

公告本

申請日期	89.11.30
案 號	89125494
類 別	C07D>13/02, 215/02, H05B 33/14, C07K 16/06

A4

C4

(以上各欄由本局填註)

581762

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	用於有機發光裝置作為磷光摻染劑之式L ₂ MX複合物
	英 文	COMPLEXES OF FORM L ₂ MX AS PHOSPHORESCENT DOPANTS FOR ORGANIC LEDS
二、發明人	姓 名	1.馬克 E. 湯佩森 MARK E. THOMPSON 2.彼德 狄酋瓦奇 PETER DJUROVICH 3.塞吉 拉曼斯基 SERGEY LAMANSKY 4.卓 莫非 DREW MURPHY 5.雷蒙 光 RAYMOND KWONG 6.法拉斯 阿布-拉察客 FERAS ABDEL-RAZZAQ
	國 籍	1.2.4.均美國 3.俄羅斯 5.英國及香港 6.約旦
	住、居所	1.美國加州安納翰市佩波克利克路4447號 2.美國加州長堤市東2街1723 1/2號 3.美國加州卡馬羅市莫比大道750號 4.美國加州雷克伍市迪博爾大道4122號 5.美國加州塞圖斯市辛達伍德廣場16914號 6.美國加州洛杉磯市西37街837號
三、申請人	姓 名 (名稱)	1.美國普林斯頓大學信託會 THE TRUSTEES OF PRINCETON UNIVERSITY 2.美國南加州大學 THE UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA
	國 籍	均美國
	住、居所 (事務所)	1.美國新澤西州普林斯頓市36號信箱 2.美國加利福尼亞州洛杉磯市南希望街3716號
	代 表 人 姓 名	1.艾倫 J. 席尼史卡里 ALLEN J. SINISGALLI 2.丹尼斯 F. 朵芙堤 DENNIS F. DOUGHERTY

申請日期	
案 號	
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	7.史戴芬 R. 佛瑞斯特 STEPHEN R. FORREST 8.馬克 A. 八朵 MARC A. BALDO 9.保羅 E. 布洛斯 PAUEL E. BURROWS
	國 籍	7.美國 8.澳洲 9.英國
	住、居所	7.美國新澤西州普林斯頓市杭特路148號 8.美國新澤西州普林斯頓市馬吉法庫提路7V號 9.美國新澤西州尼衛克市瓦卡路10115號
	姓 名 (名稱)	
三、申請人	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區）	申請專利，申請日期：	案號：	， ☐ 有 ☐ 無主張優先權
美國	1999年12月01日	09/452,346	☒ 有 ☐ 無主張優先權

有關微生物已寄存於：	，寄存日期：	，寄存號碼：
------------	--------	--------

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝
訂

五、發明說明(2)

亦揭示一種裝置，其中使用Mg-Ag-ITO層之ITO側作為堆疊在TOLED上面之第二、不同顏色發光OLED之電洞注射接點。堆疊之OLED (SOLED)中各層獨立地定址且發射其本身特徵顏色。此有色發射可穿透相鄰堆疊、透明、獨立定址之有機層、透明接點、及玻璃基材，如此使裝置發射可藉由改變紅與藍色發光層之相對輸出產生之任何顏色。

PCT/US95/15790申請案揭示一種整合SOLED，其強度與顏色均立地變化，而且以可調色顯示裝置中之外部電源控制。PCT/US95/15790申請案因此描述一種得到提供高影像解析度之整合、全彩光素之原理，其可藉由小型光素大小而完成。此外，比較先行技藝方法，製造此種裝置可使用相當低成本之製造技術。

II. B.發射之背景

II. B.1.a.單線與三線激子

因為光在有機材料中由激態之分子或激子之衰變產生，由於其在顯示器、雷射、及其他發光應用之可能用途，了解其性質及交互作用對於目前具重大興趣之有效發光裝置之設計為重要的。例如，如果激子之對稱性異於基態，則激子無法輻射性釋放且發光為緩慢而無效。因為基態通常在電子自旋之交換下為反對稱，對稱激子之衰變破壞對稱性。此種激子已知為三線，此名詞反映狀態之退化。對於OLED中每個電激發形之三線激子，僅製造一個對稱狀態(或單線)激子。(M. A. Baldo、D. F. O'Brien, M. E. Thompson、與 S. R. Forrest之 Very high-efficiency green organic

五、發明說明(4)

devices", Nature, 1998, 395, 151-154; M. A. Baldo、M. E. Thompson、與 S. R. Forrest 之 "An analytic model of triplet-triplet annihilation in electrophosphorescent devices", 1999)。結果，螢光材料適合許多電發光應用，特別是被動基質顯示器。

II. B.1.b. 本發明相對基本之概觀

本發明係關於式 $LL'L''M$ 之錯合物，其中 L 、 L' 、 L'' 為不同之雙牙團配位基，及 M 為原子數大於 40 之形成八面體錯合物之金屬，而且較佳為(週期表過渡系列)第三列過渡金屬之一員。或者， M 可為第二列過渡金屬或主族金屬之一員，如 Zr 與 Sb 。一些此種有機金屬錯合物以發射來自最低能量配位基或 $MLCT$ 狀態而電發光。此種電發光化合物可在發光二極體之發射層之主層作為摻染劑。本發明更關於式 $LL'L''M$ 之錯合物，其中 L 、 L' 、與 L'' 為相同或不同，其中 L 、 L' 、與 L'' 為單牙團、單陰子性配位基，其中 M 為形成八面體錯合物之金屬，較佳為第三列過渡金屬之一員，更佳為 Ir 或 Pt ，及其中配位基之配位原子包含 sp^2 混成碳與一個雜原子。本發明更關於 L_2MX ，其中 L 與 X 為不同之雙牙團配位基，其中 L 經包含 sp^2 混成碳與雜原子之 L 原子對 M 配位，及其中 M 為形成八面體錯合物之金屬，較佳為 Ir 。這些化合物可在有機發光二極體中功能為發射層之主層作為摻染劑。

本發明之化合物可藉 $L_2M(\mu-Cl)_2ML_2$ 形式之氯橋接二聚物，其中 L 為雙牙團配位基，及 M 為如 Ir 之金屬，與用以引

五、發明說明(6)

程度，使得可在X上(或在L上)捕捉載體(電洞或電子)而無發射品質之退化。以此方式，可妨礙促進磷之退化氧化或還原之載體(電洞或電子)。在遠處捕捉之載體易於在分子內與相反載體或來自相鄰分子之載體重組。

在以下之實例中更詳細地討論本發明及其各種具體實施例。然而，具體實施例可以不同之機構操作。無限制且不限制本發明之範圍而討論可操作本發明之各種具體實施例之不同機構。

II. B.1.c. Dexter與Förster機構

爲了了解本發明之不同具體實施例，討論以下能量轉移之機構理論爲有用的。有兩種在對受體分子之能量轉移常討論之機構。在Dexter運輸(D. L. Dexter之"A theory of sensitized luminescence in solids," J. Chem. Phys., 1953, 21, 836-850)之第一機構中，激子可直接由一個分子跳躍至下一個。其爲相鄰分子之分子軌域重疊有關之短程方法。其亦保存予體與受體對之對稱性(E. Wigner與E. W. Wittmer之Über die Struktur der zweiatomigen Molekelspektren nach der Quantenmechanik, Zeitschrift für Physik, 1928, 51, 859-886; M. Klessinger與J. Michl之Excited states and photochemistry of organic molecules (VCH Publishers, 紐約, 1995)。因此，方程式(1)之能量轉移無法經由Dexter機構。在Förster轉移(T. Förster之Zwischenmolekulare Energiewanderung and Fluoreszenz, Annalen der Physik, 1948, 2, 55-75; T. Förster之Fluoreszenz organischer Verbindungen (Vandenhoeck

五、發明說明(7)

and Ruprecht, Gottingen, 1951), 之第二機構中, 方程式(1)之能量轉移為可能的。在Förster轉移中, 類似發送器與天線, 予體與受體分子上之偶極偶合且轉移能量。偶極由予體與受體分子中允許之轉移產生。其一般限制Förster轉移在單線狀態之間轉移。

然而, 只要磷可由於一些狀態之而發射光, 如由於重金屬原子引起之自旋軌道偶合之狀態擾亂, 其可如予體參與Förster轉移。此方法之效率由磷之發光效率決定(F. Wilkinson之Advances in Photochemistry(編者W. A. Noyes, G. Hammond, 與J. N. Pitts, 第241-268頁, John Wiley & Sons, 紐約, 1964), 即, 如果輻射性轉移比非輻射性衰變可能, 則能量轉移為有效率。此種三線-單線轉移由Förster預測(T. Förster之"Transfer mechanisms of electronic excitation", Discussions of the Faraday Society, 1959, 27, 7-17)及由Ermolaev與Sveshnikova (V. L. Ermolaev與E. B. Sveshnikova之"Inductive-resonance transfer of energy from aromatic molecules in the triplet state", Doklady Akademii Nauk SSSR, 1963, 149, 1295-1298)證實, 其在77K或90K於剛性介質中使用一定範圍之磷光予體及螢光受體偵測能量轉移。觀察到大轉移距離; 例如, 以三苯胺作為予體及以柯衣啉作為受體, 交互作用範圍為52Å。

Förster轉移之保留情況為, 予體之吸收光應重疊發射光譜, 假定激態與基態分子對之間之能量程度為共振。在本申請案之實例1中, 使用綠色磷漿參(2-苯基吡啶)鉍

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (8)

(Ir(ppy)₃ ; M. A. Baldo 等人之 Appl. Phys. Lett., 1999, 75, 4-6) 及紅色螢光染料 [2-甲基-6-[2-(2,3,6,7-四氫-1H,5H-苯并 [ij] 醌 咩 -9-基] 乙 烯 基]-4H-亞 哢 喃 基] 丙 二 腈] ("DCM2" ; C. W. Tang、S. A. VanSlyke、與 C. H. Chen 之 "Electroluminescence of doped organic films", J. Appl. Phys., 1989, 65, 3610-3616)。DCM2 吸收綠色，及視局部偏光場而定 (V. Bulovic 等人之 "Bright, saturated, red-to-yellow organic light-emitting devices based on polarization-induced spectral shifts", Chem. Phys. Lett., 1998, 287, 455-460)，其發射 $\lambda=570$ 奈米至 $\lambda=650$ 奈米之波長。

可藉由將螢光劑摻染至磷光主材料中而實行來自三線狀態之 Förster 能量轉移。不幸地，此系統受降低整體效率之競爭性能量轉移機構影響。特別地，主體與客體之緊密接近增加主體至客體三線之間之 Dexter 轉移之可能性。一但激子達到客體三線狀態，其由於這些螢光染料一般呈現極為無效率之磷光而有效地失去。

爲了使主體三線至螢光染料單線之轉移最大，希望使 Dexter 轉移至磷之三線狀態中最大，同時亦使轉移至螢光染料之三線狀態最小。由於 Dexter 機構轉移相鄰分子之間之能量，降低螢光染料之濃度降低三線-三線轉移至染料之機率。另一方面，長程 Förster 轉移至單線狀態不受影響。相對地，爲了利用主體三線，轉移至磷之三線狀態爲必要的，而且可藉由增加磷之濃度而改良。

I.I. B.2. 裝置結構與發射之相關性

五、發明說明(9)

結構乃基於有機光電材料層之使用之裝置通常依靠常見造成光學發射之機構。一般而言，此機構乃基於被捕捉電荷之輻射性重組。特別地，OLEDs包含至少兩個分隔裝置之陽極與陰極之薄有機層。特別地基於材料運輸電洞之能力選擇這些層之一之材料，"電洞運輸層"(HTL)，及特別地基於其運輸電子之能力選擇另一層之材料，"電子運輸層"(ETL)。使用此種結構，裝置可視為在施加於陽極之電位能高於施加於陰極之電位能時具有順向偏壓之二極體。在這些偏壓條件下，陽極將電洞(正電荷載體)注射至電洞運輸層中，陰極將電子注射至電子運輸層中。發光介質相鄰陽極之部份因此形成電洞注射及運輸區，而發光介質相鄰陰極之部份形成電子注射及運輸區。注射之電洞及電子各朝向相反電荷之電極移動。在電子與電洞位於相同之分子上時，形成Frenkel激發。此短命狀態之重組可想像為電子在特定條件下，較佳為經發光機構，由其導電電位能生釋放下降至價帶。在典型薄有機裝置之此種操作機構觀點下，電發光層包含接收來自各電極之移動電荷載體(電子與電洞)之發光區。

如上所示，來自OLEDs之發光一般經由螢光或磷光。在此有使用磷光之議題。已注意到，磷光效率在高電流密度快速地降低。其可能為長磷光壽命造成發光位置之飽和，及三線-三線消失亦可產生效率之損失。螢光與磷光之另一個差異為，由導電主體至發光客分子之三線能量轉移一般比單線慢；支配單線能量移之長範圍偶極-偶極偶合

五、發明說明(10)

(Förster轉移)因為自旋對稱性轉化之原理而對三線為(理論上)禁止的。因此，對於三線，能量轉移一般因至相鄰分子之激發擴散而發生(Dexter轉移);予體與受體激子波函數之重大重疊對能量轉移為重要的。另一個議題為三線擴散長度一般比約200Å之典型單線擴散長度長(例如，>1400Å)。因此，如果磷光裝置得到其電位能，則為了三線性質需要將裝置結構最適化。在本發明中，利用長三線擴散長度之性質改良外部量子效率。

成功之磷光利用對有機電發光裝置有許多前途。例如，磷光之優點為所有之激子(由EL中電洞與電子之重組形成)，其在磷光裝置中為(部份)基於三線，在特定之電發光材料中可參與能量轉移及發光。相對地，在螢光裝置中僅低百分比之激子，其為基於單線，生成螢光發光。

一種替代方案為使用磷光法改良螢光法之效率。螢光由於對稱激發狀態之數量高三倍，原則上效率低75%。

II. C. 材料之背景

II. C.1. 基本異質結構

因為其一般具至少一個電子運輸層及至少一個電洞運輸層，其具有不同之材料層而形成異質結構。產生電發光之材料可為功能為電子運輸層或電洞運輸層之相同材料。其中電子運輸層或電洞運輸層亦作為發射層之裝置指具有單一異質結構。或者，電發光材料可存在於分別之發射層，其稱為雙重異質結構。分別之發射層可含摻染至主體中之發射原子，或發射層可本質上包括發射原子。

五、發明說明(11)

即，除了作為電荷載體層(即，電洞運輸層或電子運輸層)中之主要成分而存在，及作為電荷載體材料與發射材料之發射材料，發射材料可在電荷載體層中以相當低之濃度存在作為摻染劑。只要摻染劑存在，電荷載體中之主要材料可稱為主化合物或接收化合物。選擇作為主體及摻染劑而存在之材料以具有由主體至摻染材料之高能量轉移程度。此外，這些材料需要可產生OLED之可接受電性質。此外，此種主體與摻染劑材料較佳為可使用方便之製造技術易於加入材料，加入OLED，特別是使用真空沈積技術。

II. C.2. 激子阻擋層

在OLED裝置中可具有激子阻擋層以實質上阻擋激子之擴散，如此將激子實質上保持在發射層內以增強裝置效率。阻擋層之材料特徵為其最低未佔用分子軌域(LUMO)與其最高佔用分子軌域(HOMO)之間之能量差("譜帶間隙")。此譜帶間隙實質上防止激子通過阻擋層之擴散，而對完成之電發光裝置之開啓電壓僅具有最小之影響。譜帶間隙因此較佳為大於發射層製造之激子之能量程度，使得此激子無法在阻擋層中存在。特別地，阻擋層之譜帶間隙為至少與主體之三線狀態與基態間之能量差一樣大。

對於電洞導電主體與電子運輸層之間具有阻擋層之狀況，可尋求以下之特徵，其以相對重要性之次序列出。

1. 阻擋層之LUMO與HOMO間之能量差大於主材料之三線與基態單線間之能量差。
2. 主材料之三線未被阻擋層消光。

五、發明說明 (12)

3. 阻擋層之游離電位能(IP)大於主體之游離電位能。(表示電洞保持在主體中。)
4. 阻擋層之LUMO之能量程度及主體之LUMO之能量程度在能量上非常接近，使得裝置之總導電度有少於50%變化。
5. 阻擋層儘可能薄地具有足以有效地阻擋激子由發射層至相鄰層中之運輸之層厚。

即，爲了阻擋激子與電洞，阻擋層之游離電位能應大於HTL，而阻擋層之電子親和力應大約等於ETL以使電子能輕易運輸。

[對於其中使用發射性("發射")分子而無電洞運輸主體之狀況，以上選擇阻擋層之規則可藉由在文字上以"發射分子"取代"主體"而修改。]

對於電子導電主體與電洞運輸層之間具有阻擋層之互補狀況，可尋求特徵(以重要性之次序列出)：

1. 阻擋層之LUMO與HOMO間之能量差大於主材料之三線與基態單線間之能量差。
2. 主材料之三線未被阻擋層消光。
3. 阻擋層之LUMO之能量大於(電子運輸)主體之LUMO之能量。(表示電子保持在主體中。)
4. 阻擋層之游離電位能及主體之游離電位能爲，使得電洞易由阻擋層注射至主體中，而且裝置之總導電度有少於50%變化。
5. 阻擋層儘可能薄地具有足以有效地阻擋激子由發射層至

五、發明說明 (13)

相鄰層中之運輸之層厚。

[對於其中使用發射性("發射")分子而無電子運輸主體之狀況，以上選擇阻擋層之規則可藉由在文字上以"發射分子"取代"主體"而修改。]

II. D. 顏色

至於顏色，希望使用在接近選擇之光譜區域為中心之相當窄帶提供電發光發射之材料製造OLEDs，其對應三個主色紅、綠、與藍之一，使得其可在OLED或SOLED中作為有色層。亦希望此種化合物可易於使用真空沈積技術沈積成為薄層，使得其易於加入完全由真空沈積有機材料製備之OLED中。

1996年12月23日提出之U.S. 08/774,333專利(許可)有關含製造飽和紅色發射之發射化合物之OLEDs。

III. 發明之概要

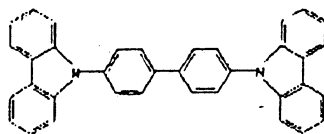
在一般之程度，本發明係關原子數大於40之金屬M之錯合物，其中M與三個雙牙團配位基形成八面體錯合物。此金屬包括如Sb之主族金屬、週期表第二列過渡系列之過渡金屬，較佳為週期表第三列過渡系列之過渡金屬，而且最佳為Ir與Pt。有機金屬錯合物可用於有機發光二極體之發射層。錯合物可敘述為LL'L"M，其中L、L'，與L"表示雙牙團配位基，及M為金屬。其中所有之配位基不同之實例示於圖40。

本發明更關於金屬物種M與雙牙團單陰離子性配位基之有機金屬錯合物，其中M以 sp^2 混成碳及配位基之雜原子配

五、發明說明 (15)

配置。

本發明更關於式 L_2MX 化合物在有機光發裝置中作為磷光發射劑之用途。例如，其中 L =(2-苯基苯并噻唑)、 X =乙醯基丙酮基、及 $M=Ir$ 之化合物(簡稱為 BTIr)在 CBP 中作為摻染劑(12質量%之含量)以在 OLED 中形成發射層時，顯示 12% 之量子效率。為了參考，4,4'-N,N'-二吡啶聯苯(CBP)為



本發明更關於有機金屬化合物 L_2MX ，其中 L 本身為螢光但生成之 L_2MX 為磷光。其一個特定實例為其中 L =薰草素-6。

本發明更關於 L 與 X 之適當選擇，以使錯合物 L_2MX 相對於 L_3M 可顏色轉變。例如， $Ir(ppy)_3$ 與 $(ppy)_2Ir(acac)$ 均產生具有 510 奈米之 λ_{max} 之強烈綠色發射[ppy 表示苯基吡啶]。然而，如果 X 配位基由吡啶甲酸而非由乙醯基丙酮形成，則有約 15 奈米之輕微藍色偏移。

本發明更關於 X 之選擇，使得其相對於 L_3M 錯合物具有特定之 HOMO 程度，使得可在 X 上(或在 L 上)捕捉載體(電洞電子)而無發射品質之退化。以此方式，可妨礙促進磷之退化氧化(或還原)之載體(電洞或電子)。在遠處捕捉之載體易於在分子內與相反載體或來自相鄰分子之載體重組。

五、發明說明 (16)

IV. 圖式之簡要說明

圖 1 L_2IrX 錯合物之預期結構，此結構預期用於 $PPIr$ 。亦顯示 4 個用於這些錯合物之 X 配位基之實例。所示之結構用於 $acac$ 衍生物。對於其他之 X 型配位基， $O-O$ 配位基可被 $N-O$ 配位基取代。

圖 2 L_3M 之表面與頂點異構物之比較。

圖 3 在此揭示之體異構物之分子式：體 $-Ir(ppy)_3$ 與體 $-Ir(bq)_3$ 。 PPY (或 ppy) 表示苯基吡啶基及 BQ (或 bq) 表示 7,8-苯并喹啉。

圖 4 體 $-Ir(ppy)_3$ 與 $(ppy)_2Ir(acac)$ 之模型。

圖 5(a) 對於 12 質量 % 之 "BTIr" 於 CBP 之電發光裝置數據 (量子效率相對電流密度)。BTIr 表示貳 (2-苯基苯并噻唑) 鉍乙醯基丙酮鹽。(b) 得自裝置之發射光譜。

圖 6 捕捉電洞之代表性分子。

圖 7 $Ir(3-MeOppy)_3$ 之發射光譜。

圖 8 $tpyIr_{sd}$ 之發射光譜。

圖 9 $tpyIr_{sd}$ ($=tpyIr_{sd}$) 之質子 NMR 光譜。

圖 10 $thpyIr_{sd}$ 之發射光譜。

圖 11 $thpyIr_{sd}$ 之質子 NMR 光譜。

圖 12 $btIr_{sd}$ 之發射光譜。

圖 13 $btIr_{sd}$ 之質子 NMR 光譜。

圖 14 $BQIr$ 之發射光譜。

圖 15 $BQIr$ 之質子 NMR。

圖 16 $BQIrFA$ 之發射光譜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (17)

圖 17 THIr (=thpy ; THPIr)之發射光譜。

圖 18 THPIr之質子NMR光譜。

圖 19 PPIr之發射光譜。

圖 20 PPIr之質子NMR光譜。

圖 21 BTHPIr (=BTPIr)之發射光譜。

圖 22 tpyIr之發射光譜。

圖 23 tpyIr之結晶結構，其顯示氮之反式配置。

圖 24 C6之發射光譜。

圖 25 C6Ir之發射光譜。

圖 26 PZIrP之發射光譜。

圖 27 BONIr之發射光譜。

圖 28 BONIr之質子NMR。

圖 29 BTIr之發射光譜。

圖 30 BTIr之質子NMR。

圖 31 BOIr之發射光譜。

圖 32 BOIr之質子NMR。

圖 33 BTIrQ之發射光譜。

圖 34 BTIrQ之質子NMR光譜。

圖 35 BTIrP之發射光譜。

圖 36 BOIrP之發射光譜。

圖 37具有不同配位基之btIr型錯合物之發射。

圖 38體-Irbq之質子NMR。

圖 39 L_2MX 化合物之其他適合之L與X配位基。

圖 40 $LL'L''M$ 化合物之實例。

五、發明說明 (18)

V.發明之詳細說明

V.A.化學

本發明係關於式 L_2MX 之特定有機金屬分子之合成及用途，其可摻染至有機發光二極體之發射層之主相中。視情況地，式 L_2MX 分子在發射層中可以高濃度或淨使用。本發明更關於一種有機發光裝置，其包含式 L_2MX 分子之發射層，其中 L 與 X 為不同之雙牙團配位基，及 M 為金屬，較佳為選自週期表過渡金屬之第三列，而且最佳為 Ir 或 Pt ，其形成八面體錯合物

及其中發射層產生在特定波長 λ_{max} 具有最大值之發射。

V.A.1.摻染劑

摻染至主相中之化學通式為 L_2MX ，其中 M 為形成八面體錯合物之過渡金屬離子， L 為雙牙團配位基，及 X 為不同之雙牙團配位基。

L 之實例為 (2-(1-萘基)苯并呋唑)、(2-苯基苯并呋唑)、(2-苯基苯并噻唑)、(2-苯基苯并噻唑)、(7,8-苯并喹啉)、薰草素、(噻吩基吡啶)、苯基吡啶、苯并噻吩基吡啶、3-甲氧基-2-苯基吡啶、噻吩基吡啶、及甲苯基吡啶。

X 之實例為乙醯基丙酮基 ("acac")、六氟乙醯基丙酮基、亞柳基、吡啶甲羧基、及 8-羥基苯并喹啉基。

L 與 X 之其他實例示於圖 39，而且 L 與 X 之其他實例可在 Comprehensive Coordination Chemistry，第 2 卷，G. Wilkinson (主編)，Pergamon Press 中發現，特別是 M. Calligaris 與 L. Randaccio 之第 20.1 章 (由第 715 頁起) 及 R.S.

五、發明說明 (21)

btIrsd. 以如 (tpyIrCl)₂ 之相同方式處理氯橋接二聚物 (btIrCl)₂ (0.05 克, 0.039 毫莫耳)。產率: 0.05 克, 86%。MS (EI): m/z (相對強度) 747 (M⁺, 100), 613 (100), 476 (30), 374 (25), 286 (32)。發射光譜為圖 12 及質子 NMR 光譜為圖 13。

Ir(bq)₂(acac). 氯橋接二聚物 (Ir(bq)₂Cl)₂ (0.091 克, 0.078 毫莫耳)、乙醯基丙酮 (0.221 克)、及碳酸鈉 (0.083 克) 在 10 毫升之 2-乙氧基乙醇中混合。混合物在 N₂ 下回流 10 小時或直到 TLC 顯示無二聚物。反應然後冷卻且將黃色沈澱過濾。產物使用二氯甲烷藉急驟層析術純化。產物: 亮黃色固體 (產率 91%)。¹H NMR (360 MHz, 丙酮-d₆), ppm: 8.93 (d, 2H), 8.47 (d, 2H), 7.78 (m, 4H), 7.25 (d, 2H), 7.15 (d, 2H), 6.87 (d, 2H), 6.21 (d, 2H), 5.70 (s, 1H), 1.63 (s, 6H)。MS, e/z: 648 (M⁺, 80%), 549 (100%)。發射光譜圖 14 及質子 NMR 光譜為圖 15。

Ir(bq)₂(Facac). 氯橋接二聚物 (Ir(bq)₂Cl)₂ (0.091 克, 0.078 毫莫耳)、六氟乙醯基丙酮 (0.025 克)、及碳酸鈉 (0.083 克) 在 10 毫升之 2-乙氧基乙醇中混合。混合物在 N₂ 下回流 10 小時或直到 TLC 顯示無二聚物。反應然後冷卻且將黃色沈澱過濾。產物使用二氯甲烷藉急驟層析術純化。產物: 黃色固體 (產率 69%)。¹H NMR (360 MHz, 丙酮-d₆), ppm: 8.99 (d, 2H), 8.55 (d, 2H), 7.86 (m, 4H), 7.30 (d, 2H), 7.14 (d, 2H), 6.97 (d, 2H), 6.13 (d, 2H), 5.75 (s, 1H)。MS, e/z: 684 (M⁺, 59%), 549 (100%)。發射光譜為圖 16。

五、發明說明 (22)

$\text{Ir}(\text{thpy})_2(\text{acac})$. 氯橋接二聚物 $(\text{Ir}(\text{thpy})_2\text{Cl})_2$ (0.082 克, 0.078 毫莫耳)、乙醯基丙酮(0.025 克)、及碳酸鈉(0.083 克)在 10 毫升之 2-乙氧基乙醇中混合。混合物在 N_2 下回流 10 小時或直到 TLC 顯示無二聚物。反應然後冷卻且將黃色沈澱過濾。產物使用二氯甲烷藉急驟層析術純化。產物：黃-橘色固體(產率 80%)。 ^1H NMR (360 MHz, 丙酮- d_6), ppm: 8.34 (d, 2H), 7.79 (m, 2H), 7.58 (d, 2H), 7.21 (d, 2H), 7.15 (d, 2H), 6.07 (d, 2H), 5.28 (s, 1H), 1.70 (s, 6H)。MS, e/z : 612 (M^+ , 89%), 513 (100%)。發射光譜為圖 17(標為 "THIr")及質子 NMR 光譜為圖 18。

$\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$, PPIr. 氯橋接二聚物 $(\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl})_2$ (0.080 克, 0.078 毫莫耳)、乙醯基丙酮(0.025 克)、及碳酸鈉(0.083 克)在 10 毫升之 2-乙氧基乙醇中混合。混合物在 N_2 下回流 10 小時或直到 TLC 顯示無二聚物。反應然後冷卻且將黃色沈澱過濾。產物使用二氯甲烷藉急驟層析術純化。產物：黃色固體(產率 87%)。 ^1H NMR (360 MHz, 丙酮- d_6), ppm: 8.54 (d, 2H), 8.06 (d, 2H), 7.92 (m, 2H), 7.81 (d, 2H), 7.35 (d, 2H), 6.78 (m, 2H), 6.69 (m, 2H), 6.20 (d, 2H), 5.12 (s, 1H), 1.62 (s, 6H)。MS, e/z : 600 (M^+ , 75%), 501 (100%)。發射光譜為圖 19 及質子 NMR 光譜為圖 20。

$\text{Ir}(\text{bthpy})_2(\text{acac})$, BTPIr. 氯橋接二聚物 $(\text{Ir}(\text{bthpy})_2\text{Cl})_2$ (0.103 克, 0.078 毫莫耳)、乙醯基丙酮(0.025 克)、及碳酸鈉(0.083 克)在 10 毫升之 2-乙氧基乙醇中混合。混合物在 N_2 下回流 10 小時或直到 TLC 顯示無二聚物。反應然後冷卻且將

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (23)

黃色沈澱過濾。產物使用二氯甲烷藉急驟層析術純化。產物：黃色固體(產率49%)。MS, e/z : 712 (M^+ , 66%), 613 (100%)。發射光譜為圖21。

$[\text{Ir}(\text{ptpy})_2\text{Cl}]_2$: $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (1.506克, 5.030毫莫耳)及2-(對-甲苯基)吡啶(3.509克, 20.74毫莫耳)於2-乙氧基乙醇(30毫莫耳)之溶液回流25小時。黃-綠色混合物冷卻至室溫且加入20毫升之1.0 M HCl以沈澱產物。將混合物過濾及以100毫升之1.0 M HCl繼而50毫升之甲醇清洗, 然後乾燥。得到產物如黃色粉末(1.850克, 65%)。

$[\text{Ir}(\text{ppz})_2\text{Cl}]_2$: $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0.904克, 3.027毫莫耳)及1-苯基吡啶(1.725克, 11.96毫莫耳)於2-乙氧基乙醇(30毫莫耳)之溶液回流21小時。灰-綠色混合物冷卻至室溫且加入20毫升之1.0 M HCl以沈澱產物。將混合物過濾及以100毫升之1.0 M HCl繼而50毫升之甲醇清洗, 然後乾燥。得到產物如淺灰色粉末(1.133克, 73%)。

$[\text{Ir}(\text{C6})_2\text{Cl}]_2$: $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0.075克, 0.251毫莫耳)及薰草素 C6[3-(2-苯并噻唑基)-7-(二乙基)薰草素 (Aldrich公司)] (0.350克, 1.00毫莫耳)於2-乙氧基乙醇(15毫莫耳)之溶液回流22小時。暗紅色混合物冷卻至室溫且加入20毫升之1.0 M HCl以沈澱產物。將混合物過濾及以100毫升之1.0 M HCl繼而50毫升之甲醇清洗。產物溶於甲醇且沈澱。將固體過濾及以甲醇清洗直到在濾液中未觀察到綠色發光。得到產物如橘色粉末(0.0657克, 28%)。

$\text{Ir}(\text{ptpy})_2\text{acac}(\text{tpyIr})$: $[\text{Ir}(\text{ptpy})_2\text{Cl}]_2$ (1.705克, 1.511毫莫耳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (24)

)、2,4-戊二酮(3.013克，30.08毫莫耳)、及(1.802克，17.04毫莫耳)於1,2-二氯乙烷(60毫升)之溶液回流40小時。黃-綠色混合物冷卻至室溫，而且在低壓下去除溶劑。產物溶於50毫升之 CH_2Cl_2 且經矽藻土過濾。在低壓下去除溶劑而產生產物之橘色結晶(1.696克，89%)。發射光譜示於圖22。結構x-射線繞射研究之結果示於圖23。可見到tpy("甲苯基吡啶基")基之氮原子為反式組態。對於x-射線研究，反射數為4663及R係數為5.4%。

$\text{Ir}(\text{C}6)_2\text{acac}(\text{C}6\text{Ir})$: 2滴之2,4-戊二酮及過量之 Na_2CO_3 加入 $[\text{Ir}(\text{C}6)_2\text{Cl}]_2$ 於 CDCl_3 之水溶液。管在 50°C 加熱48小時，然後在Pasteur滴管中經矽藻土短塞過濾。溶劑及過量之2,4-戊二酮在低壓下去除，產生產物如橘色固體。C6之發射為圖24及C6Ir為圖25。

$\text{Ir}(\text{ppz})_2$ 吡啶甲酸鹽(PZIr): $[\text{Ir}(\text{ppz})_2\text{Cl}]_2$ (0.0545克，0.0530毫莫耳)及吡啶甲酸(0.0525克，0.426毫莫耳)於 CH_2Cl_2 (15毫升)之溶液回流16小時。淺綠色混合物冷卻至室溫，而且在低壓下去除溶劑。生成之固體溶於10毫升之甲醇，及由溶液沈澱淺綠色固體。將上清液傾析，固體溶於 CH_2Cl_2 且經矽石短塞過濾。在低壓下去除溶劑而產生產物之淺綠色結晶(0.0075克，12%)。發射光譜為圖26。

2-(1-萘基)苯并呋唑，(BZO-Naph). (11.06克，101毫莫耳)之2-胺基酚在聚磷酸存在下混合物(15.867克，92.2毫莫耳)之1-萘酸。混合物在 N_2 下在 240°C 加熱及攪拌8小時。使混合物冷卻至 100°C ，繼而加入水。藉過濾收集不溶之殘渣，

五、發明說明 (25)

以水清洗然後在過量之10% Na_2CO_3 中再漿化。將鹼性漿液過濾且產物以水完全清洗，在真空下乾燥。產物藉真空蒸餾純化。BP $140^\circ\text{C}/0.3$ 毫米汞。產率4.8克(21%)。

肆(2-(1-萘基)苯并噁唑 C^2, N)(μ -二氯)二鉍。(($\text{Ir}_2(\text{BZO-Naph})_4\text{Cl})_2$)-三氯化鉍水合物(0.388克)組合2-(1-萘基)苯并噁唑(1.2克，4.88毫莫耳)。混合物溶於2-乙氧基乙醇(30毫升)然後回流24小時。溶液冷卻至室溫，在離心管中收集生成之橘色固體產物。二聚物經4次離心/再分散循環，以甲醇繼而氯仿清洗。產率0.66克。

貳(2-(1-萘基)苯并噁唑)乙醯基丙酮鹽， $\text{Ir}(\text{BZO-Naph})_2(\text{acac})$ ，(BONIr)。氯橋接二聚物($\text{Ir}_2(\text{BZO-Naph})_4(\text{Cl})_2$) (0.66克，0.46毫莫耳)、乙醯基丙酮(0.185克)、及碳酸鈉(0.2克)在20毫升之二氯甲烷中混合。混合物在 N_2 下回流60小時。反應然後冷卻，及在離心管中收集橘色/紅色沈澱。產物經4次離心/再分散循環以水/甲醇(1:1)混合物清洗繼而甲醇清洗。橘色/紅色固體產物藉昇華純化。SP $250^\circ\text{C}/2 \times 10^{-5}$ 托耳。產率0.57克(80%)。發射光譜為圖27及質子NMR光譜為圖28。

貳(2-苯基苯并噁唑)鉍乙醯基丙酮鹽(BTIr)：9.8毫莫耳(0.98克，1.0毫升)之2,4-戊二酮加入2.1毫莫耳之2-苯基苯并噁唑鉍氯鹽二聚物(2.7克)於120毫升之2-乙氧基乙醇之室溫溶液。加入約1克之碳酸鈉，及混合物在氮下在油浴中加熱至回流數小時。反應混合物冷卻至室溫，及經真空過濾橘色沈澱。將濾液濃縮且加入甲醇以沈澱更多之產物。

五、發明說明 (26)

連續之過濾及沈澱提供75%產率。發射光譜為圖29及質子NMR光譜為圖30。

貳(2-苯基苯并呋唑)銱acac(BOIr)：9.8毫莫耳(0.98克，1.0毫升)之2,4-戊二酮加入2.4毫莫耳之2-苯基苯并呋唑銱氣鹽二聚物(3.0克)於120毫升之2-乙氧基乙醇之室溫溶液。加入約1克之碳酸鈉，及混合物在氮下在油浴中加熱至回流過夜(~16小時)。反應混合物冷卻至室溫，及經真空過濾黃色沈澱。將濾液濃縮且加入甲醇以沈澱更多之產物。連續之過濾及沈澱提供60%產率。發射光譜為圖31及質子NMR光譜為圖32。

貳(2-苯基苯并噻唑)銱(8-羥基喹啉)(BTIrQ)：4.7毫莫耳(0.68克)之8-羥基喹啉加入0.14毫莫耳之2-苯基苯并噻唑銱氣鹽二聚物(0.19克)於20毫升之2-乙氧基乙醇之室溫溶液。加入約700毫克之碳酸鈉，及混合物在氮下在油浴中加熱至回流過夜(23小時)。反應混合物冷卻至室溫，及經真空過濾紅色沈澱。將濾液濃縮且加入甲醇以沈澱更多之產物。連續之過濾及沈澱提供57%產率。發射光譜為圖33及質子NMR光譜為圖34。

貳(2-苯基苯并噻唑)銱吡啶甲酸鹽(BTIrP)：2.14毫莫耳(0.26克)之吡啶甲酸加入0.80毫莫耳之2-苯基苯并噻唑銱氣鹽二聚物(1.0克)於60毫升之二氯甲烷之室溫溶液。混合物在氮下在油浴中加熱至回流8.5小時。反應混合物冷卻至室溫，及經真空過濾黃色沈澱。將濾液濃縮且加入甲醇以沈澱更多之產物。連續之過濾及沈澱產生約900毫克之不純

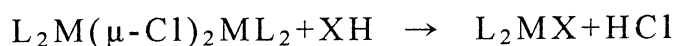
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (28)

相鄰金屬(例如，銱)原子之強烈自我消光。已發現氯橋可經以下之化學被鉗合配位基取代，產生穩定、八面體金屬錯合物：



已廣泛地研究其中M=銱之系統。生成之銱錯合物強烈地射，在大部份之情形具有1-3微秒("μsec")之壽命。此壽命為磷光之指標(參見Charles Kittel之Introduction to Solid State Physics)。這些材料中之轉移為金屬配位基電荷轉移("MLCT")。

在以下之詳細討論中，分析許多不同錯合物之發射光譜及壽命之數據，其特徵均為 L_2MX (M=Ir)，其中L為環金屬化(雙牙團)配位基，及X為雙牙團配位基。在幾乎每個情形，這些錯合物之發射乃基於Ir與L配位基之間之MLCT轉移，或為此種轉移與配位基內轉移之混合。特定之實例敘述於下。基於理論及光譜研究，錯合物具有在金屬周圍之八面體配位(例如，對於L配位基之氮雜環，在Ir八面體有反式配置)。

特別地，在圖1中為 L_2IrX 之結構，其中L=2-苯基吡啶及X=acac、吡啶甲酸鹽(得自吡啶甲酸)、柳酸苯胺化物、或8-羥基喹啉。

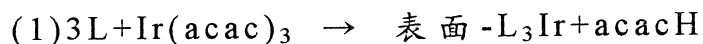
V.A.2.d.表面相對頂點異構物

製造 L_2IrX 之合成路徑之輕微變化形成式 L_3Ir 之頂點異構物。先前已揭示之 L_3Ir 錯合物均具有鉗合配位基之表面配置。在此討論頂點 L_3Ir 錯合物在OLEDs中作為磷之形成及用

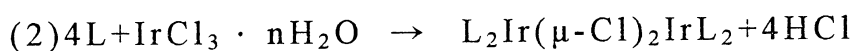
五、發明說明 (29)

途。兩種結構示於圖2。

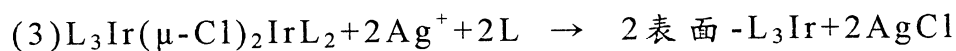
已藉由L與Ir(acac)₃在回流甘油中之反應製備表面L₃Ir異構物，如方程式1(以下)所述。成為L₃Ir錯合物之較佳路徑為經由氯橋接二聚物(L₂Ir(μ-Cl)₂IrL₂)，方程式2+3(以下)。方程式3之產物為表面異構物，其與由Ir(acac)₃形成者相同。後者製備之益處為較佳之表面-L₃Ir產率。如果在鹼與乙醯基丙酮存在下(無Ag⁺)將第三個配位基加入二聚物，則得到良好之頂點異構物產率。頂點異構物在結晶、在配位溶劑中回流、或在昇華時不轉化成表面異構物。已形成此種頂點錯合物之2個實例，體-Irppy與體-Irbq(圖3)，然而，據信任何產生穩定之表面-L₃Ir之配位基亦可製成頂點形式。



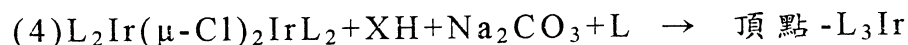
一般為30%產率，L=2-苯基吡啶、苯并喹啉、2-噻吩基吡啶



一般為>90%產率，參見L實例之所附光譜，且對在(1)中有效之所有配位基均有效



一般為30%產率，僅對(1)之相同配位基有效



一般為>80%產率，XH+乙醯基丙酮

令人驚奇地，頂點異構物之光物理異於表面異構物。其可在以下討論之光譜細節中見到，其顯示顯著之紅色偏移

五、發明說明 (30)

及在頂點異構物相對其表面異構物之變寬。發射線如同紅色帶已加入表面-L₃Ir之特徵而出現。頂點異構物之結構類似L₂IrX錯合物，例如，關於配位基之N原子在Ir周圍之配置。特別地，對於L=ppy配位基，L配位基之氮在體-Ir(ppy)₃及(ppy)₂Ir(acac)在均為反式。此外，體-L₃Ir錯合物之配位基之一具有如L₂IrX錯合物之X配位基之相同配位。為了描述此點，在圖4中，體-Ir(ppy)₃之模型相鄰(ppy)₂Ir(acac)而顯示。體-Ir(ppy)₃之ppy配位基之一以如(ppy)₂Ir(acac)之acac配位基之相同幾何配位於Ir中心。

這些L₃Ir分子之HOMO與LUMO能量顯然受異構物之選擇影響。這些能量對於控制以這些磷製備之OLEDs之電流-電壓特徵及壽命非常重要。

圖3中2種異構物之合成如下。

頂點異構物之合成：

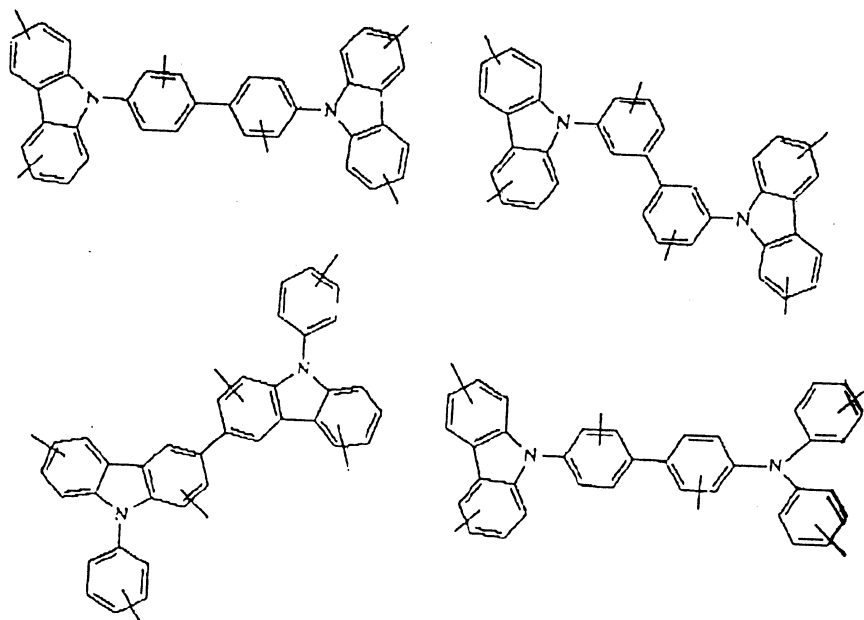
體-Irbq：91毫克(0.078毫莫耳)之[Ir(bq)₂Cl]₂二聚物、35.8毫克(0.2毫莫耳)之7,8-苯并喹啉、0.02毫升之乙醯基丙酮(約0.2毫莫耳)、及83毫克(0.78毫莫耳)之碳酸鈉在惰性氣氛中在12毫升之2-乙氧基乙醇(如所收到而使用)中沸騰14小時。在冷卻時形成黃-橘色沈澱，而且藉過濾及急驟層析術(矽膠，CH₂Cl₂)隔離(產率72%)。1H NMR (360 MHz, 二氯甲烷-d₂), ppm: 8.31 (q, 1H), 8.18 (q, 1H), 8.12 (q, 1H), 8.03 (m, 2H), 7.82 (m 3H), 7.59 (m, 2H), 7.47 (m, 2H), 7.40 (d, 1H), 7.17 (m, 9H), 6.81 (d, 1H), 6.57 (d, 1H)。MS, e/z: 727 (100%, m+)。NMR光譜為圖38。

五、發明說明 (31)

體 $-\text{Ir}(\text{tpy})_3$: $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0.301克, 1.01毫莫耳)、2-(對-甲苯基)吡啶(1.027克, 6.069毫莫耳)、2,4-戊二酮(0.208克, 2.08毫莫耳)、及 Na_2CO_3 (0.350克, 3.30毫莫耳)於2-乙氧基乙醇(30毫升)中回流65小時。將黃-綠色混合物冷卻至室溫, 並且加入20毫升之1.0 M HCl 以沈澱產物。將混合物過濾且以100毫升之1.0 M HCl 繼而50毫升之甲醇清洗, 然後乾燥及固體溶於 CH_2Cl_2 且經矽石短塞過濾。在低壓下去除溶劑而產生產物如黃-橘色粉末(0.265克, 38%)。

V.A.3. 電位能主分子

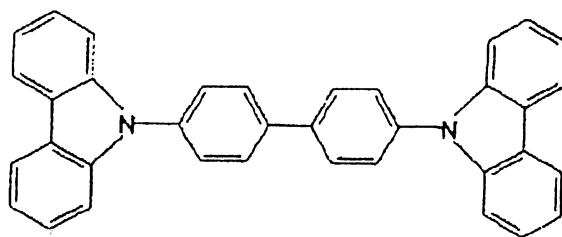
本發明係關於上示摻染劑在主相之用途。此主相可包含卟啉部份之分子。在本發明範圍內之分子包括於下：



五、發明說明 (32)

[線段表示在所示環之任何可用碳原子可能被烷基或芳基取代。]

具有咪唑官能基之額外較佳分子為4,4'-N,N'-二咪唑-聯苯(CBP)，其具有下式



V.B.1.裝置之用途

選擇使用之裝置結構非常類似標準真空沈積者。至於概觀，電洞運輸層("HTL")首先沈積於塗覆ITO (銦錫氧化物) 玻璃基材上。為了使裝置產生12%量子效率，HTL包括30奈米(300Å)之NPD。在NPD上，沈積摻染至主基質中之有機金屬薄膜而形成發射層。在實例中，發射層為具有12重量%之貳(2-苯基苯并噻唑)銦乙醯基丙酮鹽(稱為"BTIr")之CBP；層厚為30奈米(300Å)。阻擋層沈積於發射層上。阻擋層包括浴銅靈("BCP")，及厚度為20奈米(200Å)。電子運輸層沈積於阻擋層上。電子運輸層包括厚度20奈米之Alq₃。裝置藉由將Mg-Ag電極沈積於電子運輸層上而完成。其具有100奈米之厚度。所有之沈積在小於 5×10^{-5} 托耳之真空進行。裝置在空氣中未封裝而試驗。

在陰極與陽極之間施加電壓時，電洞由ITO注射至NPD

五、發明說明(33)

且被NPD層運輸，而電子由MgAg注射至Alq且運輸通過Alq與BCP。然後主體與電子被注射至EML中，而且在CBP中發生載體重組，形成激態，發生能量轉移至BTIr，最後BTIr分子被激發且輻射地衰變。

如圖5所述，此裝置在約0.01毫安培/平方公分之電流密度之量子效率為12%。

有關之名詞如下：

ITO為作為陽極之銦錫氧化物之透明導電相。

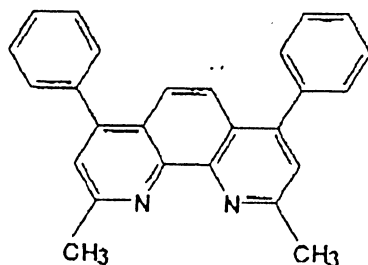
ITO為藉由摻染寬帶半導體形成之退化半導體。ITO之載體濃度超過 10^{19} /立方公分。

BCP為激子阻擋及電子運輸層。

Alq₃：電子注射層。

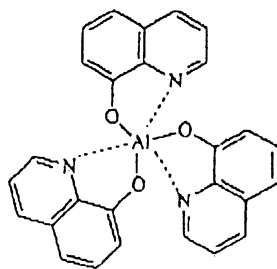
可使用其他之電洞運輸層材料。例如，可使用TPD，一種電洞運輸層。

BCP作為電子運輸層且作為激子阻擋層，此層具有約10奈米(100Å)之厚度。BCP為2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-啡啉(亦稱為浴銅靈)，其具有下式



五、發明說明 (34)

作為電子注射/電子運輸層之 Alq_3 具有下式



Alq_3

通常，摻染程度不同以建立最適之摻染程度。

V.B.2. 將螢光配位基加入磷光錯合物中

如上所示，螢光材料在裝置中作為發射層具有特定之優點。如果用於製造 L_2MX (例如， $M=Ir$) 錯合物之 L 配位基具有高螢光量子效率，其可使用 Ir 金屬之強自旋軌道耦合有效地跨越系統進出配位基之三線狀態。此概念為， Ir 使 L 配位基成為有效之磷光中心。使用此方法，可採用任何螢光染料及由其製造有效之磷光分子 (即， L 為螢光但是 L_2MX ($M=Ir$) 磷光)。

至於實例，製備一種 L_2IrX ，其中 L =薰草素及 $X=acac$ 。將其稱為薰草素-6["C6Ir"]。此種錯合物產生強烈之橘色發射，而薰草素本身發射綠色。薰草素與 C6Ir 光譜均示於圖式中。

其他之螢光染料預期顯示類似之光譜偏移。由於已發展用於染料雷射及其他應用之螢光染料數量相當大，預期此方法造成廣泛範圍之磷光材料。

五、發明說明 (35)

需要一種具有適合官能基之螢光染料，使得其可被金屬(例如，銦)金屬化而製造5或6員金屬環。所有迄今已研究之L配位基在配位基中具有 sp^2 混成碳及雜環N原子，使得在與Ir與反應時可形成五員環。

V.B.3.在X或L配位基捕捉之載體

在發射層可發生涉及電洞或電子之電位能退化反應。生成之氧化或還原可改變發射劑，及使性能退化。

爲了得到磷摻染OLEDs之最大效率，控制造成不欲氧化或還原反應之電洞或電子爲重要的。一種進行之方式爲在磷光摻染劑捕捉載體(電洞或電子)。捕捉在遠離負責磷光之原子或配位基之位之載體爲有益的。因此在遠處捕捉之載體易於與相反載體分子內重組，或與來自相鄰分子之載體重組。

設計捕捉電洞之磷之實例示於圖6。柳基苯胺化物上之二芳基胺基預期具有比Ir錯合物高200-300毫伏之HOMO程度(基於電化學測量)，造成完全在相同之胺基上捕捉電洞。電洞易在胺捕捉，但是來自此分子之發射來自MLCT及Ir(苯基吡啶)系統之配位基內轉移。在此分子捕之電子大多在吡啶基配位基之一。分子內重組造成激子形成，其主要在Ir(苯基吡啶)系統。由於捕捉位置在X配位基上，其一般不深入地涉及發光方法，所以捕捉位之存在不太影響錯合物發射能量。可設計其中可遠離 L_2Ir 系統捕捉電子載體之相關分子。

V.B.4.轉變顏色

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (36)

如在 IrL_3 系統中所發現，發射顏色強烈地受 L 配位基影響。其與涉及 MLCT 或配位基內轉移之發射一致。在所有已可製造參錯合物 (即， IrL_3) 及 L_2IrX 錯合物之情形，發射光譜非常類似。例如， $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 與 $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acac})$ (字首 = PPIr) 產生具有 510 奈米之 λ_{max} 之強烈綠色發射。比較 $\text{Ir}(\text{BQ})_3$ 與 $\text{Ir}(\text{thpy})_3$ 對其 $\text{L}_2\text{Ir}(\text{acac})$ 衍生物可見到類似之趨勢，即在某些情形，兩種錯合物之間之發射無重大偏移。

然而，在其他之情形，X 配位基之選擇影響發射能量及效率。Acac 與柳酸苯胺化物 L_2IrX 錯合物產生非常類似之光譜。相對相同配位基之 acac 與柳酸苯胺化物，目前製備之吡啶甲酸衍生物在其發射光譜錯合物顯示輕微藍色偏移 (15 奈米)。其可在 BTIr、BTIrsd、與 BTIrpic 之光譜中見到。在所有三種錯合物中，預期發射主要來自 MLCT 及內-L 轉移，而且吡啶甲酸配位基改變金屬軌域之能量，因此影響 MLCT 帶。

如果使用三線程度下降至低於 " L_2Ir " 框架能量之 X 配位基，則可觀察到來自 X 配位基之發射。其為 BTIRQ 錯合物之情形。在此錯合物中，發射強度非常微弱且集中在 650 奈米。其為令人驚奇的，因為基於 BT 配位基之系統之發射均接近 550 奈米。在此情形之發射幾乎完全形成基於 Q 之轉移。重金屬喹啉鹽 (例如， IrQ_3 或 PtQ_2) 之磷光光譜集中在 650 奈米。錯合物本身以非常低之效率發射， < 0.01 。 L_2IrQ 材料之能量與效率均與基於 "X" 之發射一致。如果發射形成 X 配位基或 " IrX " 系統足夠，則其為良好之紅色發射劑。應注意

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(37)

，雖然所有在此列出之實例為強"L"發射劑，其不排除良好之磷由基於"X"之發射形成為重要的。

X配位基之錯誤選擇亦嚴重地將來自 L_2IrX 錯合物之發射消光。六氟-acac及二苯基-acac錯合物在 L_2IrX 錯合物作為X配位基時，均產生非常微弱之發射或完全無發射。這些配位基強烈地將發射消光之原因並未完全明瞭，這些配位基之一比acac較吸引電子，而其他較給予電子。在圖式中顯示BQIrFA之光譜。此錯合物之發射光譜比BQIr稍微偏移，如對六氟acac配位基之較強電子吸引本性所預期。來自BQIrFA之發射強度比BQIr弱至少2倍。由於此嚴重之消光問題，並未探索這些配位基之錯合物。

V.C.其他分子之敘述

CBP用於在此所述之裝置中。本發明在OLEDs之電洞運輸層中使用熟悉此技藝者已知之其他電洞運輸分子為可行的。

特別地，本發明使用包含吡啶官能基，或同系芳基胺官能基之其他分子為可行的。

V.D.裝置之用途

本發明之OLED可用於實質上任何型式之包含OLED之裝置，例如，加入大型顯示器、車輛、電腦、電視、印表機、大面積牆壁、戲院或體育場螢幕、告示牌、或信號燈之OLEDs。

在此揭示之發明可結合正在審查之申請案使用："High Reliability, High Efficiency, Integratable Organic Light

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (38)

Emitting Devices and Methods of Producing Same", 序號 08/774,119 (1996 年 12 月 23 日提出); "Novel Materials for Multicolor Light Emitting Diodes", 序號 08/850,264 (1997 年 5 月 2 日提出); "Electron Transporting and Light Emitting Layers Based on Organic Free Radicals", 序號 08/774,120 (1996 年 12 月 23 日提出) (1998 年 9 月 22 日頒發為 US 5,811,833); "Multicolor Display Devices", 序號 08/772,333 (1996 年 12 月 23 日提出); "Red-Emitting Organic Light Emitting Devices (OLED's)", 序號 08/774,087 (1996 年 12 月 23 日提出) (許可); "Driving Circuit For Stacked Organic Light Emitting Devices", 序號 08/792,050 (1997 年 2 月 3 日提出) (1998 年 5 月 26 日頒發為 US 5,757,139 專利); "High Efficiency Organic Light Emitting Device Structures", 序號 08/772,332 (1996 年 12 月 23 日提出) (1998 年 11 月 10 日頒發為 US 5,834,893 專利); "Vacuum Deposited, Non-Polymeric Flexible Organic Light Emitting Devices", 序號 08/789,319 (1997 年 1 月 23 日提出) (1998 年 12 月 1 日頒發為 US 5,844,363 專利); "Displays Having Mesa Pixel Configuration", 序號 08/794,595 (1997 年 2 月 3 日提出); "Stacked Organic Light Emitting Devices", 序號 08/792,046 (1997 年 2 月 3 日提出) (1999 年 6 月 29 日頒發為 US 5,917,280 專利); "High Contrast Transparent Organic Light Emitting Devices", 序號 08/792,046 (1997 年 2 月 3 日提出); "High Contrast Transparent Organic Light Emitting

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (39)

Device Display"，序號 08/821,380 (1997 年 3 月 20 日提出)；"Organic Light Emitting Devices Containing A Metal Complex of 5-Hydroxy-Quinoxaline as A Host Material"，序號 08/838,099 (1997 年 4 月 15 日提出) (1999 年 1 月 19 日頒發為 US 5,861,219 專利)；"Light Emitting Devices Having High Brightness"，序號 08/844,353 (1997 年 4 月 18 日提出)；"Organic Semiconductor Laser"，序號 08/859,468 (1997 年 5 月 19 日提出)；"Saturated Full Color Stacked Organic Light Emitting Devices"，序號 08/858,994 (1997 年 5 月 20 日提出) (1999 年 8 月 3 日頒發為 US 5,932,895 專利)；"Plasma Treatment of Conductive Layers"，PCT/US97/10252 專利，(1997 年 6 月 12 日提出)；"Novel Materials for Multicolor Light Emitting Diodes"，序號 08/814,976 (1997 年 3 月 11 日提出)；"Novel Materials for Multicolor Light Emitting Diodes"，序號 08/771,815 (1996 年 12 月 23 日提出)；"Patterning of Thin Films for the Fabrication of Organic Multi-color Displays"，PCT/US97/10289 專利，(1997 年 6 月 12 日提出)；及 "Double Heterostructure Infrared and Vertical Cavity Surface Emitting Organic Lasers"，PCT/US98/09480 專利，1998 年 5 月 8 日提出；US 5,874,803 專利，1999 年 2 月 23 日頒發；US 5,707,745 專利，1998 年 1 月 13 日頒發；US 5,703,436 專利，1997 年 12 月 30 日頒發；US 5,757,026 專利，1998 年 5 月 26 日頒發。各正審查之申請案或專利在此全部併入作為參考。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：用於有機發光裝置作為磷光摻染劑之式 L_2MX 複合物)

使用包含式 L_2MX 之過渡金屬之有機金屬錯合物之發射層，在有機發光二極體得到改良之電發光效率，其中L與X為不同之雙牙團配位基。此式之化合物可比先前之方法較輕易地合成，而且合成選項使螢光分子、微調發射之顏色之配位基、及捕捉載體之配位基，插入磷光錯合物中。

英文發明摘要 (發明之名稱：COMPLEXES OF FORM L_2MX AS PHOSPHORESCENT DOPANTS FOR ORGANIC LEDS)

Improved electroluminescent efficiency in organic light emitting diodes is obtained with an emitter layer comprising organometallic complexes of transition metals of formula L_2MX , wherein L and X are distinct bidentate ligands. Compounds of this formula can be synthesized more facilely than in previous approaches and synthetic options allow insertion of fluorescent molecules into a phosphorescent complex, ligands to fine tune the color of emission, and ligands to trap carriers.

公告本

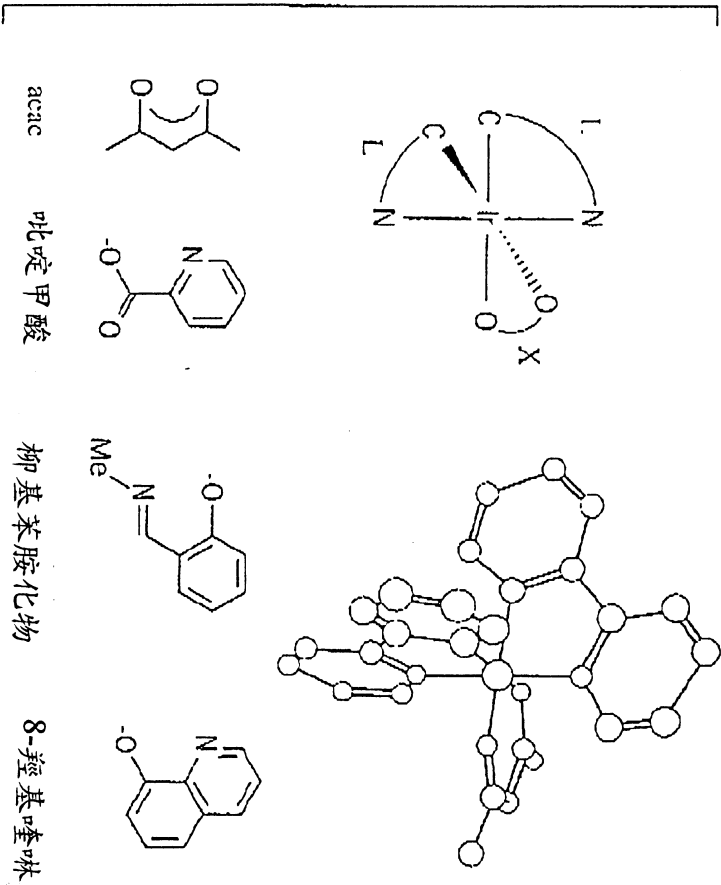


圖 1

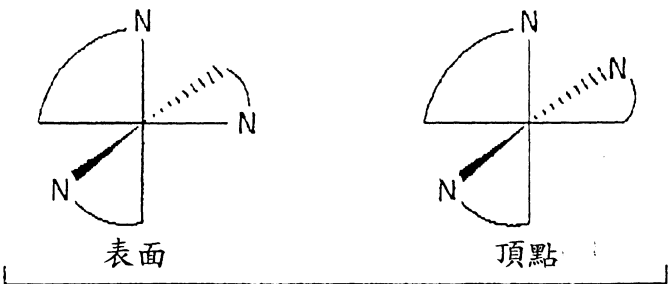


圖 2

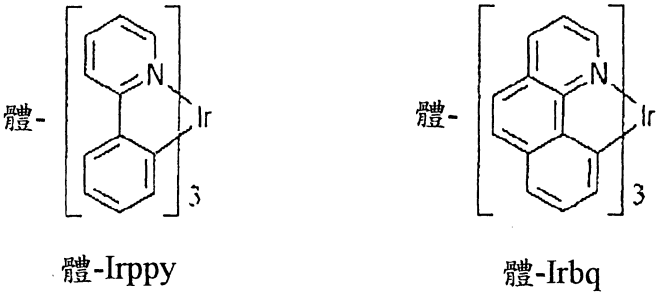


圖 3

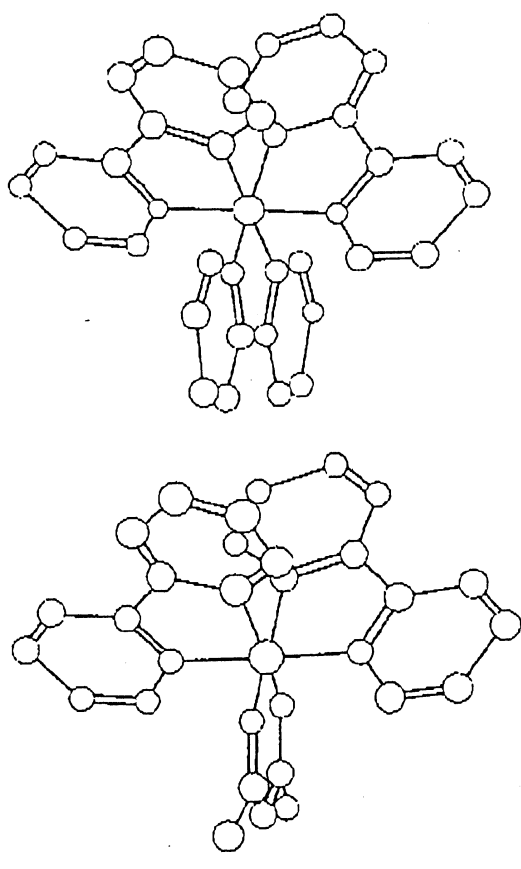


圖 4

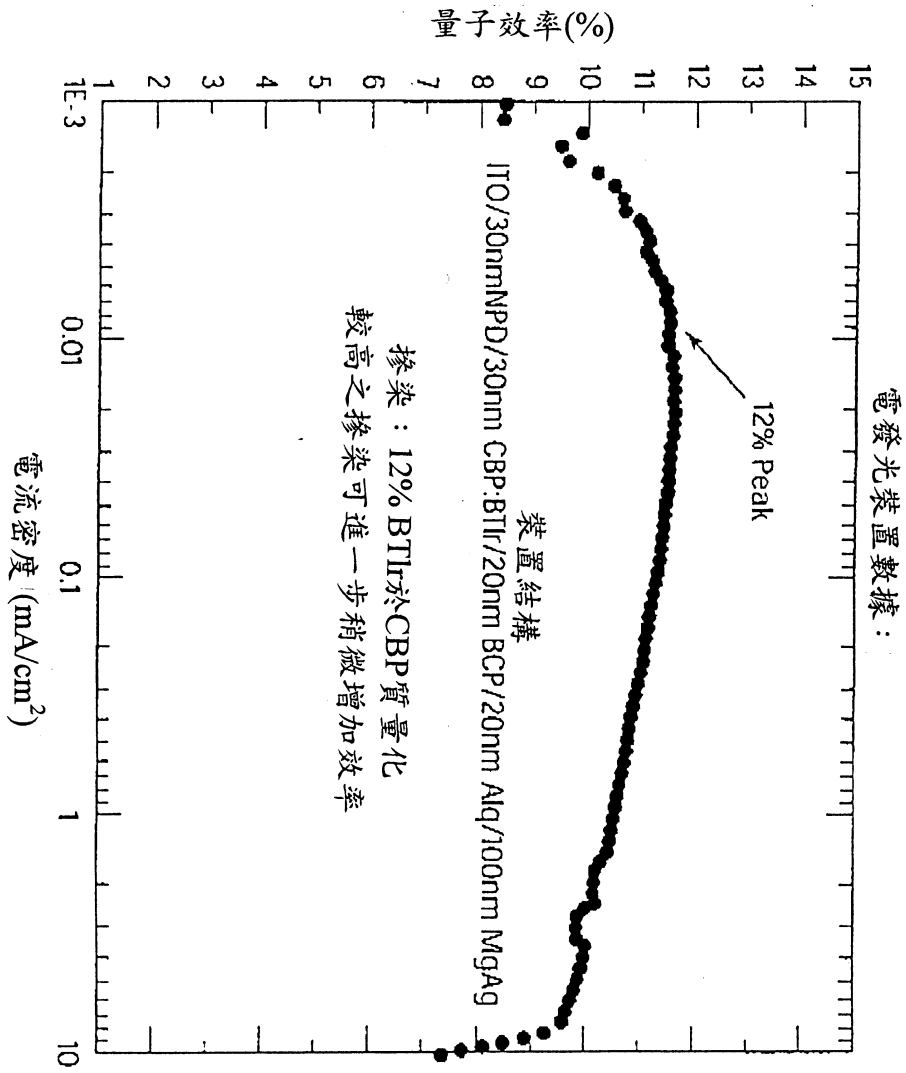


圖 5A

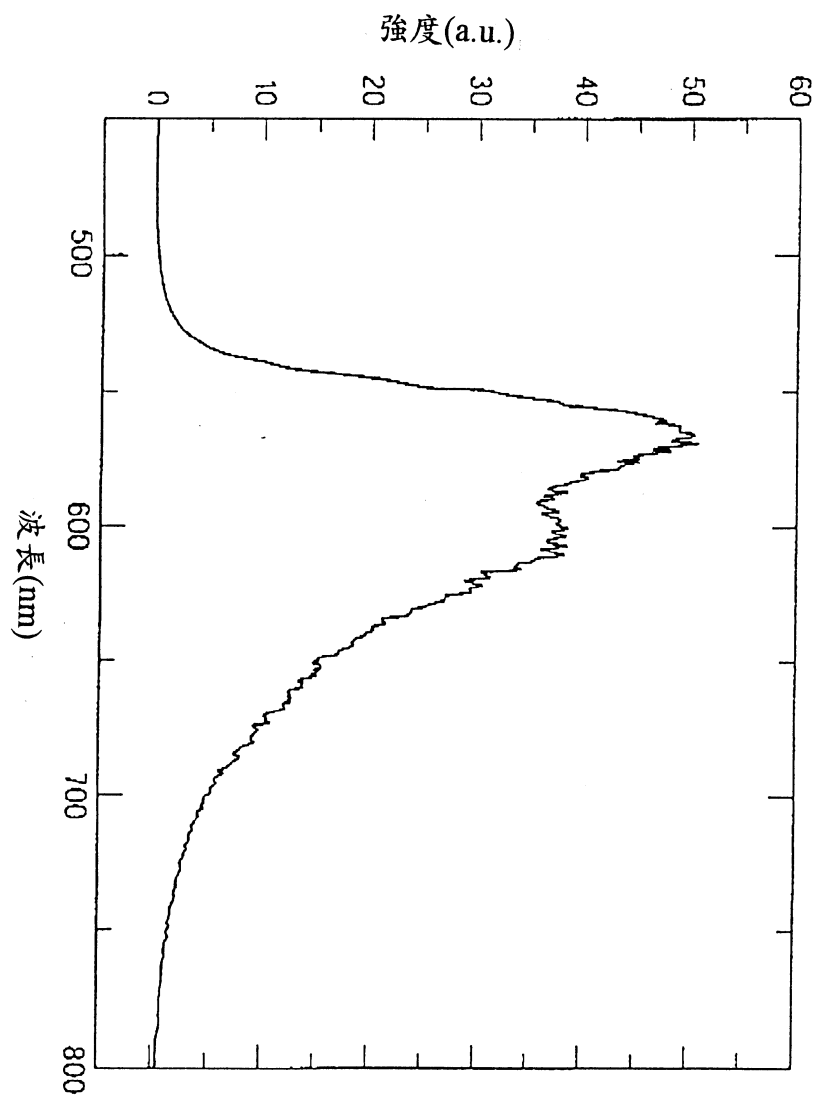


圖 5B

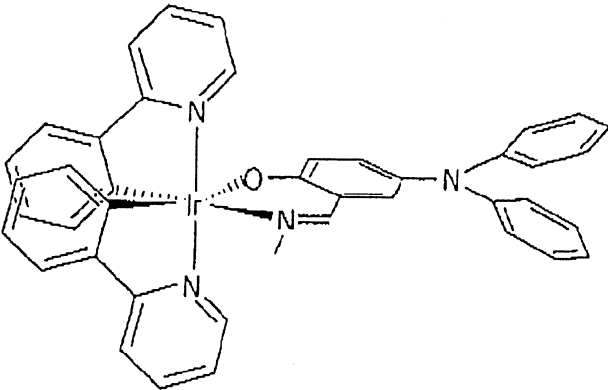


圖 6

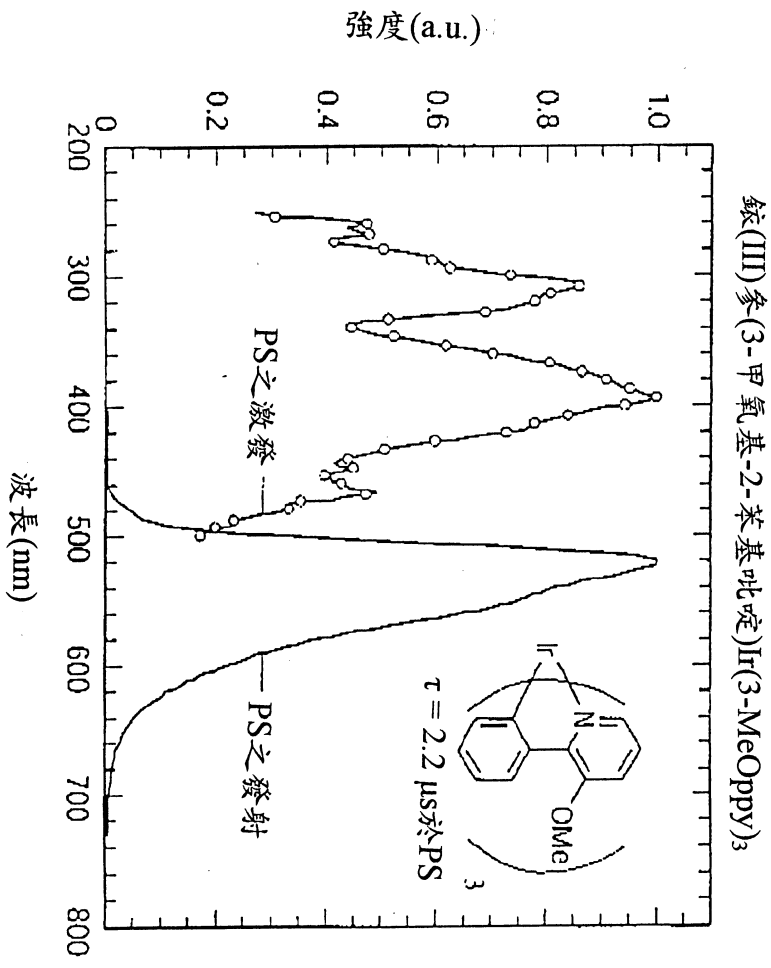


圖 7

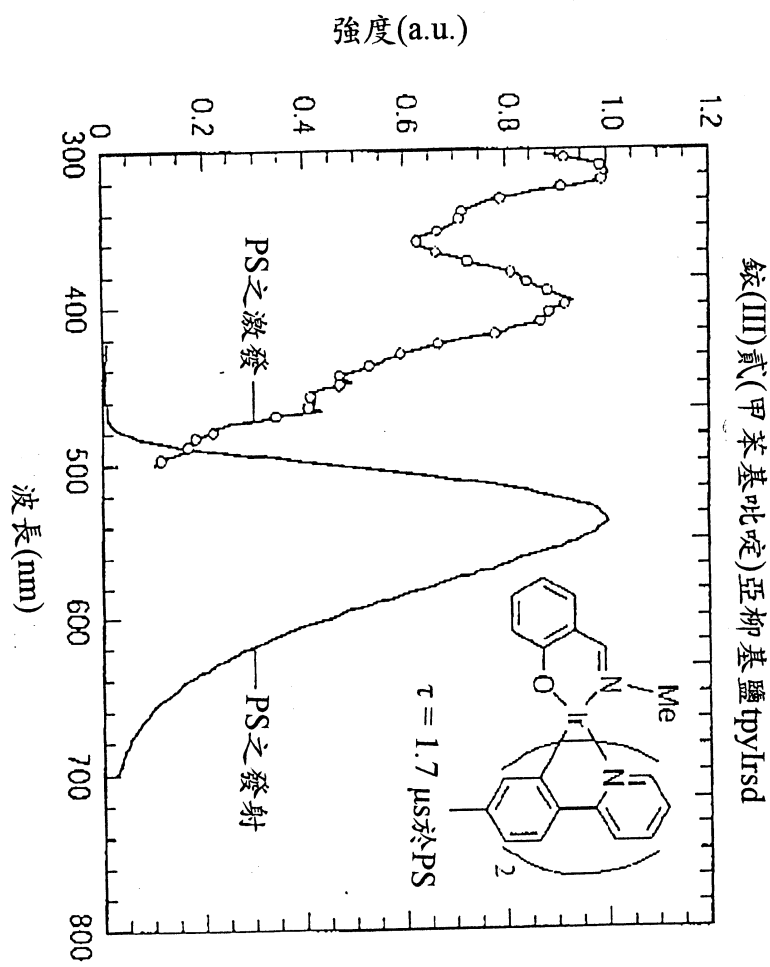


圖 8

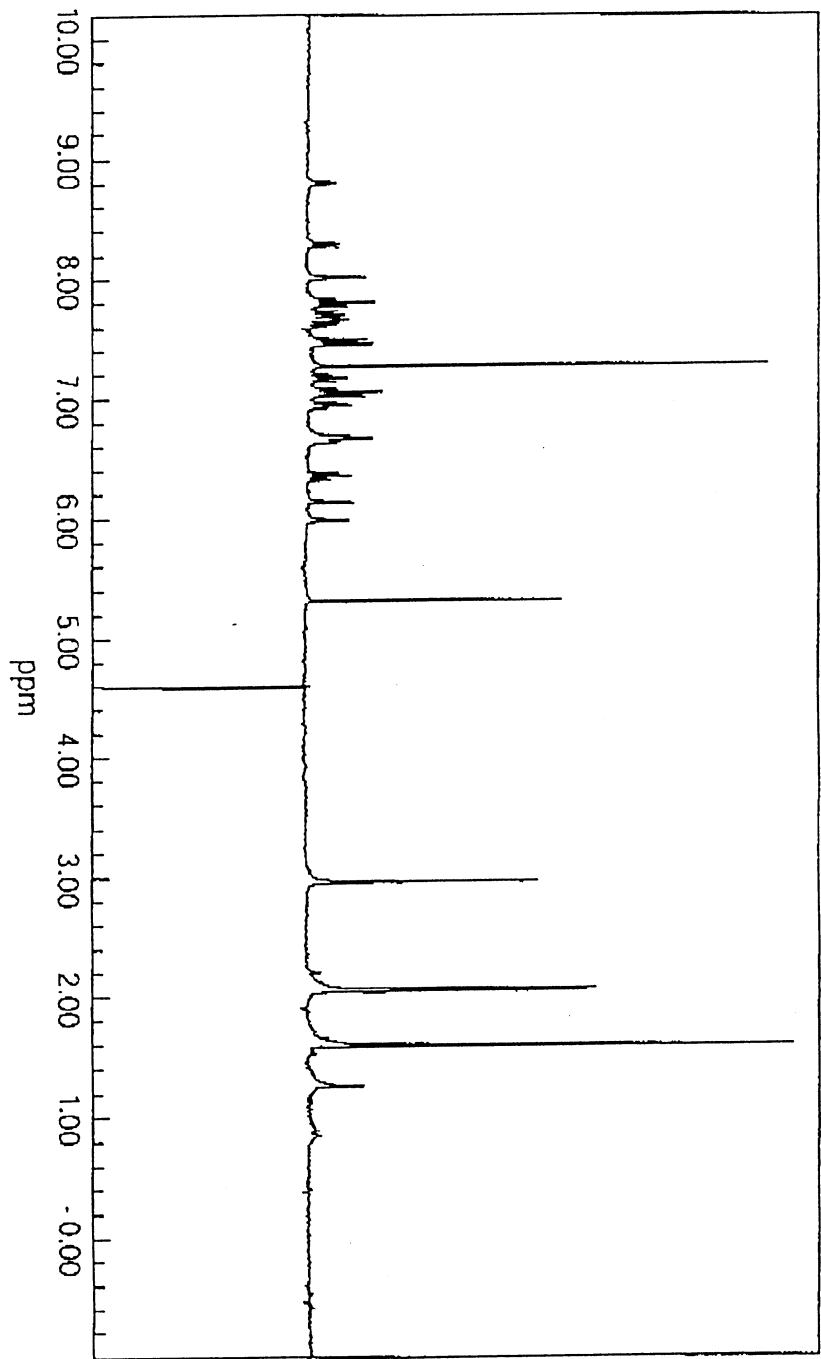


圖 9

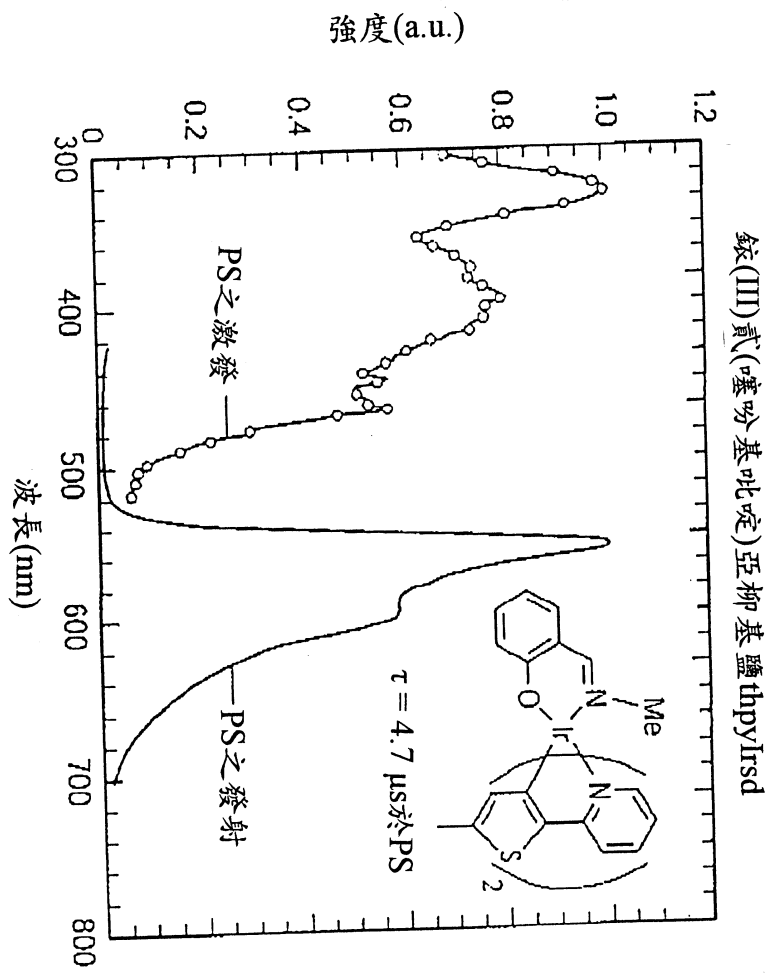


圖 10

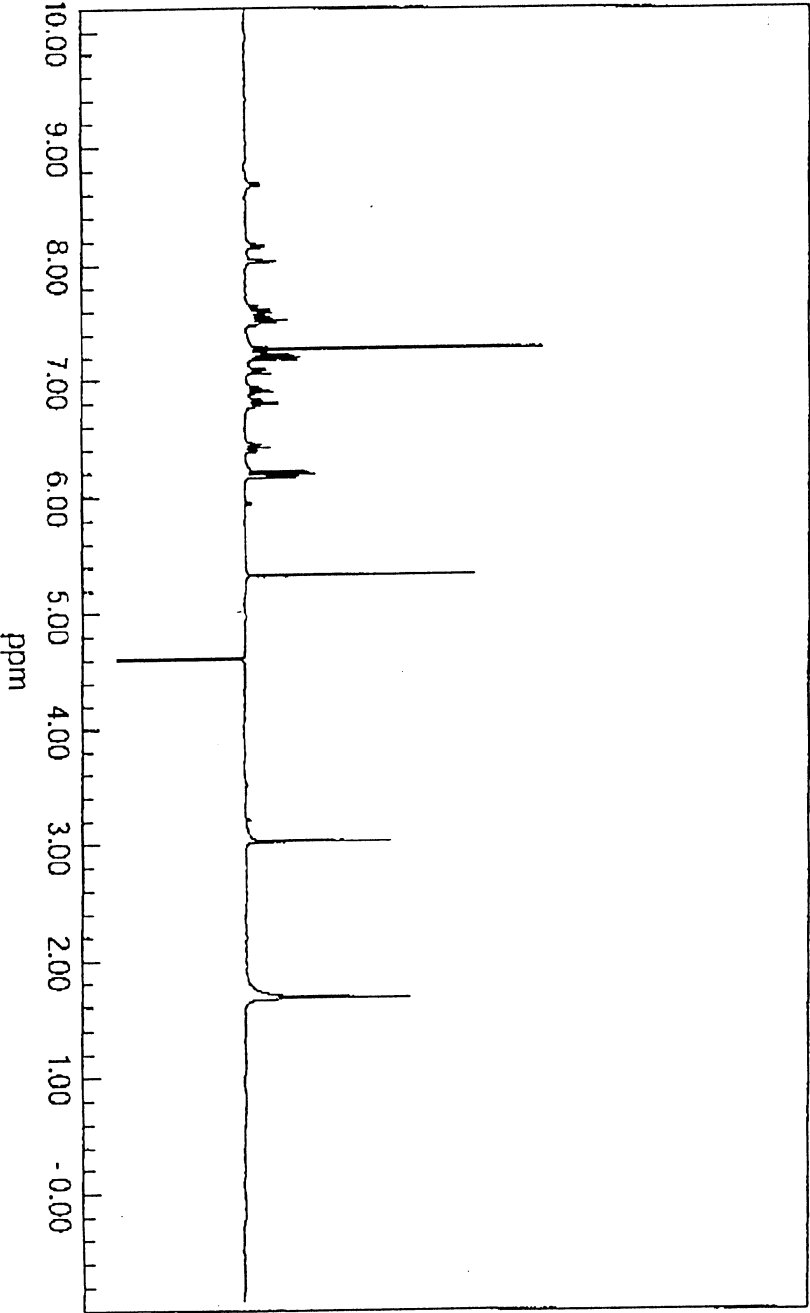


圖 11

鉱(III)貳(2-苯基苯并噻唑)亞柳基鹽 btlrds

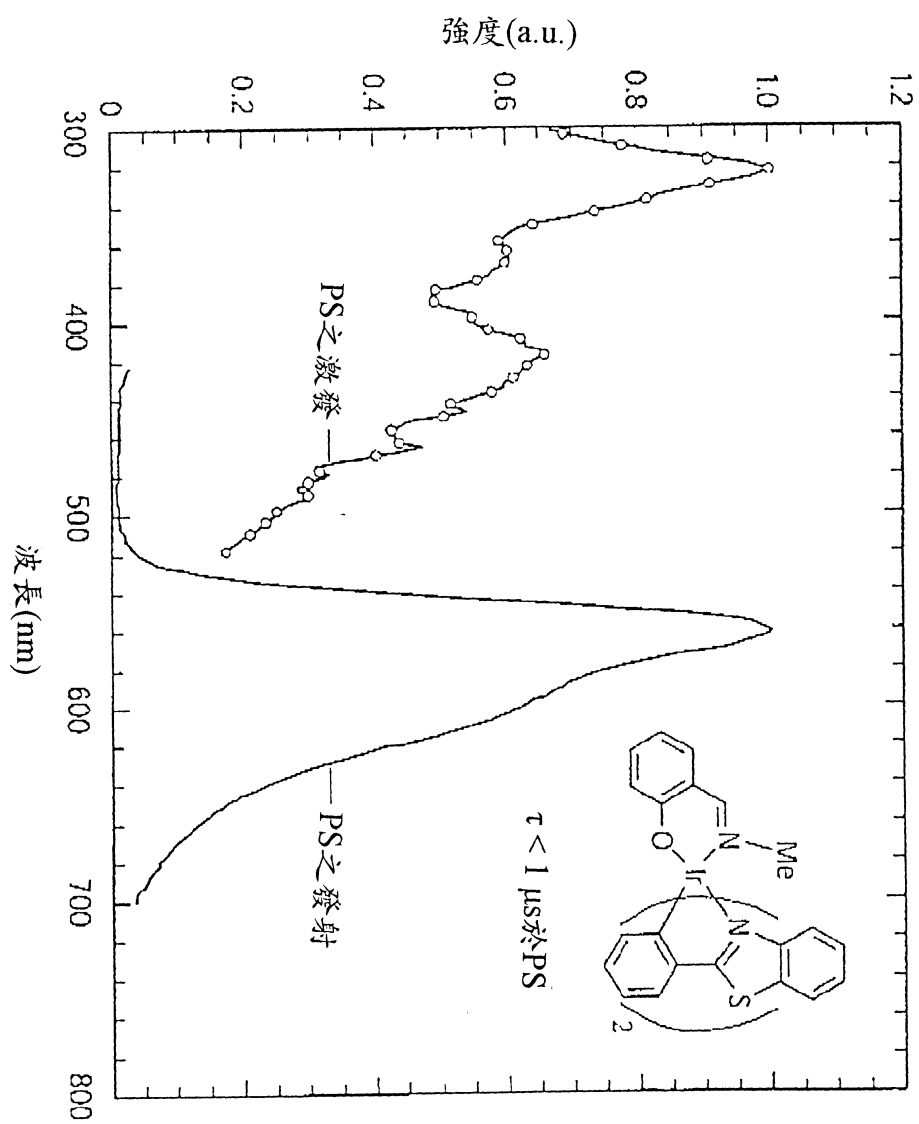


圖 12

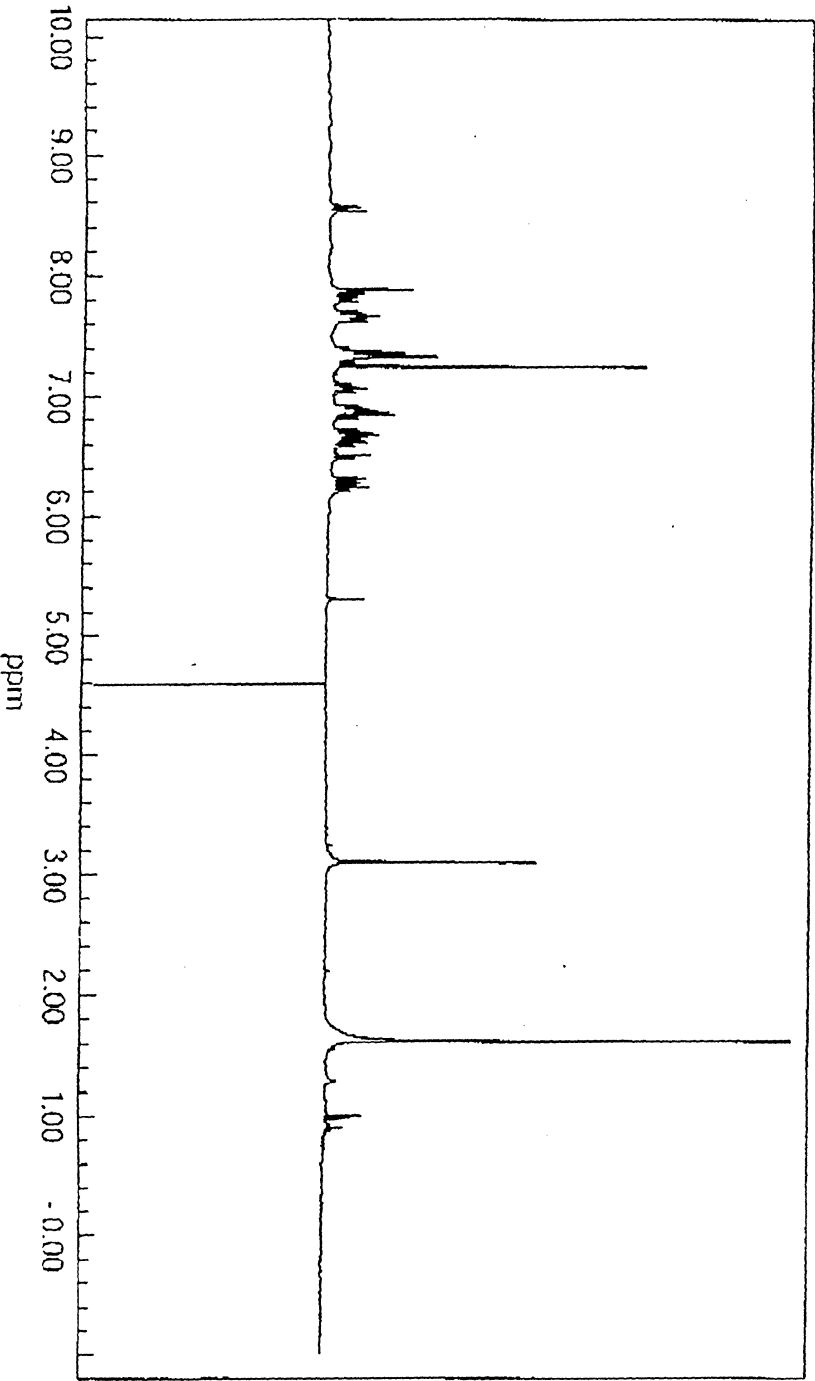


圖 13

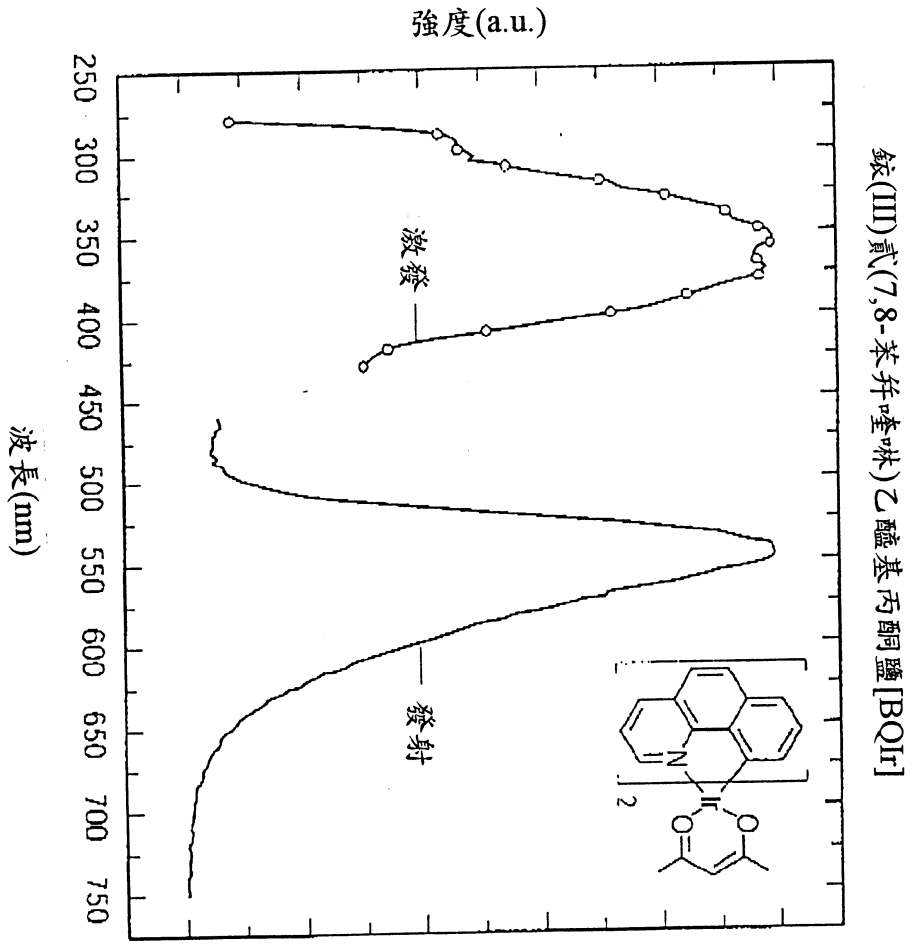


圖 14

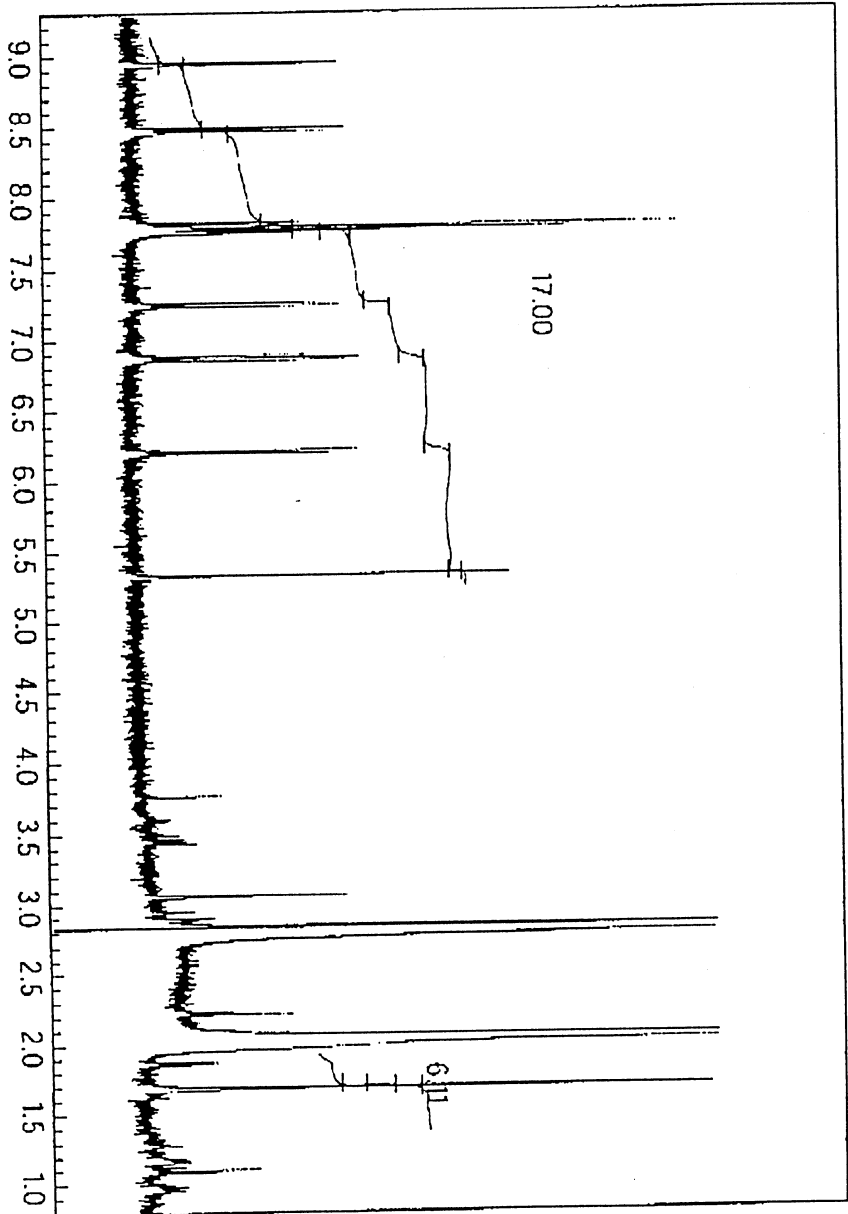


圖 15

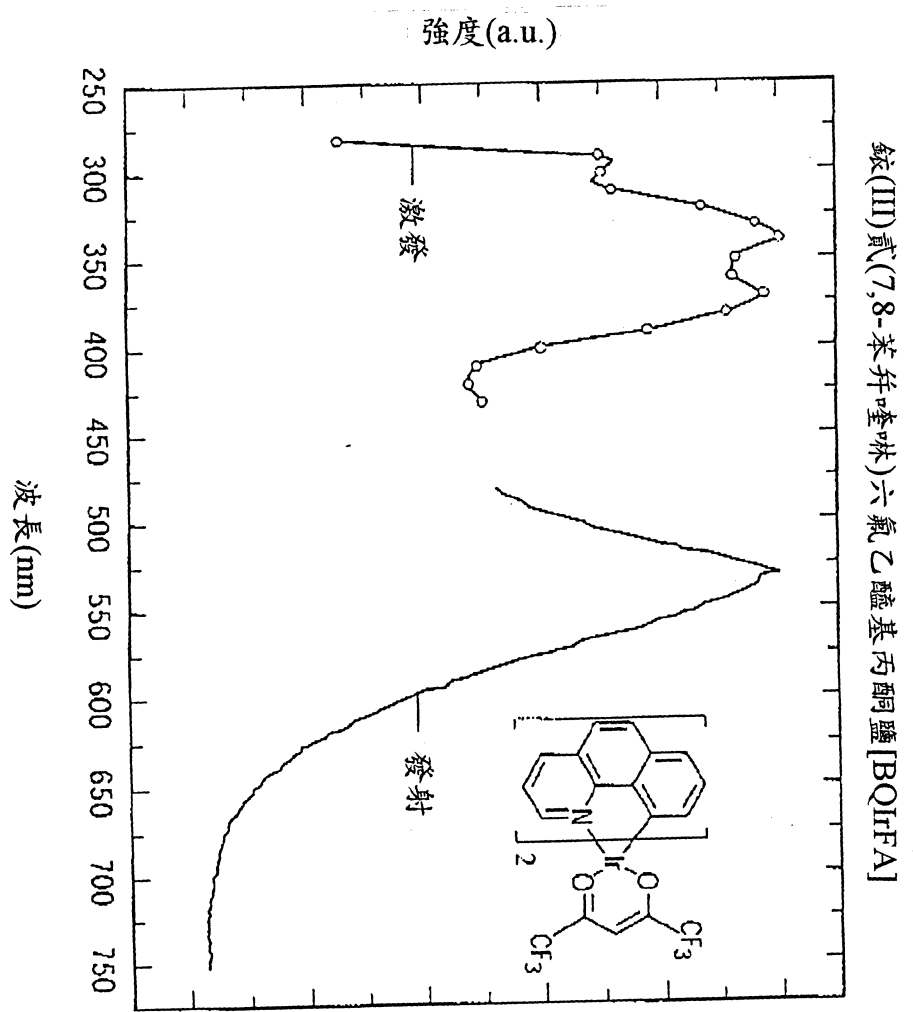


圖 16

鉍(III)貳(噻吩基吡啶)乙鹽基丙酮鹽 [TTHir]

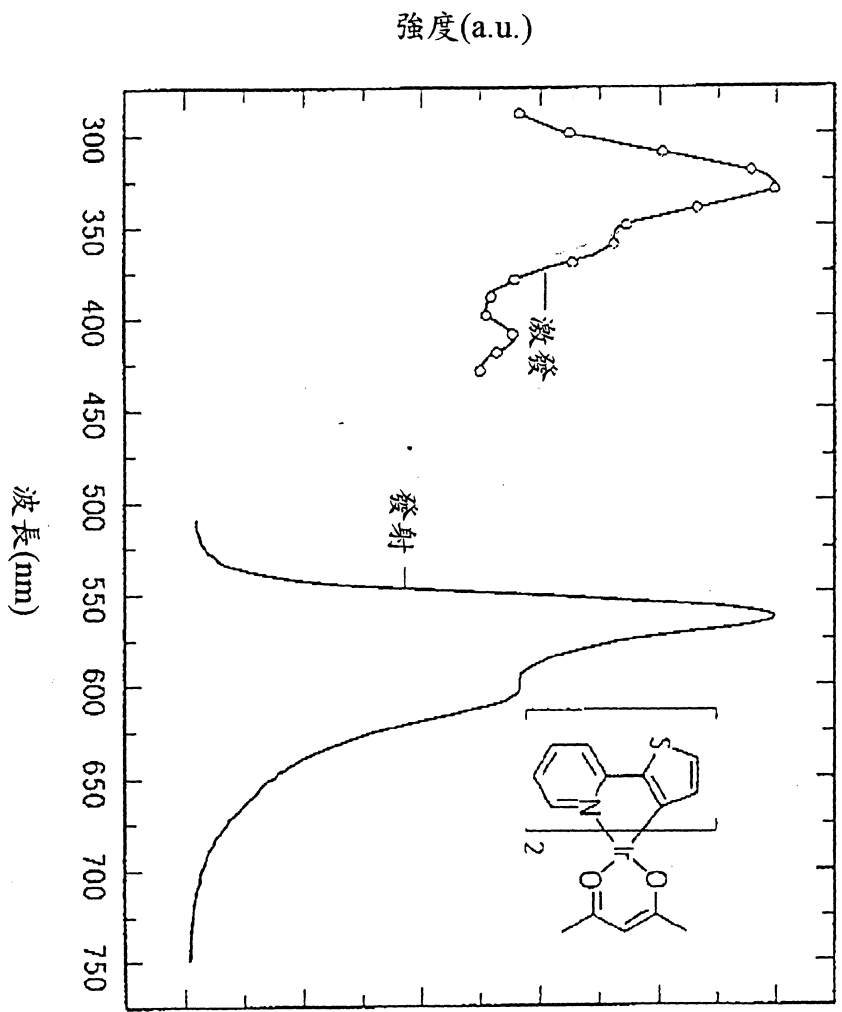


圖 17

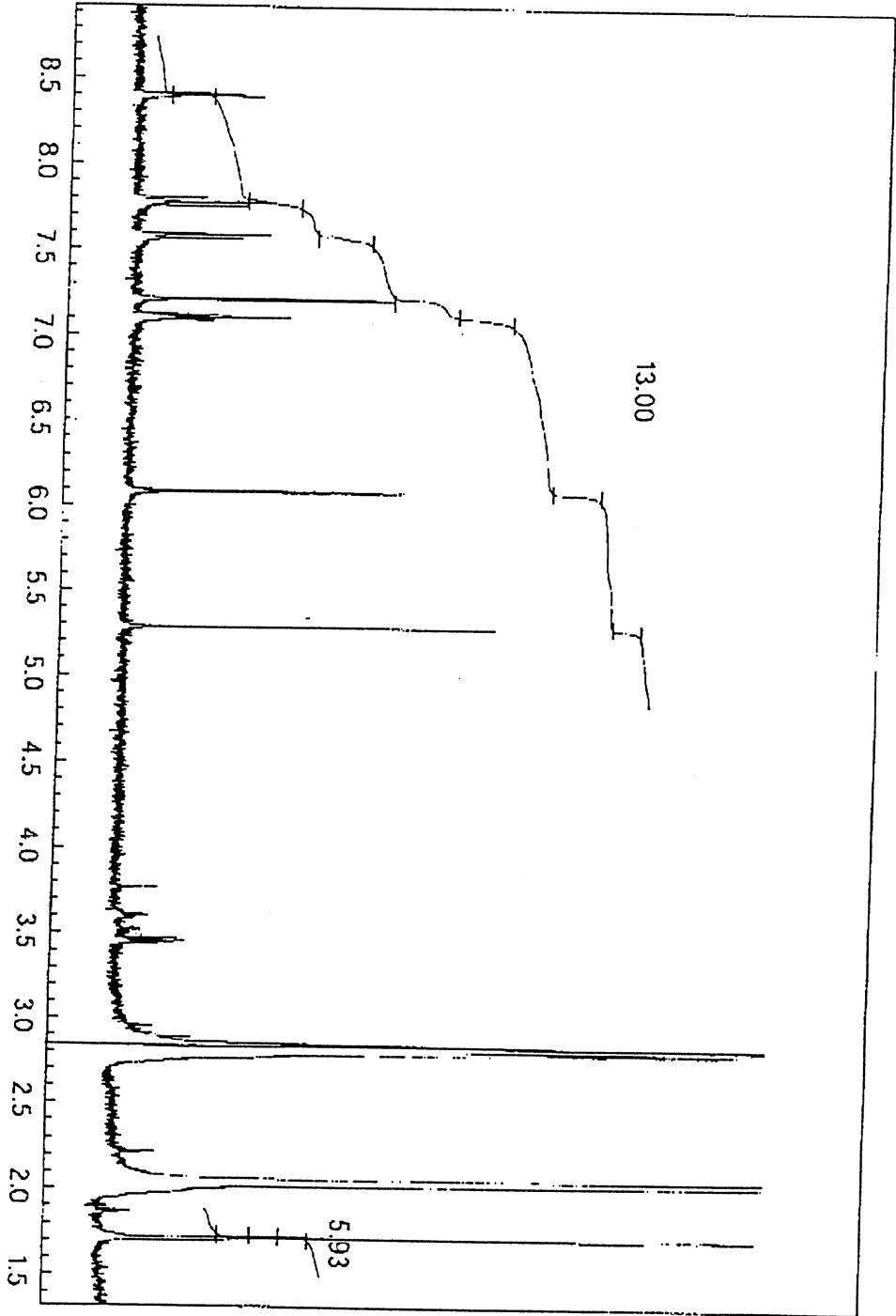


圖 18

鉍(III)貳(苯基吡啶)乙鹽基丙酮鹽 [PPIr]

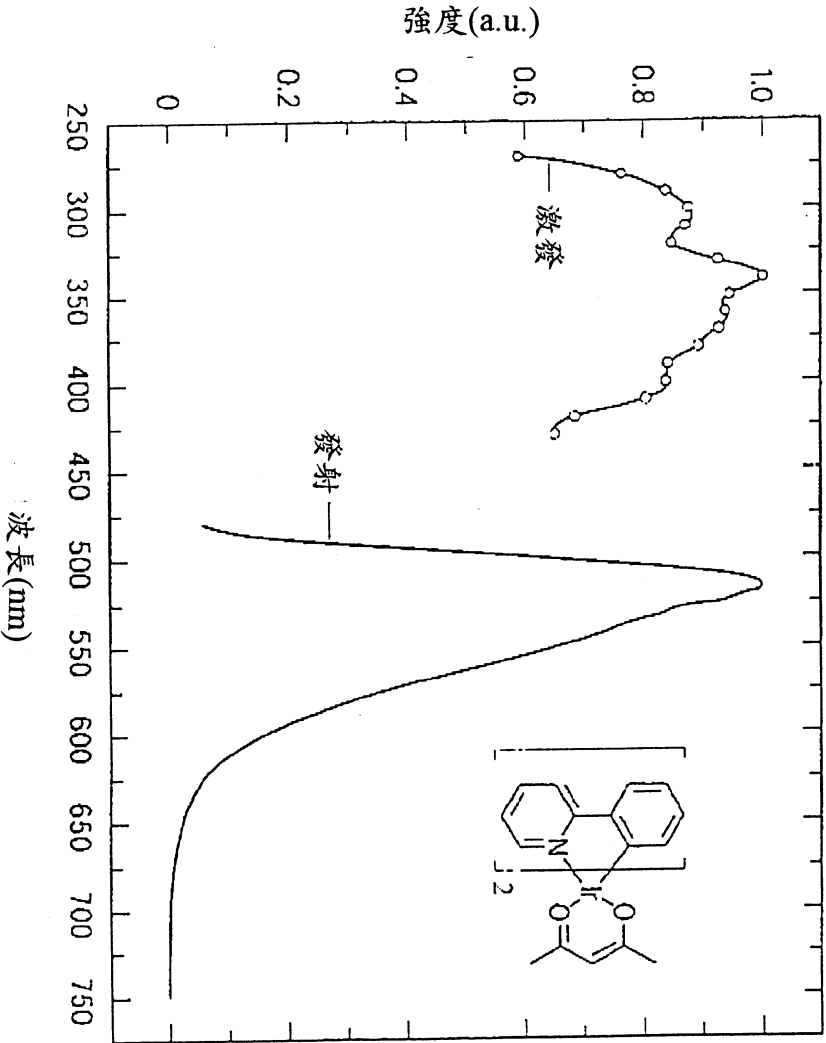


圖 19

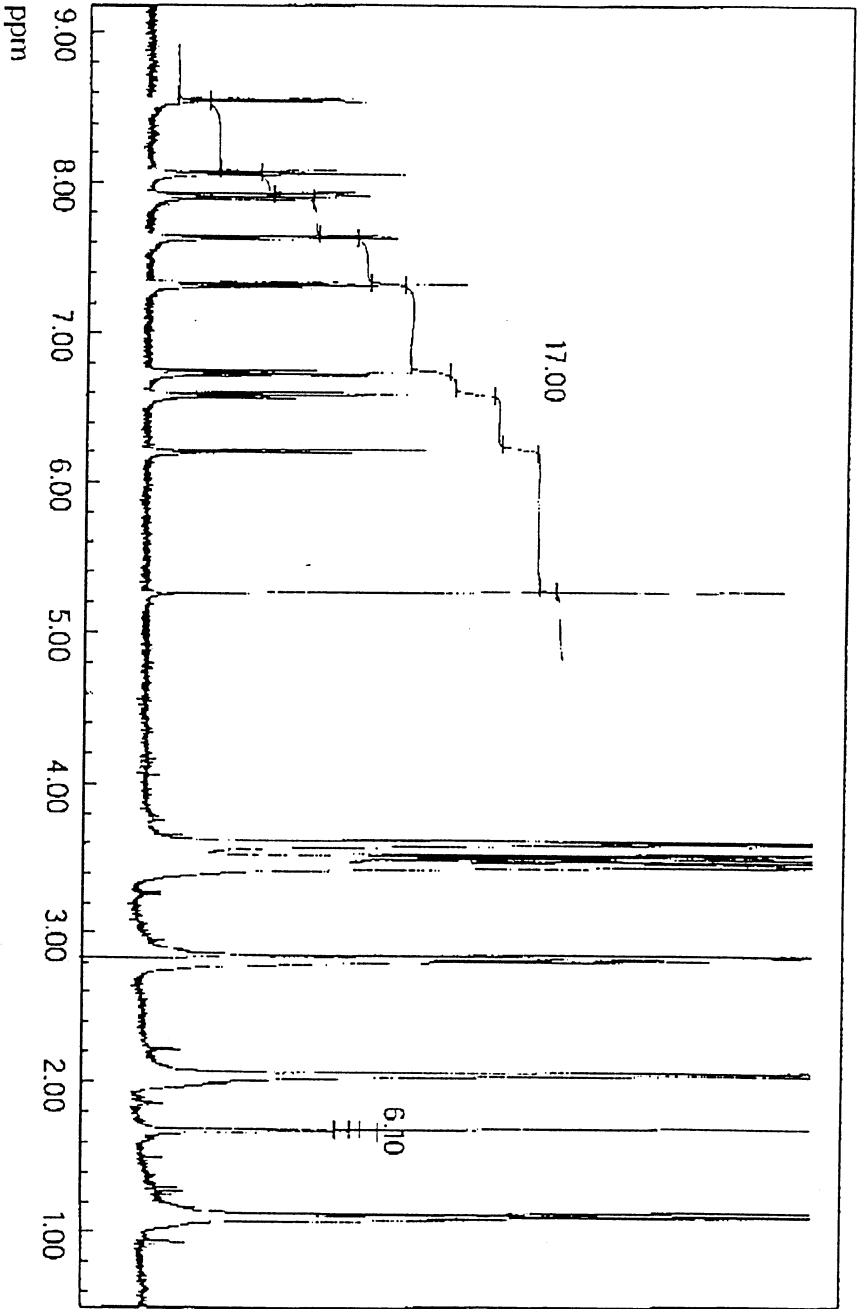


圖 20

銀(III)貳(苯并噻吩基吡啶)乙醯基丙酮鹽 [BTHPir]

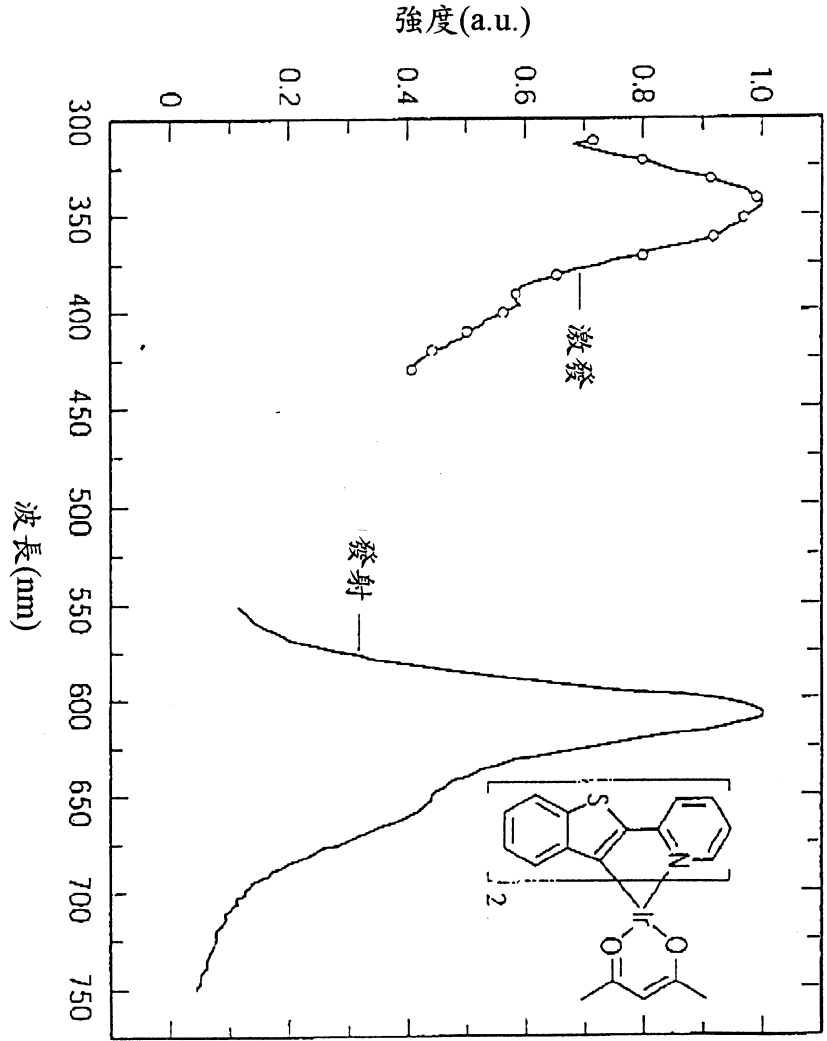


圖 21

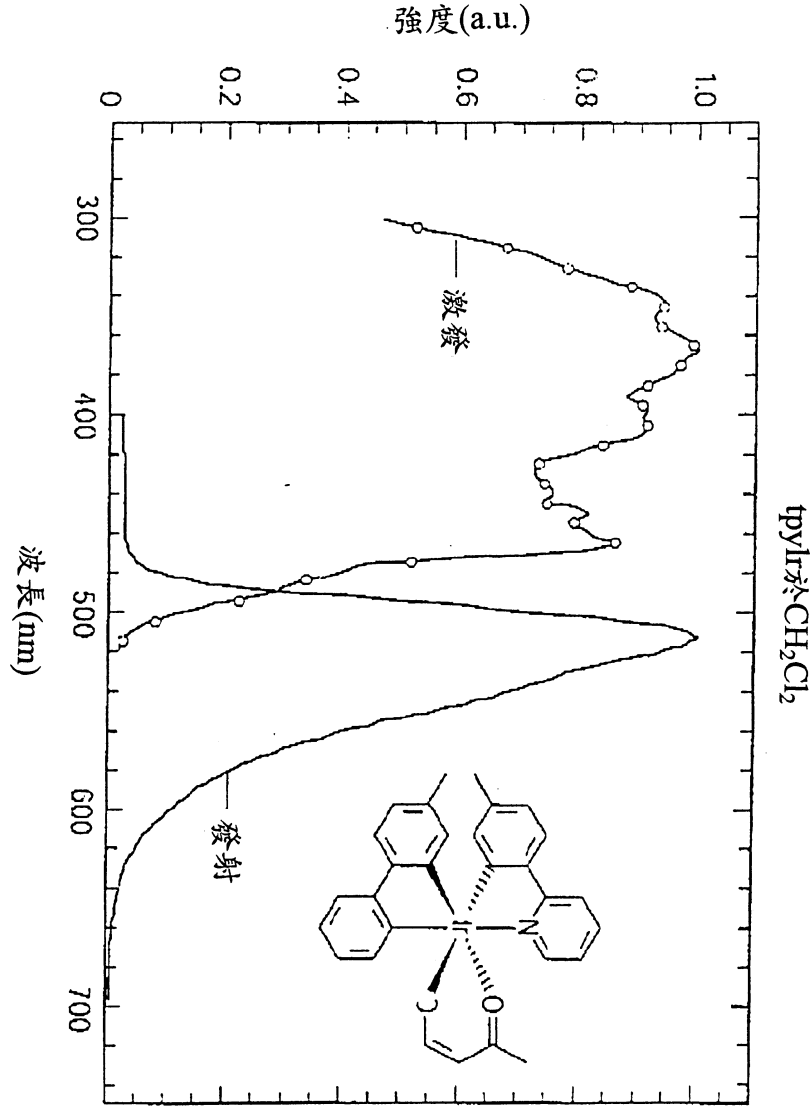


圖 22

tpylr之結晶結構

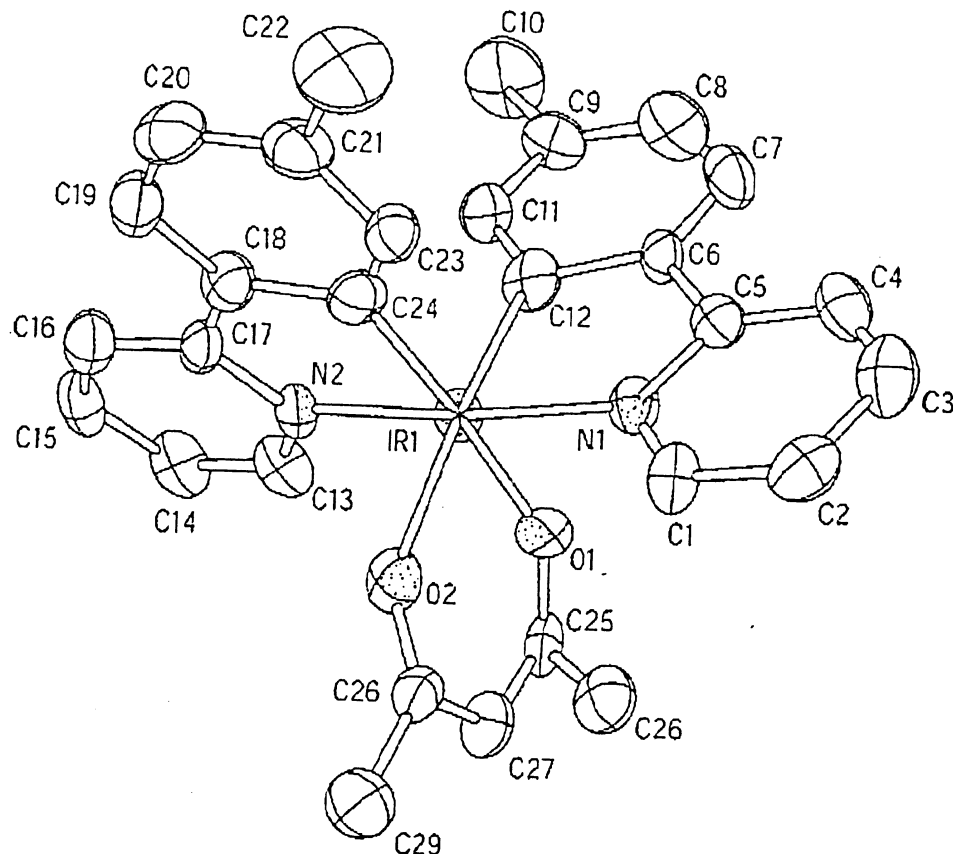


圖 23

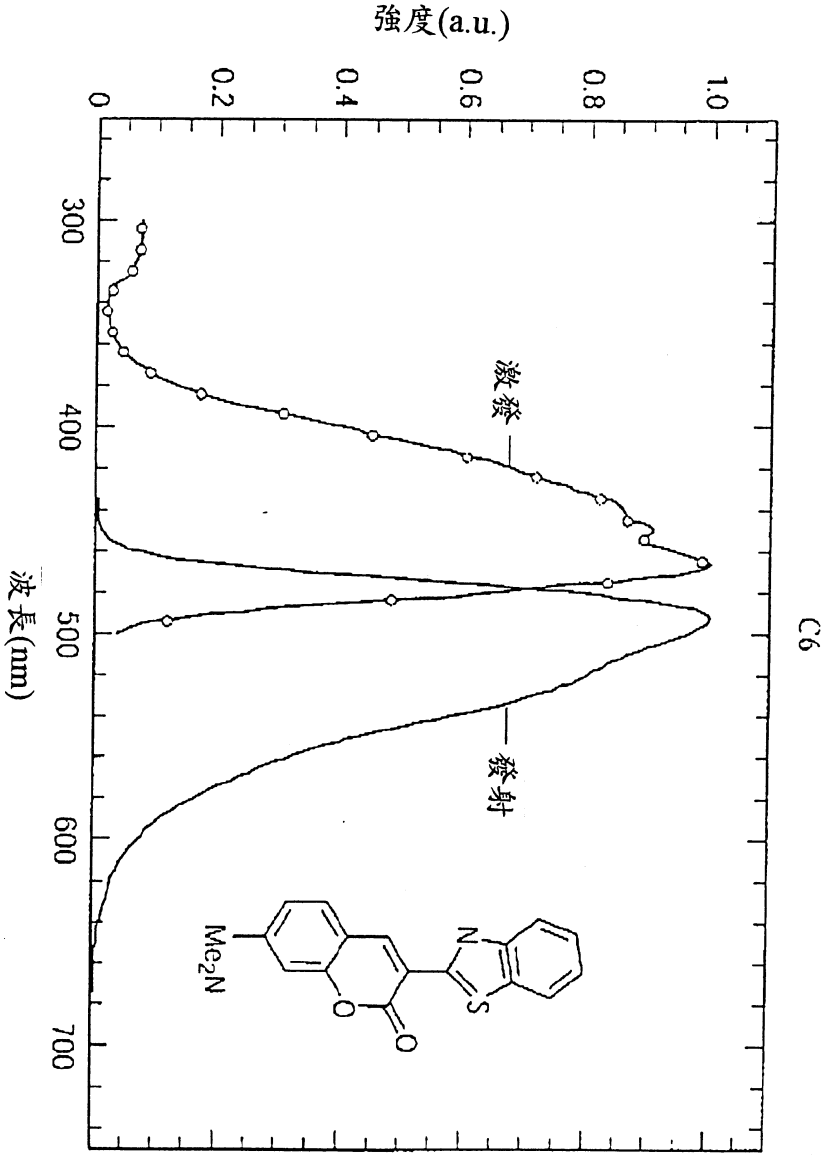


圖 24

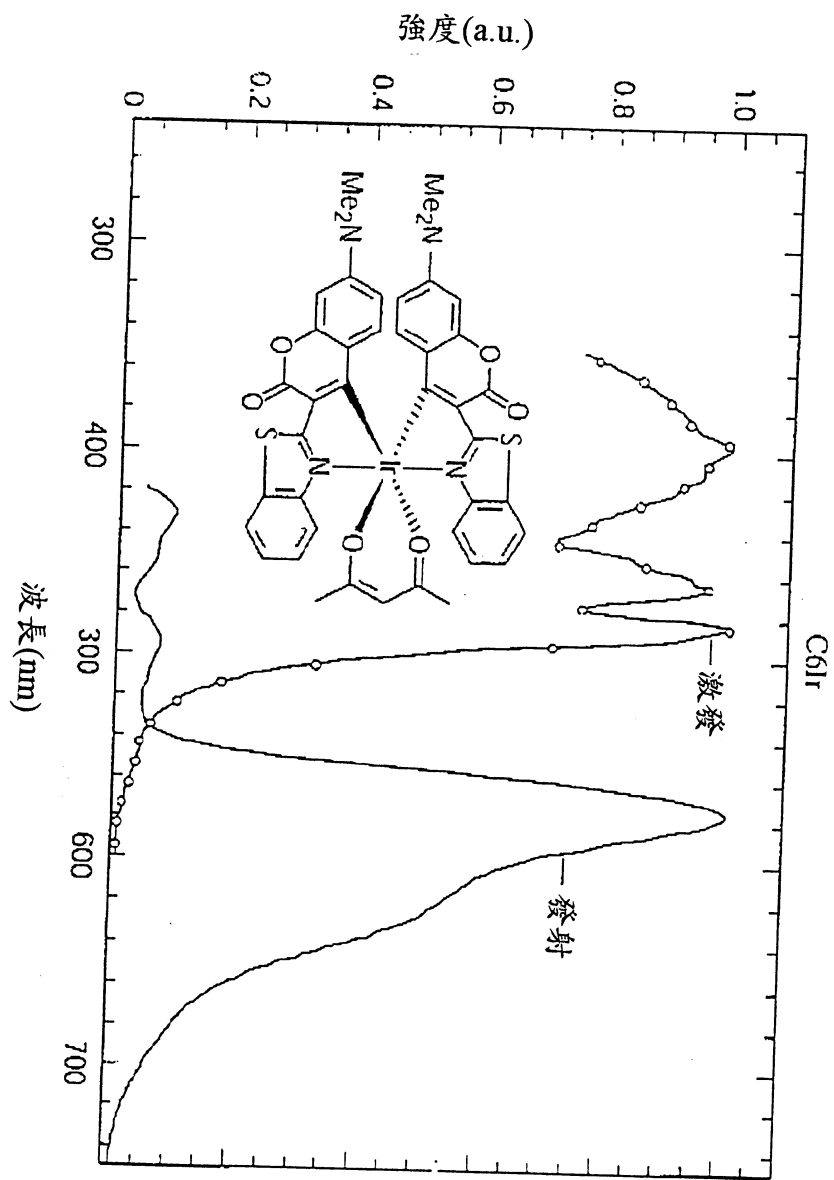


圖 25

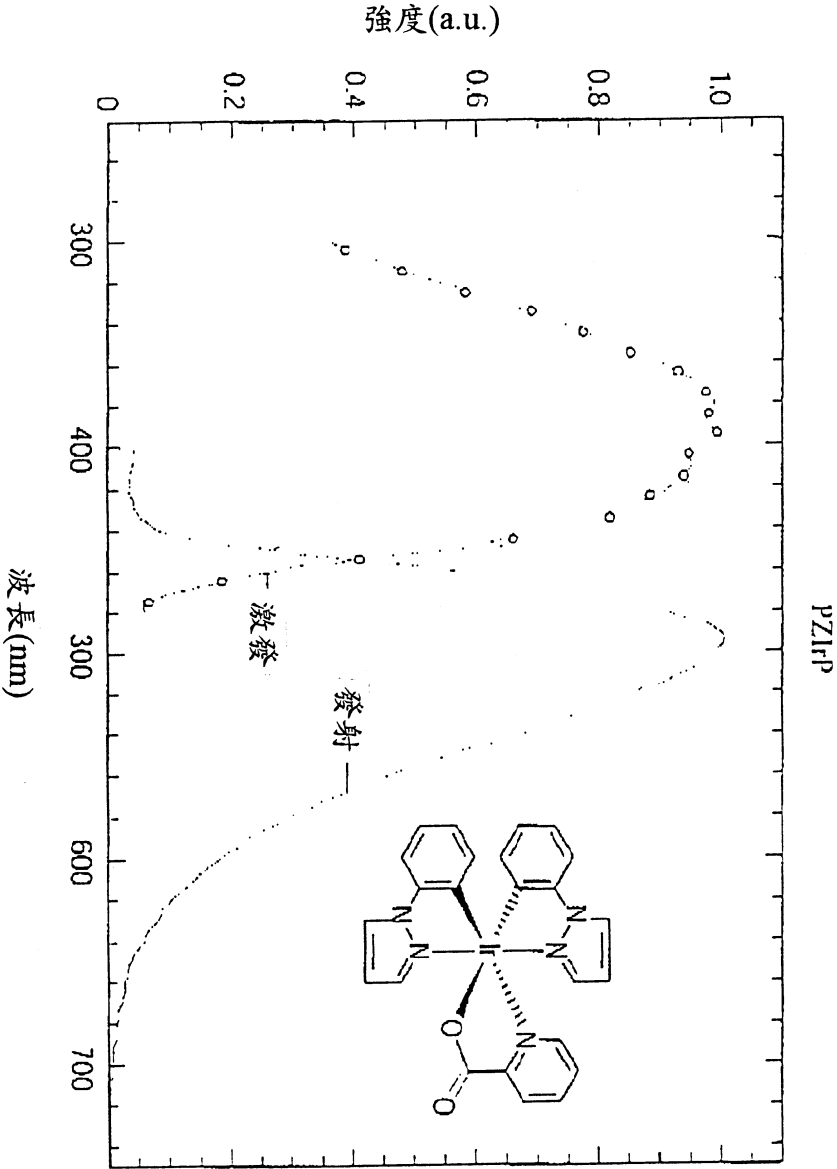


圖 26

貳(2-(1-萘基)苯并呋唑)乙醯基丙酮鹽BONIr
在CH₂Cl₂溶液之光譜[壽命=1.4 μscc

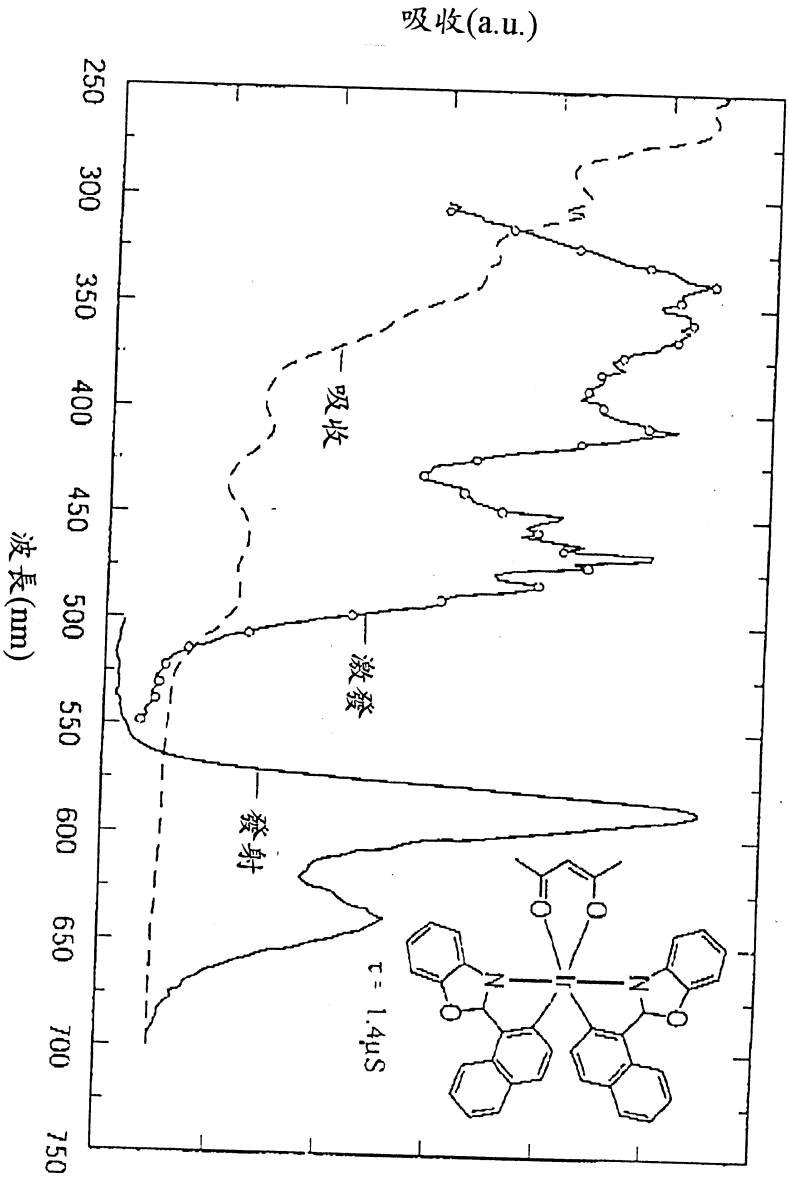


圖 27

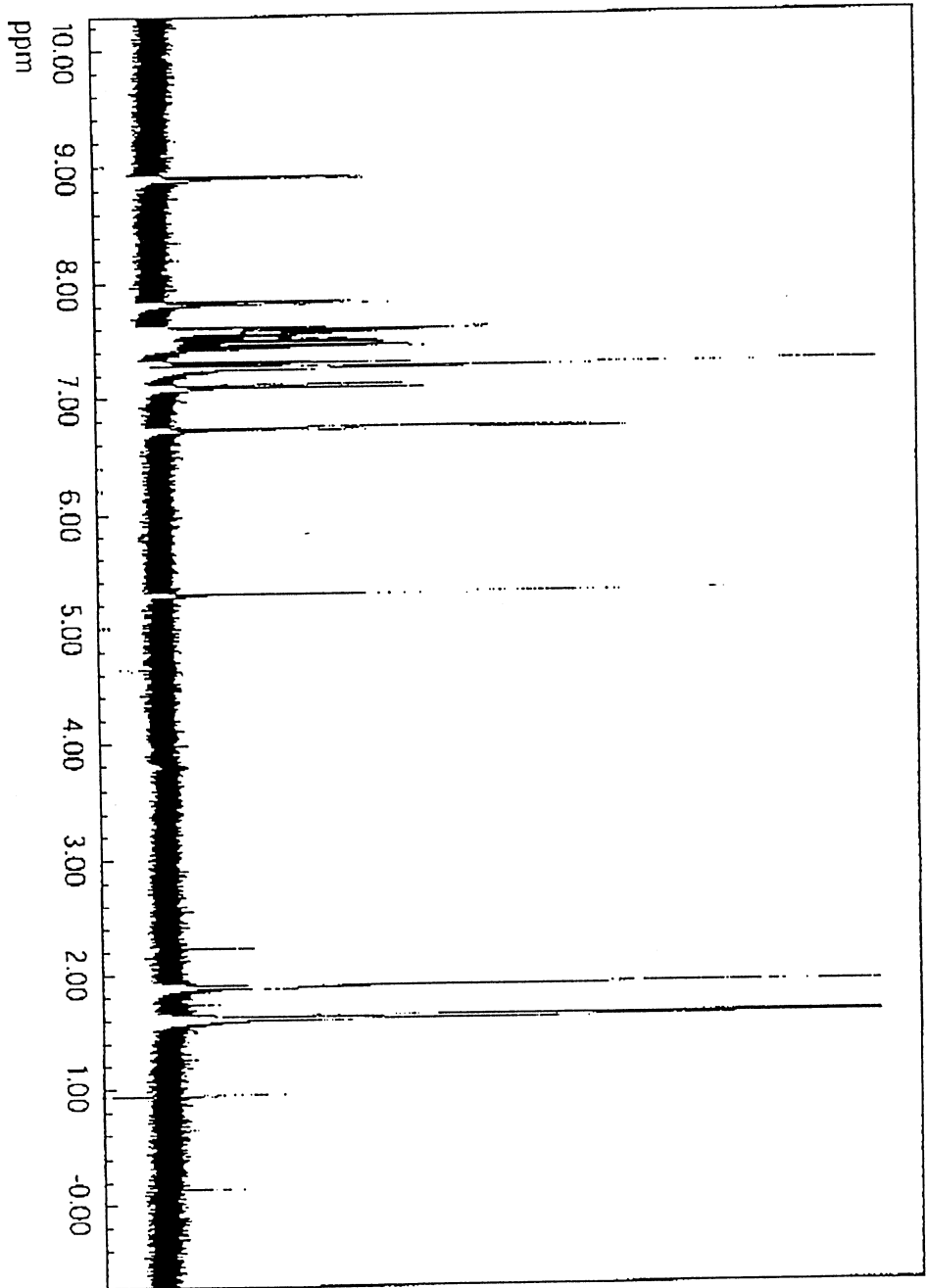


圖 28

貳(2-苯基苯并噻唑)鉍乙醯基丙酮鹽
壽命：2微秒 溶液光譜(CH₂Cl₂)

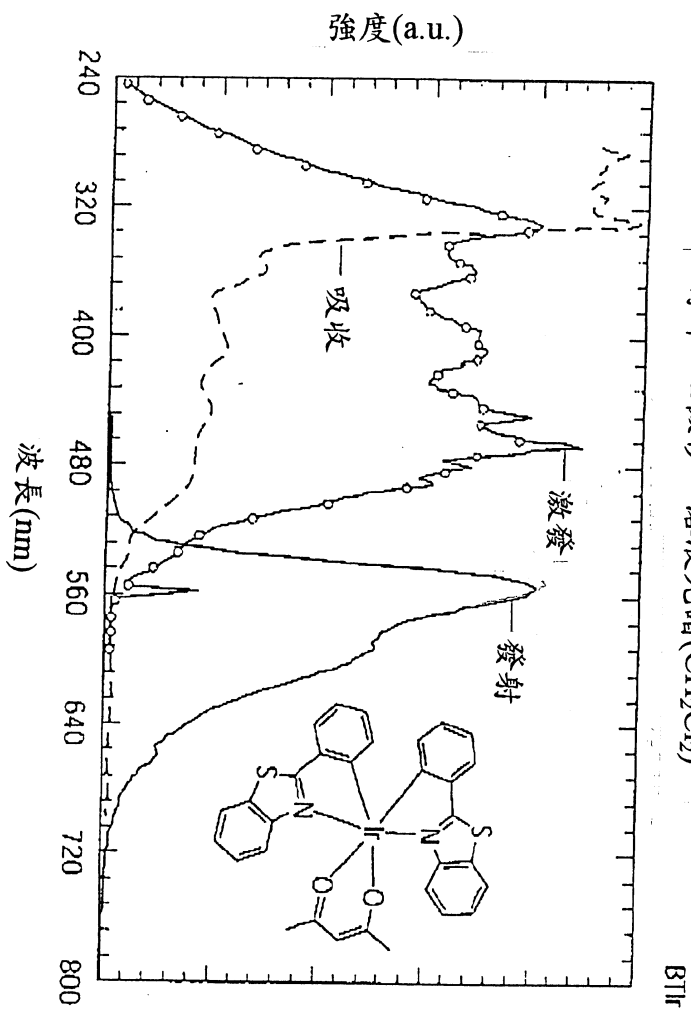


圖 29

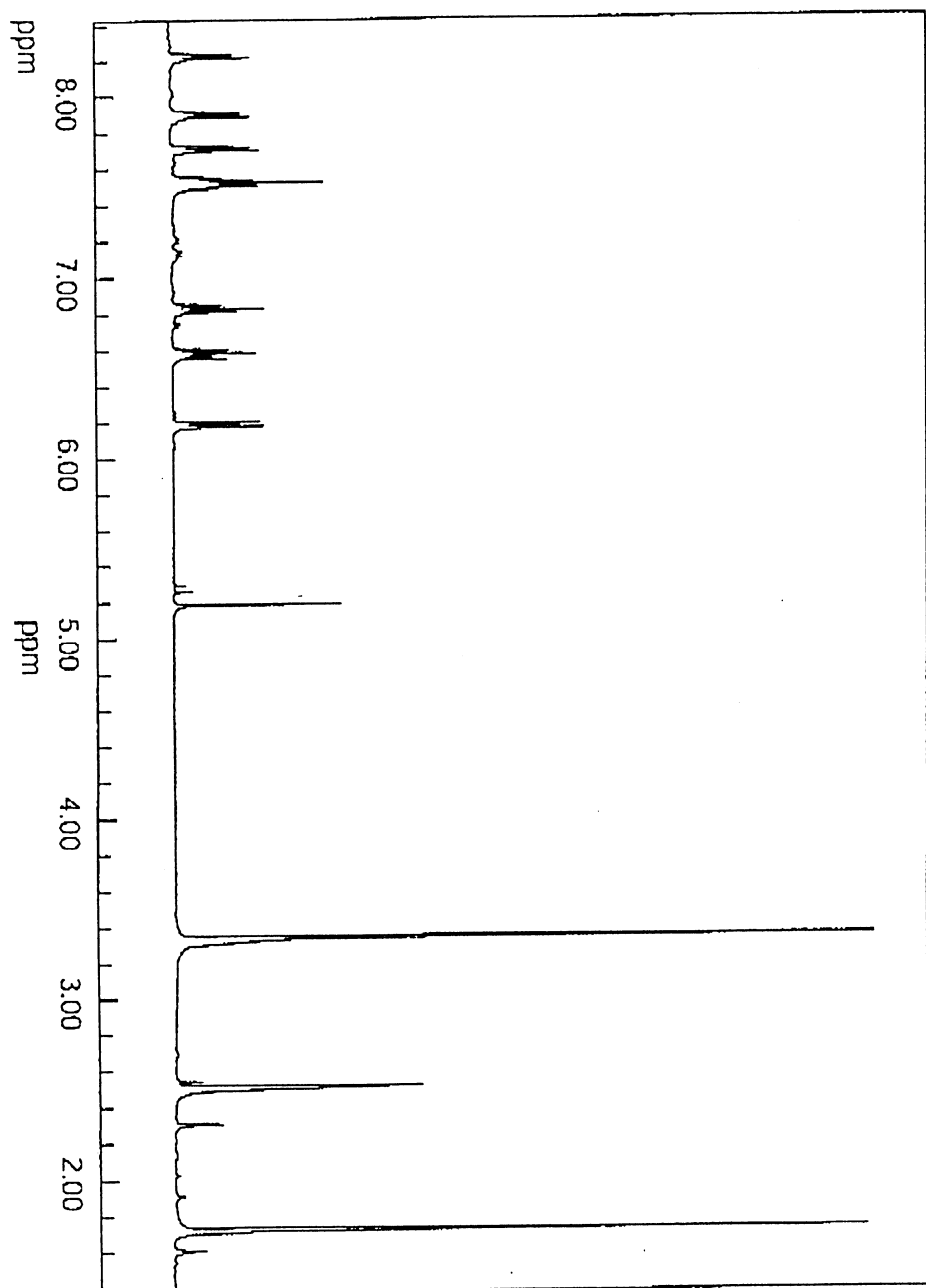


圖 30

貳(2-苯基苯并呋唑)鉍乙醯基丙酮鹽
溶液光譜(CHCl_3)

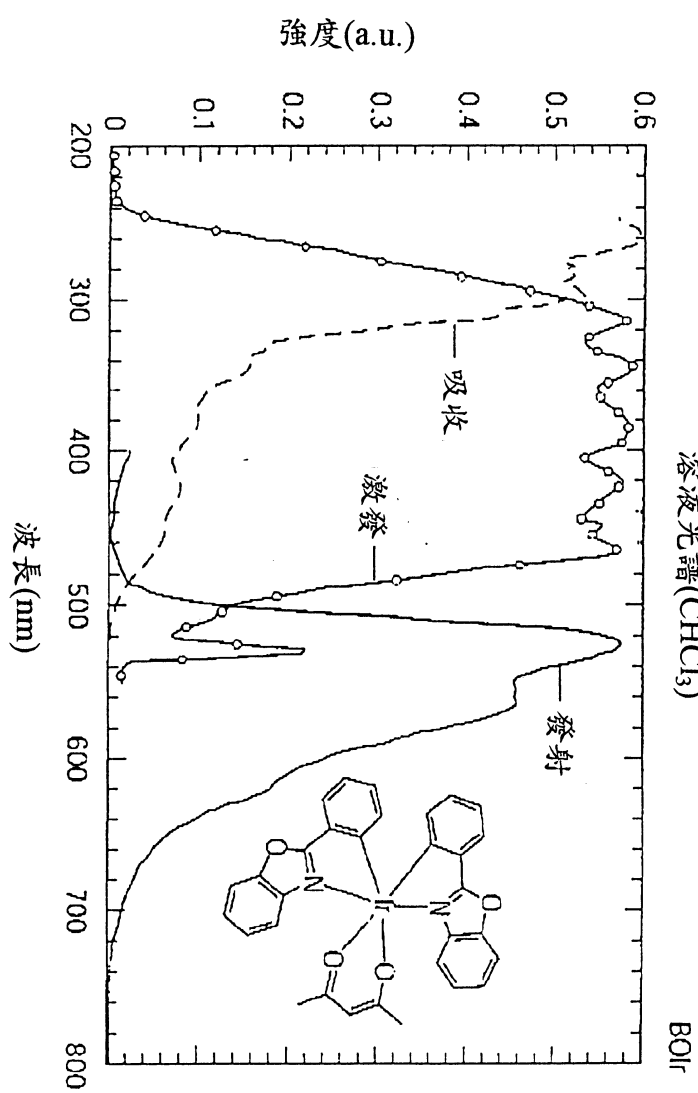


圖 31

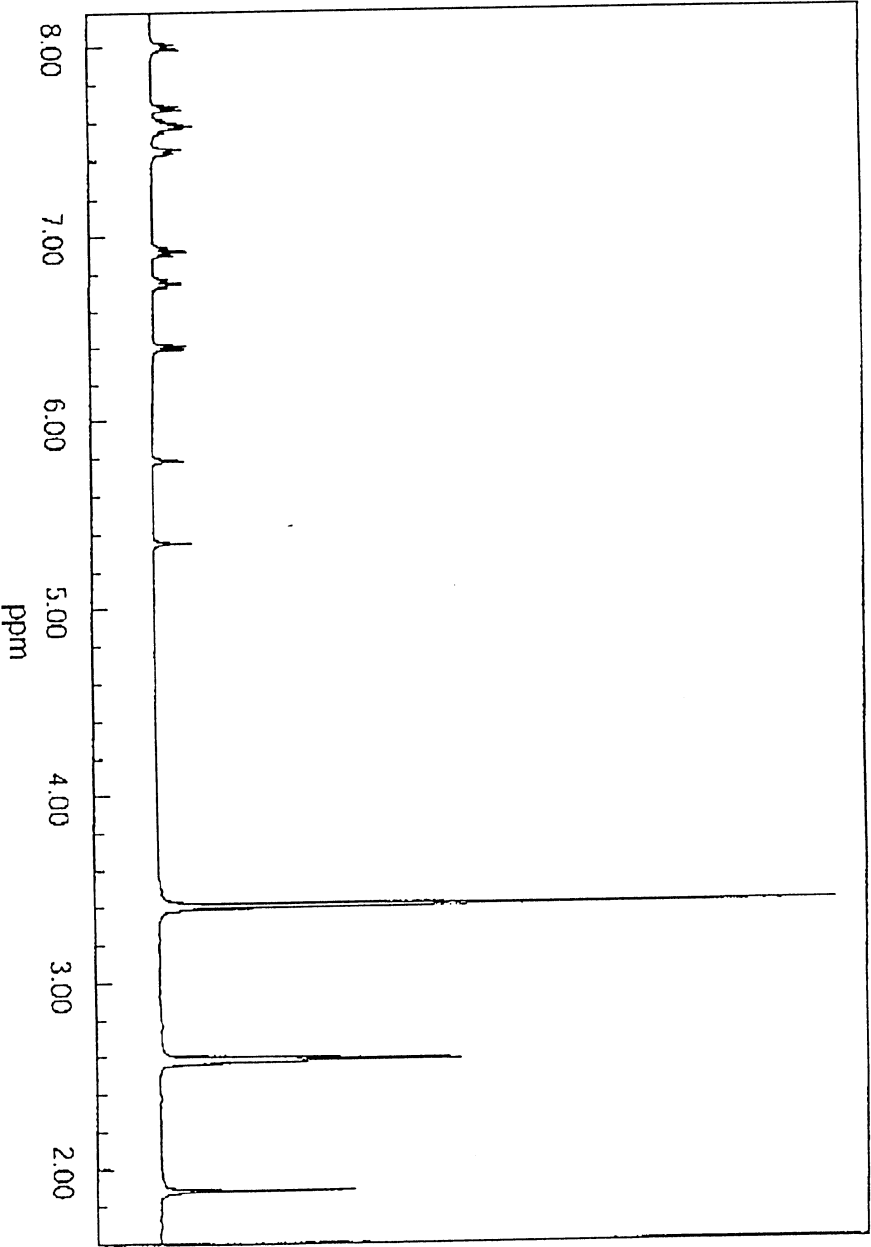


圖 32

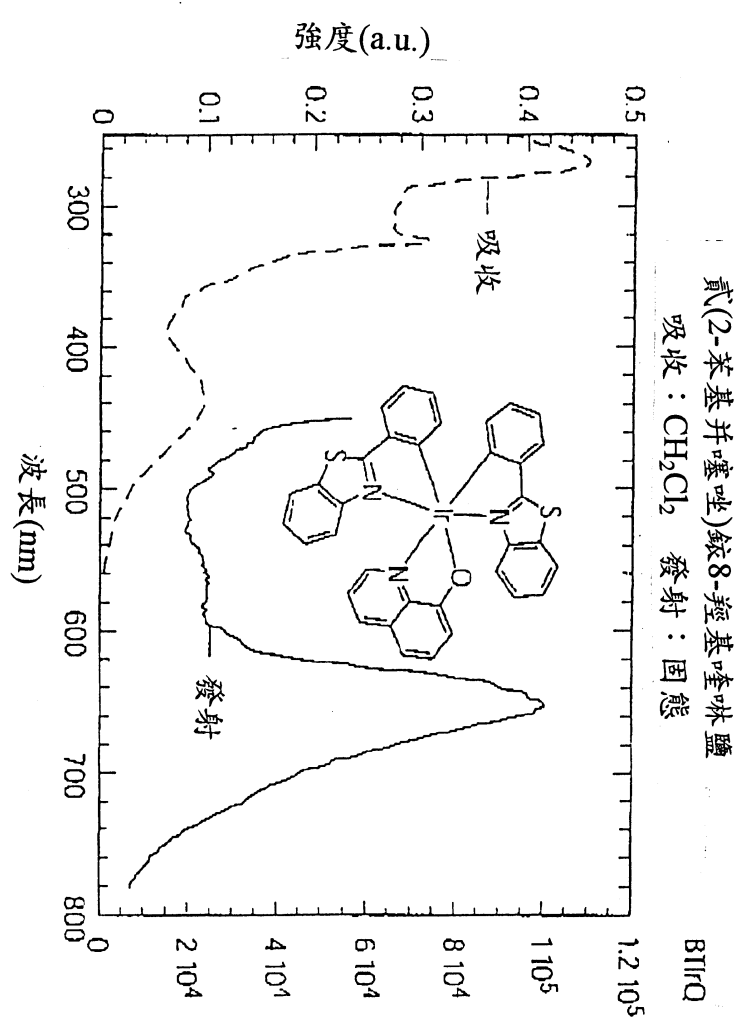


圖 33

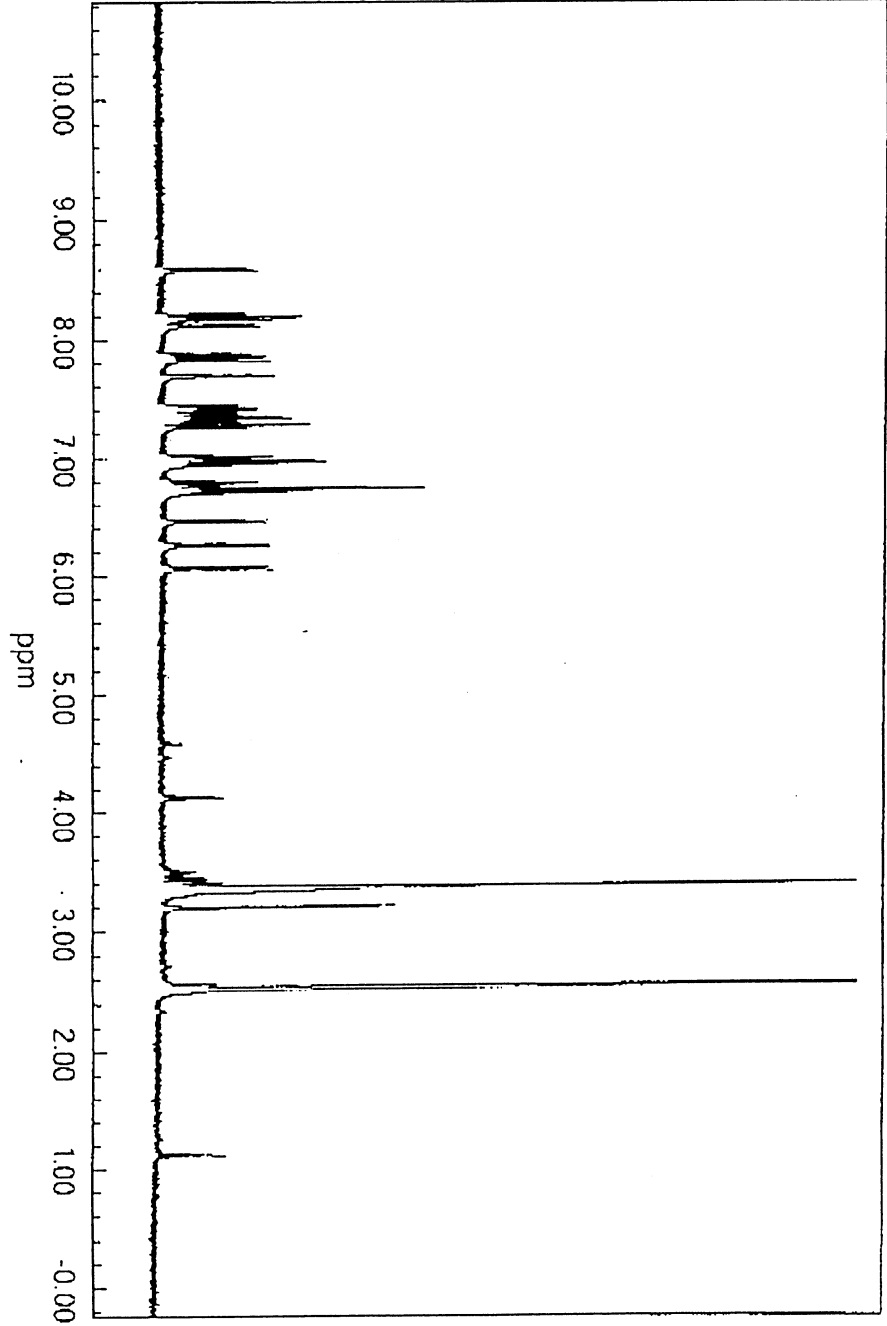


圖 34

貳(2-苯基苯并噻唑)鉍吡啶甲酸鹽
溶液光譜(CH₂Cl₂)

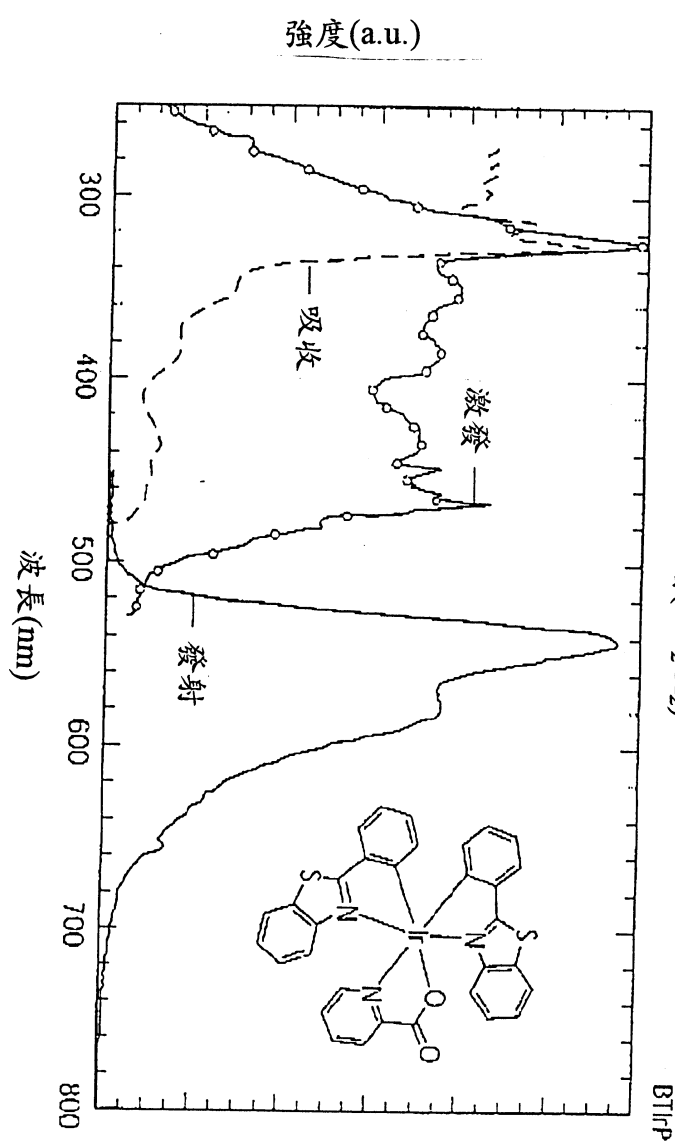


圖 35

貳(2-苯基苯并呋唑)鉍吡啶甲酸鹽
溶液光譜(CH₂Cl₂)

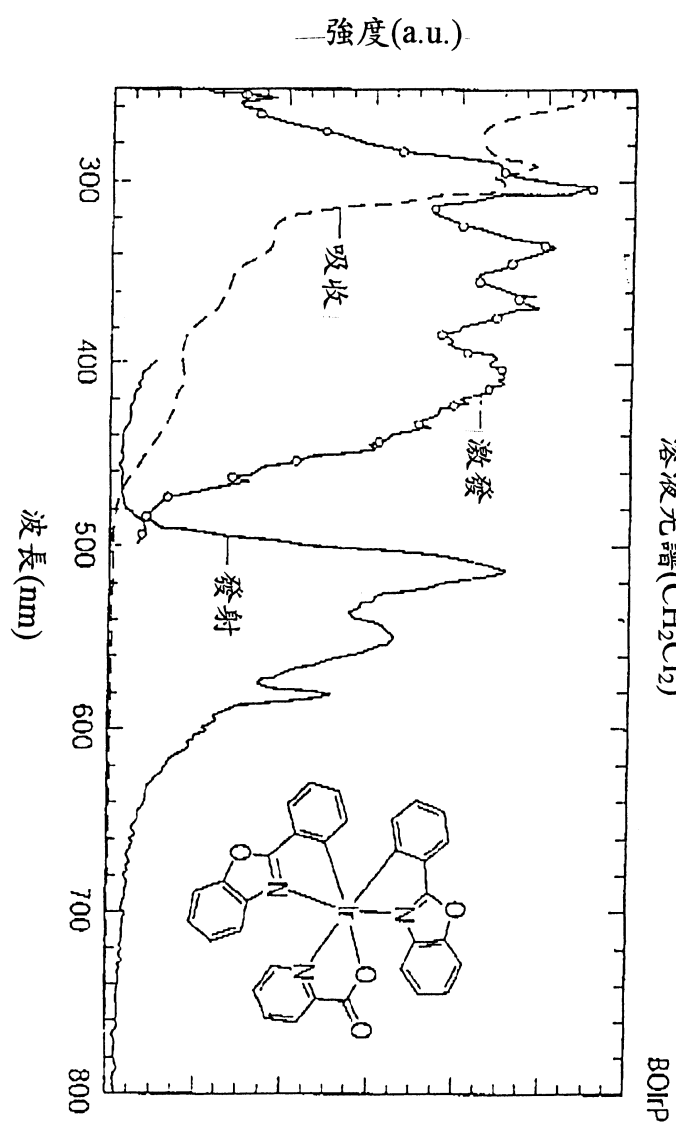


圖 36

具有不同D之btir型錯合物之發射

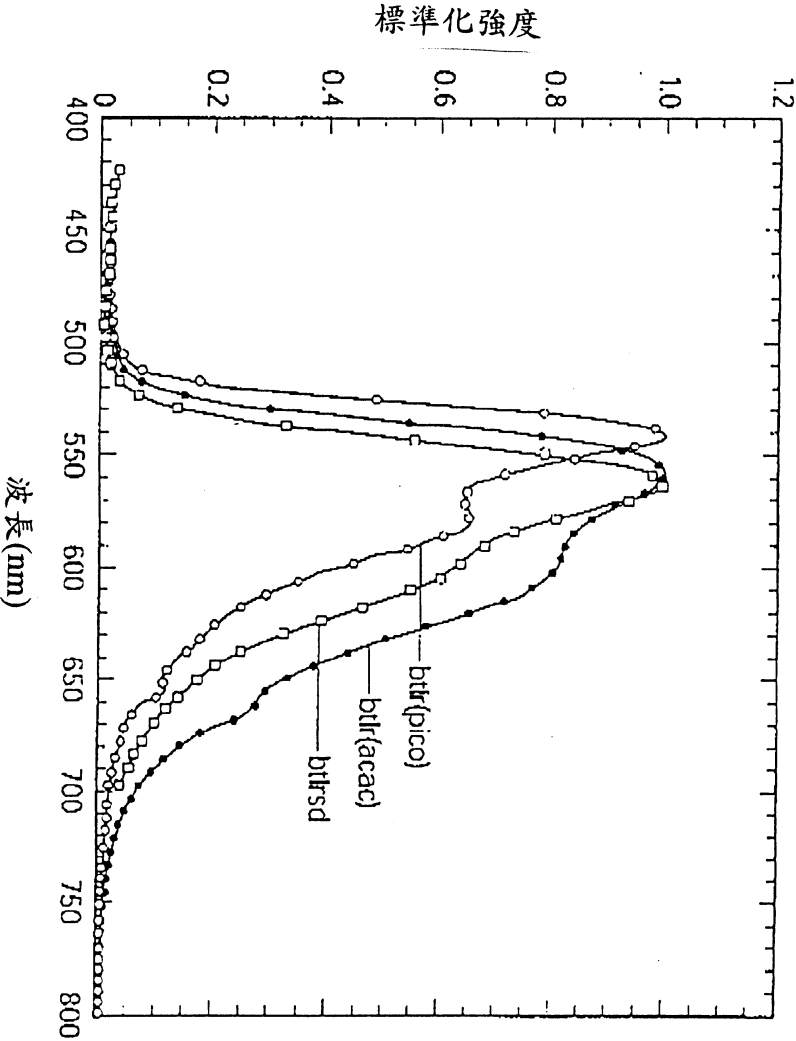


圖 37

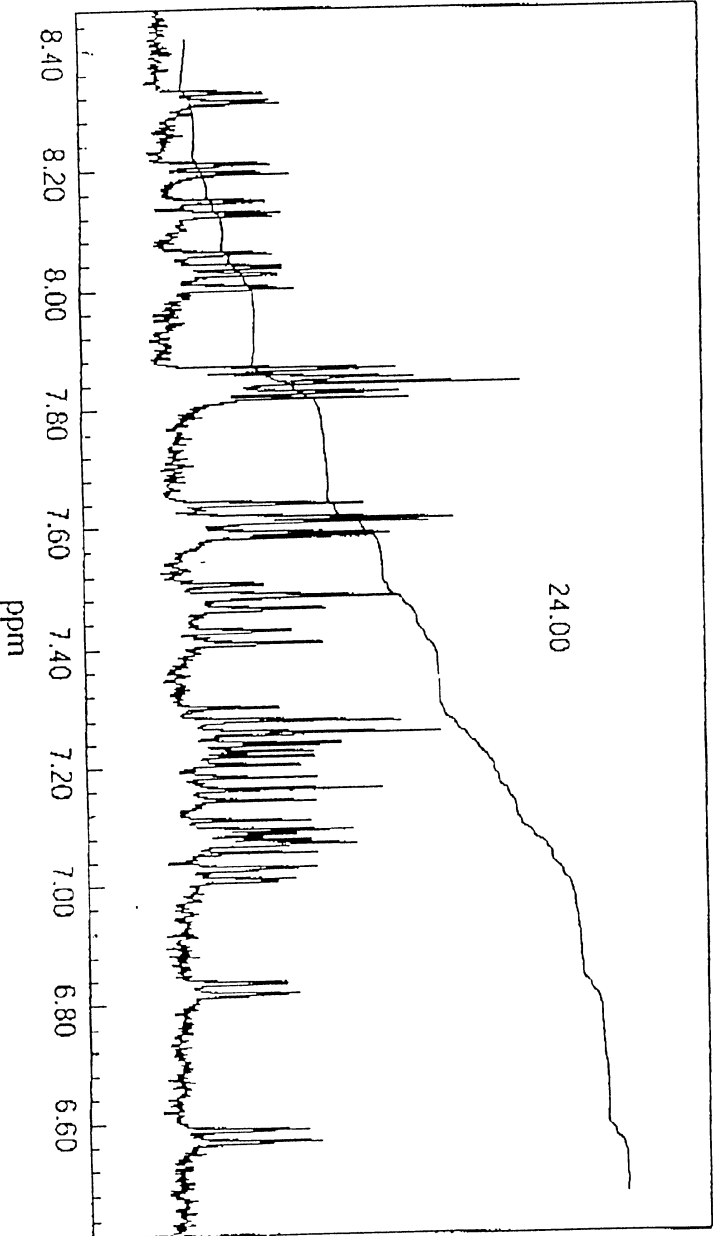
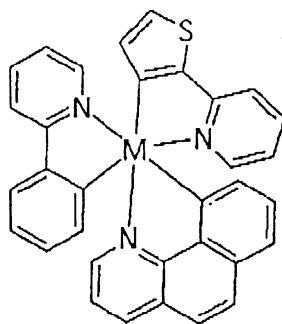


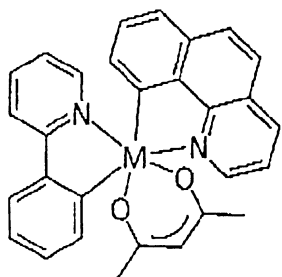
圖 38

LL'L'M

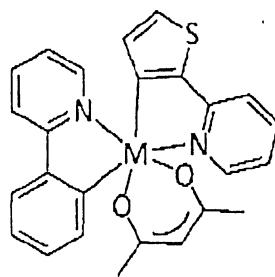


M(ppy)(bq)(thpy)

LL'MX

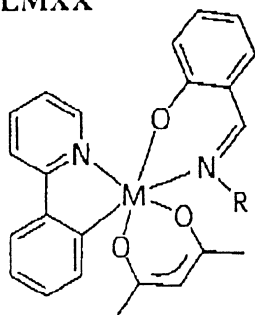


M(ppy)(bq)(acac)



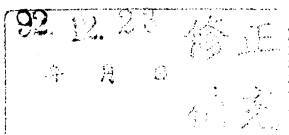
M(ppy)(thpy)(acac)

LMXX'



M(ppy)(sd)(acac)

五、發明說明(1)

I. 發明之領域

本發明係關於式 L_2MX 之有機金屬化合物，其中 L 與 X 為不同之雙牙團配位基，及 M 為金屬，特別是鋇，其合成及在特定主體中作為摻染劑以形成有機發光裝置之發射層之用途。

II 發明之背景

II. A. 一般背景

有機發光裝置(OLEDs)包含許多有機層，其中一層包含可藉由對裝置施加電壓而使之電發光之有機材料，C. W. Tang 等人之 Appl. Phys. Lett. 1987, 51, 913。特定之 OLEDs 已顯示具有作為基於 LCD 之全彩平面顯示器之實際替代技術的足夠亮度、顏色範圍、及操作壽命(S. R. Forrest、P. E. Burrows、與 M. E. Thompson, Laser Focus World, 1995 年 2 月)。由於許多用於此裝置之有機薄膜在可見光譜區域為透明的，其可實現完全新型之顯示光素，其中以垂直堆疊幾何安置紅(R)、綠(G)、與藍(B)發光 OLEDs，以提供簡單之製造方法，及小 R-G-B 光素大小，及大充填係數，國際專利申請案 PCT/US95/15790。

透明 OLED (TOLED)，其表示朝向實現高解析度獨立定址堆疊 R-G-B 光素的重要步驟，報告於國際專利申請案 PC/US97/02681，其中 TOLED 在關閉時具有超過 71% 之透明度，及開啟裝置時由上與下裝置表面發射具高效率之光(達到 1% 量子效率)。此 TOLED 使用透明之銦錫氧化物(ITO)作為電洞注射電極，及以 Mg-Ag-ITO 電極層用於電子注射。

五、發明說明 (3)

light-emitting devices based on electrophosphorescence, Applied Physics Letters, 1999, 75, 4-6)。來自對稱不許可方法之發光已知為磷光。特徵上，磷光在激發後由於低轉移可能性而可持續至多數秒。相對地，螢光源自單線激發之快速衰變。由於此方法發生於同樣對稱之狀態，其非常有效率。

許多種有機材料呈現來自單線激發之螢光。然而，僅非常少被證明其亦有來自三線之有效室溫磷光。因此，在大部份之螢光染中浪費三線狀態所含之能量。然而，如果攪亂三線激態，例如，經由自旋軌道偶合(一般因重金屬原子之存在而引入)，則較易為有效磷光。在此情形，三線激子假裝一些單線特徵且其具有較高之輻射性衰變至基態之機率。事實上，具有這些性質之磷光染料已展示高效率電發光。

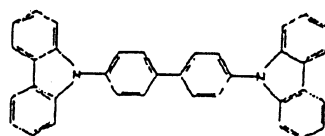
僅有一些有機材料已被證明其顯示來自三線之有效室溫磷光。相對地，許多螢光染料為已知的(C. H. Chen, J. Shi, 與 C. W. Tang, 之 "Recent developments in molecular organic electroluminescent materials", Macromolecular Symposia, 1997, 125, 1-48; U. Brackmann之 Lambdachrome Laser Dyes (Lambda Physik, Gottingen, 1997))，而且在溶液中接近100%之螢光效率並不常見(上列之 C. H. Chen, 1997)。螢光亦不受三線-三線消失影響，其將高激發密度之磷光發射降解(M. A. Baldo等人之 "High efficiency phosphorescent emission from organic electroluminescent

五、發明說明(5)

92.12.23。修正
補充

入雙牙團配位基X之物種XH之直接反應製造。XH可為，例如，乙醯基丙酮、2-吡啶甲酸、或N-甲基柳基苯胺化物，及H表示氫。生成產物具有式 L_2MX ，其可具有雙牙團配位基L、L、與X對M之八面體配置。

式 L_2MX 之生成化合物可在有機發光裝置中作為磷光發射劑。例如，其中 $L=(2\text{-苯基苯并噻唑})$ ， $X=\text{乙醯基丙酮基}$ ，及 $M=\text{Ir}$ 之化合物(此化合物簡稱為BTIr)在4,4'-N,N'-二吡啶聯苯(CBP)中作為摻染劑(至少12質量%之程度)，以在OLED中形成發射層時，顯示12%之量子效率。為了參考，式CBP為



製造 L_2MX 之合成方法可有利地使用其中L本身為螢光但是生成之 L_2MX 為磷光之狀況。其一個特定實例為其中 $L=\text{薰草素-6}$ 。

合成方法利於特別希望特徵之L與X對之組合。

適當地選擇L與X可轉變錯合物 L_2MX 相對 L_3M 之顏色。例如， Ir(ppy)_3 與 $(\text{ppy})_2\text{Ir(acac)}$ 均產生具有510奈米之 λ_{max} 之強烈綠色發射[ppy表示苯基吡啶]。然而，如果X配位基由吡啶甲酸本身而非由乙醯基丙酮形成，則有約15奈米之輕微藍色偏移。

此外，可選擇X使得其相對 L_3M 錯合物具有特定之HOMO

五、發明說明 (14)

位。錯合物可具有 L_3M (其中各配位基 L 物種相同), $LL'L''M$ (其中各配位基物種 L 、 L' 、 L'' 不同), 或 L_2MX 之形式, 其中 X 為單陰離子性雙牙團配位基。通常預期配位基 L 參與發射過程比 X 多。較佳為, M 為第三列過渡金屬, 而且最佳為, M 為 Ir 或 Pt 。本發明係關於 L_3M 之頂點異構物, 其中兩個配位基 L 之雜原子(如氮)為反式組態。在其中 M 以 sp^2 混成碳及配位基之雜原子配位之具體實施例中, 較佳為包含金屬 M 、 sp^2 混成碳及雜原子之環含 5 或 6 個原子。

此外, 本發明係關於過渡金屬物種 M 及雙牙團配位基 L 與 M 之錯合物, 式 L_2MX 化合物, 在有機發光二極體之發射層之用途。較佳具體實施例為主層中之摻染劑式 L_2IrX 化合物, 其中 L 與 X 為不同之雙牙團配位基, 作為有機發光二極體之發射層。

本發明係關於在發光裝置中作為發射劑之有機金屬分子之改良合成。本發明之化合物可依照以下之反應進行



其中

$L_2M(\mu-Cl)_2ML_2$ 為氯橋接二聚物, L 為雙牙團配位基及 M 為如 Ir 之金屬;

XH 為布忍斯特酸, 其反應橋接氯且用以引入雙牙團配位基 X , 其中 XH 可為, 例如, 乙醯基丙酮、2-吡啶甲酸、或 N -甲基柳基苯胺化物。此方法涉及組合 $L_2M(\mu-Cl)_2ML_2$ 氯橋接二聚物與 XH 個體。

L_2MX 具有雙牙團配位基 L 、 L 、與 X 在 M 周圍之大約八面體

五、發明說明 (19)

92.12.23

修正

補充

Vagg 之第 20.4 章 (由第 793 頁起)。

V.A.2. 式 L_2MX 分子之合成

V.A.2.a. 反應圖

式 L_2MX 化合物可依照以下之反應製造



其中

$L_2M(\mu-Cl)_2ML_2$ 為氯橋接二聚物， L 為雙牙團配位基，及 M 為如 Ir 之金屬；

XH 為布忍斯特酸，反應橋接氯且用以引入雙牙團配位基 X ，其中 XH 可為，例如，乙醯基丙酮、六氟乙醯基丙酮、2-吡啶甲酸、或 N -甲基柳基苯胺化物。

L_2MX 具有雙牙團配位基 L 、 L 、與 X 在 M 周圍之大約八面體配置。

V.A.2.b. 實例

$L_2Ir(\mu-Cl)_2IrL_2$ 錯合物依照文獻步驟由 $IrCl_3 \cdot nH_2O$ 及適合之配位基製備 (S. Sprouse, K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, 之 J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 6647-6653；一般之參考資料：G. A. Carlson, 等人之 Inorg. Chem., 1993, 32, 4483；B. Schmid, 等人之 Inorg. Chem., 1993, 33, 9；F. Garces, 等人之 Inorg. Chem., 1988, 27, 3464；M. G. Colombo, 等人之 Inorg. Chem., 1993, 32, 3088；A. Mamo, 等人之 Inorg. Chem., 1997, 36, 5947；S. Serroni, 等人之 J. Am. Chem. Soc., 1994, 116, 9086；A. P. Wilde, 等人之 J. Phys. Chem., 1991, 95, 629；J. H. van Diemen, 等人之

五、發明說明 (20)

92.12.23

Inorg. Chem., 1992, 31, 3518; M. G. Colombo, 等人之 Inorg. Chem., 1994, 33, 545) Ir(3-MeOppy)₃. Ir(acac)₃ (0.57克, 1.17毫莫耳)與3-甲氧基-2-苯基吡啶(1.3克, 7.02毫莫耳)在30毫升之甘油中混合, 而在N₂下加熱至200°C 24小時。生成混合物加入100毫升之1 M HCl。沈澱藉過濾收集, 並且使用CH₂Cl₂作為溶析液, 管注層析術純化, 產生產物如亮黃色固體(0.35克, 40%)。MS (EI): m/z (相對強度)745 (M⁺, 100), 561 (30), 372 (35)。發射光譜為圖7。

tpyIrsd. 氯橋接二聚物(tpyIrCl)₂ (0.07克, 0.06毫莫耳)、亞柳基(0.022克, 0.16毫莫耳)、及Na₂CO₃ (0.02克, 0.09毫莫耳)在10毫升之1,2-二氯乙烷與2毫升之乙醇中混合。混合物在N₂下回流6小時或直到TLC顯示無二聚物。反應然後冷卻且將溶劑蒸發。過量之亞柳基藉由在真空下溫和加熱而去除。殘餘固體再溶於CH₂Cl₂, 而且不溶之無機材料藉過濾去除。將濾液濃縮且使用CH₂Cl₂作為溶析液而管柱層析, 產生產物如亮黃色固體(0.07克, 85%)。MS (EI): m/z (相對強度)663 (M⁺, 75), 529 (100), 332 (35)。發射光譜為圖8及質子NMR光譜為圖9。

thpyIrsd. 以如(tpyIrCl)₂之相同方式處理氯橋接二聚物(thpyIrCl)₂ (0.21克, 0.19毫莫耳)。產率: 0.21克, 84%。MS (EI): m/z (相對強度)647 (M⁺, 100), 513 (30), 486 (15), 434 (20), 324 (25)。發射光譜為圖10及質子NMR光譜為圖11。

五、發明說明 (27)

92.12.23

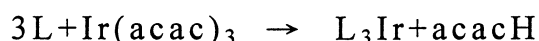
產物。發射光譜為圖 35。

貳(2-苯基苯并噁唑)鉍吡啶甲酸鹽(BOIrP)：0.52毫莫耳(0.064克)之吡啶甲酸加入0.14毫莫耳之2-苯基苯并噁唑鉍氯鹽二聚物(0.18克)於20毫升之二氯甲烷之室溫溶液。混合物在氮下在油浴中加熱至回流過夜(17.5小時)。反應混合物冷卻至室溫，及經真空過濾黃色沈澱。沈澱溶於二氯甲烷且轉移至小瓶中，及將溶劑去除。發射光譜為圖 36。

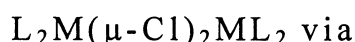
btlr錯合物中不同L'之比較發射光譜為圖 37。

V.A.2.c.優於先行技藝之優點

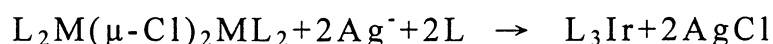
此合成具有優於先行技藝之特定優點。式PtL₃化合物無法不分解而昇華。得到式IrL₃化合物為有問題的。一些配位基完全與Ir(acac)₃反應而產生參錯合物，但是所研究之配位基中超過一半在以下之反應中完全不反應：



一般為30%產率，L=2-苯基吡啶、苯并噻啉、2-噻吩基吡啶
Ir錯合物之較佳路徑為經以下之反應通過氯橋接二聚物

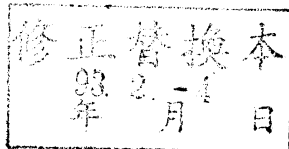
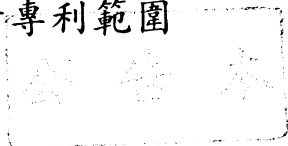


雖然所研究之配位基中低於10%無法完全及以高產率產生Ir二聚物，二聚物成為參錯合物IrL₃之轉化僅對一些配位基之作為有問題的。



已發現非常多種製備磷光錯合物之方法使用氯橋接二聚物製造發射劑。二聚物本身不強烈地發射，推論其乃因為

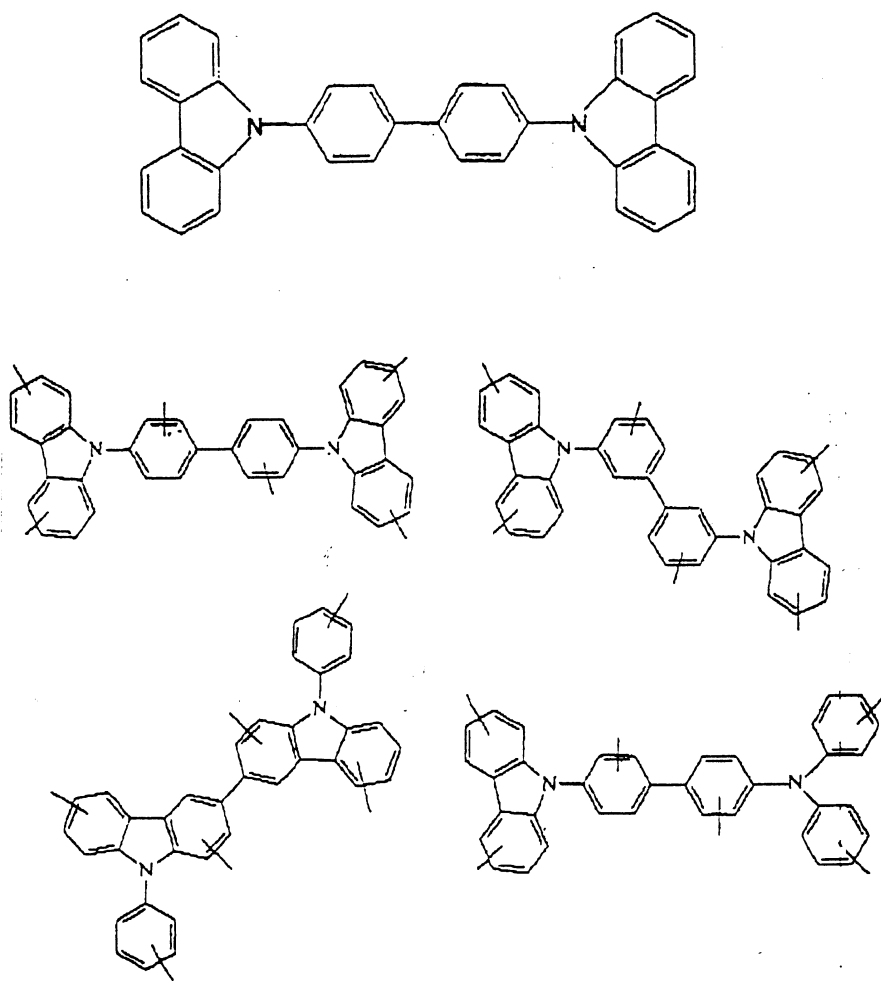
六、申請專利範圍



1. 一種有機發光裝置，其包含發射層，此層包含式 L_2MX 之分子，其中
 L 與 X 為不同之雙牙團配位基，及
 M 為形成八面體錯合物之金屬
 及其中發射層產生在特定波長 λ_{max} 具有最大值之發射。
2. 一種有機發光裝置，其包含發射層，此層包含主體與摻染劑，其中摻染劑包含式 L_2MX 之分子，其中
 L 與 X 為不同之雙牙團配位基，及
 M 為形成八面體錯合物之金屬。
3. 根據申請專利範圍第1項之裝置，其中
 L 選自包括(2-(1-萘基)苯并噁唑)、(2-苯基苯并噁唑)、(2-苯基苯并噻唑)、(2-苯基苯并噻唑)、(7,8-苯并喹啉)、薰草素、(噻吩基吡啶)、苯基吡啶、苯并噻吩基吡啶、3-甲氧基-2-苯基吡啶、噻吩基吡啶、及甲苯基吡啶；
 及 X 選自包括乙醯基丙酮基("acac")、六氟乙醯基丙酮基、亞柳基、吡啶甲羧基、及8-羥基苯并喹啉基。
4. 根據申請專利範圍第1項之裝置，其中 M 為鉍。
5. 根據申請專利範圍第1項之裝置，其中 M 為鉍及其中
 L 選自包括(2-(1-萘基)苯并噁唑)、(2-苯基苯并噁唑)、(2-苯基苯并噻唑)、(2-苯基苯并噻唑)、(7,8-苯并喹啉)、薰草素、(噻吩基吡啶)、苯基吡啶、苯并噻吩基吡啶、3-甲氧基-2-苯基吡啶、噻吩基吡啶、及甲苯基吡啶；
 及 X 選自包括乙醯基丙酮基("acac")、六氟乙醯基丙酮基、亞柳基、吡啶甲羧基、及8-羥基苯并喹啉基。

六、申請專利範圍

6. 根據申請專利範圍第1項之裝置，其中L為螢光及 L_2MX 為磷光。
7. 根據申請專利範圍第2項之裝置，其中主體之有機分子選自包括



其中穿過芳族環所畫之線段標示表示在此環之任何碳原子之選用烷基或芳基取代。

六、申請專利範圍

8. 根據申請專利範圍第2項之裝置，其包含發光層，此層包含 L_2M 部份之分子，其中

L為經 sp^2 碳與雜原子配位於M之單陰離子雙牙團配位基，及

M為形成八面體錯合物之金屬

及其中兩個L配位基之雜原子為反式組態。

9. 根據申請專利範圍第1項之裝置，其中金屬選自包括鐵、鋁、與鉑。

10. 根據申請專利範圍第1項之裝置，其中X功能為捕捉電子或電洞。

11. 根據申請專利範圍第1項之裝置，其中選擇X使得 L_2MX 與 L_3M 之間至少相差15奈米。

12. 根據申請專利範圍第1項之裝置，其中 L_2MX 由 $L_2M(\mu-Cl)_2ML_3$ 製造。

13. 根據申請專利範圍第1項之裝置，其加入大型顯示器、車輛、電腦、電視、印表機、大面積牆壁、戲院或體育場螢幕、告示牌、或信號燈。

14. 一種有機發光裝置，其包含發射層，此層包含式 $LL'L''M$ 之分子，其中

L、L'、與L''為不同之雙牙團配位基，及

M為形成八面體錯合物之金屬，

及其中

$LL'L''M$ 為磷光。

15. 一種有機發光裝置，其包含發射層，此層包含 L_2M 部份

六、申請專利範圍

之分子，其中

L為包含配位於M之氮之雙牙團配位基，及M為形成八面體錯合物之金屬

及其中

兩個L-M鍵之氮彼此為反式組態。

16. 一種式LL'L"M之組合物，其中

L、L'、與L"為配位於M之雙牙團配位基，及M為選自週期表過渡金屬族第三列之金屬，其與L、L'、與L"形成八面體錯合物。

17. 根據申請專利範圍第16項之組合物，其中LL'L"M經磷光機構電發光。

18. 根據申請專利範圍第16項之組合物，其中

各L、L'、與L"包含一個配位於M之氮，及氮為頂點配置。

19. 根據申請專利範圍第16項之組合物，其中

L與L'為雙牙團單陰離子性配位基，其包含配位於M之氮，及L"為雙牙團單陰離子性配位基。

20. 根據申請專利範圍第16項之組合物，其中

L與L'不同且為雙牙團單陰離子性配位基，其經sp²混成碳與雜原子配位於M，及L"為單陰離子性雙牙團配位基。

21. 根據申請專利範圍第16項之組合物，其選自包括銨(III)

參(3-甲氧基-2-苯基吡啶)(Ir(3-MeOppy)₃)、銨(III)貳(甲苯基吡啶)亞柳基鹽(tpyIrsd)、銨(III)貳(噻吩基吡啶)亞

六、申請專利範圍

柳基鹽(thpyIrsd)、銦(III)貳(2-苯基苯并噻唑)亞柳基鹽(btIrsd)、銦(III)貳(7,8-苯并喹啉)乙醯基丙酮鹽(BQIr)、銦(III)貳(7,8-苯并喹啉)六氟乙醯基丙酮鹽(BQIrFA)、銦(III)貳(噻吩基吡啶)乙醯基丙酮鹽(THPIr)、銦(III)貳(苯基吡啶)乙醯基丙酮鹽(PPIr)、銦(III)貳(苯并噻吩基吡啶)乙醯基丙酮鹽(BTPIr)、銦(III)甲苯基吡啶基(tpyIr)、薰草素-6(C6Ir)、吡啶甲酸鹽(PZIrP)、貳(2-(1-萘基)苯并噻唑)乙醯基丙酮鹽(BONIr)、貳(2-苯基苯并噻唑)銦乙醯基丙酮鹽(BTIr)、貳(2-苯基苯并噻唑)銦乙醯基丙酮基(BOIr)、貳(2-苯基苯并噻唑)銦(8-羥基喹啉)(BTIrQ)、貳(2-苯基苯并噻唑)銦吡啶甲酸鹽(BTIrP)與貳(2-苯基苯并噻唑)銦吡啶甲酸鹽(BOIrP)。

22. 一種有機發光裝置，其包含發射層，此層包含 L_2M 部份之分子，其中

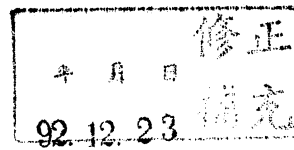
L為經 sp^2 混成碳與雜原子配位於M之雙牙團配位基，及

M為形成八面體錯合物之金屬

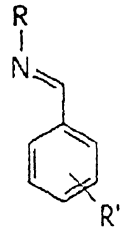
及其中兩個L配位基之雜原子為反式組態。

23. 一種製造根據申請專利範圍第16項之組合物之方法，其包含步驟：組合式 $L_2M(\mu-Cl)_2ML_2$ 之橋接二聚物與布忍斯特酸XH，以製造式 L_2MX 之有機金屬錯合物，其中L與X為單陰離子性雙牙團配位基。

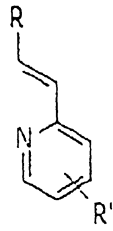
第 089125494 號申請案
中文圖式替換頁(92 年 12 月)



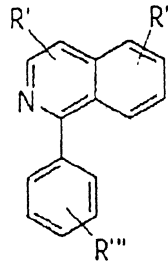
其他之L配位基



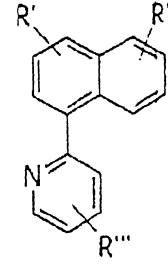
苯基亞胺



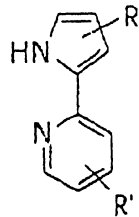
乙烯基吡啶



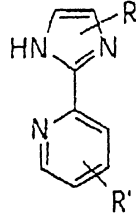
芳基喹啉



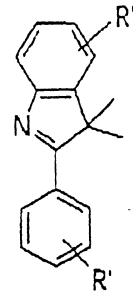
吡啶基萘



吡啶基吡咯

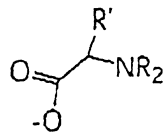


吡啶基咪唑

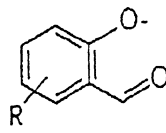


苯基吡咯

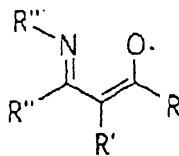
其他之X配位基



胺基酸



柳醛



亞胺基丙酮基

