

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710031699.8

[43] 公开日 2008 年 6 月 18 日

[11] 公开号 CN 101200635A

[22] 申请日 2007.11.27

[21] 申请号 200710031699.8

[71] 申请人 中山大学

地址 510275 广东省广州市新港西路 135 号

[72] 发明人 王 彪 童碧海 方 园 王拴紧
孟跃中

[74] 专利代理机构 广州粤高专利代理有限公司

代理人 陈 卫

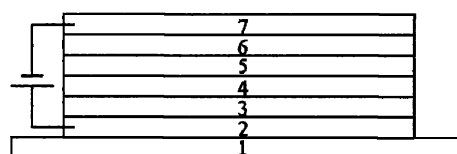
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 2 页

[54] 发明名称

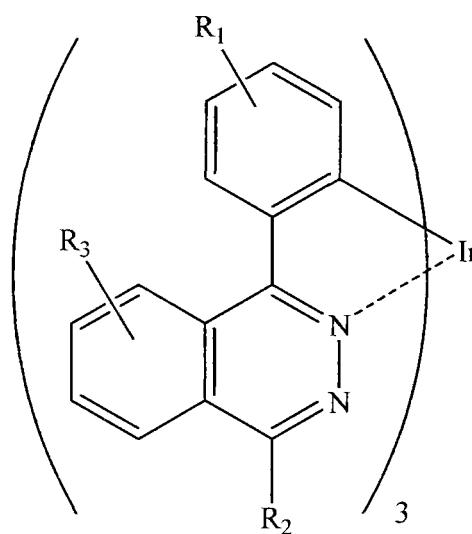
一种磷光铱配合物及其有机电致发光器件

[57] 摘要

本发明公开了一种磷光铱配合物及其有机电致发光器件。本发明的磷光铱配合物，以 1-苯基酞嗪衍生物为配体络合铱金属离子形成，其结构如式 (I)。本发明的磷光铱配合物含有 1-苯基酞嗪基团，不但可调节配体的共轭体系的大小，以获得满意的能量传输效率，发光波长和发光寿命，而且可以此产生一定的空间效应，从而减少配合物发光中心之间的直接作用，减少三重态激子的自淬灭现象，提高材料的发光性能。同时，这类配合物的合成产率高、易于纯化，并且溶解性好，稳定性高，利于蒸镀，可增加成膜性并提高器件的稳定性。采用这种磷光铱配合物制作的电致发光器件有着很高的内外量子产率、发光亮度和稳定性。



1.一种磷光铱配合物，其结构如式（I）：



（ I ）

上述结构式中， R_1 、 R_3 为氢原子、卤素原子、氰基、硝基、酰基、砜基、烷基、取代烷基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、脂肪胺基、芳香胺基、取代硅氧基、取代硅基、芳香基或杂环取代基中的一种， R_1 与 R_3 可以相同也可以不同；

R_2 为卤素原子、氰基、硝基、酰基、砜基、烷基、取代烷基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、脂肪胺基、芳香胺基、取代硅氧基、取代硅基或杂环取代基中的一种。

2.如权利要求 1 所述的磷光铱配合物，其特征在于所述杂环基团为呋喃、噻吩、吡咯、吡啶、吡喃、喹啉、吲哚或咔唑。

3.一种有机电致发光器件，含有多个有机层，其特征在于所述有机层至少有一个层包含权利要求 1 所述的磷光铱配合物。

4.如权利要求 4 所述的有机电致发光器件，其特征在于所述有机层中的发光层或空穴传输层含有权利要求 1 所述的磷光铱配合物。

一种磷光铱配合物及其有机电致发光器件

技术领域

本发明涉及发光材料技术领域，具体的说，涉及一种磷光铱配合物及其制备的有机电致发光器件。

背景技术

有机电致发光材料与器件(organic light emitting diodes, OLED)与其他常见的显示技术相比，具有自主发光、低电压直流驱动、全固化、视角宽、颜色丰富、响应速度快，超薄等一系列的优点。由于其在新一代显示技术中的巨大应用前景，有机电致发光材料与器件引起了科学界和国际知名公司的广泛关注和积极参与。

根据发光原理的不同，有机电致发光材料可以分为荧光材料和磷光材料两大类。根据自旋量子统计理论，单重态激子和三重态激子的形成概率比例是 1: 3，即单重态激子仅占“电子-空穴对”的 25%。普通的荧光发光材料只能利用单重态激子辐射衰减发光，其电致发光的最大量子效率为 25%。但是，磷光材料既能利用单重态激子，又能利用三重态激子，理论上，利用磷光材料制作的 OLED 内量子效率可达 100%。以 Os、Ru、Pd、Pt、Ir 和 Au 这些具有 d^6 特征的重金属原子为中心的有机金属配位化合物，由于自旋轨道耦合，系间窜跃几率增大，导致禁阻的磷光能够发射。这些重金属原子本身的原子跃迁并不发光，但它们能量最低的激发态通常是三重态的金属到配体的

能量转移($^3\text{MLCT}$), 使磷光寿命大大缩短($<100\mu\text{s}$)。强的自旋轨道耦合使系间窜跃的几率大大提高($>99\%$), 使激发单重态和三重态混合在一起, 这样化合物的单重态和三重态激子都可以导致磷光发射, 得到很高的磷光效率。由于这类配合物具有金属到配体电荷转移($^3\text{MLCT}$)或基于配体激发 $^3(\pi-\pi)$ 发光的特点, 其发光颜色可由改变配体的结构而进行调节。通过选取适当的配位基, 可得到从蓝色、绿色直到红色的发光材料。

1998 年, 美国普林斯顿大学的 Forrest 研究组在 Nature 杂志上报道了发红光的 Pt 的配合物 PtOEP, 由此掀起了磷光材料用于电致发光器件的热潮(M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, et al, Nature, 1998, 395, 151)。其中铱配合物近年来受到人们极大的关注。典型的例子有 $\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ 、 $(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 以及发蓝光的 Firppy 等。如用苯基吡啶的铱配合物作为发光体的发光器件外量子效率可达 15.4%。同时这些配合物具有较高的稳定性, 一般可承受 300°C 以上的高温。近年来的研究表明, 这类配合物存在着极大的发展潜力和应用前景, 已成为 OLED 领域的最热门的研究方面。这些配合物一般通过掺杂在主体分子中制成发光器件。如何设计合适的配合物以缩短三重态激子的寿命、改善主客体材料的相容性从而提高发光效率、改良发光品质, 仍是当前亟待解决的关键问题。减少三重态激子的自淬灭现象, 提高效率、亮度和延长器件的使用寿命也可通过对配体的设计和改造而实现。而发光波长和配合物的结构更是有着直接的关系。目前所采用的配体主要为吡啶等少数几种氮杂环的衍生物。虽然通过对其结构的修

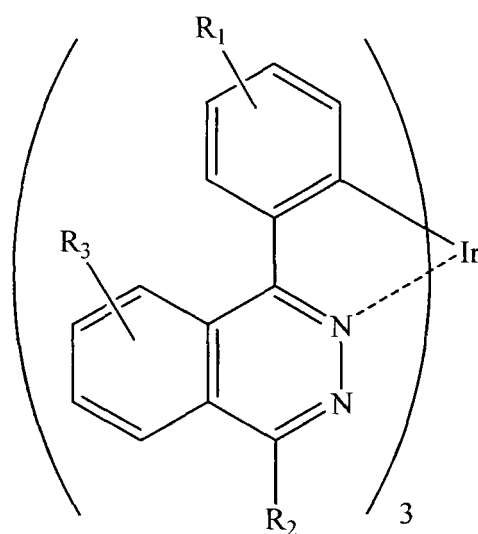
饰, 已使发光性能得到了明显的改善, 但仍需在新结构的配合物的设计、合成上做更多的工作。

发明内容

本发明的目的在于克服现有技术存在的不足, 提供一种发光性能良好的磷光铱配合物。

本发明的另一个目的是提供利用上述磷光铱配合物制备的有机电致发光器件。

本发明的磷光铱配合物, 以 1-苯基酞嗪衍生物为配体络合铱金属离子形成, 其结构如式 (I):



(I)

上述结构式中, R_1 、 R_3 可以是氢原子、卤素原子、氰基、硝基、酰基、砜基、烷基、取代烷基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、脂肪胺基、芳香胺基、取代硅氧基、取代硅基、芳香基或杂环取代基中的一种, R_1 与 R_3 可以相同也可以不同。

R_2 可以是卤素原子、氰基、硝基、酰基、砜基、烷基、取代烷基、

烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、脂肪胺基、芳香胺基、取代硅氧基、取代硅基或杂环取代基中的一种；

在上述磷光铱配合物中，所述杂环基团优选呋喃、噻吩、吡咯、吡啶、吡喃、喹啉、吲哚或咔唑。

在上述磷光铱配合物中，优选的化合物为： R_1 、 R_2 均为咔唑； R_3 为烷基、异烷基、烷氧基、硝基、氰基、卤素原子、三氟甲基、芳香基或杂环取代基中的一种。

上述磷光铱配合物的制备方法，包括如下步骤：（1）带有 1-苯基酞嗪基团的配体的合成；（2）配体与三价铱金属离子所形成的金属配合物的合成。制备过程均在常压下进行。本发明所述的铱配合物类材料主要用于制作有机电致磷光器件。

本发明的有机电致发光器件包括位于电极之间的多个有机层，有机层至少有一个层包含上述的磷光铱配合物。上述磷光铱配合物一般设置在有机层中的发光层或空穴传输层或同时在这两层中。有机电致发光器件的制作方法是现有技术中很成熟的方法。

与现有技术相比，本发明具有以下有益效果：

本发明的磷光铱配合物含有 1-苯基酞嗪基团，不但可调节配体的共轭体系的大小，以获得满意的能量传输效率，发光波长和发光寿命，而且可以此产生一定的空间效应，从而减少配合物发光中心之间的直接作用，减少三重态激子的自淬灭现象，提高材料的发光性能。同时，这类配合物的合成产率高、易于纯化，并且溶解性好，稳定性高，利于蒸镀，可增加成膜性并提高器件的稳定性。采用这种磷光铱配合物

制作的电致发光器件有着很高的内外量子产率、发光亮度和稳定性。

附图说明

图 1 为本发明的电致发光器件结构示意图；

图 2 为实施例 1 的磷光铱配合物在二氯甲烷溶液中的紫外可见吸收(UV-Vis)光谱，光致发光(PL)光谱和电致发光(EL)光谱；

图 3 为实施例 1 的电致发光器件的电流密度/发光亮度—电压曲线图。

具体实施方式

实施例 1

1.配体的合成

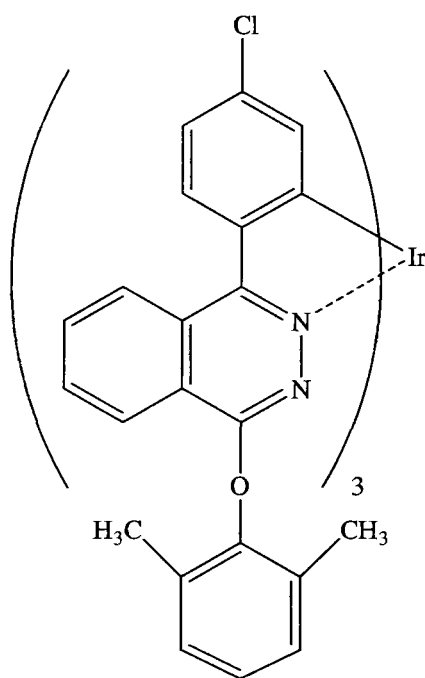
将邻(对氯苯甲酰)苯甲酸 12.2g(50mmol)和 2.5g(50mmol)水合肼加入 250ml 烧瓶中，加入 150ml 乙醇，加热回流 6h 后有白色晶体析出，冷却至室温，过滤并用乙醇重结晶两次，得到二氮杂萘酮。取 5g 二氮杂萘酮，然后放入 250ml 烧瓶中，并加入 10ml POCl_3 和 150ml CHCl_3 ，反应回流 6h，然后倒入水中处理后得到 4-氯-1-氯苯基酞嗪。

将上述化合物 5.7g、2,6-二甲基苯酚 2.7g、5.4g K_2CO_3 、75ml DMAc 加入 150ml 烧瓶中于 140°C 反应 2 小时，萃取结晶后得到配体。

2.配合物的合成

将上述制得的配体 1.4g(4mmol)溶于乙二醇乙醚：水(体积比 12:4)的溶液中，然后加入 0.35g(1mmol) $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，氮气保护， 80°C 下

反应 12h。反应液冷却室温后过滤，滤出物依次用水、乙醇、正己烷洗涤，再以二氯甲烷为洗脱剂硅胶柱层析分离，得到磷光铱配合物，结构式如式（II）。



（II）

式（II）的磷光铱配合物在二氯甲烷溶液中的紫外可见吸收(UV-Vis)光谱，光致发光(PL)光谱和电致发光(EL)光谱如图2所示。

3.器件的制作

本发明的铱配合物作为发光层的器件可包括：1.玻璃衬底层；2.导电玻璃层(ITO)；3.空穴传输层为聚(3,4-二氧乙基噻吩)/聚(对苯乙烯磺酸)(PEDOT/PSS)；4.发光层为磷光铱配合物掺杂 4,4'-N,N'-二咔唑-联苯(CBP)和聚乙烯基咔唑(PVK)；5.以 TPBi (1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazol-2-yl)-benzene)为空穴限制层；6.钡金属层；7.阴极层铝，如图1所示。

电致发光器件的制作方法为：在无水氮气保护或高真空条件下，在经过清洗的导电玻璃(ITO)衬底上依次蒸镀或涂膜 ITO / PEDOT: PSS(50nm) / 11.5 重量 % 铱配合物 + 11.5 重量 % PVK + 77 重量 % CBP(55nm) / TPBi(30nm) / Ba(4nm) / Al(120nm)。所得有机电致发光器件可以得到发光波长位于 597nm 的电致磷光，在直流电压驱动下可以获得 20.2% 的最大发光外量子效率，亮度也可达 5870 cd / m²。电致发光器件的电流密度/发光亮度—电压曲线图如图 3。

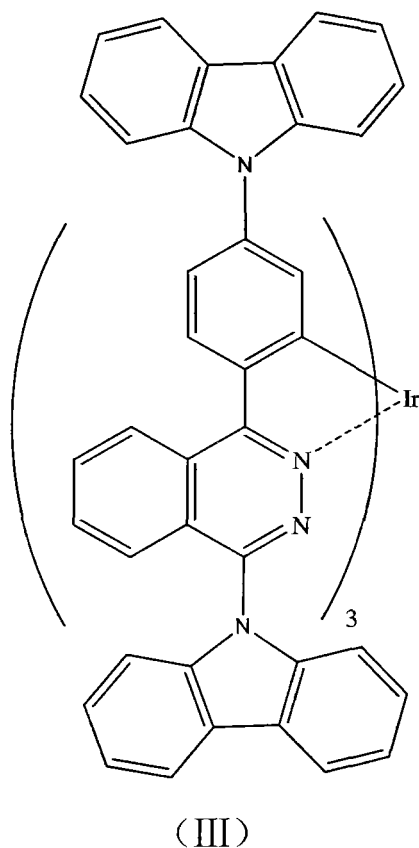
实施例 2

1. 配体的合成

将 4-氯-1-氯苯基酞嗪 2.63g(10mmol)、吡啶 5g(30mmol)、13.8g (100mmol) K₂CO₃、催化剂为 1mol% Pd(OAc)₂ 及 2mol% P(*t*-Bu)₃、75ml 二甲苯作为溶剂加入 150ml 烧瓶中于 120℃ 反应 10 小时，结束反应后真空抽干溶剂，过硅胶层析柱然后重结晶得到配体。

2. 配合物的合成

将上述制得的配体 3.57g(4mmol)溶于乙二醇乙醚: 水(体积比 12: 4)的溶液中，然后加入 0.35g(1mmol) IrCl₃·3H₂O，氮气保护，80℃ 下反应 12h。反应液冷却室温后过滤，滤出物依次用水、乙醇、正己烷洗涤，再以二氯甲烷为洗脱剂硅胶柱层析分离，得到磷光铱配合物，结构式如式 (III)。



实施例 3

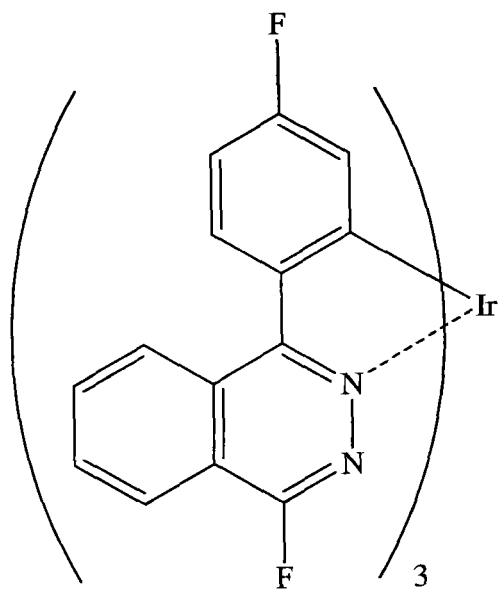
1.配体的合成

将 4-氯-1-氯苯基酞 2.63g(10mmol)、氟化钾 2.9g(50mmol)、100ml 环丁砜作为溶剂加入 150ml 烧瓶中先于 150℃ 反应 1 小时，再在 175℃ 反应 12 小时，结束反应后真空抽干溶剂，过硅胶层析柱然后重结晶得到配体。

2.配合物的合成

将上述制得的配体 0.92g(4mmol)溶于乙二醇乙醚:水(体积比 12:4)的溶液中，然后加入 0.35g(1mmol)IrCl₃·3H₂O，氮气保护，80℃ 下反应 12h。反应液冷却室温后过滤，滤出物依次用水、乙醇、正己烷洗涤，再以二氯甲烷为洗脱剂硅胶柱层析分离，得到磷光铱配合物，

结构式如式 (IV)。



(IV)

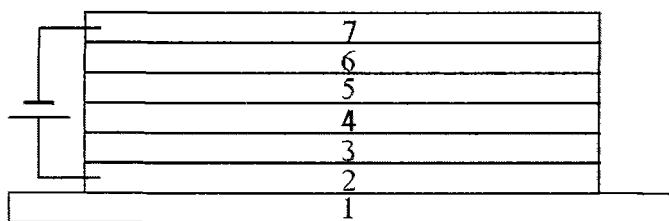


图 1

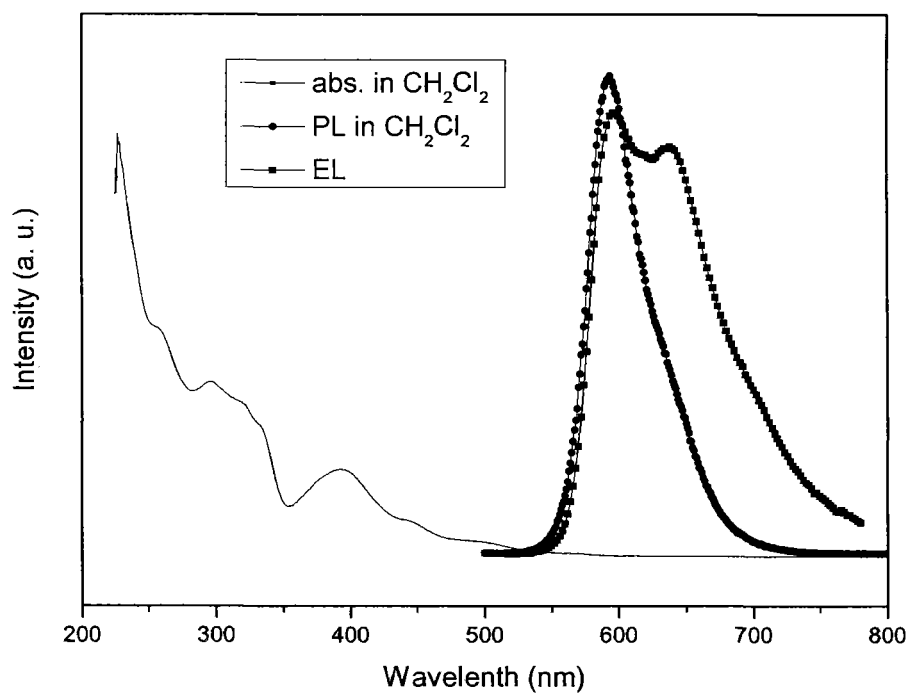


图 2

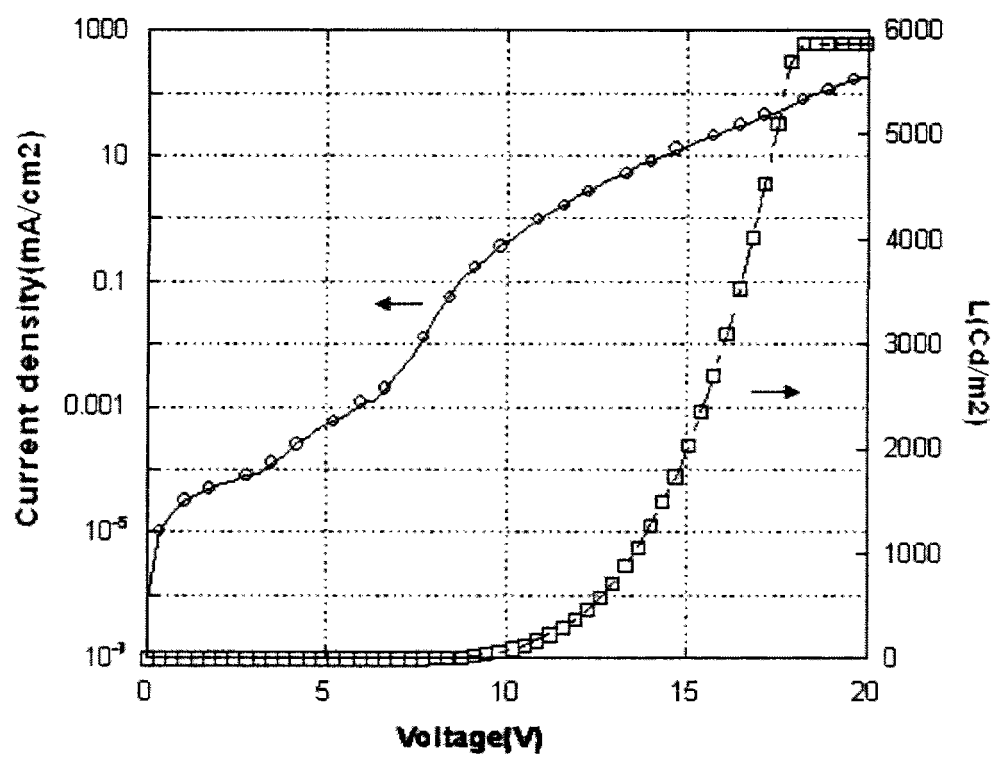


图 3