

利用色彩转换法制备高色稳定性的柔性白色 有机电致发光器件*

吴晓明[†] 申利莹 华玉林 董木森 穆雪 白娟娟 毕文涛 杨小艳 印寿根

(天津理工大学材料科学与工程学院, 显示材料与光电器件教育部重点实验室, 天津市光电显示材料与器件重点实验室, 天津 300384)

(2011年10月24日收到; 2012年2月7日收到修改稿)

本文利用色转换方法, 将高效的蓝色柔性有机电致发光器件 (flexible organic light emitting devices, FOLEDs) 与色转换材料 (color conversion material, CCM) 相结合, 制备了柔性白色有机电致发光器件 (white organic light emitting devices, WOLEDs). 首先利用 2, 3, 5, 6-Tetrafluoro-7, 7, 8, 8-tetracyano-quinodimethane (F4-TCNQ) 和 4, 4', 4''-tris-(N-3-methylphenyl-N-phenylamino) triphenylamine (m-MTDATA) 组成的多量子阱 (multiple quantum well, MQW) 结构作为空穴注入层 (hole injection layer, HIL) 结合新型蓝光材料 N⁶, N⁶, N¹², N¹²-tetrap-tolylchrysene-6, 12-diamine (NCA) 制备出高效的蓝光 FOLEDs, 然后将其与色转换材料 4-(dicyanomethylene)-2-tert-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran (DCJTb) 结合, 通过沉积不同厚度的 CCM 来优化白光器件的发光光谱, 获得了色稳定性较高的白光. 实验结果表明: 在驱动电压为 7 V, DCJTb 的厚度为 120 nm 时得到较接近白光等能点的色坐标 (0.33, 0.27), 且当驱动电压由 6 V 升至 11 V 时, 器件的色坐标变化仅为 (± 0.02 , ± 0.02), 表现出高色稳定性.

关键词: 柔性白色有机电致发光器件, 色彩转换材料, 色稳定性

PACS: 85.60.Bt, 85.60.Jb

1 引言

有机电致发光器件 (organic light emitting devices, OLEDs) 以其高亮度、宽视角、低功耗、主动发光及发光颜色丰富等优点引起了人们的广泛关注^[1-3]. 其中白色有机发光器件 (white organic light emitting devices, WOLEDs) 因其在全彩色显示、液晶背光源和固态照明光源等方面的巨大应用潜力, 被认为是 21 世纪最具发展前景的高技术领域之一, 受到全球显示和照明产业界的普遍关注^[4-6]. 而 OLEDs 最为重要的优势之一是可实现柔性化^[7,8]. 因而, 开展柔性白色有机电致发光器件的研究具有重要意义. 目前, 实现 WOLEDs 主要利用单发光层结构^[9], 多层堆积结构^[10], 色转换

法^[11-15]等. 本论文利用色转换法将蓝色柔性有机电致发光器件 (flexible organic light emitting devices, FOLEDs) 与色彩转换材料 (color conversion material, CCM) 结合实现白光发射. 在此结构的器件中, 电致的蓝光器件所发射的蓝光一部分用来激发 CCM 而得到红光, 光致的红光和其余的蓝光混色后得到白光. 蓝光 OLED 器件是色彩转换法制备 WOLEDs 的核心, 其发光性能的优劣直接影响到 WOLEDs 的整体性能^[16,17]. 因此, 利用该方法实现白光的首要问题是得到一个高亮度、高效率的蓝光 OLEDs, 本文则利用 2, 3, 5, 6-Tetrafluoro-7, 7, 8, 8-tetracyano-quinodimethane (F4-TCNQ) 和 4,4', 4''-tris-(N-3-methylphenyl-N-phenylamino) triphenylamine (m-MTDATA) 组成的多量子阱 (multiple quantum well, MQW) 结构作为阳极注入层, 结合新

* 国家自然科学基金 (批准号: 60906022, 60876046), 天津市自然科学基金 (批准号: 10JCYBJC01100) 和天津市高等学校科技发展基金计划重点项目 (批准号: 2011ZD02) 资助的课题.

[†] E-mail: wxm@mail.nankai.edu.cn

型蓝光材料 N^6, N^6, N^{12}, N^{12} -tetrap-tolylchrysene-6, 12-diamine (NCA) 制备高效的蓝色 FOLEDs, 然后结合不同厚度的色转换材料 4-(dicyanomethylene)-2-tert-butyl-6-(1, 1, 7, 7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran (DCJTB) 来实现白光发射. 色转换材料 DCJTB 能够发生分子内电荷转移, 具有长波长的荧光发射, 是目前最为理想的红光染料之一, 已被广泛应用到掺杂型 OLEDs 中, 并有很多文献报道了关于 DCJTB 的电致发光性能^[18-21], 但对其光致发光特性少有报道. 通过调研发现, Yuan 等人^[22]曾把 DCJTB 分散到环氧树脂中, 然后将其旋涂到 ITO 玻璃的背面, 利用色转换法得到白光. 通过实验我们发现在 PET 柔性基板上利用真空蒸镀方法得到的色转换膜表面平滑致密, 而采用旋涂方法得到的色转换膜表面相对粗糙、不均匀, 且对柔性 PET 基板旋涂色转换膜时易损伤及污染 ITO, 这样也会大大影响器件的发光性能, 所以该方法在 PET 柔性基板上实现白光发射并不理想. 在本文中, 我们采用了真空热蒸镀的方法将红光材料 DCJTB 沉积在 ITO 柔性基板的背面, 形成薄膜质量较好的色转换膜 (color conversion film, CCF). 实验结果表明: DCJTB 的成膜性好, 制备工艺简单, 且与蓝光 FOLEDs 结合能够实现高色稳定性的白光发射.

2 实验

本文首先制备了四种基于不同阳极注入层的

蓝光 FOLEDs: 无量子阱结构的参考器件, 具有单量子阱结构 (single quantum well, SQW)、双量子阱结构 (double quantum well, DQW) 和三量子阱结构 (triplet quantum well, TQW) 的器件. 上述器件均制备在 ITO 面电阻为 $80 \Omega/\text{sq}$ 的 PET 柔性基板上, 依次用去离子水、无水乙醇、异丙醇超声 10 min 清洗 ITO 基板以去除表面颗粒及有机成分. FOLEDs 的结构如下所示:

$$\text{ITO}/[\text{F4-TCNQ}(x \text{ nm})/\text{m-MTDATA}(y \text{ nm})]_n / \text{NPB}/\text{NCA}/\text{Bphen}/\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{Al}.$$

其中, 阳极注入层的量子阱结构由相互交替的 F4-TCNQ 和 m-MTDATA 构成. 保持 F4-TCNQ 和 m-MTDATA 的总厚度不变, F4-TCNQ 的厚度分别为 $x = 1.5 \text{ nm}, 1.0 \text{ nm}$ 和 0.5 nm , 所对应的 m-MTDATA 的厚度分别为 $y = 30 \text{ nm}, 15 \text{ nm}$ 和 10 nm . 在上述所有的器件中, N, N'-bis (naphthalene-1-yl)-N, N'-bis (phenyl)-benzidine (NPB), NCA 和 4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline (BPhen) 分别用作空穴传输层 (hole transport layer, HTL), 发光层 (emitting layer, EML) 和电子传输层 (electron transport layer, ETL). NPB, NCA 和 Bphen 的厚度优化为 $10 \text{ nm}, 20 \text{ nm}$ 和 20 nm , Cs_2CO_3 (1 nm)/Al (160 nm) 作为复合阴极. 在蓝光 FOLEDs 的背面利用真空热蒸镀的方法沉积不同厚度的色转换材料 DCJTB ($80 \text{ nm}, 100 \text{ nm}, 120 \text{ nm}$ 和 150 nm), 将其与蓝光 FOLEDs 相结合以获得白光发射. 图 1 为蓝光材料 NCA 和色转换材料 DCJTB 的化学结构式.

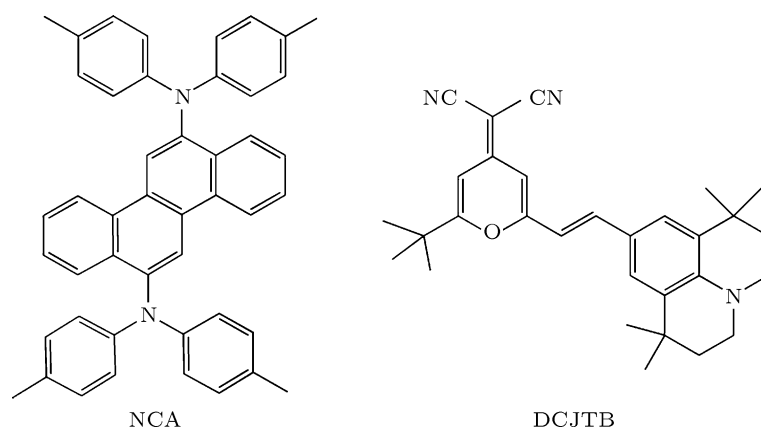


图 1 NCA 和 DCJTB 的化学结构式

以上所有各层是根据器件结构按顺序蒸镀在预先清洗好的 ITO 柔性基板上, 蒸镀设备为集成于 M. Braun 20G 型惰性气体手套箱中的 BOC Edwards Auto 500 真空热蒸镀系统, 并且在整个 OLED 器件制备过程中, 腔室真空度保持在 8.0×10^{-5} Pa 以下. 各层的沉积速率和厚度是通过石英晶体振荡器来监测的, 其中 F4-TCNQ 和 Cs_2CO_3 缓冲层的沉积速率为 0.05 nm/s, 其他有机层为 0.1—0.2 nm/s, Al 阴极为 0.3 nm/s. 器件的亮度-电压-电流密度 (brightness-voltage-current density, $B-V-J$) 特性曲线是通过光谱扫描分光计 PR650 与可编程电压-电流源 Keithley 2400 组成的测试系统同时测得的. DCJTb 的吸收光谱和光致光谱分别是通过紫外-可见-近红外分光光度计 Hitachi U-4100 和荧光分光光度计 Hitachi F-4500 来测量的. 所有的测试均是在净化室环境下完成的.

3 结果和讨论

图 2 为不同量子阱数目的蓝光 FOLEDs 的亮度-电压-电流密度 ($B-V-J$) 特性曲线. 如图所示, 在相同的驱动电压下, 具有 QW 结构的蓝色 FOLEDs 的亮度比没有 QW 结构的参考器件 ($n = 0$) 要高. 例如, 在驱动电压为 10 V 时, SQW, DQW 和 TQW 器件的亮度分别是 2301 cd/m^2 , 3447 cd/m^2 和 2539 cd/m^2 , 而没有 QW 的参考器件的亮度是 1443 cd/m^2 . 并且我们得到当量子阱个数为 2, 驱动电压为 12 V 时蓝光 FOLEDs 达到最大亮度 9450 cd/m^2 .

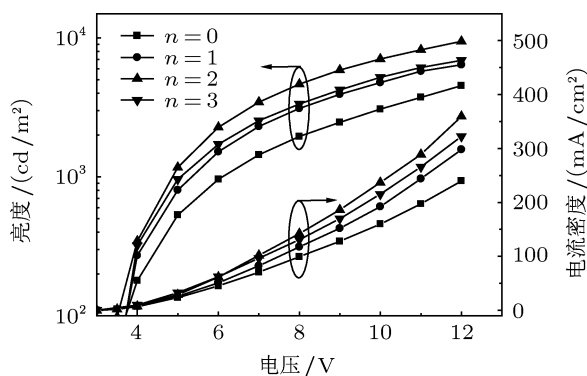


图 2 不同量子阱个数的蓝光 FOLEDs 的亮度-电压-电流密度特性曲线

从图 2 我们也可以得到有 QW 器件比参考器件的电流密度高且当量子阱个数为 2 时器件的电

流密度最大. 对于具有 QW 结构的器件, 超薄的 F4-TCNQ 层可以与 ITO 和 m-MTDATA 形成界面偶极作用^[23], 会使电极与有机层之间的势垒降低, 进而增加空穴注入的数量, 故 SQW 器件的电流密度比参考器件的高. 除了界面偶极作用之外, 对于 DQW 器件, 超薄的 F4-TCNQ 很容易和 m-MTDATA 形成界面掺杂效应^[24], 电子从 m-MTDATA 的最高分子占有轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 跃迁到 F4-TCNQ 的最低未占有分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO), 进而形成电荷转移复合物 $\text{F4-TCNQ}^- : \text{m-MTDATA}^+$. 该电荷转移复合物导致在 m-MTDATA 层自由电荷的增加, 进而改进了空穴注入层的电导率. 而对于 TQW 器件, 由于 F4-TCNQ 和 m-MTDATA 之间的界面偶极效应和界面掺杂效应导致电流密度会增加. 然而, 随着 QW 数目的增加, 过多的界面会限制空穴的注入和传输^[25]. 所以相比 DQW 结构的器件, 具有 TQW 的 FOLEDs 亮度和电流密度都有所降低, 如图 2 所示. 由以上分析我们可得: 在四种类型的柔性器件中, 量子阱数目为 2 时, 器件的电致发光性能最优.

图 3 为不同量子阱个数的蓝光器件电流效率-电流密度特性曲线. 在相同的电流密度下, 相比其他的器件, DQW 器件获得了更高的亮度, 所以其效率更高. 在电流密度为 1.96 mA/cm^2 时 DQW 器件达到最大电流效率 5.0 cd/A , 是没有 QW 器件的 1.97 倍 (在电流密度为 7.05 mA/cm^2 达到最大电流效率是 2.54 cd/A).

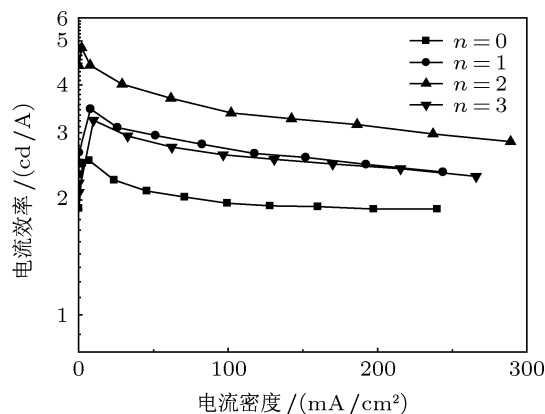


图 3 不同量子阱个数的蓝色 FOLEDs 的电流效率-电流密度特性曲线

通过使用这种新型的量子阱结构作为阳极注入层, FOLEDs 的空穴注入和传输能力可以得到提高, 进而增加空穴和电子的复合概率, 最终提高

柔性器件的亮度和效率. 且实验结果表明: 由 F4-TCNQ 和 m-MTDATA 组成的双量子阱结构的蓝光 FOLEDs 具有最佳的发光性能.

下面我们基于以上最优的蓝光 FOLEDs 结合色转换材料 DCJTB 来制备白光器件.

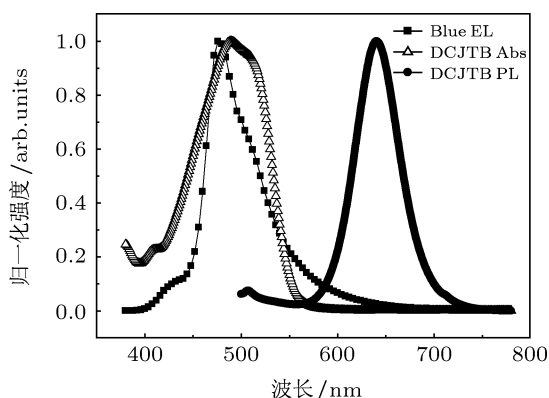


图 4 蓝光 FOLEDs 的归一化电致发光光谱, DCJTB 的归一化吸收光谱和光致发光光谱

图 4 为蓝光 FOLEDs 的归一化电致发光光谱, DCJTB 的归一化吸收光谱和光致发光光谱. 从光谱图可以看出: 色转换材料 DCJTB 在 380 nm 到 580 nm 的光谱范围内有较强的吸收, 其与蓝光材料 NCA 的发射光谱 (发光峰 476 nm) 有很好的重叠, 表明 DCJTB 能够很好的吸收蓝光从而激发出其本征光谱. 即 DCJTB 可以吸收从蓝光层 NCA 所发射的部分蓝光使其产生发光峰为 640 nm 的红光. 因此, 白光发射是通过色转换材料 DCJTB 吸收 NCA 所发射的部分蓝光后转换出光致的红光和透过转换膜的剩余蓝光混合而实现的. 此外, 在蓝光的电致光谱上, 我们还发现在 430 nm 附近有一个小峰, 这是由于制成量子阱结构后再蒸镀空穴传输层 NPB 且本实验蒸镀的 NPB 较薄为 10 nm, 这样会导致少量的电子注入到 NPB 中进而与空穴结合发出蓝光, 故其为 NPB 的发光峰.

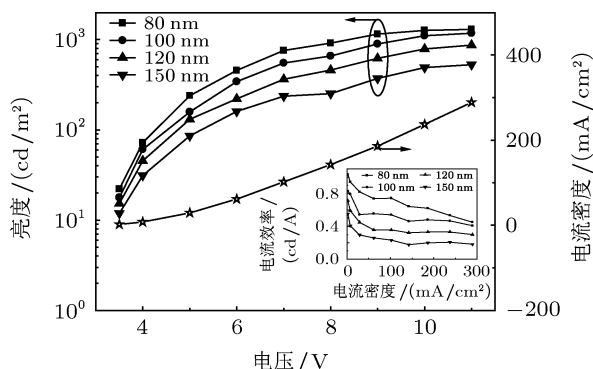


图 5 柔性 WOLEDs 的亮度-电压-电流密度特性曲线 (插图为柔性 WOLEDs 的电流效率-电流密度特性曲线)

由图 5 柔性 WOLEDs 的亮度-电压-电流密度及电流效率-电流密度特性曲线可知, 随着色转换膜厚度的增加, 柔性 WOLEDs 的亮度和效率都在降低, 这是由于随着厚度的增加, 会有更多的蓝光被色转换膜吸收进而减弱了其透过率, 这样整个器件的亮度就会相应的降低. 在相同的电流密度下, 亮度降低则效率也会相应的降低. 白光器件的发光亮度与效率相比蓝光器件有较大的衰减, 这与色转换材料 DCJTB 的光致转换效率不高有很大关系, 且 CCF 形成的膜较为致密, 导致器件整体的透光率不高. 例如, 当色转换材料 DCJTB 的厚度为 120 nm 时, 柔性 WOLEDs 在驱动电压为 11 V 时的亮度为 870 cd/m², 电流密度在 2.15 mA/cm² 时获得最大电流效率 0.7 cd/A.

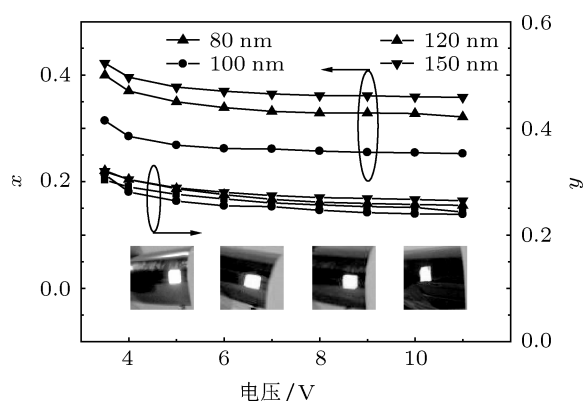


图 6 不同驱动电压下柔性 WOLEDs 的色坐标图 (插图为不同 DCJTB 厚度白光器件的照片)

图 6 为不同驱动电压下柔性 WOLEDs 的色坐标图. 实验结果表明: 在驱动电压为 7 V, DCJTB 的厚度为 120 nm 时得到较接近白光等能点的色坐标 (0.33, 0.27), 且当驱动电压由 6 V 升至 11 V 时, 器件的色坐标变化仅为 ($\pm 0.02, \pm 0.02$), 表现出良好的色稳定性. 虽然本论文得到的柔性 WOLEDs 的亮度和效率较低, 但是本论文证实利用色转换的方法来实现色稳定的柔性 WOLEDs 具有可行性. 若将此蓝光 FOLEDs 匹配更高效的 CCM 将会有效地提高柔性 WOLEDs 的发光性能. 图 5 中的插图是在驱动电压为 7 V 时, 在蓝光 FOLEDs 背面蒸镀不同厚度的色转换材料 DCJTB 得到的白光照片.

4 结论

综上所述, 本文首次在 FOLEDs 中利用色彩转换的方法, 获得色稳定性较高的柔性 WOLEDs.

我们首先利用 F4-TCNQ/m-MTDATA 组成的新型量子阱结构作为阳极注入层制备了高性能的蓝光 FOLED 器件. 通过优化得到量子阱个数为 2 时器件的光电性能最佳 (最大亮度为 9450 cd/m^2 , 最大电流效率 5.0 cd/A). 然后将具有最优结构的蓝光 FOLEDs 与色转换材料 DCJTB 结合实现了高色稳定性的白光发射. 实验结果表明: 在驱动电压

为 7 V, 色转换材料 DCJTB 的厚度为 120 nm 时得到较接近白光等能点的色坐标 (0.33, 0.27), 且当驱动电压由 6 V 升至 11 V 时, 器件的色坐标变化仅为 ($\pm 0.02, \pm 0.02$), 表现出较好的色稳定性. 本工作为利用色转换法制备高色稳定性的柔性 WOLEDs 提供了有价值的参考.

- [1] Tang C W, Vanslyke S A 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913
- [2] Kulkarni A P, Kong X X, Jenekhe S A 2006 *Adv. Funct. Mater.* **16** 1057
- [3] Cao J, Liu X, Zhang X B, Wei F X, Zhu W Q, Jiang X Y, Zhang Z L, Xu S H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1088 (in Chinese) [曹进, 刘向, 张晓波, 委福祥, 朱文清, 蒋雪茵, 张志林, 许少鸿 2007 物理学报 **56** 1088]
- [4] Xiong Y, Xu W, Li C, Liang B, Zhao L, Peng J B, Cao Y, Wang J 2008 *Org. Electron.* **9** 533
- [5] Ma J, Piao X C, Liu J, Zhang L T, Zhang T Y, Liu M, Li T, Xie W F, Cui H N 2011 *Org. Electron.* **12** 923
- [6] Wang X P, Mi B X, Gao Z Q, Guo Q, Huang W 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 087808 (in Chinese) [王旭鹏, 密保秀, 高志强, 郭晴, 黄维 2011 物理学报 **60** 087808]
- [7] Logothetidis S 2008 *Mater. Sci. Eng. B* **152** 96
- [8] Park J S, Kim T W, Stryakhilev D, Lee J S, An S G, Pyo Y S, Lee D B, Mo Y G, Jin D U, Chung H K 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 013503
- [9] Tsuboi T J 2010 *J. Non-cryst. Solids.* **356** 1919
- [10] Wang Y, Hua Y L, Wu X M, Zhang L J, Hou Q C, Liu Q 2008 *Org. Electron.* **9** 273
- [11] Benjamin C, Krummacher, Vi-En C, Mathew K, Mathai, Stelios A, Choulis, Franky S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 113506
- [12] Li C, Kimura H, Saito T, Sakurai K, Wei B, Ichikawa M, Taniguchi Y 2007 *Opt. Express* **15** 14422
- [13] Ji W Y, Zhang L T, Gao R X, Zhang L M, Xie W F, Zhang H Z, Li B 2008 *Opt. Express* **16** 15489
- [14] Chen S M, Kwok H S 2011 *Org. Electron.* **12** 677
- [15] Zhu W Q, Wang Q, Li B, Zhang X W, Lu L, Wei B, Zhang J H, Li C 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 205102
- [16] Chen S, Li X, Huang W 2008 *Org. Electron.* **9** 1112
- [17] Wang J, Zhao Y, Xie W F, Duan Y, Chen P, Liu S Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 107203 (in Chinese) [汪洋, 赵毅, 谢文法, 段羽, 陈平, 刘式塘 2011 物理学报 **60** 107203]
- [18] Zheng T H, Choy W C H 2010 *Thin Solid Films* **519** 872
- [19] Zhang Z Q, Wang Q, Dai Y F, Liu Y P, Wang L X, Ma D G 2009 *Org. Electron.* **10** 491
- [20] Li T L, Li W L, Li X, Chu B, Su Z S, Han L L, Chen Y R, Hu Z Z, Zhang Z Q 2010 *J. Lumin.* **130** 1676
- [21] Xu D H, Li X, Ju H L, Zhu Y H, Deng Z B 2011 *Displays* **32** 92
- [22] Yuan Y B, Li S, Wang Z, Xu H T, Zhou X 2009 *Opt. Express* **17** 1577
- [23] Baek S H, Kim C U, Choo D C, Kim T W, Park J H, Seo J H, Kim Y K 2009 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **498** 258
- [24] Wang L, Xu W, Luo Y, Yuan J W, Ding Y C 2011 *Displays* **32** 45
- [25] Zhu H N, Xu Z, Zhao S L, Zhang F J, Kong C, Yan G, Gong W 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8093 (in Chinese) [朱海娜, 徐征, 赵雯玲, 张福俊, 孔超, 闫光, 龚伟 2010 物理学报 **59** 8093]

Highly color-stability flexible white organic light-emitting devices fabricated by color conversion method*

Wu Xiao-Ming[†] Shen Li-Ying Hua Yu-Lin Dong Mu-Sen Mu Xue Bai Juan-Juan
Bi Wen-Tao Yang Xiao-Yan Yin Shou-Gen

(School of Materials Science and Engineering, Tianjin University of Technology, Key Laboratory of Display Materials and Photoelectric devices
(Ministry of Education), Tianjin Key Laboratory of Photoelectric Materials and devices, Tianjin 300384, China)

(Received 24 October 2011; revised manuscript received 7 February 2012)

Abstract

We demonstrate flexible white organic light-emitting diode (WOLED) with high color stability, which combines vacuum deposited blue flexible organic light-emitting diode (FOLED) with red surface color conversion material (CCM). Firstly, we utilize the novel multiple quantum well (MQW), which consists of the alternate layers of 2, 3, 5, 6-Tetrafluoro-7, 7, 8, 8-tetracyano-quinodimethane (F4-TCNQ) and 4, 4', 4''-tris-(N-3-methylphenyl-N-phenylamino) triphenyl-amine (m-MTDATA) as hole injection layer (HIL), through combining a new blue emitting material of N⁶, N⁶, N¹², N¹²-tetrap-tolylchrysene-6, 12-diamine (NCA), to fabricate highly efficient blue FOLED. Then, the CCM of 4-(dicyanomethylene)-2-tert-butyl-6-(1, 1, 7, 7-tetramethyljul-oli-dyl-9-en-yl)-4H-pyran (DCJTb) is deposited on the outside of the ITO flexible substrate. Finally, the thickness of the color conversion film (CCF) is optimized to improve the color purity of flexible WOLED. The results demonstrate that at a driving voltage of 7 V, the CIE coordinates of (0.33, 0.27) which are very close to the white equal-energy area are obtained with the thickness of DCJTb of 120 nm. Moreover, the CIE coordinate migrations of the flexible WOLED are less than (± 0.02 , ± 0.02) in a wide range of driving voltages (from 6 V to 11 V) for the device, indicating the flexible WOLED has excellent color stability.

Keywords: flexible white organic light-emitting devices, color conversion material, color stability

PACS: 85.60.Bt, 85.60.Jb

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60906022, 60876046), the Natural Science Foundation of Tianjin, China (Grant No. 10JCYBJC01100), and the Scientific Developing Foundation of Tianjin Education Commission (Grant No. 2011ZD02).

[†] E-mail: wxm@mail.nankai.edu.cn