

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/20 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410010864.8

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1307281C

[22] 申请日 2004.5.20

[21] 申请号 200410010864.8

[73] 专利权人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 王利祥 张其胜 周全国 耿延候
马东阁

[56] 参考文献

JP2001-244077A 2001.9.7

JP2004-95443A 2004.3.25

High luminescence diodes Ma Yu
Guang et al, Adv mater (weinheim ger), Vol. 11
No. 10 1999

铜配合物的光物理与电致发光性能 何琳,
发光学报,第 24 卷第 6 期 2003

审查员 康 蕾

权利要求书 4 页 说明书 23 页 附图 2 页

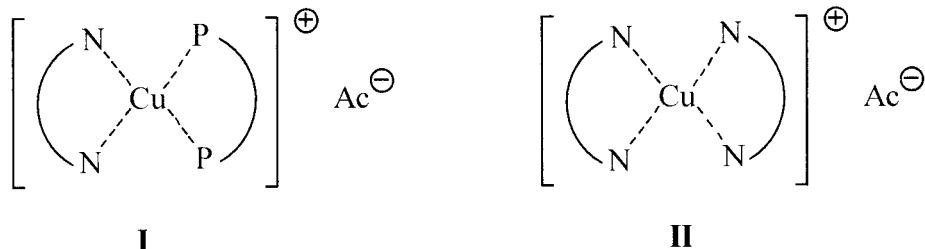
[54] 发明名称

铜 (I) 磷光材料的有机电致发光器件的制备方法

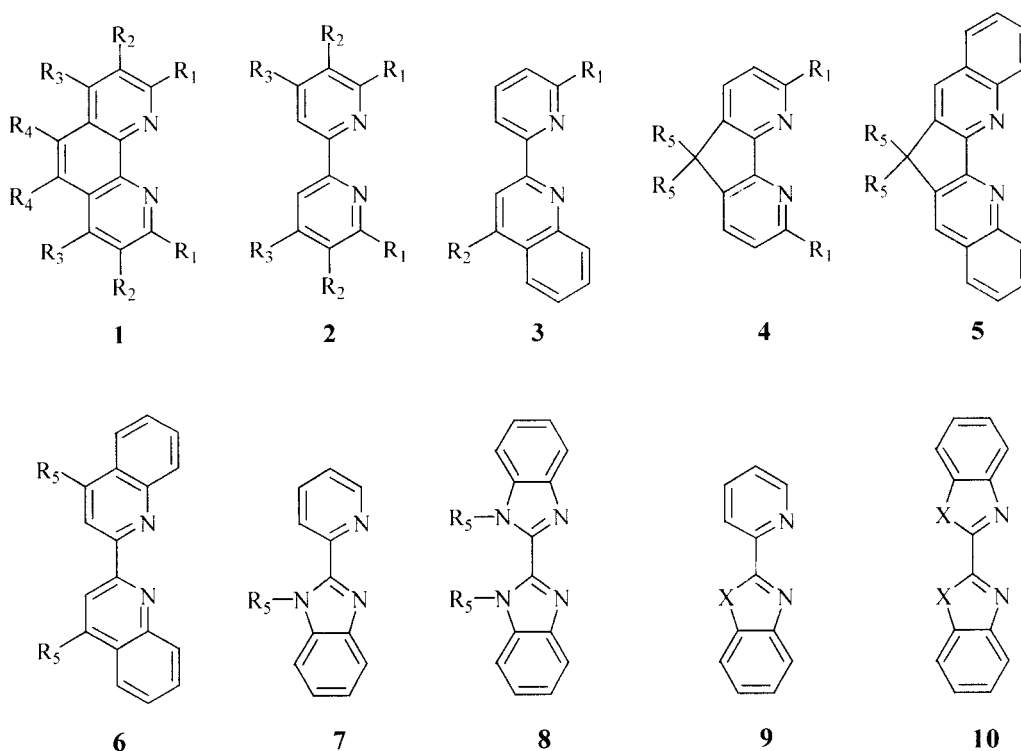
[57] 摘要

本发明涉及带有抗衡离子的四配位一价铜配合物做为磷光材料在有机电致发光器件中的应用。采用自身非掺杂溶液成膜或与高分子主体材料共混溶液成膜两种方法将铜(I)配合物引入发光层,通过在发光层中掺杂载流子传输材料,或在发光层以外引入单独的载流子传输层构造单层或多层器件,实现有机电致发光器件从红色到绿色的高效发光。

1. 一种铜(I)磷光材料的有机电致发光器件的制备方法, 选取的铜(I)配合物均为单核四配位结构, 具有如下两种基本类型:

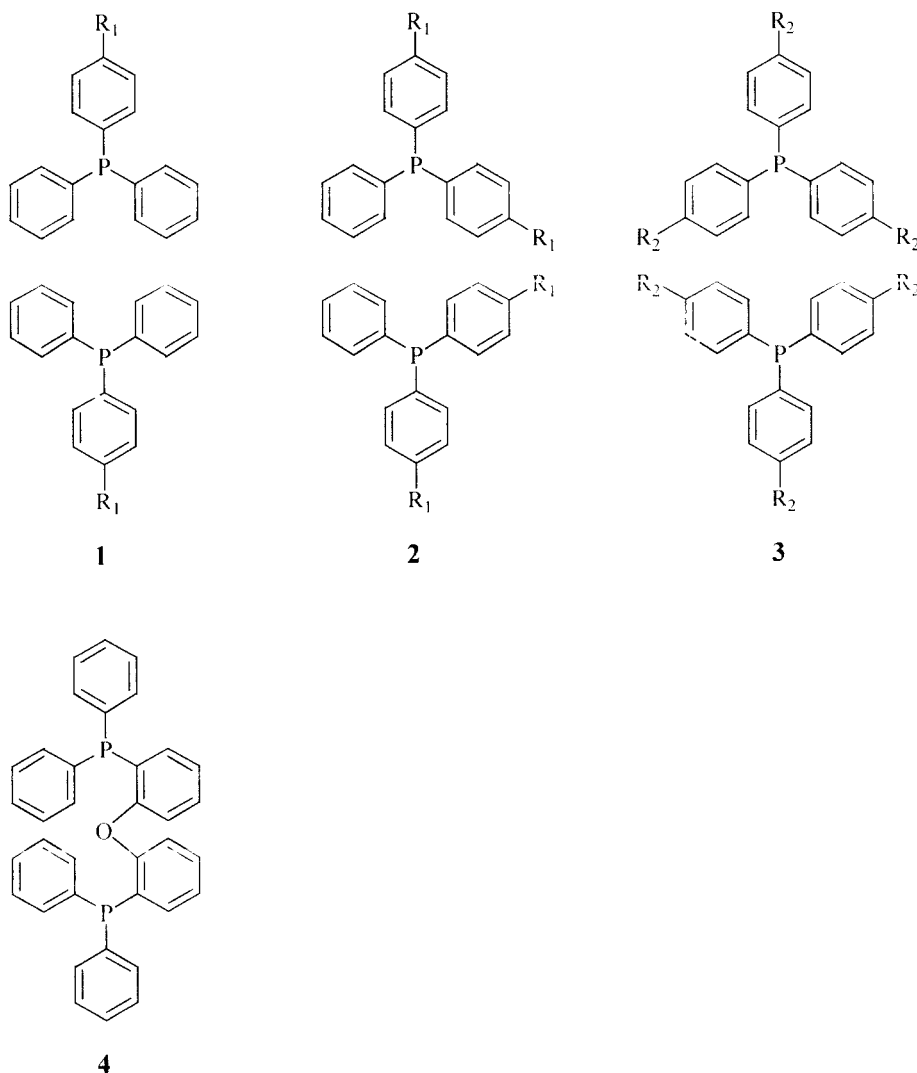


结构通式 I 中 $\text{N} \text{---} \text{N}$ 代表以氮为配位原子的二齿配体, 选自如下配体中的一种:



式中 X 为氧或硫原子; R_1 选自氢、三氟甲基、碳原子数 1—8 的烷基或碳原子数 1—10 的烷氧基; R_2 、 R_3 独立地选自氢、苯基、苯氧基、苯基乙炔基、呋唑基、碳原子数 1—8 的烷基或碳原子数 1—10 的烷氧基; R_4 选自氢或甲基; R_5 选自氢、苯基或碳原子数 1—8 的烷基;

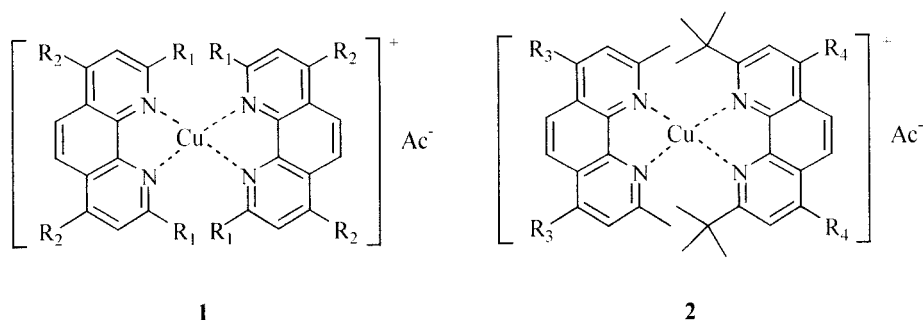
R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 还可被进一步取代，对可被取代基在多个位置取代的配体，最多只宜在其中的两处被同时取代； $\text{P} \text{---} \text{P}$ 代表二（2-二苯基膦基）苯基醚或两个单独的三苯基膦配体，选自如下四组配体中的一组：



式中 R_1 选自氢、N, N' - 二苯胺基、咪唑基、碳原子数 1—8 的烷基或碳原子数 1—10 的烷氧基； R_2 选自碳原子数 1—8 的烷基或碳原子数 1—10 的烷氧基； Ac^- 为抗衡负离子，为 ClO_4^- 、 BF_4^- 或 FP_6^- ；

结构通式 II 中 $\text{N} \text{---} \text{N}$ 代表 2, 9 位取代的 1, 10-菲咯啉配体，配合

物分子中的两 $\text{N} \cdots \text{N}$ 配体分属以下两种情况：



结构式 1 中： R_1 选自苯基、三氟甲基、苯基乙炔基、碳原子数 1—8 的烷基或碳原子数 1—10 的烷氧基； R_2 选自氢、苯基、苯氧基、苯基乙炔基、咪唑基、碳原子数 1—8 的烷基或碳原子数 1—10 的烷氧基；
结构式 2 中： R_3 、 R_4 独立地选自氢、碳原子数 1—8 的烷基或碳原子数 1—10 的烷氧基； Ac^- 为抗衡负离子，为 ClO_4^- 、 BF_4^- 或 FP_6^- ；

所有 $\text{Cu}(\text{I})$ 配合物都通过配体交换法从带负离子酸根的四乙腈合铜间接制得；

器件的发光层采用溶液旋涂成膜法制备，工艺如下：将铜(I)配合物溶解于 CH_2Cl_2 溶液，在转速 1500 转/分钟的条件下旋涂在经聚噻吩衍生物修饰或未经其修饰的 ITO 玻璃表面，真空干燥；用于旋涂的铜(I)配合物溶液的浓度范围为 20mg/ml—100mg/ml；还可在铜(I)配合物的 CH_2Cl_2 溶液中加入高分子主体材料，共混旋涂制备发光层，所选取的高分子主体材料为聚酯或具有载流子传输特性的功能聚合物：聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚苯、聚乙烯基咪唑、聚咪唑或聚芴；铜(I)配合物与高分子主体材料在 CH_2Cl_2 溶液中的重

量比为 1: 0.15—100; 通过调节混合溶液的浓度, 将发光层的厚度控制在 $100 \pm 30\text{nm}$; 铜(I)配合物与高分子主体材料共混制备的发光层中还可进一步掺入小分子载流子传输材料: 2-(4-二苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1, 3, 4-噁二唑、1, 3, 5-三(2-N-苯基苯并咪唑基) 苯、3-(4-二苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-4-(4-乙基苯基)-1, 2, 4-三唑、N, N' -双(3-甲基苯基)-N, N' -二苯基-1, 1' -二苯基-4, 4' -二胺、N, N' -双(1-萘基)-N, N' -二苯基-1, 1' -二苯基-4, 4' -二胺或 4,4-N,N-二吡唑联苯; 小分子载流子传输材料与高分子主体材料在 CH_2Cl_2 溶液中的重量比为 1: 0.3—3。

铜(I)磷光材料的有机电致发光器件的制备方法

技术领域

本发明属于带有抗衡离子的四配位一价铜配合物作为磷光材料在有机电致发光器件中的应用。

背景技术

有机电致发光器件的工作原理是基于空穴和电子分别从正负电极注入，在发光层复合形成激子，激子辐射衰减发光。根据自旋统计理论，单线态激子与三线态激子各占 25%和 75%。不同于只能利用单线态能量的有机小分子荧光材料，过渡金属有机配合物磷光材料由于具有很强的自旋-轨道偶合作用，可以充分利用包括单线态和三线态在内的所有能量形式，突破 25%的能量限制，大幅度提高了有机电致发光器件的效率，即利用过渡金属有机配合物磷光材料可使有机电致发光器件的内部量子效率达到 100%。

但在具体的器件实施上，如果将磷光材料象大多数的荧光材料那样单独作发光层，会由于浓度淬灭而导致发光效率低下，甚至不发光。通常的做法是将磷光材料以低浓度掺杂在具有载流子传输性和能级比磷光材料高的主体材料中，通过激子将能量从主体材料传递到磷光材料，实现磷光材料的高效发光。在电致磷光器件发光层的制备工艺上，现在一般采用真空蒸镀法成膜和溶液旋涂法成膜这两种方法。与真空蒸镀法成膜比，溶液旋涂法成膜更经济、简便，适合制备大面积显示

屏，尽管目前采用溶液旋涂成膜的器件的性能还不如采用真空蒸镀法成膜的器件，这种成膜方法已成为今后有机电致发光器件发展的趋势。对于采用溶液旋涂成膜的电磷光器件，可以采用单层结构，即在两电解之间只有发光层；也可采用多层结构进一步优化，即在旋完的发光层上再蒸镀上一至两层的空穴阻挡层及电子传输层，最后才是金属电极。

在电磷光材料的选择上，目前用到的主要有 Ir(III)、Pt(II)、Os(II)、Re(I)等重金属的配合物，其中以基于 Ir(III)配合物的器件性能最为突出。

相对于第五、第六周期的贵金属，第四周期过渡金属元素资源丰富，廉价易得，而且毒性较小。铜(I)配合物是第四周期过渡金属元素配合物的典型代表，早在二十多年前对其光致发光性能就进行了广泛和系统的研究。但是文献中关于铜(I)配合物的电致磷光研究极少，仅有吉林大学在1999年开展过其初步研究(Advanced Materials, 11, 852-857, 1999)。他们采用一种铜(I)的四核配合物做磷光染料，掺杂在聚乙烯基咔唑主体材料中，制备的多层器件在发光亮度为 50cd/m^2 的情况下外量子效率只有0.1%，还未展示出作为电致磷光材料应用的优越性。

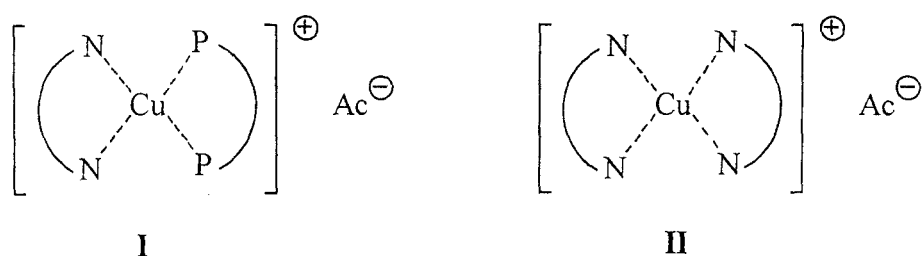
发明内容

本发明的目的是提供一种铜(I)磷光材料的有机电致发光器件的制备方法。

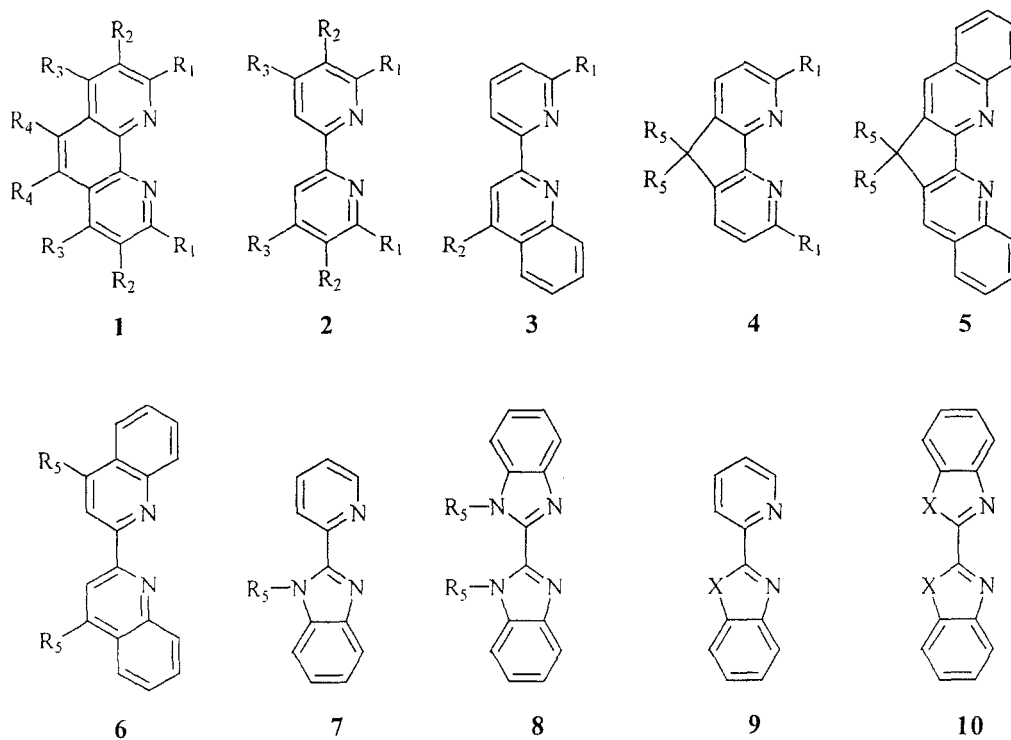
本发明采用自身非掺杂溶液成膜或与高分子主体材料共混溶液成膜两种方法将铜(I)配合物引入发光层，通过在发光层中掺杂载流子传输材料，或在发光层以外引入单独的载流子传输层构造单层或多层

器件, 实现有机电致发光器件从绿色到红色的高效发光。与其它磷光材料显著不同的是, 本发明采用的铜(I)磷光材料以非掺杂作为发光层使用, 也可获得高的器件效率, 在发光亮度为 100cd/m^2 的情况下电流效率最高可达 29cd/A 。

本发明选取的铜(I)配合物均为单核四配位结构, 具有如下两种基本类型:

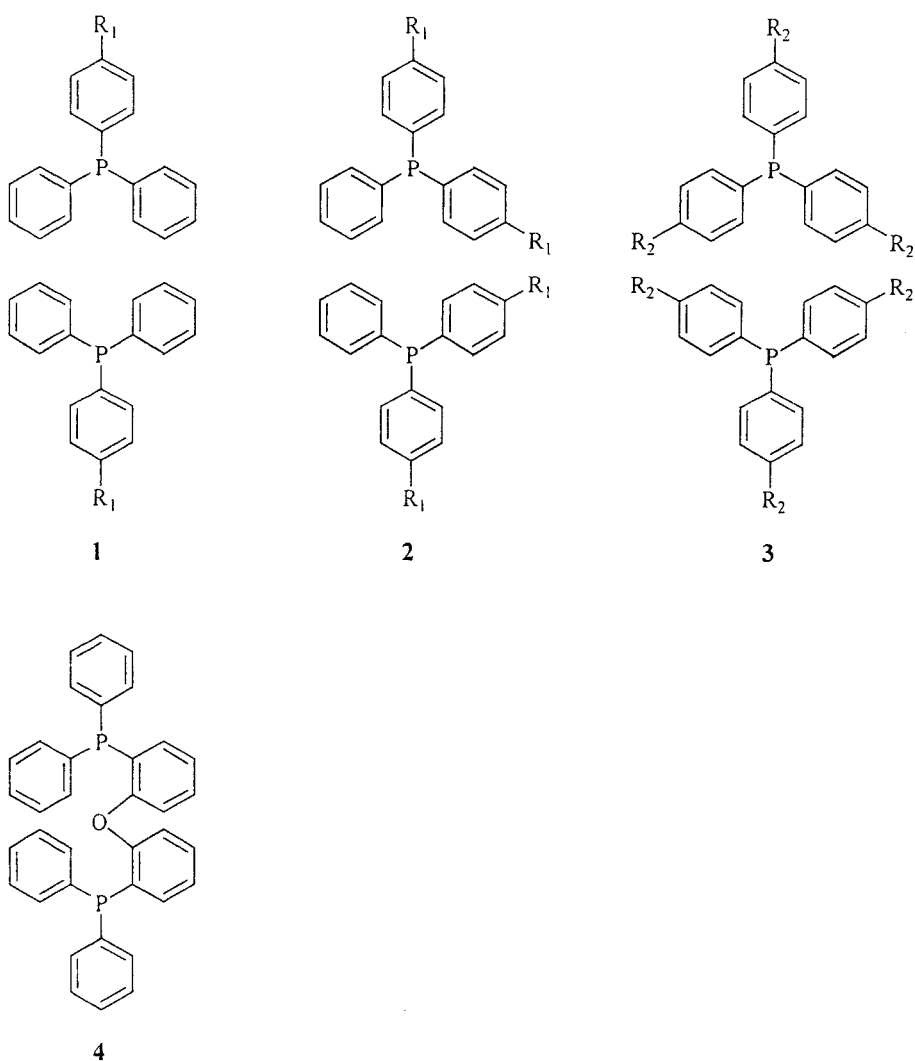


结构通式 I 中 $\text{N} \text{---} \text{N}$ 代表以氮为配位原子的二齿配体, 可以是如下配体中的一种:



式中 X 为氧或硫原子; R_1 可以是氢、三氟甲基、碳原子数 1—8 的烷基或碳原子数 1—10 的烷氧基; R_2 、 R_3 可以是氢、苯基、苯氧基、苯基乙

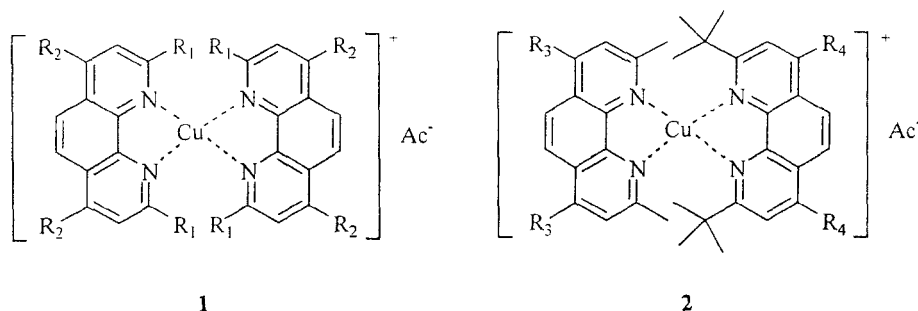
炔基、呋唑基、碳原子数 1—8 的烷基或碳原子数 1—10 的烷氧基； R_4 可以是氢或甲基； R_5 可以是氢、苯基或碳原子数 1—8 的烷基； R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 还可被进一步取代，对可被取代基在多个位置取代的配体，最多只宜在其中的两处被同时取代； $\text{P} \text{---} \text{P}$ 代表二（2-二苯基磷基）苯基醚或两个单独的三苯基磷配体，可以是如下四组配体中的一组：



式中 R_1 可以是氢、N, N' - 二苯胺基、呋唑基、碳原子数 1—8 的烷基或碳原子数 1—10 的烷氧基； R_2 可以是碳原子数 1—8 的烷基或碳原子数 1—10 的烷氧基， R_1 、 R_2 还可被进一步取代； Ac^- 为抗衡负离子，为 ClO_4^- 、 BF_4^- 或 FP_6^- ；配体 $\text{N} \text{---} \text{N}$ 、 $\text{P} \text{---} \text{P}$ 及抗衡负离子 Ac^- 三者可任意

组合;

结构式 II 中 $\overset{\curvearrowright}{\text{N}} \text{ } \text{N}$ 代表 2,9 位取代的 1,10-菲咯啉配体, 配合物分子中的两 $\overset{\curvearrowright}{\text{N}} \text{ } \text{N}$ 配体可以相同, 也可不同, 分属以下两种情况:



结构式 1 中: R_1 可以是苯基、三氟甲基、苯基乙炔基、碳原子数 1—8 的烷基或碳原子数 1—10 的烷氧基; R_2 可以是氢、苯基、苯氧基、苯基乙炔基、呋唑基、碳原子数 1—8 的烷基或碳原子数 1—10 的烷氧基; 结构式 2 中: R_3 、 R_4 可以是氢、碳原子数 1—8 的烷基或碳原子数 1—10 的烷氧基, R_3 、 R_4 可以相同, 也可不同; R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 还可被进一步取代; Ac^- 为抗衡负离子, 为 ClO_4^- 、 BF_4^- 或 FP_6^- ;

所有 $\text{Cu}(\text{I})$ 配合物都通过配体交换法从带负离子酸根的四乙腈合铜间接制得。

器件的发光层采用溶液旋涂成膜法制备, 工艺如下: 将铜(I)配合物溶解于 CH_2Cl_2 溶液, 在转速 1500 转/分钟的条件下旋涂在经聚噻吩衍生物 (PEDOT) 修饰或未经其修饰的 ITO 玻璃表面, 真空干燥; 用于旋涂的铜(I)配合物溶液的浓度范围为 20mg/ml—100mg/ml; 还可在铜(I)配合物的 CH_2Cl_2 溶液中加入高分子主体材料, 共混旋涂制备发光层, 所选取的高分子主体材料为通用聚酯或具有载流子传输特性的功能聚合物: 聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚苯、聚乙烯基呋

唑、聚吡唑或聚茚；铜(I)配合物与高分子主体材料在 CH_2Cl_2 溶液中的重量比为 1: 0.15—100；通过调节混合溶液的浓度，将发光层的厚度控制在 $100 \pm 30\text{nm}$ ；铜(I)配合物与高分子主体材料共混制备的发光层中还可进一步掺入小分子载流子传输材料：2-(4-二苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑 (PBD)、1,3,5-三(2-N-苯基苯并咪唑基)苯 (TPBI)、3-(4-二苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-4-(4-乙基苯基)-1,2,4-三唑 (TAZ)、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺 (TPD)、N,N'-双(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺 (NPD) 或 4,4'-N,N'-二吡唑联苯 (CBP)；小分子载流子传输材料不限于此，可以是任何带三芳胺基、吡唑基或噁二唑基的小分子；小分子载流子传输材料与高分子主体材料在 CH_2Cl_2 溶液中的重量比为 1: 0.3—3。

在器件组装上，旋涂完发光层后可直接蒸镀金属电极，制成单层器件；也可用真空蒸镀法在金属电极与发光层之间进一步引入一至两层具有空穴阻挡或电子传输功能的有机小分子层，构造多层器件。

附图说明

附图 1 是器件 ITO/PEDOT/为实施例所对应的配合物分子式 4/Ca/Al 的电流效率及功率效率图，器件存在类似发光电化学池 (LEC) 的响应时间延迟现象，本图对应的是器件稳定后的状态。

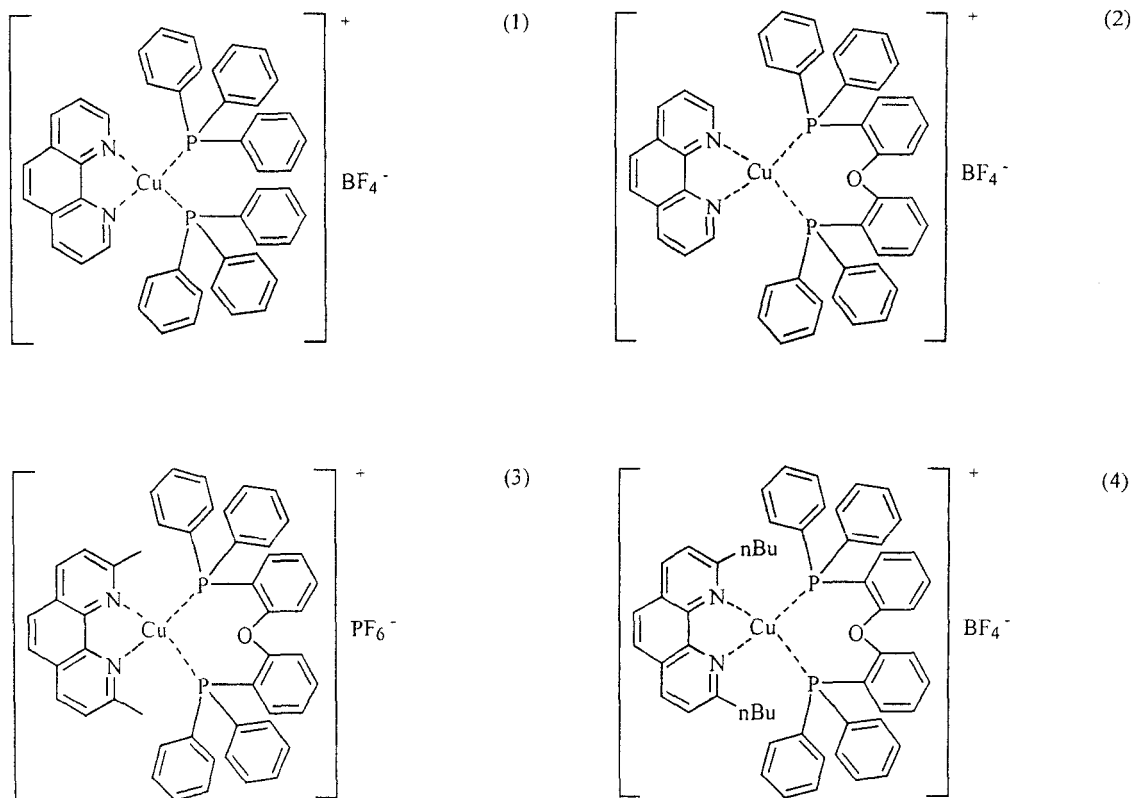
附图 2 是器件 ITO/PEDOT/配合物为实施例所对应的分子式 4/Ca/Al 的电压-亮度图，器件存在响应时间延迟现象，本图对应的是器件稳定后的状态。

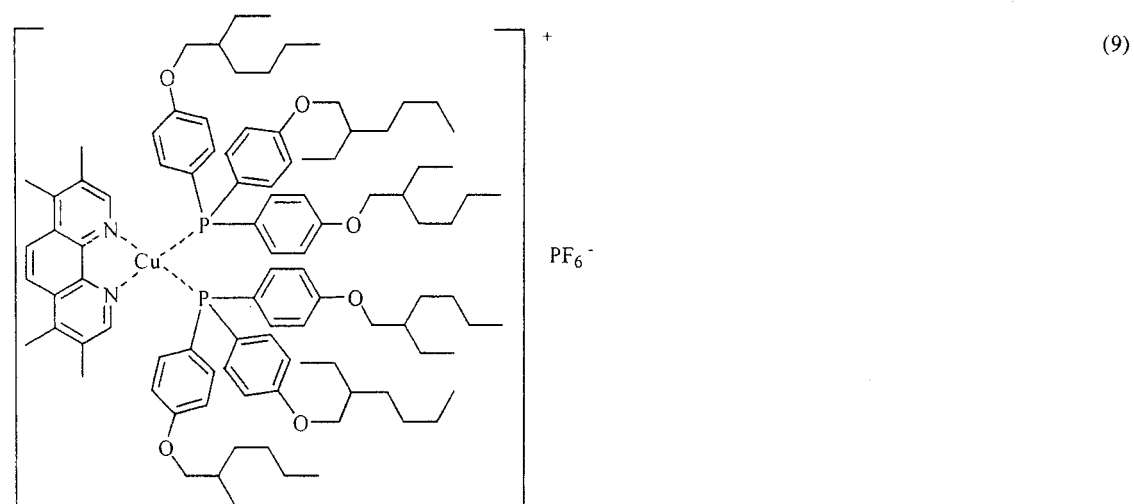
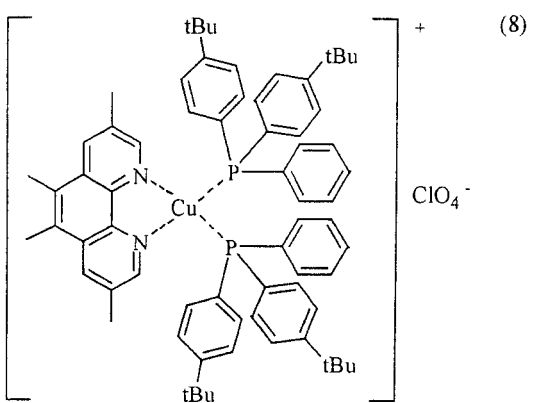
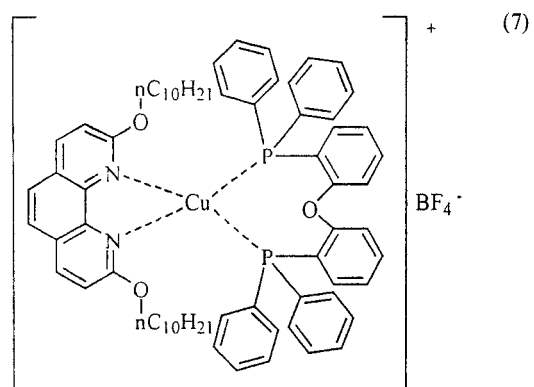
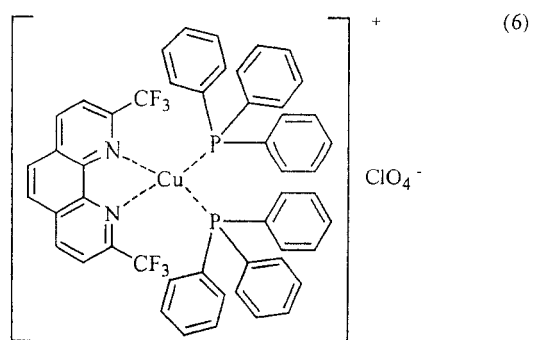
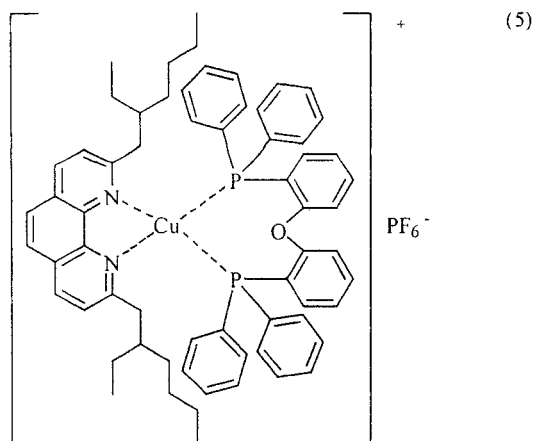
附图 3 是器件 ITO/PEDOT/PVK: 配合物为实施例所对应的分子式 42/TPBI/LiF/Al 的电流效率图, 通电后器件瞬间起亮。

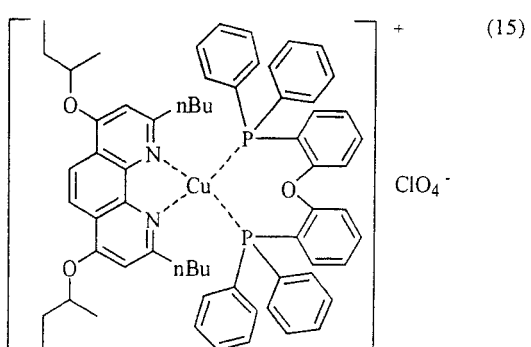
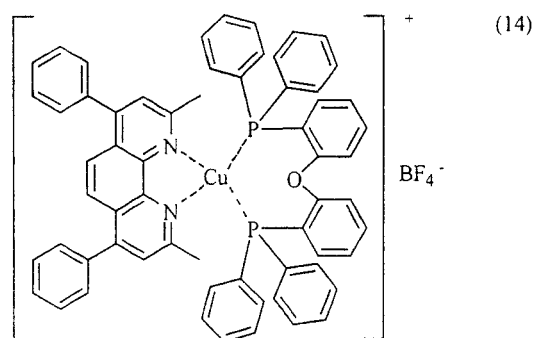
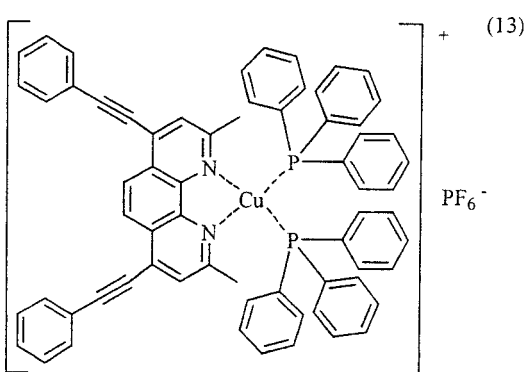
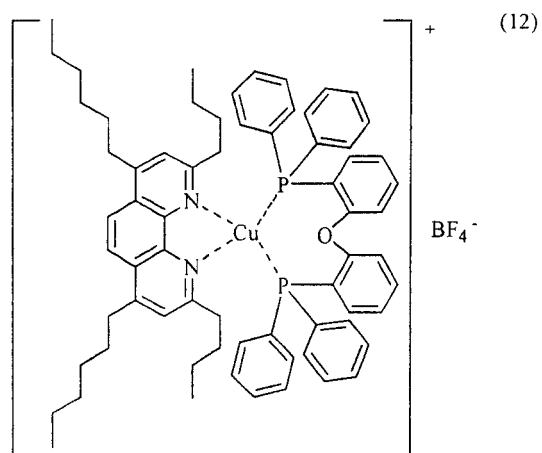
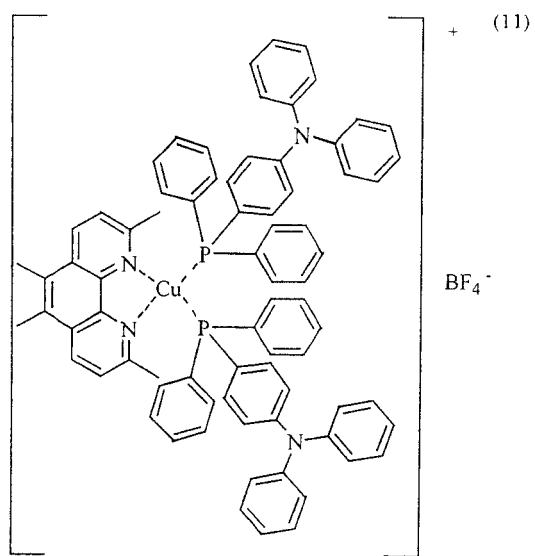
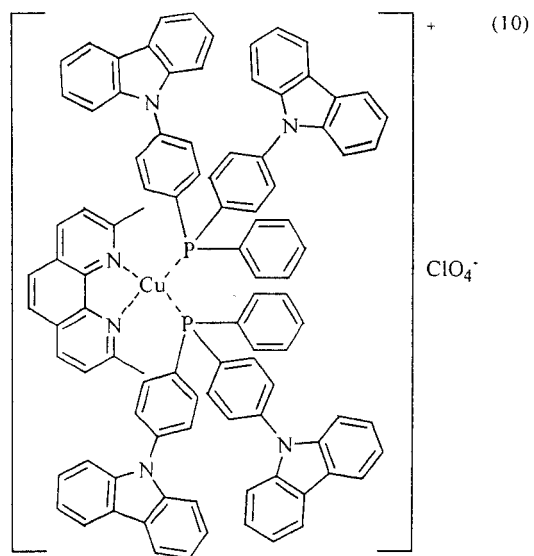
附图 4 是器件 ITO/PEDOT/PVK: 配合物为实施例所对应的分子式 42/TPBI/LiF/Al 的电压-亮度图, 通电后器件瞬间起亮。

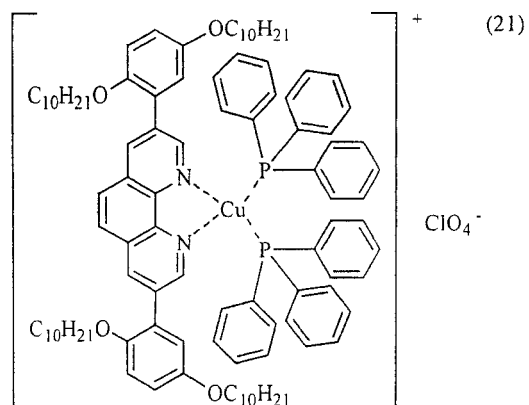
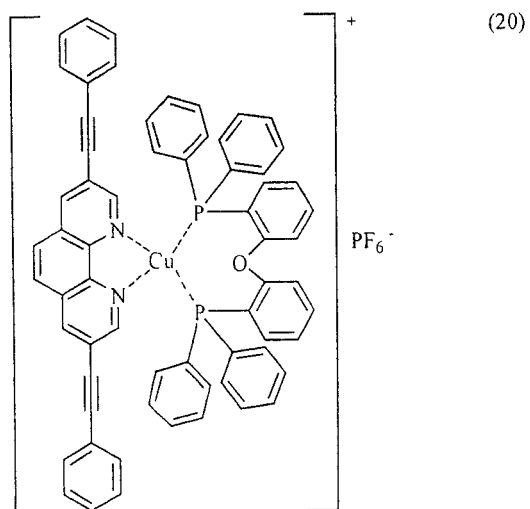
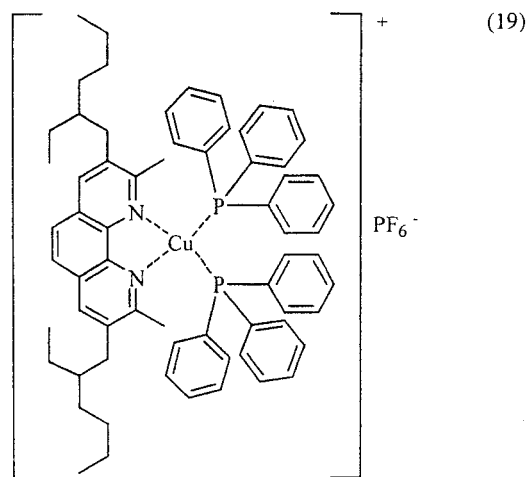
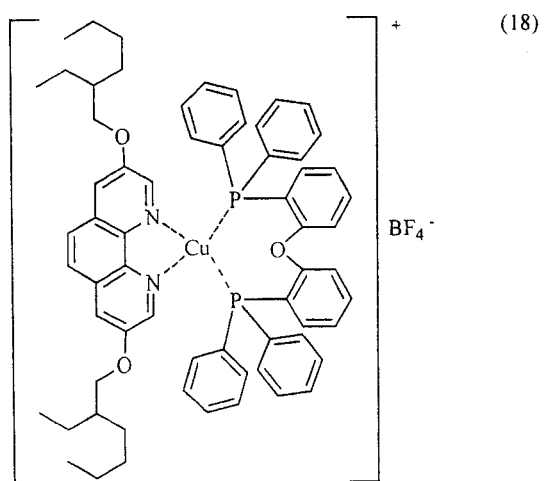
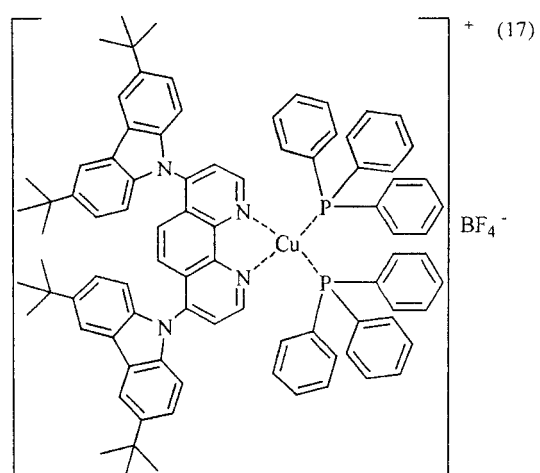
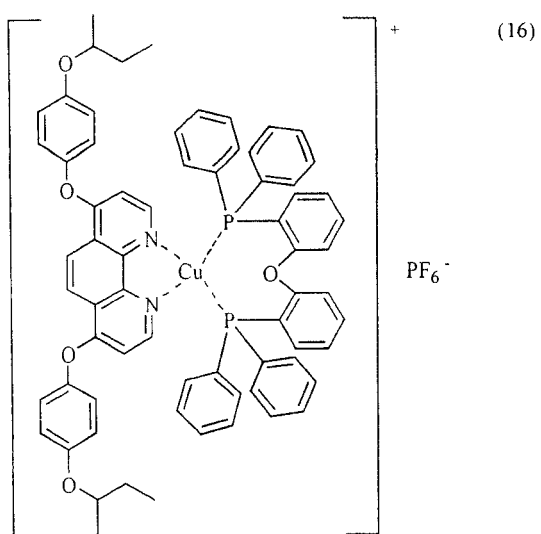
具体实施方式

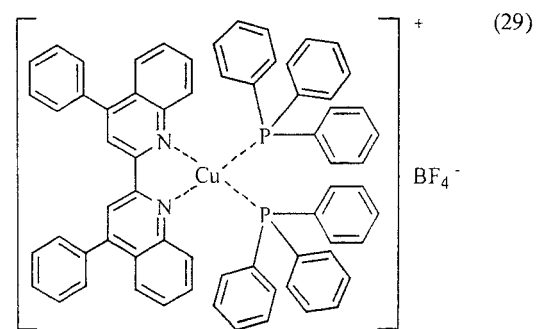
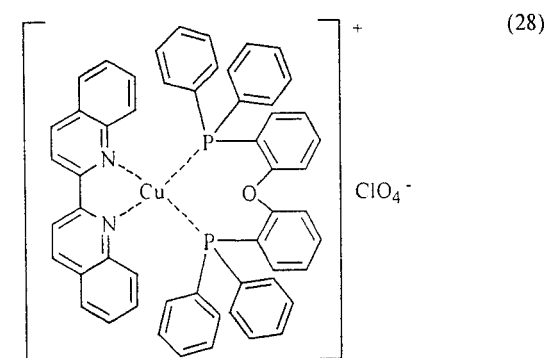
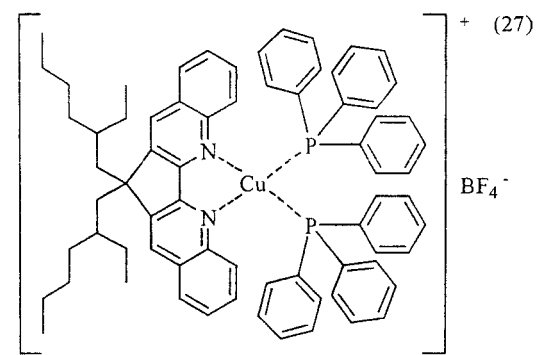
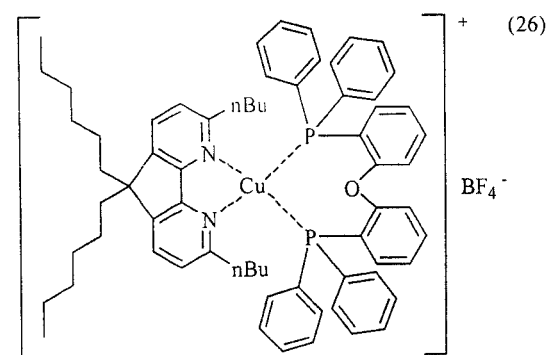
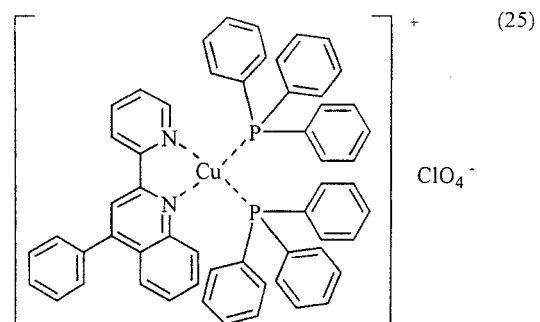
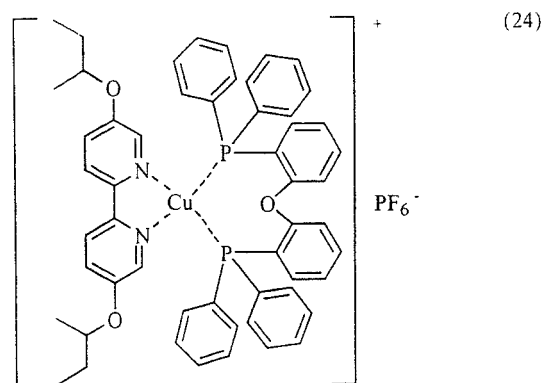
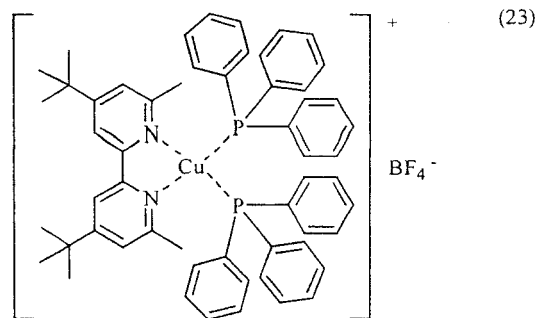
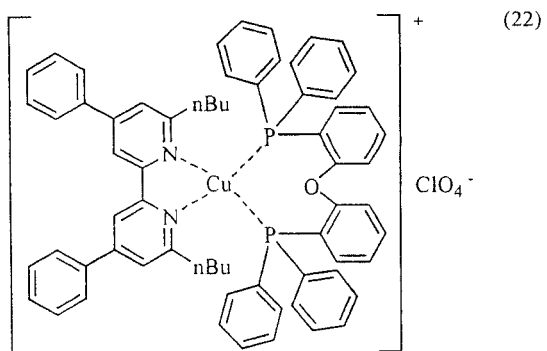
各实施例所对应的分子式如下:

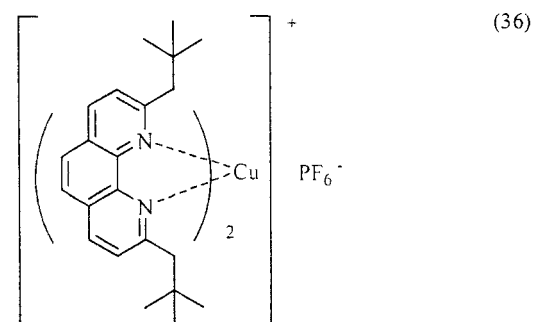
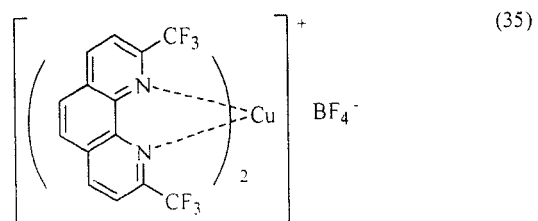
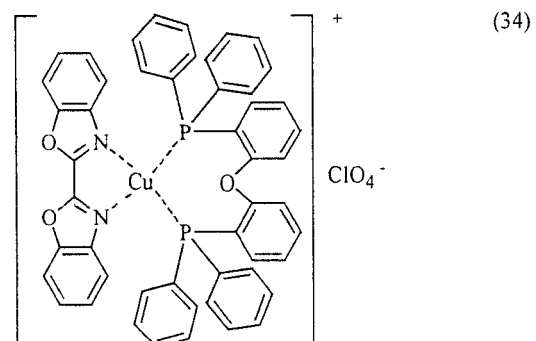
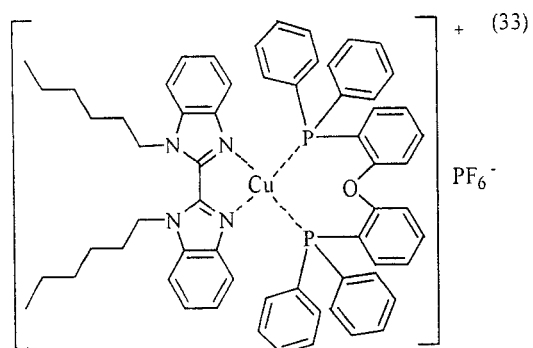
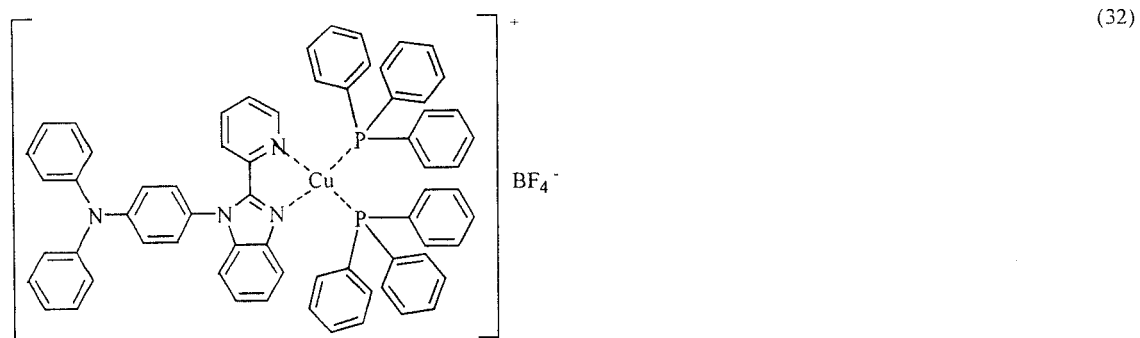
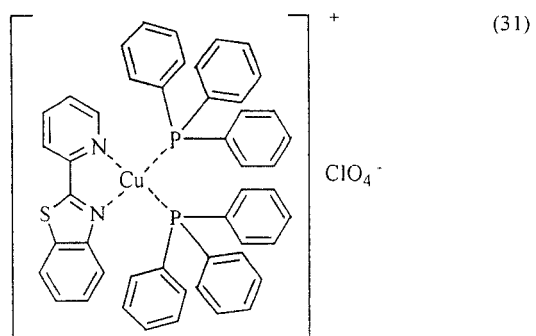
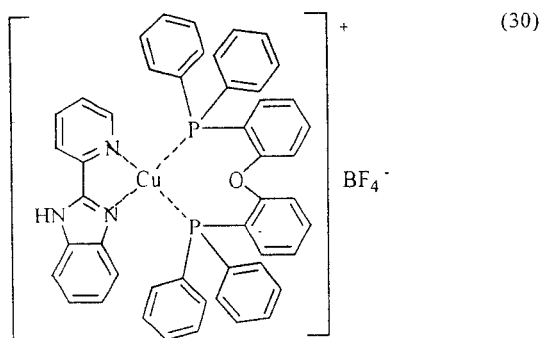


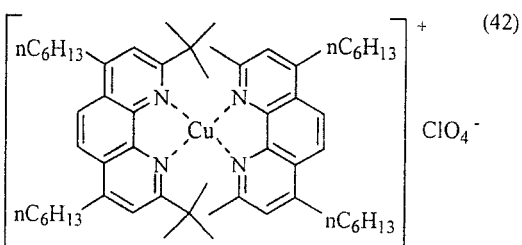
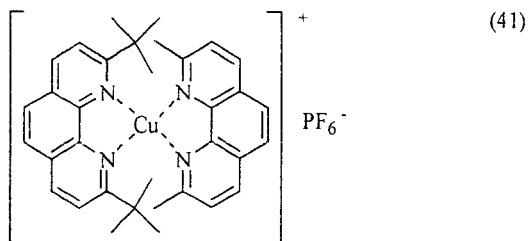
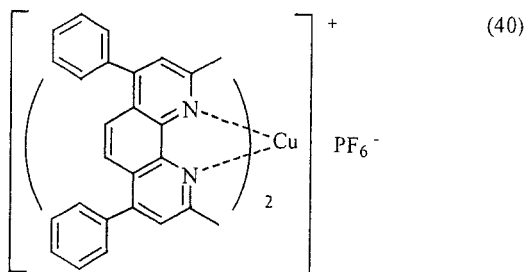
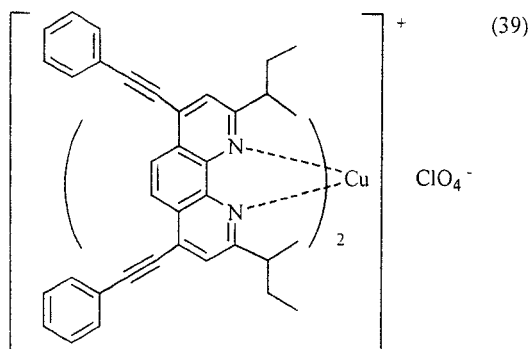
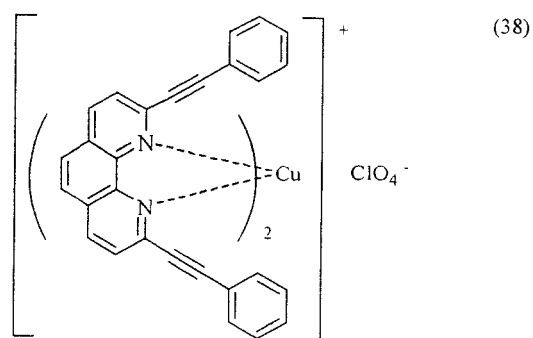
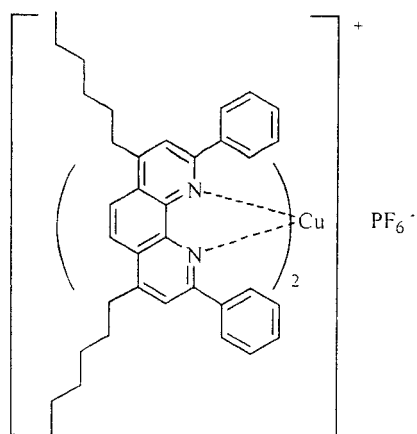












实施例 1：以配合物 1/PVK 为发光层的多层器件

器件结构为：ITO/PEDOT/发光层/BCP/Alq₃/LiF/Al。组装条件为：在转速 3000 转/分钟的条件下在清洁的 ITO 玻璃表面旋涂上一层导电高分子——聚噻吩衍生物（PEDOT），随后在 120℃ 下干燥 30 分钟。将 PVK（聚乙烯基咔唑）和配合物 1 在 CH₂Cl₂ 溶液中配成重量比为 100/1 的溶液，在转速 1500 转/分钟的条件下旋涂在经 PEDOT 修饰的玻璃电

极表面。在高真空的条件下干燥2小时后,依次蒸镀上10nm的BCP(2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉),50nm的 Alq_3 (8-羟基喹啉铝)、1nm的LiF以及100nm的金属铝。多层器件性能如下:启动电压10V,最大亮度 1000cd/m^2 ,最大电流效率 2.5cd/A ,最大发光峰位543nm。

实施例2:以配合物2/PVK/PBD为发光层的单层器件

器件结构为:ITO/PEDOT/发光层/Ca/Al。组装条件为:将PVK、PBD(2-(4-二苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑)和配合物2在 CH_2Cl_2 溶液中配成重量比为100/40/2的溶液,在转速1500转/分钟条件下旋涂在经PEDOT修饰的ITO玻璃电极表面。在高真空的条件下干燥2小时后,蒸镀上1nm的金属钙和100nm的金属铝。单层器件性能如下:启动电压10V,最大亮度 1200cd/m^2 ,最大电流效率 2.8cd/A ,最大发光峰位555nm。

实施例3:以配合物3/PVK为发光层的多层器件

多层器件发光层中PVK与配合物2的重量比为100/2,其它组装条件同实施例1。多层器件性能如下:启动电压11V,最大亮度 1400cd/m^2 ,最大电流效率 3.2cd/A ,最大发光峰位525nm。

实施例4:以配合物4为发光层的非掺杂单层器件

器件结构为:ITO/PEDOT/发光层/Ca/Al。组装条件为:将配合物4在 CH_2Cl_2 中配成60mg/ml的溶液,在转速1500转/分钟条件下旋涂在旋涂在经PEDOT修饰的ITO玻璃电极表面。在高真空的条件下干燥2小时后,真空蒸镀上1nm的金属钙和100nm的金属铝。单层器件性能如下:启动电压3V,最大亮度 5000cd/m^2 ,最大电流效率 28cd/A ,最大

发光峰位 524nm, 存在响应时间延迟现象, 参见附图 1, 2。

实施例 5: 以配合物 4 为发光层的非掺杂单层器件

器件结构为: ITO/发光层/Al。组装条件为: 将配合物 4 在 CH_2Cl_2 中配成 100mg/ml 的溶液, 在转速 1500 转/分钟的条件下旋涂在清洁过的 ITO 玻璃电极表面。在高真空的条件下干燥 2 小时后, 真空蒸镀上 100nm 的金属铝。单层器件性能如下: 启动电压 5V, 最大亮度 1800cd/m^2 , 最大电流效率 8cd/A , 最大发光峰位 524nm, 存在响应时间延迟现象。

实施例 6: 以配合物 5/PMMA 为发光层的多层器件

器件结构为: ITO/PEDOT/发光层/Ca/Al。组装条件为: 将聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 和配合物 4 在 CH_2Cl_2 溶液中配成重量比为 15/85 的溶液, 在转速 1500 转/分钟的条件下旋涂在经 PEDOT 修饰的 ITO 玻璃电极表面。在高真空的条件下干燥 2 小时后, 真空蒸镀上 1nm 的金属钙和 100nm 的金属铝。单层器件性能如下: 启动电压 4V, 最大亮度 6000cd/m^2 , 最大电流效率 29cd/A , 最大发光峰位 525nm, 存在响应时间延迟现象。

实施例 7: 以配合物 6/PVK 为发光层的多层器件

多层器件发光层中 PVK 与配合物 6 的重量比为 100/5。其它组装条件同实施例 1。多层器件性能如下: 启动电压 16V, 最大亮度 600cd/m^2 , 最大电流效率 2.3cd/A , 最大发光峰位 505nm。

实施例 8: 以配合物 7/PVK 为发光层的双层器件

器件结构为: ITO/PEDOT/发光层/TPBI/LiF/Al。组装条件为: 将 PVK 和配合物 1 在 CH_2Cl_2 溶液中配成重量比为 100/60 的溶液, 在转速

1500 转/分钟的条件下旋涂在经 PEDOT 修饰的 ITO 玻璃电极表面。在高真空的条件下干燥 2 小时后,依次蒸镀上 60nm 的 1,3,5-三(2-N-苯基苯并咪唑基)苯(TPBI)、1nm 的 LiF 以及 100nm 的金属铝。双层器件性能如下:启动电压 11V,最大亮度 3900cd/m^2 ,最大电流效率 14cd/A ,最大发光峰位 535nm。

实施例 9:以配合物 8/PVK 为发光层的多层器件

多层器件发光层中 PVK 与配合物 8 的重量比为 100/10。其它组装条件同实施例 1。多层器件性能如下:启动电压 12V,最大亮度 2800cd/m^2 ,最大电流效率 5.5cd/A ,最大发光峰位 545nm。

实施例 10:以配合物 9/PVK/PBD 为发光层的单层器件

单层器件发光层中 PVK、PBD 与配合物 9 的重量比为 100/40/10。其它组装条件同实施例 2。单层器件性能如下:启动电压 11V,最大亮度 3600cd/m^2 ,最大电流效率 7.0cd/A ,最大发光峰位 545nm。

实施例 11:以配合物 10/PS 为发光层的双层器件

器件结构为:ITO/PEDOT/发光层/TPBI/LiF/Al。组装条件为:将 PS(聚苯乙烯)和配合物 10 在 CH_2Cl_2 溶液中配成重量比为 1/3 的溶液,在转速 1500 转/分钟的条件下旋涂在经 PEDOT 修饰的玻璃电极表面。在高真空的条件下干燥 2 小时后,依次蒸镀上 60nm 的 TPBI、1nm 的 LiF 以及 100nm 的金属铝。双层器件性能如下:启动电压 6V,最大亮度 1800cd/m^2 ,最大电流效率 5cd/A ,最大发光峰位 515nm。

实施例 12:以配合物 11/PVK 为发光层的多层器件

多层器件发光层中 PVK 与配合物 11 的重量比为 100/10。其它组装

条件同实施例 1。多层器件性能如下：启动电压 8V, 最大亮度 2300cd/m^2 , 最大电流效率 3.9cd/A , 最大发光峰位 515nm。

实施例 13：以配合物 12 为发光层的非掺杂单层器件

器件结构为：ITO/发光层/Ca/Al。组装条件为：将配合物 12 在 CH_2Cl_2 中配成 20mg/ml 的溶液，在转速 1500 转/分钟的条件下旋涂在清洁过的 ITO 玻璃表面。在高真空的条件下干燥 2 小时后，真空蒸镀上 1nm 的金属钙和 100nm 的金属铝。单层器件性能如下：启动电压 5V, 最大亮度 500cd/m^2 , 最大电流效率 2cd/A , 最大发光峰位 519nm, 存在响应时间延迟现象。

实施例 14：以配合物 13/PVK 为发光层的多层器件

多层器件发光层中 PVK 与配合物 13 的重量比为 100/5。其它组装条件同实施例 1。多层器件性能如下：启动电压 17V, 最大亮度 700cd/m^2 , 最大电流效率 1.5cd/A , 最大发光峰位 525nm。

实施例 15：以配合物 14/PVK 为发光层的多层器件

多层器件发光层中 PVK 与配合物 14 的重量比为 100/10。其它组装条件同实施例 1。多层器件性能如下：启动电压 10V, 最大亮度 800cd/m^2 , 最大电流效率 3.0cd/A , 最大发光峰位 538nm。

实施例 16：以配合物 15/PVK/PBD 为发光层的单层器件

单层器件发光层中 PVK、PBD 与配合物 15 的重量比为 100/50/10。其它组装条件同实施例 2。单层器件性能如下：启动电压 11V, 最大亮度 3700cd/m^2 , 最大电流效率 12cd/A , 最大发光峰位 535nm。

实施例 17：以配合物 16/PVK 为发光层的多层器件

多层器件发光层中 PVK 与配合物 16 的重量比为 100/5。其它组装条件同实施例 1。多层器件性能如下：启动电压 11V, 最大亮度 2900cd/m^2 , 最大电流效率 5.5cd/A , 最大发光峰位 560nm。

实施例 18：以配合物 17/PS/TAZ 为发光层的单层器件

单层器件发光层中 PS（聚苯乙烯）、TAZ（3-(4-二苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-4-(4-乙基苯基)-1,2,4-三唑）与配合物 17 的重量比为 30/30/40。其它组装条件同实施例 2。单层器件性能如下：启动电压 15V, 最大亮度 500cd/m^2 , 最大电流效率 1.0cd/A , 最大发光峰位 563nm。

实施例 19：以配合物 18/PVK 为发光层的双层器件

器件结构为：ITO/PEDOT/发光层/TAZ/LiF/Al。组装条件为：将 PVK 和配合物 18 在 CH_2Cl_2 溶液中配成重量比为 100/20 的溶液, 在转速 1500 转/分钟的条件 下旋涂在经 PEDOT 修饰的玻璃电极表面。在高真空的条件下干燥 2 小时后, 依次蒸镀上 50nm 的 TAZ、1nm 的 LiF 和 100nm 的金属铝。双层器件性能如下：启动电压 13V, 最大亮度 1100cd/m^2 , 最大电流效率 3.0cd/A , 最大发光峰位 560nm。

实施例 20：以配合物 19/PVK 为发光层的多层器件

多层器件发光层中 PVK 与配合物 19 的重量比为 100/10。其它组装条件同实施例 1。多层器件性能如下：启动电压 12V, 最大亮度 4700cd/m^2 , 最大电流效率 13cd/A , 最大发光峰位 515nm。

实施例 21：以配合物 20/PVK 为发光层的多层器件

多层器件发光层中 PVK 与配合物 20 的重量比为 100/5。其它组装条件同实施例 1。多层器件性能如下：启动电压 13V, 最大亮度 800cd/m^2 ,

最大电流效率 1.9cd/A, 最大发光峰位 564nm。

实施例 22: 以配合物 21/PVK 为发光层的双层器件

多层器件发光层中 PVK 与配合物 21 的重量比为 100/10。其它组装条件同实施例 8。双层器件性能如下: 启动电压 14V, 最大亮度 2300cd/m², 最大电流效率 4.5cd/A, 最大发光峰位 564nm。

实施例 23: 以配合物 22/PVK 为发光层的多层器件

多层器件发光层中 PVK 与配合物 22 的重量比为 100/10。其它组装条件同实施例 1。多层器件性能如下: 启动电压 14V, 最大亮度 500cd/m², 最大电流效率 1.2cd/A, 最大发光峰位 546nm。

实施例 24: 以配合物 23/PVK/PBD 为发光层的单层器件

单层器件发光层中 PVK、PBD 与配合物 23 的重量比为 100/40/10。其它组装条件同实施例 2。单层器件性能如下: 启动电压 12V, 最大亮度 600cd/m², 最大电流效率 1.2cd/A, 最大发光峰位 528nm。

实施例 25: 以配合物 24/PVK 为发光层的多层器件

多层器件发光层中 PVK 与配合物 24 的重量比为 100/10。其它组装条件同实施例 1。多层器件性能如下: 启动电压 12V, 最大亮度 300cd/m², 最大电流效率 0.4cd/A, 最大发光峰位 558nm。

实施例 26: 以配合物 25/PVK 为发光层的多层器件

多层器件发光层中 PVK 与配合物 25 的重量比为 100/10。其它组装条件同实施例 1。多层器件性能如下: 启动电压 11V, 最大亮度 100cd/m², 最大电流效率 0.3cd/A, 最大发光峰位 611nm。

实施例 27: 以配合物 26/PC 为发光层的单层器件

单层器件发光层中聚碳酸酯(PC)和配合物 26 的重量比为 25/75。其它组装条件同实施例 6。单层器件性能如下:启动电压 3V,最大亮度 4900cd/m^2 ,最大电流效率 18cd/A ,最大发光峰位 525nm,存在响应时间延迟现象。

实施例 28:以配合物 27/PVK 为发光层的多层器件

多层器件发光层中 PVK 与配合物 27 的重量比为 100/10。其它组装条件同实施例 1。多层器件性能如下:启动电压 12V,最大亮度 900cd/m^2 ,最大电流效率 1.5cd/A ,最大发光峰位 635nm。

实施例 29:以配合物 28/PVK 为发光层的多层器件

多层器件发光层中 PVK 与配合物 28 的重量比为 100/10。其它组装条件同实施例 1。多层器件性能如下:启动电压 14V,最大亮度 300cd/m^2 ,最大电流效率 0.4cd/A ,最大发光峰位 623nm。

实施例 30:以配合物 29/PVK 为发光层的多层器件

多层器件发光层中 PVK 与配合物 29 的重量比为 100/10。其它组装条件同实施例 1。多层器件性能如下:启动电压 14V,最大亮度 600cd/m^2 ,最大电流效率 0.7cd/A ,最大发光峰位 625nm。

实施例 31:以配合物 30/PMMA/CBP 为发光层的多层器件

多层器件发光层中 PMMA、CBP (4,4-N,N-二吡唑联苯)与配合物 30 的重量比为 10/10/1。其它组装条件同实施例 1。多层器件性能如下:启动电压 9V,最大亮度 1000cd/m^2 ,最大电流效率 2.2cd/A ,最大发光峰位 545nm。

实施例 32:以配合物 31/PVK 为发光层的多层器件

多层器件发光层中 PVK 与配合物 31 的重量比为 100/5。其它组装条件同实施例 1。多层器件性能如下：启动电压 10V, 最大亮度 700cd/m^2 , 最大电流效率 1.6cd/A , 最大发光峰位 540nm。

实施例 33：以配合物 32/PMMA/PBD 为发光层的单层器件

单层器件发光层中 PMMA、PBD 与配合物 32 的重量比为 1/2/2。其它组装条件同实施例 2。单层器件性能如下：启动电压 7V, 最大亮度 1800cd/m^2 , 最大电流效率 2.7cd/A , 最大发光峰位 540nm。

实施例 34：以配合物 33/PVK 为发光层的多层器件

多层器件发光层中 PVK 与配合物 33 的重量比为 100/10。其它组装条件同实施例 1。多层器件性能如下：启动电压 11V, 最大亮度 400cd/m^2 , 最大电流效率 0.8cd/A , 最大发光峰位 598nm。

实施例 35：以配合物 34/PVK 为发光层的双层器件

双层器件发光层中 PVK 与配合物 34 的重量比为 100/10。其它组装条件同实施例 8。双层器件性能如下：启动电压 11V, 最大亮度 300cd/m^2 , 最大电流效率 0.6cd/A , 最大发光峰位 602nm。

实施例 36：以配合物 35/PVK 为发光层的多层器件

多层器件发光层中 PVK 与配合物 35 的重量比为 100/10。其它组装条件同实施例 1。多层器件性能如下：启动电压 14V, 最大亮度 600cd/m^2 , 最大电流效率 0.8cd/A , 最大发光峰位 635nm。

实施例 37：以配合物 36/PVK/PBD 为发光层的单层器件

多层器件发光层中 PVK、PBD 与配合物 36 的重量比为 100/40/10。其它组装条件同实施例 2。单层器件性能如下：启动电压 16V, 最大亮

度 500cd/m^2 ，最大电流效率 0.5cd/A ，最大发光峰位 640nm 。

实施例 38：以配合物 37/PF 为发光层的单层器件

单层器件发光层中 PF（聚芴）与配合物 37 的重量比为 100/10。

其它组装条件同实施例 2。单层器件性能如下：启动电压 16V ，最大亮度 600cd/m^2 ，最大电流效率 0.4cd/A ，最大发光峰位 645nm 。

实施例 39：以配合物 38/PVK 为发光层的多层器件

多层器件发光层中 PVK 与配合物 38 的重量比为 100/10。其它组装条件同实施例 1。多层器件性能如下：启动电压 17V ，最大亮度 200cd/m^2 ，最大电流效率 0.2cd/A ，最大发光峰位 655nm 。

实施例 40：以配合物 39/PVK 为发光层的双层器件

双层器件发光层中 PVK 与配合物 39 的重量比为 100/10。其它组装条件同实施例 19。双层器件性能如下：启动电压 17V ，最大亮度 500cd/m^2 ，最大电流效率 0.4cd/A ，最大发光峰位 645nm 。

实施例 41：以配合物 40/PVK 为发光层的多层器件

多层器件组装条件同实施例 1。多层器件性能如下：启动电压 16V ，最大亮度 200cd/m^2 ，最大电流效率 0.2cd/A ，最大发光峰位 660nm 。

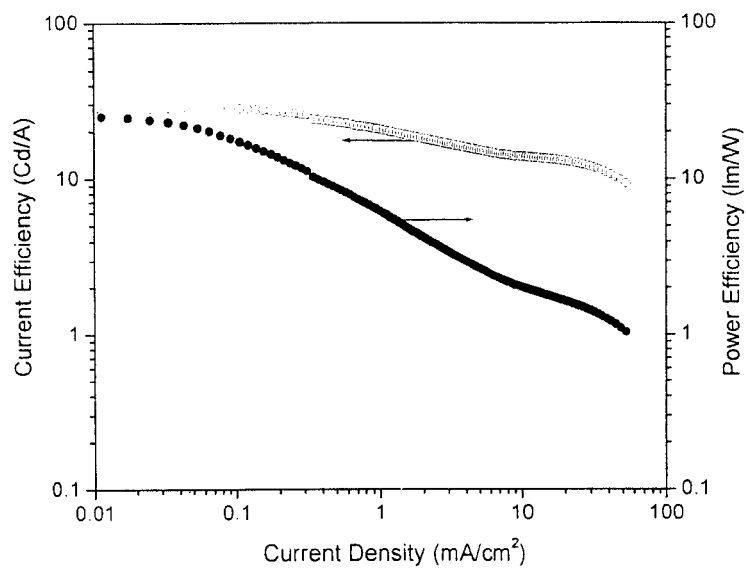
实施例 42：以配合物 41/PVK 为发光层的多层器件

多层器件发光层中 PVK 与配合物 41 的重量比为 100/10。其它组装条件同实施例 1。多层器件性能如下：启动电压 16V ，最大亮度 1000cd/m^2 ，最大电流效率 1.2cd/A ，最大发光峰位 625nm 。

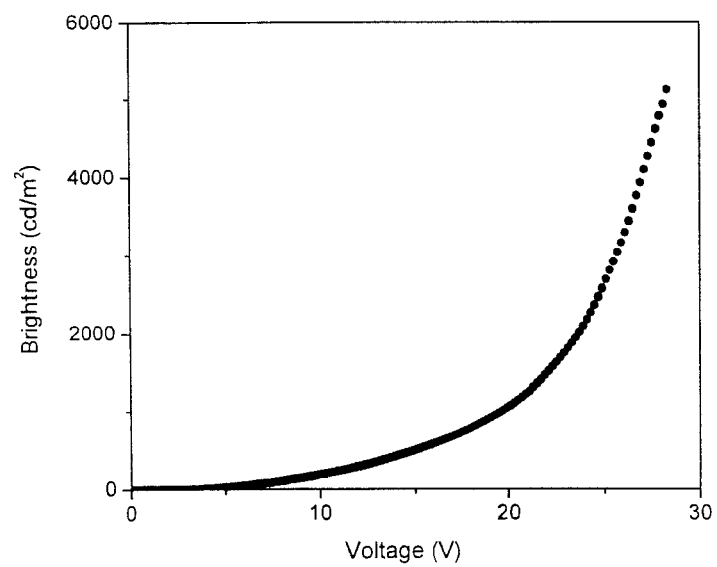
实施例 43：以配合物 42/PVK 为发光层的双层器件

双层器件发光层中 PVK 与配合物 42 的重量比为 100/10。其它组装

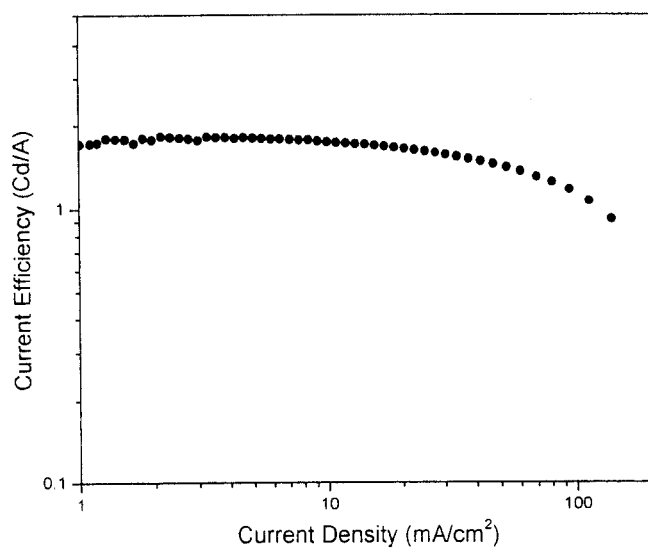
条件同实施例 8。双层器件性能如下：启动电压 14V, 最大亮度 1400cd/m², 最大电流效率 1.8cd/A, 最大发光峰位 625nm, 参见附图 1, 2。



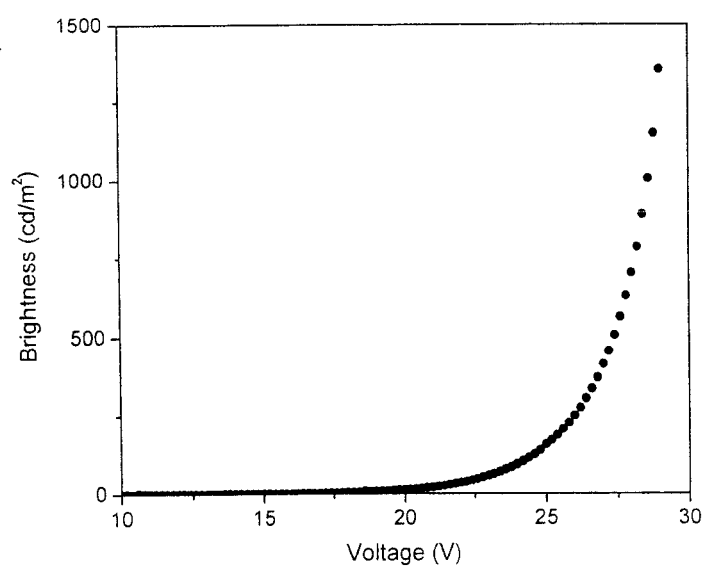
附图 1



附图 2



附图 3



附图 4

专利名称(译)	铜 (I) 磷光材料的有机电致发光器件的制备方法		
公开(公告)号	CN1307281C	公开(公告)日	2007-03-28
申请号	CN200410010864.8	申请日	2004-05-20
[标]申请(专利权)人(译)	中国科学院长春应用化学研究所		
申请(专利权)人(译)	中国科学院长春应用化学研究所		
当前申请(专利权)人(译)	中国科学院长春应用化学研究所		
[标]发明人	王利祥 张其胜 周全国 耿延候 马东阁		
发明人	王利祥 张其胜 周全国 耿延候 马东阁		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/20		
其他公开文献	CN1580180A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及带有抗衡离子的四配位一价铜配合物做为磷光材料在有机电致发光器件中的应用。采用自身非掺杂溶液成膜或与高分子主体材料共混溶液成膜两种方法将铜(I)配合物引入发光层，通过在发光层中掺杂载流子传输材料，或在发光层以外引入单独的载流子传输层构造单层或多层器件，实现有机电致发光器件从红色到绿色的高效发光。

