



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106946941 A

(43)申请公布日 2017. 07. 14

(21)申请号 201611088100.X

H01L 51/54(2006.01)

(22)申请日 2016.12.01

(30)优先权数据

104140698 2015.12.04 TW

105137156 2016.11.11 TW

(71)申请人 财团法人工业技术研究院

地址 中国台湾新竹县

(72)发明人 林晋声 刘嘉伦 张孟浩 叶翰政

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 孙梵

(51)Int.Cl.

C07F 15/00(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

权利要求书4页 说明书33页 附图1页

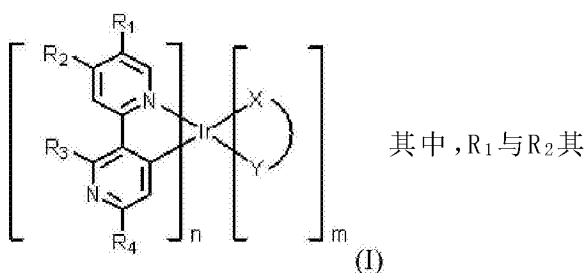
(54)发明名称

有机金属配合物及包含其的有机发光二极管

=0或1,其中n+m=3。本公开另提供一种包含上述有机金属配合物的有机发光二极管。

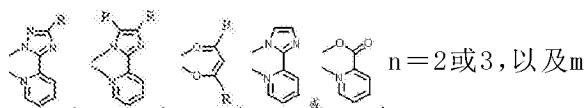
(57)摘要

本公开提供一种有机金属配合物。该有机金属配合物具有下列化学式(I):

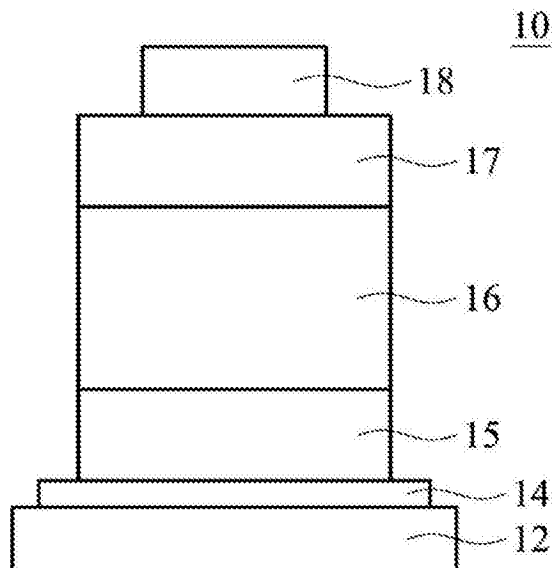


其中之一为三甲基硅基,另一为氢,R₃与R₄至少之一为氟或碳数1~6的烷基,或其中之一为氟,另

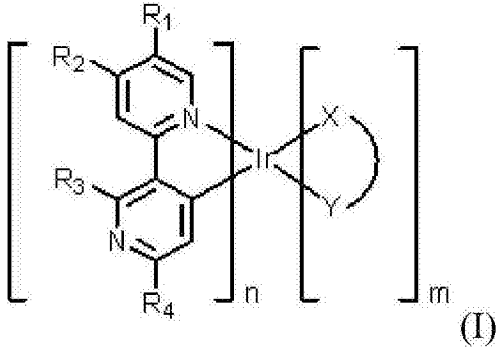
一为碳数1~6的烷基, 为



CN 106946941 A



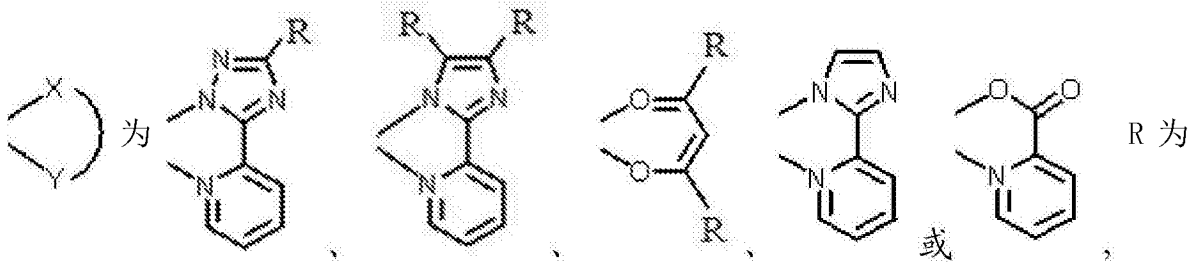
1. 一种有机金属配合物, 具有下列化学式 (I):



其中,

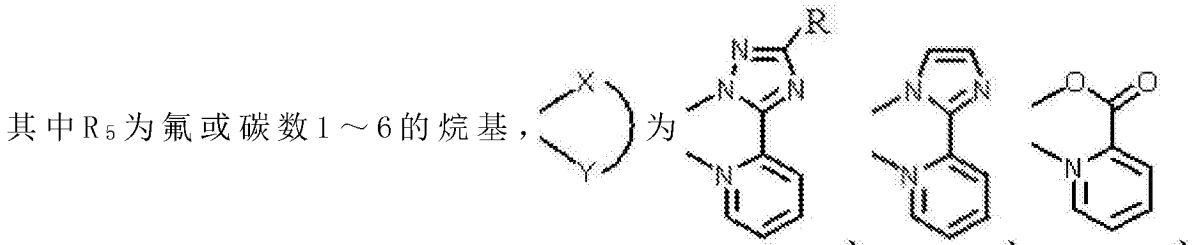
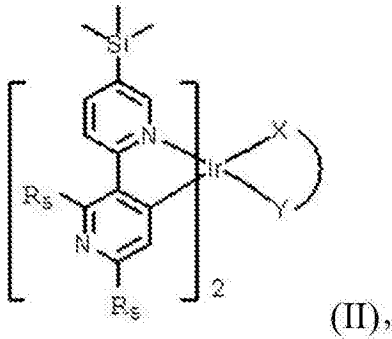
R₁与R₂各自独立, 且其中之一为三甲基硅基(trimethylsilyl), 另一为氢;

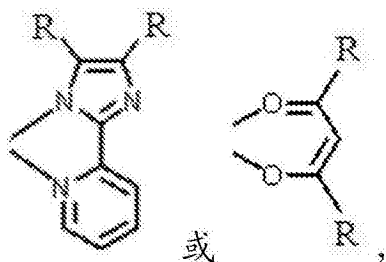
R₃与R₄各自独立, 且至少之一为氟或碳数1~6的烷基, 或其中之一为氟, 另一为碳数1~6的烷基;



CH₃、CH₂CH₃、CH(CH₃)₂、C(CH₃)₃、CF₃、CHF₂、C₃F₈或ph; 以及n+m=3, n=2或3, m=0或1。

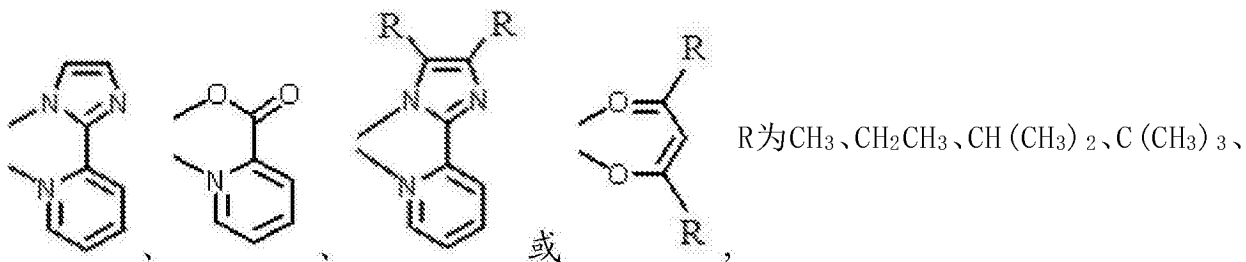
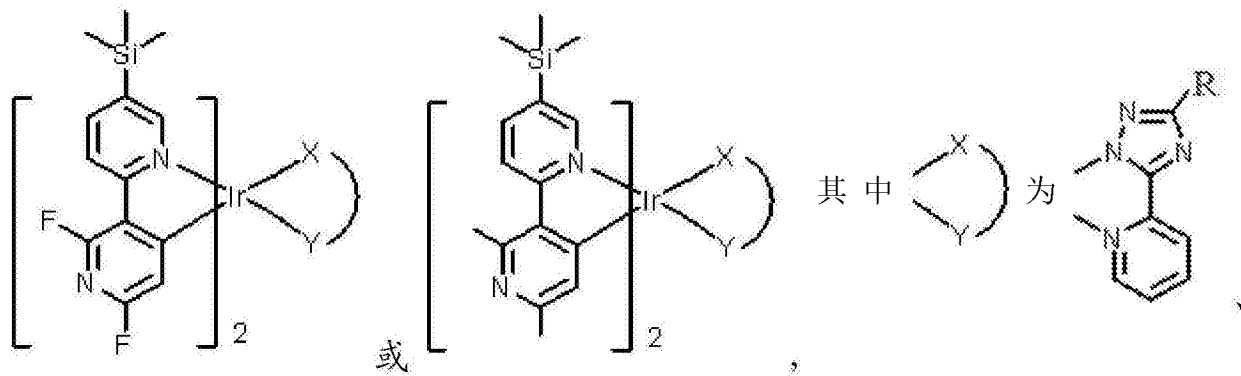
2. 如权利要求1所述的有机金属配合物, 其中该有机金属配合物具有下列化学式 (II):





R为CH₃、CH₂CH₃、CH(CH₃)₂、C(CH₃)₃、CF₃、CHF₂、C₃F₈或ph。

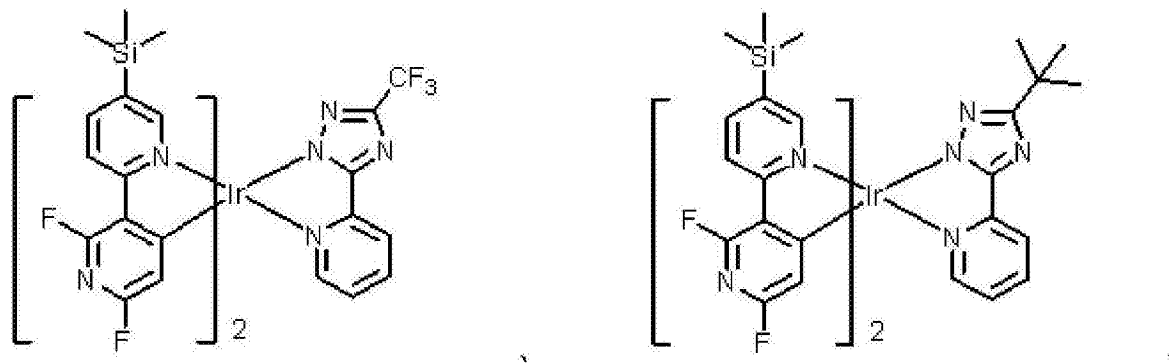
3.如权利要求1所述的有机金属配合物，其中该有机金属配合物为

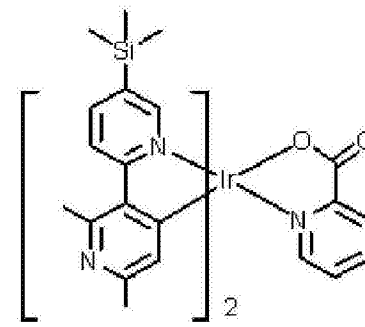
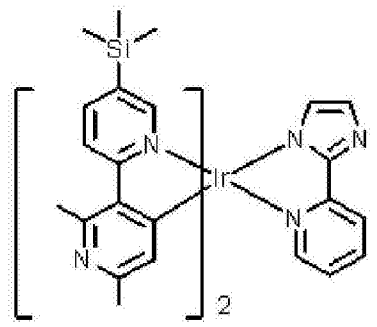
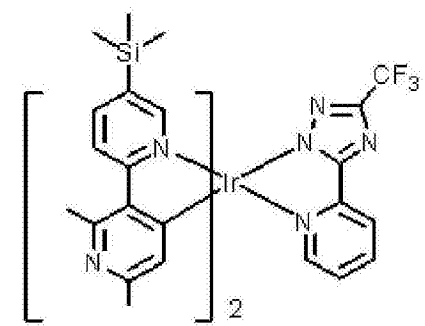
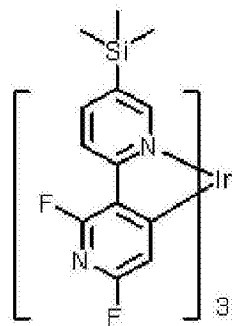
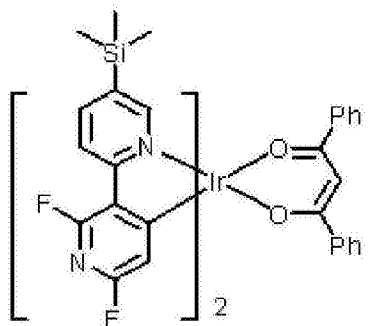
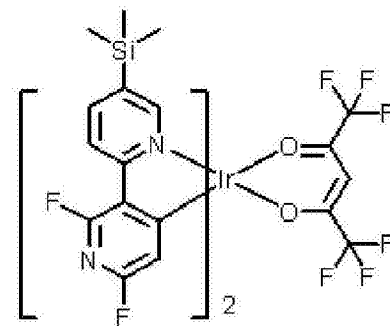
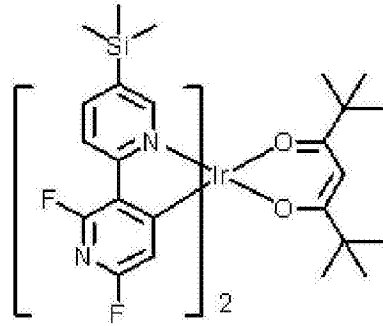
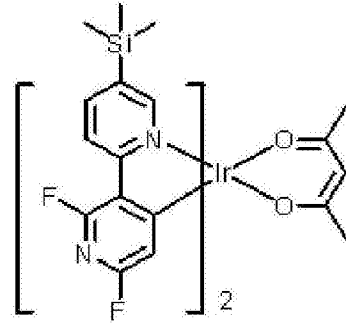
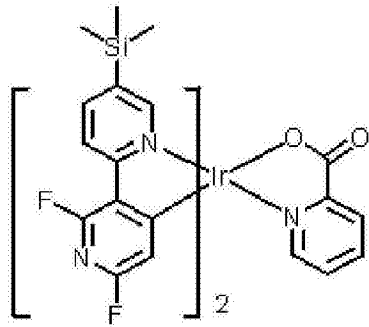
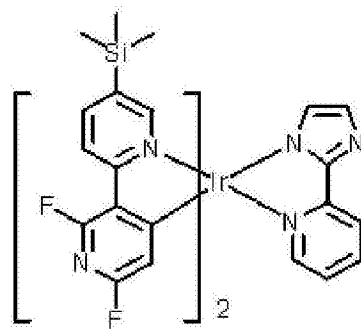
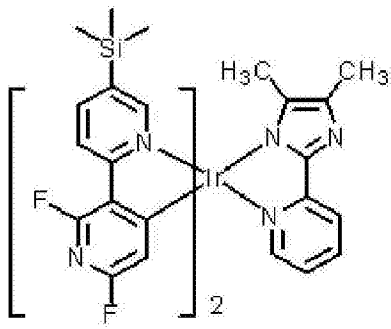


R为CH₃、CH₂CH₃、CH(CH₃)₂、C(CH₃)₃、

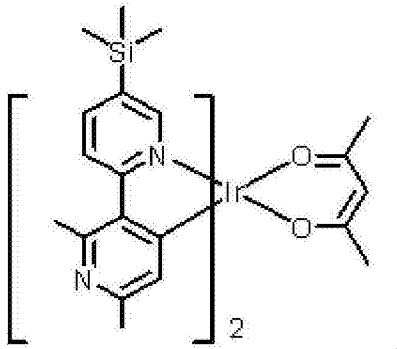
CF₃、CHF₂、C₃F₈或ph。

4.如权利要求1所述的有机金属配合物，其中该有机金属配合物为





或



5. 一种有机发光二极管,包括:
基板;
阳极,设置于该基板上;
发光层,设置于该阳极上,其中该发光层包含如权利要求1、2或3所述的有机金属配合物;以及
阴极,设置于该发光层上。
6. 如权利要求5所述的有机发光二极管,还包括第二发光层,设置于该发光层与该阳极之间,或该发光层与该阴极之间。
7. 如权利要求6所述的有机发光二极管,其中该第二发光层包含如权利要求1、2或3所述的有机金属配合物。
8. 如权利要求5所述的有机发光二极管,其中该有机发光二极管发出蓝光。

有机金属配合物及包含其的有机发光二极管

【技术领域】

[0001] 本公开涉及一种有机金属配合物,特别是涉及一种具备优异热稳定性质的有机金属配合物及包含其的有机发光二极管。

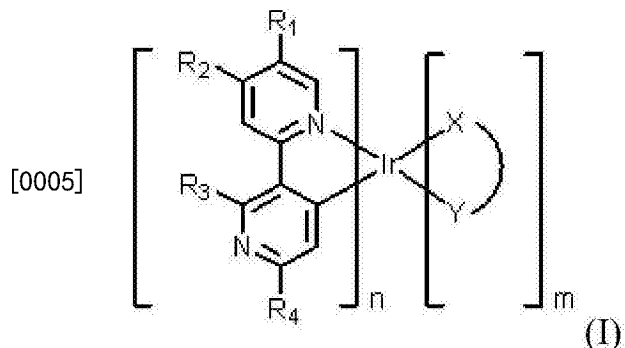
【背景技术】


[0002] 有机发光二极管(Organic Light Emitting Diode,OLED)具有轻薄、自发光、低消耗功率、不需背光源、无视角限制及高反应速率等优良特性,已被视为平面显示器或是照明产业的明日之星。现今OLED元件逐步采用较高发光效率的磷光材料作为掺质(dopant),因此,除了需要搭配适合且能阶相当的主发光体材料(host)之外,磷光发光材料的设计也逐渐受到重视,其中蓝色磷光发光材料需要有较大的能阶差值(energy gap, E_g),符合条件的分子须有特殊的配位基系统,另外,还必须考虑磷光发光材料所具备的热稳定性。

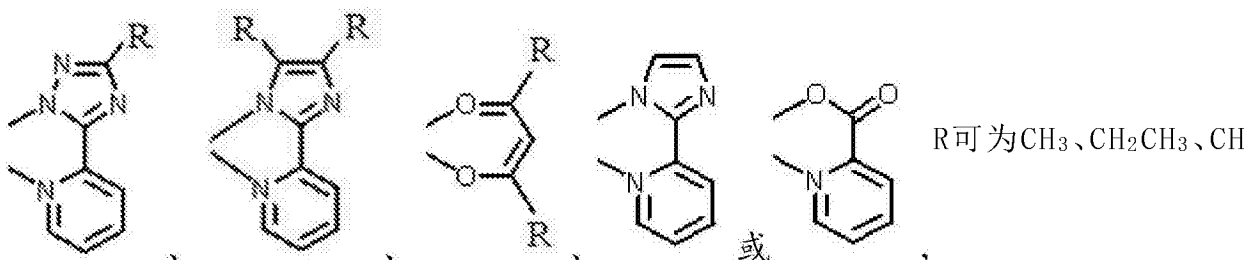
[0003] 一般市售或学术上发表的OLED元件用的蓝色磷光发光材料常使用FIrpic材料,然而,FIrpic材料为导致蓝色磷光OLED元件寿命不佳的原因之一,因此,开发能取代FIrpic材料的磷光发光材料是一个很重要的课题。

【发明内容】

[0004] 根据本公开的一实施例,为一种有机金属配合物(organic metal complex)。该有机金属配合物具有下列化学式(I)所示的化学结构:



[0006] 化学式(I)中, R_1 与 R_2 其中之一为三甲基硅基(trimethylsilyl),另一为氢, R_3 与 R_4 至少之一为氟或碳数1~6的烷基,或其中之一为氟,另一为碳数1~6的烷基,  为



$(CH_3)_2$ 、 $C(CH_3)_3$ 、 CF_3 、 CHF_2 、 C_3F_8 或ph, $n=2$ 或3,以及 $m=0$ 或1,其中 $n+m=3$ 。

[0007] 根据本公开的另一实施例,一种有机发光二极管(organic light emitting diode)。该有机发光二极管包含:基板;阳极,设置于该基板上;发光层,设置于该阳极上,其中该发光层包含上述具有化学式(I)的有机金属配合物;以及阴极,设置于该发光层上。

[0008] 为了让本发明的上述目的、特征及优点能更明显易懂,下文特举一优选实施例,并配合所附的图式,作详细说明如下。

【附图说明】

[0009] 图1为根据本公开的一实施例,一种有机发光二极管的剖面示意图;以及

[0010] 图2为根据本公开的一实施例,一种有机发光二极管的剖面示意图。

【符号说明】

[0012] 10、100~有机发光二极管;

[0013] 12、120~基板;

[0014] 14、140~阳极;

[0015] 15、150~空穴传输层;

[0016] 16~发光层;

[0017] 17、170~电子传输层;

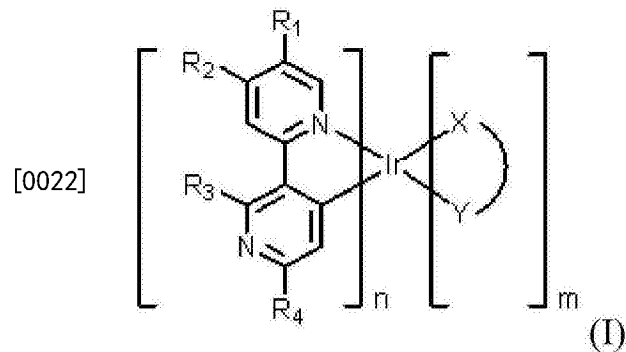
[0018] 18、180~阴极;

[0019] 160~第一发光层;

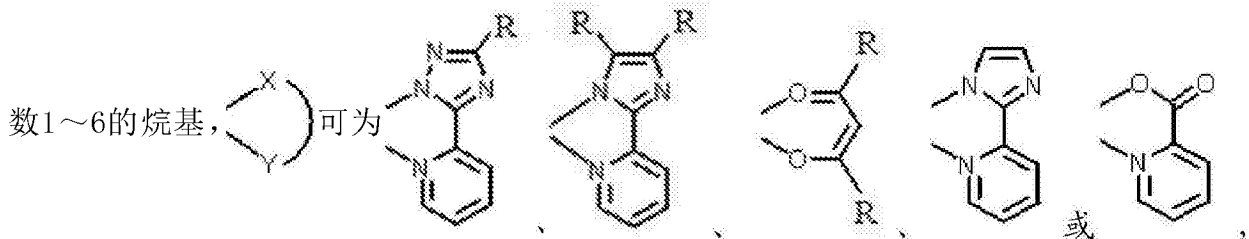
[0020] 160'~第二发光层。

【具体实施方式】

[0021] 根据本公开的一实施例,一种有机金属配合物,具有下列化学式(I):

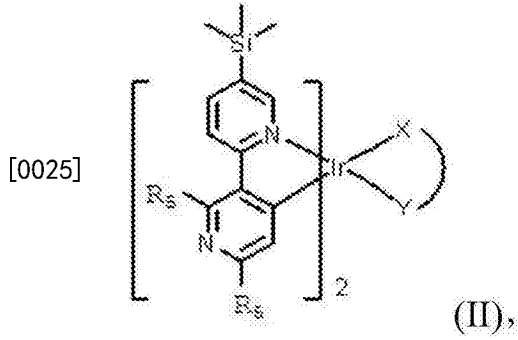


[0023] 化学式(I)中, R_1 与 R_2 各自独立,且其中之一为三甲基硅基(trimethylsilyl,TMS),另一为氢, R_3 与 R_4 各自独立,且至少之一为氟或碳数1~6的烷基,或其中之一为氟,另一为碳



R 可为 CH_3 、 CH_2CH_3 、 $CH(CH_3)_2$ 、 $C(CH_3)_3$ 、 CF_3 、 CHF_2 、 C_3F_8 或 ph ,此外, $n=2$ 或 3 ,以及 $m=0$ 或 1 ,且 $n+m=3$ 。

[0024] 在部分实施例中,本公开有机金属配合物可具有下列化学式(II):

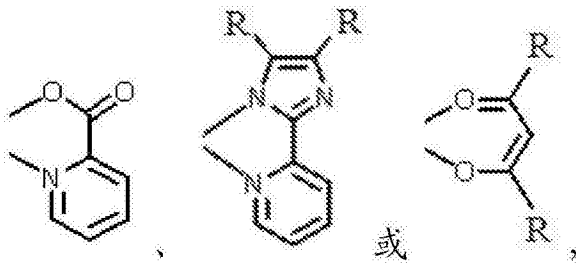


[0026] 其中R₅为氟或碳数1~6的烷基, 为

R为CH₃、CH₂CH₃、CH(CH₃)₂、C(CH₃)₃、CF₃、CHF₂、C₃F₈
或ph。

[0027] 在部分实施例中,本公开的有机金属配合物可包括

或 上述化学式中, 可为



R可为 CH_3 、 CH_2CH_3 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 CF_3 、 CHF_2 、

C_3F_8 或ph。

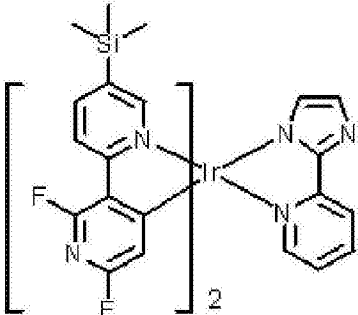
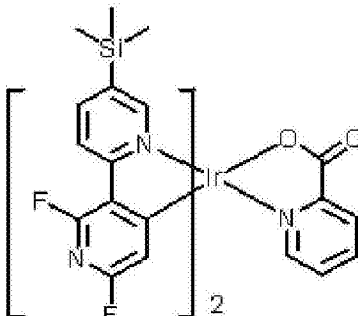
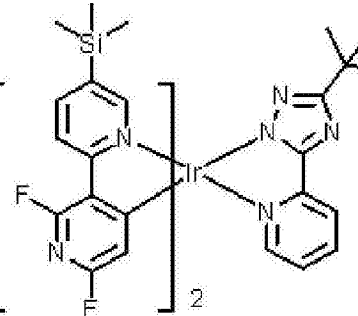
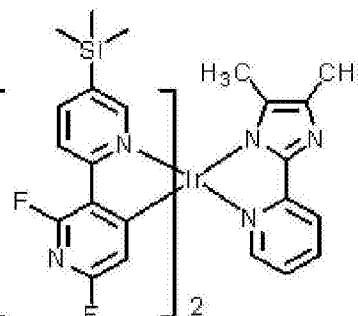
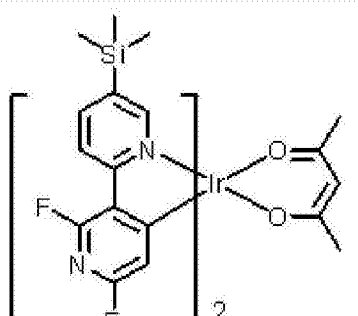
[0028] 下表1列举出本公开的一系列实施例所得的具有化学式(I)的有机金属配合物,其各自的化学结构均详列于下表中。

[0029] 表1

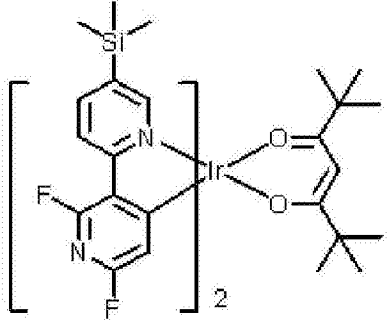
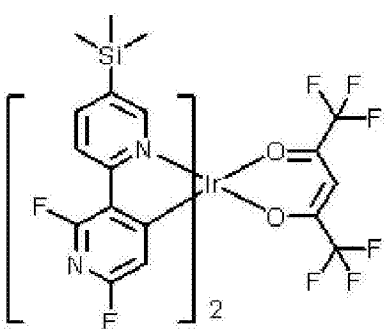
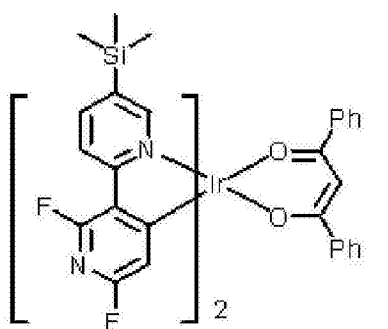
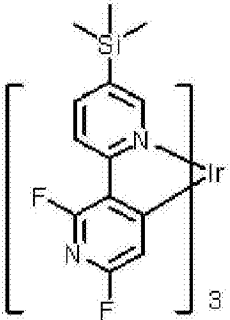
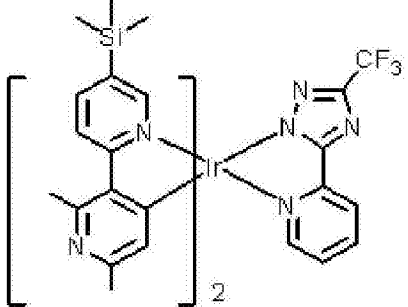
[0030]

实施例编号	化合物结构式	代称
1		DFTIr(taz)

[0031]

2	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to two bidentate ligands. One is a 2,6-difluoropyridine-3-carboxylate derivative where the carboxylate group is coordinated to a tert-butylsilyl group (Si(t-Bu)3). The other is a 1,2,3,4-tetrahydroquinoline-2,3-dione derivative (iaz).</p>	DFTIr(iaz)
3	 <p>The structure is similar to 2, but the second bidentate ligand is a picolinic acid derivative (pic).</p>	DFTIr(pic)
4	 <p>The structure is similar to 2, but the second bidentate ligand is a 2,3,4,5-tetrahydroquinoline-2,3-dione derivative with a tert-butyl group at the 4-position (taz2).</p>	DFTIr(taz2)
5	 <p>The structure is similar to 2, but the second bidentate ligand is a 1,2,3,4-tetrahydroquinoline-2,3-dione derivative with two methyl groups at the 4 and 5 positions (Miaz).</p>	DFTIr(Miaz)
6	 <p>The structure is similar to 2, but the second bidentate ligand is an acetylacetonate derivative (acac).</p>	DFTIr(acac)

[0032]

7	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to two bidentate ligands. One ligand is a 2,6-difluoropyridine-3-ylsilane derivative, where the pyridine ring is coordinated to Ir and the 3-position is substituted with a trimethylsilyl (SiMe₃) group. The other ligand is a 1,3-dioxolene ring substituted with two tert-butyl groups.</p>	DFTIr(tmd)
8	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to two bidentate ligands. One ligand is a 2,6-difluoropyridine-3-ylsilane derivative, where the pyridine ring is coordinated to Ir and the 3-position is substituted with a trimethylsilyl (SiMe₃) group. The other ligand is a 1,3-dioxolene ring substituted with two hexafluoroisopropyl groups.</p>	DFTIr(hf)
9	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to two bidentate ligands. One ligand is a 2,6-difluoropyridine-3-ylsilane derivative, where the pyridine ring is coordinated to Ir and the 3-position is substituted with a trimethylsilyl (SiMe₃) group. The other ligand is a 1,3-dioxolene ring substituted with two phenyl groups.</p>	DFTIr(dbm)
10	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to three bidentate ligands, all of which are 2,6-difluoropyridine-3-ylsilane derivatives, where the pyridine ring is coordinated to Ir and the 3-position is substituted with a trimethylsilyl (SiMe₃) group.</p>	DFTIr
11	 <p>The structure shows an iridium (Ir) center coordinated to two bidentate ligands. One ligand is a 2,6-difluoropyridine-3-ylsilane derivative, where the pyridine ring is coordinated to Ir and the 3-position is substituted with a trimethylsilyl (SiMe₃) group. The other ligand is a 1,2,4-triazole ring substituted with a trifluoromethyl (CF₃) group and a benzimidazole ring system.</p>	DMTIr(taz)

[0033]

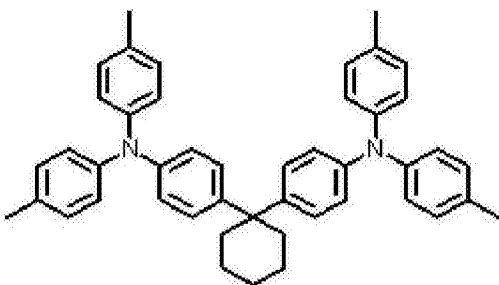
12		DMTIr(iaz)
13		DMTIr(pic)
14		DMTIr(acac)

[0034] 根据本公开的一实施例,一种有机发光二极管(organic light emitting diode, OLED)。请参阅图1,图1为符合本公开所述的有机发光二极管的剖面示意图。有机发光二极管10包括基板12、阳极14、空穴传输层(hole transport layer,HTL)15、发光层16、电子传输层(electron transport layer,ETL)17以及阴极18,其中阳极14设置于基板12上,空穴传输层15设置于阳极14上,发光层16设置于空穴传输层15上,电子传输层17设置于发光层16上,阴极18设置于电子传输层17上。

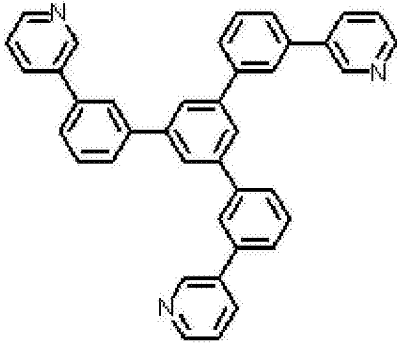
[0035] 在部分实施例中,基板12的材质可包括玻璃、塑胶或半导体。

[0036] 在部分实施例中,阳极14的材质可包括铟锡氧化物(ITO)、铟锌氧化物(IZO)、锌铝氧化物(AZO)、氧化锌(ZnO)或其组合。

[0037] 在部分实施例中,空穴传输层(HTL)15与电子传输层(ETL)17的材质可包括



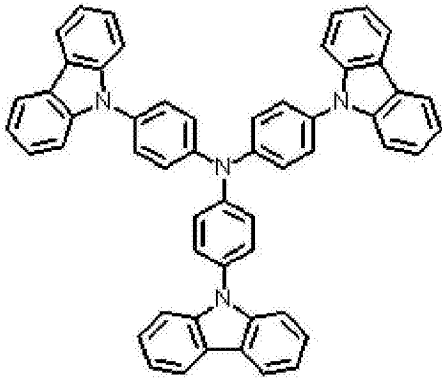
(TAPC) 或



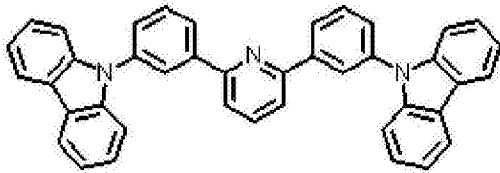
(TmPyPB)。

[0038] 在部分实施例中,发光层16可包括主发光体材料 (host) 与掺质 (dopant)。

[0039] 在部分实施例中,主发光体材料可包括

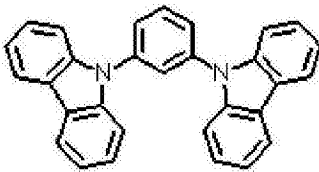


(TCTA)



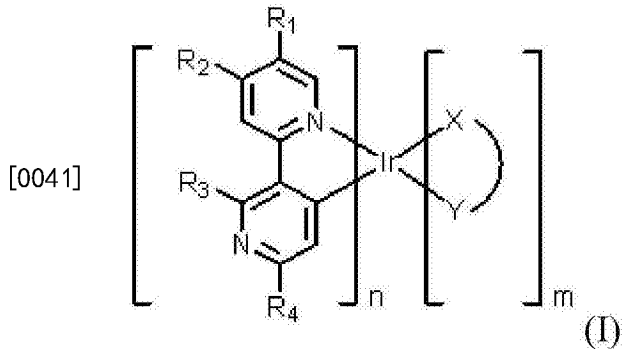
(26DCzPPy)

或



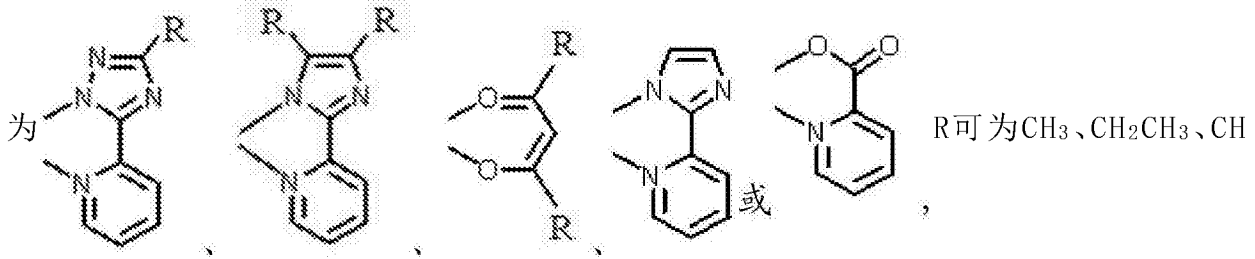
(mCP)。

[0040] 在部分实施例中,掺质可包括具有下列化学式 (I) 的有机金属配合物:



[0042] 化学式 (I) 中, R_1 与 R_2 其中之一为三甲基硅基 (trimethylsilyl, TMS), 另一为氢, R_3

与R₄至少之一为氟或碳数1~6的烷基,或其中之一为氟,另一为碳数1~6的烷基,



(CH₃)₂、C(CH₃)₃、CF₃、CHF₂、C₃F₈或ph,此外,n=2或3,以及m=0或1,且n+m=3。

[0043] 在部分实施例中,阴极18的材质可包括锂、镁、钙、铝、银、铜、金、钨、镍、铂或铜。

[0044] 在部分实施例中,有机发光二极管10中的各层可藉由例如热蒸镀、溅射或等离子体增强化学气相沉积等方式形成。

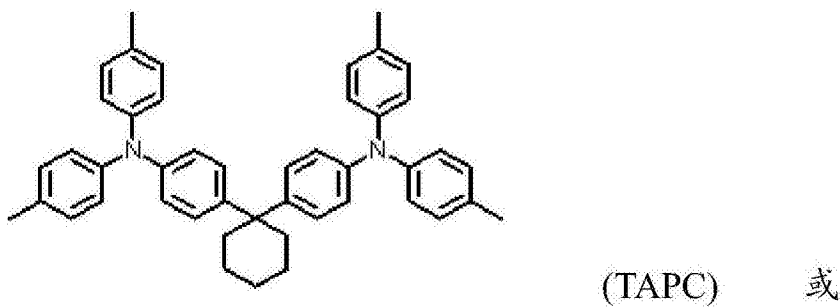
[0045] 在部分实施例中,有机发光二极管10可发射蓝光,其可为上发光(top emission)、下发光(bottom emission)或双面发光(dual emission)的有机发光二极管。

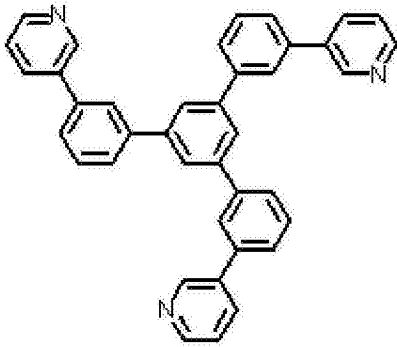
[0046] 根据本公开的一实施例,为一种有机发光二极管(OLED)。请参阅图2,图2为符合本公开所述的有机发光二极管的剖面示意图。有机发光二极管100包括基板120、阳极140、空穴传输层(hole transport layer,HTL)150、第一发光层160、第二发光层160'、电子传输层(electron transport layer,ETL)170以及阴极180,其中阳极140设置于基板120上,空穴传输层150设置于阳极140上,第一发光层160设置于空穴传输层150上,第二发光层160'设置于第一发光层160上,电子传输层170设置于第二发光层160'上,阴极180设置于电子传输层170上。

[0047] 在部分实施例中,基板120的材质可包括玻璃、塑胶或半导体。

[0048] 在部分实施例中,阳极140的材质可包括铟锡氧化物(ITO)、铟锌氧化物(IZO)、锌铝氧化物(AZO)、氧化锌(ZnO)或其组合。

[0049] 在部分实施例中,空穴传输层(HTL)150与电子传输层(ETL)170的材质可包括

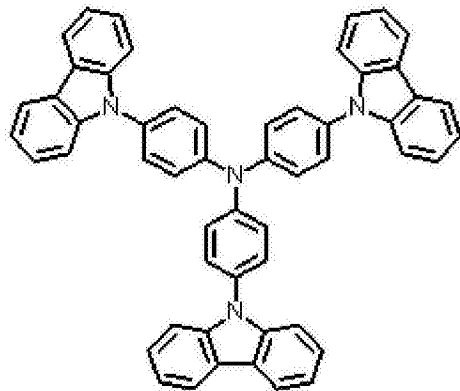




(TmPyPB)。

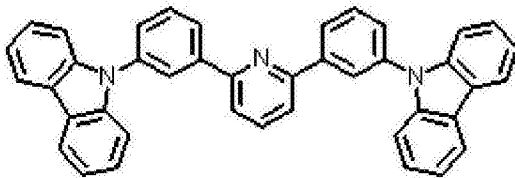
[0050] 在部分实施例中,第一发光层160与第二发光层160'可包括主发光体材料(host)与掺质(dopant)。

[0051] 在部分实施例中,主发光体材料可包括

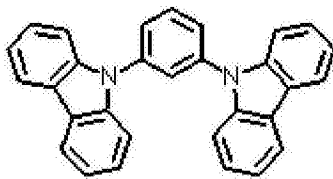


[0052]

(TCTA)、



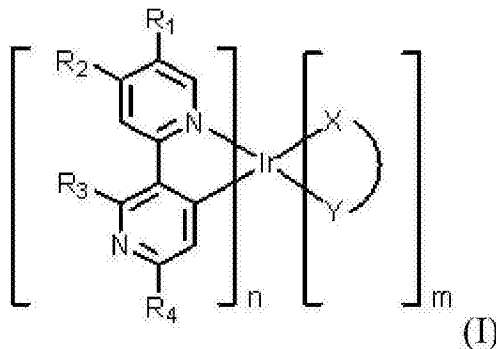
(26DCzPPy), 或



[0053]

(mCP)。

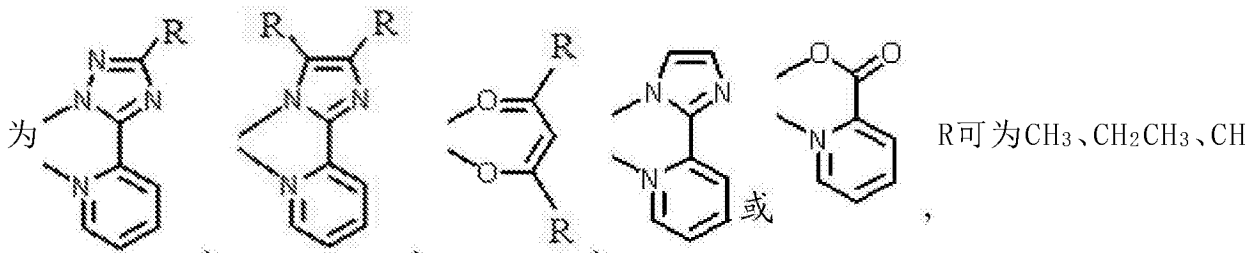
[0054] 在部分实施例中,掺质可包括具有下列化学式(I)的有机金属配合物。



[0055]

[0056] 化学式(I)中,R₁与R₂其中之一为三甲基硅基(trimethylsilyl,TMS),另一为氢,R₃

与R₄至少之一为氟或碳数1~6的烷基,或其中之一为氟,另一为碳数1~6的烷基,



(CH₃)₂、C(CH₃)₃、CF₃、CHF₂、C₃F₈或ph,此外,n=2或3,以及m=0或1,且n+m=3。

[0057] 在部分实施例中,阴极180的材质可包括锂、镁、钙、铝、银、铟、金、钨、镍、铂或铜。

[0058] 在部分实施例中,有机发光二极管100中的各层可藉由例如热蒸镀、溅射或等离子体增强化学气相沉积等方式形成。

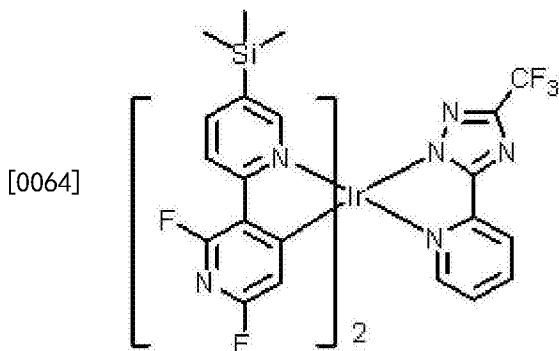
[0059] 在部分实施例中,有机发光二极管100可发射蓝光,其可为上发光(top emission)、下发光(bottom emission)或双面发光(dual emission)的有机发光二极管。

[0060] 本公开开发一种OLED元件用的磷光发光材料(phosphorescent materials),此新颖的OLED元件用的磷光发光材料的化学结构为利用含三甲基硅基(trimethylsilyl,TMS)的配位基及辅助配位基与Ir金属形成六配位配合物,此磷光配合物发光材料具有适当的HOMO与LUMO能阶(6.0eV与3.0eV之间),及优异的热稳定性质,可以有效地将空穴与电子转变成激子(exciton)进而释放磷光,有效提升OLED元件的发光效率。

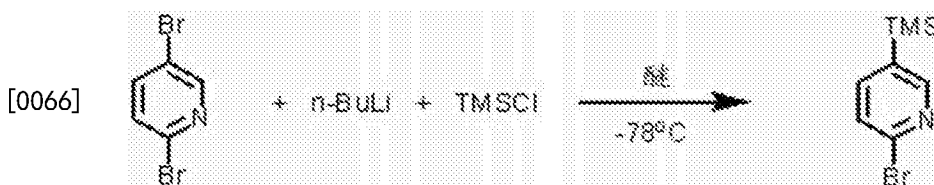
[0061] 本公开的磷光发光材料结构利用金属中心与配位基之间的稳定键结提升热稳定性质,同时调整金属配合物的能阶位置,期望利用不同配位基的搭配能达到光色较蓝的发光材料并提升PHOLED的元件效率。

[0062] 实施例1

[0063] 本公开的有机金属配合物(DFTIr(taz))的合成



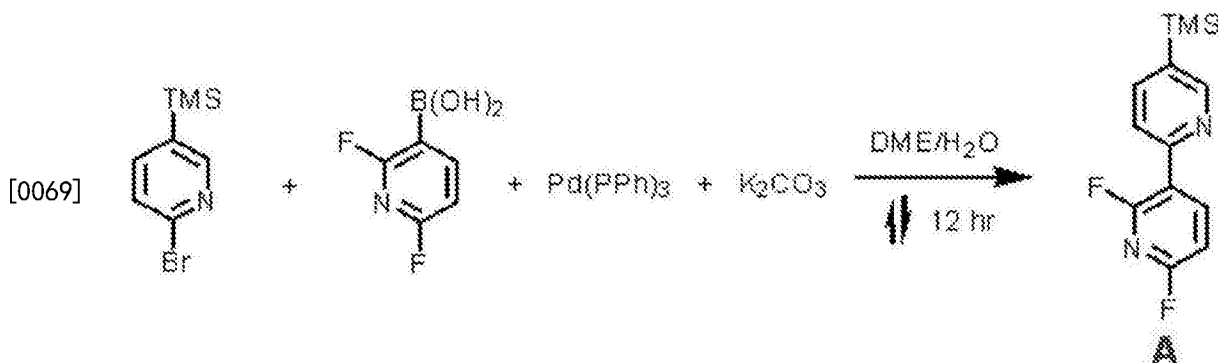
[0065] 步骤1:



[0067] 准备一100mL的双颈瓶,在经过反复除水除氧干燥后,充入氮气,以针筒加入2,5-二溴吡啶(2,5-dibromopyridine,1g,4.22mmol)及40mL的无水溶剂乙醚(ether),接着,将

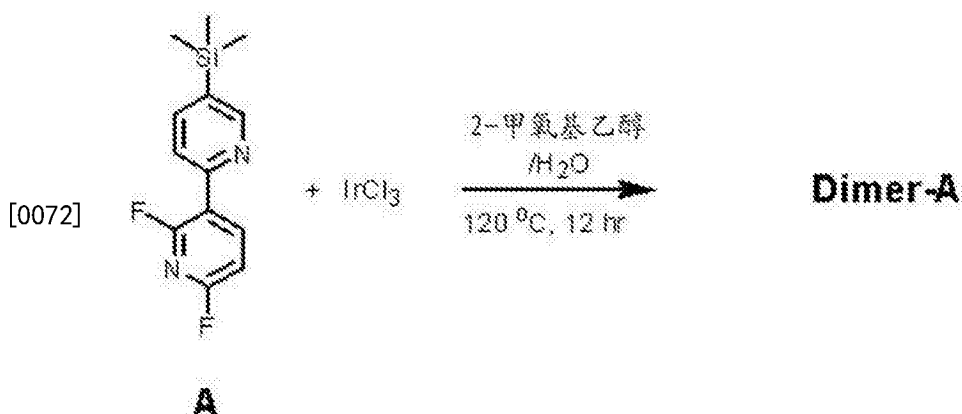
反应瓶降温至 -78°C ，等待反应瓶温度平衡后，以针筒逐滴加入强碱 $n\text{-BuLi}$ (3mL, 4.64mmol)，加完后，让反应在 -78°C 下继续反应一小时，接着，在低温下加入三甲基氯硅烷 TMSCl (trimethyl chlorosilane) (0.65mL, 5mmol)，移去低温槽让反应逐渐回到室温，以EA及水进行萃取三次，并将三次所收集的有机层干燥且过滤，利用回旋浓缩仪抽干后，进行管柱层析法加以纯化(二氧化硅，乙酸乙酯/己烷=1/40)，即可获得2-溴-5-三甲基甲硅烷基吡啶(2-bromo-5-trimethylsilylpyridine)。

[0068] 步骤2:



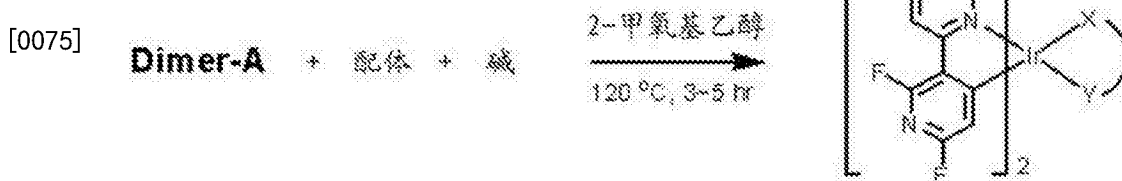
[0070] 准备一100mL的双颈瓶，加入2-溴-5-三甲基甲硅烷基吡啶(0.7g, 3mmol)、2,4-二氟吡啶溴酸(2,4-difluoropyridine bromic acid)(0.52g, 3.3mmol)及 K_2CO_3 (0.4g, 1mmol)，接着，加入20mL的二甲氧基乙烷(dimethoxyethane)和10mL的水作为溶剂，再加入催化剂量的 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.17g, 0.15mmol)，在经过反复除水除氧干燥后，充入氮气，接着，将反应加热至回流，反应隔夜，将反应回至室温，加入 NaHCO_3 水溶液中和反应至弱碱(pH 8~10)，以EA及水进行萃取三次，并将三次所收集的有机层干燥且过滤，利用回旋浓缩仪抽干后，进行管柱层析法加以纯化，即可获得化合物A，TLC片极性为EA/Hexane(正己烷)=1/40， $R_f=0.2$ 。

[0071] 步骤3:

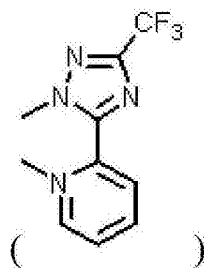


[0073] 准备一100mL的双颈瓶，加入化合物A(1.7g, 6.6mmol)和 IrCl_3 (0.89g, 3mmol)，接着，加入24mL的2-甲氧基乙醇(2-methoxyethanol)和8mL的水当溶剂，在经过反复除水除氧干燥后，充入氮气，将反应加热至 120°C ，反应至隔夜，将反应回至室温，加水沉淀析出，将溶液过滤并用水和正己烷清洗固体，收集固体并利用真空干燥，即可获得Dimer-A。

[0074] 步骤4:



[0076] 准备一10mL的圆底瓶,加入Dimer-A (0.5g,0.33mmol),配体 (ligand)



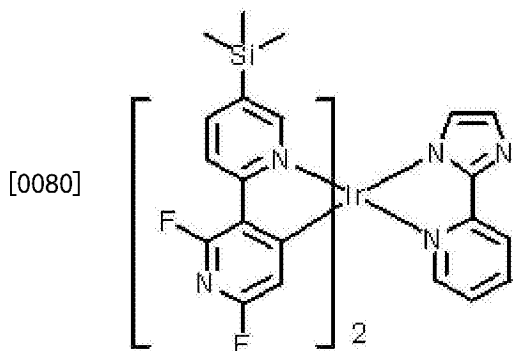
(285mg,1.33mmol),弱碱三甲胺(trimethylamine,0.1mL,1.33mmol),接着,

加入5mL的2-甲氧基乙醇当溶剂,在经过反复除水除氧干燥后,充入氮气,将反应加热至120 $^\circ\text{C}$,反应三小时,将反应回至室温,加水沉淀析出,将溶液过滤并用水和正己烷清洗固体,收集固体并用 CH_2Cl_2 溶解,以 CH_2Cl_2 及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,利用回旋浓缩仪抽干后,进行管柱层析法加以纯化,即可获得本实施例的有机金属配合物(DFTIr(taz))。

[0077] 利用核磁共振光谱分析化合物DFTIr(taz),所得的光谱资讯如下: ^1H NMR (200MHz, CDCl_3 ,294K):8.37(d,1H),8.25(d,1H),8.21(d,1H),8.02(t,1H),7.90(d,2H),7.83(d,1H),7.58(s,1H),7.38~7.32(m,2H),5.74(t,1H),5.64(t,1H),0.15(s,9H),0.06(s,9H)。

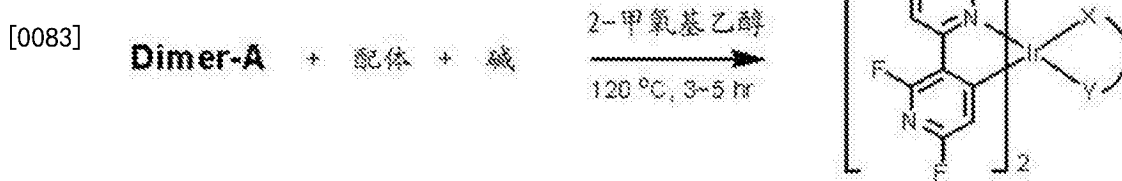
[0078] 实施例2

[0079] 本公开的有机金属配合物(DFTIr(iaz))的合成



[0081] 步骤1~3与实施例1相同。

[0082] 步骤4:

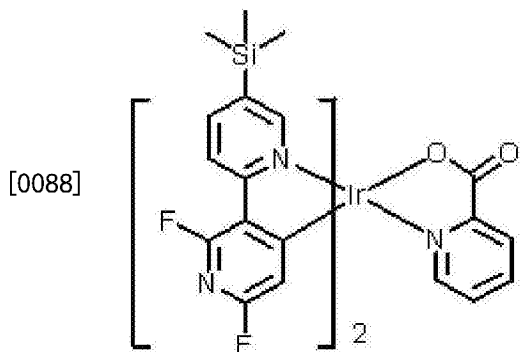


[0084] 准备一10mL的圆底瓶,加入Dimer-A (0.5g,0.33mmol),配体 (193mg, 1.33mmol),弱碱三甲胺 (0.1mL,1.33mmol),接着,加入5mL的2-甲氧基乙醇当溶剂,在经过反复除水除氧干燥后,充入氮气,将反应加热至120℃,反应三小时,将反应回至室温,加水沉淀析出,将溶液过滤并用水和正己烷清洗固体,收集固体并用CH₂Cl₂溶解,以CH₂Cl₂及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,利用回旋浓缩仪抽干后,进行管柱层析法加以纯化,即可获得本实施例的有机金属配合物(DFTIr(iaz))。

[0085] 利用核磁共振光谱分析化合物DFTIr(iaz),所得的光谱资讯如下:¹H NMR (200MHz,CDCl₃,294K):8.29~8.17(m,3H),7.88~7.77(m,3H),7.67(d,1H),7.62(s,1H),7.52(s,1H),7.32(s,1H),7.06(t,1H),6.61(s,1H),5.80(t,1H),5.68(t,1H),0.13(s,9H),0.09(s,9H)。

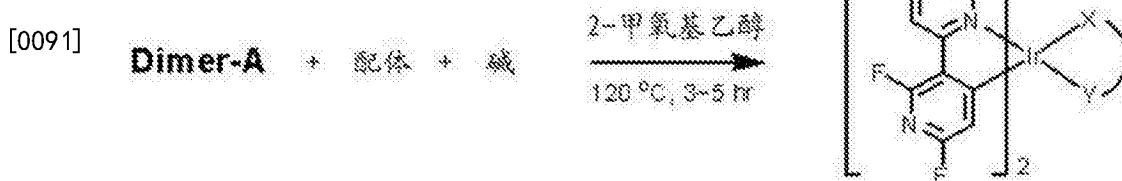
[0086] 实施例3

[0087] 本公开的有机金属配合物(DFTIr(pic))的合成

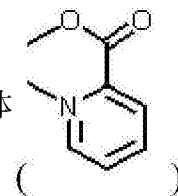


[0089] 步骤1~3与实施例1相同。

[0090] 步骤4:



[0092] 准备一10mL的圆底瓶,加入Dimer-A (0.5g,0.33mmol),配体

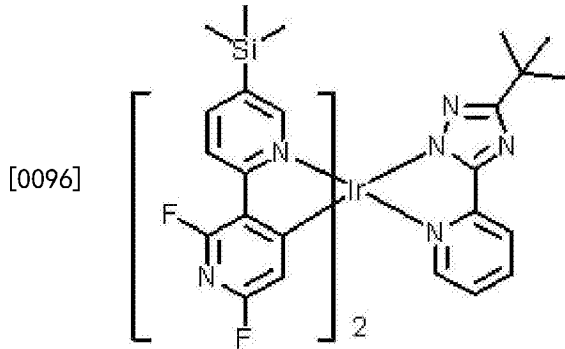


(164mg, 1.33mmol),弱碱三甲胺(0.1mL,1.33mmol),接着,加入5mL的2-甲氧基乙醇当溶剂,在经过反复除水除氧干燥后,充入氮气,将反应加热至120℃,反应三小时,将反应回至室温,加水沉淀析出,将溶液过滤并用水和正己烷清洗固体,收集固体并用CH₂Cl₂溶解,以CH₂Cl₂及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,利用回旋浓缩仪抽干后,进行管柱层析法加以纯化,即可获得本实施例的有机金属配合物(DFTIr(pic))。

[0093] 利用核磁共振光谱分析化合物DFTIr(pic),所得的光谱资讯如下:¹H NMR (200MHz,CDCl₃,294K):8.78(s,1H),8.38(d,1H),8.27~8.20(m,2H),8.05(dt,1H),7.80~7.91(m,2H),7.83(d,1H),7.53(t,1H),7.31(s,1H),5.80(s,1H),5.57(s,1H),0.31(s,9H),0.08(s,9H)。

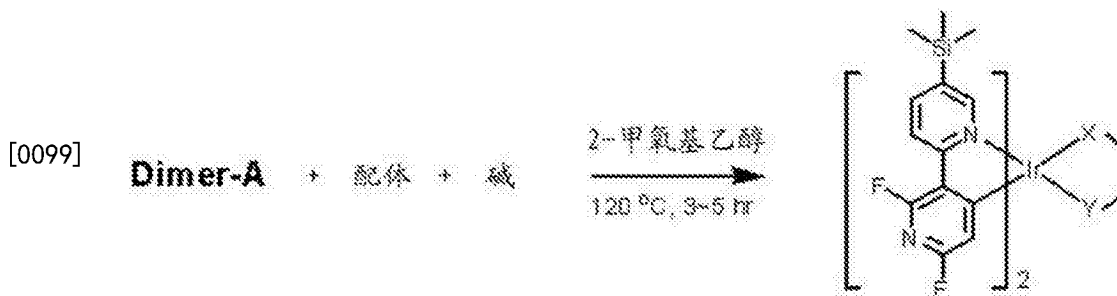
[0094] 实施例4

[0095] 本公开有机金属配合物(DFTIr(taz2))之合成



[0097] 步骤1~3与实施例1相同。

[0098] 步骤4:



[0100] 准备一10mL的圆底瓶,加入Dimer-A (0.5g,0.33mmol),配体

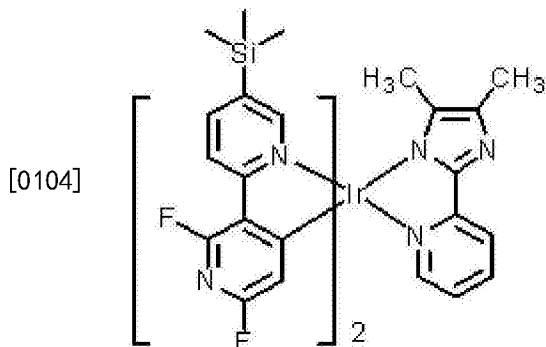
(269mg,1.33mmol),弱碱三甲胺(0.1mL,1.33mmol),接着,加入5mL的2-甲氧基乙醇当溶剂,

在经过反复除水除氧干燥后,充入氮气,将反应加热至120℃,反应三小时,将反应回至室温,加水沉淀析出,将溶液过滤并用水和正己烷清洗固体,收集固体并用CH₂Cl₂溶解,以CH₂Cl₂及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,利用回旋浓缩仪抽干后,进行管柱层析法加以纯化,即可获得本实施例的有机金属配合物(DFTIr(taz2))。

[0101] 利用核磁共振光谱分析化合物DFTIr(taz2),所得之光谱资讯如下:¹H NMR (200MHz,CDCl₃,294K):8.28~8.16(m,3H),7.91~7.83(m,3H),7.72(s,1H),7.70(d,1H),7.45(s,1H),7.15(t,1H),5.69~5.66(m,2H),1.37(s,9H),0.17(s,9H),0.08(s,9H)。

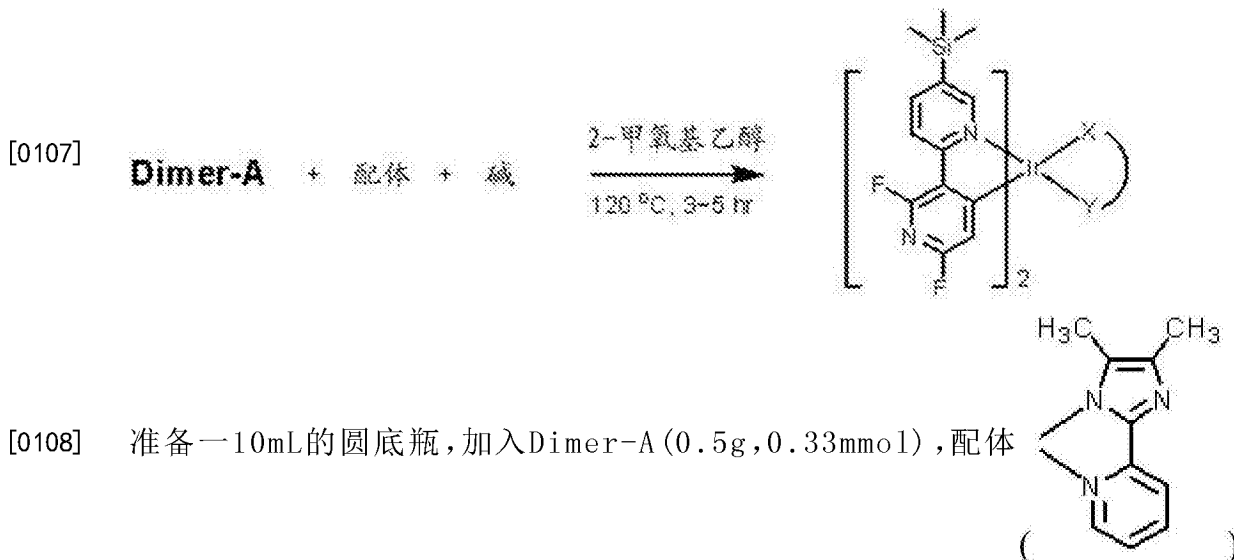
[0102] 实施例5

[0103] 本公开的有机金属配合物(DFTIr(Miaz))的合成



[0105] 步骤1~3与实施例1相同。

[0106] 步骤4:



[0108] 准备一10mL的圆底瓶,加入Dimer-A(0.5g,0.33mmol),配体

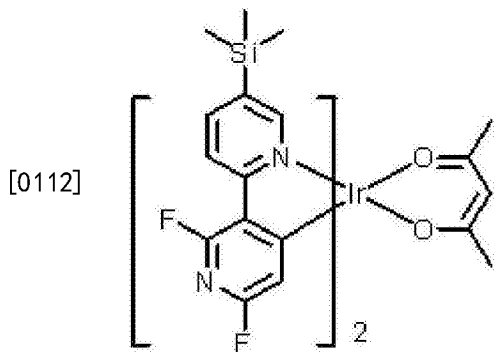
(229mg,1.33mmol),弱碱三甲胺(0.1mL,1.33mmol),接着,加入5mL的2-甲氧基乙醇当溶剂,在经过反复除水除氧干燥后,充入氮气,将反应加热至120℃,反应三小时,将反应回至室温,加水沉淀析出,将溶液过滤并用水和正己烷清洗固体,收集固体并用CH₂Cl₂溶解,以CH₂Cl₂及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,利用回旋浓缩仪抽干后,进行管柱层析法加以纯化,即可获得本实施例的有机金属配合物(DFTIr(Miaz))。

[0109] 利用核磁共振光谱分析化合物DFTIr(Miaz),所得的光谱资讯如下:¹H NMR (200MHz,CDCl₃,294K):8.35~8.22(m,3H),7.95~7.80(m,3H),7.70(d,1H),7.65(s,1H),7.50(s,1H),7.35(s,1H),7.10(t,1H),6.61(s,1H),3.51(s,3H),3.12(s,3H),0.15(s,9H),

0.08 (s, 9H)。

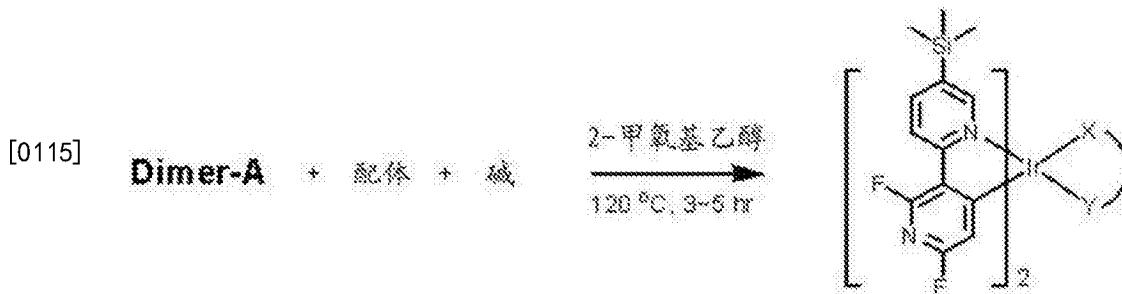
[0110] 实施例6

[0111] 本公开的有机金属配合物(DFTIr(acac))的合成



[0113] 步骤1~3与实施例1相同。

[0114] 步骤4:



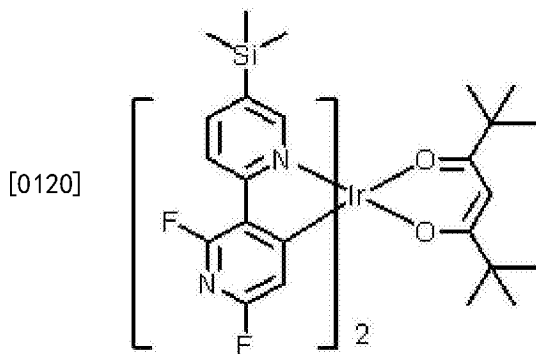
[0116] 准备一10mL的圆底瓶,加入Dimer-A (0.5g,0.33mmol),配体 (133mg,

1.33mmol),弱碱三甲胺(0.1mL,1.33mmol),接着,加入5mL的2-甲氧基乙醇当溶剂,在经过反复除水除氧干燥后,充入氮气,将反应加热至120℃,反应三小时,将反应回至室温,加水沉淀析出,将溶液过滤并用水和正己烷清洗固体,收集固体并用CH₂Cl₂溶解,以CH₂Cl₂及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,利用回旋浓缩仪抽干后,进行管柱层析法加以纯化,即可获得本实施例的有机金属配合物(DFTIr(acac))。

[0117] 利用核磁共振光谱分析化合物DFTIr(acac),所得的光谱资讯如下:¹H NMR (200MHz,CDCl₃,294K):8.45 (s,2H),8.22 (d,2H),7.97 (d,2H),5.65 (t,2H),5.33 (s,1H),1.85 (s,6H),0.35 (s,18H)。

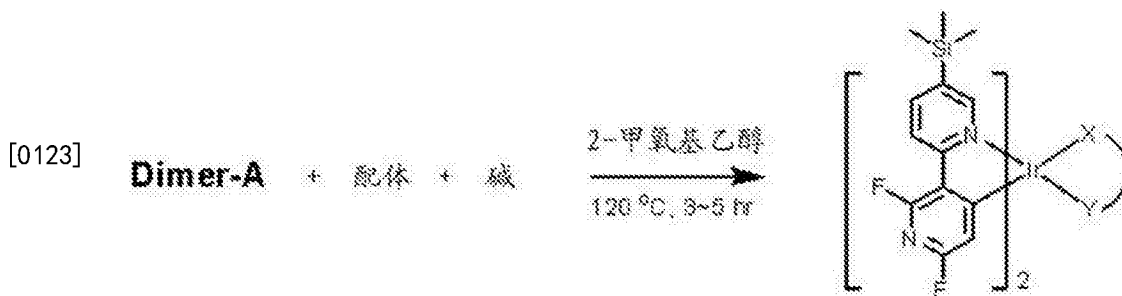
[0118] 实施例7

[0119] 本公开的有机金属配合物(DFTIr(tmd))的合成



[0121] 步骤1~3与实施例1相同。

[0122] 步骤4:



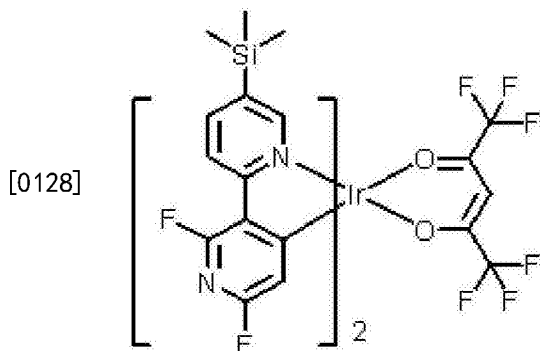
[0124] 准备一10mL的圆底瓶,加入Dimer-A (0.5g,0.33mmol),配体 (245mg,

1.33mmol),弱碱三甲胺(0.1mL,1.33mmol),接着,加入5mL的2-甲氧基乙醇当溶剂,在经过反复除水除氧干燥后,充入氮气,将反应加热至120℃,反应三小时,将反应回至室温,加水沉淀析出,将溶液过滤并用水和正己烷清洗固体,收集固体并用CH₂Cl₂溶解,以CH₂Cl₂及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,利用回旋浓缩仪抽干后,进行管柱层析法加以纯化,即可获得本实施例的有机金属配合物(DFTIr(tmd))。

[0125] 利用核磁共振光谱分析化合物DFTIr(tmd),所得的光谱资讯如下:¹H NMR (200MHz,CDCl₃,294K):8.31(s,2H),8.17(d,2H),7.90(d,2H),5.81(t,2H),5.613(s,1H),0.84(s,18H),0.29(s,18H)。

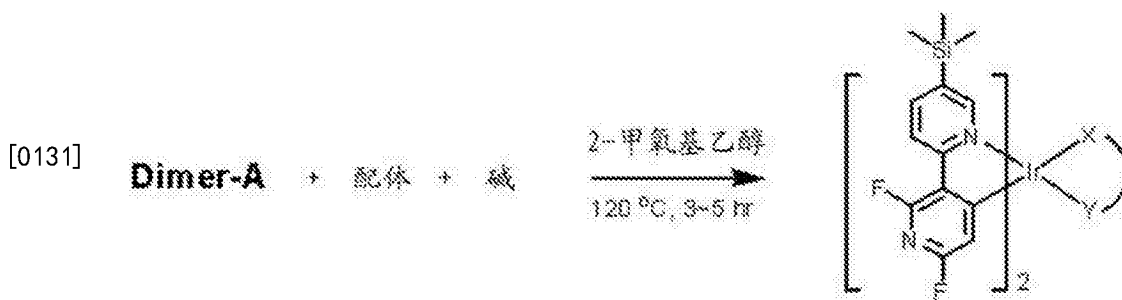
[0126] 实施例8

[0127] 本公开的有机金属配合物(DFTIr(hf))的合成

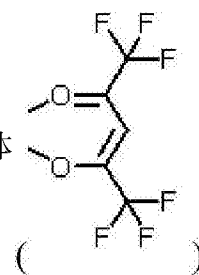


[0129] 步骤1~3与实施例1相同。

[0130] 步骤4:



[0132] 准备一10mL的圆底瓶,加入Dimer-A (0.5g,0.33mmol),配体 (277mg,

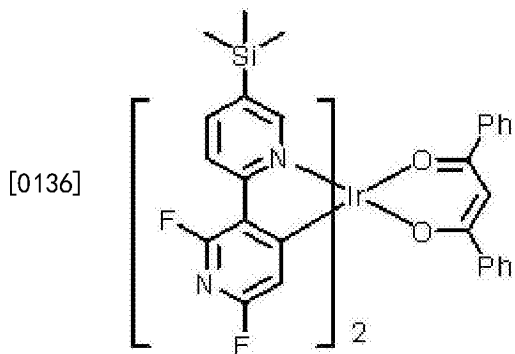


1.33mmol),弱碱三甲胺(0.1mL,1.33mmol),接着,加入5mL的2-甲氧基乙醇当溶剂,在经过反复除水除氧干燥后,充入氮气,将反应加热至120℃,反应三小时,将反应回至室温,加水沉淀析出,将溶液过滤并用水和正己烷清洗固体,收集固体并用CH₂Cl₂溶解,以CH₂Cl₂及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,利用回旋浓缩仪抽干后,进行管柱层析法加以纯化,即可获得本实施例的有机金属配合物(DFTIr(hf))。

[0133] 利用核磁共振光谱分析化合物DFTIr(hf),所得的光谱资讯如下:¹H NMR(200MHz, CDCl₃,294K):8.27(d,2H),8.25(s,2H),8.06(d,2H),6.09(s,1H),5.60(t,2H),0.34(s,18H)。

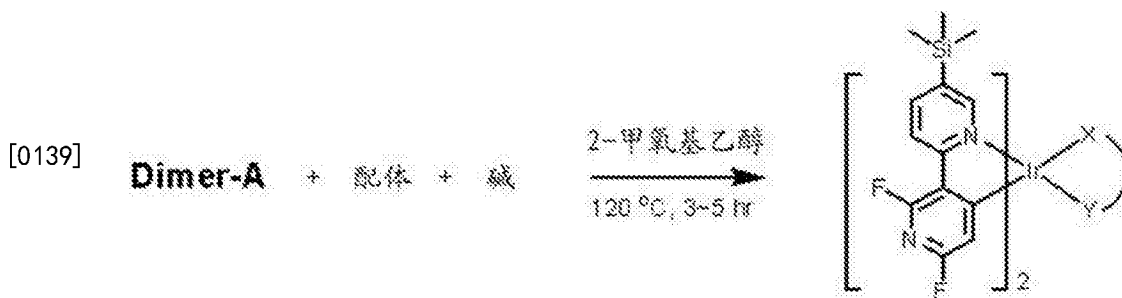
[0134] 实施例9

[0135] 本公开的有机金属配合物(DFTIr(dbm))的合成



[0137] 步骤1~3与实施例1相同。

[0138] 步骤4:



[0140] 准备一10mL的圆底瓶,加入Dimer-A (0.5g,0.33mmol),配体 (311mg, 1.33mmol),弱碱三甲胺 (0.1mL,1.33mmol),接着,加入5mL的2-甲氧基乙醇当溶剂,在经过反复除水除氧干燥后,充入氮气,将反应加热至120℃,反应三小时,将反应回至室温,加水沉淀析出,将溶液过滤并用水和正己烷清洗固体,收集固体并用CH₂Cl₂溶解,以CH₂Cl₂及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,利用回旋浓缩仪抽干后,进行管柱层析法加以纯化,即可获得本实施例的有机金属配合物(DFTIr (dbm))。

[0141] 利用核磁共振光谱分析化合物DFTIr (dbm),所得的光谱资讯如下:¹H NMR (200MHz,CDCl₃,294K):8.56 (s,2H),8.22 (d,2H),7.92 (d,2H),7.80 (d,4H),7.47~7.31 (m,6H),6.67 (s,1H),5.76 (t,2H),0.15 (s,18H)。

[0142] 本公开的DFTIr系列有机金属配合物的PL发光光谱:

[0143] 当选择一般常用的第三配位基(acac)合成DFTIr(acac)时,其PL光谱为465nm,是属于天空蓝的磷光材料,为了可以达成较深蓝色磷光材料的范围,本公开选择拉电子能力更强的第三配位基(例如:pic、taz或是taz2等),随着拉电子能力的增加,光色的确往蓝位移的方向移动,例如DFTIr(pic)的PL光谱已经达到452nm,比起目前市售的蓝色磷光材料FIr(pic)(PL光谱为475nm),其蓝位移将近23nm,显示此类型材料在光色调配上具有相当不错的表现,光谱资讯如下表2所示。

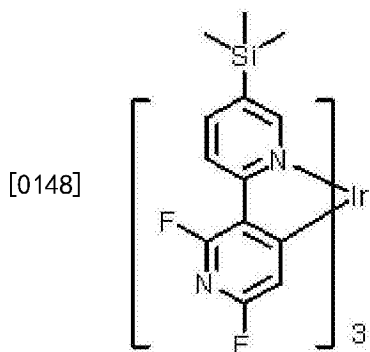
[0144] 表2

[0145]

DFTIr(acac)	DFTIr(pic)	DFTIr(taz)	DFTIr(taz2)
465nm	452nm	447nm	452nm

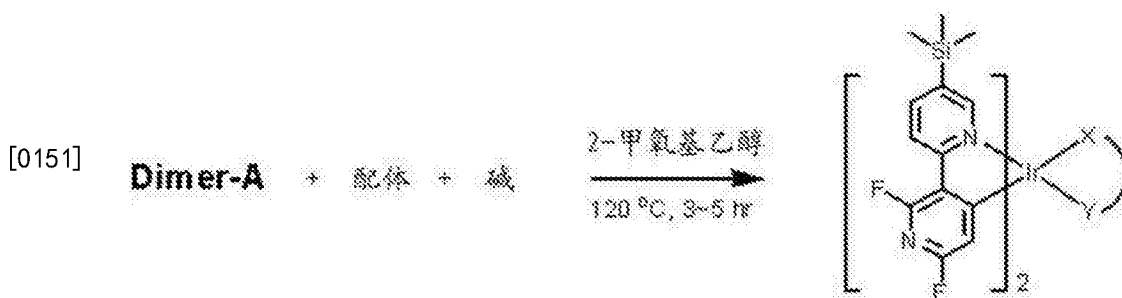
[0146] 实施例10

[0147] 本公开的有机金属配合物(DFTIr)的合成

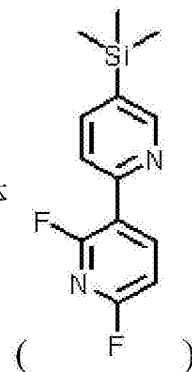


[0149] 步骤1~3与实施例1相同。

[0150] 步骤4:



[0152] 准备一10mL的圆底瓶,加入Dimer-A(0.37g,0.25mmol),配体



(200mg,0.75mmol),AgOCOCF₃(160mg,0.75mmol),接着,加入5mL的diphenyl ether当溶剂,在经过反复除水除氧干燥后,充入氮气,将反应加热至165℃,反应二小时,将反应回至室温,直接进行管柱层析法加以纯化,先用Hexane纯化,再用EA/hexane=1/8管柱层析即可获得本实施例的有机金属配合物(DFTIr)。

[0153] 利用核磁共振光谱分析化合物DFTIr,所得的光谱资讯如下:¹H NMR(200MHz, CDCl₃,294K):8.33(d,1H),8.21(t,2H),8.05~7.77(m,5H),7.31(s,1H),6.43(t,1H),5.92(t,1H),5.70(s,1H),0.14(s,9H),0.12(s,9H),0.05(s,9H)。

[0154] 本公开的DFTIr有机金属配合物的PL发光光谱:

[0155] 利用特殊的合成步骤得到属于tris结构的DFTIr有机金属配合物材料,PL光谱不仅大幅降低至448nm,半高坡长也仅仅只有57nm,光色纯度高,除了可以应用在照明的色温调整上,需要纯蓝色发光材料的显示技术应用将有机会采用DFTIr蓝色磷光材料。

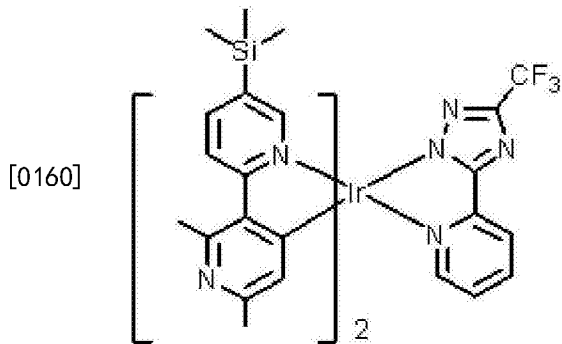
[0156] 本公开的DFTIr系列有机金属配合物的升华纯化:

[0157] 本公开的DFTIr系列有机金属配合物材料均具备相当优异的热稳定性质,各材料

在真空升华纯化后的产率均接近100%，与一般市售的FIr(pic)磷光材料(约50%)相比，提升相当大的幅度，以DFTIr(acac)作为代表例子，可以发现于真空升华纯化后，母管几乎没有残留物或是发光材料裂解后的灰，DFTIr(acac)发光材料以几乎100%的产率升华至收集管中。

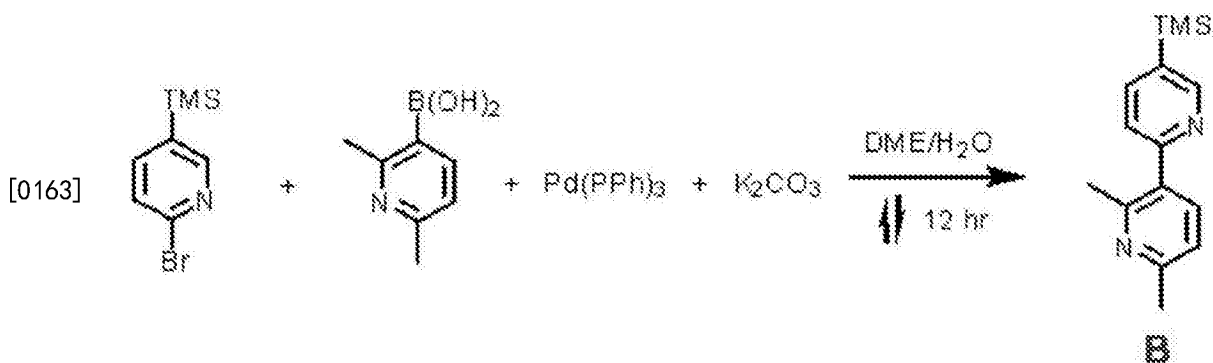
[0158] 实施例11

[0159] 本公开的有机金属配合物(DMTIr(taz))的合成



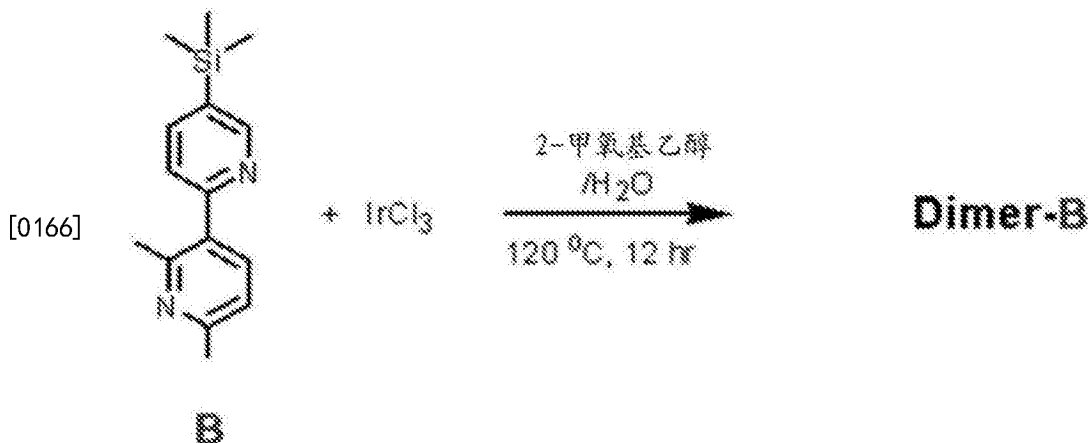
[0161] 步骤1与实施例1相同。

[0162] 步骤2:



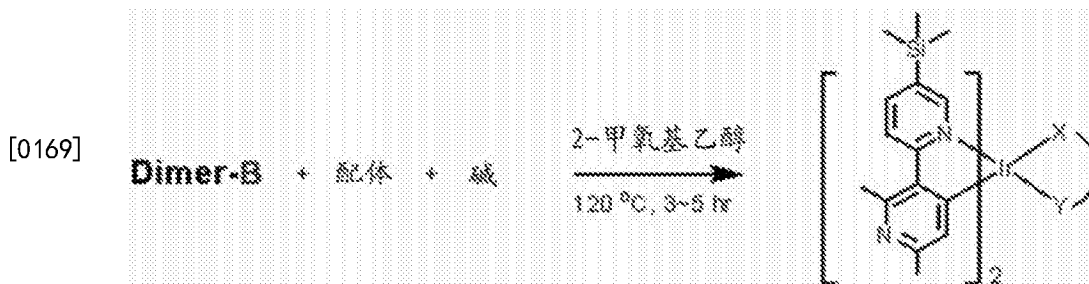
[0164] 准备一100mL的双颈瓶，加入2-溴-5-三甲基甲硅烷基吡啶(0.7g,3mmol)、2,4-二甲基吡啶溴酸(2,4-dimethylpyridine bromic acid)(0.52g,3.3mmol)及 K_2CO_3 (0.4g,1mmol)，接着，加入20mL的二甲氧基乙烷(dimethoxyethane)和10mL的水作为溶剂，再加入催化剂量的 $Pd(PPh_3)_4$ (0.17g,0.15mmol)，在经过反复除水除氧干燥后，充入氮气，接着，将反应加热至回流，反应隔夜，将反应回至室温，加入 $NaHCO_3$ 水溶液中中和反应至弱碱(pH 8~10)，以EA及水进行萃取三次，并将三次所收集的有机层干燥且过滤，利用回旋浓缩仪抽干后，进行管柱层析法(二氧化硅，乙酸乙酯/己烷=1/40)加以纯化，即可获得化合物B。

[0165] 步骤3:

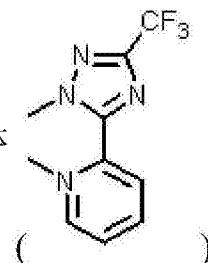


[0167] 准备一100mL的双颈瓶,加入化合物B(1.7g,6.6mmol)和 IrCl_3 (0.89g,3mmol),接着,加入24mL的2-甲氧基乙醇和8mL的水当溶剂,在经过反复除水除氧干燥后,充入氮气,将反应加热至120℃,反应至隔夜,将反应回至室温,加水沉淀析出,将溶液过滤并用水和正己烷清洗固体,收集固体并利用真空干燥,即可获得Dimer-B。

[0168] 步骤4:



[0170] 准备一10mL的圆底瓶,加入Dimer-B(0.5g,0.33mmol),配体

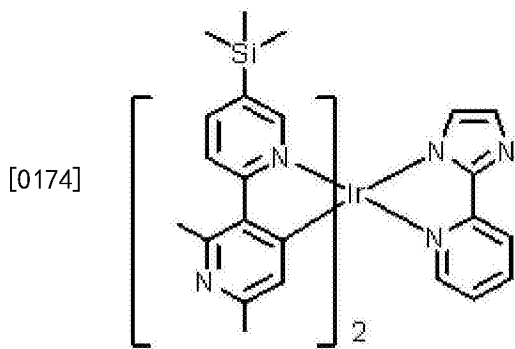


(285mg,1.33mmol),弱碱(0.1mL,1.33mmol),接着,加入5mL的2-甲氧基乙醇当溶剂,在经过反复除水除氧干燥后,充入氮气,将反应加热至120℃,反应三小时,将反应回至室温,加水沉淀析出,将溶液过滤并用水和正己烷清洗固体,收集固体并用 CH_2Cl_2 溶解,以 CH_2Cl_2 及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,利用回旋浓缩仪抽干后,进行管柱层析法加以纯化,即可获得本实施例的有机金属配合物(DMTIr(taz))。

[0171] 利用核磁共振光谱分析化合物DMTIr(taz),所得的光谱资讯如下: ^1H NMR(200MHz, CDCl_3 ,294K):8.31(d,1H),8.11(d,1H),8.04(d,1H),7.91(t,1H),7.84~7.78(m,3H),7.69(d,1H),7.50(s,1H),7.22(t,1H),5.92(s,1H),5.83(s,1H),2.86(s,6H),2.29(s,3H),2.23(s,3H),0.15(s,9H),0.04(s,9H)。

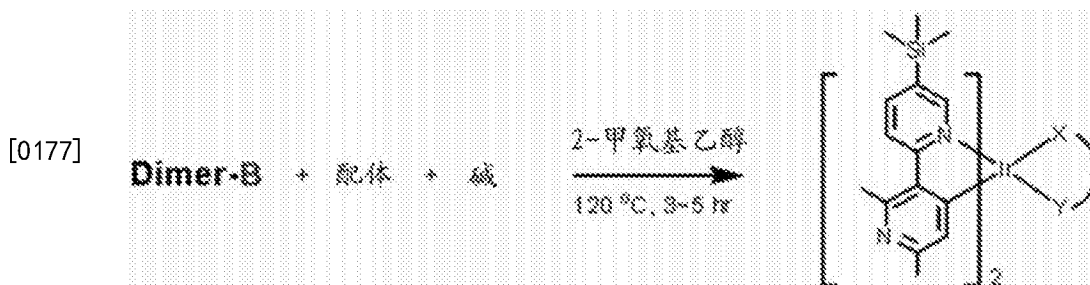
[0172] 实施例12

[0173] 本公开的有机金属配合物(DMTIr(iaz))的合成



[0175] 步骤1~3与实施例11相同。

[0176] 步骤4:



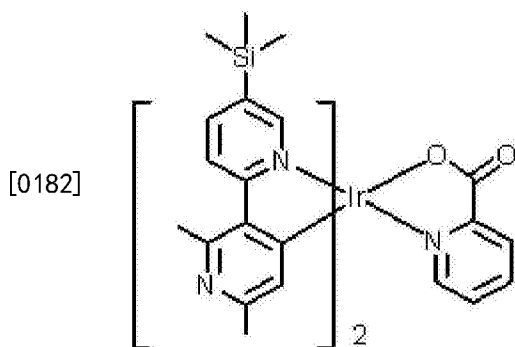
[0178] 准备一10mL的圆底瓶,加入Dimer-B (0.5g,0.33mmol),配体 (193mg,

1.33mmol),弱碱 (0.1mL,1.33mmol),接着,加入5mL的2-甲氧基乙醇当溶剂,在经过反复除水除氧干燥后,充入氮气,将反应加热至120℃,反应三小时,将反应回至室温,加水沉淀析出,将溶液过滤并用水和正己烷清洗固体,收集固体并用CH₂Cl₂溶解,以CH₂Cl₂及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,利用回旋浓缩仪抽干后,进行管柱层析法加以纯化,即可获得本实施例的有机金属配合物(DMTIr(iaz))。

[0179] 利用核磁共振光谱分析化合物DMT Ir(iaz),所得的光谱资讯如下:¹H NMR (200MHz,CDCl₃,294K):8.12(d,1H),8.04(d,1H),8.01(d,1H),7.77~7.66(m,5H),7.55(d,1H),7.23(s,1H),6.92(t,1H),6.51(s,1H),6.00(s,1H),5.89(s,1H),2.86(s,6H),2.27(s,3H),2.24(s,3H),0.12(s,9H),0.06(s,9H)。

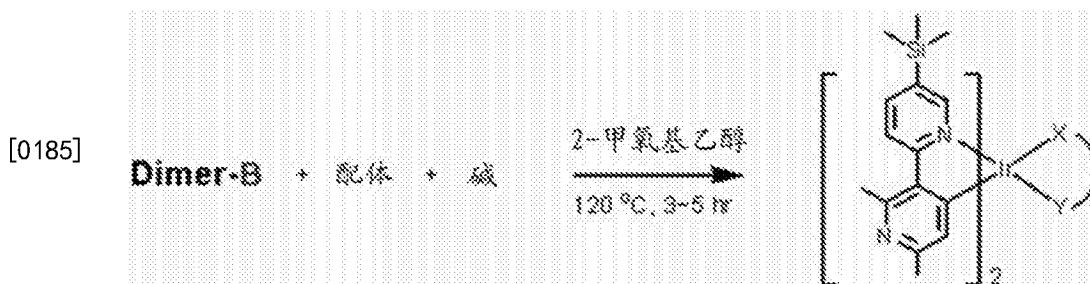
[0180] 实施例13

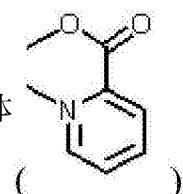
[0181] 本公开的有机金属配合物(DMTIr(pic))的合成



[0183] 步骤1~3与实施例11相同。

[0184] 步骤4:



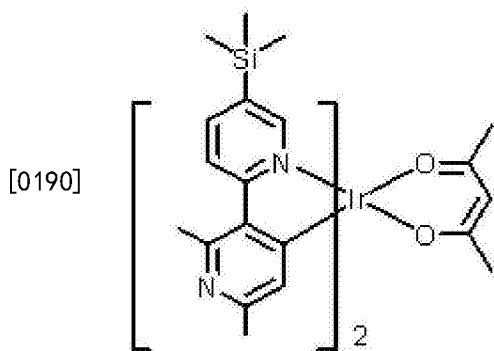
[0186] 准备一10mL的圆底瓶,加入Dimer-B(0.5g,0.33mmol),配体  (164mg,

1.33mmol),弱碱(0.1mL,1.33mmol),接着,加入5mL的2-甲氧基乙醇当溶剂,在经过反复除水除氧干燥后,充入氮气,将反应加热至120℃,反应三小时,将反应回至室温,加水沉淀析出,将溶液过滤并用水和正己烷清洗固体,收集固体并用CH₂Cl₂溶解,以CH₂Cl₂及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,利用回旋浓缩仪抽干后,进行管柱层析法加以纯化,即可获得本实施例的有机金属配合物(DMTIr(pic))。

[0187] 利用核磁共振光谱分析化合物DMT Ir(pic),所得的光谱资讯如下:¹H NMR(200MHz,CDCl₃,294K):8.87(s,1H),8.33(d,1H),8.10(dd,2H),7.99~7.85(m,3H),7.71(d,1H),7.45~7.39(m,2H),6.02(s,1H),5.78(s,1H),2.92(s,3H),2.86(s,3H),2.26(s,3H),2.23(s,3H),0.31(s,9H),0.07(s,9H)。

[0188] 实施例14

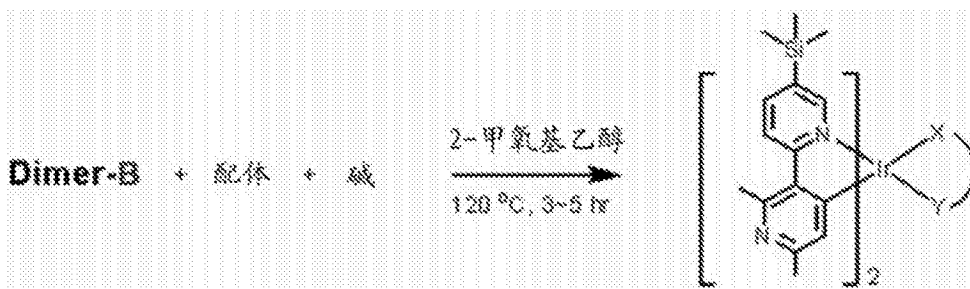
[0189] 本公开的有机金属配合物(DMTIr(acac))的合成



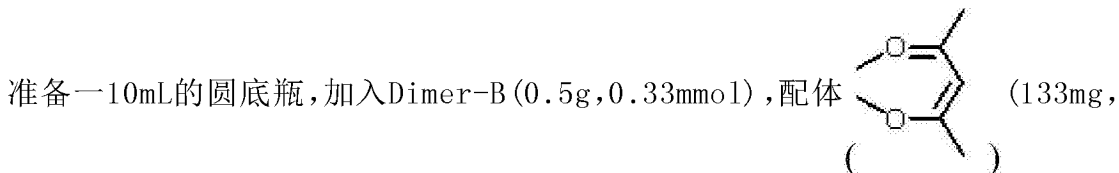
[0191] 步骤1~3与实施例11相同。

[0192] 步骤4:

[0193]



[0194]



[0195] 利用核磁共振光谱分析化合物DMT Ir(acac),所得的光谱资讯如下:¹H NMR (200MHz,CDCl₃,294K):8.57(s,2H),8.07(d,2H),7.89(d,2H),5.90(s,2H),5.24(s,1H),2.84(s,6H),2.19(s,6H),1.79(s,6H),0.33(s,18H)。

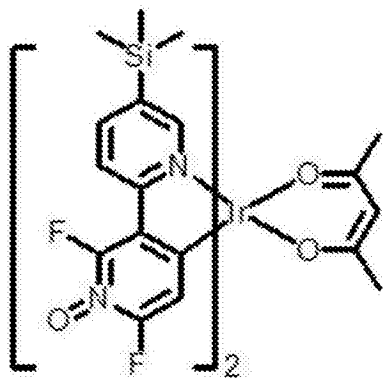
[0196]

比较实施例1

[0197]

有机金属配合物(DFTIr(acac)-0)的合成

[0198]



[0199]

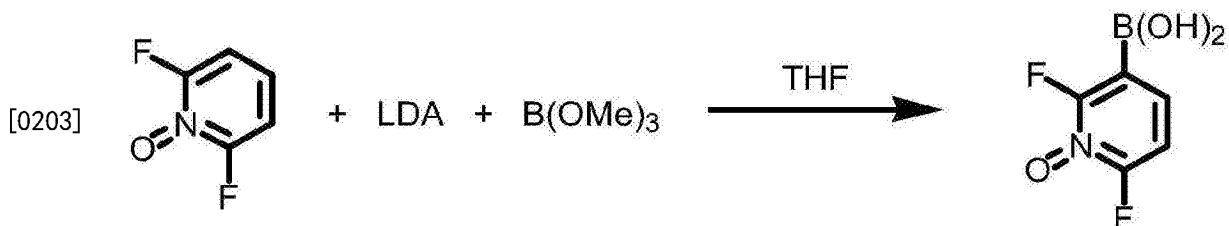
步骤1:

[0200]



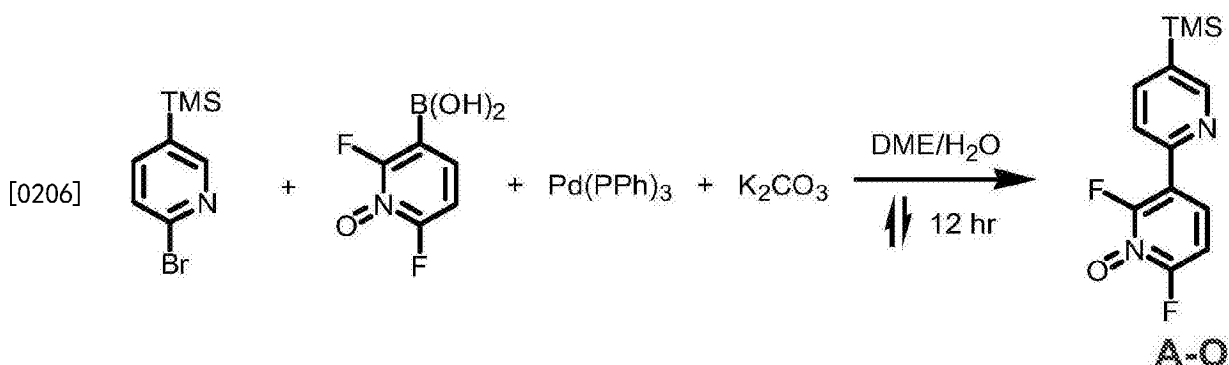
[0201] 准备一100mL的双颈瓶,加入12.5g(110.0mmol)的2,5-二氟吡啶(2,5-difluoropyrdine),及100mL的醋酸及30%的双氧水15.0g(440mmol),在氮气装置下将反应加热至70°C,并反应达10小时,待反应完成后加入NaHCO₃水溶液中和反应至弱碱,以EA及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,利用回旋浓缩仪抽干后,所得粗产物直接进行下一步骤。

[0202] 步骤2:



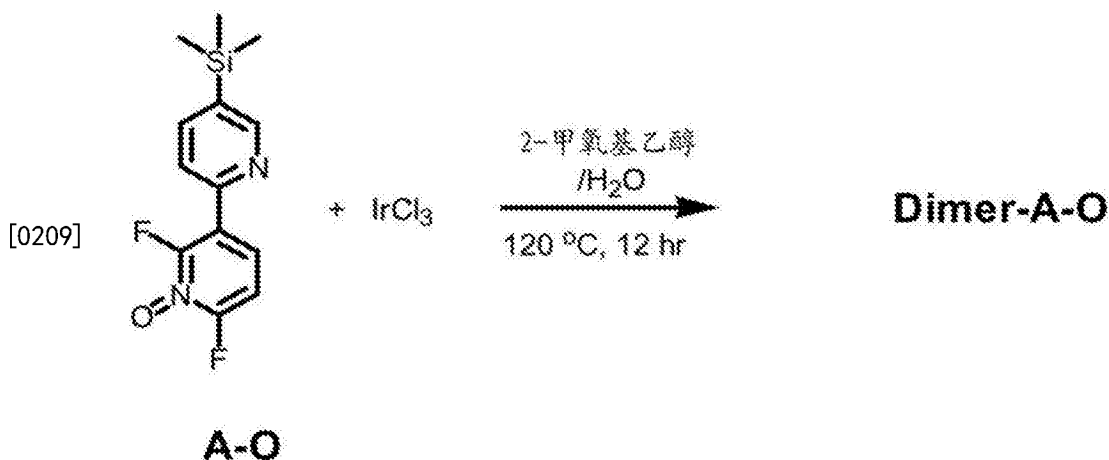
[0204] 准备一250mL的双颈瓶,加入6g (45mmol)的起始物与150mL的无水THF溶剂,经过反复除氧干燥后,充入氮气,接着将反应装置浸入-78℃的环境中,待温度平衡后,缓慢以针筒滴入22g的LDA (55mmol)于反应瓶内,在低温下反应约1小时后,加入水终止反应,并利用1N HCl调整水中的pH值至弱酸性,以EA及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,利用回旋浓缩仪抽干后,所得粗产物直接进行下一步骤。

[0205] 步骤3:



[0207] 准备一100mL双颈瓶,加入2-溴-5-三甲基甲硅烷基吡啶 (0.7g, 3mmol), 具有N-oxide的2,4-二氟吡啶溴酸 (0.58g, 3.3mmol), K_2CO_3 (0.4g, 1mmol), 接着加入20mL的二甲氧基乙烷和10mL的水作为溶剂,再加入催化剂量的Pd(PPh₃)₄,在经过反复除水氧干燥后充入氮气,接着将反应加热至回流,反应隔夜,将反应回至室温,加入NaHCO₃水溶液中和反应至弱碱,以EA及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,利用回旋浓缩仪抽干后,并进行管柱层析法加以纯化,TLC片极性为乙酸乙酯/己烷=1/10, $R_f=0.34$ 。

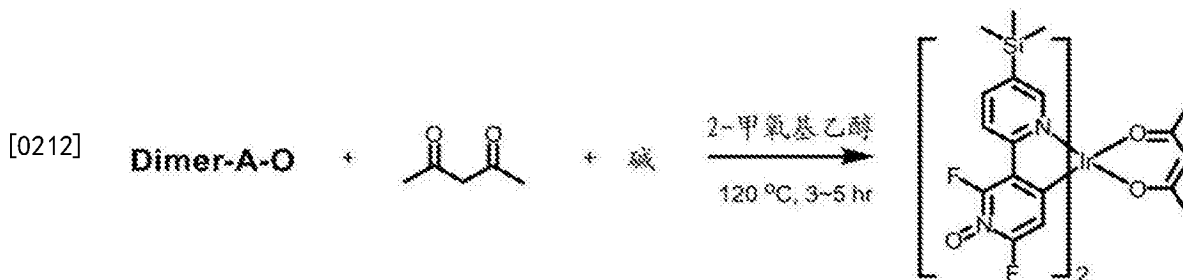
[0208] 步骤4:



[0210] 准备一100mL双颈瓶,加入化合物A-O (1.8g, 6.6mmol) 和IrCl₃ (0.89g, 3mmol), 接着加入24mL 2-甲氧基乙醇和8mL的水当溶剂,在经过反复除水氧干燥后充入氮气,将反应

加热至120℃,反应至隔夜,将反应回至室温,加水沉淀析出,将溶液过滤并用水和正己烷清洗固体,收集固体并利用真空干燥。

[0211] 步骤5:



[0213] 准备一10mL的圆底瓶,加入Dimer-A-O(0.57g,0.33mmol),配体(133mg,1.33mmol),弱碱(0.1mL,1.33mmol),接着,加入5mL的2-甲氧基乙醇当溶剂,在经过反复除水除氧干燥后,充入氮气,将反应加热至120℃,反应3~5小时,将反应回至室温,加水沉淀析出,将溶液过滤并用水和正己烷清洗固体,收集固体并用CH₂Cl₂溶解,以CH₂Cl₂及水进行萃取三次,并将三次所收集的有机层干燥且过滤,利用回旋浓缩仪抽干后,进行管柱层析法加以纯化,即可获得本实施例的有机金属配合物(DFTIr(acac)-O)。

[0214] 利用核磁共振光谱分析化合物(DFTIr(acac)-O),所得的光谱资讯如下:¹H NMR(200MHz,CDC1₃,294K):8.41(d,2H),8.16(d,2H),7.81(d,2H),5.62(t,2H),5.25(s,1H),1.80(s,6H),0.34(s,18H)。

[0215] 实施例15

[0216] 本公开的有机发光二极管(1)的制作(蒸镀制程)

[0217] 使用中性清洁剂、丙酮及乙醇以超声波振荡将已制作图样的ITO(厚度为150nm)玻璃基底洗净。接着,以氮气将基材吹干,然后UV-OZONE进行30分钟。之后,于10⁻⁶torr的压力下依序沉积TAPC层(厚度为40nm)、26DCzPPy掺杂配合物DFTIr(acac)层(26DCzPPy与配合物DFTIr(acac)的比例为10:1)(厚度为10nm)、TmPyPB层(厚度为50nm)、LiF层(厚度为0.8nm)及Al层(厚度为120nm),封装后获得有机发光二极管(1)。本实施例的有机发光二极管(1)的结构可表示为:

[0218] ITO(150nm)/TAPC(40nm)/26DCzPPy:配合物DFTIr(acac)(10%)(10nm)/TmPyPB(50nm)/LiF(0.8nm)/Al(120nm)。

[0219] 接着,测量有机发光二极管(1)的光学特性(包括电流效率(cd/A)、功率效率(lm/W)、发光波长(nm)、色坐标(x,y)),测量结果记载于下表3。

[0220] 实施例16

[0221] 本公开的有机发光二极管(2)的制作

[0222] 本实施例有机发光二极管(2)的制作方式与实施例15类似,差别在于主发光材料掺杂配合物层是由配合物DFTIr(acac)掺杂TCTA制作而成。本实施例的有机发光二极管(2)的结构可表示为:

[0223] ITO(150nm)/TAPC(40nm)/TCTA:配合物DFTIr(acac)(10%)(10nm)/TmPyPB(50nm)/LiF(0.8nm)/Al(120nm)。

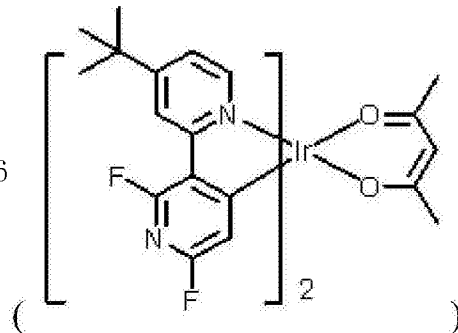
[0224] 接着,测量有机发光二极管(2)之光学特性(包括电流效率(cd/A)、功率效率(lm/W)、发光波长(nm)、色坐标(x,y)),测量结果载于下表3。

[0225] 比较实施例2

[0226] 传统有机发光二极管的制作

[0227] 本比较实施例的传统有机发光二极管的制作方式与实施例15类似,差别在于主发

光材料掺杂配合物层是由配合物FK306



掺杂mCP制作而成。

[0228] 接着,测量传统有机发光二极管的光学特性(包括电流效率(cd/A)、功率效率(lm/W)、发光波长(nm)、色座标(x,y)),测量结果记载于下表3。

[0229] 表3

[0230]

实施例/ 比较例	电流效率 (cd/A)	功率效率 (lm/W)	发光波长 (nm)	色座标 (x, y)
比较例2	21.5	16.1	454	(0.16, 0.25)
实施例15	25.2	18.7	464	(0.15, 0.25)
实施例16	22.0	17.2	464	(0.15, 0.25)

[0231] 此处采用不同的主发光体材料进行蓝色磷光OLED元件测试,分别将蓝色磷光掺杂材料DFTIr(acac)掺杂于26DCzPPy及TCTA两个主发光体材料中,形成有机发光二极管(1)及有机发光二极管(2)。在与DFTIr(acac)结构相近的FK306比较之下,DFTIr(acac)蓝色磷光材料均具有较佳的元件表现,特别是以26DCzPPy作为主发光体材料的条件下(有机发光二极管(1))所增加的幅度较大,在亮度为1000cd/m²下,可提升约16%,两者的CIE表现相当类似。

[0232] 实施例17

[0233] 掺杂本公开的各种发光掺杂材料的有机发光二极管的光学特性分析

[0234] 由表3的结果可以看出,主发光体材料为26DCzPPy时,元件具有较佳的效率表现,因此,本实施例进行主发光体材料26DCzPPy搭配各种发光掺杂材料的元件测试,各元件光学特性数据如下表4所示,具有立体障碍较大的(tmd)第三配位基所形成的DFTIr(tmd),其元件效率与光色相当接近DFTIr(acac),而拉电子基较强的第三配位基例如(pic)、(taz)与(taz2)等,虽光色蓝位移12~16nm,然,效率仍超过10lm/W以上,显示此类型发光材料具有相当不错的元件效率表现。另外,DMTIr(acac)虽然是属于蓝绿光的发光材料,但具有高达57.2lm/W的元件效率表现,未来有机会应用在各高效率发光元件中。

[0235] 表4

[0236]

掺质材料	电流效率 (cd/A)	功率效率 (lm/W)	发光波长 (nm)	色坐标 (x, y)
DFTIr(acac)	25.2	18.7	464	(0.15, 0.25)
DFTIr(acac)-O	26.5	19.6	468	(0.17, 0.33)
DFTIr(tmd)	24.9	17.4	464	(0.15, 0.25)
DFTIr(pic)	18.2	12.0	452	(0.15, 0.23)
DFTIr(taz)	20.2	14.5	448	(0.15, 0.22)
DFTIr(taz2)	19.7	14.1	452	(0.15, 0.23)
DMTIr(acac)	65.3	57.2	492	(0.19, 0.52)
DMTIr(pic)	30.2	22.4	476	(0.18, 0.37)

[0237] 实施例18

[0238] 本公开的有机发光二极管(3)的制作(溶液制程)

[0239] 使用中性清洁剂、丙酮及乙醇以超声波振荡将已制作图样的ITO(厚度为150nm)玻璃基底洗净。接着,以氮气将基材吹干,然后UV-OZONE进行30分钟。之后,选用PEDOT:PSS当作空穴注入层,以旋转涂布方式(转速2,000rpm)形成膜层(厚度为40nm)。然后,加热130℃持续10分钟。接着,在PEDOT:PSS层上以旋转涂布方式形成一发光层(厚度约为30nm)。发光层包含主发光材料mCP及配合物DFTIr(acac)。取重量比mCP:配合物DFTIr(acac)=4:1溶于氯苯(chlorobenzene)溶剂中制作发光层。接着,在发光层上沉积空穴阻隔兼电子传输层-TmPyPB层(厚度约为45nm)。接着,沉积LiF层(厚度为1nm)及Al层(厚度为100nm),封装后获得有机发光二极管(3)。有机发光二极管(3)的结构可表示为:

[0240] ITO(150nm)/PEDOT:PSS(40nm)/mCP:配合物DFTIr(acac)(30nm)/TmPyPB(45nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)。

[0241] 接着,测量有机发光二极管(3)的光学特性(包括电流效率(cd/A)、功率效率(lm/W)、发光波长(nm)、色坐标(x,y)),测量结果记载于下表5。

[0242] 实施例19

[0243] 本公开的有机发光二极管(4)的制作

[0244] 本实施例的有机发光二极管(4)的制作方式与实施例18类似,差别在于发光层包含主发光材料TCTA及配合物DFTIr(acac)。有机发光二极管(4)的结构可表示为:

[0245] ITO(150nm)/PEDOT:PSS(40nm)/TCTA:配合物DFTIr(acac)(30nm)/TmPyPB(45nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)。

[0246] 接着,测量有机发光二极管(4)的光学特性(包括电流效率(cd/A)、功率效率(lm/W)、发光波长(nm)、色坐标(x,y)),测量结果记载于下表5。

[0247] 实施例20

[0248] 本公开的有机发光二极管(5)的制作

[0249] 本实施例有机发光二极管(5)的制作方式与实施例19类似,差别在于发光层包含

主发光材料TCTA及配合物DFTIr (tmd)。有机发光二极管 (5) 的结构可表示为:

[0250] ITO (150nm) /PEDOT:PSS (40nm) /TCTA:配合物DFTIr (tmd) (30nm) /TmPyPB (45nm) /LiF (1nm) /Al (100nm)。

[0251] 接着,测量有机发光二极管 (5) 的光学特性(包括电流效率 (cd/A)、功率效率 (lm/W)、发光波长 (nm)、色座标 (x,y)),测量结果记载于下表5。

[0252] 实施例21

[0253] 本公开的有机发光二极管 (6) 的制作

[0254] 本实施例的有机发光二极管 (6) 的制作方式与实施例19类似,差别在于发光层包含主发光材料TCTA及配合物DMTIr (acac)。有机发光二极管 (6) 的结构可表示为:

[0255] ITO (150nm) /PEDOT:PSS (40nm) /TCTA:配合物DMTIr (acac) (30nm) /TmPyPB (45nm) /LiF (1nm) /Al (100nm)。

[0256] 接着,测量有机发光二极管 (6) 的光学特性(包括电流效率 (cd/A)、功率效率 (lm/W)、发光波长 (nm)、色座标 (x,y)),测量结果记载于下表5。

[0257] 实施例22

[0258] 本公开的有机发光二极管 (7) 的制作

[0259] 本实施例的有机发光二极管 (7) 的制作方式与实施例19类似,差别在于发光层包含主发光材料TCTA及配合物DMTIr (pic)。有机发光二极管 (7) 的结构可表示为:

[0260] ITO (150nm) /PEDOT:PSS (40nm) /TCTA:配合物DMTIr (pic) (30nm) /TmPyPB (45nm) /LiF (1nm) /Al (100nm)。

[0261] 接着,测量有机发光二极管 (7) 的光学特性(包括电流效率 (cd/A)、功率效率 (lm/W)、发光波长 (nm)、色座标 (x,y)),测量结果记载于下表5。

[0262] 比较实施例3

[0263] 传统有机发光二极管的制作

[0264] 本比较实施例的传统有机发光二极管的制作方式与实施例19类似,差别在于发光层包含主发光材料TCTA及配合物FTIr (pic)。

[0265] 接着,测量传统有机发光二极管的光学特性(包括电流效率 (cd/A)、功率效率 (lm/W)、发光波长 (nm)、色座标 (x,y)),测量结果记载于下表5。

[0266] 表5

[0267]

实施例/ 比较例	电流效率 (cd/A)	功率效率 (lm/W)	发光波长 (nm)	色座标 (x, y)
实施例18	14.3	9.8	464	(0.16, 0.28)
实施例19	14.2	10.7	464	(0.16, 0.29)
实施例20	13.3	10.9	464	(0.16, 0.29)
实施例21	34.1	30.5	492	(0.20, 0.56)
实施例22	21.2	17.1	476	(0.18, 0.37)
比较例3	-	15.0	475	(0.18, 0.39)

[0268] 本公开的DFTIr系列有机金属配合物的溶解度均相当不错(>4wt%),因此,与主发光材料TCTA或是mCP都可以混合得非常均匀。掺杂DFTIr(acac)与DFTIr(tmd)的有机发光二极管(4)及(5)均展现不错的元件效率,能量效率在1,000cd/m²时,分别达到10.7与10.9lm/W,在纯蓝光的溶液制程中是相当优异的数据。另外,在DMTIr系列发光材料中,DMTIr(pic)光色接近于市售发光材料FTIr(pic),在溶液制程的条件下,DMTIr(pic)所制成的元件(有机发光二极管(7))在1,000cd/m²下,元件效率达到17.1lm/W,比FTIr(pic)提升约14%,代表DMTIr系列在溶液制程也有不错的表现。

[0269] 实施例23

[0270] 本公开的有机发光二极管(8)的制作(蒸镀制程)

[0271] 使用中性清洁剂、丙酮及乙醇以超声波振荡将已制作图样的ITO(厚度为150nm)玻璃基底洗净。接着,以氮气将基材吹干,然后UV-OZONE进行30分钟。之后,于10⁻⁶torr的压力下依序沉积TAPC层(厚度为35nm)、TCTA掺杂配合物DFTIr(tmd)层(TCTA与配合物DFTIr(tmd)的比例为1:0.05)(厚度为6nm)、26DCzPPy掺杂配合物DFTIr(tmd)层(26DCzPPy与配合物DFTIr(tmd)的比例为1:0.06)(厚度为6nm)、TmPyPB层(厚度为110nm)、LiF层(厚度为1nm)及Al层(厚度为100nm),封装后获得有机发光二极管(8)。本实施例有机发光二极管(8)的结构可表示为:

[0272] ITO(150nm)/TAPC(35nm)/TCTA:配合物DFTIr(tmd)(5%)(6nm)/26DCzPPy:配合物DFTIr(tmd)(6%)(6nm)/TmPyPB(110nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)。

[0273] 接着,测量有机发光二极管(8)的光学特性(包括电流效率(cd/A)、功率效率(lm/W)、发光波长(nm)、色座标(x,y)),测量结果记载于下表6。

[0274] 实施例24

[0275] 本公开的有机发光二极管(9)的制作

[0276] 本实施例的有机发光二极管(9)的制作方式与实施例23类似,差别在于主发光材料掺杂配合物层是由配合物DFTIr(acac)分别掺杂TCTA及26DCzPPy制作而成。本实施例的有机发光二极管(9)的结构可表示为:

[0277] ITO(150nm)/TAPC(35nm)/TCTA:配合物DFTIr(acac)(6%)(6nm)/26DCzPPy:配合物DFTIr(acac)(8%)(6nm)/TmPyPB(110nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)。

[0278] 接着,测量有机发光二极管(9)的光学特性(包括电流效率(cd/A)、功率效率(lm/W)、发光波长(nm)、色座标(x,y)),测量结果记载于下表6。

[0279] 表6

[0280]

实施例/ 比较例	电流效率 (cd/A)	功率效率 (lm/W)	发光波长 (nm)	色座标 (x, y)
比较例2	21.5	16.1	454	(0.16, 0.25)
实施例23	32.4	30.2	464	(0.15, 0.25)
实施例24	29.5	27.2	464	(0.15, 0.25)
比较例3	-	15.0	475	(0.18, 0.39)

[0281] 本公开的双发光层系统中,掺杂DFTIr(acac)发光材料的有机发光二极管(9)的效

率可提升到27.2lm/W,而掺杂DFTIr (tmd)发光材料的有机发光二极管(8)的效率更可达到30.2lm/W的水准,相较于比较例2掺杂FK306的元件效率(16.1lm/W),其提升约88%。此外,本公开具有双发光层系统的元件效率亦较比较例3的单发光层掺杂市售材料FTIr(pic)的元件效率更加优异且光色更纯。

[0282] 虽然本发明已以数个优选实施例揭露如上,然其并非用以限定本发明,任何所属技术领域的技术人员在不脱离本发明的精神和范围内,应可作任意更动与润饰,因此本发明的保护范围应以所附权利要求书界定的范围为准。

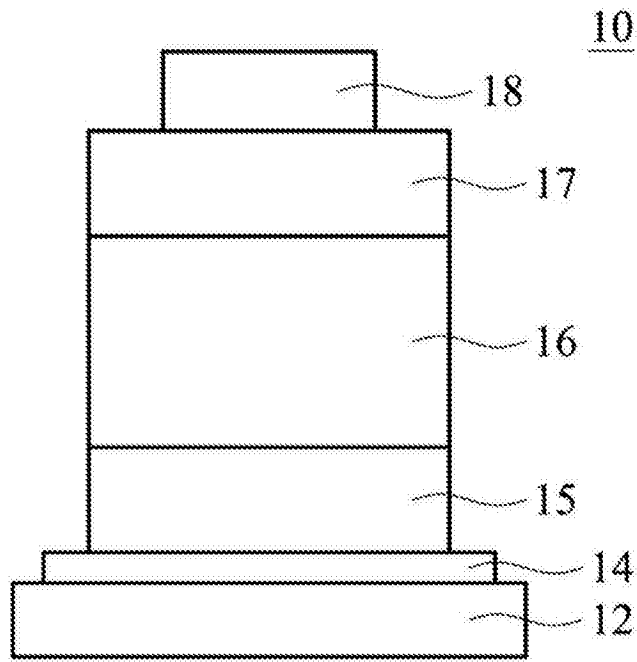


图1

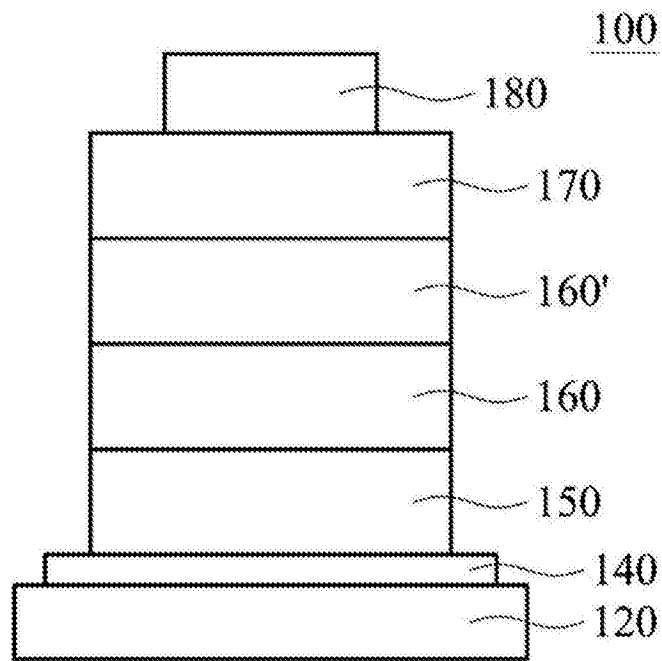


图2