

文章编号: 1000-7032(2014)03-0327-05

基于 7-(9H-carbazol-9-yl)-N,N-diphenyl-9,9'-spirobi[fluoren]-2-amine 主体材料的高效红色电致磷光器件

孙 军*, 张玉祥, 赵卫华, 张宏科, 何海晓, 田 密

(西安瑞联近代电子材料有限责任公司, 陕西 西安 710077)

摘要: 研究了基于新型骨架 7-(9H-carbazol-9-yl)-N,N-diphenyl-9,9'-spirobi[fluoren]-2-amine (CzFA) 双极性主体材料的红色电致磷光器件的光电特性。研究表明: 将红色磷光染料 iridium (III) bis [2-methyl-dibenzo-(f,h) quinoxaline] (acetylacetonate) ($\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$) 掺杂到 CzFA 主体材料中, 以其制备的电致发光器件具有优良的特性, 最大电流效率为 27.8 cd/A, 最大功率效率为 21.8 lm/W, 最大功率效率几乎是先前报道的主体材料为 CBP 器件(13.7 lm/W)的 1.6 倍。这种咔唑-螺二芴-二胺基团所组成的双极性主体材料对于提升磷光器件的性能起到了重要的作用。

关键词: 有机电致发光器件; 磷光主体材料; 红光器件

中图分类号: TN383+.1 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20143503.0327

Highly Efficient Red Electrophosphorescent Devices Based on 7-(9H-carbazol-9-yl)-N,N-diphenyl-9,9'-spirobi[fluoren]-2-amine Host Material

SUN Jun*, ZHANG Yu-xiang, ZHAO Wei-hua, ZHANG Hong-ke, HE Hai-xiao, TIAN Mi

(Xi'an Ruilian Modern Electronic Chemicals Co., Ltd., Xi'an 710077, China)

* Corresponding Author, E-mail: jsunoel@126.com

Abstract: Based on a new framework 7-(9H-carbazol-9-yl)-N,N-diphenyl-9,9'-spirobi[fluoren]-2-amine (CzFA) bipolar host material, the phosphorescent organic light-emitting diodes (PhOLEDs) were fabricated, and the electroluminescence properties of the devices were investigated. The red PhOLEDs doped with iridium (III) bis [2-methyl-dibenzo-(f,h) quinoxaline] (acetylacetonate) ($\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$) show excellent electroluminescence properties, the maximum current efficiency is 27.8 cd/A, and the maximum power efficiency is 21.8 lm/W, which is almost 1.6 times higher than the device with CBP as host material (13.7 lm/W). The bipolar host material composed of carbazole fluorene and 2-amine substituent plays an important role for the performances improvement of the phosphorescent device.

Key words: organic light emitting diodes; phosphorescent device; red device

1 引 言

磷光有机电致发光二极管由于其在全彩显示及照明领域的潜在应用而被学术界及工业生产领域广泛研究。由于存在较强的自旋耦合效应,以重金属为核心的磷光发光体可以有效地收获单线态及三线态激子,从而使器件的内量子效率在理论上可以达到100%^[1]。要实现较高的内量子效率,就应尽量避免磷光材料三重态-三重态之间的猝灭效应。因此,主-客体类型器件被广泛应用到磷光器件当中,这样使磷光客体广泛地分散在合适的主体材料中,可以在很大程度上避免三重态-三重态猝灭,从而大幅度提高器件的光电性能。可见,开发性能优良的磷光主体材料对于提高器件整体性能至关重要^[2-6]。同时,主体材料对于电荷的传输、空穴/电子的平衡并使发光激子有效地限定在发光层进而实现高效器件起着决定性作用。基于以上目的,开发由给-受体基团构成的具有双极性特性的主体材料,有效地传输分别来自阳极与阴极的空穴和电子,使空穴/电子更有效地复合在发光层已经成为业界的研究热点^[7-8]。作为磷光主体材料,其三线态能量必须高于磷光客体才能避免由客体到主体的能量回传而导致的发光效率的降低,因此磷光主体材料要选择具有高三线态能量的给-受体基团结合从而得到高三线态能量的主体材料^[9-10]。实验证明,咪唑基团可以有效地提高空穴的注入和传输。以 CBP 为代表的咪唑衍生物主体材料由于其优良的性能而被广泛开发使用。但是, CBP 的玻璃化温度较低,只有 62 °C,导致薄膜的稳定性较差,不利于实现长寿命器件;而且其较大的能隙阻碍了空穴、电子从邻近的功能层注入传输,导致器件的驱动电压偏高^[11-13]。

为了解决以上问题,研究人员报道了基于螺二苄-咪唑主体材料 Spiro-2CBP,通过掺杂橘黄光磷光材料 Ir(2-phq)₃ 制备的器件,在亮度为 1 000 cd/m² 时,电流效率为 44.8 cd/A, CIE 色坐标为 (0.57, 0.42)^[14]。本文首次报道了基于 7-(9H-carbazol-9-yl)-N,N-diphenyl-9,9'-spirobi[fluoren]-2-amine (CzFA) 主体材料,掺杂 [(MDQ)₂Ir(acac)] 制备的红光器件,得到了比较优良的器件性能。器件的最大电流效率为 27.8 cd/A (21.8 lm/W),几乎是先前报道的基于 CBP 主体材料最大效率

13.7 lm/W 的 1.6 倍^[15]。这一结果归功于主体材料的双极性特性。

2 实 验

2.1 实验材料

利用新开发合成的 7-(9H-carbazol-9-yl)-N,N-diphenyl-9,9'-spirobi[fluoren]-2-amine (CzFA) 为磷光主体材料,掺杂 [2-methylidibenzo-(f,h) quinoxaline](acetylacetonate) (MDQ)₂Ir(acac) 制备红光器件。2-TNATA、NPB、CzFA、Ir(MDQ)₂acac、TPBI 和 Bphen 均来自西安瑞联近代电子材料有限责任公司,纯度 >99.9%, CzFA 的化学结构式如图 1 所示。ITO 玻璃从深圳南玻公司购买, LiF 和 Al 从上海化学试剂公司购买。

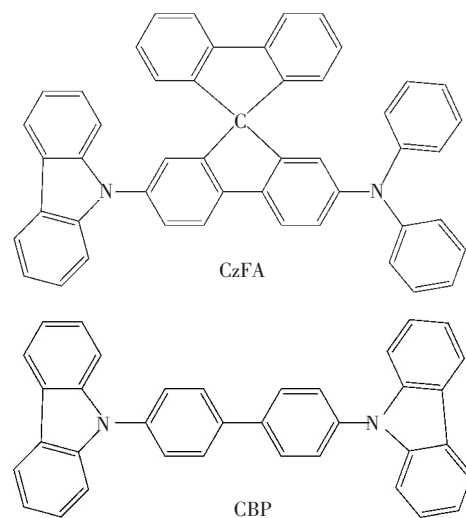


图 1 CzFA 及 CBP 的分子结构式

Fig. 1 Molecular structure of the host materials CzFA and CBP

2.2 器件制备及测试

在所制备的器件中,以面电阻为 20 Ω/□ 的 ITO 作为阳极, 2-TNATA (4,4',4''-N,N',N''-(β-萘基)苯胺) 三苯胺作为空穴注入材料, NPB (N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯-4,4'-二胺) 作为空穴传输材料, CzFA 和 CBP (4,4'-(9-咪唑基)联苯) 作为发光层的基质材料, [(MDQ)₂Ir(acac)] 为掺杂剂, TPBI (1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯) 作为空穴阻挡材料, Bphen (4,7-二苯基-1,10-菲咯啉) 作为电子传输材料, LiF 作为电子注入材料, Al 作为阴极。器件的各有机功能层及金属电极在真空度为 3.0 × 10⁻⁴ Pa 情况下通过热沉积方式制备。器件各功能层厚度和生长速度由石英晶体振荡器控制,有机材料蒸发速率为 0.2 ~ 0.3 nm/s, LiF 蒸发速率为

0.01 nm/s, Al 蒸发速率为 1 nm/s, 发光层中掺杂剂 $[(\text{MDQ})_2\text{Ir}(\text{acac})]$ 的质量分数为 7%。电致发光 (EL) 光谱、亮度以及电压、电流特性采用 Newport Powermeter 1830C 型光功率计和 Keithely-2400 电流-电压测试仪组成的测试系统同步测量, 所有测量都在室温大气中进行。

首先在相同载流子注入、传输材料的基础上, 分别选用 CBP 和 CzFA 作为主体材料制备器件 A 和 B; 然后以 CzFA 为主体材料, 优化 Bphen 膜厚制备器件 C、D、E、F。具体器件结构如下:

A: ITO/2-TNATA(15 nm)/NPB(40 nm)/CBP: Ir(MDQ)₂acac(30 nm; 7.0%)/TPBI(10 nm)/Bphen(25 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm);

B: ITO/2-TNATA(15 nm)/NPB(40 nm)/CzFA: Ir(MDQ)₂acac(30 nm; 7.0%)/TPBI(10 nm)/Bphen(25 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm);

C: ITO/2-TNATA(15 nm)/NPB(40 nm)/CzFA: Ir(MDQ)₂acac(30 nm; 7.0%)/TPBI(10 nm)/Bphen(40 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm);

D: ITO/2-TNATA(15 nm)/NPB(40 nm)/CzFA: Ir(MDQ)₂acac(30 nm; 7.0%)/TPBI(10 nm)/Bphen(45 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm);

E: ITO/2-TNATA(15 nm)/NPB(40 nm)/CzFA: Ir(MDQ)₂acac(30 nm; 7.0%)/TPBI(10 nm)/Bphen(30 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm);

F: ITO/2-TNATA(15 nm)/NPB(40 nm)/CzFA: Ir(MDQ)₂acac(30 nm; 7.0%)/TPBI(10 nm)/Bphen(35 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm)。

3 结果与讨论

3.1 CzFA 性能测试

通过循环伏安测试系统(型号为 MCP-1, 直

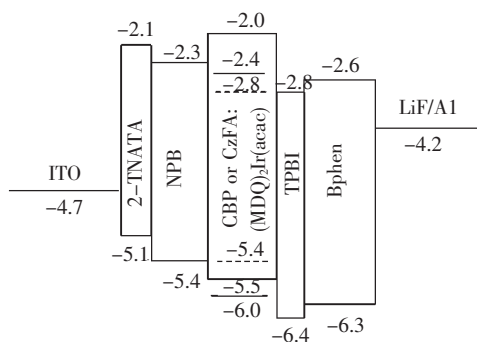


图2 各种材料的能级图

Fig. 2 Energy level diagrams of the materials used in this study

径为 2 mm 的铂 (Pt) 为工作电极, Pt 线为反向电极, Ag/AgCl 为参考电极) 测试 CzFA 的最高分子占有轨道 (HOMO) 和最低分子未占有轨道 (LUMO), 得到 LUMO 为 -2.0 eV, HOMO 为 -5.5 eV, 其他功能层材料的 HOMO/LUMO 值参考文献报道[16-18]。图 2 为各材料的能级及器件结构示意图。

3.2 器件的性能比较

图 3、图 4 分别是 A、B、C、D 4 个器件的电流密度-效率曲线、电压-亮度曲线和电致发光光谱。从图 3、图 4 可以看出: 器件 B 的性能高于器件 A, 表明 CzFA 比 CBP 更适合作为 Ir(MDQ)₂acac 的主体材料。器件 A 在电流密度为 0.65 mA/cm² 时, 器件得到最大效率为 20.3 cd/A; 而器件 B 在电流密度为 0.98 mA/cm² 时, 得到最大效率为 23.4 cd/A。为了实现更加优良的器件性能, 我们在器件 B 的基础上继续优化 Bphen 的膜厚, 得到器件 C、D、E 和 F, 其厚度分别为 40, 45, 30, 35 nm。器件 C 的电子传输层 Bphen 的厚度为 40 nm, 其最大效率达到 27.8 cd/A (21.8 lm/W); 器

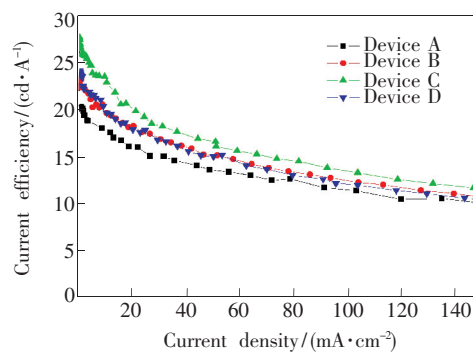


图3 不同器件的电流密度-效率曲线

Fig. 3 Current density-current efficiency characteristics of different devices

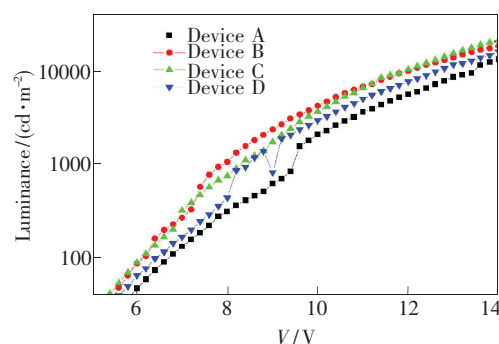


图4 不同红光磷光器件的电压-亮度曲线

Fig. 4 Voltage-luminance characteristics of fabricated red PHOLEDs

件 D 的 Bphen 层厚度继续增加至 45 nm,其光电性能较器件 C 有所下降,最大效率为 24.1 cd/A (12.1 lm/W);器件 E、F 的 Bphen 层厚度由器件 B 的 25 nm 分别增加至 30 nm 和 35 nm,其性能较器件 B 有所下降,器件的最大电流效率小于 20 cd/A。

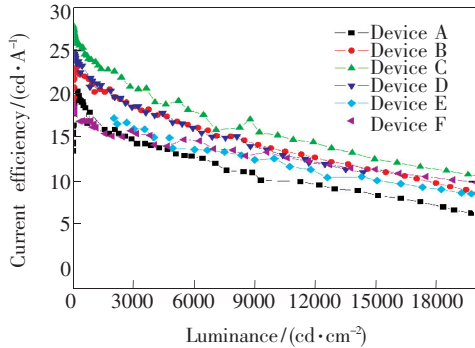


图 5 器件 A、B、C、D、E、F 的亮度-效率曲线。

Fig. 5 Luminance-current efficiency characteristics of device A, B, C, D, E, and F, respectively.

器件 A ~ F 的亮度-效率曲线如图 5 所示,可以看出 Bphen 膜厚为 40 nm 的器件 C 达到了载流子平衡,获得了最高的效率。器件 C 光电性能最佳的原因有以下两方面:一是咪唑-螺二苈-二苯胺骨架具有双极性载流子传输能力,这种给-受体特性使 CzFA 更利于传输电子和空穴到发光层中,使发光层中聚集了更多的空穴-电子对;二是合适的 Bphen 层厚度可以使空穴-电子的注入与传输达到平衡。器件 C 的 21.8 lm/W 的功率效率几乎是已报道的基于 CBP 主体掺杂 Ir(MDQ)₂acac 器件所得到的 13.7 lm/W 的功率效率的 1.6 倍^[15]。器件 A、B、C、D 的详细光电性能如表 1 所示。可

表 1 器件 A、B、C、D 的性能

Table 1 The performances of devices A, B, C and D

器件	最大亮度/ (cd·m ⁻²)	最大电流效率/ (cd·A ⁻¹)	峰值光谱/ nm	色坐标
A	21 964	19.8	606	(0.61, 0.39)
B	20 649	23.3	607	(0.61, 0.38)
C	21 105	27.8	612	(0.62, 0.38)
D	22 866	25.9	606	(0.61, 0.39)

参 考 文 献:

- [1] Baldo M A, O' Brian D F, You Y, *et al.* Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices [J]. *Nature*, 1998, 395(1):151-154.

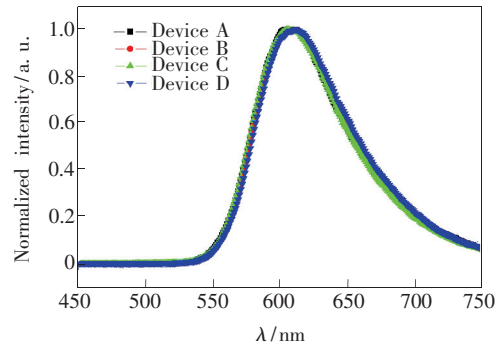


图 6 器件 A、B、C 和 D 的归一化电致发光光谱。

Fig. 6 Normalized EL spectra of device A, B, C, and D, respectively.

见具有双极性特性的 CzFA 材料可以有效降低驱动电压,增加电荷平衡,适合作为 Ir(MDQ)₂acac 的主体材料应用到电致发光器件中。

图 6 描述了 A、B、C、D 4 个器件在 2 000 cd/m² 亮度下的电致发光光谱。在所有的磷光器件中,以 CBP 为主体的器件 A 的发光峰中心在 606 nm 处,CIE 色坐标为 (0.61, 0.39);以 CzFA 为主体的几个器件,随着电子传输层 Bphen 膜厚的调整,发光峰中心在 606 ~ 612 nm 范围内移动,除主峰外没有其他发射。当 Bphen 厚度为 40 nm 时(器件 C),器件取得了最佳性能,发光峰中心在 612 nm 处,为 Ir(MDQ)₂acac 的特征峰,8 V 驱动电压下器件的 CIE 色坐标为 (0.62, 0.38)。

4 结 论

开发合成了一种新型双极性主体材料 CzFA,在其中掺杂红光材料 (MDQ)₂Ir(acac) 应用于红色磷光器件得到了优良的电致发光特性,器件最大功率效率为 21.8 lm/W,最大电流效率为 27.8 cd/A。21.8 lm/W 的功率效率几乎是已报道的基于 CBP 主体材料的器件的最大效率 13.7 lm/W 的 1.6 倍。如此优良的器件性能归功于这种特殊的咪唑-螺二苈-二苯胺分子骨架结构具有双极性载流子传输特性。这种双极性主体材料有望在不久的将来应用到磷光红光和白光照明器件中,提高器件的光电性能。

- [2] Jeon W S, Park T J, Kim S Y, *et al.* Ideal host and guest system in phosphorescent OLEDs [J]. *Org. Electron.*, 2009, 10 (2):240-246.
- [3] Benor A, Takizawa S Y, Pérez-Bolivar C, *et al.* Energy barrier, charge carrier balance, and performance improvement in organic light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 96(24):243310-1-3.
- [4] Sasabe H, Pu Y J, Nakayama K, *et al.* m-terphenyl-modified carbazole host material for highly efficient blue and green PHOLEDs [J]. *Chem. Commun.*, 2009(43):6655-6657.
- [5] Han C, Xie G, Xu H, *et al.* Towards highly efficient blue-phosphorescent organic light-emitting diodes with low operating voltage and excellent efficiency stability [J]. *Chem. Eur. J.*, 2011, 17(2):445-449.
- [6] Han C, Zhao Y, Xu H, *et al.* A simple phosphine-oxide host with a multi-insulating structure: High triplet energy level for efficient blue electrophosphorescence [J]. *Chem. Eur. J.*, 2011, 17(21):5800-5803.
- [7] Chen H F, Chi L C, Hung W Y, *et al.* Carbazole and benzimidazole/oxadiazole hybrids as bipolar host materials for sky blue, green, and red PhOLEDs [J]. *Org. Electron.*, 2012, 13:2671-2681.
- [8] Tao Y T, Wang Q, Ao L, *et al.* Molecular design of host materials based on triphenylamine/oxadiazole hybrids for excellent deep-red phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20:1759-1765.
- [9] Jeong S H, Lee J Y. Dibenzofuran derivative as high triplet energy host material for high efficiency in deep blue phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *Org. Electron.*, 2012, 13:1141-1145.
- [10] Sasabe H, Seino Y, Kimura M, *et al.* A m-terphenyl-modified sulfone derivative as a host material for high-efficiency blue and green phosphorescent OLEDs [J]. *Chem. Mater.*, 2012, 24:1404-1406.
- [11] Zhou G, Wong W Y, Yao B, *et al.* Triphenylamine-dendronized pure red iridium phosphors with superior OLED efficiency/color purity trade-offs [J]. *Angew. Chem.*, 2007, 119(7):1167-1169.
- [12] Ho C L, Wong W Y, Gao Z Q, *et al.* Red-light-emitting iridium complexes with hole-transporting 9-arylcarbazole moieties for electrophosphorescence efficiency/color purity trade-off optimization [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2008, 18(2):319-331.
- [13] Kim S H, Jang J, Lee J Y, *et al.* Improved color stability in white phosphorescent organic light-emitting diodes using charge confining structure without interlayer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91(12):123509-1-3.
- [14] Jou J H, Shen S M, Chen S H, *et al.* Highly efficient orange-red phosphorescent organic light-emitting diode using 2,7-bis(carbazol-9-yl)-9,9-ditolyfluorene as the host [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 96(14):143306-1-3.
- [15] Duan J P, Sun P P, Cheng C H. New iridium complexes as highly efficient orange-red emitters in organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Mater.*, 2003, 15(3):224-228.
- [16] Wang Q, Ding J Q, Ma D G, *et al.* Harvesting excitons via two parallel channels for efficient white organic LEDs with nearly 100% internal quantum efficiency: Fabrication and emission-mechanism analysis? [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19(1):84-95.
- [17] Yang D F, Li W L, Chu B, *et al.* High efficiency electrophosphorescence device using a thin cleaving layer in an Ir-complex doped emitter layer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(25):253309-1-3.
- [18] Sun J, Zhang Y X, Mei X Y, *et al.* Highly efficient blue phosphorescent OLEDs based on 1,3,5-tri(9H-carbazol-9-yl)benzene host material [J]. *Chin. J. Lumin. (发光学报)*, 2011, 32(6):581-586 (in Chinese).



孙军(1977-),男,吉林敦化人,工程师,2009年于吉林师范大学获得硕士学位,主要从事 OLED 功能材料及器件的研究。

E-mail:jsunoel@126.com