

湿法成膜方式制备基于小分子材料的白光有机电致发光器件

王栋东^①, 吴朝新^{②*}, 张新稳^②, 焦博^②, 王大威^②, 侯洵^②

① 西安交通大学理学院, 西安 710049;

② 西安交通大学电子与信息工程学院, 物理电子与器件教育部重点实验室, 西安 710049

* 联系人, E-mail: zhaoxinwu@mail.xjtu.edu.cn

2009-03-21 收稿, 2009-07-04 接受

国家重点基础研究发展计划(编号: 2006CB921602)、教育部科学技术研究重点项目(编号: 107100)、教育部新世纪优秀人才支持计划和陕西省工业技术攻关项目(编号: 2006K04-c25)资助

摘要 运用原子力显微镜研究了 MADN (2-methyl-9,10-di(2-naphthyl)anthracene)和 NPB (N, N'-Bis(naphthalene-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine)的混合溶液在不同比率下旋涂所成膜的形貌特征, 发现所有比率下旋涂所成膜的表面无针孔是均一、平整的. 用旋涂成膜的方法制备了以 MADN 和 NPB 为混合主体的白光有机电致发光器件并研究了不同混合比率对器件性能的影响, 器件的发光层由混合主体和掺杂的蓝光发射染料 4, 4'-bis[2-(4-(N,N-diphenyl amino)phenyl)vinyl]biphenyl 以及黄光染料 5, 6, 11, 12-tetraphenyl naphacene 构成, 通过旋涂的方法成膜. 实验结果显示器件的亮度和电流效率依赖于混合主体的比率, NPB:MADN 的比率为 60:40 时器件性能最优, 该比率下器件的最高亮度可达到 24671 cd/m^2 , 在 1000 cd/m^2 的亮度下电流效率可达到 5.8 cd/A , 并且器件的发光颜色几乎不随工作电压而变化. 为低成本的制备基于小分子材料的白光器件提供了一种思路, 并避免共蒸镀制备掺杂器件时工艺复杂、掺杂浓度难以精确控制、器件重复性差的问题.

关键词

白光有机电致发光器件
小分子材料
混合主体
旋涂

白光有机电致发光器件(WOLEDs)由于在全彩色的平板显示、液晶显示的背光源以及照明领域显示了巨大的应用潜力而备受学术界和产业界的关注, 是有机电致发光研究的热点之一. 经过科研人员 10 多年的潜心研究, WOLEDs 的效率和寿命得到了显著提高, 已接近实用化的要求, 但是器件的制作成本仍然居高不下, 在一定程度上影响到了 WOLEDs 的产业化进程. 目前为止, WOLEDs 的制备技术可分为两大类: 基于小分子材料的真空蒸镀技术和基于聚合物材料的湿法成膜技术. 真空蒸镀技术制备器件可以单

独优化各个功能层并实现复杂的器件结构, 使得器件具有优异的性能^[1], 但是它是一个高成本的制造过程, 且用共蒸方法制备掺杂结构的器件时重复性较差. 事实上, 在上述的应用领域, 湿法成膜技术制备器件更具有优势, 因为湿法成膜技术和低成本、大面积器件的制造技术如丝网印刷、喷墨打印^[2]等技术是相容的.

过去的 10 多年, 湿法成膜技术制备 WOLEDs 器件的研究工作主要围绕着聚合物材料作为光发射材料和基质开展并取得了一系列研究成果. 这些成果

引用格式: 王栋东, 吴朝新, 张新稳, 等. 湿法成膜方式制备基于小分子材料的白光有机电致发光器件. 科学通报, 2009, 54: 3906~3912

Wang D D, Wu Z X, Zhang X W, et al. White organic light-emitting devices fabricated by spin-coating molecular materials. Chinese Sci Bull, doi: 10.1007/s11434-009-0570-z

中,用湿法成膜技术制备的聚合物混杂的 WOLEDs^[3-5]以及染料掺杂到共轭^[6]或者非共轭的^[7-9]的聚合物中的 WOLEDs 展示了良好的发光效率和亮度. 比如:基于聚合物混杂结构的 WOLEDs,报道的较好的效率是 161 m/W^[5]和 7.6 cd/A^[10],基于染料掺杂到聚合物的 WOLEDs,报道的最高的电流效率是 17.7 cd/A^[6]. 然而,尽管这些基于聚合物材料的 WOLEDs 器件展示了高的发光效率,但是这些 WOLEDs 一般以高发光效率的聚芴类化合物为发光材料,而聚芴类化合物的一个缺点就是在器件工作过程中容易发生光和电化学老化^[11],从而影响器件的寿命和色纯度. 在固态下,许多共轭聚合物由于分子间的相互作用还可形成二聚体,激基缔合物或者聚集态,它们的形成对器件性能的提高是不利的,因为它们对发光有淬灭作用^[12]. 另外,共轭聚合物一般具有低的三重态能级,不适合作发蓝光与绿光磷光材料的主体^[13],这在一定程度上限制了聚合物器件性能的提高. 比较而言,非共轭聚合物如 PVK(poly-N-vinyl carbazole)具有高的三重态能级,适合作磷光发射材料的主体,但是非共轭聚合物材料的导电性比较差,它的采用可导致器件具有高的工作电压^[14],从而导致了低的能量效率. 此外,聚合物材料由于存在链间缺陷^[15]和分离提纯上的困难因而纯度较低,这对器件性能的提高也有一定的影响. 然而,作为有机电致发光器件的材料用途,小分子材料似乎具备更多的优势. 比如:小分子材料的种类和数量繁多,适合做磷光和荧光发射剂主体的材料较多,这为器件设计提供了更大的空间;小分子材料易于进行化学修饰,合成相对容易且易于得到高纯度的材料. 近来,尽管一些文献^[16,17]报道了湿法成膜技术制备的基于小分

子材料的器件,但是湿法成膜技术制备 WOLEDs 的报道却极少. 事实上,研究湿法成膜技术制备基于小分子材料的 WOLEDs 更有意义,因为白光器件的结构比单色器件更复杂,掺杂过程更耗时,掺杂比例要求更精确. 因此,开展湿法成膜技术制备基于小分子材料的 WOLEDs 的研究很有产业化价值,也很有意义.

本文探索了采用旋涂成膜方法制备基于小分子材料的 WOLEDs 的可行性,并制备了一类性能比较优异的 WOLEDs. 这种旋涂成膜方法制备的器件避免共蒸过程的复杂性且掺杂浓度能够精确控制,提高了器件制备的重复性,降低了制作成本. WOLEDs 的最大亮度可达到 24671 cd/m²,在 1000 cd/m²亮度下电流效率可达到 5.8 cd/A,且器件的色度坐标 CIE 几乎不依赖于器件的工作电压.

1 实验部分

依据色度互补原理,混合蓝光与黄光发射可实现白光发射. 于是我们选择二苯乙烯类的衍生物 DPAVBi(4, 4'-bis[2-(4-(N, N-diphenylamino) phenyl) vinyl]biphenyl)作为蓝光发射染料, rubrene(5, 6, 11, 12-tetraphen ylnaphacene)为黄光发射染料,选择 NPB(N, N'-Bis(naphthalene-1-yl)-N, N'- bis (phe nyl)-benzidine)和 MADN(2-methyl- 9, 10- di (2- nap hthyl) anthracene)作为共同主体,制备了如下结构的器件: ITO/EML(50 nm)/BCP (10 nm)/Alq3 (30 nm)/LiF(0.6 nm)/Al(80 nm),其中, EML 代表发光层; BCP(2, 9-dimethyl-4, 7-diaphenyl-1, 10-phenanthroline)用作空穴阻挡层材料, Alq3(tris (8-hydroxy quinoline) alumi-num)为电子传输层材料. 文中制备器件的主体的混合比率和染料的掺杂浓度如表 1 所示.

表 1 旋涂成膜方法制备器件的发光层构成和电致发光性能

| 器件 | 质量比率 | | | | 性能 | | | |
|----|------|------|------------|-------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|---|
| | NPB | MADN | DPAVBi (%) | Rubrene (%) | 最大亮度/cd m ⁻² | 1000 cd/m ² | 电流效率/cd A ⁻¹ | CIE(x, y)/4 V / 9 V |
| A | 80 | 20 | 4 | 0.7 | 20661 | | 6.9 | (0.447, 0.459)/(0.435, 0.459) |
| B | 80 | 20 | 4 | 0.4 | 20542 | | 5.6 | (0.409, 0.433)/(0.383, 0.423) |
| C | 80 | 20 | 4 | 0.3 | 20315 | | 4.6 | (0.337, 0.388)/(1)14, 0.380) |
| D | 100 | 0 | 4 | 0.27 | 14114 | | 3.9 | (0.315, 0.386)/(0.275, 0.336) |
| E | 80 | 20 | 4 | 0.27 | 21505 | | 4.9 | (0.315, 0.387)/(0.292, 0.385) |
| F | 60 | 40 | 4 | 0.27 | 24671 | | 5.8 | (0.321, 0.391)/(0.305, 0.393) |
| G | 40 | 60 | 4 | 0.27 | 23376 | | 5.8 | (0.313, 0.388)/(0.306, 0.394) |
| H | 20 | 80 | 4 | 0.27 | 17153 | | 5.3 | (0.311, 0.370)/(0.291, 0.365) |
| I | 0 | 100 | 4 | 0.27 | 7237 | | 2.9 | (0.341, 0.412)/(0.329, 0.408) ^{a)} |

a) 在 5 V/11 V 时的 CIE 坐标

器件制备时,预先配制好含有一定比例的发光层材料的氯苯溶液,用旋涂的方法在清洗干净的ITO玻璃片上成膜并在80℃下烘烤40 min,膜厚约为50 nm,然后将含有发光层的ITO玻璃片放入真空腔室,采用真空蒸镀技术沉积10 nm厚的BCP空穴阻挡层和30 nm厚的Alq3电子传输层以及LiF(0.6 nm)/Al(80 nm)的组合阴极.制备好的器件取出真空腔室,在大气条件下进行性能测试,器件的电流-电压-亮度特征用Keithley 2602分析仪测试,电致发光光谱和CIE色度坐标用光谱仪PR650测试.

用原子力显微镜观察旋涂有机小分子材料溶液所成膜的形貌,用椭偏仪测试有机膜的厚度,用于形貌观察和膜厚测试的有机膜制备在干净的ITO玻璃

上并在80℃下烘烤40 min,且旋涂溶液的浓度和旋涂条件同器件制备的一样.

2 结果与讨论

小分子材料用湿法成膜方式制备器件的关键是所成的膜是光滑,无针孔的,因此,制备器件之前我们先用原子力显微镜观察了膜的形貌特征.图1(a)~(f)示出了用原子力显微镜扫描旋涂在ITO玻璃上的有机膜得到的形貌图,(a)~(f)对应着NPB:MADN的混合比率分别为0:100,20:80,40:60,60:40,80:20和100:0时的形貌图.从图1(a)~(f)可以看出,在各种混合比率下,旋涂氯苯溶液所成膜的表面是均一、平整的,且无针孔.图1(a)中示出NPB:MADN的比率

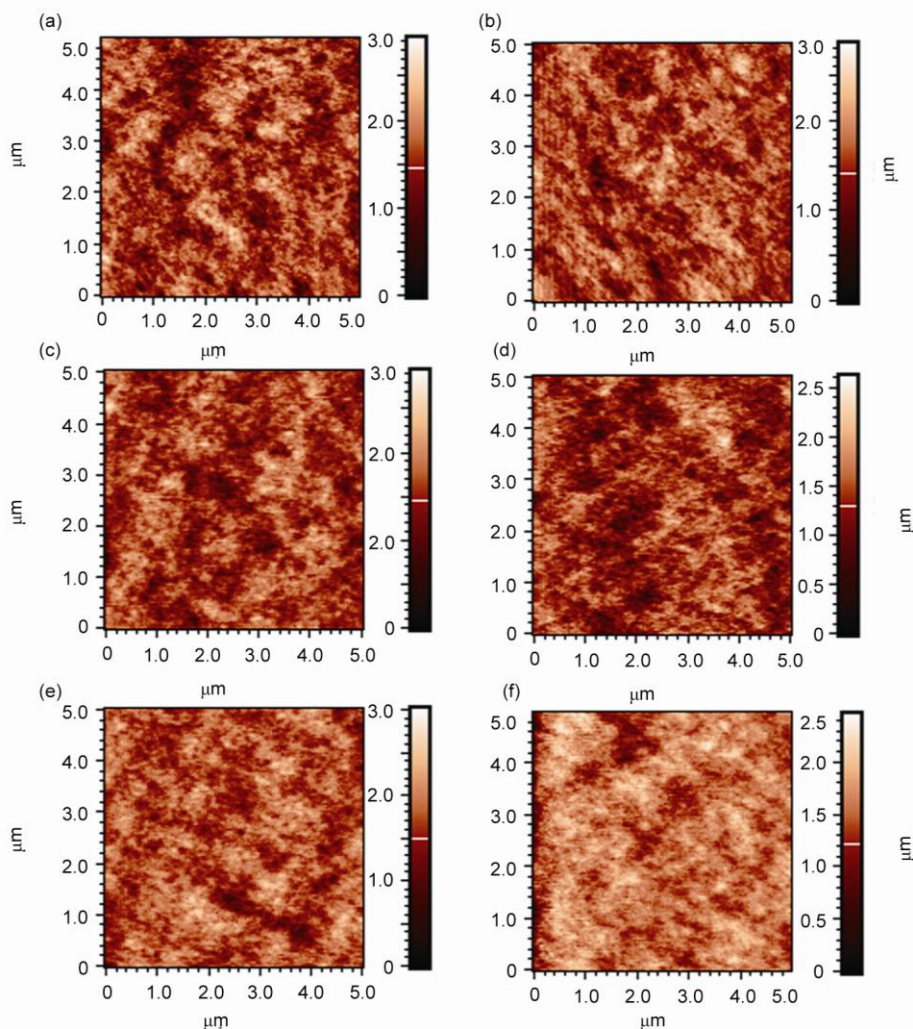


图1 旋涂混合主体溶液在ITO上所成有机膜的原子力显微镜图

NPB:MADN的比率为:(a) 0:100 (RMS=0.344 nm); (b) 20:80 (RMS=0.303 nm); (c) 40:60 (RMS=0.304 nm); (d) 60:40 (RMS=0.293 nm); (e) 80:20 (RMS=0.292 nm); (f) 100:0 (RMS=0.285 nm) (扫描尺寸:5 μm×5 μm)

为 0:100 时膜的表面粗糙度用 RMS (root-mean-square)表示为 0.344 nm, NPB:MADN 的比率为 100:0 时膜的表面粗糙度 RMS 仅为 0.285 nm, 如图 1(f)所示. 对于旋涂 NPB: MADN 的混合溶液所成的膜, 当混合比率从 20:80 变化到 80:20 时, 膜的表面粗糙度 RMS 从 0.303 nm 渐变到 0.292 nm, 如图 1(b)~(e)所示. 这些扫描的原子力显微图说明旋涂小分子材料的氯苯溶液所成的膜的表面起伏很小、很光滑, 适合于制备电致发光器件.

我们首先研究了 rubrene 掺杂浓度对器件电致发光光谱的影响. 器件的发光层固定 NPB: MADN 的比率为 80: 20, 蓝光染料的掺杂浓度为 4%, rubrene 的掺杂浓度从 0.27%变化到 0.7%. 这里蓝光染料 DPAVBi 的掺杂浓度选择为 4%是因为我们在 2%~7%掺杂浓度范围优化蓝光器件时, 发现 4%的掺杂浓度时蓝光器件的性能最佳. 图 2 示出了器件 A~C 和器件 E 的归一化的电致发光光谱, 也即不同 rubrene 掺杂浓度下的电致发光光谱. 从光谱图看出, 在 0.27%的 rubrene 的掺杂浓度下, 蓝光和黄光发射带的强度比较均衡, 器件的色度坐标为 (0.30, 0.38), 说明该掺杂浓度下器件发射的光处在白光范围内; 随后增加 rubrene 的掺杂浓度, 蓝光发射带的强度逐渐减弱, 黄光发射带的强度逐渐增强; 当 rubrene 的掺杂浓度为 0.7%时, 蓝光发射带的强度已很弱, 器件主要发射黄光, 说明器件工作中形成的大多数激子从主体 MADN 和 NPB, 以及蓝光染料 DPAVBi 传递给了染料 rubrene. 据此, 接下来制备不同混合主体比率的器件时, 我们固定 DPAVBi 和 rubrene 的掺杂浓度各为 4% 和 0.27%.

图 3 示出了混合主体不同比率下也即器件 D~I 的

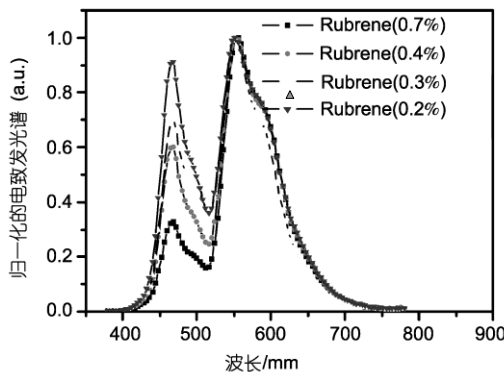


图 2 器件 A~C 和 E 在不同工作电压下的归一化电致发光光谱

电流密度~电压(J - V)特征曲线. 从 J - V 曲线上看出, 在给定的电流密度下, MADN 主体器件需要的电压最高, NPB 混入 MADN 使得器件的工作电压得到降低, 且随着 NPB 在混合主体中的浓度增加电压不断降低, 到 NPB 主体器件时, 达到同样的电流密度所需要的电压达到最低. 这说明器件的 J - V 特征依赖于混合主体的比率. 在这些器件中, 发光层又承担着空穴传输的功能, 这种混合主体比率对 J - V 特性的影响是由于 MADN ($\sim 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)比 NPB($>10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[18] 具有明显更低的空穴迁移率引起的. 混合比率不同, 发光层空穴传输的能力就不同, 混合主体中增加 NPB 的浓度, 空穴可以在较多的 NPB 分子间连续跳跃传输, 增强了空穴传输能力, 从而降低了器件的工作电压^[19]. 这里, 由于 MADN 的 HOMO (highest occupied molecular orbital)为 5.5 eV, 而 NPB 的 HOMO 能级为 5.4 eV, 相差仅 0.1 eV^[19], 说明两种材料的空穴注入能力比较接近, 那么混合主体的比率对空穴注入的影响很小, 因此混合主体比率对 J - V 特征的影响很小, 可以不予考虑.

各个器件的电致发光性能如表 1 所示. 图 4 示出了器件 D~I 的电致发光性能, 其中 4(a) 为亮度-电流密度, 4(b)为电流效率-亮度特征曲线. 从图 4 看出, 采用混合主体的器件(E~H)的最大亮度和电流效率都高于 NPB 主体器件(D)和 MADN 主体器件(I)的; 我们还发现器件 F 和 G 的亮度-电流密度和电流效率-亮度曲线非常接近, 说明两器件的性能很接近; 不过器件 F 表现出略微更好的性能且其性能是所有器件中最好的, 在 11.8 V 的工作电压下, 器件 F 的最大亮度可达到 24671 cd/m^2 , 在实用的照明亮度 1000 cd/m^2 下, 电流效率可达到 5.8 cd/A . NPB: MADN 的比率为 60:40 的器件即器件 F 的性能之所以是所有混

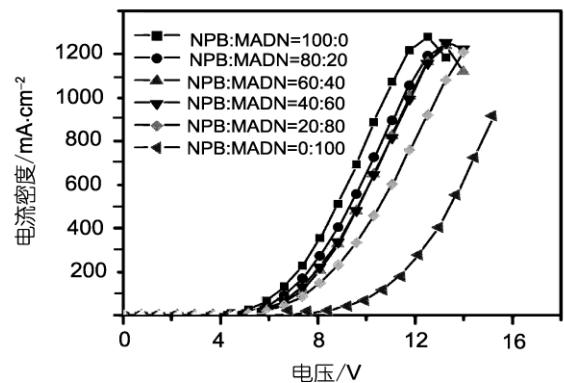


图 3 器件 D~I 的电流密度-电压(J - V)特征曲线

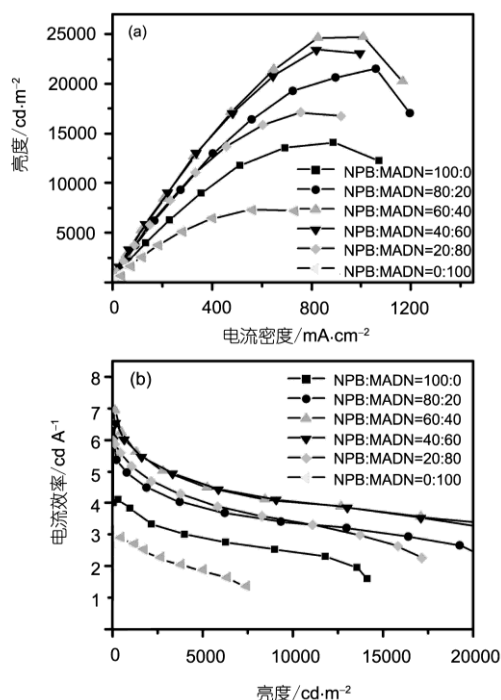


图4 器件D-I的性能特征

(a) 亮度-电流密度; (b) 电流效率-亮度

合比率的器件中最佳的,其原因可能是在该混合比率下发光层内的载流子平衡是最好的,因为优化的混

合主体的比率可以较好地平衡发光层的空穴和电子,从而提高器件的亮度和效率^[20].所有器件中, MADN主体器件即器件I表现出最低的亮度和电流效率,这可能是由于MADN低的空穴迁移率使得发光层内空穴传输较慢导致载流子不平衡引起的.

图5(a)~(c)分别示出了器件I, F和D在不同工作电压下的归一化电致发光光谱,插图中给出了对应器件的CIE色度坐标图.在电致发光谱中,3个器件都显示出468 nm和552 nm发射峰,它们分别来自DPAVBi和rubrene的发射,并且蓝光与黄光发射带的相对强度比较均衡.从图5(a)和5(b)看出,随着器件工作电压的升高,器件I和F的蓝光与黄光发射带的强度近乎同步的增强,说明两器件的发光颜色较少依赖于工作电压.这从器件CIE色度坐标的变化上得到证明,如图5(a)和5(b)插图所示,当电压从5 V升高到11 V时,器件I的CIE色度坐标从(0.341, 0.412)变化到(0.329, 0.408),仅变化了(-0.012, 0.004),当电压从4 V变化到9 V时,器件F的CIE坐标从(-0.305, 0.393)变化到(0.321, 0.391),变化了(0.016, -0.002).从图5(c)看出,对NPB主体器件即器件D,随着工作电压升高(4~9 V),蓝光发射的强

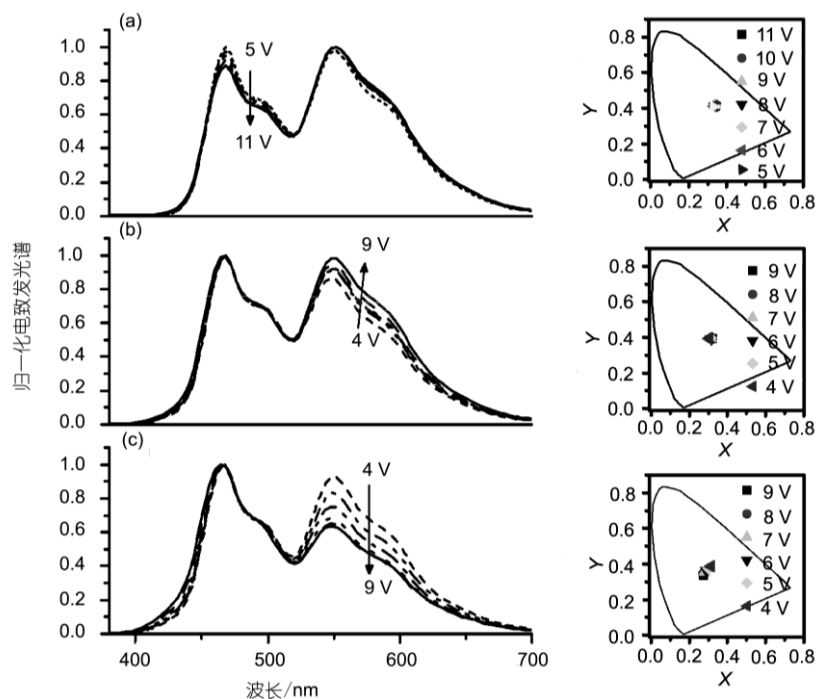


图5 器件I, F和D在不同工作电压下的归一化电致发光光谱,插图中对应的是各个器件的CIE色度坐标随工作电压变化图

度比黄光发射的增加的更快,对应的器件的 CIE 色度坐标从(0.315, 0.386)变化到(0.275, 0.336),变化了(-0.040, -0.050),说明电压升高时,器件发光颜色发生了蓝移.我们认为工作电压升高时器件 D 的发光颜色蓝移可能是由窄的复合区域引起的.具体原因可解释如下:NPB 是良好的空穴传输材料,以它作主体时可在发光层与空穴阻挡层界面形成异质结,异质结器件中载流子复合主要发生在界面附近很窄的区域^[21];在本文制备的器件中 rubrene 的掺杂浓度较低,只有 0.27%,那么分布在激子复合区域内的 rubrene 分子数更少;这样,在低电压下主体分子上形成的激子数较少,发生能量传递时激子复合区域内的 rubrene 分子可以接受主体和蓝光染料传递来的能量,此时黄光发射较强,而电压逐渐升高时,主体分子上形成的激子数增多,复合区域内 rubrene 分子的发光达到了饱和,更多的激子通过蓝光染料辐射衰减而发光,导致了器件发光颜色的蓝移.器件

I 和 F 的发光颜色之所以稳定,是因为 MADN 是双载流子传输特征的材料,它可以有效运输电子进入到发光层内部,增宽复合区域,避免 rubrene 的发射饱和,因而表现出稳定的 CIE 色度坐标.在所有器件中,BCP 空穴阻挡层的作用是阻止空穴进入到电子传输层从而有效的限制空穴电子对复合在发光区域内.

3 结论

综上所述,我们研究了以氯苯为溶剂时,旋涂有机小分子溶液所成膜的形貌特征,发现旋涂方法所成膜的表面是均一、平整、无针孔的,并以旋涂成膜的方法制备了基于小分子材料的 WOLEDs.用这种方式制膜可以避免用共蒸镀方法制备掺杂器件时制作工艺复杂、耗时且掺杂浓度难以精确控制、器件重复性差的问题,并为低成本、简单工艺制备基于小分子材料的 WOLEDs 提供一种尝试.

参考文献

- 1 Sun Y R, Giebink N C, Kanno H S, et al. Management of singlet and triplet excitons for efficient white organic light-emitting devices. *Nature*, 2006, 440: 908 [\[doi\]](#)
- 2 Pardo D A, Jobbour G E. Application of screen printing in the fabrication of organic light-emitting devices. *Adv Mater*, 2000, 12: 1249—1252 [\[doi\]](#)
- 3 Magnus G, Olle I. White light emission from a polymer blend light emitting diode. *Appl Phys Lett*, 1996, 68: 147—149 [\[doi\]](#)
- 4 Gong X, J W M, Ostrowski G, et al. White electrophosphorescence from semiconducting polymer blends. *Adv Mater*, 2004, 16: 615—619 [\[doi\]](#)
- 5 Huang J, Li G E, Wu Q, et al. Achieving high-efficiency polymer white-light-emitting devices. *Adv Mater*, 2006, 18: 114—117 [\[doi\]](#)
- 6 Huang J S, H Wu J, Li J H, et al. Improving the power efficiency of white light-emitting diode by doping electron transport material. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 133509 [\[doi\]](#)
- 7 Kido J, Shionoya H, Nagai K, et al. Single-layer white light-emitting organic electroluminescent devices based on dye-dispersed poly(N-vinylcarbazole). *Appl Phys Lett*, 1995, 67: 2281—2283 [\[doi\]](#)
- 8 Jou J H, Sun M C, Chou H H, et al. Efficient pure-white organic light-emitting diodes with a solution-processed, binary-host employing single emission layer. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 141101—141103 [\[doi\]](#)
- 9 Kawamura Y, Yanagida S, Forrest S R, et al. Energy transfer in polymer electrophosphorescent light emitting devices with single and multiple doped luminescent layers. *J Appl Phys*, 2002, 92: 87—93 [\[doi\]](#)
- 10 Niu Q L, Xu Y H, Jiang J X, et al. Efficient polymer white-light-emitting diodes with a single-emission layer of fluorescent polymer blend. *J Luminescence*, 2007, 126: 531—535 [\[doi\]](#)
- 11 List E J W, Guentner R, Scanducci P, et al. The effect of keto defect sites on the emission properties of polyfluorene-type materials. *Adv Mater*, 2002, 14: 374—378 [\[doi\]](#)
- 12 Lo S C, Anthopoulos T D, Nandas E B, et al. Encapsulated cores: Host-free organic light-emitting diodes based on solution-processible electrophosphorescent dendrimers. *Adv Mater*, 2005, 17: 1945 [\[doi\]](#)
- 13 Liao H H, Yang C M, Wu C H, et al. Large enhancement of intersystem crossing in polyfluorenes by iridium-complex doping. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 013504 [\[doi\]](#)
- 14 Sergey L, Peter I D, Feras A R, et al. Cyclometalated Ir complexes in polymer organic light-emitting devices. *J Appl Phys*, 2002, 92: 1570—1575 [\[doi\]](#)

- 15 Yan M, Rothberg L J, Papadimitrakopoulos F, et al. Defect quenching of conjugated polymer luminescence. *Phys Rev Lett*, 1994, 73: 744 [\[doi\]](#)
- 16 Jou J H, Sun M C, Chou H H, et al. White organic light-emitting devices with a solution-processed and molecular host-employed emission layer. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 043508 [\[doi\]](#)
- 17 Nina R, Dirk H, Klaus M, et al. Highly efficient solution-processed phosphorescent multilayer organic light-emitting diodes based on small-molecule hosts. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 103507 [\[doi\]](#)
- 18 Lee Y G, Kee I S, Shim H S, et al. White organic light-emitting devices with mixed interfaces between light emitting layers. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 243508 [\[doi\]](#)
- 19 Tsai C H, Liao C H, Lee M T, et al. Highly stable organic light-emitting devices with a uniformly mixed hole transport layer. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 243505 [\[doi\]](#)
- 20 Choong V E, Shi S, Curless J, et al. Organic light-emitting diodes with a bipolar transport layer. *Appl Phys Lett*, 1999, 75: 172—174 [\[doi\]](#)
- 21 Huang H H, Chu S Y, Kao P C, et al. High efficiency white organic light emitting diodes using Rubrene doped N, N'-bis-(1-naphthyl)-N, N'-diphenyl-1, 1'-biphenyl-4, 4'-diamine as an emitting layer. *Thin Solid Films*, 2008, 516: 5669—5672 [\[doi\]](#)