



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201020309 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：098123748

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 07 月 14 日

(51)Int. Cl.：

C09K11/06 (2006.01)

H01L51/54 (2006.01)

H01L51/46 (2006.01)

(30)優先權：2008/07/17

德國

102008033563.0

(71)申請人：麥克專利有限公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)

德國

(72)發明人：亞形 哈穆 YERSIN, HARTMUT (DE)；孟柯維斯 優維 MONKOWIUS, UWE (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：1 共 40 頁

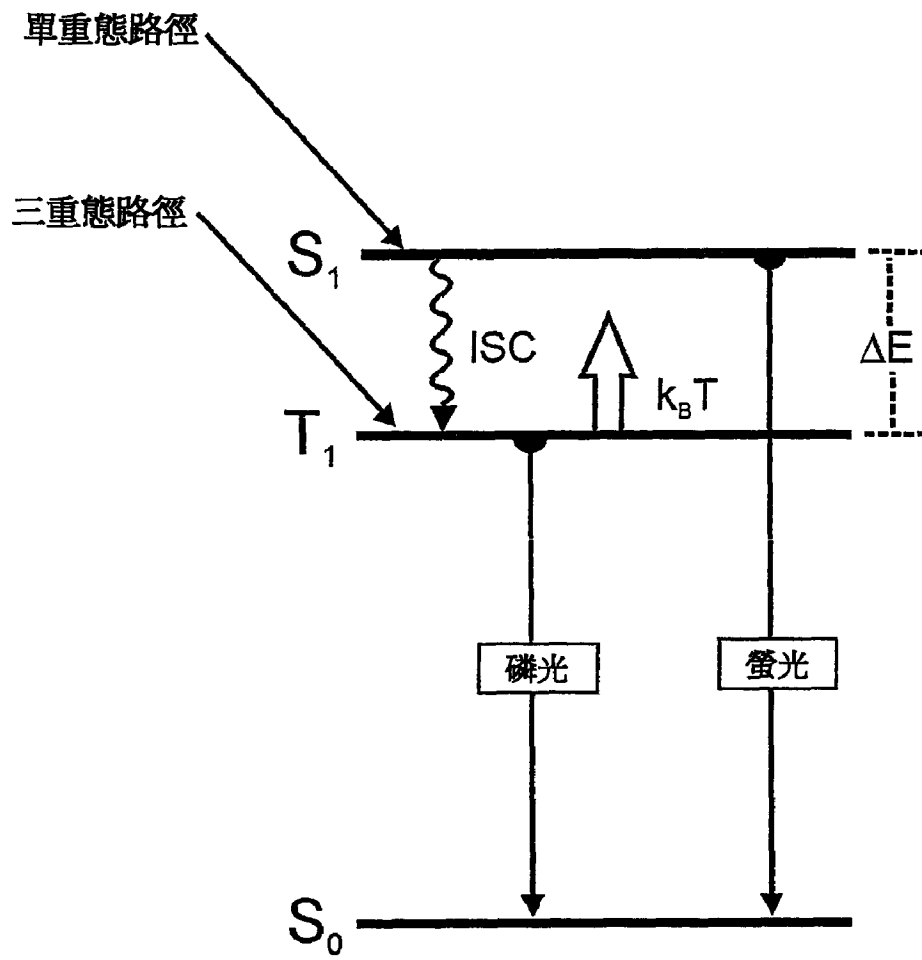
(54)名稱

用於光電組件中的錯合物

COMPLEXES FOR USE IN OPTO-ELECTRONIC COMPONENTS

(57)摘要

本發明係關於最低三重態和較高單重態(其因三重態的再佔據而被佔據)之間的 ΔE 間隔小(特別是介於 50 公分^{-1} 和 2000 公分^{-1} 之間)的多核金屬或過渡金屬錯合物在有機電子裝置中之用途。本發明亦係關於此類型的多核金屬錯合物的強吸收之用途，特別是在 OSC 中之用途。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201020309 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：098123748

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 07 月 14 日

(51)Int. Cl.：

C09K11/06 (2006.01)

H01L51/54 (2006.01)

H01L51/46 (2006.01)

(30)優先權：2008/07/17

德國

102008033563.0

(71)申請人：麥克專利有限公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)

德國

(72)發明人：亞形 哈穆 YERSIN, HARTMUT (DE)；孟柯維斯 優維 MONKOWIUS, UWE (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：1 共 40 頁

(54)名稱

用於光電組件中的錯合物

COMPLEXES FOR USE IN OPTO-ELECTRONIC COMPONENTS

(57)摘要

本發明係關於最低三重態和較高單重態(其因三重態的再佔據而被佔據)之間的 ΔE 間隔小(特別是介於 50 公分^{-1} 和 2000 公分^{-1} 之間)的多核金屬或過渡金屬錯合物在有機電子裝置中之用途。本發明亦係關於此類型的多核金屬錯合物的強吸收之用途，特別是在 OSC 中之用途。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於二-和多核金屬錯合物，其特徵在於其單重態-三重態能量間隔小並具有所謂的三重態捕獲效應（triplet harvesting effect）。本發明進一步係關於這些錯合物在光電組件之用途。

【先前技術】

電發光化合物係有機發光二極體（OLED）的核心。這些化合物通常藉真空昇華或藉濕化學法施用。濕化學法中，化合物通常埋在聚合材料中或以化學力結合至聚合材料，該聚合材料的本質通常為適當的電荷載體（電子或電洞）會在其中生成或傳遞，其前提在於當帶相反電荷的載體碰撞時，形成激子（其將其過多的能量轉移至各個電發光化合物）。然後，此電發光化合物可轉化成特別的電子激發態，其然後藉發光而儘可能完全轉變成相關基態並實質上避免無發射的鈍化程序。

亦可藉自適當先質激發之能量轉移而形成之適當的電子激發狀態是，除了少數預期之外，單重態或三重態。由於自旋統計學，此二狀態的佔據比例通常為 1：3，自單重態發射最高僅生成 25%激子，其被稱為螢光，導致再度發射。反之，處於三重態發射（其被稱為磷光）的所有激子可以光（三重態捕獲）而被利用、轉變和發射，意謂此情況中，若單重態（其同時激發且能量高於三重態）完全釋

放到三重態（系統間交錯）且非發射性競爭程序不重要時，內部量子產率值可達到 100%。因此，三重態發射體通常是更有效的電發光團且更適合用以在有機發光二極體中提供高光產率。

但是，目前在 OLED 中已知的磷光三重態發射體之缺點在於發射壽命（其在微秒範圍內）相當長。此造成缺點，即，因為佔據作用，大部分或所有的發射體分子隨提高的電流密度產生飽和效應。因此，進一步的電荷載體電流不再能夠佔據激發和發射態。造成只發生不欲的電阻損失。因此，隨著電流密度的提高，OLED 裝置效能明顯降低（所謂的“滾離（roll-off）”行為）。在類似之所不欲的方式中，發生三重態－三重態消滅和自身消光效應（關於此，請見參考資料[1]）。發射體分子之發射壽命的大幅降低會大幅弱化這些效能減低的程序。

令人驚訝地，可以利用導致發射壽命顯著縮短的效果，但仍可完全達成三重態捕獲增進的高效能。此為“單重態捕獲”法，其於此處首度被提出。其於圖 1 中解釋。T₁ 態被被已知的三重態捕獲效應所佔據[2]，且通常形成 T₁ → S₀ 磷光，但具有不利的長發射壽命。有趣的是，所提出之根據本發明使用的錯合化合物具有非常小之介於單重態 S₁ 和三重態 T₁ 之間的能量間隔 ΔE 。此情況中，可於室溫發生自初時非常有效率佔據的 T₁ 態至 S₁ 態之非常有效率的熱再佔據。根據式（1），此方法藉波茲曼分佈控制。則其強度比如下

$$\text{Int}(S_1 \rightarrow S_0) / \text{Int}(T_1 \rightarrow S_0) = k(S_1) / k(T_1) \exp(-\Delta E/k_B T) \quad (1)$$

此處的 k_B 代表波茲曼常數而 T 代表絕對溫度。
 $k(S_1)/k(T_1)$ 係自單重態 S_1 相對於自三重態 T_1 到達電子基態 S_0 之轉移程序的速率比。就根據本發明之用途目的提出的錯合物而言，此比值約 10^3 或更高。

所述的熱再佔據法開啓了自短壽命的 S_1 態迅速發射的通道，且總壽命明顯降低。能量差 ΔE 越小，此降低越顯著。將參考數個實例地解釋此情況。就典型的能量差 $\Delta E = 500 \text{ 公分}^{-1}$ 而言，室溫應用（ $T = 300 \text{ K}$ ）且 $k_B T = 200 \text{ 公分}^{-1}$ 和速率比為 $0.5 \times 10^3 \text{ 公分}^{-1}$ 時，自式（1）得到的強度比約 40。此意謂，在此典型實例中，單重態發射強度高於三重態發射的 40 倍。因此展現單重態捕獲效果。

令人感興趣地，根據本發明使用的化合物之能量差 ΔE 非常小。因為單重態捕獲效果，發射壽命大幅降低，達到的值約或甚至低於 100 毫微秒。前述實例中，達到的壽命（假設單重態壽命是 2 毫微秒）僅約 25 毫微秒。

根據本發明之錯合物的 ΔE 間隔介於 50 公分^{-1} 和 3000 公分^{-1} 之間，以介於 50 公分^{-1} 和 2000 公分^{-1} 之間為佳，特別是介於 50 公分^{-1} 和 1000 公分^{-1} 之間，介於 50 公分^{-1} 和 500 公分^{-1} 之間特別佳。

OLED 裝置係藉對應於先前技術之方法製得（參考[1]）。

另一重要標的係太陽能轉化成電能的有效轉化率。裝置結構的許多相關要求類似於 OLED 構造之要求。因此，OLED 中必須小心，使得來自陽極的電洞和來自陰極的電子在金屬錯合物處再組合及發射光。反之，必須確保在有機太陽能電池（OSC）或有機光伏電池（OPV）（源自於被陽光激發的金屬錯合物）中，光的再發射不會發生，而是形成電洞和電子並遷移至陽極或陰極。在導致在有機太陽能電池中產生光電流的方法（其由數個“基本”步驟所構成）中，入射光的光子先被吸收層中的染料分子所吸收。染料分子因此而受到電激發。由於分子在激發態（激子）具有的氧化還原性質不同於在基態時，所以在相對於吸收層的 HOMO/LUMO 能階地適當選擇電洞－導體和電子－導體層的 HOMO 和 LUMO 能階時，在吸收層內或層邊緣之一形成電荷間隔。因電極導引，所得的電子和電洞遷徙通過各個電子－和電洞－傳導層，造成電極的電壓提高。此功能原理引起裝置中使用的物質之要求：

i) 染料在整個可見光譜範圍遠至近 IR 範圍具有非常高的吸收度，

ii) 用於此目的的層提供相對良好的電洞或電子傳導性，

iii) 在吸收層中之良好的激子傳遞，

iv) 在吸收層中或在邊緣層之一處，有效和迅速的激子解離及電荷載體移除，以防止電洞－電子再組合。

先前技藝中描述關於有效產製 OSC 的問題基本上為

下列兩個原因：

i) 缺乏在可見光譜範圍至近紅外光譜範圍內具有高吸光性的材料和

ii) 缺乏激子擴散長度長的材料，其確保激子自吸光層內部遷徙至，例如，激子分離的界面。

材料於指定波長 λ 的吸光強度以 Lambert-Beer 定理表示：

$$-\log(I/I_0) = \varepsilon(\lambda)cd \quad (2)$$

其中 I =透光強度， I_0 =入射光強度， c =吸收物質的濃度而 d =在材料中的光徑長度，而 $\varepsilon(\lambda)$ =莫耳（以十為底）吸收係數。

假設 99% 的入射光被吸收，即， $I/I_0=0.01$ 或 $-\log(I/I_0)=2$ ，則忽略反射，且使用值 $c=5$ 莫耳/升（本發明之標的物質的金屬錯合物的典型固體濃度）和 $d=100$ 奈米（OSC 中的吸收層厚度），可估計必要的莫耳吸收係數為至少 10^4 升莫耳⁻¹公分⁻¹至 10^5 升莫耳⁻¹公分⁻¹。

但是，目前使用作為 OSC 材料的過渡金屬錯合物的 $\varepsilon(\lambda)$ 值基本上僅 10^3 升莫耳⁻¹公分⁻¹至 10^4 升莫耳⁻¹公分⁻¹（以在可見光範圍中的吸收帶的最大值測得）。

OSC 和 OPV 裝置係藉對應於先前技藝之方法製得（參考[3]）。

【發明內容】

據此，本發明的目的係提供物質，特別是用於 OLED

的發射物質或用於 OSC 的吸收染料，使用該物質可克服先前技藝的缺點或者使用該物質，特別地，可製造具有發射壽命短的發射體之 OLED 和高吸收的 OSC。

藉提供包含單一或多核金屬錯合物（特別是過渡金屬錯合物，其介於最低三重態和最高單重態之間的 ΔE 間隔小，該單重態因三重態的熱再佔據而被佔據）的有機電子裝置而達到此目的。此處的 ΔE 間隔小是指間隔介於 50 公分⁻¹ 和 3000 公分⁻¹ 之間，以介於 50 公分⁻¹ 和 2000 公分⁻¹ 之間為佳，介於 50 公分⁻¹ 和 1000 公分⁻¹ 之間特別佳，特別是介於 50 公分⁻¹ 和 500 公分⁻¹ 之間。

本發明進一步係關於單一或多核金屬錯合物（特別是過渡金屬錯合物，其介於最低三重態和較高單重態之間的 ΔE 間隔小，該單重態因三重態的熱再佔據而被佔據）在有機電子裝置中之用途。此處的 ΔE 間隔小是指間隔介於 50 公分⁻¹ 和 3000 公分⁻¹ 之間，以介於 50 公分⁻¹ 和 2000 公分⁻¹ 之間為佳，介於 50 公分⁻¹ 和 1000 公分⁻¹ 之間特別佳，特別是介於 50 公分⁻¹ 和 500 公分⁻¹ 之間。

【實施方式】

就選定的錯合物而言，能量間隔 ΔE 可簡單地藉由使用前文所示的式（1）定出。重組得到以下者：

$$\ln\{\text{Int}(S_1 \rightarrow S_0)/\text{Int}(T_1 \rightarrow S_0)\} = \ln\{k(S_1)/k(T_1)\} - (\Delta E/k_B)(1/T) \quad (1a)$$

任何市售光譜儀可用於此測定。於不同溫度測得之（對數）強度比 $\ln\{\text{Int}(S_1 \rightarrow S_0)/\text{Int}(T_1 \rightarrow S_0)\}$ 對絕對溫度 T 的倒數作圖通常得到直線。此測量在室溫至 -78°C 的溫度範圍內進行，溫度藉低溫恆溫器設定。強度係自（校正的）光譜定出，其中 $\text{Int}(S_1 \rightarrow S_0)$ 和 $\text{Int}(T_1 \rightarrow S_0)$ 分別代表積分的螢光和磷光帶強度，其可藉屬於光譜計的軟體定出。由於三重態帶的能量低於單重態帶且強度隨溫度的降低而提高，所以易於辨別。此測量在對應分子的無氧稀溶液（約 10^{-5} 莫耳升 $^{-1}$ ）中進行或在薄膜（約 50 奈米厚）上進行。若樣品用於溶液，則建議使用在低溫形成玻璃的溶劑或溶劑混合物，例如，2-甲基-THF、THF 或脂族烴。如果使用的樣品是膜，則使用三重態能量明顯較高的基質，例如 PMMA，為適當者。此膜可由溶液施用。直線的斜率是 $-\Delta E/k_B$ 。其中 $k_B = 1.380 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} = 0.695 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ，可直接定出能量間隔。

較佳地，此處的有機電子裝置選自有機電發光裝置、有機發光二極體（OLED）、發光電化學電池（LEEC）、OLED 感知器（特別是與外界隔絕的氣體和蒸汽感知器）、有機太陽能電池（OSC）、有機光伏電池（OPV）、有機場效應電晶體或有機雷射。

根據本發明使用的化合物係單核或多核金屬錯合物。以使用多核錯合物為佳。此多核（以二核或，例如，三核為佳）金屬錯合物具有 $M-M$ 或 $M-M'$ 或 $M-M-M$ 或 $M-M'-M''$ -交互作用（ M 、 M' 、 M'' 是金屬離子中心）。此得到具

有前述所欲性質的電子態，即，這些錯合物具有的能量間隔 ΔE 小並因此而有助於單重態捕獲及具有強吸收。令人感興趣的，介於金屬之間的電子交互作用另提供相對高的 HOMO（最高佔據的分子軌域[1]）和相對低的 LUMO（最低未佔據的分子軌域[1]）。此具有在 OLED 應用中直接在發射體上形成激子[2]和具有在 OSC 中作為吸收劑之有利性質的特別優點。

二核和多核過渡金屬錯合物

許多二核和多核過渡金屬錯合物因為小金屬（M）－金屬（M）間隔和顯著的 M-M 交互作用，所以符合此發明的要求。根據單重態捕獲效應和高發射量子產率，這些交互作用造成可導致強烈發光和短發射壽命的電子態。此外，此類化合物通常具有高吸收係數。

特別適用於此錯合物的是具有 d^8 電子組態的金屬（Rh(I)、Ir(I)、Pd(II)、Pt(II)和 Au(III)）及具有 d^{10} 電子組態的金屬（Au(I)）。 d^8 金屬中心有利於正方平面配位，而 Au(I)原子大多具有線型配位。在 d^8 系統中，源自於第一過渡金屬之佔據的 d 軌域及第二過渡金屬佔據的 d 軌域的混域形成鍵且未佔據的 p 軌域混域均等地沿著 M-M 鍵軸。在多核過渡金屬錯合物中的此類型的金屬－金屬鍵常藉或僅可能藉特別的配位子系統安定。在二核錯合物中，基本上使用具有短橋官能性的雙牙配位子系統。不同於目前慣用的發射體錯合物，此處配位子不須具有低處的電子

態。在許多情況中，特別是用以產生藍光的情況中，其甚至可以有利地使配位子的電子態非常高並因此而不會與源自於金屬-金屬交互作用之位於較下方的電子態作用。橋連配位子可為中性或帶一或二負電荷。

A. 配位子 L1-L9

此處配位子 L 是指不具有橋連作用並因此而不會對二聚反應造成直接影響者。雖然它們非形成結構，藉由提高或降低金屬上的電子密度，它們可對 M-M 間隔具有主要影響。在金屬的配位圈飽和作用或在電荷補償或二者上，配位子具有重要性。因此，這些配位子 L 可為中性或陰離子性。此外，配位子 L 可為單牙或雙牙。配位子 L 可以以下的 L1、L2、L3、L4、L5、L6、L7、L8 和 L9 表示。這些配位子 L 不須且在生成藍光的情況中不可，具有低處的電子態，此與多牙橋連配位子相同。

適當的中性、單牙配位子 L 選自一氧化碳、一氧化氮、腈（RCN）、異腈（RNC）（例如，三級丁基異腈、環己基異腈、金剛基異腈、苯基異腈、2,4,6-三甲苯基異腈、2,6-二甲基苯基異腈、2,6-二-異丙基苯基異腈、2,6-二-三級丁基苯基異腈）、醚（ROR'）（例如，二甲醚、二乙醚）、硫化物（RSR'）、硒化物（RSeR'）、胺（NR₃）（例如，三甲胺、三乙胺、嗎啉）、亞胺（RN=CR'）、膦（例如，三氟化膦、三甲基膦、三環己基膦、三-三級丁基膦、三苯基膦、參（五氟苯基）膦）、亞磷酸酯（例

如，亞磷酸三甲酯、亞磷酸三乙酯）、肼（例如，三氟化肼、三甲基肼、三環己基肼、三-三級丁基肼、三苯基肼、參（五氟苯基）肼）、銻化氫（例如，三氟銻化氫、三甲基銻化氫、三環己基銻化氫、三-三級丁基銻化氫、三苯基銻化氫、參（五氟苯基）銻化氫）和含氮雜環（例如，吡啶、吡嗪、哌嗪、嘧啶、三嗪）。此處的 R 和 R' 可彼此獨立地為氫或鹵素或取代基，其經由氧（-OR''）、氮（-NR''₂）或矽（-SiR''₃）鍵結，其中 R'' 與 R 相同，是烷基、芳基、雜芳基和烯基或經取代之具有取代基（如，鹵素、低碳烷基和其他一般知道的授體 (donor) 和受體 (acceptor) 基團）的烷基、芳基、雜芳基和烯基。基團 R、R' 和 R'' 亦造成稠合環系統。

適當的一陰離子性、單牙配位子 L 選自氫化物、氘化物、F、Cl、Br、I 等鹵根、疊氮化物、烷基炔化物（例如，甲基 -C≡C⁻、三級丁基 -C≡C⁻）、芳基-或雜芳基炔化物（例如，苯基 -C≡C⁻）、烷基（例如，甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、二級基丁基、三級丁基）、芳基（例如，苯基、萘基）、雜芳基（例如，吡啶基）、氫氧化物、氰化物、氰酸根、異氰酸根、硫氰酸根、異硫氰酸根、脂族或芳族醇化物（例如，甲醇化物、乙醇化物、丙醇化物、異丙醇化物）、三級丁基化物、酚根、脂族或芳族硫醇化物（例如，甲硫醇化物、乙硫醇化物、丙硫醇化物、異丙硫醇化物、三級丁硫醇化物、噻吩根）、醯胺（例如，二甲醯胺、二乙醯胺、二丙醯胺、嗎啡根

(morpholide))、羧酸根(例如,乙酸根、三氟乙酸根、丙酸根、苧酸根)、陰離子性含氮雜環(例如,吡咯根、咪唑根、吡唑根)、脂族或芳族磷化物 PR_2^- 或脂族或芳族硒化物 SeR^- 。這些基團中的烷基以 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -烷基為佳, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -烷基特別佳, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -烷基極特別佳。芳基亦指雜芳基。這些基團如前文之定義。

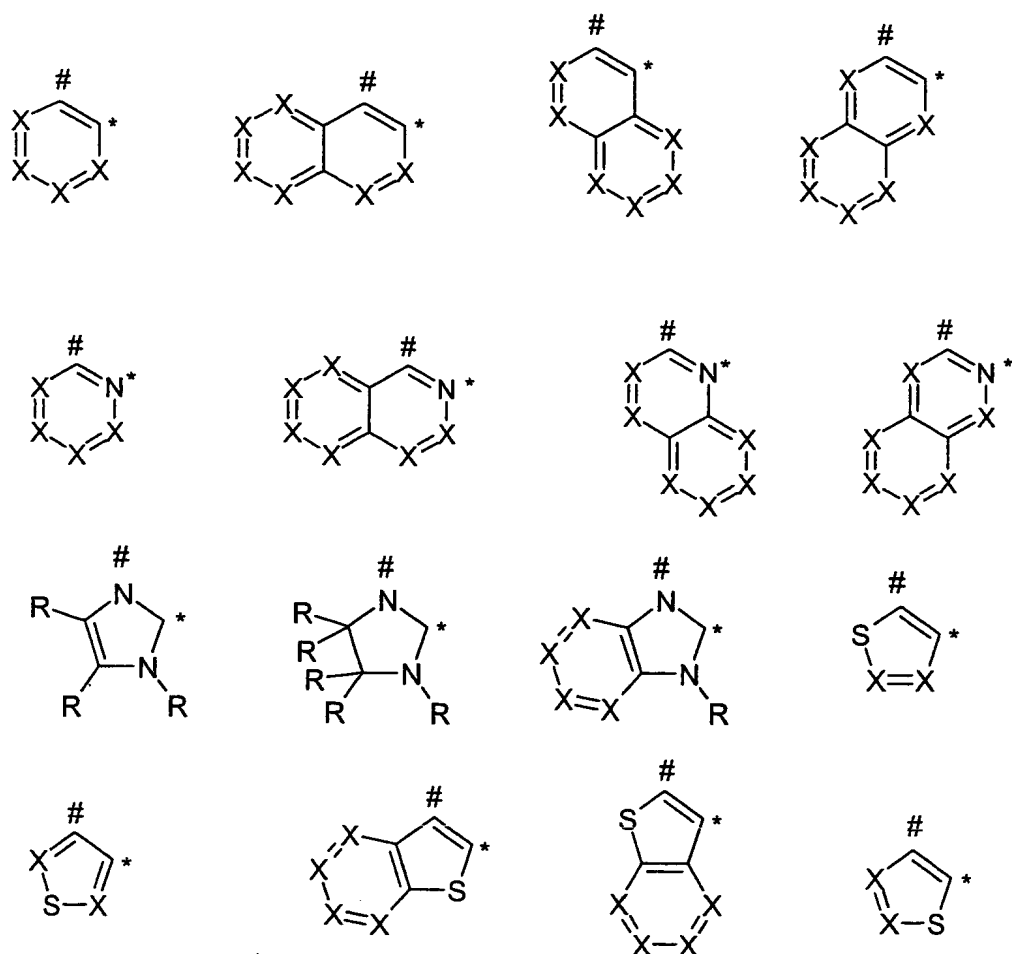
適當的二—或三陰離子性配位子 L^1 是 O^{2-} 、 S^{2-} 、氮烯(其造成以形式 R-N=M 配位,其中 R 通常代表取代基)或 N^{3-} 。

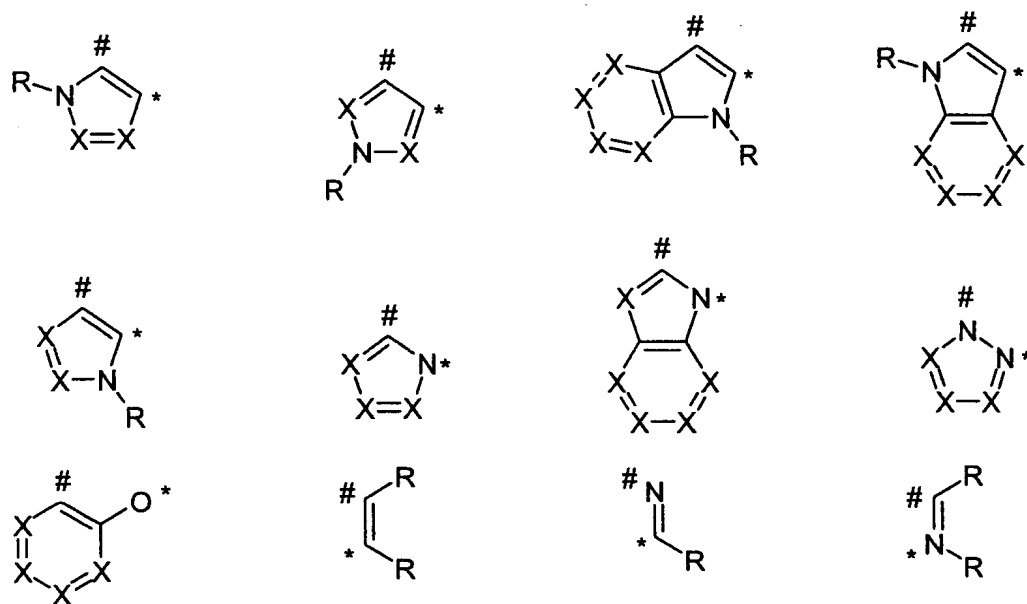
適當的中性或—或二陰離子性雙牙配位子選自二胺(例如,乙二胺、 N,N,N',N' -四甲基-乙二胺、丙二胺、 N,N,N',N' -四甲基丙二胺、順—或反—二胺基環己烷、順—或反- N,N,N',N' -四甲基二胺基環己烷)、亞胺(例如,2-[1-(苯亞胺基)乙基]吡啶、2-[1-(2-甲基苯亞胺基)乙基]吡啶、2-[1-(2,6-二-異丙基苯基亞胺基)乙基]吡啶、2-[1-(甲基亞胺基)乙基]吡啶、2-[1-(乙基亞胺基)乙基]吡啶、2-[1-(異丙基亞胺基)乙基]吡啶、2-[1-(三級丁基亞胺基)乙基]吡啶)、二亞胺(例如,1,2-雙(甲基亞胺基)乙烷、1,2-雙(乙基亞胺基)乙烷、1,2-雙(異丙基亞胺基)乙烷、1,2-雙(三級丁基亞胺基)乙烷、2,3-雙(甲基亞胺基)丁烷、2,3-雙(乙基亞胺基)丁烷、2,3-雙(異丙基亞胺基)丁烷、2,3-雙(三級丁基亞胺基)丁烷、1,2-雙(苯基亞胺基)乙烷、1,2-雙(2-甲基苯基亞胺基)乙烷、1,2-雙(2,6-二-異丙基苯基亞胺基)

乙烷、1,2-雙(2,6-二-三級丁基苯基亞胺基)乙烷、2,3-雙(苯基亞胺基)丁烷、2,3-雙(2-甲基苯基亞胺基)丁烷、2,3-雙(2,6-二-異丙基苯基亞胺基)丁烷、2,3-雙(2,6-二-三級丁基苯基亞胺基)丁烷、含有兩個氮原子的雜環(例如, 2,2'-聯吡啶、鄰-啡啉)、二膦(例如, 雙(二苯基膦基)甲烷、雙(二苯基膦基)乙烷、雙(二苯基膦基)丙烷、雙(二苯基膦基)丁烷、雙(二甲基膦基)甲烷、雙(二甲基膦基)乙烷、雙(二甲基膦基)丙烷、雙(二甲基膦基)丁烷、雙(二乙基膦基)甲烷、雙(二乙基膦基)乙烷、雙(二乙基膦基)丙烷、雙(二乙基膦基)丁烷、雙(二-三級丁基膦基)甲烷、雙(二-三級丁基膦基)乙烷、雙(三級丁基膦基)丙烷、雙(三級丁基膦基)丁烷、衍生自1,3-二酮的1,3-二酮根(例如, 乙醯丙酮、苄醯丙酮、1,5-二苯基乙醯丙酮、二苄醯基甲烷、雙(1,1,1-三氟乙醯基)甲烷)、衍生自3-酮基酯的3-酮根(例如, 乙醯乙酸乙酯)、衍生自胺基羧酸的羧酸根(例如, 吡啶-2-羧酸、喹啉-2-羧酸、甘胺酸、N,N-二甲基甘胺酸、丙胺酸、N,N-二甲胺基丙胺酸)、衍生自水楊基亞胺的水楊基亞胺根(例如, 甲基水楊基亞胺、乙基水楊基亞胺、苯基水楊基亞胺)、衍生自二醇的二醇化物(例如, 乙二醇、1,3-丙二醇)及衍生自二硫醇的二硫醇化物(例如, 1,2-乙二硫醇、1,3-丙二硫醇)。

其他較佳者為雙牙一陰離子性配位子, 其與金屬形成具有至少一金屬-碳鍵之環金屬化的五或六員環, 特別是

環金屬化的五員環。這些特別是，常用於有機電發光裝置之磷光金屬錯合物領域的配位子，即，苯基吡啶、萘吡啶、苯基喹啉、苯基異喹啉等類型的配位子，其中的各者可經取代或未經取代。嫻於磷光電發光裝置領域技藝者已知此配位子的多樣性，且其將能夠，無發明之步驟地，選擇此類型的其他配位子作為用於二-或多核金屬錯合物的配位子 L。下列式描述式之兩個基團之組合通常特別適用於此目的。然後，藉由使這些基團在每一情況中於以 # 表示的位置處彼此鍵結，可自這些基團形成配位子 L。基團配位至金屬的位置以 * 表示。





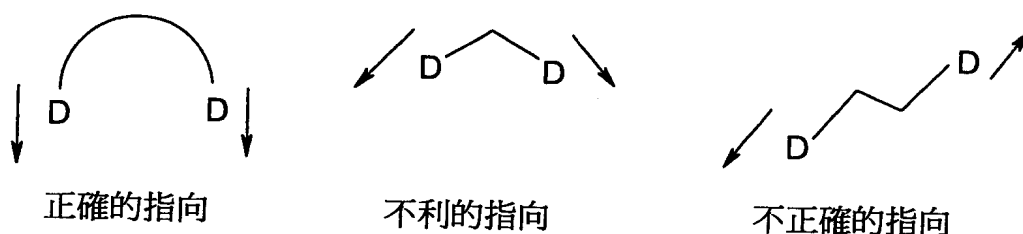
此處的 R 具有前述相同意義，而 X 各者於每次出現相同或不同地代表 CR 或 N，但各基團中至多三個符號 X 代表 N。較佳地，各基團中至多兩個符號 X 代表 N，特別佳地，各基團中至多一個符號 X 代表 N，極特別佳地，所有的符號 X 代表 CR。

B. 雙核金屬錯合物

B.1 橋連配位子

橋連配位子以下面的 $D \cap D$ 表示，其中“ $\cap$ ”為橋。D 為鍵結至金屬原子的原子或原子團。兩個授體基團 D 可相同或不同。也可為不對稱之 $D \cap D'$ 形式的配位基。負電荷可以各種方式引入：鍵結的原子或鍵結的原子團帶電，或橋“ $\cap$ ”帶電。但是， $D \cap D$ 亦可為中性。此橋為帶授體基團 D 的原子或原子團。適用於此目的者為，例如，經基團 D 加以官能化的烷基或芳基，其使得橋連（即兩個基團 D

) 具方向性或其方向性使得它們指向相同方向。換言之，此橋必須致能授體基團 D 的自由電子對呈現高平行指向：



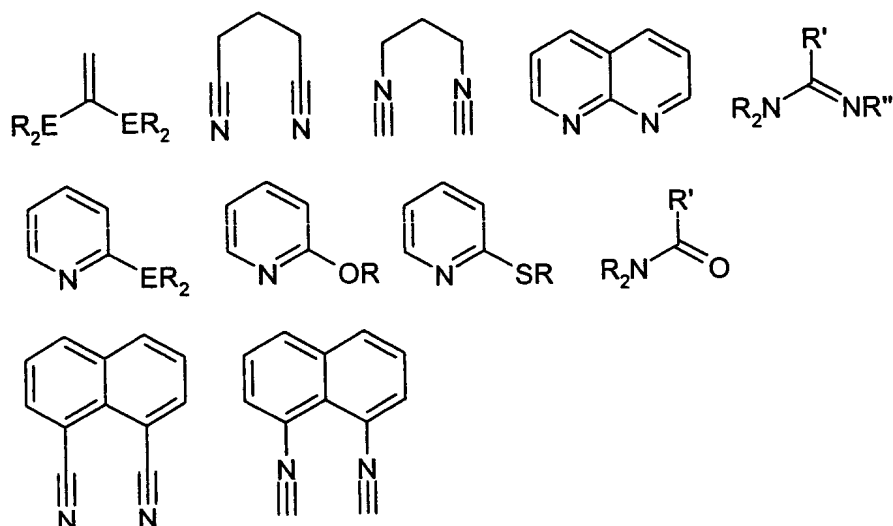
中性橋連配位子：

此處，授體基團 D 可為 R_2N- 、 R_2P- 、 R_2As- 、 R_2N- 、 $CN-$ 、 $NC-$ 、 $RO-$ 、 $RS-$ 、 $RSe-$ 、 $RN=$ （“-”或“=”代表自基團 D 至橋的鍵結模式）。

考慮以下的配位子系統，以具短橋“ $\cap$ ”者為佳： $R_2E-CR_2-ER_2$ ； $R_2E-CR_2-CR_2-ER_2$ ； $R_2E-NR-ER_2$ ； $R_2E-O-ER_2$ ，其中 E 於每次出現相同或相異地為 N、P 或 As；此處的 R 具前述意義。類似地，可以使用二腈和二異腈 $NC\cap CN$ 和 $CN\cap NC$ 、二醇 $HO\cap OH$ 、二醚 $RO\cap OR$ 、二硫醚 $HS\cap SH$ 、二硫醇 $RS\cap SR$ 、二硒化物 $HSe\cap SeH$ 和 $RSe\cap SeR$ 或授體基團（ $D\cap D'$ ）之組合。

此橋是，例如， $\cap = (CR_2)_n$ （ $n=1-6$ ）或芳族系統，其經授體基團 D 加以官能化。如果配位原子是 P 或 As，則此處的較佳橋長度是 $n=1$ ，其他配位原子時， $n=2$ 或 3。

$D\cap D$ 的一些例子：

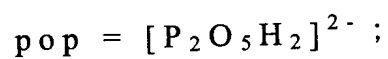


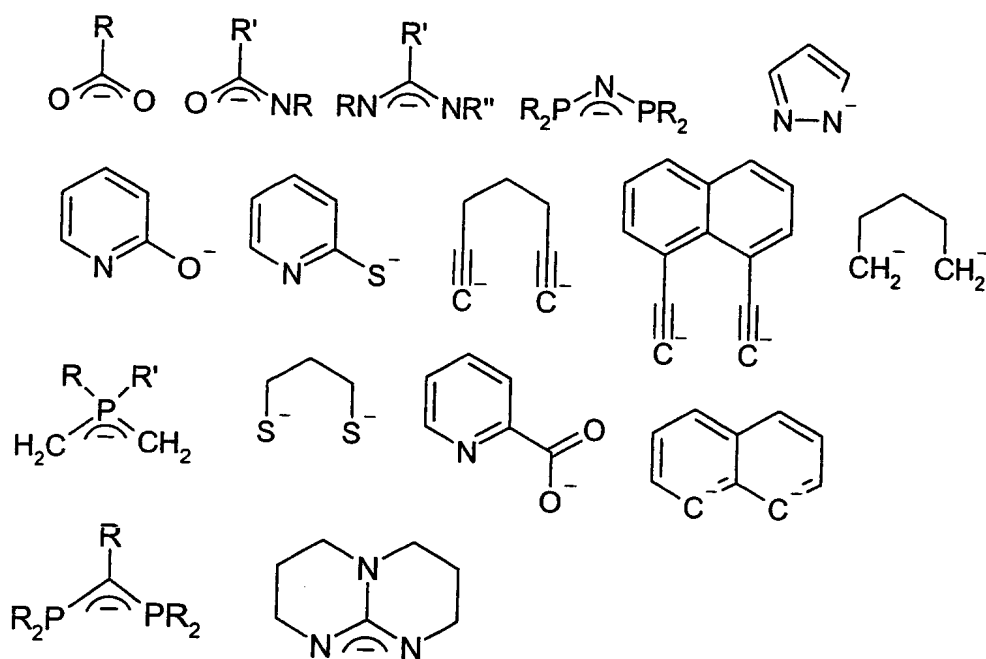
其中 E 具有前述意義，R、R'和 R''代表任何所欲取代基，以烷基、芳基或雜芳基為佳。

陰離子性橋連配位子：

此處，一或二個授體基團 D 帶負電荷，或橋“ $\cap$ ”帶電荷。常使用的陰離子授體基團是： O^- 、 S^- 、 Se^- 、 NR^- 、 CH_2^- 、 CH^- 或 $\text{C}\equiv\text{C}^-$ 。同樣地，兩個授體基團 D 可相同（ $\text{D}\cap\text{D}$ ）或相異（ $\text{D}\cap\text{D}'$ ）。

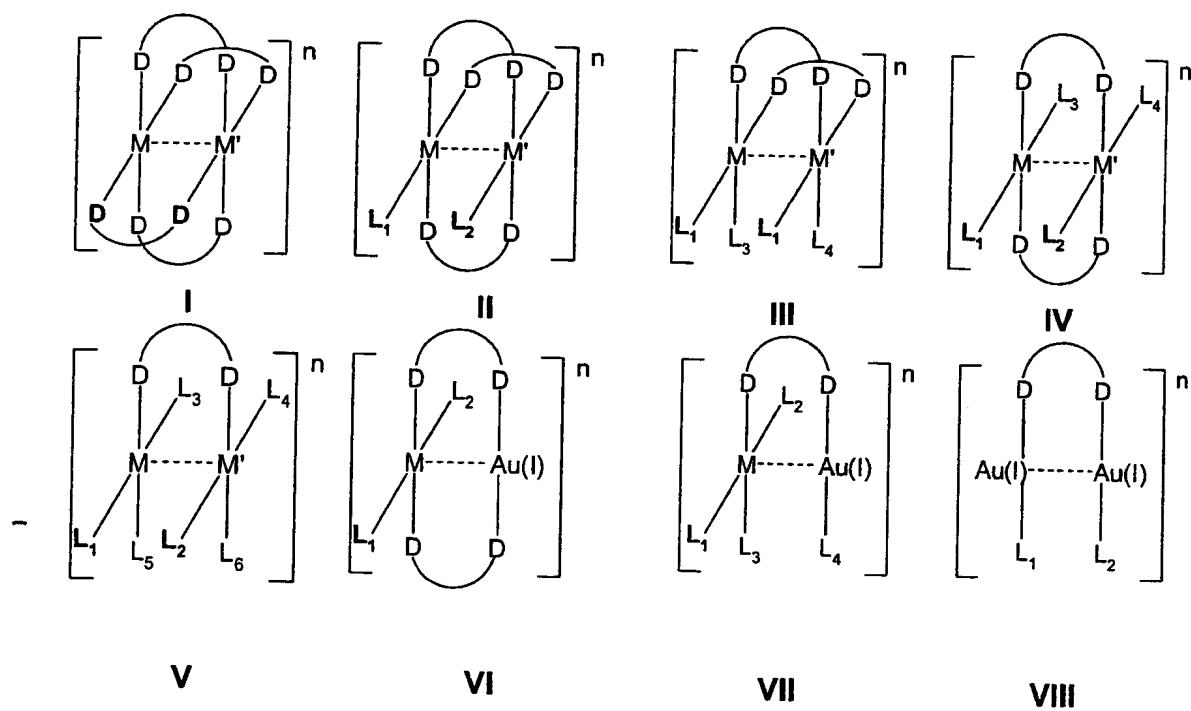
實例：





B.2 金屬錯合物

金屬錯合物具有通式 I-VIII :



M 和 M' 可為 Rh(I)、Ir(I)、Pd(II)、Pt(II) 或 Au(III)。

此二金屬可相同 (M=M') 或不同 (M≠M')。此二金屬

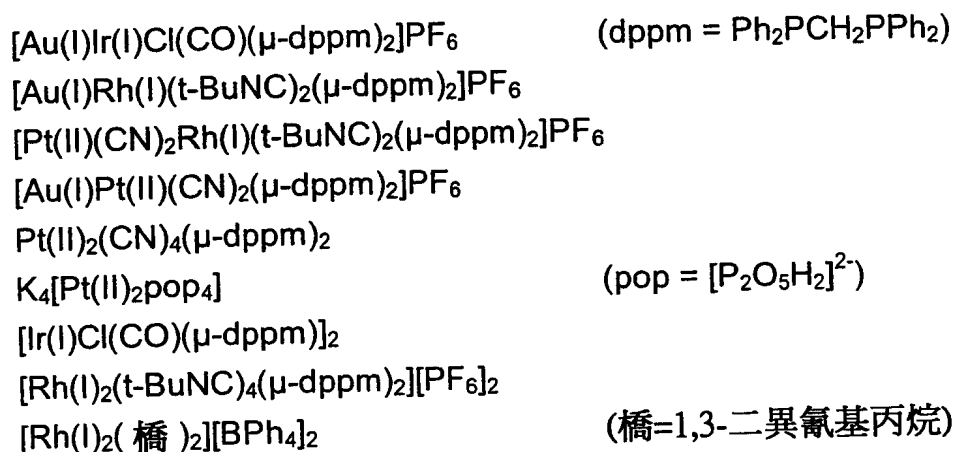
以相同為佳。橋連配位子 $D \cap D$ 可相同，或二或多個不同的橋連配位子可存在錯合物中。類似地，配位子 $L1-L6$ 可以彼此相同或不同。取決於金屬中心和配位子之選擇，錯合物可為中性或帶正或負電（ $n = -4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ）。較佳地，錯合物的電荷 $n=0$ 。

本發明的較佳體系中，排除 $M=M'=Au(I)$ 的錯合物。在本發明之特別佳的體系中， M 和 M' 不等於 Au 。

根據本發明，可為以下 $M-M$ 鍵：

Rh(I)-Rh(I)	Ir(I)-Ir(I)	Pd(II)-Pd(II)	Pt(II)-Pt(II)	Au(I)-Au(III)
Rh(I)-Ir(I)	Ir(I)-Pd(II)	Pd(II)-Pt(II)	Pt(II)-Au(I)	Au(I)-Au(I)
Rh(I)-Pd(II)	Ir(I)-Pt(II)	Pd(II)-Au(I)	Pt(II)-Au(III)	
Rh(I)-Pt(II)	Ir(I)-Au(I)	Pd(II)-Au(III)		
Rh(I)-Au(I)	Ir(I)-Au(III)			
Rh(I)-Au(III)				

使用文獻中描述的一些具有相關有利的光學物理性質的雙核錯合物說明本發明[4,5]：



前述錯合物可為本發明之各式各樣體系的標的物，特

別是該錯合物用於光電組件之時。

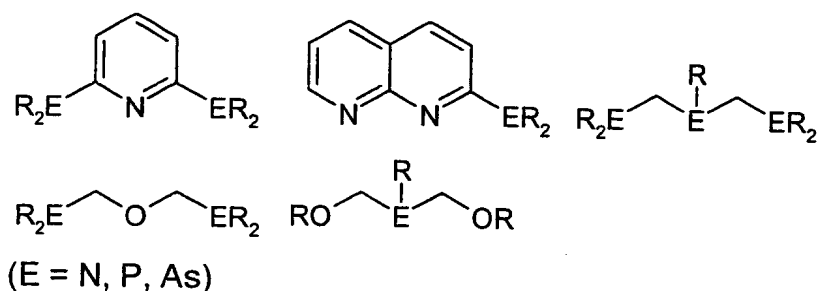
C. 三核金屬錯合物

C.1 配位子

此處使用可連接金屬中心而可成列排列的三牙配位子。

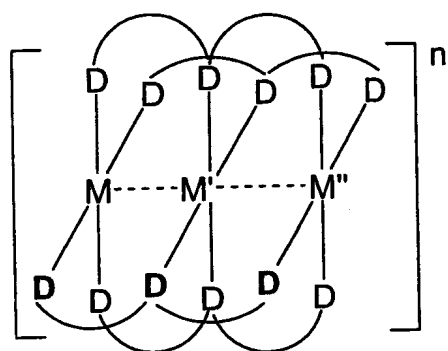
配位子 $D \cap D \cap D$ 帶有三個授體基團 D ，此授體基團 D 類似於 B.1，代表鍵結至金屬原子並藉兩個橋“ $\cap$ ”連接的原子或原子團。同樣地，鍵結原子或鍵結原子團可帶電，或橋“ $\cap$ ”帶電。此配位子亦可為中性。橋之定義類似於 B.1。在配位子 $D \cap D \cap D$ 中，橋“ $\cap$ ”可相同或不同，且授體基團 D 可類似地相同或不同（組合： $D \cap D \cap D'$ 、 $D \cap D' \cap D$ 、 $D \cap D' \cap D$ ”）。

實例：

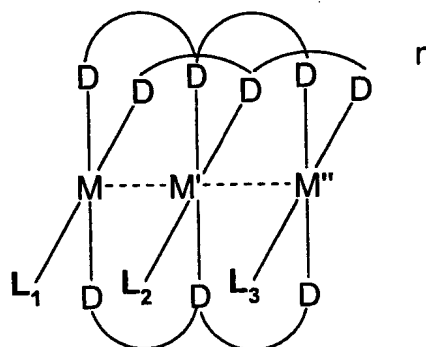


C.2 錯合物

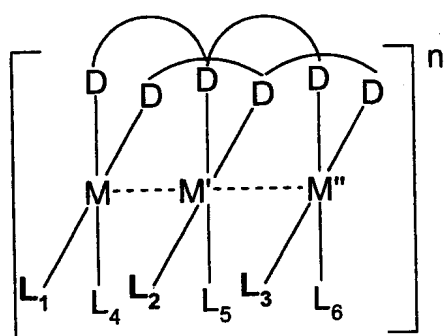
金屬錯合物具通式 (IX) 至 (XV)：



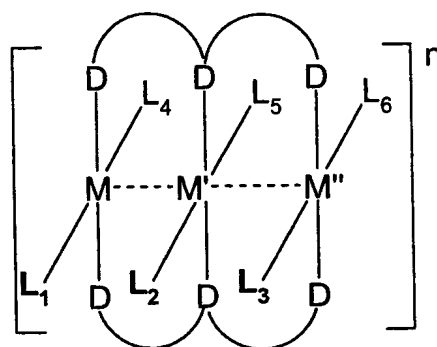
IX



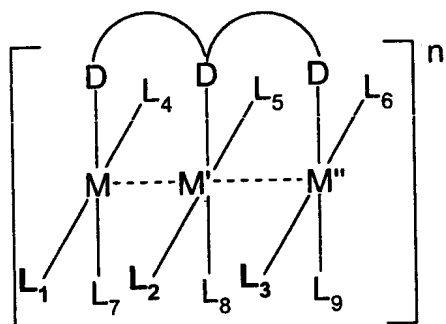
X



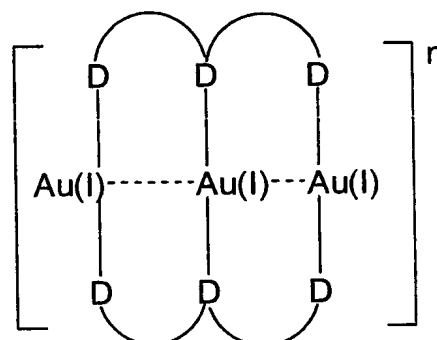
XI



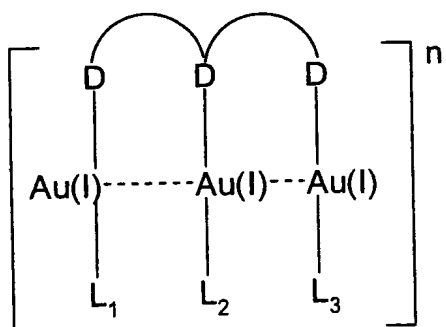
XII



XIII



XIV



XV

M、M' 和 M'' 可爲 Rh(I)、Ir(I)、Pd(II)、Pt(II) 或 Au(III)。金屬可相同 (M=M'=M'') 或不同 (M≠M'≠M'')

； $M = M' \neq M''$) 。

同樣地，配位子 L1-L9 可如 A 之定義且彼此相同或不同。錯合物可為中性、陽離子或陰離子（ $n = -3、-2、-1、0、1、2、3、4、5、6、7、8、9$ ）。較佳地，錯合物的電荷 $n = 0$ 。

較佳地，此金屬錯合物用於有機電發光裝置的發射層，其中錯合物在發射層中的比例以介於 0.1 和 50 體積 % 之間為佳，1 至 30 體積 % 特別佳，2 至 20 體積 % 極佳。

此外，較佳地，該金屬錯合物用於有機太陽能電池的吸收層，其中該錯合物在層中的比例以 30 至 100 體積 % 為佳。

所謂“能量上的高能量狀態”特別係關於最低三重態高於 $25,000 \text{ 公分}^{-1}$ 的配位子。實驗上，三重態能量源自於磷光光譜的發射邊緣（最大能量）。

現將參考圖 1 的圖式而更詳細地解釋本發明。圖 1 出示單重態捕獲效應。在電發光程序中，單重態 S_1 經由單重態路徑佔據（25%）而三重態 T_1 經由三重態路徑佔據（75%）。系統間交錯（ISC）之極迅速的程序中，單重態激發亦非常迅速地釋放至三重態 T_1 ，即，所有的激發能量收集在三重態 T_1 （三重態捕獲）[1]。在根據本發明使用的金屬錯合物的情況中，狀態 T_1 和 S_1 之間的能量差小，根據 $k_B T$ （熱平衡），狀態 S_1 非常有效率地進行熱再佔據。因此，造成發射衰減時間非常短。

所引用的文獻

- [1] H. Yersin, Editor, "Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials", Wiley-VCH, Weinheim 2008.
- [2] H. Yersin, Top. Curr. Chem. 2004, 241, 1.
- [3] K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, K. Leo, Chem. Rev. 2007, 107, 1233.
- [4] D. R. Striplin, G. A. Crosby, J. Phys. Chem. 1995, 7977.
- [5] V. M. Miskowski et al., J. Am Chem. Soc. 1978, 100, 485.

藉以下實例，更詳細地解釋本發明，但不因實例而造成限制。嫻於此技藝者將能夠藉由所揭示的範圍且非本發明地實施本發明，藉此根據本發明地製造其他有機電發光裝置。

實例：

單重態－三重態間隔小並發生單重態捕獲效應的雙核金屬錯合物的例子為以下錯合物：

實例 1： $[\text{Rh}_2(\text{橋})_4](\text{BPh}_4)_2$ （其中橋=1,3-二異氰基丙烷）

參考資料：V.M.Miskowski, G.L.Nobinger, D.S. Kliger, G.S.Hammond, N.S.Lewis, K.R.Mann, H.B.Gray, J.Am.Chem.Soc.1978,100,485。

實例 2： $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{dam})]_2$ （其中 dam=雙（二苯基肅）甲烷）

參考資料：M.I.S.Kenney, J.W.Kenney III, G.A.

Crosby, Organometallics 1986,5,230。

實例 3： $[\text{Rh}_2(\text{CO})(\text{Cl})(\text{dam})_2](\text{BPh}_4)$ （其中 dam=雙（二苯基肅）甲烷）

參考資料：M.I.S.Kenney, J.W.Kenney III, G.A. Crosby, Inorg.Chem.1986,25,1506。

實例 4： $[\text{Rh}_2(\text{dimen})_4](\text{PF}_6)_2$ （其中 dimen=1,8-二異氰基甲烷）

參考資料：V.M.Miskowski, S.F.Rice, H.B.Gray, R.F.Dallinger, S.J.Milder, M.G.Hill, C.L.Exstrom, K.R.Mann, Inorg.Chem.1994,33,2799。

實例 5：有機電發光裝置之製造和特徵化

藉下列概述的一般方法製造 LED。此當然必須適於個別情況的特別環境（例如，層厚度改變以達到最適效能或顏色）。

製造 OLED 的一般方法：

此組件之製造係以聚合型發光二極體（PLED）之製造（其已多次述於文獻中，例如，述於 WO 04/037887）為基礎。此情況中，根據本發明之化合物與基質材料或所示基質材料組合溶解於甲苯或氯苯中。若層厚度為 80 奈米（就裝置而言，此為藉旋塗法普通上達到者），則此溶

液的典型固體含量介於 10 和 25 克 / 升之間。

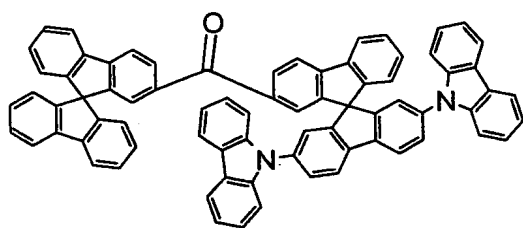
所用的發射體和基質材料係以下化合物：

發射體	式	CAS
E1	$[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{dppm})]_2$	99511-21-4
E2	$[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{dam})]_2$	99511-22-5
E3	$[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{dam})]_2$	99511-23-6
E4	$[\text{Rh}_2(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{dppm})_2]\text{BPh}_4$	67202-35-1
E5	$[\text{Rh}_2(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{dam})_2]\text{BPh}_4$	70561-97-6
E6	$[\text{Rh}_2(\text{橋})_4](\text{BPh}_4)_2$	61156-18-1
E7	$[\text{Pt}(\text{ddppm})(\text{CN}_2)]_2$	83789-83-7

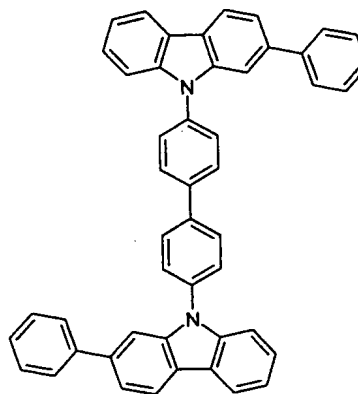
dam = 雙 (二苯基肼) 甲烷 , [19364-57-9]

橋 = 1,3-二異氰基丙烷

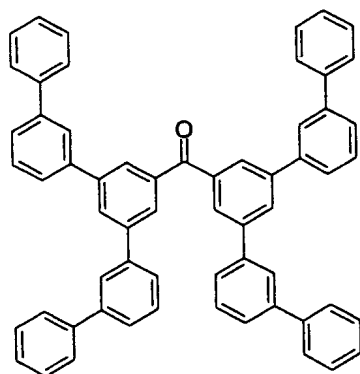
dppm = 雙 (二苯基膦) 甲烷



化合物 1
[959422-18-5]



化合物 2
[1040882-55-0]



化合物 3
DE102008033943.1

類似於前述的一般方法，製造具有以下結構的 OLED

:

PEDOT 20 奈米 (自水旋塗 ; PEDOT 購自 BAYER AG ; 聚 [3,4-伸乙二氧基 -2,5-噻吩])

基質 + 發射體 80 奈米 , 發射體濃度 5 重量 % (自甲苯或氯苯旋塗)

Ba/Ag 10 奈米 Ba / 150 奈米 Ag 作為陰極。

結構化的 ITO 基板和用於所謂緩衝層的材料 (PEDOT , 事實上是 PEDOT : PSS) 可自市面購得 (ITO , 購自 Technoprint 和他處 , PEDOT : PSS 係水性分散液 Clevios Baytron P , 購自 H.C.Starck) 。在惰性氣體環境 (此例中為氬) 中發射層藉旋塗施加 , 並藉 120℃ 加熱 10 分鐘而乾燥。最後 , 包含鋇和銀的陰極藉真空蒸鍍施用。此經溶液加工的裝置藉標準法定出特徵 , 所述 OLED 樣品未經最適化。

表 1 列出於 500cd/平方米的效能和電壓及顏色。

表 1

實例	基質發射體	效能[cd/安培]	電壓[伏特]	顏色 CIE x/y
6	E1 PVK*	0.3	4.7	0.61/0.35
7	E1 化合物 1	0.9	4.6	0.70/0.30
8	E2 化合物 2	2.1	4.8	0.63/0.27
9	E3 化合物 2	1.5	4.8	0.70/0.30
10	E2 化合物 2(20 重量%) 化合物 3(75 重量%)	3.1	4.3	0.63/0.27
11	E4 化合物 2(40 重量%) 化合物 3(55 重量%)	0.7	5.4	0.70/0.30
12	E5 化合物 3	1.8	5.5	0.69/0.31
13	E6 化合物 2	0.7	6.4	0.70/0.30
14	E7 化合物 3	6.1	5.7	0.14/0.17

*PVK : Mw=1,100,000 克 / 莫耳 , 購自 Aldrich

【圖式簡單說明】

圖 1 圖示“單重態捕獲”程序。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98123748

※申請日：98 年 07 月 14 日

※IPC 分類：C01K 1/66 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

用於光電組件中的錯合物

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 51/46 (2006.01)

Complexes for use in opto-electronic components

二、中文發明摘要：

本發明係關於最低三重態和較高單重態(其因三重態的再佔據而被佔據)之間的 ΔE 間隔小(特別是介於 50 公分⁻¹和 2000 公分⁻¹之間)的多核金屬或過渡金屬錯合物在有機電子裝置中之用途。本發明亦係關於此類型的多核金屬錯合物的強吸收之用途，特別是在 OSC 中之用途。

三、英文發明摘要：

The invention relates to the use of a polynuclear metal or transition-metal complex which has a small ΔE separation, in particular between 50 cm^{-1} and 2000 cm^{-1} , between the lowest triplet state and the higher singlet state which is occupied via thermal re-occupation from the triplet state, in an organic electronic device. The invention also relates to the use of the strong absorptions of polynuclear metal complexes of this type, in particular in OSCs.

七、申請專利範圍：

1. 一種有機電子裝置，其包含最低三重態和較高單重態之間的 ΔE 間隔介於 50 公分^{-1} 和 3000 公分^{-1} 之間的金屬錯合物。

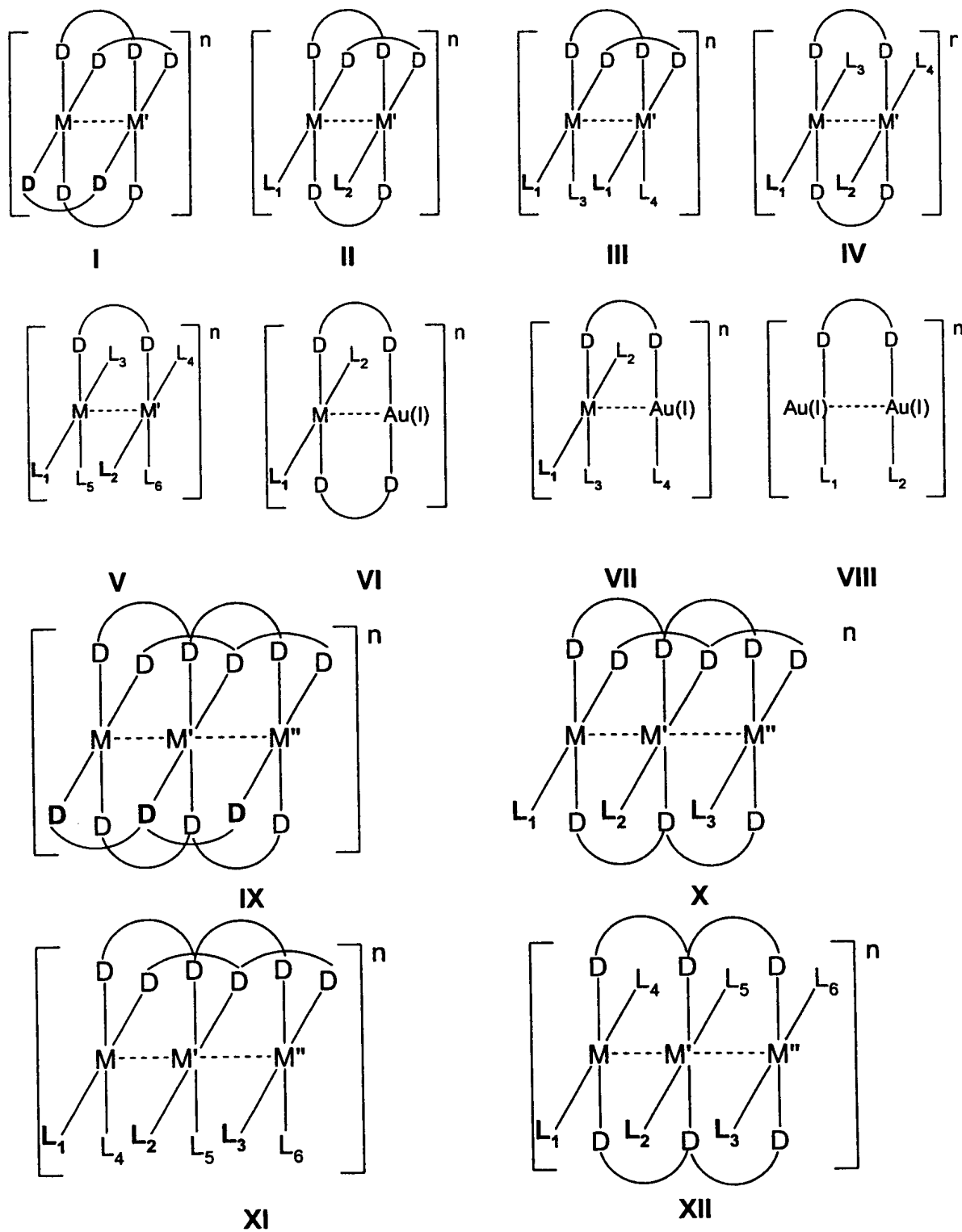
2. 如申請專利範圍第 1 項之有機電子裝置，其中該 ΔE 間隔介於 50 公分^{-1} 和 2000 公分^{-1} 之間，以介於 50 公分^{-1} 和 1000 公分^{-1} 之間為佳，介於 50 公分^{-1} 和 500 公分^{-1} 之間特別佳。

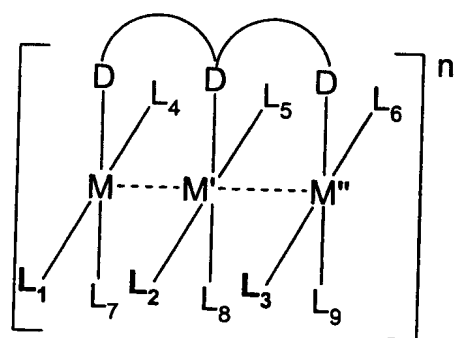
3. 如申請專利範圍第 1 項之有機電子裝置，其選自有機電發光裝置（OLED）、發光電化學電池（LEEC）、OLED 感知器（特別是與外界隔絕的氣體和蒸汽感知器）、有機太陽能電池（OSC）、有機場效應電晶體或有機雷射。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之有機電子裝置，其中該金屬錯合物是單核或多核金屬錯合物，以多核錯合物為佳。

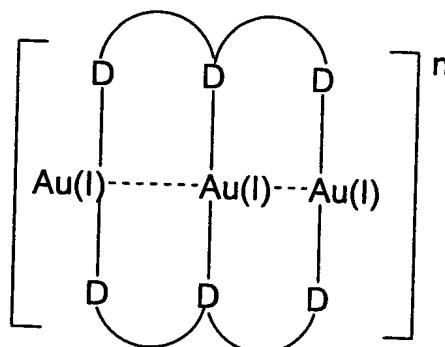
5. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之有機電子裝置，其中該金屬錯合物中使用的金屬具有 d^8 電子組態（特別是 Rh(I)、Ir(I)、Pd(II)、Pt(II) 和 Au(III)）及具有 d^{10} 電子組態（特別是 Au(I)）。

6. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之有機電子裝置，其中該金屬錯合物具有通式 I-XV：

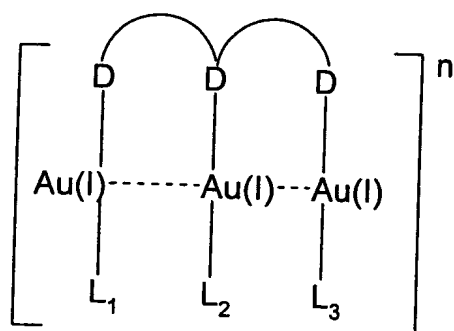




XIII



XIV



XV

其中：

M, M' 於每次出現相同或相異地為 Rh(I)、Ir(I)、Pd(II)、Pt(II)或 Au(III)；

D ∩ D 於每次出現相同或相異地為含有授體原子 D 的雙牙配位子；

D ∩ D ∩ D 於每次出現相同或相異地為含有授體原子 D 的三牙配位子；

L₁-L₉ 於每次出現相同或相異地為單牙配位子；

n 係錯合物的電荷且是 -4、-3、-2、-1、0、1、2、3、4、5、6，以 0 為佳。

7. 如申請專利範圍第 6 項之有機電子裝置，其中結構 I 至 VIII 中的 M-M' 選自：

Rh(I)-Rh(I)	Ir(I)-Ir(I)	Pd(II)-Pd(II)	Pt(II)-Pt(II)	Au(I)-Au(III)
Rh(I)-Ir(I)	Ir(I)-Pd(II)	Pd(II)-Pt(II)	Pt(II)-Au(I)	Au(I)-Au(I)
Rh(I)-Pd(II)	Ir(I)-Pt(II)	Pd(II)-Au(I)	Pt(II)-Au(III)	
Rh(I)-Pt(II)	Ir(I)-Au(I)	Pd(II)-Au(III)		
Rh(I)-Au(I)	Ir(I)-Au(III)			
Rh(I)-Au(III)				

8. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之有機電子裝置，其中該金屬錯合物的配位子（其未橋連，特別是配位子 L_1 至 L_9 ）選自一氧化碳、一氧化碳、腈、異腈、醚、硫化物、硒化物、胺、亞胺、膦、亞磷酸根、肼、銻化氫、含氮雜環、氫化物、氰化物、F、Cl、Br、I、疊氮化物、烷基炔化物、芳基－或雜芳基炔化物、烷基、芳基、雜芳基、氫氧化物、氰化物、氰酸根、異氰酸根、硫氰酸根、異硫氰酸根、脂族或芳族醇化物、脂族或芳族硫醇化物、醯胺、羧酸根、陰離子性含氮雜環、脂族或芳族磷化物 PR_2^- 、脂族或芳族硒化物 SeR^- 、 O^{2-} 、 S^{2-} 、氮烯、二胺、二亞胺、含有兩個氮原子的雜環、二膦、衍生自 1,3-二酮的 1,3-二酮根、衍生自 3-酮基酯的 3-酮根、衍生自胺基羧酸的羧酸根、衍生自水楊基亞胺的水楊基亞胺根、二醇化物、衍生自二硫醇的二硫醇化物，及與金屬形成具有至少一金屬－碳鍵之環金屬化的五或六員環的配位子。

9. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之有機電子裝置，其中授體基團 D 選自 R_2N- 、 R_2P- 、 R_2As- 、 R_2N- 、 $CN-$ 、 $NC-$ 、 $RO-$ 、 $RS-$ 、 $RSe-$ 、 $RN=$ 、 $^{\cdot}O-$ 、 $^{\cdot}S-$ 、 $-Se-$ 、 $^{\cdot}$

NR-、 $\text{-CH}_2\text{-}$ 、 -CH= 或 $\text{-C}\equiv\text{C-}$ ，其中“-”或“=”代表自基團 D 至橋的鍵，且其中 R 是取代基。

10. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之有機電子裝置，其中配位子 $\text{D}\cap\text{D}$ 選自 $\text{R}_2\text{E-CR}_2\text{-ER}_2$ 、 $\text{R}_2\text{E-CR}_2\text{-CR}_2\text{-ER}_2$ 、 $\text{R}_2\text{E-NR-ER}_2$ 、 $\text{R}_2\text{E-O-ER}_2$ ，其中 E 於每次出現相同或相異地為 N、P 或 As、二腈 $\text{NC}\cap\text{CN}$ 、二異腈 $\text{CN}\cap\text{NC}$ 、二醇 $\text{HO}\cap\text{OH}$ 、二醚 $\text{RO}\cap\text{OR}$ 、二硫醇 $\text{HS}\cap\text{SH}$ 、二硫醚 $\text{RS}\cap\text{SR}$ 、二硒化物 $\text{HSe}\cap\text{SeH}$ 、 $\text{RSe}\cap\text{SeR}$ 或授體基團之組合，其中橋連 $\cap$ 以代表 $(\text{CR}_2)_n$ ($n=1-6$) 或芳族系統為佳，且其中 R 代表取代基。

11. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之有機電發光裝置，其中該金屬錯合物用於發射層，其中金屬錯合物在發射層中的比例以介於 0.1 和 50 重量%之間為佳。

12. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之有機電子裝置，其為有機太陽能電池，其特徵在於該金屬錯合物用於吸收層，其中該金屬錯合物的比例以介於 30 和 100 重量%之間為佳。

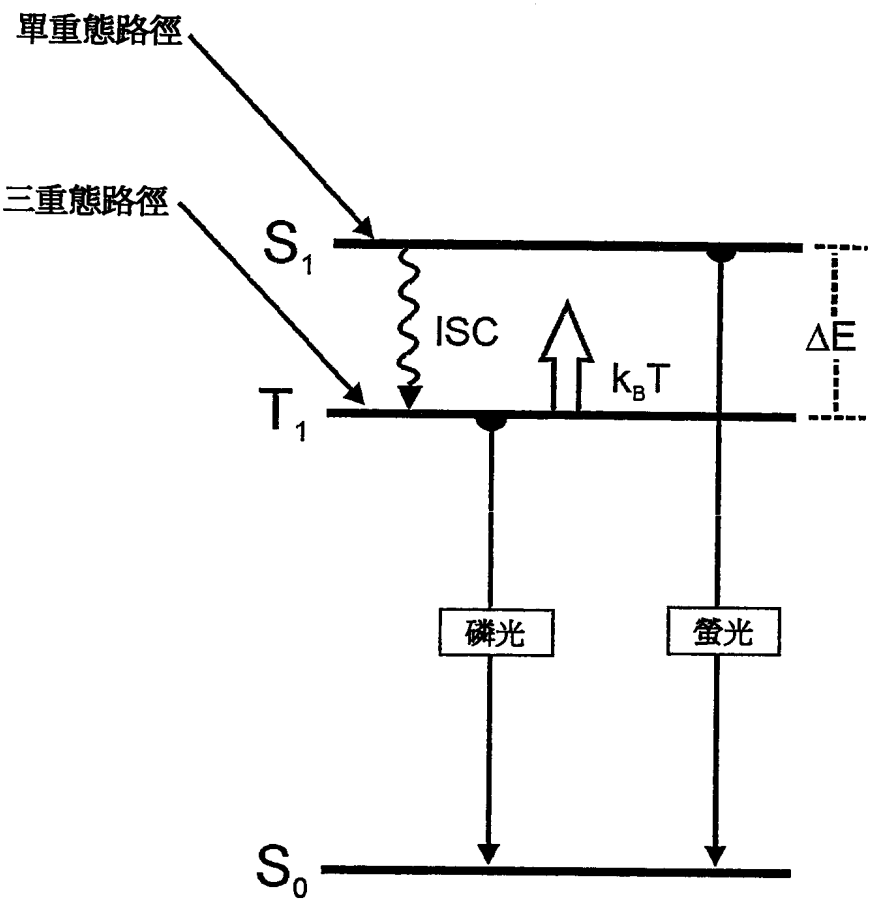
13. 一種最低三重態和較高單重態之間的 ΔE 間隔介於 50 公分^{-1} 和 3000 公分^{-1} 之間的金屬錯合物在有機電子裝置中之用途。

14. 一種用以產生具有某一波長的光之方法，其步驟包括提供如申請專利範圍第 6 項之式 I 至 XV 之一的錯合物。

15. 一種使用如申請專利範圍第 6 項之式 I 至 V 之一

的 金 屬 錯 合 物 產 生 藍 光 發 射 之 方 法 ， 其 中 金 屬 中 心 M 和 M' 相 同 或 相 異 地 代 表 Pt 或 Pd 。

圖 1



四、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無