

文章编号:1007-2780(2015)05-0752-05

# 一种含液晶基元的新型铱配合物的合成与发光性能研究

逢 辉<sup>1,2</sup>, 郑成武<sup>1,2</sup>, 曹建华<sup>1,2</sup>, 张 兴<sup>1,2</sup>, 华瑞茂<sup>1,2,3\*</sup>

(1. 石家庄诚志永华显示材料有限公司 北京研发中心, 北京 100084;

2. 河北省平板显示材料工程技术研究中心, 河北 石家庄 050091;

3. 清华大学 化学系, 北京 100084)

**摘要:**为了实现溶液化制备有机电致发光器件(OLED),制备和应用具有高溶解性的有机电致发光材料是重要的手段之一。本工作设计和合成了一种含液晶分子中常用的丙基双环己基二氟苯基结构单元的配体及其铱配合物  $\text{Ir}(\text{cfpp})_2(\text{acac})$  ( $\text{cfpp} = 2-(2,3\text{-二氟-5-[trans, trans-4'-丙基-(1,1'-双环己基)]苯基})$ 吡啶);  $\text{acac} =$  乙酰丙酮负离子)。以其作为绿色发光掺杂材料,按照2%、4%和8%的掺杂含量旋涂制备了OLED器件,器件结构为ITO / PEDOT : PSS/PVK : PBD :  $\text{Ir}(\text{cfpp})_2(\text{acac})$  / TPBi / LiF / Al。当掺杂浓度为8%时,器件的最大发射波长为524 nm,最大发光亮度达到3 600  $\text{cd/m}^2$ ;当电流密度为20  $\text{mA/cm}^2$ 时,最大电流效率和功率效率分别为2.0  $\text{cd/A}$ 和0.6  $\text{lm/W}$ ,具有较强的电致发光特性。研究表明,应用含液晶结构单元设计和合成高溶解性的有机电致发光材料是可行的研究思路,为制备可旋涂有机电致发光材料提供了新方法。

**关 键 词:**铱配合物;液晶基元;电致磷光;有机电致发光器件

中图分类号:O482.31 文献标识码:A doi:10.3788/YJYXS20153005.0752

## Synthesis and electrophosphorescence of a novel Iridium(III) complex containing liquid-crystal fragment

PANG Hui<sup>1,2</sup>, ZHENG Cheng-wu<sup>1,2</sup>, CAO Jian-hua<sup>1,2</sup>,ZHANG Xing<sup>1,2</sup>, HUA Rui-mao<sup>1,2,3\*</sup>(1. *Beijing Research Center of Shijiazhuang Chengzhi Yonghua Display Material Co. Ltd.*,*Beijing 100084, China;*2. *Hebei Engineering & Technology Center for FPD Material, Shijiazhuang 050091, China;*3. *Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)*

**Abstract:** In order to realize the fabrication of the OLEDs by solution-processing, synthesis and application of highly soluble organic electroluminescent materials is one of the important ways. In the present work, a ligand containing a structural moiety of 4'-n-propyl-(1,1'-bicyclohexyl)-4-difluorophenyl commonly used in liquid crystal molecules and its iridium complex,  $\text{Ir}(\text{cfpp})_2(\text{acac})$  ( $\text{cfpp} = 2-[2,3\text{-}$

收稿日期:2015-01-20;修订日期:2015-02-06.

基金项目:河北省科技计划项目(No. 13211202D)

\* 通信联系人, E-mail: ruimao@mail. tsinghua. edu. cn

difluoro-5-(trans, trans-4"-n-propyl-(1",1'-bicyclohexyl)-4'-yl)phenylpyridine); acac = acetylacetonate) were synthesized. The synthesized iridium complex was used as a green light-emitting dopant material with 2%, 4% and 8% doping concentration (mass fraction) in emissive layer to fabricate OLED devices by spin-coating method, and the structure of OLED device comprises of ITO / PEDOT : PSS/PVK : PBD : Ir(cfpp)<sub>2</sub>(acac) / TPBi / LiF / Al. When the doping concentration was 8%, the maximum emission wavelength of OLED device appears at 524 nm with the maximum brightness of 3 500 cd/m<sup>2</sup>. When the current density is 20 mA/cm<sup>2</sup>, the maximum current efficiency and power efficiency of the device are 2.0 cd/A and 0.6 lm/W, respectively, indicating that the prepared device shows the interesting characteristics of electroluminescence. The obtained results imply that it is a practical concept to design and synthesize the soluble organic electroluminescent materials for spin-coating procedure by introduction of the structural moiety of liquid crystal molecules.

**Key words:** iridium(III) complex; liquid-crystal fragment; electrophosphorescence; OLED

## 1 引 言

随着几十年来有机电致发光二极管(OLED)研究热潮的高涨,此项技术得到了长足的进步,并且已经开始进入到商业实用化阶段,但并不意味着此技术已经完全成熟,特别是在器件寿命、发光效率、制备工艺等方面仍有许多瓶颈限制了显示和照明应用设备的大批量生产<sup>[1]</sup>。在材料方面的研究,自从磷光材料被应用于电致发光器件以来<sup>[2]</sup>,器件的发光效率已经得到了大幅提升,理论内量子效率甚至达到100%,这其中又以铱配合物被研究的最多。虽然此前已有将液晶基元引入到铱配合物中做发光材料的相关研究,但多是针对调节发光波长、获得偏振光或者提高器件效率等目的来展开的<sup>[3-5]</sup>。考虑到溶液化加工方式能够大幅降低OLED器件的商业化成本<sup>[6]</sup>,本文将低粘度的丙基双环己基二氟苯液晶基元<sup>[7-8]</sup>引入到铱配体中,合成了一种能够旋涂成膜的新型结构的铱配合物发光材料,并以不同掺杂浓度旋涂制备了OLED器件,表征了器件的发光特性。

## 2 实 验

### 2.1 化合物的合成

图1为铱配合物发光材料的合成路线。

#### 2.1.1 化合物 2,3-二氟-5-[4'-丙基(1,1'-双环己基)]苯硼酸(1)的合成

化合物1的合成主要参考文献[9],将3.2 g

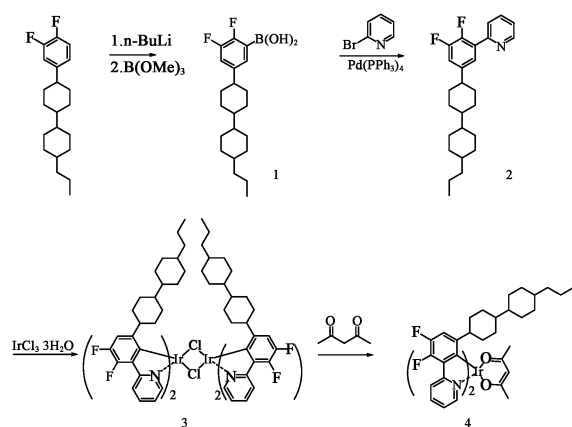


图1 铱配合物 Ir(cfpp)<sub>2</sub>(acac)的合成路线

Fig.1 Synthesis route of Ir(cfpp)<sub>2</sub>(acac)

的1,2-二氟-4'-丙基(1,1'-双环己基)苯溶解在250 mL无水四氢呋喃中,用液氮降温至-80℃,在氮气保护下,缓慢滴入6.0 mL的2.5M正丁基锂-己烷溶液,搅拌反应30 min后,缓慢滴入溶有1.25 g硼酸三甲酯的四氢呋喃溶液,搅拌反应30 min后,升到室温搅拌反应1 h,再滴加入150 mL的6M稀盐酸水溶液,用乙酸乙酯萃取,有机相用无水硫酸钠干燥,过滤,减压浓缩干,向残余物内加入50 mL的石油醚搅拌分散,抽滤,得2.9 g的白色固体化合物1,产率为79.7%。

#### 2.1.2 化合物 2-(2,3-二氟-5-[4'-丙基(1,1'-双环己基)]苯基)吡啶(2)的合成

依据参考文献[10],将2.9 g化合物1、1.9 g的2-溴吡啶、3.3 g的无水碳酸钠、50 mL甲苯和20 mL的乙醇以及20 mL的水混合,再加入95

mg 的催化剂  $\text{Pd(PPh}_3)_4$ ，在氮气保护下，升温至回流，反应 12 h，冷却到室温，分出有机相，水相用乙酸乙酯萃取，合并有机相用无水硫酸钠干燥，过滤，滤液减压浓缩干，残余物用硅胶柱分离纯化，得 2.8 g 的白色固体化合物 2，产率为 88.5%。 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  8.72(d, 1H,  $J = 4.7$  Hz), 7.76(d, 2H,  $J = 4.0$  Hz), 7.56(d, 1H,  $J = 6.3$ ), 7.30~7.27(m, 1H), 7.08~7.01(m, 1H), 2.53~2.45(m, 1H), 1.96~0.96(m, 13H), 0.87(t, 3H,  $J = 7.1$  Hz)

2.1.3 二氯桥铱配合物(3)的合成

将 2.0 g 的化合物 2 和 845 mg 的  $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  分散在 48 mL 的乙二醇乙醚和 16 mL 水中，在氮气保护下，升温至回流反应 24 h，冷却到室温，过滤，滤饼用水洗，真空干燥，得 2.1 g 的黄色固体化合物 3，产率为 42.1%。

2.1.4 铱配合物  $\text{Ir(cfpp)}_2(\text{acac})$ (4)的合成

将 1.0 g 的化合物 3 和 98 mg 的乙酰丙酮以及 519 mg 的无水碳酸钠分散在 40 mL 的乙腈和 40 mL 的氯仿中，在氮气保护下，升温回流反应 24 h，冷却到室温，将反应液倒入水中，用二氯甲烷萃取 2 遍，合并有机相用无水硫酸钠干燥，过滤，滤液减压浓缩干，残余物经硅胶柱分离纯化，得 650 mg 的黄色固体产物 4，产率 61.2%。 $^1\text{H NMR}$ (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  8.35~8.28(m, 4H), 7.77(t, 2H,  $J = 7.12$  Hz), 6.98(t, 2H,  $J = 7.02$  Hz), 6.61(dd, 2H,  $J = 13.0$  Hz, 8.4 Hz), 5.01(s, 1H), 1.65(s, 6H), 1.42~0.54(m, 34H)

2.2 器件制备

器件结构如图 2, ITO 玻璃为阳极，聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)为空穴注入层，PVK:PBD: $\text{Ir(cfpp)}_2(\text{acac})$  为发光层<sup>[11]</sup>，1,3,5-三(N-苯基-2-苯并咪唑-2)苯(TP-BI)为空穴阻挡层和电子传输层，LiF/Al 为复合阴极，发光层中 PVK 与 PBD 的质量比为 3:2，当  $\text{Ir(cfpp)}_2(\text{acac})$  掺杂浓度(质量分数)为 2%、4%、8% 时器件分别定义为 A、B、C。试验中 ITO 经过洗涤剂反复擦洗后，分别用去离子水、乙醇、

丙酮和异丙醇超声波清洗，并且应用前经过氧等离子体处理；将 2% 的 PEDOT:PSS 水溶液通过旋涂成膜在 ITO 玻璃上，转速为 4 000 r/s，并经烘箱 120 ℃干燥 30 min；将发光层配制成氯仿溶液后旋涂在 PEDOT:PSS 层之上，转速为 1 500 r/min，再次干燥 30 min；其他各层包括 TPBI、LiF 和 Al 通过真空蒸镀依次成膜，膜厚采用石英晶体膜厚仪检测，真空度在  $10^{-4}$  Pa 左右。

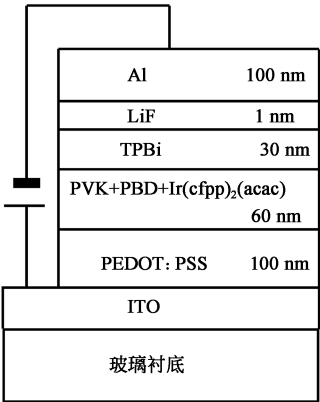


图 2 器件结构

Fig. 2 Structure of the device

2.3 仪器与测试

用上海棱光科技股份有限公司 F97XP 荧光分光光度计测定荧光发射光谱；安捷伦 UV-60 紫外分光光度计测试紫外-可见光吸收光谱。器件的发射光谱和亮度由美国 PhotoResearch 公司的 PR-655 光谱扫描仪检测；电流-电压特性通过 Keithley 2410 数字源表测试，器件均未封装，而且在大气环境下进行检测。

3 结果与讨论

由图 3 中可以看出， $\text{Ir(cfpp)}_2(\text{acac})$  的荧光最大发射峰为 522 nm，并且为单峰发射。在紫外吸收光谱中可以看到，最大吸收峰为 255 nm，归属于配体的  $\pi-\pi^*$  电子跃迁，而在 370 nm 处的弱吸收峰，归属于金属到配体(MLCT)的电荷转移跃迁。如图 4, 3 个不同掺杂浓度的器件有基本相同的电致发光图谱，最大发射峰均为 524 nm，与荧光发射峰的 522 nm 保持了很好的一致性，证明了器件的光谱发射是来自于掺杂材料  $\text{Ir(cfpp)}_2(\text{acac})$  的三线态激子的发光；另外在 440 nm

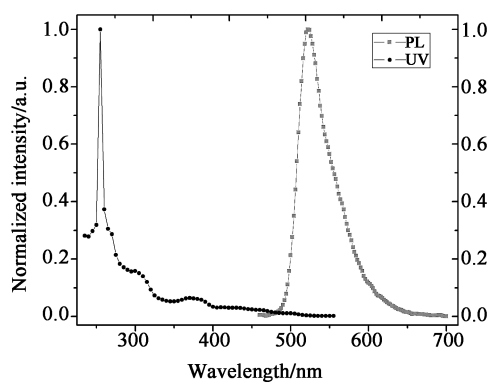


图 3 Ir(cfpp)<sub>2</sub>(acac)的紫外吸收和荧光发射光谱  
Fig. 3 UV-vis absorption and PL spectra of Ir(cfpp)<sub>2</sub>(acac)

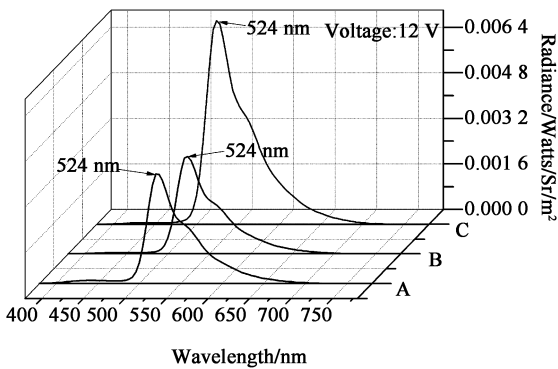


图 4 器件 A、B、C 在 12 V 电压下的 EL 光谱  
Fig. 4 EL spectra of the three devices when the bias was 12 V

处还可以观察到一个很弱的发射峰,并且随着掺杂浓度越低发射峰越高,其应当是由于主体材料 PVK 向掺杂材料 Ir(cfpp)<sub>2</sub>(acac)的能量传递不完全而产生的 PVK 自身单线态激子的发光<sup>[12-13]</sup>。3 个器件的 CIE 色坐标均为(0.35, 0.60),是较好的绿光发射,并且拥有较佳的稳定性,不随施加电压的改变而偏移。器件的亮度-电压曲线以及效率-电流密度特性如图 5 和图 6 所示,由于膜层过厚的原因,器件的起亮电压接近 8 V,不过最大亮度均达到 2 000 cd/m<sup>2</sup> 以上,其中器件 C 在电压为 14 V 时亮度达到 3 600 cd/m<sup>2</sup>;在电流密度为 20 mA/cm<sup>2</sup> 时,器件 C 也有最高的发光效率,电流效率和功率效率分别为 2.0 cd/A 和 0.6 lm/W,而器件 A 的效率为 1.93 cd/A 和 0.50 lm/W,器件 B 的效率为 1.30 cd/A 和 0.33 lm/W。

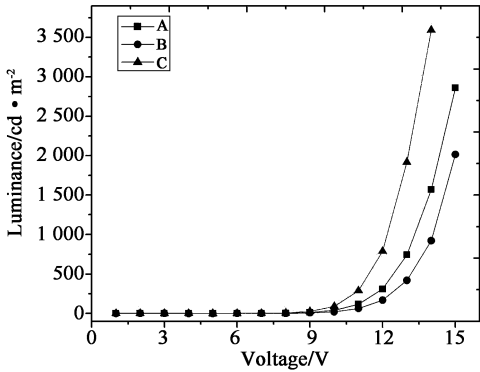


图 5 器件 A、B、C 的亮度-电压曲线  
Fig. 5 Luminance-voltage curves of the devices

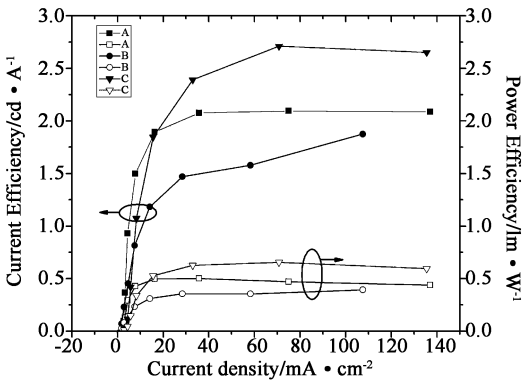


图 6 器件电流效率和功率效率随电流密度的变化曲线  
Fig. 6 Variation of CE and PE with the current density

4 结 论

合成了一种含有液晶基元的新型结构铱配合物发光材料 Ir(cfpp)<sub>2</sub>(acac),该材料获得良好的溶解性,能够通过溶液旋涂制备掺杂型 OLED 器件,并且保持了铱配合物优良的电致发光性能,最大发射波长为 524 nm, CIE 色坐标为(0.35, 0.60),是良好的绿色发光材料。当掺杂浓度为 8% 时,器件的最大发光亮度达到 3 600 cd/m<sup>2</sup>,电流密度为 20 mA/cm<sup>2</sup> 时,最大电流效率和功率效率分别为 2.0 cd/A 和 0.6 lm/W。为以液晶基元修饰发光材料提供了新的分子设计思路,一方面增加了分子的柔性可以适当调节材料的发光波长,另一方面增强了材料的溶解性拓展了器件制备工艺的选择范围,而这部分特性还在进一步研究中。

## 参 考 文 献:

- [1] 王梅艳. OLED 技术及面临的技术问题探讨[J]. 现代显示, 2006, 69(10): 37-40.  
Wang M Y. On the old technology and old technical issue [J]. *Advanced Display*, 2006, 69(10): 37-40. (in Chinese)
- [2] Baldo M A, O'Brien D F, You Y, *et al.* Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices [J]. *Nature*, 1998, 395(6698): 151-154.
- [3] 张黎放. 具有液晶性的新型磷光材料的合成及性能研究[D]. 成都: 四川师范大学, 2009.  
Zhang L F. Synthesis and characterization on new phosphorescent material with liquid crystal [D]. Chengdu: Sichuan Normal University, 2009. (in Chinese)
- [4] 骆开均, 谢明贵, 蒋青, 等. 有机偏振发光材料及其成膜技术研究进展[J]. 化学研究与应用, 2005, 17(3): 287-292.  
Luo K J, Xie M G, Jing Q, *et al.* Recent advance in organic polarized luminescence and luminescent materials [J]. *Chemical Research and Application*, 2005, 17(3): 287-292. (in Chinese)
- [5] 张剑. 含噁二唑的吡啶甲酸液晶材料及其环金属铱配合物的合成与光电性能研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2009.  
Zhang J. The synthesis and properties study of cyclometalated iridium complexes with oxadiazole-based picolinic acid which the liquid-crystal groups were induced into [D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2009. (in Chinese)
- [6] 张杰, 朱旭辉, 吴宏滨, 等. 溶液加工型有机电致发光材料与器件研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2013, 43(11): 1418-1430.  
Zhang J, Zhu X H, Wu H B, *et al.* Research progress of materials and devices for solution-processed organic light-emitting diodes [J]. *Science China Chemistry*, 2013, 43(11): 1418-1430. (in Chinese)
- [7] 徐寿颐, 吴为民. 双环己基多环体系液晶的合成与性质[J]. 清华大学学报, 1996, 36(6): 20-25.  
Xu S Y, Wu W M. Synthesis and properties of liquid crystals with bicyclohexyl multiring systems [J]. *Journal of Tsinghua University*, 1996, 36(6): 20-25. (in Chinese)
- [8] 曹秀英, 赵敏, 戴修文, 等. 双环己基含氟二苯乙炔类负性液晶的合成及应用[J]. 液晶与显示, 2013, 28(6): 843-848.  
Cao X Y, Zhao M, Dai X W, *et al.* Synthesis and application of fluorinated diphenyl acetylene negative liquid crystals containing dicyclohexyl [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2013, 28(6): 843-848. (in Chinese)
- [9] Park J C, Park D J, Son K C, *et al.* The properties of homeotropic alignment materials as the side chain molecular structure in polyimides [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2007, 479(1): 191/[1229]-203/[1241].
- [10] Xiong Y, Wu J J, Xiao S H. Noncatalytic pyridyl-directed alkylation and arylation carbon-fluorine bond of polyfluoroarenes with grignard reagents [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2013, 78(9): 4599-4603.
- [11] 徐茂梁, 安忠维, 王歌扬, 等. 具有减少自猝灭效果的铱配合物掺杂型红色聚合物磷光器件[J]. 发光学报, 2011, 32(11): 1181-1185.  
Xu M L, An Z W, Wang G Y, *et al.* Red polymer electrophosphorescent devices based on iridium complex with reduced self-quenching effect [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2011, 32(11): 1181-1185. (in Chinese)
- [12] King S M, Al-Attar H A, Evans R J, *et al.* The use of substituted iridium complexes in doped polymer electrophosphorescent devices: The influence of triplet transfer and other factors on enhancing device performance [J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16(8): 1043-1050.
- [13] 王传明, 范曲立, 霍岩丽, 等. 有机电致磷光材料的分子设计: 从主体材料到客体材料[J]. 化学进展, 2006, 18(5): 519-525.  
Wang C M, Fan Q L, Huo Y L, *et al.* Molecular design of organic electro-phosphorescent materials: From host materials to guest materials [J]. *Progress In Chemistry*, 2006, 18(5): 519-525. (in Chinese)