



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101023149 B

(45) 授权公告日 2010. 11. 10

(21) 申请号 200580031696. 3

(22) 申请日 2005. 09. 07

(30) 优先权数据

10/945, 337 2004. 09. 20 US

11/016, 134 2004. 12. 17 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 03. 20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/031818 2005. 09. 07

(87) PCT申请的公布数据

W02006/033831 EN 2006. 03. 30

(73) 专利权人 全球 OLED 科技有限责任公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 C·T·布朗 J·C·迪顿

D·W·普莱斯 M·E·康达科瓦

S·霍

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

公司 11127

代理人 韩飘扬 段晓玲

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

H01L 51/50 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2002/0135296 A1, 2002. 09. 26, 摘要、说明书第 0042、0046、0084 及 0088 段。

CN 1405904 A, 2003. 03. 26, 全文。

EP 0579151 A2, 1994. 01. 19, 说明书第 3-5 页。

同上。

US 5141671 A, 1992. 08. 25, 摘要、说明书第 5 栏、7-13 栏及权利要求 10。

EP 0534510 A1, 1993. 03. 31, 说明书第 5 页及 7-14 页。

审查员 张恒君

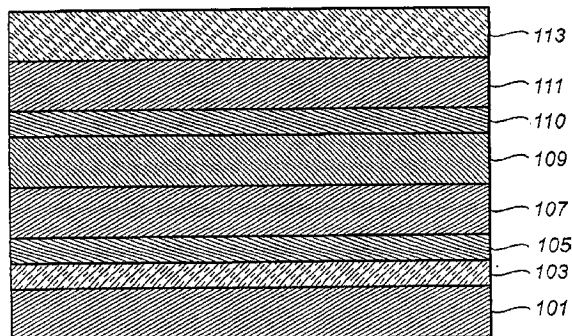
权利要求书 11 页 说明书 41 页 附图 2 页

(54) 发明名称

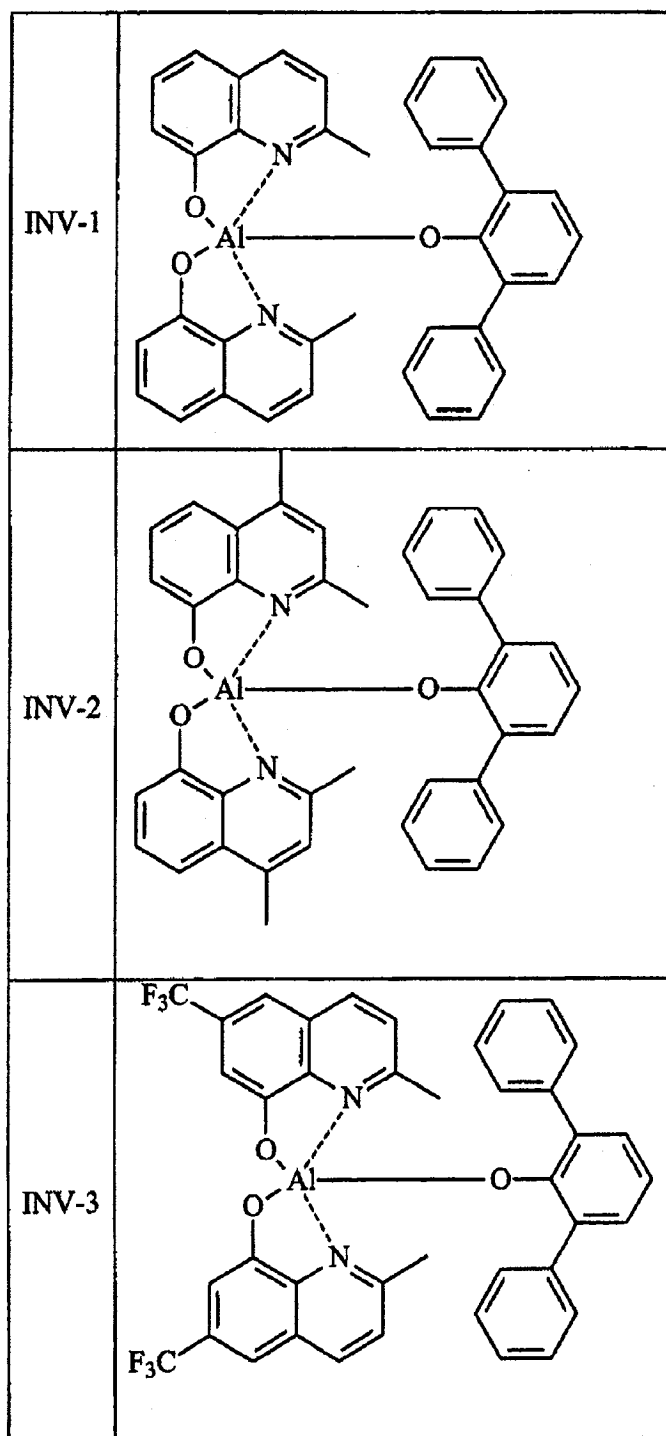
场致发光器件用有机元件

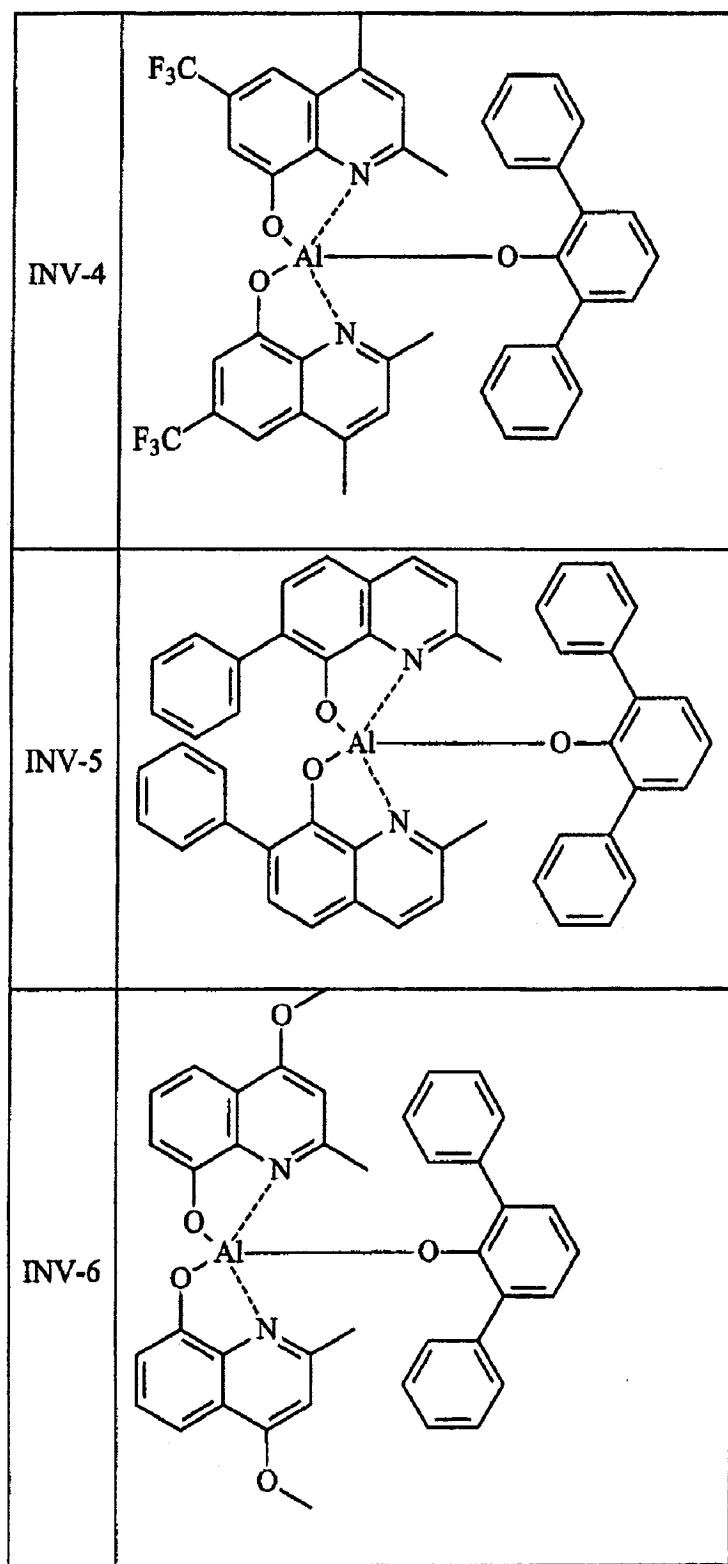
(57) 摘要

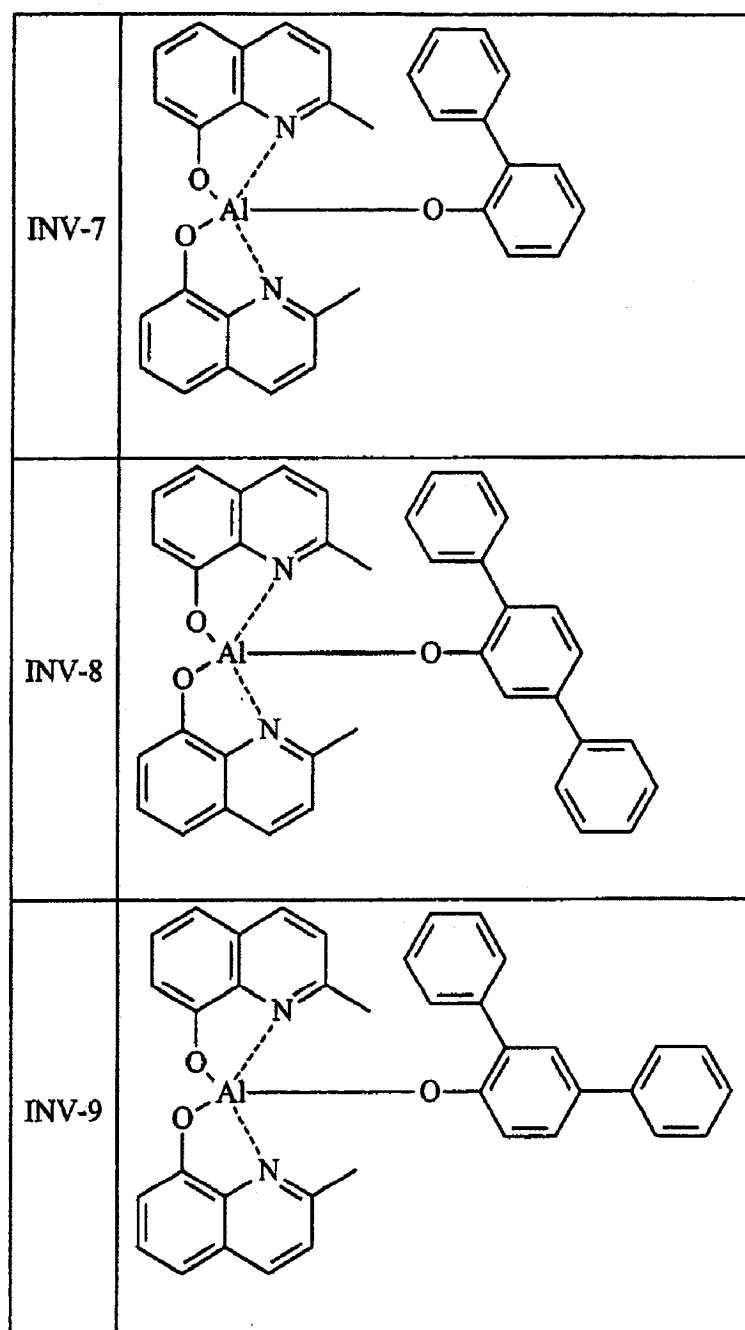
OLED 器件包含含有空穴迁移化合物、某些类型的噻星化铝化合物和发荧光化合物的层, 所述噻星化铝化合物含有带有第三配位体的双 (2- 取代的) 噻星化合物, 所述第三配位体是取代的芳族含氧化合物。

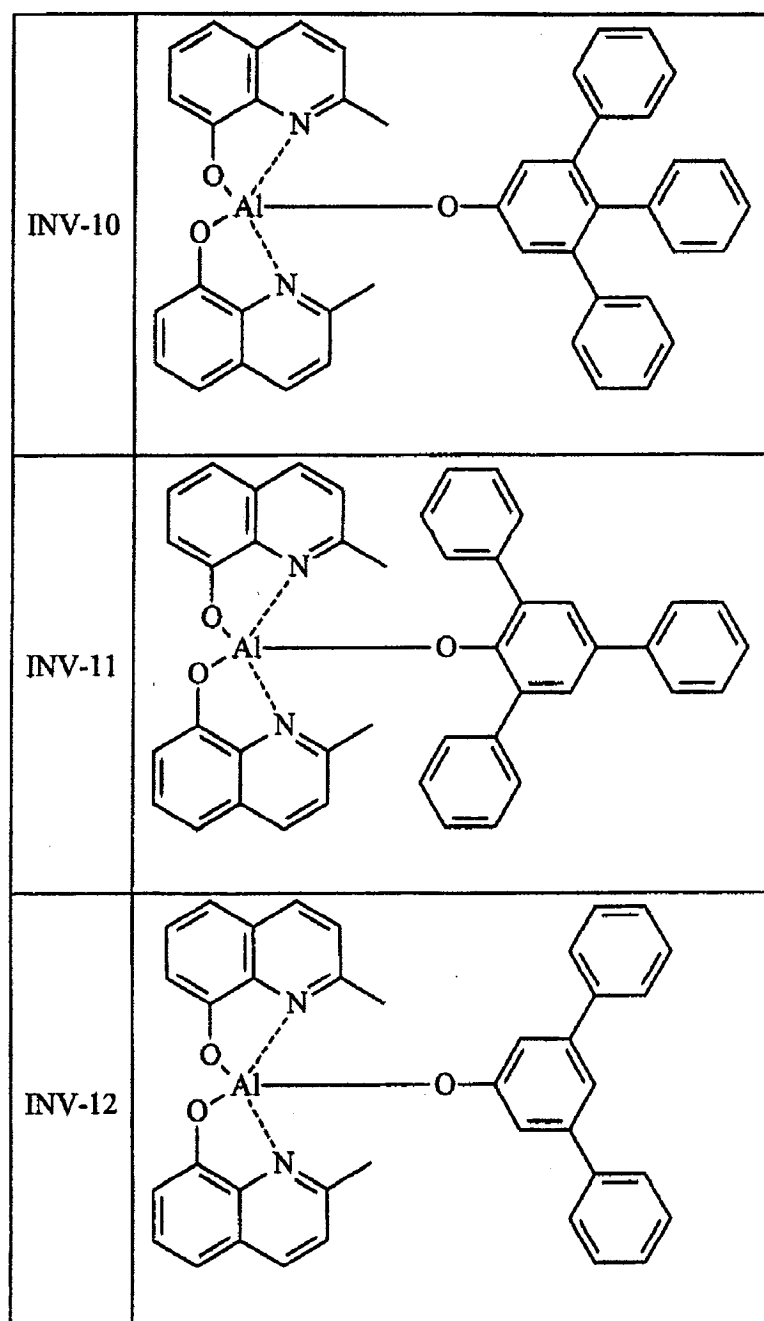


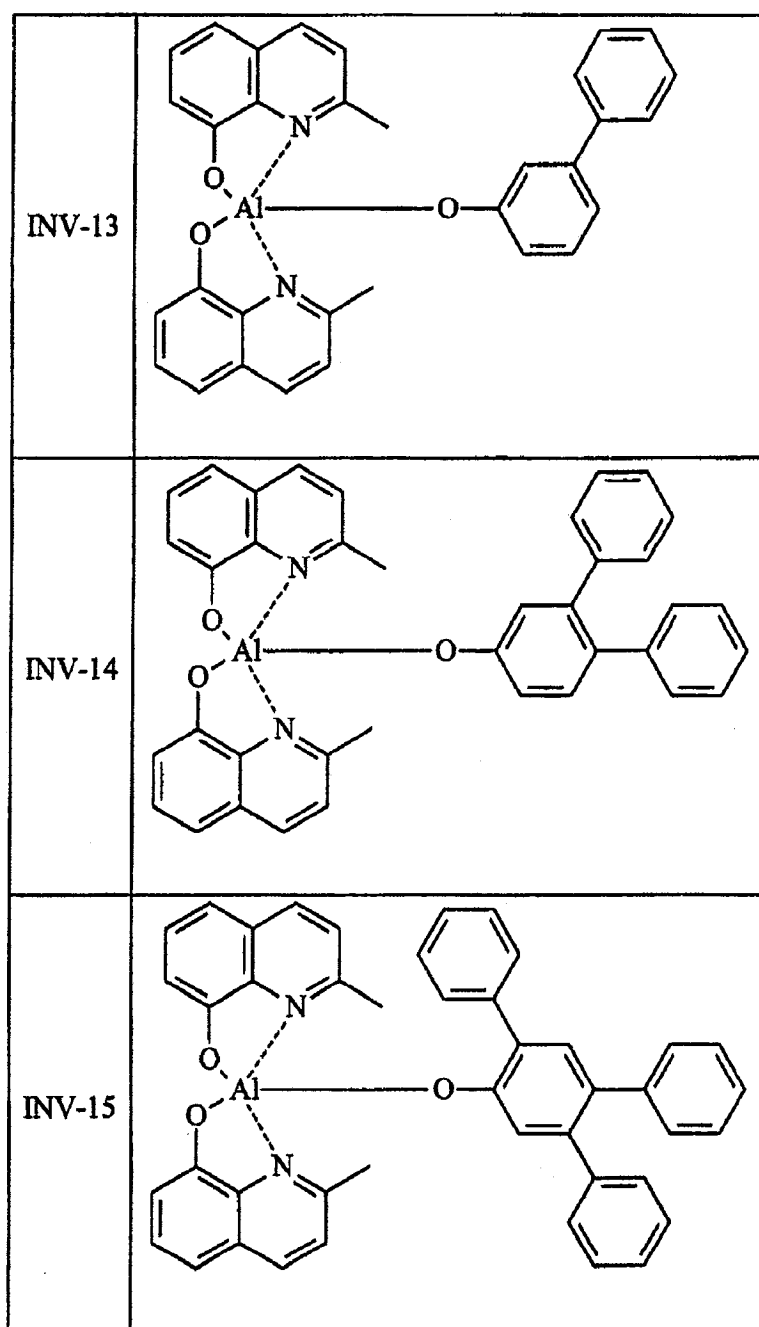
1. 包含阴极、阳极和位于它们之间的发光层的有机发光器件,所述发光层包含:
 - A) 共主体,包括
 - a) 空穴迁移化合物,和
 - b) 喔星化物化合物,其中喔星化物是带有通过含氧的部分与铝连接的第三配位体的双(2-取代的)喔星化铝化合物,所述含氧的部分包含与在邻位或间位上带有至少一个取代基的芳环连接的氧原子;和
 - B) 发磷光化合物,其中磷光化合物的三重态能量低于主体的三重态能量。
2. 权利要求 1 的有机发光器件,其中在结合形成稠环的含氧的部分的邻位和间位上存在取代基。
3. 权利要求 1 的有机发光器件,其中喔星化物选自:

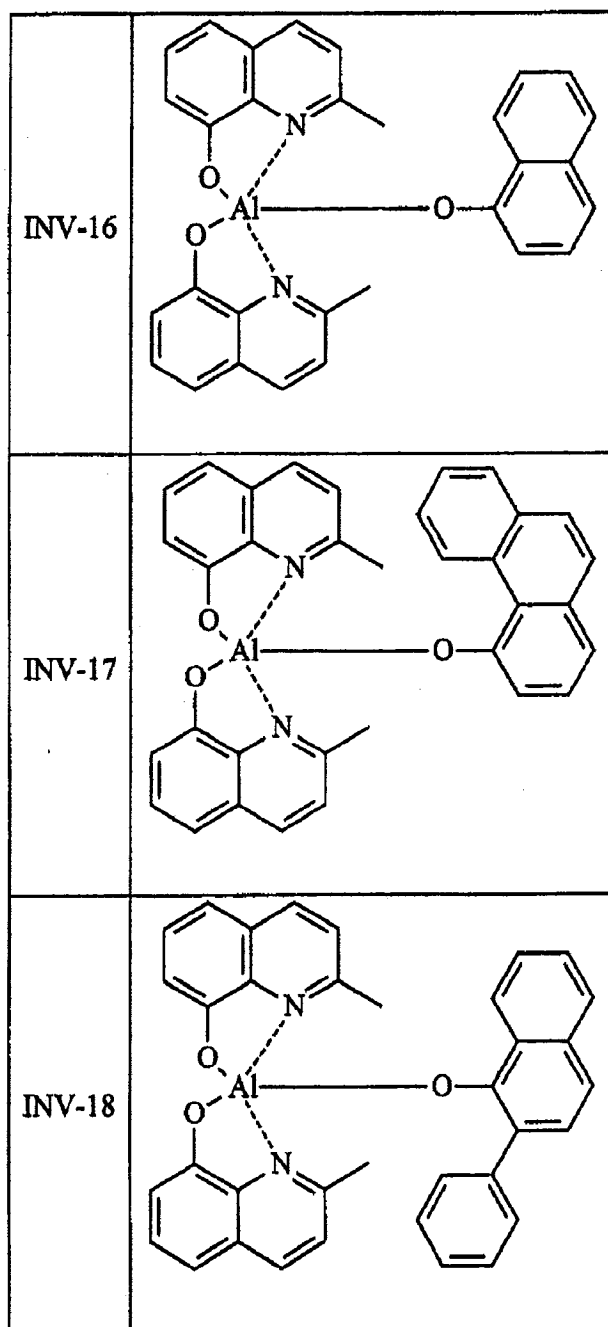


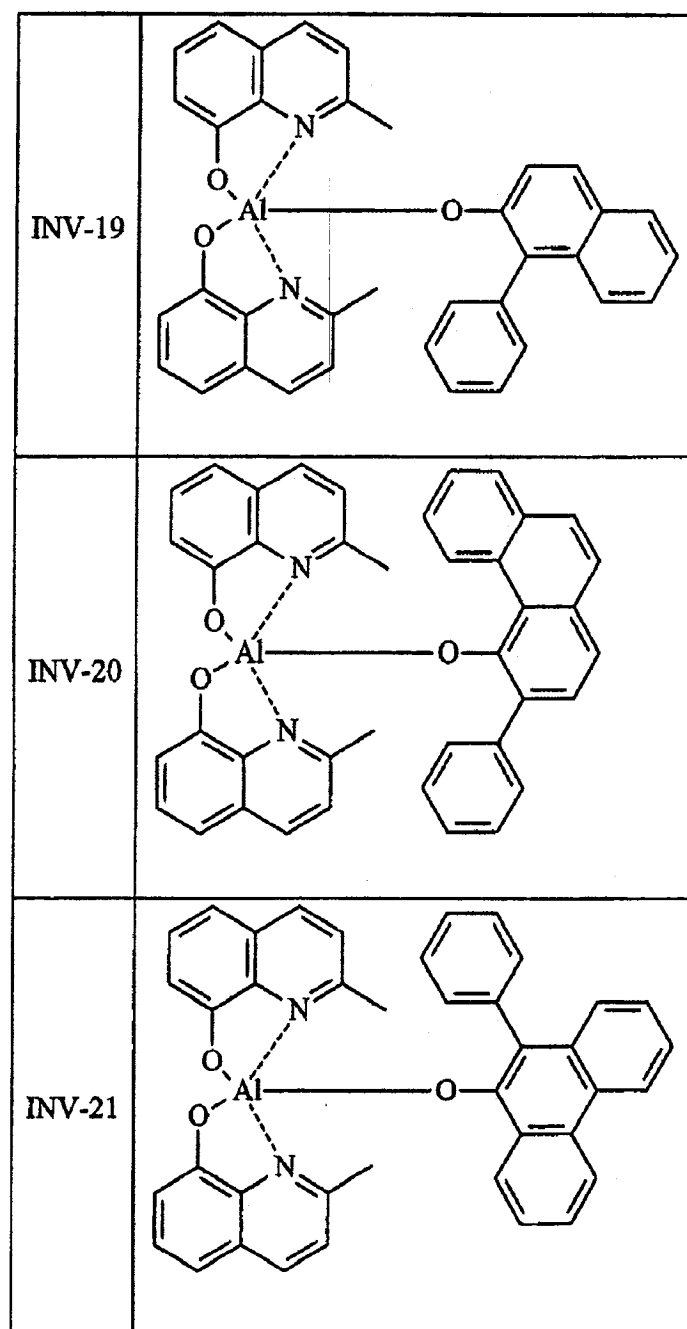


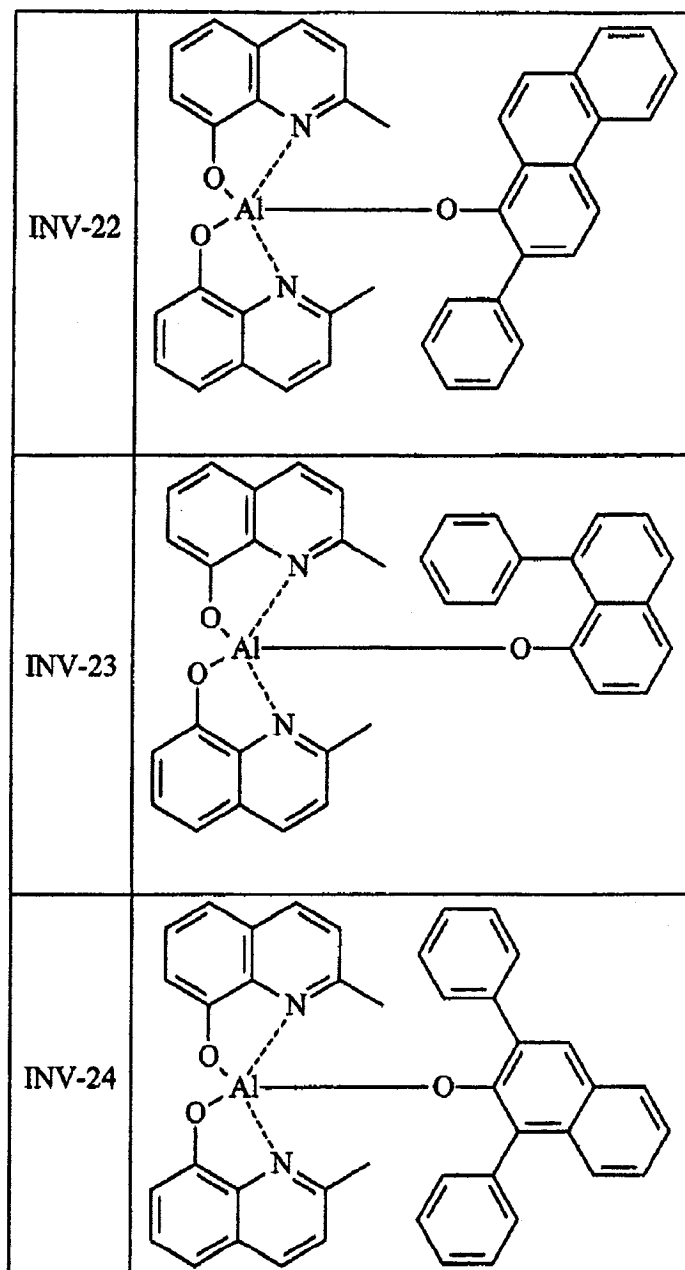








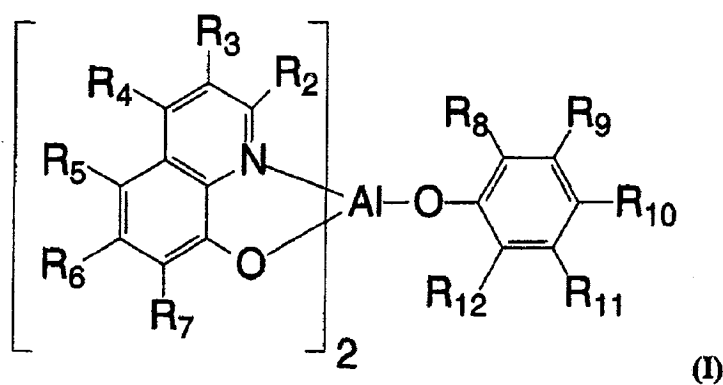




4. 权利要求 1 的有机发光器件,其中空穴迁移化合物包括三重态能量高于掺杂剂的三芳基胺。

5. 权利要求 1 的有机发光器件,其中空穴迁移化合物包括选自基于联苯胺的三芳基胺的化合物。

6. 权利要求 1 的有机发光器件,其中噻唑化物化合物包含双-噻唑化物部分和含氧的部分并由式 (I) 表示:



其中：

R_2 代表供电子基，

R_3 和 R_4 各独立代表氢或供电子基，

R_5 、 R_6 和 R_7 各独立代表氢或受电子基，

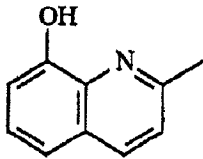
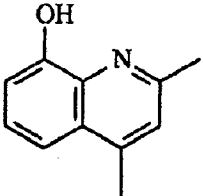
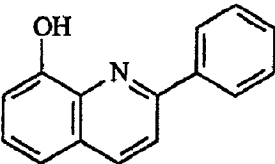
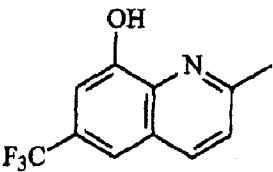
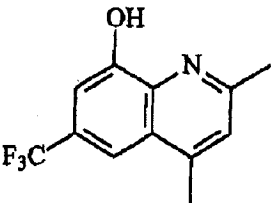
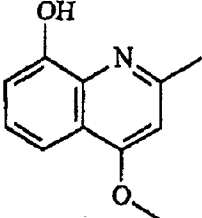
在含氧的部分中， R_{10} 代表氢或取代基，且

至少一个 R_8 、 R_9 、 R_{11} 和 R_{12} 代表取代基，条件是 R_8 至 R_{12} 中的两个可结合形成环。

7. 权利要求 6 的有机发光器件，条件是 R_9 与 R_{10} 或 R_{10} 与 R_{11} 可结合形成稠环，条件仅为至少一个剩下的 R_8 、 R_9 、 R_{11} 和 R_{12} 代表取代基。

8. 权利要求 6 的有机发光器件，其中至少一个 R_8 至 R_{12} 是烷基或芳基。

9. 权利要求 6 的有机发光器件，其中噁星化物基团衍生自以下之一：

L1	 <chem>Cc1ccnc2ccccc12O</chem>
L2	 <chem>Cc1cc(C)cnc2ccccc12O</chem>
L3	 <chem>c1ccc(cc1)-c2cc3ccccc3nc2O</chem>
L4	 <chem>Cc1cc2cc(C(F)(F)F)ccc2nc1O</chem>
L5	 <chem>Cc1cc(C)cnc2cc(C(F)(F)F)ccc2O</chem>
L6	 <chem>Cc1cc(OC)cnc2ccccc12O</chem>

场致发光器件用有机元件

发明领域

[0001] 本发明涉及包含发光层的有机发光二极管 (OLED) 场致发光 (EL) 器件, 该发光层含有能提供期望的场致发光性能的有机金属配合物。

背景技术

[0002] 虽然有机场致发光 (EL) 器件已公知超过 20 年, 但其性能局限仍阻碍了许多期望的应用。有机 EL 器件最简单的形式包括用于空穴注入的阴极、用于电子注入的阳极, 以及夹在这些电极之间以支撑产生光发射的电荷复合的有机介质。这些器件往往还指有机发光二极管, 或 OLED。早期的有机 EL 器件的代表是 1965 年 3 月 9 日授权给 Gurnee 等的美国专利号 3172862; 1965 年 3 月 9 日授权给 Gurnee 的美国专利号 3173050; Dresner, “Double Injection Electroluminescence in Anthracene”, RCA Review, 第 30 卷, 第 322-334 页, 1969; 和 1973 年 1 月 9 日授权给 Dresner 的美国专利号 3710167。通常由多环芳香烃组成的这些器件中的有机层很厚 (远大于 $1\ \mu\text{m}$)。因此, 操作电压很高, 往往大于 100V。

[0003] 更近的有机 EL 器件包括由阴极和阳极间相当薄的层 (例如 $< 1.0\ \mu\text{m}$) 构成的有机 EL 元件。这里的术语“有机 EL 元件”包括阴极和阳极间的层。减小厚度可降低有机层的电阻, 使器件能在低得多的电压下工作。在 US 4356429 中最先描述的基本的双层 EL 器件结构中, 与阴极相邻的 EL 元件的一个有机层特别选择成迁移空穴, 因此称为空穴迁移层, 而其他有机层特别选择成迁移电子, 称为电子迁移层。有机 EL 元件中注入的空穴和电子的复合产生有效的场致发光。

[0004] 还提出了包括空穴迁移层与电子迁移层间的有机发光层 (LEL) 的三层有机 EL 器件, 例如 Tang 等在 J. Applied Physics, 第 65 卷, 3610-3616 页, 1989 中公开的。发光层通常由掺杂客体材料, 也称为掺杂剂的主体材料组成。此外, US 4769292 中还提出了包括空穴注入层 (HIL)、空穴迁移层 (HTL)、发光层 (LEL) 和电子迁移 / 注入层 (ETL) 的四层 EL 元件。这些结构获得了改进的器件效率。

[0005] 在有机场致发光器件中, 根据简单的自旋统计, 仅 25% 电子和空穴以单态复合, 而 75% 以三重态复合。J. G. Calvert 和 J. N. Pitts, Jr. Photochemistry (Wiley, 纽约, 1966) 中讨论了单态和三重态、荧光、磷光, 以及系统间过渡, 并在 S. R. Forrest 和诸如 M. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson 和 S. R. Forrest 的合作者的 Phys. Rev. B, 60, 14422 (1999) 中进一步探讨。单独的术语“三重态”往往指具有近乎相同的电子结构和近乎相同的能量, 并主要在每个态的净磁矩方向上不同的自旋 1 的一组三个电子激发态。分子一般有许多具有较宽的不同能量的这种三重态。下文所用术语分子的“三重态”具体指具有最低能量的一组三个自旋 1 激发态, 而术语“三重态能量”指这些态相对于分子基态能量的能量。类似的, 术语“单态能量”指最低的激发单态相对于分子基态能量的能量。来自三重态的发射对于大多数有机化合物一般都很弱, 因为从三重激发态到单基态的过渡是禁止自旋的。因此, 已提出可用于 OLED 器件的许多发射材料通过荧光从其激发单态发光, 从而仅利用 25% 电子和空穴复合。因此, 通过适当选择主体和掺杂剂, 有可能从 OLED 器件中产生的单态和三重态激子

同时收集能量,以得到非常有效的磷光发射。术语“场致磷光”有时用于指其中发光机理是磷光的场致发光。然而,具有强自旋轨道耦合相互作用的能态的化合物有可能从三重态激发态强发射到单态基态(磷光)。一种这种强磷光化合物是发绿光的表面-三(2-苯基吡啶根合(pyridinato)-N⁺C-)铱(III)(Ir(ppy)₃) (K. A. King, P. J. Spellane 和 R. J. Watts, J. Am. Chem. Soc., 107, 1431 (1985); M. G. Colombo, T. C. Brunold, T. Reidener, H. U. Güdel, M. Fortsch 和 H. -B. Bürgi, Inorg. Chem., 33, 545 (1994))。已公开了 Ir(ppy)₃ 作为磷光材料和 4,4'-N,N'-二咔唑-联苯(CBP)作为主体的高效有机场致发光器件(M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett., 75, 4 (1999); T. Tsutsui, M. -J. Yang, M. Yahiro, K. Nakamura, T. Watanabe, T. Tsuji, Y. Fukuda, T. Wakimoto, S. Miyaguchi, Jpn. J. Appl. Phys., 38, L1502 (1999))。采用这些材料的磷光材料和有机场致发光器件的其他公开在 US 6303238B1、WO 00/57676、WO 00/70655 和 WO 01/41512A1; Yersin 等, Proceedings of SPIE, 第 5214 卷, 124-132 中。

[0006] Bryan 等的 US 5141671 公开了用于有机场致发光器件的具有蓝色发光性能的混合配位体铝螯合物配合物。Tsuji 等的 US

[0007] 2003/0129452A1 公开了在红色磷光有机场致发光器件中用这些发蓝光的铝螯合物化合物作为单一主体材料。Seo US 20020101154A1 公开了具有包含组分比分别为 80 : 20 : 4 的具体一种发蓝光的铝螯合物、双(2-甲基-8-喹啉醇根合(quinolinolato))(4-苯基-酚根合(phenolato))铝(III), 以及 NPB 和 PtOEP 掺杂剂的发光层的器件的预言实例。

[0008] 在缺乏试验数据的情况下,三重态能量可用以下方式估计。分子的三重态能量定义为分子基态能量(E_{gs})与分子最低三重态能量(E_{ts})之间的差,都用 eV 表示。这些能量可用在 Gaussian 98 (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA) 计算机程序中实现的 B3LYP 方法计算。用于 B3LYP 方法的基本集定义如下:MIDI ! 针对 MIDI ! 定义的所有原子, 6-31G* 针对 6-31G* 中而非 MIDI ! 中定义的所有原子, 而 LACV3P 或 LANL2DZ 基本集和伪势针对 MIDI ! 或 6-31G* 中未定义的原子, 优选 LACV3P 方法。对于任何剩余原子, 可采用任何公布的基本集和伪势。MIDI ! 、6-31G* 和 LANL2DZ 如 Gaussian 98 计算机代码中实现的那样使用, LACV3P 如 Jaguar 4.1 (Schrodinger, Inc., Portland Regon) 计算机代码中实现的那样使用。每个能态的能量以该能态的最低能量几何结构计算。两个能态间的能量差通过方程 1 进一步修正, 得到三重态能量(E_t) :

[0009]
$$E(t) = 0.84 \times (E(ts) - E(gs)) + 0.35(1)$$

[0010] 对于聚合物或低聚物材料, 计算足够尺寸的单体或低聚物的三重态能量就够了, 其他单元基本上不会改变磷光发光材料的计算三重态能量。

[0011] 一类可用的磷光材料是具有单态基态和三重态激发态的过渡金属配合物。例如, 表面-三(2-苯基吡啶根合-N, C^{2'}-)铱(III)(Ir(ppy)₃) 由于重原子的大自旋轨道耦合, 以及作为具有拉普特允许的(轨道对称)过渡到基态的电荷转移态的最低激发态, 而从三重态激发态强发射绿光(K. A. King, P. J. Spellane 和 R. J. Watts, J. Am. Chem. Soc., 107, 1431 (1985); M. G. Colombo, T. C. Brunold, T. Reidener, H. U. Güdel, M. Fortsch 和 H. -B. Bürgi, Inorg. Chem., 33, 545 (1994))。还说明了 Ir(ppy)₃ 作为磷光材料和 4,4'-N,N'-二咔唑-联苯(CBP)作为主体的高效小分子真空沉积 OLED (M. A. Baldo, S. Lamansky,

P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett., 75, 4 (1999); T. Tsutsui, M. -J. Yang, M. Yahiro, K. Nakamura, T. Watanabe, T. Tsuji, Y. Fukuda, T. Wakimoto, S. Miyaguchi, Jpn. J. Appl. Phys., 38, L1502 (1999)). LeCloux 等在国际专利申请 WO 03/040256A2 和 Petrov 等在国际专利申请 WO 02/02714A2 中教导了用于场致发光器件的其他铱配合物。

[0012] 添加剂已用于提高三重态 OLED 器件的效率。在 US2002/0071963A1 中, 用 4-(二氰基亚甲基)-2-叔丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久洛尼定基-9-烯基)-4H-吡喃 (DCJTb) 作为三重态发光层的添加剂。然而, DCJTb 在光谱红色区遭受了单态发射, 因此会影响三重态 OLED 器件的发射颜色。具体而言, 如果需要具有蓝色或绿色发射的 OLED 器件, 来自 DCJTb 发射的红色成分就很讨厌。

[0013] 虽然有这些进展, 但仍然需要新的主体, 特别是能给磷光材料提供改进的效率、稳定性、工艺性或场致发光器件的光谱特征的主体。

[0014] 发明概述

[0015] 本发明提供了包含阴极、阳极和位于它们之间的发光层的有机发光器件, 所述发光层包含:

[0016] A) 共主体, 包括

[0017] a) 空穴迁移化合物, 和

[0018] b) 噁星化物 (oxinoid) 化合物, 其中噁星化物是带有第三配位体的双 (2-取代的) 噁星化铝化合物, 所述第三配位体通过在邻位或间位上带有至少一个取代基的芳环部分的氧原子与铝连接; 和

[0019] B) 发磷光化合物。

[0020] 本发明还提供了用于该器件的新颖组合物以及相应的发光方法。该器件表现出改进的效率、稳定性、工艺性和 / 或场致发光器件的光谱特性。

[0021] 附图简述

[0022] 图 1 表示可采用本发明的典型 OLED 器件的剖面图。

[0023] 图 2 表示 BA1q 和 INV-1 的 UV/Vis 水解稳定性的图。

[0024] 发明详述

[0025] 本发明的目的是提供具有低驱动电压和良好的工作寿命的高效 OLED。该场致发光器件如上所述。该器件还可包括空穴注入层、空穴迁移层、阻塞层、电子迁移层, 或一个以上这些任选的层。在某些实施方案中, 合适的发光层是红色或橙色发光层。这可用包括阴极、阳极和位于它们之间的发光层的有机发光器件实现, 所述发光层包含:

[0026] A) 共主体, 包括

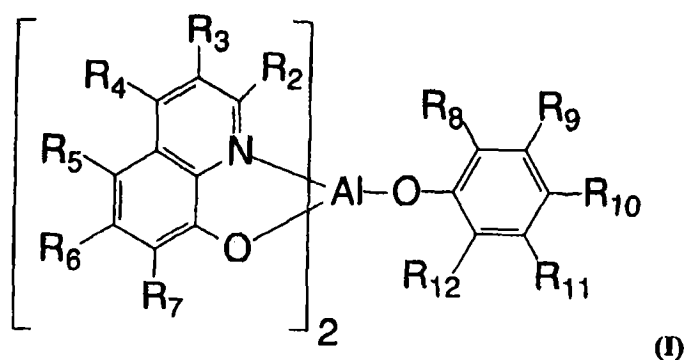
[0027] a) 空穴迁移化合物, 和

[0028] b) 噁星化物化合物, 其中噁星化物是带有第三配位体的双 (2-取代的) 噁星化铝化合物, 所述第三配位体包含在邻位或间位上带有至少一个取代基的酚根基; 和

[0029] B) 光发射磷光化合物。

[0030] 在本发明中, 噁星化物共主体可适当选择带有包含芳族 - 含氧基或下式 (I) 的含氧的部分的第三配位体的双 (2-取代的) 噁星化铝化合物:

[0031]



[0032] 其中：

[0033] R_2 代表供电子基，

[0034] R_3 和 R_4 各独立代表氢或供电子基，

[0035] R_5 、 R_6 和 R_7 各独立代表氢或受电子基，

[0036] R_{10} 代表氢或取代基，和

[0037] 至少一个 R_8 、 R_9 、 R_{11} 和 R_{12} 代表取代基条件是

[0038] R_9 与 R_{10} 或 R_{10} 与 R_{11} 可结合形成稠环，只要至少一个剩下的 R_8 、 R_9 、 R_{11} 和 R_{12} 代表取代基，和

[0039] 还有一个条件是

[0040] R_8 与 R_9 或 R_{11} 与 R_{12} 可结合形成稠环。

[0041] 在式 (I) 中， R_2 可以是诸如选自 $-R'$ 、 $-OR'$ 和 $-NR'$ (R'') 的合适供电子基，其中 R' 是最多含 6 个碳原子的烃， R'' 是氢或 R' 。 R_2 的具体实例包括甲基、乙基、苯基、甲氧基、乙氧基、苯氧基、 $-N(CH_3)_2$ 、 $-N(CH_2CH_3)_2$ 、 $-NHCH_3$ 、 $-N(C_6H_5)_2$ 、 $-N(CH_3)(C_6H_5)$ 和 $-NHC_6H_5$ 。 R_2 的优选基是甲基。 R_3 和 R_4 可各自独立选自与 R_2 相同的基。此外， R_3 和 R_4 可独立是氢，因为在这些位置不需要供电子基。 R_4 的优选基是甲基。在另一个优选实施方案中， R_2 和 R_4 都是甲基。

[0042] 每个 R_5 、 R_6 和 R_7 可以是诸如独立选自氰基、 α -卤烷基、 α -卤烷氧基、酰氨基、磺基、羰基、羧基，以及包括含有多达 10 个碳原子的氧羰基取代基的受电子基。具体实例包括 $-CN$ 、 $-F$ 、 $-CF_3$ 、 $-OCF_3$ 、 $-CONHC_6H_5$ 、 $-SO_2C_6H_5$ 、 $-COC_6H_5$ 、 $-CO_2C_6H_5$ 和 $-OCOC_6H_5$ 。此外， R_5 、 R_6 和 R_7 可各自独立的是氢，因为在这些位置不需要受电子基。

[0043] R_8 至 R_{12} 的取代基可以是氢或取代基，但至少一个 R_8 、 R_9 、 R_{11} 和 R_{12} 是取代基，且它们可结合形成以以上描述为条件的环。 R_8 至 R_{12} 的合适取代基是诸如苯基的芳基、与核心苯基环稠合的环、稠环碳环或杂环基、三氟甲基，以及在这里对取代基规定的其他基。

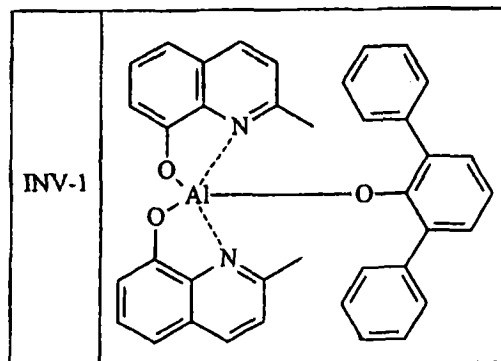
[0044] 本领域技术人员很容易确定某一具体基是否供电子的或受电子的。最常用的供电子和受电子性能测量借助于哈梅特 σ 值。氢的哈梅特 σ 值，而供电子基的哈梅特 σ 值为负数，受电子基具有正的哈梅特 σ 值。Lange 的“Handbook of Chemistry”，第 12 版，McGraw Hill, 1979, 表 3-12, 3-134-3-138 页（这里全文参考引用）中列出了大量经常遇到的基的哈梅特 σ 值。哈梅特 σ 值基于苯基环取代基确定，但它们对于定性选择用于喹啉环的供电子基和受电子基提供了实际指导。

[0045] 这些化合物具有相对于其他诸如三 (8-喹啉醇根合) 铝 (III) (Alq) 的喔星化铝化合物蓝移的荧光发射（即从单激发态发光）性能。这些包含芳族含氧基的带有第三配位体的双 (2-取代的) 喔星化铝化合物还提供了比诸如 Alq 的其他喔星化铝化合物更高的三

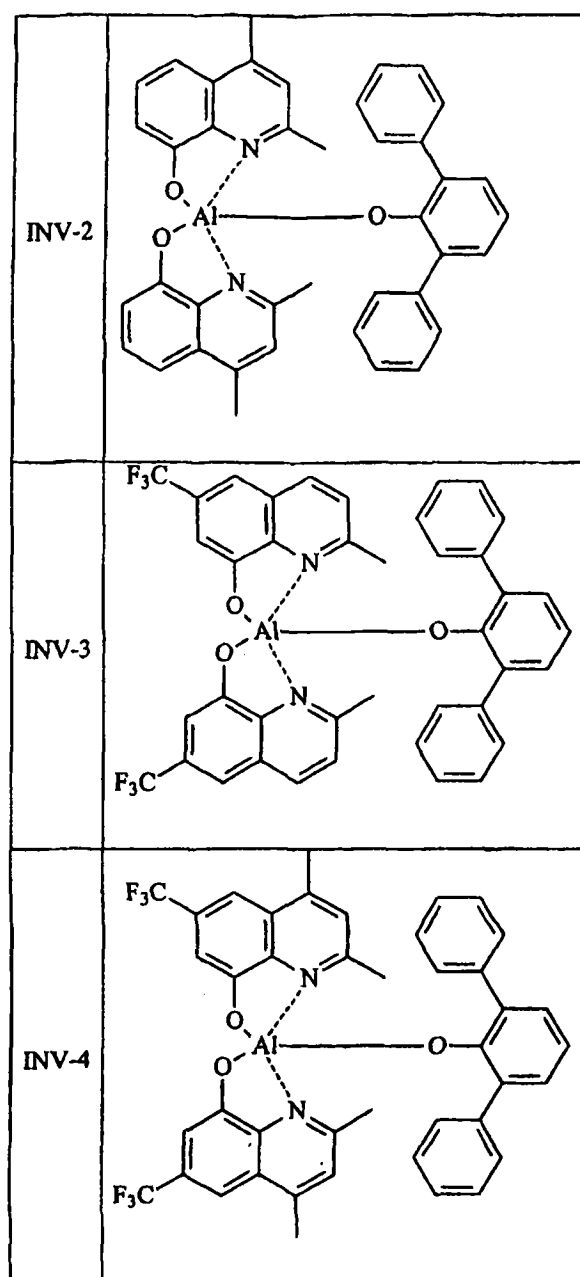
重态能量,从而在如本发明那样与从三重激发态发射的磷光掺杂剂结合使用,特别是所选择的喔星化物化合物具有比磷光掺杂剂更高的三重态能量时,提供更高的发光效率。这些喔星化铝材料具有主体混合物的电子迁移性能。用这些材料可获得优异的器件工作寿命。本发明中采用的这些包含芳族含氧基,或含氧的部分的带有第三配位体的双(2-取代的)喔星化铝化合物还提供了比诸如 Alq 的其他喔星化铝化合物更高的电离势,从而使空穴更难逃离发射层,特别是当发射层与阴极或任何其他电子迁移材料之间设置了未掺杂层时尤其如此。本发明中采用的喔星化铝化合物可根据 Bryan 等在 US 5141671 中提出的方法制造。

[0046] 可用于本发明的式 (I) 的材料的配合物的说明性实例如下:

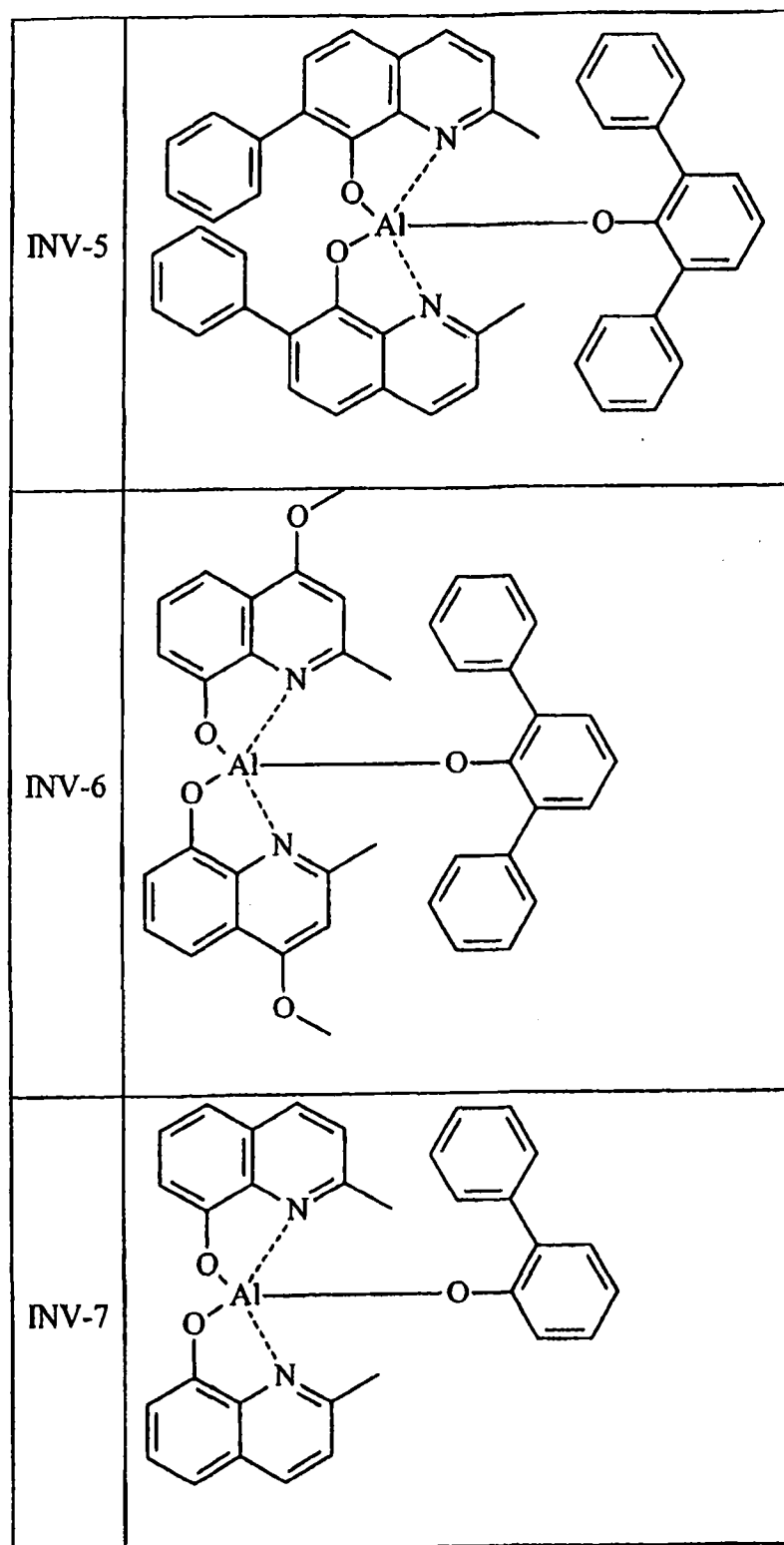
[0047]



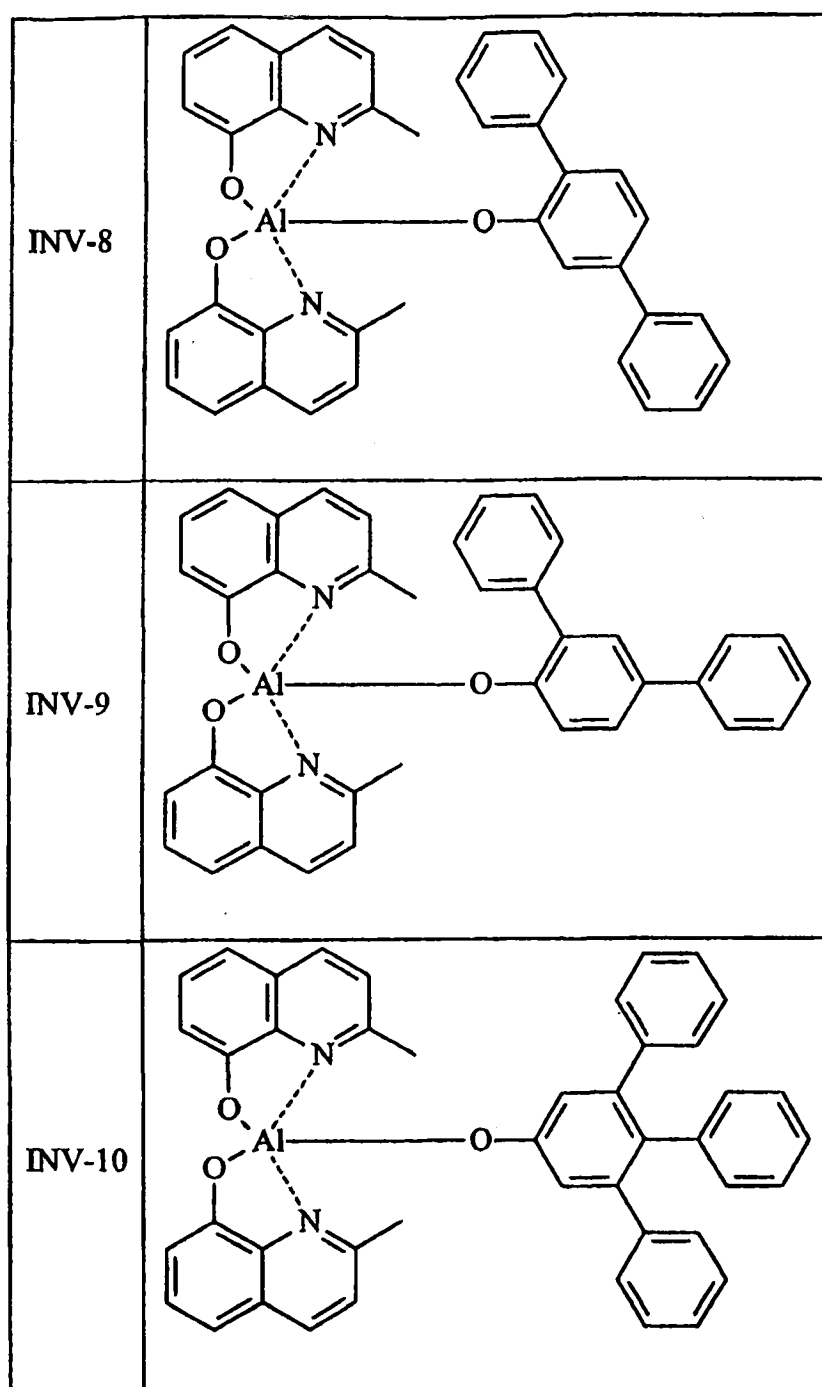
[0048]



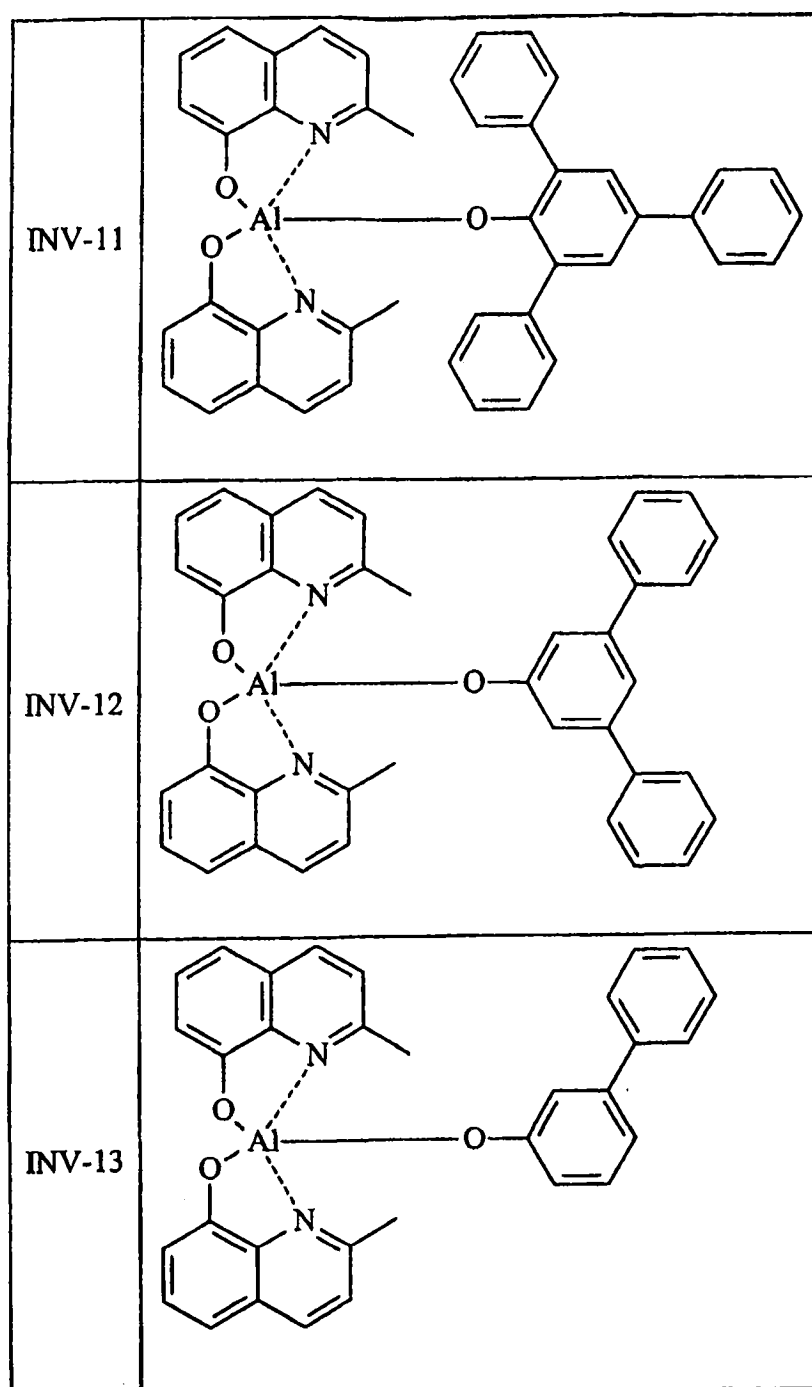
[0049]



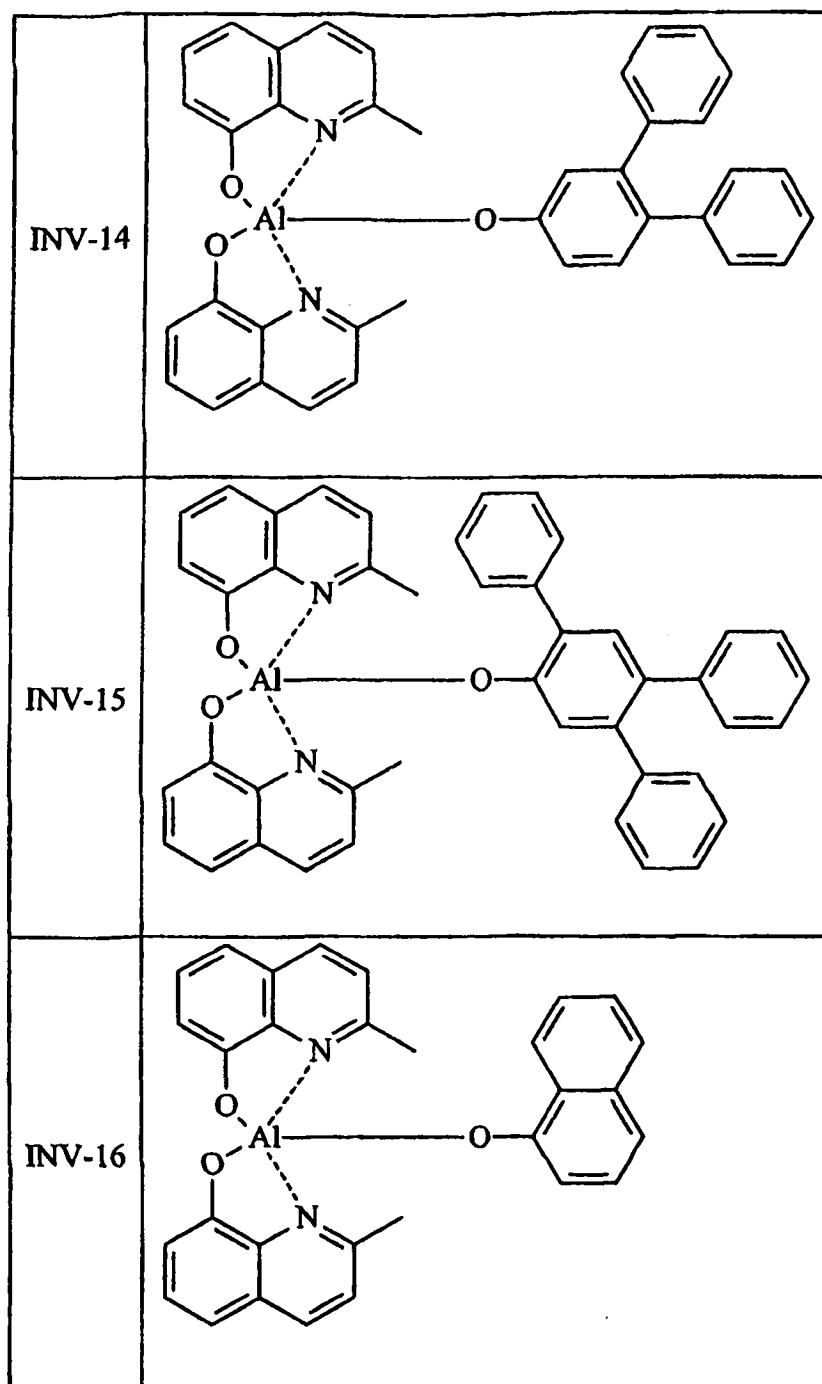
[0050]



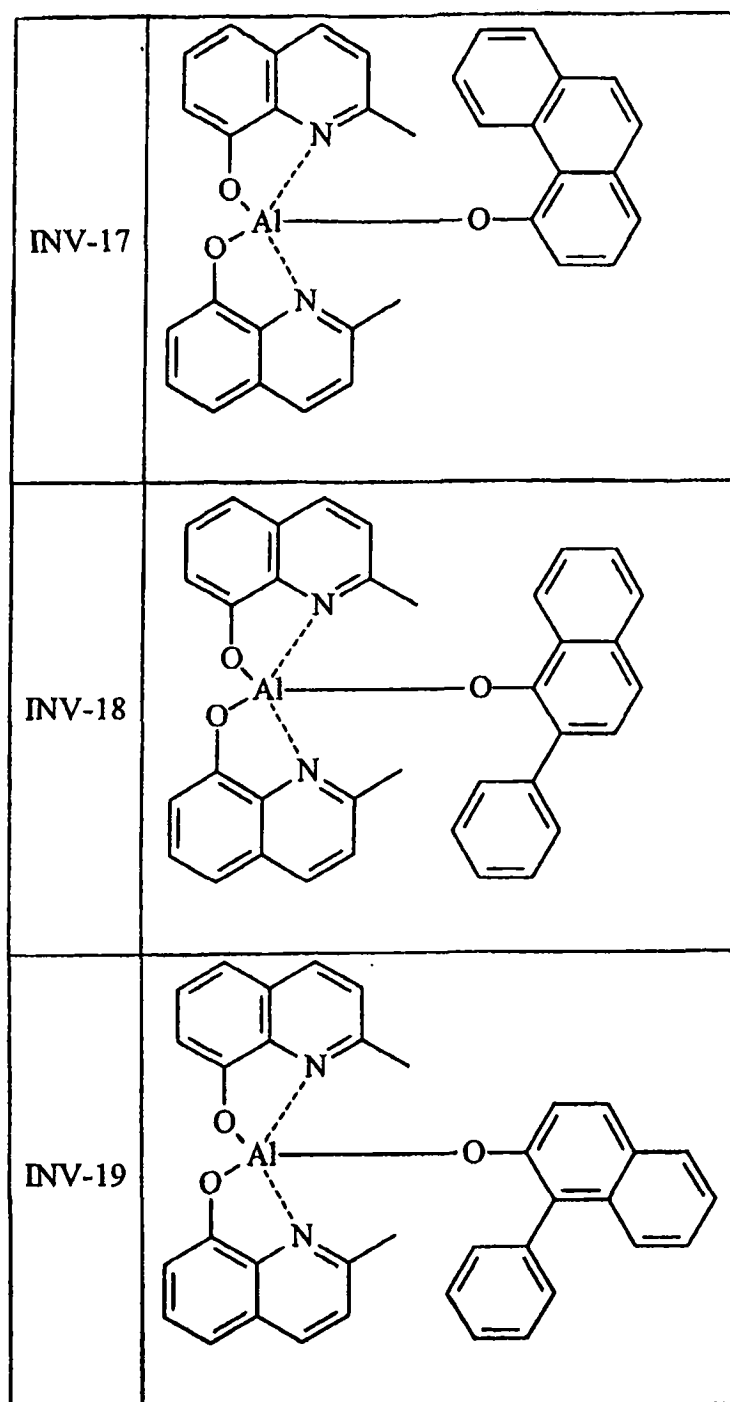
[0051]



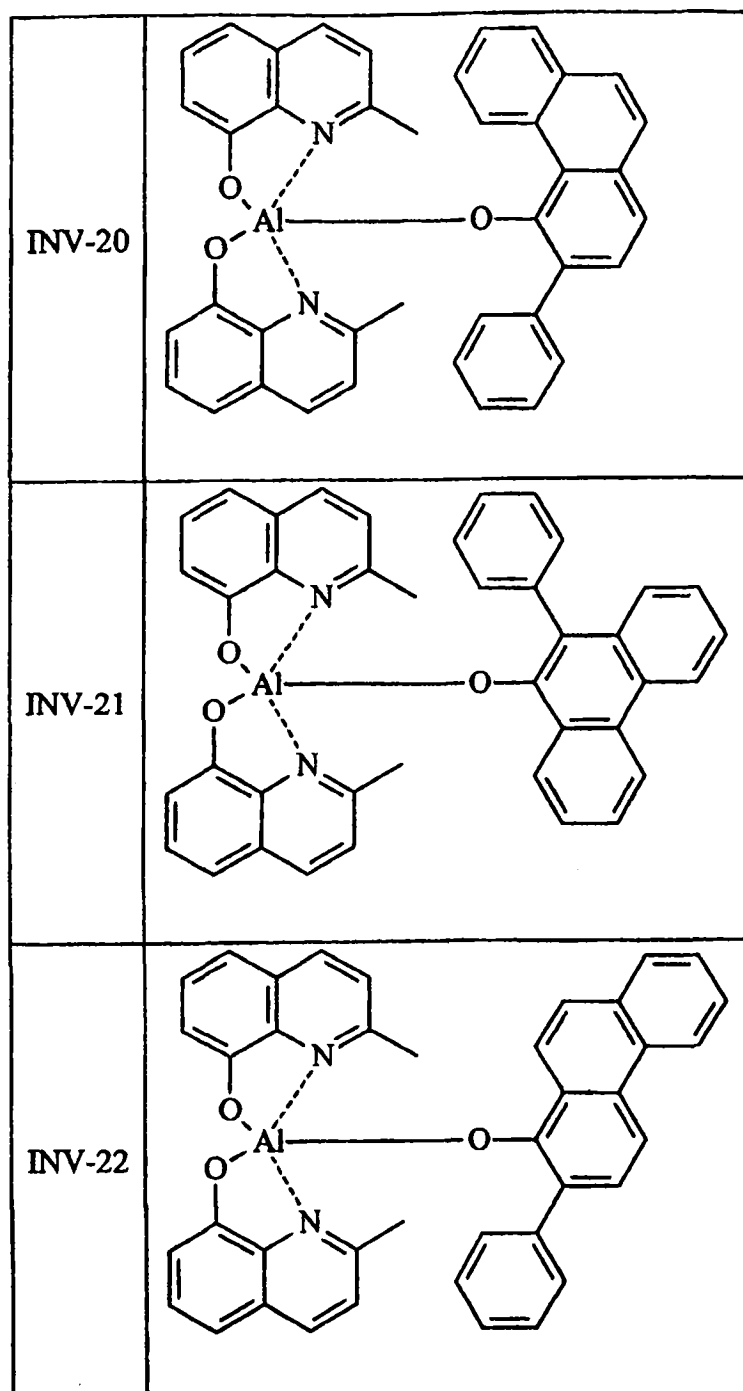
[0052]



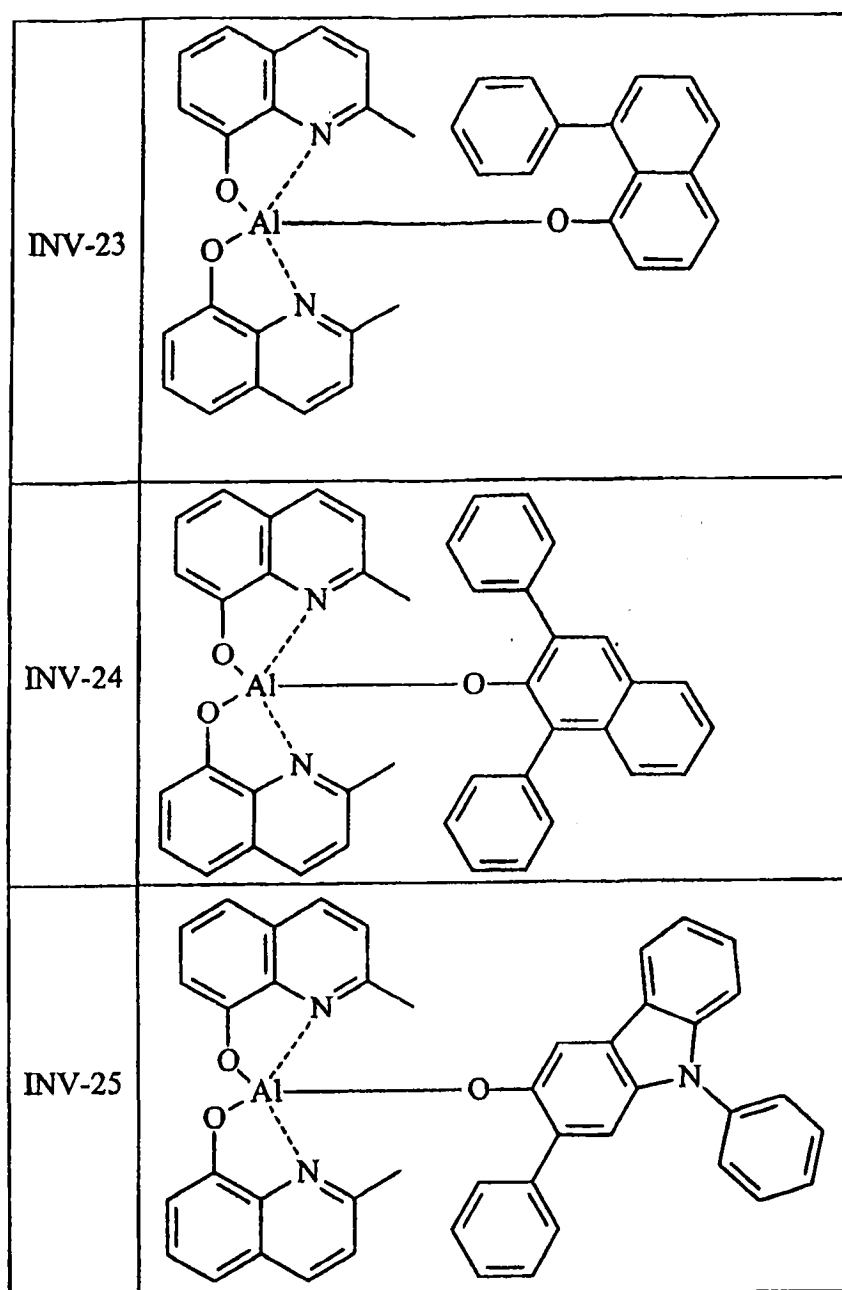
[0053]



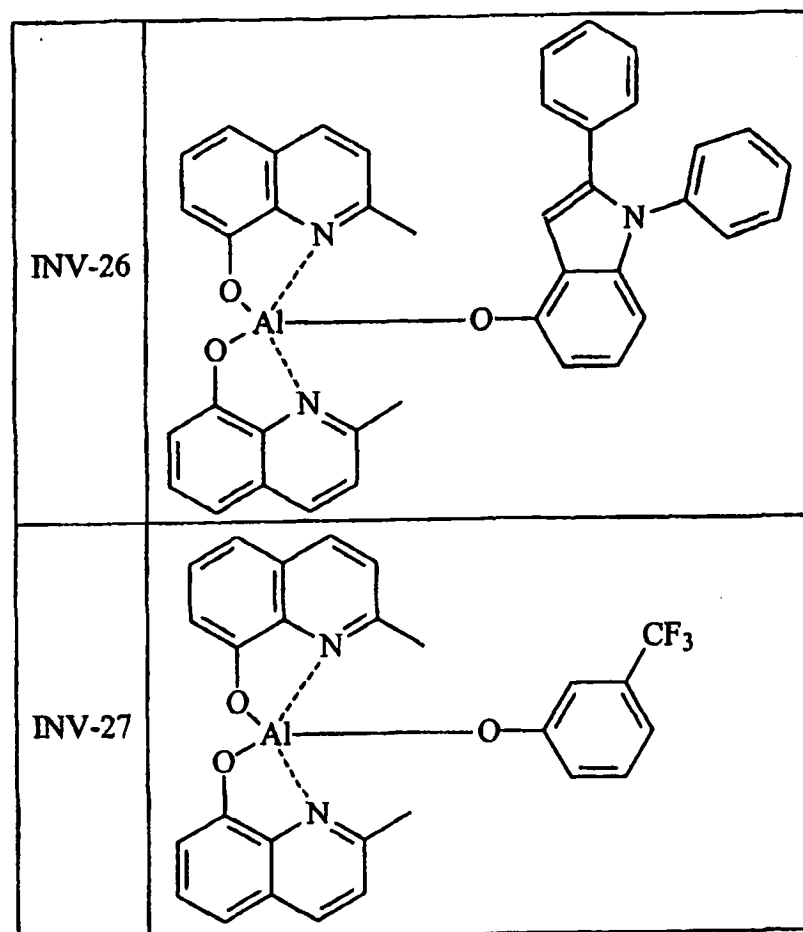
[0054]



[0055]



[0056]



[0057] 除非另外具体指明,用术语“取代的”或“取代基”指除氢外的任何基或原子。除非另外提供,当指含有可取代的氢的基(包括化合物或配合物)时,它往往不仅包括未取代的形式,还包括用这里提到的任何取代基或基团形成进一步取代的衍生物,只要该取代基不损害必需的实用性能即可。合适的是,取代基可以是卤素,或通过碳、硅、氧、氮、磷、硫、硒或硼原子与分子的剩余部分结合。取代基可以是例如诸如氯、溴或氟的卤素;硝基;羟基;氰基;羧基;或诸如烷基的可进一步取代的基,包括直链或支链或环状烷基,例如甲基、三氟甲基、乙基、叔丁基、3-(2,4-二叔戊基苯氧基)丙基和十四烷基;诸如1,2-亚乙基、2-亚丁基的链烯基;诸如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、2-甲氧基乙氧基、仲丁氧基、己氧基、2-乙基己氧基、十四烷氧基、2-(2,4-二叔戊基苯氧基)乙氧基和2-十二烷氧基乙氧基的烷氧基;诸如苯基、4-叔丁基苯基、2,4,6-三甲基苯基、萘基的芳基;诸如苯氧基、2-甲基苯氧基、 α -或 β -萘氧基和4-甲氧基的芳氧基;诸如乙酰氨基、苯甲酰氨基、丁酰氨基、十四烷酰氨基、 α -(2,4-二叔戊基苯氧基)乙酰氨基、 α -(2,4-二叔戊基苯氧基)丁酰氨基、 α -(3-十五烷基苯氧基)己酰氨基、 α -(4-羟基-3-叔丁基苯氧基)十四烷酰氨基、2-氧代-吡咯烷-1-基、2-氧代-5-十四烷基吡咯烷-1-基、N-甲基十四烷酰氨基、N-琥珀酰亚氨基、N-苯二酰亚氨基、2,5-二氧化-1-噁唑烷基、3-十二烷基-2,5-二氧化-1-咪唑基,以及N-乙酰基-N-十二烷基氨基、乙氧基羰基氨基、苯氧基羰基氨基、苄氧基羰基氨基、十六烷氧基羰基氨基、2,4-二叔丁基苯氧基羰基氨基、苯基羰基氨基、2,5-(二叔戊基苯基)羰基氨基、对十二烷基苯基羰基氨基、对甲苯基羰基氨基、N-甲基脒基、N,N-二甲基脒基、N-甲基-N-十二烷基脒基、N-十六烷基脒基、N,N-二十八烷基脒基、N,N-二辛

基 -N' - 乙基脲基、N- 苯基脲基、N, N- 二苯基脲基、N- 苯基 -N- 对甲苯基脲基、N- (间十六烷基苯基) 脲基、N, N- (2, 5- 二叔戊基苯基) -N' - 乙基脲基和叔丁基碳酰氨基的碳酰氨基 ; 诸如甲基亚磺酰氨基、苯亚磺酰氨基、对甲苯基亚磺酰氨基、对十二烷基苯亚磺酰氨基、N- 甲基十四烷基亚磺酰氨基、N, N- 二丙基氨磺酰氨基和十六烷基亚磺酰氨基的亚磺酰氨基 ; 诸如 N- 甲基氨磺酰、N- 乙基氨磺酰、N, N- 二丙基氨磺酰、N- 十六烷基氨磺酰、N, N- 二甲基氨磺酰、N- [3- (十二烷氧基) 丙基] 氨磺酰、N- [4- (2, 4- 二叔戊基苯氧基) 丁基] 氨磺酰、N- 甲基 -N- 十四烷基氨磺酰和 N- 十二烷基氨磺酰的氨磺酰 ; 诸如 N- 甲基氨基甲酰基、N, N- 二丁基氨基甲酰基、N- 十八烷基氨基甲酰基、N- [4- (2, 4- 二叔戊基苯氧基) 丁基] 氨基甲酰基、N- 甲基 -N- 十四烷基氨基甲酰基和 N, N- 二辛基氨基甲酰基的氨基甲酰基 ; 诸如乙酰基、(2, 4- 二叔戊基苯氧基) 乙酰基、苯氧基羰基、对十二烷氧基苯氧基羰基、甲氧基羰基、丁氧基羰基、十四烷氧基羰基、乙氧基羰基、苄氧基羰基、3- 十五烷氧基羰基和十二烷氧基羰基的酰基 ; 诸如甲氧基磺酰基、辛氧基磺酰基、十四烷氧基磺酰基、2- 乙基己氧基磺酰基、苯氧基磺酰基、2, 4- 二叔戊基苯氧基磺酰基、甲基磺酰基、辛基磺酰基、2- 乙基己基磺酰基、十二戊基磺酰基、十六戊基磺酰基、苯基磺酰基、4- 壬基苯基磺酰基和对甲苯基磺酰基的磺酰基 ; 诸如十二烷基磺酰氧基和十六烷基磺酰氧基的磺酰氧基 ; 诸如甲基亚硫酸基、辛基亚硫酸基、2- 乙基己基亚硫酸基、十二烷基亚硫酸基、十六烷基亚硫酸基、苯基亚硫酸基、4- 壬基苯基亚硫酸基和对甲苯基亚硫酸基的亚硫酸基 ; 诸如乙硫基、辛硫基、苄硫基、十四烷硫基、2- (2, 4- 二叔戊基苯氧基) 乙硫基、苯硫基、2- 丁氧基 -5- 叔辛基苯硫基和对甲苯硫基的硫基 ; 诸如乙酰氧基、苯甲酰氧基、十八烷酰氧基、对十二烷酰氨基苯甲酰氧基、N- 苯基氨基甲酰氧基、N- 乙基氨基甲酰氧基和环己基羰氧基的酰氧基 ; 诸如苯基苯胺基、2- 氯苯胺基、二乙胺、十二胺的胺 ; 诸如 1- (N- 苯基亚氨基) 乙基、N- 琥珀酰亚氨基或 3- 苄基海因基的亚氨基 ; 诸如二甲基磷酸盐和乙基丁基磷酸盐的磷酸盐 ; 诸如二乙基和二己基亚磷酸盐的亚磷酸盐 ; 杂环基、杂环氧基或杂环硫基, 它们各自可被取代, 并含有 3-7 元由碳原子和至少一个选自氧、氮、硫、磷或硼的杂原子组成的杂环, 例如 2- 呋喃基、2- 噻吩基、2- 苯并咪唑氧基或 2- 苯并噻唑基 ; 诸如三乙基铵的季铵 ; 诸如三苯基磷的季磷 ; 以及诸如三甲基甲硅烷氧基的甲硅烷氧基。

[0058] 如果需要, 取代基本身可进一步用所述取代基取代一次或多次。本领域技术人员可选择具体的取代基, 以获得具体应用需要的期望的性能, 并可包括例如吸电子基团、供电电子基团和位阻基。当分子可具有两个或多个取代基时, 这些取代基可结合形成诸如稠环的环, 除非另外提供。一般而言, 以上基团及其取代基可包括带有多达 48 个碳原子, 一般是 1-36 个碳原子, 通常少于 24 个碳原子的那些, 但根据所选择的具体取代基, 更大的数量也有可能。

[0059] 如早先所述的, 本领域技术人员很容易确定某一具体基是否供电子的或受电子的。最常用的供电子和受电子性能测量借助于哈梅特 σ 值。氢的哈梅特 σ 值, 而供电电子基的哈梅特 σ 值为负数, 受电子基具有正的哈梅特 σ 值。Lange 的《化学手册》(Handbook of Chemistry), 第 12 版, McGraw Hill, 1979, 表 3-12, 3-134-3-138 页 (这里全文参考引用) 中列出了大量经常遇到的基的哈梅特 σ 值。哈梅特 σ 值基于苯基环取代基确定, 但它们对于定性选择供电电子基和受电子基提供了实际指导。

[0060] 合适的供电电子基可选自 -R'、-OR' 和 -NR' (R''), 其中 R' 是含有最多 6 个碳原子

的烃, R' 是氢或 R'。供电子基的具体实例包括甲基、乙基、苯基、甲氧基、乙氧基、苯氧基、 $-N(CH_3)_2$ 、 $-N(CH_2CH_3)_2$ 、 $-NHCH_3$ 、 $-N(C_6H_5)_2$ 、 $-N(CH_3)(C_6H_5)$ 和 $-NHC_6H_5$ 。

[0061] 合适的受电子基可选自氰基、 α -卤烷基、 α -卤烷氧基、酰氨基、磺基、羰基、羧基, 以及含有多达 10 个碳原子的氧羰基取代基。具体实例包括 $-CN$ 、 $-F$ 、 $-CF_3$ 、 $-OCF_3$ 、 $-CONHC_6H_5$ 、 $-SO_2C_6H_5$ 、 $-COC_6H_5$ 、 $-CO_2C_6H_5$ 和 $-OCOC_6H_5$ 。

[0062] 当构成 OLED 时, 优选同在各种条件 (例如大气压、热) 下都稳定的材料一道工作, 从而提供优异的化学汽相沉积、储存和操作性能。本发明的目的是描述在这方面得到改进的一类材料的子集, 参见式 1。图 2 说明, 当用 UV/Vis (360nm) 监测无水甲苯和乙腈的混合物中的 BAlq 一段时间, 发现该化合物有一定程度的分解。当制备相同的溶液并监测, 接着加入一滴水时, 这种分解在 1000 秒内完成了 80%。用 INV-1 代替 BAlq 进行相同的试验组, 与这些结果对比。在两个试验中, 3500 秒后基本上没有分解。这些结果与观察到的这种空间聚集 / 铝屏蔽材料的储存、加工、涂覆和分析性能一致。这一工作不希望的结果是, 围绕铝中心的空间聚集或屏蔽使水解稳定性急剧提高。

[0063] 另外理想的是, 优选实施方案的升华温度、熔点和分解温度有较大差异, 参见表 1。这些性能往往有利于加工和高质量涂覆试验。这种特点还使升华提纯工艺更容易。

[0064] 表 1 中的数据表示本发明材料的某些实施例的热特征。为便于比较, 在相同条件下对每种化合物进行测量。熔点和分解测量用数字扫描量热计进行, 升华测量是 100-1000 毫托下的整体 Trane 升华。

[0065] 表 1: 所选择的本发明材料的热力学性能

[0066]

本发明材料的热数据						
化合物	Tm (°C)	Ts (°C)	Td (°C)	ΔT (d-s)	ΔT (m-s)	ΔT (d-m)
BAlq	235	210	240	30	25	5
INV-1	305	230	315	85	75	10
INV-2	287	215	301	86	72	14
INV-7	236	215	278	63	21	42
INV-8	265	220	304	84	45	39
INV-16	233	220	282	62	13	49
INV-13	197	200	279	79	-3	82
INV-27	220	215	221	6	5	1
INV-19	247	220	287	67	27	40

[0067] 具有空穴疏运性能的共主体可以是任何合适的空穴迁移化合物, 例如三芳基胺或咔唑, 只要它的三重态能量高于所采用的磷掺杂剂三重态能量即可。本发明中的空穴迁移共主体相对于电子迁移共主体的理想浓度可通过试验测定, 可在铝化合物共主体的 10-60% (重量) 范围内, 且往往发现在 10-30% 范围内。空穴迁移层的厚度可在 10- 约 500nm, 合适的在 50-300nm 之间。

[0068] 本发明中适合用作共主体的空穴迁移化合物的种类是芳族叔胺, 这种芳族叔胺可理解为含有至少一个仅与碳原子连接的三价氮原子的化合物, 至少一个碳原子是芳环的一

个原子。一种形式的芳族叔胺可以是诸如单芳基胺、二芳基胺、三芳基胺或聚合的芳基胺的芳基胺。Klupfel 等在 US 3180730 中描述了单体三芳基胺的实例。其他合适的用一个或几个乙烯基取代的和 / 或包含至少一个活性含氢基的三芳基胺由 Brantley 等在 US 3567450 和 US 3658520 中公开。

[0069] 更优选的芳族叔胺类型是包括至少两个芳族叔胺部分的那些, 如 US 4720432 和 US 5061569 中描述的。这种化合物包括由结构式 (A) 表示的那些:

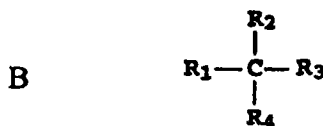
[0070]



[0071] 其中 Q_1 和 Q_2 是独立选择的芳族叔胺部分, G 是诸如具有一个碳 - 碳键的亚芳基、环亚烷基或亚烷基的连接基。在一个实施方案中, 至少一个 Q_1 或 Q_2 含有多环稠环结构, 例如萘。当 G 是芳基时, 通常是亚苯基、亚联苯基或萘部分。

[0072] 满足结构式 (A) 并含有两个三芳基胺部分的可用三芳基胺类型用结构式 (B) 表示:

[0073]



[0074] 其中

[0075] R_1 和 R_2 独立代表氢原子、芳基或烷基, 或 R_1 与 R_2 一起代表完成环烷基的原子; 和

[0076] R_3 和 R_4 各独立代表芳基, 它又被二芳基取代的氨基取代, 如结构式 (C) 所示:

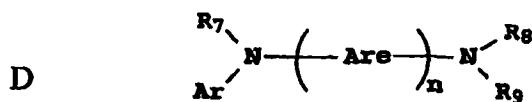
[0077]



[0078] 其中 R_5 和 R_6 是独立选择的芳基。在一个实施方案中, 至少一个 R_5 或 R_6 含有多环稠环结构, 例如萘。

[0079] 另一类芳族叔胺是四芳基二胺。理想的四芳基二胺包含两个二芳基氨基, 例如式 (C) 所示的, 它们通过亚芳基连接。可用的四芳基二胺包括式 (D) 代表的那些:

[0080]



[0081] 其中

[0082] 每个 Ar 是独立选择的亚芳基, 例如亚苯基或萘部分, n 是 1-4 的整数, 和

[0083] Ar 、 R_7 、 R_8 和 R_9 是独立选择的芳基。

[0084] 在典型实施方案中, 至少一个 Ar 、 R_7 、 R_8 和 R_9 是多环稠环结构, 例如萘。

[0085] 上述结构式 (A)、(B)、(C)、(D) 的各种烷基、亚烷基、芳基和亚芳基部分都可各自又被取代。典型的取代基包括烷基、烷氧基、芳基、芳氧基, 以及诸如氟化物、氯化物和溴化物的卤素。不同烷基和亚烷基部分一般含有约 1-6 个碳原子。环烷基部分可含有 3- 约 10 个碳原子, 但典型的是含有 5、6 或 7 个环碳原子, 例如环戊基、环己基和环庚基环结构。芳基和亚芳基部分通常是苯基和亚苯基部分。

[0086] 空穴迁移共主体可由单一的芳族叔胺化合物或这种化合物的混合物形成。具体而言,可采用诸如满足式 (B) 的三芳基胺的三芳基胺,结合诸如式 (D) 所示四芳基二胺。可用的芳族叔胺的实例如下:

- [0087] 1,1-双(4-二对甲苯基氨基苯基)环己烷
- [0088] 1,1-双(4-二对甲苯基氨基苯基)-4-苯基环己烷
- [0089] N,N,N',N'-四苯基-4,4''-二氨基-1,1':4',1'':4'',1'''-四联苯
- [0090] 双(4-二甲基氨基-2-甲基苯基)苯基甲烷
- [0091] 1,4-双[2-[4-[N,N-二(对甲苯基)氨基]苯基]乙烯基]苯(BDTAPVB)
- [0092] N,N,N',N'-四对甲苯基-4,4'-二氨基联苯
- [0093] N,N,N',N'-四苯基-4,4'-二氨基联苯
- [0094] N,N,N',N'-四-1-萘基-4,4'-二氨基联苯
- [0095] N,N,N',N'-四-2-萘基-4,4'-二氨基联苯
- [0096] N-苯基吡啶
- [0097] 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(NPB)
- [0098] 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)氨基]联苯(TNB)
- [0099] 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]对三联苯
- [0100] 4,4'-双[N-(2-萘基)-N-苯基氨基]联苯
- [0101] 4,4'-双[N-(3-萘基)-N-苯基氨基]联苯
- [0102] 1,5-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]萘
- [0103] 4,4'-双[N-(9-蒽基)-N-苯基氨基]联苯
- [0104] 4,4'-双[N-(1-蒽基)-N-苯基氨基]对三联苯
- [0105] 4,4'-双[N-(2-菲基)-N-苯基氨基]联苯
- [0106] 4,4'-双[N-(8-荧蒽基)-N-苯基氨基]联苯
- [0107] 4,4'-双[N-(2-芘基)-N-苯基氨基]联苯
- [0108] 4,4'-双[N-(2-并四苯基)-N-苯基氨基]联苯
- [0109] 4,4'-双[N-(2-花基)-N-苯基氨基]联苯
- [0110] 4,4'-双[N-(1-蔻基)-N-苯基氨基]联苯
- [0111] 2,6-双(二对甲苯基氨基)萘
- [0112] 2,6-双[二-(1-萘基)氨基]萘
- [0113] 2,6-双[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)氨基]萘
- [0114] N,N,N',N'-四(2-萘基)-4,4''-二氨基对三联苯
- [0115] 4,4'-双{N-苯基-N-[4-(1-萘基)苯基]氨基}联苯
- [0116] 2,6-双[N,N-二(2-萘基)氨基]芴
- [0117] 4,4',4''-三[(3-甲基苯基)苯基氨基]三苯胺(MTDATA)
- [0118] 4,4'-双[N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基]联苯(TPD)

[0119] 可用作共主体的另一类可用的空穴迁移材料包括 EP 1009041 中所述的多环芳族化合物。可采用带有两个以上氨基的叔芳族胺,包括低聚的材料。此外,可采用诸如聚(N-乙烯基吡啶)(PVK)、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺,以及也称为 PEDOT/PSS 的诸如聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)/聚(4-苯乙烯磺酸酯)的共聚物的聚合的空穴迁移材料。

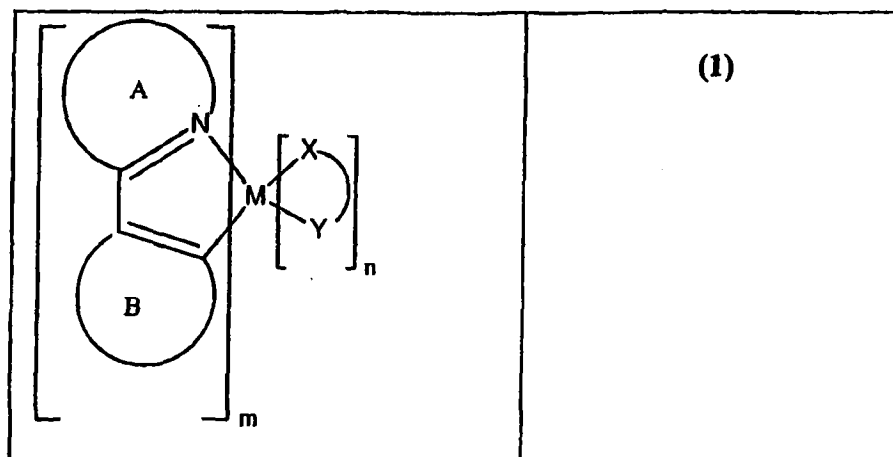
[0120] 可用作本发明中的共主体的另一类可用的空穴迁移材料包括咔唑类,例如 4,4'-N,N'-二咔唑联苯(CBP)、2,2'-二甲基-4,4'-N,N'-二咔唑联苯、间(N,N'-二咔唑)苯,以及聚(N-乙烯基咔唑)、4,4'-双(咔唑-9-基)联苯(CBP)、4,4'-双(咔唑-9-基)-2,2'-二甲基联苯(CDBP)、1,3-双(咔唑-9-基)苯、4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺(TCTA)。

[0121] 荧光发射体

[0122] 发光荧光客体材料的含量一般为发光层的 1-20% (重量),合适的是发光层的 2-8% (重量)。在某些实施方案中,荧光配合物客体材料可附着在一种或几种主体材料上。主体材料还可以是聚合物。为了方便,荧光配合物客体材料在这里可称为荧光材料。

[0123] 尤其可采用以下式 1 的荧光材料。

[0124]



[0125] 其中：

[0126] A 是含有至少一个 N 原子的取代或未取代的杂环；

[0127] B 是取代或未取代的芳环或杂芳环,或含有与 M 连接的乙烯基碳的环；

[0128] X-Y 是阴离子二齿配位体；

[0129] M 是 1-3 的整数,且

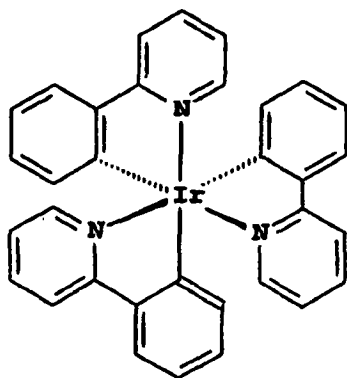
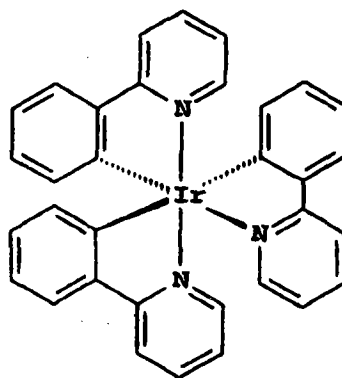
[0130] 要么 n 是 0-2 的整数,使得对于 M = Rh 或 Ir, $m+n = 3$ ；

[0131] 要么 m 是 1-2 的整数,且 n 是 0-1 的整数,使得对于 M = Pt、Pd, $m+n = 2$ 。

[0132] 根据式 1 的化合物可称为 C, N- 或与此同义的 C⁺N- 环金属取代的配合物,表示中心金属原子包含在通过金属原子与一个或几个配位体的碳和氮原子连接形成的环状单元中。式 1 中杂环 A 的实例包括取代或未取代的吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶、吡咯、吡唑、噻唑和噁唑环。式 1 中环 B 的实例包括取代或未取代的苯基、萘基、噻吩基、苯并噻吩基、呋喃基环。式 1 中的环 B 还可以是诸如吡啶的含氮环,条件是该含氮环通过如式 1 中所示的 C 原子而不是 N 原子与 M 连接。

[0133] 根据 $m = 3$ 且 $n = 0$ 的式 1 的三-C, N- 环金属取代的配合物的实例是三(2-苯基-吡啶根合-N, C^{2'}-) 铱(III), 如以下立体图中所示的表面(fac-) 或子午线(mer-) 异构体。

[0134]

*Fac**Mer*

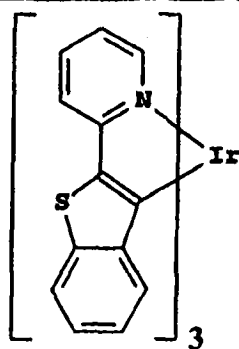
[0135] 一般来说优选表面异构体,因为发现它们往往具有比子午线异构体更高的磷光量子产量。根据式 1 的三 -C,N- 环金属取代的磷光材料的其他实例是三 (2-(4'- 甲基苯基)吡啶根合 -N, C^{2'}) 铱 (III)、三 (3- 苯基异喹啉根合 -N, C^{2'}) 铱 (III)、三 (2- 苯基喹啉根合 -N, C^{2'}) 铱 (III)、三 (1- 苯基异喹啉根合 -N, C^{2'}) 铱 (III)、三 (1-(4'- 甲基苯基)异喹啉根合 -N, C^{2'}) 铱 (III)、三 (2-(4', 6'- 二氟苯基)-吡啶根合 -N, C^{2'}) 铱 (III)、三 (2-((5'- 苯基)- 苯基)吡啶根合 -N, C^{2'}) 铱 (III)、三 (2-(2'- 苯并噻吩基)吡啶根合 -N, C^{3'}) 铱 (III)、三 (2- 苯基-3, 3'- 二甲基)吲哚根合 (indolato)-N, C^{2'}) 铱 (III)、三 (1- 苯基-1H- 吲唑根合 (indazolato)-N, C^{2'}) 铱 (III)。

[0136] 三 -C,N- 环金属取代的磷光材料还包括其中单阴离子二齿配位体 X-Y 是另一种 C, N- 环金属取代配位体的式 1 的化合物。实例包括双 (1- 苯基异喹啉根合 (quinolinato)-N, C^{2'}) (2- 苯基吡啶根合 -N, C^{2'}) 铱 (III)、双 (2- 苯基吡啶根合 -N, C^{2'}) (1- 苯基异喹啉根合 -N, C^{2'}) 铱 (III)、双 (1- 苯基异喹啉根合 -N, C^{2'}) (2- 苯基-5- 甲基吡啶根合 -N, C^{2'}) 铱 (III)、双 (1- 苯基异喹啉根合 -N, C^{2'}) (2- 苯基-4- 甲基吡啶根合 -N, C^{2'}) 铱 (III) 和双 (1- 苯基异喹啉根合 -N, C^{2'}) (2- 苯基-3- 甲基吡啶根合 -N, C^{2'}) 铱 (III)。这种包含两个不同 C, N- 环金属取代配位体的三 -C, N- 环金属取代配合物的合成可通过以下步骤方便地合成。首先,根据 Nonoyama 的方法 (Bull. Chem. Soc. Jpn., 47, 767 (1974)) 制备双 -C, N- 环金属取代的二卤化二铱配合物 (或类似的二铱配合物)。其次,通过卤化锌与铱配合物或该环金属取代的配位体的格利雅试剂反应制备第二种不同的 C, N- 环金属取代配位体。第三,将这样形成的第二种 C, N- 环金属取代配位体的铱配合物与先前获得的双 -C, N- 环金属取代的二卤化二铱配合物反应,形成包含两个不同 C, N- 环金属取代配位体的三 -C, N- 环金属取代配合物。理想的是,通过在诸如二甲亚砜的合适溶剂中加热,可使这样获得的包含两个不同 C, N- 环金属取代配位体的三 -C, N- 环金属取代配合物转化成其中与金属 (例如 Ir) 连接的所有 C 原子相互间均为顺式的异构体。

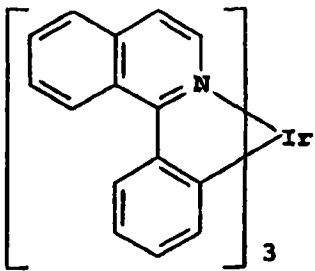
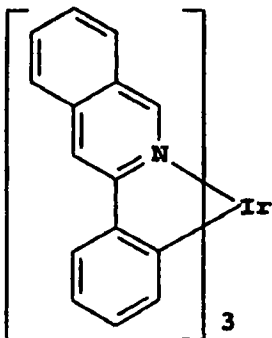
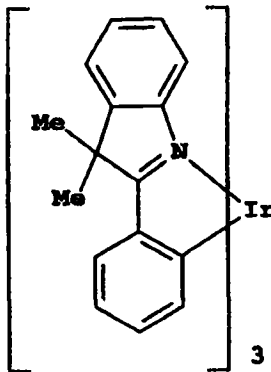
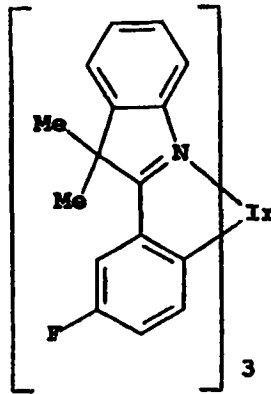
[0137] 某些三 -C, N- 环金属取代的铱配合物的结构式如下所示:

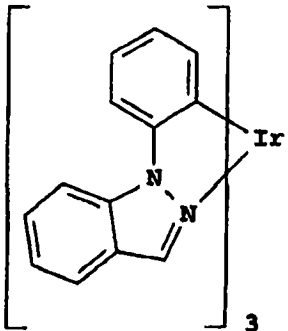
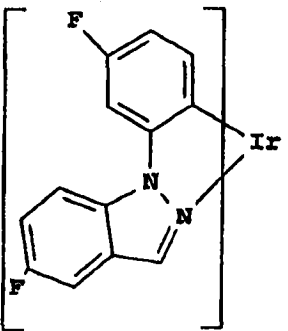
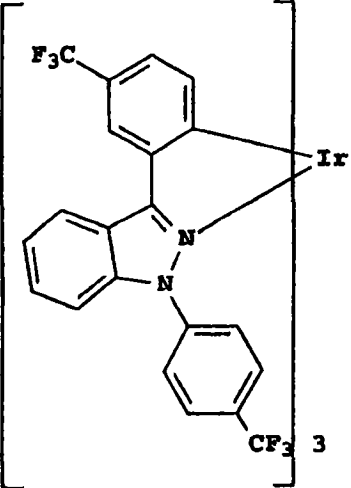
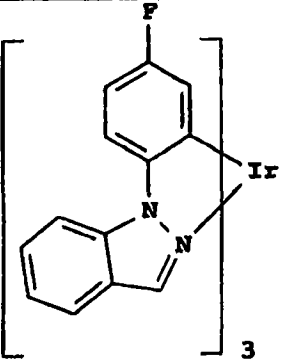
[0138]

掺杂剂 1

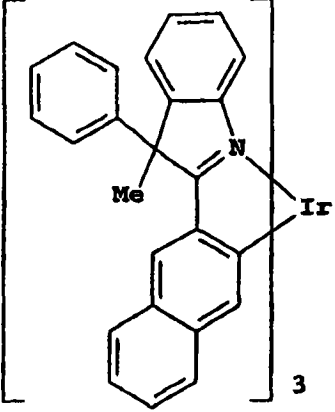
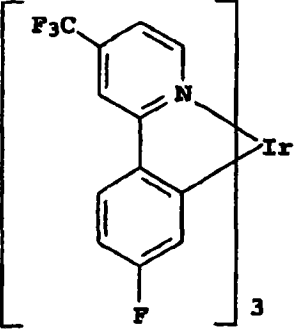
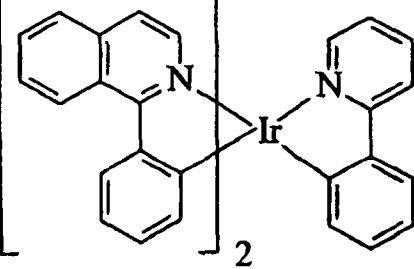
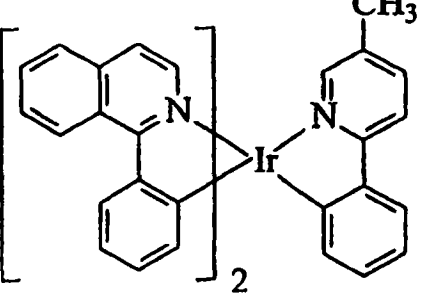


[0139]

掺杂剂 2	
掺杂剂 3	
掺杂剂 4	
掺杂剂 5	

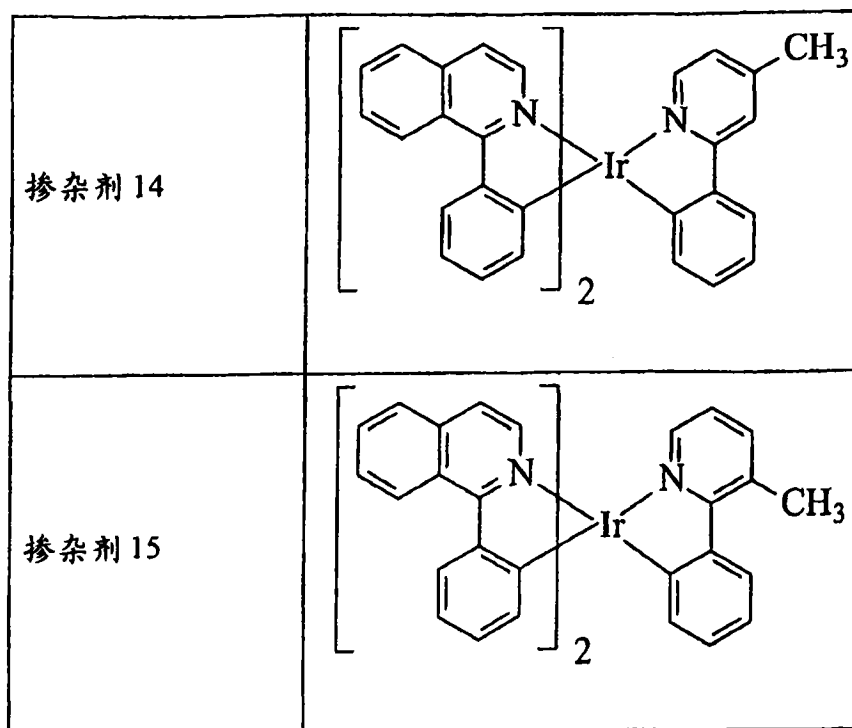
掺杂剂 6	
掺杂剂 7	
掺杂剂 8	
掺杂剂 9	

[0140]

掺杂剂 10	
掺杂剂 11	
掺杂剂 12	
掺杂剂 13	

[0141]

[0142]

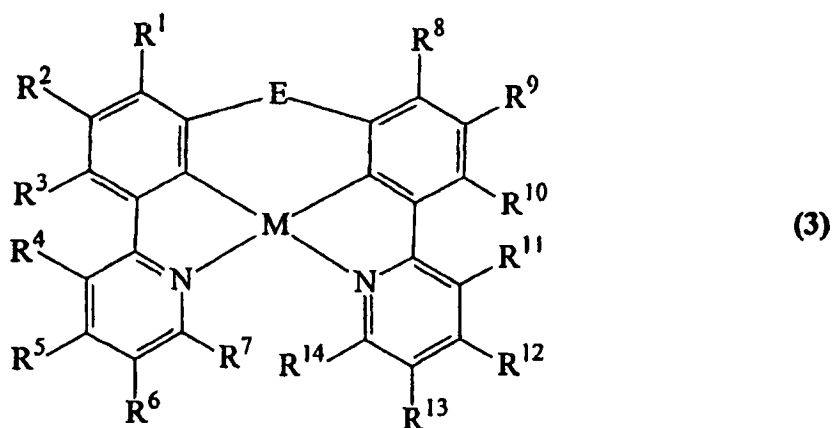
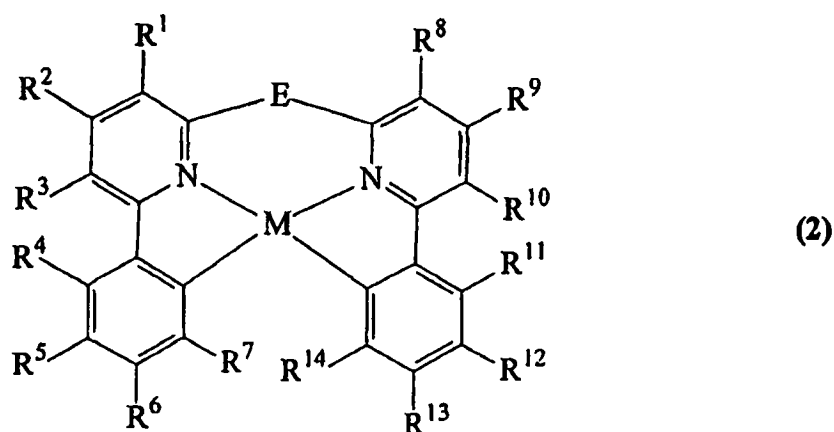


[0143] 合适的式 1 的磷光材料除包含 C, N- 环金属取代配位体外, 还可包含不是 C, N- 环金属取代的单阴离子二齿配位体 X-Y。常见实例是诸如乙酰丙酮化物的 β -二酮化物, 以及诸如吡啶甲酸酯的席夫碱类。这种混合的式 1 的配位体配合物的实例包括双 (2- 苯基吡啶根合 -N, C^{2'}) 铱 (III) (乙酰丙酮化物)、双 (2-(2'- 苯并噻吩基) 吡啶根合 -N, C^{3'}) 铱 (III) (乙酰丙酮化物) 和双 (2-(4', 6'- 二氟苯基) 吡啶根合 -N, C^{2'}) 铱 (III) (吡啶甲酸酯)。

[0144] 其他重要的式 1 的磷光材料包括诸如顺式 - 双 (2- 苯基吡啶根合 -N, C^{2'}) 铂 (II)、顺式 - 双 (2-(2'- 噻吩基) 吡啶根合 -N, C^{3'}) 铂 (II)、顺式 - 双 (2-(2'- 噻吩基) 喹啉根合 -N, C^{5'}) 铂 (II) 或 (2-(4', 6'- 二氟苯基) 吡啶根合 -N, C^{2'}) 铂 (II) (乙酰丙酮化物) 的 C, N- 环金属取代的 Pt(II) 配合物。

[0145] 除式 1 表示的二齿 C, N- 环金属取代配合物外, 许多合适的磷光发射体包含多齿 C, N- 环金属取代配位体。适用于本发明的具有三齿配位体的磷光发射体公开在 US 6824895B1 和美国专利序列号 10/729238 (待审) 中, 这里全文参考引用。适用于本发明的具有四齿配位体的磷光发射体由下式描述:

[0146]



[0147] 其中：

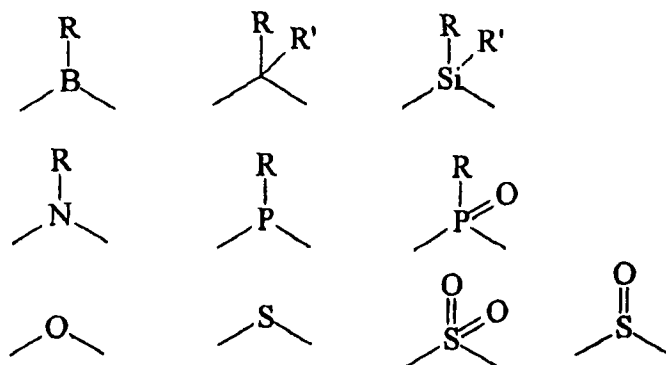
[0148] M 是 Pt 或 Pd；

[0149] R^1 至 R^7 代表氢或独立选择的取代基，条件是 R^1 和 R^2 、 R^2 和 R^3 、 R^3 和 R^4 、 R^4 和 R^5 、 R^5 和 R^6 ，以及 R^6 和 R^7 可结合形成环基；

[0150] R^8 至 R^{14} 代表氢或独立选择的取代基，条件是 R^8 和 R^9 、 R^9 和 R^{10} 、 R^{10} 和 R^{11} 、 R^{11} 和 R^{12} 、 R^{12} 和 R^{13} ，以及 R^{13} 和 R^{14} 可结合形成环基；

[0151] E 代表选自以下的桥基：

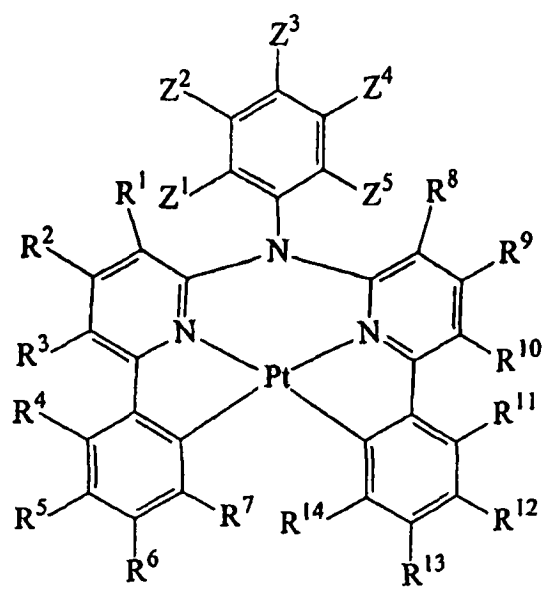
[0152]



[0153] 其中 R 和 R' 代表氢或独立选择的取代基；条件是 R 和 R' 可结合形成环基。

[0154] 在一个理想的实施方案中，适用于本发明的四齿 C, N-环金属取代的磷光发射体由下式表示：

[0155]



(4)

[0156] 其中,

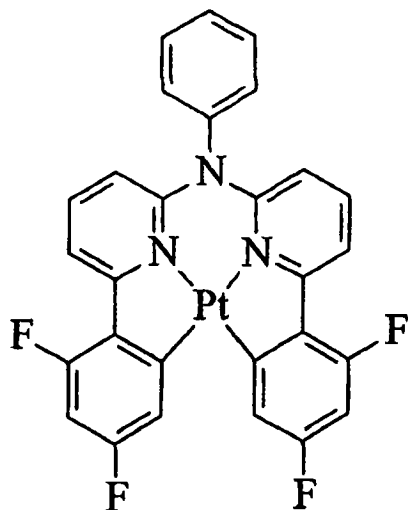
[0157] R¹ 至 R⁷ 代表氢或独立选择的取代基,条件是 R¹ 和 R²、R² 和 R³、R³ 和 R⁴、R⁴ 和 R⁵、R⁵ 和 R⁶,以及 R⁶ 和 R⁷ 可结合形成环基;

[0158] R⁸ 至 R¹⁴ 代表氢或独立选择的取代基,条件是 R⁸ 和 R⁹、R⁹ 和 R¹⁰、R¹⁰ 和 R¹¹、R¹¹ 和 R¹²、R¹² 和 R¹³,以及 R¹³ 和 R¹⁴ 可结合形成环基;

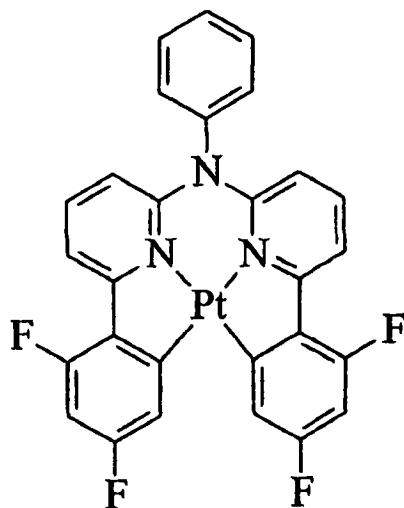
[0159] Z¹ 至 Z⁵ 代表氢或独立选择的取代基,条件是 Z¹ 和 Z²、Z² 和 Z³、Z³ 和 Z⁴,以及 Z⁴ 和 Z⁵ 可结合形成环基。

[0160] 适用于本发明的具有四齿 C, N- 环金属取代配位体的磷光发射体的具体实例包括以下代表的化合物 X、Y 和 Z。

[0161]

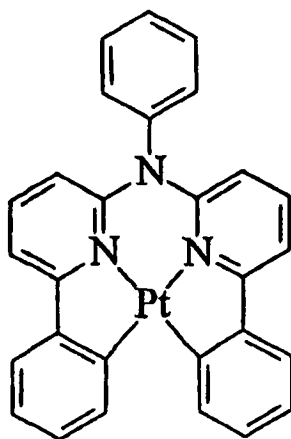


[0162]



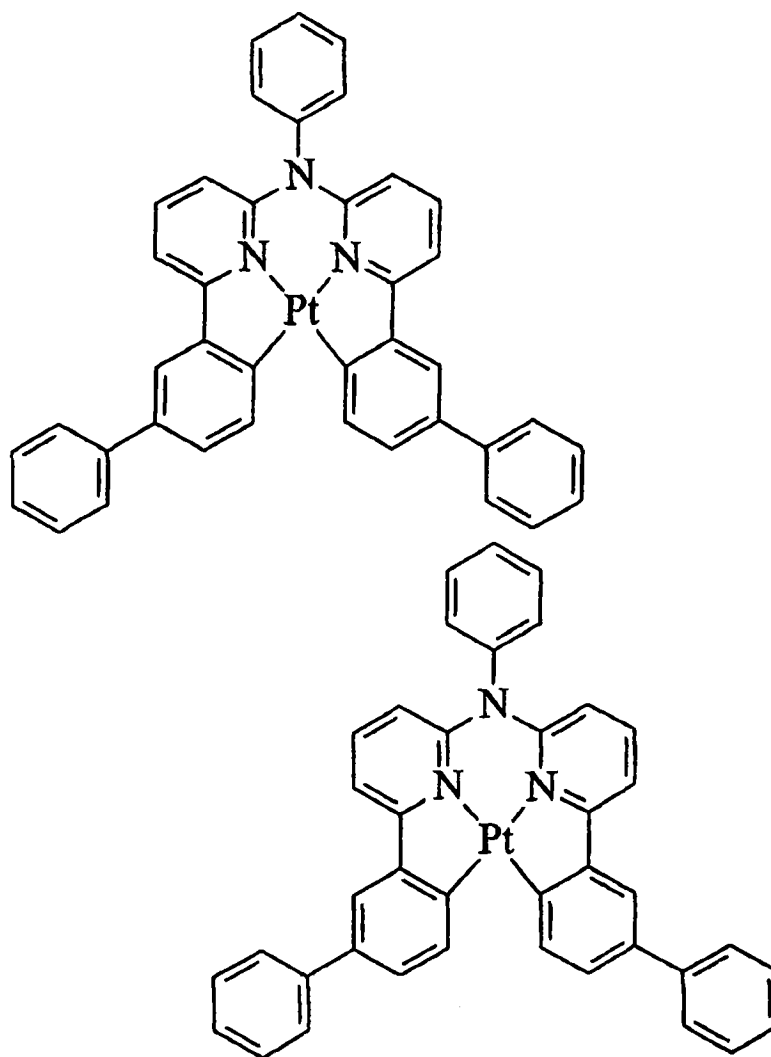
[0163] 化合物 X

[0164]



[0165] 化合物 Y

[0166]



[0167] 化合物 Z

[0168] 具有四齿 C, N- 环金属取代配位体的磷光发射体可通过四齿 C, N- 环金属取代配位体与诸如 K_2PtCl_4 的想要的金属的盐, 在诸如冰醋酸的合适有机溶剂中反应, 形成具有四齿 C, N- 环金属取代配位体的磷光发射体来合成。诸如四丁基氯化铵的四烷基铵盐可用作加速反应的相转移催化剂。

[0169] 根据式 1 至 4 的 C, N- 环金属取代的磷光材料的发射波长 (颜色) 理论上取决于配合物的最低能量光学过渡, 从而取决于 C, N- 环金属取代配位体的选择。例如, 2- 苯基 - 吡啶根合 -N, C^{2'} 配合物一般发射绿光, 而 1- 苯基 - 异喹啉并 -N, C^{2'} 配合物一般发射红光。在配合物具有一个以上 C, N- 环金属取代配位体的情况下, 该发射将是具有最长波长发射性能的配位体的发射。发射波长会受到 C, N- 环金属取代配位体上的取代基影响而进一步位移。例如, 共电子基团在含氮环 A 的适当位置上的取代或吸电子基团在含碳环 B 上的取代往往会相对于未取代的 C, N- 环金属取代的配位体配合物而蓝移发射。选择具有更强吸电子性能的式 1 的单齿阴离子配位体 X、Y 也往往使 C, N- 环金属取代的配位体配合物的发射蓝移。在含碳环 B 上同时带有具有吸电子性能的单阴离子二齿配位体和吸电子取代基的实例包括双 (2-(4', 6'- 二氟苯基) 吡啶根合 -N, C^{2'}) 铱 (III) (吡啶甲酸酯) 和双 (2-(4', 6'- 二氟苯基) 吡啶根合 -N, C^{2'}) 铱 (III) (四 (1- 吡啶基) 硼酸酯)。

[0170] 式 1 的磷光材料中的中心金属原子可以是 Rh 或 Ir ($m+n = 3$) 和 Pd 或 Pt ($m+n =$

2)。优选的金属原子是 Ir 和 Pt, 因为根据一般由第三过渡金属系列元素获得的更强的自旋-轨道耦合相互作用, 这些金属原子往往提供了更高的磷光量子效率。

[0171] 不涉及 C, N- 环金属取代配位体的其他磷光材料是公知的。Pt(II)、Ir(I) 和 Rh(I) 与马来腈二硫醇盐的磷光配合物已报导 (C. E. Johnson 等, J. Am. Chem. Soc., 105, 1795-1802(1983))。Re(I) 三羰基二亚胺配合物也公知具有高磷光 (M. Wrighton 和 D. L. Morse, J. Am. Chem. Soc., 96, 998-1003(1974)) ; D. J. Stufkens, Comments Inorg. Chem., 13, 359-385(1992) ; V. W. W. Yam, Chem. Commun., 2001, 789-796)。含有包括氰基配位体和二吡啶基或菲咯啉配位体的配位体的结合的 Os(II) 配合物也在聚合物 OLED 中描述 (Y. Ma 等, Synthetic Metals, 94, 245-248(1998))。

[0172] 诸如 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18- 八乙基-21H, 23H- 卟吩铂 (II) 的卟吩配合物也是可用的磷光材料。

[0173] 可用的磷光材料的其他实例包括诸如 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 的三价镧系元素的配位化合物 (J. Kido 等, Chem. Lett., 657(1990) ; J. Alloys and Compounds, 192, 30-33(1993) ; Jpn J. Appl. Phys., 35, L394-6(1996) 和 Appl. Phys. Lett., 65, 2124(1994))。

[0174] 关于合适的磷光材料及其合成方法的其他信息 (在这里参考引用) 可参见以下文献:

[0175] US 6, 303, 238B1, WO 00/57676, WO 00/70655, WO 01/41512A1, US 2002/0182441A1, US2003/0017361A1, US 2003/0072964A1, US 6, 413, 656B1, US 6, 687, 266B1, US 2004/0086743A1, US 2004/0121184A1, US 2003/0059646A1, US2003/0054198A1, EP 1239526A2, EP 1238981A2, EP 1244155A2, US2002/0100906A1, US 2003/0068526A1, US 2003/0068535A1, JP2003073387A, JP 2003073388A, US 6, 677, 060B2, US 2003/0235712A1, US2004/0013905A1, US 6, 733, 905B2, US 6, 780, 528B2, US 2003/0040627A1, JP2003059667A, JP 2003073665A, US 2002/0121638A1, EP 1371708A1, US2003/010877A1, WO 03/040256A2, US 2003/0096138A1, US 2003/0173896A1, US 6, 670645B2, US 2004/0068132A1, WO 2004/015025A1, US2004/0072018A1, US 2002/0134984A1, WO 03/079737A2, WO 2004/020448A1, WO 03/091355A2, US Ser. No. 10/729, 402, US Ser. No. 10/729, 712, USSer. No. 10/729, 738, US Ser. No. 10/729, 238, US 6, 824, 895B1, US Ser. No. 10/729, 207, 和 US Ser. No. 10/729, 263。

[0176] 合适的实施方案

[0177] 磷光掺杂剂可适当选择三-C^N- 环金属取代的铱配合物。这里的术语“C^N- 环金属取代的”描述了通过金属-碳键, 并通过与氮原子配位而与中心金属原子 (即铱) 连接的二齿配位体。这种具有三个 C^N- 环金属取代配位体的化合物提供了比仅具有两个 C^N- 环金属取代配位体, 剩下的配位位被诸如乙酰丙酮化物或诸如从吡啶甲酸去质子化的席夫碱的其他类型辅助配位体占据的化合物更高的器件操作稳定性。该三-C^N- 环金属取代的铱配合物可以是表面异构体或子午线异构体。通常优选表面异构体, 因为发现它们往往具有比子午线异构体更高的发射量子产量。三-C^N- 环金属取代的铱配合物的一个实例是三(2- 苯基- 吡啶根合-N^C-) 铱 (III), 如上所述的立体图中所示的表面 (fac-) 或子午线 (mer-) 异构体。

[0178] 这些三-C^N- 环金属取代的铱可根据文献中的方法或通过卤化铱配合物与银盐

和过量的有机环金属取代配位体在二醇溶剂中的反应合成。

[0179] 尤其可用于本发明的三-C^qN-环金属取代的铱配合物的配位体是取代或未取代的 2-苯基喹啉、1-苯基异喹啉和 3-苯基异喹啉。

[0180] 三-C^qN-环金属取代的铱配合物提供了优于包括诸如 2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H,23H-卟吩铂(II)的铂卟吩配合物,以及铂 C^qN-环金属取代的配合物的磷光掺杂剂的某些作为选择的基的性能,因为铂配合物表现出强的相互作用趋势,或随主体材料中的浓度聚结的趋势,从而导致不同的发射性能。该三-C^qN-环金属取代的铱配合物一般还提供了优异的发射量子产量和短发射寿命。

[0181] 一般器件结构

[0182] 本发明可用于采用小分子材料、低聚物材料、聚合物材料或它们的结合的许多 OLED 器件结构中。它们从包括单个阳极和阴极的很简单的结构,到诸如由阳极和阴极正交阵列组成以形成像素的被动矩阵显示器,以及每个像素例如用薄膜晶体管(TFTs)独立控制的主动矩阵显示器的更复杂的器件。

[0183] 有许多本发明可成功实施的有机层结构。OLED 的基本要求是阳极、阴极,以及位于阳极与阴极之间的有机发光层。可采用其他层,下文将更全面地描述。

[0184] 根据本发明,对小分子器件特别有用的布置包括基材、阳极、空穴注入层、空穴迁移层、发光层、空穴阻塞层、电子迁移层和阴极。下文将详细描述这些层。注意基材可作为选择地紧邻阴极,或基材可实际上由阳极或阴极构成。阳极与阴极间的有机层简称为有机 EL 元件。同样,有机层的总厚度最好小于 500nm。

[0185] 典型结构,特别是可用于小分子器件的结构示于图 1,包括基材 101、阳极 103、空穴注入层 105、空穴迁移层 107、发光层 109、激发子或空穴阻塞层 110、电子迁移层 111 和阴极 113。下文详细描述这些层。注意基材可作为选择地紧邻阴极,或基材可实际上由阳极或阴极构成。阳极与阴极间的有机层简称为有机 EL 元件。同样,有机层的总厚度最好小于 500nm。

[0186] OLED 的阳极和阴极通过电导体与电压/电流源连接。通过在阳极与阴极间施加电势,使阳极处于比阴极更正的电势,从而使 OLED 工作。空穴从阳极注入有机 EL 元件中,而电子从阴极注入有机 EL 元件中。当 OLED 以某个时期在 AC 循环中的 AC 模式运行时,电势偏压反向且没有电流,有时可提高器件稳定性。AC 驱动的 OLED 的实例描述在 US 5552678 中。

[0187] 本发明可用于所谓的堆积器件结构,例如 US 5703436 和 US6337492 中的教导。

[0188] 基材

[0189] 本发明的 OLED 器件一般在支撑载体上提供,阴极或阳极可与基材接触。与基材接触的电极往往称为底层电极。方便的是,底层电极是阳极,但本发明并不限于这种结构。基材既可以是透光的,也可以是不透明的,取决于预期的发光方向。透光性能对于穿过基材观察 EL 发射是理想的。在这种情况下常用透明玻璃或塑料。基材可以是包含许多层材料的复杂结构。这一般是在主动矩阵基材的情况下,其中在 OLED 层下面提供 TFTs。还需要基材,至少是发射古怪的(pixilated)区域中的基材,由诸如玻璃或聚合物的很透明的材料构成。对于 EL 发射穿过表面电极的应用,底部基材的透射特性并不重要,因此该基材可以是透射光的、吸收光的或反射光的。这种情况下使用的基材包括但不限于玻璃、塑料诸如硅

的半导体材料、陶瓷,以及印刷线路板材料。同样,该基材可以是包括诸如活性基质 TFT 设计中建立的多层材料的复杂结构。在这些器件结构中必须提供透光的表面电极。

[0190] 阳极

[0191] 当期望的场致发光光发射 (EL) 通过阳极观测时,阳极应该对感兴趣的发射透明或基本上透明。用于本发明的常用透明阳极材料是铟-锡氧化物 (ITO)、铟-锌氧化物 (IZO) 和氧化锡,但可采用的其他金属氧化物包括但不限于铝-或铟-掺杂的氧化锌、镁-铟氧化物和镍-钨氧化物。除这些氧化物外,诸如氮化镓的金属氮化物,和诸如硒化锌的金属硒化物,以及诸如硫化锌的金属硫化物也可用作阳极。对于 EL 发射仅通过阴极观测的应用,阳极的透射特性并不重要,可采用任何透明、不透明或反射性导体材料。对于这种应用的导体的实例包括但不限于金、铌、钼、钽和铂。典型的透射或不透射的阳极材料具有 4.1eV 或更高的功函。期望的阳极材料通常通过诸如蒸发、溅射、化学气相沉积或电化学措施的任何合适的措施沉积。阳极可用公知的照相制版工艺制图。任选的是,阳极可在敷设其他层之前抛光,以降低表面粗糙度,从而使短路减至最少或提高反射率。

[0192] 阴极

[0193] 当光发射仅通过阳极观测时,用于本发明的阴极可由几乎任何导电材料组成。理想的材料具有良好的成膜性能,以保证与底层有机层良好接触,促进低电压下的电子注入,并具有良好稳定性。可用的阴极材料往往含有低功函金属 ($< 4.0\text{eV}$) 或金属合金。一种可用的阴极材料由 Mg:Ag 合金组成,其中银的含量为 1-20%,如 US 4885221 所述。另一种合适的阴极材料种类包括由阴极和与有机层 (例如电子迁移层 (ETL)) 接触的薄电子注入层 (EIL) 组成的双层,阴极用较厚的导体金属层覆盖。在这里,EIL 优选包括低功函金属或低功函金属的盐,如果这样的话,较厚的覆盖层不需要具有低功函。一种此类阴极由薄的 LiF 层,接着是较厚的 Al 层组成,如 US 5677572 所述。掺杂碱金属的 ETL 材料,例如 Li 掺杂的 Alq,是另一种可用的 EIL 的实例。其他可用的阴极材料组包括但不限于 US 5059861 和 6140763 中公开的那些。

[0194] 当光发射通过阴极观测时,阴极必须透明或近乎透明。对于这种应用,金属必须薄或必须采用透明的导电氧化物,或这些材料的结合。任选的透明阴极已在 US 4885211、US 5247190、JP 3234963、US5703436、US 5608287、US 5837391、US 5677572、US 5776622、US5714838、US 5969474、US 5739545、US 5981306、US 6137223、US6140763、US 6172459、EP 1076368、US 6278236 和 US 62843936 中更详细描述。阴极材料一般通过诸如蒸发、溅射或化学气相沉积的任何合适方法沉积。当需要时,可通过包括但不限于透过掩膜沉积、US5276380 和 EP 0732868 中描述的整体阴影掩膜、激光消蚀和选择性化学气相沉积的任何公知方法制图。

[0195] 空穴注入层

[0196] 可在阳极和空穴迁移层之间提供空穴注入层。空穴注入材料可起到改善后续有机层的膜形成性能并有利于空穴注入空穴迁移层。用于空穴注入层的合适材料包括但不限于 US 4720432 中描述的卟啉类化合物、US 6208075 中描述的等离子沉积的氟碳聚合物,以及某些芳族胺,例如间-MTDATA(4,4',4"-三[(3-甲基苯基)苯基氨基]三苯基胺)。已报导可用于有机 EL 器件的作为选择的空穴注入材料描述在 EP0891121 A1 和 EP 1029909 A1 中。空穴注入层适合用于本发明,且优选等离子沉积的氟碳聚合物。含有等离子沉积的氟

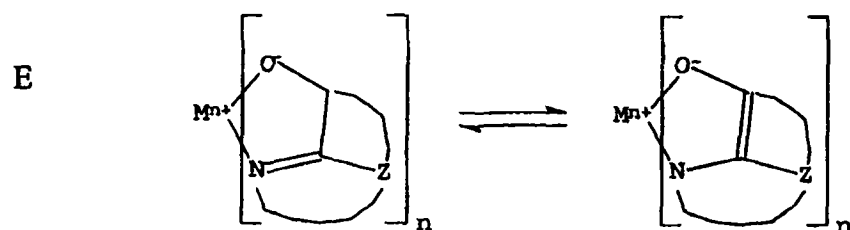
碳聚合物的空穴注入层的厚度可在 0.2-200, 合适的在 0.3-1.5nm 范围内。

[0197] 电子迁移层

[0198] 类似地, 往往有益的是在阴极和发射层之间沉积了电子迁移层。具有电子迁移性能的发射层中的共主体可与阳极和发光层之间的所述电子迁移层中沉积的电子迁移材料相同或不同。电子迁移层可包括一种以上电子迁移化合物, 作为掺合物或分别沉积在分开的层中。

[0199] 优选用于构成本发明有机 EL 器件的电子迁移层的薄膜形成材料是金属螯合的喹星化合物, 包括喹星本身 (往往也称为 8- 喹啉醇或 8- 羟基喹啉) 的螯合物。这种化合物有助于注入和迁移电子, 表现出高水平的性能, 而且很容易以薄膜形式形成。尝试性喹星化合物化合物的实例是满足以下结构式 (E) 的那些。

[0200]



[0201] 其中

[0202] M 代表金属 ;

[0203] n 是 1 至 4 的整数 ; 和

[0204] Z 在每次出现时独立代表完成具有至少两个稠合芳环的核的原子。

[0205] 从上文可见, 金属可以是一价、二价、三价或四价金属。金属可以是例如诸如锂、钠或钾的碱金属 ; 诸如镁或钙的碱土金属 ; 诸如铝或镓的土金属, 或诸如锌或镉的过渡金属。一般可采用公知为可用的螯合金属的任何一价、二价、三价或四价金属。

[0206] Z 完成包含至少两个稠合芳环的杂环核, 至少一个芳环是吡咯环或吡嗪环。如果需要, 包括脂环和芳环的其他环可与两个规定的环稠合。为了避免加入分子主体而功函没有改善, 环原子的数量一般保持在 18 或更少。

[0207] 可用的螯合喹星化合物化合物的例子如下 :

[0208] CO-1 : 三喹星铝 (也称为三 (8- 喹啉醇根合) 铝 (III))

[0209] CO-2 : 双喹星镁 (也称为双 (8- 喹啉醇根合) 镁 (II))

[0210] CO-3 : 双 [苯并 {f} -8- 喹啉醇根合] 锌 (II)

[0211] CO-4 : 双 (2- 甲基 -8- 喹啉醇根合) 铝 (III) - μ - 氧代 - 双 (2- 甲基 -8- 喹啉醇根合) 铝 (III)

[0212] CO-5 : 三喹星铟 (也称为三 (8- 喹啉醇根合) 铟)

[0213] CO-6 : 三 (5- 甲基喹星) 铝 (也称为三 (5- 甲基 -8- 喹啉醇根合) 铝 (III))

[0214] CO-7 : 喹星锂 (也称为 (8- 喹啉醇根合) 锂 (I))

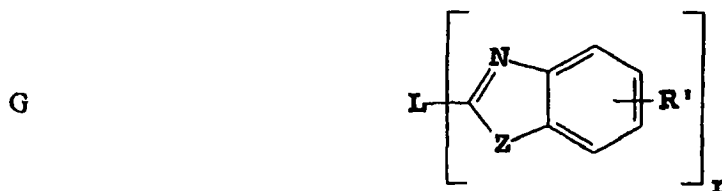
[0215] CO-8 : 喹星镓 (也称为三 (8- 喹啉醇根合) 镓 (III))

[0216] CO-9 : 喹星锆 (也称为四 (8- 喹啉醇根合) 锆 (IV))

[0217] 其他适用于电子迁移层的电子迁移材料是以上式 1 描述的铝配合物, 也是本发明中作为共主体采用的化合物。

[0218] 其他适用于电子迁移层的电子迁移材料包括如 US 4356429 中公开的各种丁二烯衍生物,以及如 US 4539507 中描述的各种杂环荧光增白剂。满足结构式 (G) 的吡啶也是可用的电子迁移材料。三嗪和噁二唑也公知可用作电子迁移材料。

[0219]



[0220] 其中

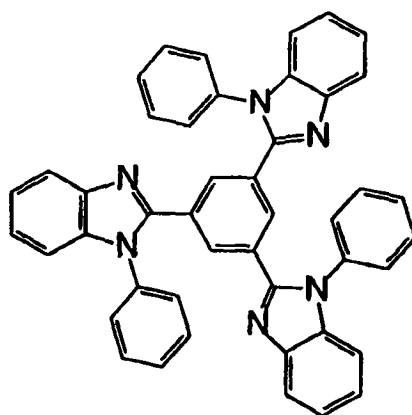
[0221] n 是 3 至 8 的整数;

[0222] Z 是 O、NR 或 S;和

[0223] R 和 R' 各自是氢; C_1-C_{24} 烷基,例如丙基、叔丁基、庚基等;芳基或杂原子取代的 5-20 碳原子芳基,例如苯基和萘基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、喹啉基和其他杂环体系;或诸如氯、氟的卤素;或完成稠合芳环所需要的原子;和

[0224] L 是由烷基、芳基、取代的烷基或取代的芳基组成的键单元,它与多个吡啶共轭地或非共轭地连接在一起。可用的吡啶的实例是以下所示并公开在 Shi 等的 US 5766779 中的 2,2',2''-(1,3,5-亚苯基)三[1-苯基-1H-苯并咪唑](TPBI)。

[0225]



TPBI

[0226] 电子迁移层或与阴极相邻的部分电子迁移层可进一步掺杂碱金属,以减少电子注入阻挡层,从而降低器件的驱动电压。用于这一目的合适碱金属包括锂和铯。

[0227] 如果同时使用空穴阻挡层和电子迁移层,电子就很容易通过电子迁移层进入空穴阻挡层。因此,电子迁移层的电子亲和力就不会超过空穴迁移层太多。优选的是电子迁移层的电子亲和力应低于空穴阻挡层,或不超过空穴阻挡层电子亲和力的约 0.2eV。如果采用电子迁移层,其厚度应在 2-100nm,优选 5-50nm 之间。

[0228] 阻挡层

[0229] 除合适的共主体和迁移材料外,本发明的 OLED 器件还可包含至少一个空穴或电子阻挡层和/或激子阻挡层,以帮助将激子或电子-空穴复合中心限定在包含共主体和磷光材料的发光层中。在一个实施方案中,这种阻挡层将位于电子迁移层与发光层之间。在这种情况下,阻挡层的电离势应使空穴从主体迁移到电子迁移层过程中存在能量阻挡,而电子亲和力应使电子更容易通过电子迁移层进入包含主体和磷光材料的发光层中。另外还希

望,但并不一定需要的是,阻挡材料的三重态能量高于磷光材料。合适的空穴阻挡材料描述在 W000/70655A2 和 WO 01/93642A1 中。可用材料的两个实例是浴铜灵 (BCP) 和双 (2- 甲基 -8- 喹啉醇根合) (4- 苯基并) 铝 (III) (BA1q)。以上式 1 代表的其他铝配合物也可起到可用的电子迁移层与发光层之间的阻挡层的作用。可用作阻挡层的其他金属配合物描述在 US 20030068528 中。US2003017553A1 描述了在空穴迁移层与发光层之间沉积的电子 / 激子阻挡层中采用表面 - 三 (1- 苯基吡唑根合 -N, C2) 铱 (III) (Irppz)。当采用阻挡层时,其厚度可在 2-100nm,优选 5-10nm 之间。

[0230] 上述有机材料可适当通过适合形成有机材料的任何措施沉积。在小分子情况下,它们适合通过升华或蒸发沉积,但也可通过诸如以溶剂与任选的粘合剂一起涂覆的其他手段沉积,以改善膜的形成。如果该材料是聚合物,通常优选由溶剂涂覆。通过升华沉积的材料可由一般包含钽材料的升华器“舟皿”蒸发,例如 US 6237529 中描述的,或可先涂覆在供体片上,然后在极接近基材处升华。包含材料混合物的层可利用分开的升华器舟皿,或预先混合该材料,并从单个舟皿或受体片涂覆。制图沉积可用阴影掩膜、整体阴影掩膜 (US 5294870)、从供体片空间限定的热染料转移 (US 5688551、US 5851709 和 US6066357) 或喷墨打印方法 (US 6066357) 实现。

[0231] 封装

[0232] 大部分 OLED 器件对湿气或氧敏感,或对二者都敏感,所以往往将它们密封在诸如氮气或氩气的惰性气氛,以及诸如矾土、铝土矿、硫酸钙、粘土、硅胶、沸石、碱金属氧化物、碱土金属氧化物、硫酸盐或金属卤化物和过氯酸盐的干燥剂中。封装和干燥方法包括但不限于 US 6226890 中描述的那些。此外,诸如 SiO₂、特富龙的阻挡层,以及交变的无机 / 聚合物层在本领域中公知用于封装。任何这些密封或封装和干燥方法都可用于根据本发明构成的 OLED。

[0233] 光学最优化

[0234] 本发明的 OLED 器件可采用各种公知的光学作用,以便提高它们的发射性能 (如果需要)。包括最优化层厚度以获得最大的透光率、提供介电镜像结构、用光吸收电极替换反射电极、在显示器上提供防眩光或防反射涂层、在显示器上提供极化介质,或提供着色的中性密度,或在显示器上提供颜色转换过滤器。过滤器、极化器和防眩光或防反射涂层可具体在外壳上或作为外壳的一部分提供。

[0235] 其他有用的有机层和器件结构

[0236] 采用磷光材料的 OLED 器件可包括激子阻挡层,它位于发光层 109 在阳极侧的相邻位置,以帮助限制电子 - 空穴复合事件和所得激子到达包含主体和磷光材料的发光层 109。激子阻挡层可包含某些空穴迁移材料,如 Kondakova 和 Young 在代理人同时待审的 Docket87230AEK 中所描述的,这里参考引用。

[0237] 在某些实例中,层 109 至 111 可任选地压成起支承发光层和电子迁移层作用的单一层。层 110 和 111 也可压成起阻挡空穴或激子作用,并支承电子迁移的单一层。本领域还公知,空穴迁移层 107 中可包含发射材料。此时空穴迁移材料可起到主体作用。可在一个或几个层中加入多种材料,以便例如通过结合发蓝光和发黄光材料、发青色光和发红光材料或发红光、发绿光和发蓝光材料来产生发白光的 OLED。发白光器件描述在例如 EP 1187235、US 20020025419、EP 1182244、US 5683823、US 5503910、US 5405709 和 US

5283182 中,可装备合适的过滤器组件,以产生彩色发射。

[0238] 本发明可用于所谓的堆积器件结构,例如 US 5703436 和 US6337492 中的教导。

[0239] 有机层的沉积

[0240] 上述有机材料可通过适合有机材料形式的任何手段适当沉积。在小分子情况下,它们适合通过升华或蒸发沉积,但也可通过诸如以溶剂与任选的粘合剂一起涂覆的其他手段沉积,以改善膜的形成。如果该材料是聚合物,通常优选由溶剂涂覆。通过升华沉积的材料可由一般包含钽材料的升华器“舟皿”蒸发,例如 US 6237529 中描述的,或可先涂覆在供体片上,然后在极接近基材处升华。包含材料混合物的层可利用分开的升华器舟皿,或预先混合该材料,并从单个舟皿或供体片涂覆。制图沉积可用阴影掩膜、整体阴影掩膜 (US 5294870)、从供体片空间限定的热染料转移 (US 5688551、US 5851709 和 US6066357) 或喷墨打印方法 (US 6066357) 实现。

[0241] 封装

[0242] 大部分 OLED 器件对湿气或氧敏感,或对二者都敏感,所以往往将它们密封在诸如氮气或氩气的惰性气氛,以及诸如矾土、铝土矿、硫酸钙、粘土、硅胶、沸石、碱金属氧化物、碱土金属氧化物、硫酸盐或金属卤化物和过氯酸盐的干燥剂中。封装和干燥方法包括但不限于 US 6226890 中描述的那些。此外,诸如 SiO₂、特富龙的阻挡层,以及交变的无机 / 聚合物层在本领域中公知用于封装。任何这些密封或封装和干燥方法都可用于根据本发明构成的 OLED。

[0243] 光学最优化

[0244] 本发明的 OLED 器件可采用各种公知的光学作用,以便提高它们的发射性能 (如果需要)。包括最优化层厚度以获得最大的透光率、提供介电镜像结构、用光吸收电极替换反射电极、在显示器上提供防眩光或防反射涂层、在显示器上提供极化介质,或提供着色的中性密度,或在显示器上提供颜色转换过滤器。过滤器、极化器和防眩光或防反射涂层可具体在外壳上或作为外壳的一部分提供。

[0245] 本发明的实施方案可提供诸如较高的发光度产量和高效率的有益特征。可用于本发明的有机金属化合物的实施方案可提供大范围的色调,包括可用于白光发射的色调 (直接发射或通过过滤器发射,以提供多色显示)。

[0246] 本发明及其优点可通过以下实施例更好地理解。

[0247] 实施例

[0248] 实施例 1 :三重态能量的测定

[0249] 一般来说,来自单态激发态的荧光发射决定了喹星化铝化合物在室温下的发射光谱。然而,三重态激发态的磷光发射光谱可通过延时发光技术从荧光光谱按时间解析出来,因为荧光寿命一般在 1-10 纳秒量级,而磷光寿命相当长。磷光发射的量子产量通常非常低,而且最好在低温下用非常灵敏的探测器观测。然后从磷光光谱高能区提取三重态能量。下表包含通过延时发光技术,在 7K 的冷冻碘苯混合物中对许多喹星化铝配合物测定的三重态能量。

[0250] 表 2 :本发明实施例的典型三重态能量

[0251]

化合物	E _g (T), eV
BaIq	2.36
Inv-1	2.37
Inv-2	2.46
Inv-7	2.36
Inv-8	2.46
ALQ	2.19

[0252] 从表 2 可见,带有三个包含芳族含氧基的配位体的双(2-取代的)喹星化铝化合物具有比 Alq 更高的三重态能量。此外还可见,象化合物 INV-7 和 INV-8 那样选择 2-取代的喹星化物配位体和芳族含氧基可提供甚至比其他化合物更高的三重态能量。

[0253] 实施例 2:INV-1 的共主体和具有掺杂剂 2 的 NPB

[0254] 满足本发明要求的 EL 器件按以下方式构建。

[0255] 将涂有 85nm 铟-锡氧化物(ITO)层作为阳极的玻璃基材依次在商用洗涤剂中进行超声波清洗、在去离子水中冲洗、在甲苯蒸汽中脱脂和在氧等离子体中暴露约 1 分钟。

[0256] a) 通过 CHF₃ 的等离子辅助沉积,在 ITO 上沉积 1nm 的氟碳(CFx)空穴注入层(HIL)。

[0257] b) 然后从钼舟皿蒸发厚度 150nm 的 N,N'-二-1-萘基-N,N'-二苯基-4,4'-二氨基联苯(NPB)空穴迁移层(HTL)。

[0258] c) 然后在该空穴迁移层上沉积由共主体(INV-1 和 NPB(15wt%)场致发光成分掺杂剂 2(分别为 6wt%和 8wt%)组成的 35nmLEL。这些材料也可从石墨舟皿蒸发。

[0259] d) 在该 LEL 上沉积 10nm 的 INV-1 空穴阻挡层。这些材料也可从石墨舟皿蒸发。

[0260] d) 然后在发光层上沉积 40nm 的三(8-喹啉醇根合)铝(III)(Alq₃)电子迁移层(ETL)。该材料也可从石墨舟皿蒸发。

[0261] e) 在 Alq₃ 层表面沉积由体积比 10 : 1 的 Mg 和 Ag 形成的 220nm 阴极。

[0262] 以上顺序完成了 EL 器件的沉积。然后将该器件气密包装在干燥手套箱中,使其免受环境影响。

[0263] 试验这样形成的元件的效率(以发光度产量形式)、颜色、驱动电压,结果示于表 3。

[0264] 表 3:作为 LEL 中共主体成分的 Inv-1 的评价

[0265]

试样	INV-1 wt%	NPB wt%	掺杂剂 2 wt%	颜色 CIE _{x,y} *	效率 (cd/A)*	驱动 电压 (V)*	效率比 对比例 1 提高%	驱动电压 比比例 1 降低%
对比例 1	92	0	8	0.671, 0.328	5.69	13.3	-	-
实施例 1	81	15	6	0.661, 0.331	9.37	12.3	65	8
实施例 2	77	15	8	0.670, 0.328	8.26	11.6	45	13

[0266] *以 20mA/cm² 恒定电流测量

[0267] 实施例 1 和 2 与对比例 1 比较说明了采用诸如用 NPB 作为含有诸如掺杂剂 2 的掺杂剂的共主体体系的 INV-1 的材料的优点。这种共主体体系使操作驱动电压分别降低了 8% 和 13%，同时效率比单态主体 (INV-1) 的对比例 1 提高 65% 和 45%。所有这些成就并没有显著牺牲颜色的色品。本发明提供了几种有益的器件特征。

[0268] 器件实施例 3 至 6

[0269] 满足本发明要求的 EL 器件 (实施例 3) 按以下方式构建 :

[0270] 1、将涂有约 85nm 铟 - 锡氧化物 (ITO) 层作为阳极的玻璃基材依次在商用洗涤剂中超声波清洗、用去离子水冲洗、在甲苯蒸汽中脱脂和在氧等离子体中暴露约 1 分钟。

[0271] 2、通过 CHF_3 的等离子辅助沉积, 在 ITO 上沉积 1nm 的氟碳 (CF_x) 空穴注入层 (HIL)。

[0272] 3、然后从电阻加热的钽舟皿蒸发厚度 115nm 的 N, N' - 二 -1- 萘基 -N, N' - 二苯基 -4, 4' - 二氨基联苯 (NPB) 的空穴迁移层 (HTL)。

[0273] 4、然后在空穴迁移层上沉积由作为电子迁移共主体的 INV-1 混合物、浓度为 LEL 中总共主体材料的 15wt% 的作为空穴迁移共主体存在的 NPB, 以及作为发光发射体的浓度为总共主体材料的 4wt% 的掺杂剂 12 组成的 35nm 发光层 (LEL)。这些材料也可从钽舟皿蒸发。

[0274] 5、然后从另一个钽舟皿蒸发厚度 10nm 的 INV-1 空穴阻挡层 (HBL)。

[0275] 6、然后在空穴阻挡层上沉积 40nm 的三 (8- 喹啉醇根合) 铝 (III) (Alq) 电子迁移层 (ETL)。该材料也可从钽舟皿蒸发。

[0276] 7、在 Alq 层表面沉积由体积比 10 : 1 的 Mg 和 Ag 形成的 220nm 阴极。

[0277] 以上顺序完成了 EL 器件的沉积。因此, 器件实施例 3 具有以下层结构 :ITO| CF_x (1nm)|NPB(115nm)| (INV-1+15wt% NPB)+4wt% 掺杂剂 12 (35nm)| INV-1 (10nm)| Alq (40nm)| Mg:Ag (220nm)。

[0278] 满足本发明要求的 EL 器件 (实施例 4) 以与实施例 3 相同的方式构建, 但用相同浓度的掺杂剂 13 代替掺杂剂 12。

[0279] 满足本发明要求的 EL 器件 (实施例 5) 以与实施例 3 相同的方式构建, 但用相同浓度的掺杂剂 14 代替掺杂剂 12。

[0280] 满足本发明要求的 EL 器件 (实施例 6) 以与实施例 3 相同的方式构建, 但用相同浓度的掺杂剂 15 代替掺杂剂 12。

[0281] 然后将这些器件与干燥剂一起气密包装在干燥手套箱中, 使其免受环境影响。

[0282] 在 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 的工作电流密度下试验这样形成的元件的效率, 结果以发光度产量和 CIE (Commission Internationale de l' Eclairage) 坐标形式示于表 4。

[0283] 表 4 :EL 器件实施例 3 至 6 的评价结果

实施例	发光产量 (cd/A)	电压 (V)	CIE _x	CIE _y
3	9.48	11.3	0.645	0.342
4	7.89	11.0	0.662	0.334
5	8.12	11.0	0.664	0.332
6	8.88	11.7	0.649	0.340

[0284] 器件实施例 7

[0285] 满足本发明要求的 EL 器件 (实施例 7) 按以下方式构建 :

[0286] 1、涂有约 85nm 铟 - 锡氧化物 (ITO) 层作为阳极的玻璃基材依次在商用洗涤剂中超声波清洗、用去离子水冲洗、在甲苯蒸汽中脱脂和在氧等离子体中暴露约 1 分钟。

[0287] 2、通过 CHF_3 的等离子辅助沉积,在 ITO 上沉积 1nm 氟碳 (CF_x) 空穴注入层 (HIL)。

[0288] 3、然后从电阻加热的钽舟皿蒸发厚度 115nm 的 N, N' - 二 -1- 萘基 -N, N' - 二苯基 -4,4' - 二氨基联苯 (NPB) 空穴迁移层 (HTL)。

[0289] 4、然后在空穴迁移层上沉积由作为电子迁移共主体的 INV-24 混合物、浓度为 LEL 中总共主体材料的 15wt% 的作为空穴迁移共主体存在的 NPB, 以及作为发光发射体的浓度为总共主体材料的 4wt% 的掺杂剂 2 组成的 35nm 发光层 (LEL)。这些材料也可从钽舟皿蒸发。

[0290] 5、然后从另一个钽舟皿蒸发厚度 10nm 的 INV-24 空穴阻挡层 (HBL)。

[0291] 6、然后在空穴阻挡层上沉积 40nm 的三 (8- 喹啉醇根合) 铝 (III) (Alq) 电子迁移层 (ETL)。该材料也可从钽舟皿蒸发。

[0292] 7、在 Alq 层表面沉积由体积比 10 : 1 的 Mg 和 Ag 形成的 220nm 阴极。

[0293] 以上顺序完成了 EL 器件的沉积。因此,器件实施例 7 具有以下层结构:ITO| CF_x (1 nm)|NBP(115nm)|(INV-24+15wt% NPB)+4wt% 掺杂剂 2 (35nm)|INV-24(10nm)| Alq (40nm)|Mg:Ag(220nm)。

[0294] 然后将该器件与干燥剂一起气密包装在干燥手套箱中,使其免受环境影响。

[0295] 在 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 的工作电流密度下试验这样形成的元件的效率和颜色,结果以发光度产量和 CIE (Commission Internationale del' Eclairage) 坐标形式示于表 5。

[0296] 表 5 :EL 器件实施例 7 的评价结果

[0297]

实施例	发光产量 (cd/A)	电压 (V)	CIE _x	CIE _y
7	7.40	11.1	0.652	0.340

[0298] 器件实施例 8

[0299] 满足本发明要求的 EL 器件 (实施例 8) 按以下方式构建:

[0300] 1、涂有约 85nm 铟 - 锡氧化物 (ITO) 层作为阳极的玻璃基材依次在商用洗涤剂中超声波清洗、用去离子水冲洗、在甲苯蒸汽中脱脂和在氧等离子体中暴露约 1 分钟。

[0301] 2、通过 CHF_3 的等离子辅助沉积,在 ITO 上沉积 1nm 氟碳 (CF_x) 空穴注入层 (HIL)。

[0302] 3、然后从电阻加热的钽舟皿蒸发厚度 115nm 的 N, N' - 二 -1- 萘基 -N, N' - 二苯基 -4,4' - 二氨基联苯 (NPB) 空穴迁移层 (HTL)。

[0303] 4、然后在空穴迁移层上沉积由作为电子迁移共主体的 INV-24 混合物、浓度为 LEL 中总共主体材料的 15wt% 的作为空穴迁移共主体存在的 NPB, 以及作为发光发射体的浓度为总共主体材料的 6wt% 的掺杂剂 3 组成的 35nm 发光层 (LEL)。这些材料也可从钽舟皿蒸发。

[0304] 5、然后从另一个钽舟皿蒸发厚度 10nm 的 INV-2 空穴阻挡层 (HBL)。

[0305] 6、然后在空穴阻挡层上沉积 40nm 的三 (8- 喹啉醇根合) 铝 (IU) (Alq) 电子迁移层 (ETL)。该材料也可从钽舟皿蒸发。

[0306] 7、在 Alq 层表面沉积由体积比 10 : 1 的 Mg 和 Ag 形成的 220nm 阴极。

[0307] 以上顺序完成了 EL 器件的沉积。因此,器件实施例 8 具有以下层结构 :ITO|CF_x(1 nm)|NBP(115nm)| (INV-2+15wt% NPB)+6wt%掺杂剂 3(35nm)| INV-2(10nm)|Alq(40nm)|Mg:Ag(220nm)。

[0308] 然后将该器件与干燥剂一起气密包装在干燥手套箱中,使其免受环境影响。

[0309] 在 2mA/cm² 的工作电流密度下试验这样形成的元件的效率和颜色,结果以发光度产量和 CIE(Commission Internationale del’Eclairage) 坐标形式示于表 6。

[0310] 表 6 :EL 器件实施例 8 的评价结果

[0311]

实施例	发光产量 (cd/A)	电压 (V)	CIE _x	CIE _y
8	16.3	7.97	0.54	0.45

[0312] 这里参考引用本说明书中指明的专利文献和出版物的所有内容。本发明已具体参考其某些优选实施方案详细描述,当然可在本发明的精神和范围内作出变化和修改。

[0313] 部件清单

[0314] 101 基材

[0315] 103 阳极

[0316] 105 空穴注入层 (HIL)

[0317] 107 空穴迁移层 (HTL)

[0318] 109 发光层 (LEL)

[0319] 110 空穴阻挡层 (HBL)

[0320] 111 电子迁移层 (ETL)

[0321] 113 阴极

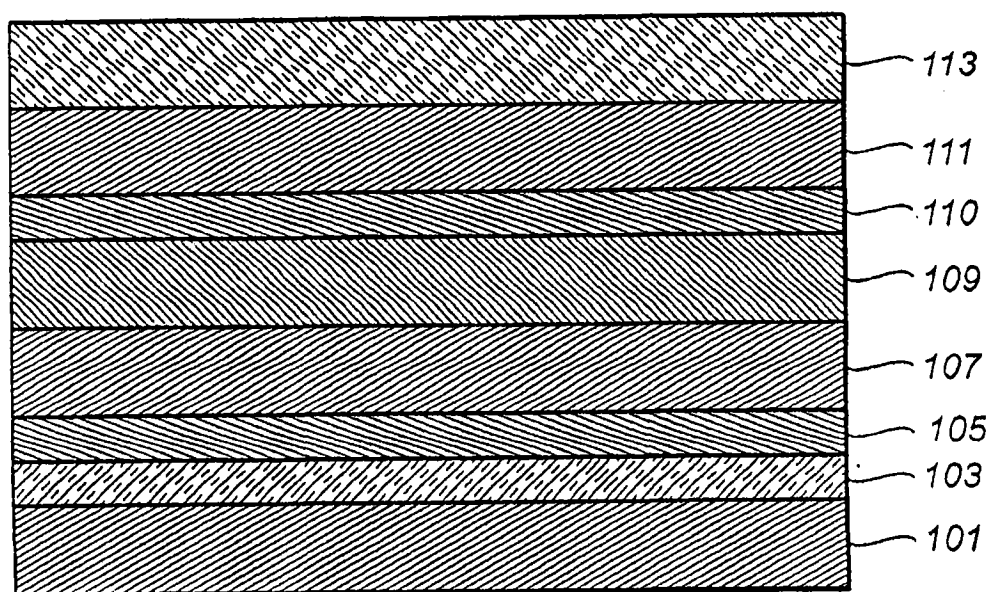


图 1

