

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-363552

(P2002-363552A)

(43)公開日 平成14年12月18日(2002.12.18)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 9 K 11/06
H 0 5 B 33/14
// C 0 7 F 15/00

識別記号

6 6 0

F I

テマコード*(参考)

C 0 9 K 11/06
H 0 5 B 33/14
C 0 7 F 15/00

6 6 0 3 K 0 0 7
B 4 H 0 5 0
F

審査請求 未請求 請求項の数7 O L 外国語出願 (全44頁)

(21)出願番号 特願2002-111334(P2002-111334)

(22)出願日 平成14年3月8日(2002.3.8)

(31)優先権主張番号 6 0 / 2 7 4 1 4 2

(32)優先日 平成13年3月8日(2001.3.8)

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 502132162

ザ ユニヴァーシティ オブ ホンコン
中華人民共和国 香港 ポクフラム ロード
(番地なし)

(72)発明者 チーミン チェ

中華人民共和国 香港 パーク ロード
4 パークウェイ コート ブロック エ
イ フラット 5 5/Eフ

(72)発明者 ウエイ ル

中華人民共和国 香港 ウエスタン スト
リート 41 7/Eフ ルーム ピー

(74)代理人 100059959

弁理士 中村 稔 (外9名)

最終頁に続く

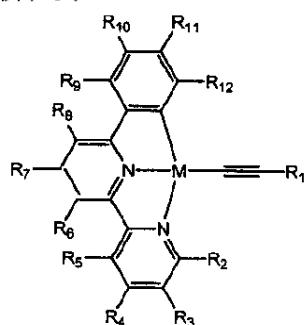
(54)【発明の名称】 有機金属発光材料

(57)【要約】

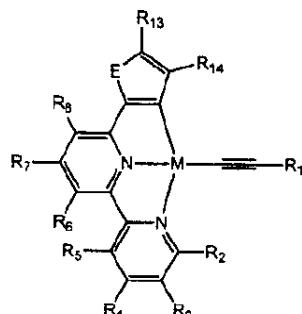
【課題】有機発光装置(OLED)で使用する事ができる新規な電圧発光材料を提供する。

【解決手段】以下の式I及びIIの新規な発光材料。

【化1】



I



II

(ここで、E=グループ16の元素(硫黄を含む)；M=グループ10の金属(白金を含む)；R₁～R₁₄は、それぞれ独立に、水素；ハロゲン；アルキル；置換アルキル；アリール；ハロゲン、低級アルキル及び認知されている供与体並びに受容体基から成る群から選ばれた置換体を持つ置換アリールから成る群から選ばれ、R

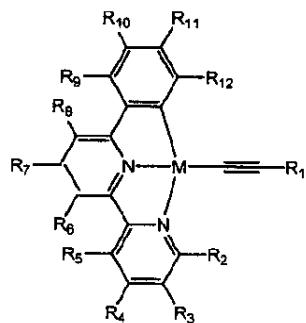
₁は、(C≡C)_nR₁₅(ここで、(C≡C)は、炭素-炭素三重結合アセチリド基を表し、nは1～10であり、R₁₅はアルキル、アリール、置換アリール及びトリ(アルキル)シリルから選択される)から選択する事ができる)。

【特許請求の範囲】

【請求項1】金属に配位した一種以上の金属ーアセチリド基を含む、有機発光装置でエミッター又はドーパントとして使用する為の発光材料。

【請求項2】白金に配位した一種以上の金属ーアセチリド基を含む、有機発光ダイオードでエミッター又はドーパントとして使用する為の発光材料。

【請求項3】一個の炭素原子と二個の窒素原子を使用する、白金に配位した三座配位子を含む、有機発光ダイオードでエミッター又はドーパントとして使用する為の発光材料。

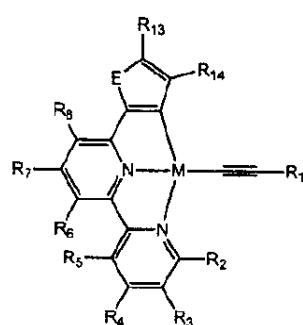


I

【請求項4】2, 2'ービピリジン及び置換2, 2'ービピリジンから選ばれたジイミン基、及びフェニル、アリール及びヘテロ原子含有アリールから選ばれた脱プロトン芳香族基を使用する、白金に配位した三座配位子を含む、有機発光ダイオードでエミッター又はドーパントとして使用する為の発光材料。

【請求項5】式I又はIIで表される化学構造を有する、有機発光ダイオードでエミッター又はドーパントとして使用する為の発光材料。

【化1】



II

(ここで、E=グループ16の元素（硫黄を含む）；M=グループ10の金属（白金を含む）；R₁～R₁₄は、それぞれ独立に、水素；ハロゲン；アルキル；置換アルキル；アリール；ハロゲン、低級アルキル及び認知されている供与体並びに受容体基から成る群から選ばれた置換体を持つ置換アリールから成る群から選ばれ、R₁は、(C≡C)_nR₁₅（ここで、(C≡C)は、炭素ー炭素三重結合アセチリド基を表し、nは1～10であり、R₁₅はアルキル、アリール、置換アリール及びトリ（アルキル）シリルから選択される）から選択する事ができる。）。

【請求項6】昇華又は真空蒸着により薄層として沈着させる事のできる、請求項1～5の何れか一項に記載の発光材料。

【請求項7】回転被覆又はその他の方法を使用して有機発光ダイオードに組み立てる事の出来る、請求項1～5の何れか一項に記載の発光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本願は、2001年3月8日出願の米国特許出願第60/274,142号の優先権を主張するものである。本発明は、真空蒸着によって薄層として沈着出来る、高効率且つ高輝度有機発光装置（OLED）において電圧発光エミッターとして作用する事の出来る本来別々の有機金属分子である発光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】タンとその共同研究者達（Tang and coworkers）は、1987年に、初めて高性能の有機発光装置（OLED）について報告した（Tang, C.W., et al., Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)）。彼らの発見は、発光層と適当な有機基体の正孔輸送層とを含む多層構造の採用を基礎とするものであった。Alq₃（q=脱プロトン8-ヒドロキシキノリニル）が発光材料として選択され、それが、（1）真空蒸着を使用して1000Å以下の薄いフィルムを均一に形成出来る事、（2）良好な電荷担体である事及び（3）強力な蛍光を発する事から高性能である事を証明した。それ以来、OLED及びこれらの装置で使用される材料についての研究が隆盛を極めた。実際、光電子関係の世界の殆ど全ての大きな化学会社は、OLEDにおける或程度の利益を証明してきた。明らかに、OLED技術は、スタンフォードリソースの市場報告で指摘されている様に（by David E. Meyers, "The Market Potential for Organic Light-Emitting Diode Displays," Commercial Report, available at <http://www.stanfordresources.com>）、市場の中に直接且つ急速に入り込みつつある。陰極線管（CRT）、液晶ディスプレー（LCD）及びプラズマディスプレーと言った従来の技術に挑戦するOLEDの魅力は、

【0003】1) 低い操作電圧、
2) 薄い一体構造、
3) 光を変調するのではなく発光する、
4) 良好的な発光効率、
5) 全発色の可能性及び
6) 高コントラスト及び解像度、
と言った事を含めて、多くの特徴と利点にその根柢を置

く。OLEDは、電気刺激によって可視光を発光する事の出来る有機半導体と共に組み込まれる装置である。OLEDの基本的なヘテロ構造は図1で示される。層は、蒸発、回転キャスティング又は化学的セルファセンブリーで形成されても良い。厚味は、少数の单層（セルファセンブルされたフィルム）から約1000~2000Åの範囲である。その様な装置の構造は、光学発光、即ち、捕捉電荷の放射再結合の原因となる一般的なメカニズムに一般的に依存する有機光電子材料の層の使用を基本とする。DCバイアスの下では、電子は陰極（通常はCa、Al、Mg-Ag）から射出され、正孔が陽極（通常は透明なインジウム錫酸化物（ITO））から有機材料中に射出され、そこで、それらは、適用された場において、電子輸送層（ETL）と正孔輸送層（HTL）を横切って、それらが、好ましくは発光層中の分子と出会って、或条件の下で放射減衰を経て可視光を与える発光励起状態（フレンケル励起子）を形成するまで移動する。電圧発光材料は、多層ヘテロ構造と言われる構造においてETLとHTLとの間の別々の発光層中に存在しても良い。幾つかの場合では、又、緩衝層及び／又はその他の機能層も装置の性能改善の為に導入される。或いは、電圧発光エミッターがETL又はHTLとして機能するのと同じ材料であるこれらのOLEDは、單一層ヘテロ構造とも言われる。

【0004】電荷担体層（HTL又はETL）中の主成分として存在する発光材料に加えて、その他の有効な発光材料がそれらの層にドーパントとして比較的低濃度で存在して色の調律及び効率改善を行っても良い。ドーパントが存在する場合は、電荷担体層中の主成分材料はホストと呼ばれても良い。理想としては、ホスト及びドーパントとして存在する材料は、ホストからドーパントへのエネルギー移動が高水準であり、高効率で高輝度で、選択されたスペクトル領域の近くに集中した相対的に狭いバンドで発光する様に合わされる。高発光効率の蛍光エミッターがOLEDにおけるドーパントとして広く適用されてきているが、燐光エミッターは、この領域では無視されてきた。然しながら、電圧螢光装置の量子効率は、電気的励起からの電子-正孔再結合に基づく三重励起子（75%）に比べて一重励起子（25%）の低い理論比の為に制限される。これに対して、燐光エミッターが使用される場合は、正孔から燐光エミッターへの潜在的に高いエネルギー／電子移動が、顕著に優れた電圧発光効率をもたらすかも知れない(Baldo, M. A., et al., Nature 395, 151 (1998) and Ma, Y. G., et al., Synth. Met. 94, 245 (1998))。幾つかの燐光OLED系が作られて、実際に、比較的高効率で高輝度であることが証明されている。

【0005】三原色、即ち、全色ディスプレー装置にお

ける構成成分層として使用されても良い赤、緑及び青の一つに相当する電圧燐光発光を与える材料を使用して組み立てられる事がOLEDにとっては望ましい。又、その様な材料は、発光層の厚味を正確に調節する事の出来る、高性能のOLED製造の一般的な方法である事が立証されている真空蒸着法を使用して、フィルムとして沈着する事の出来るものである事が望ましい。現に、最高の効率と輝度は、エミッターとしてIr(ppy)₃（ppy=脱プロトン2-フェニルピリジン）を使用する緑色電圧燐光装置で得られている（外部量子効率として15.4±0.2%、内部効率として殆ど100%、最大輝度として10⁵Cd/m²）(Adachi, C., et al., Appl. Phys. Lett. 77, 904 (2000)。又、電圧燐光ドーパントPt(OEP)（H₂OEP=オクタエチルポルフィリン）をベースとした飽和赤色光を発光するOLEDは公開され特許にもなっている(Burrows, P., et al., U.S. Pat. No. 6,048,630)が、その最大輝度は約500Cd/m²に過ぎない。オレンジ色OLEDにおいてドーパントとして環状金属化白金（II）コンプレックスPt(thpy)₂（thpy=脱プロトン2-(2-チオエニル)ピリジン）を、そしてホストとしてPVK（ポリ（N-ビニル）カルバゾール）を使用する関連特許がある(Lamansky, S., et al., WO 00/57676)。然しながら、本発明者が使用してみたPt(I)コンプレックスは、昇華又は真空蒸着には適さず、従って、高い運転電圧となる回転キャスティング法が適用され、0.11%の量子効率と100Cd/m²の輝度が22Vで得られた。

【0006】

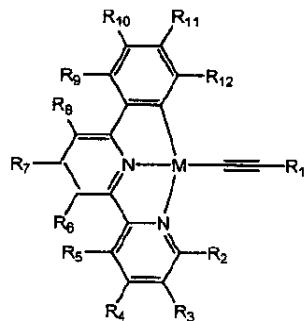
【発明が解決しようとする課題】本発明は、高性能OLEDにおいて電圧燐光エミッター又はドーパントとして使用される新規な有機金属発光材料に関する。特に、本発明は、発光性化合物、電子輸送化合物及び正孔輸送化合物を含む適当なホスト材料に対して有効な量で添加される時に、近赤色範囲での発光色を調律し且つ装置効率及び輝度を高める燐光エミッターのファミリーの設計、合成、性質及び用途に関する。更に、本発明のこれらの燐光エミッターの熱安定性は昇華を行うのに十分であり、真空蒸着法を使用して装置に容易に導入ができる、従って、真空蒸着された材料で完全に調製された高性能電圧燐光装置が実現される。

【0007】

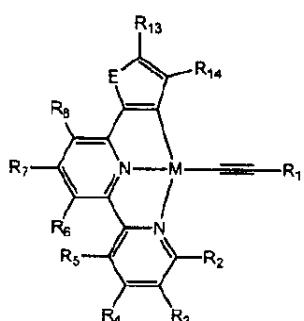
【課題を解決するための手段】本発明で使用する電圧燐光エミッターのファミリーは、式I又はIIの化学構造を持つ、白金を含むグループ10の金属のアセチリド（アルキニル）コンプレックスである。

【0008】

【化2】



I

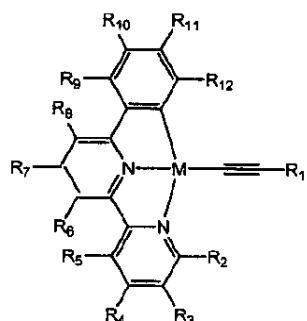


II

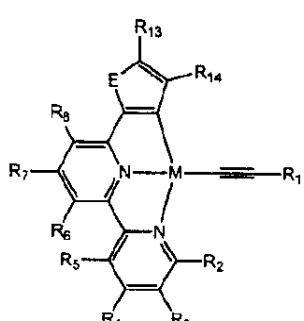
(ここで、E=グループ16の元素（硫黄を含む）；M=グループ10の金属（白金を含む）；R₁～R₁₄は、それぞれ独立に、水素；ハロゲン；アルキル；置換アルキル；アリール；ハロゲン、低級アルキル及び認知されている供与体並びに受容体基から成る群から選ばれた置換体を持つ置換アリールから成る群から選ばれ、R₁は、(C≡C)_nR₁₅（ここで、(C≡C)は、炭素-炭素三重結合アセチリド基を表し、nは1～10であり、R₁₅はアルキル、アリール、置換アリール及びトリ（アルキル）シリルから選択される）から選択する事ができる）。又、グループ16の元素はVIA族元素として知られているものであり、又、グループ10の元素はVIIB族に属するものである。

【0009】熱質量分析によって証明される様に、これらのコンプレックスの幾つかは、～400°Cまで熱的に安定である。これらのコンプレックスは良好な発光エミッターであり、光励起により液体溶液中で、及び電気刺激によりOLEDにおいて強力なオレンジ色から赤色の発光(λ_{\max} 550～630nm)を与える。

【発明の実施の形態】一般に、本発明は、式I及びIIで定義された電圧発光エミッターのファミリーの合成及びOLED用途に関する。本願発明の特許請求の範囲



I



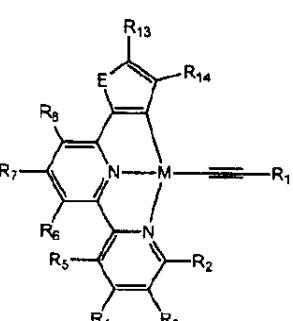
II

(ここで、E=グループ16の元素（硫黄を含む）；M=グループ10の金属（白金を含む）；R₁～R₁₄は、それぞれ独立に、水素；ハロゲン；アルキル；置換アルキル；アリール；ハロゲン、低級アルキル及び認知されている供与体並びに受容体基から成る群から選ばれた置換体を持つ置換アリールから成る群から選ばれ、R₁

は、これら新規なコンプレックスの合成法及び発光材料としてのそれらの使用を含む。これらのOLED用途は、これらのコンプレックスが、真空蒸着、回転キャスティング又はその他の装置製造法によって構成成分として導入されるOLEDを含む。本発明において、OLEDでエミッター又はドーパントとして使用する発光材料は、一種以上の金属-アセチリド（金属-アルキニル）基を含む。或いは、OLEDでエミッター又はドーパントとして使用する発光材料は、一種以上の白金-アセチリド（白金-アルキニル）基を含む。一つの実施態様では、OLEDでエミッター又はドーパントとして使用する発光材料は、一個の炭素原子と二個の窒素原子を使用する三座配位子で配位された白金原子を含む事が出来る。その他の実施態様では、OLEDでエミッター又はドーパントとして使用する発光材料は、脱プロトンフェニルカルボニオン(carbonion)と2, 2'-ビピリジンを生じる三座配位子で配位された白金原子を含む。

【0010】例示的実施態様では、OLEDでエミッター又はドーパントとして使用する発光材料は、式I又はIIで表される化学構造を有することが出来る。

【化3】



II

は、(C≡C)_nR₁₅（ここで、(C≡C)は、炭素-炭素三重結合アセチリド基を表し、nは1～10であり、R₁₅はアルキル、アリール、置換アリール及びトリ（アルキル）シリルから選択される）から選択する事ができる）。一つの実施態様では、発光材料は、昇華又は真空蒸着によって薄層として沈着することが出来る。そ

の他の実施態様では、発光材料は、回転被覆又はその他の方法によってOLEDに組み立てることが出来る。

【0011】本発明は、一般に、有機金属発光材料のファミリーの合成と性質並びに高性能OLEDにおけるその用途に関する。これら新規なコンプレックスは、次のような幾つかの化学的且つ構造的特徴を有する。

- 1) 白金を含むグループ10の金属の環状金属化ジイミンコンプレックスである、
- 2) 中性分子である、
- 3) 金属の周りの正方形平面配位環境、
- 4) $(C^+N^-N^-)$ で定義される三座配位子が三つの配位部位を占有する、そして、
- 5) アセチリド（アルキニル）基が第四の配位部位を占有する。

ジイミンと環状金属化Pt(II)コンプレックス両方の構造的且つ分光学的特徴を組み合せた $[(C^+N^-N^-) Pt(II)]$ コンプレックスのタイプは報告されている ((a) Lai, S. W., et al., Inorg. Chem. 38, 4046 (1999). (b) Cheung, T. C., et al., J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1645 (1996). (c) Lai, S.W., et al., Org. Anometallics 18, 3327 (1999). (d) Yip, J. H. K., et al., Inorg. Chem. 39, 3537 (2000). (e) Neve, F., et al., Inorg. Chem. 36, 6150 (1997)). これらの結果は、これらのコンプレックスが、固体状態及び液体溶液の両方において良好な室温発光エミッターである事を証明している。 λ_{max} 530~800 nm の範囲で生起する相対的に長命な発光は、三重項金属から配位子への電荷移動 (³MLCT) 又は金属-金属から配位子への電荷移動 (³MMCT) の励起状態に対して割り当てられた。

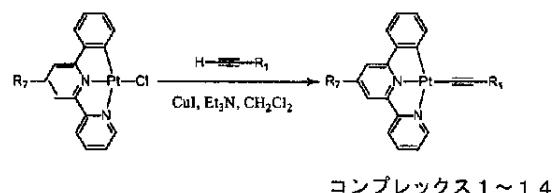
【0012】本発明は、本発明の特に好ましい実施態様について詳述されるが、これらの実施態様は例示的実施例に過ぎず、本発明はそれらに限定されるものではない事が理解される。

コンプレックスの合成

式I又はIIで示される、アリール環上に異なる置換体を持つ多数の三座環状金属化Pt(II)アリールアセチリドを合成した。

【0013】

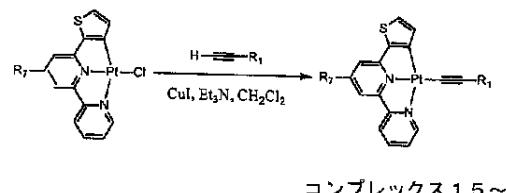
【化4】



合成方法はスキーム1で示される。

【0014】

【化5】



スキーム1

三座 $(C^+N^-N^-)$ 配位子は、クレンケ法(Krohnke's method)(Krohnke, F. Synthesis 1 (1976))によって調製された。様々なアセチレンがソノガシラ法(Sonogashira's method)(Takahashi, S. et al. Synthesis 627 (1980))で調製された。C1-結合前駆体 $[(C^+N^-N^-) PtCl_3]$ は、コンステイブル条件下で調製された(Constable, e. et al. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2251 (1992) and 443 (1990))。所望のコンプレックスは、Cu(I)-有機アミン-触媒反応によって合成された。例えば、脱気したジクロロメタン (30 mL) 溶液中の $[(C^+N^-N^-) PtCl_3]$ (0.33 mmol)、末端のアセチレン (1 mmol) 及び Et₃N (3 mL) の混合物に CuI (5 mg) が添加された。この懸濁液を 12 時間、窒素雰囲気下で、室温で、光の存在無しで攪拌した。得られた混合物を回転蒸発して乾燥させた。粗生成物をフラッシュクロマトグラフィー (中性 Al₂O₃、溶出液としてジクロロメタン) 及び/又はジクロロメタン/ジエチルエーテルからの再結晶によって精製した。例を表 I に列挙するがそれらに限定されるものではない。

【0015】

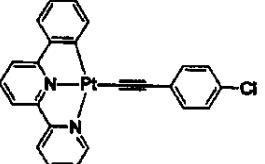
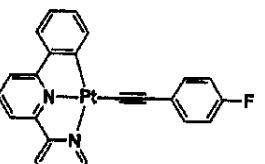
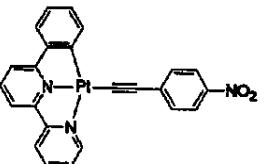
【表1】

表 I

コンプレックス	化学構造	特性データ
1		オレンジ色結晶粉末。FAB MS: 524(M'+H), 523(M'); ¹ H NMR(300MHz, CDCl ₃ , 22 °C, TMS): δ = 9.02(d, 1H, J=5.3Hz), 7.94(t, 1H, J=7.8 Hz), 7.87(d, 1H, J=7.4Hz), 7.82(d, 1H, J=8.0Hz), 7.51(d, 1H, J=7.7Hz), 7.45(t, 1H, J=7.5Hz), 7.41(d, 1H, J=8.1Hz), 7.21(d, 1H, J=7.2Hz), 7.15(t, 1H, J=7.4Hz), 7.02(t, 1H, J=7.5Hz), 0.27(s, 9H)。
2		オレンジ色結晶粉末。FAB MS: 528(M'+H), 527(M'); ¹ H NMR(300MHz, CDCl ₃ , 22 °C, TMS): δ = 9.15(d, 1H, J=4.3Hz), 7.97(m, 2H), 7.85(d, 1H, J=8.1Hz), 7.75(t, 1H, J=8.0Hz), 7.55(m, 3H), 7.48(m, 2H), 7.31(m, 3H), 7.17(t, 2H, J=7.0Hz), 7.05(t, 1H, J=7.4Hz)。
3		オレンジ色結晶粉末。FAB MS: 542(M'+H), 541(M'); ¹ H NMR(300MHz, CDCl ₃ , 22 °C, TMS): δ = 9.07(d, 1H, J=4.3Hz), 7.92(m, 2H), 7.82(d, 1H, J=7.8Hz), 7.96(t, 1H, J=8.0Hz), 7.53(d, 1H, J=7.3Hz), 7.43(m, 4H), 7.27(d, 1H, J=6.4Hz), 7.15(t, 1H, J=7.3Hz), 7.10(d, 2H, J=7.9Hz), 7.02(t, 1H, J=7.5Hz), 2.35(s, 3H)。
4		赤色結晶粉末。FAB MS: 558(M'+H), 557(M'); ¹ H NMR(300MHz, CDCl ₃ , 22 °C, TMS): δ = 9.12(d, 1H, J=5.2Hz), 7.95(m, 2H), 7.83(d, 1H, J=7.9Hz), 7.72(t, 1H, J=8.0Hz), 7.50(m, 3H), 7.49(d, 2H, J=8.8Hz), 7.30(d, 1H, J=6.6Hz), 7.16(t, 1H, J=7.4Hz), 7.03(t, 2H, J=7.4Hz), 6.84(d, 2H, J=8.8Hz), 3.82(s, 3H)。

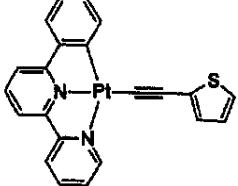
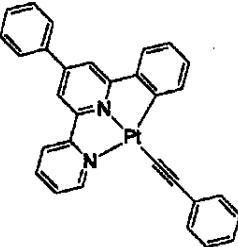
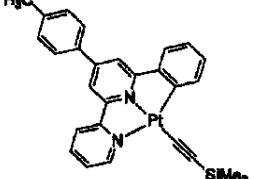
【表2】

表I の続き

5		オレンジ色結晶粉末。FAB MS: 562(M ⁺); ¹ H NMR(300MHz, CDCl ₃ , 22 °C, TMS): δ = 9.05(d, 1H, J=5.1Hz), 7.94(t, 1H, J=7.8Hz), 7.87(d, 1H, J=7.5Hz), 7.81(d, 1H, J=7.9Hz), 7.71(t, 1H, J=8.0Hz), 7.52(d, 1H, J=7.7Hz), 7.46(m, 2H), 7.45(d, 1H, J=8.5Hz), 7.27(d, 1H, J=4.2Hz), 7.23(d, 2H, J=8.8Hz), 7.15(t, 1H, J=7.4Hz), 7.03(t, 1H, J=7.4Hz)
6		暗赤色結晶。FAB MS: 546(M ⁺ +H), 545(M ⁺); ¹ H NMR(300MHz, CDCl ₃ , 22 °C, TMS): δ = 9.12(d, 1H, J=5.2Hz), 7.97(t, 1H, J=7.9Hz), 7.92(d, 1H, J=7.6Hz), 7.84(d, 1H, J=8.0Hz), 7.74(t, 1H, J=8.0Hz), 7.56-7.47(m, 5H), 7.32(d, 1H, J=7.6Hz), 7.17(t, 1H, J=7.4Hz), 7.05(t, 1H, J=7.5Hz), 6.98(pseud o-t, 2H, J=7.7Hz)
7		オレンジ色結晶粉末。FAB MS: 573(M ⁺ +H), 572(M ⁺); ¹ H NMR(300MHz, d ₆ -DMSO, 22 °C, TMS): δ = 8.98(d, 1H, J=4.5Hz), 8.48(d, 1H, J=8.0Hz), 8.32(t, 1H, J=8.0Hz), 8.20(d, 1H, J=7.4Hz), 8.14(d, 2H, J=8.8Hz), 8.11(t, 1H, J=8.0Hz), 7.99(d, 1H, J=7.8Hz), 7.83(t, 1H, J=7.5Hz), 7.68(d, 1H, J=7.3Hz), 7.62(d, 1H, J=7.4Hz), 7.58(d, 2H, J=8.9Hz), 7.11(t, 1H, J=7.3Hz), 7.05(t, 1H, J=7.3Hz)

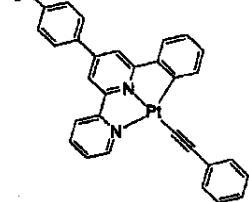
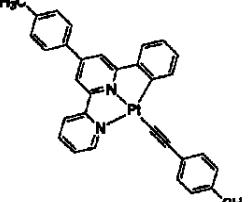
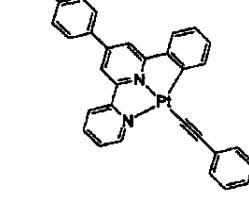
【表3】

表 I の続き

8		褐色結晶。FAB MS: 534(M ⁺ +H), 533(M ⁺); ¹ H NMR(300MHz, d ₆ -DMSO, 22 °C, TMS): δ = 8.94(d, 1H, J=5.1Hz), 8.46(d, 1H, J=7.9Hz), 8.30(t, 1H, J=7. .8Hz), 8.17(d, 1H, J=7.6Hz), 8. 08(t, 2H, J=7.9Hz), 7.96(d, 1H , J=7.9Hz), 7.84(t, 1H, J=6.4H z), 7.66(d, 1H, J=6.2Hz), 7.59(d, 1H, J=7.4Hz), 7.21(d, 1H, J =4.9Hz), 7.10(t, 1H, J=7.3Hz) , 7.03(t, 1H, J=7.3Hz), 6.97- 6.92(m, 2H).
9		オレンジ色結晶粉末。FAB MS: 604(M ⁺ +H), 603(M ⁺); ¹ H NMR(300MHz, d ₆ -DMSO, 22 °C, TMS): δ = 8.99(d, 1H, J=4.8Hz), 8.68(d, 1H, J=8.0Hz), 8.50(s, 1H), 8.3 2(t, 1H, J=7.7Hz), 8.24(s, 1H), 8.08-8.05(m, 2H), 7.84- 7.78(m, 2H), 7.70(d, 1H, J=7.9 Hz), 7.61- 7.55(m, 3H), 7.36(d, 1H, J=7.2 Hz), 7.26(t, 1H, J=7.6Hz), 7.1 7-7.01(m, 3H).
10		オレンジ色結晶粉末。FAB MS: 614(M ⁺ +H), 613(M ⁺); ¹ H NMR(300MHz, CDCl ₃ , 22 °C, TMS): δ = 8.90(d, 1H, J=5.4Hz), 7.99(t, 1H, J=7.5Hz), 7.90(d, 1H, J=8. 0Hz), 7.76(d, 1H, J=6.2Hz), 7. 60-7.57(m, 3H), 7.40- 7.31(m, 4H), 7.26(d, 1H, J=6.1 Hz), 7.03- 6.98(m, 2H), 2.48(s, 3H), 0.33(s, 9H).

【表4】

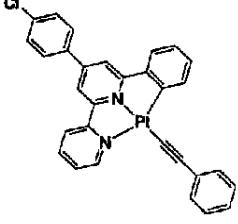
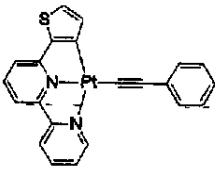
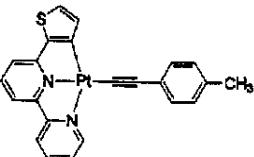
表 I の続き

1 1		オレンジ色結晶粉末。FAB MS:618(M ⁺ +H),617(M ⁺); ¹ H NMR(300MHz, d ₆ -DMSO, 22 °C, TMS): δ =9.04(d,1H,J=5.0Hz),8.69(d,1H,J=7.9Hz),8.24(s,1H),8.50(s,1H),8.34(t,1H,J=7.7Hz),8.24(s,1H),8.01(d,2H,J=7.5Hz),7.84-7.74(m,3H),7.40-7.30(m,4H),7.30(t,2H,J=7.5Hz),7.18-7.06(m,3H),2.40(s,3H).
1 2		赤色結晶 FAB MS:632(M ⁺ +H),631(M ⁺); ¹ H NMR(300MHz, d ₆ -DMSO, 22 °C, TMS): δ =9.05(d,1H,J=4.9Hz),8.56(d,1H,J=8.0Hz),8.34(s,1H),8.20(t,1H,J=7.9Hz),8.00(s,1H),7.85(d,2H,J=8.1Hz),7.76-7.68(m,2H),7.62(d,1H,J=8.2Hz),7.31(d,2H,d=8.1Hz),7.25(d,2H,J=8.0Hz),7.07-6.97(m,4H),2.39(s,3H),2.28(s,3H).
1 3		オレンジ色結晶粉末。FAB MS:634(M ⁺ +H),633(M ⁺); ¹ H NMR(300MHz, d ₆ -DMSO, 22 °C, TMS): δ =9.00(d,1H,J=4.9Hz),8.69(d,1H,J=8.1Hz),8.48(s,1H),8.32(t,1H,J=7.9Hz),8.26(s,1H),8.08(d,2H,J=8.8Hz),8.06-7.81(m,2H),7.72(d,1H,J=7.1Hz),7.35(d,2H,J=7.1Hz),7.26(t,2H,J=7.6Hz),7.16-7.04(m,5H),3.84(s,3H).

【0016】

【表5】

表1の続き

14		褐色結晶粉末 FAB MS:638(M ⁺); ¹ H NMR(300MHz, d ₆ -DMSO, 22 °C, TMS): δ =8.99(broad,1H),8.64(d,1H,J=7.7Hz),8.47(s,1H),8.31(t,1H,J=7.6Hz),8.21(s,1H),8.09(d,2H,J=8.1Hz),7.82-7.68(m,3H),7.62(d,2H,J=8.2Hz),7.38(d,2H,J=7.2Hz),7.28(t,2H,J=7.3Hz),7.18(t,1H,J=7.0Hz),7.08-7.03(m,2H).
15		褐色針状結晶 FAB MS:534(M ⁺ +H),533(M ⁺); ¹ H NMR(300MHz, d ₆ -DMSO, 22 °C, TMS): δ =9.01(d,1H,J=5.0Hz),8.46(d,1H,J=8.2Hz),8.35(t,1H,J=7.9Hz),8.02(d,1H,J=7.6Hz),7.96(t,1H,J=7.8Hz),7.85(t,1H,J=6.4Hz),7.72(d,1H,J=4.9Hz),7.56(d,1H,J=7.3Hz),7.38(d,2H,J=7.0Hz),7.29(t,2H,J=7.6Hz),7.17(t,1H,J=7.3Hz),7.11(d,1H,J=4.6Hz).
16		褐色針状結晶 FAB MS:548(M ⁺ +H),547(M ⁺); ¹ H NMR(300MHz, d ₆ -DMSO, 22 °C, TMS): δ =9.03(d,1H,J=5.2Hz),8.47(d,1H,J=8.2Hz),8.34(t,1H,J=7.2Hz),8.02(d,1H,J=7.9Hz),7.96(t,1H,J=7.7Hz),7.86(t,1H,J=6.3Hz),7.73(d,1H,J=4.9Hz),7.56(d,1H,J=7.6Hz),7.26(d,2H,J=7.9Hz),7.13(d,1H,J=4.6Hz),7.11(d,2H,J=7.9Hz),2.30(s,3H).

【0017】コンプレックスの熱安定性

理想的には、OLEDで使用される低分子量成分は昇華する事ができ且つ通常の沈着条件において安定でなければならない。本発明のコンプレックスの多くは~400°Cまで熱的に安定であり、420°C以上の温度においてのみ金属白金となって分解する（図2及び3それぞれでのコンプレックス2及び15に対するTGA曲線を参照）。三座環状金属化配位子を含む本発明に開示のこれらのコンプレックスで観察された熱安定性は、昇華において不安定であるラムスキー等によって開示された二座

Pt (thpy)₂エミッターとは著しい対照をなす。

【0018】コンプレックスの分光学的性質

本発明においては、Pt (II) 上に集中する正電荷を中和する、(C⁺N⁻N)Pt (II) 部分へのアセチリド基の連結は、これらコンプレックスの安定性を高め、更に、³MLCT発光を深色的に変化させる。式I及びIIで示されるコンプレックスのファミリーは、液体溶液中で強力なオレンジ色から赤色の光発光を表示する。本発明におけるこれらエミッターの特徴的な吸収及び発光バンドの例を表IIに纏めた。表II

コンプレッ クス(表 I 参照)	吸収	発光
	MLCTバンド/ $\text{nm} (\varepsilon / \text{mol dm}^{-1} \text{cm}^{-1})$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm} (\tau_0/\mu\text{s}; \Phi_0)$
1	427(5490), 450(sh, 4920), 505(sh, 430)	570(0.31;0.041)
2	434(5180), 455(4940), 510(sh, 470)	582(0.39;0.037)
3	440(5090), 465(sh, 4950), 515(sh, 1190)	600(0.17;0.019)
4	440(4200), 460(sh, 4220), 520(sh, 1570)	630
5	432((8670), 455(sh, 8310), 515(sh, 720)	598(0.53;0.076)
6	433(4880), 453(sh, 4760), 515(sh, 640)	585(0.33;0.033)
7	415(sh, 12930), 510(sh, 540)	560(0.93;0.077)
1 5	436(4970), 460(sh, 4490), 515(sh, 460)	615(1.02;0.029), 660 (sh)
1 6	442(5010), 465(sh, 4800), 520(sh, 670)	616(0.91;0.025), 660 (sh)

全てのデータは298Kで、脱気されたジクロロメタン溶液で集められた点に注意。

【0019】コンプレックス2及び15に対して例示された吸収及び発光スペクトルは図4と5のそれぞれに示される。昇華に対するその安定性を持つ本発明のコンプレックスの強いオレンジ色から赤色への燐光は、これらの材料が高性能OLEDにおいてエミッター又はドーパントとして使用できる事を意味する。

【0020】有機発光装置

香港市立大学のリー教授(Prof. S. T. Lee)によって組み立てられた様な本発明のコンプレックスを使用する装置は、図6で示される様な多層ヘテロ構造を有する。上述の白金コンプレックスを含む全ての有機層はITO基体上に真空蒸着された。N P B (N, N'-ジ-1-ナフチル-N, N'-ジフェニル-ベンジン)とA 1 q₃(q=8-ヒドロキシキノリニル)は、それぞれ、正孔輸送と電子輸送層として使用された。B C P (2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン、バソクプロイン)は発光帯域内で励起子を拘束する為に使用された。マグネシウム銀合金は陰極として使用された。選択されたP t コンプレックスは、燐光エミッターとして導電性ホスト材料C B P (4, 4'-N, N'-ジカルバゾール-ビフェニル)中にドープされた。最適なドーピング水準は、2、4及び6%で調整され、P t コンプレックスからの電圧発光が観察された。本発明を更に例示する為に以下に多数の実施例を列挙する。

[0021]

【実施例】〔実施例1〕コンプレックス2をエミッターとして使用した。ドーピング水準が2%の装置の代表的な電圧発光スペクトル、電流-電圧（I-V）と輝度-

電圧 (B-V) 曲線、及び発光効率-電流密度曲線が図 7 で示される。ターンオン電圧: ~5 V; 最大輝度: 1.2 V で $9.6 \times 10^6 \text{ Cd/m}^2$; 最大効率: 2.5 mA/cm^2 で 4.2 Cd/A 。電圧発光スペクトルにおいて、 $560\text{~}630 \text{ nm}$ のバンド近くに、ホストとドーパントとの間の不十分なエネルギー移動を示す 430 nm のピークが観察された。

【0022】〔実施例2〕4%のドーピング水準で、エミッターとしてコンプレックス2を使用する装置の性能が図8に示される。ターンオン電圧： ~ 5 V；最大輝度： 10 V で 7900 Cd/m^2 ；最大効率： 30 mA/cm^2 で 2.4 Cd/A 。このドーピング水準では、ホストとドーパントとの間のエネルギー移動は飽和されてホストからの発光が回避された。

【0023】〔実施例3〕エミッターとしてコンプレックス3が使用された。4%のドーピング水準の装置の性能は図9に示される。室温のジクロロメタン溶液中のこれらのコンプレックスによって示される燐光発光の傾向と一致している深色性の電圧発光が観察された(λ_{max} 580 nm)。ターンオン電圧: ~5 V; 最大輝度: 12 Vで4000 Cd/m²; 最大効率: 20 mA/cm²で1.4 Cd/A。

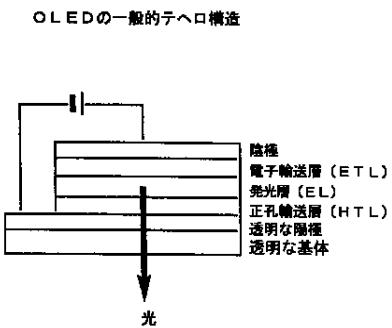
【0024】〔実施例4〕エミッターとしてコンプレックス16が使用された。4%のドーピング水準の装置の性能は図10に示される。電圧発光は、振電的に構造化された発光スペクトル (λ_{\max} 610 nm、660 nm)を持つ赤色であった。ターンオン電圧: ~5 V; 最大輝度: 13 Vで 3200 Cd/m²; 最大効率: 30 mA/cm²で 1.0 Cd/A。一般的に、本発明の式I及びIIで示される様な有機金属発光材料は、高効率且つ高輝度のオレンジ色から赤色光のOLEDに適用で

きる新規な電圧発光エミッターである事が証明された。ここに開示の本発明の実施態様は、上述の目的を果たすのに十分適しているものであることは明らかであり、多数の変更とその他の実施態様は当業者によって実施されるであろうし、又、添付の特許請求の範囲は、本発明の真の精神と範囲内に存在するその様な変更と実施態様の全てを包含するものである。

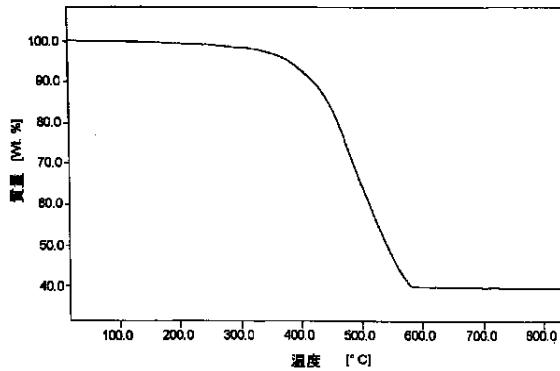
【図面の簡単な説明】

- 【図1】OLEDの一般的なヘテロ構造を示す。
- 【図2】コンプレックス2のTGA曲線を示す。
- 【図3】コンプレックス15のTGA曲線を示す。
- 【図4】298Kにおけるジクロロメタン中のコンプレックス2の紫外線吸収力と発光スペクトルを示す。
- 【図5】298Kにおけるジクロロメタン中のコンプレックス15の紫外線吸収力と発光スペクトルを示す。
- 【図6】本発明におけるOLEDのヘテロ構造を示す。

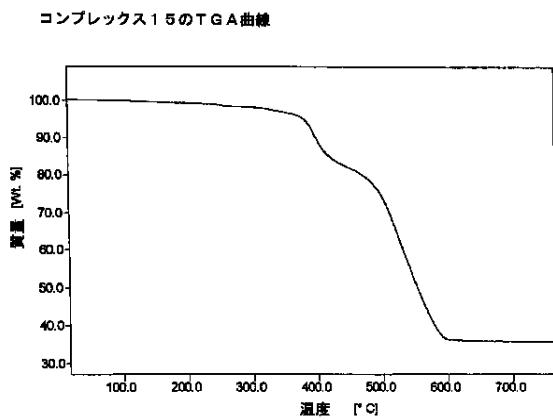
【図1】



コンプレックス2のTGA曲線

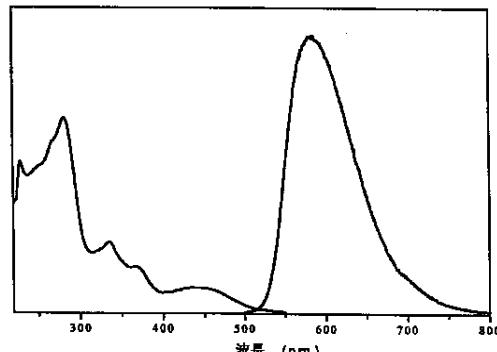


【図3】



【図4】

298Kにおけるジクロロメタン中のコンプレックス2の紫外線吸収力と発光スペクトル



【図7】2%のドーピング水準を持つ、エミッターとしてコンプレックス2を使用する装置の電圧発光スペクトル、電流-電圧 (I-V) と輝度-電圧 (B-V) 及び発光効率-電流密度曲線を示す。

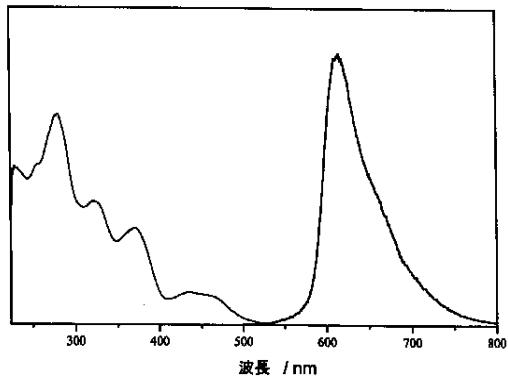
【図8】4%のドーピング水準を持つ、エミッターとしてコンプレックス2を使用する装置の電圧発光スペクトル、電流-電圧 (I-V) と輝度-電圧 (B-V) 及び発光効率-電流密度曲線を示す。

【図9】4%のドーピング水準を持つ、エミッターとしてコンプレックス3を使用する装置の電圧発光スペクトル、電流-電圧 (I-V) と輝度-電圧 (B-V) 及び発光効率-電流密度曲線を示す。

【図10】4%のドーピング水準を持つ、エミッターとしてコンプレックス16を使用する装置の電圧発光スペクトル、電流-電圧 (I-V) と輝度-電圧 (B-V) 及び発光効率-電流密度曲線を示す。

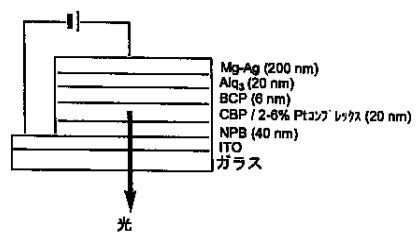
【図5】

298Kにおけるジクロロメタン中の
コンプレックス15の紫外線吸収力と発光スペクトル



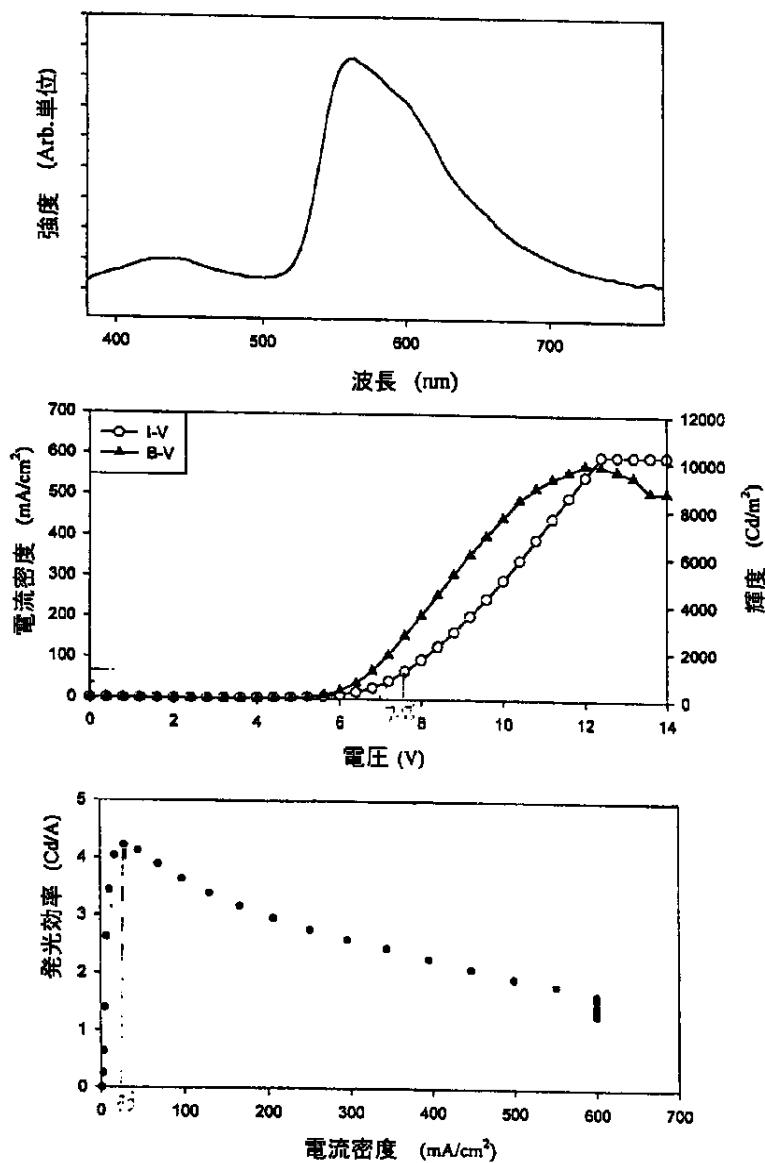
【図6】

本発明のOLEDのヘテロ構造



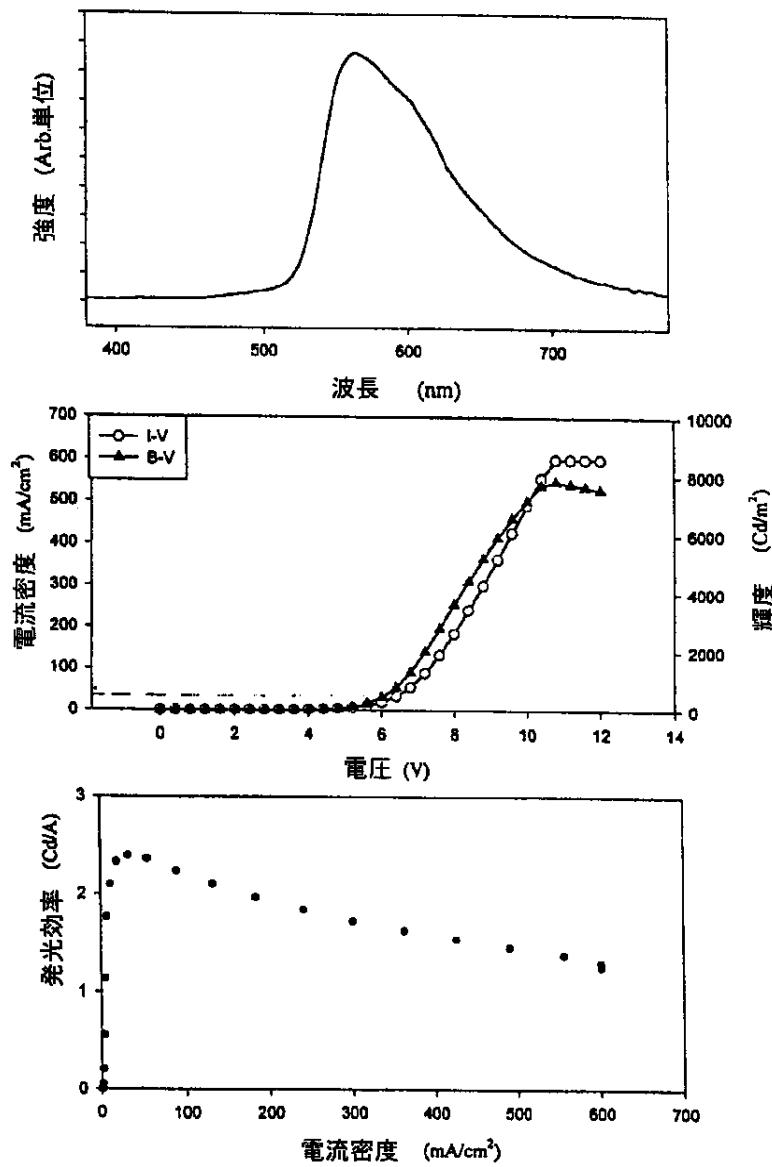
【図7】

2%のドーピング水準を持つエミッターとしてコンプレックス2を使用する装置の電圧発光スペクトル、電流-電圧 (I-V) と輝度-電圧 (B-V) 及び発光効率-電流密度曲線



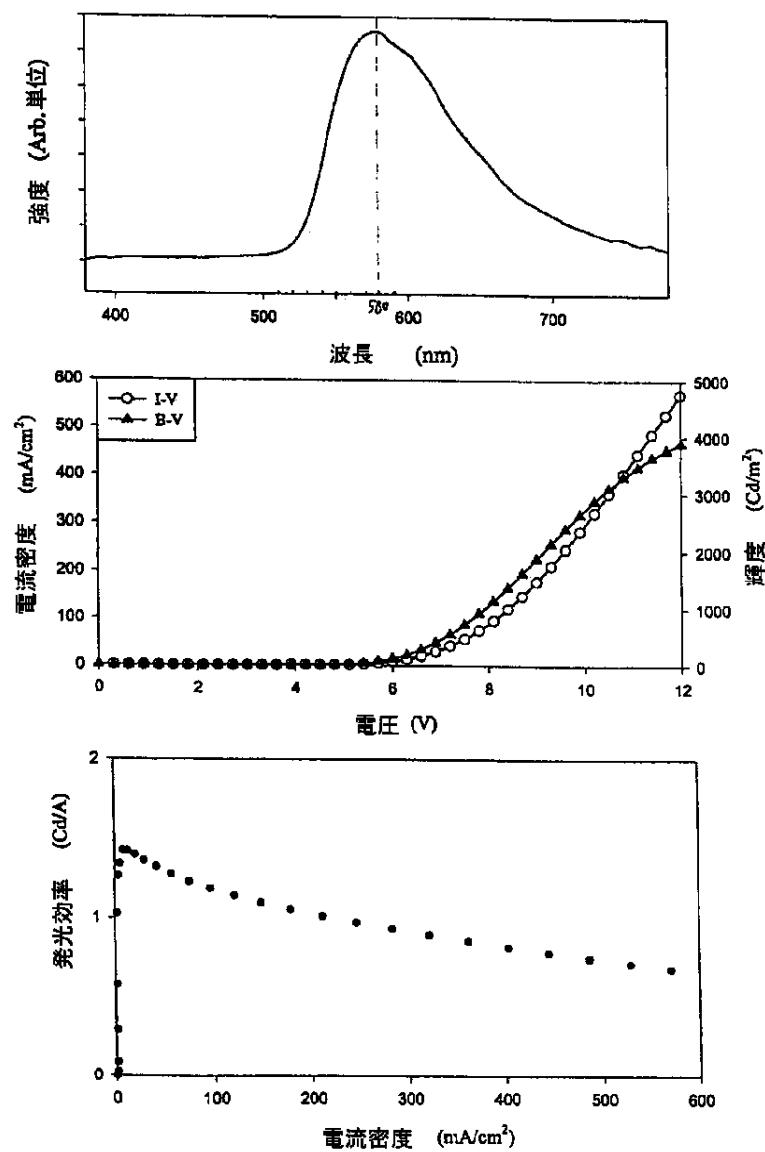
【図8】

4 %のドーピング水準を持つエミッターとしてコンプレックス2を使用する装置の電圧発光スペクトル、電流-電圧(I-V)と輝度-電圧(B-V)及び発光効率-電流密度曲線



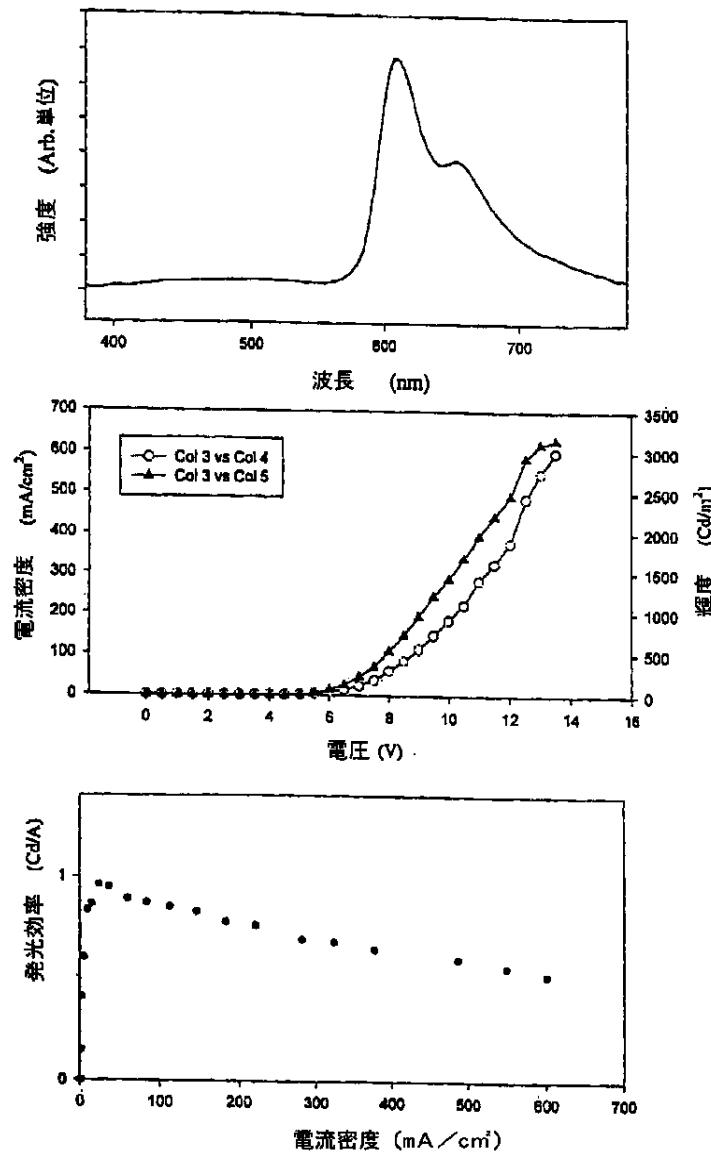
【図9】

4%のドーピング水準を持つエミッターとしてコンプレックス3を使用する
装置の電圧発光スペクトル、電流-電圧 (I-V) と輝度-電圧 (B-V)
及び発光効率-電流密度曲線



【図10】

4%のドーピング水準を持つエミッターとしてコンプレックス16を使用する
装置の電圧発光スペクトル、電流-電圧 (I-V) と輝度-電圧 (B-V)
及び発光効率-電流密度曲線



フロントページの続き

(72)発明者 マイケル チーワン チャン
中華人民共和国 香港 ポクフラム ロー
ド 75 フェアビュー コート 9ビー

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB18 DB03
4H050 AA01 AA03 AB91 WB11 WB14
WB21

【外国語明細書】

ORGANOMETALLIC LIGHT-EMITTING MATERIAL

Related Applications

The subject application claims the priority of United States provisional patent application No. 60/274,142, filed on March 8, 2001.

Field of the Invention

This invention relates to light-emitting materials which are discrete organometallic molecules in nature, which can be deposited as a thin layer by vacuum deposition, and which can act as electrophosphorescent emitters in high-efficiency and high-brightness organic light-emitting devices (OLEDs).

Background of the Invention

Tang and coworkers first reported on high-performance organic light-emitting devices (OLEDs) in 1987 (Tang, C. W.; et al. *Appl. Phys. Lett.* 51, 913 (1987)). Their discovery was based on employing a multilayer structure containing an emitting layer and a hole transport layer of a suitable organic substrate. Alq₃ (q = deprotonated 8-hydroxyquinolinyl) was chosen as the emitting material and proven to be of high-performance because (1) it can form uniform thin films under 1000 Å using vacuum deposition; (2) it is a good charge carrier and (3) it exhibits strong fluorescence. Since then, there has been a flourish of research on OLEDs and materials used in these devices. Indeed, nearly every large chemical company in the world with optoelectronic interests has demonstrated some level of interest in OLEDs. Clearly, OLED technology is heading directly and rapidly into the marketplace, as suggested in a commercial report by Stanford Resources (by David E. Mentley, "The Market Potential for Organic Light-Emitting Diode Displays," *Commercial Report*, available at <http://www.stanfordresources.com>). The attractiveness of OLEDs as it challenges traditional technologies such as cathode ray tubes (CRTs), liquid crystal displays (LCDs) and plasma displays is based on many features and advantages, including:

- Low operating voltage,
- Thin, monolithic structure,
- Emits, rather than modulates light,

- Good luminous efficiency,
- Full color potential, and
- High contrast and resolution.

OLED is a device built with organic semiconductors from which visible light can be emitted upon electrical stimulation. The basic heterostructure of an OLED is described in

Figure 1.

The layers may be formed by evaporation, spin-casting or chemical self-assembly. The thickness ranges from a few monolayers (self-assembled films) to about 1000 to 2000 Å. Such devices whose structure is based on the use of layers of organic optoelectronic materials generally rely on a common mechanism leading to optical emission, namely, the radiative recombination of a trapped charge. Under a DC bias, electrons are injected from a cathode (usually Ca, Al, Mg-Ag) and holes are injected from an anode (usually transparent indium tin oxide (ITO)) into the organic materials, where they travel in the applied field across the electron transporting layer (ETL) and the hole transporting layer (HTL) respectively until they meet, preferably on molecules in the emitting layer, and form a luminescent excited state (Frenkel exciton) which, under certain conditions, experiences radiative decay to give visible light. The electroluminescent material may be present in a separate emitting layer between the ETL and the HTL in what is referred as a multi-layer heterostructure. In some cases, buffer layers and/or other functional layers are also incorporated to improve the performance of the device. Alternatively, those OLEDs in which the electroluminescent emitters are the same materials that function either as the ETL or HTL are referred to as single-layer heterostructures.

In addition to emissive materials that are present as the predominant component in the charge carrier layers (HTL or ETL), other efficient luminescent material(s) may be present in relatively low concentrations as a dopant in these layers to realize color tuning and efficiency improvement. Whenever a dopant is present, the predominant material in the charge carrier layer may be referred to as a host. Ideally, materials that are present as hosts and dopant are matched so as to have a high level of energy transfer from the host to the dopant, and to yield emission with a relatively narrow band centered near selected spectral region with high-efficiency and high-brightness.

While fluorescent emitters with high luminescence efficiencies have been extensively applied as dopant in OLEDs, phosphorescent emitters have been neglected in this domain. However, the quantum efficiency of an electrofluorescence device is limited

by the low theoretical ratio of singlet exciton (25%) compared to triplet exciton (75%) upon electron-hole recombination from electrical excitation. In contrast, when phosphorescent emitters are employed, the potentially high energy/electron transfer from the hosts to the phosphorescent emitters may result in significantly superior electroluminescent efficiency (Baldo, M. A.; et al. *Nature* 395, 151 (1998) and Ma, Y. G.; et al. *Synth. Met.* 94, 245 (1998)). Several phosphorescent OLED systems have been fabricated and have indeed proven to be of relative high-efficiency and high-brightness.

It is desirable for OLEDs to be fabricated using materials that provide electrophosphorescent emission corresponding to one of the three primary colors, i.e., red, green and blue so that they may be used as a component layer in full-color display devices. It is also desirable that such materials are capable of being deposited as thin films using vacuum deposition techniques, which has been prove to be a common method for high-performance OLED fabrication, so that the thickness of the emitting layer can be precisely controlled.

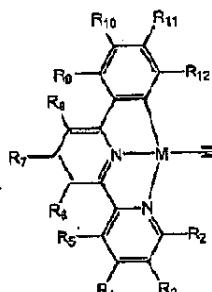
Presently, the highest efficiencies and brightness have been obtained with green electrophosphorescent devices ($15.4 \pm 0.2\%$ for external quantum efficiency and almost 100% for internal efficiency, 10^5 Cd/m^2 for maximum luminance) using Ir(ppy)₃ (ppy = deprotonated 2-phenylpyridine) as emitter (Adachi, C.; et al. *Appl. Phys. Lett.* 77, 904 (2000)). An OLED emitting saturated red light based on the electrophosphorescent dopant Pt(OEP) (H₂OEP = octaethylporphyrin) has also been published and patented (Burrows, P.; et al. U. S. Pat. No. 6,048,630) but the maximum luminance is only around 500 Cd m^{-2} . A relevant patent is the use of the cyclometalated platinum(II) complex Pt(tPhy)₂ (tPhy = deprotonated 2-(2-thienyl)pyridine) as dopant and PVK (poly(N-vinyl)carbazole) as host in a orange OLED (Lamansky, S.; et al. WO Pat. No. 00/57676). However, the Pt(II) complex used by the inventors was not stable for sublimation or vacuum deposition, thus a spin-casting method was applied, which led to higher driving voltages, quantum efficiency of 0.11% and luminance of 100 Cd/m^2 were obtained at 22 V.

Summary of the Invention

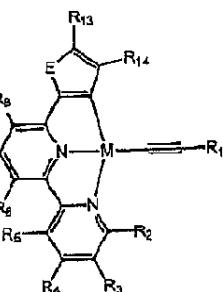
The present invention is directed to novel organometallic light-emitting materials which may be used as electrophosphorescent emitters or dopants in high-performance OLEDs. In particular, the present invention is directed to the design, synthesis, properties and applications of a family of phosphorescent emitters which, when added in effective

amounts to suitable host material, including emissive compounds, electron transporting compounds and hole transporting compounds; tune the color of emission in the near-red range and enhance the device efficiency and brightness. Furthermore, the thermal stability of these phosphorescent emitters in the present invention are sufficient to allow sublimation, so that they may be readily incorporated into devices using vacuum deposition techniques, and hence high-performance electrophosphorescent devices prepared entirely from vacuum-deposited materials may be realized.

The family of electrophosphorescent emitters for use in the present invention are acetylide (alkynyl) complexes of the Group 10 metals, including platinum, with chemical structures of either Formula I or II:



I



II

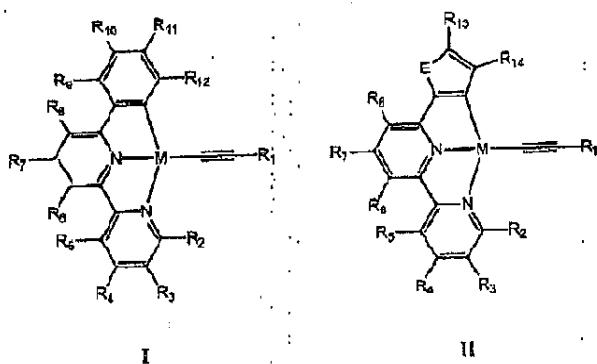
wherein E = Group 16 elements (including sulphur); M = Group 10 metal (including platinum); R₁–R₁₄ are each independently selected from the group consisting of hydrogen; halogen; alkyl; substituted alkyl; aryl; substituted aryl, with substituents selected from the group consisting of halogen, lower alkyl and recognized donor and acceptor groups. R₁ can also be selected from (C≡C)_nR₁₅, where (C≡C) represents a carbon-carbon triple bond (acetylide group), n is selected from 1 to 10, and R₁₅ is selected from alkyl, aryl, substituted aryl, and tri(alkyl)silyl. Group 16 elements are also known as the Group VIA elements. Group 10 elements also belong to Group VIIIIB.

As established by thermogravimetric analysis, some of these complexes are thermally stable up to ~ 400 °C. These complexes are good phosphorescent emitters and give strong orange to red emissions (λ_{max} 550–630 nm) in fluid solutions by photo excitation and in OLEDs by electrical stimulation.

Generally, the present invention is directed to the syntheses and OLED applications of the family of electrophosphorescent emitters defined by Formula I and II. Our claims include the synthetic method for these novel complexes as well as their use as light-emitting material. These OLED applications include OLEDs wherein these complexes are incorporated as components either by vacuum deposition, spin-casting or other device fabrication methods.

In the present invention, the light-emitting material for use as an emitter or dopant in an OLED can comprise one or more metal-acetylide (metal-alkynyl) groups. In alternative, the light-emitting material for use as an emitter or dopant in an OLED comprises one or more platinum-acetylide (platinum-alkynyl) groups. In one embodiment, the light-emitting material for use as an emitter or dopant in an OLED can comprises a platinum atom coordinated by a tridentate ligand using one carbon and two nitrogen atoms. In another embodiment, the light-emitting material for use as an emitter or dopant in an OLED comprising a platinum atom coordinated by a tridentate ligand bearing a deprotonated phenyl carbonion and 2,2'-bipyridine.

In an exemplary embodiment, the light-emitting material for use as an emitter or dopant in an OLED can have a chemical structure represented by either Formula I or II;



wherein E = Group 16 elements (including sulphur); M = Group 10 metal (including platinum); R₁-R₁₄ are each independently selected from the group consisting of hydrogen; halogen; alkyl; substituted alkyl; aryl; substituted aryl, with substituents selected from the group consisting of halogen, lower alkyl and recognized donor and acceptor groups. R₁ can also be selected from (C≡C)_nR₁₅, where (C≡C) represents a carbon-carbon triple bond

(acetylidè group), n is selected from 1 to 10, and R₁₅ is selected from alkyl, aryl, substituted aryl, and tri(alkyl)silyl.

In one embodiment, the light-emitting material can be deposited as a thin layer by sublimation or vacuum deposition. In another embodiment, the light-emitting material can be fabricated into OLEDs using spin-coating or other methods.

Brief Description of the Figures

Figure 1. General heterostructure of OLEDs.

Figure 2. TGA curve of complex 2.

Figure 3. TGA curve of complex 15.

Figure 4. UV-vis absorption and emission spectra of complex 2 in CH₂Cl₂ at 298 K.

Figure 5. UV-vis absorption and emission spectra of complex 15 in CH₂Cl₂ at 298 K.

Figure 6. The heterostructure of OLEDs in present invention.

Figure 7. Electroluminescent spectrum, current-voltage (I-V) and luminance-voltage (B-V) curves and luminescent efficiency-current density curve of the device using complex 2 as emitter with a doping level of 2%.

Figure 8. Electroluminescent spectrum, current-voltage (I-V) and luminance-voltage (B-V) curves and luminescent efficiency-current density curve of the device using complex 2 as emitter with a doping level of 4%.

Figure 9. Electroluminescent spectrum, current-voltage (I-V) and luminance-voltage (B-V) curves and luminescent efficiency-current density curve of the device using complex 3 as emitter with a doping level of 4%.

Figure 10. Electroluminescent spectrum, current-voltage (I-V) and luminance-voltage (B-V) curves and luminescent efficiency-current density curve of the device using complex 16 as emitter with a doping level of 4%.

Detailed Description of the Invention

The present invention is generally directed to syntheses and properties of a family of organometallic light-emitting materials and their applications in high-performance OLEDs. These novel complexes possess several chemical and structural characteristics as follows:

- Cyclometalated diimine complexes of Group 10 metals, including platinum,
- Neutral molecules,
- Square planar coordination environment around metal,

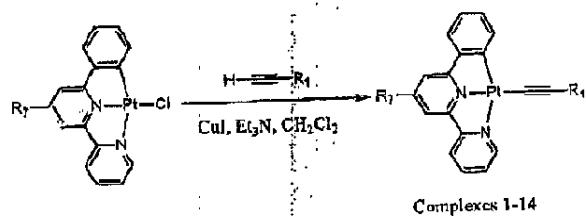
- Tridentate ligands defined as (C^N^N) occupy three of the coordination sites; and
- Acetylidyne (alkynyl) group occupies the fourth coordination site.

The type of $[(C^N^N)Pt(II)]$ complexes which combine the structural and spectroscopic characteristics of both diimine and cyclometalated Pt(II) complexes have been reported ((a) Lai, S. W.; et al. *Inorg. Chem.* 38, 4046 (1999). (b) Cheung, T. C.; et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1645 (1996). (c) Lai, S. W.; et al. *Organometallics* 18, 3327 (1999). (d) Yip, J. H. K.; et al. *Inorg. Chem.* 39, 3537 (2000). (e) Neve, F.; et al. *Inorg. Chem.* 36, 6150 (1997)). The results demonstrated that these complexes are good room-temperature phosphorescent emitters both in solid state and in fluid solution. The relatively long-lived emissions occurring in the range of λ_{max} 530–800 nm have been assigned to triplet metal-to-ligand charge transfer (3MLCT) or metal-metal-to-ligand charge transfer (3MMLCT) excited states.

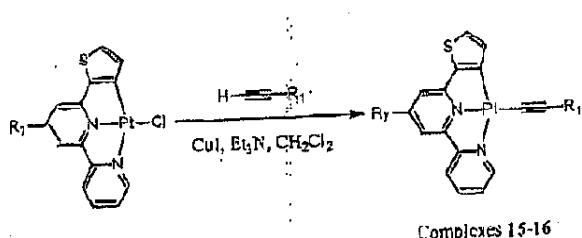
The present invention will now be described in detail for specific preferred embodiment of the invention, it being understood that these embodiments are intended only as illustrative examples and the invention is not to be limited thereto.

Syntheses of the complexes

We have synthesized a number of the tridentate cyclometalated Pt(II) arylacetylides



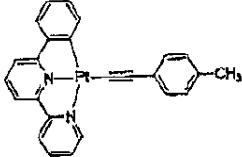
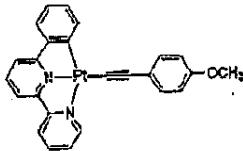
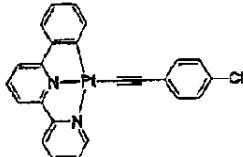
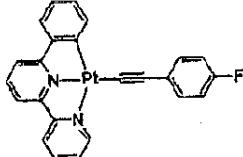
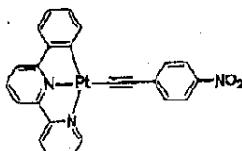
with different substituents on the aryl rings which are depicted in either Formula I or II. The synthetic methods are shown in Scheme 1:



Scheme 1

The tridentate (C^N^N) ligands were prepared according to Kröhnke's method (Kröhnke, F. *Synthesis* 1 (1976)). The various acetylenes were prepared with Sonogashira's method (Takahashi, S. et al. *Synthesis* 627 (1980)). The Cl-ligated precursors $[(C^N^N)PtCl]$ were prepared under Constable's condition (Constable, E. C.; et al. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2251 (1992) and 443 (1990)). The desired complexes were synthesized by Cu(I)-organic amine-catalyzed reactions. For example, to a mixture of $[(C^N^N)PtCl]$ (0.33 mmol), terminal acetylene (1 mmol) and Et_3N (3 mL) in degassed CH_2Cl_2 (30 mL) solution was added CuI (5 mg). The suspension was stirred for 12 h under a nitrogen atmosphere at room temperature and in the absence of light. The resultant mixture was rotatory-evaporated to dryness. The crude product was purified by flash chromatography (neutral Al_2O_3 , CH_2Cl_2 as eluent) and/or recrystallization from dichloromethane/diethyl ether. Examples are listed in Table I but not limited by them:

Complex	Chemical Structure	Characterization Data
1		orange crystalline powder. FAB MS: 524 ($M^+ + H$), 523 (M^+); 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 22 °C, TMS): δ = 9.02 (d, 1H, J = 5.3 Hz), 7.94 (t, 1H, J = 7.8 Hz), 7.87 (d, 1H, J = 7.4 Hz), 7.82 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 7.68 (t, 1H, J = 8.0 Hz), 7.51 (d, 1H, J = 7.7 Hz), 7.45 (t, 1H, J = 7.5 Hz), 7.41 (d, 1H, J = 8.1 Hz), 7.21 (d, 1H, J = 7.2 Hz), 7.15 (t, 1H, J = 7.4 Hz), 7.02 (t, 1H, J = 7.5 Hz), 0.27 (s, 9H).
2		orange crystalline powder. FAB MS: 528 ($M^+ + H$), 527 (M^+); 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 22 °C, TMS): δ = 9.15 (d, 1H, J = 4.3 Hz), 7.97 (m, 2H), 7.85 (d, 1H, J = 8.1 Hz), 7.75 (t, 1H, J = 8.0 Hz), 7.55 (m, 3H), 7.48 (m, 2H), 7.31 (m, 3H), 7.17 (t, 2H, J = 7.0 Hz), 7.05 (t, 1H, J = 7.4 Hz).

3		orange-red crystalline powder. FAB MS: 542 ($M^+ + H$), 541 (M^+); 1H NMR (300 MHz, CDCl ₃ , 22 °C, TMS): δ = 9.07 (d, 1H, J = 4.3 Hz), 7.92 (m, 2H), 7.82 (d, 1H, J = 7.8 Hz), 7.69 (t, 1H, J = 8.0 Hz), 7.53 (d, 1H, J = 7.3 Hz), 7.43 (m, 4H), 7.27 (d, 1H, J = 6.3 Hz), 7.15 (t, 1H, J = 7.3 Hz), 7.10 (d, 2H, J = 7.9 Hz), 7.02 (t, 1H, J = 7.5 Hz), 2.35 (s, 3H).
4		red crystalline powder. FAB MS: 558 ($M^+ + H$), 557 (M^+); 1H NMR (300 MHz, CDCl ₃ , 22 °C, TMS): δ = 9.12 (d, 1H, J = 5.2 Hz), 7.95 (m, 2H), 7.83 (d, 1H, J = 7.9 Hz), 7.72 (t, 1H, J = 8.0 Hz), 7.50 (m, 3H), 7.49 (d, 2H, J = 8.8 Hz), 7.30 (d, 1H, J = 6.6 Hz), 7.16 (t, 1H, J = 7.4 Hz), 7.03 (t, 2H, J = 7.4 Hz), 6.84 (d, 2H, J = 8.8 Hz), 3.82 (s, 3H).
5		orange-red crystalline powder. FAB MS: 562 (M^+); 1H NMR (300 MHz, CDCl ₃ , 22 °C, TMS): δ = 9.05 (d, 1H, J = 5.1 Hz), 7.94 (t, 1H, J = 7.8 Hz), 7.87 (d, 1H, J = 7.5 Hz), 7.81 (d, 1H, J = 7.9 Hz), 7.71 (t, 1H, J = 8.0 Hz), 7.52 (d, 1H, J = 7.7 Hz), 7.46 (m, 2H), 7.45 (d, 1H, J = 8.5 Hz), 7.27 (d, 1H, J = 4.2 Hz), 7.23 (d, 2H, J = 8.8 Hz), 7.15 (t, 1H, J = 7.4 Hz), 7.03 (t, 1H, J = 7.4 Hz).
6		black-red crystals. FAB MS: 546 ($M^+ + H$), 545 (M^+); 1H NMR (300 MHz, CDCl ₃ , 22 °C, TMS): δ = 9.12 (d, 1H, J = 5.2 Hz), 7.97 (t, 1H, J = 7.9 Hz), 7.92 (d, 1H, J = 7.6 Hz), 7.84 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 7.74 (t, 1H, J = 8.0 Hz), 7.56-7.47 (m, 5H), 7.32 (d, 1H, J = 7.6 Hz), 7.17 (t, 1H, J = 7.4 Hz), 7.05 (t, 1H, J = 7.5 Hz), 6.98 (pseudo-t, 2H, J = 7.7 Hz).
7		orange crystalline powder. FAB MS: 573 ($M^+ + H$), 572 (M^+); 1H NMR (300 MHz, d_6 -DMSO, 22 °C, TMS): δ = 8.98 (d, 1H, J = 4.5 Hz), 8.48 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 8.32 (t, 1H, J = 8.0 Hz), 8.20 (d, 1H, J = 7.4 Hz), 8.14 (d, 2H, J = 8.8 Hz), 8.11 (t, 1H, J = 8.0 Hz), 7.99 (d, 1H, J = 7.8 Hz), 7.83 (t, 1H, J = 7.5 Hz), 7.68 (d, 1H, J = 7.3 Hz), 7.62 (d, 1H, J = 7.4 Hz), 7.58 (d, 2H, J = 8.9 Hz), 7.11 (t, 1H, J = 7.3 Hz), 7.05 (t, 1H, J = 7.3 Hz).

8		brown crystals. FAB MS: 534 ($M^+ + H$), 533 (M^+); ^1H NMR (300 MHz, d_6 -DMSO, 22 °C, TMS): δ = 8.94 (d, 1H, J = 5.1 Hz), 8.46 (d, 1H, J = 7.9 Hz), 8.30 (t, 1H, J = 7.8 Hz), 8.17 (d, 1H, J = 7.6 Hz), 8.08 (t, 2H, J = 7.9 Hz), 7.96 (d, 1H, J = 7.9 Hz), 7.84 (t, 1H, J = 6.4 Hz), 7.66 (d, 1H, J = 6.2 Hz), 7.59 (d, 1H, J = 7.4 Hz), 7.21 (d, 1H, J = 4.9 Hz), 7.10 (t, 1H, J = 7.3 Hz), 7.03 (t, 1H, J = 7.3 Hz), 6.97–6.92 (m, 2H).
9		orange crystalline powder. FAB MS: 604 ($M^+ + H$), 603 (M^+); ^1H NMR (300 MHz, d_6 -DMSO, 22 °C, TMS): δ = 8.99 (d, 1H, J = 4.8 Hz), 8.68 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 8.50 (s, 1H), 8.32 (t, 1H, J = 7.7 Hz), 8.24 (s, 1H), 8.08–8.05 (m, 2H), 7.84–7.78 (m, 2H), 7.70 (d, 1H, J = 7.9 Hz), 7.61–7.55 (m, 3H), 7.36 (d, 1H, J = 7.2 Hz), 7.26 (t, 1H, J = 7.6 Hz), 7.17–7.01 (m, 3H).
10		orange crystalline powder. FAB MS: 614 ($M^+ + H$), 613 (M^+); ^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 22 °C, TMS): δ = 8.90 (d, 1H, J = 5.4 Hz), 7.99 (t, 1H, J = 7.5 Hz), 7.90 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 7.76 (d, 1H, J = 6.2 Hz), 7.60–7.57 (m, 3H), 7.40–7.31 (m, 4H), 7.26 (d, 1H, J = 6.1 Hz), 7.03–6.98 (m, 2H), 2.48 (s, 3H), 0.33 (s, 9H).
11		orange crystalline powder. FAB MS: 618 ($M^+ + H$), 617 (M^+); ^1H NMR (300 MHz, d_6 -DMSO, 22 °C, TMS): δ = 9.04 (d, 1H, J = 5.0 Hz), 8.69 (d, 1H, J = 7.9 Hz), 8.50 (s, 1H), 8.34 (t, 1H, J = 7.7 Hz), 8.24 (s, 1H), 8.01 (d, 2H, J = 7.5 Hz), 7.84–7.74 (m, 3H), 7.40–7.30 (m, 4H), 7.30 (t, 2H, J = 7.5 Hz), 7.13–7.06 (m, 3H), 2.40 (s, 3H).

12		red crystals, FAB MS: 632 ($M^+ + H$), 631 (M^+); ^1H NMR (300 MHz, d_6 -DMSO, 22 °C, TMS): $\delta = 9.05$ (d, 1H, $J = 4.9$ Hz), 8.56 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz), 8.34 (s, 1H), 8.20 (t, 1H, $J = 7.9$ Hz), 8.00 (s, 1H), 7.85 (d, 2H, $J = 8.1$ Hz), 7.76–7.68 (m, 2H), 7.62 (d, 1H, $J = 8.2$ Hz), 7.31 (d, 2H, $J = 8.1$ Hz), 7.25 (d, 2H, $J = 8.0$ Hz), 7.07–6.97 (m, 4H), 2.39 (s, 3H), 2.28 (s, 3H).
13		orange crystalline powder, FAB MS: 634 ($M^+ + H$), 633 (M^+); ^1H NMR (300 MHz, d_6 -DMSO, 22 °C, TMS): $\delta = 9.00$ (d, 1H, $J = 4.9$ Hz), 8.69 (d, 1H, $J = 8.1$ Hz), 8.48 (s, 1H), 8.32 (t, 1H, $J = 7.9$ Hz), 8.26 (s, 1H), 8.08 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz), 8.06–7.81 (m, 2H), 7.72 (d, 1H, $J = 7.1$ Hz), 7.35 (d, 2H, $J = 7.1$ Hz), 7.26 (t, 2H, $J = 7.6$ Hz), 7.16–7.04 (m, 5H), 3.84 (s, 3H).
14		brown crystalline powder, FAB MS: 638 (M^+); ^1H NMR (300 MHz, d_6 -DMSO, 22 °C, TMS): $\delta = 8.99$ (broad, 1H), 8.64 (d, 1H, $J = 7.7$ Hz), 8.47 (s, 1H), 8.31 (t, 1H, $J = 7.6$ Hz), 8.21 (s, 1H), 8.09 (d, 2H, $J = 8.1$ Hz), 7.82–7.68 (m, 3H), 7.62 (d, 2H, $J = 8.2$ Hz), 7.38 (d, 2H, $J = 7.2$ Hz), 7.28 (t, 2H, $J = 7.3$ Hz), 7.18 (t, 1H, $J = 7.0$ Hz), 7.08–7.03 (m, 2H).
15		brown needles, FAB MS: 534 ($M^+ + H$), 533 (M^+); ^1H NMR (300 MHz, d_6 -DMSO, 22 °C, TMS): $\delta = 9.01$ (d, 1H, $J = 5.0$ Hz), 8.46 (d, 1H, $J = 8.2$ Hz), 8.35 (t, 1H, $J = 7.9$ Hz), 8.02 (d, 1H, $J = 7.6$ Hz), 7.96 (t, 1H, $J = 7.8$ Hz), 7.85 (t, 1H, $J = 6.4$ Hz), 7.72 (d, 1H, $J = 4.9$ Hz), 7.56 (d, 1H, $J = 7.3$ Hz), 7.38 (d, 2H, $J = 7.0$ Hz), 7.29 (t, 2H, $J = 7.6$ Hz), 7.17 (t, 1H, $J = 7.3$ Hz), 7.11 (d, 1H, $J = 4.6$ Hz).
16		brown needles, FAB MS: 548 ($M^+ + H$), 547 (M^+); ^1H NMR (300 MHz, d_6 -DMSO, 22 °C, TMS): $\delta = 9.03$ (d, 1H, $J = 5.2$ Hz), 8.47 (d, 1H, $J = 8.2$ Hz), 8.34 (t, 1H, $J = 7.2$ Hz), 8.02 (d, 1H, $J = 7.9$ Hz), 7.96 (t, 1H, $J = 7.7$ Hz), 7.86 (t, 1H, $J = 6.3$ Hz), 7.73 (d, 1H, $J = 4.9$ Hz), 7.56 (d, 1H, $J = 7.6$ Hz), 7.26 (d, 2H, $J = 7.9$ Hz), 7.13 (d, 1H, $J = 4.6$ Hz), 7.11 (d, 2H, $J = 7.9$ Hz), 2.30 (s, 3H).

Table I

Thermal-stability of the complexes

Ideally, a low molecular weight component to be used in OLEDs should be sublimable and stable at standard deposition conditions. Importantly, many of the complexes in the present invention are thermally stable up to ~ 400 °C and decompose to give metallic platinum only at temperature above 420 °C (see TGA curves for complexes 2 and 15 in Figures 2 and 3 respectively).

The observed thermal stability of these complexes described in the present invention which contain a tridentate cyclometalating ligand, contrasts sharply with the bidentate Pt(thpy)₂ emitter described by Lamasky et al. which are unstable upon sublimation.

Spectroscopic properties of the complexes

In present invention, the ligation of an acetylidc group to the (C⁴N³N)Pt(II) moiety neutralizes the positive charge centered on Pt(II), enhances the stability of these complexes, and moreover, shifts the ^3MLCT emission bathochromically. The family of complexes depicted by Formula I and II display strong orange to red photoluminescence in fluid solution. Examples of characteristic absorption and emission band of these emitters in present invention are summarized in Table II:

Complex (see Table I)	Absorption	Emission
	MLCT Band / nm (ϵ / mol dm ⁻³ cm ⁻¹)	λ_{max} / nm (τ_0 / μs ; Φ_0)
1	427 (5490), 450 (sh, 4920), 505 (sh, 430)	570 (0.31; 0.041)
2	434 (5180), 455 (4940); 510 (sh, 470)	582 (0.39; 0.037)
3	440 (3090), 465 (sh, 4950); 515 (sh, 1190)	600 (0.17; 0.019)
4	440 (4200), 460 (sh, 4220); 520 (sh, 1570)	630
5	432 (8670), 455 (sh, 8310), 515 (sh, 720)	598 (0.53; 0.076)
6	433 (4880), 453 (sh, 4760), 515 (sh, 640)	585 (0.33; 0.033)
7	415 (sh, 12930), 510 (sh, 540)	560 (0.93; 0.077)
15	436 (4970), 460 (sh, 4490), 515 (sh, 460)	615 (1.02; 0.029), 660 (sh)
16	442 (5010), 465 (sh, 4800), 520 (sh, 670)	616 (0.91; 0.025), 660 (sh)

Table II

Notice that all the data were collected with degassed CH₂Cl₂ solution at 298 K. Exemplified absorption and emission spectra for complexes 2 and 15 are shown in Figure 4 and 5 respectively. The intense orange to red phosphorescence of the complexes in the present invention together with their stability towards sublimation means that these materials can be used as emitters or dopants in high-performance OLEDs.

Organic light-emitting devices

The devices using the complexes in present invention, as fabricated by Prof. S. T. Lee of City University of Hong Kong, possess the multi-layer heterostructure shown in Figure 6.

All the organic layers including the Pt complexes described above and cathodes were vacuum-deposited onto the ITO substrate. NPB (N,N'-di-1-naphthyl-N,N'-diphenylbenzidine) and Alq₃ (q = 8-hydroxyquinolinyl) were used as the hole transporting and electron transporting layer, respectively. BCP (2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline, bathocuproine) was used to confine excitons within the luminescent zone. Magnesium silver alloy was applied as the cathode. The selected Pt complex was doped into the conductive host material CBP (4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl) as phosphorescent emitter. The optimal doping levels were adjusted at 2, 4 and 6% and electroluminescence from the Pt complexes were observed.

Examples

A number of examples are listed below to further illustrate the invention.

Example 1:

Complex 2 was used as the emitter. Typical electroluminescent spectrum, current-voltage (I-V) and luminance-voltage (B-V) curves and luminescent efficiency-current density curve of the device with a doping level of 2% are shown in Figure 7. Turn-on voltage: ~ 5 V; maximum luminance: 9600 Cd / m² at 12 V; maximum efficiency: 4.2 Cd / A at 25 mA / cm². In the electroluminescent spectrum, a peak at 430 nm besides the band at 560–630 nm is observed, indicating insufficient energy transfer between the host and the dopant.

Example 2:

The performance of the device using complex 2 as emitter with a doping level of 4% are shown in Figure 8. Turn-on voltage: ~ 5 V; maximum luminance: 7900 Cd / m² at 10 V; maximum efficiency: 2.4 Cd / A at 30 mA / cm². At this doping level, energy transfer between the host and the dopant is saturated, thus emission from the host is avoided.

Example 3:

Complex 3 was used as the emitter. The performance of the device with a doping level of 4% are shown in Figure 9. A bathochromic electroluminescence is observed (λ_{max} 580 nm), which is coinciding with the trend of the photoluminescence shown by these complexes in room-temperature CH₂Cl₂ solutions. Turn-on voltage: ~ 5 V; maximum luminance: 4000 Cd / m² at 12 V; maximum efficiency: 1.4 Cd / A at 20 mA / cm².

Example 4:

Complex 16 was used as the emitter. The performance of the device with a doping level of 4% are shown in Figure 10. The electroluminescence is red with vibronically structured emission spectrum (λ_{max} 610 nm, 660 nm). Turn-on voltage: ~ 5 V; maximum luminance: 3200 Cd / m² at 13 V; maximum efficiency: 1.0 Cd / A at 30 mA / cm².

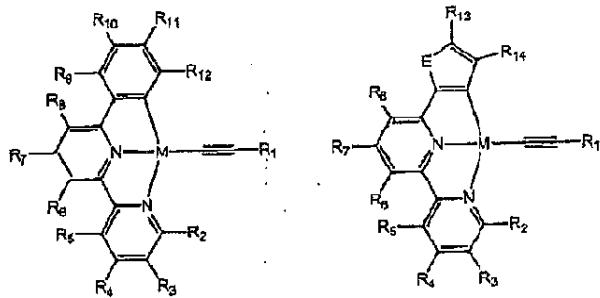
Generally, the organometallic light-emitting materials as depicted in Figure I and II in present invention are demonstrated to be novel electrophosphorescent emitters applicable to high-efficiency and -brightness orange to red light OLEDs.

While it is apparent that the embodiments of the invention herein disclosed are well suited to fulfill the objectives stated above, it will be appreciated that numerous modifications and other embodiments may be implemented by those skilled in the art, and it is intended that the appended claims cover all such modifications and embodiments that fall within the true spirit and scope of the present invention.

A number of references have been cited and the entire disclosures of which are incorporated herein by reference.

What is claimed is:

1. A light-emitting material for use as an emitter or dopant in an organic light-emitting device comprising one or more metal-acetylide groups coordinated to a metal.
2. A light-emitting material for use as an emitter or dopant in an organic light-emitting diode comprising one or more acetylide groups coordinated to platinum.
3. A light-emitting material for use as an emitter or dopant in an organic light-emitting diode comprising a tridentate ligand which is coordinated to platinum using one carbon and two nitrogen atoms.
4. A light-emitting material for use as an emitter or dopant in an organic light-emitting diode comprising a tridentate ligand which is coordinated to platinum using a diimine group selected from 2,2'-bipyridine and substituted 2,2'-bipyridines, and a deprotonated aromatic group selected from phenyl, aryl and heteroatom-containing aryl.
5. A light-emitting material for use as an emitter or dopant in an organic light-emitting diode having a chemical structure represented by either Formula I or II:



wherein E = Group 16 elements (including sulphur); M = Group 10 metal (including platinum); R₁-R₁₄ are each independently selected from the group consisting of hydrogen; halogen; alkyl; substituted alkyl; aryl; substituted aryl, with substituents selected from the group consisting of halogen, lower alkyl and recognized donor and acceptor groups; R₁ can also be selected from (C=C)_nR₁₅, where (C=C) represents a carbon-carbon group;

triple bond (acetylide group), n is selected from 1 to 10, and R₁₅ is selected from alkyl, aryl, substituted aryl, and tri(alkyl)silyl.

6. The light-emitting material in accordance with Claims 1, 2, 3, 4 or 5 which can be deposited as a thin layer by sublimation or vacuum deposition.

7. The light-emitting material in accordance with Claims 1, 2, 3, 4 or 5 which can be fabricated into organic light-emitting diodes using spin-coating or other methods.

Figure 1. General heterostructure of OLEDs.

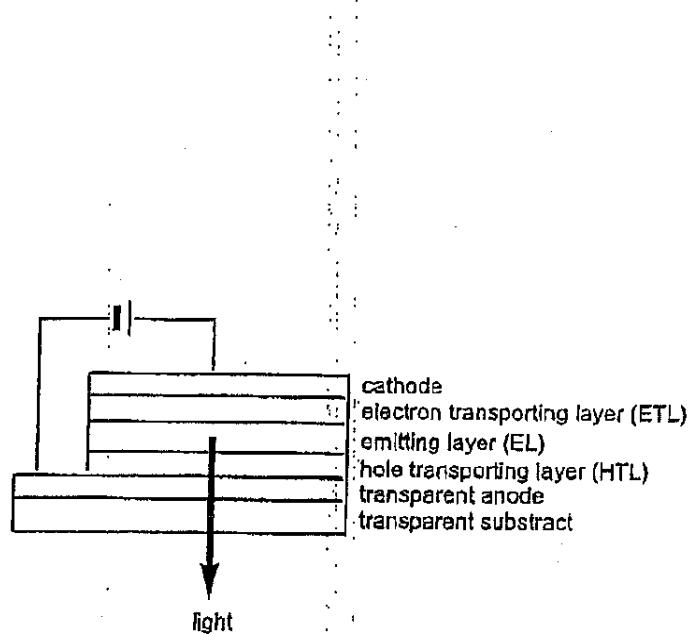


Figure 2. TGA curve of complex 2.

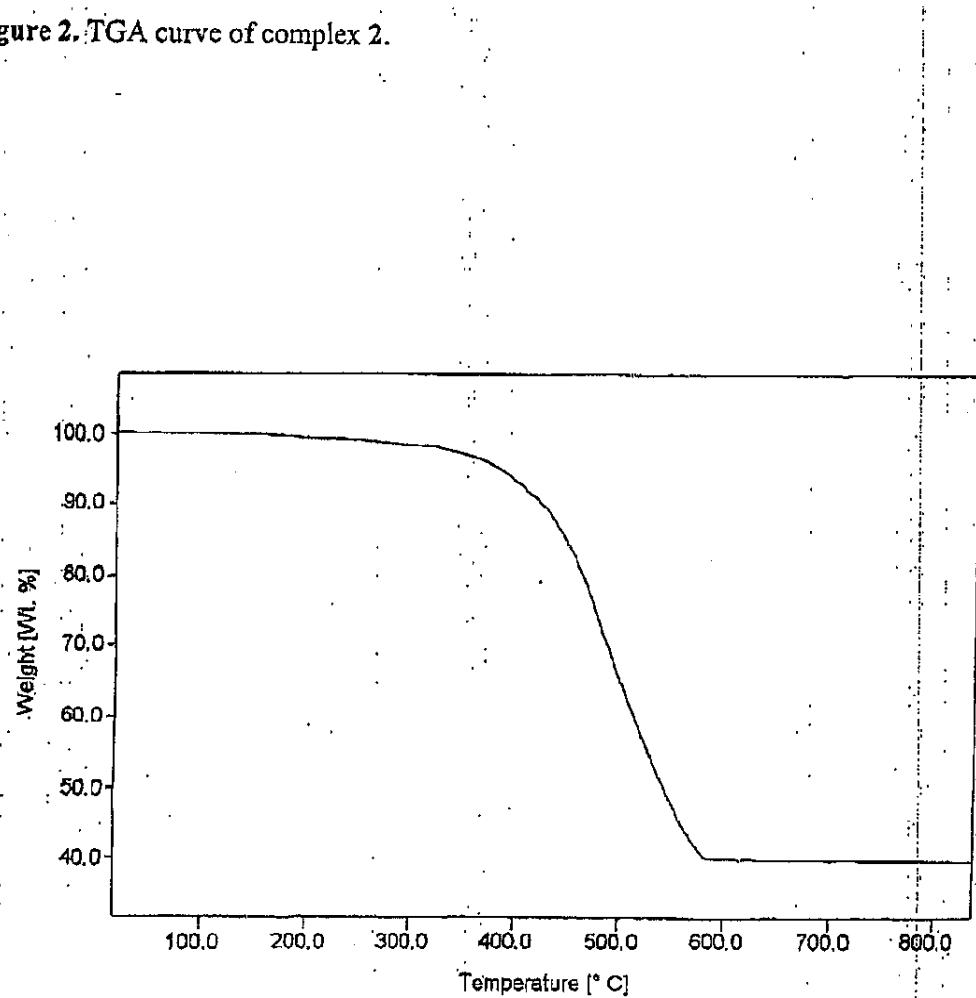


Figure 3. TGA curve of complex 15.

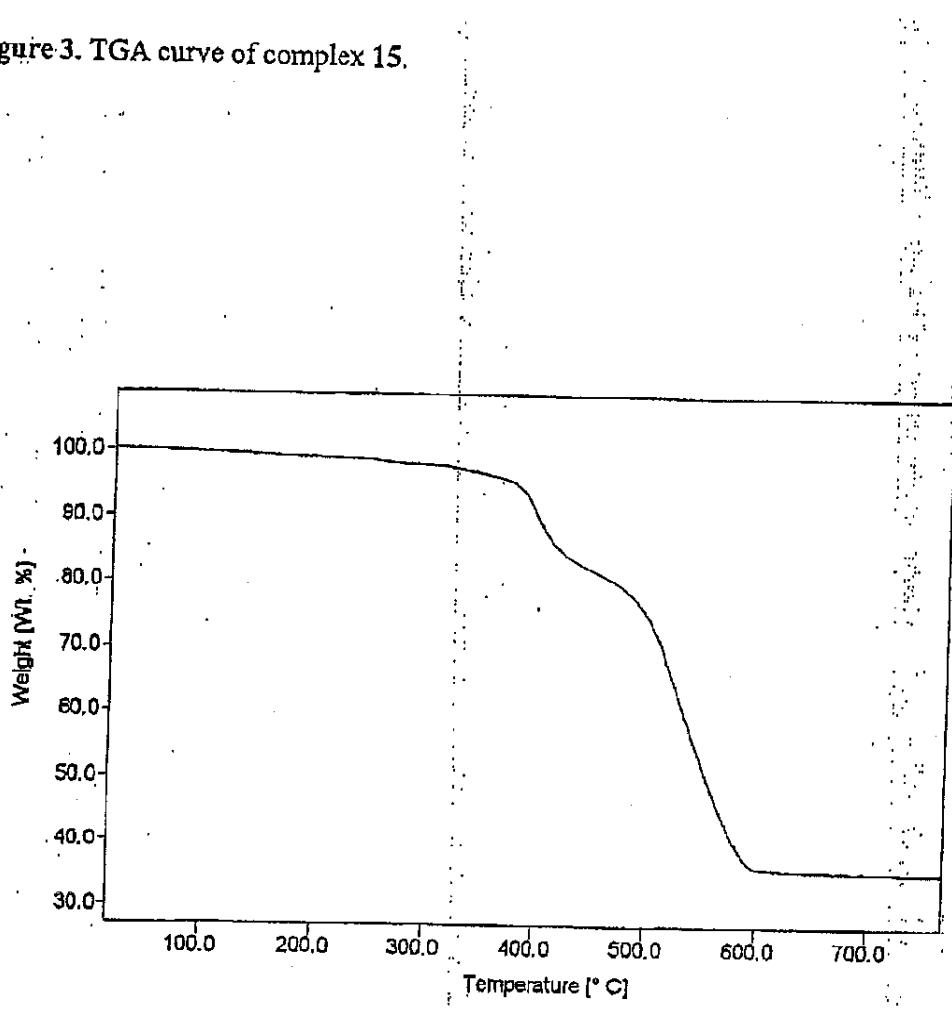


Figure 4. UV-vis absorption and emission spectra of complex **2** in dichloromethane at 298 K.

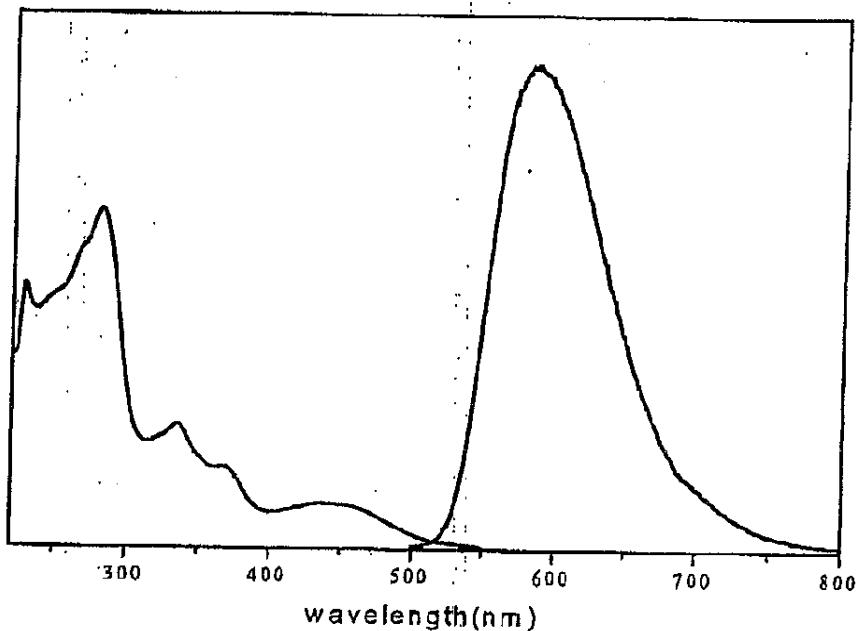


Figure 5. UV-vis absorption and emission spectra of complex 15 in dichloromethane at 298 K.

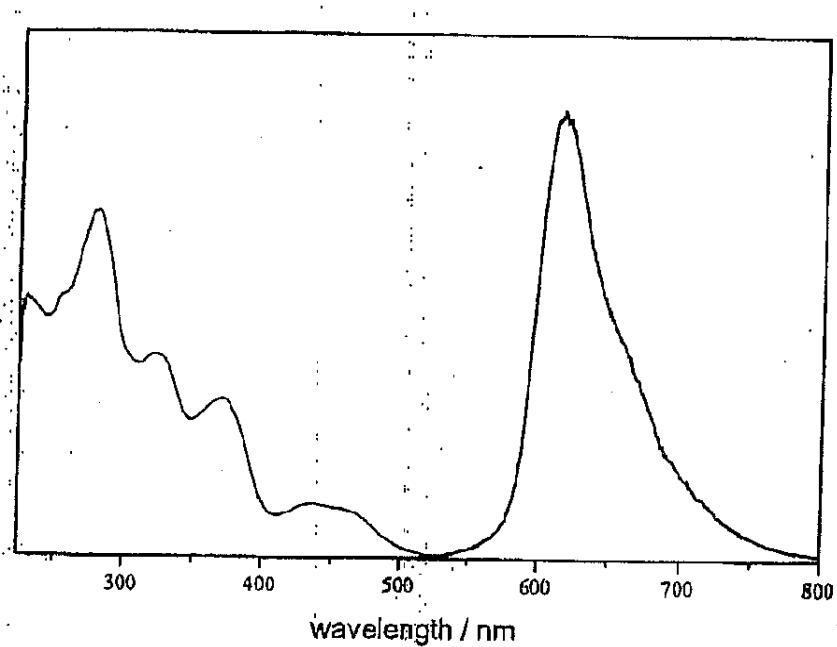


Figure 6. The heterostructure of OLEDs in present invention.

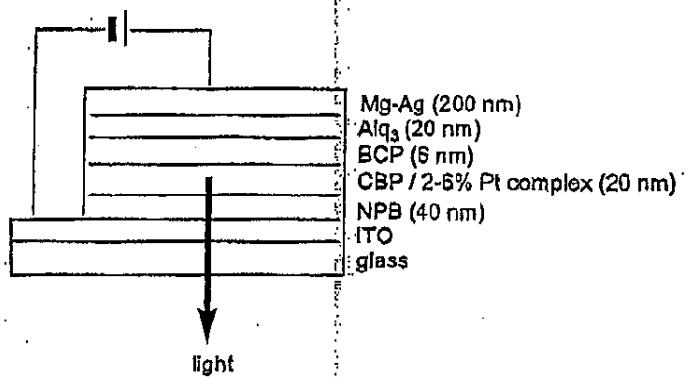


Figure 7. Electroluminescent spectrum, current-voltage (I-V) and luminance-voltage (B-V) curves and luminescent efficiency-current density curve of the device using complex 2 as emitter with a doping level of 2%.

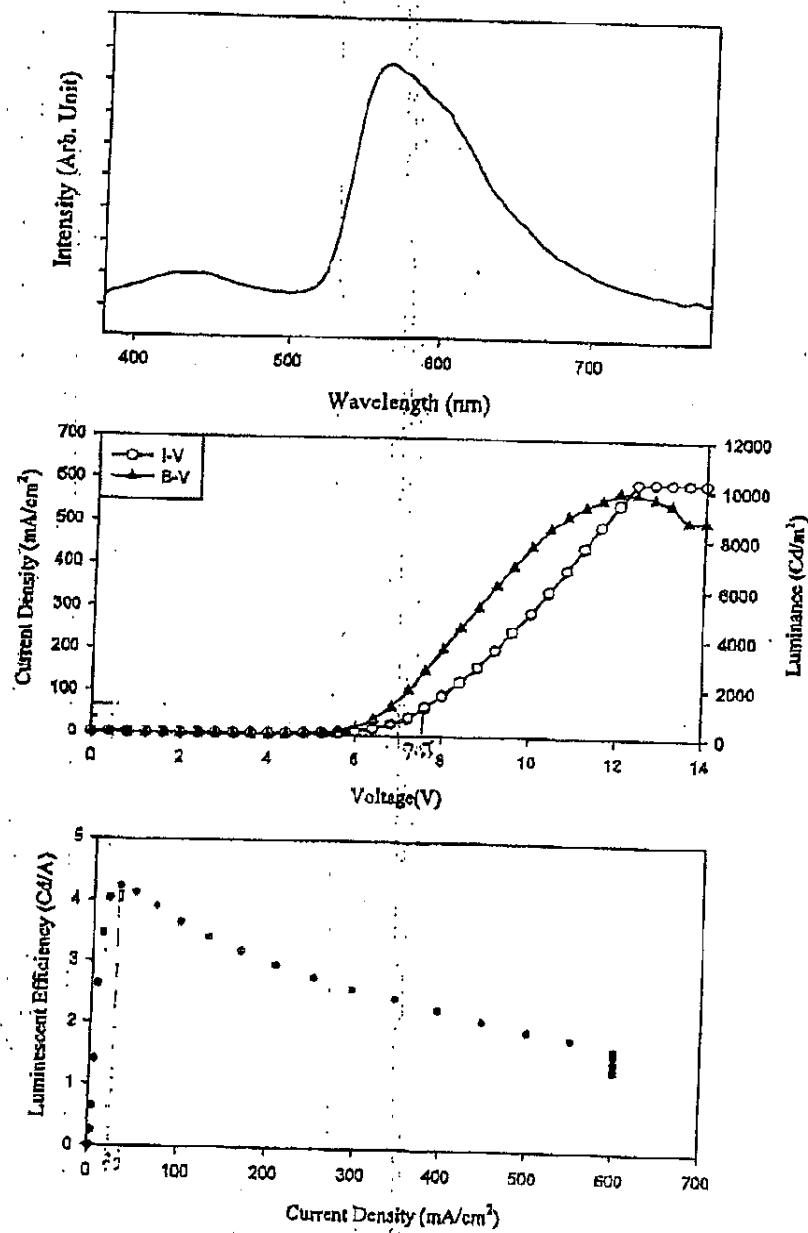


Figure 8. Electroluminescent spectrum, current-voltage (I-V) and luminance-voltage (B-V) curves and luminescent efficiency-current density curve of the device using complex 2 as emitter with a doping level of 4%.

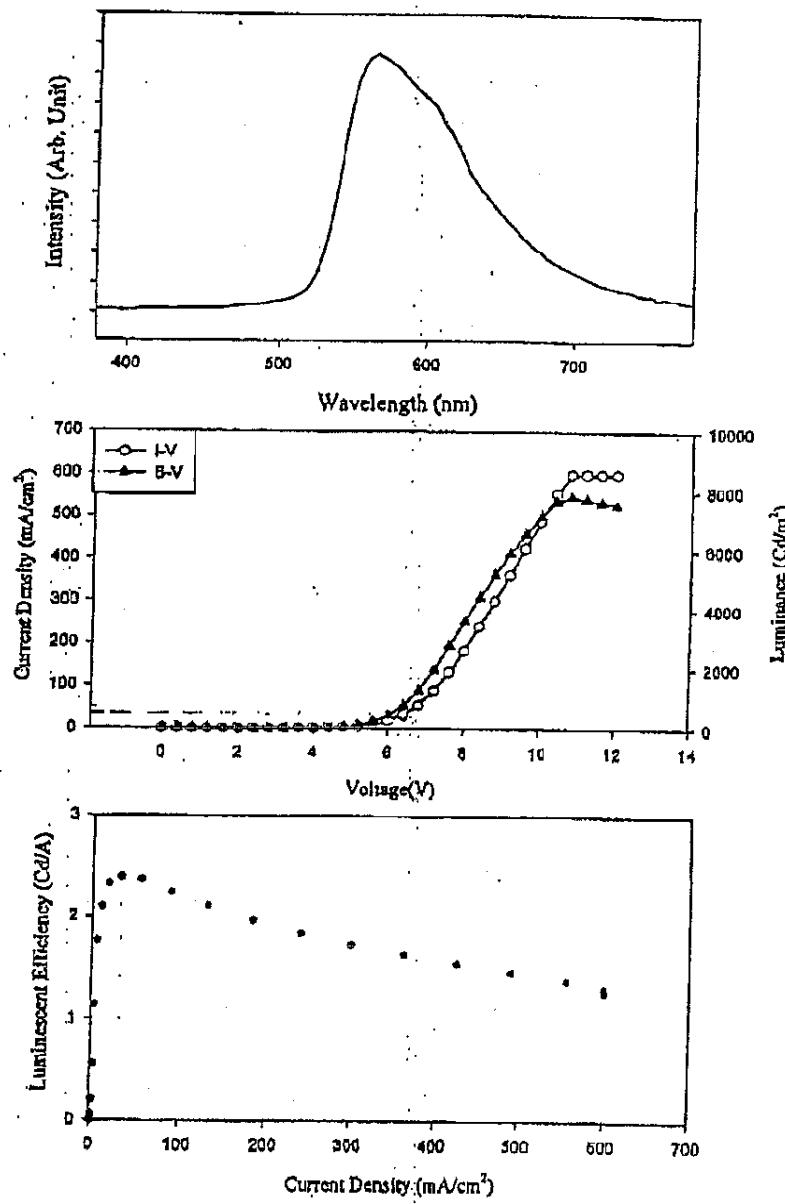


Figure 9. Electroluminescent spectrum, current-voltage (I-V) and luminance-voltage (B-V) curves and luminescent efficiency-current density curve of the device using complex 3 as emitter with a doping level of 4%.

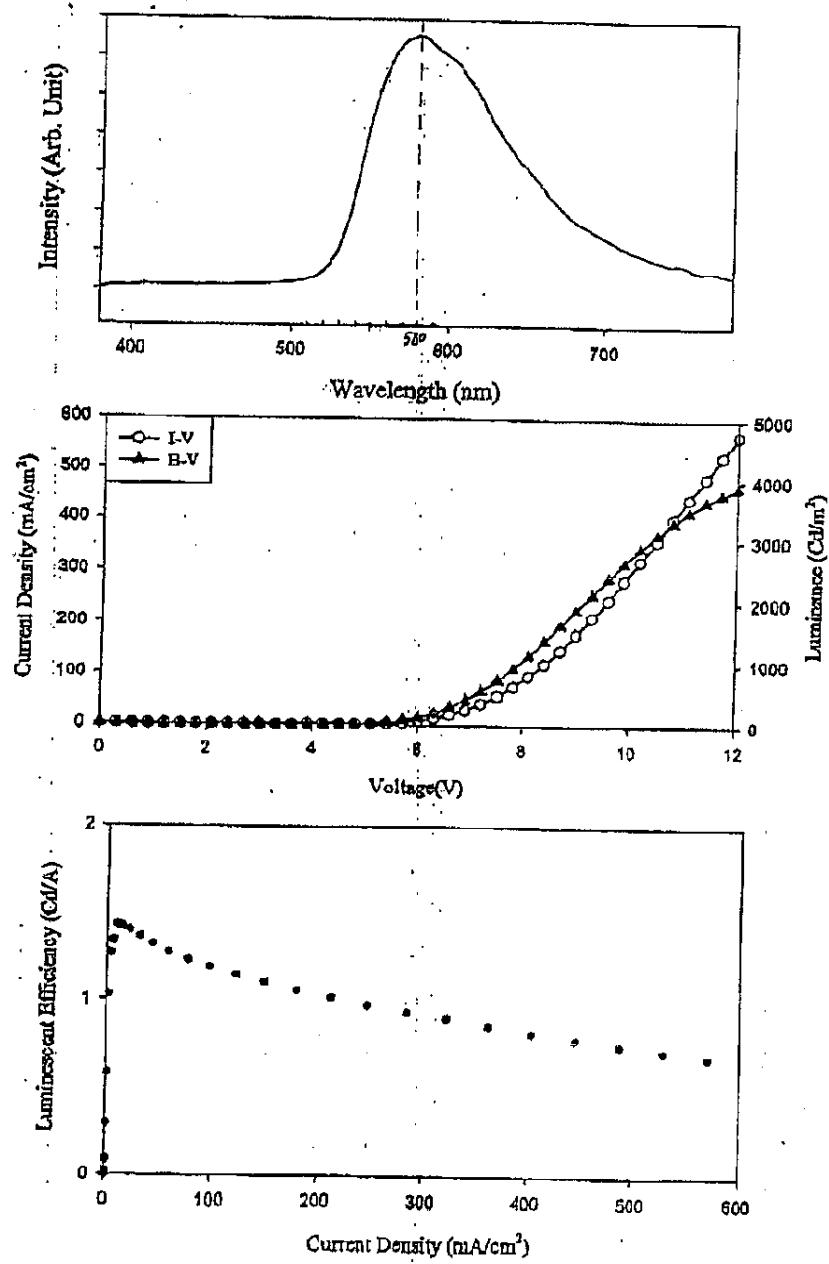
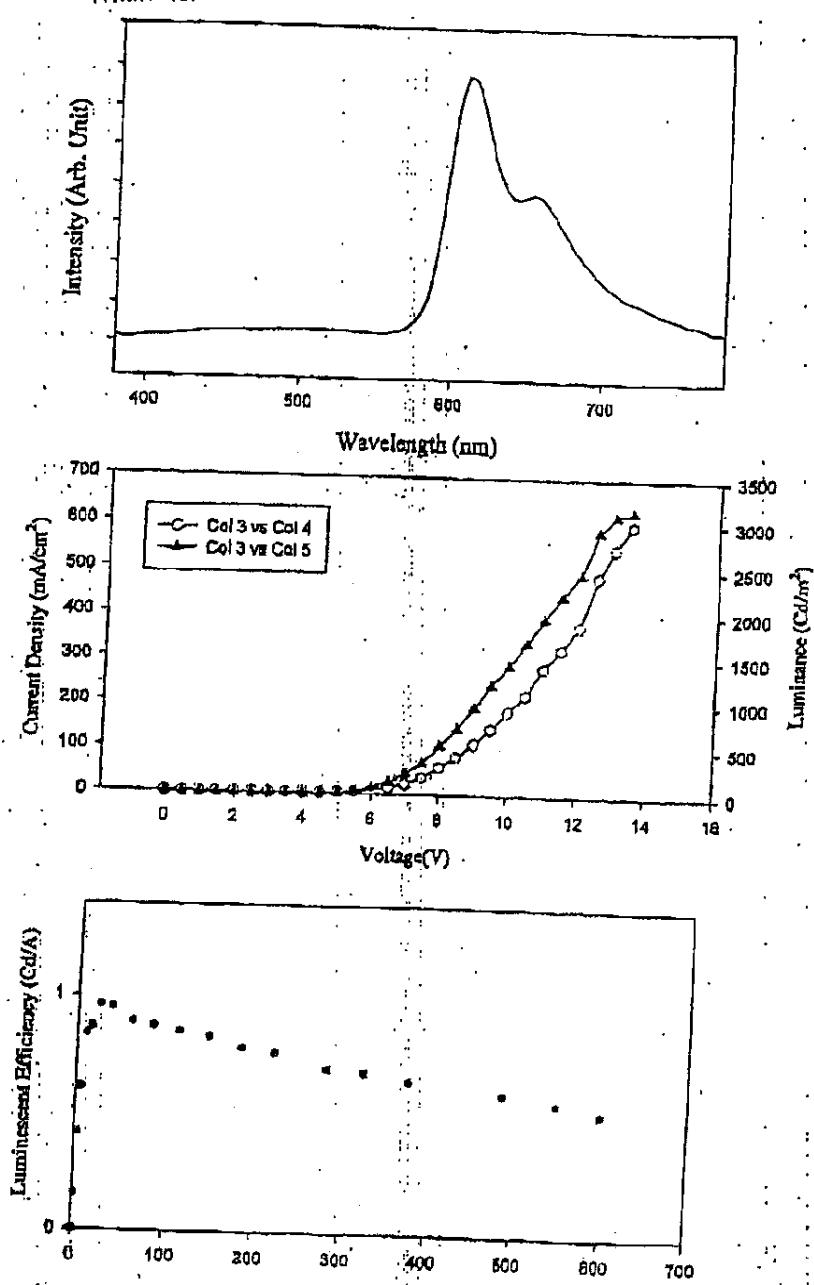
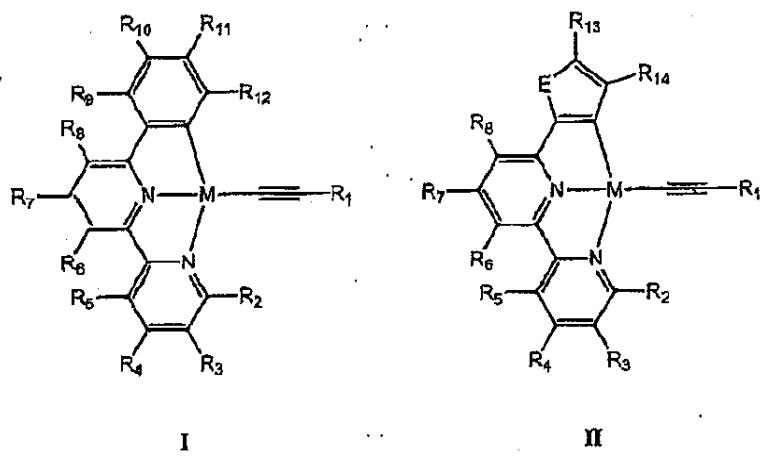


Figure 10. Electroluminescent spectrum, current-voltage (I-V) and luminance-voltage (B-V) curves and luminescent efficiency-current density curve of the device using complex **16** as emitter with a doping level of 4%.



Abstract

Disclosed herein are novel light-emitting materials of Formula I and II below. These new complexes are synthesized and found to be sufficiently stable to allow sublimation and vacuum deposition. These new emitters are electrophosphorescent and can be used in organic light-emitting devices (OLEDs) for device elements capable of emitting light of color ranging from orange to red with high-efficiency and high-brightness.



wherein E = Group 16 elements (including sulphur); M = Group 10 metal (including platinum); R₁-R₁₄ are each independently selected from the group consisting of hydrogen; halogen; alkyl; substituted alkyl; aryl; substituted aryl, with substituents selected from the group consisting of halogen, lower alkyl and recognized donor and acceptor groups. R₁ can also be selected from (C≡C)_nR₁₅, where (C≡C) represents a carbon-carbon triple bond (acetylide group), n is selected from 1 to 10, and R₁₅ is selected from alkyl, aryl, substituted aryl, and tri(alkyl)silyl.