

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利说明书

C07F 1/12 (2006.01)  
C07F 13/00 (2006.01)  
C07F 15/00 (2006.01)  
H05B 33/14 (2006.01)

专利号 ZL 02124374.3

[45] 授权公告日 2007 年 7 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1325503C

[22] 申请日 2002.6.17 [21] 申请号 02124374.3

[30] 优先权

[32] 2001. 6. 15 [33] JP [31] 2001 - 182507

[73] 专利权人 三洋电机株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 藤井祐行

[56] 参考文献

JP8 - 113576A 1996.5.7

WO0018851A 2000.4.6

JP2001 - 131162A 2001.5.15

US5755999A 1998.5.26

审查员 雷 琴

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 陈剑华

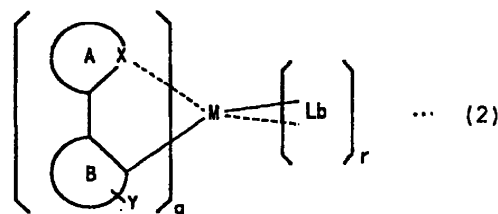
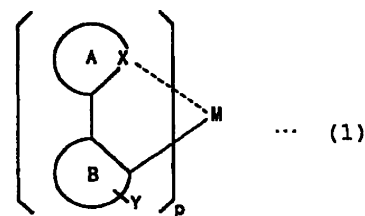
权利要求书 2 页 说明书 21 页

[54] 发明名称

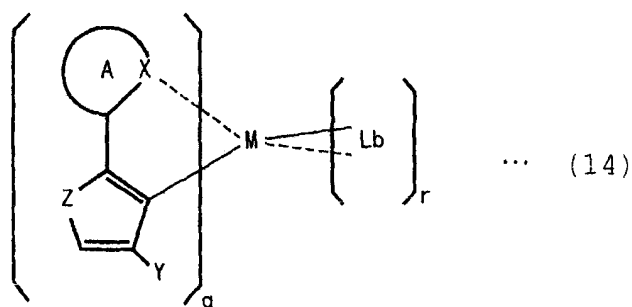
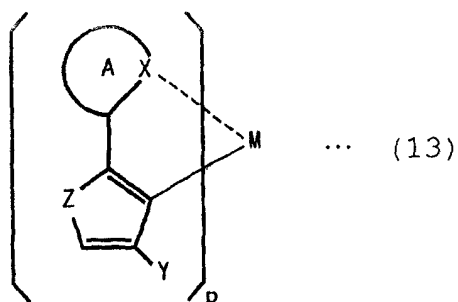
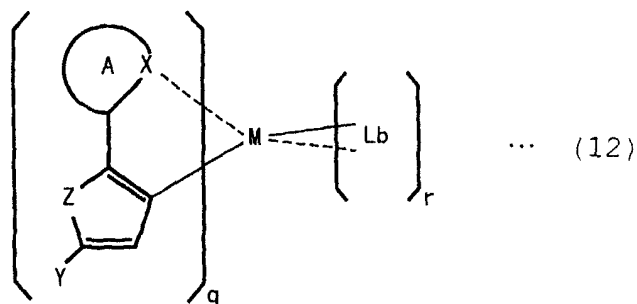
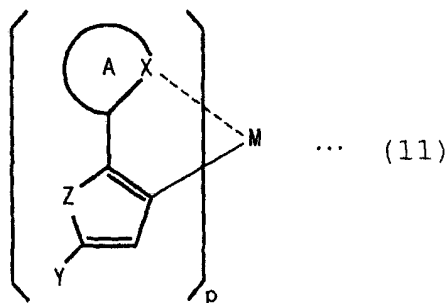
发光有机金属化合物和发光器件

[57] 摘要

具有以下通式(1)或(2)表示的化学结构的发光有机金属化合物：[在通式(1)和(2)中，A 和 B 表示环结构，M 表示金属原子，X 表示除了碳和氢之外的杂原子，Y 表示结合到环结构 B 上的至少一个吸电子基团，Lb 表示单齿或多齿配体，p、q 和 r 表示正整数]。



1. 具有下述通式(11)到(14)的任一式表示的化学结构的发光有机金属化合物:



在通式(11)-(14)中, A 表示 2-吡啶根、2-噁唑根、2-苯并噻唑根、7-喹啉根、2-苯并喹啉根或 2-喹啉根环结构; 金属原子 M 表示原子序数不小于 56 的元素; X 是 N; Z 是 S; Y 表示连接到杂环上的吸电子基团, 选自卤素和氰基; Lb 选自 $\beta$ -

二酮根基；p、q和r表示正整数。

2. 如权利要求1所述的发光有机金属化合物，其特征在于，所述金属原子M选自钨、镱、铱、铟、铂和金。

3. 如权利要求1所述的发光有机金属化合物，其特征在于，通式(11)到(14)中的A具有芳族特性。

4. 如权利要求3所述的发光有机金属化合物，其特征在于，芳环A的 $\pi$ 电子的数量是 $4m+2$ ，m是正整数。

5. 如权利要求1所述的发光有机金属化合物，其特征在于，所述发光有机金属化合物发射蓝光或红光波段的光谱中的光。

6. 如权利要求1所述的发光有机金属化合物，其特征在于，所述发光有机金属化合物具有升华性或者是挥发性的。

7. 如权利要求1所述的发光有机金属化合物，其特征在于，所述化合物是三(2-(5-氟苯基噻吩-2'-基)-吡啶根-N,C<sup>2'</sup>)合铱(III)。

## 发光有机金属化合物和发光器件

### 技术领域

本发明涉及具有优良的发光效率和能发射红或蓝光波带的光谱成分中的光的有机金属化合物，本发明还涉及发光器件，如使用上述化合物的有机场致发光器件。

### 背景技术

随着信息技术(IT)的新发展，越来越需要厚约几微米并且能达到全色显示的扁平型(low profile)显示器件。通常将实现全色显示的方法分成 3 种：(1) 设置大量的分别发射红、绿和蓝单色光的发光器件，这三种光是光的原色；(2) 使用白光发射器件和使原色的单色光通过的滤色镜；(3) 使用发射紫外光或蓝光的发光器件和用于将上述光转变成光原色的单色光的波长转变装置。

对于采用上述方法(1)能达到全色显示的显示装置，已知的有使用场致发光器件的显示装置。对于场致发光器件，已知的有使用无机物质如硫酸盐作为发光材料的无机场致发光器件。由于无机场致发光器件需要高的激励电压并因此需要 AC 激励，所以它难以增加外围激励电路的可靠性并因此而导致成本增加。此外，由于它由高的 AC 电压激励，它将辐射出强的电磁波，这就产生了可能对外围电子器件产生不利影响的问题。

近年来，为了获得解决了上述问题的扁平型发光器件，人们在热衷于发展使用由有机物质作为发光材料制成的无定形薄膜的有机场致发光器件。

通常认为，绿光发射器件可以相对容易的方式获得高的性能，虽然难以获得蓝光或红光的扁平型发光器件。同样，在有机场致发光器件的情况中，也需要可发射蓝光或红光波段的光谱成分中的光的器件。

Forrest、Stephen R.等在 Appl. Phys, Lett., 1999, 75(1), 4-6 中公开了一种使用混合发光层的有机场致发光器件，该混合发光层是将绿磷光发光物质三(2-苯基吡啶)铱 (Ir(ppy)) 以 1-12wt% 的浓度混合到 4,4'-二(咔唑-9-基)-联苯(CBP)中而制成。

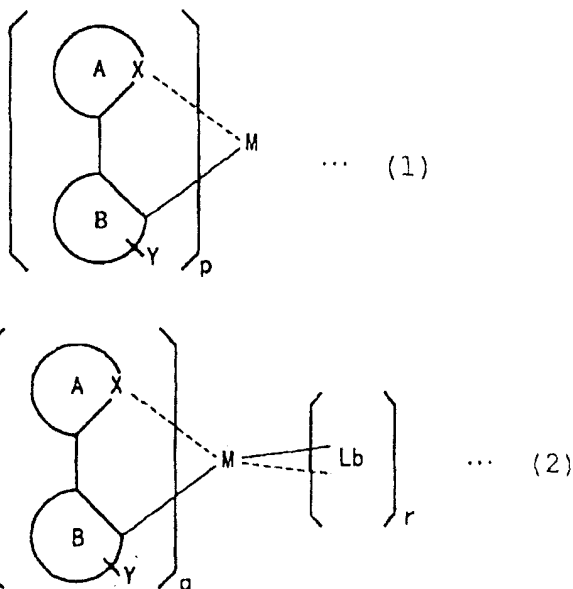
在这种发光器件中，观察到据认为是 Ir(ppy)的三重受激态产生的发光峰值，并且获得优良的发光效率。

这些能如上述从三重受激态发光的器件通过在光发射中不常涉及并且因此没有被有效利用的三重受激态发光，因此其发光效率可明显提高。因此，同样对于红光或蓝光发射器件，也需要能通过三重受激态发光的有机场致发光器件。

### 发明内容

本发明的一个目的是提供一种具有优良的发光效率和能发射红光或蓝光的发光有机金属化合物，并且提供了使用该化合物的发光器件。

本发明发光有机金属化合物的特征是具有下述通式(1)或(2)表示的化学结构：



(在通式(1)和(2)中，A 和 B 表示环结构，M 表示金属原子，X 表示除了碳和氢之外的杂原子，Y 表示结合到环结构 B 上的至少一个吸电子基团，Lb 表示单齿或多齿配体，p、q 和 r 表示正整数。)

在上述通式(1)和(2)中，A 和/或 B 较佳具有芳族特性。此外，如果芳环 A 的  $\pi$  电子的数量是  $4m+2$  (m 是正整数)，芳环 B 的  $\pi$  电子的数量是  $4n+2$  (n 是正整数)，那么 m 较佳大于 n。

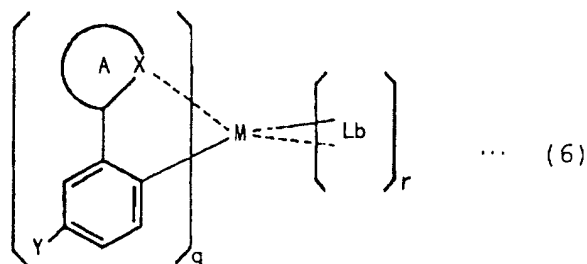
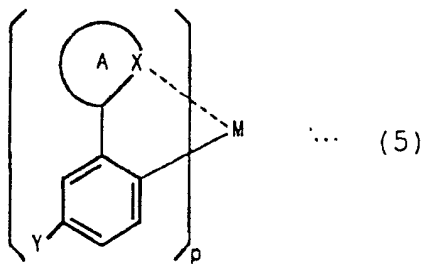
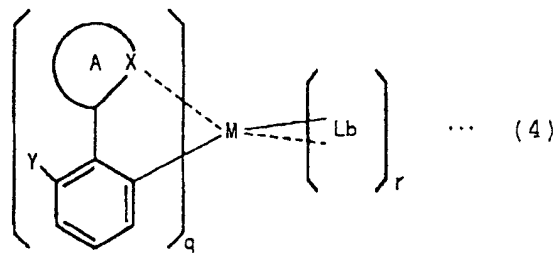
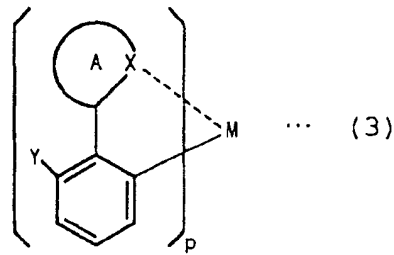
杂原子 X 和金属原子 M 之间的键可以是共价键或配位键，通常配位键较佳。较佳的是，杂原子 X 是电负性高于碳的元素，并且是选自如氮、氧、硫、硼、硅、锆、磷、砷、硒、碲、氟、氯、溴和碘的元素。特别优选氮、氧或硫。

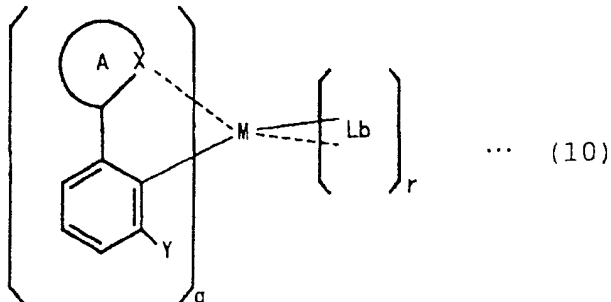
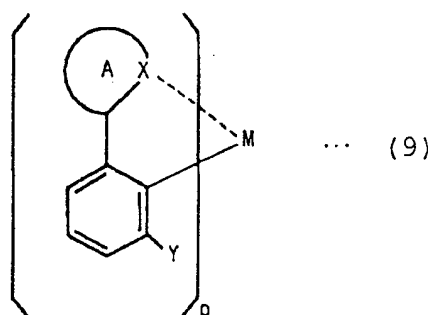
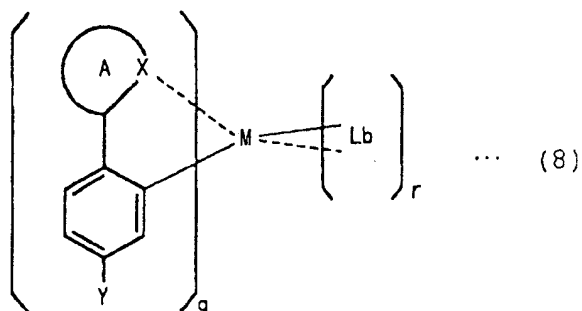
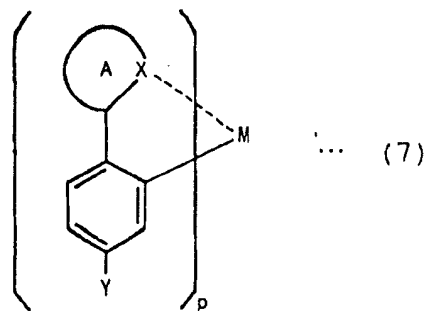
金属原子 M 较佳是原子序数不小于 56 的元素，更佳是原子序数不小于 75

的元素。特别优选的是至少有一种元素选自钨、铼、钼、铈、铂和金。

对连接到环结构 B 上的取代基 Y 并没有特殊的限制，只要它具有比氢高的吸电子能力即可；该取代基的例子包括卤素、氰基，或者被卤素或氰基取代的烷基、苯基或芳基。

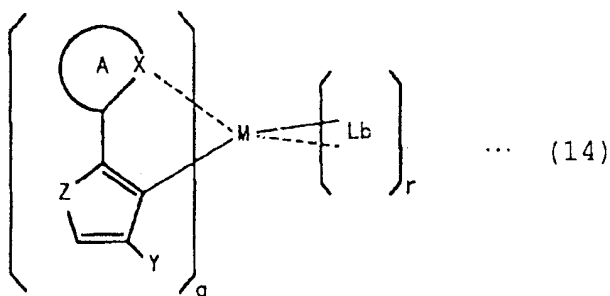
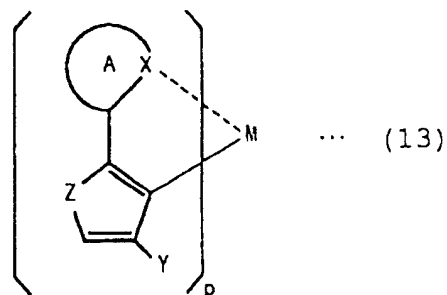
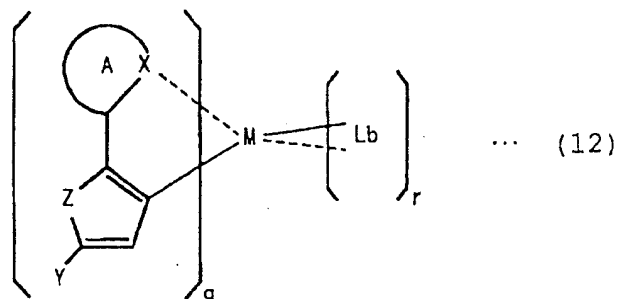
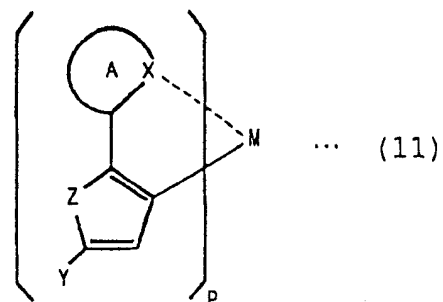
本发明一种发光有机金属化合物的例子是具有下述通式(3)-(10)的任一式所代表的化学结构的有机金属化合物：





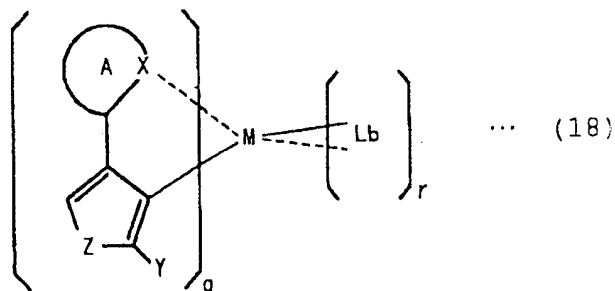
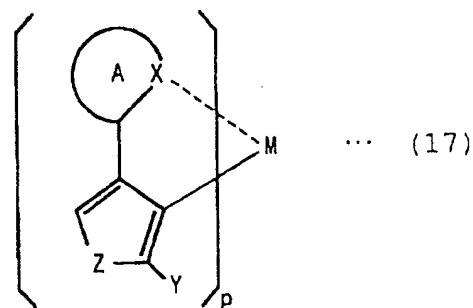
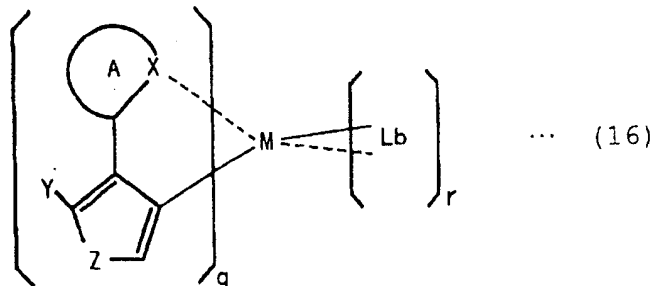
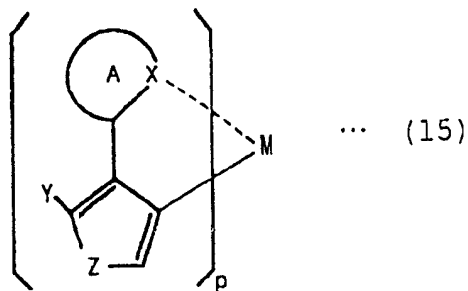
(在通式(3)-(10)中, A 表示环结构, M 表示金属原子, X 表示除了碳和氢之外的杂原子, Y 表示连接到苯环上的吸电子基团, Lb 表示单齿或多齿的配体, p、q 和 r 表示正整数。)

本发明一种发光有机金属化合物的例子是具有下述通式(11)-(14)的任一式所代表的化学结构的有机金属化合物:



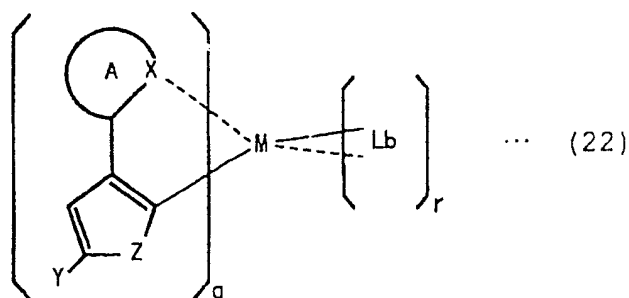
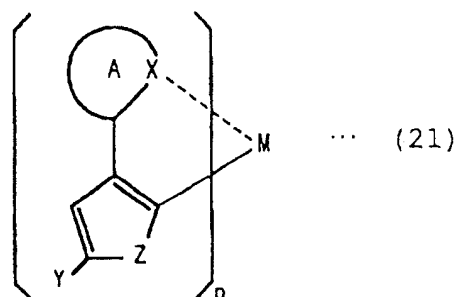
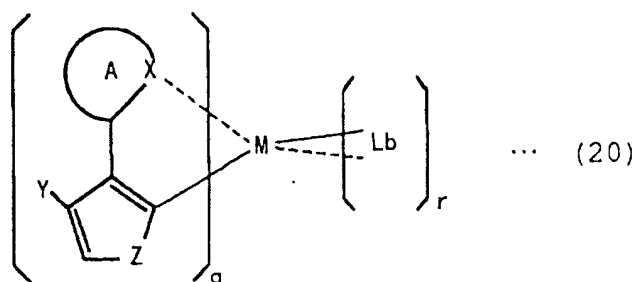
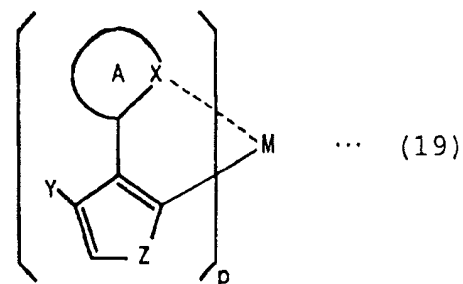
(在通式(11)-(14)中, A 表示环结构, M 表示金属原子, X 和 Z 表示除了碳和氢之外的杂原子, X 和 Z 可以互不相同, Y 表示连接到杂环上的吸电子基团, Lb 表示单齿或多齿的配体, p、q 和 r 表示正整数。)

本发明一种发光有机金属化合物的例子是具有下述通式(15)-(18)的任一式所代表的化学结构的有机金属化合物:



(在通式(15)-(18)中, A 表示环结构, M 表示金属原子, X 和 Z 表示除了碳和氢之外的杂原子, X 和 Z 可以互不相同, Y 表示连接到杂环上的吸电子基团, Lb 表示单齿或多齿的配体, p、q 和 r 表示正整数。)

本发明一种发光有机金属化合物的例子是具有下述通式(19)-(22)的任一式所代表的化学结构的有机金属化合物:



(在通式(19)-(22)中, A 表示环结构, M 表示金属原子, X 和 Z 表示除了碳和氢之外的杂原子, X 和 Z 可以互不相同, Y 表示连接到杂环上的吸电子基团, Lb 表示单齿或多齿的配体, p、q 和 r 表示正整数。)

在上述通式(3)-(22)中, A 较佳具有芳族特性。此外, 芳环 A 的 $\pi$ 电子的数量较佳是  $4m+2$  (m 是正整数)。

较佳的是, 杂原子 Z 是电负性高于碳的元素, 选自如氮、氧、硫、硼、硅、锆、磷、砷、硒、碲、氟、氯、溴和碘。特别优选的是氮、氧或硫。杂原子 Z 与

杂原子 X 可相同或不同。

较佳的是，本发明发光有机金属化合物发射蓝光或红光波段的光谱。此外，较佳的是，本发明发光有机金属化合物通过三重受激态发光。此外，较佳的是，本发明发光有机金属化合物具有升华性或是挥发性的。那些具有升华性的化合物可通过气相沉积或真空沉积形成一层薄的发光有机金属化合物。

本发明另一方面的发光有机金属化合物是含有第一结构部分和第二结构部分的发光有机金属化合物，该第一结构部分具有碳原子和金属原子之间的键，该第二结合部分具有除了碳和氢之外的杂原子与上述金属原子之间的键，其中，所述第一结构部分至少有一个氢被吸电子基团取代。

在上述方面的发光有机金属化合物中，上述第一结构部分和/或第二结构部分较佳形成芳环。此外，第二结构部分中杂原子与金属原子之间的键较佳是配位键。

本发明的发光器件的特征是在设置在一对电极之间的发光层中含有本发明上述发光有机金属化合物。

发光器件的层叠结构的例子包括：以阳极/空穴运输层/发光层/空穴阻挡层/阴极的顺序安排的层叠结构和以阳极/空穴注入层/空穴运输层/发光层/空穴阻挡层/电子注入层/阴极的顺序安排的层叠结构。

在本发明的发光有机金属化合物中，由于至少有一个吸电子基团 Y 连接到环结构 B 上，连接到金属原子 M 的碳上的电子密度减少，并且该碳的实际电负性增加。结果，金属原子 M 和该碳之间的键变强，导致该有机金属化合物的化学稳定性增加。

当从量子力学的角度考虑发光材料通过电流通道进行的光发射过程时，在所有由电子和空穴之间的耦合产生的受激态中，电子自旋是平行的三重受激态产生的比例为 3/4，而电子自旋是反平行的且自旋的量子数之和是零的单受激态的比例为 1/4。在这两类受激态中，由单受激态中的电子跃迁至基态引起的发光现象称为荧光。荧光是允许自旋的。换言之，由于荧光不需要涉及自旋的反转，它易于产生。因此，荧光被广泛应用在发光现象如荧光材料和有机场致发光中。

另一方面，由三重受激态的电子跃迁至基态产生的发光称为磷光。磷光是禁止自旋的。根据泡利不相容原理，由于在同一电子轨道上从不存在两个自旋平行的电子(在这种情况下，对应于基态)，为了使电子跃迁到基态以发光，需要跃迁的电子对一些扰动响应以使其电子自旋反转。大多数荧光材料和通常用于有机场

致发光的材料都难以自旋反转。因此，磷光是已知的仅在不超过液氮温度的极端低温区域内在有限的物质中观察到的特殊现象。

根据本发明的发光有机金属化合物，由于跃迁电子的电子自旋接受的扰动或者自旋和轨道之间的相互作用变大，可在可测定的程度上观察到经由三重受激态的发光。因此，经由对发光不响应且因此不被有效利用的三重受激态发光是可能的，所以显著提高发光效率是可能的。

通过使提供金属原子 M 的第一种材料和提供连接到有机金属原子 M 的有机化合物的第二种材料相互反应而制得本发明的发光有机金属化合物。

对于第一种材料，可使用金属原子 M 的金属配合物。金属原子 M 的氧化值较佳是 0-3。对于金属原子 M，如上述较佳使用钨、铈、钕、铈、铂、金等。各种金属的最佳氧化值是钨(0)、铈(I)、钕(II)、铈(III)、铂(II)和金(I)。

对于金属配合物的配体，二齿配体 $\beta$ -二酮根基、吡啶甲酸、N-甲基水杨亚胺等是最佳的。对于 $\beta$ -二酮根基，通常使用乙酰丙酮根，但是，如果需要，也可使用被取代基如苯基取代的乙酰丙酮根合基。对于第一种材料，较佳使用上述的金属配合物，但是，也可使用具有相应的氧化值的金属氯化物或金属羰基配合物替换金属配合物。

对于第二种材料，可以使用通式(1)和(2)中能连接到金属原子 M 的有机化合物。即，使用具有环结构 A 和 B 以及杂原子 X 并具有连接到环结构 B 上的吸电子基团 Y 的有机化合物。

用作第二种材料的有机化合物被吸电子基团取代，被吸电子基团取代前的有机化合物分子的例子包括：1,7-菲咯啉、2-苯基喹啉、苯并[h]喹啉、4-苯基嘧啶、2-(1-萘基)吡啶、2-(2-萘基)吡啶、2-苯基吡啶、2-(噻吩-2'-基)吡啶、2-(苯并噻吩-2'-基)吡啶、2-苯基噁唑、2-苯基(苯并噁唑)、2-(1-萘基)苯并噁唑、2-(2-萘基)苯并噁唑、2-苯基噁唑、2-苯基(苯并噁唑)、2-(1-萘基)苯并噁唑、2-(2-萘基)苯并噁唑、2-(噻吩-2'-基)噁唑、2-(噻吩-2'-基)苯并噁唑、2-(苯并噻吩-2'-基)苯并噁唑、2-(1-萘基)喹啉、2-(2-萘基)喹啉等。将通过将吸电子基团偶联到这些化合物上所获得的物质可作为有机化合物分子，用作第二种材料。

吸电子基团连接到 2-苯基吡啶的基本结构上的有机化合物分子的例子包括：2-(2-氟苯基-1-基)-吡啶、2-(3-氟苯基-1-基)-吡啶、2-(4-氟苯基-1-基)-吡啶；2-(2,3-二氟苯基-1-基)-吡啶、2-(2,4-二氟苯基-1-基)-吡啶、2-(2,5-二氟苯基-1-基)-吡啶、

2-(3,4-二氟苯基-1-基)-吡啶、2-(3,5-二氟苯基-1-基)-吡啶、2-(4,5-二氟苯基-1-基)-吡啶；2-(2,3,4-三氟苯基-1-基)-吡啶、2-(2,3,5-三氟苯基-1-基)-吡啶、2-(2,4,5-三氟苯基-1-基)-吡啶、2-(3,4,5-三氟苯基-1-基)-吡啶；2-(2,3,4,5-四氟苯基-1-基)-吡啶；2-(2-三氟甲基苯基-1-基)-吡啶、2-(3-三氟甲基苯基-1-基)-吡啶、2-(4-三氟甲基苯基-1-基)-吡啶等。

通过使该第一种材料与第二种材料反应，第一种材料中的配体被第二种材料全部或部分取代，结果获得如上述通式(1)和(2)所示的本发明的发光有机金属化合物。通式(2)中的配体 Lb 可以是第一种材料的金属配合物中未被取代的配体。

对于用来合成本发明的发光有机金属化合物的反应溶剂，较佳是极性高和沸点高的溶剂。反应溶剂的较佳例子包括：1,2-二硝基苯（沸点(b.p.)不低于 300℃）、1,3-二硝基苯(b.p.为 297℃)、甘油(1,2,3-丙三醇，b.p.为 290℃)、二甘醇(2,2'-氧二乙醇，b.p.为 244℃)、1,2,3-三氯苯(b.p.为 218℃)、1,2,4-三氯苯(b.p.为 214℃)、硝基苯(b.p.为 210℃)、乙二醇(1,2-乙二醇，b.p.为 197℃)、二甲亚砜(b.p.为 189℃)、丙二醇(1,2-丙二醇，b.p.为 187℃)、1,2-二氯苯(b.p.为 180℃)、N,N-二甲基甲酰胺(b.p.为 153℃)、乙二醇单乙醚(2-乙氧基乙醇，b.p.为 136℃)、氯苯(b.p.为 132℃)、1,4-二噁烷(b.p.为 101℃)、乙醇(b.p.为 78℃)、四氢呋喃(b.p.为 66℃)、水和它们的混合物。

本发明的有机金属化合物的例子包括具有下面化学式 45 到化学式 56 所示的结构有机金属化合物。

化学式 45: 三(2-(3,5-二氟苯基-1-基)-吡啶根-N,C<sup>2'</sup>)合铱(III)

化学式 46: 二(2-(7-氟苯并噻吩-2'-基)-吡啶根-N,C<sup>2'</sup>)·(乙酰丙酮根)合铱(III)

化学式 47: 三(2-(4-氟苯基-1-基)-吡啶根-N,C<sup>2'</sup>)合铱(III)

化学式 48: 三(2-(5-氟苯基噻吩-2'-基)-吡啶根-N,C<sup>2'</sup>)合铱(III)

化学式 49: 三(2-(4-氟苯基-1-基)-1,3-噁唑根-N,C<sup>2'</sup>)合铱(III)

化学式 50: 二(2-(6-氰基萘-2-基)苯并噻唑根-N,C<sup>2'</sup>)·(乙酰丙酮根)合铱(III)

化学式 51: 二(7-氟苯并[h]喹啉根-B,C<sup>10'</sup>)·(乙酰丙酮根)合铱(III)

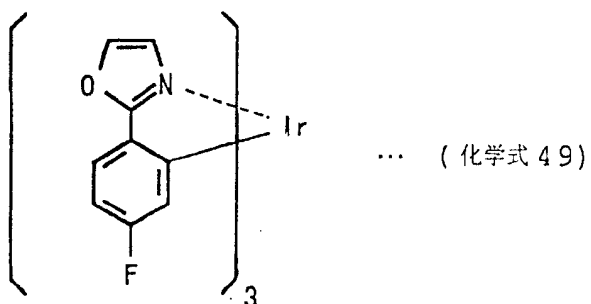
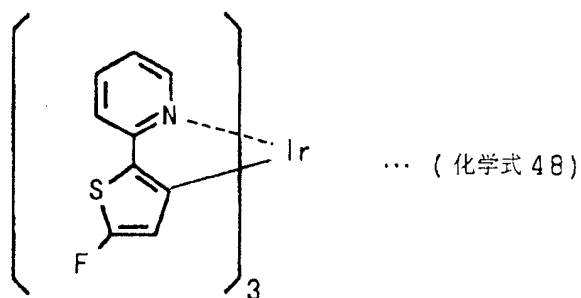
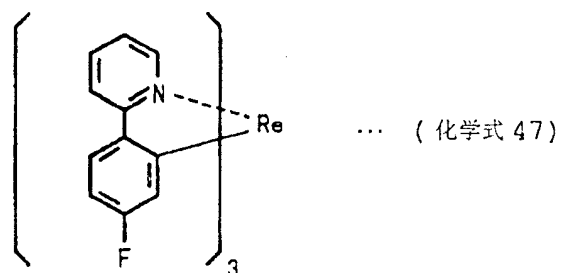
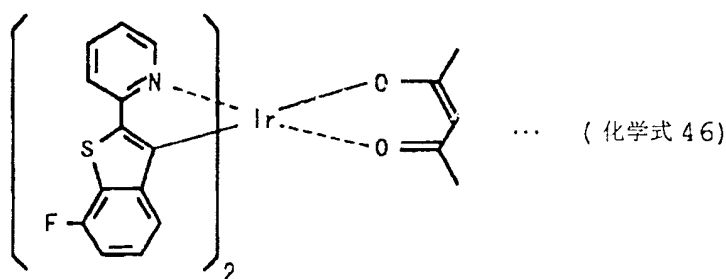
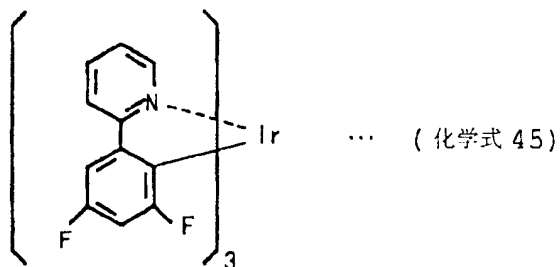
化学式 52: 二(2-(4-氟苯基-1-基)吡啶根-N,C<sup>2'</sup>)合铂(II)

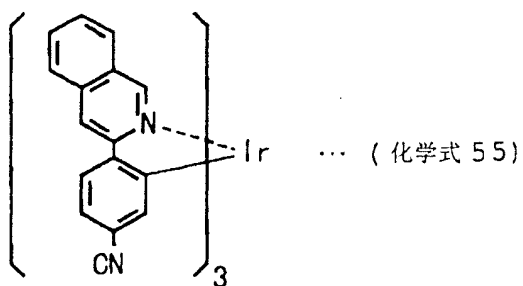
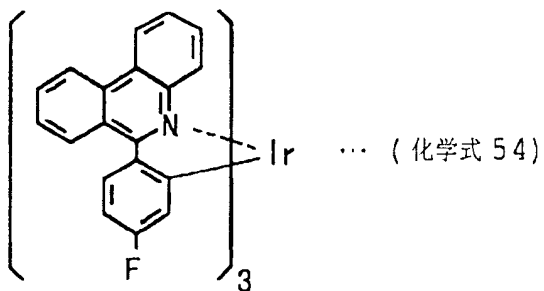
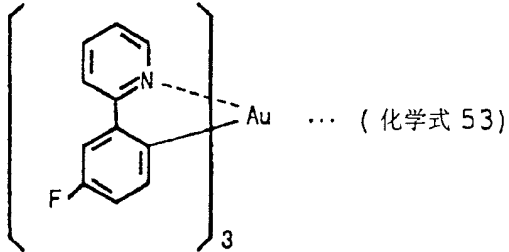
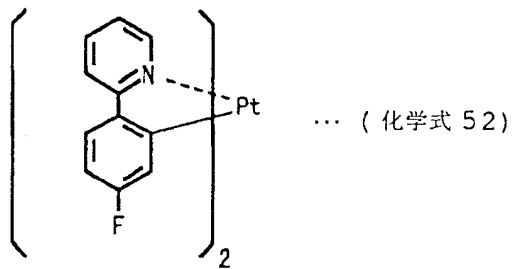
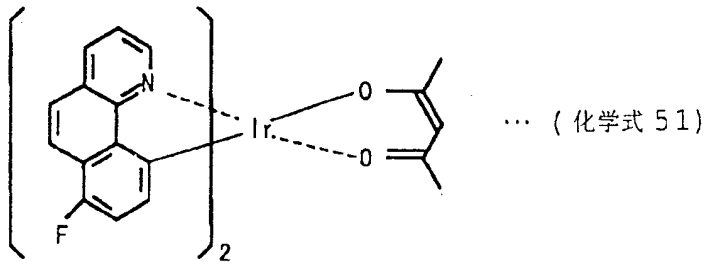
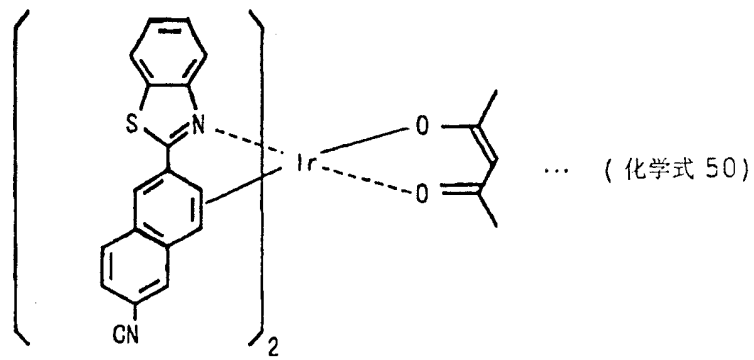
化学式 53: 三(2-(5-氟苯基-1-基)吡啶根-N,C<sup>2'</sup>)合金(III)

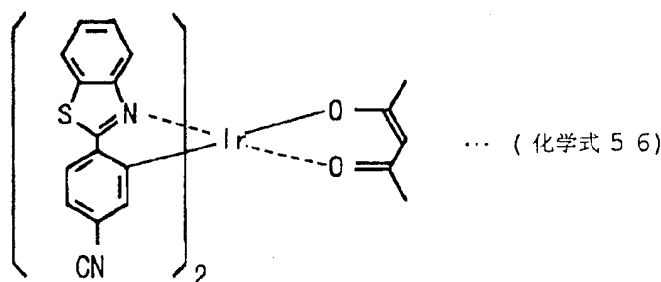
化学式 54: 三(2-(4-氟苯基-1-基)苯并[c]喹啉根-N,C<sup>2'</sup>)合铱(III)

化学式 55: 三(2-(4-氟苯基-1-基)喹啉根-N,C<sup>2'</sup>)合铱(III)

化学式 56: 二(2-(4-氟苯基-1-基)苯并噻唑根-N,C<sup>2'</sup>)·(乙酰丙酮根)合铱(III)







### 具体实施方式

下面，将以实施例的方式更详细地描述本发明，但是，应理解本发明并不受到下述实施例的限制，可在适当变动的基础上实施本发明。

#### 实施例 1：三(2-(3,5-二氟苯基-1-基)吡啶根-N,C<sup>2</sup>)合铱(III)的合成

由硼硅酸盐玻璃制成约 500cm<sup>3</sup> 体积的四颈烧瓶，将其作为反应容器(下文将其简称为反应容器)，并将冷却用部分长约 20cm 的 babbled 形 Allihn 型水冷冷凝器管(下文简称为冷凝器)连接到反应容器上，并确保公共锥形连接处的气密性。机械型搅拌器由马达、接头、玻璃搅拌棒和氟树脂搅拌叶片组成，将搅拌棒穿过的气闭封口连接到反应容器顶部上的接口，这样在保持气密性的同时保证了反应容器中的内容物的有效搅拌。将用于导入惰性气体的包围型接管连接到反应容器边上的一个接口上，使其在保持气密性的同时能将惰性气体导入反应容器的上部空间。将用于将惰性气体吹入反应容器中的内容物中的玻璃小管连接到该反应容器边上的其它接口上，使得在保持气密性的同时可吹入惰性气体，以除去溶解在内容物中的氧。

将作为反应溶剂的 50cm<sup>3</sup> 甘油(下文简称为反应溶剂)，加到反应容器中，通过玻璃小管将除去氧气后作为惰性气体的氮气(下文简称为惰性气体)吹入该反应容器约 15 分钟，从而除去溶解在内容物中的氧气。逐渐将反应溶剂加热至 100℃，同时吹入惰性气体，以减少粘度和氧气的溶解度，从而高度地除去溶解的氧气。之后，将反应溶剂冷却至室温(约 25℃)，同时从接管吹入惰性气体。

从接管吹入惰性气体的同时，将 1mmol 作为上述第一种材料的三(乙酰丙酮根)合铱(III)加到反应容器中，并使其溶解在上述溶解的氧气已被高度除去的反应溶剂中。之后，加入 3.5mmol 作为上述第二种材料的(3,5-二氟苯基-1-基)吡啶，同时从接管吹入惰性气体，在室温下搅拌约 10 分钟，使反应混合物充分混合。在搅

拌的情况下逐渐加热此混合物，反应溶剂被蒸发，在冷却塔中冷凝；保持加热 10 小时，同时维持这样的回流条件。回流时反应容器底部的外壁温度约为 295℃。

慢慢冷却此反应混合物到约 30℃，之后加入 200cm<sup>3</sup>、浓度为 1mol/L 的稀盐酸水溶液，以溶解以氯酸盐形式存在的未反应的上述第二种材料。此时，可认为大部分未反应的上述第一种材料也溶解在该溶液中。随着淡黄色沉淀物的产生，通过抽吸过滤收集此沉淀物。此外，为了除去具有较高溶解度的杂质，用少量甲醇在过滤器上洗涤该沉淀物后，蒸发该溶剂，获得目标有机金属化合物。

进行上述步骤的结果是，获得约 0.4mmol 的目标有机金属化合物(得率约为 40%)。这种化合物辐射波长约为 370nm 的紫外线，并且可观察到蓝光发射。

为了进一步纯化该目标有机金属化合物，在不超过 5Pa 的真空中加热该化合物至约 300℃，以进行升华纯化。由于升华纯化而损失约 50%，观察到褐色的不可升华的残留物。对进行升华纯化后的该纯化的化合物进行原子分析，结果表明该化合物组成与所预期的组成几乎一致。

#### 实施例 2：二(2-(7-氟苯并噻吩-2'-基)-吡啶根-N,C<sup>2'</sup>)·(乙酰丙酮根)合铱(III)的合成

采用与实施例 1 相同的方式进行反应，但使用二甘醇作为反应溶剂、1mmol 氯化铱(III)作为第一种材料和 2.5mmol 的 2-(6-氟苯并噻吩-2'-基)吡啶作为第二种材料，合成了被认为是双核配合物的中间物。

接着，采用与实施例 1 相同的方式进行反应，但使用约 100cm<sup>3</sup> 容积的四颈烧瓶作为反应容器、二甘醇作为反应溶剂、0.1mmol 的上述中间物作为第一种材料、0.25mmol 的乙酰丙酮作为配体、110mg 碳酸钠作为脱除氯的吸附剂，结果获得目标有机金属化合物。此化合物辐射波长约为 370nm 的紫外线，然后观察到红光发射。对经升华纯化的此化合物进行原子分析，结果表明此化合物组成与预期的组成几乎一致。

#### 实施例 3：三(2-(4-氟苯基-1-基)-吡啶根-N,C<sup>2'</sup>)合铱(III)的合成

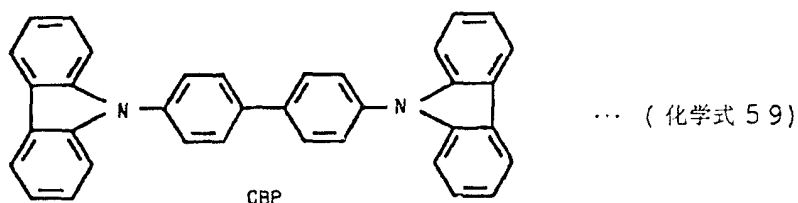
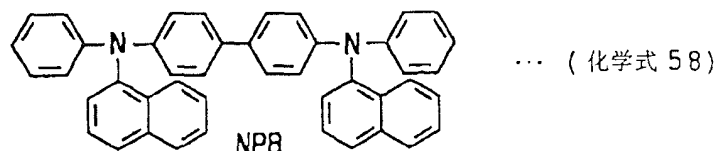
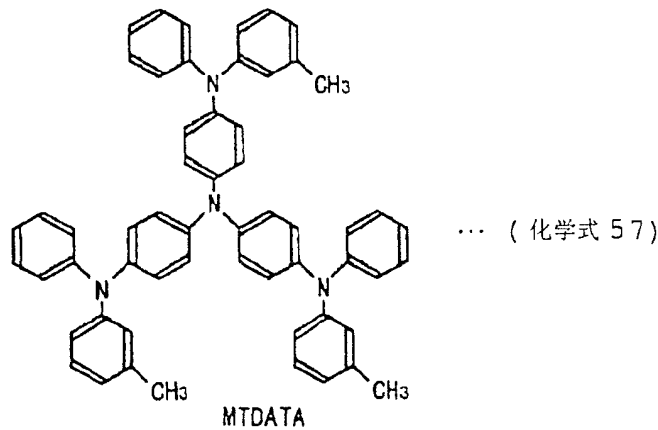
采用与实施例 1 相同的方式进行反应，但使用 1,3-二硝基苯作为反应溶剂、1mmol 氯化铱(III)作为第一种材料、(4-氟苯基-1-基)-吡啶作为第二种材料，结果获得目标有机金属化合物。此化合物辐射波长约为 370nm 的紫外线，然后观察到蓝光发射。对经升华纯化的此化合物进行原子分析，结果表明此化合物组成与预

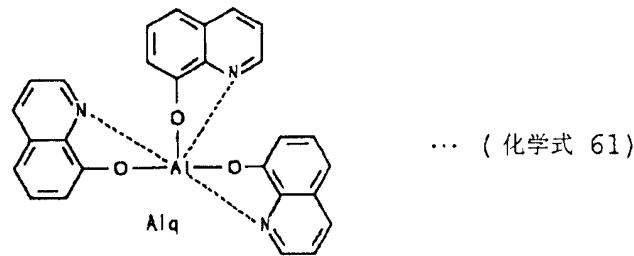
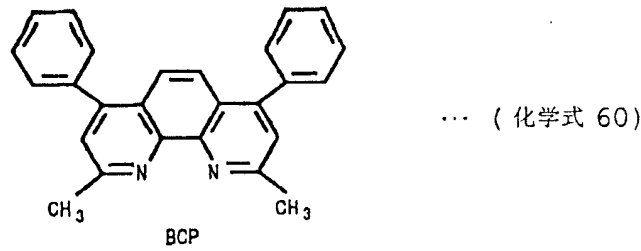
期的组成几乎一致。

#### 实施例 4: 发光器件的生产和评价

在  $10^{-4}$ Pa 级的真空中, 采用沉积的方式在预先在其上形成由  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (ITO) 制成的阳极的玻璃基材上形成有机薄膜, 接着形成由铟和镁(Mg:In)合金制成的阴极, 由此产生发光器件。下文将详细描述形成有机薄膜的方法。

在有 ITO 制成的阳极的表面上, 形成一由化学式 57 所示的 4,4,4-三(3-甲基苯基苯基氨基)三苯基胺(缩写为 MTDATA, 下文也采用缩写的形式)制成的层, 将此层作为空穴注入层, 然后形成一由化学式 58 所示的 4,4'-二[N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]-联苯(NPB)的层, 将此层作为空穴运输层。接着, 使 10wt% 实施例 1 合成的三(2-(3,5-二氟苯基-1-基)-吡啶根-N,C<sup>2'</sup>)合铱(III)与化学式 59 所示的 4,4'-二(咔唑-9-基)-联苯(CBP)混合, 形成混合发光层, 之后形成由化学式 60 所示的 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲绕啉(BCP)制成的空穴阻挡层。之后, 形成由化学式 61 所示的三(8-羟基喹啉)铝(Alq)制成的电子注入层, 然后沉积由含有 10wt% 铟的镁合金(Mg:In)制成的阴极, 从而制得发光器件。





由石英振子型膜厚度测量仪测得的各个层的膜厚度表示在下述表达式的圆括号中。

ITO/MTDATA(20nm)/NPB(10nm)/混合发光层(20nm) /BCP(10nm) /Alq(20nm) Mg:In(200nm)。

简化的分子式 MTDATA 是 C<sub>57</sub>H<sub>48</sub>N<sub>4</sub>(简化的分子式中的数字表示分子中该原子的数量,下同),摩尔质量是 789.04g/mol,熔点是 203℃,玻璃化转变温度是 75℃,电离电位是 5.1eV,最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO)之间的能隙是 3.1eV。

简化的分子式 NPB 是 C<sub>44</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>,摩尔质量是 588.75g/mol,熔点是 277℃,玻璃化转变温度是 96℃,电离电位是 5.4eV, HOMO 和 LUMO 之间的能隙是 3.1eV。

简化的分子式 BCP 是 C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>,摩尔质量是 360.45g/mol,熔点是 279-283℃,电离电位是 6.7eV, HOMO 和 LUMO 之间的能隙是 3.5eV。可认为空穴难以被注入该 BCP 层,因为 BCP 的电离电位大,因而该 BCP 起到空穴阻挡层的作用。

简化的分子式 Alq 是 C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Al,摩尔质量是 459.4318g/mol,没有熔点,热裂化温度是 412℃,玻璃化转变温度是 175℃,电离电位是 5.7eV, HOMO 和 LUMO 之间的能隙是 2.7eV。

施加 DC 电压激励上述发光器件后,获得亮度为 100cd/m<sup>2</sup> 的蓝光发射,此时的电流-发光效率是 3.1cd/A。由于该亮度几乎与该电流密度成比例,所以可以确认可非常容易控制该亮度。

### 实施例 5: 发光器件的生产和评价

采用与实施例 4 所述的相同方式生产发光器件, 但将 CBP 与 10wt% 实施例 2 合成的二(2-(6-氟苯并噻吩-2'-基)吡啶根-N,C<sup>2'</sup>)-(乙酰丙酮根)合铱(III)混合, 将所得混合物用作混合发光层。施加 DC 电压激发此发光器件后, 获得亮度为 100cd/m<sup>2</sup> 的红光发射, 此时的电流-发光效率是 3cd/A。该亮度几乎与该电流密度成比例。

### 实施例 6-15 和比较例 1-12: 发光器件的生产和评价

采用与实施例 4 相同的方式生产发光器件, 但将 CBP 与 10wt% 的表 1 所示的有机金属化合物混合, 将所得混合物用作混合发光层。如表 1 所示, 在实施例 6-15 中, 使用具有化学式 47-56 所示结构的有机金属化合物。在比较例 1-12 中, 使用具有化学式 45-56 所示结构的有机金属化合物, 但这些结构缺少取代基 F 或 CN。

施加 DC 电压激励所得的发光器件, 在 100cd/m<sup>2</sup> 的亮度时的发光颜色和发光效率列在表 1 中。表 1 还给出实施例 4 和 5 的结果。

表 1

	有机金属化合物的结构	发光颜色	发光效率(cd/A)
实施例 4	化学式 45	蓝色	3.1
比较例 1	化学式 45 中缺少取代基 F 的结构	绿色	3.2
实施例 5	化学式 46	红色	3
比较例 2	化学式 46 中缺少取代基 F 的结构	红色	1.5
实施例 6	化学式 47	蓝色	0.5
比较例 3	化学式 47 中缺少取代基 F 的结构	蓝-绿色	0.2
实施例 7	化学式 48	绿色	2
比较例 4	化学式 48 中缺少取代基 F 的结构	绿色	1.5
实施例 8	化学式 49	绿色	1.5
比较例 5	化学式 49 中缺少取代基 F 的结构	绿色	1
实施例 9	化学式 50	橙色	0.6
比较例 6	化学式 50 中缺少取代基 CN 的结构	黄色	0.4
实施例 10	化学式 51	绿色	0.6
比较例 7	化学式 51 中缺少取代基 F 的结构	绿色	0.5
实施例 11	化学式 52	绿色	0.15
比较例 8	化学式 52 中缺少取代基 F 的结构	绿色	0.1
实施例 12	化学式 53	绿色	0.03
比较例 9	化学式 53 中缺少取代基 F 的结构	绿色	0.01
实施例 13	化学式 54	黄色	0.3
比较例 10	化学式 54 中缺少取代基 F 的结构	黄色	0.2
实施例 14	化学式 55	黄色	0.5
比较例 11	化学式 55 中缺少取代基 CN 的结构	黄-绿色	0.4
实施例 15	化学式 56	橙色	0.6
比较例 12	化学式 56 中缺少取代基 CN 的结构	黄色	0.6

### 实施例 16-38 和比较例 13-17：发光器件的生产和评价

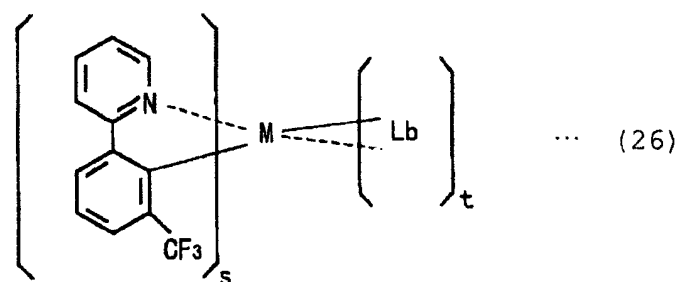
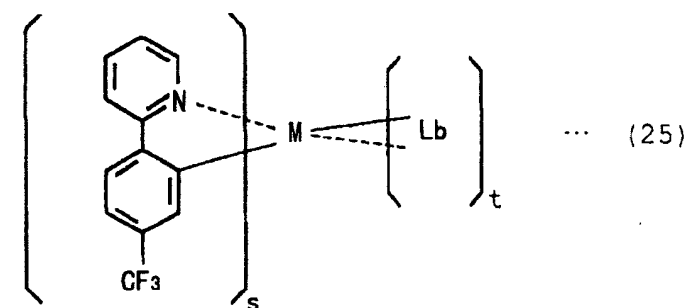
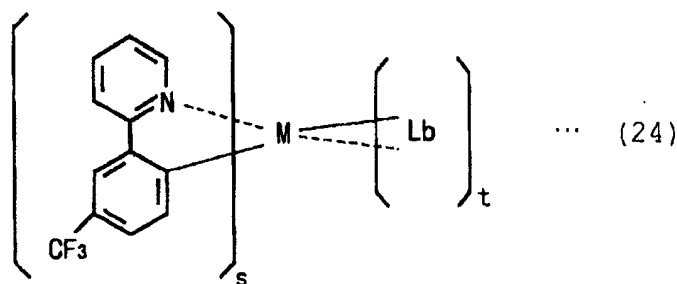
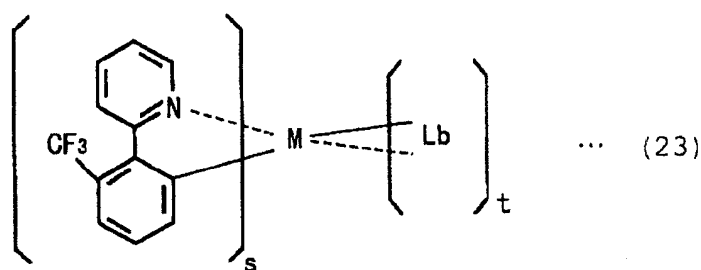
采用与实施例 4 相同的方式生产发光器件，但将 CBP 与 10wt% 的表 2 和 3 中

所列出的有机金属化合物混合，将所得混合物用作混合发光层。

在实施例 16-38 中，使用表 2 和 3 中所示的通式(23)到(28)中的 M、t、Lb 和 s 的有机金属化合物。在配体 Lb 中，“acac”表示式(29)所示的乙酰丙酮根配体，“pic”表示式(30)所示的吡啶甲酸根配体，“CO”表示羰基配体。

在比较例 13-17 中，使用实施例 17-21 中缺少取代基 CF<sub>3</sub> 的结构的有机金属化合物。

施加 DC 电压激励所得发光器件后，在亮度 100cd/m<sup>2</sup> 的发光颜色和发光效率列在表 2 和 3 中。



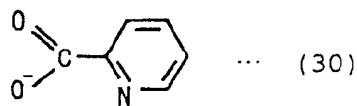
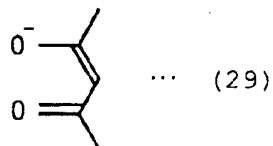
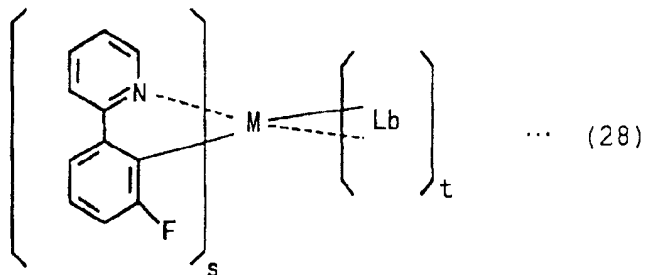
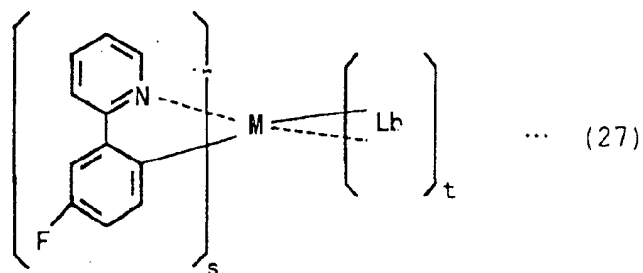


表 2

	有机金属化合物的结构					发光颜色	发光效率 (cd/A)
	通式	M	s	Lb	t		
实施例 16	(23)	Ir	3	无	0	蓝色	5
实施例 17	(23)	Ir	2	acac	1	蓝色	3.5
实施例 18	(23)	Ir	2	pic	1	蓝色	4
实施例 19	(23)	Ir	1	acac	2	蓝-绿色	0.01
实施例 20	(23)	Ir	1	pic	2	蓝-绿色	0.01
实施例 21	(23)	Re	1	CO	4	绿色	0.03
比较例 13	实施例 17 中的结构, 但缺少 CF <sub>3</sub>					绿色	2.3
比较例 14	实施例 18 中的结构, 但缺少 CF <sub>3</sub>					绿色	2.5
比较例 15	实施例 19 中的结构, 但缺少 CF <sub>3</sub>					绿色	0.005
比较例 16	实施例 20 中的结构, 但缺少 CF <sub>3</sub>					绿色	0.005
比较例 17	实施例 21 中的结构, 但缺少 CF <sub>3</sub>					绿色	0.01

表 3

	有机金属化合物的结构					发光颜色	发光效率 (cd/A)
	通式	M	s	Lb	t		
实施例 22	(24)	Ir	3	无	0	蓝色	4.5
实施例 23	(24)	Ir	2	acac	1	蓝色	3
实施例 24	(24)	Ir	2	pic	1	蓝色	3.5
实施例 25	(25)	Ir	3	无	0	蓝色	3.7
实施例 26	(25)	Ir	2	acac	1	蓝色	2.6
实施例 27	(25)	Ir	2	pic	1	蓝色	2.8
实施例 28	(26)	Ir	3	无	0	蓝色	2.9
实施例 29	(26)	Ir	2	acac	1	蓝色	2.5
实施例 30	(26)	Ir	2	pic	1	蓝色	2.6
实施例 31	(27)	Ir	3	无	0	蓝-绿色	3.1
实施例 32	(27)	Ir	2	acac	1	绿色	2.4
实施例 33	(27)	Ir	2	pic	1	蓝-绿色	2.5
实施例 34	(28)	Ir	3	无	0	蓝色	3
实施例 35	(28)	Ir	2	acac	1	蓝-绿色	2.5
实施例 36	(28)	Ir	2	pic	1	蓝色	2.6
实施例 37	(23)	W	2	CO	2	蓝色	5.5
实施例 38	(23)	W	1	CO	4	蓝色	3.6

根据本发明，可以获得具有优良发光效率并能发出红光或蓝光的有机金属化合物。

而且，通过将本发明发光有机金属化合物加到发光层中，可将本发明发光器件提供给全色显示装置等，使之具有优良发光效率。