有机电激发光装置，其特征在于该有机发光介质层更包括一空穴传递层、一空穴阻挡层、一电子传输层或一缓冲层。

11、根据权利要求7项所述之有机电激发光装置，其特征在于该有机电激发光装置的驱动电压介于4.66~5.55伏特。

12、根据权利要求7所述的有机电激发光装置，其特征在于该有机电激发光装置的发光亮度介于220~400cd/m²。

13、根据权利要求7所述的有机电激发光装置，其特征在于该有机电激发光装置的发光亮度介于20~45cd/A。

14、根据权利要求7所述的有机电激发光装置，其特征在于该有机电激发光装置的发光效率介于12.4~26.1lm/W。

15、根据权利要求7项所述的有机电激发光装置，其特征在于该有机电激发光装置的色纯度为 $x=0.47\sim 0.50$, $y=0.49\sim 0.51$ 。

16、根据权利要求7项所述的有机电激发光装置，其特征在于该有机

电激发光装置的发光波长介于 560~580nm。

有机金属络合物及包括该有机金属络合物的有机电激发光装置

技术领域

本发明涉及一种有机金属络合物，特别涉及一种用于有机电激发光装置的有机金属络合物。

背景技术

1962年 Pope 等人以蒽为单晶外加电压而发光，开启了有机电激发光的研究。1982年 Kodak 公司的 Tan 等人以蒸镀方式，制作双层式有机薄膜装置，其在亮度和效率上均有大幅改善，进而引发各界后续的研究。有机金属络合物在有机电激发光装置的应用，在 1980 年代就已在光电化学的领域崭露头角，包含了以 Pt(II)、Ru(II)、Os(II)、Eu(III)及 Ir(III)等为中心金属的络合物，而其中 Ir(III)在有机电激发光装置的应用最为广泛。

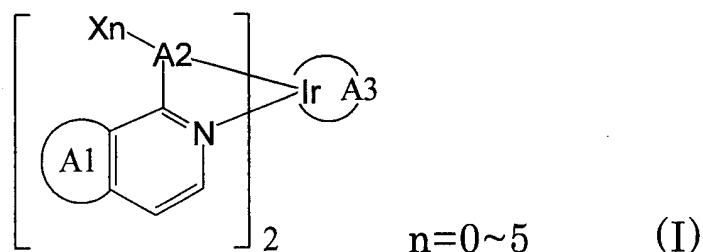
最早期的红光磷光掺杂络合物，如 M. E. Thompson 及 S. R. Forrest 在文献 Nature, 395, 1988, 151 - 154 所披露的，是以 Pt 为中心金属形成的络合物 PtOEP，发光波长为 650nm，量子效率为 1.3%，在 100cd/A 的电流密度下所得到的发光强度为 0.15lm/W，当时，可说是极为新颖的高效率红光材料，其后 M. E. Thompson 又在 2001 年发表文献（参阅 J. Am. Chem. Soc.2001, 123, 4304 - 4312），公开了许多类型的有机铱(Iridium)掺杂客体络合物，其发光波长跨越了红光、绿光及蓝光，而于 2003 年又发表了有机铱络合物在 facial 和 meridional 两种异构物的特异性（参阅 J. Am. Chem. Soc.2003, 125, 7377 - 7387），说明两者在效率及寿命上的显著差异，也引发了各界的热烈研究。有关有机铱络合物在有机发光装置的应用很多，相关文献可参阅美国专利早期公开第 2002024293 号、2002034656 号、2002045061 号、

2003017361号、2003092935号、2003102800号、2004053071号、2004102632号、2004086743号及2004110031号等，或是日本专利早期公开第2002226495号、2002338588号、2003109758号、2003113246号、2003119179号、2003123982号、2003147021号、2003171391号、2003206320号、2003253128号、2003253129号、2003253145号及2004111379号等，以及世界专利早期公开第2004026886号、2004028217号、2004037836号、2004048395号及2004055130号等。

有机铱金属络合物种类很多，如欧洲专第1434286号所揭示的，针对一系列与乙酰丙酮(acetyl acetone)相似配位基的有机铱络合物做研究。另如美国专利第2002024293号所揭示的有机铱络合物，为蓝色磷光材料，发射波长(λ_{\max})约大于500nm，其外部量子效率大于5%。在磷光有机铱络合物的掺杂客体中，橘光光色较不被重视，相关化合物如 $\text{Bt}_2\text{Ir}(\text{acac})$ ，其 λ_{\max} 约在560nm左右，可参阅Thompson等人所发表的相关文献(J. Am. Chem. Soc.2001, 123, 4304 - 4312)，又如世界专利第2003040250中所公开，其橘光范围的发光波长约在570nm。

发明内容

本发明提供一种有机金属络合物，具有下列化学式(I)：

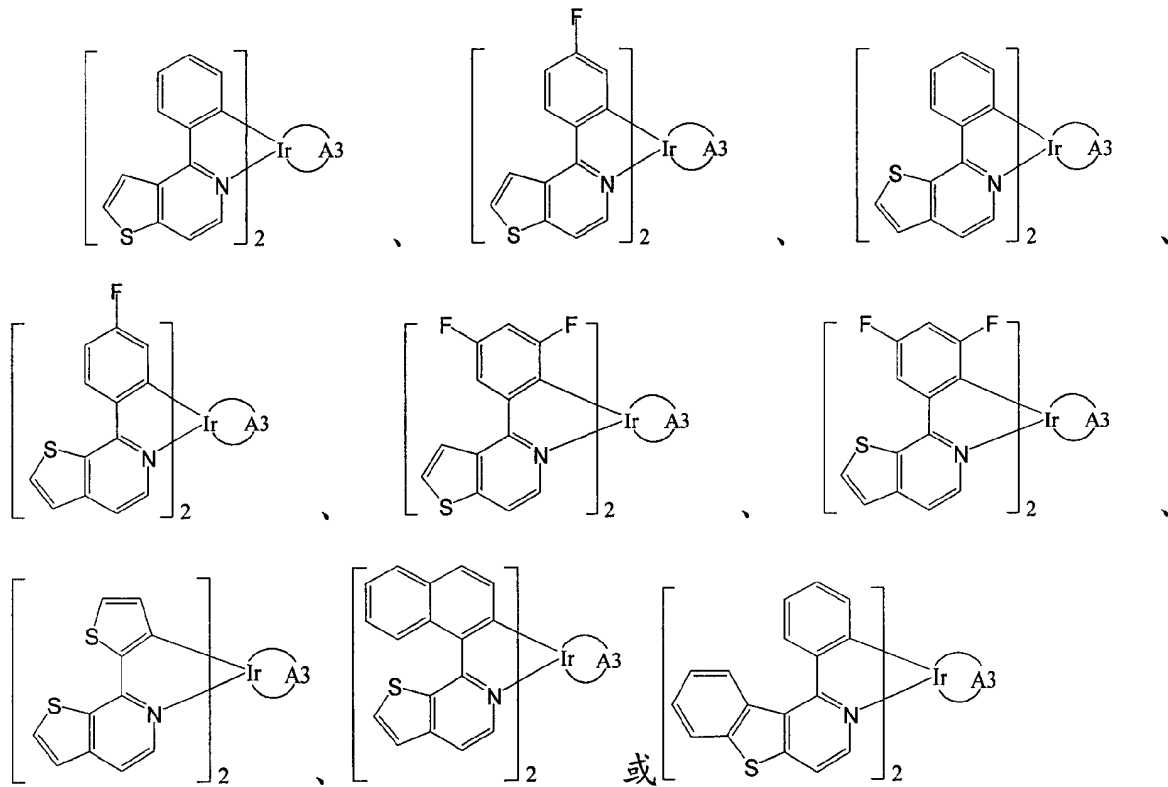


其中 A1 包括取代或未取代的杂芳环；A2 包括取代或未取代的芳香环；A3 为乙酰丙酮基或吡啶- α -羧酸基；以及 X 是选自氟、三氟甲基、烷氧基、烷硫基及胺基所组成的族群。

本发明提供的有机金属络合物, A1 更包括噻吩基、苯噻吩基、呋喃基或吡啶基。

本发明提供的有机金属络合物, A2 更包括苯、苯噻吩或萘。

本发明提供的有机金属络合物, 其中该络合物包括



其中

A3 为乙酰丙酮基或吡啶- α -羧酸基。

本发明提供的有机金属络合物, 其中该络合物为一发光材料。

本发明提供的有机金属络合物, 其中该络合物为一橘色磷光掺入物。

本发明另提供一种有机电激发光装置, 其包括一对电极, 以及一有机发光介质层, 设置于该对电极之间, 其中该有机发光介质层包括一如上述化学式(I)所述的有机金属络合物。

本发明提供的有机电激发光装置, 其中该有机发光介质层包括一发光层, 且该发光层包括该有机金属络合物。

本发明提供的有机电激发光装置, 其中该有机金属络合物作

为橘光掺入物(dopant)材料。

本发明提供的有机电激发光装置,其中该有机发光介质层更包括一空穴传递层、一空穴阻挡层、一电子传输层或一缓冲层。

本发明提供的有机电激发光装置,其中该有机电激发光装置的驱动电压介于4.66~5.55伏特。

本发明提供的有机电激发光装置,其中该有机电激发光装置的发光亮度介于220~400cd/m²。

本发明提供的有机电激发光装置,其中该有机电激发光装置额发光亮度介于20~45cd/A。

本发明提供的有机电激发光装置,其中该有机电激发光装置的发光效率介于12.4~26.1lm/W。

本发明提供的有机电激发光装置,其中该有机电激发光装置的色纯度为x=0.47~0.50, y=0.49~0.51。

本发明提供的有机电激发光装置,其中该有机电激发光装置的发光波长介于560~580nm。

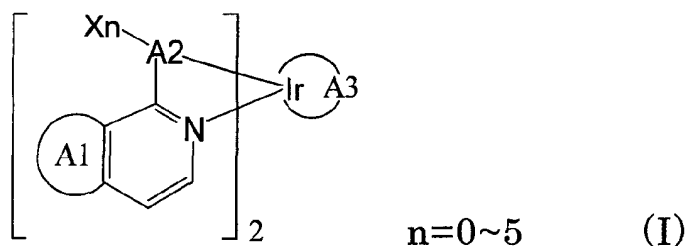
本发明制作的有机电激发光装置具有低驱动电压、高效率的元件优越性。

附图说明

图1是显示本发明有机电激发光装置结构的剖面示意图。

具体实施方式

本发明提供一种有机金属络合物,具有化学式(I):



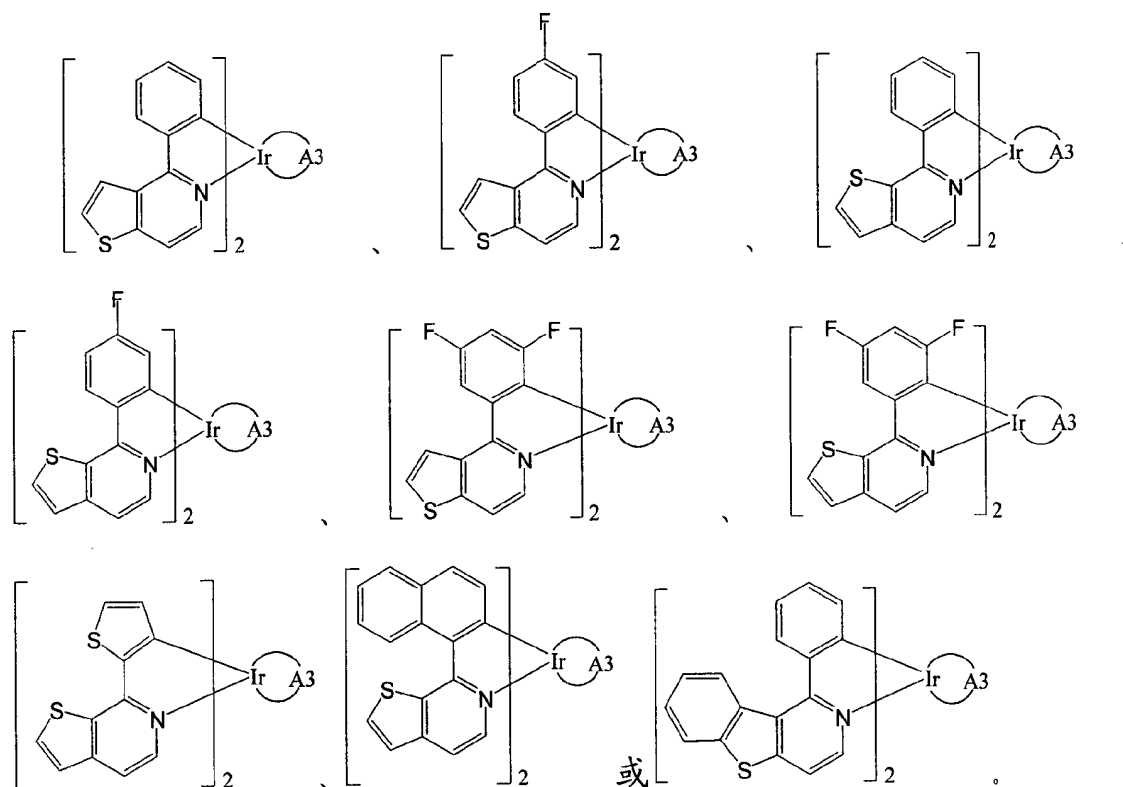
在化学式(I)中, A1为取代或未取代的杂芳环, 包括噻吩基、苯噻吩基、呋喃基或吡啶基, 较佳为噻吩基或苯噻吩基。

A2为取代或未取代的芳香环, 包括苯、苯噻吩或萘。

A3为乙酰丙酮基或吡啶- α -羧酸基。

X则包括氟、三氟甲基、烷氧基、烷硫基或胺基。

以下列举出本发明有机金属络合物的特定实例:



在上述化合物中, A3为乙酰丙酮基或吡啶- α -羧酸基。

化学式(I)可由下述方式合成, 首先, 依一般有机合成工艺先合成出有机金属络合物的配位基化合物, 例如苯基噻吩并吡啶、萘基噻吩并吡啶或苯基苯噻吩并吡啶。接着, 混合配位基化合物、金属卤化物、溶剂及去离子水置于反应瓶中, 其中该金属卤化物例如为水合三氯化铱($\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 溶剂例如为 2-乙氧基乙醇(2-ethoxy ethanol), 加热回流反应 45~50 小时, 之后, 使反应溶液冷却至室温, 过滤, 收集固体, 再以少量例如为水或甲醇的溶剂清洗, 干燥, 得到有机金属双体, 接着, 混合有机金属双体与

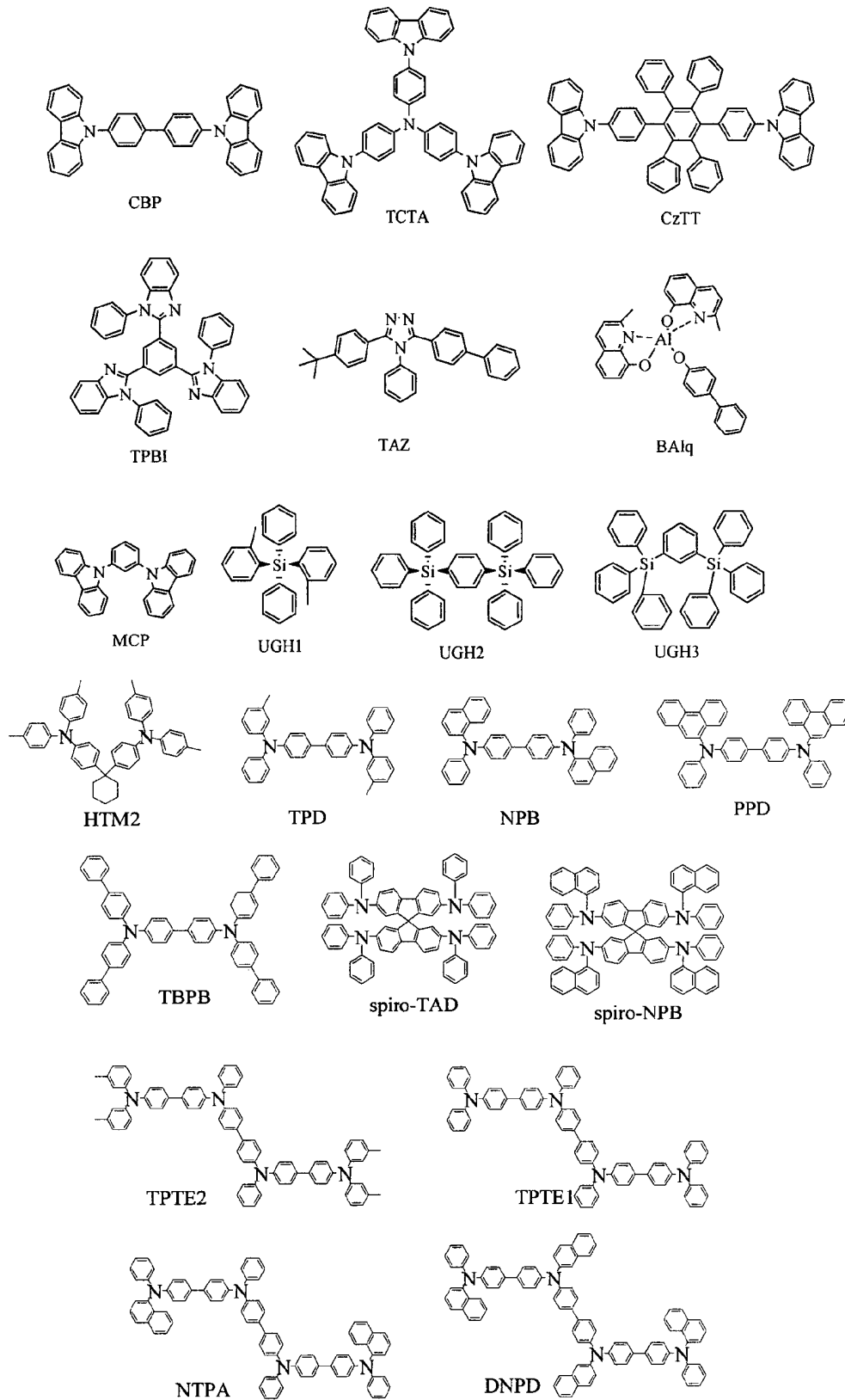
例如为碳酸钠(Na_2CO_3)的盐类、双牙辅助基团及例如为 2-乙氧基乙醇的溶剂置于反应瓶中,加热搅拌反应 20~25 小时,其中该双牙辅助基团例如为乙酰丙酮基或吡啶- α -羧酸基,之后,使反应溶液冷却至室温,过滤,收集固体,再以少量例如为水或甲醇的溶剂清洗,干燥,即可获得由两个配位基化合物与一个双牙辅助基团所形成的有机金属络合物(化学式(I))。

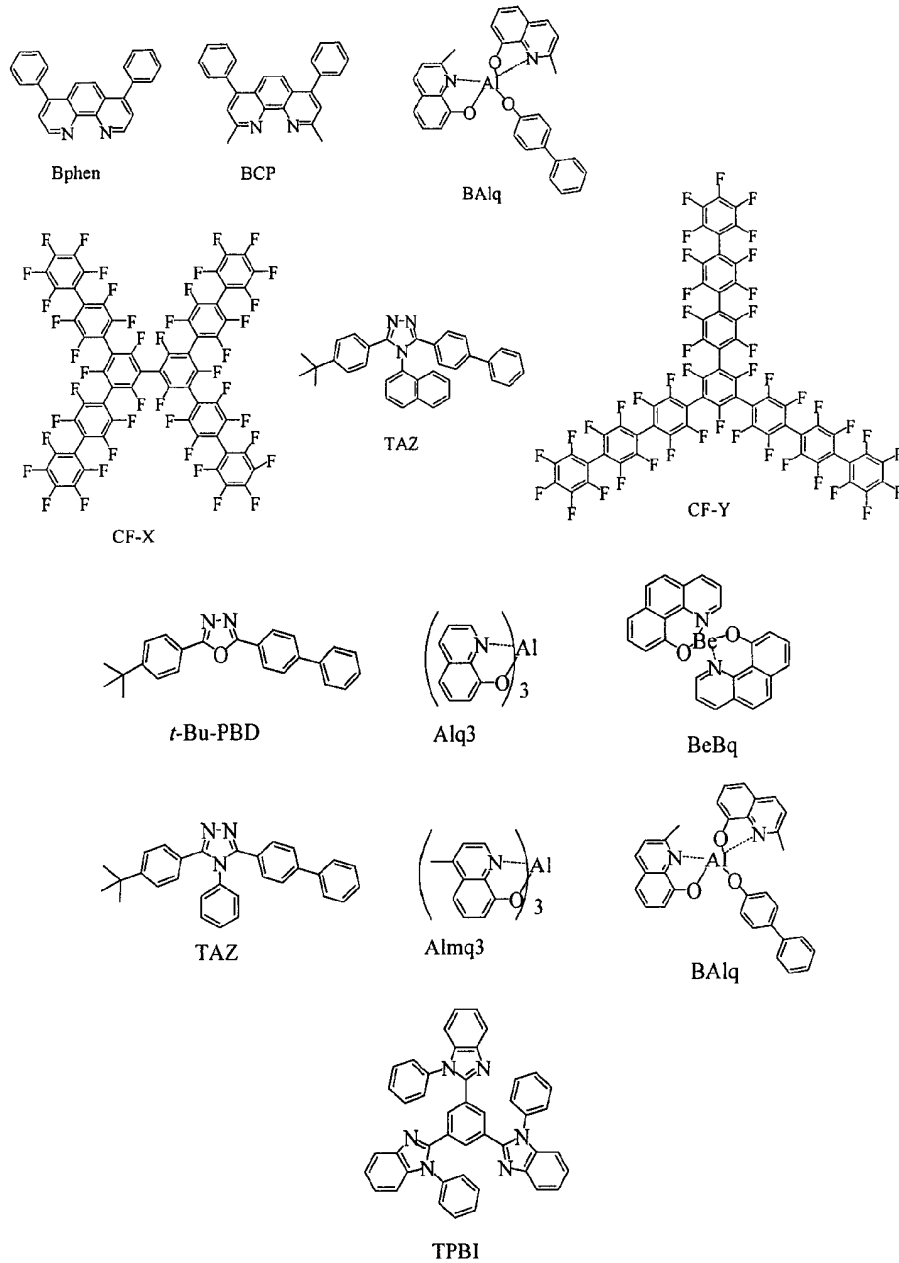
该 d6 族的铱(Ir)金属络合物有强烈的自旋-轨道耦合作用(spín-orbital coupling),使电子的传递可透过金属-配位基电荷转移 MLCT(Metal to Ligand Charge Transfer)和($\pi-\pi^*$)配位基的混合,促使自单重激发态至三重激发态系间的穿越能力增加,跨越了自旋禁阻,增强磷光的发光效率。该磷光放射波长落在橘、黄光范围(530~600nm),此同时具有高发光效率及低驱动电压特性的新颖磷光材料,较先前技术更为优良,且运用该化合物做成的发光组件在白光背光板上、白光照明及全彩显示器上更容易符合现有电视的 NTSC 规格。

本发明另提供一种有机电激发光装置,包括,一对电极,以及一有机发光介质层,设置于该对电极之间,其中该有机发光介质层包括一如上述化学式(1)所述的有机金属络合物。

上述有机发光介质层包括一发光层,且发光层包括如化学式(I)的有机金属络合物,其中有机金属络合物是作为红光掺入物(dopant)材料,而发光层的主体材料例如为 CBP、TCTA、CzTT、TPBI、TAZ、BAIq、MCP、UGHI、UGH2 或 UGH3。有机发光介质层更包括一空穴传递层、一空穴阻挡层、一电子传输层或一缓冲层,其中空穴传递层材料例如为 HTM2、TPD、NPB、PPD、TBPB、spiro-TAD、spiro-NPB、TPTE2、TPTE1、NTPA 或 DNPD,空穴阻挡层材料例如为 Bphen、BCP、BAIq、CF-X、TAZ 或 CF-Y,电子传输层材料例如为 t-Bu-PBD、Alq3、

BeBq、TAZ、Almq3、BAIq 或 TPBI, 缓冲层材料例如为氟化锂或氧化锂。上述各化合物的缩写, 代表下列结构式:





接着，说明本发明有机电激发光装置的制作，首先，提供一基板作为阳极，接着，蒸镀空穴传输层在基板上，空穴传输层的厚度介于 $400\sim 600\text{\AA}$ ，之后，在空穴传递层上以共蒸镀方式镀上客发光体 (guest) - 铱金属络合物及主发光体作为发光层 (light emitting layer)，其中客发光体/主发光体的比例为 $5\sim 10\%$ (v/v)，发光层的厚度介于 $150\sim 250\text{\AA}$ ，接着，在发光层上蒸镀空穴阻挡层 (hole blocker)，空穴阻挡层的厚度介于 $100\sim 200\text{\AA}$ ，接着，在空

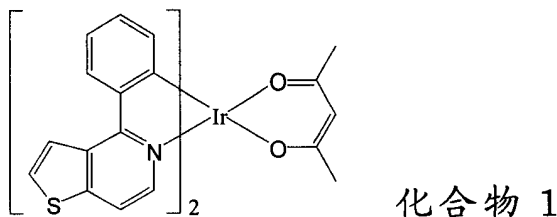
穴阻挡层上蒸镀电子传输层，电子传输层的厚度介于 100~200Å，接着，在电子传递层上蒸镀缓冲层(buffer layer)，缓冲层的厚度介于 3~10Å，最后，在缓冲层上镀上阴极，阴极的厚度介于 1000~1400Å，至此，即完成该有机电激发光装置的制作。

该有机电激发光装置的驱动电压介于 4.66~5.55 伏特，其发光亮度介于 220~400cd/m²，或是 20~45cd/A，其发光效率介于 12.4~26.1lm/W，其色纯度为 x=0.47~0.50，y=0.49~0.51，其发光波长介于 560~580nm。

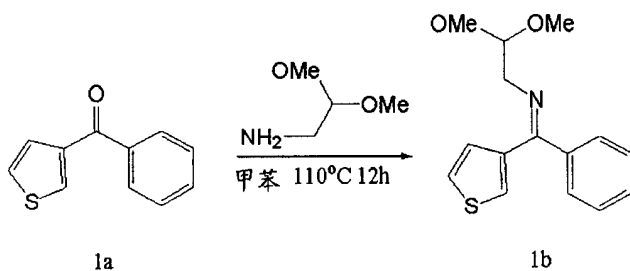
以下通过数个实施例以更进一步说明本发明的特征和优点。

实施例 1

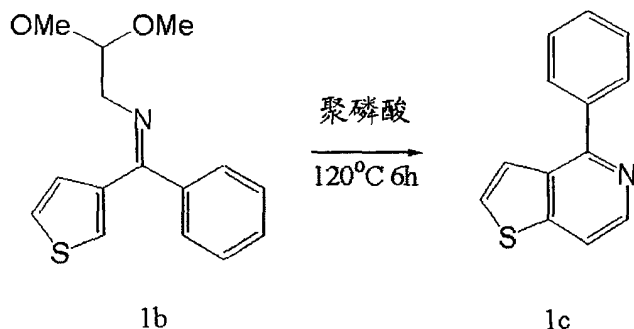
化合物 1 的合成



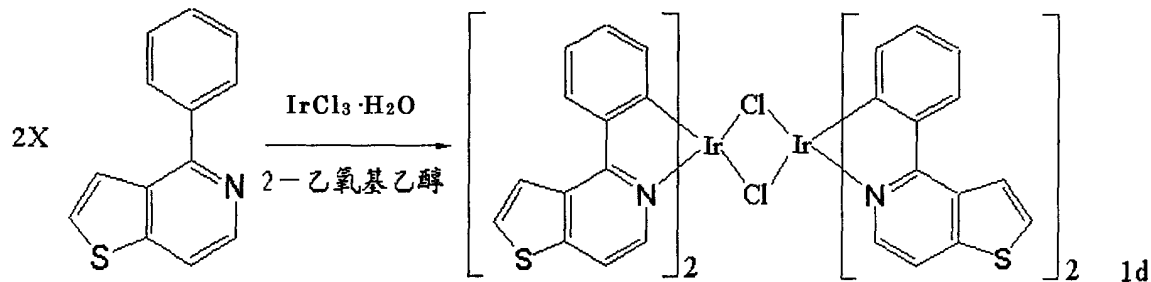
合成步骤:



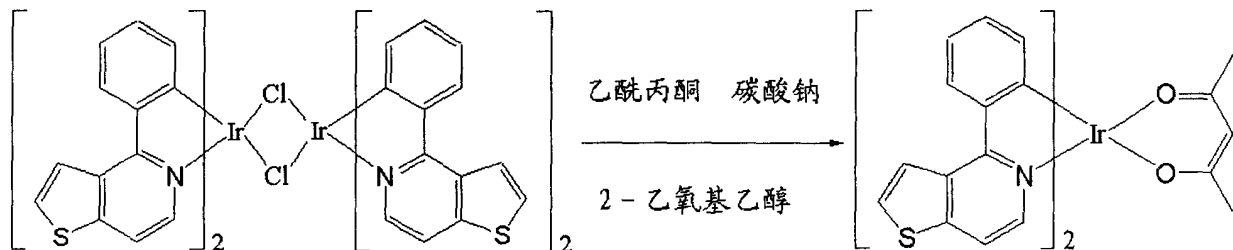
(1)取 1 克的苯基 - 噻吩 - 3 - 基 - 酮(Phenyl - thiophen - 3 - yl - methanone)(化合物 1a)混合 1.03 克的 2,2 - 二甲氧基 - 乙胺(2,2 - Dimethoxy - ethylamine)及 15 毫升的甲苯置于 50 毫升的单颈瓶中，加热至摄氏 110 度，搅拌 12 小时后回温至室温，以低压蒸馏除去大量的甲苯 2,2 - 二甲氧基 - 乙胺(2,2 - Dimethoxy - ethylamine)，再以管柱层析(冲提液，乙酸乙酯：正己烷=1:4)予以纯化，得 1.12 克黄色液的化合物 1b，产率 83%。



(2)取 2.75 克的化合物 1b 混合 10 克的聚磷酸(PPA)置于 50 毫升的单颈瓶中，加热至摄氏 120 度，搅拌 6 小时后回温至室温，加入 200 毫升的水，并以适量的氢氧化钾中和至碱性，用 120 毫升的乙酸乙酯萃取，以 2 克的无水硫酸镁除水，浓缩后可得 1.79 克白色固体的化合物 1c，产率 85%。



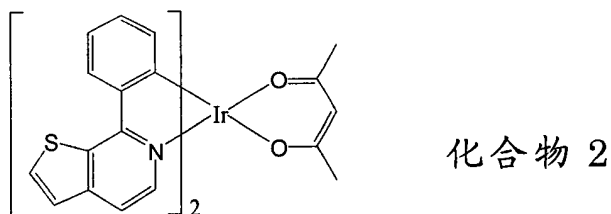
(3)取 0.725 克的化合物 1c 及 0.57 克的 $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合于 15 毫升的 2-乙氧基乙醇(2-ethoxy ethanol)及 5 毫升的水中，以摄氏 110 度回流 48 小时后降温，以低压蒸馏的方式将溶剂蒸出，水洗干燥后，得到 0.743 克黄色粉末状的化合物 1d，产率 81%。



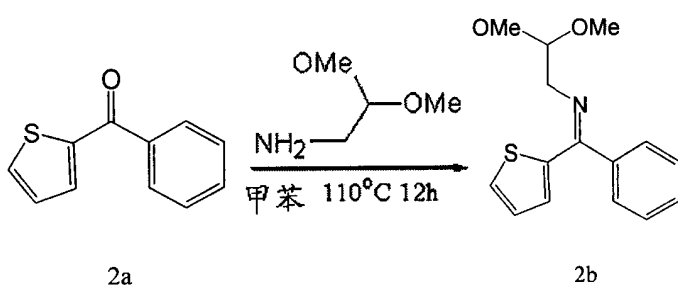
(4)混合 1.46 克的化合物 1d、1.12 克的乙酰丙酮(acetic acetone)及 0.59 克的碳酸钠于 20 毫升的 2-乙氧基乙醇(2-ethoxy ethanol)溶液中，加温至摄氏 120 度，搅拌 24 小时后降温，以低压蒸馏的方式将溶剂蒸出，水洗干燥后，即得到 1.60 克黄色粉末状的化合物 1，产率 68%。

实施例 2

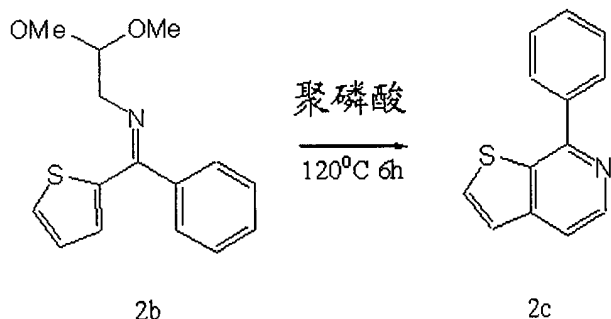
化合物 2 的合成



合成步骤:

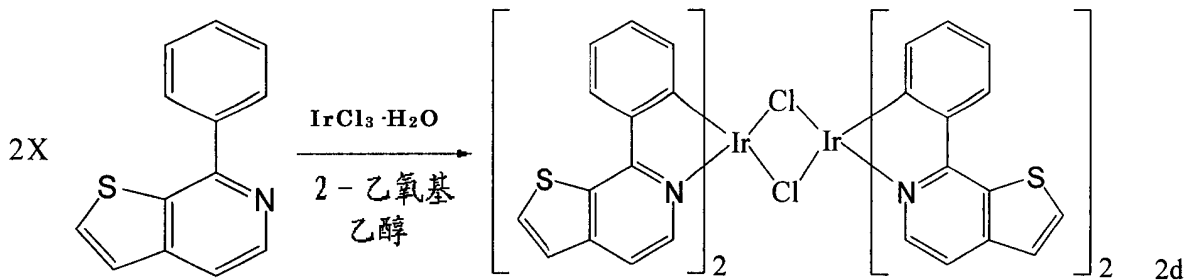


(1)取 1 克的苯基 - 噻吩 - 2 - 基 - 酮(Phenyl - thiophen - 2 - yl - methanone)(化合物 2a)混合 1.03 克的 2,2 - 二甲氧基 - 乙胺(2,2 - Dimethoxy - ethylamine)及 15 毫升的甲苯置于 50 毫升的单颈瓶中,加热至摄氏 110 度,搅拌 12 小时后回温至室温,以低压蒸馏除去大量的甲苯 2,2 - 二甲氧基 - 乙胺(2,2 - Dimethoxy - ethylamine),再以管柱层析(冲提液,乙酸乙酯:正己烷=1:4)予以纯化,得 1.09 克黄色液的化合物 2b,产率 81%。

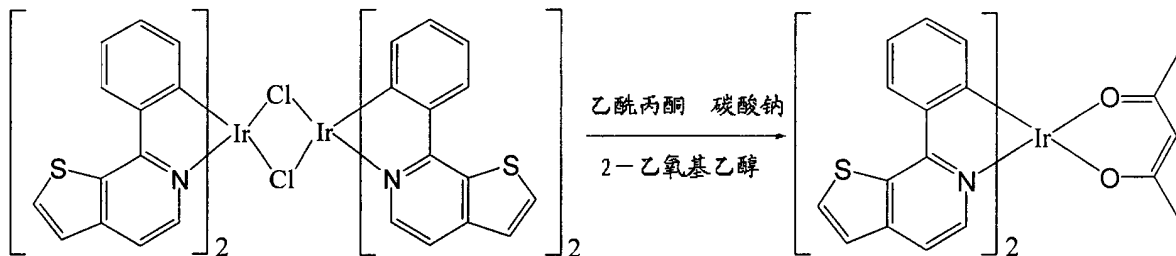


(2)取 2.5 克的化合物 2b 混合 9 克的聚磷酸(PPA)置于 50 毫升的单颈瓶中,加热至摄氏 120 度,搅拌 6 小时后回温至室温,加入 200 毫升的水,并以适量的氢氧化钾中和至碱性,用 120 毫升的乙酸乙酯萃取,以 2 克的无水硫酸镁除水,浓缩后可得 1.53

克白色固体的化合物 2c，产率 80%。



(3)取 0.80 克的化合物 2c 及 0.62 克的 $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合于 15 毫升的 2-乙氧基乙醇(2-ethoxy ethanol)及 5 毫升的水中，以摄氏 110 度回流 48 小时后降温，以低压蒸馏的方式将溶剂蒸出，水洗干燥后，得到 0.79 克黄色粉末状的化合物 2d，产率 78%。



(4)混合 1.5 克的化合物 2d、1.21 克的乙酰丙酮(acetic acetone)及 0.60 克的碳酸钠于 20 毫升的 2-乙氧基乙醇(2-ethoxy ethanol)溶液中，加温至摄氏 120 度，搅拌 24 小时后降温，以低压蒸馏的方式将溶剂蒸出，水洗干燥后，即得到 1.43 克黄色粉末状的化合物 2，产率 61%。

实施例 3

有机电激发光装置的制作

请参阅图 1，说明本发明有机电激发光装置的制作，首先，提供一氧化铟锡(ITO, Indium - tin - oxide)玻璃的基板 100 作为阳极，基板 100 先以市售的玻璃清洗剂清洗，再用去离子水清洗并烘干，接着，在 ITO 玻璃基板 100 上蒸镀 NPB(4,4'-bis[N-(naphthyl) - N - phenyl - amino] biphenyl)，作为空穴传输层 110，空穴传输层 110 的厚度为 500Å，之后，在空穴传递层 110 上以共蒸镀方式镀上客发光体(guest) - 铱金属络合物(化合物 1)

及主发光体(host) - CBP(4,4' - N,N' - dicarbazole - biphenyl) 作为发光层(light emitting layer)120, 其中客发光体/主发光体的比例为 6% (v/v), 发光层 120 的厚度为 200Å, 接着, 在发光层 120 上蒸镀 BCP(bathocuproine), 作为空穴阻挡层(hole blocker)130, 空穴阻挡层 130 的厚度为 150Å, 接着, 在空穴阻挡层 130 上蒸镀 Alq3(tris (8 - hydroxyquinoline)aluminum (III)), 作为电子传输层 140, 电子传输层 140 的厚度为 200Å, 接着, 在电子传递层 140 上蒸镀氟化锂, 作为缓冲层(buffer layer)150, 缓冲层 150 的厚度为 5Å, 最后, 在缓冲层 150 上镀上铝(Al)金属, 作为阴极 160, 阴极 160 的厚度为 1200Å, 至此, 即完成该有机电激发光装置的制作。

接着, 进行另外 3 种有机电激发光装置的制作, 由于制作步骤与上述步骤类似, 遂不在此赘述, 其中仅发光层 120 中掺杂的客发光体种类及比例有所差异, 例如, 制作一种客发光体为化合物 2、掺杂比例为 6%的装置, 或是制作掺杂比例为 9%、客发光体分别为化合物 1 及化合物 2 的装置。

请参阅表 1, 列出本发明利用不同客发光体种类及不同掺杂比例制作而成的有机电激发光装置, 其在驱动电压、发光亮度、CIE 坐标以及波长的数据。

表 1:

掺杂客体	化合物 1 (6%)	化合物 1 (9%)	化合物 2 (6%)	化合物 2 (9%)
驱动电压 (volts)	5.21	4.66	5.55	5.46
发光亮度 (cd/m ²)	399	390	222	288

发光亮度 (cd/A)	40.3	38.7	21.9	28.7
发光效率 (lm/W)	24.3	26.1	12.4	16.5
CIE 坐标 (x, y)值	(0.48,0.50)	(0.49,0.50)	(0.49,0.50)	(0.49,0.50)
波长	560	560	564	564

由于表 1 所列的驱动电压、发光亮度(cd/m^2)及发光效率(lm/W)数据均是在 1mA/cm 的条件下所测得的, 因此, 显示本发明制作的有机电激发光装置具有低驱动电压、高效率的元件优越性。

虽然本发明已以较佳实施例公开如上, 然其并非用以限定本发明。任何熟悉此工艺者, 在不脱离本发明的精神和范围内, 当可作些许的更动与润饰。因此本发明的保护范围以权利要求为准。

符号说明:

100~阳极;

110~空穴传递层;

120~发光层;

130~空穴阻挡层;

140~电子传输层;

150~缓冲层;

160~阴极。

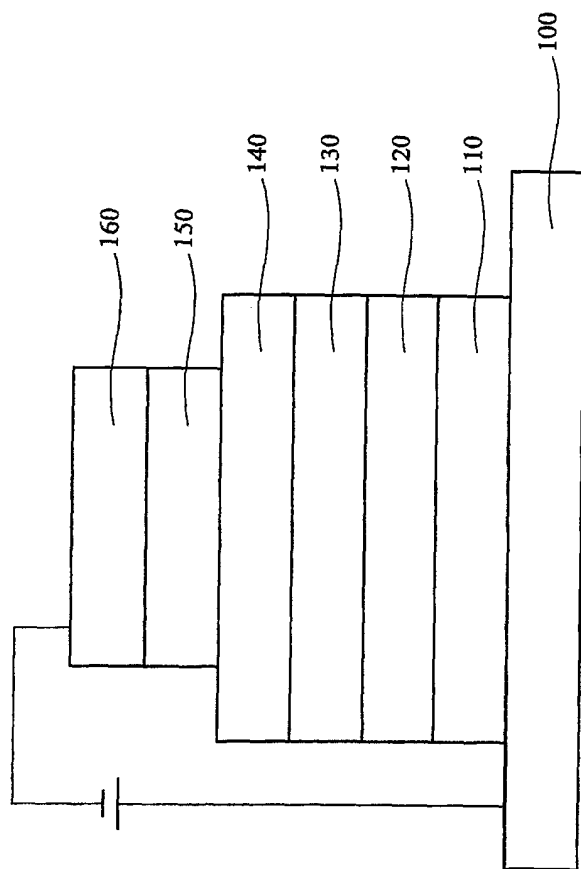


图 1