

申請日期	P1.3.8
案 號	P1104272
類 別	C9K <sup>11/00</sup> , H05B <sup>33/4</sup> // C09F <sup>15/00</sup>

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

發明  
~~新~~型 專 利 說 明 書

一、發明 新 型 名 稱	中 文	有機金屬發光材料
	英 文	ORGANOMETALLIC LIGHT-EMITTING MATERIAL
二、發明 創 作 人	姓 名	1.柴奇明 CHI-MING CHE 2.盧威 WEI LU 3.麥克 張奇文 MICHAEL CHI-WANG CHAN
	國 籍	1.2.均中國 PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA 3.英國 UNITED KINGDOM
	住、居所	1.香港帕克威區公園路4號A棟5樓 FLAT 5, 5/F, BLOCK A, PARKWAY COURT 4 PARK ROAD, HONG KONG 2.香港威斯頓街41號7樓B室 7/F, ROOM B 41 WESTERN STREET, HONG KONG 3.香港費爾優9B區波克弗蘭路75號 9B FAIRVIEW COURT 75 POKFULAM ROAD, HONG KONG
三、申請人	姓 名 (名稱)	香港大學 THE UNIVERSITY OF HONG KONG
	國 籍	香港 HONG KONG
	住、居所 (事務所)	香港波夫蘭路艾略特會館 EDUCATIONAL INSTITUTION POKFULAM ROAD HONG KONG
	代 表 人 姓 名	余寒生 HAILSON YU

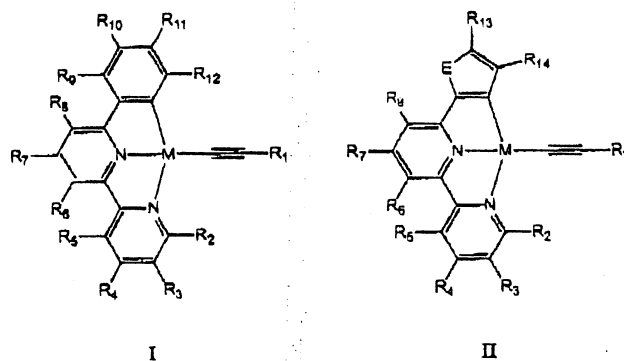
裝  
訂  
線



## 五、發明說明( 6 )

可包括一或多種金屬-炔化(金屬-炔基)基團。在選擇性方法中，OLED中用作發射劑或摻雜劑之發光材料包括一或多種鉑-炔化(鉑炔基)基團。在一具體實施例中，OLED中用作發射劑或摻雜劑之發光材料包括用一個碳和兩個氮原子藉由三齒狀配位體配位的鉑原子。在另一具體實施例中，OLED中用作發射劑或摻雜劑之發光材料包括藉由承載一去質子化苯基碳離子及2,2'-聯吡啶之三齒狀配位體配位的鉑原子。

在一示範性具體實施例中，OLED中用作發射劑或摻雜劑之發光材料可具有由式I或II代表之化學結構：



其中E=第16族元素(包括硫)；M=第10族金屬(包括鉑)； $R_1 - R_{14}$ 係分別獨立選自由氫、鹵素、烷基、經取代烷基、芳基及經取代芳基所組成之群，其取代基係選自由鹵素、低碳烷基和所認同的給體及受體基團所組成之群。 $R_1$ 亦可選自 $(C \equiv C)_n R_{15}$ ，在此， $(C \equiv C)$ 代表碳-碳叁鍵(炔化基團)， $n$ 係選自1-10，且 $R_{15}$ 係選自烷基、芳基、經取代芳基及三(烷基)矽基。

## 五、發明說明 ( 7 )

在一具體實施例中，該發光材料可作為薄層藉由昇華或真空方法沉積。在另一具體實施例中，可將該發光材料用旋塗或其他方法製成 OLEDs。

圖式之簡單說明

圖 1 OLEDs 之一般異質結構。

圖 2 錯合物 2 之 TGA 曲線。

圖 3 錯合物 15 之 TGA 曲線。

圖 4 錯合物 2 在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中於 298 K 之紫外-可見吸收及發射光譜。

圖 5 錯合物 15 在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中於 298 K 之紫外-可見吸收及發射光譜。

圖 6 本發明中 OLEDs 之異質結構。

圖 7 以 2% 摻雜量錯合物 2 作為發射劑之裝置之電發光光譜、電流-電壓 (I-V) 和發光率-電壓 (B-V) 曲線及發光效率-電流密度曲線。

圖 8 以 4% 摻雜量錯合物 2 作為發射劑之裝置之電發光光譜、電流-電壓 (I-V) 和發光率-電壓 (B-V) 曲線及發光效率-電流密度曲線。

圖 9 以 4% 摻雜量錯合物 3 作為發射劑之裝置之電發光光譜、電流-電壓 (I-V) 和發光率-電壓 (B-V) 曲線及發光效率-電流密度曲線。

圖 10 以 4% 摻雜量錯合物 16 作為發射劑之裝置之電發光光譜、電流-電壓 (I-V) 和發光率-電壓 (B-V) 曲線及發光效率-電流密度曲線。

## 五、發明說明 ( 8 )

發明詳細說明

本發明一般性提出一族有機金屬發光材料之合成和性能及其在高效 OLEDs 中之應用。

此等新穎錯合物具有數種如下化學及結構特徵：

- 第 10 族金屬(包括鉑)之環金屬化二亞胺錯合物，
- 中性分子，
- 金屬周圍的方形平面配位環境，
- 三齒狀配位體(定義為(C<sup>N</sup>N))位據三個配位位置，且
- 炔化(炔基)基團佔據第四個配位位置。

結合二亞胺及環金屬化 Pt(II) 錯合物二者結構和光譜特徵之 [(C<sup>N</sup>N)Pt(II)] 種類錯合物已有人作出報告 ((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))。結果證明，此等錯合物在固態及以流體為優良室溫磷發光劑。在  $\lambda_{\text{最大}}=530$  至 800 奈米範圍發生的相對長壽命發射已被賦予三線態金屬-至-配位體電荷轉移 (<sup>3</sup>MLCT) 或金屬-金屬-至-配位體電荷轉移 (<sup>3</sup>MMLCT) 激發態。

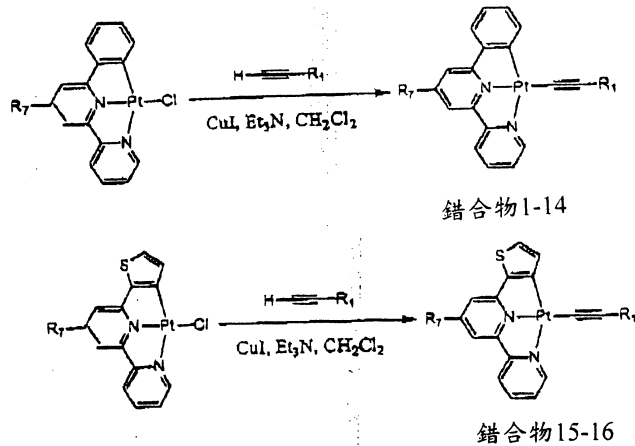
現在針對本發明之明確較佳具體實施例詳細描述本發明，但應懂得，此等具體實施例僅作為說明性實例，本發明不受其限制。

錯合物之合成

我們已合成一些三齒狀環金屬化 Pt(II) 芳基炔化物，此

## 五、發明說明( 9 )

等炔化物在芳環上具有不同取代基，如在式I或式II中所描繪。

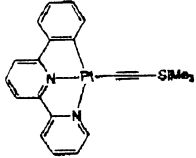
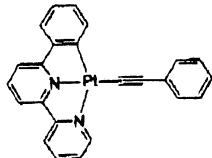


合成方法如案1所示：

## 方案1

根據克朗克 (Kröhnke) 方法製備三齒狀 (C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N) 配位體 (Kröhnke, F. Synthesis 1 (1976))。用桑諾蓋沙 (Sonogashira) 方法製備各種炔 (Takahashi, S. et al. Synthesis 627 (1980))。在康斯特 (Constable) 條件下製備 C1- 配位的前體 [(C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N)PtCl] (Constable, E. C.; et al. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2251 (1992) and 443 (1990))。所需錯合物由經 Cu(I)-有機胺-催化的反應合成。例如，將 CuI (5 毫克) 加入 [(C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N)PtCl] (0.33 毫莫耳)、末端炔 (1 毫莫耳) 及 Et<sub>3</sub>N (3 毫升) 溶於經脫氣 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 毫升) 溶液之混合物。將該懸浮液在氮氣氣氛於室溫及無光下攪拌 12 小時。將所得混合物旋轉蒸發至幹。由閃色譜法 (中性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 作為溶離劑) 及 / 或自二氯甲烷 / 乙醚再結晶使該粗產物純化。實例在表 I 中列出，但不應受其限制：

## 五、發明說明 ( 10 )

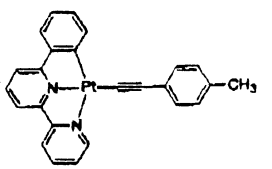
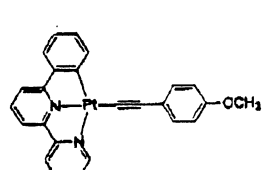
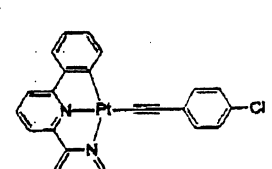
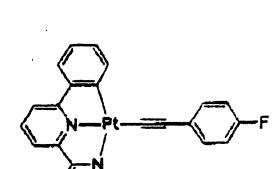
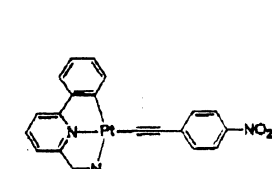
錯合物	化學結構	特徵資料
1		橙色結晶粉末      FAB MS: 524 ( $M^+ + H$ ), 523 ( $M^+$ ); $^1H$ NMR (300 MHz, $CDCl_3$ , 22 °C, TMS): $\delta$ = 9.02 (d, 1H, $J$ = 5.3 Hz), 7.94 (t, 1H, $J$ = 7.8 Hz), 7.87 (d, 1H, $J$ = 7.4 Hz), 7.82 (d, 1H, $J$ = 8.0 Hz), 7.68 (t, 1H, $J$ = 8.0 Hz), 7.51 (d, 1H, $J$ = 7.7 Hz), 7.45 (t, 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		橙色結晶粉末      FAB MS: 528 ( $M^+ + H$ ), 527 ( $M^+$ ); $^1H$ NMR (300 MHz, $CDCl_3$ , 22 °C, TMS): $\delta$ = 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).

裝

訂

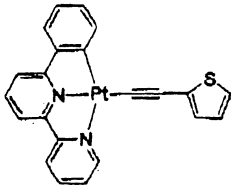
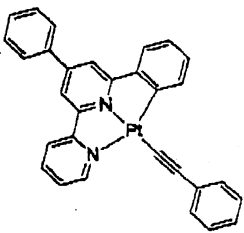
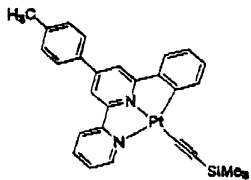
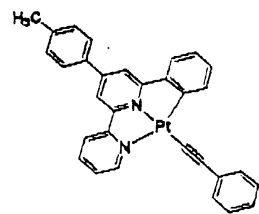
線

## 五、發明說明 ( 11 )

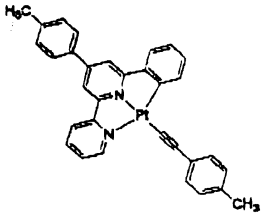
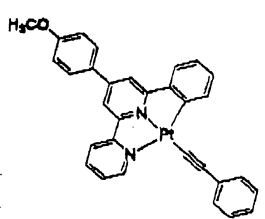
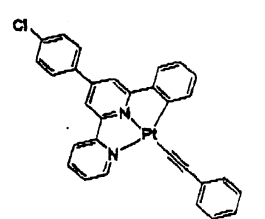
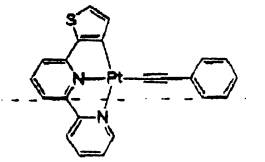
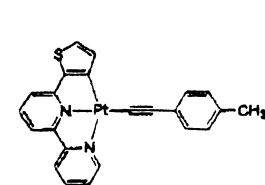
3		<p>橙紅結晶粉末 FAB MS: 542 (<math>M^+ + H</math>), 541 (<math>M^+</math>); <math>^1H</math> NMR (300 MHz, <math>CDCl_3</math>, 22 °C, TMS): <math>\delta</math> = 9.07 (d, 1H, <math>J</math> = 4.3 Hz), 7.92 (m, 2H), 7.82 (d, 1H, <math>J</math> = 7.8 Hz), 7.69 (t, 1H, <math>J</math> = 8.0 Hz), 7.53 (d, 1H, <math>J</math> = 7.3 Hz), 7.43 (m, 4H), 7.27 (d, 1H, <math>J</math> = 6.3 Hz), 7.15 (t, 1H, <math>J</math> = 7.3 Hz), 7.10 (d, 2H, <math>J</math> = 7.9 Hz), 7.02 (t, 1H, <math>J</math> = 7.5 Hz), 2.35 (s, 3H).</p>
4		<p>紅色結晶粉末 FAB MS: 558 (<math>M^+ + H</math>), 557 (<math>M^+</math>); <math>^1H</math> NMR (300 MHz, <math>CDCl_3</math>, 22 °C, TMS): <math>\delta</math> = 9.12 (d, 1H, <math>J</math> = 5.2 Hz), 7.95 (m, 2H), 7.83 (d, 1H, <math>J</math> = 7.9 Hz), 7.72 (t, 1H, <math>J</math> = 8.0 Hz), 7.50 (m, 3H), 7.49 (d, 2H, <math>J</math> = 8.8 Hz), 7.30 (d, 1H, <math>J</math> = 6.6 Hz), 7.16 (t, 1H, <math>J</math> = 7.4 Hz), 7.03 (t, 2H, <math>J</math> = 7.4 Hz), 6.84 (d, 2H, <math>J</math> = 8.8 Hz), 3.82 (s, 3H).</p>
5		<p>橙紅結晶粉末 FAB MS: 562 (<math>M^+</math>); <math>^1H</math> NMR (300 MHz, <math>CDCl_3</math>, 22 °C, TMS): <math>\delta</math> = 9.05 (d, 1H, <math>J</math> = 5.1 Hz), 7.94 (t, 1H, <math>J</math> = 7.8 Hz), 7.87 (d, 1H, <math>J</math> = 7.5 Hz), 7.81 (d, 1H, <math>J</math> = 7.9 Hz), 7.71 (t, 1H, <math>J</math> = 8.0 Hz), 7.52 (d, 1H, <math>J</math> = 7.7 Hz), 7.46 (m, 2H), 7.45 (d, 1H, <math>J</math> = 8.5 Hz), 7.27 (d, 1H, <math>J</math> = 4.2 Hz), 7.23 (d, 2H, <math>J</math> = 8.8 Hz), 7.15 (t, 1H, <math>J</math> = 7.4 Hz), 7.03 (t, 1H, <math>J</math> = 7.4 Hz).</p>
6		<p>黑紅結晶粉末 FAB MS: 546 (<math>M^+ + H</math>), 545 (<math>M^+</math>); <math>^1H</math> NMR (300 MHz, <math>CDCl_3</math>, 22 °C, TMS): <math>\delta</math> = 9.12 (d, 1H, <math>J</math> = 5.2 Hz), 7.97 (t, 1H, <math>J</math> = 7.9 Hz), 7.92 (d, 1H, <math>J</math> = 7.6 Hz), 7.84 (d, 1H, <math>J</math> = 8.0 Hz), 7.74 (t, 1H, <math>J</math> = 8.0 Hz), 7.56-7.47 (m, 5H), 7.32 (d, 1H, <math>J</math> = 7.6 Hz), 7.17 (t, 1H, <math>J</math> = 7.4 Hz), 7.05 (t, 1H, <math>J</math> = 7.5 Hz), 6.98 (pseudo-t, 2H, <math>J</math> = 7.7 Hz).</p>
7		<p>橙色結晶粉末 FAB MS: 573 (<math>M^+ + H</math>), 572 (<math>M^+</math>); <math>^1H</math> NMR (300 MHz, <math>d_6</math>-DMSO, 22 °C, TMS): <math>\delta</math> = 8.98 (d, 1H, <math>J</math> = 4.5 Hz), 8.48 (d, 1H, <math>J</math> = 8.0 Hz), 8.32 (t, 1H, <math>J</math> = 8.0 Hz), 8.20 (d, 1H, <math>J</math> = 7.4 Hz), 8.14 (d, 2H, <math>J</math> = 8.8 Hz), 8.11 (t, 1H, <math>J</math> = 8.0 Hz), 7.99 (d, 1H, <math>J</math> = 7.8 Hz), 7.83 (t, 1H, <math>J</math> = 7.5 Hz), 7.68 (d, 1H, <math>J</math> = 7.3 Hz), 7.62 (d, 1H, <math>J</math> = 7.4 Hz), 7.58 (d, 2H, <math>J</math> = 8.9 Hz), 7.11 (t, 1H, <math>J</math> = 7.3 Hz), 7.05 (t, 1H, <math>J</math> = 7.3 Hz).</p>



## 五、發明說明 ( 12 )

8		<p>棕色晶體 FAB MS: 534 (<math>M^+ + H</math>), 533 (<math>M^+</math>); <math>^1H</math> NMR (300 MHz, <math>d_6</math>-DMSO, 22 °C, TMS): <math>\delta</math> = 8.94 (d, 1H, <math>J</math> = 5.1 Hz), 8.46 (d, 1H, <math>J</math> = 7.9 Hz), 8.30 (t, 1H, <math>J</math> = 7.8 Hz), 8.17 (d, 1H, <math>J</math> = 7.6 Hz), 8.08 (t, 2H, <math>J</math> = 7.9 Hz), 7.96 (d, 1H, <math>J</math> = 7.9 Hz), 7.84 (t, 1H, <math>J</math> = 6.4 Hz), 7.66 (d, 1H, <math>J</math> = 6.2 Hz), 7.59 (d, 1H, <math>J</math> = 7.4 Hz), 7.21 (d, 1H, <math>J</math> = 4.9 Hz), 7.10 (t, 1H, <math>J</math> = 7.3 Hz), 7.03 (t, 1H, <math>J</math> = 7.3 Hz), 6.97-6.92 (m, 2H).</p>
9		<p>橙色結晶粉末 FAB MS: 604 (<math>M^+ + H</math>), 603 (<math>M^+</math>); <math>^1H</math> NMR (300 MHz, <math>d_6</math>-DMSO, 22 °C, TMS): <math>\delta</math> = 8.99 (d, 1H, <math>J</math> = 4.8 Hz), 8.68 (d, 1H, <math>J</math> = 8.0 Hz), 8.50 (s, 1H), 8.32 (t, 1H, <math>J</math> = 7.7 Hz), 8.24 (s, 1H), 8.08-8.05 (m, 2H), 7.84-7.78 (m, 2H), 7.70 (d, 1H, <math>J</math> = 7.9 Hz), 7.61-7.55 (m, 3H), 7.36 (d, 1H, <math>J</math> = 7.2 Hz), 7.26 (t, 1H, <math>J</math> = 7.6 Hz), 7.17-7.01 (m, 3H).</p>
10		<p>橙色結晶粉末 FAB MS: 614 (<math>M^+ + H</math>), 613 (<math>M^+</math>); <math>^1H</math> NMR (300 MHz, <math>CDCl_3</math>, 22 °C, TMS): <math>\delta</math> = 8.90 (d, 1H, <math>J</math> = 5.4 Hz), 7.99 (t, 1H, <math>J</math> = 7.5 Hz), 7.90 (d, 1H, <math>J</math> = 8.0 Hz), 7.76 (d, 1H, <math>J</math> = 6.2 Hz), 7.60-7.57 (m, 3H), 7.40-7.31 (m, 4H), 7.26 (d, 1H, <math>J</math> = 6.1 Hz), 7.03-6.98 (m, 2H), 2.48 (s, 3H), 0.33 (s, 9H).</p>
11		<p>橙色結晶粉末 FAB MS: 618 (<math>M^+ + H</math>), 617 (<math>M^+</math>); <math>^1H</math> NMR (300 MHz, <math>d_6</math>-DMSO, 22 °C, TMS): <math>\delta</math> = 9.04 (d, 1H, <math>J</math> = 5.0 Hz), 8.69 (d, 1H, <math>J</math> = 7.9 Hz), 8.50 (s, 1H), 8.34 (t, 1H, <math>J</math> = 7.7 Hz), 8.24 (s, 1H), 8.01 (d, 2H, <math>J</math> = 7.5 Hz), 7.84-7.74 (m, 3H), 7.40-7.30 (m, 4H), 7.30 (t, 2H, <math>J</math> = 7.5 Hz), 7.18-7.06 (m, 3H), 2.40 (s, 3H).</p>

## 五、發明說明 ( 13 )

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

## 五、發明說明 ( 14 )

表 I

錯合物之熱穩定性

欲用於 OLEDs 之低分子量組分應理想在標準沉積條件下可昇華及穩定。重量的是，本發明中很多錯合物高達 ~400 °C 熱穩定，且只在高於 420 °C 溫度分解產生金屬鉑 (分別參閱圖 2 和 3 中對於錯合物 2 及 15 的 TGA 曲線)。

觀察本發明所述含三齒狀環金屬配位體錯合物之熱穩定性，可與拉馬斯凱 (Lamasky) 等人所述在昇華時不穩定的二齒狀 (Pt(thpy)<sub>2</sub>) 發射劑形成鮮明對照。

錯合物之光譜特徵

在本發明中，炔化基團對 (C<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N)Pt(II) 部分之錯合中和位於 Pt(II) 中央上的正電荷，增強此等錯合物的穩定性，且另外使 <sup>3</sup>MLCT 發射紅移。式 I 及 II 描繪的錯合物族在流體溶液中顯示強橙至紅色光致發光。在本發明由此等發射劑的特徵吸收及發射帶之實例摘要於表 II 中：

## 五、發明說明 ( 15 )

錯合物(見表I)	吸收	發射
	MLCT帶/奈米( $\epsilon$ /莫耳分米 <sup>-1</sup> 釐米 <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\text{最大}}$ /奈米( $\tau_0/\mu\text{s}; \phi_0$ )
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)
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)

表 II

注意，所有資料均在 298 K 以經脫氣  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液收集。圖 4 和 5 分別對錯合物 2 及 15 顯示典型吸收及發射光譜。本發明錯合物的強烈橙色至紅色磷光與對昇華的穩定性意味可將此等材料在高效 OLEDs 中用作發射劑或摻雜劑。

有機發光裝置

使用本發明錯合物之裝置由香港大學 S.T. Lee 教授製作 (Prof. S.T. Lee of City University of Hong Kong)，其具有圖 6 所示之複數層異質結構。

所有包含上述 Pt 錯合物及陰極之有機層均真空沉積於 ITO

## 四、中文發明摘要(發明之名稱: )

其中 E = 第 16 族元素(包括硫); M = 第 10 族金屬對(包括鉑);  $R_1 - R_{14}$  係分別獨立選自由氫、鹵素、烷基、經取代烷基、芳基及經取代芳基所組成之群, 其取代基係選自由鹵素、低碳烷基和所認同的給體及受體基團所組成之群。 $R_1$  亦可選自  $(C \equiv C)_n R_{15}$ , 在此,  $(C \equiv C)$  代表碳-碳叁鍵(炔化基團),  $n$  係選自 1-10, 且  $R_{15}$  係選自烷基、芳基、經取代芳基及三(烷基)矽基。

## 英文發明摘要(發明之名稱: )

wherein E = Group 16 elements (including sulphur); M = Group 10 metal (including platinum);  $R_1 - R_{14}$  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.  $R_1$  can also be selected from  $(C \equiv C)_n R_{15}$ , where  $(C \equiv C)$  represents a carbon-carbon triple bond (acetylide group),  $n$  is selected from 1 to 10, and  $R_{15}$  is selected from alkyl, aryl, substituted aryl, and tri(alkyl)silyl.

公告本

圖1 OLEDs之一般異質結構

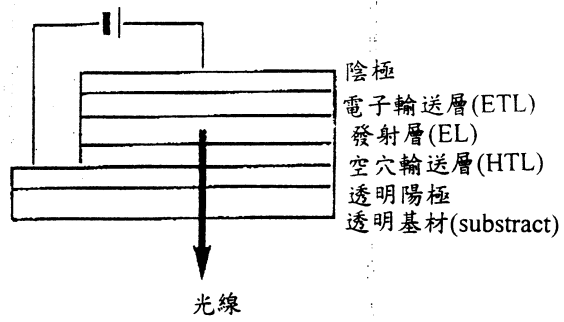


圖2 錯合物2之TGA曲線

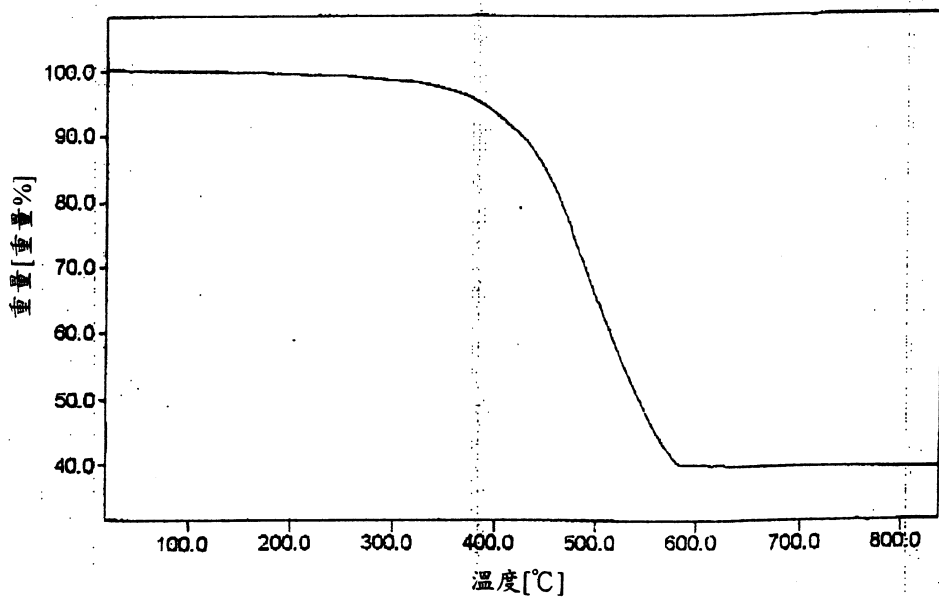


圖3 錯合物15之TGA曲線

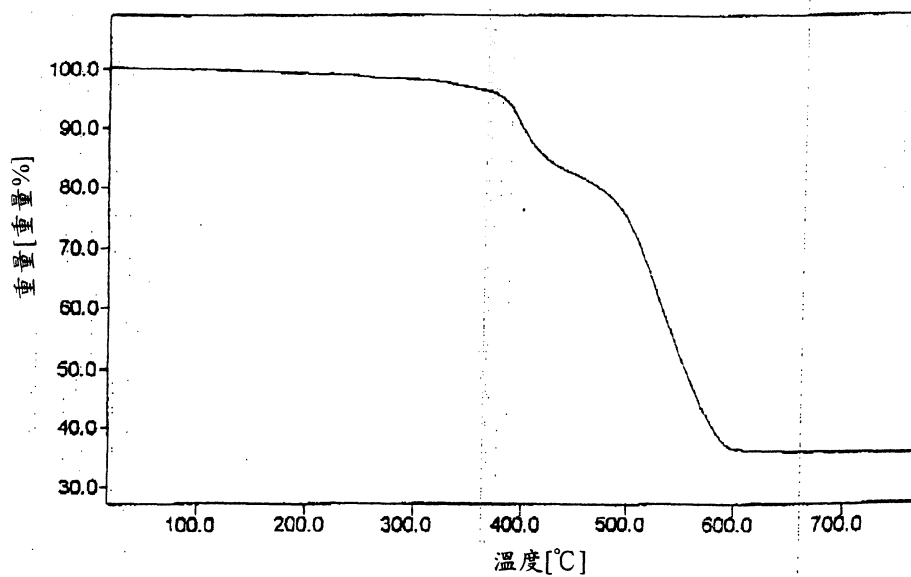




圖4 錯合物2在二氯甲烷中於298K之紫外-可見吸收及發射光譜

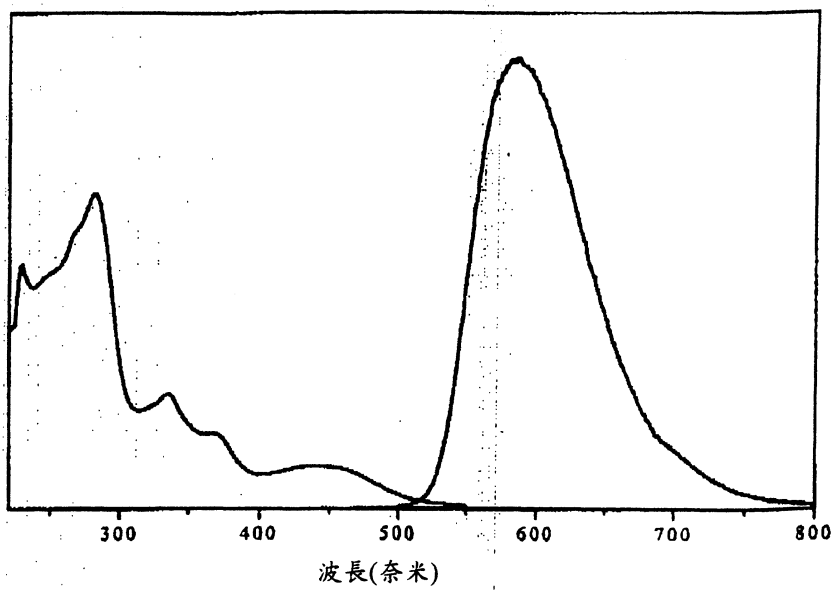


圖5 錯合物15在二氯甲烷中於298K之紫外-可見吸收及發射光譜。

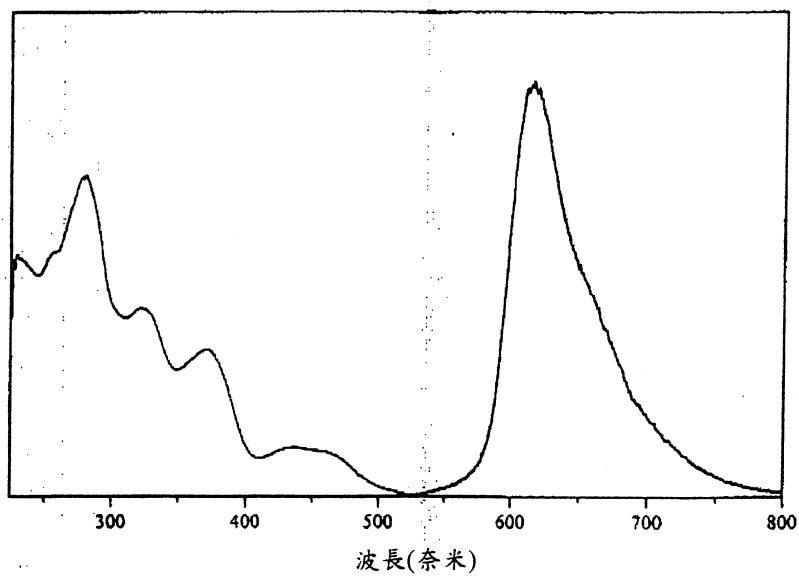


圖 7

以2%摻雜量錯合物2作為發射劑之裝置之電發光光譜、電流-電壓(I-V)和發光率-電壓(B-V)曲線及發光效率-電流密度曲線。

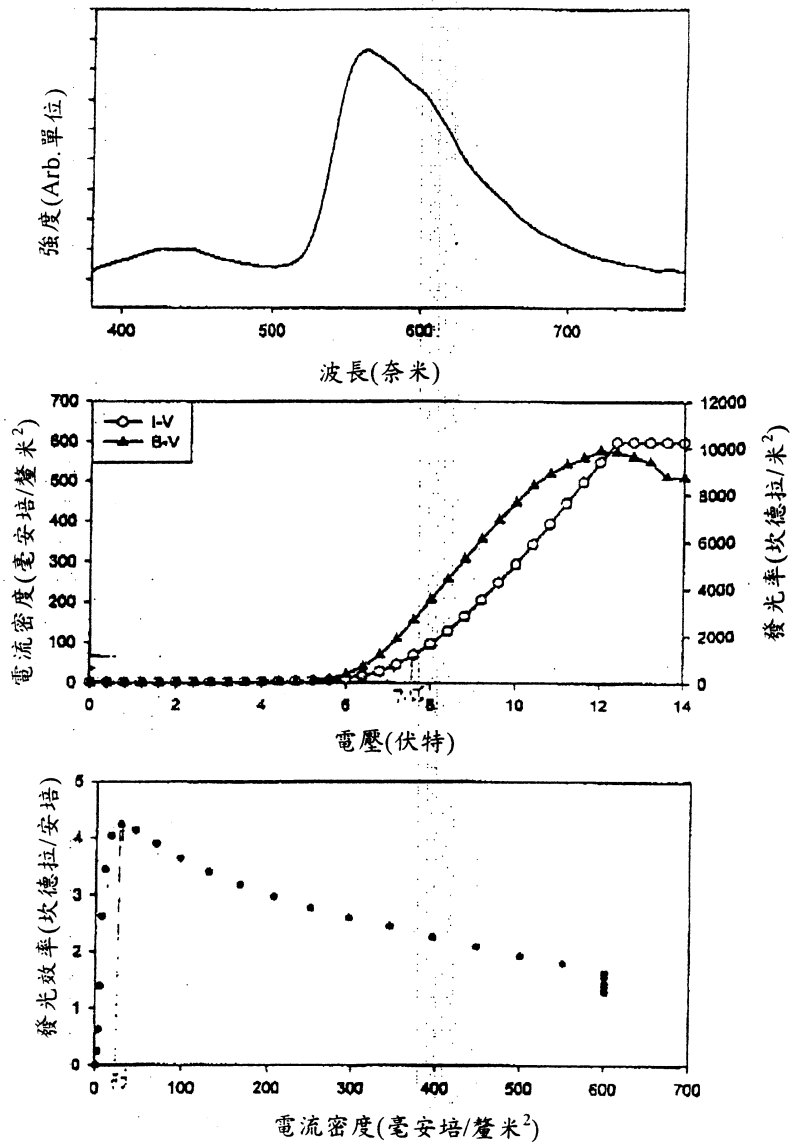


圖 8 以4%摻雜量錯合物2作為發射劑之裝置之電發光光譜、電流-電壓(I-V)和發光率-電壓(B-V)曲線及發光效率-電流密度曲線。

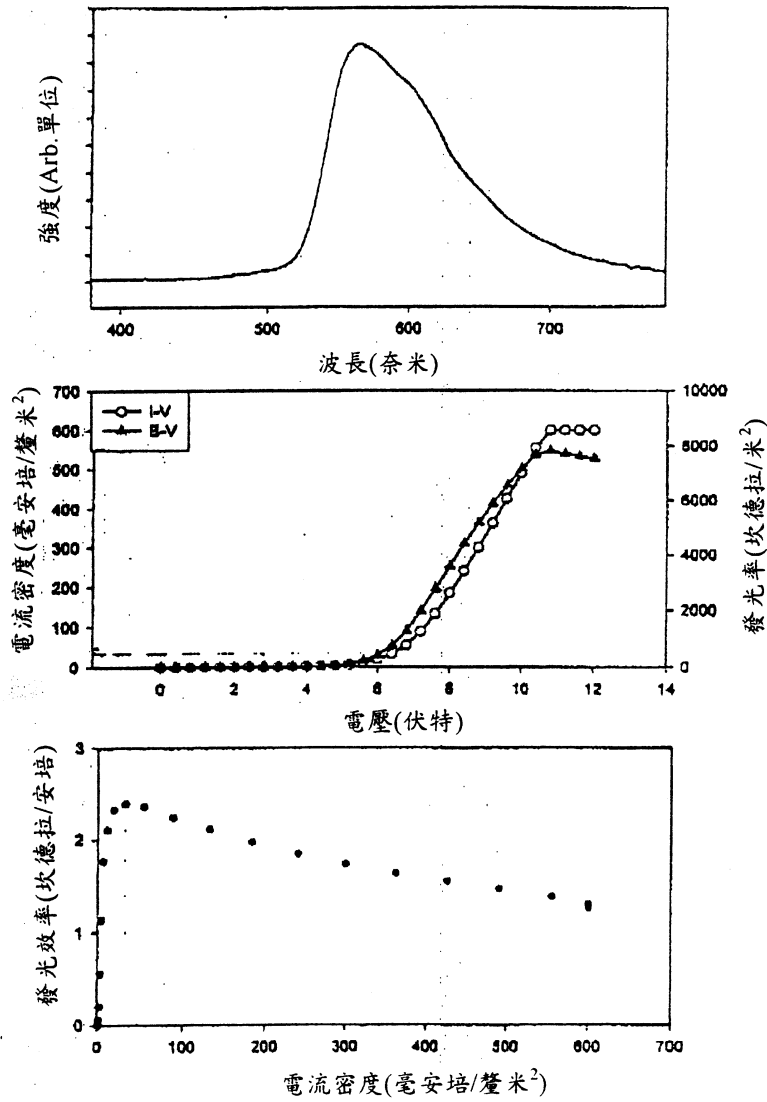


圖 9 以4%摻雜量錯合物3作為發射劑之裝置之電發光光譜、電流-電壓(I-V)和發光率-電壓(B-V)曲線及發光效率-電流密度曲線。

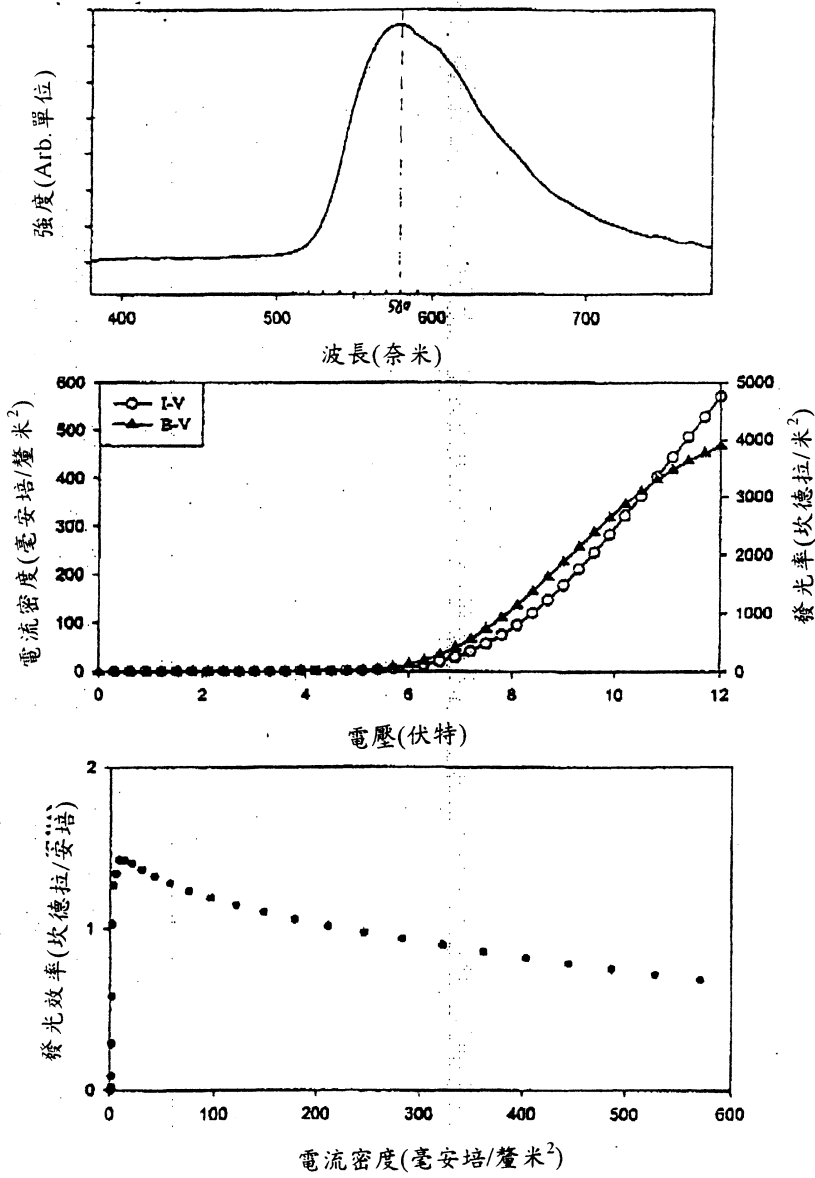
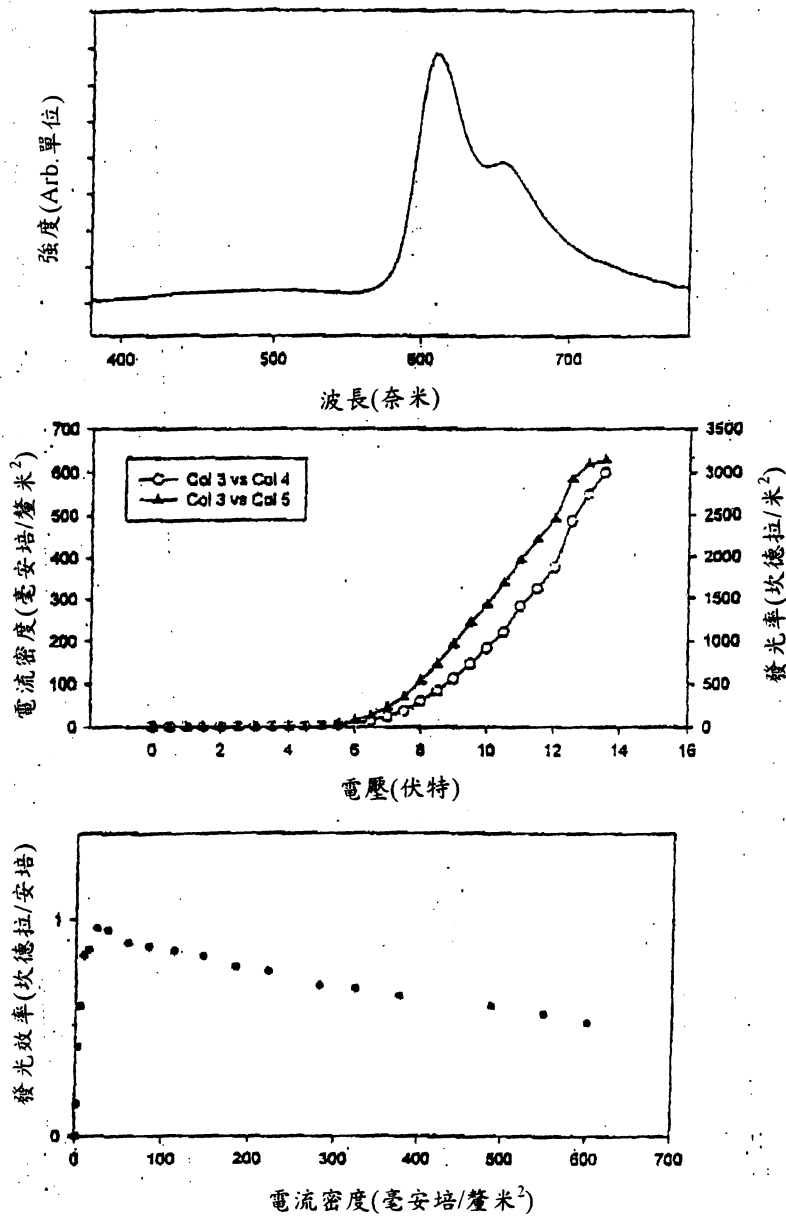


圖 10 以4%摻雜量錯合物16作為發射劑之裝置之電發光光譜、電流-電壓(I-V)和發光率-電壓(B-V)曲線及發光效率-電流密度曲線。



## 五、發明說明 ( 1 )

### 相關申請案

本申請案主張 2001 年 3 月 8 日申請之美國臨時專利申請案第 60/274,142 號之權利。

### 發明範疇

本發明係關於離散有機金屬分子性質之發光材料，該材料可作為一薄層藉由真空沉積作用沉積，且能夠在高效率和高亮度有機發光裝置 (OLEDs) 中充當電磷發光劑。

### 發明背景

唐 (Tang) 及其合作者在 1987 年首先報告多種高效有機發光裝置 (OLEDs) (Tang, C.W.; et al. Appl. Phys. Lett. 51,913 (1987))。其發現係以利用一適用有機基材之包含電子發射層和電洞輸送層之複數層結構為基礎。Alq<sub>3</sub> (q = 經去質子的 8-羥基喹啉基) 係作為發射材料選擇，且經證實具有高效率，因為 (1) 其可用真空沉積在 1000 埃下形成均勻薄膜，(2) 其係一種良好電荷載體且 (3) 其顯示強螢光性。從那時起，就一直有人對此等裝置中所用 OLEDs 及材料作積極研究。實際上，幾乎世界上每個對光電子感興趣的化學公司都對 OLEDs 顯示一定興趣。很明顯，OLED 技術正直接和快速進入市場，如，斯坦弗德雷索思公司 (Stanford Resources) 在一篇商業報告中提到 (David E. Mentley, "The Market Potential for Organic Light-Emitting Diode Displays," Commercial Report, available at <http://www.stanfordresources.com>)。作為向傳統技術挑戰，如，陰極射線管 (CRTs)、液晶顯示器 (LCDs) 及電漿顯示器，OLEDs 之吸引力在於其有很多特徵和優點，包括：

## 五、發明說明 ( 2 )

- 低工作電壓，
- 薄、單層結構，
- 發射而不調變光，
- 優良發光效率，
- 全色潛力，
- 高對比度和解析度。

OLED為一種以有機半導體構建之裝置，可自該裝置依電激發發射可見光。OLED之基本異質結構描述於圖1中。

其層可由蒸發、旋轉澆鑄或化學自組合形成。其厚度自數個單層(自組合薄膜)至約1000埃至約2000埃。結構以使用有機光電子材料為基礎的此等裝置一般依賴一普通機制產生發光，即，受俘電荷輻射重組。在DC偏壓下，電子自陰極(通常為Ca, Al, Mg-Ag)而電洞自陽極(通常為透明氧化錫銻(ITO))注入有機材料，在此，它們各自在所加電場中跨電子輸送層(ETL)及電洞輸送層(HTL)移動，直到(較佳)在電子發射層中的分子上相遇，並形成發光激態(弗倫克爾(Frenkel)激子)，該激態在某些條件下經輻射衰變發出可見光。該電發光材料可存在於ETL和HTL間的單獨電子發射層中，此稱為複數層異質結構。在某些情況下，亦可將其併入緩衝層及/或其他官能層，以改良裝置效能。或者，在OLEDs中的電致發光劑為充當ELT和HTL的相同材料，稱為單層異質結構。

除發射材料作為主要組分存在於電荷載體層(HTL或ETL)外，其他有效發光材料亦可作為摻雜劑以相對低濃度存在



## 五、發明說明 ( 3 )

於此等層中，以實現光調諧及效率改良。存在摻雜劑時，電荷載體層中的主要材料被稱為基質。為自基質至摻雜劑具有高能量轉移及以高效率和高亮度產生接近位於所選擇光譜區域中央的相對窄帶發射，作為基質和摻雜劑存在之材料應理想匹配。

在具高發光效率之螢發光劑作為摻雜劑廣泛用於 OLEDs 的同時，磷發光劑在此領域卻受到忽視。然而，電螢光裝置之量子效率在自電激發進行電子-電洞重組方面卻受到單線態激子(25%)與三線態激子(75%)相比的低理論比限制。對照而言，在利用磷發光劑時，自基質至磷發光劑的潛在高能量/電子轉移可產生相當優良電發光效率(Baldo, M. A.; et al., Nature 395, 151 (1998)和Ma, Y. G.; et. al. Synth. Met. 94, 245 (1998))。現已製造數種磷光 OLED系統，且確實已證明其具有相當高效率和亮度。

所以，最好用提供對應三原色(即，紅，綠和藍)之一的電磷發光之材料製造 OLEDs，以便將其在全色顯示器裝置中用作一種組分層。同樣，最好此等材料能夠用真空沉積技術(經證明為一種普通高效的 OLED製造方法)作為薄膜沉積，以使電子發射層厚度能夠精確控制。

目前，利用  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  (ppy=經去質子的2-苯基吡啶)作為發射劑，可以發綠色電磷光裝置獲得最高效率和亮度(外量子效率為  $15.4 \pm 0.2\%$ ，內效率幾乎為 100%，最大發光率為  $10^5$  坎德拉/米<sup>2</sup>) (Adachi, C.; et. al. Appl. Phys. Lett. 77, 904 (2000))。以電磷光摻雜劑  $\text{Pt}(\text{OEP})(\text{H}_2\text{OEP}=\text{八乙基卟啉})$  為基礎發射飽和

## 五、發明說明 ( 4 )

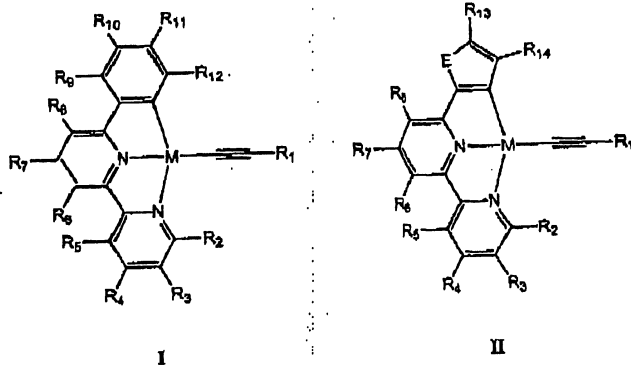
紅光之 OLED 亦經公開並申請為專利 (Burrows, P.; et. al., 美國專利第 6,048,630 號), 但其最大發光率僅為約 500 坎德拉 / 米<sup>2</sup>。相關專利在橙色 OLED 中用環金屬化的鉑 (II) 錯合物 Pt(thpy)<sub>2</sub> (thpy = 經去質子的 2-(2-噻嗪基)吡啶) 作為摻雜劑, 而用 PVK (聚 (N-乙基) 吡啶) 作為基質 (Lamansky, S.; et. al. WO Pat. No. 00/57676)。然而, 由發明者使用的 Pt(II) 錯合物對昇華或真空沉積不穩定, 因此使用一種旋轉澆鑄方法, 這將導致高激發電壓, 在 22 伏特得到 0.11% 之量子效率及 100 坎德拉 / 米<sup>2</sup> 之發光率。

發明概要

本發明提出可在高效 OLEDs 中用作電磷發光劑或摻雜劑之新穎有機金屬發光材料。本發明特別提出一族磷發光劑之設計、合成、性能及應用, 該發射劑在以有效量加入適合基質材料時, 包括發射性化合物、電子輸送化合物及電洞輸送化合物, 在近紅光範圍調諧發射顏色, 並增加裝置效率和亮度。另外, 在本發明中, 此等磷發光劑的熱穩定性足以允許昇華, 使得能夠用真空技術將其併入裝置, 並可因此完全自真空沉積材料製備高效能電磷光裝置。

本發明所用電磷發光劑族為具式 I 或 II 化學結構之第 10 族金屬 (包括鉑) 之炔化 (炔基) 錯合物:

## 五、發明說明 ( 5 )



其中 E = 第 16 族元素 (包括硫) ; M = 第 10 族金屬 (包括鉑) ;  $R_1 - R_{14}$  係分別獨立選自由氫、鹵素、烷基、經取代烷基、芳基及經取代芳基所組成之群，其取代基係選自由鹵素、低碳烷基和所認同的給體及受體基團所組成之群。 $R_1$  亦可選自  $(C \equiv C)_n R_{15}$ ，在此， $(C \equiv C)$  代表碳-碳叁鍵 (炔化基團)， $n$  係選自 1-10，且  $R_{15}$  係選自烷基、芳基、經取代芳基及三(烷基)矽基。第 16 族元素亦稱為第 VIA 族元素。第 10 族元素亦屬於第 VIII B 族。

如熱重量分析確定，此等錯合物有一些高達  $\sim 400^\circ\text{C}$  熱穩定。此等錯合物為優良磷發光劑，且在流體溶液中由光激發及在 OLEDs 中由電激發發射強橙至紅光 ( $\lambda_{\text{最大}} = 550-630$  奈米)。

本發明一般性提出式 I 及 II 界定之電磷發射劑族之合成及 OLED 應用。本發明申請專利範圍即包括此等新穎錯合物所用之合成方法及其作為發光材料之應用。此等 OLED 應用包括其中將此等錯合物作為組分由真空沉積、旋轉澆鑄或其他裝置製造方法併入之 OLEDs。

在本發明中，於 OLED 中用作發射劑或摻雜劑之發光材料

## 五、發明說明 ( 16 )

基材上。分別用NPB(N,N'-二-1-萘基-N,N'-二苯基-聯苯胺)和Alq<sub>3</sub>(q=8-羥基喹啉基)作為電洞輸送層和電子輸送層。BCP(2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉,浴銅靈)用於將激子限制在發光區域內。鎂銀合金用作陰極。所選擇Pt錯合物作為磷發光劑摻入導電基質材料CBP(4,4'-N,N'-聯吡啶(dicarbazole)-聯苯)。將摻加最佳含量調節在2,4及6%,自Pt錯合物觀察電致發光。

### 實例

下列實例用於進一步說明本發明。

#### 實例 1 :

用錯合物2作為發射劑。具2%摻雜量裝置之一般電發光光譜、電流-電壓(I-V)和發光率-電壓(B-V)曲線及發光效率-電流密度曲線顯示於圖7中。接通電壓:~5伏特;最大發光率:在12伏特9600坎德拉/米<sup>2</sup>;最大效率:在25毫安培/釐米<sup>2</sup>為4.2坎德拉/安培。在電發光光譜中,除在560-630奈米之帶外,在430奈米處尚有一峰。表示基質和摻雜劑之間能量轉移不足。

#### 實例 2 :

圖8顯示用4%摻雜量錯合物2作為發射劑之裝置之性能。接通電壓:~5伏特;最大發光率:在10伏特7900坎德拉/米<sup>2</sup>;最大效率:在30毫安培/釐米<sup>2</sup>為2.4坎德拉/安培。在此摻雜量,基質和摻雜劑間的能量轉移飽和,因此,避免自基質發射。

#### 實例 3 :

## 五、發明說明 ( 17 )

用錯合物 3 作為發射劑。圖 9 顯示以 4% 摻雜量之裝置之性能。觀察紅移電發光 ( $\lambda_{\text{最大}} 580$  奈米)，與此等錯合物在室溫  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶液顯示的光致發光趨向一致。接通電壓： $\sim 5$  伏特；最大發光率：在 12 伏特 4000 坎德拉/米<sup>2</sup>；最大效率：在 20 毫安培/釐米<sup>2</sup> 為 1.4 坎德拉/安培。

實例 4：

用錯合物 16 作為發射劑。圖 10 顯示以 4% 摻雜量之裝置之性能。電致發光的振動結構化發射光譜為紅色 ( $\lambda_{\text{最大}} 610$  奈米, 660 奈米)。接通電壓： $\sim 5$  伏特；最大發光率：在 13 伏特 3200 坎德拉/米<sup>2</sup>；最大效率：在 30 毫安培/釐米<sup>2</sup> 為 1.0 坎德拉/安培。

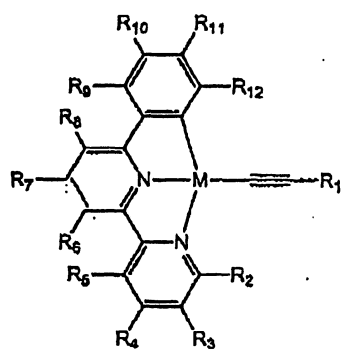
經證明，通常式 I 及 II 所繪本發明之有機金屬發光材料為可用於高效率及高亮度橙至紅光 OLEDs 之新穎電磷發光劑。

很明顯，雖然所述本發明之具體實施例適於滿足上述目的，但應瞭解到，熟諳此技者可作出大量修飾及其它具體實施例，希望用附加申請專利範圍覆蓋落在本發明範圍之內的所有此等修飾及其它具體實施例。

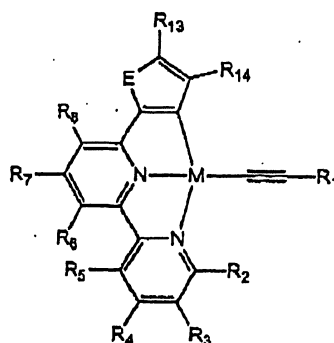
文中引用大量參考，其全部內容係以參考之方式併入本文中。

## 四、中文發明摘要 (發明之名稱：有機金屬發光材料)

本發明係揭示以下式 I 及 II 之新穎發光材料。經合成及發現，此等新錯合物對昇華及真空沉積充分穩定。此等新發射劑為電磷光性，且能夠以高效率和高亮度在有機發光裝置 (OLEDs) 中用於發射橙至紅顏色光之裝置元件。



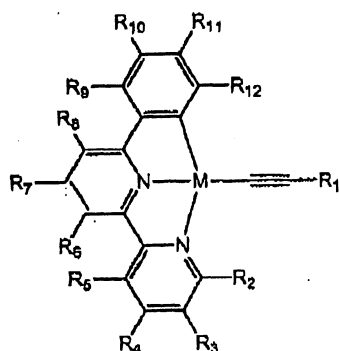
I



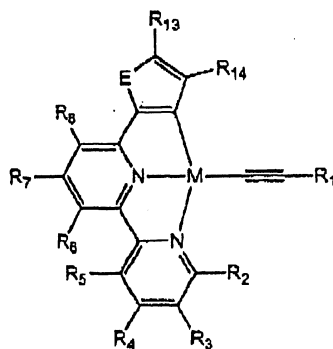
II

## 英文發明摘要 (發明之名稱：ORGANOMETALLIC LIGHT-EMITTING MATERIAL)

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.



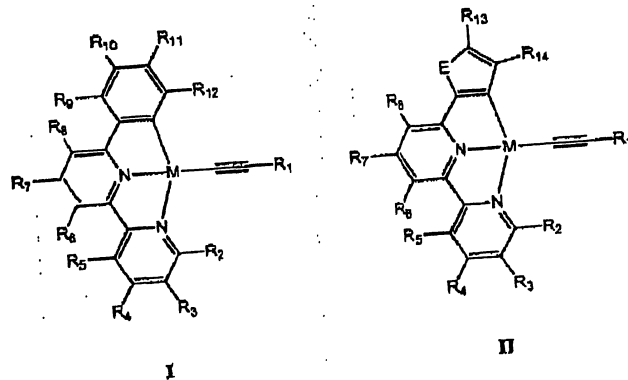
I



II

## 六、申請專利範圍

1. 一種在有機發光二極體中用作發射劑或摻雜劑之發光材料，其具有由式I或II代表之化學結構：



其中 E = 第 16 族元素 (包括硫)；M = 第 10 族金屬 (包括鉑)；R<sub>1</sub> - R<sub>14</sub> 係分別獨立選自由氫、鹵素、烷基、經取代烷基、芳基及經取代芳基所組成之群，其取代基係選自由鹵素、低碳烷基和所認同的給體及受體基團所組成之群。R<sub>1</sub> 亦可選自 (C≡C)<sub>n</sub>R<sub>15</sub>，在此，(C≡C) 代表碳-碳叁鍵 (炔化基團)，n 係選自 1-10，且 R<sub>15</sub> 係選自烷基、芳基、經取代芳基及三(烷基)矽基。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之發光材料，該材料可藉由昇華或真空沉積方法沉積而成為一層薄層。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之發光材料，該材料可用旋塗或其他方法製成有機發光二極體。

圖 6 本發明中 OLEDs 之異質結構

