

水溶性 CuPc 旋涂转速及退火方式对蓝色有机电致发光器件性能的影响*

高利岩 赵谏玲[†] 徐征 张福俊 孙钦军 张天慧 闫光 徐叙琰

(北京交通大学光电子技术研究所,北京交通大学发光与光信息技术教育部重点实验室,北京 100044)

(2010年6月24日收到;2010年8月2日收到修改稿)

本文以 $\text{Be}(\text{PP})_2$ 为发光层、水溶性酞菁铜 (WS-CuPc) 为空穴注入层、NPB 为空穴传输层,制备了结构为 ITO/WS-CuPc/NPB/ $\text{Be}(\text{PP})_2/\text{LiF}/\text{Al}$ 的蓝色有机发光二极管 (OLEDs). 研究了 WS-CuPc 不同旋涂转速对器件性能的影响. 并在 WS-CuPc 最佳旋涂转速的基础上,进一步研究了 WS-CuPc 薄膜不同退火方式对器件性能的影响. 实验中,对 WS-CuPc 层采用了一种新的退火方式,即对 ITO 玻璃衬底先加热后旋涂 WS-CuPc 层,并与传统退火方式及不经过退火处理的器件性能进行了比较,通过原子力显微镜 (AFM) 分析了不同处理方式对 WS-CuPc 薄膜表面形貌的影响. 实验结果发现:WS-CuPc 的最佳旋涂转速为 3000 r/min. 在最佳旋涂转速的基础上,对 WS-CuPc 薄膜采用新退火方式得到的薄膜粗糙度比较小,器件性能最好.

关键词: 水溶性 CuPc, 蓝色有机电致发光, 旋涂转速, 退火方式

PACS: 72.80.Le, 78.60.Fi

1. 引言

有机电致发光器件 (OLEDs) 由于具有功耗低、主动发光、视角宽、响应速度快等优点,在平板显示和照明等领域具有很好的应用前景^[1-8],受到科技界和产业界的广泛关注,器件性能也得到很大提高^[9-15]. 但器件性能仍是影响 OLEDs 应用的一个重要因素,因此,人们一方面不停地通过开发新材料^[16,17],另一方面通过对器件结构和制备工艺进行改进^[18,19],以提高 OLEDs 性能.

通常 ITO 玻璃被普遍用于作为阳极使用,由于 ITO 功函数约为 4.5—4.8 eV^[20],与大部分空穴传输层的电离势不匹配,在器件工作时就会在 ITO 阳极和空穴传输层之间形成一个注入势垒. 为了提高 OLEDs 空穴注入能力,常在 ITO 阳极和空穴传输层之间插入一层空穴注入缓冲层. 酞菁铜 (CuPc) 是一种常用的空穴注入缓冲材料^[21,22],由于其独特的平面分子结构和较高的共轭度,可以在 ITO 上形成均

匀有序的薄膜,有效改善 ITO 表面平整度及电极与有机层之间的接触. 通常情况下,加入适当厚度的 CuPc 可以较好的改进器件性能^[23]. 在器件工作过程中,CuPc 的加入能抑制 ITO 中化学组分向空穴传输层中扩散,避免空穴传输材料的退化,减少发光猝灭中心,降低器件工作电压,从而可以提高器件载流子注入效率和稳定性^[24]. 但传统上 CuPc 一般都采用真空蒸镀方法制备,由于蒸镀过程中对条件要求比较高,对仪器污染比较严重,同时考虑到实际现行大面积生产需要,OLEDs 除了要具备比较好的发光性能之外,简单、大规模生产过程成为 OLEDs 要满足的另一个重要条件. 利用溶液旋涂成膜,既可以节省成本,又可以为 OLEDs 提供一种简单易行的制备工艺,成为 OLEDs 发展的趋势.

本文以 $\text{Be}(\text{PP})_2$ 为发光层、水溶性酞菁铜 (WS-CuPc) 为空穴注入缓冲层、NPB 为空穴传输层,制备了结构为 ITO/WS-CuPc/NPB/ $\text{Be}(\text{PP})_2/\text{LiF}/\text{Al}$ 的多层蓝色有机发光器件. 分析了 WS-CuPc 在相同浓度下不同旋涂转速对器件发光性能的影响. 在 WS-

* 国家自然科学基金 (批准号:10974013,10804006,10774013),教育部博士点基金 (批准号:20090009110027,20070004024),北京市自然科学基金 (批准号:1102028),国家杰出青年科学基金 (批准号:60825407),国家重点基础研究发展计划 (批准号:2010CB327705),优秀博士科技创新基金 (批准号:141106522) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: slzhao@bjtu.edu.cn

CuPc 最佳旋涂转速的基础上,进一步研究了 WS-CuPc 薄膜不同退火方式对器件性能的影响. 其中我们采用了一种新的退火方式——对 ITO 玻璃衬底先加热后旋涂 WS-CuPc,并通过原子力显微镜 (AFM) 分析了不同退火方式对 WS-CuPc 薄膜表面形貌的影响.

2. 实 验

实验用的 ITO 玻璃方块电阻为 $60 \Omega/\square$,在制备有机薄膜前依次用洗涤剂、去离子水、无水乙醇、丙酮等进行超声波清洗 15 min,而后用氮气吹

干;再对清洗好的、干燥的 ITO 表面进行臭氧处理 10 min,除去 ITO 表面的碳污染,并提高其功函数,以利于空穴从 ITO 注入到有机材料中. 将 WS-CuPc 溶于水中,配成 5 mg/ml 的溶液,旋涂于处理好的 ITO 衬底上,旋涂时间约为 60 s. 再依次热蒸镀沉积 NPB, $\text{Be}(\text{PP})_2$, LiF 及金属 Al 电极,电极的有效发光面积为 $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$. 有机层沉积速率约为 0.2 nm/s , LiF 沉积速率约为 0.01 nm/s ,由石英晶振膜厚仪监测其厚度和生长速率,热蒸发有机腔真空度保持在 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 左右,无机腔真空度保持在 $3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 左右. 图 1 所示为实验中所使用材料的分子结构式.

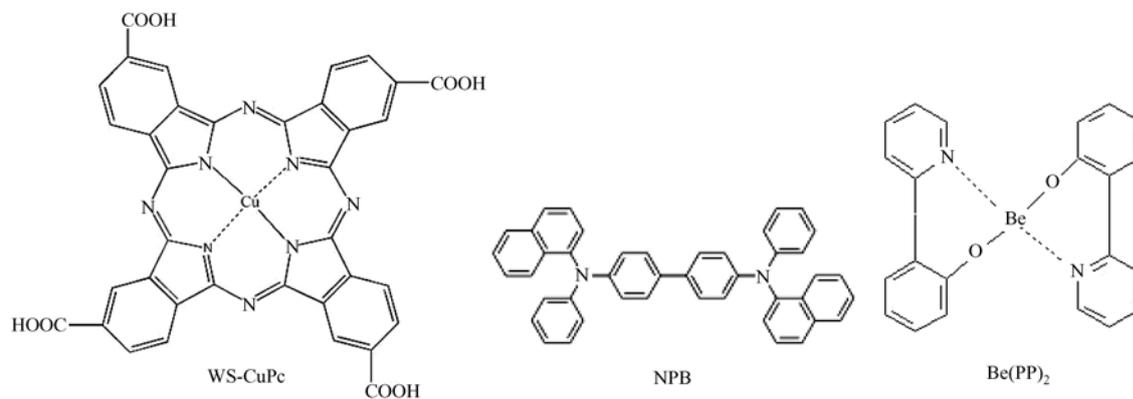


图 1 实验中所用有机材料的分子结构式

为了得到 WS-CuPc 的最佳旋涂转速,实验中保持器件结构及制备过程不变,只改变 WS-CuPc 的旋涂转速,分别为 2000, 3000, 4500 r/min,制备了三个蓝光器件 D_1, D_2, D_3 . 制备过程中,将涂有 WS-CuPc 的 ITO 衬底在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下退火 10 min,器件结构如下所示:

D_1 : ITO/WS-CuPc (2000 r/min)/NPB (20 nm)/ $\text{Be}(\text{PP})_2$ (40 nm)/LiF (1 nm)/Al;

D_2 : ITO/WS-CuPc (3000 r/min)/NPB (20 nm)/ $\text{Be}(\text{PP})_2$ (40 nm)/LiF (1 nm)/Al;

D_3 : ITO/WS-CuPc (4500 r/min)/NPB (20 nm)/ $\text{Be}(\text{PP})_2$ (40 nm)/LiF (1 nm)/Al;

D_4 : ITO/NPB (20 nm)/ $\text{Be}(\text{PP})_2$ (40 nm)/LiF (1 nm)/Al.

其中,器件 D_4 没有插入 WS-CuPc 层,作为基础器件,用于比较空穴注入层 WS-CuPc 的加入对器件性能的影响,并得出在所制备的器件中 WS-CuPc 的最佳旋涂转速. 实验中 20 nm NPB 和 40 nm $\text{Be}(\text{PP})_2$ 均为优化后的最佳厚度. 图 2 给出了加入 WS-CuPc 层器件的能级结构示意图.

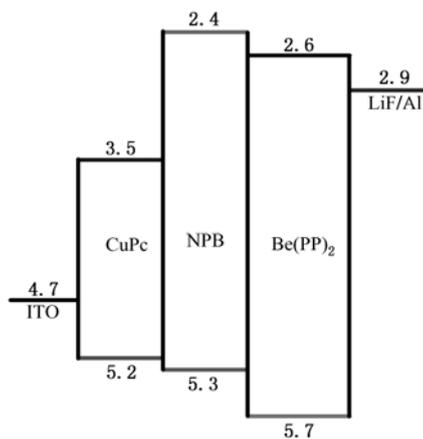


图 2 加入 WS-CuPc 层器件的能级结构示意图

另外,为了比较 WS-CuPc 层采用不同退火方式对蓝色 OLED 性能的影响,实验中制备了 3 个器件 D_2, D_5, D_6 , WS-CuPc 均以最佳旋涂转速 3000 r/min 进行旋涂,除了 WS-CuPc 层退火过程不同,其他制备条件和器件结构保持不变. 对 WS-CuPc 层退火过程分别如下所示:

1) D_2 : 在 ITO 玻璃衬底上旋涂 WS-CuPc,然后

在空气中 110 °C 退火 10 min.

2) D_5 : 将 ITO 玻璃衬底先在自制加热台上加热至 250 °C, 并将台式匀胶机吸片架进行预热, 温度约达到 120 °C, 然后将 ITO 玻璃衬底迅速移到匀胶机上, 旋涂 WS-CuPc. 在开始旋涂时, ITO 衬底温度降至 100 °C 左右, 旋涂 60 s 后 ITO 衬底温度约为 80 °C. 再将 ITO 衬底快速移至加热台, 在 110 °C 下退火 9 min.

3) D_6 : WS-CuPc 薄膜没有做任何热处理.

器件的电流-电压-亮度特性用 Newport 1830 C 进行测量, Keithley Source 2410 做为直流电源. 电致发光光谱都是采用 SPEX Fluorolig-3 分光光度计进行测量得到的. 实验中所有测试均用未封装的器件在室温和空气环境下进行的.

3. 结果与讨论

3.1. WS-CuPc 旋涂转速对器件性能的影响

图 3 给出了器件 D_1, D_2, D_3, D_4 在 15 V 时的归一化电致发光 (EL) 光谱图. 可见, EL 峰值波长为

465 nm, 其发光来自 $\text{Be}(\text{PP})_2$ ^[25], 器件为标准的蓝光发射.

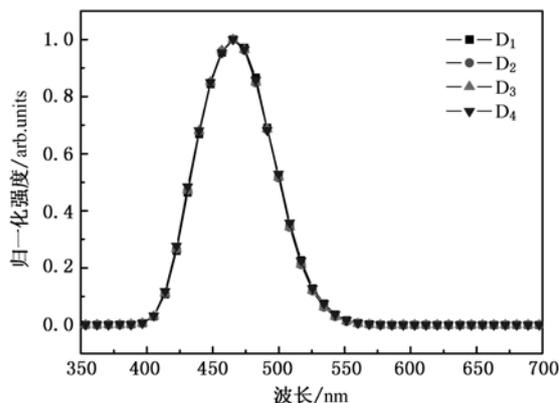


图 3 器件 D_1, D_2, D_3, D_4 在 15 V 时的归一化 EL 光谱图

图 4(a), (b) 和 (c) 分别给出了器件 D_1, D_2, D_3, D_4 的电流密度-电压 (J - V)、亮度-电压 (I - V) 和电流效率-电流密度 (η - J) 关系曲线. 可见, 加入空穴注入层后, 器件性能有了明显改善, 相同驱动电压下电流密度、发光亮度都得到一定程度提高. 在驱动电压为 15 V 时, 器件 D_2 亮度最大, 达到 3094 cd/m^2 , 与没有空穴注入层的器件 D_4 相比, 亮度提高了

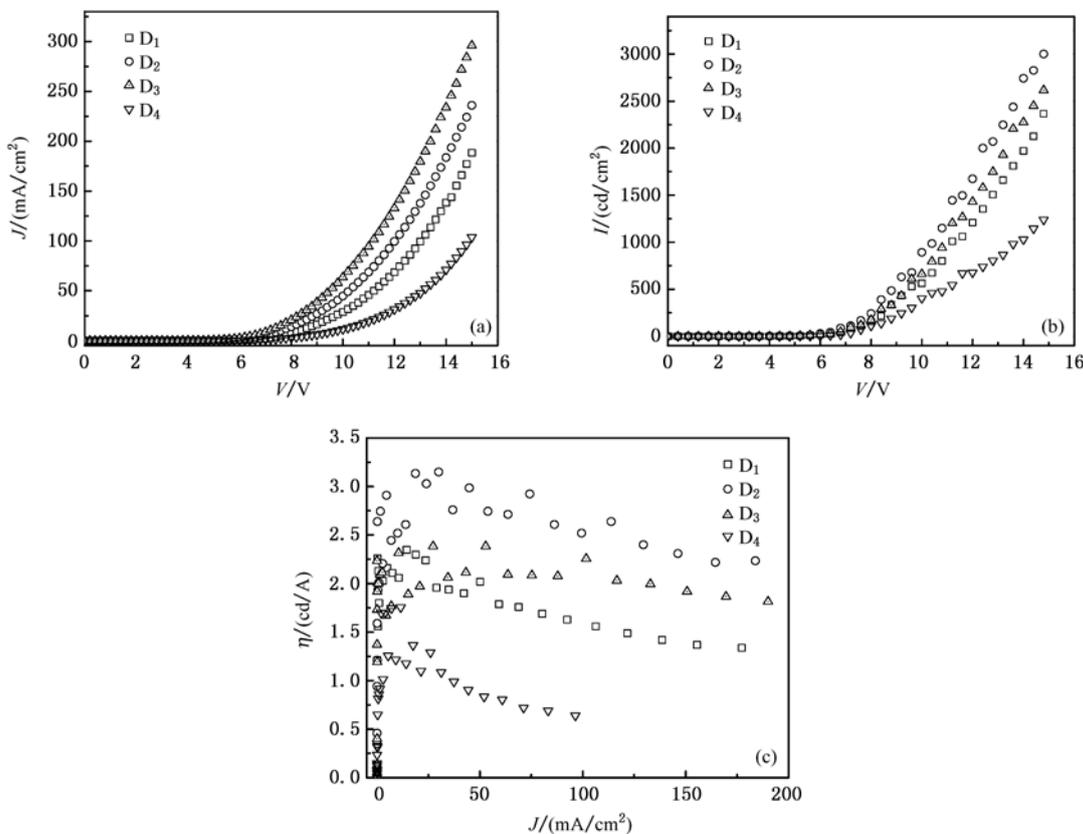


图 4 器件 D_1, D_2, D_3, D_4 的电流密度-电压(a)、亮度-电压(b)、电流效率-电流密度(c)曲线

2.3 倍多. 器件 D_2 电流效率最高, 约为 2.1 cd/A . 这是由于, WS-CuPc 层增加了空穴的注入, 平衡了载流子. 由图 2 可以看, WS-CuPc 的 HOMO 能级介于 ITO 功函数和 NPB 的 HOMO 能级之间, 可以有效降低器件中空穴注入势垒, 提高空穴注入效率, 使空穴比较容易注入到有机层中, 增加空穴与电子的复合概率, 有效改善器件发光性能.

从图 4 的三个图中可以看出, WS-CuPc 的旋涂转速, 也就是 WS-CuPc 的厚度对器件性能存在很大影响. WS-CuPc 层的厚度随着旋涂转速的增加而减小. 在相同驱动电压下, 电流密度随着旋涂转速的增加, 也就是随着 WS-CuPc 厚度的减小而增加, 而发光亮度却先增加后减小. 我们知道当 WS-CuPc/NPB 界面势垒确定时, 空穴注入与电场强度有关, 如果 WS-CuPc 层厚度大, 则场强小, 空穴注入效率低, 空穴注入数目小; 反之, 空穴注入效率高, 空穴注入数目大, 但在有机层内产生多余空穴, 形成过剩电流, 不利于激子复合率的提高. 由于 WS-CuPc 薄膜厚度与旋涂转速成反比, 因此 WS-CuPc 存在最佳旋涂转速. 当 WS-CuPc 旋涂转速 (2000 r/min) 比较低时, 形成的 WS-CuPc 薄膜比较厚约为 33 nm , 空

穴注入效率低. 当旋涂转速 (4500 r/min) 比较高时, 薄膜太薄, 厚度约为 12 nm , 在有机层中容易形成过剩电流, 并且不能有效阻挡 ITO 中化学组分向空穴传输层中扩散, 容易形成发光猝灭中心. 当 WS-CuPc 旋涂转速为 3000 r/min 时, 薄膜厚度约为 20 nm , 既能有效阻挡 ITO 中化学组分对空穴传输层 NPB 的退化效应, 又不至于因为薄膜太厚而影响空穴注入效率. 所以, 从实验中可得, 3000 r/min 为旋涂 WS-CuPc 的最佳转速, 器件性能最好.

3.2. WS-CuPc 退火方式对器件性能的影响

图 5(a), (b) 和 (c) 分别给出了 WS-CuPc 不同退火方式得到器件的 J - V , I - V 和 η - J 关系曲线. 可以看出, WS-CuPc 层采用新退火方式得到的器件 D_5 与利用常规退火方式得到的器件 D_2 、未进行退火的器件 D_6 相比, 在相同驱动电压下, 电流密度和发光亮度都得到提高, 15 V 时, 发光亮度达到 3810 cd/m^2 . 在这三个器件中, 器件 D_5 电流密度最高, 为 2.36 cd/A . 器件 D_2 与 D_6 相比, 相同驱动电压下, 电流密度相当, 但器件 D_2 发光亮度和电流效率都稍高于器件 D_6 . 可见, 器件 D_5 性能最好, 所以说新退火方式要优于传统退火方式和不退火处理.

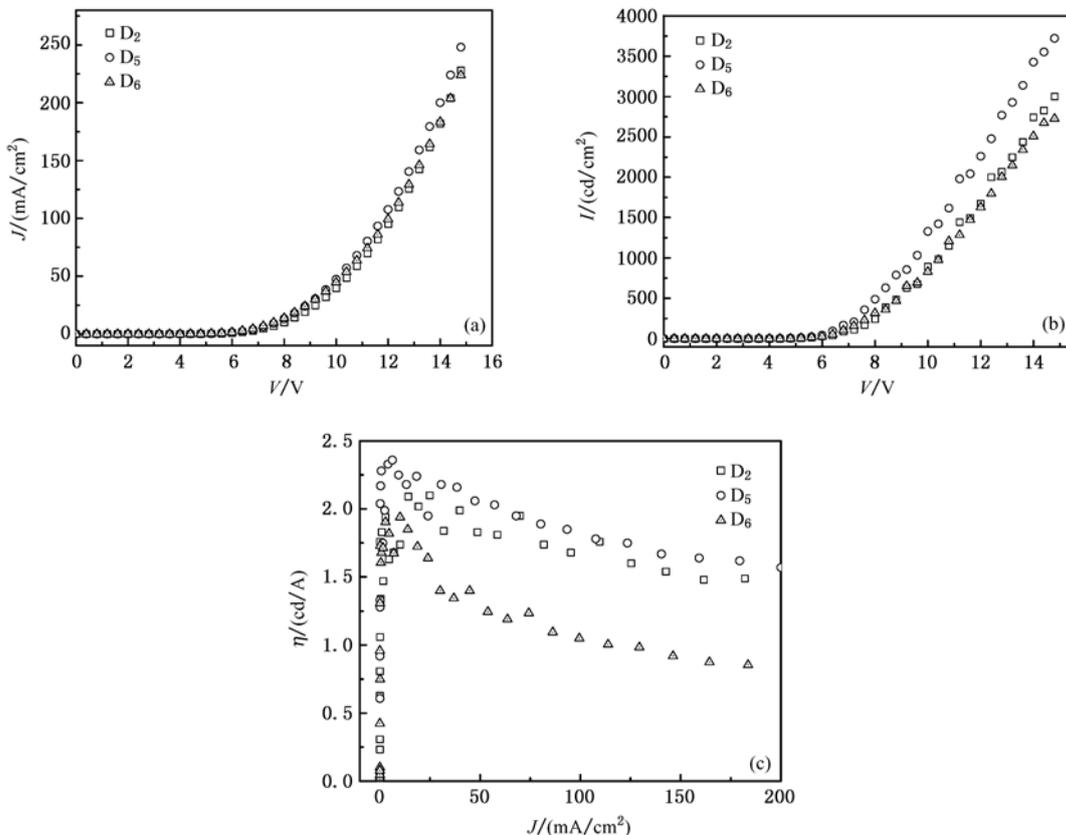


图 5 器件 D_2 , D_5 , D_6 的电流密度-电压 (a)、亮度-电压 (b)、电流效率-电流密度 (c) 曲线

为了更好的研究不同退火方式对器件性能的影响,我们分析了 ITO/WS-CuPc 薄膜不同退火方式情况下的原子力显微镜 (AFM) 图,如图 6 所示. 其中,图 6(a),(c)和(e)分别为器件 D_2, D_5, D_6 对应的 WS-CuPc 薄膜的平面 AFM 图,图 6(b),(d)和(f)分别为器件 D_2, D_5, D_6 对应的 WS-CuPc 薄膜的三维 AFM 图.从图 6(e),(f)中可以看出,没有退火的薄膜表面形成面积比较大的岛,薄膜均匀性比较差;采用传统退火方式的薄膜如图 6(a),(b),与未

退火薄膜相比,虽然薄膜表面形成岛的大小明显减小,但各个岛高低参差不齐;而采用新方法进行退火的薄膜,如图 6(c),(d)所示,岛的大小得到进一步减小,各个岛的高度基本一致,薄膜整体致密度得到提高,表面也比较平整.通过粗糙度分析报告可以得出,器件 D_2, D_5, D_6 对应的 WS-CuPc 层均方根粗糙度分别为 6.448,5.627,7.363 nm.我们可以发现,采用新退火方式后,WS-CuPc 薄膜表面粗糙度明显变小.这是由于没有经过退火的 WS-CuPc 薄

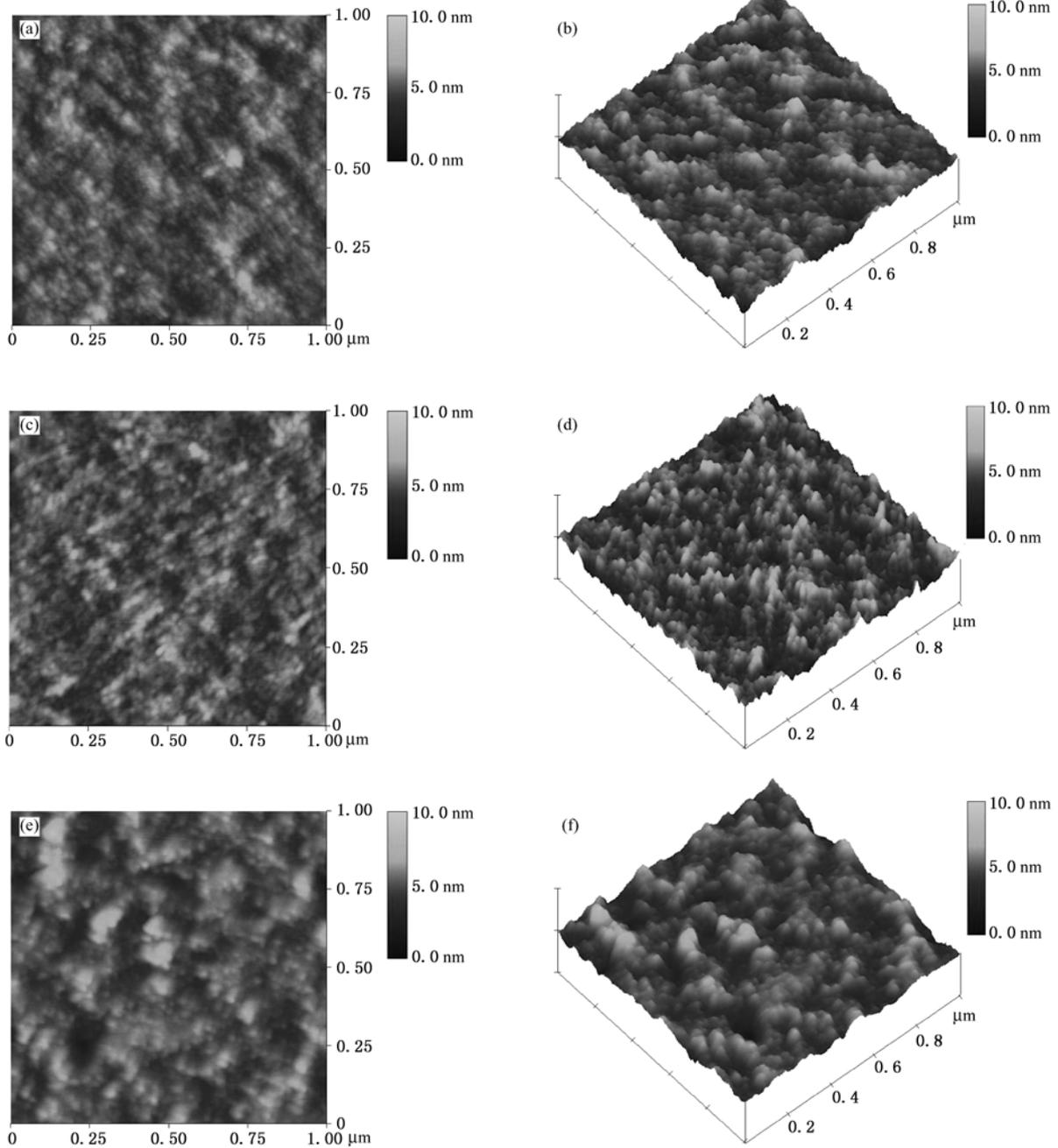


图 6 ITO/WS-CuPc 薄膜的平面和三维 AFM 扫描图 平面图:(a)传统方法退火;(c)新方法退火;(e)未退火.三维图:(b)传统方法退火;(d)新方法退火;(f)未退火

膜中存在水分,在水分缓慢自然蒸发的同时,薄膜逐渐固化,从而使薄膜平整性变差;采用传统退火方式的 WS-CuPc 薄膜在旋涂、退火的过程中,要经过从室温到 110 °C 的温度剧烈变化过程,水分突然快速蒸发,从而使薄膜平整度变差;而采用新退火方式的 WS-CuPc 薄膜在旋涂、退火的整个过程中,温度变化比较小,基本保持在一定温度范围内,没有经过温度的剧升过程,使水分以一定的速率均匀蒸发,从而形成一层较致密的薄膜.可见,不同退火方式对薄膜表面粗糙度有一定影响,采用新退火方式的薄膜表面形貌要比采用传统退火方式和未退火的薄膜表面形貌粗糙度小,使空穴注入更容易,从而提高了器件性能.

综上所述,发光性能最好的器件应是 WS-CuPc 旋涂转速为 3000 r/min, WS-CuPc 薄膜采用新退火

方式所得到的器件.

4. 结 论

采用 WS-CuPc 作为空穴注入层,通过 WS-CuPc 旋涂转速对蓝色 OLED 器件性能影响的研究,发现 WS-CuPc 存在最佳旋涂速率,旋涂转速过快或过慢都会使器件性能下降.当旋涂转速为 3000 r/min,所制备的器件性能比较好.另外,在 WS-CuPc 最佳旋涂转速的基础上,采用新退火方式得到的器件,与采用传统退火方式和未退火的器件相比,器件性能都得到了提高.通过 AFM 分析可以发现新的退火方式能使 WS-CuPc 薄膜粗糙度降低,更利于空穴的有效注入,从而提高了器件性能.

- [1] Chu T Y, Chen J F, Chen S Y, Chen C J, Chen C H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 053503
- [2] Zou J H, Lan L F, Xu R X, Yang W, Peng J B 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1275 (in Chinese) [邹建华、兰林锋、徐瑞霞、杨伟、彭俊彪 2010 物理学报 **59** 1275]
- [3] Chen F P, Xu B, Zhao Z J, Tian W J, Lu P 2010 *Chin. Phys. B* **19** 037801
- [4] Wang B Z, Zhang A Q, Wu H B, Yang W, Wen S S 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4240 (in Chinese) [王保争、张安琪、吴宏滨、杨伟、文尚胜 2010 物理学报 **59** 4240]
- [5] Liu S W, Huang C A, Lee J H, Yang K H, Chen C C, Chang Y 2004 *Thin Solid Films* **453-454** 312
- [6] Yan G, Zhao S L, Xu Z, Zhang F J, Kong C, Zhu H N, Song D D, Xu X R 2010 *Chin. Phys. B* **19** 037804
- [7] Joo C W, Jeon S O, Yook S K, Lee J Y 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 105115
- [8] Wei B, Liao Y J, Liu J Z, Lu L, Cao J, Wang J, Zhang J H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 037105
- [9] Wang J, Yu J S, Li L, Wang T, Yuan K, Jiang Y D 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 133308
- [10] Sedat N, Hilmi V D 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 151111
- [11] Li Y F, Li F, Zhang J H, Wang C L, Zhu S J, Yu H J, Wang Z H, Yang B 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 153305
- [12] Niu L B, Guan Y X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4931 (in Chinese) [牛连斌、关云霞 2009 物理学报 **58** 4931]
- [13] Lee J H, Lee J I, Lee J Y, Chu H Y 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 253304
- [14] Liu D A, Fina M, Guo J H, Chen X B, Liu G, Johnson S G, Mao S S 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 013110
- [15] Ou E C, Hu L B, Raymond G C R, Soo O K, Pan J S, Zheng Z, Park Y B, Hecht D, Irvin G, Drzica P, Gruner G 2009 *ACS Nano* **3** 2258
- [16] Zhang W, Yu J S, Huang J, Jiang Y D, Zhang Q, Cao K L 2010 *Chin. Phys. B* **19** 047802
- [17] Jin J K, Kwon S K, Kim Y H, Shin D C, You H, Jung H T 2009 *Macromolecules* **42** 6339
- [18] Zou Y, Deng Z B, Lv Z Y, Chen Z, Xu D H, Chen Y L, Yin Y H, Du H L, Wang Y S 2010 *J. Lumin.* **130** 959
- [19] Yang S Y, Du W S, Qi J R, Lou Z D 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3427 (in Chinese) [杨盛谊、杜文树、齐洁茹、姜志东 2009 物理学报 **58** 3427]
- [20] Kim J S, Cacialli F, Cola A, Gigli G, Cingolani R 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 19
- [21] Tadayyon S M, Grandin H M, Grifths K, Norton P R, Aziz H, Popovic Z D 2004 *Org. Electron.* **5** 157
- [22] Van Slyke S A, Chen C H, Tang C W 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 2160
- [23] Yamashita K, Mori T, Mizutani T, Miyazaki H, Takeda T 2000 *Thin Solid Films* **363** 33
- [24] Scott J C, Kaufman J H, Brock P J, DiPietro R, Salem J, Goitia J A 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 2745
- [25] Wang Y, Chang C P, Tian H 2002 *Dyes and Pigments* **54** 265

Influence of spin-coating rate and annealing method of water-soluble CuPc on blue organic light-emitting devices performance*

Gao Li-Yan Zhao Su-Ling[†] Xu Zheng Zhang Fu-Jun Sun Qin-Jun Zhang Tian-Hui Yan Guang Xu Xu-Rong

(*Institute of Optoelectronics Technology, Beijing Jiaotong University, Key Laboratory of Luminescence and Optical Information (Beijing Jiaotong University), Ministry of Education, Beijing 100044, China*)

(Received 24 June 2010; revised manuscript received 2 August 2010)

Abstract

Investigated in this work are the effects of the spin-coating rate of water-soluble copper phthalocyanine (WS-CuPc) and the annealing method of WS-CuPc films obtained at the optimal spin-coating rate on the performances of blue organic light-emitting devices (OLEDs). The OLEDs, each with a configuration of ITO/WS-CuPc/NPB/Be(PP)₂/LiF/Al, are fabricated by using WS-CuPc as hole injection layer, NPB as hole transport layer and Be(PP)₂ as emission layer separately. In our experiments, a new annealing method of WS-CuPc is used first for heating the ITO glass, and then for spin-coating the WS-CuPc. The performances of the device prepared with the new annealing method are compared with those of the devices prepared with the traditional annealing method or no annealing treatment. And the effects of different annealing treatments on the surface topography are analyzed by atomic force microscope (AFM). The experimental results demonstrate that there exists an optimal spin-coating rate of WS-CuPc, about 3000 r/min. Based on the optimal spin-coating rate of WS-CuPc, the roughness of the film prepared with the new annealing method is lowest and the performances of the device are best.

Keywords: water-soluble copper phthalocyanine, blue organic light-emitting devices, spin-coating rate, annealing method

PACS: 72.80.Le, 78.60.Fi

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10974013, 10774013 and 10804006), the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (Grant Nos. 20090009110027 and 20070004024), the Beijing Municipal Natural Science Foundation (Grant No. 1102028), the National Natural Science Funds for Distinguished Young Scholar (Grant No. 60825407), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2010CB327705), the Excellent Doctor's Science and Technology Innovation Foundation of China (Grant No. 141106522).

[†] Corresponding author. E-mail: slzhao@bjtu.edu.cn