



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101180304 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 19

(21) 申请号 200680017823. 9

代理人 宁家成

(22) 申请日 2006. 05. 04

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

60/678, 170 2005. 05. 06 US

60/701, 929 2005. 07. 25 US

60/718, 336 2005. 09. 20 US

11/241, 981 2005. 10. 04 US

G07F 15/00(2006. 01)

G09K 11/06(2006. 01)

H01L 27/32(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2007. 11. 22

(56) 对比文件

US 2005/0031903 A1, 2005. 02. 10,

W0 2004/101707 A, 2004. 11. 25,

审查员 王中良

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2006/017286 2006. 05. 04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02006/121811 EN 2006. 11. 16

(73) 专利权人 通用显示公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 林春 P·B·麦肯齐

R·W·沃尔特斯 蔡瑞益 C·布朗

邓军

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

权利要求书7页 说明书70页 附图55页

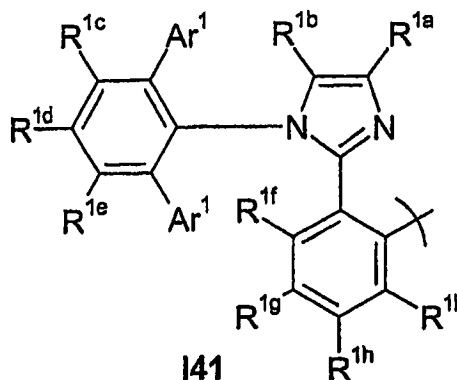
(54) 发明名称

稳定性 OLED 材料和具有改进的稳定性的器件

(57) 摘要

本发明公开了有机发光材料和包含磷光金属络合物的器件,所述磷光金属络合物包括包含在两个邻位被取代的芳基或杂芳基的配位体。本发明公开了有机发光器件,该器件包括:阳极;空穴传输层;包括发射层主体和发射掺杂剂的有机发射层;电子阻碍层;电子传输层;和阴极,它们按列举顺序布置在基材上。

1. 磷光化合物,其是具有下式的配位体与铱按 3 : 1 的摩尔比形成的中性铱络合物 :



其中 Ar¹是未取代的苯基,或者被 F、烃基、杂原子取代的烃基或氰基取代的苯基 ;和其中 R^{1a}-¹ⁱ各自独立地是 H, 烃基、杂原子取代的烃基、氰基和 F,

在上面定义中使用的术语“烃基”是指 C₁-C₂₀烷基 ;被选自 C₁-C₂₀烷基和 C₃-C₈环烷基中的一个或多个基团取代的 C₁-C₂₀烷基 ;C₃-C₈环烷基 ;被选自 C₁-C₂₀烷基和 C₃-C₈环烷基中的一个或多个基团取代的 C₃-C₈环烷基 ;C₆-C₁₈芳基 ;被选自 C₁-C₂₀烷基和 C₃-C₈环烷基中的一个或多个基团取代的 C₆-C₁₈芳基 ;亚甲基 ;1,2- 亚乙基 ;1,3- 亚丙基 ;或 1,2- 亚苯基,在上面定义中使用的术语“杂原子”是指氧、氮、磷、硫、氯、溴、硅或氟。

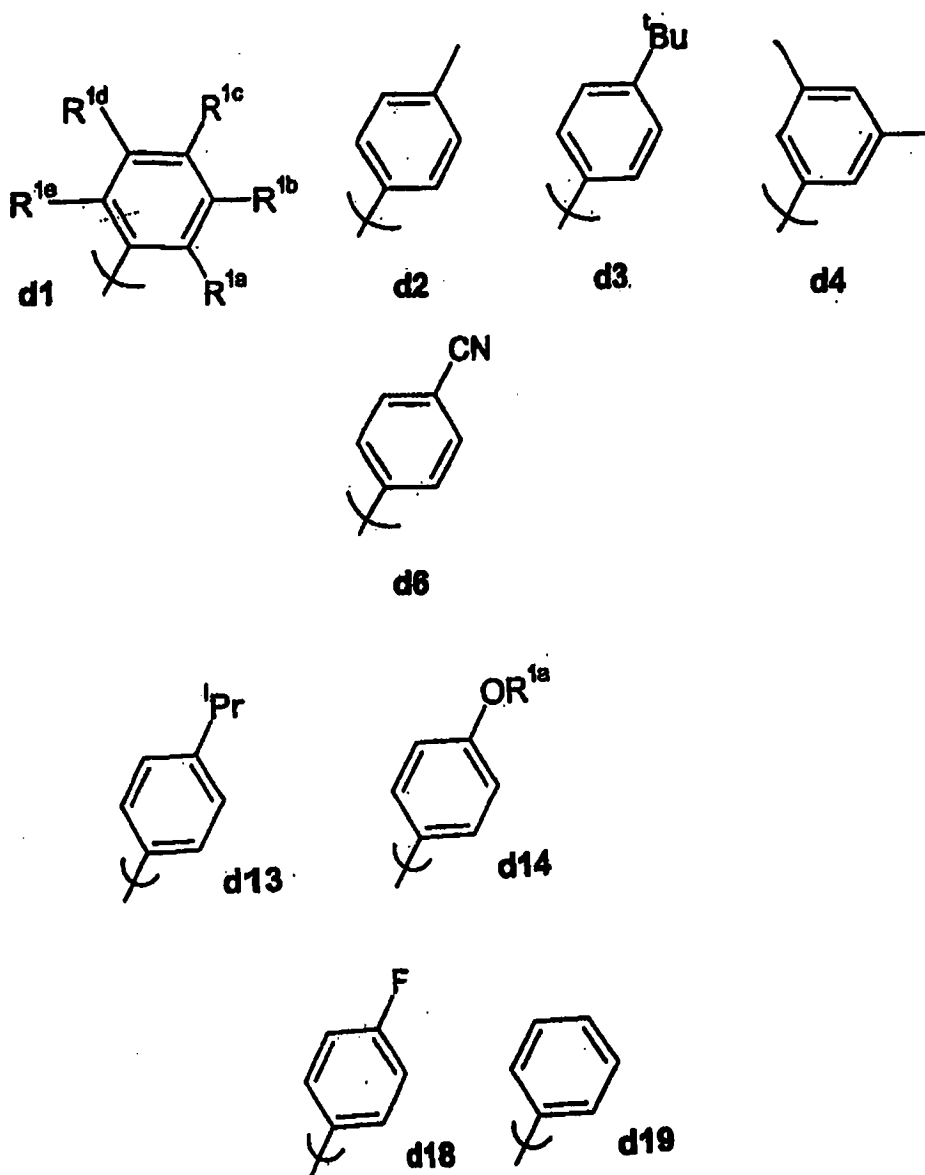
2. 权利要求 1 的化合物,该化合物在磷光发射光谱中在低于约 480nm 的波长处具有最高能量峰。

3. 权利要求 1 的化合物,它是 homoleptic 化合物。

4. 权利要求 1 的化合物,它是 heteroleptic 化合物。

5. 权利要求 1 的化合物,它是可升华的化合物。

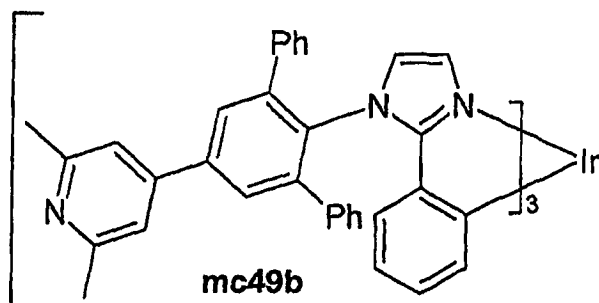
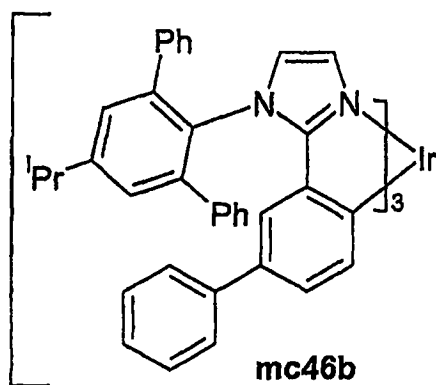
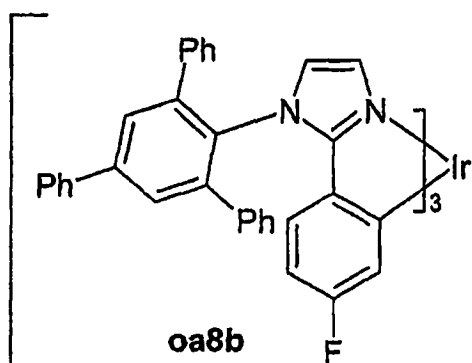
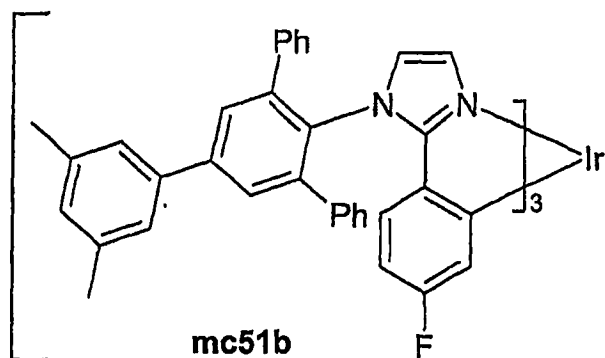
6. 权利要求 1 的化合物,其中所述 Ar¹基团选自下组 :



其中：

R^{1a-e} 各自独立地选自如下基团组成的组：氢、烃基、杂原子取代的烃基、氰基和 F，术语“烃基”和“杂原子”如权利要求 1 中所定义。

7. 权利要求 1 的化合物，其中所述金属络合物选自如下化合物组成的组：



8. 权利要求 1 的化合物, 其中对应于所述连接在咪唑氮上的取代的苯基的芳烃或杂芳烃的三重态能量大于约 2.5eV。

9. 权利要求 1 的化合物, 其中对应于所述连接在咪唑氮上的取代的苯基的芳烃或杂芳烃的分子量大于约 230g/mol。

10. 权利要求 1 的化合物, 其中对应于所述连接在咪唑氮上的取代的苯基的芳烃或杂芳烃的分子量大于约 430g/mol。

11. 权利要求 1 的化合物,其中对应于所述连接在咪唑氮上的取代的苯基的芳烃或杂芳烃的分子量大于约 530g/mol。

12. 权利要求 1 的化合物,其中对应于所述连接在咪唑氮上的取代的苯基的芳烃或杂芳烃的分子量大于约 750g/mol。

13. 权利要求 1 的化合物,其中计算的单线态-三重态能隙小于 0.4eV。

14. 权利要求 1 的化合物,其中计算的单线态-三重态能隙小于 0.3eV。

15. 权利要求 1 的化合物,其中计算的单线态-三重态能隙小于 0.2eV。

16. 权利要求 1 的化合物,其中计算的单线态-三重态能隙小于 0.1eV。

17. 权利要求 1 的化合物,其中所述配位体的还原电位比有甲基代替所述连接在咪唑氮上的苯基的相应配位体的还原电位少负至少 0.1V。

18. 权利要求 1 的化合物,其中所述配位体的还原电位比有甲基代替所述连接在咪唑氮上的苯基的相应配位体的还原电位少负至少 0.2V。

19. 权利要求 1 的化合物,其中所述配位体的还原电位比有甲基代替所述连接在咪唑氮上的苯基的相应配位体的还原电位少负至少 0.3V。

20. 权利要求 1 的化合物,其中所述配位体的还原电位比有甲基代替所述连接在咪唑氮上的苯基的相应配位体的还原电位少负至少 0.4V。

21. 权利要求 1 的化合物,其中所述配位体的还原电位比有甲基代替所述连接在咪唑氮上的苯基的相应配位体的还原电位少负至少 0.5V。

22. 权利要求 1 的化合物,其中 ΔE 小于 0.6eV;

其中:

$\Delta E = (\text{三重态能量}) - (\text{修饰的电化学能隙})$;

三重态能量是在所述金属络合物的磷光发射光谱中的最高能量峰的能量,以 eV 为单位;和

修饰的电化学能隙是在所述金属络合物的氧化电位与对应于所述配位体的中性化合物的还原电位之间的差。

23. 权利要求 22 的化合物,其中所述 ΔE 小于 0.5eV。

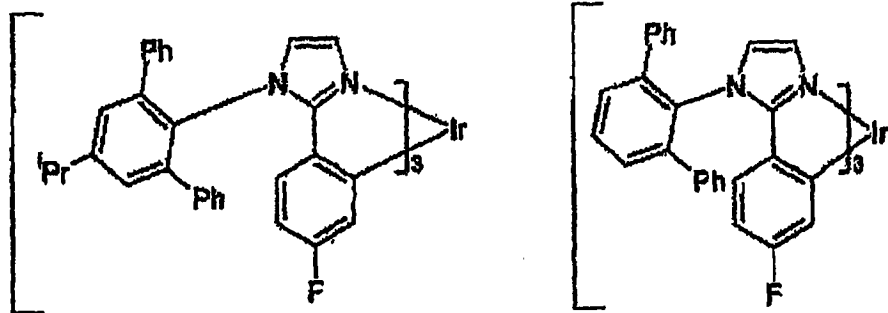
24. 权利要求 22 的化合物,其中所述 ΔE 小于 0.4eV。

25. 权利要求 22 的化合物,其中所述 ΔE 小于 0.3eV。

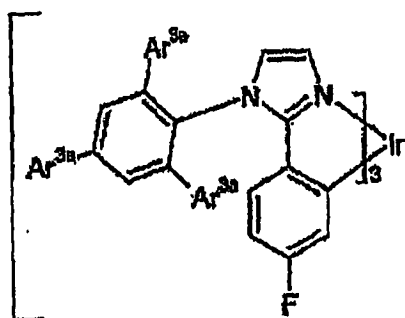
26. 权利要求 22 的化合物,其中所述 ΔE 小于 0.2eV。

27. 有机发光器件,它包括阳极、阴极和发射层,其中所述发射层位于阳极和阴极之间,并且所述发射层包含权利要求 1 的磷光化合物和任选地包含主体。

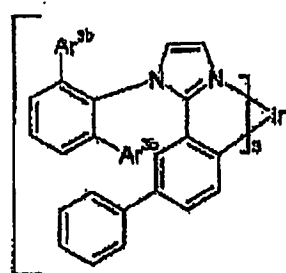
28. 有机发光器件,它包括阳极、阴极和发射层,其中所述发射层位于阳极和阴极之间,并且所述发射层包含选自如下化合物组成的组中的至少一种磷光化合物:



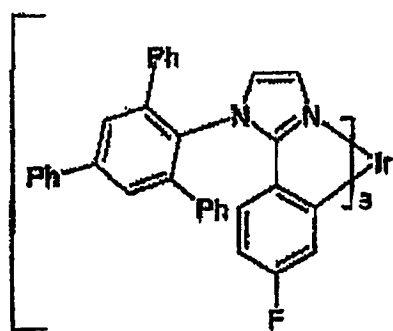
,



,



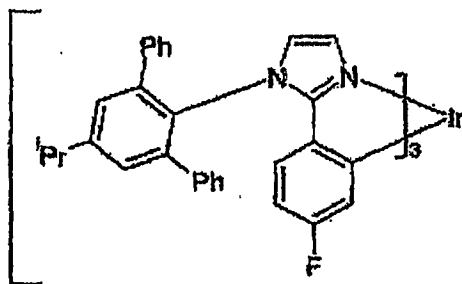
,



,

其中 Ar^{3a} 是 4-异丙基苯基, 和 Ar^{3b} 是 3,5-二甲基苯基, 和任选地包含主体。

29. 权利要求 28 的有机发光器件, 其中所述至少一种磷光化合物是:

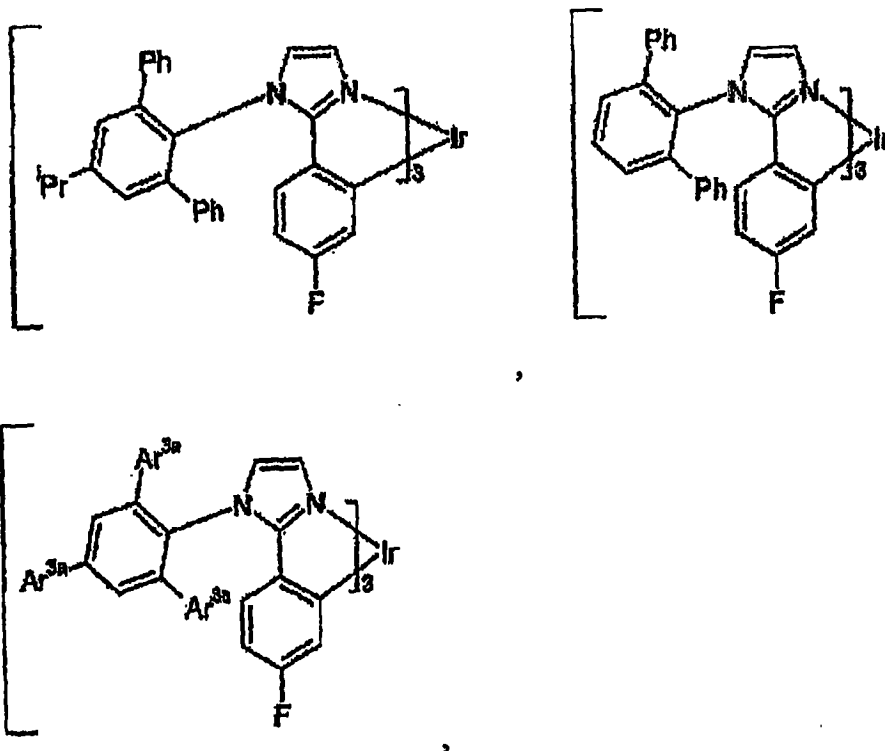


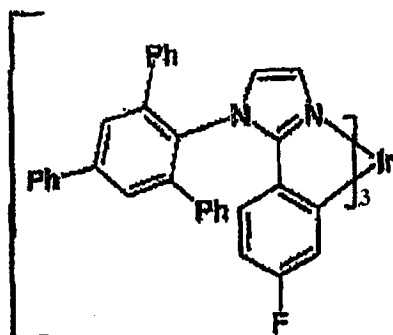
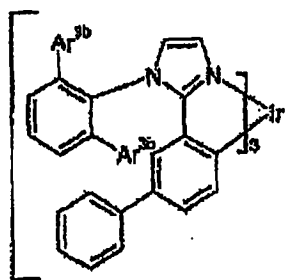
30. 制造有机发光器件的方法,该方法包括:

- a) 在基材上制造第一有机堆叠体;
- b) 将反射性导电层沉积在所述第一有机堆叠体上;和
- c) 在所述反射性连接电极上制造第二有机堆叠体,

其中所述反射性导电层被布置在所述第一有机堆叠体和第二有机堆叠体之间并电连接到两者上,

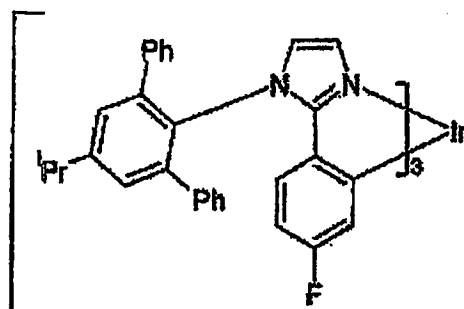
并且其中所述第一有机堆叠体,所述第二有机堆叠体,或者所述第一有机堆叠体和所述第二有机堆叠体两者包含选自如下化合物组成的组中的至少一种磷光化合物:





其中 Ar^{3a} 是 4-异丙基苯基, 和 Ar^{3b} 是 3,5-二甲基苯基, 和任选地包含主体。

31. 权利要求 30 的方法, 其中所述至少一种磷光化合物是:



稳定性 OLED 材料和具有改进的稳定性的器件

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求临时申请 No. 60/678, 170 (2005 年 5 月 6 日提交); 临时申请 No. 60/701, 929 (2005 年 7 月 25 日提交); 临时申请 No. 60/718, 336 (2005 年 9 月 20 日提交) 的优先权权益。所有三个申请的内容通过引用整体结合到本申请中。

[0003] 研究协议

[0004] 所要求保护的发明是代表一个或多个如下联合的大学公司研究协议当事人和/或与这些当事人相关而完成的: 普林斯顿大学, 南加州大学和 the Universal Display Corporation。所述协议在所要求保护的发明完成日和之前是有效的, 并且所要求保护的发明是作为在所述协议的范围内采取的行动的结果而完成的。

发明领域

[0005] 本发明总体上涉及有机发光器件 (OLED), 和用于这些器件的有机化合物, 以及具有电子阻碍层的磷光 OLED。

背景技术

[0006] 利用有机材料的光电器件由于许多理由越来越为人们所需求。用于制造此类器件的许多材料是相对便宜的, 因此有机光电器件具有在成本上比无机器件有优势的可能。另外, 有机材料的固有性能如它们的柔性可以使得它们非常适合于特殊应用, 如在柔性基材上制造。有机光电器件的例子包括有机发光器件 (OLED)、有机光敏晶体管、有机光生伏打电池和有机光检测器。对于 OLED, 有机材料可以比常规材料有性能优势。例如, 有机发射层发光的波长一般可以容易地用合适的掺杂剂调节。

[0007] 在这里使用的术语“有机”包括可用来制造有机光电器件的聚合物材料以及小分子有机材料。“小分子”指不是聚合物的任何有机材料, 并且“小分子”实际上可以是相当大的。在一些情况下小分子可以包括重复单元。例如, 使用长链烷基作为取代基不会将一个分子从“小分子”类型中排除。小分子也可以被引入聚合物中, 例如作为在聚合物骨架上的侧基或作为骨架的一部分。小分子也可以用作树状分子的芯结构部分, 该树状分子由在芯结构部分上构建的一系列化学壳组成。树状分子的芯结构部分可以是荧光或磷光小分子发射体。树状分子可以是“小分子”, 并且据信目前在 OLED 领域中使用的所有树状分子是小分子。通常, 小分子具有明确定义的、有单一分子量的化学式, 而聚合物的化学式和分子量在分子与分子之间可以不同。在这里使用的“有机”包括羟基和杂原子取代的羟基配位体的金属络合物。

[0008] OLED 利用薄的有机膜, 当对器件施加电压时所述有机膜会发光。OLED 正在成为人们越来越感兴趣的技术, 用于诸如平板显示器、照明和逆光照明之类的应用中。几种 OLED 材料和构造已被描述在美国专利 5, 844, 363、6, 303, 238 和 5, 707, 745 中, 它们的全部内容通过引用结合在本文中。

[0009] OLED 器件一般 (但并不总是) 意图通过电极中的至少一个发光, 并且一个或多个

透明电极可能被用于有机光电器件。例如,透明电极材料,如氧化铟锡 (ITO),可以被用作底部电极。还可以使用透明顶部电极,如在美国专利 5,703,436 和 5,707,745 中公开的透明顶部电极,所述美国专利的全部内容通过引用结合在本文中。对于打算仅通过底部电极发光的器件,顶部电极不需要是透明的,并且可以由具有高导电性的、厚的并且反射性的金属层组成。类似地,对于打算仅通过顶部电极发光的器件,底部电极可以是不透明的和 / 或反射性的。当一个电极不需要是透明的时,使用较厚的层可提供更好的导电性,并且使用反射性电极可以通过将光反射回透明电极来增加通过所述另一电极发射的光的量。也可以制造完全透明的器件,其中两个电极都是透明的。还可以制造侧边发射的 OLED,并且在此类器件中一个或两个电极可以是不透明的或反射性的。

[0010] 在这里使用的“顶部”指最远离基材,而“底部”指最接近基材。例如,对于具有两个电极的器件,底部电极是最接近基材的电极,并且一般是所制造的第一个电极。底部电极有两个表面,即最接近基材的底面和远离基材的顶面。当第一层被描述为“布置在”第二层上,所述第一层远离基材来设置。在所述第一和第二层之间还可以有其它层,除非规定所述第一层与所述第二层“物理接触”。例如,阴极可以被描述为“布置在”阳极上,即使在两者之间有各种有机层。

[0011] 在这里使用的“可溶液处理的”是指能够在液体介质中溶解、分散或输送和 / 或从液体介质中沉积,无论呈溶液或悬浮液的形式。

[0012] 如本领域技术人员通常理解的,在这里使用时,第一“最高已占分子轨道”(HOMO)或“最低未占分子轨道”(LUMO)能级“大于”或“高于”第二 HOMO 或 LUMO 能级,如果所述第一能级更接近于真空能级。因为电离电位 (IP) 是作为相对于真空能级的负能量来测量的,较高的 HOMO 能级对应于具有较小绝对值的 IP (不太负性的 IP)。类似地,较高的 LUMO 能级对应于具有较小绝对值的电子亲合势 (EA) (不太负性的 EA)。在真空能级在顶部的普通的能级图上,材料的 LUMO 能级高于同一材料的 HOMO 能级。“较高的”HOMO 或 LUMO 能级比“较低的”HOMO 或 LUMO 能级更接近于这样的图的顶部。

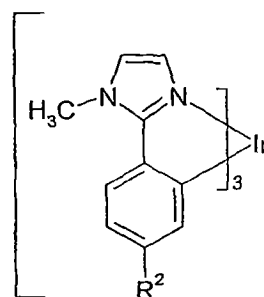
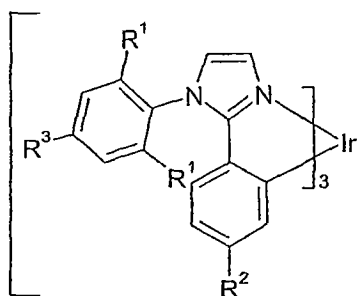
[0013] 长寿命的发射蓝光的磷光掺杂剂的开发被认为是目前 OLED 研究与开发的关键的未完成目标。尽管已经实现了发射峰在深蓝或近 UV 区域中的磷光 OLED 器件,但是显示出 100 尼特初始发光度的发蓝光器件的寿命已经是大约几百小时 (其中“寿命”指在恒定电流下发光度衰减到最初水平的 50% 的时间)。例如,衍生自 N-甲基-2-苯基咪唑的二齿配位体的铱 (III) 络合物能够被用于制备蓝光 OLED 器件,但是采用这些掺杂剂,观察到非常短的寿命 (在 100 尼特初始发光下约 250 小时)。

[0014] 因为大部分商业应用预计需要在 200 尼特初始发光下超过 10,000 小时的寿命,所以人们正在寻求在蓝色磷光 OLED 器件寿命方面的重大的改进。

[0015] 发明概述

[0016] 我们已经发现,结合了 N-(2,6-二取代苯基)-2-苯基咪唑派生的金属络合物的 OLED 器件可以具有结合了具有相同 R²取代基的相应 N-甲基咪唑络合物的器件的寿命 5 倍长的寿命。

[0017]



[0018] 化合物 C : $R^1 = \text{Me}$; $R^2 = \text{H}$; $R^3 = \text{H}$ 化合物 A : $R^2 = \text{H}$

[0019] 化合物 E : $R^1 = i\text{-Pr}$; $R^2 = \text{H}$; $R^3 = \text{H}$ 化合物 L : $R^2 = \text{F}$

[0020] 化合物 H : $R^1 = \text{Me}$; $R^2 = \text{H}$; $R^3 = 3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$

[0021] 化合物 G : $R^1 = \text{Me}$; $R^2 = \text{F}$; $R^3 = \text{H}$

[0022] 化合物 K : $R^1 = \text{Ph}$; $R^2 = \text{F}$; $R^3 = i\text{-Pr}$

[0023] 化合物 B : $R^1 = \text{H}$; $R^2 = \text{H}$; $R^3 = \text{H}$

[0024] 例如,如图6中所示,结合了化合物C和显示出830尼特的初始发光度的器件V的寿命是大约270小时,而结合了化合物A和显示出810尼特的初始发光度的器件T的寿命仅仅是约44小时。当2,6-二取代的N-苯基环的4-位被3,5-二甲基苯基环取代时观察到甚至更长的寿命,如在化合物H(器件PP,图8)中。类似地,结合了更深蓝色化合物G的器件XII的寿命比结合了化合物L的器件LLL更长(图9);结合了化合物K的器件NNN是寿命甚至更长的(图46,48)。因为2,6-二取代苯基衍生物的发光最高值全部与相应的N-甲基衍生物的那些发光最高值相当,改变外围基团对器件寿命有这样大的影响是令人惊讶和出乎意外的发现。

[0025] 预期在这里描述的化合物将广泛地适用于磷光OLED器件,包括基于小分子金属络合物的那些磷光OLED器件,所述小分子金属络合物包括但不限于通过各种方法(包括气相沉积和溶液加工方法)中的任何一种所加工的树枝状金属络合物,和聚合物连接的或聚合物共混的金属络合物,其中在所有这些器件中的金属络合物可以是 homoleptic 或 heteroleptic 络合物,其中给体原子可以包括选自下组中的原子的组合:氮,碳,氧,硫,磷,砷,硅,硒或另一种金属。

[0026] 在第一方面,本发明提供了磷光化合物。所述磷光化合物是单齿、二齿、三齿、四齿、五齿或六齿配位体的中性金属络合物。所述配位体包括直接键接到金属上的至少一个第一芳基或杂芳基环。所述第一环被第二芳基或杂芳基环取代,该第二芳基或杂芳基环不直接键接于金属上并且在两个邻位上独立地被选自芳基和杂芳基的取代基取代。所述第二环可以进一步被取代,并且取代基中的每一个可以独立地是被取代的或未取代的。金属选自原子序数大于40的非放射性金属。

[0027] 在第二个方面,本发明提供了磷光化合物。所述磷光化合物是单齿、二齿、三齿、四齿、五齿或六齿配位体的中性金属络合物。所述配位体包括直接键接到金属上的至少一个第一芳基或杂芳基环。所述第一环被第二芳基或杂芳基环取代,该第二芳基或杂芳基环不直接键接于金属上并且在两个邻位上独立地被除了H或卤素以外的基团所取代。所述第一环是咪唑、苯、萘、喹啉、异喹啉、吡啶、嘧啶、哒嗪、吡咯、噁唑、噻唑、噁二唑、噻二唑、呋喃或噻吩环。金属选自原子序数大于40的非放射性金属。

[0028] 在第三个方面,本发明提供了磷光化合物。所述磷光化合物是单齿、二齿、三齿、四

齿、五齿或六齿配位体的中性金属络合物。所述配位体包括直接键接到金属上的至少一个第一芳基或杂芳基环。该第一环是经由第一氮原子配位于金属上的咪唑。该第一环被不直接键接于金属上并且在两个邻位上被除了 H 或卤素以外的基团所取代的第二芳基或杂芳基环取代。金属选自原子序数大于 40 的非放射性金属。

[0029] 还提供了结合有所述磷光有机金属化合物的器件。

[0030] 本申请还涉及 2005 年 10 月 4 日提交的、题目为“ElectronImpeding Layer for High Efficiency Phosphorescent OLEDs”的、代理案号为 10052/7601 的 U.S. 实用新型申请。这些申请的内容全部通过引用结合在本文中。在一个实施方案中,本发明提供了有机发光器件,该器件包括按列举的顺序布置在基材上的阳极;空穴传输层;包括发射层主体和发射掺杂剂的有机发射层;电子阻碍层;电子传输层;和阴极。

[0031] 优选地,发射层主体的 HOMO 比发射掺杂剂的 HOMO 低至少约 0.5eV,更优选低约 0.5eV 到约 0.8eV。优选地,电子阻碍层基本上由空穴传输材料或双极性的材料如 mCBP 组成。

[0032] 优选地,所述器件发射蓝光。在一个特定的优选实施方案中,所述发射掺杂剂是化合物 1。

[0033] 在另一个实施方案中,本发明提供了一种 OLED,该 OLED 包括阳极;阴极;布置在阳极和阴极之间的有机发射层,该有机发射层包括发射层主体和发射掺杂剂,其中发射层主体的 HOMO 比发射掺杂剂的 HOMO 低至少约 0.5eV,优选低约 0.5eV 到约 0.8eV;布置在有机发射层和阴极之间的第一有机层;布置在有机发射层和第一有机层之间并且与它们直接接触的第二有机层;其中第二有机层基本上由空穴传输材料或双极性材料组成。

[0034] 在另一个实施方案中,本发明提供了一种 OLED,该 OLED 包括阳极;阴极;布置在阳极和阴极之间的有机发射层,该有机发射层包括发射层主体和发射掺杂剂,其中发射层主体的 HOMO 比发射掺杂剂的 HOMO 低至少约 0.5eV,优选低约 0.5eV 到约 0.8eV;布置在有机发射层和阴极之间的第一有机层;布置在有机发射层和第一有机层之间并且与它们直接接触的第二有机层;其中第二有机层具有不超过 Bphen 的电子迁移率的 0.001 的相对电子迁移率。优选地,第二有机层基本上由这样一种材料组成,使得当所述材料用于其中第一有机层是 Alq₃ 的类似器件中时,增加第二有机层的厚度将引起从第一有机层中发光。

[0035] 在另一个实施方案中,本发明提供了一种 OLED,该 OLED 包括阳极;阴极;布置在阳极和阴极之间的有机发射层,该有机发射层包括发射层主体和发射掺杂剂,其中发射层主体的 HOMO 比发射掺杂剂的 HOMO 低至少约 0.5eV,优选低约 0.5eV 到约 0.8eV;和用于在阴极和发射层之间积聚电子的装置。

[0036] 附图的简要说明

[0037] 图 1 显示了一种具有单独的电子传输层、空穴传输层和发射层以及其它层的有机发光器件。

[0038] 图 2 显示了一种不具有单独的电子传输层的颠倒的有机发光器件。

[0039] 图 3 显示了用于后续图中的材料定义。

[0040] 图 4 显示了所制备的器件。

[0041] 图 5 显示了所制备的器件。

[0042] 图 6 显示了器件 V 和 T 在 5mA/cm² 电流密度下的归一化发光度与时间的关系。

- [0043] 图 7 显示了器件 V 和 XI 在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下的归一化发光度与时间的关系。
- [0044] 图 8 显示了器件 V 和 PP 在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下的归一化发光度与时间的关系。
- [0045] 图 9 显示了器件 LLL 和 XL 在 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下的归一化发光度与时间的关系。
- [0046] 图 10 显示了器件 A 和 B 的 IV、量子效率 (QE) 对电流 (J) 和光谱数据。
- [0047] 图 11 显示了器件 C 和 D 的 IV、量子效率 (QE) 对电流 (J) 和光谱数据。
- [0048] 图 12 显示了器件 E 和 F 的 IV、量子效率 (QE) 对电流 (J) 和光谱数据。
- [0049] 图 13 显示了器件 G、H、I 和 J 的 IV、量子效率 (QE) 对电流 (J) 和光谱数据。
- [0050] 图 14 显示了器件 K 到 Q 的 IV、量子效率 (QE) 对电流 (J) 和光谱数据。
- [0051] 图 15 显示了器件 R 和 S 的 IV、量子效率 (QE) 对电流 (J) 和光谱数据。
- [0052] 图 16 显示了器件 T 和 U 的 IV、量子效率 (QE) 对电流 (J) 和光谱数据。
- [0053] 图 17 显示了器件 V 和 W 的 IV、量子效率 (QE) 对电流 (J) 和光谱数据。
- [0054] 图 18 显示了器件 X 的 IV、量子效率 (QE) 对电流 (J) 和光谱数据。
- [0055] 图 19 显示了器件 A、B、E、F 和 I 在 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下的归一化发光度与时间的关系。
- [0056] 图 20 显示了器件 K、L、N、O、P 和 Q 在 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下的归一化发光度与时间的关系。
- [0057] 图 21 显示了器件 K、R、L、S 和 M 在 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下的归一化发光度与时间的关系。
- [0058] 图 22 显示了器件 H、J、V 和 T 在 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下的归一化发光度与时间的关系。
- [0059] 图 23 显示了器件 U、W 和 X 在 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下的归一化发光度与时间的关系。
- [0060] 图 24 显示了所制备的器件。
- [0061] 图 25 显示了器件 Z、BB 和 EE 的 IV、量子效率 (QE) 对电流 (J) 和光谱数据。
- [0062] 图 26 显示了器件 BB 在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下的归一化发光度与时间的关系。
- [0063] 图 27 显示了器件 EE 在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下的归一化发光度与时间的关系。
- [0064] 图 28 显示了器件 Z 在 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下的归一化发光度与时间的关系。
- [0065] 图 29 显示了器件 FF、GG、HH 和 II 的 IV、量子效率 (QE) 对电流 (J) 和光谱数据。
- [0066] 图 30 显示了器件 FF 和 GG 在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下的归一化发光度与时间的关系。
- [0067] 图 31 显示了器件 HH 和 II 在 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下的归一化发光度与时间的关系。
- [0068] 图 32 显示了器件 JJ 和 KK 的 IV、量子效率 (QE) 对电流 (J) 和光谱数据。
- [0069] 图 33 显示了所制备的器件。
- [0070] 图 34 显示了器件 MM、NN、OO、PP 和 RR 的 IV、量子效率 (QE) 对电流 (J) 和光谱数据。
- [0071] 图 35 显示了器件 UU、VV、WW、XX 的 IV、量子效率 (QE) 对电流 (J) 和光谱数据。
- [0072] 图 36 显示了器件 MM、NN、OO 和 PP 在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下的归一化发光度与时间的关系。
- [0073] 图 37 显示了器件 UU、VV 和 WW 在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下的归一化发光度与时间的关系。
- [0074] 图 38 显示了器件 YY、ZZ、AAA 和 BBB 的 IV、量子效率 (QE) 对电流 (J) 和光谱数据。

[0075] 图 39 显示了器件 YY、ZZ 和 AAA 在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下的归一化发光度与时间的关系。

[0076] 图 40 显示了器件 CCC、DDD、EEE、FFF、GGG 和 HHH 的 IV、量子效率 (QE) 对电流 (J) 和光谱数据。

[0077] 图 41 显示了器件 EEE、GGG 和 HHH 在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下的归一化发光度与时间的关系。

[0078] 图 42 显示了器件 EEE、CCC 和 FFF 在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下的归一化发光度与时间的关系。

[0079] 图 43 显示了所制备的器件。

[0080] 图 44 显示了器件 III、JJJ 和 KKK 的 IV、量子效率 (QE) 对电流 (J) 和光谱数据。

[0081] 图 45 显示了所制备的器件。

[0082] 图 46 显示了器件 GG 和 NNN 在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下的归一化发光度与时间的关系。

[0083] 图 47 显示了器件 LLL 和 MMM 的 IV、量子效率 (QE) 对电流 (J) 和光谱数据。

[0084] 图 48 显示了器件 MMM 和 NNN 在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下的归一化发光度与时间的关系。

[0085] 图 49 显示了器件 XII 的 IV、量子效率 (QE) 对电流 (J) 和光谱数据。

[0086] 图 50 显示了器件 NNN 的 IV、量子效率 (QE) 对电流 (J) 和光谱数据。

[0087] 图 51 显示了包括电子阻碍层的有机发光器件。

[0088] 图 52 显示化合物 1-5 的结构。

[0089] 图 53 显示了化合物 1 器件的外量子效率对电流密度。

[0090] 图 54 显示了化合物 1 器件在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 下的室温寿命。

[0091] 图 55 显示了化合物 2 器件的外量子效率对电流密度。

[0092] 图 56 显示了化合物 3 器件的外量子效率对电流密度。

[0093] 图 57 显示了化合物 4 器件的外量子效率对电流密度。

[0094] 图 58 显示了化合物 4 器件在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 下的室温寿命。

[0095] 图 59 显示了化合物 5 器件的外量子效率对电流密度。

[0096] 图 60 显示了由于电子阻碍层厚度增大器件的发光。

[0097] 图 61 显示了由于空穴封闭层厚度增大器件的发光。

[0098] 图 62 显示了具有电子阻碍层的器件的举例性 HOMO 能级。

[0099] 图 63a 和图 63b 显示了具有电子阻碍层的器件和该器件的能级图。

[0100] 详细叙述

[0101] 一般地, OLED 包括布置在阳极和阴极之间并且电连接到阳极和阴极上的至少一个有机层。当施加电流时, 阳极注入空穴和阴极注入电子到所述有机层中。注入的空穴和电子各自向着带相反电荷的电极迁移。当电子和空穴定域在同一分子上时, 形成了“激子”, 所述激子是具有激发能态的定域的电子-空穴对。当激子通过光发射机理松弛时, 光被发射。在一些情况下, 所述激子可以定域在受激准分子或激态复合物上。非辐射机理如热弛豫也可能发生, 但一般被认为是不希望的。

[0102] 采用从发射分子的单线态发光 (“荧光”) 的发射分子的初始 OLED 被公开在例如

美国专利 No. 4, 769, 292 中, 该专利全部内容通过引用结合到本文中。荧光发射通常在小于 10 毫微秒的时间范围内发生。

[0103] 最近, 已经证实了具有从三重态发光 (“磷光”) 的发射材料的 OLED。Baldo 等人, “Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices”, *Nature*, 395 卷, 151-154, 1998 (“Baldo-I”); 和 Baldo 等人, “Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence”, *Appl. Phys. Lett.*, 75 卷, No. 3, 4-6 (1999) (“Baldo-II”), 它们的全部内容通过引用结合在本文中。磷光可以被称为“受禁”跃迁, 因为该跃迁要求自旋状态的改变, 并且量子力学指出这样的跃迁不是有利的。结果, 磷光一般在超过至少 10 毫微秒, 典型地大于 100 毫微秒的时间范围内发生。如果磷光的自然辐射寿命太长, 则三重态可能通过非辐射机理衰减, 这样没有光被发射。在非常低的温度下, 在含有具有未共享电子对的杂原子的分子中也常常观察到有机磷光。2, 2'-联吡啶是这样的分子。非辐射衰减机理典型地是温度依赖性的, 这样在液态氮温度下显示磷光的有机材料典型地在室温下不显示磷光。但是, 如 Baldo 所证明的, 这一问题可以通过选择在室温下发磷光的磷光化合物来解决。代表性的发射层包括掺杂或未掺杂的磷光有机金属材料, 例如在美国专利 6, 303, 238 ; 6, 310, 360 ; 6, 830, 828 和 6, 835, 469 ; 美国专利申请出版物 2002-0182441 ; 和 WO-02/074015 中所公开的。

[0104] 一般地, 在 OLED 中的激子被认为是以约 3 : 1 的比率产生, 即大约 75% 三重态和 25% 单线态。参见 Adachi 等人, “Nearly 100% Internal Phosphorescent Efficiency In An Organic Light Emitting Device”, *J. Appl. Phys.*, 90, 5048 (2001), 它的全部内容通过引用结合在本文中。在很多情况下, 单线态激子可以容易地通过“系统间穿越 (intersystem crossing)”将它们的能量转移到三重激发态, 而三重态激子不能够容易地将它们的能量转移到单线激发态。结果, 采用磷光 OLED, 100% 的内量子效率在理论上是可能的。在荧光器件中, 三重态激子的能量一般损失到加热该器件的无辐射衰变过程, 导致低得多的内量子效率。利用从三重激发态发射的磷光材料的 OLED 被公开在例如美国专利 6, 303, 238 中, 它的全部内容通过引用结合在本文中。

[0105] 从三重激发态到中间的非三重态的跃迁可以先于磷光发射, 从所述非三重态发生发射衰减。例如, 配位于镧系元素上的有机分子常常从定域在镧系金属上的激发态发射磷光。然而, 这样的材料不直接从三重激发态发射磷光, 而是从以镧系金属离子为中心的原子激发态发射。铈二酮化物络合物举例说明了一组这些类型的物质。

[0106] 相对于荧光来说, 通过将有机分子束缚 (优选通过键接) 在高原子序数的原子近处可以增强来自三重态的磷光。这一被称作重原子效应的现象是通过被称为自旋轨道耦合的机理产生的。这样的磷光跃迁可以从有机金属分子如三 (2- 苯基吡啶) 铱 (III) 的已激发的金属到配位体电荷转移 (MLCT) 状态观察到。尽管不希望受到理论束缚, 据信在有机金属络合物中的有机金属 - 碳键是实现所述希望的有机分子接近高原子序数的原子的特别优选的方法。具体地说, 在本申请的上下文中, 有机金属络合物中有机碳 - 金属键的存在可以促进更大的 MLCT 属性, 该属性可以被用于生产高度有效的器件。

[0107] 在这里使用的术语“三重态能量”是指与在给定材料的磷光光谱中可辨别的最高能量特征相对应的能量。所述最高能量特征不必是在磷光光谱中具有最大强度的峰, 并且

它例如可以是在这样的峰的高能量侧的清楚肩部的局部最大值。

[0108] 在这里使用的术语“有机金属”如本领域普通技术人员一般所理解的那样,并且如例如在“*Inorganic Chemistry*”(第二版), Gary L. Miessler and Donald A. Tarr, Prentice Hall(1998)中所给出的含义。因此,所述术语有机金属指具有通过碳-金属键键接到金属上的有机基团的化合物。这一类型本质上不包括配位化合物,配位化合物是仅具有来自杂原子的给体键的物质,例如胺、卤化物、拟卤化物(CN等)和类似物的金属络合物。在实践中,除连接到有机物质上的一个或多个碳-金属键之外,有机金属化合物可以包括一个或多个来自杂原子的给体键。连接到有机物质上的碳-金属键指在金属和有机基团如苯基、烷基、链烯基等的碳原子之间的直接的键,但不指连接到“无机碳”如CN或CO的碳上的金属键。

[0109] 图1显示了有机发光器件100。这些图不一定按比例画出。器件100可包括基材110,阳极115,空穴注入层120,空穴传输层125,电子封闭层130,发射层135,空穴封闭层140,电子传输层145,电子注入层150,保护层155,和阴极160。阴极160是具有第一导电层162和第二导电层164的复合阴极。器件100可以通过按照顺序沉积所述层来制造的。

[0110] 基材110可以是提供所需的结构性能的任何合适基材。基材110可以是柔性或刚性的。基材110可以是透明、半透明的或不透明的。塑料和玻璃是优选的刚性基材材料的例子。塑料和金属箔是优选的柔性基材材料的例子。基材110可以是半导体材料,以帮助电路的制造。例如,基材110可以是硅晶片(在它之上制造电路),能够控制随后沉积在基材上的OLED。可以使用其它基材。可以选择基材110的材料和厚度,以获得所需的结构和光学性质。

[0111] 阳极115可以是有足够的导电性以输送空穴到有机层中的任何合适阳极。阳极115的材料优选具有高于约4eV的功函数(“高功函数材料”)。优选的阳极材料包括导电性金属氧化物,如氧化铟锡(ITO)和氧化铟锌(IZO),氧化锌铝(AlZnO),和金属。阳极115(和基材110)可以是足够透明的,以制造底部发光的器件。一种优选的透明基材和阳极组合是可商购的、沉积在玻璃或塑料(基材)上的ITO(阳极)。柔性和透明的基材-阳极组合公开在美国专利No. 5,844,363和6,602,540 B2中,它们的全部内容通过引用结合在本文中。阳极115可以是不透明的和/或反射性的。反射性阳极115对于一些顶部发光型器件可能是优选的,以增加从器件的顶部发射出的光量。可以选择阳极115的材料和厚度,以获得所需的导电性和光学性质。当阳极115是透明的时,对于一种具体的材料可能有一定的厚度范围,即厚度要足够厚以提供所需的导电性,同时要足够薄以提供所需的透明度。可以使用其它阳极材料和结构。

[0112] 空穴传输层125可以包括能够传输空穴的材料。空穴传输层130可以是本征的(未掺杂的),或者掺杂的。掺杂可以用于增强导电性。 α -NPD和TPD是本征空穴传输层的例子。p-掺杂的空穴传输层的一个例子是按照50:1的摩尔比率掺杂了F₄-TCNQ的m-MTDATA,如在Forrest等人的美国专利申请出版物No. 2003-0230980中所公开的,该文献的全部内容通过引用结合在本文中。可以使用其它空穴传输层。

[0113] 发射层135可以包括当有电流在阳极115和阴极160之间通过时能够发射光的有机材料。优选地,发射层135含有磷光发光材料,虽然荧光发光材料也可以使用。磷光材料因为与此类材料有关的更高发光效率而是优选的。发射层135还可以包括能够传输电子和

/ 或空穴、掺杂了发光材料的主体材料,该发光材料可以捕获电子、空穴和 / 或激子,使得激子经由光发射机理从发光材料松驰。发射层 135 可以包括兼有传输和发光性能的单一材料。不论发光材料是掺杂剂或主要成分,发射层 135 可以包括其它材料,如调节发光材料的发射的掺杂剂。发射层 135 可以包括能够在组合时发射所需光谱的光线的多种发光材料。磷光发光材料的例子包括 Ir(ppy)_3 。荧光发光材料的例子包括 DCM 和 DMQA。主体材料的例子包括 Alq_3 , CBP 和 mCP。发光和主体材料的例子公开在 Thompson 等人的美国专利 No. 6, 303, 238 中,该专利的全部内容通过引用结合在本文中。可以以许多方式将发光材料包括在发射层 135 中。例如,发光小分子可以被引入聚合物中。这可以通过几种方式来实现:通过将小分子作为单独的和不同的分子物种掺杂到聚合物中;或通过将小分子引入到聚合物的骨架中,以形成共聚物;或通过将小分子作为侧基键接在聚合物上。可以使用其它发射层材料和结构。例如,小分子发光材料可以作为树状分子的芯存在。

[0114] 许多有用的发光材料包括键接于金属中心上的一个或多个配位体。如果配位体直接对有机金属发光材料的光活性性能有贡献,配位体可以被称为“光活性的”。“光活性的”配位体与金属一起可以提供能级,在发射光子时电子从所述能级出来或进入所述能级。其它配位体可以被称为“辅助的”。辅助的配位体可以改变分子的光活性性能,例如通过使光活性配位体的能级发生位移,但是辅助的配位体不直接提供在光发射中牵涉到的能级。在一个分子中是光活性的配位体在另一个分子中可以是辅助的。这些“光活性的”和“辅助的”的定义并不是限制性的理论。

[0115] 电子传输层 145 可以包括能够传输电子的材料。电子传输层 145 可以是本征的(未掺杂的),或者掺杂的。掺杂可以被用于增强导电性。 Alq_3 是本征电子传输层的一个例子。 n -掺杂的电子传输层的一个例子是按照 1 : 1 的摩尔比率掺杂了 Li 的 BPhen,如在 Forrest 等人的美国专利申请出版物 No. 2003-0230980 中所公开的,该文献的全部内容通过引用结合在本文者。可以使用其它电子传输层。

[0116] 可以选择电子传输层的电荷携带组分,使得电子能够有效地从阴极注入到电子传输层的 LUMO(最低未占分子轨道)能级。“电荷携带组分”是提供实际上传输电子的 LUMO 能级的材料。这一组分可以是基础材料,或者它可以是掺杂剂。有机材料的 LUMO 能级一般可以由该材料的电子亲合势来表征,而阴极的相对电子注入效率一般可以由阴极材料的功函数来表征。这意味着电子传输层和相邻的阴极的优选性能可以根据 ETL 的电荷携带组分的电子亲合势和阴极材料的功函数来确定。特别地,为了实现高的电子注入效率,阴极材料的功函数优选不比电子传输层的电荷携带组分的电子亲合势大大约 0.75eV 以上,更优选地,不比电子传输层的电荷携带组分的电子亲合势大大约 0.5eV 以上。类似的考虑适用于有电子注入其中的任何层。

[0117] 阴极 160 可以是现有技术中已知的任何合适的材料或材料组合,使得阴极 160 能够传导电子和将电子注入器件 100 的有机层中。阴极 160 可以是透明的或不透明的,并且可以是反射性的。金属和金属氧化物是合适的阴极材料的例子。阴极 160 可以是单个层,或可以具有复合结构。图 1 显示了具有薄的金属层 162 和厚的导电性金属氧化物层 164 的复合阴极 160。在复合阴极中,用于所述较厚层 164 的优选材料包括 ITO, IZO 和现有技术中已知的其它材料。美国专利 No5, 703, 436, 5, 707, 745, 6, 548, 956 B2 和 6, 576, 134 B2(它们的全部内容通过引用结合在本文中)公开了包括复合阴极在内的阴极的例子,所述复合

阴极具有金属如 Mg : Ag 的薄层,在所述金属薄层上具有层叠的透明的、导电的、溅射沉积的 ITO 层。阴极 160 的与下面的有机层接触的部分(不论它是单层阴极 160、复合阴极的薄金属层 162 或一些其它部分)优选由具有小于约 4eV 的功函数的材料(“低功函数材料”)制成。可以使用其它阴极材料和结构。

[0118] 封闭层可以用于减少离开发射层的电荷载流子(电子或空穴)和/或激子的数量。电子封闭层 130 可以布置在发射层 135 和空穴传输层 125 之间,以在空穴传输层 125 的方向上阻断电子离开发射层 135。类似地,空穴封闭层 140 可以布置在发射层 135 和电子传输层 145 之间,以在电子传输层 145 的方向上阻断空穴离开发射层 135。封闭层还可以用来阻断激子从发射层中扩散出来。封闭层的理论和使用更详细地描述在美国专利 No. 6,097,147 和美国专利申请出版物 No. 2003-0230980 (Forrest 等人),它们的全部内容通过引用结合在本文中。

[0119] 在这里使用并且如本领域技术人员理解的,术语“封闭层”是指提供显著地抑制电荷载流子和/或激子传输通过器件的阻隔性的层,但并不暗示该层必定完全地阻断电荷载流子和/或激子。这样的封闭层在器件中的存在可以导致比没有封闭层的类似器件明显更高的效率。同时,封闭层可以用来将发射限制到 OLED 的希望的区域中。

[0120] 一般地,注入层是由可以改进电荷载流子从一层(如电极或有机层)注入到相邻有机层中的材料组成的。注入层也可以发挥电荷传输功能。在器件 100 中,空穴注入层 120 可以是改进空穴从阳极 115 注入空穴传输层 125 中的任何层。CuPc 是可用作从 ITO 阳极 115 和其它阳极注射空穴的空穴注入层的材料的一个实例。在器件 100 中,电子注入层 150 可以是改进电子向电子传输层 145 中的注入的任何层。LiF/Al 是可用作从相邻层中注射电子到电子传输层中的电子注入层的材料的一个实例。其它材料或材料组合可以用于注入层。取决于具体器件的构型,注入层可以被布置在与在器件 100 中所示的那些位置不同的位置。在美国专利申请序列号 No. 09/931,948 (Lu 等人)中提供了注入层的更多实例,所述文献的全部内容通过引用结合在本文中。空穴注入层可以包括溶液沉积的材料,如旋涂的聚合物,例如 PEDOT:PSS,或者它可以是蒸气沉积的小分子材料,例如 CuPc 或 MTDATA。

[0121] 空穴注入层(HIL)可以平面化或润湿阳极表面,以提供从阳极到空穴注射材料中的有效的空穴注入。空穴注入层还可以含有电荷携带组分,该电荷携带组分具有的 HOMO(最高已占分子轨道)能级有利地与在 HIL 的一侧上的相邻阳极层和在 HIL 的相对侧上的空穴传输层相匹配,如由它们的在这里所述的相对电离电位(IP)能量所定义的。该“电荷携带组分”是提供实际上传输空穴的 HOMO 能级的材料。这一组分可以是 HIL 的基础材料,或者它可以是掺杂剂。使用掺杂的 HIL 允许因为掺杂剂的电性能而选择掺杂剂,并且允许因为形态特性如润湿性、柔性、韧性等而选择主体。HIL 材料的优选性能使得空穴能够高效地从阳极注入到 HIL 材料中。特别地,HIL 的电荷携带组分的 IP 优选不比阳极材料的 IP 大大约 0.7eV 以上。更优选地,所述电荷携带组分的 IP 不比阳极材料的 IP 大大约 0.5eV 以上。类似的考虑适用于空穴注入其中的任何层。HIL 材料还不同于通常用于 OLED 的空穴传输层中的普通空穴传输材料,因为这样的 HIL 材料可以具有明显低于普通空穴传输材料的空穴传导率的空穴传导率。本发明的 HIL 的厚度可以足够厚,以帮助平面化或润湿阳极层的表面。例如,对于非常光滑的阳极表面来说,小至 10nm 的 HIL 厚度可以是可接受的。然而,因为阳极表面往往是非常粗糙的,在一些情况下高达 50nm 的 HIL 厚度可能是希望的。

[0122] 保护层可以被用来在后续制造过程中保护底层。例如,用于制造金属或金属氧化物顶部电极的过程可能损伤有机层,而保护层可用于减少或消除此类损伤。在器件 100 中,保护层 155 可以在阴极 160 的制造过程中减少对底下的有机层的损伤。优选地,保护层对于它所传输的载流子类型(在器件 100 中的电子)来说具有高的载流子迁移率,使得它不显著地增加器件 100 的工作电压。CuPc、BCP 和各种金属酞菁是可用于保护层中的材料的实例。可以使用其它材料或材料组合。保护层 155 的厚度优选是足够厚的,使得有很少或没有因在有机保护层 160 沉积之后进行的制造工艺所导致的对底下的层的损伤;然而保护层 155 的厚度不应该厚到显著增加器件 100 的工作电压的程度。保护层 155 可以被掺杂,以提高它的传导性。例如,CuPc 或 BCP 保护层 160 可以掺杂 Li。保护层的更详细的描述可以在 Lu 等人的美国专利申请序列号 No. 09/931,948 中找到,它的全部内容通过引用结合在本文中。

[0123] 图 2 显示了颠倒的 OLED 200。该器件包括基材 210,阴极 215,发射层 220,空穴传输层 225,和阳极 230。器件 200 可以通过按照顺序沉积所述层来制造。因为最常见的 OLED 构型具有布置在阳极上的阴极,并且器件 200 具有布置在阳极 230 下的阴极 215,因此器件 200 可以被称为“颠倒的”OLED。与讨论器件 100 时所描述的那些材料类似的材料可用于器件 200 的相应层中。图 2 提供了如何从器件 100 的结构中省略掉一些层的一个实例。

[0124] 在图 1 和 2 中示出的简单层状结构是作为非限制性例子提供的,并且可以理解,本发明的实施方案可以与各种其它结构相结合使用。所述的特定材料和结构是举例性质的,并且其它材料和结构可以被使用。功能化的 OLED 可以通过以不同的方式组合所述的各种层来实现,或者某些层可以被完全省略,基于设计、性能和成本因素。没有具体描述的其它层也可以被包括。可以使用除了具体描述的那些材料之外的材料。虽然在这里提供的许多实施例将各种层描述为包括单一一种材料,但是可以理解,可以使用材料的组合,如主体和掺杂剂的混合物,或更一般地混合物。同时,这些层可具有各种亚层。在这里给予各种层的名称并不是意图严格限制的。例如,在器件 200 中,空穴传输层 225 传输空穴并将空穴注入到发射层 220 中,因此可以被描述为空穴传输层或空穴注入层。在一个实施方案中,OLED 可以被描述为具有设置在阴极和阳极之间的“有机层”。该有机层可以包括单个层,或者可以进一步包括例如讨论图 1 和 2 时所述的不同有机材料的多个层。

[0125] 没有具体描述的结构和材料也可以使用,例如由聚合物材料组成的 OLED(PLED),如公开在美国专利 No. 5,247,190(Friend 等人)中的 PLED,该专利的全部内容通过引用结合在本文中。作为另一个例子,可以使用具有单个有机层的 OLED。OLED 可以堆叠,例如如在美国专利 No. 5,707,745(Forrest 等人)中所述,该专利的全部内容通过引用结合在本文中。OLED 结构可以背离在图 1 和 2 中图示说明的简单层状结构。例如,基材可以包括有角度的反射面以改进外偶联,如在 Forrest 等人的美国专利 No. 6,091,195 中所述的台式结构,和/或在 Bulovic 等人的美国专利 No. 5,834,893 中描述的坑形结构,所述专利的全部内容通过引用结合在本文中。

[0126] 除非另作说明,各种实施方案的这些层中的任何一层可以通过任何合适的方法沉积。对于有机层,优选的方法包括热蒸发,墨喷(如在美国专利 No. 6,013,982 和 6,087,196 中所述的,所述专利的全部内容通过引用结合在本文中),有机气相沉积(OVPD)(如在美国专利 No. 6,337,102 中所述的,该专利的全部内容通过引用结合在本文中)。

中),和通过有机蒸气喷印(OVJP)的沉积(如在美国专利申请 No. 10/233,470 中所述的,该专利申请的全部内容通过引用结合在本文中)。其它合适的沉积方法包括旋涂和其它溶液型工艺。溶液型工艺优选在氮或惰性气氛中进行。对于其它层,优选的方法包括热蒸发。优选的图案化方法包括通过掩模的沉积,冷焊(如在美国专利 No. 6,294,398 和 6,468,819 中描述的方法,所述专利的全部内容通过引用结合在本文中),和与某些沉积方法如墨喷和 OVJD 联合的图案化。其它方法也可以使用。被沉积的材料可以被改性,以使得它们与具体的沉积方法相容。例如,取代基如支化或未支化的并优选含有至少 3 个碳的烷基和芳基可以用于小分子中,以提高它们经历溶液加工的能力。可以使用具有 20 个碳或更多个碳的取代基,而 3-20 个碳是优选的范围。具有不对称结构的材料可以比具有对称结构的那些材料有更好的溶液加工性,因为不对称材料可以有更低的重结晶倾向。树状分子取代基可用来提高小分子经历溶液加工的能力。

[0127] 在不脱离本发明的范围的情况下,在这里公开的分子可以以许多不同的方式被取代。例如,取代基可以被加到具有三个二齿配位体的化合物上,使得在加上所述取代基之后,所述二齿配位体中的一个或多个被连在一起以形成例如四齿或六齿配位体。可以形成其它这样的连接。据信,相对于没有连接的类似化合物,这一类型的连接可以提高稳定性,这是由于在本领域中通常理解为“螯合效应”的作用。

[0128] 根据本发明的实施方案制造的器件可以结合到各种各样的消费产品中,包括平板显示器,计算机显示器,电视,广告牌,内部或外部照明和/或发信号的光源,平视显示器(heads up display),全透明显示器,柔性显示器,激光打印机,电话,移动电话,个人数字助理(PDA),膝上型计算机,数字式摄象机,摄像放像机,取景器,微型显示器,车辆,大面积幕墙,戏院或露天运动场屏幕,或标牌。各种控制机构可用来控制根据本发明制造的器件,包括无源矩阵和有源矩阵。许多的器件预计在人感觉舒适的温度范围如 18°C 到 30°C 的范围中使用,更优选在室温(20-25°C)使用。

[0129] 在这里描述的材料和结构可以应用在不同于 OLED 的器件中。例如,其它光电器件如有机太阳能电池和有机光检测器可以使用所述材料和结构。更一般地,有机器件如有机晶体管可以使用所述材料和结构。

[0130] 术语“芳基”是指芳族碳环单价基团。除非另作说明,该芳族碳环单价基团可以是取代的或未取代的。所述取代基可以是 F, 烷基, 杂原子取代的烷基, 氰基等。

[0131] “烷基”基团是指仅含有碳和氢原子的一价或二价的线性、支化或环状的基团。一价烷基的例子包括下列: C_1-C_{20} 烷基;被选自 C_1-C_{20} 烷基、 C_3-C_8 环烷基和芳基中的一个或多个基团取代的 C_1-C_{20} 烷基; C_3-C_8 环烷基;被选自 C_1-C_{20} 烷基、 C_3-C_8 环烷基和芳基中的一个或多个基团取代的 C_3-C_8 环烷基; C_6-C_{18} 芳基;和被选自 C_1-C_{20} 烷基、 C_3-C_8 环烷基和芳基中的一个或多个基团取代的 C_6-C_{18} 芳基。二价(桥连)烷基的例子包括: $-CH_2-$; $-CH_2CH_2-$; $-CH_2CH_2CH_2-$; 和 1,2-亚苯基。

[0132] “杂原子”是指除碳或氢之外的原子。杂原子的例子包括氧,氮,磷,硫,硒,砷,氯,溴,硅和氟。

[0133] “杂芳基”是指芳族的杂环单价基团。除非另作说明,芳族杂环单价基团可以是取代或未取代的。所述取代基可以是 F, 烷基, 杂原子取代的烷基, 氰基等。杂芳基的例子包括 1-吡咯基, 2-吡咯基, 3-吡咯基, 呋喃基, 噻吩基, 茚基, 咪唑基, 噁唑基, 异噁唑基, 吡唑基,

噻唑基, 嘧啶基, 吡啶基, 哒嗪基, 吡嗪基, 苯并噻吩基等, 和它们的取代衍生物。

[0134] “邻位”是指在芳基或杂芳基上的、与第二环和第一环的连结点相邻的位置。在经由 1- 位连接的六员环芳基的情况下, 例如在 2,6- 二甲基苯基的情况下, 所述 2- 位和 6- 位是邻位。在经由 1- 位连接的 5 员环杂芳基的情况下, 例如在 2,5- 二苯基吡咯 -1- 基的情况下, 所述 2- 位和 5- 位是邻位。在本发明的上下文中, 在与连结点相邻的碳上的环稠合, 如在 2,3,4,5,7,8,9,10- 八氢蒽 -1- 基中的环稠合, 被认为是邻位取代的类型。

[0135] 不希望受理论束缚, 本发明人相信, 掺杂剂分解和激发态猝灭是磷光器件失效的重要因素, 并且本发明器件的稳定的提高可归因于与包括第二环的邻位二取代的芳基或杂芳基有关的空间和电子效应的组合。据信这些因素对于发射蓝光的磷光材料来说可能是特别重要的。

[0136] 本发明人相信, 更难以重排的掺杂剂可以具有更长的寿命。特别地, 据信与邻位二取代的第二环相关的空间体积 (steric bulk) 通过直接的分子内相互作用或间接地通过与周围的固态基质相互作用, 以使掺杂剂更难以重排和因此使掺杂剂更难以分解的方式使掺杂剂刚性化。这是因为一些分解路线包括分子的重排作为一个步骤, 并且使重排更困难可以潜在地减慢分解。使重排更困难的方式包括增大具体地与在第二环上的大取代基相关的空间体积。据信, 芳基或杂芳基在第二环的邻位上的存在导致分子内相互作用, 相对于不具有这样的邻位取代的分子来说, 所述分子内相互作用使分子刚性化, 从而防止某些类型的分子重排, 并因此防止某些分解路线或使某些分解路线更困难。

[0137] 据认为, 任何大的取代基, 不管其位置如何, 可以与周围的固体基质相互作用, 使得分子重排更困难。据信这一机理不同于刚性化, 因为它依赖于与主体的相互作用。

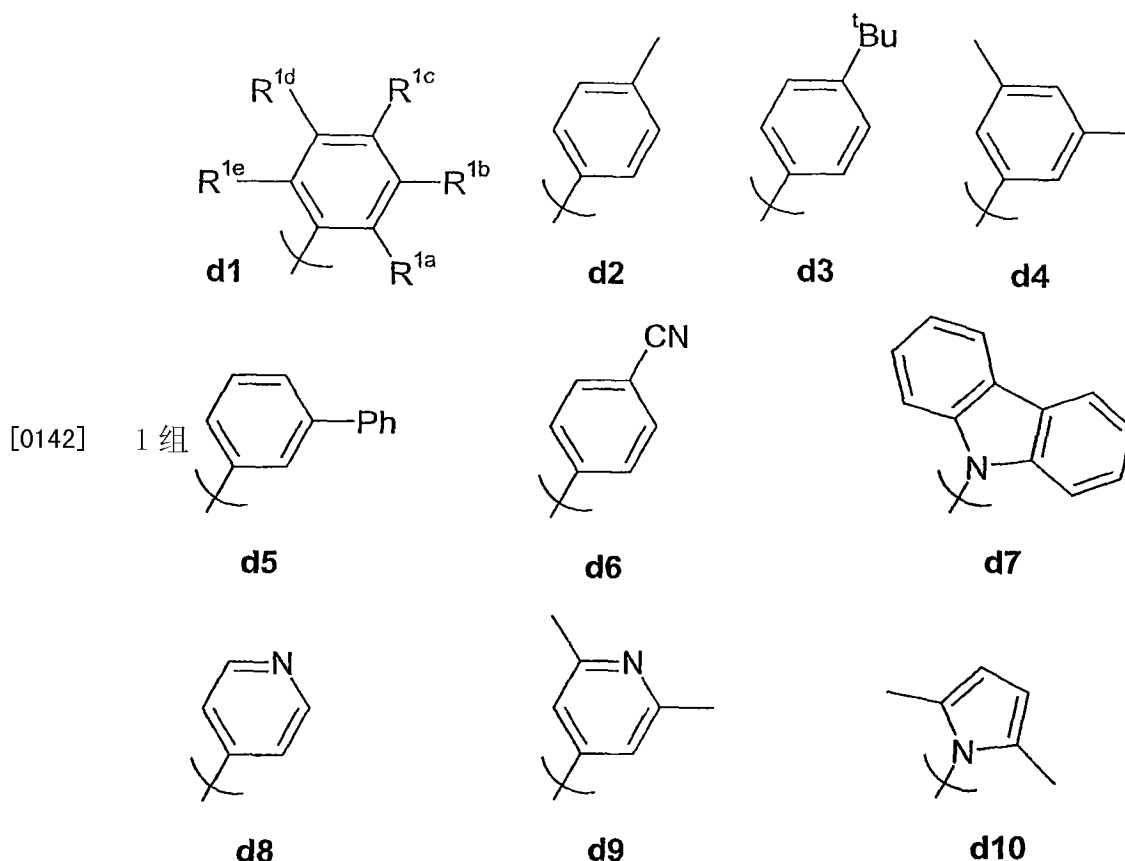
[0138] 本发明人相信, 限制杂质接近金属中心也可以延长寿命。这是因为某些分解可以由杂质与金属中心的化学反应引起。与邻位二取代的第二环相关的空间体积还将限制反应性的杂质接近金属中心。这样的反应性杂质包括例如水或可扩散的离子, 它们潜在地与金属络合物反应和改变金属络合物的化学结构。在第二环的邻位上的取代基阻碍这样的杂质的接近。尽管任何大的基团可以用于阻碍杂质的接近, 但是在环上的某些位置可以对金属中心提供更大的保护。在这一点上, 邻位在改进金属中心的寿命方面可能是尤其有效的, 因为这些取代基是指向内的, 产生妨碍接近金属中心的高度拥挤的环境。

[0139] 另外, 在本发明化合物的邻位上的取代基还将通过增大掺杂剂与猝灭剂之间的距离来最大程度地减少分解时形成的杂质所引起的掺杂剂激发态的猝灭。另外, 具有在第二环上的邻位双取代的金属络合物的使用将通过增大掺杂剂与猝灭剂之间的距离来最大程度地减少掺杂剂至猝灭剂的能量转移, 由此最大程度减少激子扩散到与分解相关的猝灭杂质中。

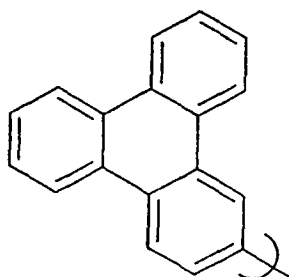
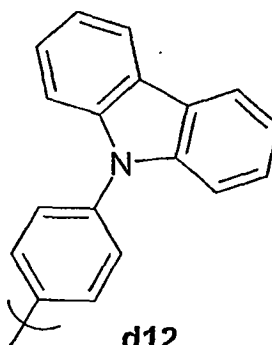
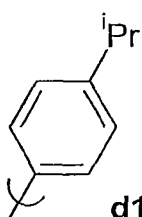
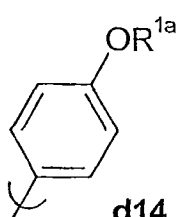
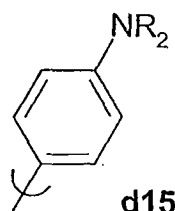
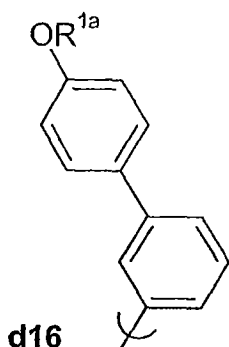
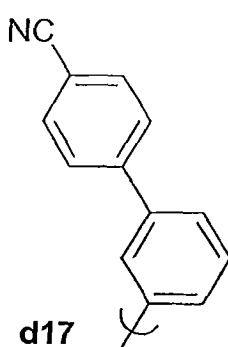
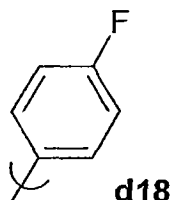
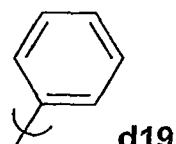
[0140] 还相信, 具有邻位二取代的第二环的化合物还会增大在第一环和第二环之间的二面角, 由此基本上使第二环与第一环去共轭。与这样的去共轭有关的电子效应被认为包括: (i) 磷光发射的蓝移, 相对于没有邻位取代的其它等同化合物, 和 (ii) 单线态和三重态能量的去耦合, 使得有可能降低单线态激发态的能量和在没有使磷光发射红移的情况下减少掺杂剂的电化学能隙。降低单线态能量预计会减少单线态激发态分解的可能性, 由此导致改进的器件寿命。掺杂剂电化学能隙的降低预计允许制造出低工作电压的 OLED 器件。使用采用 G98/B31yp/cep-31g 基集 (basis set) 的 Gaussian 98 的密度功能理论

(Density Functional Theory) (DFT) 计算表明,其中第二环被芳基或杂芳基环或被吸电子基团取代的本发明的某些化合物的特征在于基本上定域在第二环上的 LUMO 和基本上定域在金属上的 HOMO。这些计算进一步表明,最低能量的单线态跃迁具有相当大的以金属为中心的 HOMO 到以第二环为中心的 LUMO 的特性,而最低能量的三重态跃迁主要是从以金属为中心的 HOMO 到定域在直接链接于金属的那些环上的更高的水平空轨道 (higher-lying unoccupied orbital)。同样地,这些计算表明,有可能降低掺杂剂的 LUMO 能量并因此降低单线态激发态能量和电化学能隙,而没有降低三重态能量和使发射红移。本发明的一个新特征是提供了一种最大程度地降低掺杂剂的单线态激发态的能量但不降低三重态能量的方法。取决于取代方式,预计有可能将分子的 LUMO 定域在第二环上或将 HOMO 定域在第二环上,并且在两种情况下使单线态跃迁与第二环相关联,同时将三重态跃迁定域在金属和直接链接于金属的那些基团上。可以理解, LUMO 或 HOMO 是否定域在第二环上将取决于整个分子的取代方式。然而一般地,第二环被芳基、杂芳基或吸电子基团取代将倾向于降低与第二环相关的轨道的能量,并可以用于将 LUMO 定域在该环上,而第二环被给电子基团取代可以用于将 HOMO 定域在该环上。

[0141] 在本发明的上下文中,我们使用“1 组”来指结构 d1-d19:



[0143]

**d11****d12****d13****d14****d15****d16****d17****d18****d19**

[0144] 其中：

[0145] R^{1a-e} 各自独立地选自如下基团组成的组：氢、烃基、杂原子取代的烃基、氰基和F；另外， R^{1a-e} 中的任何两个可以相连以形成环。

[0146] 我们使用“2a 组”来指下列基团组成的组：2,6-二甲基苯基、2,4,6-三甲基苯基、2,3,4,5,6-五甲基苯基、2,6-二甲基-4-苯基苯基、2,6-二甲基-4-(3,5-二甲基苯基)苯基、2,6-二甲基-4-(2,6-二甲基苯基)苯基、2,6-二甲基-4-(4-吡啶基)苯基、2,6-二甲基-4-(2,6-二甲基-4-吡啶基)苯基、2,4-二甲基-3-萘基、2,6-二甲基-4-氰基苯基、2,6-二甲基-4-(9-呋唑基)苯基、2,6-二甲基-4-(9-苯基-3-呋唑基)苯基、2,6-二甲基-4-(2,6-二甲基-4-氰基苯基)苯基和1,8-二甲基-9-呋唑基。

[0147] 我们使用“2b 组”来指下列基团组成的组：2,6-二异丙基苯基、2,4,6-三异丙基苯基、2,6-二异丙基-4-苯基苯基、2,6-二异丙基-4-(3,5-二甲基苯基)苯基、2,6-二异丙基-4-(2,6-二甲基苯基)苯基、2,6-二异丙基-4-(4-吡啶基)苯基、2,6-二异丙基-4-(2,6-二甲基-4-吡啶基)苯基、2,4-二异丙基-3-萘基、2,6-二异丙基-4-氰基苯基、2,6-二异丙基-4-(9-呋唑基)苯基、2,6-二异丙基-4-(9-苯基-3-呋唑基)苯基、2,6-二异丙基-4-(2,6-二甲基-4-氰基苯基)苯基和1,8-二异丙基-9-呋唑基。

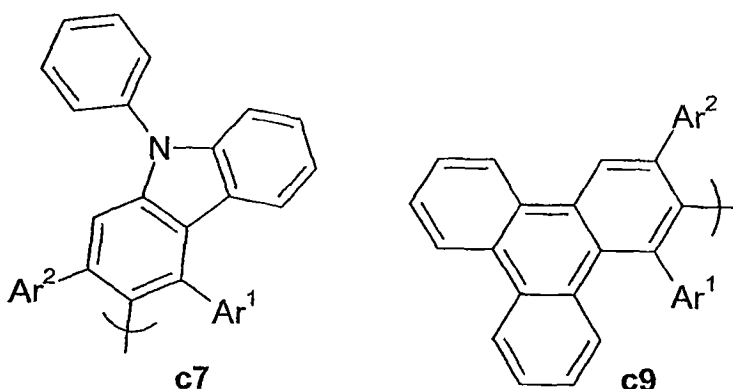
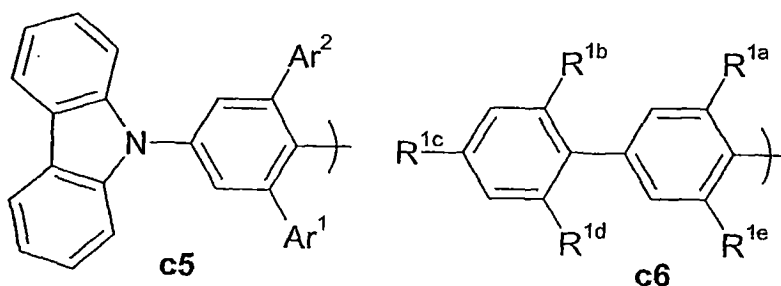
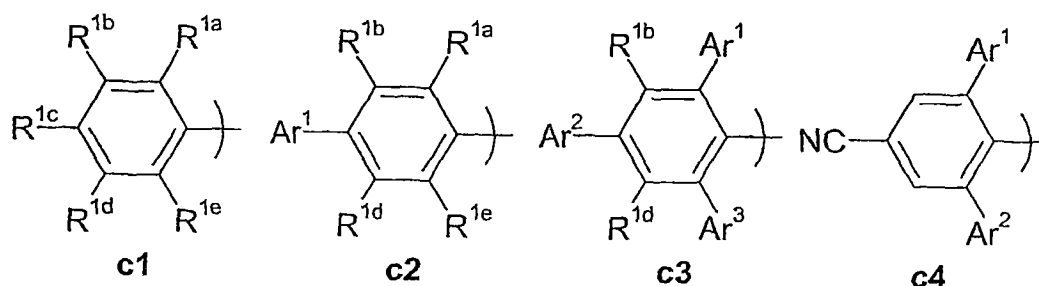
基-4-(2,6-二甲基-4-氰基苯基)苯基、2,6-二叔丁基苯基、2,6-二叔丁基-4-(3,5-二甲基苯基)苯基、2,6-双(三甲基甲硅烷基)苯基、2,6-双(二甲基苯基甲硅烷基)苯基和2,6-双(三甲基甲硅烷基)-4-(3,5-二甲基苯基)-苯基。

[0148] 我们使用“2c组”来指下列基团组成的组:2,6-二苯基苯基、2,6-二(4-异丙基苯基)-4-异丙基苯基、2,6-二(4-异丙基苯基)-4-甲基苯基、2,6-二(4-异丙基苯基)-4-叔丁基苯基、2,4,6-三苯基苯基、2,6-二(4-异丙基苯基)苯基、2,6-二(3,5-二甲基苯基)苯基、2,4,6-三(4-异丙基苯基)苯基、2,6-二(4-叔丁基苯基)苯基、2,6-二(4-氟苯基)苯基、2,6-二(9-呋唑基)-4-异丙基苯基、2,6-二(9-苯基-3-呋唑基)-4-异丙基苯基、2,6-二(4-甲氧基苯基)苯基、2,6-二苯基-4-氟苯基、2,6-二(2-苯并[9,10]菲基)苯基、2,6-二(2-苯并[9,10]菲基)-4-异丙基苯基、2,6-二(2,6-二甲基-4-吡啶基)苯基、2,6-二(4-氰基苯基)-4-异丙基苯基、2,6-二(2-萘基)苯基、2,6-二(4-苯基苯基)-4-异丙基苯基、2,6-二(3-苯基苯基)-4-异丙基苯基、2,6-二(4-二苯基氨基苯基)苯基、2,6-二(4-二甲基氨基苯基)苯基、2,6-二(4-三甲基甲硅烷基苯基)苯基、2,6-二(4-三苯基甲硅烷基苯基)苯基和2,6-二(4-二苯基甲基甲硅烷基苯基)苯基。

[0149] 我们使用“2d组”来指结构c1-c9:

[0150] 2d组:

[0151]



[0152] 其中：

[0153] $R^{1a, e}$ 各自独立地选自由如下基团组成的组：包括两个或更多个碳的烃基、杂原子取代的烃基、芳基和杂芳基；

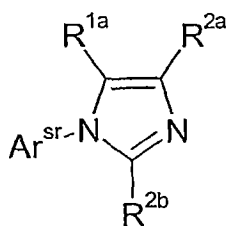
[0154] R^{b-d} 各自独立地选自由如下基团组成的组：H、F、氰基、烷氧基、芳氧基、烃基、杂原子取代的烃基、芳基和杂芳基；另外， R^{b-d} 中的任何两个可以相连以形成环；和

[0155] $Ar^{1,2}$ 各自独立地是芳基或杂芳基。

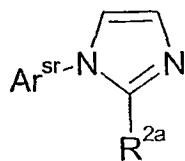
[0156] 我们使用“3a 组”来指结构 f1-f4：

[0157] 3a 组：

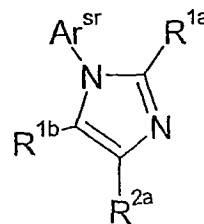
[0158]



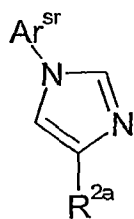
f1



f2



f3



f4

[0159] 其中：

[0160] Ar^{sr} 是第二环；

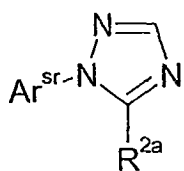
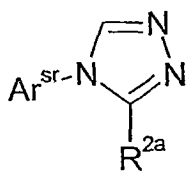
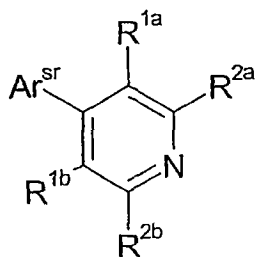
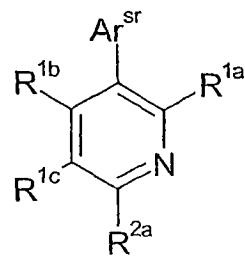
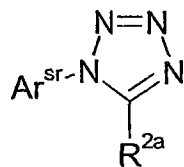
[0161] $R^{1a, b}$ 各自独立地选自由如下基团组成的组：氢、烃基、杂原子取代的烃基、氰基和 F；另外， $R^{1a, b}$ 可以相连以形成环；和

[0162] $R^{2a, b}$ 各自独立地选自由如下基团组成的组：氢、烃基、杂原子取代烃基、氰基和 F；另外， $R^{2a, b}$ 可以包括键接于金属上的基团。

[0163] 我们使用“3b 组”来指结构 f5-f9：

[0164] 3b 组：

[0165]

**f5****f6****f7****f8****f9**

[0166] 其中：

[0167] Ar^{sr} 是第二环；

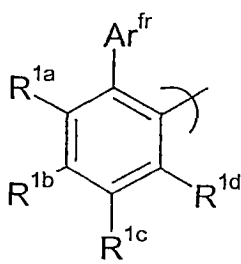
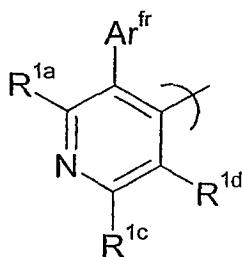
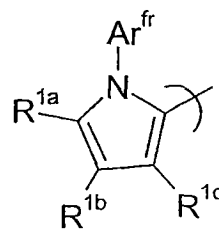
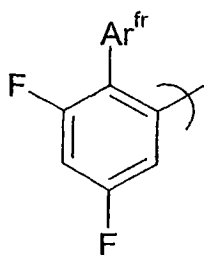
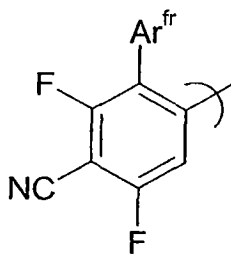
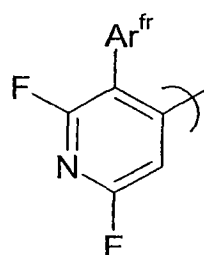
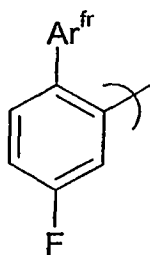
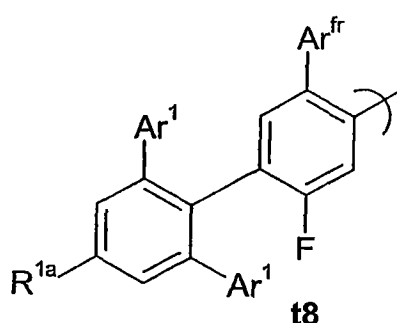
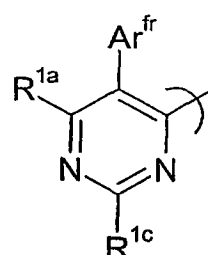
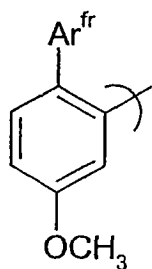
[0168] R^{1a-c} 各自独立地选自由如下基团组成的组：氢、烃基、杂原子取代的烃基、氰基和 F；另外， R^{1a-c} 中的任何两个可以相连以形成环；和

[0169] $R^{2a, b}$ 各自独立地选自由如下基团组成的组：氢、烃基、杂原子取代的烃基、氰基和 F；另外， $R^{2a, b}$ 可以包括键接于所述金属上的基团。

[0170] 我们使用“4 组”来指结构 t1-t10：

[0171] 4 组：

[0172]

**t1****t2****t3****t4****t5****t6****t7****t8****t9****t10**

[0173] 其中：

[0174] Ar^{fr} 是第一环；

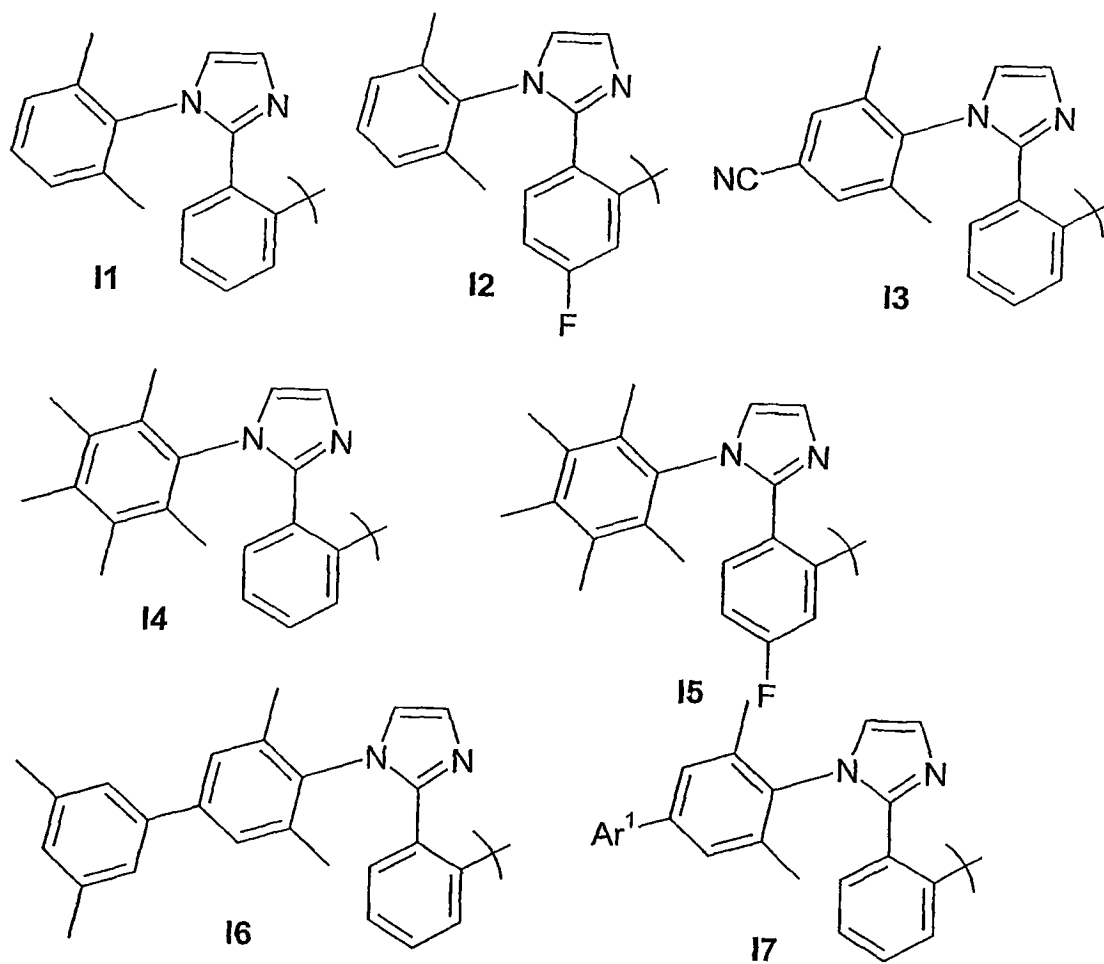
[0175] Ar^1 是芳基或杂芳基；和

[0176] R^{1a-d} 各自独立地选自由如下基团组成的组：氢、烃基、杂原子取代的烃基、氰基和F；另外， R^{1a-d} 中的任何两个可以相连以形成环。

[0177] 我们使用“5a组”来指结构 I1-I7：

[0178] 5a组：

[0179]

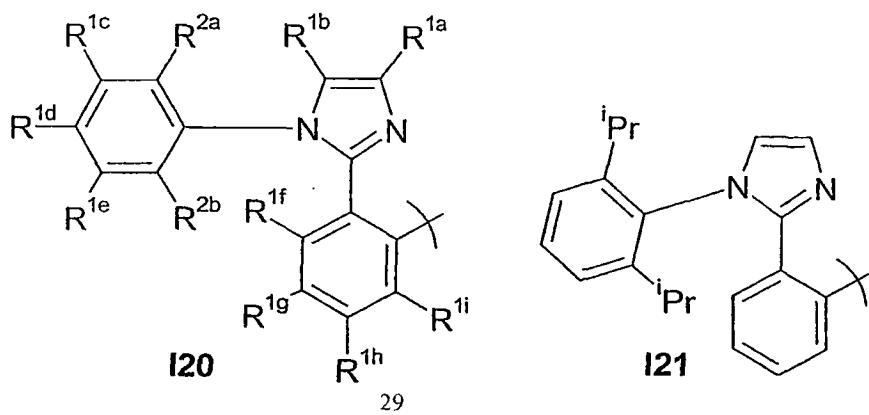


[0180] 其中:Ar¹是芳基或杂芳基。

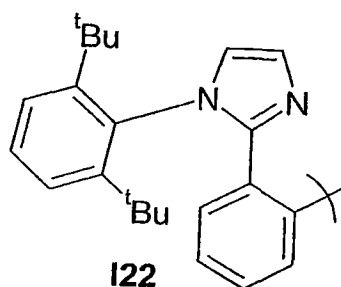
[0181] 我们使用“5b 组”来指结构 I20-I22:

[0182] 5b 组:

[0183]



[0184]



[0185] 其中：

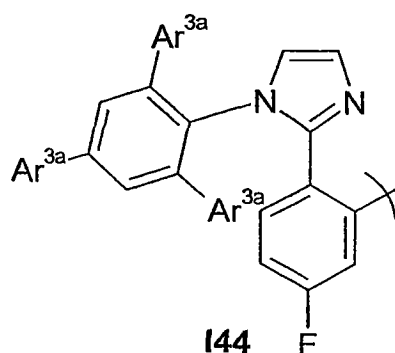
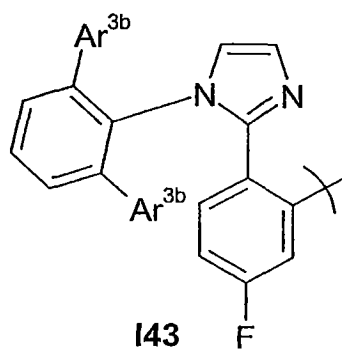
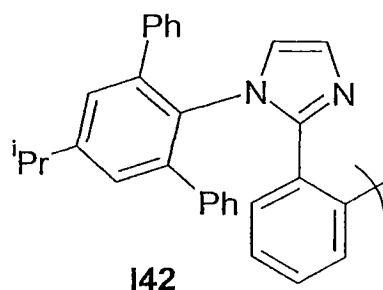
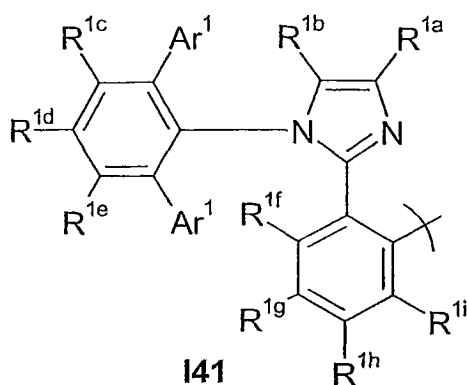
[0186] R^{1a-i} 各自独立地选自由如下基团组成的组：氢、烃基、杂原子取代的烃基、氰基和F；另外， R^{1c-i} 中的任何两个可以相连以形成环；和

[0187] $R^{2a, b}$ 各自独立地选自由如下基团组成的组：包括两个或更多个碳的烃基、杂原子取代的烃基、芳基和杂芳基。

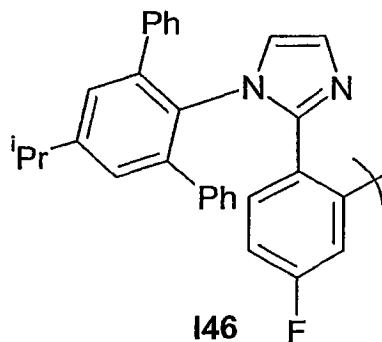
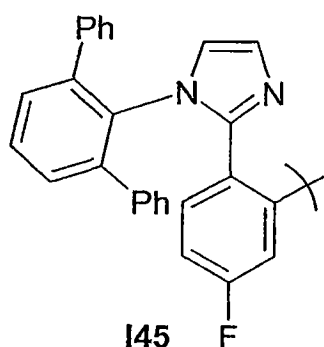
[0188] 我们使用“5c 组”来指结构 I40-I46：

[0189] 5c 组：

[0190]



[0191]



[0192] 其中：

[0193] R^{1a-i} 各自独立地选自如下基团组成的组：氢、烃基、杂原子取代的烃基、氰基和 F；另外， R^{1c-i} 中的任何两个可以相连以形成环；

[0194] Ar^1 是芳基或杂芳基；

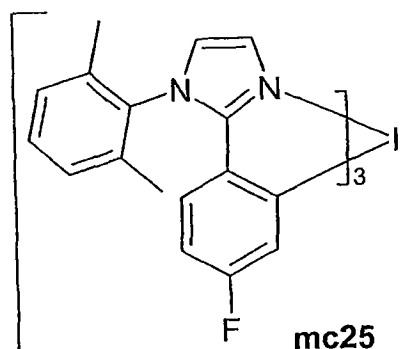
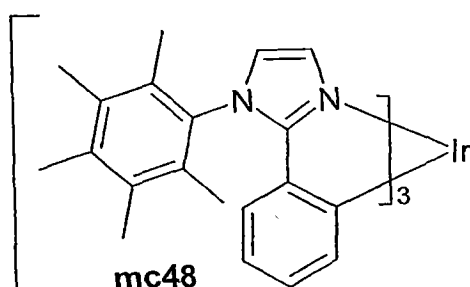
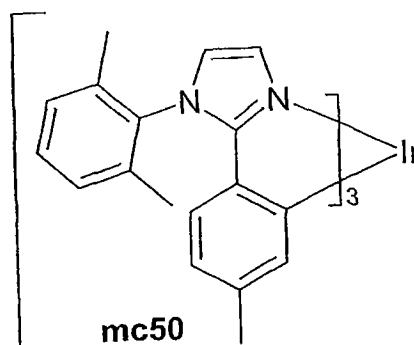
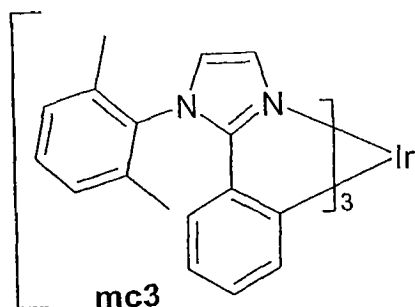
[0195] Ar^{3a} 是 4-异丙基苯基；和

[0196] Ar^{3b} 是 3,5-二甲基苯基。

[0197] 我们使用“6a 组”来指结构 mc3, mc50, mc48, mc25, mc46, mc5, mc4, mc54, mc51, mc26a, mc26, mc39, mc49, mc6, mc9, mc8, mc4b, mc38b, mc15, mc26b, mc28b, mc32b, mc33b, mc34b, mc35b, mc29b, mc30b, mc31b, mc42b, mc43b, mc44b 和 mc45b。

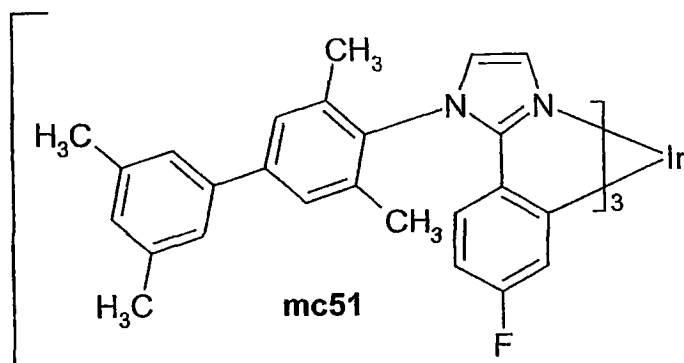
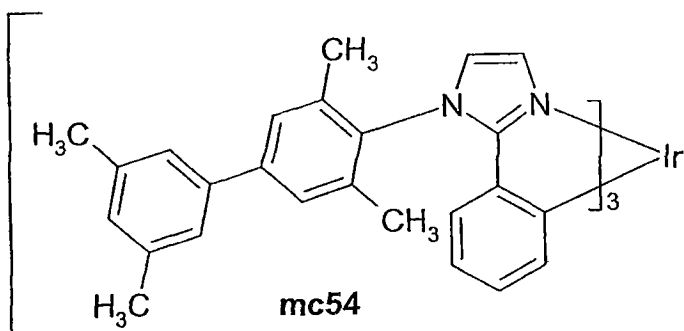
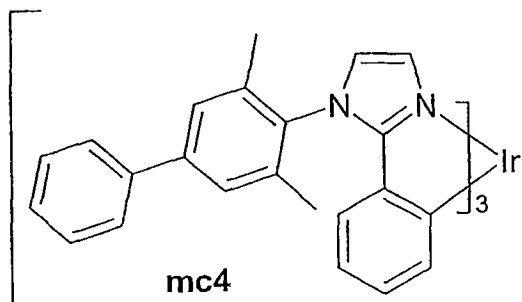
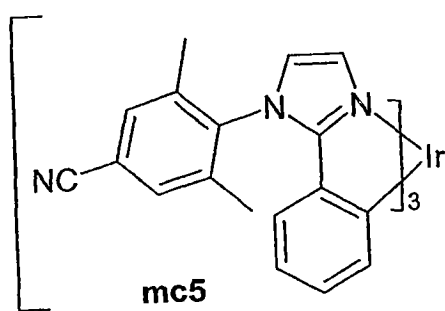
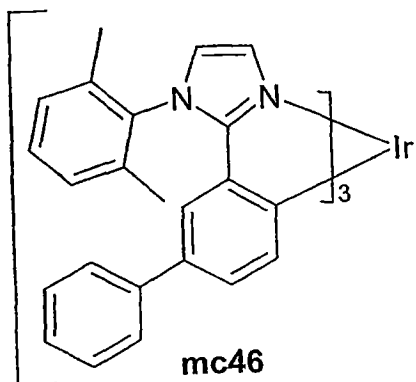
[0198] 6a 组：

[0199]



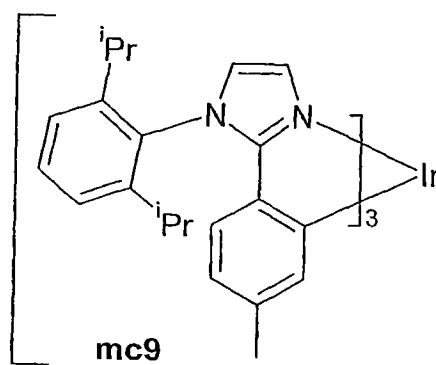
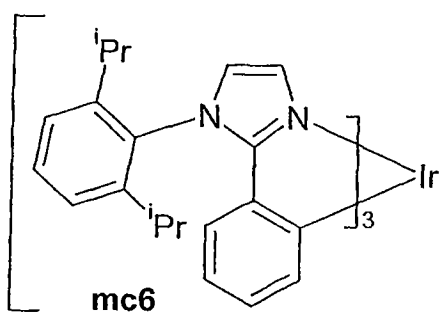
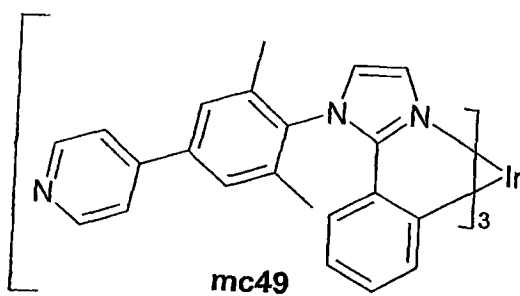
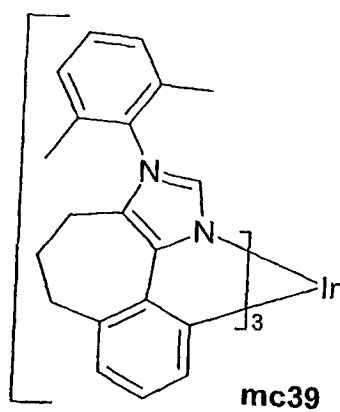
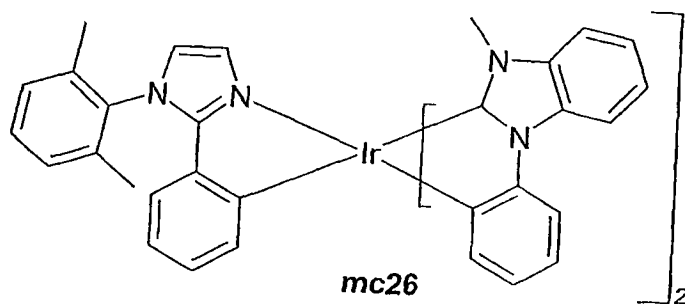
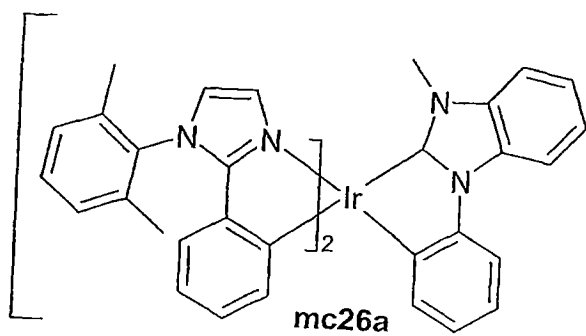
[0200] 6a 组（续）

[0201]



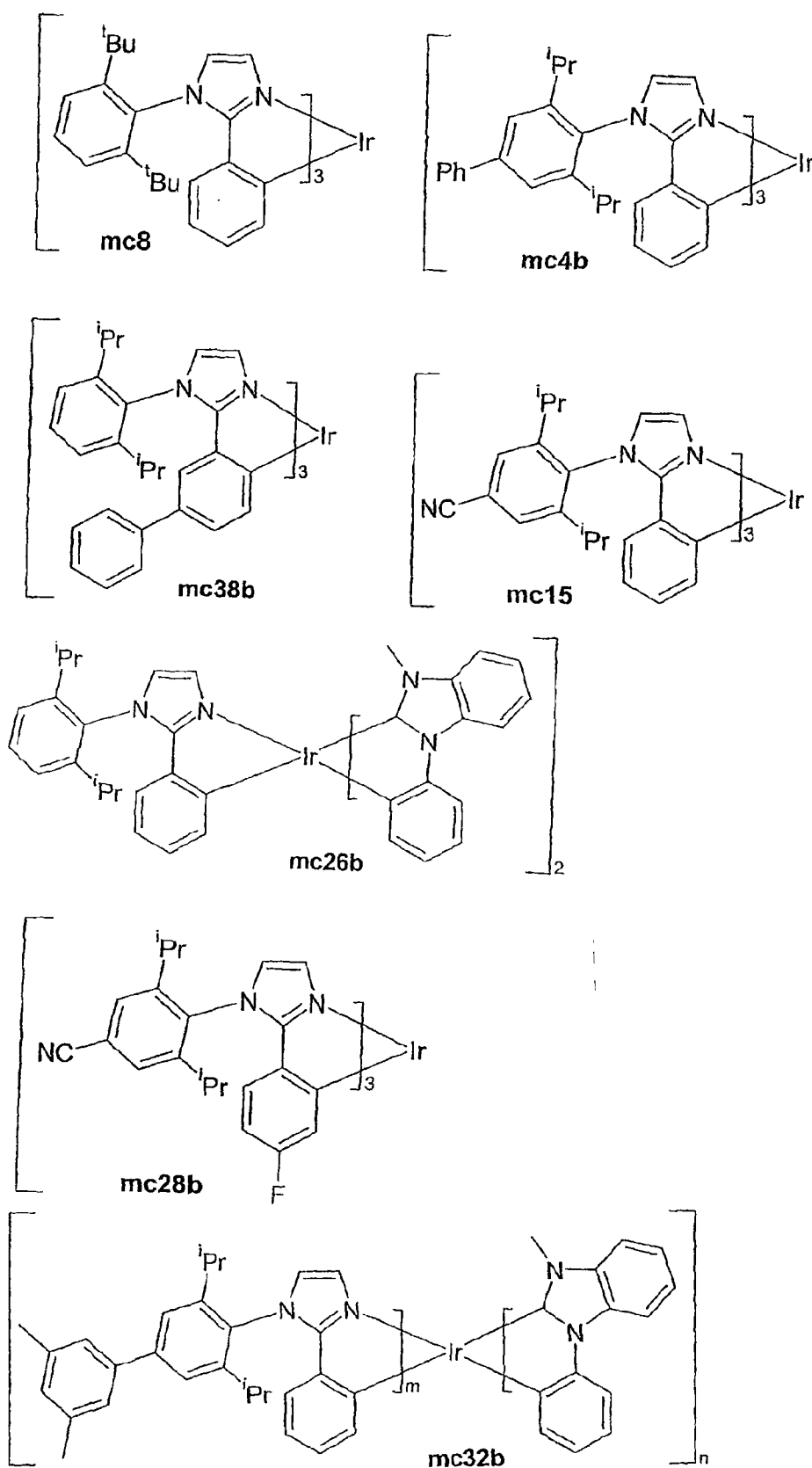
[0202] 6a 组 (续)

[0203]



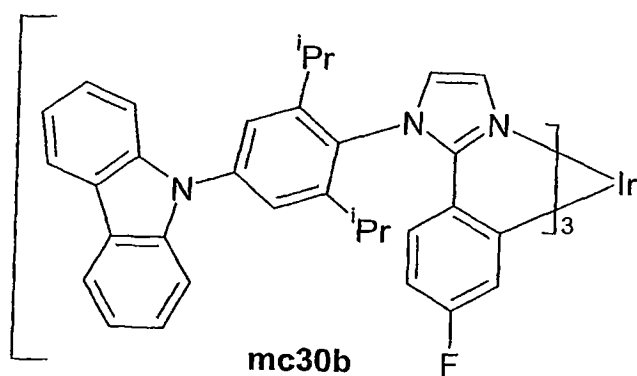
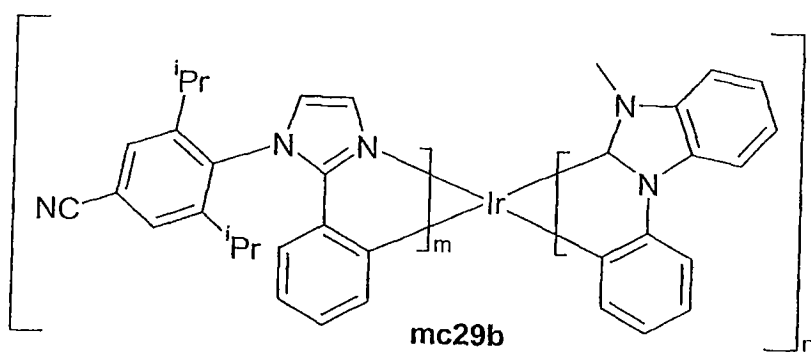
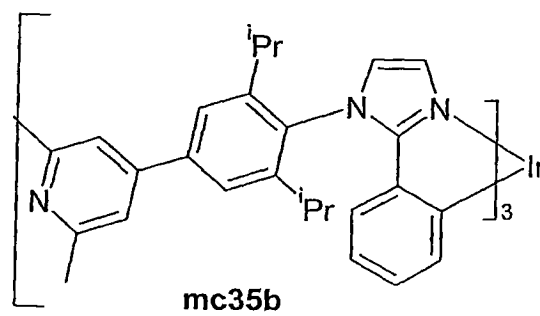
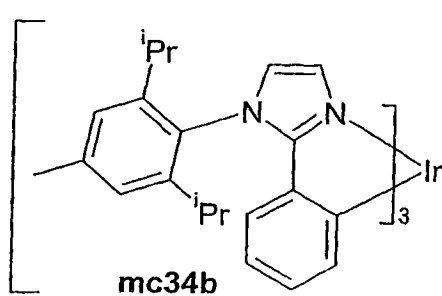
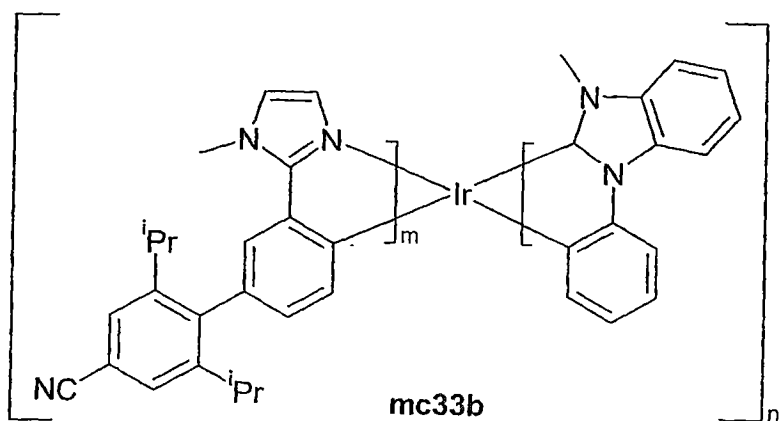
[0204] 6a 组 (续)

[0205]



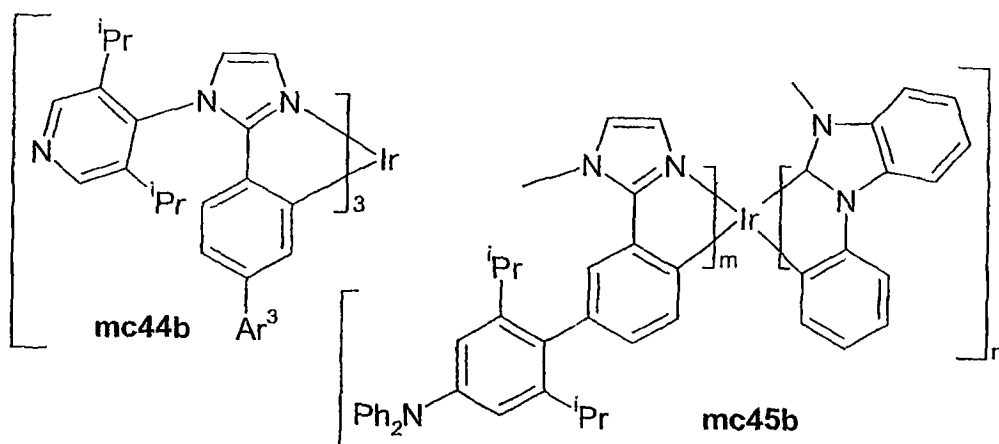
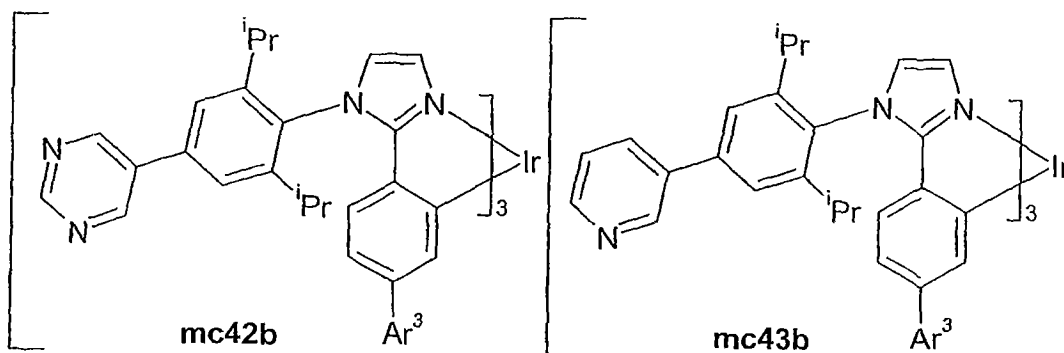
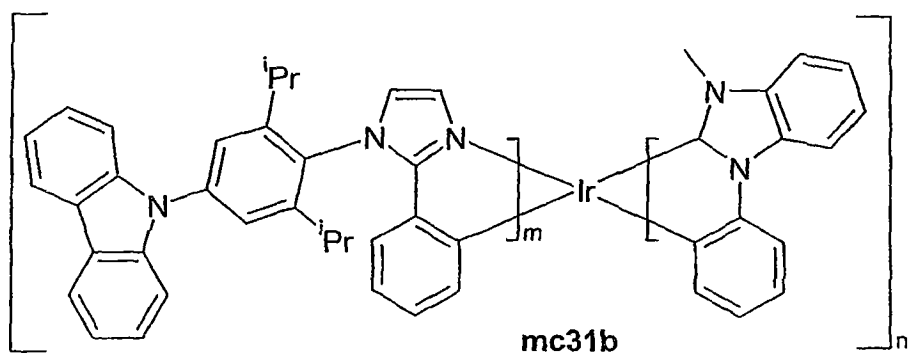
[0206] 6a 组 (续)

[0207]



[0208] 6a 组 (续)

[0209]



[0210] 其中：

[0211] Ar^3 是芳基或杂芳基；

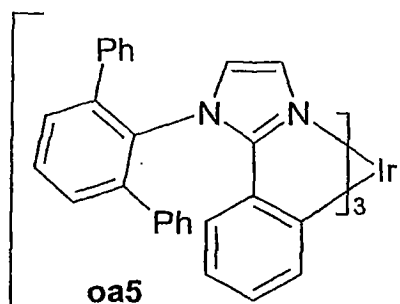
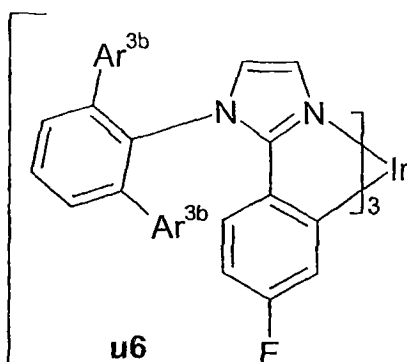
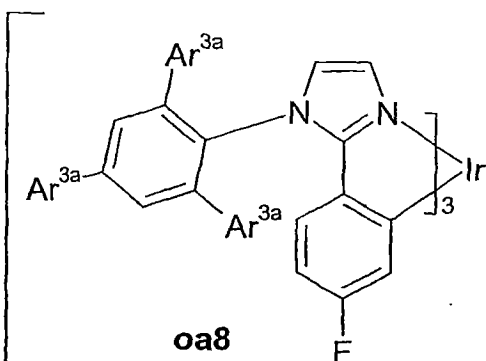
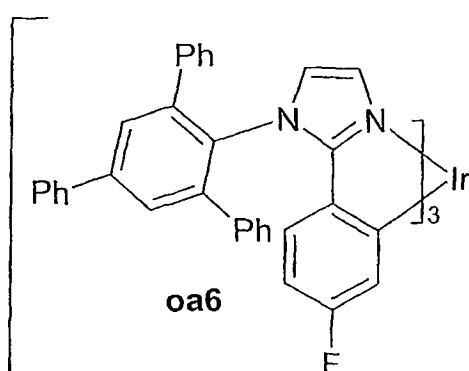
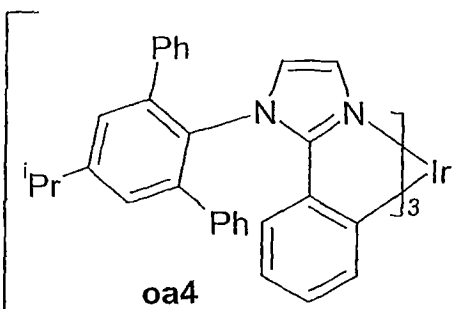
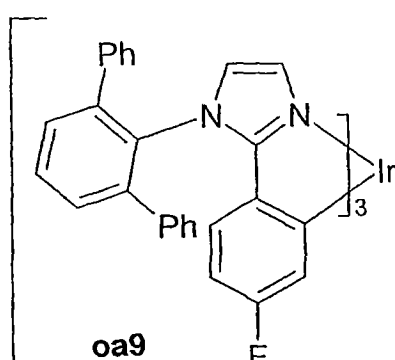
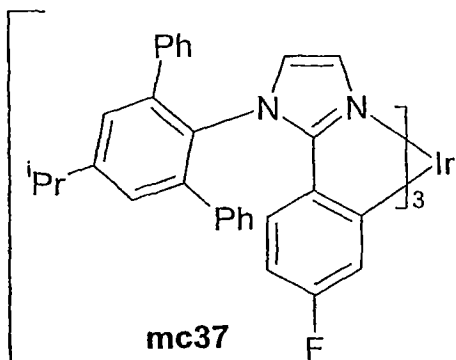
[0212] m 是 1, 2 或 3；和

[0213] n 是被选择以满足金属的价态的整数。

[0214] 我们使用“6b 组”来指结构 mc37, oa9, oa4, oa6, oa8, u6 和 oa5。

[0215] 6b 组：

[0216]



[0217] 其中：

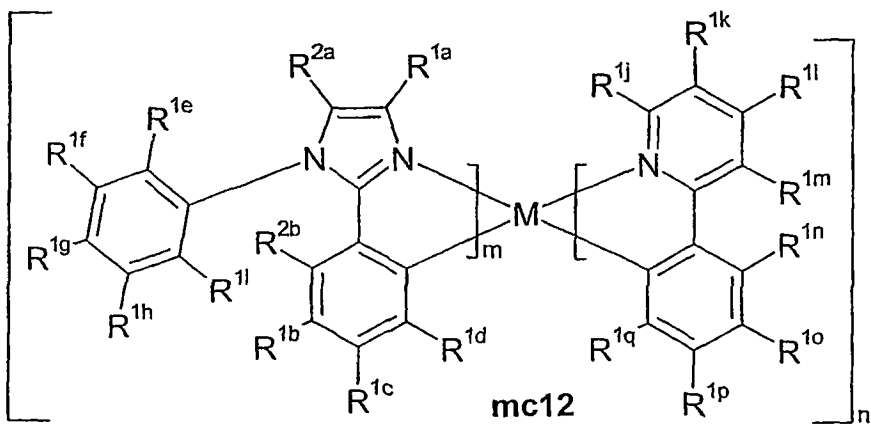
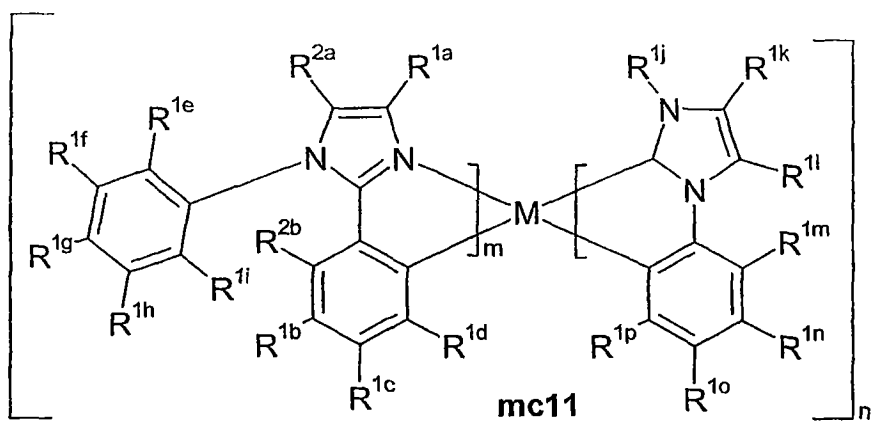
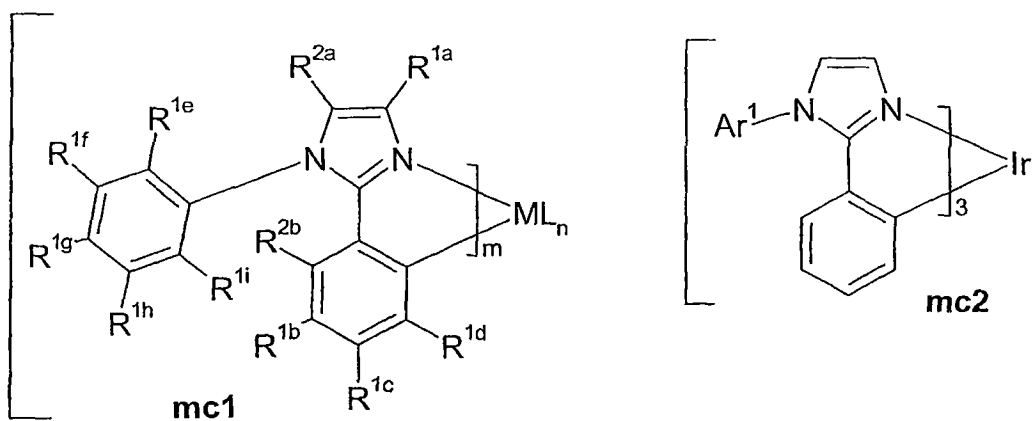
[0218] Ar^{3a} 是 4-异丙基苯基；和

[0219] Ar^{3b} 是 3,5-二甲基苯基。

[0220] 我们使用“6c 组”来指结构 mc1, mc2, mc11, mc12, mc13, mc17, mc18, mc19, mc20, mc21, mc22, mc23, mc24, mc27, mc36, oa11, mc51b, mc52b, oa12, oa1, oa2, oa3, oa8b, mc14, mc16, mc46b, mc49b, mc52b, mc53b 和 mc51b；

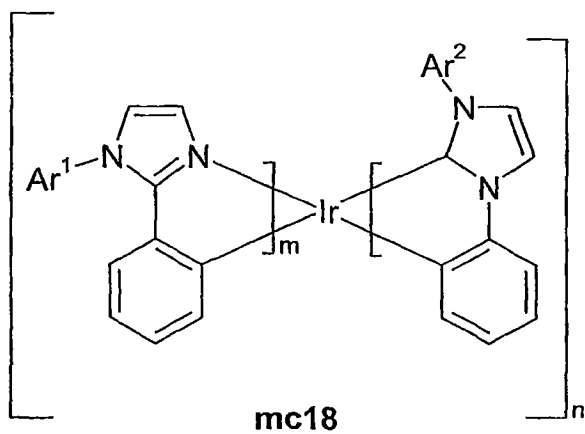
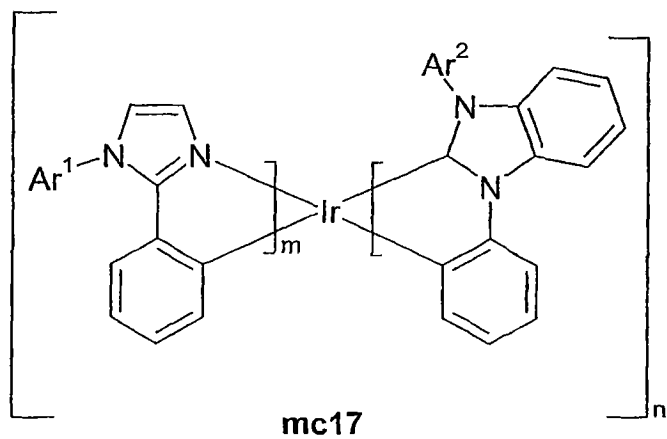
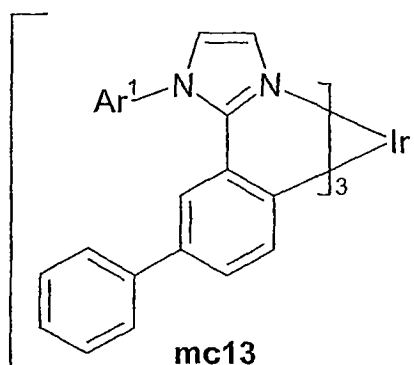
[0221] 6c 组

[0222]



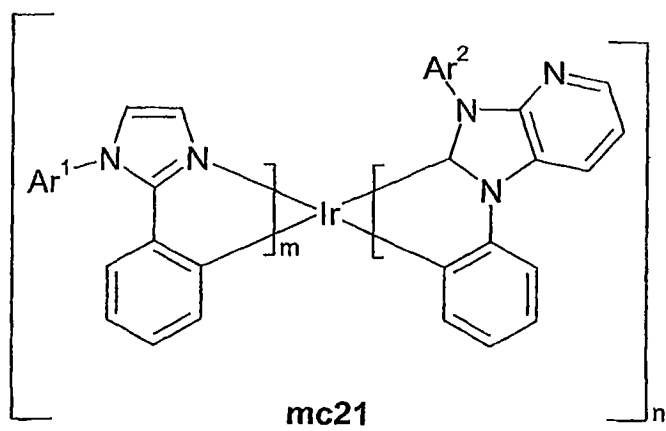
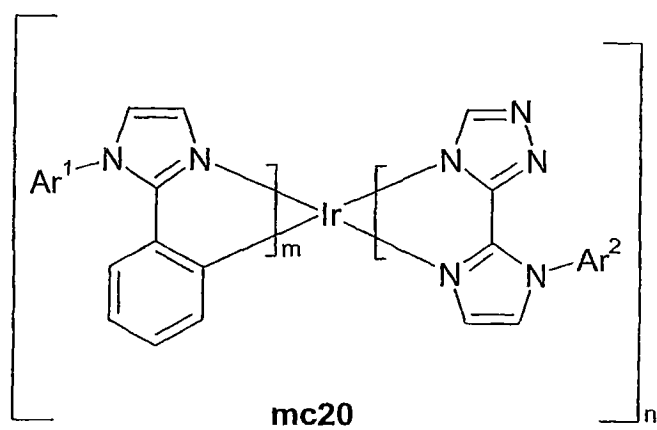
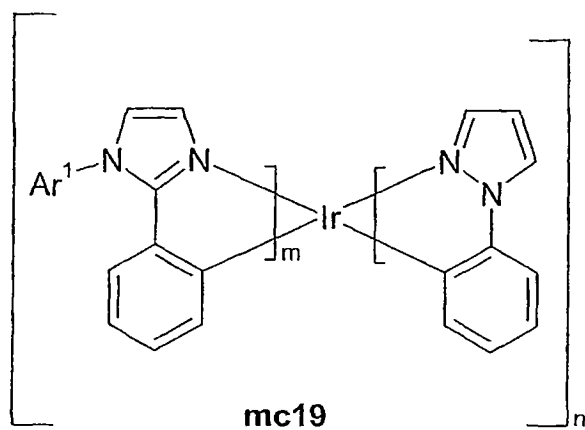
[0223] 6c 组 (续)

[0224]



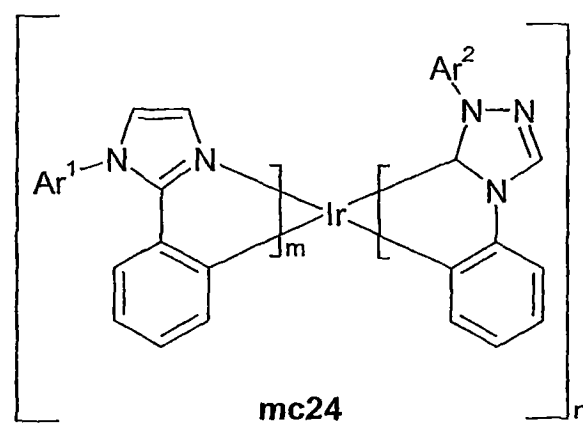
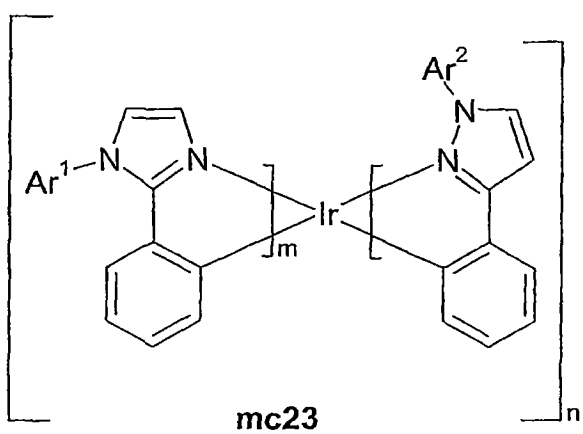
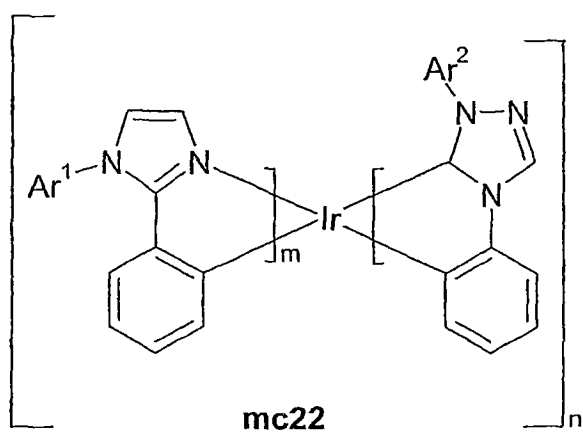
[0225] 6c 组 (续)

[0226]



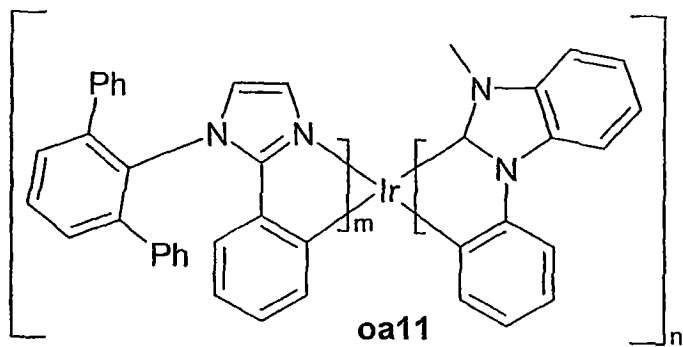
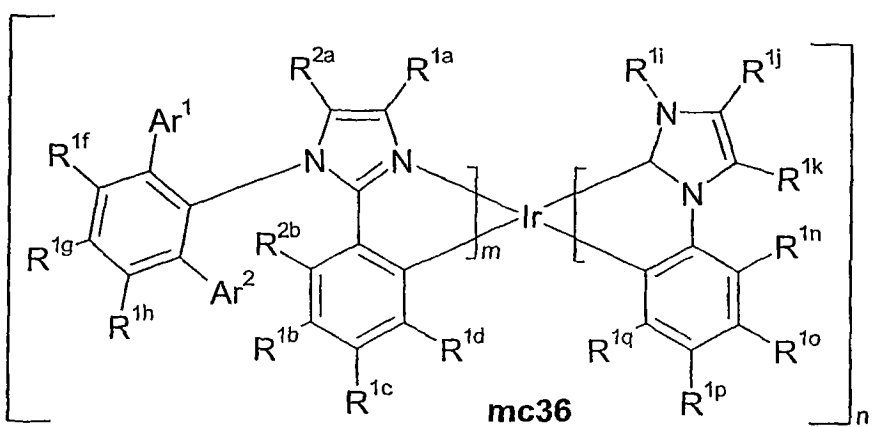
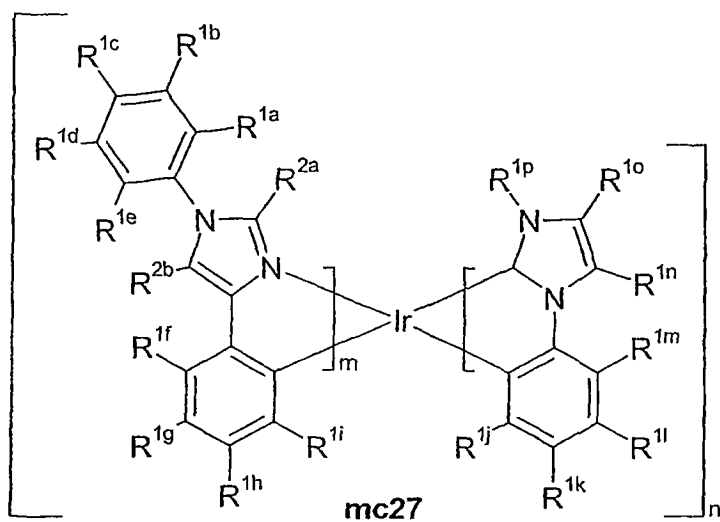
[0227] 6c 组 (续)

[0228]



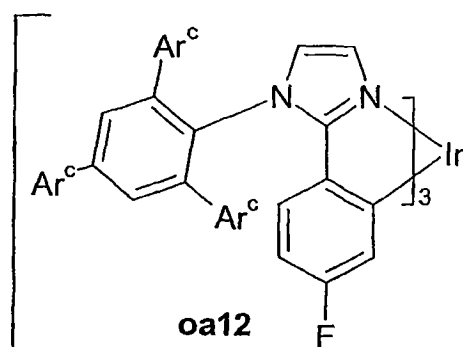
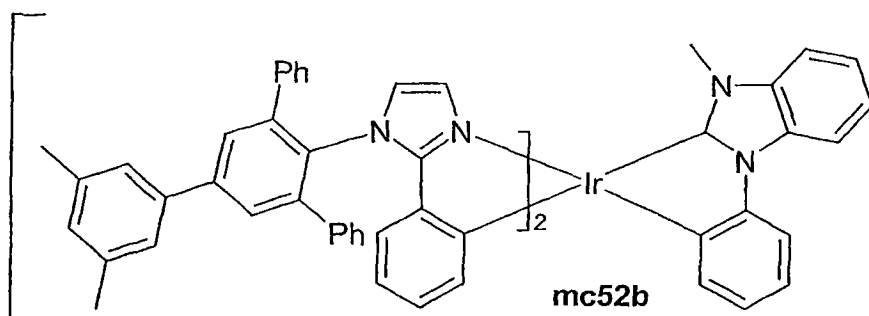
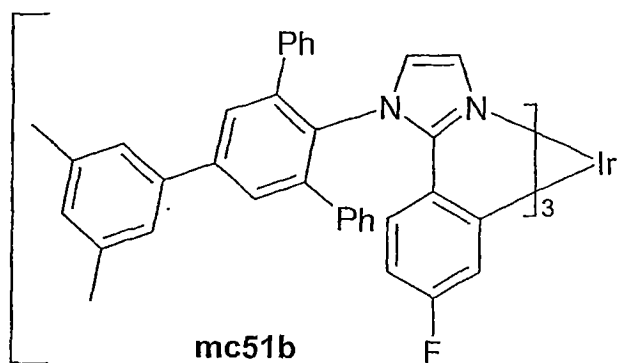
[0229] 6c 组 (续)

[0230]



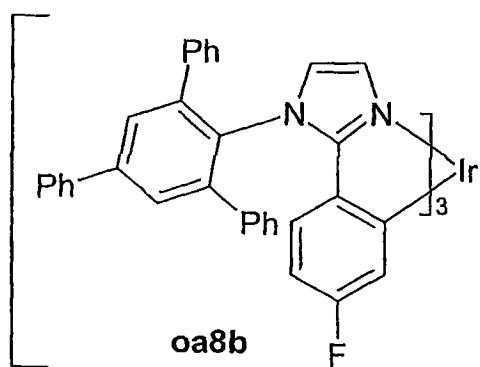
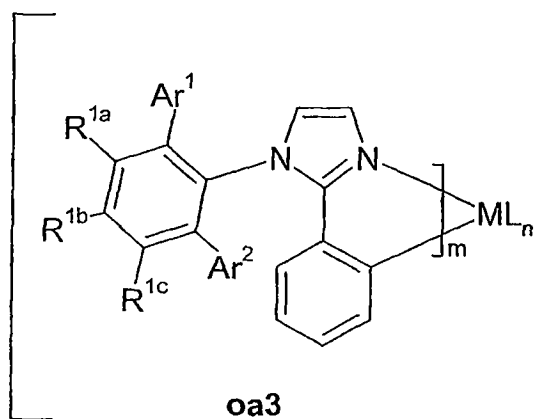
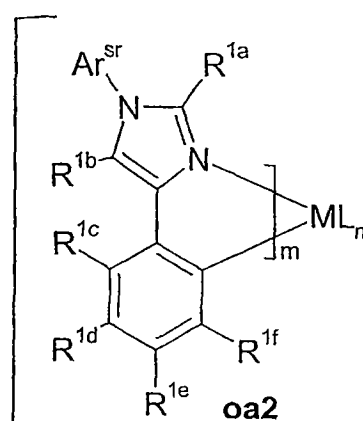
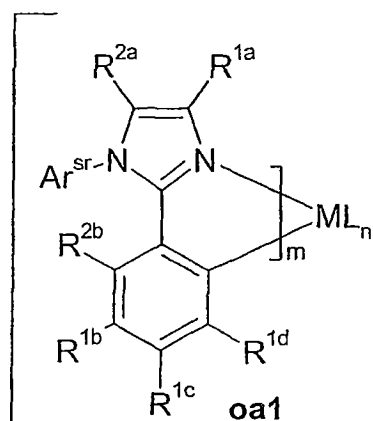
[0231] 6c 组 (续)

[0232]



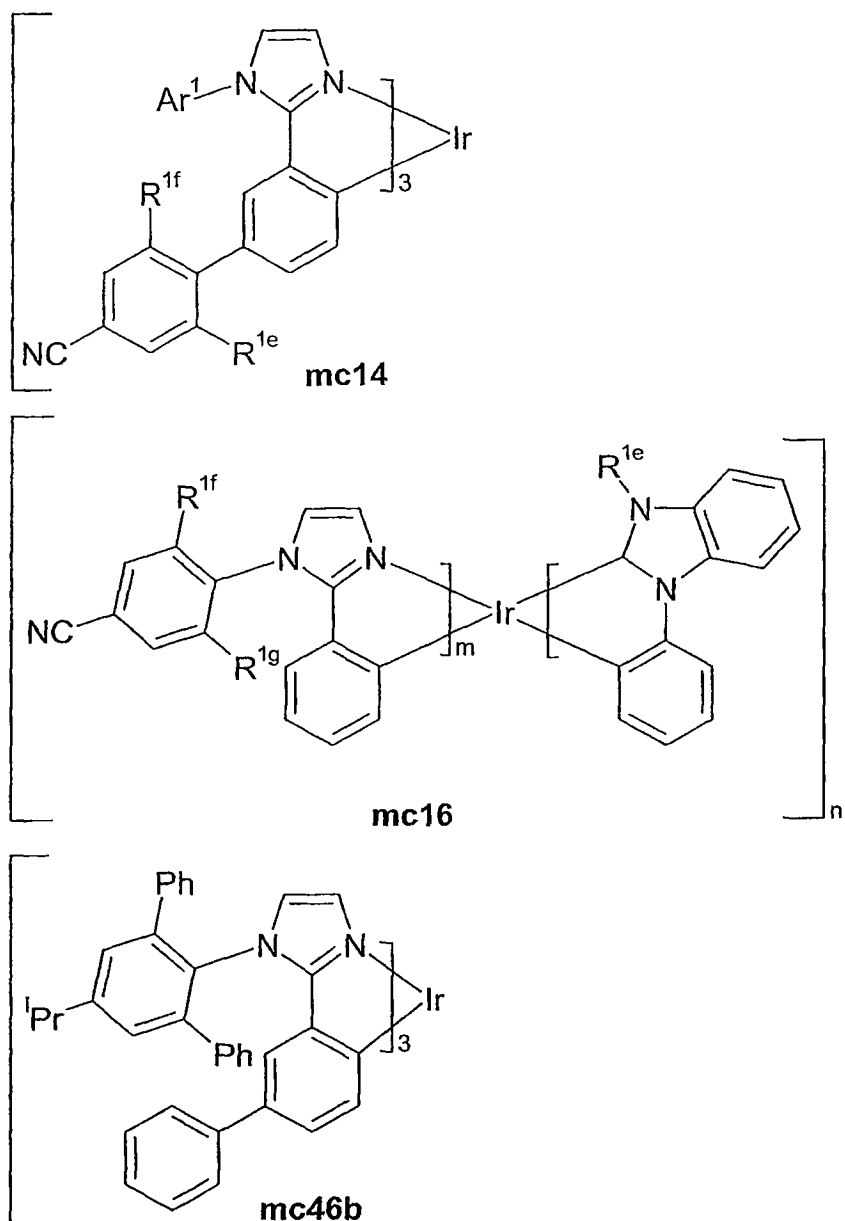
[0233] 6c 组 (续)

[0234]



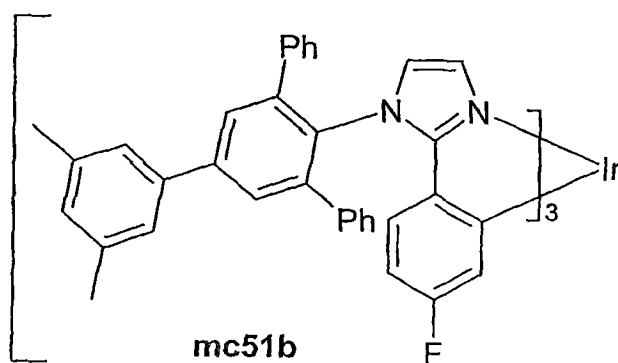
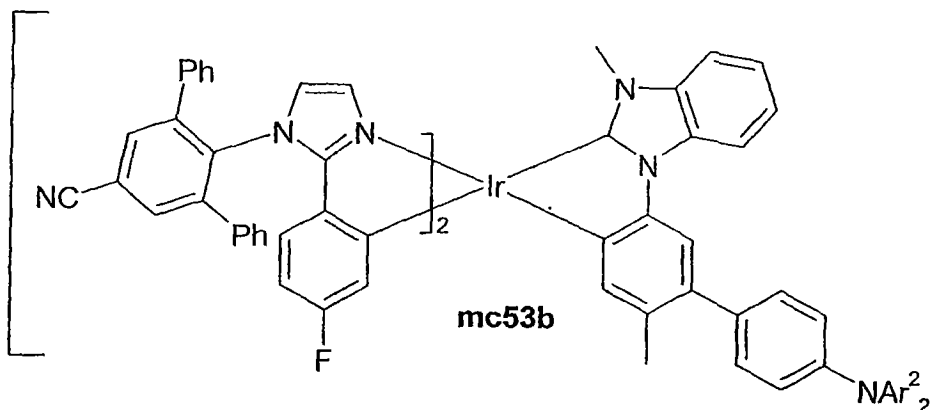
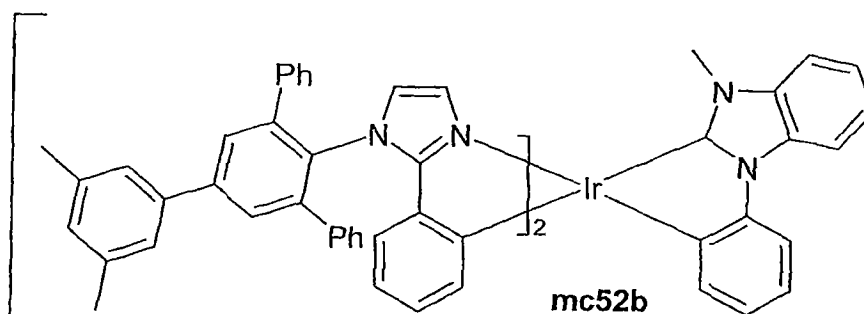
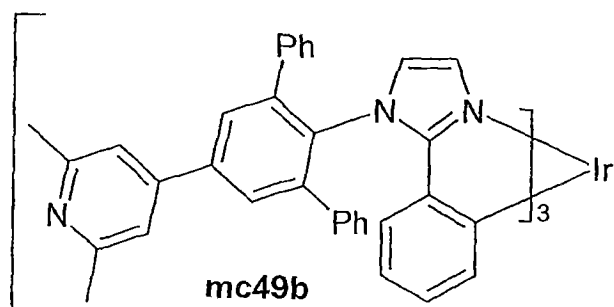
[0235] 6c 组 (续)

[0236]



[0237] 6c 组 (续)

[0238]



[0239] 其中：

[0240] R^{2a-c} 和 R^{1a-c} 各自独立地选自由如下基团组成的组：氢、烃基、杂原子取代的烃基、氰基和F；另外， R^{2a-c} 和 R^{1a-c} 中的任何两个可以相连以形成环，条件是如果 R^{1a} 和 R^{2a} 相连，则环是饱和环；

[0241] Ar^{1-3} 是芳基或杂芳基；

[0242] Ar^{ST} 是第二环；

[0243] Ar^c 是9-呋唑基或取代的9-呋唑基；

[0244] L_n 是辅助的配位体, 它们可以是相同的或不同的 ;

[0245] m 是 1, 2 或 3 ;

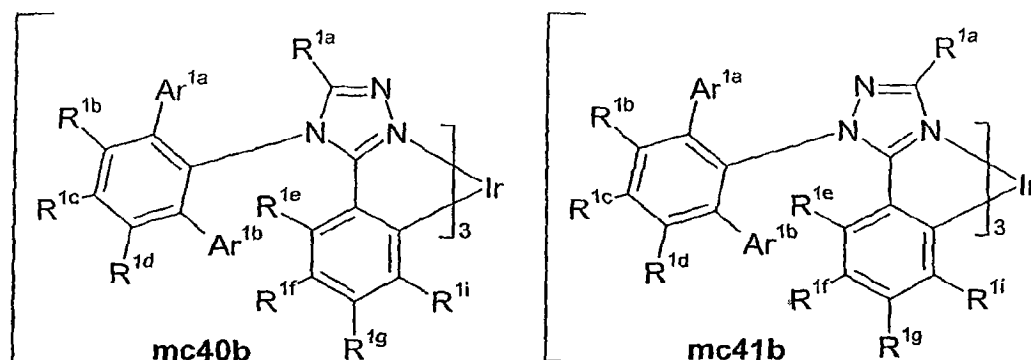
[0246] n 是被选择以满足 M 的价态的整数 ; 和

[0247] M 是选自 Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt 和 Au 中的金属。应该理解, 所述芳基可以是取代的。在某些优选的实施方案中, 第二环的芳基或杂芳基的两个邻位用选自芳基和杂芳基的取代基取代。

[0248] 我们使用“6d 组”来指结构 mc40b 和 mc41b ;

[0249] 6d 组

[0250]



[0251] 其中 :

[0252] R^{1a-i} 各自独立地选自由如下基团组成的组 : 氢、烷基、杂原子取代的烷基、氰基和 F ; 另外, R^{1a-i} 中的任何两个可以相连以形成环 ; 和

[0253] $Ar^{1a,b}$ 是芳基或杂芳基。

[0254] 我们使用“6e 组”来指在下表 2 中的结构 m1-m72, 其中 gs1, gs2 和 gs3 是在 7 组中列出的一般结构, 和 3,5-Me₂Ph 指 3,5-二甲基苯基。

[0255] 表 2

[0256]

特定结构	一般结构	R^{1a}	R^{1b}	R^{1c}	R^{1d}	R^{1e}	R^{1f}
m1	gs1	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H
m2	gs1	CH ₃	H	CH ₃	H	H	F
m3	gs1	CH ₃	H	CH ₃	F	H	F
m4	gs1	CH ₃	H	CH ₃	F	Ph	F
m5	gs1	¹ Pr	H	¹ Pr	H	H	H
m6	gs1	¹ Pr	H	¹ Pr	H	H	F
m7	gs1	¹ Pr	H	¹ Pr	F	H	F

m8	gs1	¹ Pr	H	¹ Pr	F	Ph	F
m9	gs1	Ph	¹ Pr	Ph	H	H	H
m10	gs1	Ph	¹ Pr	Ph	H	H	F
m11	gs1	Ph	¹ Pr	Ph	F	H	F
m12	gs1	Ph	¹ Pr	Ph	F	Ph	F
m13	gs1	Ph	¹ Pr	Ph	H	H	H
m14	gs1	Ph	¹ Pr	Ph	H	H	F
m15	gs1	Ph	¹ Pr	Ph	F	H	F
m16	gs1	Ph	¹ Pr	Ph	F	Ph	F
m17	gs1	3,5-Me ₂ Ph	H	3,5-Me ₂ Ph	H	H	H
m18	gs1	3,5-Me ₂ Ph	H	3,5-Me ₂ Ph	H	H	F
m19	gs1	3,5-Me ₂ Ph	H	3,5-Me ₂ Ph	F	H	F
m20	gs1	3,5-Me ₂ Ph	H	3,5-Me ₂ Ph	F	Ph	F
m21	gs1	3,5-Me ₂ Ph	H	3,5-Me ₂ Ph	H	H	H
m22	gs1	3,5-Me ₂ Ph	H	3,5-Me ₂ Ph	H	H	F
m23	gs1	3,5-Me ₂ Ph	H	3,5-Me ₂ Ph	F	H	F
m24	gs1	3,5-Me ₂ Ph	H	3,5-Me ₂ Ph	F	Ph	F
m25	gs2	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H
m26	gs2	CH ₃	H	CH ₃	H	H	F
m27	gs2	CH ₃	H	CH ₃	F	H	F
m28	gs2	CH ₃	H	CH ₃	F	Ph	F
m29	gs2	¹ Pr	H	¹ Pr	H	H	H
m30	gs2	¹ Pr	H	¹ Pr	H	H	F
m31	gs2	¹ Pr	H	¹ Pr	F	H	F

m32	gs2	¹ Pr	H	¹ Pr	F	Ph	F
m33	gs2	Ph	¹ Pr	Ph	H	H	H
m34	gs2	Ph	¹ Pr	Ph	H	H	F
m35	gs2	Ph	¹ Pr	Ph	F	H	F
m36	gs2	Ph	¹ Pr	Ph	F	Ph	F
m37	gs2	Ph	¹ Pr	Ph	H	H	H
m38	gs2	Ph	¹ Pr	Ph	H	H	F
m39	gs2	Ph	¹ Pr	Ph	F	H	F
m40	gs2	Ph	¹ Pr	Ph	F	Ph	F
m41	gs2	3,5-Me ₂ Ph	H	3,5-Me ₂ Ph	H	H	H

[0257]

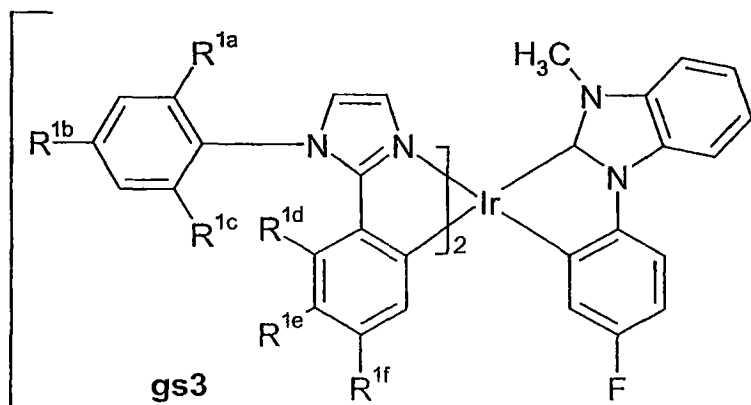
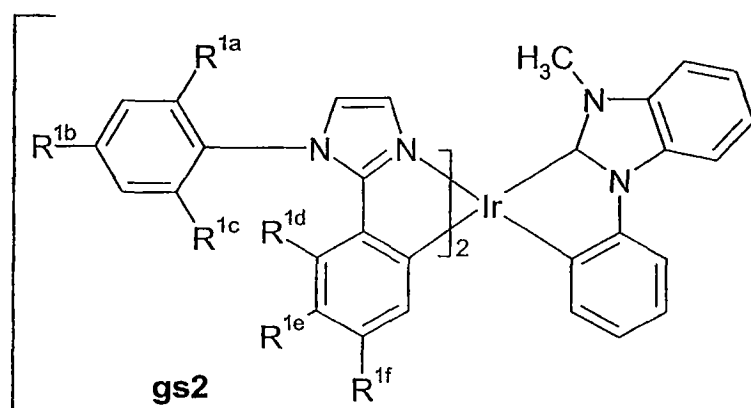
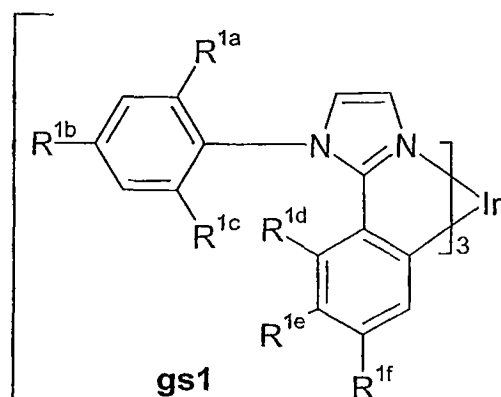
特定结构	一般结构	R ^{1a}	R ^{1b}	R ^{1c}	R ^{1d}	R ^{1e}	R ^{1f}
m42	gs2	3,5-Me ₂ Ph	H	3,5-Me ₂ Ph	H	H	F
m43	gs2	3,5-Me ₂ Ph	H	3,5-Me ₂ Ph	F	H	F
m44	gs2	3,5-Me ₂ Ph	H	3,5-Me ₂ Ph	F	Ph	F
m45	gs2	3,5-Me ₂ Ph	H	3,5-Me ₂ Ph	H	H	H
m46	gs2	3,5-Me ₂ Ph	H	3,5-Me ₂ Ph	H	H	F
m47	gs2	3,5-Me ₂ Ph	H	3,5-Me ₂ Ph	F	H	F
m48	gs2	3,5-Me ₂ Ph	H	3,5-Me ₂ Ph	F	Ph	F
m49	gs3	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H
m50	gs3	CH ₃	H	CH ₃	H	H	F
m51	gs3	CH ₃	H	CH ₃	F	H	F
m52	gs3	CH ₃	H	CH ₃	F	Ph	F
m53	gs3	¹ Pr	H	¹ Pr	H	H	H

m54	gs3	¹ Pr	H	¹ Pr	H	H	F
m55	gs3	¹ Pr	H	¹ Pr	F	H	F
m56	gs3	¹ Pr	H	¹ Pr	F	Ph	F
m57	gs3	Ph	¹ Pr	Ph	H	H	H
m58	gs3	Ph	¹ Pr	Ph	H	H	F
m59	gs3	Ph	¹ Pr	Ph	F	H	F
m60	gs3	Ph	¹ Pr	Ph	F	Ph	F
m61	gs3	Ph	¹ Pr	Ph	H	H	H
m62	gs3	Ph	¹ Pr	Ph	H	H	F
m63	gs3	Ph	¹ Pr	Ph	F	H	F
m64	gs3	Ph	¹ Pr	Ph	F	Ph	F
m65	gs3	3,5-Me ₂ Ph	H	3,5-Me ₂ Ph	H	H	H
m66	gs3	3,5-Me ₂ Ph	H	3,5-Me ₂ Ph	H	H	F
m67	gs3	3,5-Me ₂ Ph	H	3,5-Me ₂ Ph	F	H	F
m68	gs3	3,5-Me ₂ Ph	H	3,5-Me ₂ Ph	F	Ph	F
m69	gs3	3,5-Me ₂ Ph	H	3,5-Me ₂ Ph	H	H	H
m70	gs3	3,5-Me ₂ Ph	H	3,5-Me ₂ Ph	H	H	F
m71	gs3	3,5-Me ₂ Ph	H	3,5-Me ₂ Ph	F	H	F
m72	gs3	3,5-Me ₂ Ph	H	3,5-Me ₂ Ph	F	Ph	F

[0258] 我们使用“7 组”来指结构 gs1-gs3：

[0259] 7 组

[0260]



[0261] 其中 R^{1a-f} 的定义与以上表 2 中的定义相同。

[0262] 在第一方面,本发明提供了磷光化合物。所述磷光化合物是单齿、二齿、三齿、四齿、五齿或六齿配位体的中性金属络合物。所述配位体包括直接键接到金属上的至少一个第一芳基或杂芳基环。所述第一环被第二芳基或杂芳基环取代,该第二芳基或杂芳基环不直接键接于金属上并且在两个邻位上独立地被选自芳基和杂芳基的取代基取代。所述第二环可以进一步被取代,并且取代基中的每一个可以独立地是被取代的或未取代的。金属选自原子序数大于 40 的非放射性金属。

[0263] 在所述第一方面的第一优选实施方案中,金属选自 Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu 和 Au。在第二优选实施方案中,金属选自 Os, Ir 和 Pt。在第三优选实施方案中,金属是 Ir。

[0264] 在第四优选实施方案中,所述第二环被芳基、杂芳基或吸电子基团取代。我们使用“吸电子基团”来指就与该基团对应的 Hammett 取代基常数而言具有正值的基团。Hammett 取代基常数是本领域技术人员已知的(参见例如 Hansch, C; Leo, A.; Taft, R. W.; Chem. Rev. 1991, 第 91 卷, 165 页)。在文献中已经报道许多吸电子基团与 OLED 器件相容。此类基团是优选的。此类基团的例子包括氰基, 9- 呋唑基和 1- 三唑基。

[0265] 在第五优选实施方案中,所述第二环被苯并 [9,10] 菲基团取代。

[0266] 在第六优选实施方案中,所述第二环被包含呋唑的基团取代。

[0267] 在第七优选实施方案中,在所述第二环的邻位上的取代基包括一个或多个二芳基氨基芳基基团。

[0268] 在第八优选实施方案中,所述化合物在低于约 480nm 的波长处具有在磷光发射光谱中的最高能量峰。

[0269] 在第九优选实施方案中,所述化合物是 homoleptic。

[0270] 在第十优选实施方案中,所述化合物是 heteroleptic。

[0271] 在第十一优选实施方案中,所述化合物是可升华的。我们使用“可升华的”是指所述化合物在升高的温度下具有足够的挥发性和热稳定性,使得它能够被引入到汽相加工的 OLED 器件中。典型地,这意味着在经过在约 200 和约 400°C 之间的温度下的至少约几个小时时间的升华后,能够以超过约 25% 的收率回收纯度大于约 98% 的升华的物质。在一些情况下,所述化合物在该过程中可能熔化或软化,在该情况下所述过程可能类似于蒸馏。

[0272] 在第十二优选实施方案中,所述第二环连接于所述第一环的氮原子上。

[0273] 在第十三优选实施方案中,所述第一环是咪唑环。在第十四优选实施方案中,所述第一环是吡唑环。在第十五优选实施方案中,所述第一环是三唑环。在第十六优选实施方案中,所述第一环是吡啶环。在第十七优选实施方案中,所述第一环是苯环。

[0274] 在第十八优选实施方案中,所述第一环被第三芳基或杂芳基环取代,该第三芳基或杂芳基环也直接键接于金属上。

[0275] 在第十九优选实施方案中,所述第一和第三环一起构成单阴离子二齿配位体。

[0276] 在第二十优选实施方案中,所述第三环选自如下基团组成的组: 苯基, 吡啶基, 噻吩基, 呋喃基, 吡咯基, 三唑基和嘧啶基。

[0277] 在第二十一优选实施方案中,所述第三环是被一个或多个氟基取代的苯基环。

[0278] 在第二十二优选实施方案中,所述第一和第三环一起构成单阴离子三齿配位体。

[0279] 在第二十三优选实施方案中,所述第一和第三环一起构成中性二齿配位体。

[0280] 在第二十四优选实施方案中,连接在所述第二环的邻位上的基团选自以上定义的 1 组。

[0281] 在第二十五优选实施方案中,所述第二环选自以上定义的 2c 和 2d 组。

[0282] 在第二十六优选实施方案中,所述第一环选自以上定义的 3a 和 3b 组。

[0283] 在第二十七优选实施方案中,所述第三环选自以上定义的 4 组。

[0284] 在第二十八优选实施方案中,所述配位体选自以上定义的 5c 组。

[0285] 在第二十九优选实施方案中,所述金属络合物选自如下化合物组成的组: 6c 组的化合物 mc2, 6c 组的化合物 mc13, 6c 组的化合物 mc17, 6c 组的化合物 mc18, 6c 组的化合物 mc19, 6c 组的化合物 mc20, 6c 组的化合物 mc21, 6c 组的化合物 mc22, 6c 组的化合物 mc23,

6c 组的化合物 mc24, 6c 组的化合物 mc36, 6c 组的化合物 oa11, 6c 组的化合物 mc51b, 6c 组的化合物 mc52b, 6c 组的化合物 oa12, 6c 组的化合物 oa1, 6c 组的化合物 oa2, 6c 组的化合物 oa3, 6c 组的化合物 oa8b, 6c 组的化合物 mc46b, 6c 组的化合物 mc49b, 6c 组的化合物 mc52b, 6c 组的化合物 mc53b, 6c 组的化合物 mc51b, 6d 组的化合物 mc40b 和 6d 组的化合物 mc41b。

[0286] 在第三十优选实施方案中, 所述金属络合物包括二齿的、单阴离子的、N, N- 给体配位体。

[0287] 在第三十一优选实施方案中, 所述金属络合物包括卡宾给体。

[0288] 在第三十二优选实施方案中, 所述卡宾给体是二齿单阴离子配位体的一部分。

[0289] 在第三十三实施方案中, 所述第二环被除氟以外的基团取代。

[0290] 在第三十四实施方案中, 对应于第二环的芳烃或杂芳烃的三重态能量大于约 2.5eV。我们使用“对应于第二环的芳烃或杂芳烃”来指通过让氢原子代替第一环连接到第二环上所获得的分子。例如, 当第二环是 2,6- 二甲基苯基时, 相应的芳烃将是 1,3- 二甲基苯。类似地, 当第二环是 2,6- 二甲基-4- 苯基苯基时, 相应的芳烃将是 1,5- 二甲基-3- 苯基苯。常见的芳烃和杂芳烃的三重态能量可以在包括“Handbook of Photochemistry”第二版 (S. L. Murov, I. Carmichael, G. L. Hug 编; Dekker, 1993, 纽约) 在内的多种参考书中找到, 或者可以通过本领域技术人员已知的方法计算, 例如通过使用采用 G98/B31yp/cep-31g 基集的 Gaussian 98 的 Density Functional Theory (DFT) 算法计算。大于约 2.5eV 的三重态能量对应于短于约 500nm 的三重态跃迁波长。不希望受理论束缚, 本发明人推测: 在一些情况下, 在第二环上的过分低的三重态能量将使磷光发射红移, 或者降低辐射的量子产量, 或两者。

[0291] 在第三十五优选实施方案中, 对应于第二环的芳烃或杂芳烃的分子量大于约 230g/mol。

[0292] 在第三十六优选实施方案中, 对应于第二环的芳烃或杂芳烃的分子量大于约 430g/mol。

[0293] 在第三十七优选实施方案中, 对应于第二环的芳烃或杂芳烃的分子量大于约 530g/mol。

[0294] 在第三十八优选实施方案中, 对应于第二环的芳烃或杂芳烃的分子量大于约 750g/mol。

[0295] 在第三十九优选实施方案中, 计算的单线态-三重态能隙小于约 0.4eV。我们使用“计算的单线态-三重态能隙”来指在金属络合物的最低水平单线态激发态和最低水平三重态激发态之间的能量差, 通过使用采用 G98/B31yp/cep-31g 基集的 Gaussian 98 的 Density Functional Theory (DFT) 方法计算。在第四十优选实施方案中, 计算的单线态-三重态能隙小于约 0.3eV。在第四十一优选实施方案中, 计算的单线态-三重态能隙小于约 0.2eV。在第四十二优选实施方案中, 计算的单线态-三重态能隙小于约 0.1eV。

[0296] 在第四十三优选实施方案中, 配位体的还原电位比有甲基代替所述第二环的相应配位体的还原电位负性少至少约 0.1V。我们使用“配位体的还原电位”来指对应于所述配位体的中性化合物在溶液中的电化学还原电位。如果配位体是衍生自 N- 芳基-2- 苯基咪唑的单阴离子二齿给体, 则“对应于所述配位体的中性化合物”是 N- 芳基-2- 苯基咪唑。更一般地说, 如果配位体是中性给体, 则“对应于所述配位体的中性化合物”和所述配位体是

相同的化合物,或者是互变异构体;如果配位体是单阴离子给体,则“对应于所述配位体的中性化合物”是一种化合物,其中在对应于所述配位体的中性化合物中,键接于金属上并在金属络合物中携带形式负电荷的配位体原子具有代替金属的质子。

[0297] 在第四十四优选实施方案中,配位体的还原电位比有甲基代替所述第二环的相应配位体的还原电位少负至少约 0.2V。在第四十五优选实施方案中,配位体的还原电位比有甲基代替所述第二环的相应配位体的还原电位少负至少约 0.3V。在第四十六优选实施方案中,配位体的还原电位比有甲基代替所述第二环的相应配位体的还原电位少负至少约 0.4V。在第四十七优选实施方案中,配位体的还原电位比有甲基代替所述第二环的相应配位体的还原电位少负至少约 0.5V。

[0298] 在第四十八优选实施方案中, ΔE 小于约 0.6eV;其中 $\Delta E = (\text{以 eV 计的三重态能量}) - (\text{以 eV 计的修饰的电化学能隙})$;其中以 eV 计的修饰的电化学能隙等于与跨越在金属络合物的氧化电位和对应于所述配位体的中性化合物的还原电位之间的电压差的一个电子相关联的能量差。在第四十九优选实施方案中, ΔE 小于约 0.5eV。在第五十优选实施方案中, ΔE 小于约 0.4eV。在第五十一优选实施方案中, ΔE 小于约 0.3eV。在第五十二优选实施方案中, ΔE 小于约 0.2eV。

[0299] 在第二个方面,本发明提供了磷光化合物。所述磷光化合物是单齿、二齿、三齿、四齿、五齿或六齿配位体的中性金属络合物。所述配位体包括直接键接到金属上的至少一个第一芳基或杂芳基环。所述第一环被第二芳基或杂芳基环取代,该第二芳基或杂芳基环不直接键接于金属上并且在两个邻位上被除了 H 或卤素以外的基团所取代。所述第一环是咪唑、苯、萘、喹啉、异喹啉、吡啶、嘧啶、哒嗪、吡咯、噁唑、噻唑、噁二唑、噻二唑、呋喃或噻吩环。金属选自原子序数大于 40 的非放射性金属。

[0300] 在第二方面的第一优选实施方案中,所述第一环是经由第一个氮配位于金属上的咪唑。在第二优选实施方案中,所述第二环连接于所述第一环的第二个氮上。

[0301] 在第三优选实施方案中,所述金属选自 Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu 和 Au。在第四优选实施方案中,所述金属选自 Os, Ir 和 Pt。在第五优选实施方案中,所述金属是 Ir。

[0302] 在第六优选实施方案中,所述第二环被一个或多个芳基、杂芳基或吸电子基团取代。

[0303] 在第七优选实施方案中,所述第二环被苯并 [9,10] 菲基团取代。

[0304] 在第八优选实施方案中,所述第二环被包含咪唑的基团取代。

[0305] 在第九优选实施方案中,除 H 或卤素以外的基团是烷基。

[0306] 在第十优选实施方案中,除 H 或卤素以外的基团是包含两个或更多个碳的烷基。

[0307] 在第十一优选实施方案中,除 H 或卤素以外的基团是芳基。

[0308] 在第十二优选实施方案中,除 H 或卤素以外的基团是杂芳基。

[0309] 在第十三优选实施方案中,除 H 或卤素以外的基团包括一个或多个二芳基氨基芳基基团。

[0310] 在第十四优选实施方案中,所述化合物在低于约 480nm 的波长处具有在磷光发射光谱中的最高能量峰。

[0311] 在第十五优选实施方案中,所述化合物是 homoleptic。

[0312] 在第十六优选实施方案中,所述化合物是 heteroleptic。

- [0313] 在第十七优选实施方案中,所述化合物是可升华的。
- [0314] 在第十八优选实施方案中,所述第一环被第三芳基或杂芳基环取代,该第三芳基或杂芳基环也直接键接于金属上。
- [0315] 在第十九优选实施方案中,所述第一和第三环一起构成单阴离子二齿配位体。
- [0316] 在第二十优选实施方案中,所述第三环是苯,萘,喹啉,异喹啉,吡啶,嘧啶,哒嗪,吡咯,噁唑,噻唑,噁二唑,噻二唑,呋喃或噻吩环。
- [0317] 在第二十一优选实施方案中,所述第一和第三环一起构成单阴离子三齿配位体。
- [0318] 在第二十二优选实施方案中,所述第一和第三环一起构成中性二齿配位体。
- [0319] 在第二十三优选实施方案中,除 H 或卤素以外的基团选自 (i) 由甲基,乙基,正丙基,异丙基和叔丁基组成的组,或 (ii) 以上定义的 1 组。
- [0320] 在第二十四优选实施方案中,所述第二环选自以上定义的 2a-2d 组。
- [0321] 在第二十五优选实施方案中,所述第一环选自以上定义的 3a 组。
- [0322] 在第二十六优选实施方案中,所述第三环选自以上定义的 4 组。
- [0323] 在第二十七优选实施方案中,所述配位体选自以上定义的 5a-5c 组。
- [0324] 在第二十八优选实施方案中,所述金属络合物选自以上定义的 6a-6c 和 6e 组。
- [0325] 在第二十九优选实施方案中,所述第一环是苯环。
- [0326] 在第三十优选实施方案,所述第一环是萘环。
- [0327] 在第三十一优选实施方案中,所述第一环是喹啉环。
- [0328] 在第三十二选实施方案中,所述第一环是异喹啉环。
- [0329] 在第三十三优选实施方案中,所述第一环是吡啶环。
- [0330] 在三十四优选实施方案中,所述第一环是嘧啶环。
- [0331] 在第三十五优选实施方案中,所述第一环是哒嗪环。
- [0332] 在第三十六优选实施方案中,所述第一环是吡咯环。
- [0333] 在第三十七优选实施方案中,所述第一环是噁唑环。
- [0334] 在第三十八优选实施方案中,所述第一环是噻唑环。
- [0335] 在第三十九优选实施方案中,所述第一环是噁二唑环。
- [0336] 在第四十优选实施方案中,所述第一环是噻二唑环。
- [0337] 在第四十一优选实施方案中,所述第一环是呋喃环。
- [0338] 在第四十二优选实施方案中,所述第一环是噻吩环。
- [0339] 在第四十三优选实施方案中,所述金属络合物包括二齿的、单阴离子的 N, N- 给体配位体。
- [0340] 在第四十四优选实施方案中,所述金属络合物包括卡宾给体。
- [0341] 在第四十五优选实施方案中,所述卡宾给体是二齿单阴离子配位体的一部分。
- [0342] 在第四十六优选实施方案中,所述第二环被除氟之外的基团取代。
- [0343] 在第四十七优选实施方案中,对应于第二环的芳烃或杂芳烃的三重态能量大于约 2.5eV。
- [0344] 在第四十八优选实施方案中,对应于第二环的芳烃或杂芳烃的分子量大于约 230g/mol。在第四十九优选实施方案中,对应于第二环的芳烃或杂芳烃的分子量大于约 430g/mol。在第五十优选实施方案中,对应于第二环的芳烃或杂芳烃的分子量大于约 530g/

mol。在第五十一优选实施方案中,对应于第二环的芳烃或杂芳烃的分子量大于约 750g/mol。

[0345] 在第五十二优选实施方案中,计算的单线态-三重态能隙小于约 0.4eV。在第五十三优选实施方案中,计算的单线态-三重态能隙小于约 0.3eV。在第五十四优选实施方案中,计算的单线态-三重态能隙小于约 0.2eV。在第五十五优选实施方案中,计算的单线态-三重态能隙小于约 0.1eV。

[0346] 在第五十六优选实施方案中,配位体的还原电位比有甲基代替第二环的相应配位体的还原电位少负至少约 0.1V。在第五十七优选实施方案中,配位体的还原电位比有甲基代替第二环的相应配位体的还原电位少负至少约 0.2V。在第五十八优选实施方案中,配位体的还原电位比有甲基代替第二环的相应配位体的还原电位少负至少约 0.3V。在第五十九优选实施方案中,配位体的还原电位比有甲基代替第二环的相应配位体的还原电位少负至少约 0.4V。在第六十优选实施方案中,配位体的还原电位比有甲基代替第二环的相应配位体的还原电位少负至少约 0.5V。

[0347] 在第六十一优选实施方案中, ΔE 小于约 0.6eV;其中 $\Delta E = (\text{以 eV 计的三重态能量}) - (\text{以 eV 计的修饰的电化学能隙})$;其中以 eV 计的修饰的电化学能隙等于与跨越在金属络合物的氧化电位和对应于所述配位体的中性化合物的还原电位之间的电压差的一个电子相关联的能量差。在第六十二优选实施方案中, ΔE 小于约 0.5eV。在第六十三优选实施方案中, ΔE 小于约 0.4eV。在第六十四优选实施方案中, ΔE 小于约 0.3eV。在第六十四优选实施方案中, ΔE 小于约 0.2eV。

[0348] 在第三个方面,本发明提供了磷光化合物。所述磷光化合物是单齿、二齿、三齿、四齿、五齿或六齿配位体的中性金属络合物。所述配位体包括直接键接到金属上的至少一个第一芳基或杂芳基环。该第一环是经由第一氮原子配位于金属上的咪唑。在又一个优选实施方案中,第二环连接于第一环的第二氮原子上。该第一环被第二芳基或杂芳基环取代,该第二芳基或杂芳基环不直接键接于金属上并且在两个邻位上被除了 H 或卤素以外的基团取代。金属选自原子序数大于 40 的非放射性金属。

[0349] 在第一优选实施方案中,所述第二环连接于所述第一环的第二个氮上。

[0350] 在第二优选实施方案中,所述金属选自 Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu 和 Au。在第三优选实施方案中,所述金属选自 Os, Ir 和 Pt。在第四优选实施方案中,所述金属是 Ir。

[0351] 在第五优选实施方案中,所述第二环被一个或多个芳基、杂芳基或吸电子基团取代。

[0352] 在第六优选实施方案中,所述除 H 或卤素以外的基团是烷基。合适的烷基的例子包括甲基,乙基,正丙基,异-丙基,仲丁基,叔丁基,2-乙基己基和环己基。在第七优选实施方案中,所述烷基包括两个或更多个碳原子。

[0353] 在第八优选实施方案中,所述除 H 或卤素以外的基团是芳基。在第九优选实施方案中,所述除 H 或卤素以外的基团是杂芳基。

[0354] 在第十优选实施方案中,所述化合物在低于约 480nm 的波长处具有在磷光发射光谱中的最高能量峰。

[0355] 在第十一优选实施方案中,所述化合物是 homoleptic。

[0356] 在第十二优选实施方案中,所述化合物是 heteroleptic。

- [0357] 在第十三优选实施方案中,所述化合物是可升华的。
- [0358] 在第十四优选实施方案中,所述第一环被第三芳基或杂芳基环取代,该第三芳基或杂芳基环也直接键接于金属。
- [0359] 在第十五优选实施方案中,所述第一和第三环一起构成单阴离子二齿配位体。
- [0360] 在第十六优选实施方案中,所述第三环选自苯基,吡啶基,噻吩基,呋喃基,吡咯基,三唑基和咪唑基。
- [0361] 在第十七优选实施方案中,所述第一和第三环一起构成单阴离子三齿配位体。
- [0362] 在第十八优选实施方案中,所述第一和第三环一起构成中性二齿配位体。
- [0363] 在第十九优选实施方案中,连接于所述第二环的邻位上的基团选自(i)由甲基,乙基,正丙基,异丙基和叔丁基组成的组,或(ii)1组。
- [0364] 在第二十优选实施方案中,所述第二环选自2a-2d组。
- [0365] 在第二十一优选实施方案中,所述第三环选自3a组。
- [0366] 在第二十二优选实施方案中,所述第三环选自4组。
- [0367] 在第二十三优选实施方案中,所述配位体选自5a-5c组。
- [0368] 在第二十四优选实施方案中,所述金属络合物选自6a-6c和6e组。
- [0369] 在第二十五优选实施方案中,所述金属络合物包括二齿的、单阴离子的N, N-给体配位体。
- [0370] 在第二十六优选实施方案中,所述金属络合物包括卡宾给体。在第二十七优选实施方案中,所述卡宾给体是二齿单阴离子配位体的一部分。
- [0371] 在第二十八优选实施方案中,所述第二环被除氟之外的基团取代。
- [0372] 在第二十九优选实施方案中,对应于第二环的芳烃或杂芳烃的三重态能量大于约2.5eV。
- [0373] 在第三十优选实施方案中,对应于第二环的芳烃或杂芳烃的分子量大于约230g/mol。在第三十一优选实施方案中,对应于第二环的芳烃或杂芳烃的分子量大于约430g/mol。在第三十二优选实施方案中,对应于第二环的芳烃或杂芳烃的分子量大于约530g/mol。在第三十三优选实施方案中,对应于第二环的芳烃或杂芳烃的分子量大于约750g/mol。
- [0374] 在第三十四优选实施方案中,计算的单线态-三重态能隙小于约0.4eV。在第三十五优选实施方案中,计算的单线态-三重态能隙小于约0.3eV。在第三十六优选实施方案中,计算的单线态-三重态能隙小于约0.2eV。在第三十七优选实施方案中,计算的单线态-三重态能隙小于约0.1eV。
- [0375] 在第三十八优选实施方案中,配位体的还原电位比有甲基代替第二环的相应配位体的还原电位少负至少约0.1V。在第三十九优选实施方案中,配位体的还原电位比有甲基代替第二环的相应配位体的还原电位少负至少约0.2V。在第四十优选实施方案中,配位体的还原电位比有甲基代替第二环的相应配位体的还原电位少负至少约0.3V。在第四十一优选实施方案中,配位体的还原电位比有甲基代替第二环的相应配位体的还原电位少负至少约0.4V。在第四十二优选实施方案中,配位体的还原电位比有甲基代替第二环的相应配位体的还原电位少负至少约0.5V。
- [0376] 在第四十三优选实施方案中, ΔE 小于约0.6eV;其中 ΔE =(以eV计的三重态能

量)-(以 eV 计的修饰的电化学能隙);其中以 eV 计的修饰的电化学能隙等于与跨越在金属络合物的氧化电位和对应于所述配位体的中性化合物的还原电位之间的电压差的一个电子相关联的能量差。在第四十四优选实施方案中, ΔE 小于约 0.5eV。在第四十五优选实施方案中, ΔE 小于约 0.4eV。在第四十六优选实施方案中, ΔE 小于约 0.3eV。在第四十七优选实施方案, ΔE 小于约 0.2eV。

[0377] 在这里描述的化合物特别可用作 OLED 器件的发射层中的发光的磷光材料。这些器件典型地含有阳极、阴极和发射层。发射层位于阳极和阴极之间。发射层将包括本发明的磷光化合物,并任选地包括主体。

[0378] 在一个实施方案中,本发明提供了一种器件,该器件解决了当 OLED 具有电子多数发射层时所遇到的问题。当与空穴向发射层的阴极侧迁移相比电子更快地向发射层的阳极侧迁移时,出现了电子多数发射层。特别关注的一种类型的电子多数发射层是空穴捕获阱,后者在一些蓝色磷光器件中出现。当发射层主体的 HOMO 比发射掺杂剂的 HOMO 低至少约 0.5eV,更优选低约 0.5eV 到约 0.8eV 时,可以实现在发射层中的空穴捕获阱。当空穴进入此类发射层中时,空穴积累在接近空穴传输层/发射层界面的掺杂剂分子上。这又使重组定域在空穴传输层/发射层界面附近,在此激子可以被空穴传输层猝灭。重组的定域可以通过本领域中已知的技术来测量,例如通过使用在美国专利申请序列号 11/110,776 中描述的探针掺杂的层来测量,该专利申请的全部内容通过引用结合在本文中。为了避免定域在空穴传输层附近,希望使空穴进一步移动到发射层中,并因此使重组进一步移动到发射层中。空穴移动可以通过多种结构特征来实现,所述结构特征包括但不限于:插入电子阻碍层,制造 LUMO 阻隔层,使用实际上是弱的电子输送体的电子传输层,在发射层和阴极之间插入厚的有机层,选择是弱的电子输送体的发射层主体材料,选择改变发射层或传输层的电子迁移率的掺杂剂,或另外减少发射层的电子密度。

[0379] 将空穴进一步引诱到发射层中的一种方式是在发射层和阴极之间包括一个用于积聚电子的装置。电子的积聚使得穿过发射层的电场重新分布,并迫使重组远离空穴传输层/发射层界面。用于积聚电子的装置可以是例如电子阻碍层。

[0380] 因此,在一个实施方案中,本发明提供了 OLED,该 OLED 包括阳极;阴极;布置在阳极和阴极之间的有机发射层,该有机发射层包括发射层主体和发射掺杂剂,其中发射层主体的 HOMO 比发射掺杂剂的 HOMO 低至少约 0.5eV,优选低约 0.5eV 到约 0.8eV;和在阴极和发射层之间的、用于积聚电子的装置。优选地,电子被积聚在第一有机层和第二有机层之间的界面上。

[0381] 在一个优选的实施方案中,本发明提供了有机发光器件,该有机发光器件包括阳极;空穴传输层;包括发射层主体和发射掺杂剂的有机发射层;电子阻碍层;电子传输层;和阴极,它们按该顺序布置在基材上。

[0382] 电子阻碍层 (IMP) 被定义为在发射层和阴极之间的、在器件内的层,它减慢电子传输到发射层 (EML),它具有由大多数电子组成的电流,并且它具有可以忽略的空穴电流。在 IMP 的临界厚度(约 50 埃)以上,电子电流被减小,并且在 ETL 中可以发生空穴-电子重组。如果所述 ETL 是发射性的,则这一重组导致来自 ETL 的不希望的发射。空穴封闭层 (HBL) 可以区别于 IMP,因为较厚的 HBL 一般不会限制电子流到在 ETL 中发生重组的程度。通过增大电子阻碍层的厚度与通过增大空穴封闭层的厚度所获得的发射光谱间的差异由

图 12 和 13 证明。参见实施例 2。

[0383] IMP 层的相对电子传导率一般低于典型的空穴封闭层 (HBL) 如 BAIq_2 、HPT 或 BAIq 的相对电子传导率。优选地, IMP 层具有不超过 Bphen 的电子迁移率的 0.001 的相对电子传导率, 优选具有不超过 Bphen 的电子迁移率的 0.0005 的相对电子传导率, 更优选具有不超过 Bphen 的电子迁移率的 0.0001 的相对电子传导率。用于 IMP 的合适材料包括空穴传输材料和双极性材料。通过用夹在发射性 HTL (在材料的阳极侧上) 和发射性 ETL (在材料的阴极侧上) 间的所关心的材料制造试验性 OLED, 材料可以被表征为空穴传输材料或双极性材料。在施加的电压下, 含有空穴传输材料的这样的器件将具有由特征性 ETL EL 主宰的 EL 谱。在施加的电压下, 含有双极性材料的这样的器件将具有含有来自 HTL 和 ETL 层二者的明显发射的 EL 谱。用于表征材料为空穴传输材料或双极性材料的合适的试验器件可以被制造成例如如下器件: CuPc (100 埃) / NPD (300 埃) / 所关心的材料 (300 埃) / BAIq_2 (400 埃) / LiF (10 埃) / Al (1000 埃), 或者 CuPc (100 埃) / NPD (300 埃) / 所关心的材料 (300 埃) / Alq_3 (400 埃) / LiF (10 埃) / Al (1000 埃)。

[0384] 用于电子阻碍层的合适材料包括 mCBP, 它能够与许多发射层材料组合使用, 例如为 mCP 或 mCBP 的发射层主体和为化合物 1-5 中的一种的发射掺杂剂。参见表 3 和图 52。本申请涉及美国临时申请 No. 60/678, 170 (2005 年 5 月 6 日申请), 美国临时申请 No. 60/701, 929 (2005 年 7 月 25 日申请), 标题为 “IMPROVED STABILITY OLED MATERIALS AND DEVICES” 且代理案卷号为 10052/76103 的美国临时申请 (2005 年 9 月 20 日申请), 和标题为 “IMPROVED STABILITY OLED MATERIALS AND DEVICES” 且代理案卷号为 10052/76104 的美国实用新型申请 (2005 年 10 月 4 日申请)。这些申请的内容全部通过引用结合到本文中。

[0385] 因为绝对电子传导率或迁移率的测量值在不同实验室和其它实验条件间往往不同, 比较在同一实验装置中测量的两种材料的电子迁移率通常是更可靠的, 即, 一种新材料可以与迁移率值已经出版公开的普通参考材料如 Bphen 对比测试。所述相对测量可以按照在文献中报道的方法来进行, 例如: Yasuda, T. 等人, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41 (9): 5626-5629 (2002); Kulkarni, A. 等人, *Chem. Mater.*, 16: 4556-4573 (2004); Naka, S., *Applied Physics Letters*, 76 (2): 197-199 (2000); 和 Strohhriegl, P. 等人, *Adv. Mater.*, 14 (20): 1439-1452 (2002)。材料的载流子迁移率可以按照标准技术, 通过应用合适的实验技术如飞行时间 (time-of-flight) (TOF), 空间电荷限制的电流 (SCLC) 测量或场效应 (FE) 方法来估算。

[0386] 本领域技术人员将认识到可实现电子传导率反差并因此可用于本发明的材料的其它组合。如由举例性的组合所证实的, 电子阻碍层可以是与发射层主体相同的材料。

[0387] 总之, 电子阻碍层是在发射层和阴极之间的、显示出下列性能中的一个或多个的层:

[0388] a) 当与潜在地发射性的电子传输层如 Alq_3 组合用于 OLED 中时, 当给厚得多的 IMP 层提供足够高的电压时在电子传输层中产生发射。电子传输层不可以是当空穴被迫进入到电子传输层中时典型地发射光的材料。因此, 在一个实施方案中, 所述器件包括基本上由这样一种材料组成的有机层, 当所述材料用于其中第一有机层是 Alq_3 的类似器件中时, 增大第二有机层的厚度将引起从第一有机层中发光。

[0389] b) 电子阻碍材料可以具有比典型的和指定的空穴封闭材料如 Bphen、BA1q₂、HPT 或 BA1q 低或显著更低的相对电子迁移率和 / 或电子传导率。优选地, IMP 层具有不超过 Bphen 的电子迁移率的 0.001 的相对电子传导率, 优选具有不超过 Bphen 的电子迁移率的 0.0005 的相对电子传导率, 更优选具有不超过 Bphen 的电子迁移率的 0.0001 的相对电子传导率。

[0390] c) 所述电子阻碍材料可以是空穴传输材料, 即, 空穴迁移率大于电子迁移率的材料。因此, 在一个实施方案中, 所述器件包括基本上由空穴迁移率大于电子迁移率的材料如 TCTA、Irppz、NPD、TPD、mCP 和它们的衍生物组成的有机层。

[0391] d) 电子阻碍材料可以是双极性材料。因此, 在一个实施方案中, 所述器件包括基本上由双极性材料如 mCBP 组成的有机层。

[0392] 在一个优选实施方案中, 发射掺杂剂具有约 -5eV 或更高的 HOMO。在另一个优选实施方案中, 电子阻碍层材料的 HOMO 比发射掺杂剂的 HOMO 低至少约 0.5。参见图 62。在又一个优选实施方案中, 电子阻碍层材料的带隙大于发射掺杂剂的带隙。图 63a 和 63b 描述了具有示例性电子阻碍层的器件的能级图。

[0393] 在一个优选实施方案中, 所述电子阻碍层是纯的层。

[0394] 优选地, 所述电子阻碍层具有约 20 埃到约 75 埃的厚度, 优选具有约 50 埃的厚度。如果电子阻碍层太薄, 该层不能提供对电子流的连续阻碍。如果电子阻碍层太厚, 过大的厚度可能提供对电子流的太大的障碍, 并在第一有机层中导致激子形成。

[0395] 在一个实施方案中, 本发明提供了发射蓝光的器件。在一个优选的实施方案中, 发射掺杂剂在发射光谱中具有低于约 500nm, 优选低于 450nm 的峰。发射的光优选具有 ($X \leq 0.2$, $Y \leq 0.3$) 的 CIE 坐标。在一个具体的优选实施方案中, 发射掺杂剂是三 (N-2, 6-二甲基苯基-2-苯基咪唑), 在这里称作化合物 1。

[0396] 在一个优选的实施方案中, 所述器件相对于没有用于积聚电子的装置的其它等价的器件, 例如除电子阻碍层被电子传输层替代外其它等价的器件显示出提高效率。本发明的器件优选具有大于约 5% 的未改进的外量子效率。在优选的实施方案中, 相对于没有用于积聚电子的装置 (例如没有电子阻碍层) 的其它等价的器件, 所述器件显示出提高效率, 提高的电压, 和相同或更好的寿命。

[0397] 在另一个实施方案中, 所述 OLED 包括阳极; 阴极; 布置在阳极和阴极之间的有机发射层, 该有机发射层包括发射层主体和发射掺杂剂, 其中发射层主体的 HOMO 比发射掺杂剂的 HOMO 低至少约 0.5eV, 优选低约 0.5eV 到约 0.8eV; 布置在有机发射层和阴极之间的第一有机层; 布置在有机发射层和第一有机层之间并与两者直接接触的第二有机层, 其中所述第二有机层基本上由空穴传输材料或双极性材料组成。

[0398] 应该理解, 在这里描述的各种实施方案仅是作为实例, 并且不是为了限制本发明的范围。例如, 在不脱离本发明的精神的情况下, 在这里描述的许多材料和结构可以被其它材料和结构取代。应该理解, 关于本发明为什么发挥作用的各理论并不是意图是限制性的。

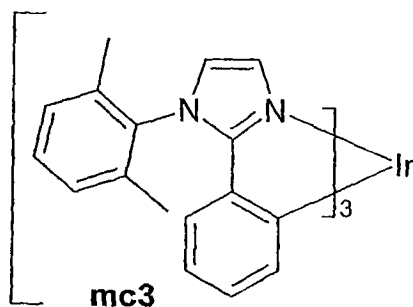
[0399] 材料定义

[0400] 在这里使用的一些缩写是指如下材料:

[0401] CBP: 4,4'-N,N'-二吡唑-联苯

[0402] m-MTDATA 4,4',4''-三(3-甲基苯基苯基氨基)三苯基胺

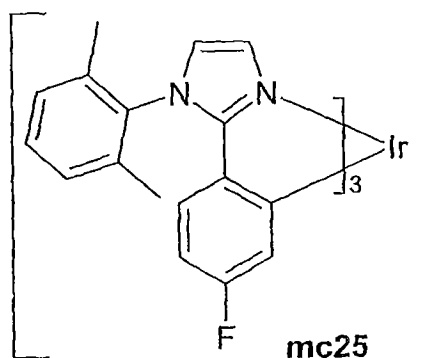
- [0403] Alq₃:三(8-羟基喹啉)铝
- [0404] Bphen:4,7-二苯基-1,10-菲咯啉
- [0405] n-Bphen:n-掺杂的Bphen(用锂掺杂)
- [0406] F₄-TCNQ:四氟-四氰基-二甲基苯醌
- [0407] p-MTDATA:p-掺杂的m-MTDATA(用F₄-TCNQ掺杂)
- [0408] Ir(ppy)₃:三(2-苯基吡啶)合铱
- [0409] Ir(ppz)₃:三(1-苯基吡唑根,N,C(2'))合铱(III)
- [0410] BCP:2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉
- [0411] TAZ:3-苯基-4-(1'-萘基)-5-苯基-1,2,4-三唑
- [0412] CuPc:铜酞菁
- [0413] ITO:氧化铟锡
- [0414] NPD:N,N'-二苯基-N,N'-二(1-萘基)-联苯胺
- [0415] TPD:N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-联苯胺
- [0416] HPT:2,3,6,7,10,11-六苯基苯并[9,10]菲
- [0417] BA1q:双(2-甲基-8-羟基喹啉根).4-苯基苯酚根合铝(III)
- [0418] mCP:1,3-N,N-二吡唑-苯
- [0419] DCM:4-(二氰基亚乙基)-6-(4-二甲基氨基苯乙烯基)-2-甲基-4H-吡喃
- [0420] DMQA:N,N'-二甲基喹吖啶酮
- [0421] PEDOT:PSS:聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)与聚苯乙烯磺酸盐(PSS)的水性分散体
- [0422] 实施例
- [0423] 现在将描述本发明的具体的代表性实施方案,包括这样的实施方案可以如何被制备。应该理解,所述的具体的方法、材料、条件、工艺参数、装置等不必然地限制本发明的范围。
- [0424] 实施例1 面-mc3的合成
- [0425]



[0426] 在50mL施伦克(Schlenk)管式烧瓶中加入N-(2,6-二甲基苯基)-2-苯基咪唑(5.30g,21mmol)和三乙酰丙酮铱(III)(1.96g,4.0mmol)。反应混合物在氮气氛围中搅拌并在240℃加热48小时。在冷却后,固化的混合物首先用无水乙醇洗涤,然后用己烷洗涤。残余物进一步通过硅胶柱纯化,得到面-mc3(3.10g)。产物进一步通过真空升华纯化。¹H和MS结果证实是所需的化合物。发射的λ_{最大}=476,504nm(CH₂Cl₂溶液,在室温下),CIE=(0.21,0.43),E_{ox}=0.05V,在E_{pc}=-2.85V(对Fc⁺/Fc,在0.10M的ⁿBu₄NPF₆溶液(DMF)中,采用Pt工作电极和辅助电极和非水Ag/Ag⁺参比电极,和100mVs⁻¹的扫描速率)下不可逆还原。

[0427] 实施例 2 面 -mc25 的合成

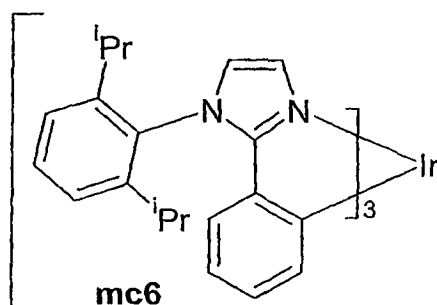
[0428]



[0429] 在 50mL 施伦克管式烧瓶中加入 N-(2,6-二甲基苯基)-2-(4-氟苯基)咪唑 (8.50g, 32mmol) 和三乙酰丙酮铱 (III) (3.14g, 6.4mmol)。反应混合物在氮气氛中搅拌并在 240℃ 加热 48 小时。在冷却后,固化的混合物首先用无水乙醇洗涤,然后用己烷洗涤。残余物进一步通过硅胶柱纯化,得到面 -mc25 (1.60g)。产物进一步通过真空升华纯化。¹H 和 MS 结果证实是所需的化合物。发射的 $\lambda_{\text{最大}} = 456, 486\text{nm}$ (CH_2Cl_2 溶液, 在室温下), CIE = (0.20, 0.32)。

[0430] 实施例 3 面 -mc6 的合成

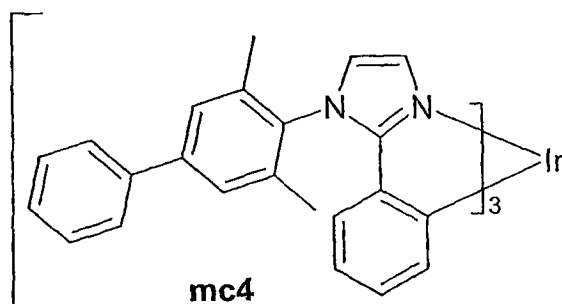
[0431]



[0432] 在 50mL 施伦克管式烧瓶中加入 N-(2,6-二异丙基苯基)-2-苯基咪唑 (7.60g, 25mmol), 三乙酰丙酮铱 (III) (2.45g, 5.0mmol) 和十三烷 (1mL)。反应混合物在氮气氛中搅拌并在 240℃ 加热 48 小时。在冷却后,固化的混合物首先用无水乙醇洗涤,然后用己烷洗涤。残余物进一步通过硅胶柱纯化,得到面 -mc6 (1.5g)。产物进一步通过真空升华纯化。¹H 和 MS 结果证实是所需的化合物。发射的 $\lambda_{\text{最大}} = 476, 504\text{nm}$ (CH_2Cl_2 溶液, 在室温下), CIE = (0.22, 0.43)。

[0433] 实施例 4 面 -mc4 的合成

[0434]

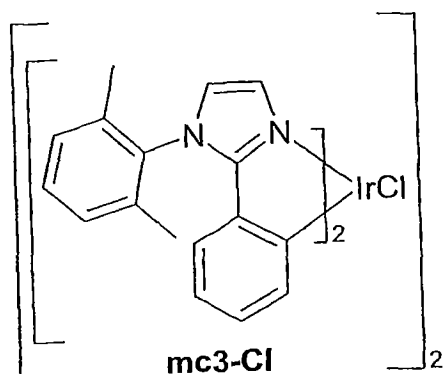


[0435] 在两颈 50mL 圆底烧瓶中加入 N-(2,6-二甲基-4-苯基苯)-2-苯基咪唑 (4.95g,

15.3mmol) 和三乙酰丙酮铱 (III) (1.25g, 2.54mmol)。反应混合物在轻度氮气吹扫下搅拌并在 230℃ 加热 20 小时。在冷却之后,固化的混合物用二氯甲烷溶解,转移到 100mL 烧瓶中,然后在避光条件下蒸发。残余物进一步通过使用 20% EtOAc/ 己烷作为洗脱剂的硅胶(用三乙胺处理过)色谱法纯化,得到面 -mc4 (~ 1.0g)。这一产物然后从乙醚中重结晶。掺杂剂升华的尝试因为化合物的热性质而不成功。¹H 和 MS 结果证实了化合物的结构。发射的 $\lambda_{\text{最大}} = 475,505\text{nm}$ (二氯甲烷溶液,在室温下), $\text{CIE} = (0.20, 0.41)$, $E_{\text{ox}} = 0.05\text{V}$, 在 $E_{\text{pc}} = -2.9\text{V}$ (对 Fc^+/Fc , 在 0.10M 的 Bu_4NPF_6 溶液 (DMF) 中,采用 Pt 工作电极和辅助电极和非水 Ag/Ag^+ 参比电极,和 100mVs^{-1} 的扫描速率) 下准可逆还原。

[0436] 实施例 5 mc3-Cl 的合成

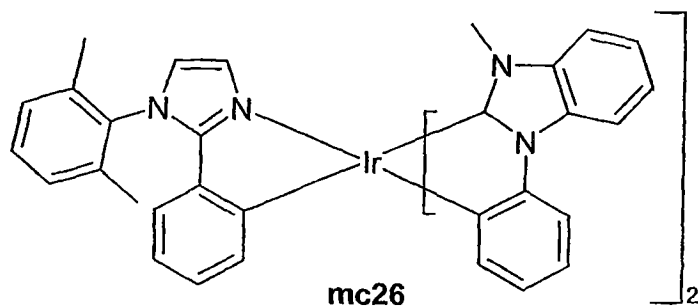
[0437]



[0438] 在 50ml 圆底烧瓶中加入 1.26g 2-苯基-3-(2,6-二甲基苯基)-咪唑啉, 938mg IrCl_3 , 以及 2-乙氧基乙醇 (24mL) 和水 (6mL) 的混合物。反应混合物在 100℃ 加热 24 小时。反应混合物被冷却到环境温度, 并且通过过滤分离所需的产物。

[0439] 实施例 6 mc26 的合成

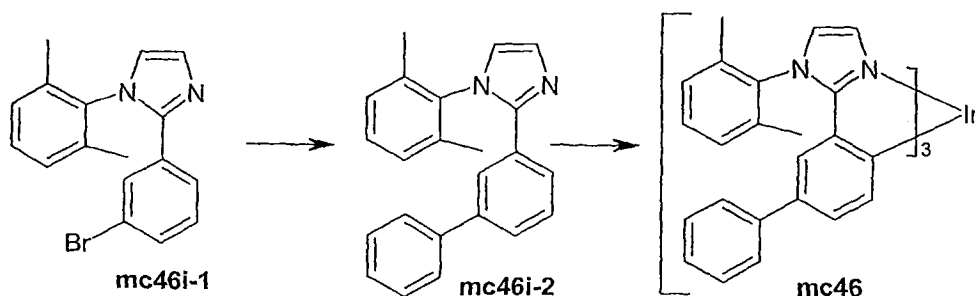
[0440]



[0441] 在 25ml 圆底烧瓶中加入 57mg 氧化银 (I), 82mg 1-(3,4-二甲基苯基)-3-甲基-苯并咪唑碘化物, 118mg hi1 和 10mL 二氯乙烷。在用铝箔避光保护的同时, 反应在氮气氛围中在黑暗中搅拌和用加热罩在 75℃ 加热 6 小时。将反应混合物冷却到环境温度并在减压下浓缩。进行通过赛力特硅藻土的过滤, 使用二氯甲烷作为洗脱剂, 以除去银 (I) 盐。获得一种黄色溶液, 并通过使用二氯甲烷作为洗脱剂的、在硅胶上的快速柱色谱法进一步纯化, 分离出所需的产物。

[0442] 实施例 7 面 -mc46 的合成

[0443]



[0444] 步骤 1

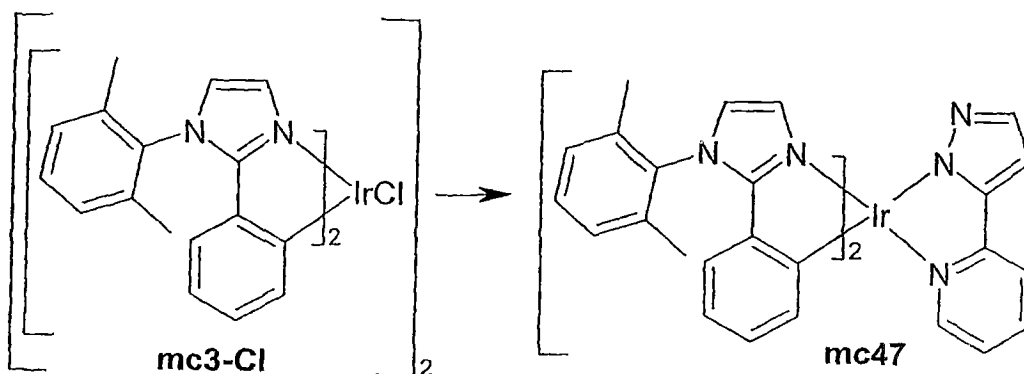
[0445] 在圆底烧瓶中加入 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (134mg, 0.6mmol), mc46i-1 (7.86g, 24mmol), 苯基硼酸 (3.7g, 28.8mmol), K_2CO_3 的 2M 溶液 (32.4ml), 三苯基膦 (630mg, 2.4mmol) 和 50mL 二甲氧基乙烷的溶液。将反应混合物加热至回流保持 17 小时。然后混合物用水稀释, 并且水层用 EtOAc 萃取。有机层用盐水洗涤并干燥 (MgSO_4)。在除去溶剂后, 残余物通过硅胶柱色谱 (在己烷中的 10% EtOAc) 纯化, 得到 mc46i-2 (7g, 90%)。

[0446] 步骤 2

[0447] 在两颈 50mL 圆底烧瓶中加入 mc46i-2 (1g, 3mmol) 和三乙酰丙酮铱 (III) (377mg, 0.77mmol)。反应混合物在轻度氮气吹扫下搅拌并在 200℃ 加热 20 小时。在冷却之后, 固化的混合物用二氯甲烷溶解, 转移到 100mL 烧瓶中, 然后在避光条件下蒸发。残余物进一步通过使用 20% EtOAc/ 己烷作为洗脱剂的硅胶 (用三乙胺处理过) 色谱法纯化, 得到面-mc46 (338mg)。¹H 和 MS 结果证实了化合物的结构。发射的 $\lambda_{\text{最大}} = 481\text{nm}, 511\text{nm}$ (二氯甲烷溶液, 在室温下), CIE = (0.21, 0.46), E_{ox} = 0.09V, 在 E_{pc} = -3.1V 下 (对 Fc⁺/Fc, 在 0.10M 的 Bu₄NPF₆ 溶液 (DMF) 中, 采用 Pt 工作电极和辅助电极和非水 Ag/Ag⁺ 参比电极, 和 100mVs⁻¹ 的扫描速率) 不可逆还原。

[0448] 实施例 8mc47 的合成

[0449]

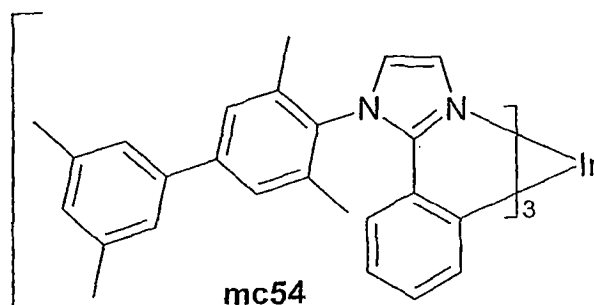


[0450] 在 50mL 圆底烧瓶中加入 mc3-Cl (162mg, 1.12mmol), 三氟甲磺酸银 (576mg, 2.24mmol), 10ml 甲醇和 10ml 二氯甲烷。反应混合物在室温搅拌 2 小时。过滤反应混合物并将滤液浓缩到干。将残余物转移到 50mL 圆底烧瓶中, 向其中加入 2-吡啶基吡啶 (325mg, 2.24mmol), 氢化钠 (94.2mg, 在矿物油中, 60% 含量, 2.35mmol) 和 20ml 无水乙腈。反应混合物在轻度氮气吹扫下搅拌并在 81°C 加热 20 小时。在冷却后, 将反应混合物浓缩到干。残余物进一步通过硅胶 (用三乙胺处理过) 色谱法, 使用 40% EtOAc/ 二氯甲烷作为洗脱剂纯化, 得到 mc47 (700mg)。¹H 和 MS 结果证实了化合物的结构, 发射的 $\lambda_{\text{最大}} = 467, 494\text{nm}$ (二氯甲烷溶液, 在室温下), CIE = (0.20, 0.40), E_{ox} = 0.38V(i), 在 E_{pc} = -3.06V 下 (对 Fc^{+/0} 参考电极)。

Fc, 在 0.10M 的 $\text{Bu}^n_4\text{NPF}_6$ 溶液 (DMF) 中, 采用 Pt 工作电极和辅助电极和无水 Ag/Ag^+ 参比电极, 和 100mVs^{-1} 的扫描速率) 不可逆还原。

[0451] 实施例 9 mc54 的合成

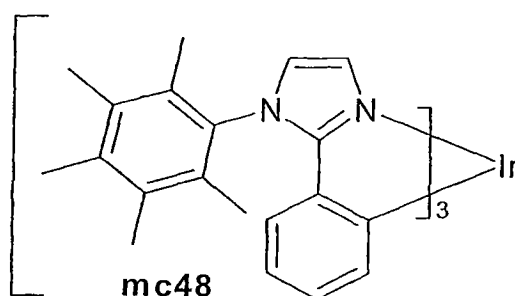
[0452]



[0453] 在单口 50mL 圆底烧瓶中加入 N-(2,6-二甲基-4-(3,5-二甲基苯基)苯)-2-苯基咪唑 (4.5g, 12.8mmol) 和三乙酰丙酮铱 (III) (1.57g, 3.2mmol)。反应混合物在氮气氛下搅拌并在 200°C 加热 60 小时。在冷却后, 固化的混合物用二氯甲烷溶解, 并通过使用 20% 二氯甲烷/己烷作为洗脱剂的硅胶 (用三乙胺处理过) 色谱法纯化。除去溶剂, 然后从二氯甲烷/甲醇中重结晶产物, 过滤得到 1.4 克产物。将该材料在热的乙酸乙酯中淤浆化, 然后过滤, 得到 1.2 克亮黄色固体。将该材料进一步通过升华纯化。 ^1H 和 MS 结果证实了化合物的结构。发射的 $\lambda_{\text{最大}} = 476\text{nm}$ (二氯甲烷溶液, 在室温下), $\text{CIE} = (0.23, 0.43)$ 。

[0454] 实施例 10 mc48 的合成

[0455]



[0456] 步骤 1

[0457] 在单口 3000mL 圆底烧瓶中加入五甲基苯 (61.2g, 0.414mol) 和 1L 二氯甲烷。混合物在冰浴中冷却, 然后分批添加四氟硼酸硝鎓 (50g, 0.376mol)。允许混合物升温至室温并搅拌 16 小时。将反应在冰浴中冷却, 然后用 1 升水猝灭。分离两层, 并将有机层用硫酸镁干燥和过滤。通过旋转蒸发除去溶剂, 并通过蒸馏纯化产物。

[0458] 步骤 2

[0459] 在单口 2000mL 圆底烧瓶中加入 50 克 1-硝基-2,3,4,5,6-五甲基苯和 1000mL 甲醇。然后添加 50g 氯化铵和 200ml 水的溶液。然后分批添加锌粉 (50g)。将混合物搅拌 20 小时。过滤出固体, 并从母液中除去溶剂。将产物通过硅胶柱纯化, 使用二氯甲烷作为洗脱剂。将好的级分合并, 得到五甲基苯胺白色固体。

[0460] 步骤 3

[0461] 在单口 1000mL 圆底烧瓶中加入五甲基苯胺 (36g, 0.221mol), 40% 乙二醛水溶液 (40g, 0.221mol) 和 300ml 甲醇。将混合物在室温搅拌 20 小时, 然后添加苯甲醛 (47g,

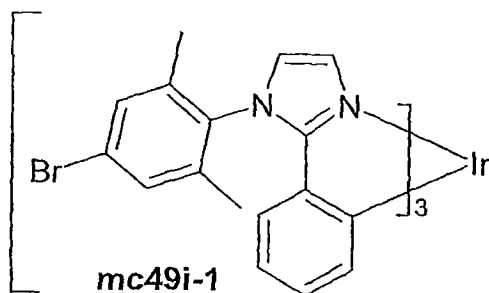
0.442mol) 和氯化铵 (23.6g, 0.442mmol)。将混合物加热回流 1 小时, 然后添加 30mL 磷酸。将反应加热回流 24 小时, 然后自然冷却到室温。通过旋转蒸发除去甲醇。添加乙酸乙酯 (500mL), 并用氢氧化钠和水调节混合物至碱性。分离两层, 有机层用盐水洗涤, 用硫酸镁干燥, 和除去溶剂。混合物通过硅胶柱纯化, 使用 80% 己烷 / 乙酸乙酯至 50% 己烷 / 乙酸乙酯梯度物作为洗脱剂。将好的级分合并, 并通过旋转蒸发除去溶剂。固体进一步通过真空蒸馏纯化, 得到 N-(2,3,4,5,6- 五甲基苯)-2- 苯基咪唑。

[0462] 步骤 4

[0463] 在单口 50mL 圆底烧瓶中加入 N-(2,3,4,5,6- 五甲基苯)-2- 苯基咪唑 (5.5g, 18.9mmol) 和三乙酰丙酮铱 (III) (2.3g, 4.7mmol)。反应混合物在轻度氮气吹扫下搅拌并在 200℃ 加热 60 小时。在冷却后, 固化的混合物用二氯甲烷溶解, 然后通过硅胶 (用三乙胺处理过) 色谱法, 使用二氯甲烷作为洗脱剂纯化。将好的级分合并和蒸发。将该材料溶于二氯甲烷中, 然后通过硅胶柱色谱 (用三乙胺处理过), 使用 50% 二氯甲烷 / 己烷作为洗脱剂进行分离。从氯苯和己烷中重结晶产物, 得到 0.85 克 mc48, 为亮黄色固体。进一步通过升华纯化该材料。¹H 和 MS 结果证实了化合物的结构。发射的 $\lambda_{\text{最大}} = 476\text{nm}$ (二氯甲烷溶液, 在室温下), CIE = (0.23, 0.43)。

[0464] 实施例 11 mc49i-1 的合成

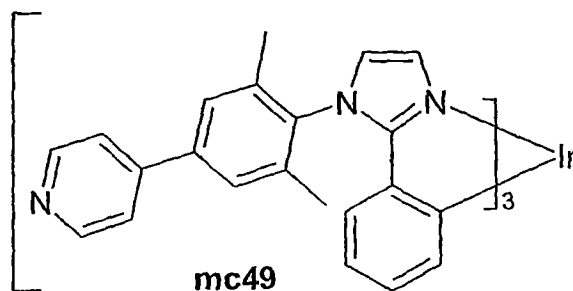
[0465]



[0466] 在单口 50mL 圆底烧瓶中加入 N-(2,6- 二甲基 -4- 溴苯)-2- 苯基咪唑 (3.0g, 9.2mmol) 和三乙酰丙酮铱 (III) (1.12g, 2.3mmol)。反应混合物在轻度氮气吹扫下搅拌并在 200℃ 加热 48 小时。在冷却后, 固化的混合物用二氯甲烷溶解, 然后通过硅胶 (用三乙胺处理过) 色谱法, 使用 20% 二氯甲烷 / 己烷作为洗脱剂纯化。将好的级分合并, 并通过旋转蒸发除去溶剂。然后从二氯甲烷 / 甲醇中重结晶产物, 并过滤, 得到 0.17 克面 -mc49i-1。

[0467] 实施例 12 mc49 的合成

[0468]

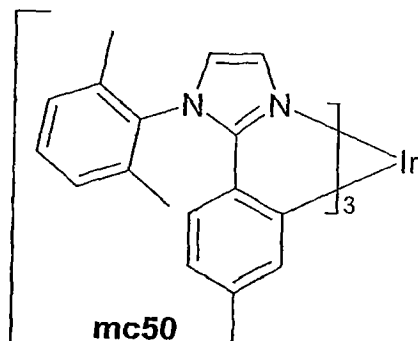


[0469] 在单口 100mL 圆底烧瓶中加入 mc49i-1 (0.15g, 0.13mmol), 4- 吡啶硼酸 (0.06g, 0.039mmol), 乙酸钯 (2mg, $9 \times 10^{-6}\text{mol}$), 三苯基膦 (10mg, $4 \times 10^{-5}\text{mol}$), 碳酸钾 (0.14g, 1mmol), 20ml 1,2- 二甲氧基乙烷, 和 10ml 水。将混合物加热回流 6 小时, 然后自然冷却到室

温。混合物用二氯甲烷和水萃取。有机层用硫酸镁干燥和过滤。除去溶剂,产物使用 95% 乙酸乙酯 / 甲醇作为洗脱剂,通过硅胶柱(用三乙胺处理过)纯化。从二氯甲烷 / 己烷中重结晶产物。

[0470] 实施例 13 mc50 的合成

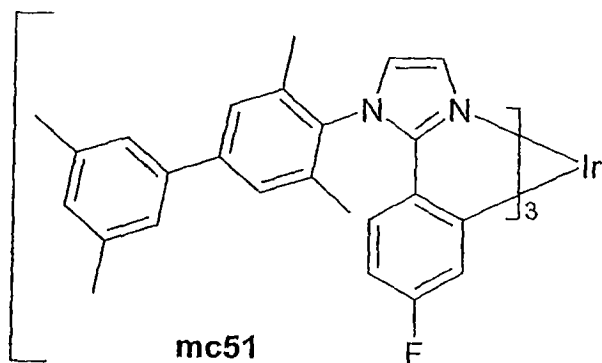
[0471]



[0472] 在 50ml 圆底烧瓶中加入 N-(2,6-二甲基苯基)-2-对甲苯基咪唑 (4.50g, 19mmol) 和三乙酰丙酮铱 (III) (1.87g, 3.81mmol)。反应混合物在轻度氮气吹扫下搅拌并在沙浴中在 200℃ 加热 96 小时。在冷却之后,固化的混合物用二氯甲烷溶解,转移到 100mL 烧瓶中,然后在避光条件下蒸发。残余物进一步通过硅胶(用三乙胺处理过)色谱法,使用 10% 二氯甲烷 / 己烷作为洗脱剂纯化,得到面-三 [N-(2,6-二甲基苯基)-2-对甲苯基咪唑] 合铱 (III) (1.2g)。然后从二氯甲烷 / 己烷中重结晶该产物,得到 0.80g 黄色晶体。产物升华,得到 0.42g 黄色晶体。NMR 和 MS 结果证实了化合物的结构。发射的 $\lambda_{\text{最大}} = 472,502\text{nm}$ (二氯甲烷溶液,在室温下), CIE = (0.21, 0.40), $T_g = 363.8^\circ\text{C}$, $E_{\text{ox}} = 0.04\text{V}$, E_{red} = 未测出 (对 Fc^+/Fc , 在 0.10M 的 Bu_4NPF_6 溶液 (DMF) 中,采用 Pt 工作电极和辅助电极和非水 Ag/Ag^+ 参比电极,和 100mVs^{-1} 的扫描速率)。

[0473] 实施例 14 mc51 的合成

[0474]



[0475] 步骤 1

[0476] 将 55.0g (275mmol) 4-溴-2,6-二甲基苯胺和 39.0g 乙二醛 (40% 溶液, 275mmol) 在 1L 圆底烧瓶中在 500mL 甲醇中搅拌 16 小时。然后添加 68.3g 4-氟苯甲醛 (550mmol) 和 29.4g (550mmol) 氯化铵,并将混合物回流 2 小时。用 10 分钟滴加 38.5mL 磷酸 (85%), 并将混合物继续回流 18 小时。然后蒸发除去混合物的甲醇,并将残余物倾倒在 700mL 水中。添加 50% NaOH 直到 pH = 9 为止,混合物然后用乙酸乙酯在分液漏斗中萃取三次。合并的有机层用无水 MgSO_4 干燥,过滤和蒸发溶剂,得到深颜色的残余物。使用 20% 乙酸乙酯 / 己

烷-30%乙酸乙酯/己烷的梯度物,在大的二氧化硅柱上纯化该配位体。蒸发除去产品级分的溶剂,残余物通过 kugelrohr 蒸馏法进行蒸馏。得到的产物从己烷中重结晶,得到 12.5g N-(4-溴-2,6-二甲基苯基)-2-(4-氟苯基)咪唑,为纯白色固体。经过 MS 证实。

[0477] 步骤 2

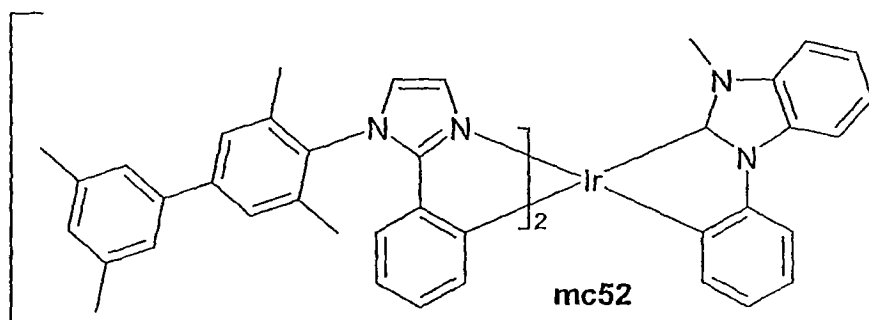
[0478] 8.5g(24.6mmol)N-(4-溴-2,6-二甲基苯基)-2-(4-氟苯基)咪唑, 4.43g(29.5mmol)3,5-二甲基苯基硼酸,0.17g(0.74mmol)乙酸钯(II),9.17g(66.5mmol)碳酸钾和 0.65g(2.46mmol)三苯基膦在 350mL 1,2-二甲氧基乙烷和 130mL 水中在 N₂气氛下回流 18 小时。然后将冷却的混合物转移到分液漏斗中,在此除去水。然后向有机物中加入乙酸乙酯,并从中萃取。有机层用无水 MgSO₄干燥,过滤和蒸发掉溶剂,得到浅色残余物。残余物然后在硅胶柱上使用 50%乙酸乙酯/己烷作为洗脱剂纯化。纯的级分蒸发除去溶剂,固体物用己烷收集在漏斗上,得到 8.34g N-(2,6-二甲基-4-{3,5-二甲基苯基}苯基)-2-(4-氟苯基)咪唑,为浅白色固体。经过 MS 证实。

[0479] 步骤 3

[0480] 在 50ml 圆底烧瓶中加入 N-(2,6-二甲基-4-{3,5-二甲基苯基}苯基)-2-(4-氟苯基)咪唑 (6.30g,17mmol) 和三乙酰丙酮铱(III) (1.67g,3.48mmol)。反应混合物在轻度氮气吹扫下搅拌并在沙浴中在 180℃加热 48 小时。在冷却之后,固化的混合物用二氯甲烷溶解,转移到 100mL 烧瓶中,然后在避光情况下蒸发。残余物进一步通过硅胶(用三乙胺处理过)色谱法使用 20%二氯甲烷/己烷作为洗脱剂纯化,得到面-三[N-(2,6-二甲基-4-{2,5-二甲基苯基}苯基)-2-(4-氟苯基)咪唑]合铱(III),产量 1.7g。重复该色谱法,得到 1.13g 产物。产物然后从二氯甲烷/己烷中重结晶,从二氯甲烷/甲醇中重结晶和最后从二氯甲烷/己烷中重结晶,得到 0.75g mc51,为黄色固体。产品的升华产生可忽略量的纯化物质,因为在该过程中固体物变成熔体并分解。NMR 和 MS 结果证实了化合物的结构。发射的 $\lambda_{\text{最大}} = 454,786\text{nm}$ (二氯甲烷溶液,在室温下),CIE = (0.19,0.33)。

[0481] 实施例 15 mc52 的合成

[0482]



[0483] 步骤 1

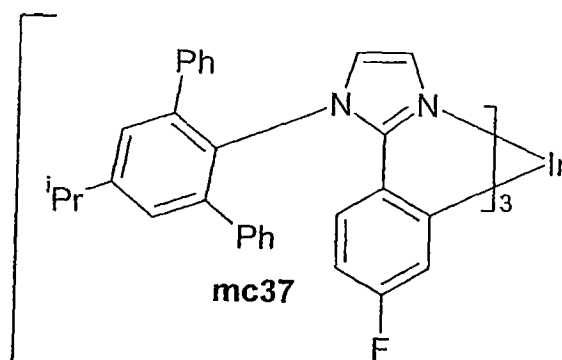
[0484] 向 100ml 圆底烧瓶中添加 5.0g(14.2mmol)N-(2,6-二甲基-4-(3,5-二甲基苯基)苯基)-2-苯基咪唑和在 50ml 2-甲氧基乙醇和 10mL 水中的 2.55g(7.1mmol)氯化铱六水合物。将混合物在 N₂气氛下回流 17 小时。然后冷却混合物,并将固体物收集在过滤器上,然后用甲醇和己烷漂洗。所获得的氯桥接的二聚物的量是 6.32g,并且在没有进一步纯化的情况下用于下一步骤中。

[0485] 步骤 2

[0486] 在 100mL 圆底烧瓶中, 将 3.0g (1.62mmol) 氯桥连的二聚物溶解在 60mL 1,2-二氯乙烷中。然后添加 1.12g (4.83mmol) 氧化银, 并将混合物在 N_2 气氛下回流 10 分钟。将 1.08g (3.22mmol) 1-苯基-3-甲基苯并咪唑碘化物添加到混合物中, 并将混合物加热回流 1 分钟, 随后冷却。然后过滤混合物, 并且固体物用二氯甲烷漂洗。然后蒸发滤液, 残余物在硅胶柱 (用三乙胺处理过) 上使用 40% 二氯甲烷 / 己烷纯化。蒸发除去纯的级分的溶剂, 并且固体物从二氯甲烷 / 己烷中重结晶, 得到 ~ 1.8g 经 - 双 [N-(2,6-二甲基-4-{2,5-二甲基苯基} 苯基)-2-苯基咪唑]-N-苯基-3-甲基苯并咪唑合铱 (III)。固体物然后在石英室中在 1.5L 乙腈中搅拌, 并在 N_2 气氛下在 rayonet 中用 254nm UV 光进行光致异构化。在 72 小时后, 至面式异构体的光致异构化完成, 给出 mc52。

[0487] 实施例 16 mc37 的合成

[0488]



[0489] 步骤 1

[0490] 将在 EtOH (400mL) 中的 2,6-二溴-4-异丙基苯胺 (87.9g, 0.3mol) 用 40% 乙二醛水溶液 (43.5g, 0.3mol) 在室温下处理过夜。形成深棕色混合物。添加在 200mL H_2O 中的 NH_4Cl (32.1g, 0.6mol), 随后添加 4-氟苯甲醛 (63.6g, 0.6mol)。将所得混合物回流 2 小时。用 10 分钟的时间添加 H_3PO_4 (42mL, 85%)。混合物然后在回流下搅拌 4 天。在除去大部分的 EtOH 后, 将深颜色的残余物倾倒在冰 (300g) 上, 然后用 50% KOH 水溶液中和到 pH9 (约 90mL)。所得混合物用 EtOAc 萃取。合并有机相, 用 $NaHCO_3$ 溶液洗涤一次, 然后干燥 (Na_2SO_4)。除去溶剂, 残余物在 Aldrich Kugelrohr 上蒸馏, 首先在 135°C 除去任何低沸点杂质, 然后在 210°C 收集馏分。所得粗产物可以进一步通过使用 EtOAc / 己烷 (1 : 4) 作为洗脱剂的硅胶柱纯化。产量是 8.0g。所述配位体由 GC-MS 证实。

[0491] 步骤 2

[0492] 向 500mL 圆底烧瓶中添加上述苯基咪唑 (8.0g, 18mmol), 苯基硼酸 (5.4g, 44mmol), 乙酸钯 (II) (0.25g, 1.1mmol), 三苯基膦 (1.2g, 4.4mmol), 碳酸钠 (12.6g, 119mmol), 200mL DME 和 100mL 水。加热反应至回流, 并在氮气气氛下搅拌 12 小时。混合物用乙酸乙酯萃取, 然后进一步用硅胶柱纯化。产量是 5.2g。所述配位体由 GC-MS 证实。

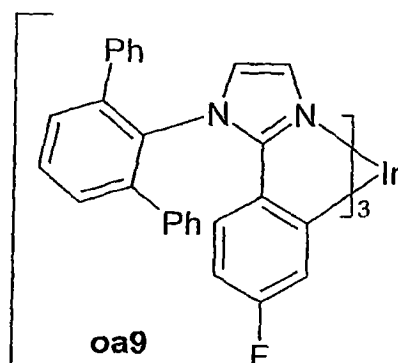
[0493] 步骤 3

[0494] 将 N-(2,6-二苯基-4-异丙基苯基)-2-(4-氟苯基)咪唑 (0.43g, 1.0mmol) 和三乙酰丙酮铱 (III) (0.12g, 0.25mmol) 添加到含有 5mL 乙二醇的烧瓶中。将反应混合物加热至回流, 并在氮气气氛下搅拌 24 小时。在冷却后, 将形成的沉淀物过滤, 并用乙醇洗涤。残余物用 CH_2Cl_2 萃取, 并进一步通过硅胶柱纯化, 得到面 - 三 [N-(2,6-二苯基-4-异丙基苯基)-2-(4-氟苯基)咪唑] 合铱 (III) (0.15g)。 1H NMR 结果证实是所需的化合物。发射

的 $\lambda_{\text{最大}} = 460, 490\text{nm}$, $\text{CIE} = (0.20, 0.34)$, $E_{\text{ox}} = 0.18\text{V}(\text{r})$, $E_{\text{red}} = -3.00\text{V}(\text{q})$ (对 Fc^+/Fc)。

[0495] 实施例 17 oa9 的合成

[0496]



[0497] 步骤 1

[0498] 将在 EtOH (400mL) 中的 2,6-二溴苯胺 (87.9g, 0.3mol) 用 40% 乙二醛水溶液 (43.5g, 0.3mol) 在室温下处理过夜。形成深棕色混合物。添加在 200mL H_2O 中的 NH_4Cl (32.1g, 0.6mol), 随后添加 4-氟苯甲醛 (63.6g, 0.6mol)。将所得混合物回流 2 小时。用 10 分钟时间添加 H_3PO_4 (42mL, 85%)。混合物然后在回流下搅拌 4 天。在除去大部分的 EtOH 后, 将深颜色的残余物倾倒在冰 (300g) 上, 然后用 50% KOH 水溶液中和到 pH9 (约 90mL)。所得混合物用 EtOAc 萃取。合并有机相, 用 NaHCO_3 溶液洗涤一次, 然后干燥 (Na_2SO_4)。除去溶剂, 残余物在 Aldrich Kugelrohr 上蒸馏, 首先在 135°C 除去任何低沸点杂质, 然后在 220°C 收集馏分。所得粗产物可以进一步通过硅胶柱用 $\text{EtOAc}/$ 己烷 (1 : 4) 作为洗脱剂纯化。产量是 7.5g。所述配位体由 GC-MS 证实。

[0499] 步骤 2

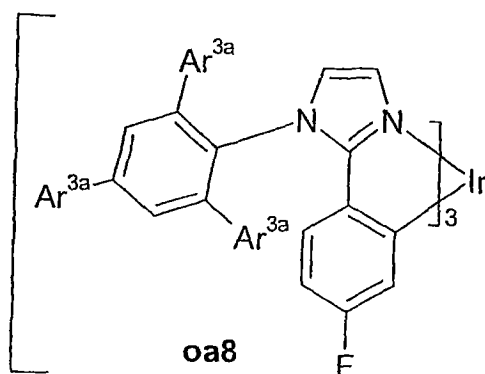
[0500] 向 500mL 圆底烧瓶中加入上述苯基咪唑 (7.5g, 19mmol), 苯基硼酸 (6.1g, 50mmol), 乙酸钯 (II) (0.28g, 1.25mmol), 三苯基膦 (1.3g, 5.0mmol), 碳酸钠 (14.3g, 135mmol), 200mL DME 和 100mL 水。加热反应至回流, 并在氮气氛围下搅拌 12 小时。混合物用乙酸乙酯萃取, 并进一步通过硅胶柱纯化, 得到 5.0g 所需的配位体, 它的结构由 GC-MS 证实。

[0501] 步骤 3

[0502] 将 N-(2,6-二苯基苯基)-2-(4-氟苯基)咪唑 (3.9g, 10mmol) 和三乙酰丙酮铱 (III) (1.2g, 2.5mmol) 添加到含有 40mL 乙二醇的烧瓶中。将反应混合物加热至回流, 并在氮气氛围下搅拌 24 小时。在冷却后, 过滤所形成的沉淀物, 并用乙醇洗涤。残余物用 CH_2Cl_2 萃取, 并进一步通过硅胶柱纯化, 得到 oa9 (2.3g)。 ^1H NMR 证实了该结构。 $\lambda_{\text{最大发射}} = 462, 492\text{nm}$, $\text{CIE} = (0.21, 0.36)$ 。

[0503] 实施例 18 oa8 的合成

[0504]



[0505] $\text{Ar}^{3a} = 4\text{-异丙基苯基}$

[0506] 步骤 1

[0507] 将在 EtOH(500mL) 中的 2,4,6-三溴苯胺 (98.9g, 0.3mol) 用 40% 乙二醛水溶液 (43.5g, 0.3mol) 在室温下处理过夜。形成深棕色混合物。添加固体 NH_4Cl (32.1g, 0.6mol), 随后添加 4-氟苯甲醛 (63.6g, 0.6mol)。将所得混合物回流 2 小时。用 10 分钟时间添加 H_3PO_4 (42mL, 85%)。然后将混合物在回流下搅拌 4 天。在除去大部分的 EtOH 后, 将深颜色的残余物倾倒在冰 (300g) 上, 并用 50% KOH 水溶液中和到 pH9 (约 90mL)。所得混合物用 EtOAc 萃取。合并有机相, 用 NaHCO_3 溶液洗涤一次, 并干燥 (Na_2SO_4)。除去溶剂, 残余物在 Aldrich Kugelrohr 上蒸馏, 首先在 135°C 除去任何低沸点杂质, 然后在 240°C 收集馏分。所得粗产物可以进一步通过硅胶柱用 EtOAc/己烷 (1 : 4) 作为洗脱剂纯化。产量是 3.0g。所述配位体由 GC-MS 证实。

[0508] 步骤 2

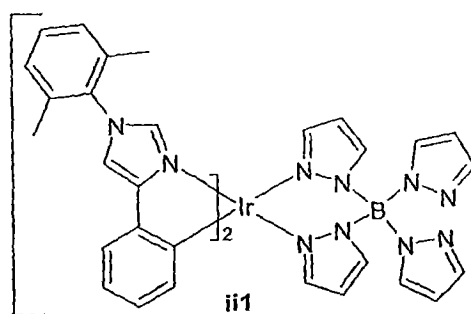
[0509] 向 500mL 圆底烧瓶中添加上述苯基咪唑 (4.0g, 8.5mmol), 4-异丙基苯基硼酸 (5.0g, 30.5mmol), 乙酸钯 (II) (0.17g, 0.76mmol), 三苯基膦 (0.79g, 0.30mmol), 碳酸钠 (8.73g, 82mmol), 200mL DME 和 100mL 水。加热反应至回流, 并在氮气氛下搅拌 12 小时。混合物用乙酸乙酯萃取, 并进一步通过硅胶柱纯化。产量是 4.0g。所述配位体由 GC-MS 证实。

[0510] 步骤 3

[0511] 将 N-(2,4,6-三(4-异丙基苯基)苯基)-2-(4-氟苯基)咪唑 (3.3g, 5.6mmol) 和三乙酰丙酮铱 (III) (0.68g, 1.4mmol) 添加到含有 40mL 乙二醇的烧瓶中。加热反应混合物至回流, 并在氮气氛下搅拌 24 小时。在冷却后, 过滤所形成的沉淀物, 并用乙醇洗涤。残余物用 CH_2Cl_2 萃取, 并进一步通过硅胶柱纯化, 得到 oa8 (1.0g)。 ^1H NMR 结果证实是所需的化合物。 $\lambda_{\text{最大发射}} = 460, 490\text{nm}$, $\text{CIE} = (0.20, 0.35)$, $E_{\text{ox}} = 0.24\text{V}$, $E_{\text{red}} = -2.80\text{V}(\text{q})$ (对 Fc^+/Fc , 在 0.10M 的 Bu_4NPF_6 溶液 (DMF) 中, 采用 Pt 工作电极和辅助电极和非水性 Ag/Ag^+ 参比电极, 和 100mVs^{-1} 的扫描速率)。

[0512] 实施例 19 iii1 的合成

[0513]



[0514] 步骤 1

[0515] 向 250ml 烧瓶中加入 4-苯基咪唑 (7.08g, 49.12mmol), 2-碘代-间二甲苯 (9.5g, 40.93mmol), 铜 (5.721g, 90.046mmol), 18-冠-6 (1.081g, 4.09mmol), K_2CO_3 (21.49g, 155.53mmol) 和四氢萘 (90ml)。加热反应至 180℃ 保持 68 小时。然后将反应混合物经由赛力特硅藻土过滤, 并浓缩滤液至干。对残余物进行 kugelrohr 蒸馏, 获得 4g 的配位体 (39%)。

[0516] 步骤 2

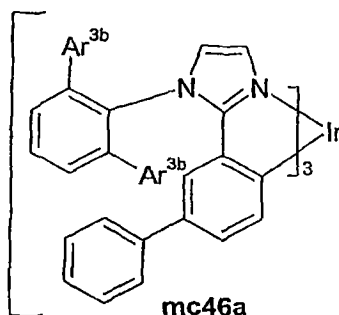
[0517] 向 25ml 烧瓶中加入所述配位体 (0.82g, 3.339mmol), $IrCl_3$ (0.61g, 1.67mmol), 水 (2ml) 和 2-乙氧基乙醇 (8ml)。加热反应混合物至 100℃ 保持 20 小时。然后过滤反应混合物并收集沉淀, 得到氯桥连的二聚物 (0.78g, 65%)。

[0518] 步骤 3

[0519] 向 50mL 圆底烧瓶中加入二聚物 (400mg, 0.277mmol), 三氟甲磺酸银 (142mg, 0.55mmol), 10ml 甲醇和 10ml 二氯甲烷。将反应混合物在室温下搅拌 2 小时。过滤反应混合物, 并将滤液浓缩到干。将残余物转移到 50mL 圆底烧瓶中, 并向其中加入四吡唑硼酸钾 (176mg, 0.554mmol) 和 20ml 无水乙腈。将反应混合物在轻度氮气吹扫下搅拌并在 81℃ 加热 20 小时。在冷却后, 将反应混合物浓缩到干。残余物进一步通过色谱法 (Al_2O_3 , 碱性) 使用 40% 庚烷 / 二氯甲烷作为洗脱剂纯化, 得到目标化合物 (200mg, 37%)。 1H 和 MS 结果证实了该化合物的结构。发射的 $\lambda_{最大} = 427, 457, 483nm$ (二氯甲烷溶液, 在室温下)。

[0520] 实施例 20 mc46a 的合成

[0521]



[0522] $Ar^{3b} = 3,5$ -二甲基苯基

[0523] 步骤 1

[0524] 按照通用程序制备 N-2,6-二溴苯基-2-苯基咪唑。

[0525] 步骤 2

[0526] 向圆底烧瓶中加入 $Pd(OAc)_2$ (188mg, 0.84mmol), 所述二溴化合物 (5.12g, 12.9mmol), 3,5-二甲基苯基硼酸 (5.1g, 34mmol), 2M 的 K_2CO_3 溶液 (45.9ml), 三苯基膦

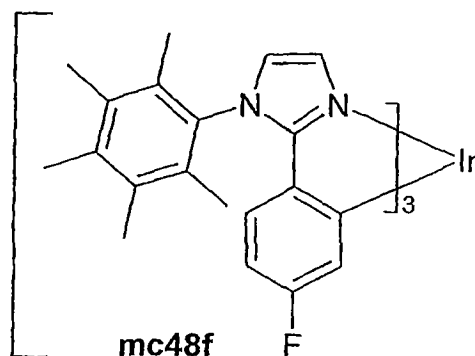
(881mg, 3.36mmol) 和 90mL 二甲氧基乙烷的溶液。将反应混合物加热回流 17 小时。然后将混合物用水稀释, 并且水层用 EtOAc 萃取。有机层用盐水洗涤并干燥 (MgSO_4)。在除去溶剂后, 残余物通过硅胶柱色谱 (在己烷中的 10% EtOAc 为洗脱剂) 纯化, 得到配位体 (4g, 70%)。

[0527] 步骤 3

[0528] 向 2 颈 50mL 圆底烧瓶中加入配位体 (4g, 9.15mmol) 和三乙酰丙酮铱 (III) (1.12g, 2.28mmol)。反应混合物在轻度氮气吹扫下搅拌并在 200°C 加热 20 小时。在冷却之后, 固化的混合物用二氯甲烷溶解, 转移到 100mL 烧瓶中, 并在避光情况下蒸发。残余物进一步通过硅胶 (用三乙胺处理过) 色谱法使用 20% EtOAc/ 己烷作为洗脱剂纯化, 得到面-三配位体络合物 (1g)。 ^1H 和 MS 结果证实了所述化合物的结构。发射的 $\lambda_{\text{最大}} = 466, 492\text{nm}$ (二氯甲烷溶液, 在室温下), $\text{CIE} = (0.21, 0.38)$, $E_{\text{ox}} = 0.17\text{V}$ (对 Fc^+/Fc , 在 0.10M 的 Bu_4NPF_6 溶液 (DMF) 中, 采用 Pt 工作电极和辅助电极和非水性 Ag/Ag^+ 参比电极, 和 100mVs^{-1} 的扫描速率)。

[0529] 实施例 21 mc48f 的合成

[0530]



[0531] 步骤 1

[0532] 向单口 1000mL 圆底烧瓶中加入 200mL 二甲苯和 N-(2-氯乙基)-4-氟苯甲酰胺 (18.5g, 92mmol)。慢慢地添加五氯化磷 (28.7g, 138mmol), 并且然后将混合物加热回流 1 小时。然后添加五甲基苯胺 (15g, 92mmol), 并将混合物在回流条件下加热 18 小时。在冷却后, 通过真空过滤收集形成的固体物。将固体物溶于二氯甲烷、水和氢氧化铵的混合物中。分离二氯甲烷层, 用水洗涤, 并用硫酸镁干燥。过滤混合物, 除去溶剂, 并通过真空蒸馏纯化所述 N-(2,3,4,5,6-五甲基苯)-2-(4-氟苯基)咪唑烷。

[0533] 步骤 2

[0534] 将 N-(2,3,4,5,6-五甲基苯)-2-(4-氟苯基)咪唑烷 (10 克, 34mmol) 溶于 200ml 乙腈中。分批添加 33% 高锰酸钾 / 蒙脱土 K10 的磨研细的混合物 (24 克, 34mmol KMnO_4)。将混合物在室温搅拌 4 小时, 然后用乙醇猝灭。在搅拌 30 分钟之后, 将混合物经由赛力特硅藻土过滤, 并且然后通过旋转蒸发从滤液中除去溶剂。产物通过溶解在乙酸乙酯中和用稀乙酸溶液洗涤来纯化。在相分离后, 乙酸乙酯层用水洗涤, 然后用硫酸镁干燥。过滤混合物并除去溶剂。该 N-(2,3,4,5,6-五甲基苯)-2-(4-氟苯基)咪唑进一步通过柱色谱法, 使用 70% 己烷 / 乙酸乙酯作为洗脱剂纯化。合并好的级分并除去溶剂。

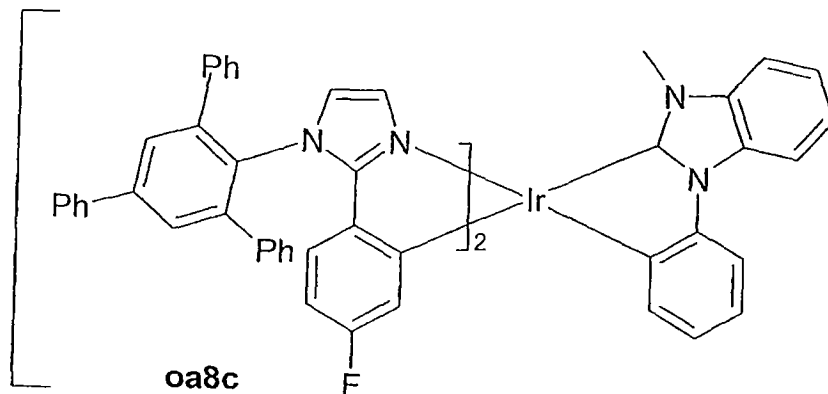
[0535] 步骤 3

[0536] 将 N-(2,3,4,5,6-五甲基苯)-2-(4-氟苯基)咪唑 (5g, 16.2mmol) 和三乙酰丙酮

铱 (III) (1.6g, 3.2mmol) 添加到 50mL 圆底烧瓶中, 并在氮气氛下加热至 200℃ 保持 48 小时。在冷却后, 固化的混合物用二氯甲烷溶解, 并通过硅胶 (用三乙胺处理过) 色谱法, 使用 30% 二氯甲烷 / 己烷作为洗脱剂纯化。合并好的级分并蒸发。产物从乙酸乙酯中结晶。

[0537] 实施例 22 oa8c 的合成

[0538]



[0539] 步骤 1

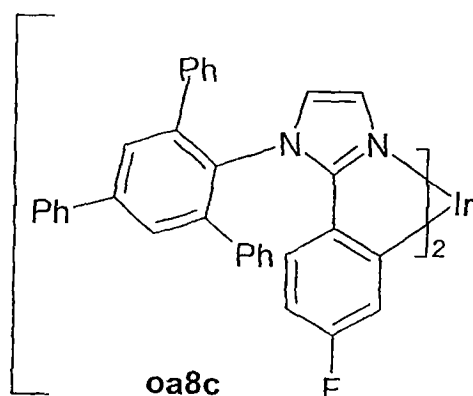
[0540] 将 N-(2,4,6-三苯基苯)-2-(4-氟苯基)咪唑 (2.5g, 5.4mmol) 和三氯化铱 (III) (0.97g, 2.7mmol) 在 25mL 2-甲氧基乙醇和 10mL 水中加热回流 24 小时。在冷却后, 过滤出固体物并用乙醇洗涤。

[0541] 步骤 2

[0542] 将所述氯桥连的二聚物 (2.0g, 0.86mmol) 溶于 100mL 1,2-二氯乙烷中, 并加热至回流。添加氧化银 (0.8g, 3.4mmol), 随后添加 1-苯基-3-甲基咪唑鎓碘化物 (0.50g, 1.7mmol)。将混合物在回流条件下加热约 20 分钟。然后使滤液蒸发, 并且残余物在硅胶柱 (用三乙胺处理过) 上使用二氯甲烷作为洗脱剂纯化。蒸发除去纯的级分的溶剂, 并且固体物从二氯甲烷 / 己烷中重结晶。

[0543] 实施例 23 oa8c 的合成

[0544]



[0545] 步骤 1 :N-(2-氯乙基)-4-氟苯甲酰胺的合成

[0546] 在 1L 圆底烧瓶中, 将 50.4g 氢氧化钠 (1.26mol) 溶解在 500ml 水中 (~10% 溶液)。然后添加 66.6g (0.574mol) 2-氯乙基胺盐酸盐, 并且将所述溶液在 0℃ 的冰浴中搅拌, 直到所述盐完全溶解。然后将 100g (0.631mol) 4-氟苯甲酰氯经由加料漏斗滴加到剧烈搅拌的所述溶液中。在加料完成后, 将所述溶液在 0℃ 搅拌 1 小时, 随后在室温搅拌 1 小时。然

后过滤所述浑浊的混合物以除去水,并将固体物用乙醚洗涤,然后过滤得到~118g 粗(稍湿的)苯甲酰胺(或者,可以将固体物溶于二氯甲烷中,用硫酸镁干燥,过滤和蒸发以从固体物中完全除去水)。这些固体物从 120ml EtOAc/200mL 己烷中重结晶,在己烷洗涤和干燥之后,得到 88.2g 晶体 N-(2-氯乙基)-4-氟苯甲酰胺(从最初的水母液中重结晶出另外 6.22g 苯甲酰胺)。NMR 证实了该化合物的结构(81.4%的总产率)。

[0547] 步骤 2 :N-(2,4,6-三溴苯基)-2-(4-氟苯基)咪唑啉的合成

[0548] 向装有搅拌棒的干燥的 3L 圆底烧瓶中添加 55.6g(0.276mol)N-(2-氯乙基)-4-氟苯甲酰胺。然后在 N₂气氛和轻微加热下,将该固体物溶解在 600ml 无水间二甲苯中。然后添加 86.1g(0.413mol)五氯化磷,并使混合物在 N₂下回流 2 小时(完全溶解所述 PCl₅)。然后冷却所述溶液,此后添加 100g(0.303mol)三溴苯胺(另外,将碱捕获阱连接到冷凝器上,以中和产生的 HCl 气体)。将该混合物回流 20 小时。然后使溶液自然冷却,并且在过滤器上收集咪唑啉,用甲苯和然后用己烷洗涤。然后将固体物溶于二氯甲烷中,并用稀 NH₄OH 萃取两次。有机层用 MgSO₄干燥,过滤并蒸发掉溶剂,得到~65g 咪唑啉。从二氯甲烷/己烷中重结晶。NMR 证实了该化合物的结构。

[0549] 步骤 3 :N-(2,4,6-三溴苯基)-2-(4-氟苯基)咪唑啉的芳构化

[0550] 将 59.2g(0.124mol)N-(2,4,6-三溴苯基)-2-(4-氟苯基)咪唑啉添加到装有搅拌棒的 2L 烧瓶中。添加~1L MeCN,并在室温搅拌混合物,直到固体溶解为止。用数小时的时间将 33% KMnO₄/蒙脱土(0.248mol)分批添加到搅拌着的混合物中。在搅拌过夜后,混合物用 200mL EtOH 猝灭,然后将其倾倒在赛力特硅藻土垫上以除去氧化剂。蒸发滤液除去溶剂,残余物在硅胶柱上使用 20% EtOAc/MeCl₂作为洗脱剂纯化。蒸发产品级分除去溶剂,得到 18.8g 粗咪唑,从 MeCl₂/己烷中重结晶(17.4g, 29.4%的产率)。该产物由 NMR 证实。

[0551] 步骤 4 :N-(2,4,6-三苯基苯基)-2-(4-氟苯基)咪唑的合成

[0552] 将 13.36g(28.1mmol)N-(2,4,6-三溴苯基)-2-(4-氟苯基)咪唑,14.1g(104mmol)苯基硼酸,2.21g(8.40mmol)三苯基膦,0.63g(2.81mmol)乙酸钪(II),和 31.4g(228mmol)碳酸钾添加到装有搅拌棒的 2L 圆底烧瓶中,并在 N₂气氛下在 800mL DME/400mL 水中回流过夜。然后冷却混合物,将其加入到分液漏斗中,并除去水。然后向有机混合物中加入 800ml EtOAc,并用 2×400ml 水萃取。有机层然后用 MgSO₄干燥,过滤并蒸发掉溶剂。接着,残余物用 200mL MeCl₂溶解,并干燥在二氧化硅上。然后将该二氧化硅层铺在硅胶柱的顶部,用 30% EtOAc/己烷-50% EtOAc/己烷的梯度物洗脱。纯的级分蒸发除去溶剂,通过从 CH₂Cl₂/己烷中重结晶,得到 9.3g N-(2,4,6-三苯基苯基)-2-(4-氟苯基)咪唑(71.0%的产率)。该产物由 NMR 证实。

[0553] 步骤 5 :配位形成 oa8c

[0554] 按照 20 的程序,使用来自前面步骤的配位体制备 oa8c。

[0555] 器件制造实施例

[0556] 使用如下通用程序,用图 3 中列出的化合物制备 OLED 器件。

[0557] 起始基材是包覆有厚度为 80nm 和片电阻<25 欧姆/平方的氧化铟锡(ITO)的玻璃基材,购自 Colorado Concept Coatings LLC。所有后续薄膜通过热蒸发法在<10⁻⁶托的压力下沉积。阴极由 10 埃的 LiF 和后面的 1,000 埃的 Al 组成。所有器件在制造之后马上在氮气手套箱(<1ppm 的 H₂O 和 O₂)中用玻璃盖子盖上并用环氧树脂密封,并且在包装

材料内引入吸湿气剂。

[0558] 在器件制造之前,所述基材通过在皂溶液中的超声波处理来清洁,用去离子水漂洗,并在异丙醇中煮沸。在所述清洁程序之后,将基材在 N_2 流下干燥,随后进行 O_2 等离子体和 UV 臭氧处理。

[0559] OLED 的有机层通过在室温下在 $< 10^{-6}$ 托的基础压力下,从电阻加热的氧化铝坩锅中热蒸发到基材上而顺序沉积。单组分层速率用位置接近基材的一个 Inficon 厚度监测器来控制。在下表 1 中给出了各材料的具体速率。对于双组分发射层,掺杂剂的速率用位置接近掺杂剂蒸发源的一个另外的晶体监控器来控制。所述另外的监测器不接触主体材料的主要流。

[0560] 表 1

[0561]

材料	沉积速率 ($\text{\AA}$)
CuPc	0.3
NPD	1.5
CBP	3.0
mCBP	3.0
Mcp	3.0
HPT	1.0
BA1q2	2.0
Alq3	2.5
LiF	0.5
Al	2.0

[0562] 图 4, 5, 24, 33, 43 和 45 列出了所制备的器件的构型。所述构型按对于器件 B 所举例说明的下列格式报告。

[0563] 器件 B :

[0564] CuPc (100) /NPD (300) /CBP :化合物 A (6%, 300) /HPT (100) /BA1q2 (300)

[0565] 材料 CuPc, NPD, CBP, HPT 和 BA1q2 的定义已经在上面给出 ;化合物 A (缩写为“cmpd A”) 的结构在图 3 中给出。在括号中的数值是指层的厚度 (单位为埃), 并且在化合物 A 之后的百分数是指化合物 A 在该层中的百分重量。

[0566] 电流 - 电压测量用 Keithley 电源表 (2400 型) 进行。光谱和光强度使用 PhotoResearch 705 型分光光度计和校准的光电二极管测量。图 6-23, 25-32, 34-42, 44 和 46-48 描述了器件的性能。

[0567] 在实施例 24 和 25 中的器件是在高真空 ($< 10^{-7}$ 托) 下通过热蒸发制造的。阳极电极是约 800 埃的氧化铟锡 (ITO)。有机层以 0.3 到 3.0 埃 / 秒的速率沉积。阴极由以 0.1 埃 / 秒沉积的 10 埃的 LiF 和后面的以 2 埃 / 秒沉积的 1,000 埃的 Al 组成。所有器件在制造之后马上在氮气手套箱 ($< 1\text{ppm}$ 的 H_2O 和 O_2) 中用玻璃盖子盖上并用环氧树脂密封, 并且在包装材料内引入吸湿气剂。示例性的发射掺杂剂示于图 52 中。

[0568] 实施例 24: 本发明的特定的示例性器件 (以粗体编号) 和对比器件列在表 3 中。应该理解, 所述特定的方法、材料、条件、工艺参数、装置等不一定限制本发明的范围。

[0569] 表 3: 示例性器件和对比器件

[0570]

实施例	结构 (所有厚度以埃为单位, 并且掺杂浓度是 wt %)
1	CuPc(100)/NPD(300)/mCBP: 化合物 1(9%, 300)/mCP(50)/Ba1q(400)/LiF/Al
2	CuPc(100)/NPD(300)/mCBP: 化合物 1(9%, 300)/Ba1q(400)/LiF/Al
3	CuPc(100)/NPD(300)/mCBP: 化合物 1(18%, 300)/mCP(50)/Ba1q(400)/LiF/Al
4	CuPc(100)/NPD(300)/mCBP: 化合物 1(18%, 300)/Ba1q(400)/LiF/Al
5	CuPc(100)/NPD(300)/mCBP: 化合物 1(9%, 300)/mCBP(50)/Ba1q(400)/LiF/Al
6	CuPc(100)/NPD(300)/mCP: 化合物 1(9%, 300)/mCP(50)/Ba1q(400)/LiF/Al
7	CuPc(100)/NPD(300)/mCP: 化合物 1(9%, 300)/Ba1q(400)/LiF/Al
8	CuPc(100)/NPD(300)/mCP: 化合物 1(9%, 300)/mCBP(50)/Ba1q(400)/LiF/Al
9	CuPc(100)/NPD(300)/mCBP: 化合物 2(9%, 300)/mCP(50)/Ba1q(400)/LiF/Al
10	CuPc(100)/NPD(300)/mCBP: 化合物 2(9%, 300)/Ba1q(400)/LiF/Al
11	CuPc(100)/NPD(300)/mCP: 化合物 3(9%, 300)/mCP(50)/Ba1q(400)/LiF/Al
12	CuPc(100)/NPD(300)/mCP: 化合物 3(9%, 300)/mCBP(50)/Ba1q(400)/LiF/Al
13	CuPc(100)/NPD(300)/mCP: 化合物 3(9%, 300)/Ba1q(400)/LiF/Al
14	CuPc(100)/NPD(300)/mCBP: 化合物 4(9%, 300)/mCBP(50)/Ba1q(400)/LiF/Al
15	CuPc(100)/NPD(300)/mCBP: 化合物 4(9%, 300)/Ba1q(400)/LiF/Al
16	CuPc(100)/NPD(300)/mCBP: 化合物 4(9%, 300)/mCP(50)/Ba1q(400)/LiF/Al
17	CuPc(100)/NPD(300)/mCP: 化合物 5(9%, 300)/mCP(50)/Ba1q(400)/Alq(400)/LiF/Al

18	CuPc(100)/NPD(300)/mCP:化合物 5(9%, 300)/BaIq(400)/Alq(400)/LiF/Al
----	---

[0571] 图 53 显示,在使用掺杂剂化合物 1 的器件中,与没有电子阻碍层的对比器件(器件 2,4 和 7,由完全开放的符号显示)相比,包括电子阻碍层的示例性器件(器件 1,3,5,6 和 8)的外量子效率更高。图 54 显示,与对比器件 2 和 4 相比,示例性器件 1,3 和 5 具有相同或更好的寿命。

[0572] 图 55 显示,对于使用掺杂剂化合物 2 的器件,包括电子阻碍层的示例性器件 9 的外量子效率更高,与没有这样的电子阻碍层的对比器件 10 相比。

[0573] 图 56 显示,在使用掺杂剂化合物 3 的器件中,包括电子阻碍层的示例性器件(器件 11 和 12)的外量子效率更高,与没有这样的电子阻碍层的对比器件 13 相比。

[0574] 图 57 显示,在使用掺杂剂化合物 4 的器件中,包括电子阻碍层的示例性器件(器件 14 和 16)的外量子效率更高,与没有这样的电子阻碍层的对比器件 15 相比。图 58 显示,所述示例性器件具有相同或更好的寿命,与所述对比器件相比。

[0575] 图 59 显示,对于使用掺杂剂化合物 5 的器件,包括电子阻碍层的示例性器件 1 7 的外量子效率更高,与没有这样的电子阻碍层的对比器件 18 相比。

[0576] 实施例 25:示例性器件 A-D 包括不同厚度的电子阻碍层。对比器件 E 和 F 包括不同厚度的空穴封闭层。

[0577] 表 4:示例性器件和对比器件

[0578]

实施 例	结构(所有厚度以埃为单位,并且掺杂浓度是 wt%)
A	CuPc(100)/NPD(300)/mCBP:化合物 6(9%, 300)/Alq ₃ (400)/LiF/Al
B	CuPc(100)/NPD(300)/mCBP:化合物 6(9%, 300)/mCBP(20)/Alq ₃ (400)/LiF/Al
C	CuPc(100)/NPD(300)/mCBP:化合物 6(9%, 300)/mCBP(50)/Alq ₃ (400)/LiF/Al
D	CuPc(100)/NPD(300)/mCBP:化合物 6(9%, 300)/mCBP(100)/Alq ₃ (400)/LiF/Al
E	Ir(ppy) ₃ (100)/NPD(300)/CBP:化合物 7(8%, 300)/HPT(50)/Alq ₃ (450)/LiF/Al
F	Ir(ppy) ₃ (100)/NPD(300)/CBP:化合物 7(8%, 300)/HPT(150)/Alq ₃ (350)/LiF/Al

[0579] 图 60 显示,随着电子阻碍层的厚度增加,电子传输层中发射的量增加。

[0580] 图 61 显示,随着空穴封闭层的厚度增加,发射没有变化。

[0581] 所有上面提到的出版物、专利和专利申请通过引用全部内容结合到本文中,如同各个出版物、专利或专利申请被具体地和各个地指明通过引用全部内容结合到本文中一样。

[0582] 尽管结合具体的实施例和优选的实施方案描述了本发明,但应该理解,本发明不局限于这些实施例和实施方案。因此所要求保护的本发明包括这里所述的具体实施例和优

选实施方案的变化形式,这些变化形式对于本领域技术人员来说是显而易见的。

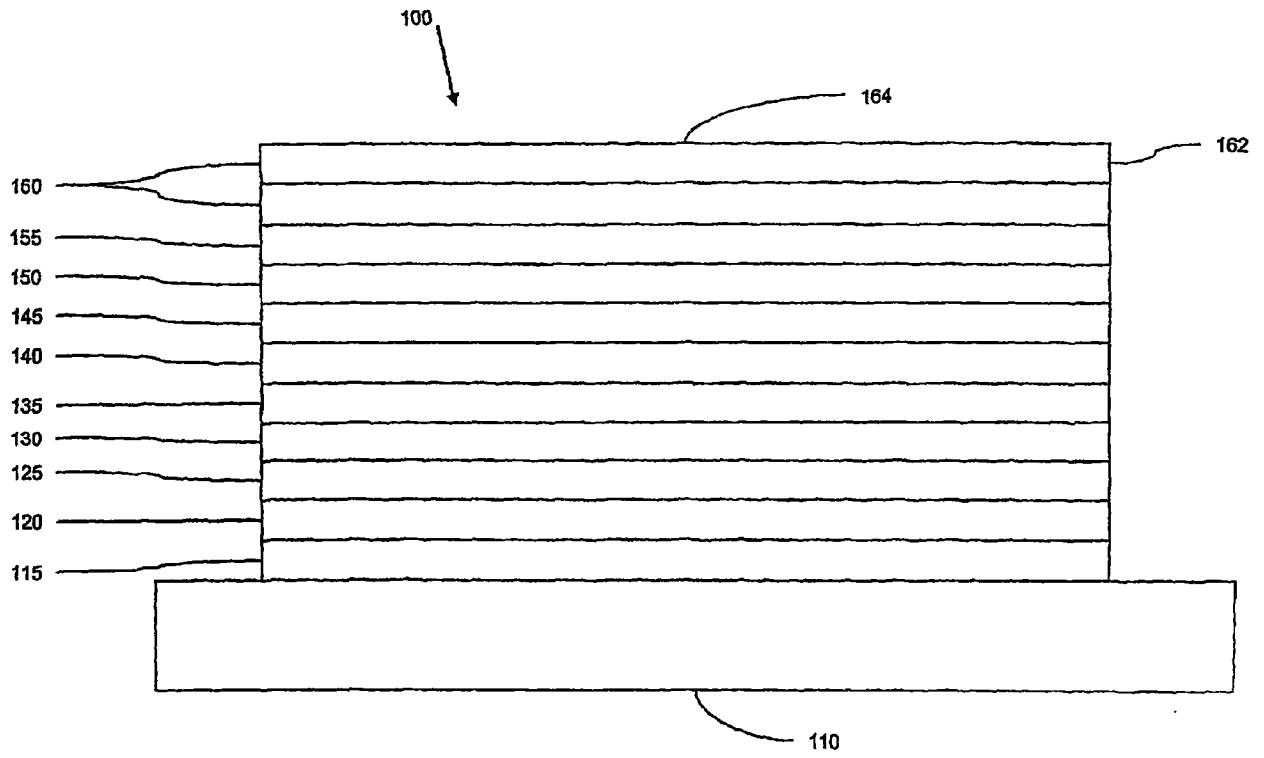


图 1

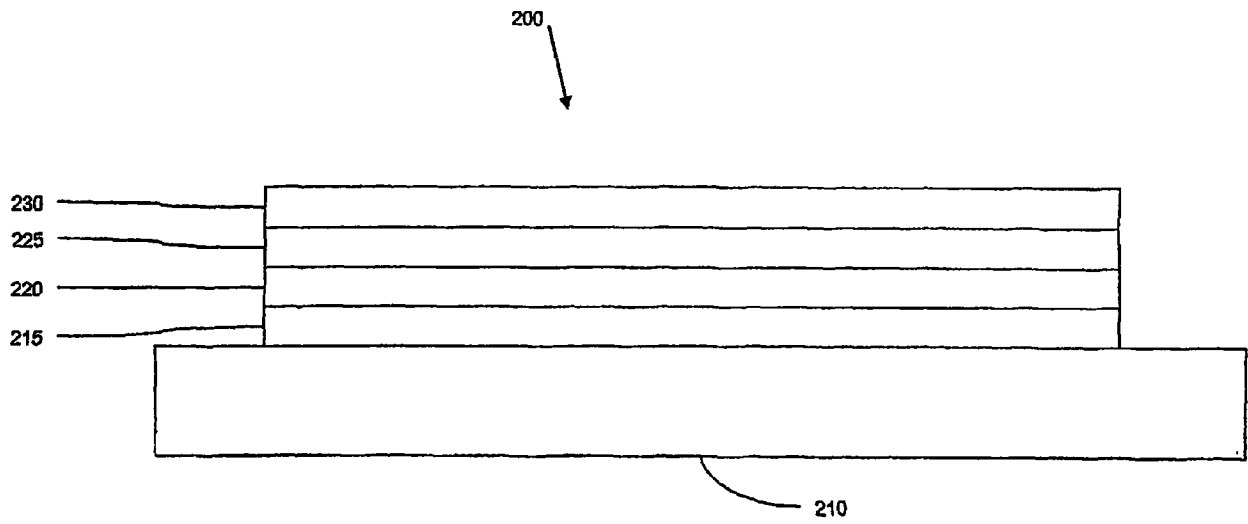


图 2

材料定义

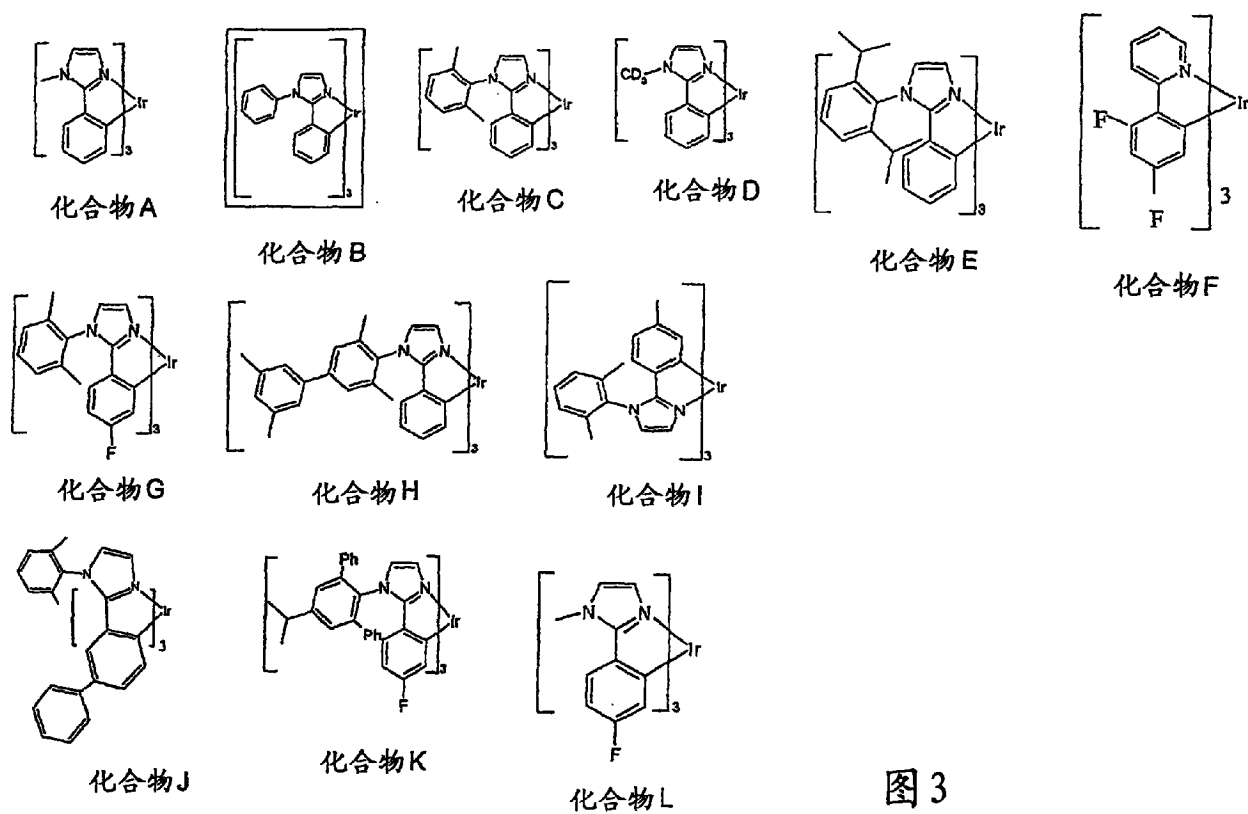


图 3

器件 (4'' 工具)

- 图 4
- A. CuPc(100)/NPD(300)/CBP:化合物A(6%,300)/BAIq₂(400)
 - B. CuPc(100)/NPD(300)/CBP:化合物A(6%,300)/HPT(100)/BAIq₂(300)
 - C. CuPc(100)/NPD(300)/CBP:化合物B(6%,300)/BAIq₂(400)
 - D. CuPc(100)/NPD(300)/CBP:化合物B(6%,300)/HPT(100)/BAIq₂(300)
 - E. CuPc(100)/NPD(300)/CBP:化合物C(6%,300)/BAIq₂(400)
 - F. CuPc(100)/NPD(300)/CBP:化合物C(6%,300)/HPT(100)/BAIq₂(300)
 - G. CuPc(100)/NPD(300)/CBP:化合物D(6%,300)/BAIq₂(400)
 - H. CuPc(100)/NPD(300)/mCP:化合物D(6%,300)/BAIq₂(400)
 - I. CuPc(100)/NPD(300)/CBP:化合物D(4.5%,300)/BAIq₂(400)
 - J. CuPc(100)/NPD(300)/mCP:化合物D(4.5%,300)/BAIq₂(400)
 - K. CuPc(100)/NPD(300)/mCBP:化合物C(6%,300)/HPT(100)/BAIq₂(300)
 - L. CuPc(100)/NPD(300)/mCBP:化合物C(6%,300)/BAIq₂(400)
 - M. CuPc(100)/NPD(300)/mCBP:化合物C(9%,300)/BAIq₂(400)
 - N. CuPc(100)/NPD(300)/mCBP:化合物E(6%,300)/HPT(100)/BAIq₂(300)
 - O. CuPc(100)/NPD(300)/mCBP:化合物E(9%,300)/HPT(100)/BAIq₂(300)
 - P. CuPc(100)/NPD(300)/mCBP:化合物E(6%,300)/BAIq₂(400)
 - Q. CuPc(100)/NPD(300)/mCBP:化合物E(9%,300)/BAIq₂(400)
 - R. CuPc(100)/NPD(300)/mCBP:化合物A(6%,300)/HPT(100)/BAIq₂(300)
 - S. CuPc(100)/NPD(300)/mCBP:化合物A(6%,300)/BAIq₂(400)
 - T. CuPc(100)/NPD(300)/mCP:化合物A(6%,300)/BAIq₂(400)
 - U. CuPc(100)/NPD(300)/mCP:化合物A(6%,300)/HPT(100)/BAIq₂(300)
 - V. CuPc(100)/NPD(300)/mCP:化合物C(6%,300)/BAIq₂(400)
 - W. CuPc(100)/NPD(300)/mCP:化合物C(6%,300)/HPT(100)/BAIq₂(300)
 - X. CuPc(100)/NPD(300)/mCP:化合物F(6%,300)/HPT(100)/BAIq₂(300)

器件 (4'' 工具)

- XI. CuPc(100)/NPD(300)/mCP:化合物E (9%, 300)/BAIq₂(400)
- XII. CuPc(100)/NPD(300)/mCP:化合物G (6%, 300)/BAIq₂(400)

图 5

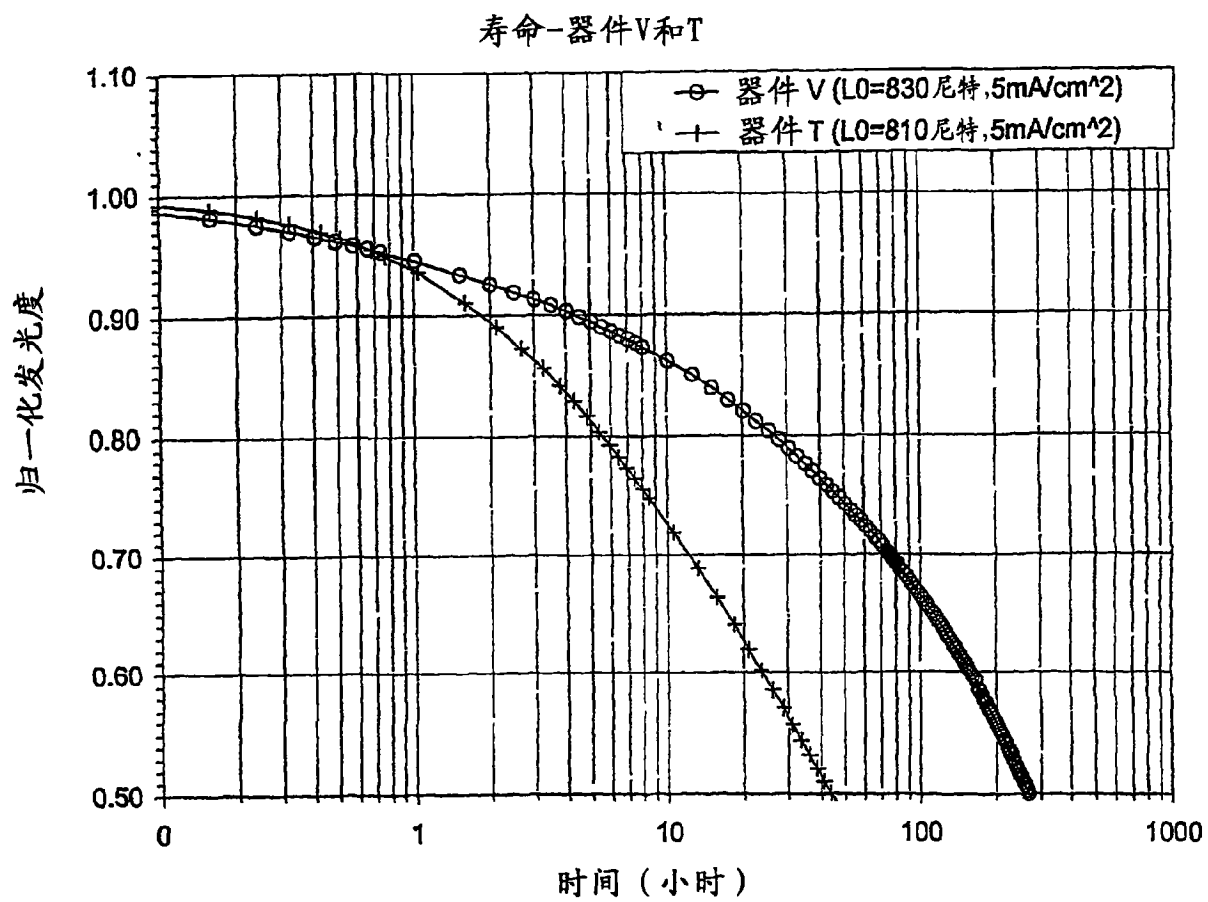


图6

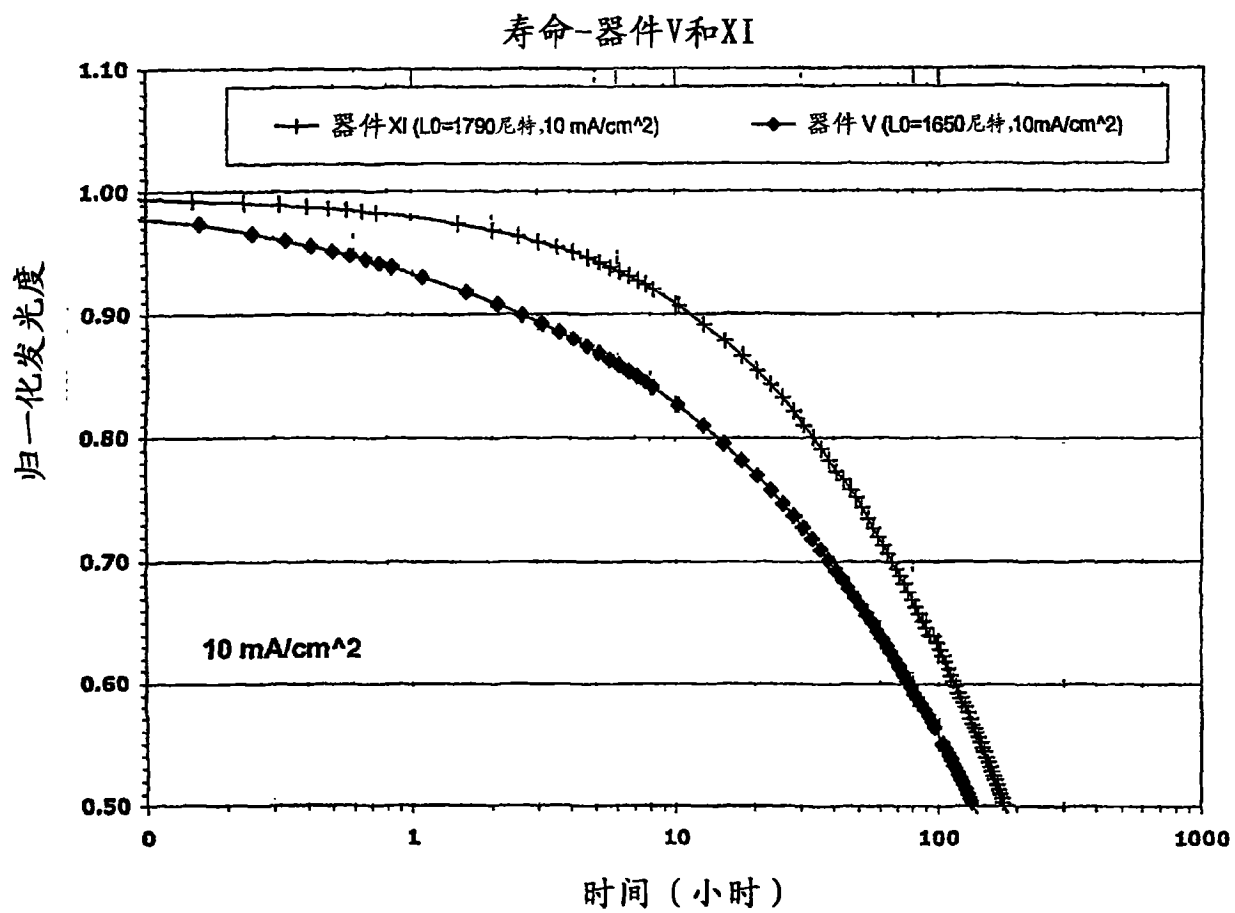


图7

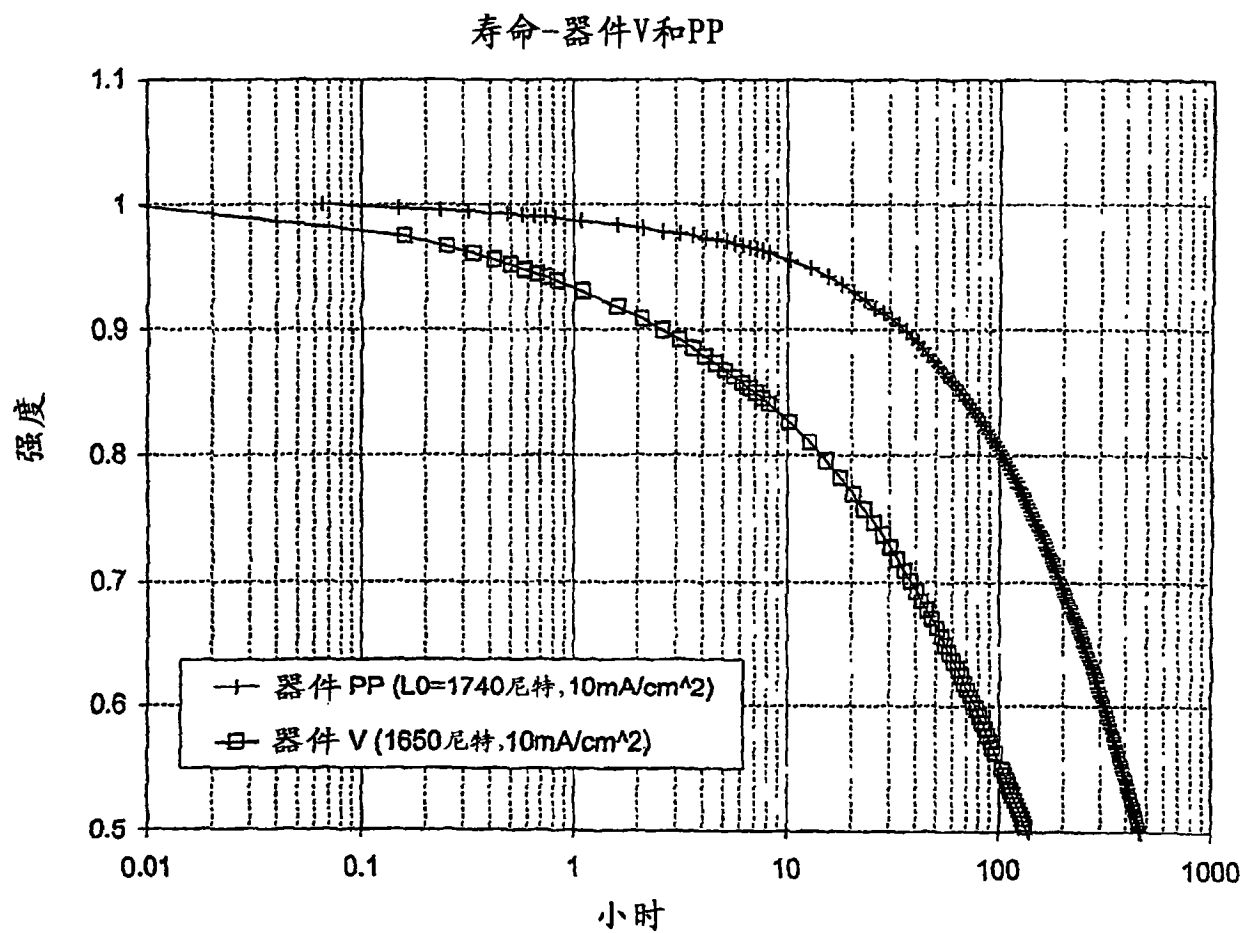


图 8

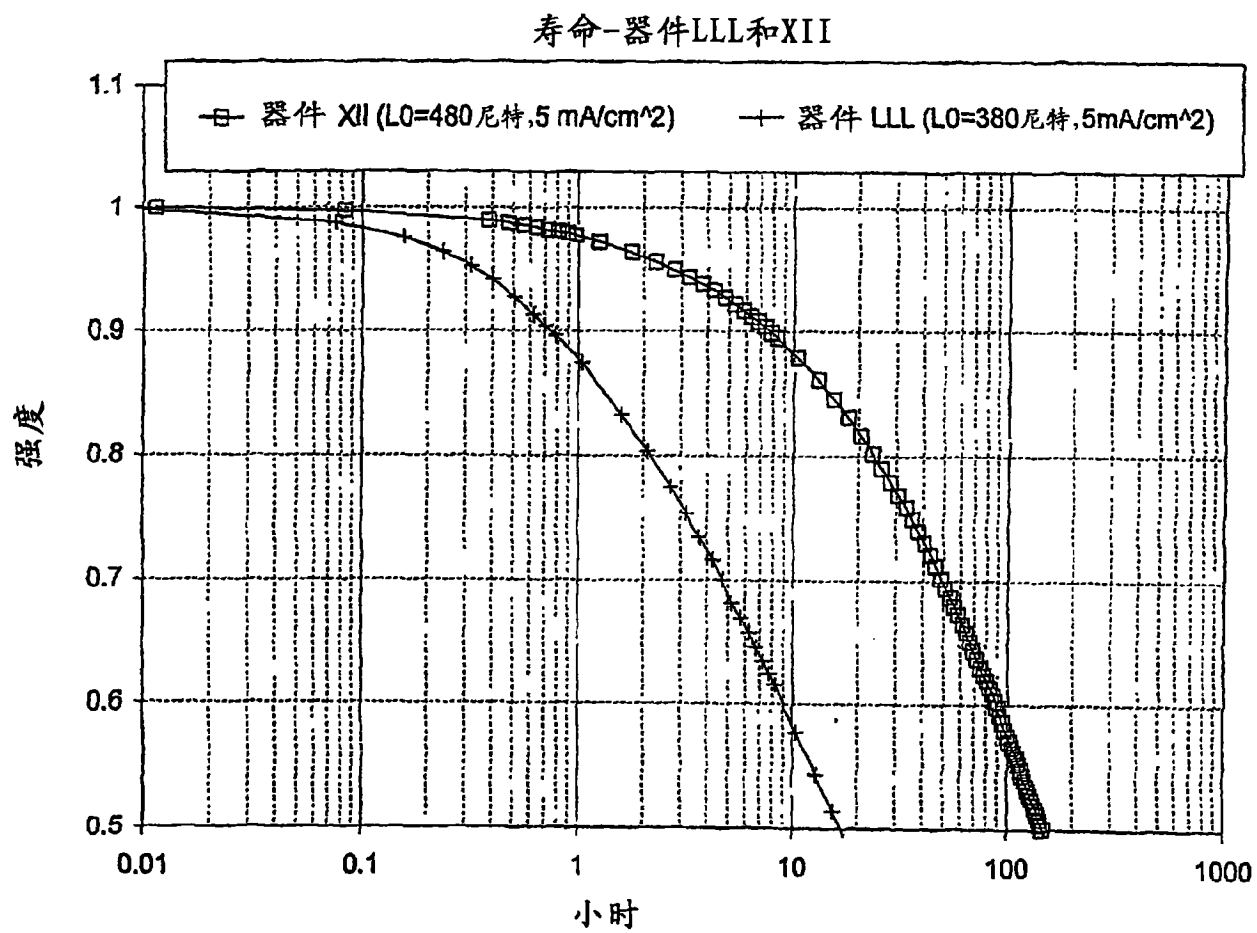


图9

器件A和B
IV, QE对J和光谱数据

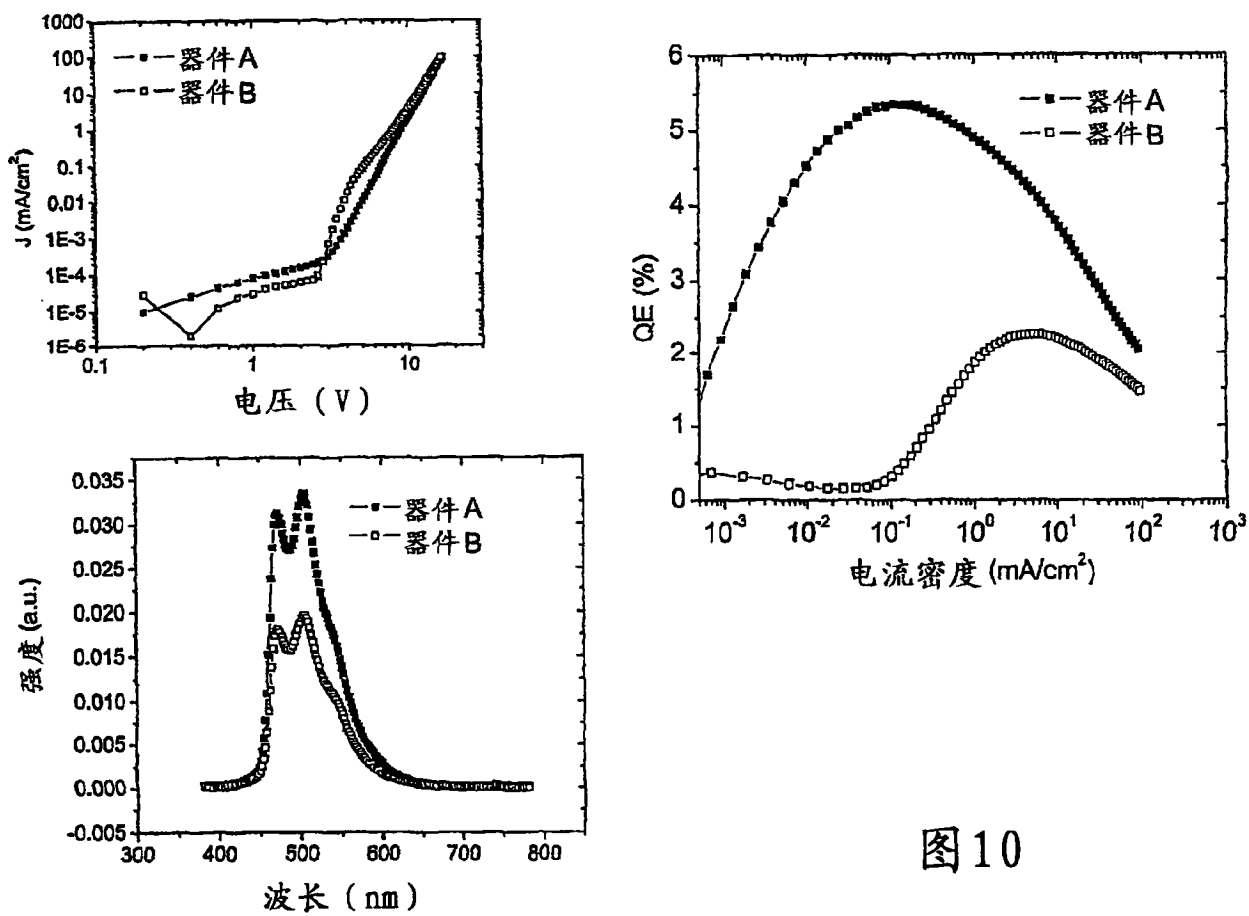


图10

器件C和D
IV, QE对J和光谱数据

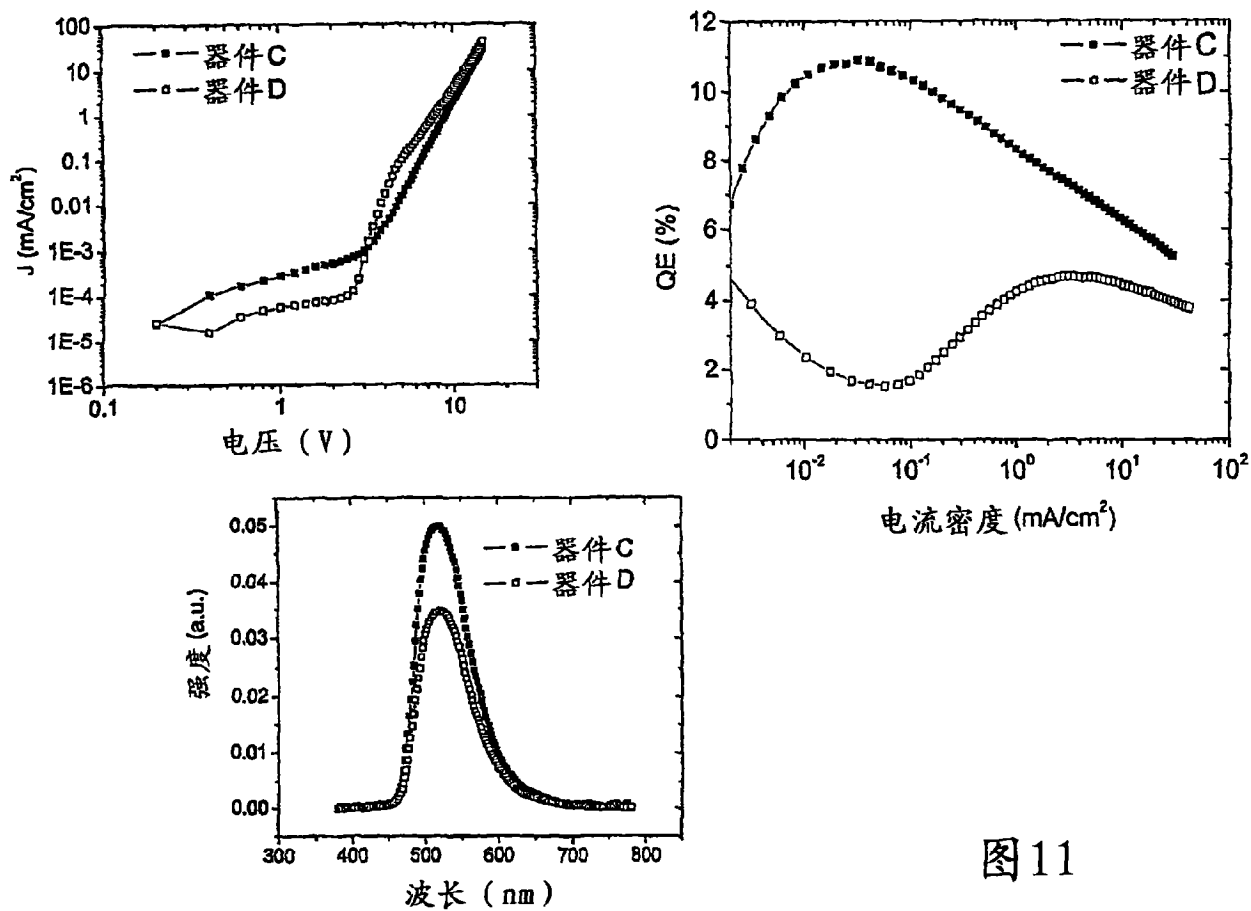


图11

器件E和F
IV, QE对J和光谱数据

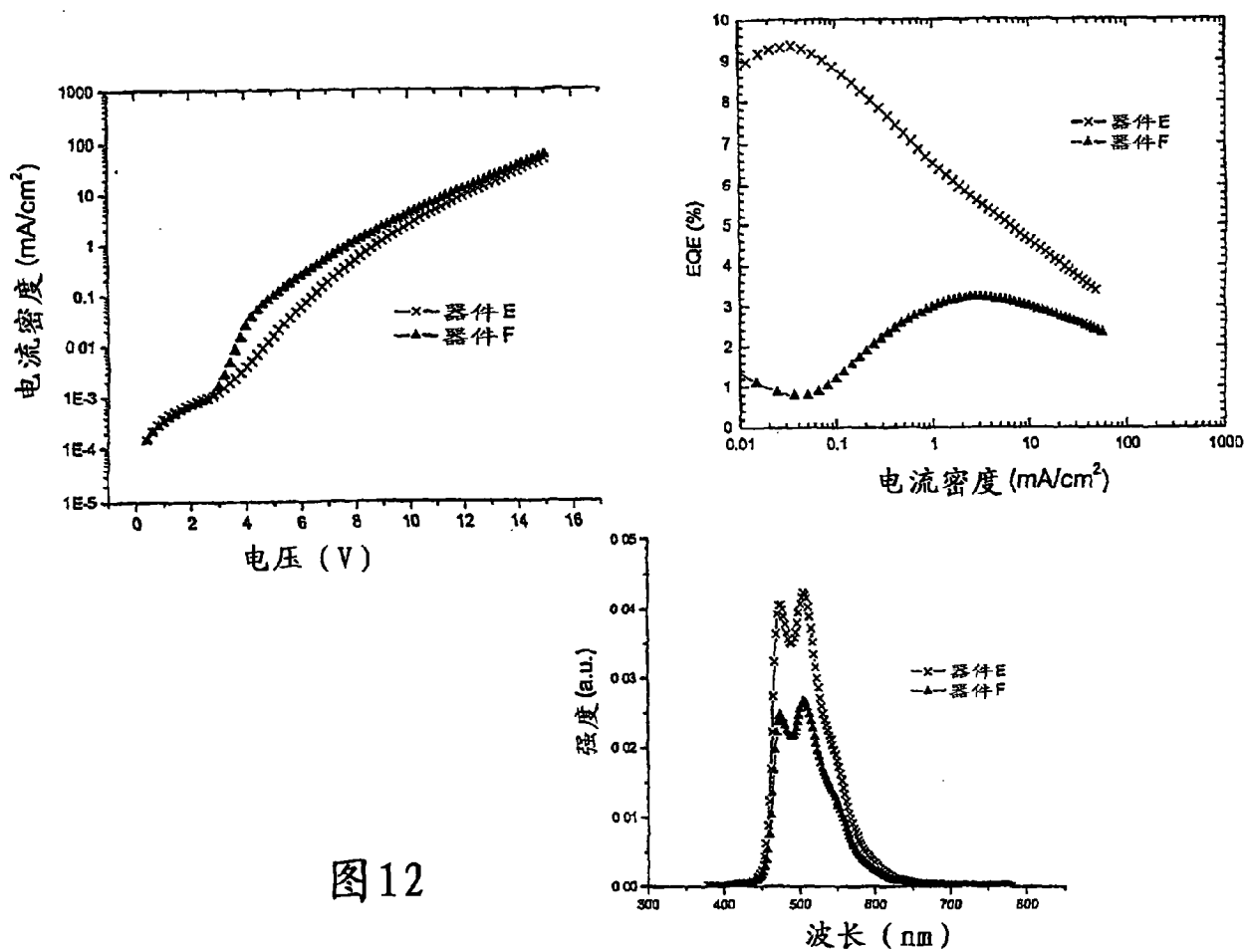


图12

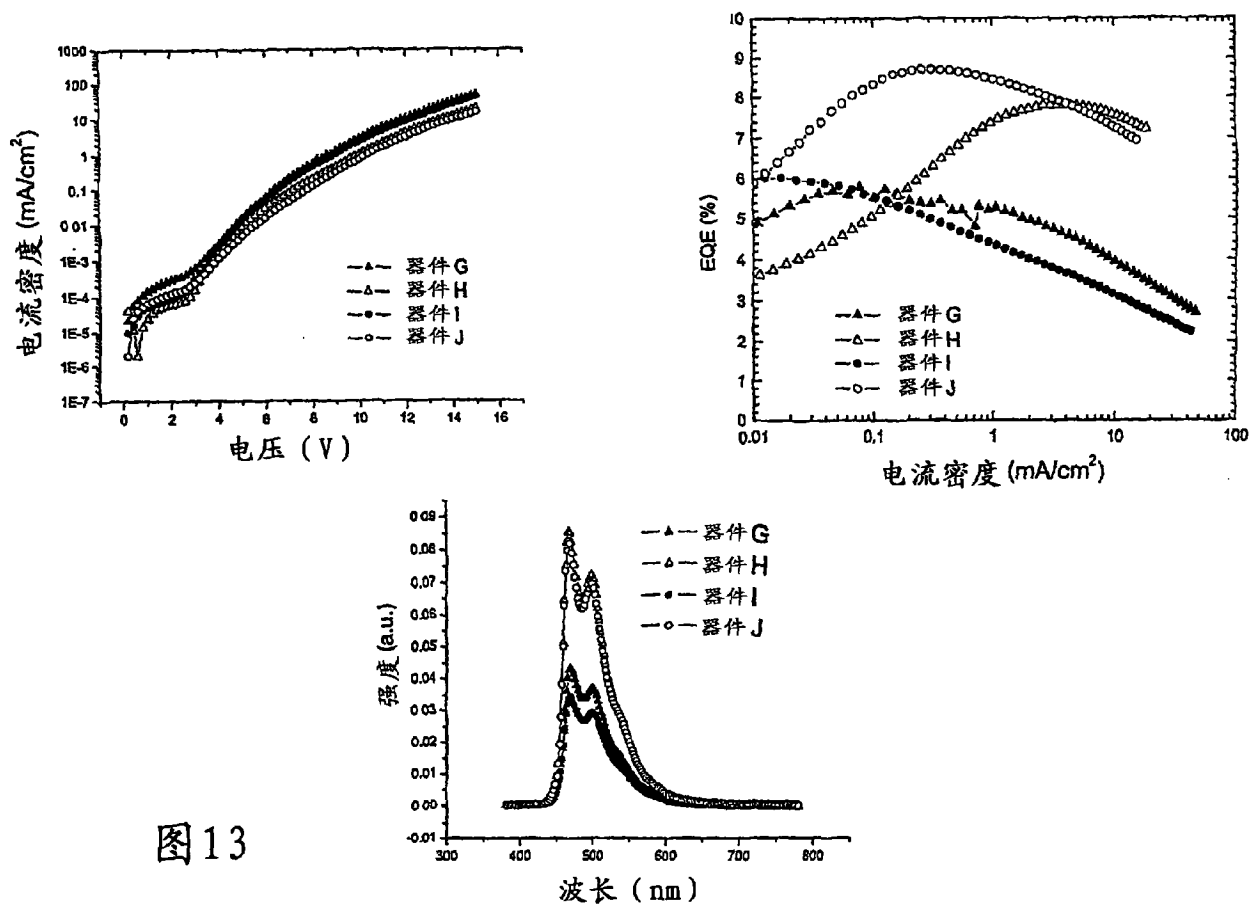
器件G, H, I和J
IV, QE对J和光谱数据

图13

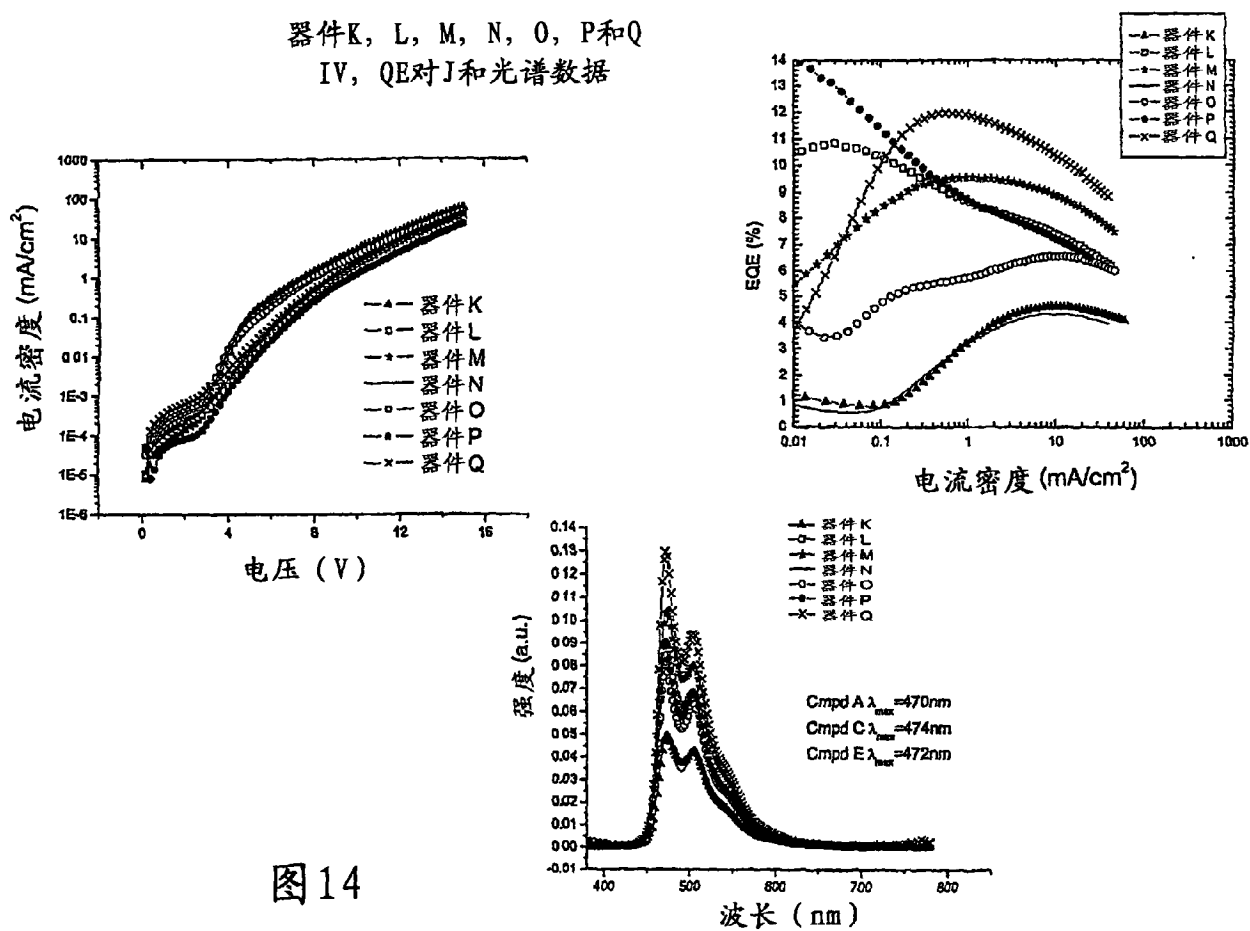
器件K, L, M, N, O, P和Q
IV, QE对J和光谱数据

图14

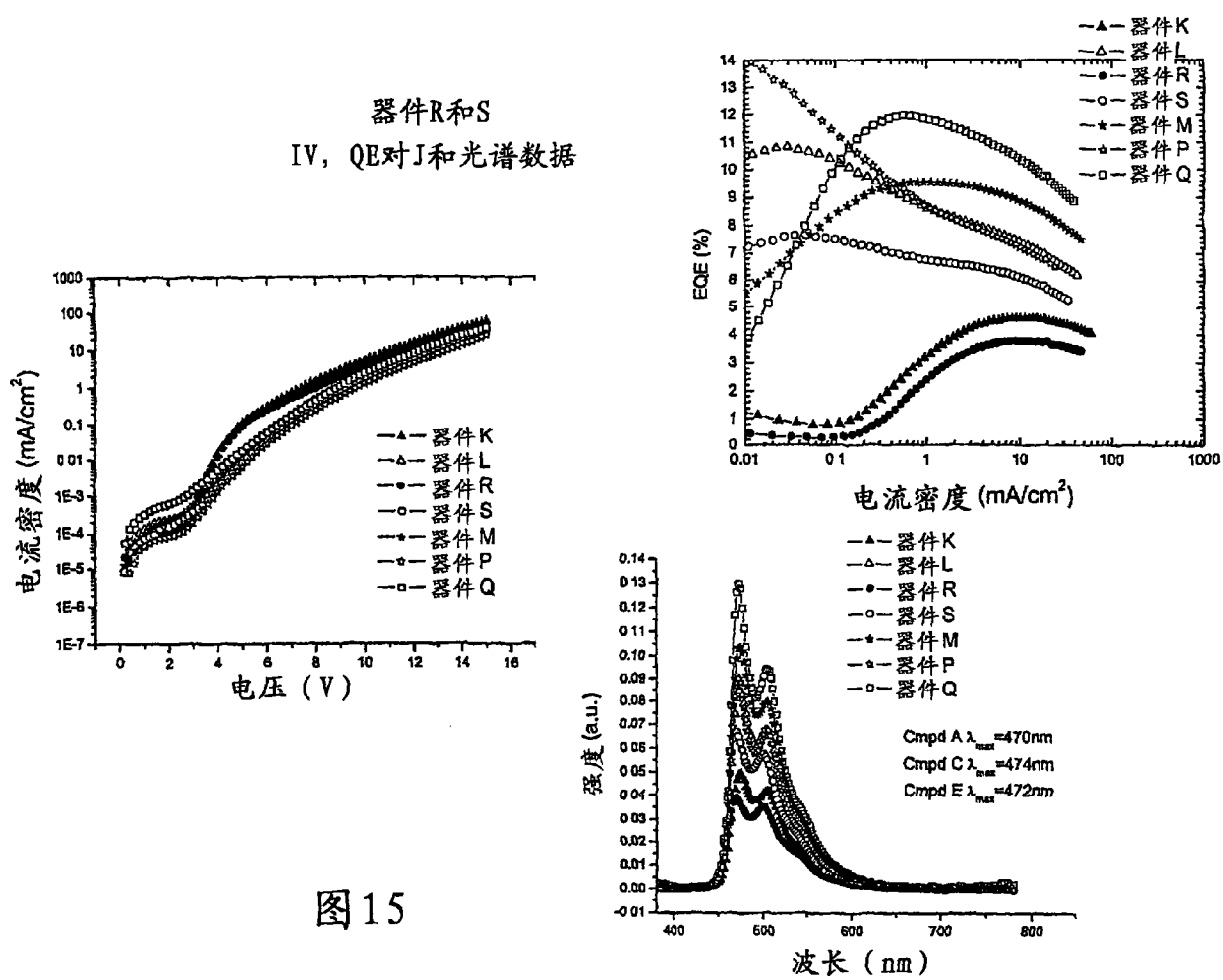


图15

器件T和U
IV, QE对J和光谱数据

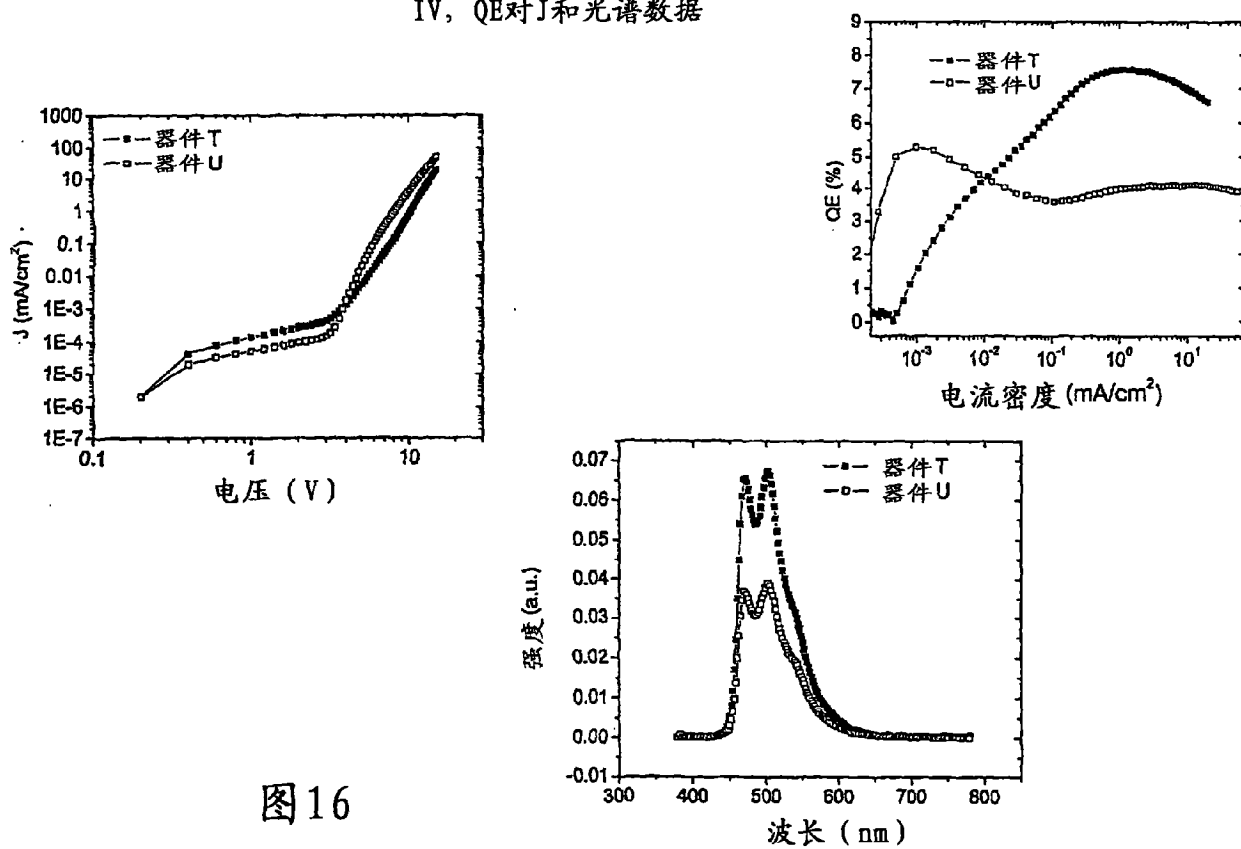


图16

器件V和W
IV, QE对J和光谱数据

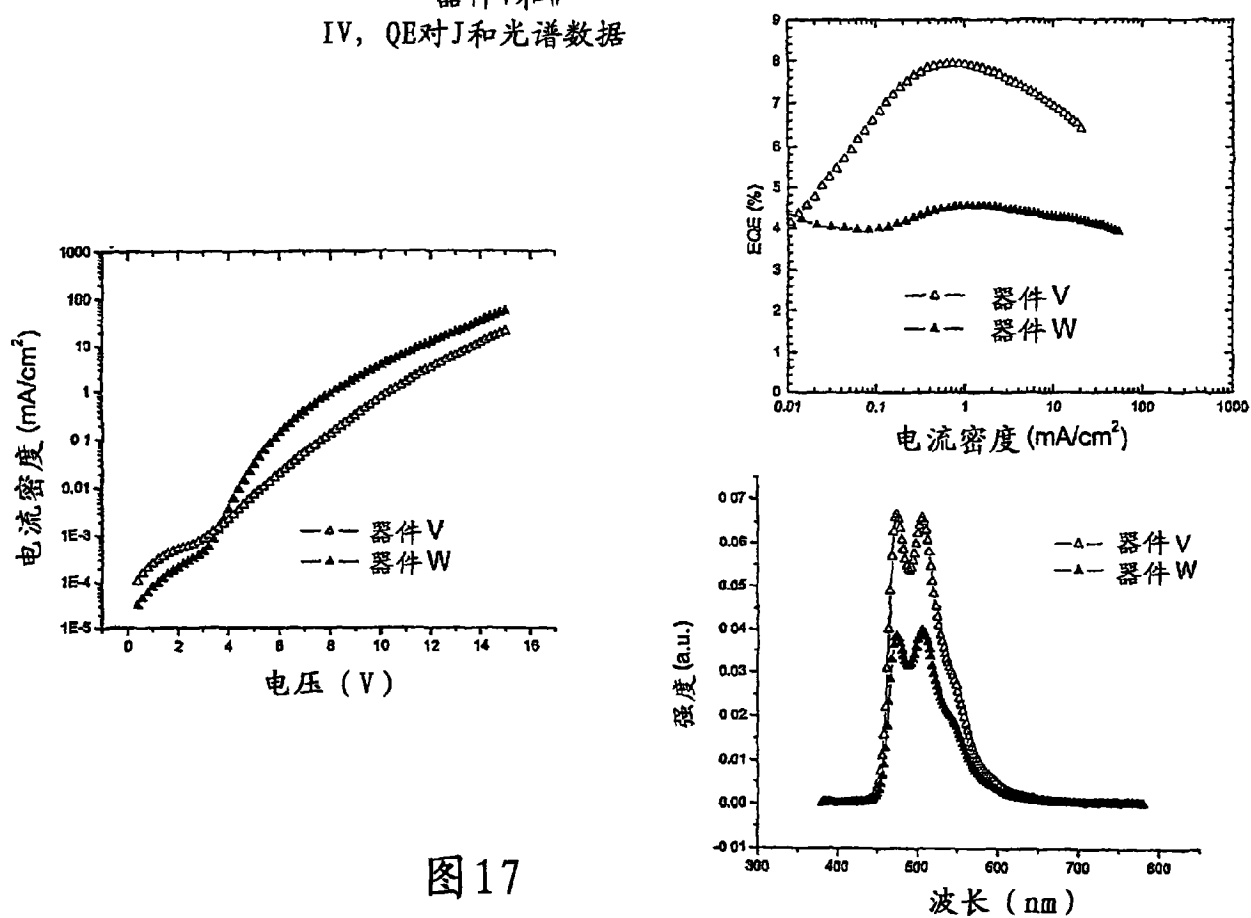
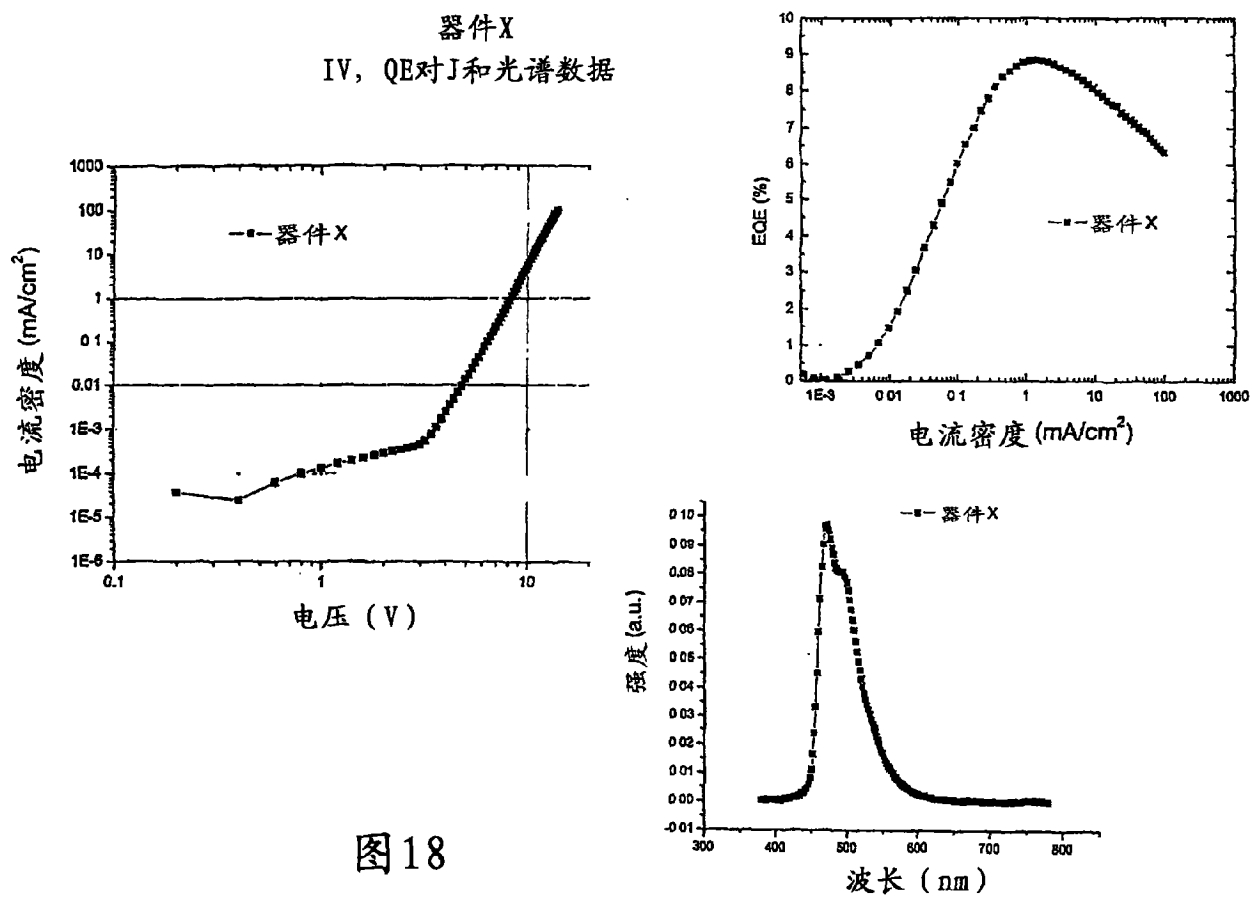
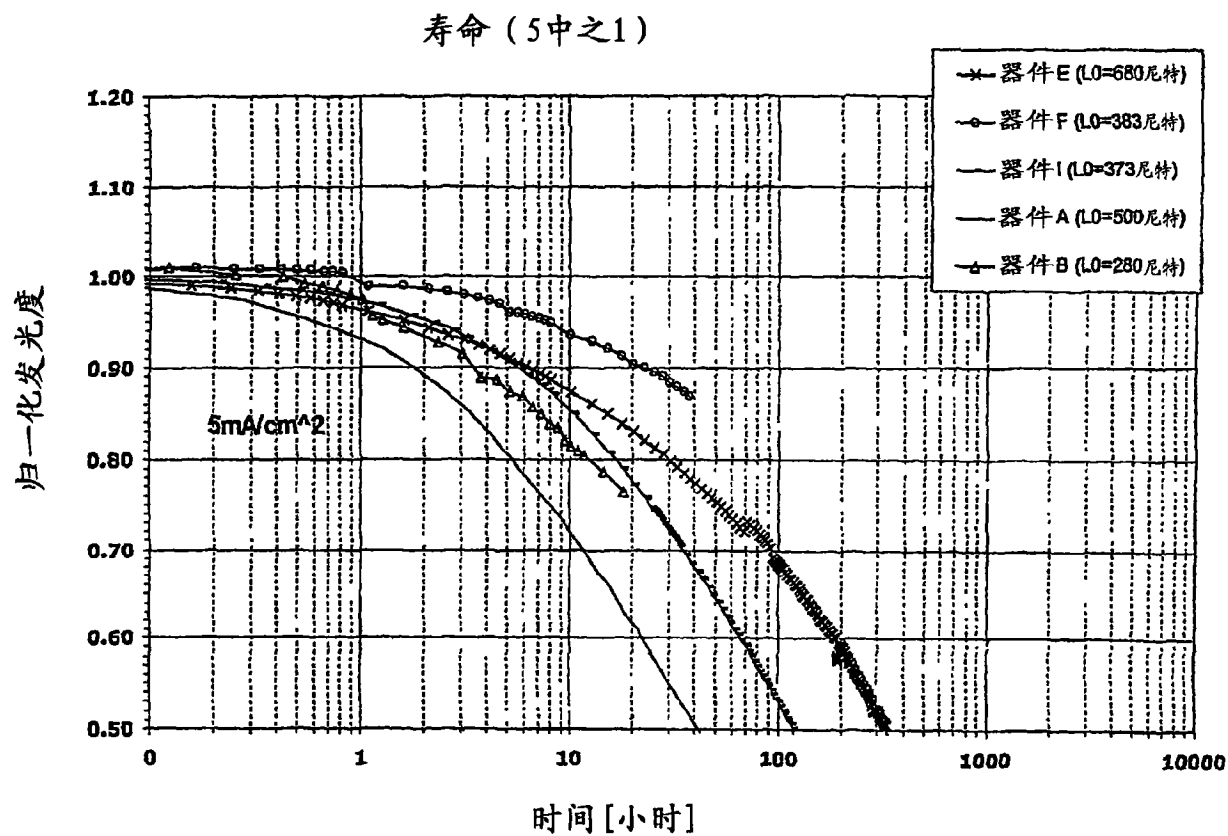


图 17





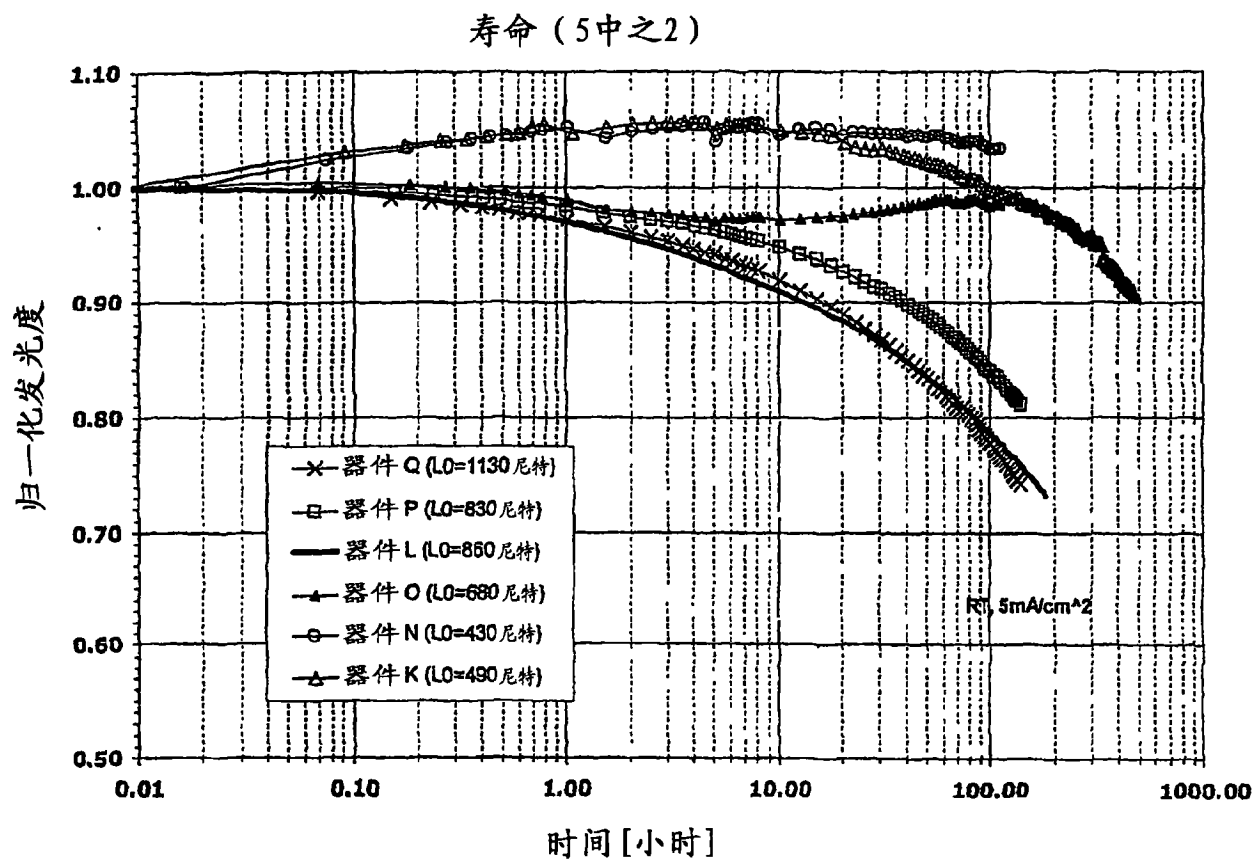


图 20

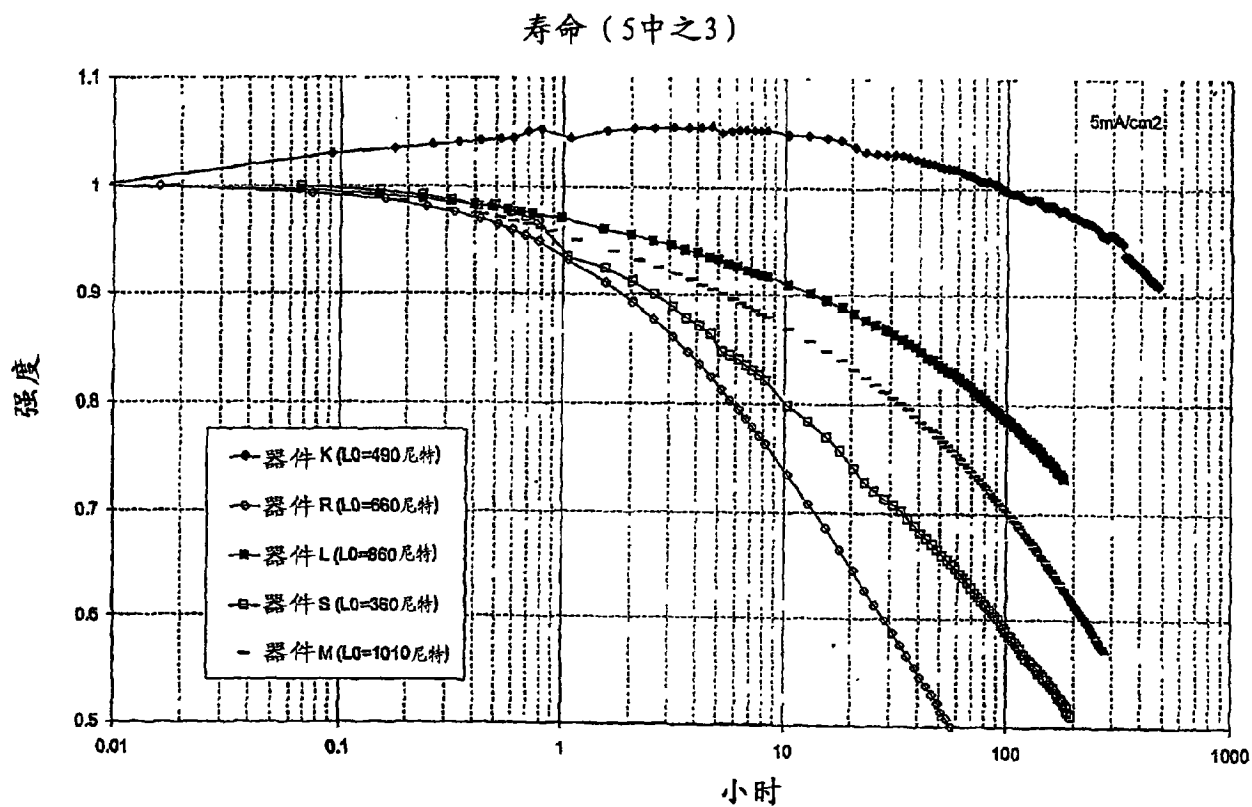
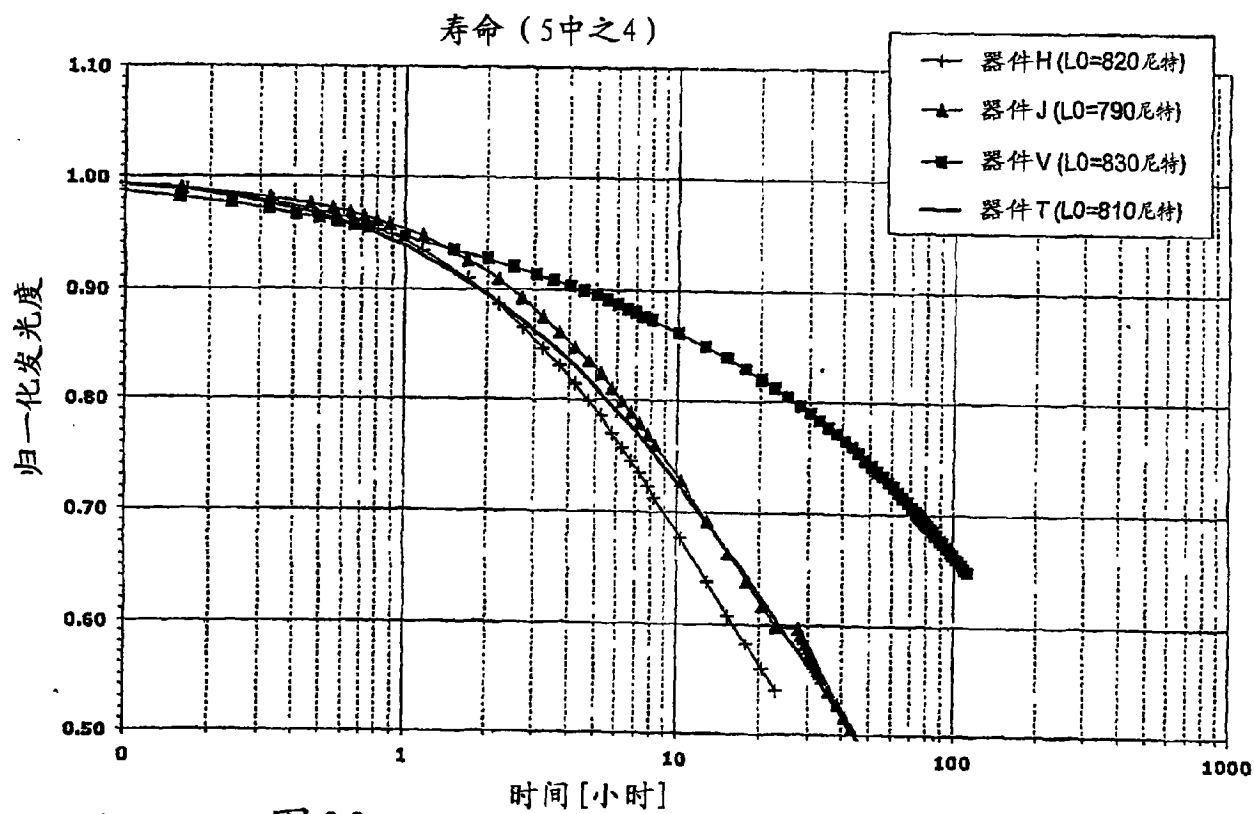
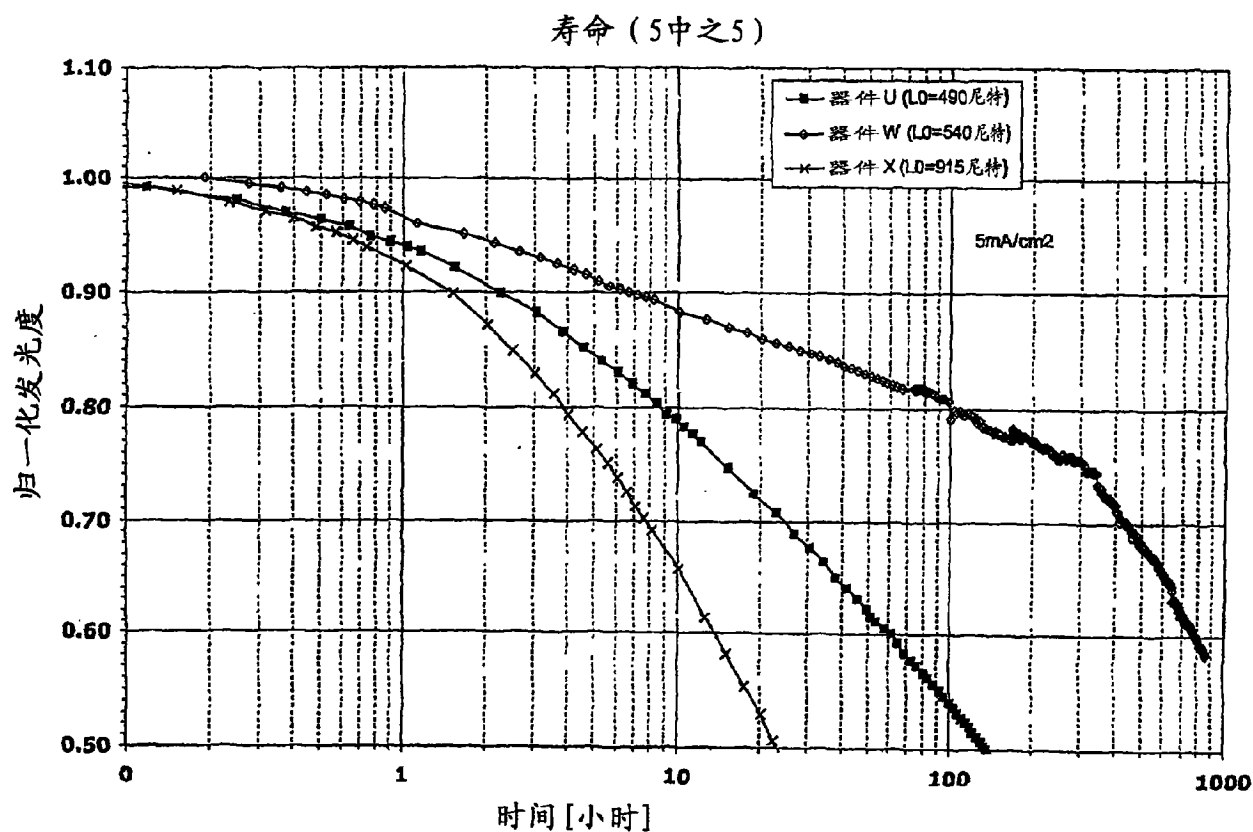


图21





器件

4" 工具

Z. CuPc(100)/NPD(300)/mCBP:cmpd C(9%,300)/BAIq₂(400)

BB. CuPc(100)/NPD(300)/mCP:cmpd C(9%,300)/BAIq₂(400)

EE. CuPc(100)/NPD(300)/mCBP:cmpd C(18%,300)/BAIq₂(400)

6" 工具

FF. CuPc(100)/NPD(300)/mCBP:cmpd G(9%,300)/HPT(100)/Alq₃(400)

GG. CuPc(100)/NPD(300)/mCBP:cmpd G(9%,300)/BAIq₂(100)/Alq₃(400)

HH. CuPc(100)/NPD(300)/mCBP:cmpd G(12%,300)/HPT(100)/Alq₃(400)

II. CuPc(100)/NPD(300)/mCBP:cmpd G(12%,300)/BAIq₂(100)/Alq₃(400)

JJ. CuPc(100)/NPD(300)/mCP:cmpd G(9%,300)/HPT(100)/Alq₃(400)

KK. CuPc(100)/NPD(300)/mCP:cmpd G(9%,300)/BAIq₂(100)/Alq₃(400)

图 24

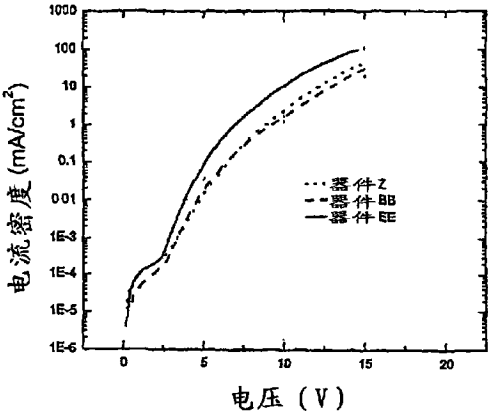
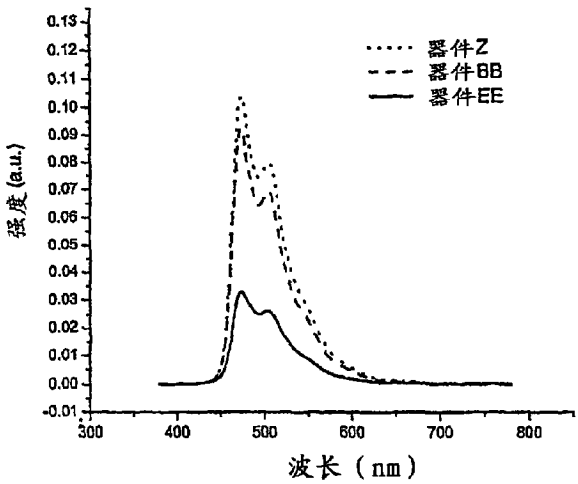
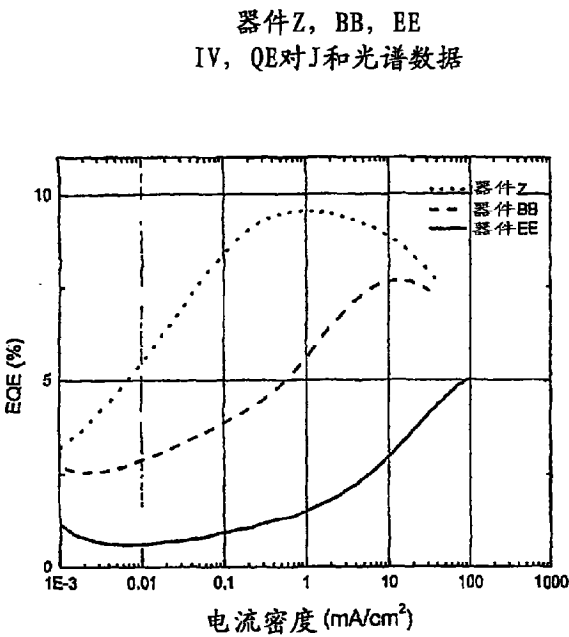


图25

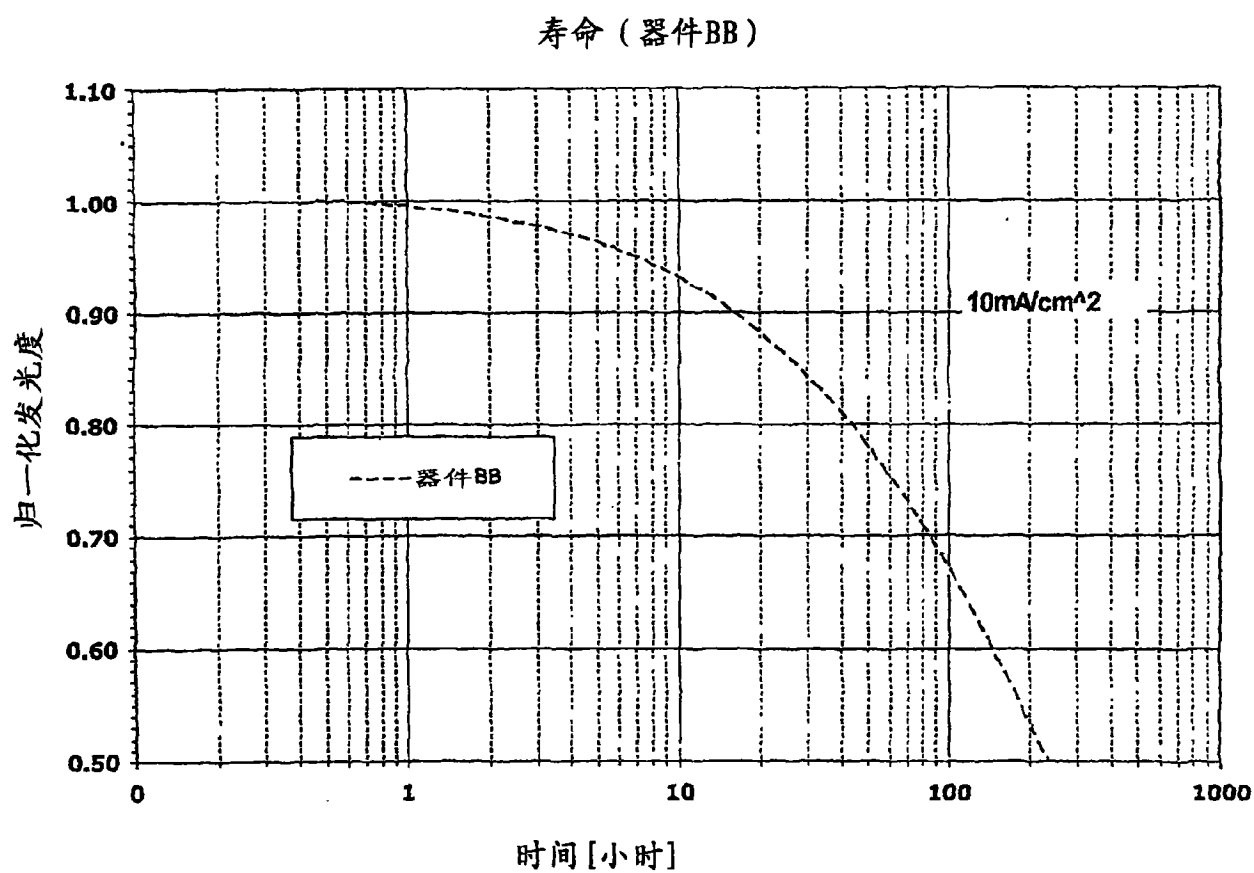


图26

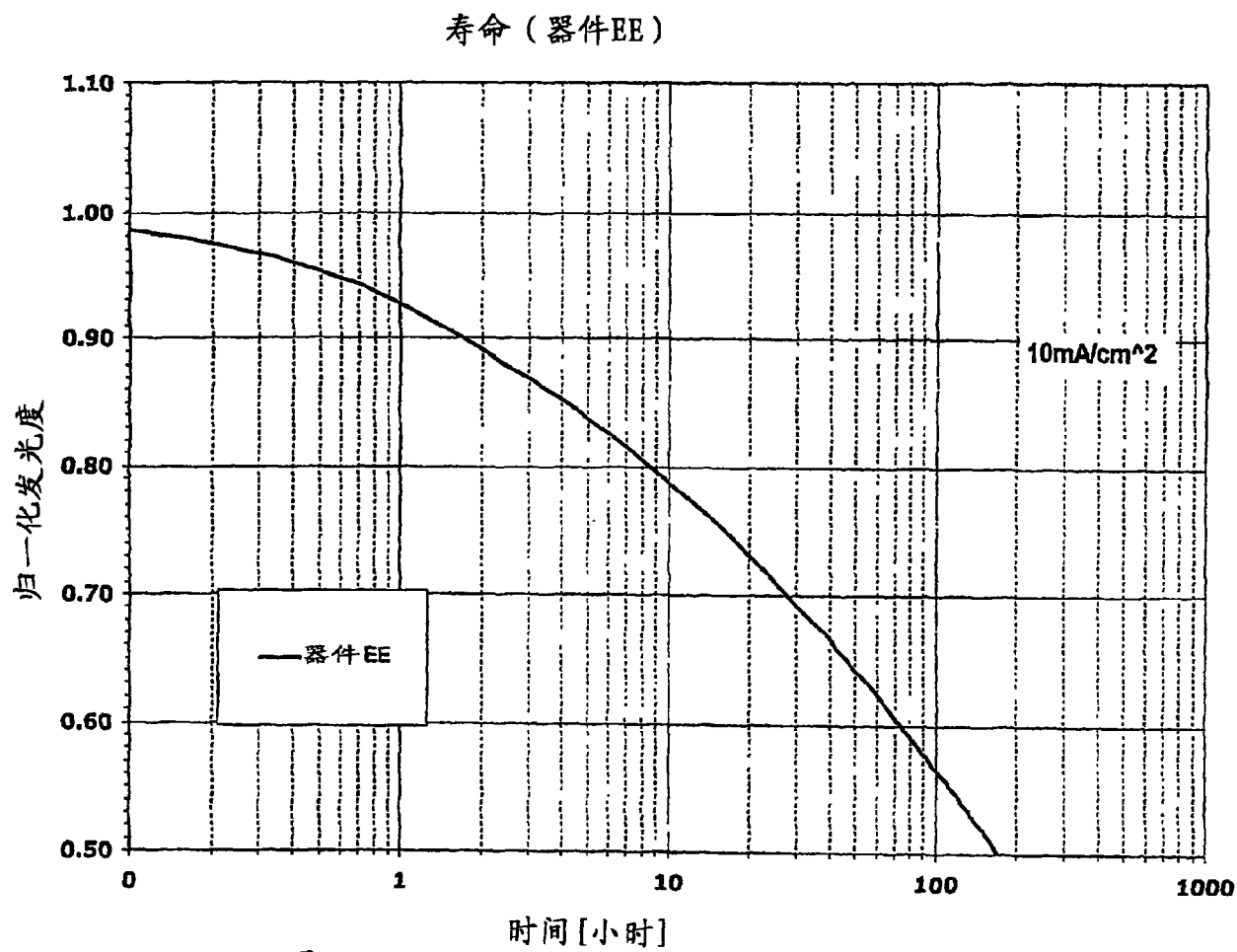
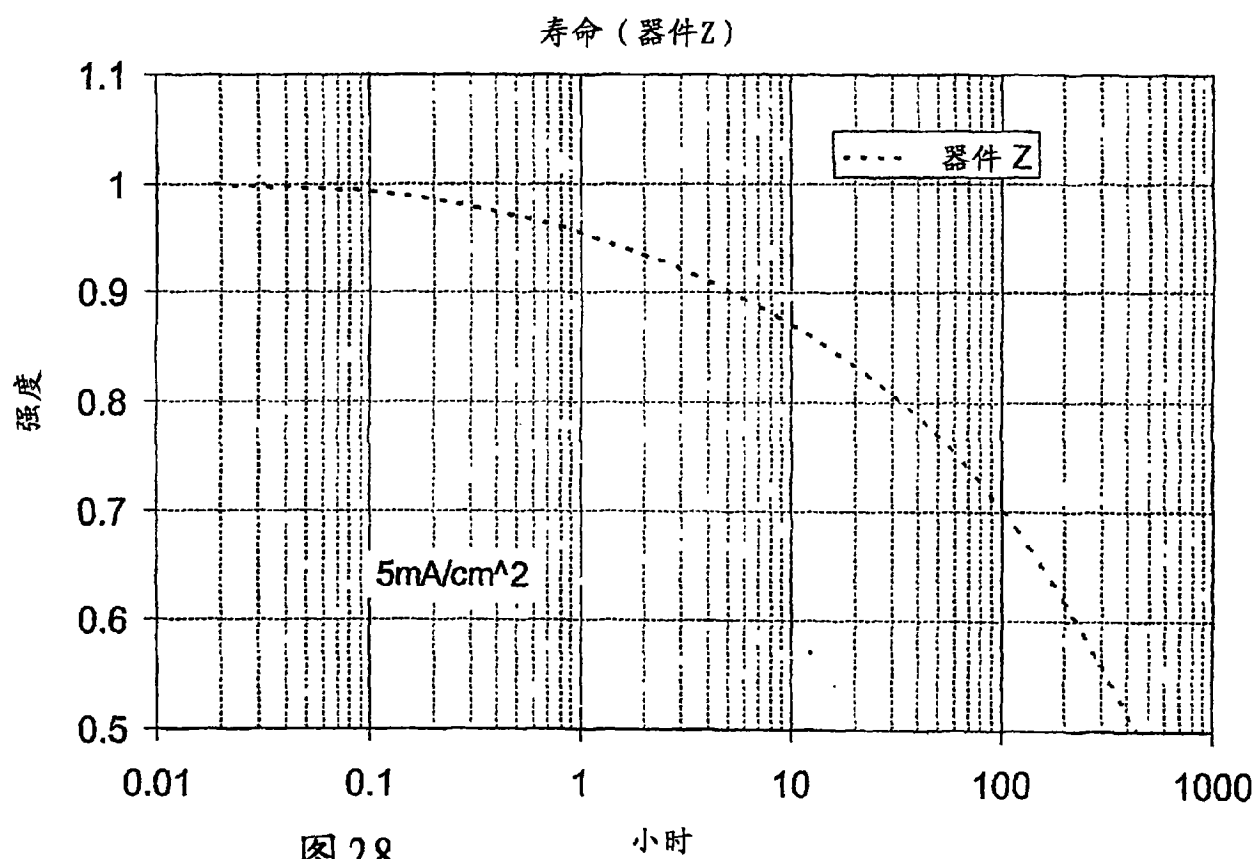
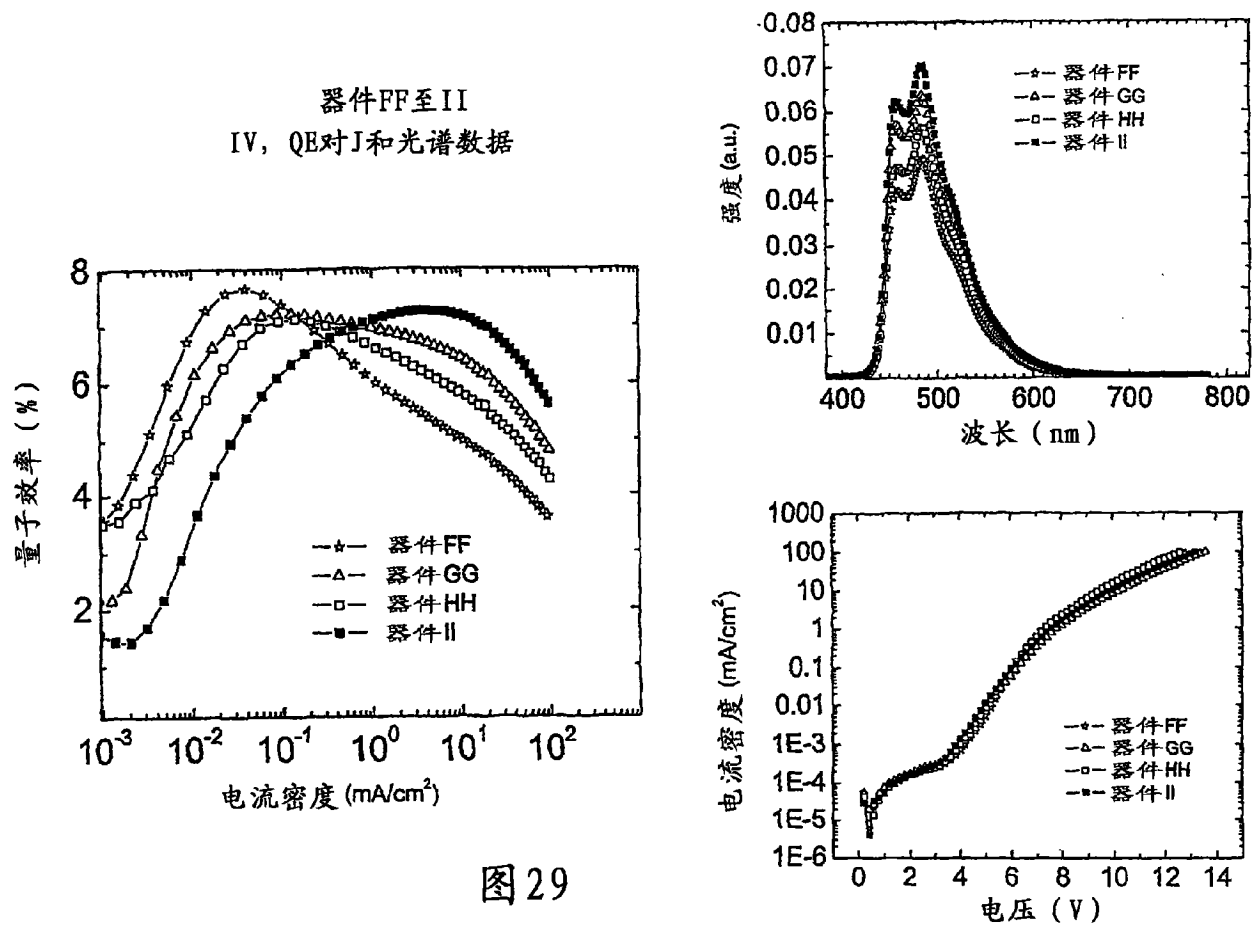


图27





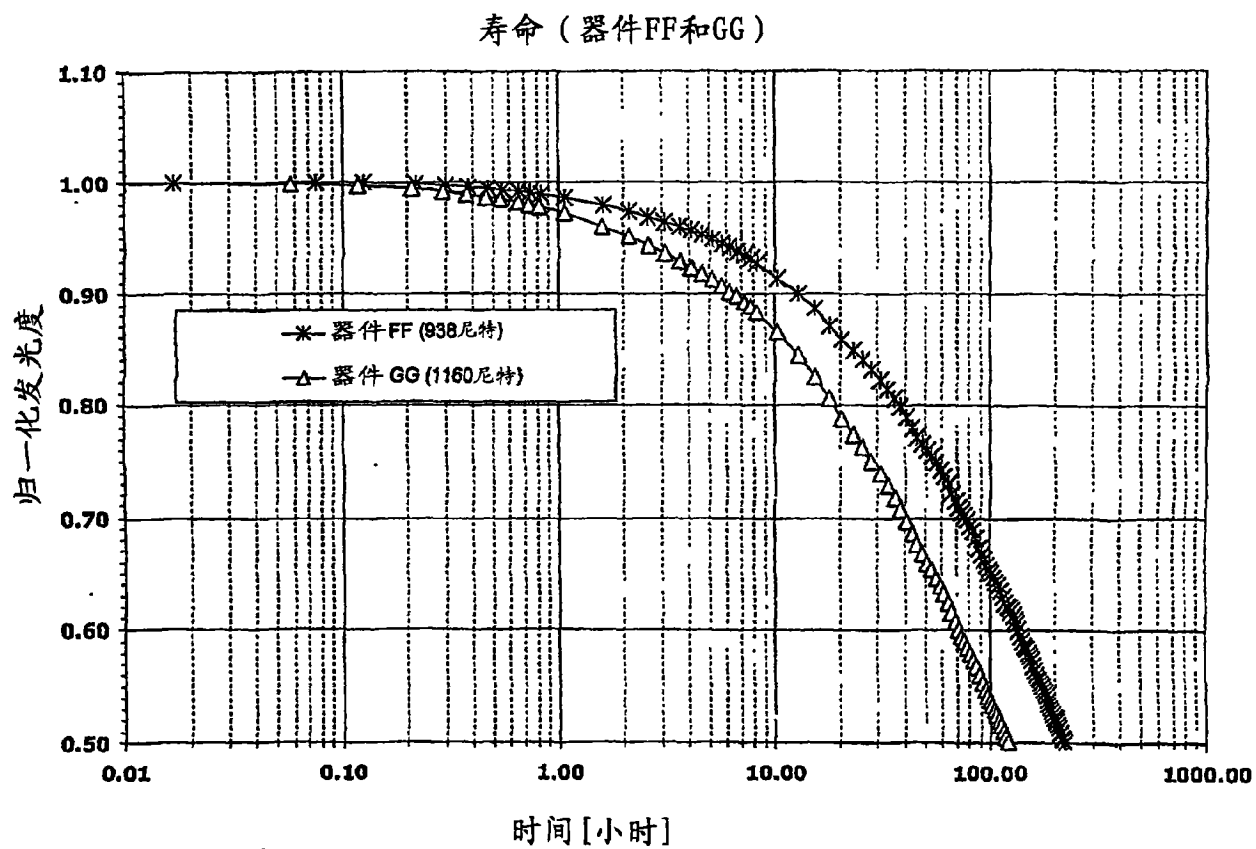


图 30

寿命 (器件HH, II)

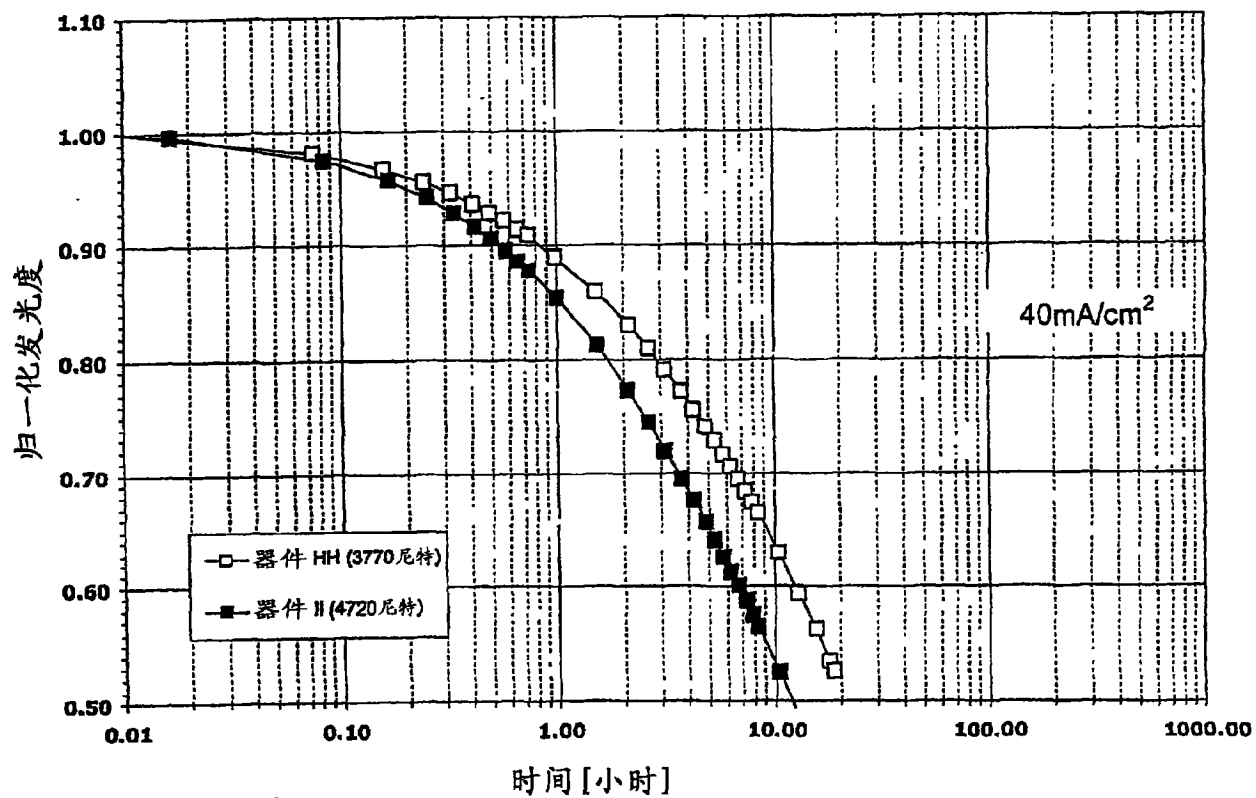


图 31

器件JJ和KK
IV, QE对J和光谱数据

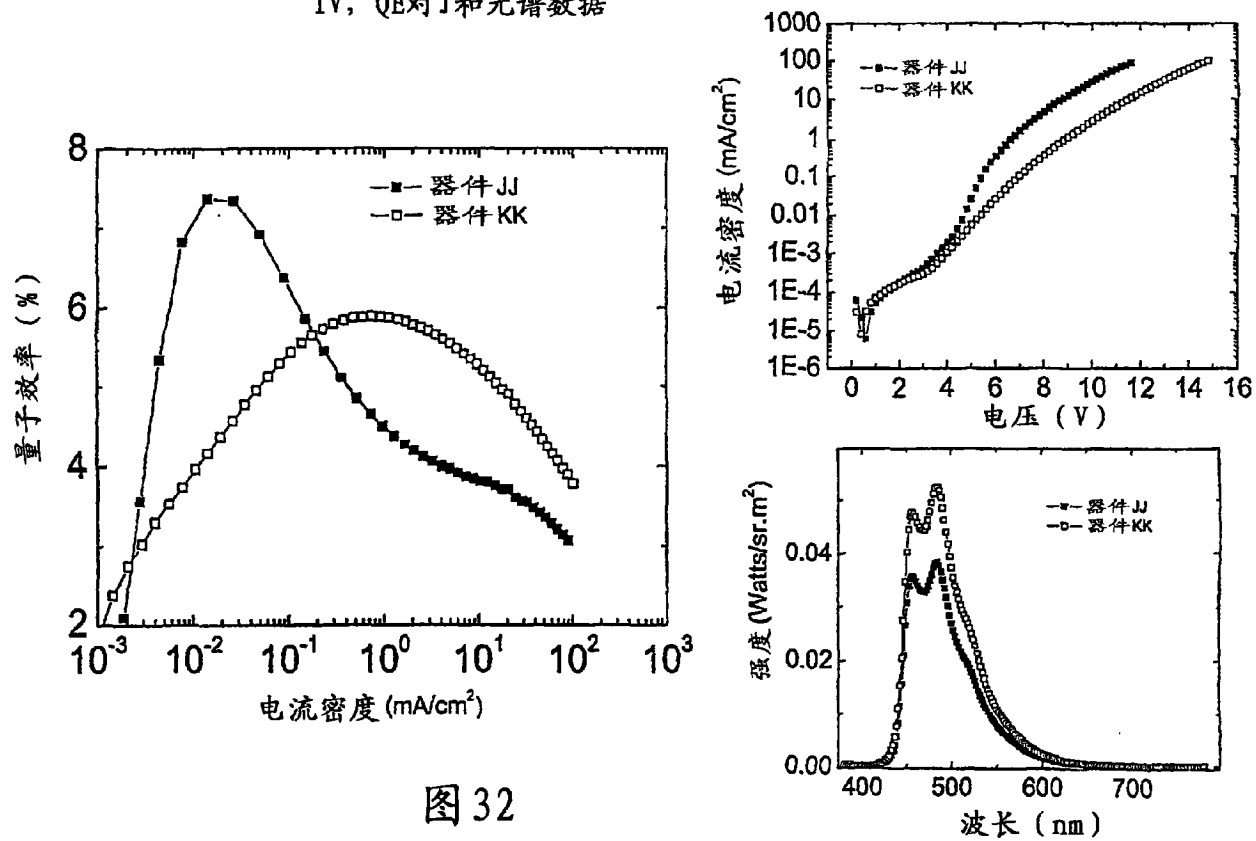


图 32

器件 (4'' 工具)

MM.	CuPc(100)/NPD(300)/mCP:cmpd H(6%,300)/HPT(100)/BAIq ₂ (300)
NN.	CuPc(100)/NPD(300)/mCBP:cmpd H(6%,300)/HPT(100)/BAIq ₂ (300)
OO.	CuPc(100)/NPD(300)/mCBP:cmpd H(6%,300)/BAIq ₂ (400)
PP.	CuPc(100)/NPD(300)/mCP:cmpd H(6%,300)/BAIq ₂ (400)
QQ.	CuPc(100)/NPD(300)/mCBP:cmpd H(9%,300)/HPT(100)/BAIq ₂ (300)
RR.	CuPc(100)/NPD(300)/mCBP:cmpd H(9%,300)/BAIq ₂ (400)
UU.	CuPc(100)/NPD(300)/mCBP:cmpd I(6%,300)/HPT(100)/BAIq ₂ (300)
VV.	CuPc(100)/NPD(300)/mCBP:cmpd I(6%,300)/BAIq ₂ (400)
WW.	CuPc(100)/NPD(300)/mCBP:cmpd I(9%,300)/BAIq ₂ (400)
XX.	CuPc(100)/NPD(300)/mCBP:cmpd I(12%,300)/BAIq ₂ (400)
YY.	CuPc(100)/NPD(300)/mCP:cmpd I(6%,300)/HPT(100)/BAIq ₂ (300)
ZZ.	CuPc(100)/NPD(300)/mCP:cmpd I(9%,300)/BAIq ₂ (400)
AAA.	CuPc(100)/NPD(300)/mCP:cmpd I(6%,300)/BAIq ₂ (400)
BBB.	CuPc(100)/NPD(300)/mCP:cmpd I(12%,300)/BAIq ₂ (400)
CCC.	CuPc(100)/NPD(300)/mCBP:cmpd J(6%,300)/HPT(100)/BAIq ₂ (300)
DDD.	CuPc(100)/NPD(300)/mCBP:cmpd J(6%,300)/BAIq ₂ (400)
EEE.	CuPc(100)/NPD(300)/mCBP:cmpd J(9%,300)/BAIq ₂ (400)
FFF.	CuPc(100)/NPD(300)/mCBP:cmpd J(3%,300)/BAIq ₂ (400)
GGG.	CuPc(100)/NPD(300)/CBP:cmpd J(9%,300)/BAIq ₂ (400)
HHH.	CuPc(100)/NPD(300)/CBP:cmpd J(9%,300)/BAIq ₂ (100)/AIq ₃ (400)

图 33

器件MM至RR
IV, QE对J和光谱数据

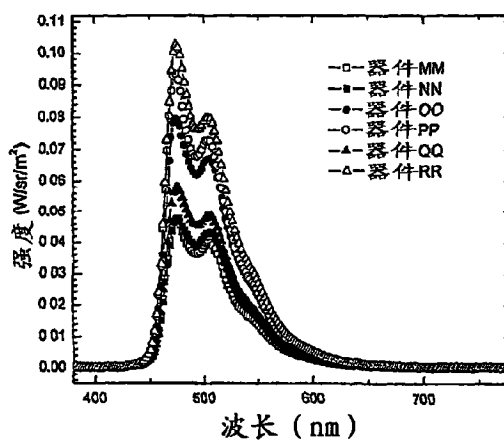
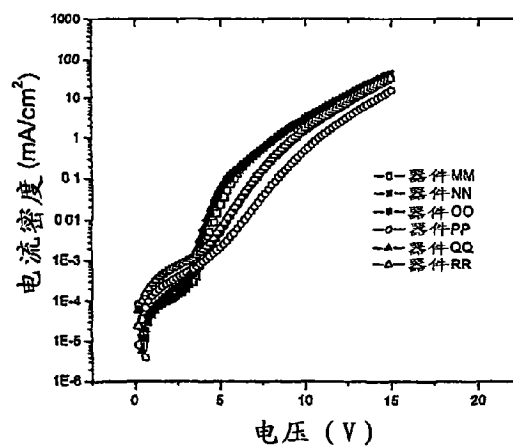
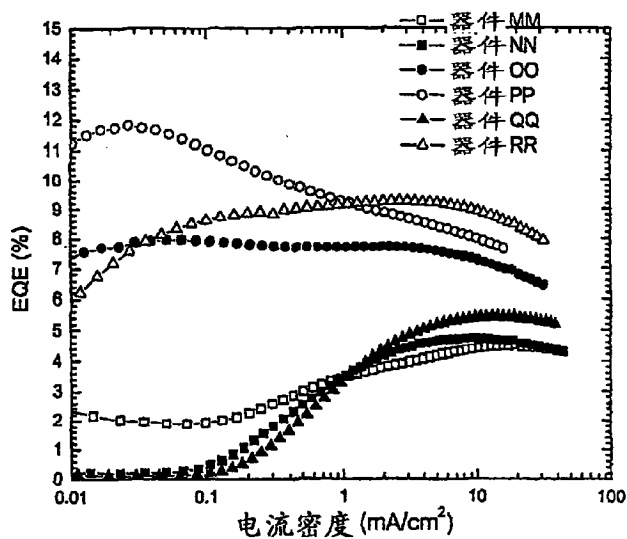


图 34

器件UU至XX
IV, QE对J和光谱数据

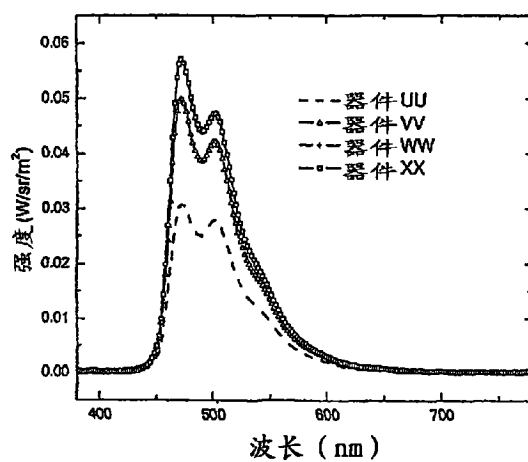
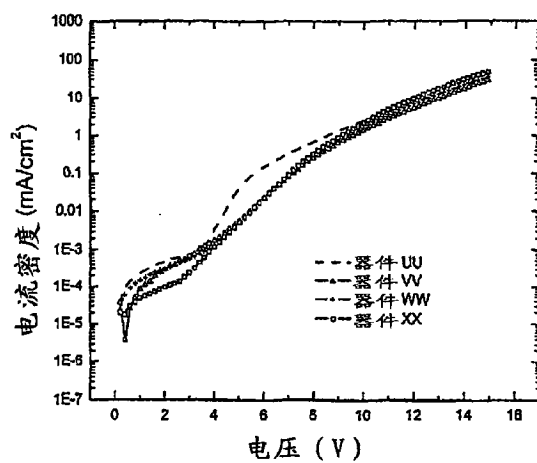
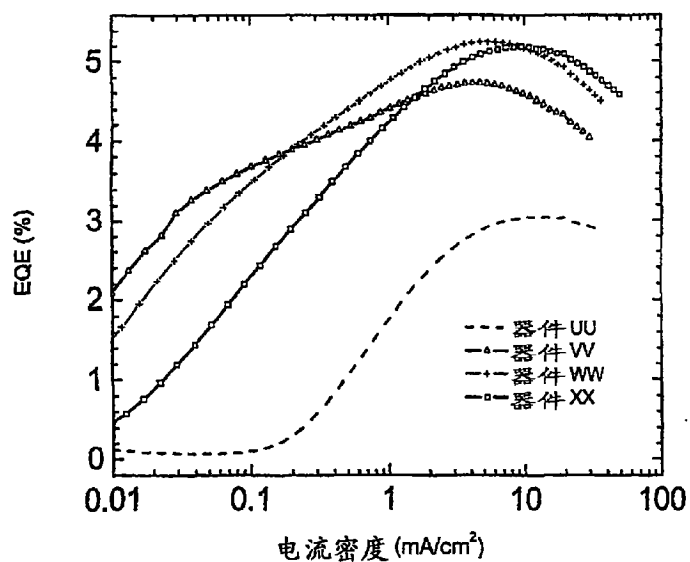


图 35

寿命 (器件MM至PP)

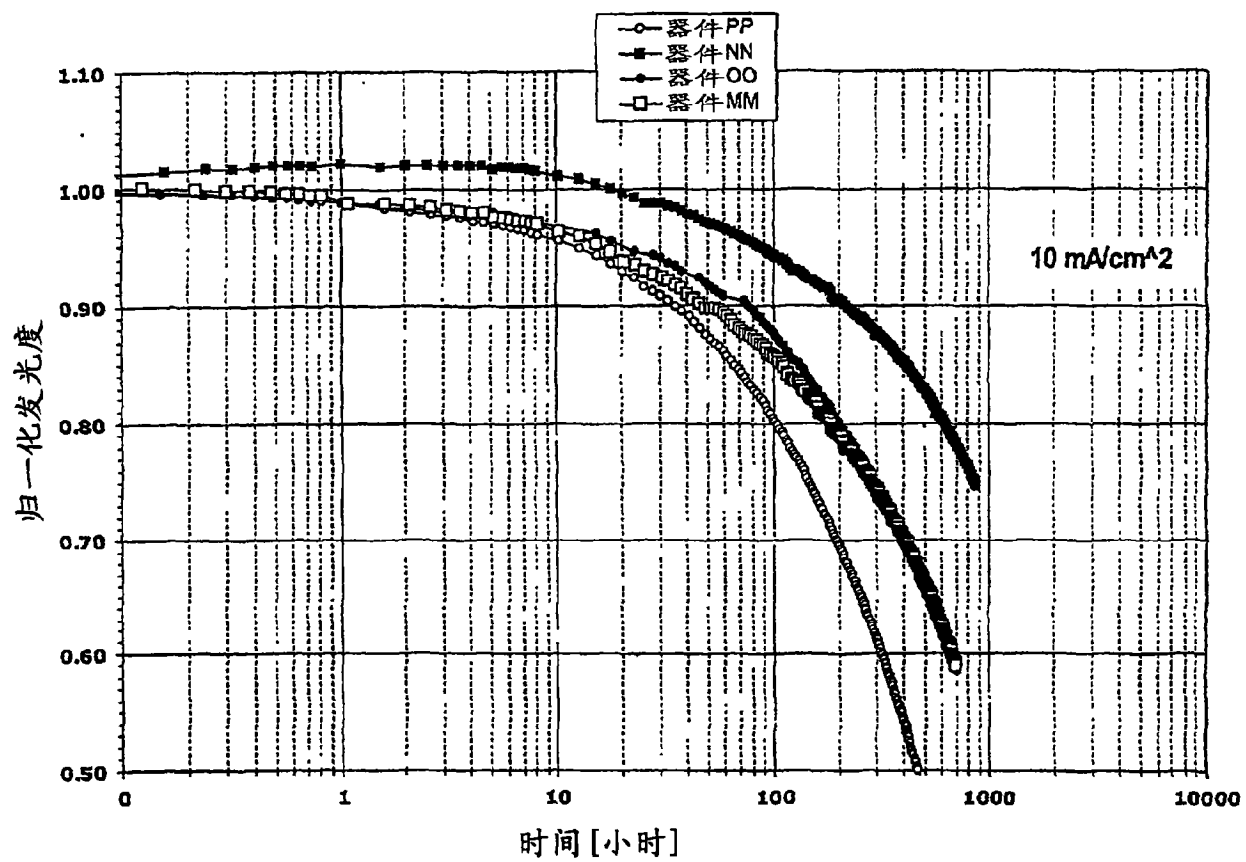


图 36

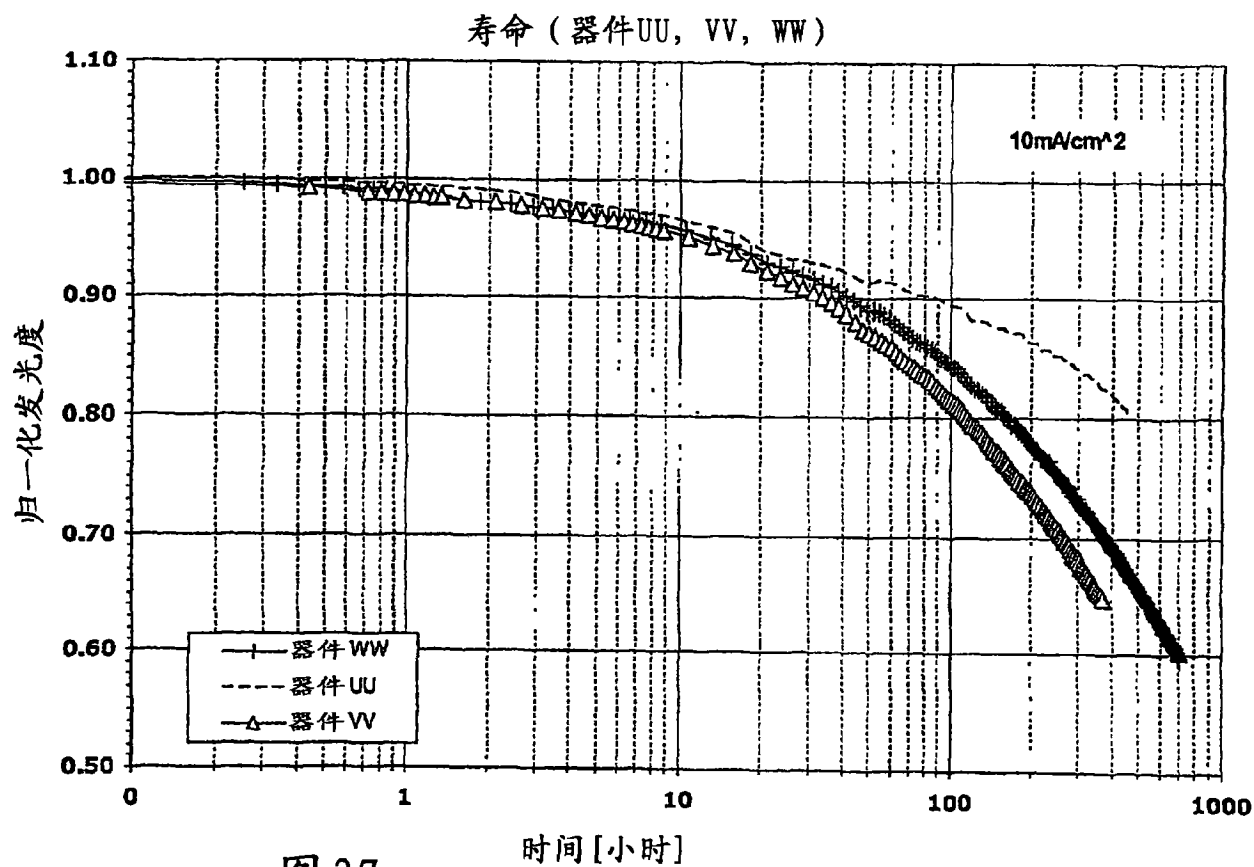


图 37

器件YY至BB
IV, QE对J和光谱数据

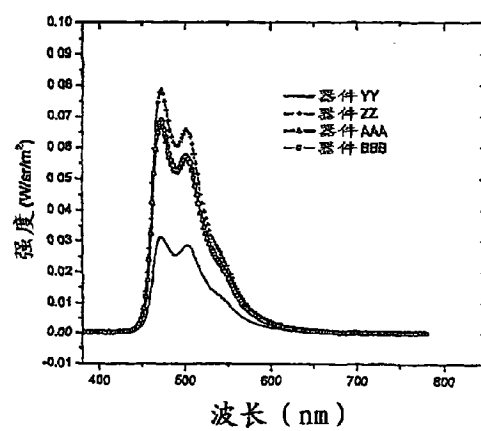
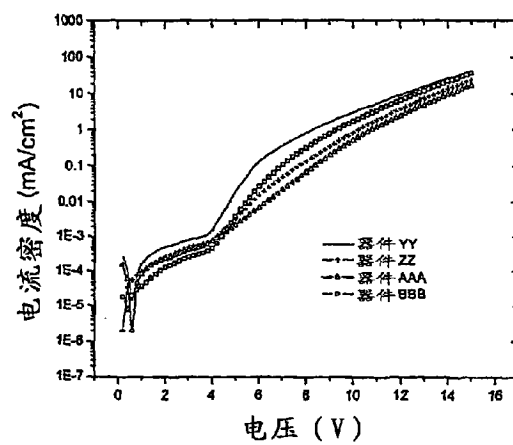
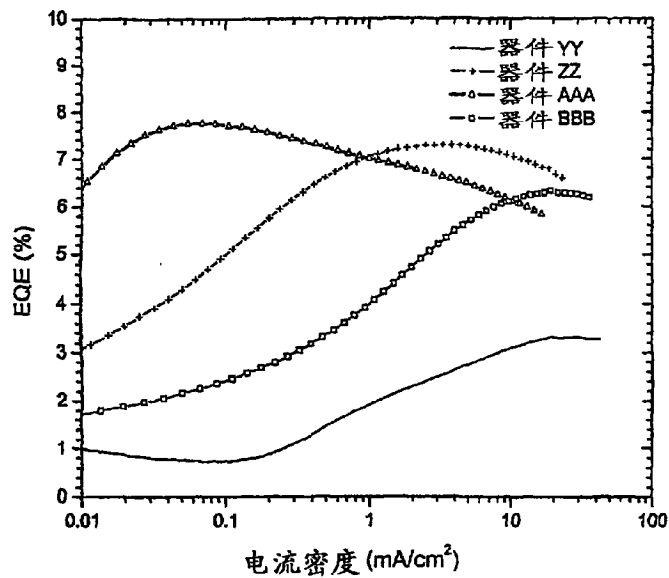


图 38

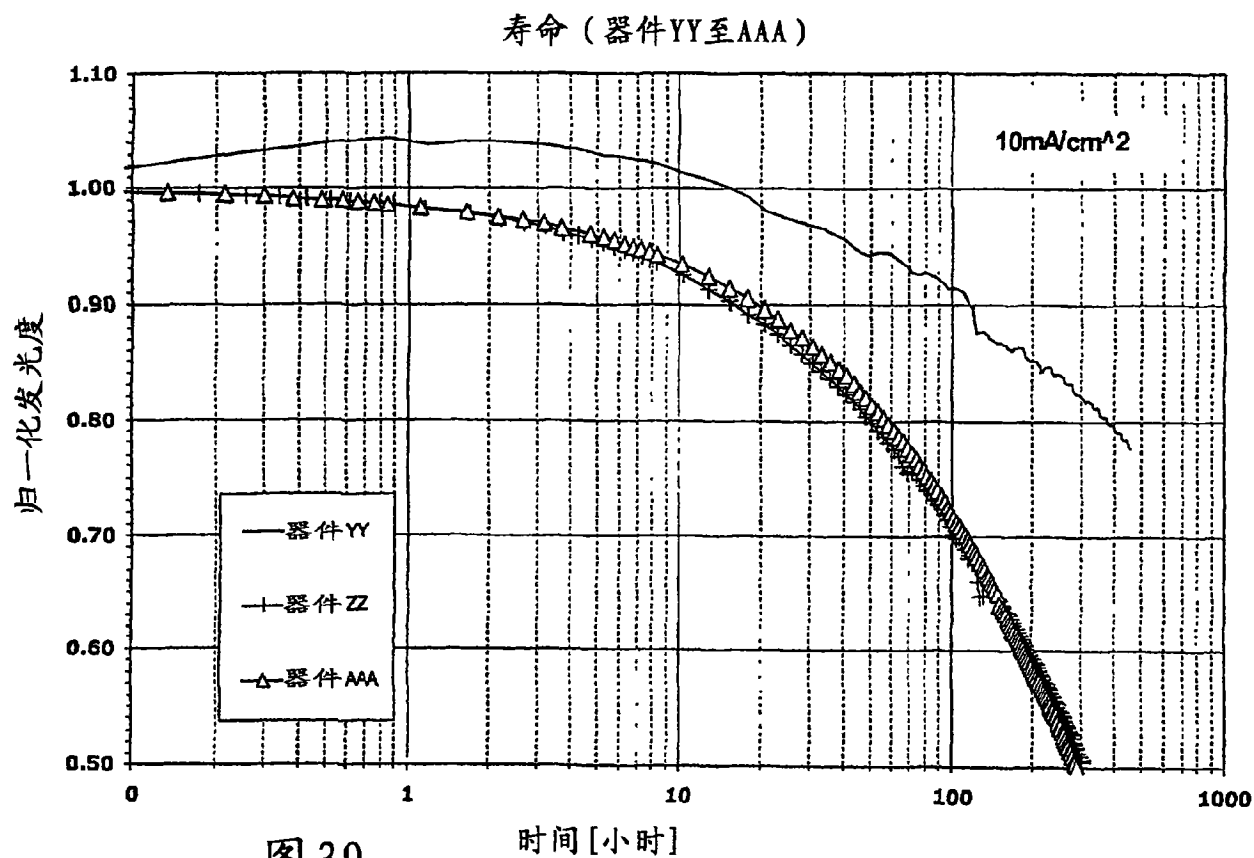


图 39

器件CCC至HHH
IV, QE对J和光谱数据

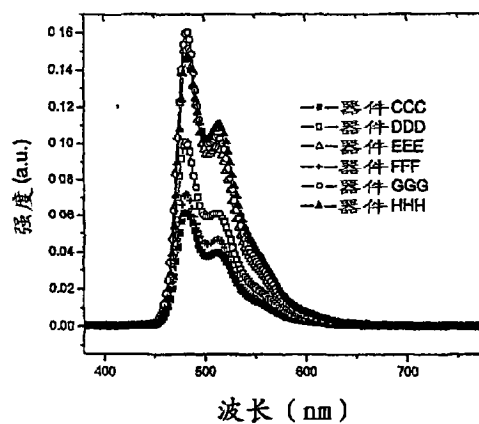
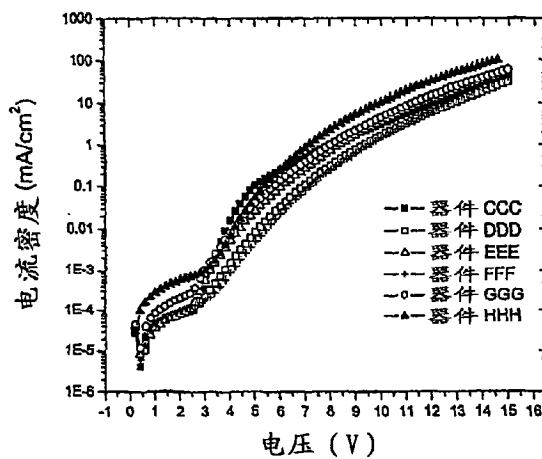
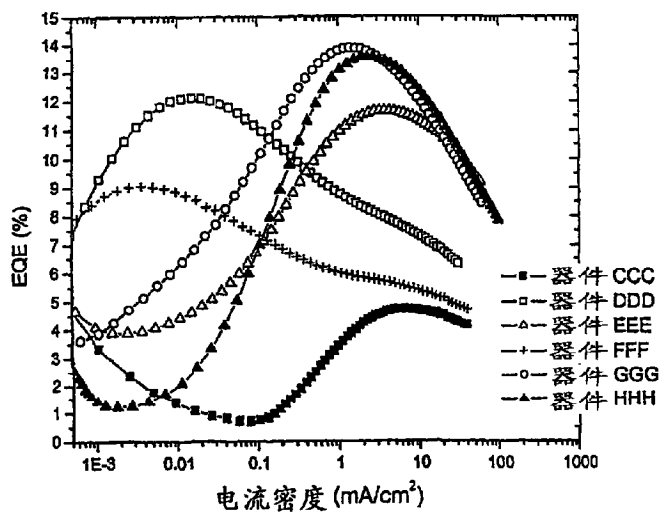


图40

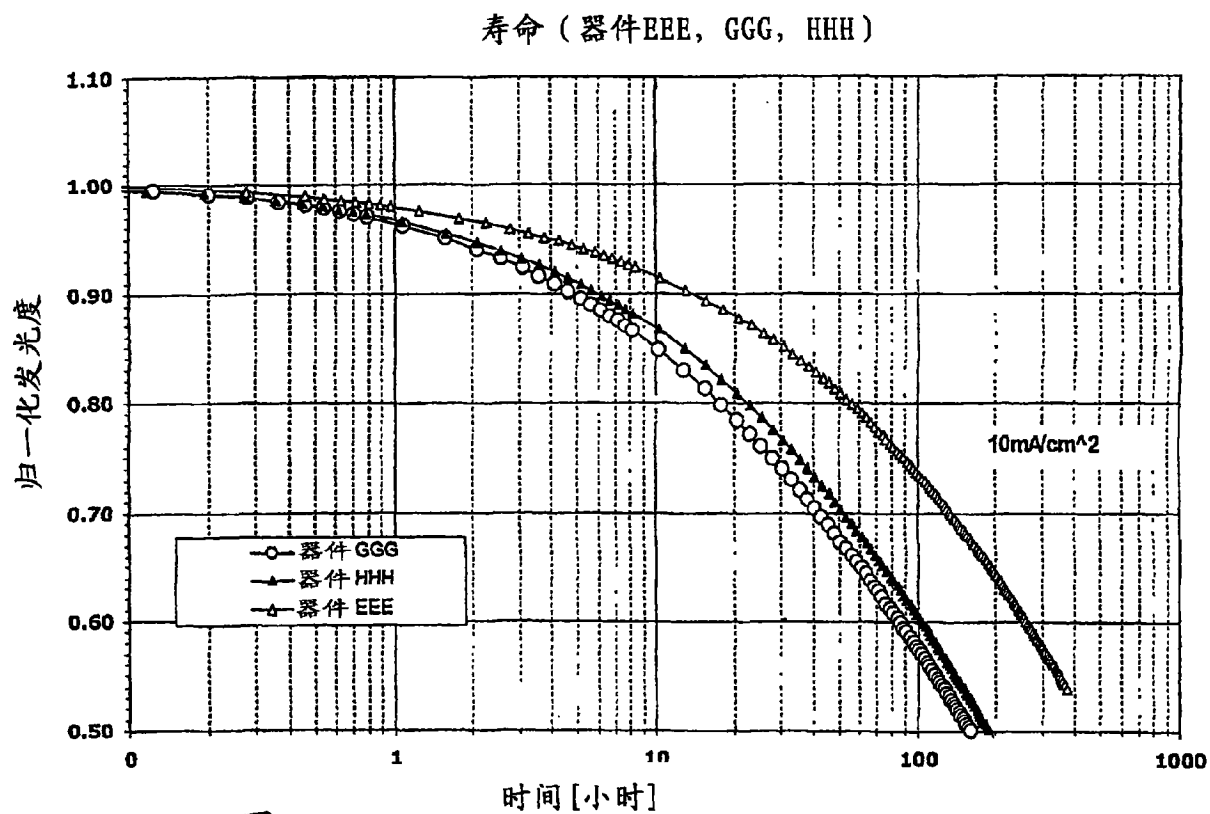


图41

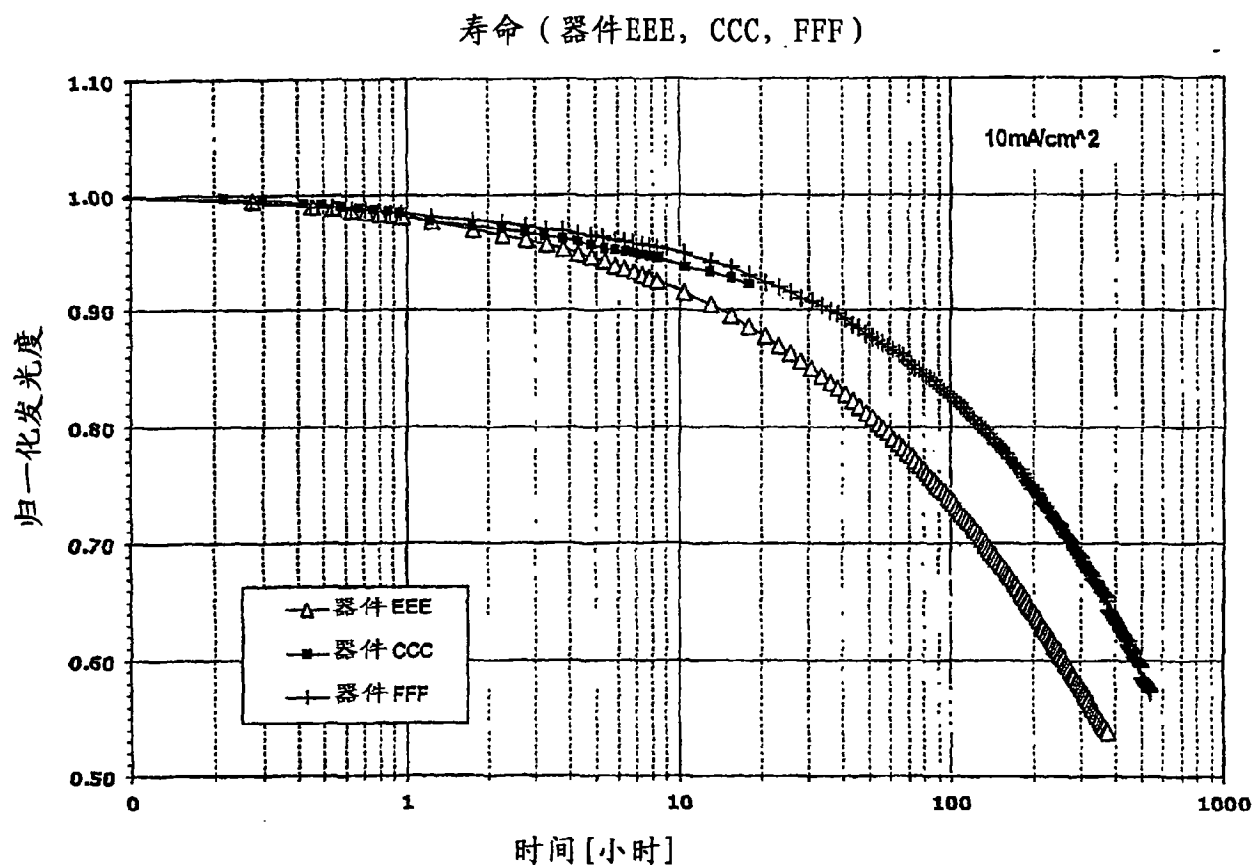


图 42

器件

- III. CuPc(100)/NPD(300)/mCP:cmpd K(6%,300)/BAIq₂(400)
 JJJ. CuPc(100)/NPD(300)/mCP:cmpd K(6%,300)/BAIq₂(400)
 KKK. CuPc(100)/NPD(300)/mCBP:cmpd K(6%,300)/BAIq₂(400)

图 43

器件III, JJJ, 和KKK
IV, QE对J和光谱数据

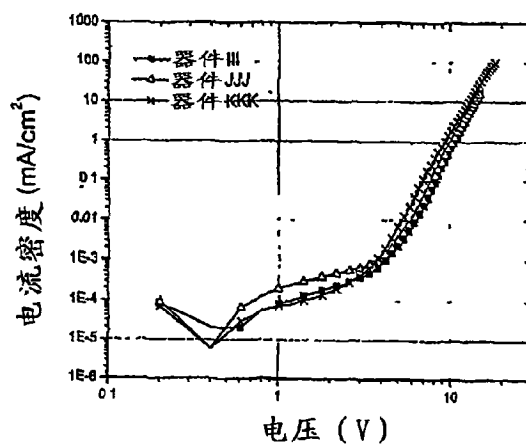
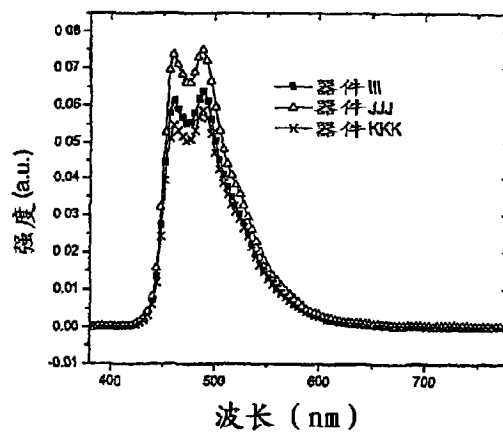
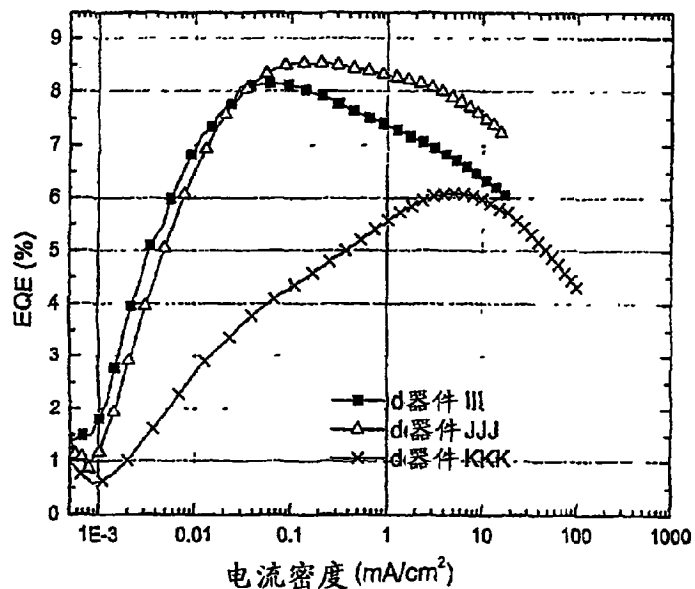


图 44

器件

LLL. CuPc(100)/NPD(300)/mCP:cmpd L(6%,300)/BAIq₂(400)
 MMM. CuPc(100)/NPD(300)/mCP:cmpd L(9%,300)/BAIq₂(400)
 NNN. CuPc(100)/NPD(300)/mCP:cmpd K(9%,300)/BAIq₂(400)

图 45

寿命-器件GG和NNN

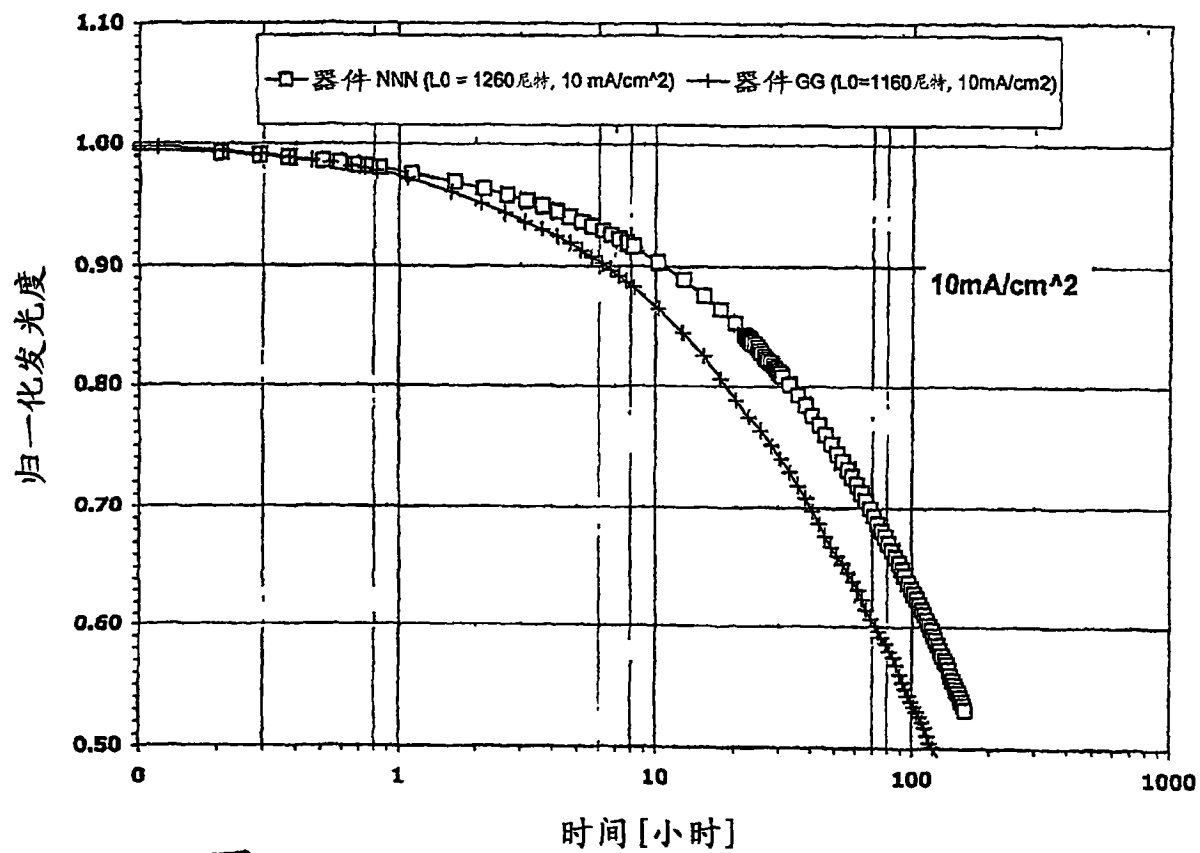


图 46

器件LLL和MMM
IV, QE对J和光谱数据

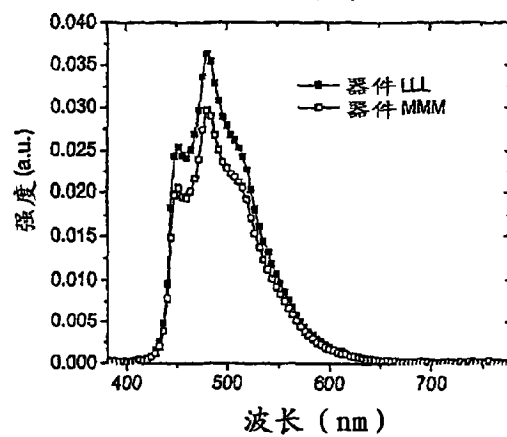
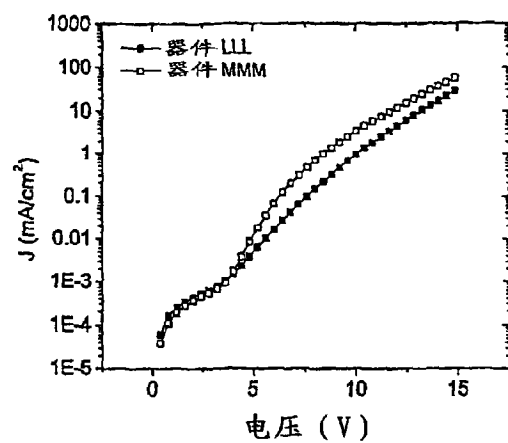
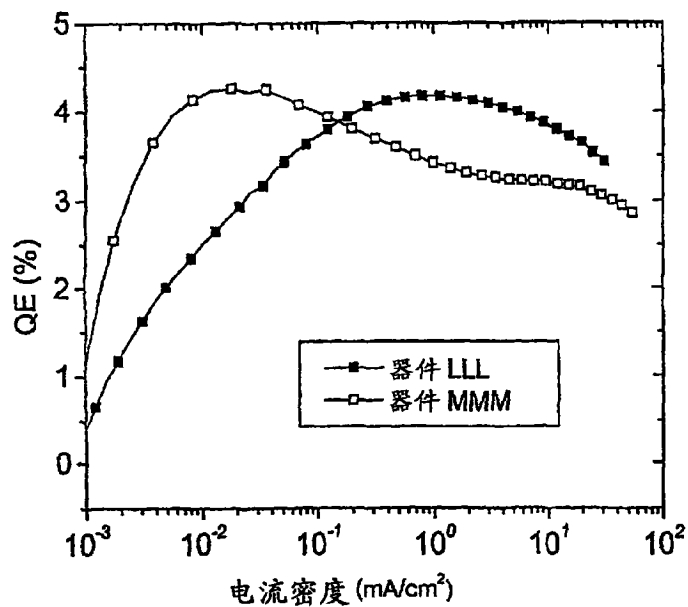


图 47

寿命-器件MMM和NNN

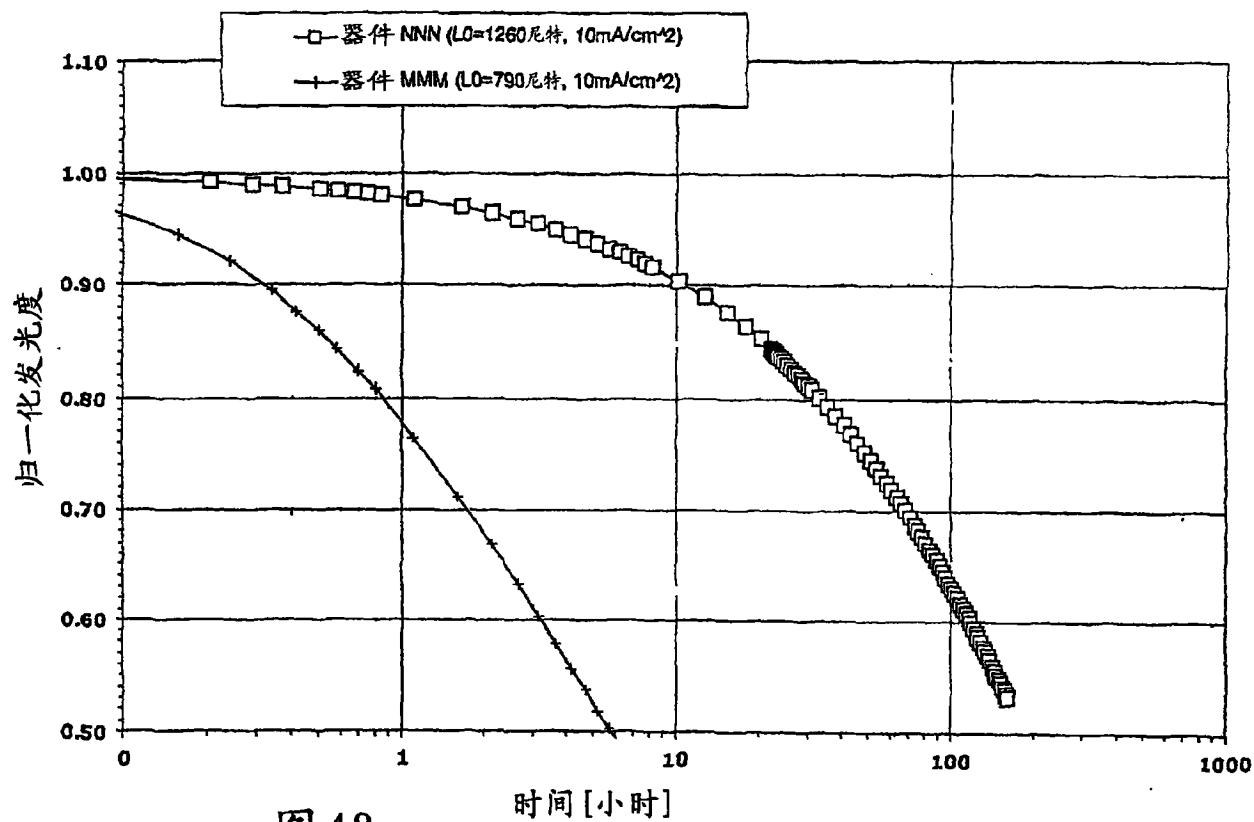


图 48

器件XII
IV, QE对J和光谱数据

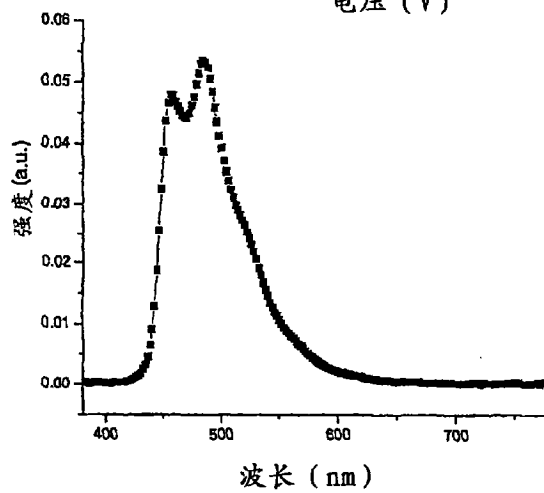
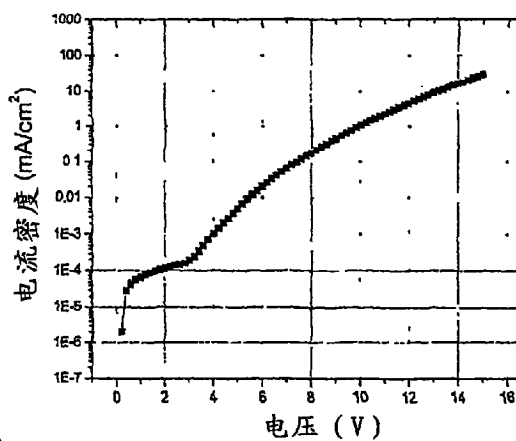
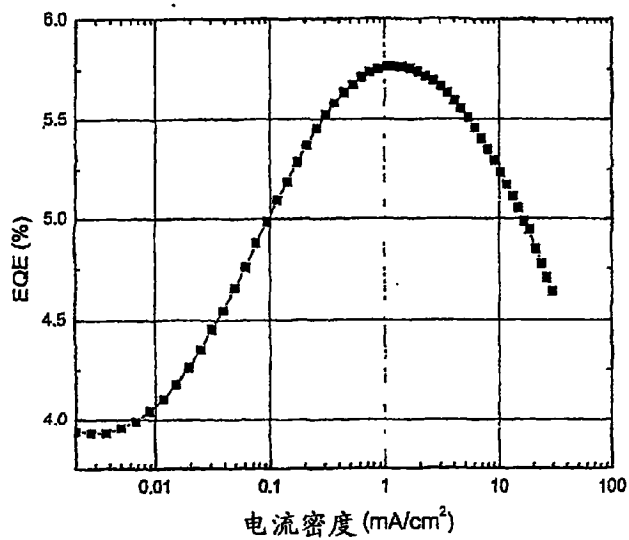


图49

器件NNN
IV, QE对J和光谱数据

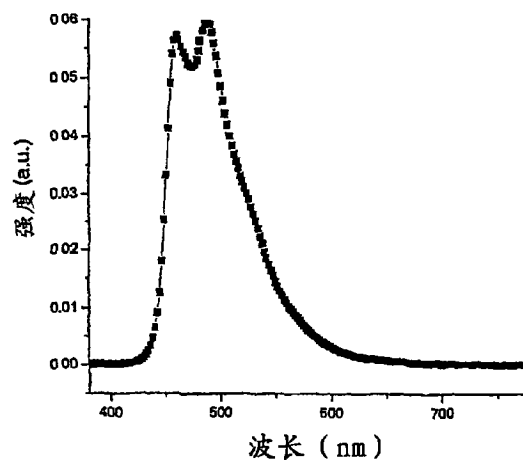
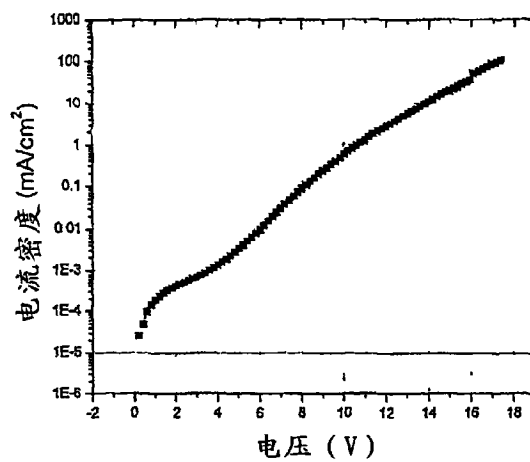
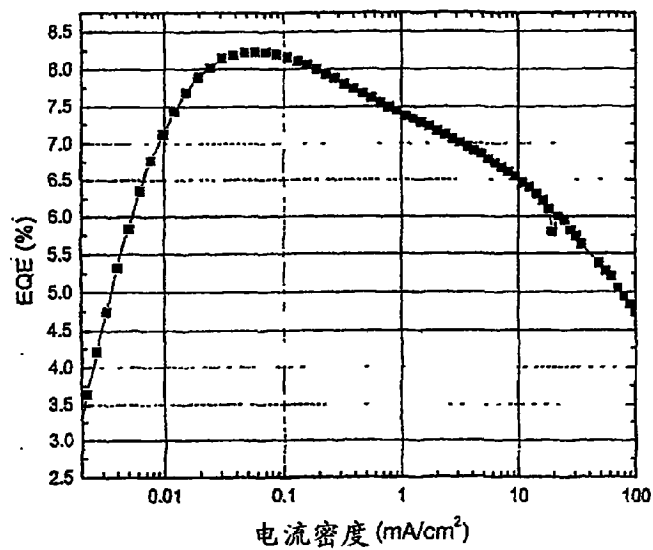


图 50

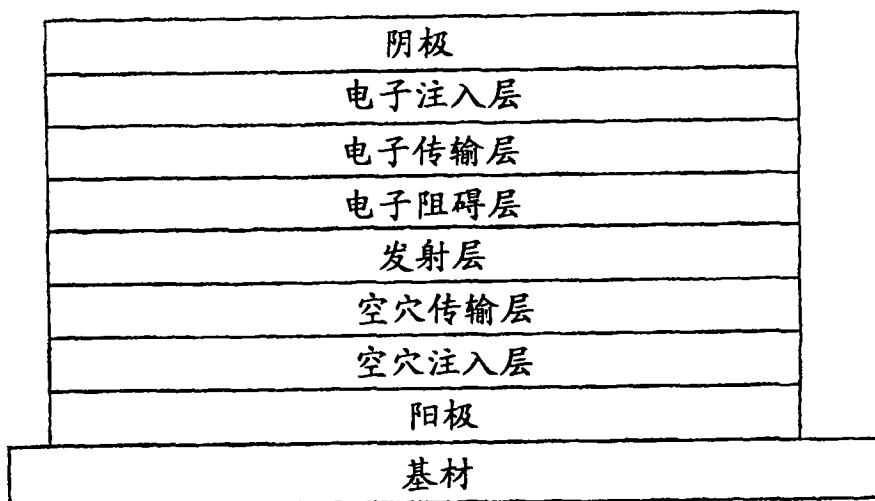


图 51

掺杂剂结构

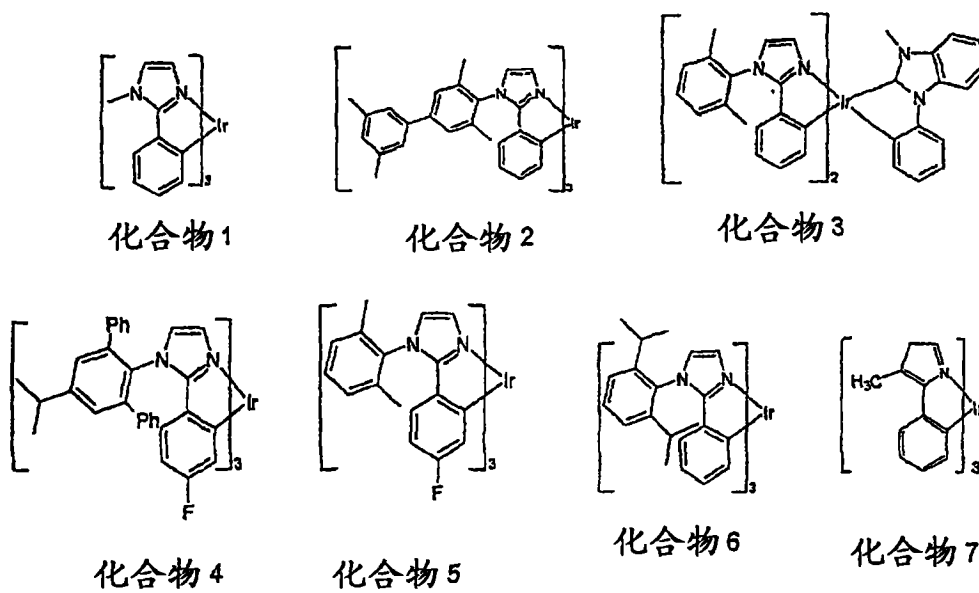


图 52

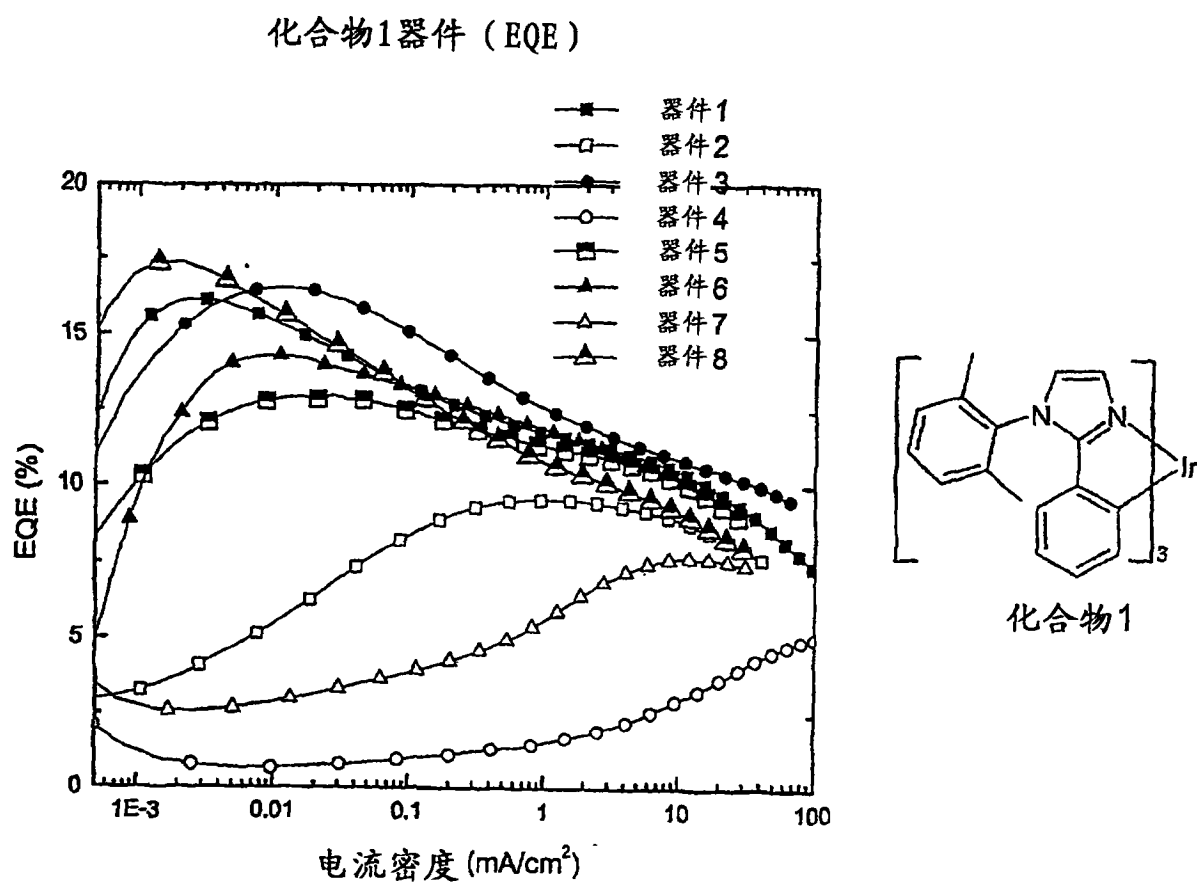


图 53

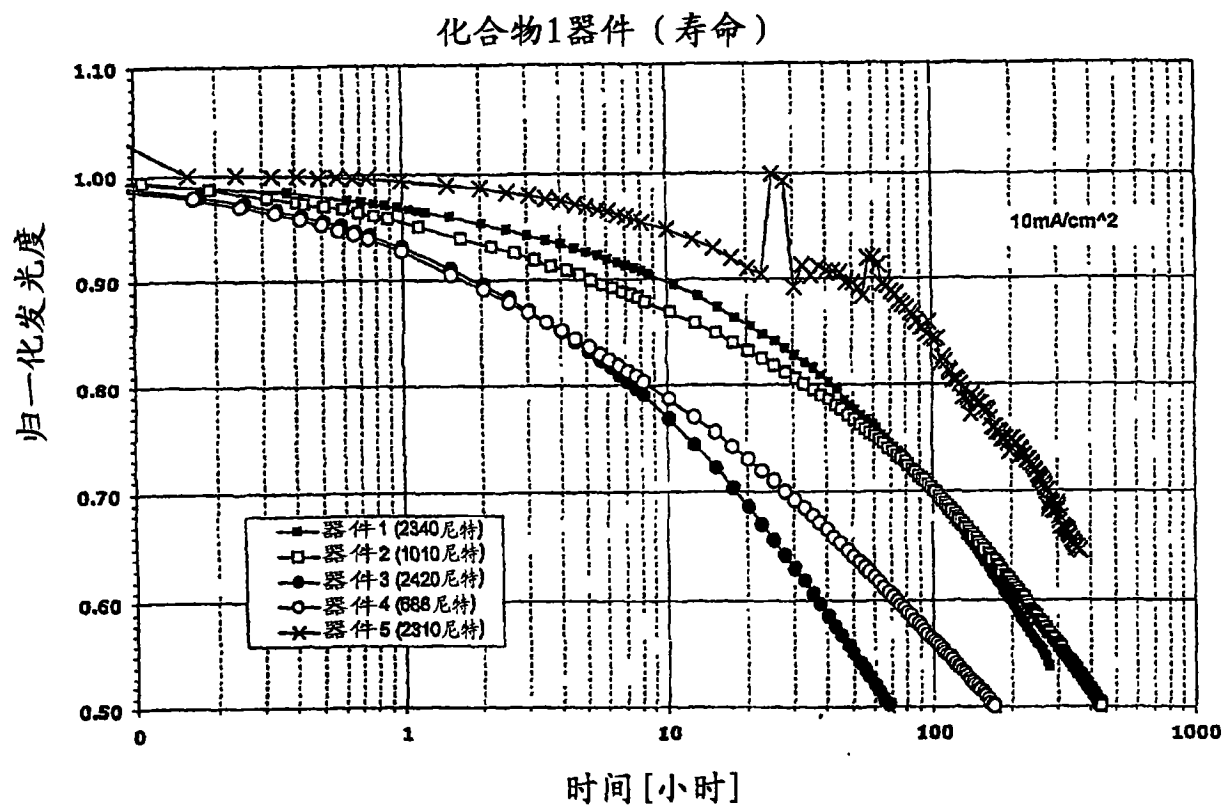


图 54

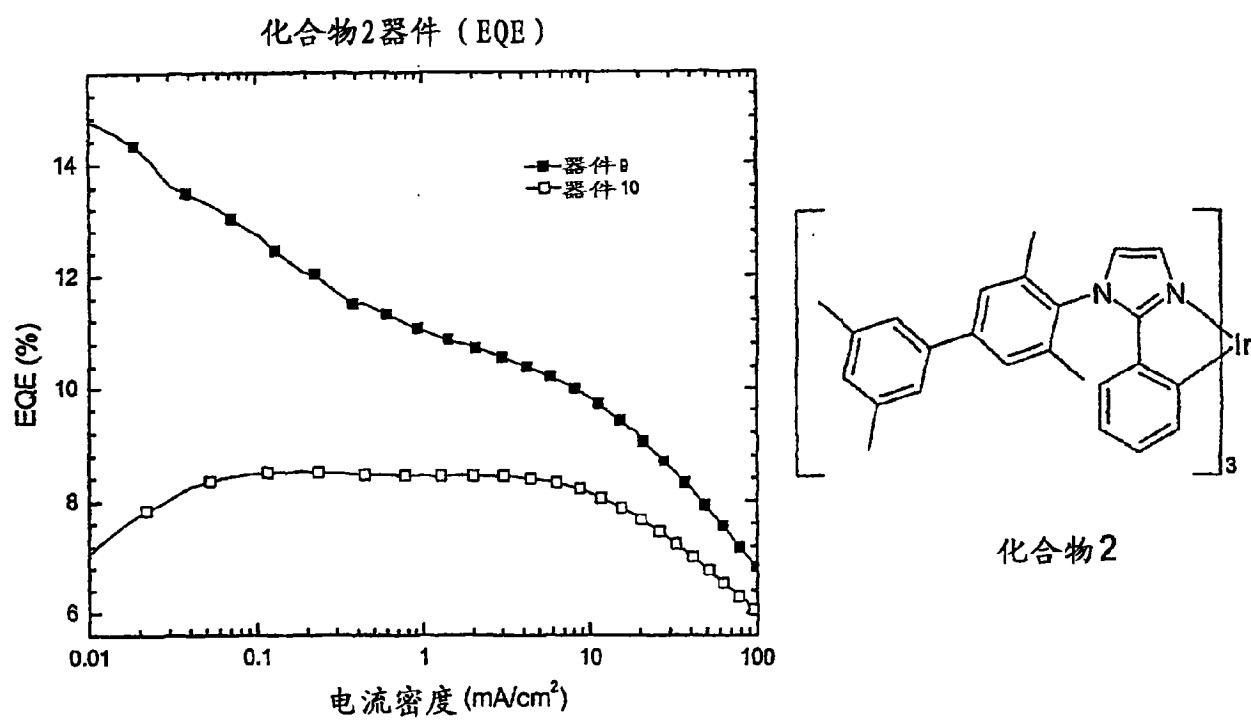
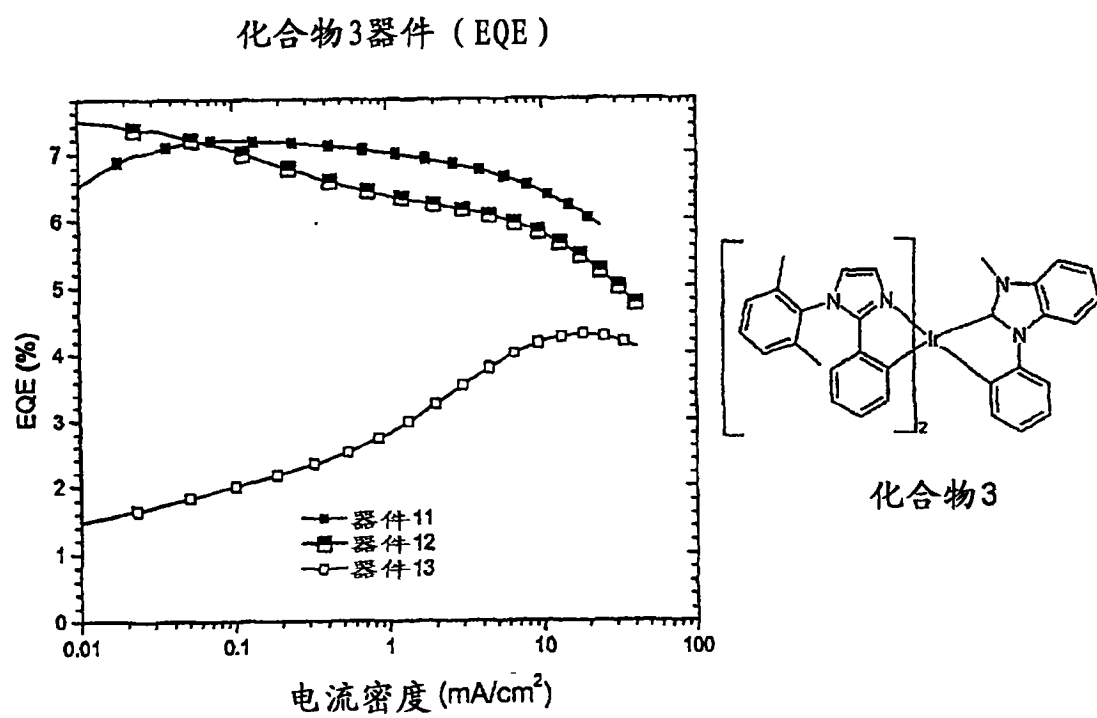
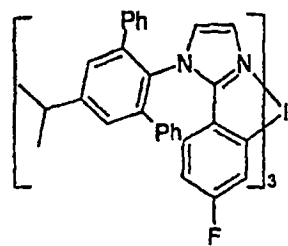
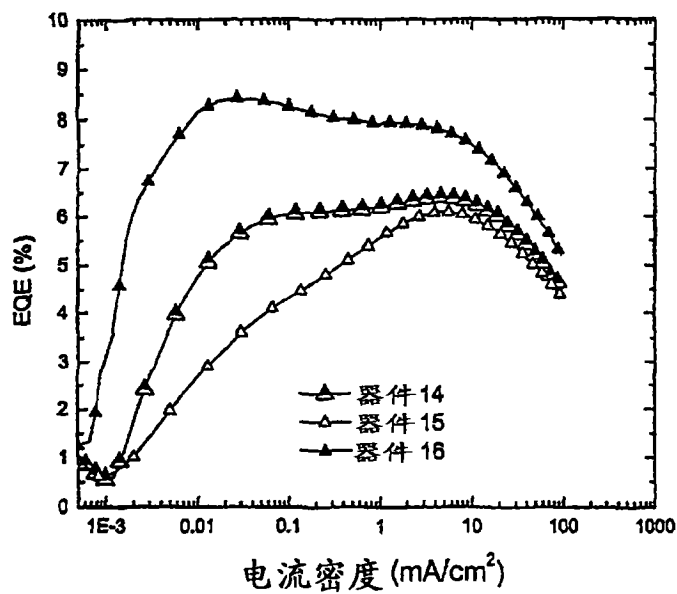


图 55



化合物4器件 (EQE)



化合物 4

图 57

化合物4器件 (寿命)

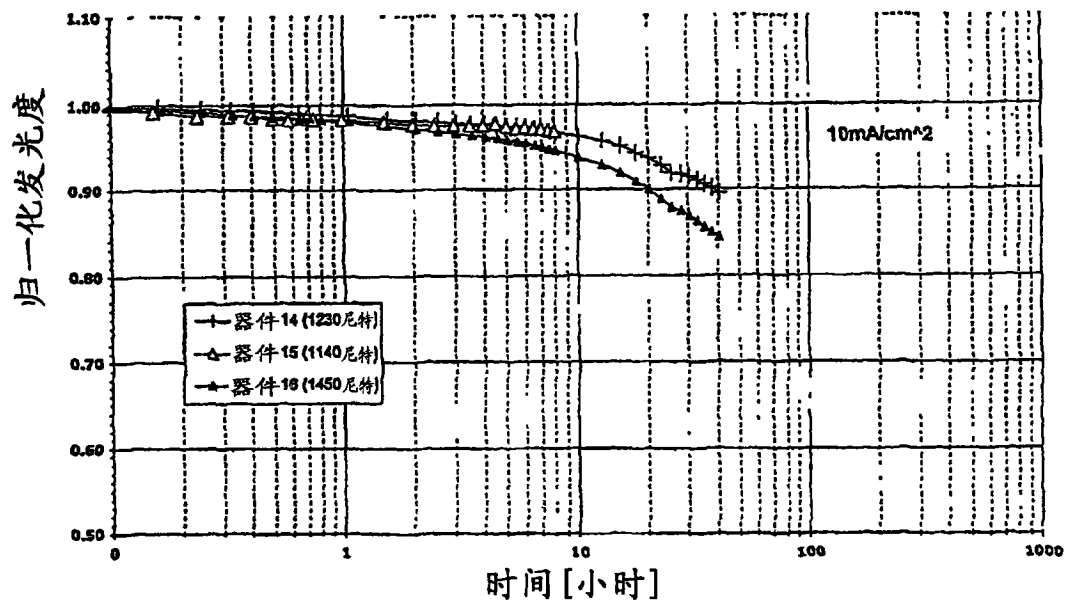


图 58

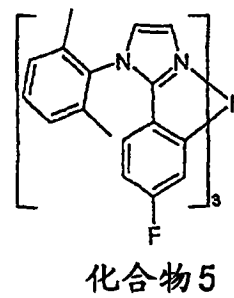
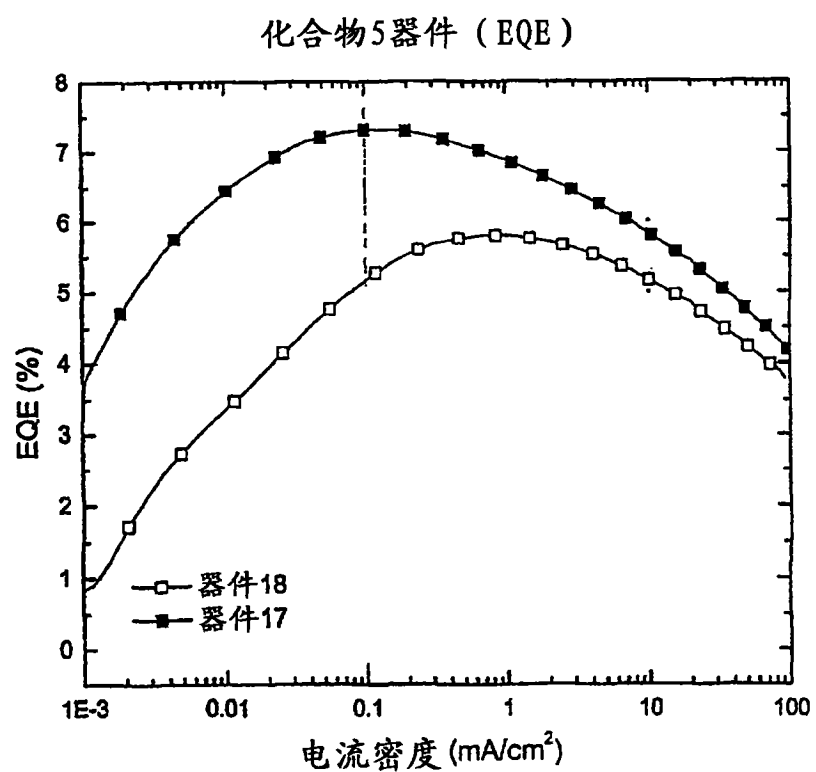


图59

采用比最佳厚度更厚的电子阻碍层时ETL发射的相对增加

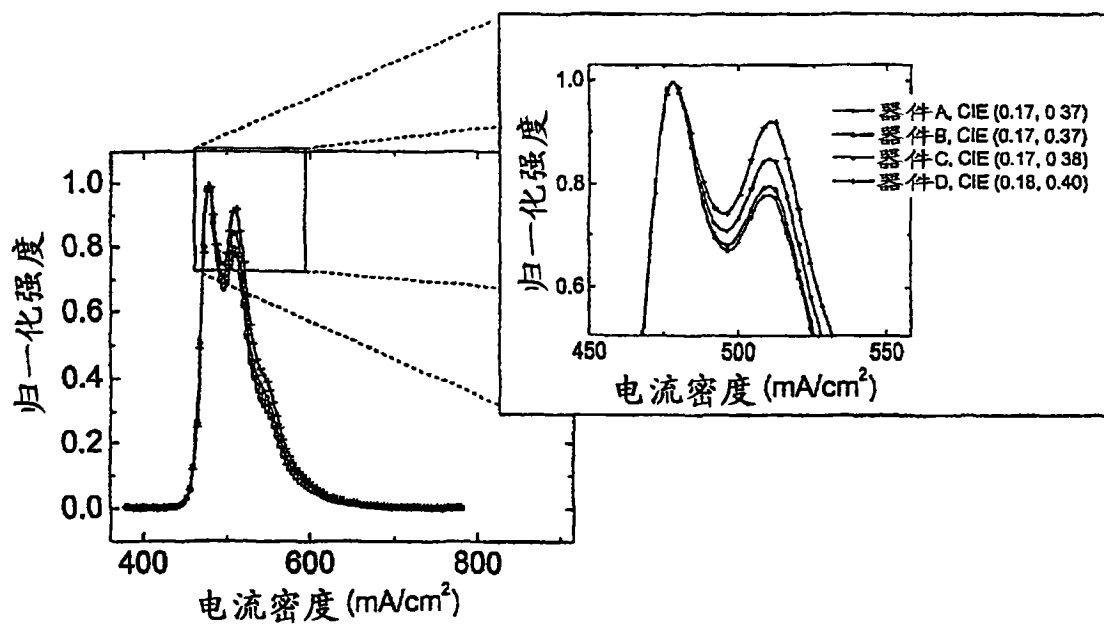


图 60

发射不因增加的空穴/激子封闭层厚度而变化

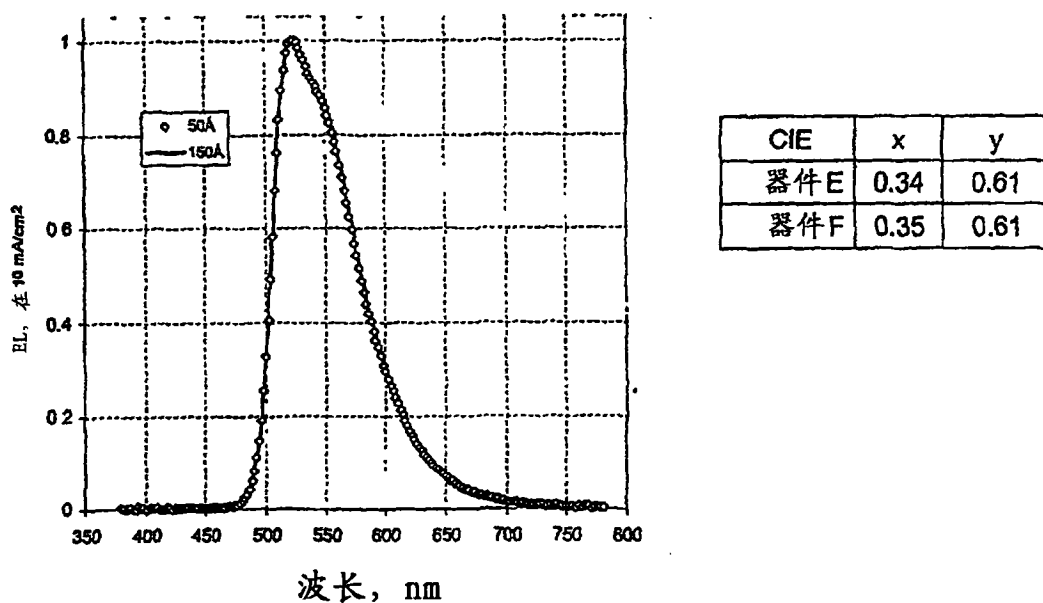


图61

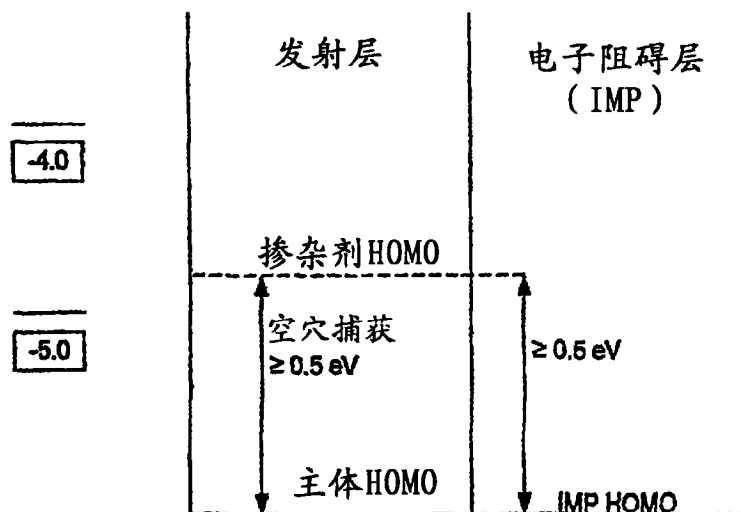


图62

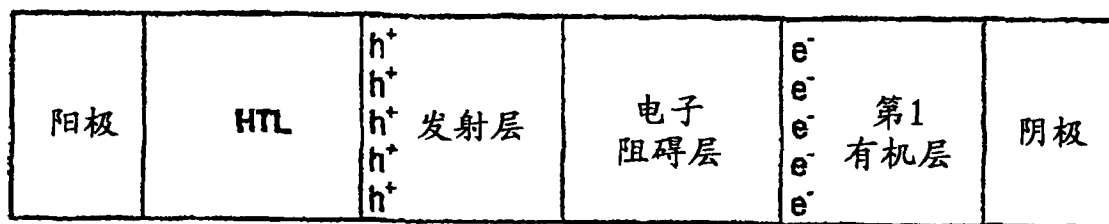


图 63a

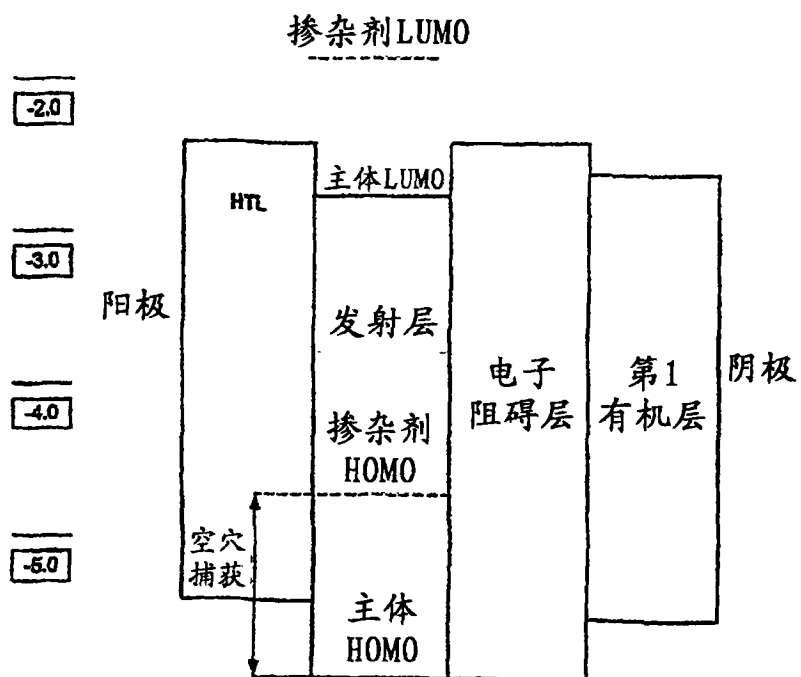


图 63b