

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 51/50 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/56 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580022201.0

[45] 授权公告日 2009年5月13日

[11] 授权公告号 CN 100487943C

[22] 申请日 2005.4.18

[21] 申请号 200580022201.0

[30] 优先权

[32] 2004.4.30 [33] US [31] 10/835,481

[86] 国际申请 PCT/CN2005/000522 2005.4.18

[87] 国际公布 WO2005/107332 英 2005.11.10

[85] 进入国家阶段日期 2006.12.30

[73] 专利权人 香港大学

地址 中国香港薄扶林道

[72] 发明人 支志明 陈兆聪

[56] 参考文献

EP0869701A2 1998.10.7

JP2002-100479A 2002.4.5

US2002/0055015A1 2002.5.9

US2002/0134984A1 2002.9.26

CN1477911A 2004.2.25

Di- and Trivalent Dinuclear Samarium Complexes Supported by Pyrrole-Based Tetradentate Schiff Bases. Christian D. Bé rubé et al. Organometallics, Vol. 22 No. 3. 2002

审查员 刘军

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘 锴 林 森

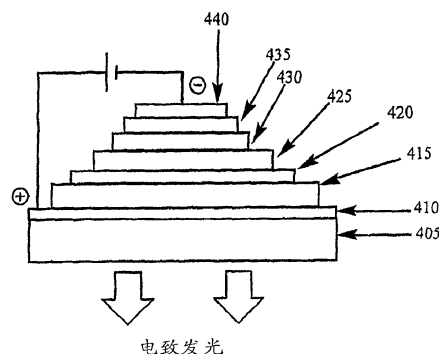
权利要求书 5 页 说明书 31 页 附图 16 页

[54] 发明名称

有机发光器件

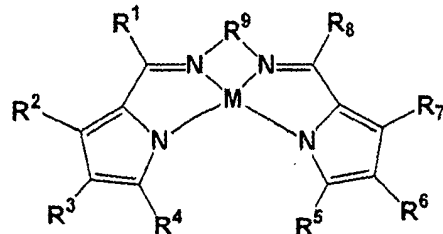
[57] 摘要

本发明公开了式(I)、(II)、(III)或(IV)、或者其几何异构体的电致发磷光有机金属络合物,其含有两个二齿 NN-型配体、或两个 NO-型配体、或四齿 NNNN-型配体或四齿 NOON-型配体,和过渡金属。这些电致发磷光的材料可应用于有机发光器件(OLED),包括红-橙-或黄-光 OLED。

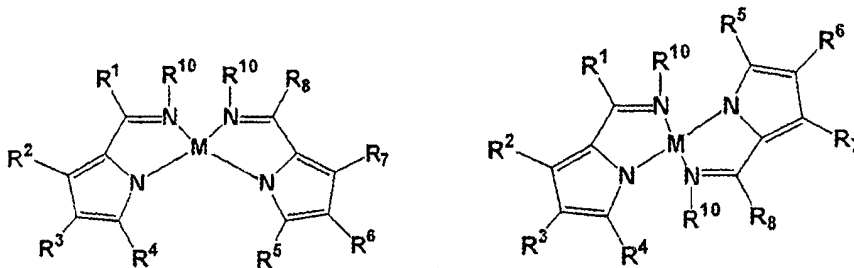


本发明中OLED的示意图

1、一种异质结构的有机发光器件，其包含至少一个含有至少一种主体材料和至少一种掺杂络合物的发光层，其中发光层为升华、真空沉积、气相沉积或旋涂的层，以及掺杂络合物为：



(I)



或

顺-

反-

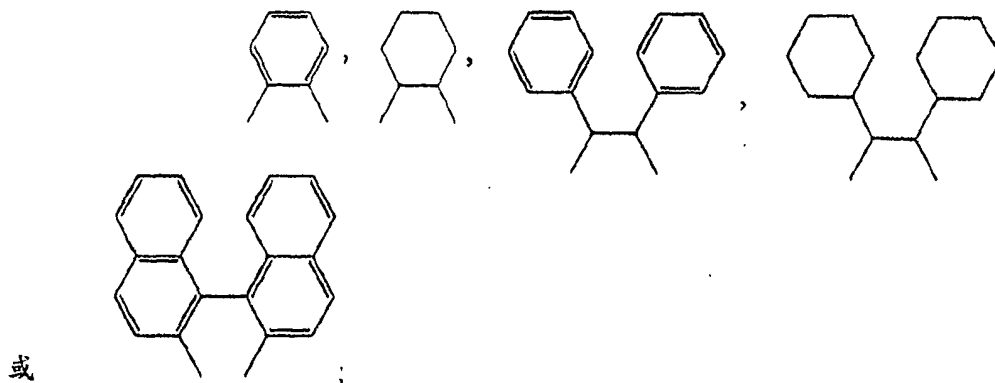
(II)

或其混合物，其中

M为选自于Ni、Pd或Pt的过渡金属；

$R^1 \sim R^8$ 中的每一个独立地为-H、-OH、-NH<sub>2</sub>、-卤素、-CN、-NO<sub>2</sub>、-R<sup>11</sup>、-OR<sup>12</sup>、NHR<sup>12</sup>、或-N(R<sup>12</sup>)<sub>2</sub>；

$R^9$ 为-(C(R<sup>13</sup>)<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-、



每个  $R^{10}$  独立地为 -H、 $-(C_1 \sim C_6)$  烷基、-苯基、-萘基、-卤素、或 -CN;

$R^{11}$  为  $-(C_1 \sim C_6)$  烷基、-苯基、或-萘基，其每一个均为未取代的或者由一个或多个  $-(C_1 \sim C_6)$  烷基、-苯基、或-萘基取代的;

$R^{12}$  如上对  $R^{11}$  的定义;

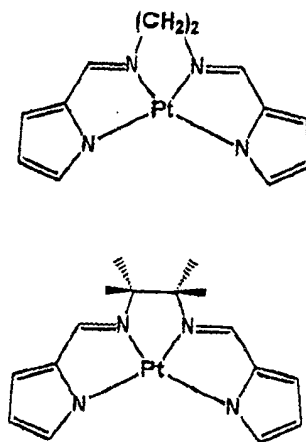
$R^{13}$  如上对  $R^1$  的定义;

$n$  为整数 1 ~ 6。

2、权利要求 1 的异质结构的有机发光器件，其中 M 为 Pt。

3、权利要求 2 的异质结构的有机发光器件，其具有结构 I 或 II。

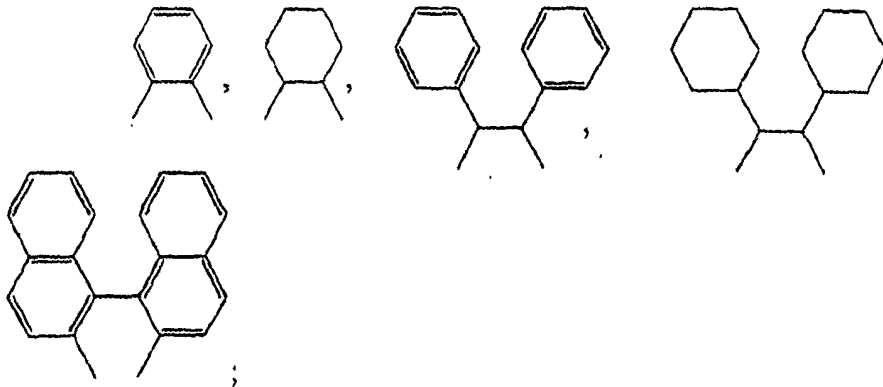
4、权利要求 3 的异质结构的有机发光器件，其中掺杂络合物选自于下列化合物:





$R^1 \sim R^8$  中的每一个独立地为-H、-OH、-NH<sub>2</sub>、-卤素、-CN、  
-NO<sub>2</sub>、-R<sup>11</sup>、-OR<sup>12</sup>、NHR<sup>12</sup>、或-N(R<sup>12</sup>)<sub>2</sub>;

$R^9$  为-(C(R<sup>13</sup>)<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-



每个  $R^{10}$  独立地为-H、-(C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>)烷基、-苯基、-萘基、-卤素、  
或-CN;

$R^{11}$  为-(C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>)烷基、-苯基、或-萘基，其每一个为未取代的或  
者由一个或多个-(C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>)烷基、-苯基、或-萘基取代的;

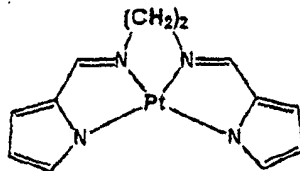
$R^{12}$  如上对  $R^{11}$  的定义;

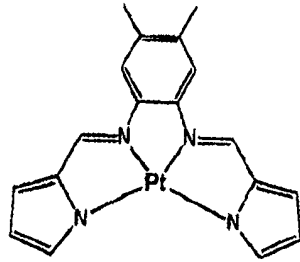
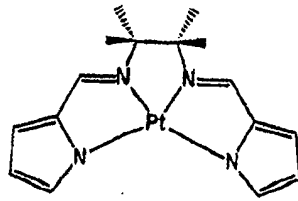
$R^{13}$  如上对  $R^1$  的定义;

$n$  为整数 1 - 6。

9、权利要求 8 的方法，其中 M 为 Pt。

10、权利要求 9 的方法，其中发光层中的掺杂络合物选自于下  
列化合物:





或其混合物。

11、权利要求 8 的方法，其中发光层包含基于主体材料重量为 0.5-8.0wt% 的掺杂络合物。

12、权利要求 8 的方法，其中发光层包含显示可见色彩的电致发光的掺杂络合物。

13、权利要求 12 的方法，其中发光层包含显示红色或橙色的电致发光的掺杂络合物。

## 有机发光器件

### 发明领域

本发明涉及高效率的有机发光器件(OLED)，其包含作为电致发磷光发射体的过渡金属络合物，其中该过渡金属络合物、或其几何异构体，包含两个二齿 NN-型配体、或两个二齿 NO 型配体、或四齿 NNNN 型配体、或四齿 NOON 型配体和过渡金属原子。本发明还涉及制备薄膜 OLED 的方法和它们的应用如用于液晶显示器、等离子体平板显示器和发光二极管。

### 发明背景

有机发光器件(OLED)正应用作为下一代平板显示器(FPD)、液晶显示器(LCD)、和等离子体显示板(PDP)。这是由它们有利的性能带来的，这些性能包括重量轻、视频响应快和能耗低。所以，显示电致发光的有机金属化合物对于电致发磷光的应用来说特别有吸引力，因为可以同时改变配体结构和中心金属原子，由此使用这些化合物来改进器件的性能。

有机发光器件(OLED)是一种当施加电流时发光的能量转换器件。多层 OLED 通常由空穴和电子注入层、空穴和电子传输层、发光层、金属氧化物层和金属电极组成。在发光层中使用有机小分子和聚合物由于它们在全彩色大尺寸平板显示器中的潜在前途而吸引了大量的关注。Tang 和 VanSlyke 首次公开了可以通过真空沉积法将有机小分子制成薄膜，由此形成多层有机发光器件(OLED)(参见 Tang 等人, Appl. Phys. Lett. 51:913(1987))。

为了改进 OLED 的性能，已对有机小分子进行了研究。通常，使用荧光和磷光材料作为 OLED 发光层中的发光体。由于电致发光器件的发光层中形成了单谱线激子而从荧光化合物中发出光。US 6,310,360 公开了：在电致发光器件的发光层中空穴和电子复合之后，理论上形成了 25% 的单谱线激子和 75% 的三谱线激子。单谱线激子将它们的能量转移到单谱线激发态，而三谱线激子将它们的能量转移到三谱线激发态。多数有机小分子显示荧光；因此，仅仅利用 25% 所生成的激子

导致器件的外部效率较低。

与荧光化合物不同的是，University of Southern California 的 Thompson 等人和 Princeton University 的 Forrest 等人共同报道了一系列具有不同颜色发光的高效磷光铱络合物(参见 US 专利 No.6,515,298 B2; US 专利申请公报 NO.20020182441 A1; Lamansky 等人, J. Am. Chem. Soc., 123:4304(2001); 和 Xie 等人, Adv. Mat., 13:1245(2001))。Che 等人也证实了使用利用各种金属中心如铂(II)、铜(I)、金(I)、和铟(II)的有机金属络合物作为 OLED 发光体(参见 US 专利申请公报 No.23205707A1; US 专利申请公报 No.22179885A1; Y. Y. Lin 等人, Chem. Eur. J., 9:1263(2003); Lu 等人, Chem. Commun., 206(2002); Ma 等人, New J. Chem., 263(1999); Ma 等人, Appl. Phys. Lett., 74:1361(1999); Ho 等人, Chem. Commun., 2101(1998); 和 Ma 等人, Chem. Commun., 2491(1998))。

已研究各种发光化合物、尤其是发红光的化合物作为多种器件结构中的活性发光体。US 专利 No.6,048,630 公开了基于磷光 Pt(OEP)络合物(H<sub>2</sub>OEP = 辛基乙基卟啉)的 OLED, 其发射饱和的红色电致发光。Thompson 和 Forrest 等人报道了高效( $\eta_{\text{ext}} = 7.0 \pm 0.5\%$ )的红色磷光材料(双(2-(2'-苯并[4,5-a]噻吩基)吡啶-N,C<sup>3</sup>)铱(乙酰丙酮化合物)[Btp2Ir(acac)])(参见 Adachi 等人, Appl. Phys. Lett., 78:1622(2001))。另外, 也报道了使用铕络合物作为 OLED 中的红色发光掺杂剂(Eu(TTA)<sub>3</sub>phen, TTA = 噻吩甲酰三氟丙酮; phen = 1,10-菲咯啉), 其显示灵敏(sharp)的红色电致发光(参见 Adachi 等人, J. Appl. Phys., 87:8049,(2000))。

开发用于 OLED 的高效红色磷光发光体方面的努力在转向针对全彩色平板显示器应用。虽然已获得了显著的进展, 但是商业化之前仍必须面对诸如稳定性优化和 OLED 效率的挑战。因此, 特别期望开发出磷光材料, 其显示可见光区域中的电致发光(EL), 具有高效率 and 良好稳定性。

## 发明概述

本发明的主要目的是, 提供含有发光层的有机发光器件(OLED), 其使用至少一种掺杂络合物作为电致发磷光的发光体。该器件应显示



低的接通电压、高亮度、高效率、和期望的色彩。

本发明的另一目的是，提供一种 OLED 结构体，其使用了含有至少一种电致发磷光的掺杂络合物和至少一种主体材料(host material)的发光层。

又另一目的是，提供了通过在不同外加电压下改变发光层中掺杂络合物浓度来发出期望的颜色的 OLED。其与所选掺杂络合物的效率相关，该掺杂络合物可以以较低浓度水平用于 OLED。

一种实施方式中，本发明涉及一种异质结构的有机发光器件，其包括：

基材，其上放置第一电极；

空穴传输层；

至少一个发光层，其包含至少一种主体材料和至少一种掺杂络合物，该掺杂络合物、或者其几何异构体包含至少一种与两个二齿 NN-型配体、或两个二齿 NO-型配体、或四齿 NNNN-型配体、或四齿 NOON-型配体配位的过渡金属；

空穴阻隔层；

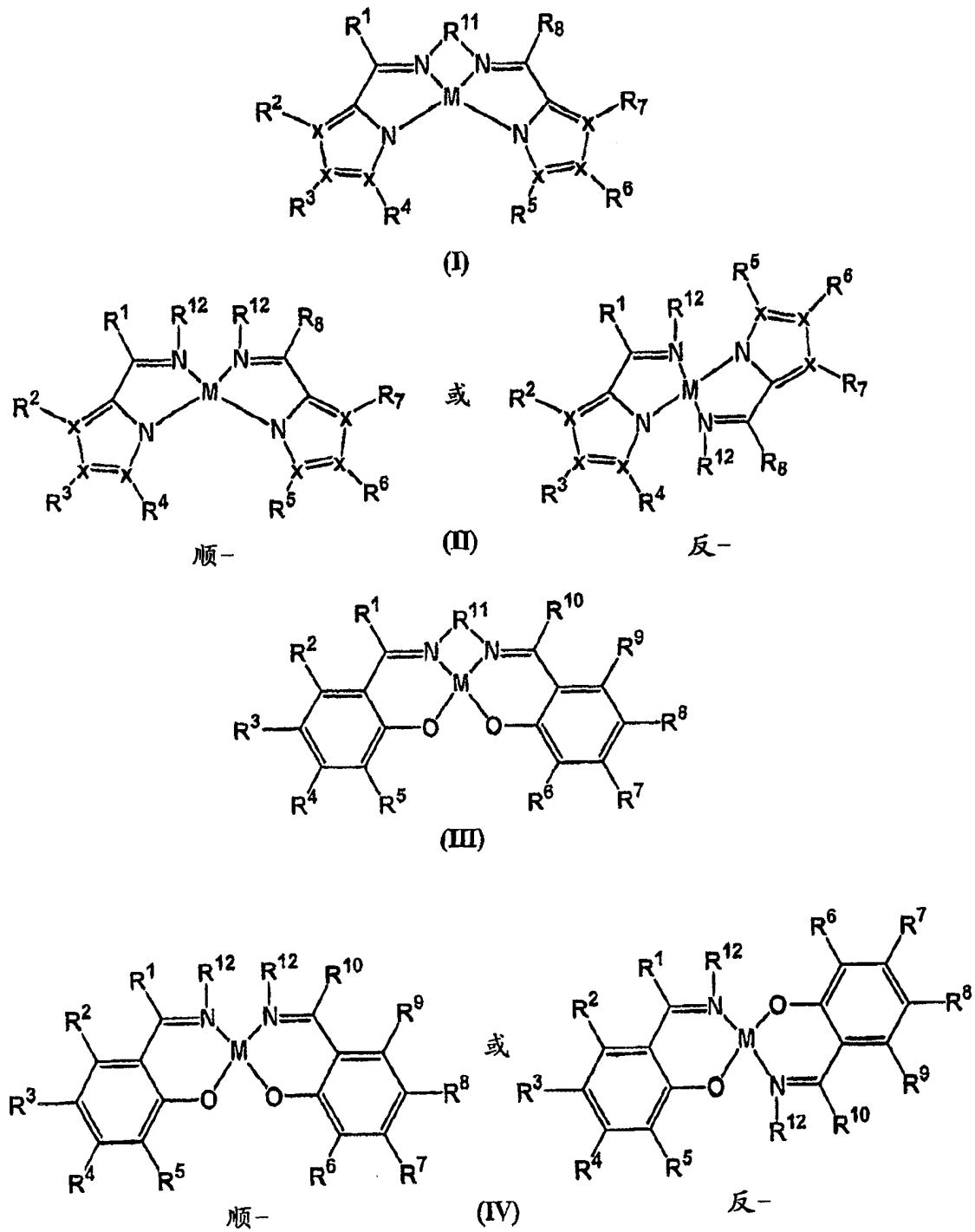
电子传输层；

电荷注入层；和

第二电极，使空穴传输层、发光层、空穴阻隔层、电子传输层和电荷注入层夹在第一和第二电极之间。

优选实施方式中，本发明涉及包括含有至少一种过渡金属络合物的发光层的 OLED。该过渡金属络合物、或者其几何异构体含有两个二齿 NN-型配体、或两个二齿 NO-型配体、或四齿 NNNN-型配体、或四齿 NOON-型配体和过渡金属，其作为电致发磷光掺杂络合物。

优选实施方式中，本发明涉及一种异质结构的 OLED，其包含一种或多种下列分子式的掺杂络合物：

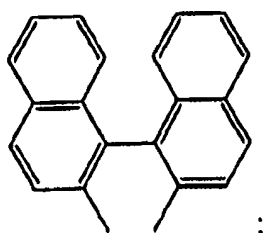
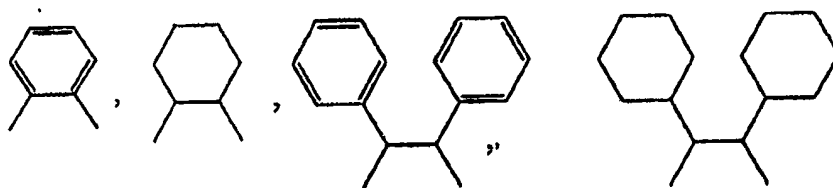


或其混合物，其中

M 为选自于 Ni、Pd 和 Pt 的过渡金属；

R<sup>1</sup> ~ R<sup>10</sup> 中的每一个独立地为 -H、-OH、-NH<sub>2</sub>、-卤素、-CN、-NO<sub>2</sub>、  
-R<sup>13</sup>、-OR<sup>14</sup>、NHR<sup>14</sup>、或 -N(R<sup>14</sup>)<sub>2</sub>；

R<sub>11</sub> 为 -(C(R<sup>15</sup>)<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-、



或

每个  $R^{12}$  独立地为 -H、 $-(C_1 \sim C_6)$  烷基、-苯基、-萘基、-卤素、或 -CN； $R^{13}$  为  $-(C_1 \sim C_6)$  烷基、-苯基、或 -萘基，其每一个均为未取代的或者由一个或多个  $-(C_1 \sim C_6)$  烷基、-苯基、或 -萘基取代的；

$R^{14}$  如上对  $R^{13}$  的定义；

$R^{15}$  如上对  $R^1$  的定义；

x 独立地为碳或氮原子；和

n 为整数 1~6。

另一实施方式中，本发明涉及一种用于制备异质结构的有机发光器件的方法，该发光器件发黄色、橙色或红色光。该方法包括步骤：

提供基材，在其上设置第一电极；

在第一电极之上提供空穴传输层；

在空穴传输层之上形成发光层，该发光层包含至少一种主体材料和至少一种掺杂络合物，该掺杂络合物、或者其几何异构体包含至少一种与两个二齿 NN-型配体、或两个二齿 NO-型配体、或四齿 NNNN-型配体、或四齿 NOON-型配体配位的过渡金属；

在发光层之上提供空穴阻隔层；

在空穴阻隔层之上提供电子传输层；

在电子传输层之上提供电荷注入层；

在电荷注入层之上提供第二电极。

在本发明的优选实施方式中，包括、但并不限于包含用于产生红色、橙色或黄色电致发光的异质结构的 OLED；该器件含有阳极(ITO 玻璃物质)、空穴传输层(N,N'-二苯基-N,N'-双(2-萘)联苯胺( $\beta$ -NPB))、

含有主体材料(4,4'-双(咔唑-9-基)联苯(CBP))和电致发磷光的掺杂络合物(如本文中式 I、II、III 或 IV 所示)、空穴阻隔层(2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BCP))、电子传输层(三(8-羟基喹啉合)铝( $\text{Alq}_3$ ))、电荷注入层(氟化锂)和阴极(金属铝)。

更优选地,当施加电流时,利用了如本文中式 I、II、III 或 IV 所示电致发磷光的掺杂络合物的 OLED 证实发红色、橙色或黄色光。

依据本发明,可以将高效 OLED 应用于电子平板显示器、信号灯显示板或光源的领域。

#### 附图说明

图 1 掺杂络合物 1 在  $\text{CH}_3\text{CN}$  中的吸收、激发和发射光谱

图 2 掺杂络合物 2 在  $\text{CH}_3\text{CN}$  中的吸收、激发和发射光谱

图 3 掺杂络合物 4 在  $\text{CH}_3\text{CN}$  中的吸收、激发和发射光谱

图 4 本发明中 OLED 的示意图

图 5 8V 下不同掺杂浓度下具有 4.0wt% 掺杂剂 1 的 OLED A 的 EL 光谱

图 6 不同外加电压下具有 4.0wt% 掺杂剂 1 的 OLED A 的 EL 光谱

图 7 具有 4.0wt% 掺杂剂 1 的 OLED A 的 V-I-B 曲线

图 8 具有 4.0wt% 掺杂剂 1 的 OLED A 的外部量子效率和发光效率

图 9 8V 下不同掺杂浓度下具有 5wt% 掺杂剂 2 的 OLED B 的 EL 光谱

图 10 不同外加电压下具有 5wt% 掺杂剂 2 的 OLED B 的 EL 光谱

图 11 具有 5wt% 掺杂剂 2 的 OLED B 的 V-I-B 曲线

图 12 具有 5.0wt% 掺杂剂 2 的 OLED B 的外部量子效率和发光效率

图 13 8V 下不同掺杂浓度下具有 3wt% 掺杂剂 19 的 OLED C 的 EL 光谱

图 14 不同外加电压下具有 3wt% 掺杂剂 19 的 OLED C 的 EL 光谱

图 15 具有 3wt% 掺杂剂 19 的 OLED C 的 V-I-B 曲线

图 16 具有 3wt% 掺杂剂 19 的 OLED C 的外部量子效率和发光效率

图 17 8V 下不同掺杂浓度下具有 4wt% 掺杂剂 51 的 OLED D 的 EL

## 光谱

图 18 不同外加电压下具有 4wt% 掺杂剂 51 的 OLED D 的 EL 光谱

图 19 具有 4wt% 掺杂剂 51 的 OLED D 的 V-I-B 曲线

图 20 具有 4wt% 掺杂剂 51 的 OLED D 的外部量子效率和发光效率

图 21 8V 下不同掺杂浓度下具有 1.5wt% 掺杂剂 99 的 OLED E 的 EL 光谱

图 22 不同外加电压下具有 1.5wt% 掺杂剂 99 的 OLED E 的 EL 光谱

图 23 具有 1.5wt% 掺杂剂 99 的 OLED E 的 V-I-B 曲线

图 24 具有 1.5wt% 掺杂剂 99 的 OLED E 的外部量子效率和发光效率

图 25 8V 下不同掺杂浓度下具有 1.6wt% 掺杂剂 104 的 OLED F 的 EL 光谱

图 26 在不同外加电压下具有 1.6wt% 掺杂剂 104 的 OLED F 的 EL 光谱

图 27 具有 1.6wt% 掺杂剂 104 的 OLED F 的 V-I-B 曲线

图 28 具有 1.6wt% 掺杂剂 104 的 OLED F 的外部量子效率和发光效率

## 发明详述

下面给出了用于描述本发明的一些定义：

如本文中所使用的那样，短语“二齿 NN-型配体”表示含有亚胺基与吡咯基、吡唑基、咪唑基或三唑基的分子，该配体通过这些基团中的氮原子与金属配位。

如本文中所使用的那样，短语“二齿 NO-型配体”表示含有亚胺基和苯氧基的分子，该配体通过这些基团中的氮原子和氧原子与金属配位。

如本文中所使用的那样，短语“四齿 NNNN-型配体”表示含有两个亚胺基与两个吡咯基、两个吡唑基、两个咪唑基或两个三唑基的分子，该配体通过这些基团中的氮原子与金属配位。

如本文中所使用的那样，短语“四齿 NOON-型配体”表示含有两

个亚胺基与两个苯氧基的分子，该配体通过这些基团中的氮原子和氧原子与金属配位。

如本文中所使用的那样，短语“发光器件”表示对电流呈现不对称阻抗的结构。通常，当正向偏置时，这类器件能使电流在一个方向上更容易地流动。但是，在本发明的一些器件中，大量的电流可以在反向偏置态下流动，以及产生光。

本发明涉及一种含有发光层的异质结构的 OLED，其中该发光层包含至少一种主体材料和至少一种发光材料。优选地，该发光材料为掺杂络合物、或者其几何异构体，其包含与两个二齿 NN-型配体、或两个二齿 NO-型配体、或四齿 NNNN-型配体、或四齿 NOON-型配体配位的过渡金属。该掺杂络合物可以以单体、二聚体、低聚物、或其混合物形式存在。

一种实施方案中，本发明涉及一种异质结构的有机发光器件，其包括：

基材，其上放置第一电极；

空穴传输层；

至少一个发光层，其包含至少一种主体材料和至少一种掺杂络合物，该掺杂络合物、或者其几何异构体包含至少一种与两个二齿 NN-型配体、或两个二齿 NO-型配体、或四齿 NNNN-型配体、或四齿 NOON-型配体配位的过渡金属；

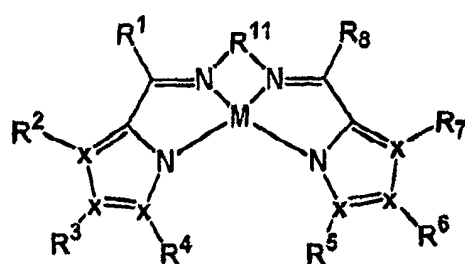
空穴阻隔层；

电子传输层；

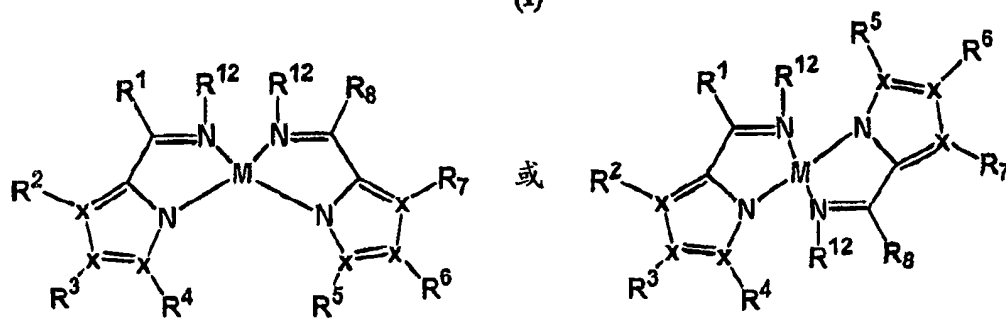
电荷注入层；和

第二电极，使空穴传输层、发光层、空穴阻隔层、电子传输层和电荷注入层夹在第一和第二电极之间。

优选地，该发光材料为掺杂络合物、或者其几何异构体，其含有两个二齿 NN-型配体、或两个二齿 NO-型配体、或四齿 NNNN-型配体、或四齿 NOON-型配体和过渡金属原子。更优选地，该发光材料包括下列式的掺杂络合物：



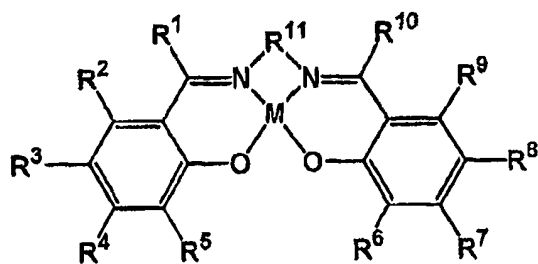
(I)



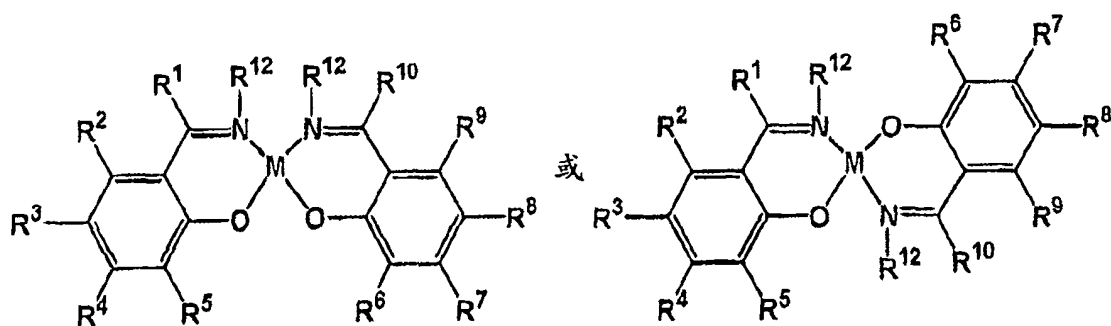
顺-

(II)

反-



(III)



顺-

(IV)

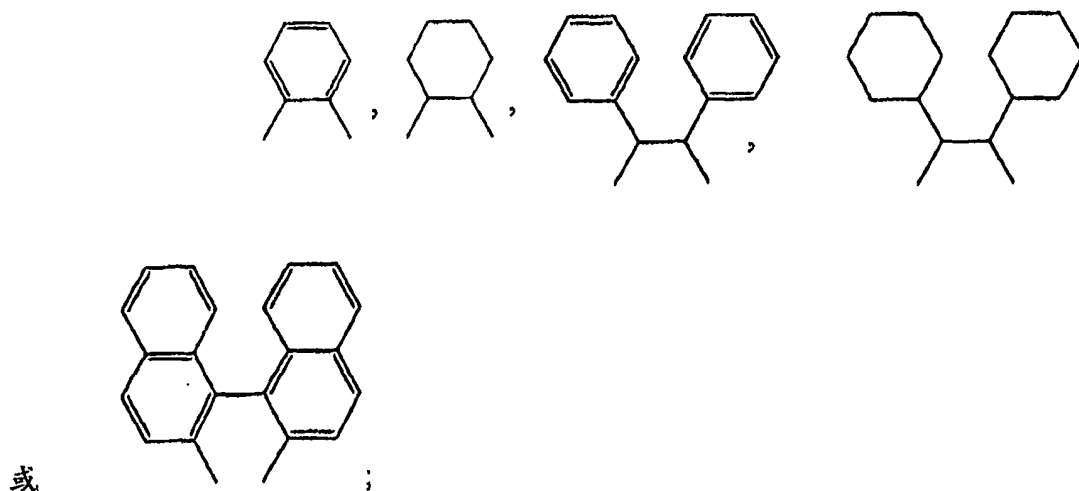
反-

或其混合物，其中

M 为选自于 Ni、Pd 和 Pt 的过渡金属；

$R^1 \sim R^{10}$  中的每一个独立地为 -H、-OH、-NH<sub>2</sub>、-卤素、-CN、-NO<sub>2</sub>、  
-R<sup>13</sup>、-OR<sup>14</sup>、NHR<sup>14</sup>、或 -N(R<sup>14</sup>)<sub>2</sub>；

R<sub>11</sub> 为 -(C(R<sup>15</sup>)<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-、



每个  $R^{12}$  独立地为  $-H$ 、 $-(C_1 \sim C_6)$  烷基、-苯基、-萘基、-卤素、或  $-CN$ ；  
 $R^{13}$  为  $-(C_1 \sim C_6)$  烷基、-苯基、或-萘基，其每一个均为未取代的或者由一个或多个  $-(C_1 \sim C_6)$  烷基、-苯基、或-萘基取代的；

$R^{14}$  如上对  $R^{13}$  的定义；

$R^{15}$  如上对  $R^1$  的定义；

$x$  独立地为碳或氮原子；和

$n$  为整数 1 ~ 6。

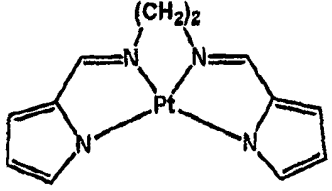
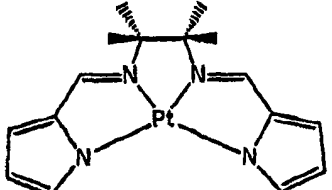
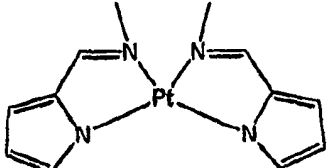
一些实施方式中，式(I)、(II)、(III)或(IV)化合物可以含有为电子给体的  $R^1 \sim R^{10}$  基团。电子给体基团的非限定性实例为胺(包括  $-N(R^{14})_2$ ) 和  $-OR^{14}$ 。

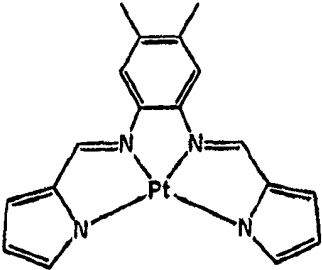
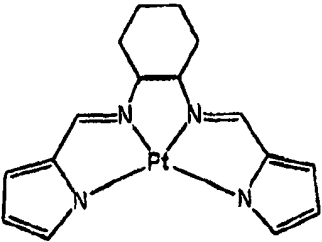
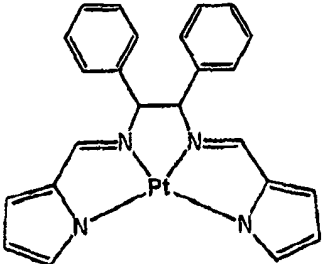
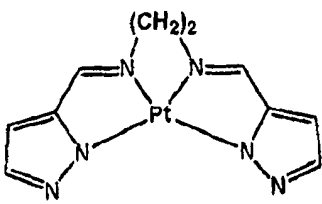
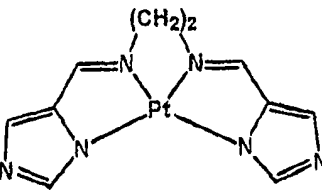
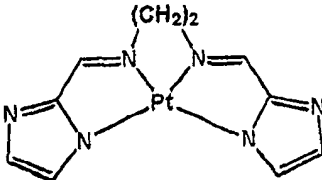
一些实施方式中，式(I)、(II)、(III)或(IV)化合物可以含有为电子受体的  $R^1 \sim R^{10}$  基团。电子受体基团的非限定性实例包括  $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-NO_2$ 、 $-C(O)(C_1-C_6)$ 、 $-C(O)O(C_1-C_6)$ 、 $-SCN$ 、 $-SO_3F$  和  $-CN$ 。

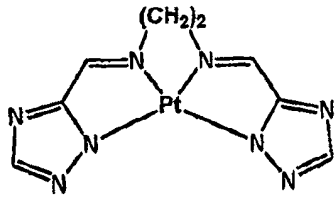
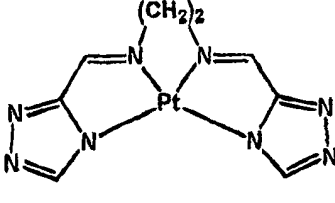
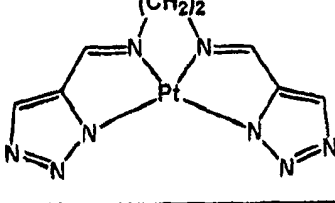
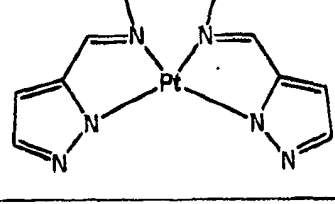
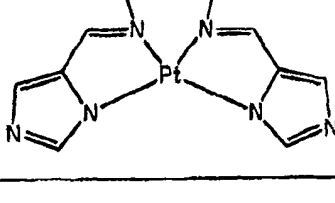
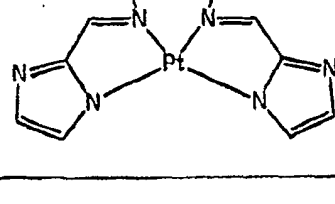
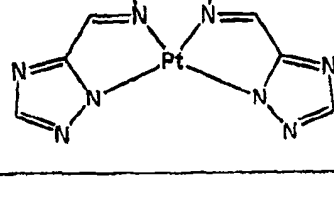
一些式(I)和(II)的示意性实例和示例性化合物列于下面表 1 中：

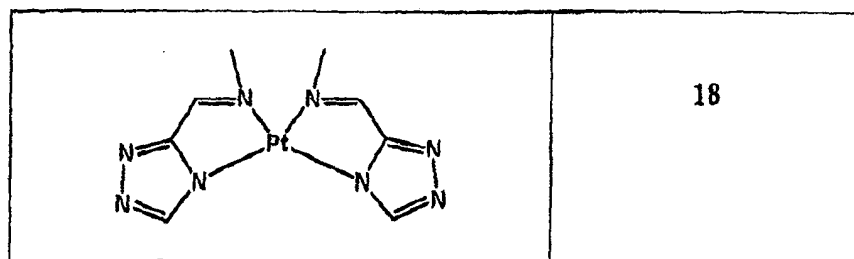


表 1

结构	掺杂络合物
	1
	2
	3

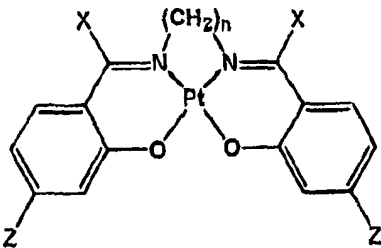
	4
	5
	6
	8
	9
	10

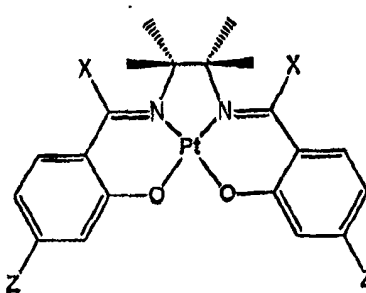
	11
	12
	13
	14
	15
	16
	17

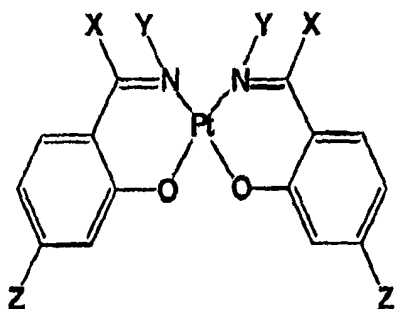


一些式(III)和(IV)的示意性实例和示例性化合物列于下面表 2 中:

表 2

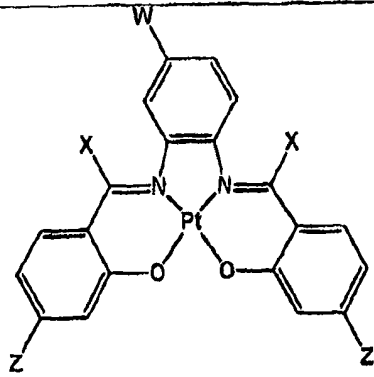
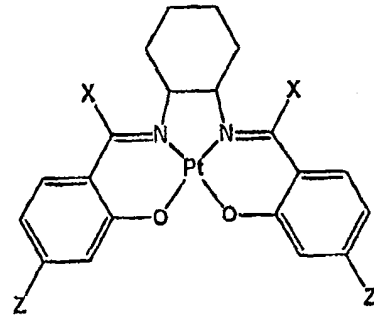
结构	掺杂络合物
	19: $n = 2, X = H, Z = H$
	20: $n = 2, X = H, Z = Cl$
	21: $n = 2, X = H, Z = Br$
	22: $n = 2, X = H, Z = F$
	23: $n = 2, X = H, Z = I$
	24: $n = 2, X = H, Z = CH_3$
	25: $n = 2, X = H, Z = \text{叔丁基}$
	26: $n = 2, X = H, Z = NO_2$
	27: $n = 3, X = H, Z = H$
	28: $n = 3, X = H, Z = Cl$
	29: $n = 3, X = H, Z = Br$
	30: $n = 3, X = H, Z = F$
	31: $n = 3, X = H, Z = I$
	32: $n = 3, X = H, Z = CH_3$
	33: $n = 3, X = H, Z = \text{叔丁基}$
	34: $n = 3, X = H, Z = NO_2$
	35: $n = 2, X = CH_3, Z = H$
	36: $n = 2, X = CH_3, Z = Cl$
	37: $n = 2, X = CH_3, Z = Br$
	38: $n = 2, X = CH_3, Z = F$
	39: $n = 2, X = CH_3, Z = I$
	40: $n = 2, X = CH_3, Z = CH_3$
	41: $n = 2, X = CH_3, Z = \text{叔丁基}$
	42: $n = 2, X = CH_3, Z = NO_2$
	43: $n = 3, X = CH_3, Z = H$
	44: $n = 3, X = CH_3, Z = Cl$
	45: $n = 3, X = CH_3, Z = Br$
	46: $n = 3, X = CH_3, Z = F$
	47: $n = 3, X = CH_3, Z = I$
	48: $n = 3, X = CH_3, Z = CH_3$
	49: $n = 3, X = CH_3, Z = \text{叔丁基}$

	50: $n = 3, X = CH_3, Z = NO_2$
	51: $X = H, Z = H$
	52: $X = H, Z = Cl$
	53: $X = H, Z = Br$
	54: $X = H, Z = F$
	55: $X = H, Z = I$
	56: $X = H, Z = CH_3$
	57: $X = H, Z = \text{叔丁基}$
	58: $X = H, Z = NO_2$
	59: $X = CH_3, Z = H$
	60: $X = CH_3, Z = Cl$
	61: $X = CH_3, Z = Br$
	62: $X = CH_3, Z = F$
	63: $X = CH_3, Z = I$
	64: $X = CH_3, Z = CH_3$
	65: $X = CH_3, Z = \text{叔丁基}$
	66: $X = CH_3, Z = NO_2$
	67: $X = H, Y = CH_3, Z = H$
	68: $X = H, Y = CH_3, Z = Cl$
	69: $X = H, Y = CH_3, Z = Br$
	70: $X = H, Y = CH_3, Z = F$
	71: $X = H, Y = CH_3, Z = I$
	72: $X = H, Y = CH_3, Z = CH_3$
	73: $X = H, Y = CH_3, Z = \text{叔丁基}$
	74: $X = H, Y = CH_3, Z = NO_2$
	75: $X = CH_3, Y = CH_3, Z = H$
	76: $X = CH_3, Y = CH_3, Z = Cl$
	77: $X = CH_3, Y = CH_3, Z = Br$
	78: $X = CH_3, Y = CH_3, Z = F$
	79: $X = CH_3, Y = CH_3, Z = I$
	80: $X = CH_3, Y = CH_3, Z = CH_3$
	81: $X = CH_3, Y = CH_3, Z = \text{叔丁基}$

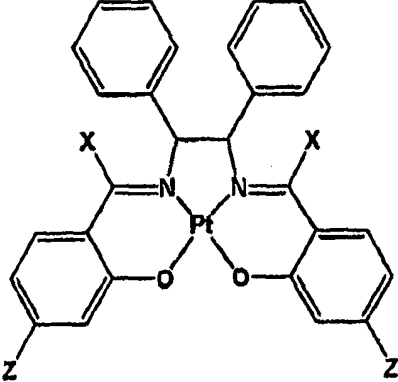
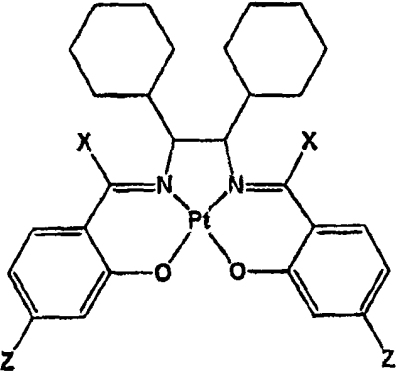


- 82: X = CH<sub>3</sub>, Y = CH<sub>3</sub>, Z = NO<sub>2</sub>  
 83: X = CH<sub>3</sub>, Y = CN, Z = H  
 84: X = CH<sub>3</sub>, Y = CN, Z = Cl  
 85: X = CH<sub>3</sub>, Y = CN, Z = Br  
 86: X = CH<sub>3</sub>, Y = CN, Z = F  
 87: X = CH<sub>3</sub>, Y = CN, Z = I  
 88: X = CH<sub>3</sub>, Y = CN, Z = CH<sub>3</sub>  
 89: X = CH<sub>3</sub>, Y = CN, Z = 叔丁基  
 90: X = CH<sub>3</sub>, Y = CN, Z = NO<sub>2</sub>  
 91: X = H, Y = CN, Z = H  
 92: X = H, Y = CN, Z = Cl  
 93: X = H, Y = CN, Z = Br  
 94: X = H, Y = CN, Z = F  
 95: X = H, Y = CN, Z = I  
 96: X = H, Y = CN, Z = CH<sub>3</sub>  
 97: X = H, Y = CN, Z = 叔丁基  
 98: X = H, Y = CN, Z = NO<sub>2</sub>

- 99: X = H, W = H, Z = H  
 100: X = H, W = H, Z = Cl  
 101: X = H, W = H, Z = Br  
 102: X = H, W = H, Z = F  
 103: X = H, W = H, Z = I  
 104: X = H, W = H, Z = CH<sub>3</sub>  
 105: X = H, W = H, Z = 叔丁基  
 106: X = H, W = H, Z = NO<sub>2</sub>  
 107: X = CH<sub>3</sub>, W = H, Z = H  
 108: X = CH<sub>3</sub>, W = H, Z = Cl  
 109: X = CH<sub>3</sub>, W = H, Z = Br  
 110: X = CH<sub>3</sub>, W = H, Z = F  
 111: X = CH<sub>3</sub>, W = H, Z = I  
 112: X = CH<sub>3</sub>, W = H, Z = CH<sub>3</sub>  
 113: X = CH<sub>3</sub>, W = H, Z = 叔丁基

	<p>114: X = CH<sub>3</sub>, W = H, Z = NO<sub>2</sub>  115: X = H, W = CH<sub>3</sub>, Z = H  116: X = H, W = CH<sub>3</sub>, Z = Cl  117: X = H, W = CH<sub>3</sub>, Z = Br  118: X = H, W = CH<sub>3</sub>, Z = F  119: X = H, W = CH<sub>3</sub>, Z = I  120: X = H, W = CH<sub>3</sub>, Z = CH<sub>3</sub>  121: X = H, W = CH<sub>3</sub>, Z = 叔丁基  122: X = H, W = CH<sub>3</sub>, Z = NO<sub>2</sub>  123: X = CH<sub>3</sub>, W = CH<sub>3</sub>, Z = H  124: X = CH<sub>3</sub>, W = CH<sub>3</sub>, Z = Cl  125: X = CH<sub>3</sub>, W = CH<sub>3</sub>, Z = Br  126: X = CH<sub>3</sub>, W = CH<sub>3</sub>, Z = F  127: X = CH<sub>3</sub>, W = CH<sub>3</sub>, Z = I  128: X = CH<sub>3</sub>, W = CH<sub>3</sub>, Z = CH<sub>3</sub>  129: X = CH<sub>3</sub>, W = CH<sub>3</sub>, Z = 叔丁基  130: X = CH<sub>3</sub>, W = CH<sub>3</sub>, Z = NO<sub>2</sub></p>
	<p>131: X = H, Z = H  132: X = H, Z = Cl  133: X = H, Z = Br  134: X = H, Z = F  135: X = H, Z = I  136: X = H, Z = CH<sub>3</sub>  137: X = H, Z = 叔丁基  138: X = H, Z = NO<sub>2</sub>  139: X = CH<sub>3</sub>, Z = H  140: X = CH<sub>3</sub>, Z = Cl  141: X = CH<sub>3</sub>, Z = Br  142: X = CH<sub>3</sub>, Z = F  143: X = CH<sub>3</sub>, Z = I  144: X = CH<sub>3</sub>, Z = CH<sub>3</sub>  145: X = CH<sub>3</sub>, Z = 叔丁基  146: X = CH<sub>3</sub>, Z = NO<sub>2</sub></p>



	<p>147: X = H, Z = H  148: X = H, Z = Cl  149: X = H, Z = Br  150: X = H, Z = F  151: X = H, Z = I  152: X = H, Z = CH<sub>3</sub>  153: X = H, Z = 叔丁基  154: X = H, Z = NO<sub>2</sub>  155: X = CH<sub>3</sub>, Z = H  156: X = CH<sub>3</sub>, Z = Cl  157: X = CH<sub>3</sub>, Z = Br  158: X = CH<sub>3</sub>, Z = F  159: X = CH<sub>3</sub>, Z = I  160: X = CH<sub>3</sub>, Z = CH<sub>3</sub>  161: X = CH<sub>3</sub>, Z = 叔丁基  162: X = CH<sub>3</sub>, Z = NO<sub>2</sub></p>
	<p>163: X = H, Z = H  164: X = H, Z = Cl  165: X = H, Z = Br  166: X = H, Z = F  167: X = H, Z = I  168: X = H, Z = CH<sub>3</sub>  169: X = H, Z = 叔丁基  170: X = H, Z = NO<sub>2</sub>  171: X = CH<sub>3</sub>, Z = H  172: X = CH<sub>3</sub>, Z = Cl  173: X = CH<sub>3</sub>, Z = Br  174: X = CH<sub>3</sub>, Z = F  175: X = CH<sub>3</sub>, Z = I  176: X = CH<sub>3</sub>, Z = CH<sub>3</sub>  177: X = CH<sub>3</sub>, Z = 叔丁基  178: X = CH<sub>3</sub>, Z = NO<sub>2</sub></p>

二齿 NN-型配体的非限定性实例包括如上所述的掺杂络合物 3 和 14~18。例如, NN-型配体选自由至少一个未取代的 5 元或 6 元环或者取代的 5 元或 6 元环组成的配体;其中取代的 5 元或 6 元环包括至少一个选自于下列基团的取代基: 氢、卤素、羟基、烷基、环烷基、芳基、酰基、烷氧基、酸基、氨基、酰基氨基、芳烷基、氰基、羧基、硫基、乙烯基、苯乙烯基、氨基羰基、羰基、aranyl 基团、芳氧基羰基、二甲苯氧基羰基、苯氧基羰基或烷氧基羰基以及公认的给体或受体基团;其中, 取代基(例如芳基)可以一起结合形成取代的或未取代的、饱和的或不饱和的、具有任意单元数的环。优选实施方式中, 过渡金属为 Pt。

二齿 NO-型配体的非限定性实例包括如上所述的掺杂络合物 67~98。例如, NO-型配体选自由至少一个未取代的 5 元或 6 元环或者取代的 5 元或 6 元环组成的配体;其中取代的 5 元或 6 元环包括至少一个选自于下列基团的取代基: 氢、卤素、羟基、烷基、环烷基、芳基、酰基、烷氧基、酸基、氨基、酰基氨基、芳烷基、氰基、羧基、硫基、乙烯基、苯乙烯基、氨基羰基、羰基、aranyl 基团、芳氧基羰基、二甲苯氧基羰基、苯氧基羰基或烷氧基羰基以及公认的给体或受体基团;其中, 取代基(例如芳基)可以一起结合形成取代的或未取代的、饱和的或不饱和的、具有任意单元数的环。优选实施方式中, 过渡金属为 Pt。

NNNN-型配体的非限定性实例包括如上所述的掺杂络合物 1~2 和 4~13。例如, NNNN-型配体选自由至少一个未取代的 5 元或 6 元环或者取代的 5 元或 6 元环组成的配体;其中那些取代的 5 元或 6 元环包括至少一个选自于下列基团的取代基: 氢、卤素、羟基、烷基、环烷基、芳基、酰基、烷氧基、酸基、氨基、酰基氨基、芳烷基、氰基、羧基、硫基、乙烯基、苯乙烯基、氨基羰基、羰基、aranyl 基团、芳氧基羰基、二甲苯氧基羰基、苯氧基羰基或烷氧基羰基以及公认的给体或受体基团;其中, 取代基(例如芳基)可以一起结合形成取代的或未取代的、饱和的或不饱和的、具有任意单元数的环。优选实施方式中, 过渡金属为 Pt。

NOON-型配体的非限定性实例包括如上所述的掺杂络合物 19~66 和 99~178。例如, NOON-型配体选自由至少一个未取代的 5 元或 6 元环或者取代的 5 元或 6 元环组成的配体;其中那些取代的 5 元或 6 元环包括至少一个选自于下列基团的取代基: 氢、卤素、羟基、烷基、

环烷基、芳基、酰基、烷氧基、酸基、氨基、酰基氨基、芳烷基、氧基、羧基、硫基、乙烯基、苯乙烯基、氨基羰基、羰基、aranyl基团、芳氧基羰基、二甲苯氧基羰基、苯氧基羰基或烷氧基羰基以及公认的给体或受体基团；其中，取代基(例如芳基)可以一起结合形成取代的或未取代的、饱和的或不饱和的、具有任意单元数的环。优选实施方式中，过渡金属为 Pt。

本发明也涉及用于制备 OLED 的方法，该 OLED 可以通过气相沉积法来制备。

一种实施方式中，OLED 包含阳极、空穴传输层、含有至少一种主体材料和至少一种掺杂络合物的发光层、空穴阻隔层、电子传输层、电荷注入层和阴极。

适用于 OLED 的阳极的非限定性实例为铟锡氧化物(ITO)和掺杂型聚苯胺。

适用于本发明的空穴传输材料的非限定性实例为双(2-(2'-羟基苯基)吡啶铍)、4,4'-双(咔唑-9-基)联苯(CBP)、N,N'-二苯基-N,N'-双(1-萘)联苯胺( $\alpha$ -NPB)、N,N'-二苯基-N,N'-双(2-萘)联苯胺( $\beta$ -NPB)、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双(苯基)联苯胺(TPD)、4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯基胺(m-TDATA)和四(二芳基氨基)-9,9'-螺联芴。

适用于本发明的主体材料的非限定性实例为双(2-(2'-羟基苯基)吡啶铍)、4,4'-双(咔唑-9-基)联苯(CBP)、N,N'-二苯基-N,N'-双(1-萘)联苯胺( $\alpha$ -NPB)、N,N'-二苯基-N,N'-双(2-萘)联苯胺( $\beta$ -NPB)、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双(苯基)联苯胺(TPD)、4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯基胺(m-TDATA)、四(二芳基氨基)-9,9'-螺联芴、双(2-(2'-羟基苯基)吡啶铍(Bepp<sub>2</sub>))、3-苯基-4-(1'-萘基)-5-苯基-1,2,4-三唑(TAZ)、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BCP)、1,3-双(N,N-叔丁基-苯基)-1,3,4-噁二唑(OXD7)、和 1,3,5-三(3-甲基联苯基氨基)苯(m-MTDAB)。

本发明中，将至少一种适宜的主体材料和至少一种掺杂络合物一起用于发光层中。

掺杂络合物、或者其几何异构体包含与两个二齿 NN-型配体、或两个二齿 NO-型配体、或四齿 NNNN-型配体、或四齿 NOON-型配体配位的过渡金属，其非限定性实例包括如上表 1 和 2 中所述的掺杂络

合物 1~178。优选实施方式中，掺杂络合物选自于掺杂络合物 1-18、19、22、24-25、27、30、32-33、35、38、40-41、43、46、48-49、51、54、56-57、59、62、64-65、99、102、104-105、107、110、112-113、115、118、120-121、123、126、128-129 和其混合物。更优选地，掺杂络合物为 1、2、4、19、35、51、99 和 104。

适用于本发明的空穴阻隔层的非限定性实例包括 3,4,5-三苯基-1,2,4-三唑、3-(联苯基-4-基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(TAZ)、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BCP)和 1,3,5-三[5-(4-(1,1-二甲基乙基)苯基)-1,3,4-噁二唑-2-基]苯(TBOP)。

用于本发明的电子传输层的非限定性实例包括三(8-羟基喹啉合)铝(Alq<sub>3</sub>)和 2-(4-联苯基)-5-(对-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑。

适用于本发明的电荷注入层的非限定性实例包括氟化锂、氟化铯和苯甲酸锂。

用作本发明中阴极的低功函材料的非限定性实例包括铝、钾、锂、镁、银、金、铷、铍和铯。

一种优选实施方式中，本文中所述的 OLED 包含用于产生电致发光的异质结构，其含有阳极(ITO 玻璃物质)、空穴传输层(N,N'-二苯基-N,N'-双(2-萘)联苯胺( $\beta$ -NPB))、含有主体材料(4,4'-双(咔唑-9-基)联苯(CBP))和电致发磷光的掺杂络合物(如本文中式 I、II、III 或 IV 所示)、空穴阻隔层(2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BCP))、电子传输层(三(8-羟基喹啉合)铝(Alq<sub>3</sub>))、电荷注入层(氟化锂)和阴极(金属铝)。

优选地，本发明中，含有本文中式 I、II、III 或 IV 所示掺杂络合物的 OLED 显示红色、橙色或黄色电致发光。发光层中掺杂络合物的浓度范围可以为 0.5~8.0wt%，基于掺杂络合物与主体材料之间的能量转换效率和参照络合物的分子结构。但是，可以采用其它浓度。

给出下列实施例以帮助理解本发明，但是其并非且不应当被认为是以任意方式来限定所要求保护的发明。

### 实施例 1

实施例 1 显示了掺杂络合物 1 的合成方法。该四齿 NNNN-型配体是依据文献方法的改进来制备的(参见 Bacchi 等人, *Inorganica Chimica Acta*. 342:229, (2003); Male 等人, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2487,

(1997))。

### 掺杂络合物 1 的合成

将乙酸钠(0.077g, 0.94mmol)悬浮在二齿配体 N,N-双(1H-吡咯-2 基亚甲基)-乙烷-1,2-二胺(0.1g, 0.47mmol)的 DMF(10mL)溶液中。将溶解于 DMSO(1mL)的  $K_2PtCl_4$  (0.19 g, 0.47 mmol)在 80℃下以逐滴滴加到悬浮液中。在 80℃下搅拌 4 小时之后所获得的黄色溶液变为橙-红色。冷却之后, 随后将蒸馏水(50mL)加入到橙-红色混合物中, 获得橙-棕色沉淀物。将固体产物过滤并用  $H_2O(2 \times 10mL)$ 洗涤, 由此获得橙-棕色固体, 随后通过硅胶层析法纯化该固体, 其中使用  $CH_2Cl_2$  作为洗提液。除去溶剂后得到橙色固体。通过缓慢蒸发该橙色固体的乙腈溶液获得橙红色晶体。产率: 42mg(22%)。  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.67$  (s, 2H, HC=N), 7.10 (m, 2H, 吡咯), 6.71 (d,  $J = 3.3$  Hz, 2H, 吡咯), 6.29 (dd,  $J = 3.9, 1.8$  Hz, 2H, 吡咯), 4.18 (s, 4H,  $CH_2$ )。  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 155.7, 145.4, 137.7, 119.0, 110.7, 59.4$ 。 FAB-MS (m-NBA)(m/z): 407  $\{M^+\}$ 。 IR (KBr):  $\nu = 3107, 3095, 3028, 2998, 2913, 1582, 1570$   $cm^{-1}$ 。对  $C_{12}H_{12}N_4Pt$  的 Anal. Calcd (%): C, 35.38; H, 2.97; N, 13.75。发现: C, 34.89; H, 2.98; N, 13.29。

### 实施例 2

实施例 2 显示了相当于本发明掺杂络合物 1、2 和 4 的非限定性示例发光材料的光物理性能。掺杂络合物的吸收与光致发光性能在表 3 中给出。掺杂络合物 1、2 和 4 的 UV/vis 吸收、激发和发射光谱分别示于图 1~3 中。光致发光(PL)光谱基本上不受激发波长 300~450nm 的支配。室温下, 在  $CH_3CN$  中获得了量子产率( $\Phi$ )高达 0.110 的强 PL 发射。掺杂络合物的发射寿命范围为 0.57~4.25 $\mu s$ 。

表 3. 掺杂络合物 1、2 和 4 的物理特性

掺杂 络合物	$\lambda_{\text{abs,sol.}}(\text{nm})$ [ $\epsilon(10^{-4}\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$ ] <sup>a</sup>	$\lambda_{\text{em,sol.}}^{\text{a}}$ (nm)	$\tau(\mu\text{s})^{\text{b}}$ [ $\Phi_{\text{em,sol.}}$ ]
1	278[1.52], 307[1.47], 317[1.56], 372[sh,1.34], 388[1.85], 438[0.45], 459[sh,0.36]	566(最大), 613	4.25[0.097]
2	279[1.45], 316[1.64], 367[1.36], 383[1.82], 431[0.48], 448[sh,0.41]	563(最大), 606,656	3.60[0.110]
4	246[1.19], 310[sh,1.94], 324[2.57], 379[1.99], 390[sh,1.80], 478[sh,1.20], 498[1.30], 520[sh, 1.06]	680(最大), 740,822	0.57[0.001]

<sup>a</sup> 在乙腈( $\text{CH}_3\text{CN}$ )中测量 UV/vis 和 PL 发射

<sup>b</sup> 最大峰处测量寿命

图 1 显示了掺杂络合物 1 在  $\text{CH}_3\text{CN}$  溶液中的代表性 UV/vis 吸收、激发和发射光谱。该溶液显示范围为 278 ~ 388nm 的强吸收带( $\epsilon = 1.52 \sim 1.85 \times 10^{-4} \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )和 438 ~ 459nm 的中等强度吸收带( $\epsilon = 0.45 \sim 0.36 \times 10^{-4} \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )。在 459nm 激发时, 获得  $\lambda_{\text{max}}$ 566nm 和 613nm 的橙色光致发光(PL)。络合物 1 的 PL 量子产率( $\Phi$ )为 0.097。

图 2 描述了掺杂络合物 2 在  $\text{CH}_3\text{CN}$  溶液中的 UV/vis 吸收、激发和发射光谱。该溶液显示范围为 279 ~ 383nm 的几个电子振动吸收跃迁( $\epsilon = 1.45 \sim 1.82 \times 10^{-4} \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )和 431 ~ 448nm 的中等强度吸收带( $\epsilon = 0.48 \sim 0.41 \times 10^{-4} \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )。激发波长在 431nm 时, 掺杂络合物 2 显示在  $\lambda_{\text{max}}$ 563nm 和 656nm 的橙色 PL 发射带。络合物 2 的 PL 量子产率( $\Phi$ )为 0.110。

图 3 显示了掺杂络合物 4 在  $\text{CH}_3\text{CN}$  溶液中的 UV/vis 吸收、激发和发射光谱。UV/vis 吸收光谱显示范围为 246 ~ 390nm 的电子振动吸收跃迁( $\epsilon = 1.19 \sim 1.80 \times 10^{-4} \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )和 478 ~ 520nm 的中等强度吸收带( $\epsilon = 1.20 \sim 1.06 \times 10^{-4} \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )。络合物 4 在  $\text{CH}_3\text{CN}$  中的 PL 光谱显示在  $\lambda_{\text{max}}$ 680nm 和 740nm 的深红色发射。络合物 4 的 PL 量子产率( $\Phi$ )为 0.001。

### 实施例 3

实施例 3 阐述了用于制备本发明 OLED 的非限定性方法。在薄膜电阻为  $20\Omega/\text{平方}$  的图案化铟锡氧化物(ITO)玻璃上制备该电致发光器件。依次用清洁剂溶液、去离子水、乙醇和丙酮清洗该玻璃。湿法清洁处理之后,将 ITO 玻璃在  $130^\circ\text{C}$  下干燥 1 小时,并在 UV 臭氧清洁器中处理 10 分钟。在实施该实施例的本发明时,该器件构型为 ITO/NPB (40nm)/CBP:X wt.% 如式 (I)、(II)、(III) 或 (IV) 所示的掺杂络合物 (30nm)/BCP (20 nm)/Alq<sub>3</sub> (30 nm)/LiF (0.5nm) /Al (150 nm); 全部层是在  $1 \times 10^{-6}$  Torr 的真空下通过热沉积法以约  $0.2\text{\AA}/\text{秒}$  或约  $5\text{\AA}/\text{秒}$  的沉积速率依次生长的。

图 4 中示意地显示了本发明中 OLED 的构型。该器件具有所示的多个层。特别地,将优选含有铟锡氧化物的阳极层 410 沉积在基材层 405 上。基材可以是玻璃或其它物质,电致发光可以通过其横穿。将含有 NPB 的空穴传输层 415 置于层 410 之上。使采用 CBP 基材和掺杂络合物的发光层 420 与空穴传输层 415 接触。将含有 BCP 的空穴阻隔层 425 沉积在发光层 420 上。相邻于空穴阻隔层 425,电子传输层 430、优选 Alq<sub>3</sub> 置于其上。随后将含有 LiF 的电荷注入层 435 沉积在层 430 之上。在层 435 之上,制备阴极层 440。优选地,NPB 厚度为 40nm(空穴传输层 415),且发光层 420 为约 30nm 厚;空穴阻隔层 425 为 20nm 和电子传输层 430 为 30nm。电荷传输层 435 为 0.5nm 厚且阴极 440 优选为约 150nm 厚。器件的发光面积为  $3 \times 3\text{mm}^2$ ,其通过阴极和阳极之间的重叠面积来界定。虽然并未显示,但是在本发明所有实施方式中玻璃基材 405 不必是平整的。一种实施方式中,玻璃基材 405 例如形成凹形,以聚焦发光层 420 中生成的光线,这样甚至能在小区域中提供较大的光强度。另一实施方式中,玻璃基材 405 例如形成凸形,其使生成的光线更扩散地传播。

### 实施例 4

实施例 4 显示了红色 OLED A,其利用了掺杂络合物 1 作为 CBP 宿主中的掺杂剂。器件 A 的构型为 ITO/NPB (40 nm) /CBP : 4 wt.% 掺杂剂 1 (30 nm)/BCP (20 nm)/Alq<sub>3</sub> (30 nm) /LiF (0.5 nm)/Al (150 nm)。在

4wt%掺杂浓度下,存在红色 EL 发射,其中在 8V 下获得了 620nm 处的最大峰,对应于 1931 Commission Internationale de L'Eclairage(CIE\_1931)中的坐标  $x = 0.62$  和  $y = 0.38$ 。该器件的最大外部量子效率( $\eta_{\text{ext}}$ )、发光效率( $\eta_{\text{L}}$ )、能量效率( $\eta_{\text{P}}$ )和亮度分别为 6.5%、9.0 cd/A、4.0 lm/W 和 11 000  $\text{cd}/\text{m}^2$ 。

图 5 显示了 8V 下不同掺杂浓度下具有 4.0wt%掺杂剂 1 的 OLED A 的 EL 光谱。

图 6 显示了不同外加电压下具有 4.0wt%掺杂剂 1 的 OLED A 的 EL 光谱。

图 7 描述了具有 4.0wt%掺杂剂 1 的 OLED A 的 V-I-B 曲线。

图 8 显示了具有 4.0wt%掺杂剂 1 的 OLED A 的外部量子效率和发光效率。

表 4 显示了不同掺杂浓度下具有 4.0wt%掺杂剂 1 的 OLED A 的 EL 性能。

表 4. 不同掺杂浓度下具有掺杂剂 1 的 OLED A 的 EL 性能

掺杂剂 (wt.%)	$V_{\text{on}}$ (V)	$B_{\text{max}}$ ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )	$\eta_{\text{ext,max}}$ (%)	$\eta_{\text{L,max}}$ ( $\text{cd}/\text{A}$ )	$\eta_{\text{P,max}}$ ( $\text{lm}/\text{W}$ )
0.5	3.5	8 030	4.1	7.1	3.1
1.0	3.4	9 700	5.5	7.4	3.5
2.0	3.5	10 050	5.9	8.6	3.8
4.0	3.2	11 000	6.5	9.0	4.0
6.0	3.3	9 500	5.6	7.5	3.3

### 实施例 5

实施例 5 阐述了橙色 OLED B,其利用了掺杂络合物 2 作为 CBP 宿主中的掺杂剂。器件构型为 ITO/NPB (40 nm)/CBP:5 wt.% 掺杂剂 2 (30 nm)/BCP (20 nm)/Alq<sub>3</sub> (30 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (150 nm)。在 5wt%掺杂浓度下,存在具有最大峰的橙色 EL 发射,并且在 8V 下获得了在 568 和 616nm 处的肩峰(shoulder),对应于 1931 Commission Internationale de L'Eclairage(CIE\_1931)中的坐标  $x = 0.52$  和  $y = 0.48$ 。该器件的最大外部量子效率( $\eta_{\text{ext}}$ )、发光效率( $\eta_{\text{L}}$ )、能量效率( $\eta_{\text{P}}$ )和亮度



分别为 4.9%、13.1 cd/A、5.9 lm/W 和 10 120 cd/m<sup>2</sup>。

图 9 显示了 8V 下不同掺杂浓度下具有 5wt%掺杂剂 2 的 OLED B 的 EL 光谱。

图 10 显示了不同外加电压下具有 5wt%掺杂剂 2 的 OLED B 的 EL 光谱。

图 11 显示了具有 5wt%掺杂剂 2 的 OLED B 的 V-I-B 曲线。

图 12 显示了具有 5.0wt%掺杂剂 2 的 OLED B 的外部量子效率和发光效率。

表 5 显示了不同掺杂浓度下具有掺杂剂 2 的 OLED B 的 EL 性能。

表 5. 不同掺杂浓度下具有掺杂剂 2 的 OLED B 的 EL 性能

掺杂剂 (wt.%)	$V_{on}$ (V)	$B_{max}$ (cd/m <sup>2</sup> )	$\eta_{ext,max}$ (%)	$\eta_{L,max}$ (cd/A)	$\eta_{p,max}$ (lm/W)
1.0	3.3	8 200	3.9	10.2	4.8
3.0	3.2	9 150	4.4	11.9	5.3
5.0	2.9	10 120	4.9	13.1	5.9
8.0	3.0	9 250	4.2	11.6	5.1

### 实施例 6

实施例 6 显示了黄色 OLED C，其利用了掺杂络合物 19 作为 CBP 宿主中的掺杂剂。器件 C 的构型为 ITO/NPB (40 nm)/CBP : 3 wt.% 掺杂剂 19 (30 nm)/BCP (20 nm)/Alq<sub>3</sub> (30 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (150 nm)。在 3wt%掺杂浓度下，存在黄色 EL 发射，其中在 8V 下获得了 620nm 处的最大峰，对应于 1931 Commission Internationale de L'Eclairage(CIE\_1931)中的坐标  $x = 0.49$  和  $y = 0.50$ 。该器件的最大外部量子效率( $\eta_{ext}$ )、发光效率( $\eta_L$ )、能量效率( $\eta_P$ )和亮度分别为 2.3%、6.1 cd/A、2.4 lm/W 和 9370 cd/m<sup>2</sup>。

图 13 显示了 8V 下不同掺杂浓度下具有 3wt%掺杂剂 19 的 OLED C 的 EL 光谱。

图 14 显示了不同外加电压下具有 3wt%掺杂剂 19 的 OLED C 的 EL 光谱。

图 15 描述了具有 3wt%掺杂剂 19 的 OLED C 的 V-I-B 曲线。

图 16 显示了具有 3wt% 掺杂剂 19 的 OLED C 的外部量子效率和发光效率。

表 6 显示了不同掺杂浓度下具有掺杂剂 19 的 OLED C 的 EL 性能。

表 6. 不同掺杂浓度下具有掺杂剂 19 的 OLED C 的 EL 性能

掺杂剂 (wt.%)	$V_{on}$ (V)	$B_{max}$ ( $cd/m^2$ )	$\eta_{ext,max}$ (%)	$\eta_{L,max}$ ( $cd/A$ )	$\eta_{P,max}$ ( $lm/W$ )
1.0	3.4	9 050	2.2	5.9	2.3
3.0	3.4	9 370	2.3	6.1	2.4
5.0	3.5	6 120	1.4	3.8	1.4
8.0	3.6	3 460	0.81	2.1	0.85

#### 实施例 7

实施例 7 显示了黄色 OLED D，其利用了掺杂络合物 51 作为 CBP 宿主中的掺杂剂。器件 D 的构型为 ITO/NPB (40 nm)/CBP : 4 wt.% 掺杂剂 51 (30 nm)/BCP (20 nm)/Alq<sub>3</sub> (30 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (150 nm)。在 4wt% 掺杂浓度下，存在具有最大峰的黄色 EL 发射，并且在 8V 下获得了在 550 和 590nm 处的肩峰(shoulder)，对应于 1931 Commission Internationale de L'Eclairage(CIE\_1931)中的坐标  $x = 0.48$  和  $y = 0.52$ 。该器件的最大外部量子效率( $\eta_{ext}$ )、发光效率( $\eta_L$ )、能量效率( $\eta_P$ )和亮度分别为 11%、31  $cd/A$ 、14  $lm/W$  和 23 000  $cd/m^2$ 。

图 17 显示了 8V 下不同掺杂浓度下具有 4wt% 掺杂剂 51 的 OLED D 的 EL 光谱。

图 18 显示了不同外加电压下具有 4wt% 掺杂剂 51 的 OLED D 的 EL 光谱。

图 19 显示了具有 4wt% 掺杂剂 51 的 OLED D 的 V-I-B 曲线。

图 20 显示了具有 4wt% 掺杂剂 51 的 OLED D 的外部量子效率和发光效率。

表 7 显示了不同掺杂浓度下具有掺杂剂 51 的 OLED D 的 EL 性能。

表 7. 不同掺杂浓度下具有掺杂剂 51 的 OLED D 的 EL 性能

掺杂剂 (wt.%)	$V_{on}$ (V)	$B_{max}$ ( $cd/m^2$ )	$\eta_{ext,max}$ (%)	$\eta_{L,max}$ ( $cd/A$ )	$\eta_{P,max}$ ( $lm/W$ )
0.5	3.8	4 500	2.0	2.8	1.2
1.0	3.3	11 000	5.4	14	6.2
2.0	2.9	20 500	10	28	13
4.0	2.8	23 000	11	31	14

### 实施例 8

实施例 8 显示了红色 OLED E，其利用了掺杂络合物 99 作为 CBP 宿主中的掺杂剂。器件 E 的构型为 ITO/NPB (40 nm)/CBP : 1.5wt.% 掺杂剂 99 (30 nm)/BCP (20 nm)/Alq<sub>3</sub> (30 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (150 nm)。在 1.5wt% 掺杂浓度下，存在红色 EL 发射，其中在 8V 下获得了 636nm 处的最大峰，对应于 1931 Commission Internationale de L'Eclairage(CIE\_1931)中的坐标  $x = 0.65$  和  $y = 0.35$ 。该器件的最大外部量子效率( $\eta_{ext}$ )、发光效率( $\eta_L$ )、能量效率( $\eta_P$ )和亮度分别为 9.4%、11  $cd/A$ 、4.9  $lm/W$  和 17900  $cd/m^2$ 。

图 21 显示了 8V 下不同掺杂浓度下具有 1.5wt% 掺杂剂 99 的 OLED E 的 EL 光谱。

图 22 显示了不同外加电压下具有 1.5wt% 掺杂剂 99 的 OLED E 的 EL 光谱。

图 23 描述了具有 1.5wt% 掺杂剂 99 的 OLED E 的 V-I-B 曲线。

图 24 显示了具有 1.5wt% 掺杂剂 99 的 OLED E 的外部量子效率和发光效率。

表 8 显示了不同掺杂浓度下具有掺杂剂 99 的 OLED E 的 EL 性能。

表 8. 不同掺杂浓度下具有掺杂剂 99 的 OLED E 的 EL 性能

掺杂剂 (wt.%)	$V_{on}$ (V)	$B_{max}$ ( $cd/m^2$ )	$\eta_{ext,max}$ (%)	$\eta_{L,max}$ ( $cd/A$ )	$\eta_{P,max}$ ( $lm/W$ )
0.5	3.2	12 200	6.1	7.2	3.3
1.0	3.2	14 300	7.3	8.5	3.7
1.5	3.1	17 900	9.4	11	4.9
2.5	3.3	15 100	8.1	9.4	3.8
5.0	3.2	10 500	5.5	6.7	2.5

### 实施例 9

实施例 9 显示了红色 OLED F, 其利用了掺杂络合物 104 作为 CBP 宿主中的掺杂剂。器件 F 的构型为 ITO/NPB (40 nm)/CBP : 1.6wt.% 掺杂剂 104 (30 nm)/BCP (20 nm)/Alq<sub>3</sub> (30 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (150 nm)。在 1.6wt% 掺杂浓度下, 存在红色 EL 发射, 其中在 8V 下获得了 628nm 处的最大峰, 对应于 1931 Commission Internationale de L'Eclairage(CIE\_1931)中的坐标  $x = 0.64$  和  $y = 0.35$ 。该器件的最大外部量子效率( $\eta_{ext}$ )、发光效率( $\eta_L$ )、能量效率( $\eta_P$ )和亮度分别为 6.4%、7.5  $cd/A$ 、3.4  $lm/W$  和 13600  $cd/m^2$ 。

图 25 显示了 8V 下不同掺杂浓度下具有 1.6wt% 掺杂剂 104 的 OLED F 的 EL 光谱。

图 26 显示了不同外加电压下具有 1.6wt% 掺杂剂 104 的 OLED F 的 EL 光谱。

图 27 描述了具有 1.6wt% 掺杂剂 104 的 OLED F 的 V-I-B 曲线。

图 28 显示了具有 1.6wt% 掺杂剂 104 的 OLED F 的外部量子效率和发光效率。

表 9 显示了不同掺杂浓度下具有掺杂剂 104 的 OLED F 的 EL 性能。

表 9. 不同掺杂浓度下具有掺杂剂 104 的 OLED F 的 EL 性能

掺杂剂 (wt.%)	$V_{on}$ (V)	$B_{max}$ (cd/m <sup>2</sup> )	$\eta_{ext,max}$ (%)	$\eta_{L,max}$ (cd/A)	$\eta_{P,max}$ (lm/W)
1.0	3.1	11 300	5.1	6.1	2.7
1.6	3.0	13 600	6.4	7.5	3.4
2.8	3.1	10 100	4.7	5.5	2.5
5.0	3.0	8 500	4.1	4.7	2.2

出于阐述和解释的目的，给出了本发明的优选实施方式的前述说明。前述说明中的各种引用参考和文献的全部内容在此全部引入作为参考。该说明并非是详尽的或者并非将本发明限定于所公开的精确形式。如预期的那些，各种改进和变化对于本领域技术人员来说将是显然的，因为所选和所描述的实施方式是为了阐述本发明和其实际应用的原理，由此使本领域其他人能理解本发明。例如，本发明的 OLED 的优点在于，可以在制备期间通过改变掺杂络合物的浓度来调节发光颜色。在其它实施方式中，如本领域中所公知的那样，可以通过使用滤光器来改变本发明 OLED 的发光颜色和/和强度。各种适合于特定应用的预期替换实施方式和改进都在本发明范围之内。本发明的范围应由所附权利要求和它们的等效形式来界定。

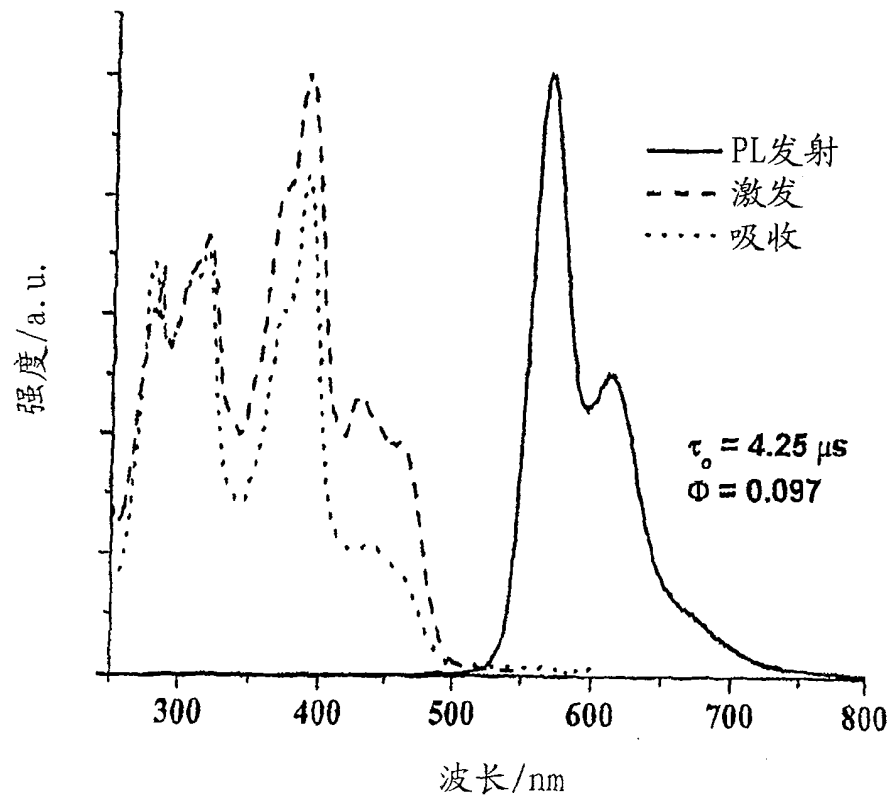


图1 掺杂络合物1在 $\text{CH}_3\text{CN}$ 中的吸收、激发和发射光谱

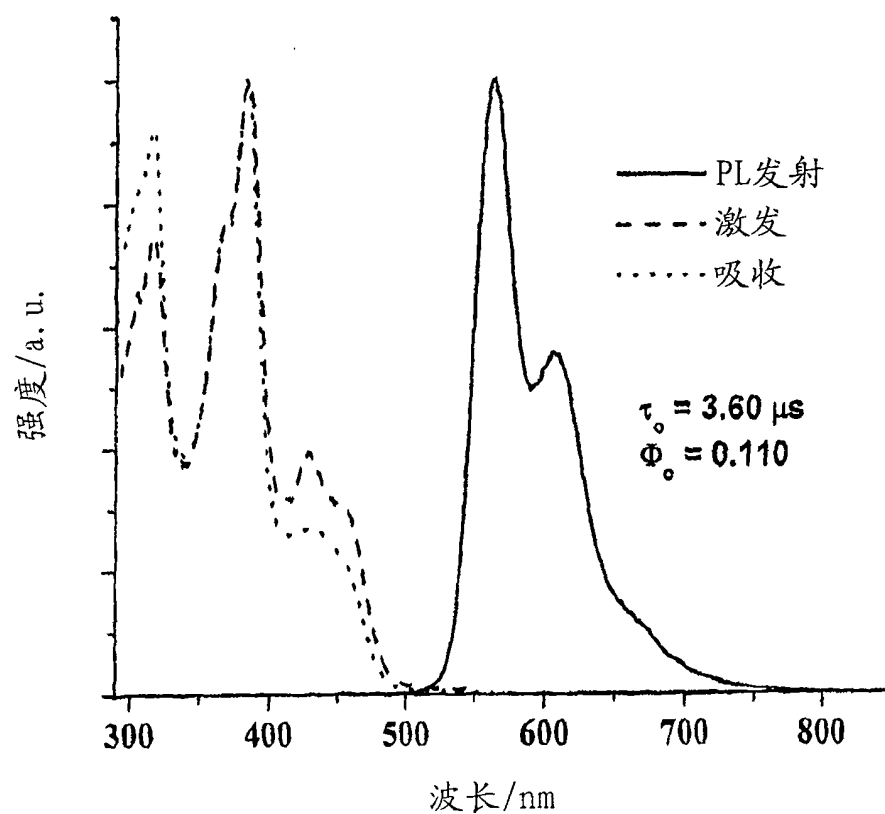


图2 掺杂络合物3在 $\text{CH}_3\text{CN}$ 中的吸收、激发和发射光谱

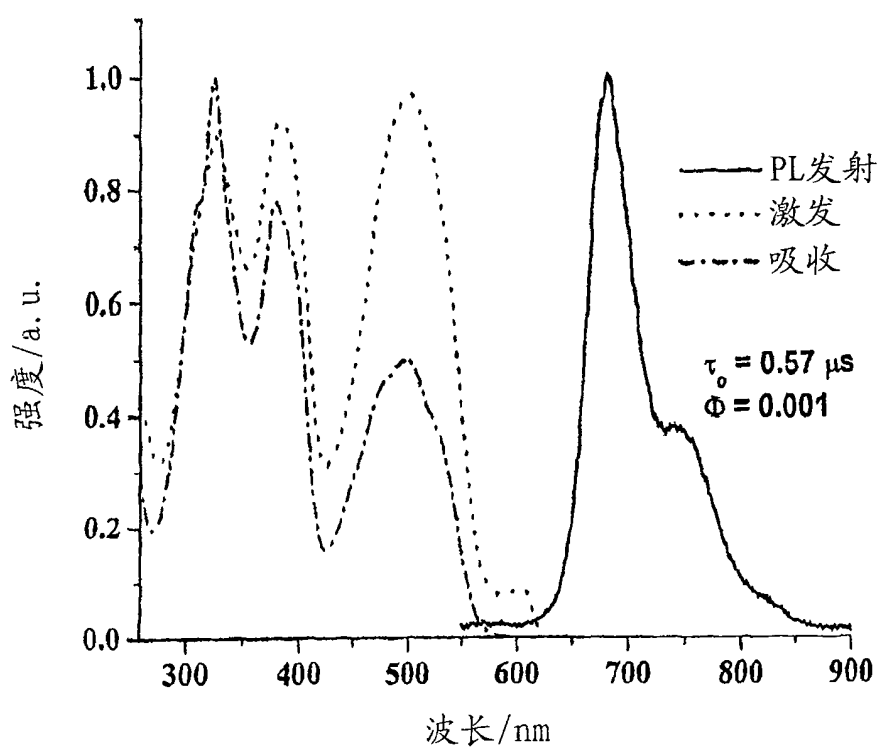


图3 掺杂络合物6在 $\text{CH}_3\text{CN}$ 中的吸收、激发和发射光谱



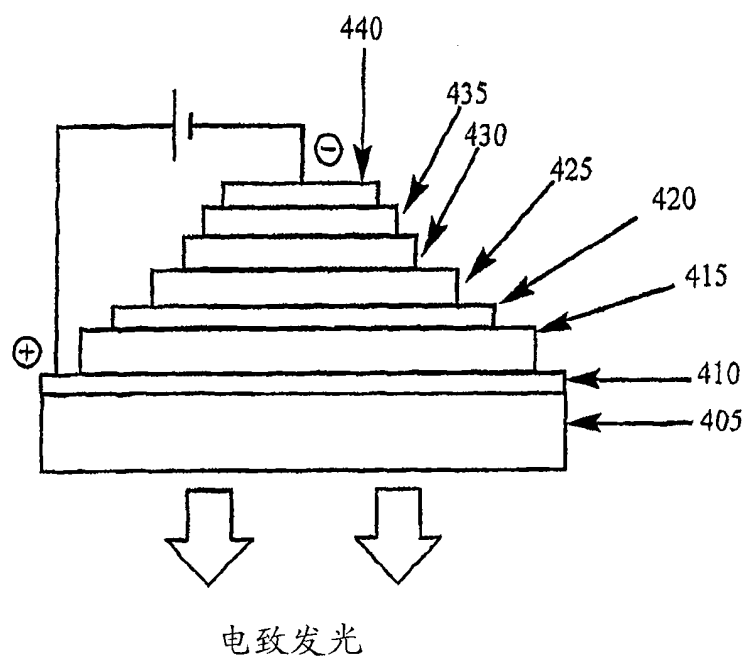


图4 本发明中OLED的示意图

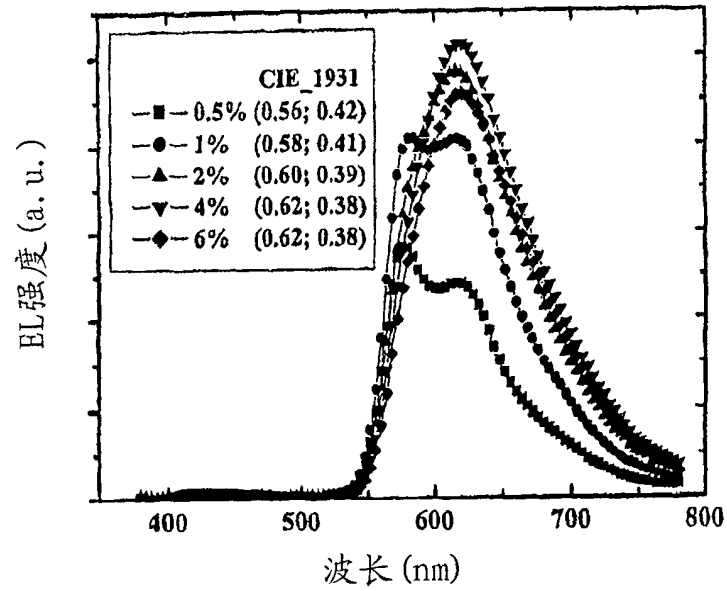


图5 8V下不同掺杂浓度下具有4.0wt%掺杂剂1的OLED A的EL光谱

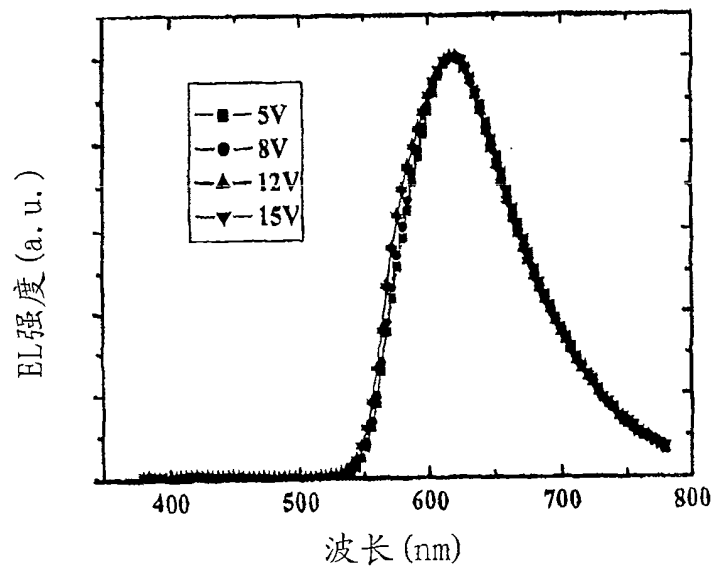


图6 不同外加电压下具有4.0wt%掺杂剂1的OLED A的EL光谱

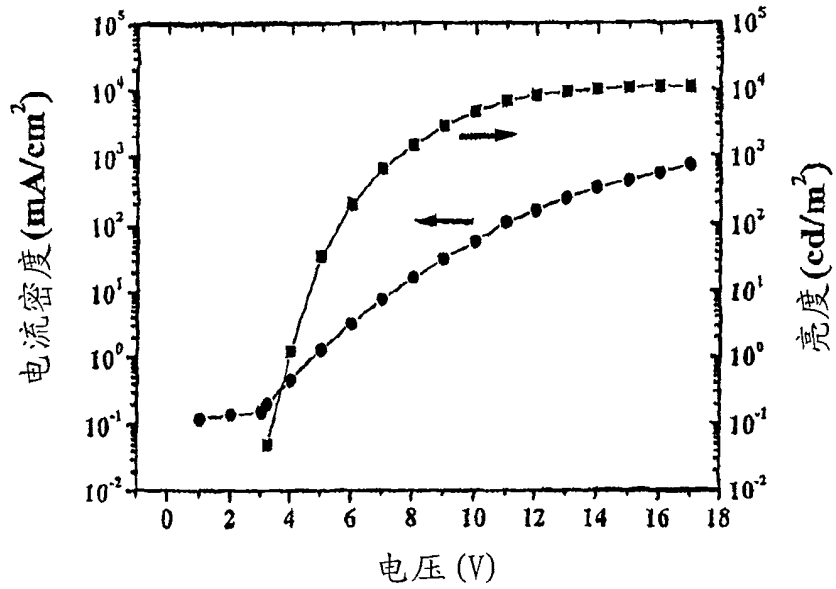


图7 具有4.0wt%掺杂剂1的OLED A的V-I-B曲线

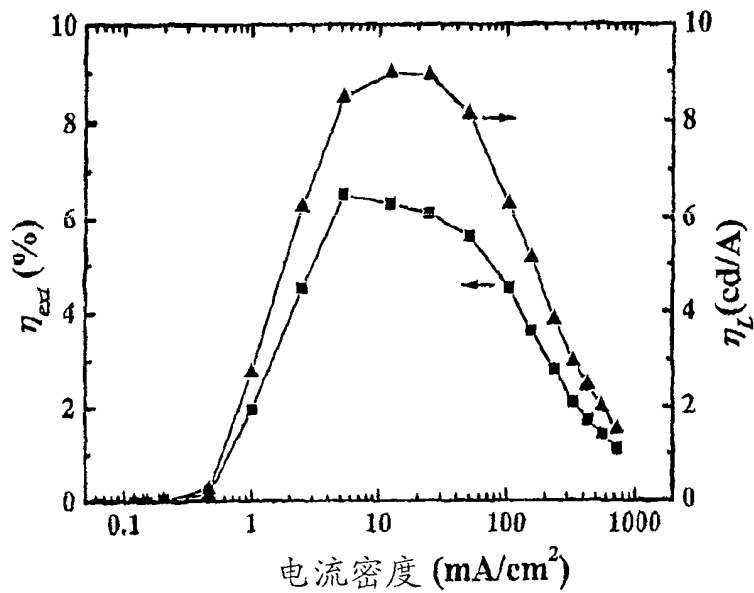


图8 具有4.0wt%掺杂剂1的OLED A的外部量子效率和发光效率

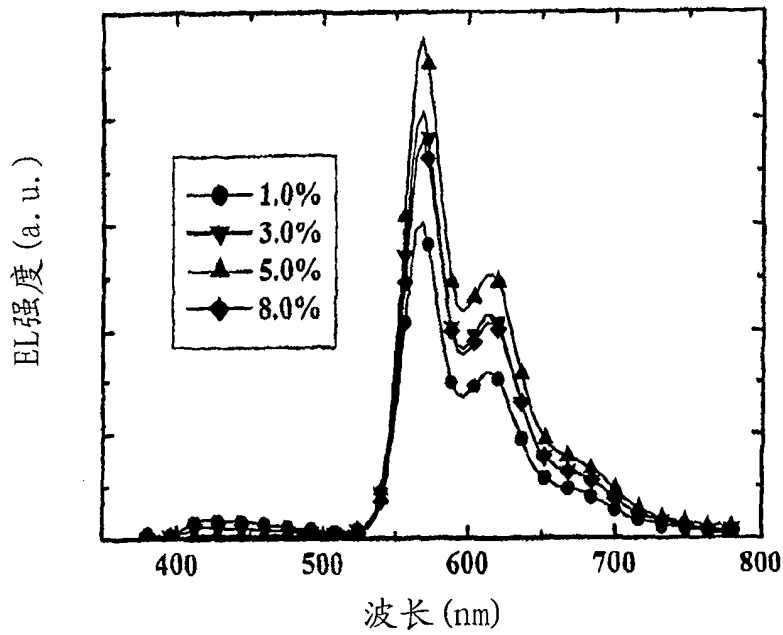


图9 8V下不同掺杂浓度下具有5wt%掺杂剂3的OLED B的EL光谱

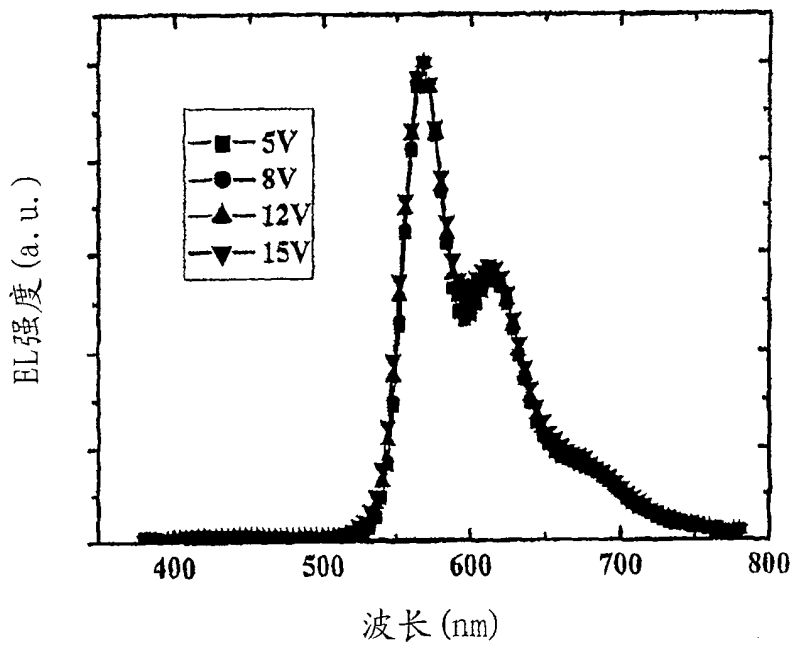


图10 不同外加电压下具有5wt%掺杂剂3的OLED B的EL光谱

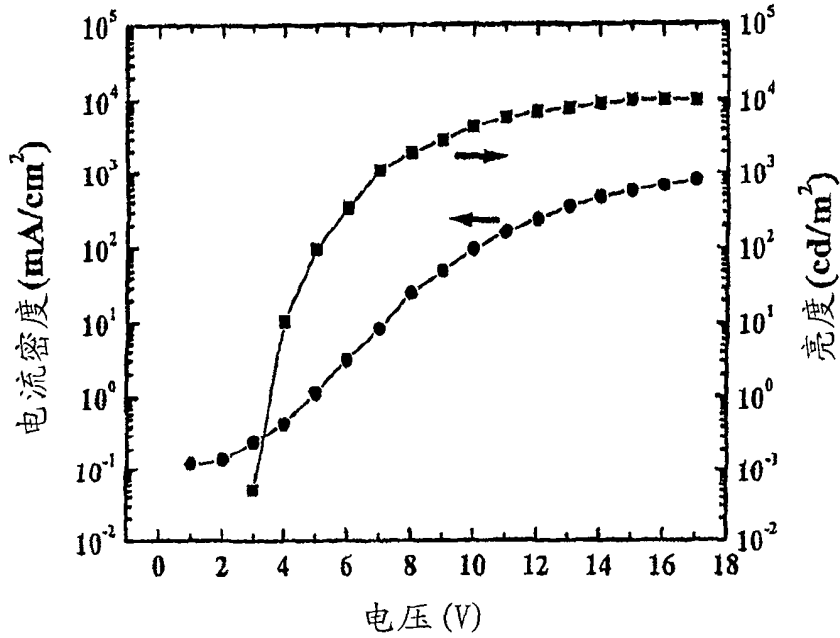


图11 具有5wt%掺杂剂3的OLED B的V-I-B曲线

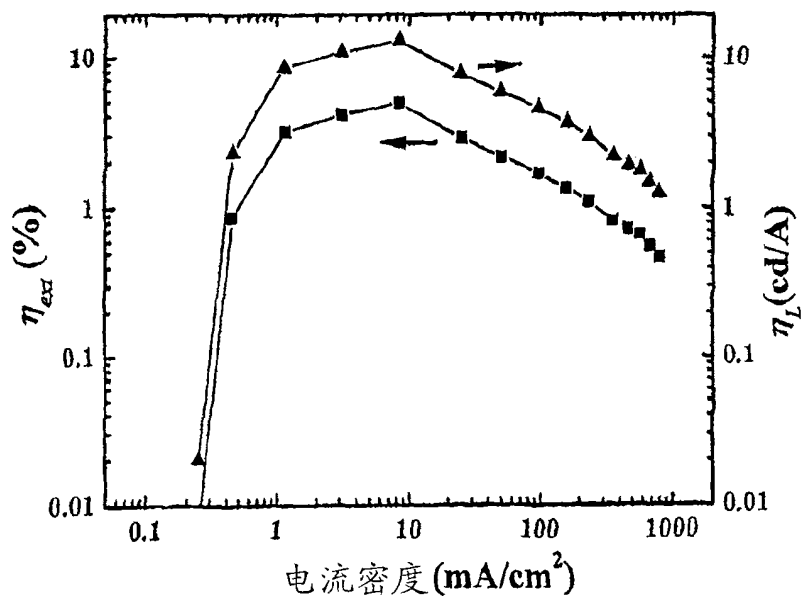


图12 具有5wt%掺杂剂3的OLED B的外部量子效率和发光效率

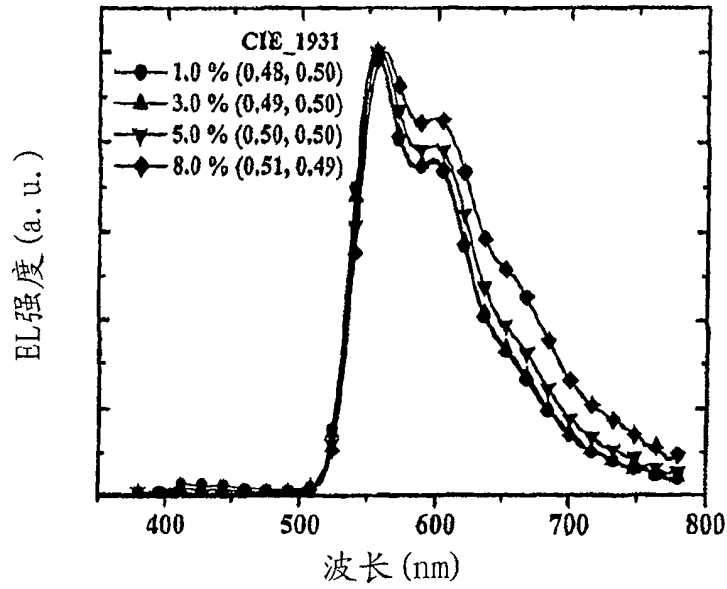


图13 8V下不同掺杂浓度下具有3wt%掺杂剂19的OLED C的EL光谱

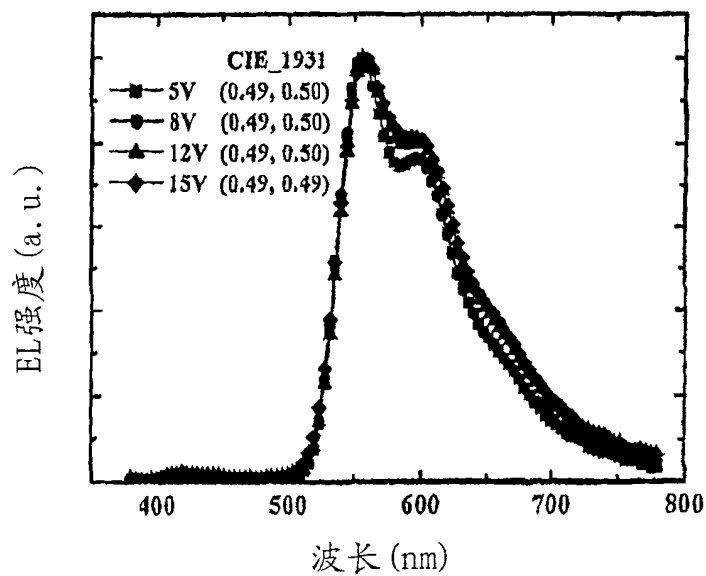


图14 不同外加电压下具有3wt%掺杂剂19的OLED C的EL光谱

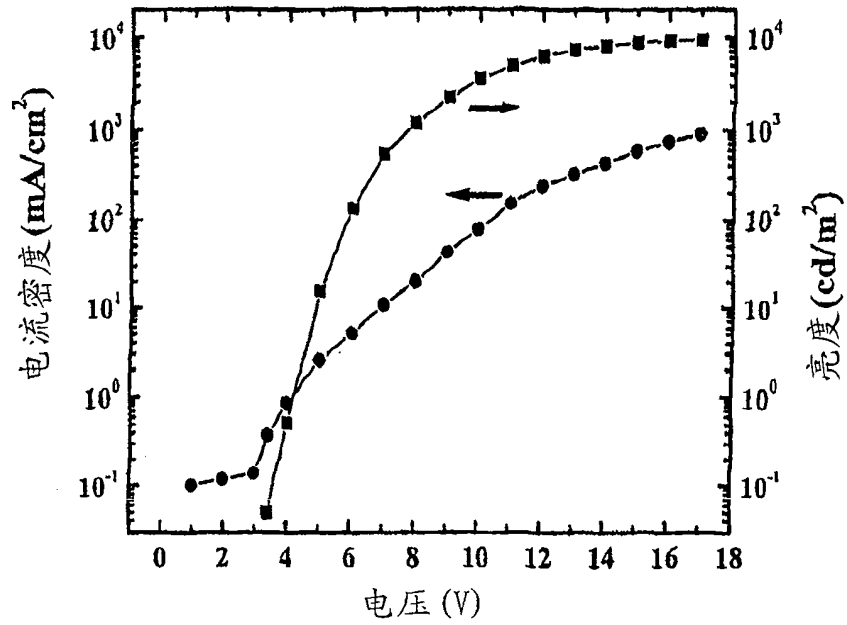


图15 具有3wt%掺杂剂19的OLED C的V-I-B曲线

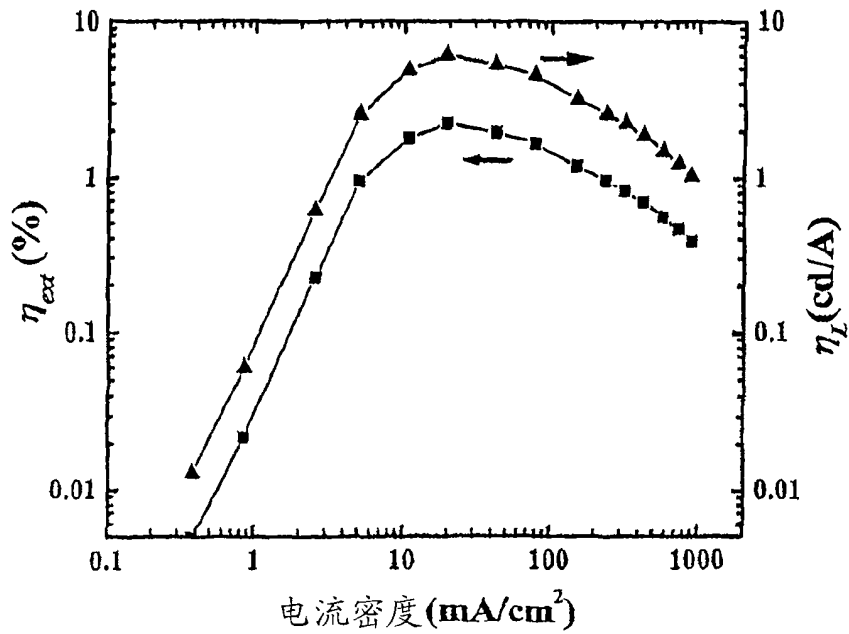


图16 具有3wt%掺杂剂19的OLED C的外部量子效率和发光效率

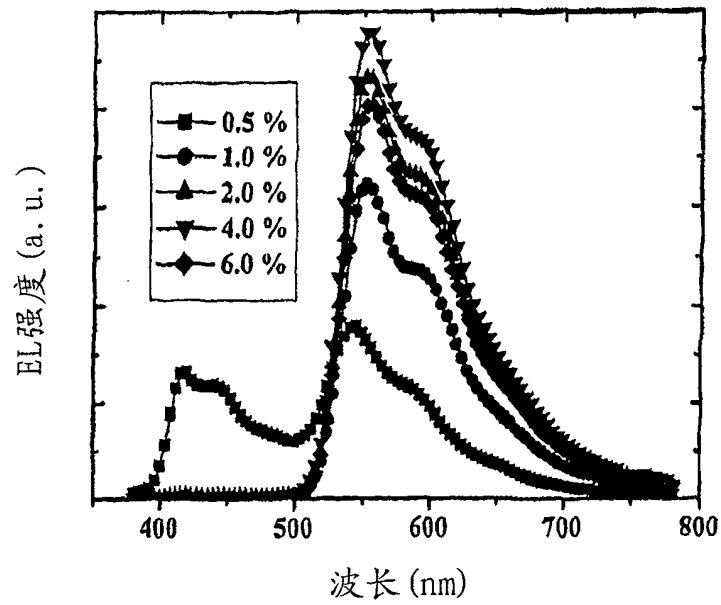


图17 8V下不同掺杂浓度下具有4wt%掺杂剂51的OLED D的EL光谱

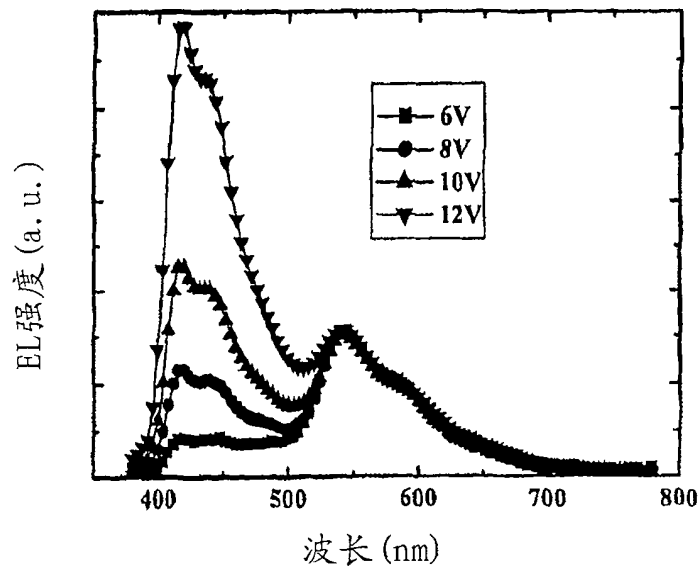


图18 不同外加电压下具有4wt%掺杂剂51的OLED D的EL光谱



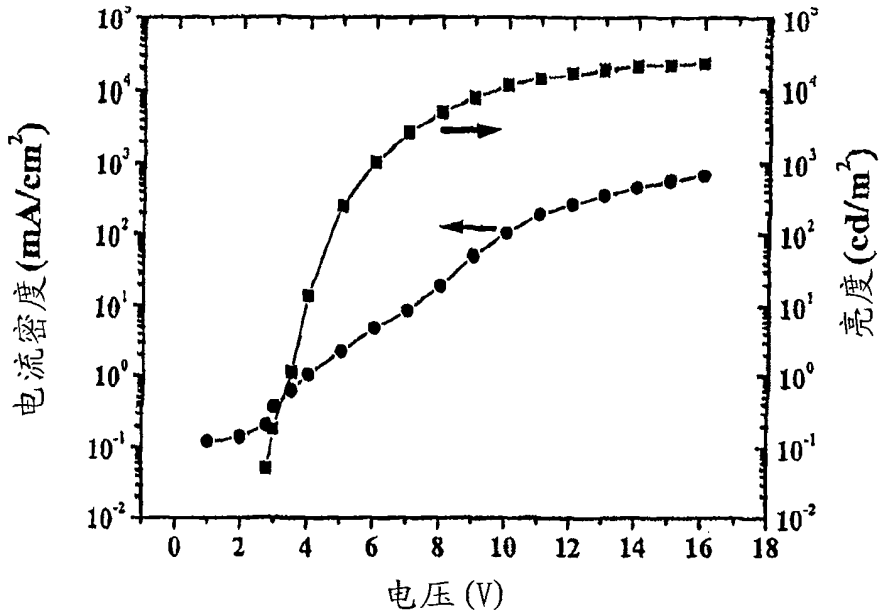


图19 具有4wt%掺杂剂51的OLED D的V-I-B曲线

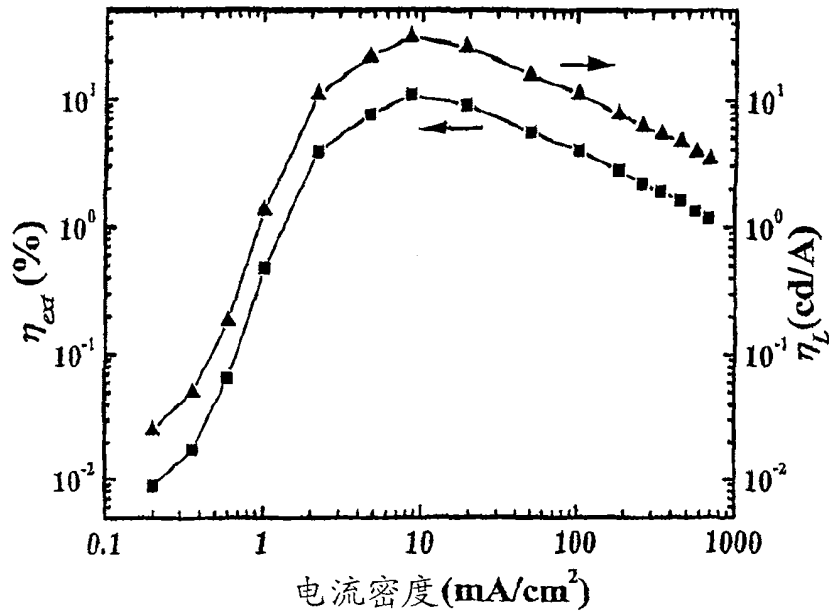


图20 具有4wt%掺杂剂51的OLED D的外部量子效率和发光效率

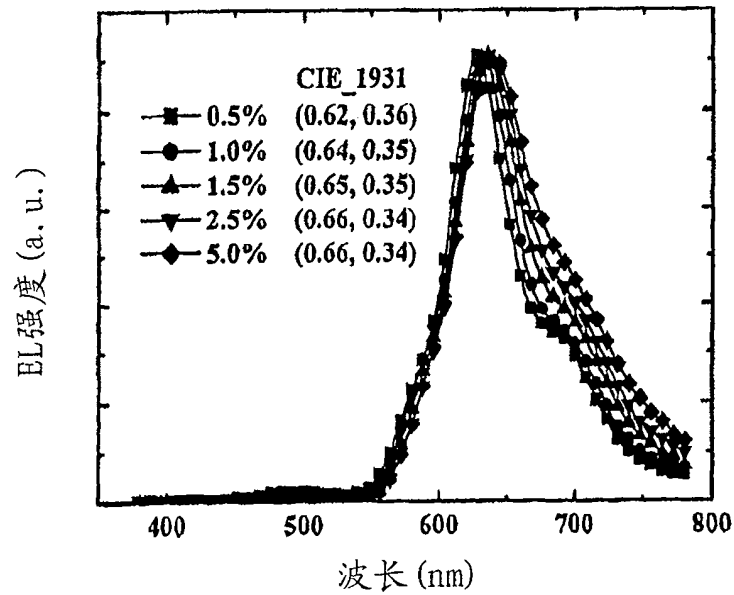


图21 8V下不同掺杂浓度下具有1.5wt%掺杂剂99的OLED E的EL光谱

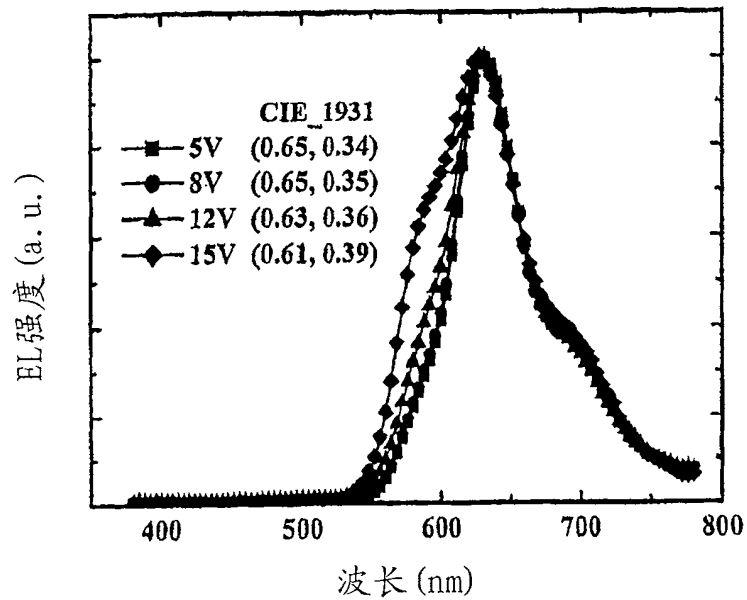


图22 不同外加电压下具有1.5wt%掺杂剂99的OLED E的EL光谱

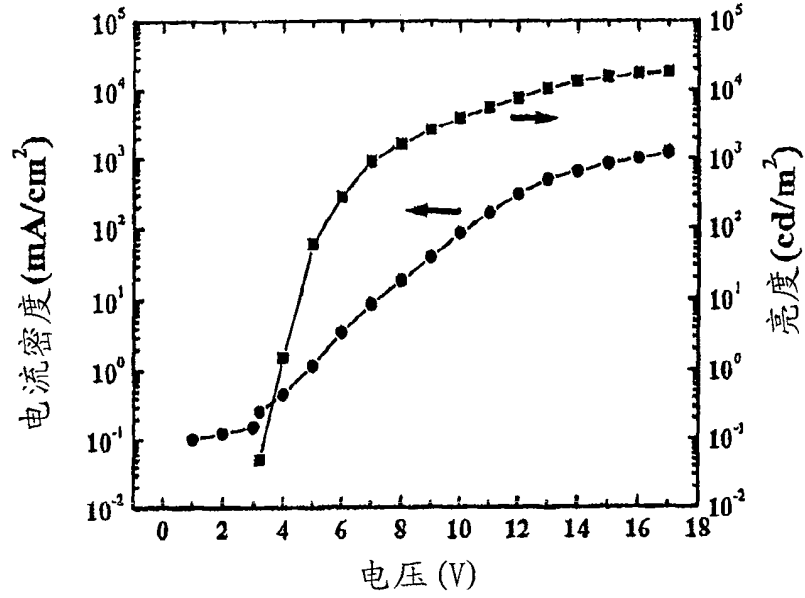


图23 具有1.5wt%掺杂剂99的OLED E的V-I-B曲线

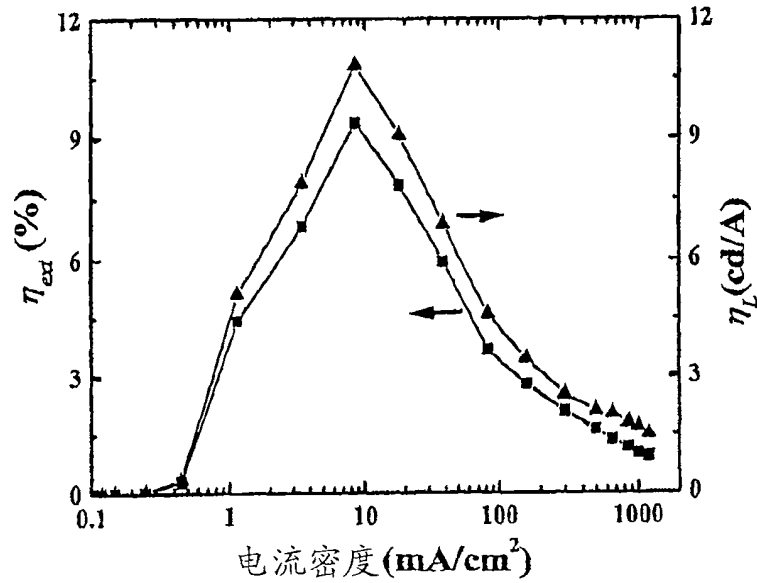


图24 具有1.5wt%掺杂剂99的OLED E的外部量子效率和发光效率

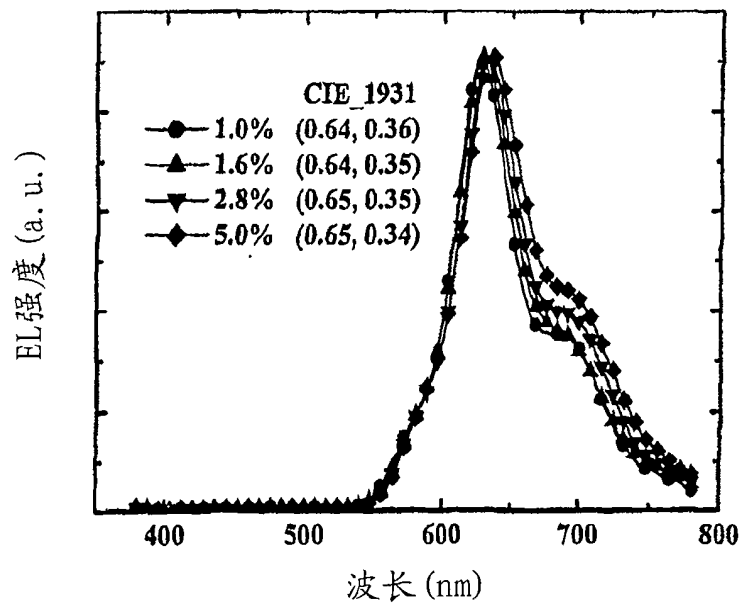


图25 8V下不同掺杂浓度下具有1.6wt%掺杂剂104的OLED F的EL光谱

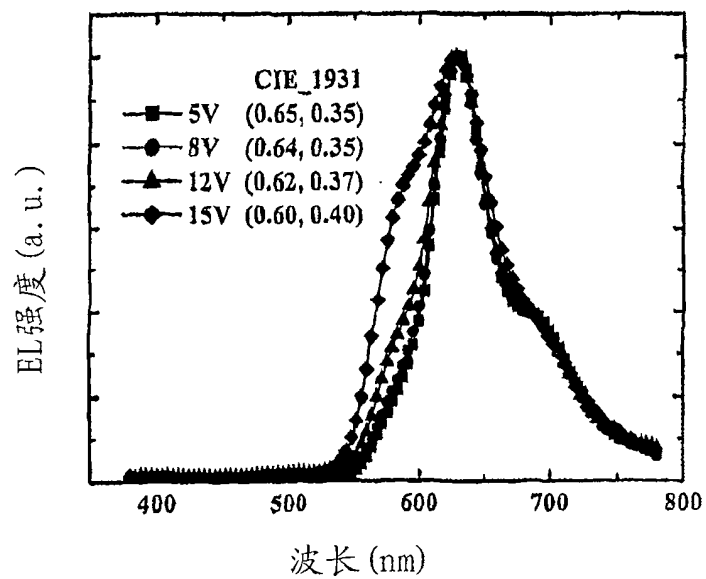


图26 不同外加电压下具有1.6wt%掺杂剂104的OLED F的EL光谱

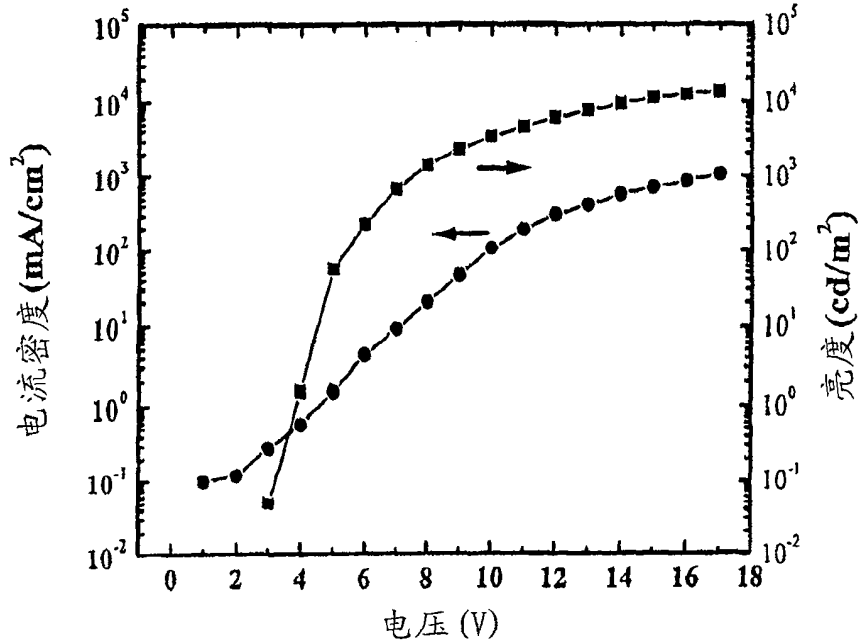


图27 具有1.6wt%掺杂剂104的OLED F的V-I-B曲线

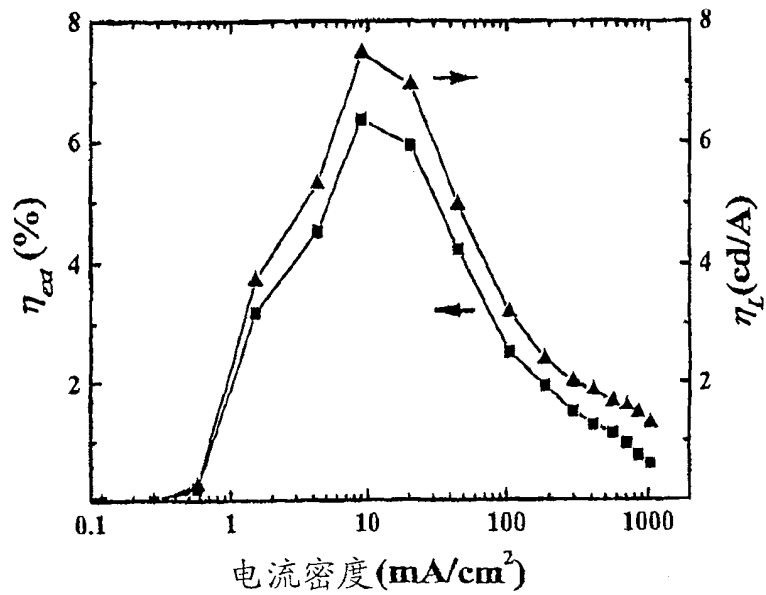


图28 具有1.6wt%掺杂剂104的OLED F的外部量子效率和发光效率