

文章编号: 0253-2239(2007)08-1455-5

基于新型空穴传输材料的有机电致发光器件的研究*

娄双玲 于军胜 黎威志 李青 王军 蒋亚东**

(电子科技大学光电信息学院电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

摘要: 利用真空蒸镀方法以 N^2, N^7 -二(间甲苯胺基)- N^2, N^7 -二苯基-2,7-二胺基-9,9-二甲基芴[2,7-bis(p-methoxyphenyl-m'-tolylamino)-9,9-dimethylfluorene, TPF-OMe] 为空穴传输层、8-羟基喹啉铝 [tris(8-hydroxyquinolino)aluminum, Alq₃] 作为发光层及电子传输层, 制备了双层器件。与制作的典型双层结构 N, N' -二苯基- N, N' -二(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺[N, N' -biphenyl- N, N' -bis-(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine, TPD/Alq₃] 器件相比, 电流密度较大, 发光效率低, 发光谱峰为 516 nm, 色坐标为 (0.30, 0.53), 为 Alq₃ 材料发光。以 TPF-OMe 为发光层兼空穴传输层, 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline, bathocuproine 或 BCP) 为空穴阻挡层, Alq₃ 为电子传输层, 制作三层有机电致发光器件。结果表明, 光谱峰值在 414 nm, 色坐标为 (0.20, 0.24), 为蓝色光, 是 TPF-OMe 材料本身发光, 器件在 15 V 电压下电流密度为 1137 mA/cm², 亮度为 900 cd/m², 在 3 V 偏压下有最大流明效率, 为 0.11 lm/W。基于 TPF-OMe 材料的器件的击穿温度比基于 TPD 材料的器件高近 20 °C, 原因可能在于 TPF-OMe 材料比 TPD 材料高 19 °C 的玻璃化转变温度(T_g)。

关键词: 光学材料; 有机电致发光器件; 新型空穴传输材料; 真空蒸镀; 蓝光

中图分类号: TN873.3 文献标识码: A

Organic Light-Emitting Devices Based on Novel Hole Transport Layer

Lou Shuangling Yu Junsheng Li Weizhi Li Qing Wang Jun Jiang Yadong

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054)

Abstract: Double-layer organic light-emitting devices were fabricated by conventional vacuum deposition method using 2,7-bis(p-methoxyphenyl-m'-tolylamino)-9,9-dimethylfluorene (TPF-OMe) and N, N' -biphenyl- N, N' -bis-(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD) as hole transport layer (HTL), respectively, and tris(8-hydroxyquinolino) aluminum (Alq₃) as electron transport and light emitting layer (ETL and EML). The devices consisting of TPF-OMe as HTL show higher current density but lower luminous efficiency, and a green-blue emission at 516 nm, CIE (0.30, 0.53), which is Alq₃ electroluminescence spectrum. The devices with the structure of ITO/TPF-OMe (40 nm)/2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (bathocuproine or BCP) (5 nm)/Alq₃ (35nm)/Mg:Ag (300 nm) was also fabricated, which showed blue light emission of TPF-OMe at the peak of 414 nm, CIE coordinates of (0.20, 0.24), current density of 1137 mA/cm² and luminance of 900 cd/m² at 15 V, the maximum luminous efficiency 0.11 lm/W at 3 V. Also, the devices based on TPF-OMe has 20 °C higher thermal stability compared with that using TPD as HTL, which may be caused by the 19 °C higher glass-transition temperature (T_g) of TPF-OMe than TPD material.

Key words: optical materials; organic light-emitting device; novel hole transport material; vacuum deposition; blue emission

* 部级项目和“电子科技大学中青年学术带头人”资助项目。

作者简介: 娄双玲(1979-), 女, 吉林人, 博士研究生, 主要从事有机光电子器件方面的研究。E-mail: shllou@uestc.edu.cn

导师简介: 于军胜(1970-), 男, 山东莱阳人, 教授, 主要从事有机光电子器件及技术等方面的研究。

E-mail: jsyu@uestc.edu.cn

** 通信联系人。ydjiang@uestc.edu.cn

收稿日期: 2006-09-22; 收到修改稿日期: 2007-03-15

1 引 言

有机电致发光器件 (Organic light-emitting diodes, OLEDs) 与其他发光器件相比, 具有更薄更轻、主动发光、无视角问题、高清晰、高亮度、响应快速、能耗低和耐温范围广等特点, 被业界认为是最理想和最具发展前景的下一代显示技术。为了使其尽快地实现彩色化、产业化, 在载流子传输材料、发光材料和器件制备工艺^[1~4]等方面的研究工作始终不断地向前推进。近几年来, 各种新型有机功能材料不断涌现。其中, 以提高器件性能为目标开发的小分子载流子传输材料占有很大的比重。从电荷注入和能量匹配的角度考虑, 要求有机电致发光器件中载流子传输层与电极界面形成的势垒尽量小。因为势垒越小, 载流子的注入就更为容易, 器件的稳定性能也越高; 理想的小分子载流子传输材料应具有高的热稳定性、与电极间的势垒小、能真空蒸镀形成无针孔的均匀致密薄膜的性能。研究发现, 三苯胺衍生物作为空穴传输材料在很大程度上提高了电致发光效率和器件工作稳定性^[5,6]。其中 N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺 [N,N'-biphenyl-N,N'-bis-(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine, TPD] 的空穴迁移率在 $10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 数量级^[7], 易真空热蒸发成膜, 是目前常用的空穴传输材料之一。但其玻璃转化温度 T_g 仅为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[7], 严重地影响有机电致发光器件的发光性能。因此, 研究具有高 T_g 的新型空穴传输材料, 对于提高器件的性能和效率, 将具有重要意义。

N^2, N^7 -二(间甲苯氨基)- N^2, N^7 -二苯基-2,7-二胺基-9,9-二甲基芴 [2,7-bis(p-methoxyphenyl-m'-tolylamino)-9,9-dimethylfluorene, TPF-OMe] 是 TPD 材料的一种衍生物。针对其在电致发光器件的性能方面进行了系统性研究。首先, 以其作为空穴传输层 (Hole transport layer, HTL), 8-羟基喹啉铝 [tris(8-hydroxyquinolinato) aluminum, Alq_3] 金属配位化合物作为绿色发光材料兼电子传输材料, 制备了双层结构有机电致发光器件, 称为器件 A。为了比较, 考察了相同制备工艺制作的以 TPD 为 HTL 的双层器件, 研究器件的发光性能, 称为器件 B。并以 TPF-OMe 为发光层, 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲罗啉 [2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline, bathocuproine 或 BCP] 为空穴阻挡层, Alq_3 为电子传输层制作了三层结构的 OLED 器件, 并探讨了器件的发光性能。最后, 对器件的耐温性能进行了表征和分析。

2 实 验

实验使用的氧化铟锡 (Indium tin oxide, ITO) 玻璃基片购于深圳南玻集团, 其方块电阻为 15Ω 。使用洗涤剂、去离子水、乙醇、丙酮分别对 ITO 基片进行超声清洗各 30 min, 用氮气吹干后, 放入预处理室进行氧等离子轰击处理, 达到提高 ITO 的氧含量, 增加 ITO 功函数的目的, 进而提高 ITO 的空穴注入能力^[8,9], 提高器件性能。薄膜器件制备使用沈阳超高真空技术研究所研制的 OLED-V 型有机多功能成膜设备, 用石英晶体振荡器原位 (in situ) 监控成膜的速率和厚度。所用有机材料的分子结构如图 1 所示。双层器件结构为 ITO/HTL (40 nm)/ Alq_3 (40 nm)/Mg:Ag (300 nm), 用 TPD、TPF-OMe 材料分别作为 HTL, 相应标识为器件 A、B; 三层器件结构为: ITO/TPF-OMe (40 nm)/BCP (5 nm)/ Alq_3 (35 nm)/Mg:Ag (300 nm) 标识为器件 C。在真空度为 $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 条件下, 依次蒸镀有机层, 蒸发速率控制在 $(1 \sim 2) \times 10^{-10} \text{ m/s}$ 。有机层蒸镀完毕后, 在真空气氛下, 将基片移入金属腔, 在真空度为 $3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 条件下, 蒸镀 300 nm 厚的 Mg:Ag (比例为 10:1) 合金作为阴极, 蒸发速率约为 $11 \times 10^{-10} \text{ m/s}$ 。所有器件有效发光面积均为 0.30 cm^2 。在大气环境及室温条件下采用 KETHLEY-4200 和 ST-86LA 屏幕亮度计测试了未封装器件的电流密度-电压-亮度 (J-V-L) 性能, 驱动电压变化范围为 $0 \sim 15 \text{ V}$ 。将器件放置在高低温实验箱内, 每隔 $10 \text{ }^\circ\text{C}$ 升温一次, 稳定时间为 15 min, 测试器件的电流密度-电压曲线, 考察器件失效时的温度。

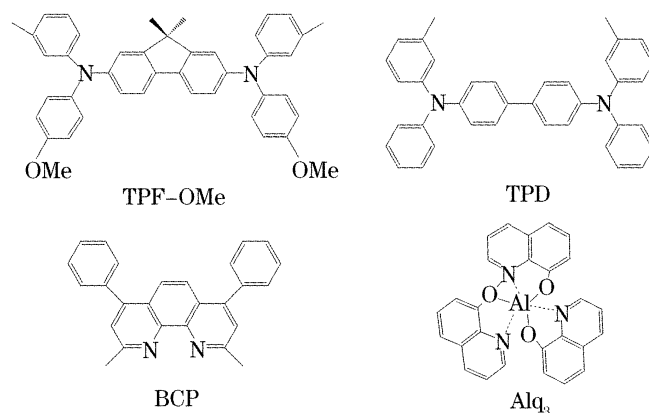


图 1 TPF-OMe、TPD、BCP、 Alq_3 的分子结构
Fig. 1 Molecular structures of TPF-OMe, TPD, BCP and Alq_3

3 结果与讨论

3.1 器件电流密度-电压-亮度特性的表征

器件的电流密度-电压-亮度 (J-V-L) 曲线如图 2

所示。从图 2(a)的 J - V 曲线可以看出,三个器件均随着驱动电压的增大,电流密度增大。并且在高的电场强度范围,电流密度与驱动电压呈指数关系,为典型的二极管特性。在驱动电压相同的情况下,器件 B 的电流密度最大,而器件 A 的最小;在 15 V 电压下,器件 A 的电流密度为 1020 mA/cm^2 ,器件 B 的电流密度达到 1442 mA/cm^2 ,而器件 C 的电流密度为 1137 mA/cm^2 。图 2(b)的 L - V 曲线中可以看

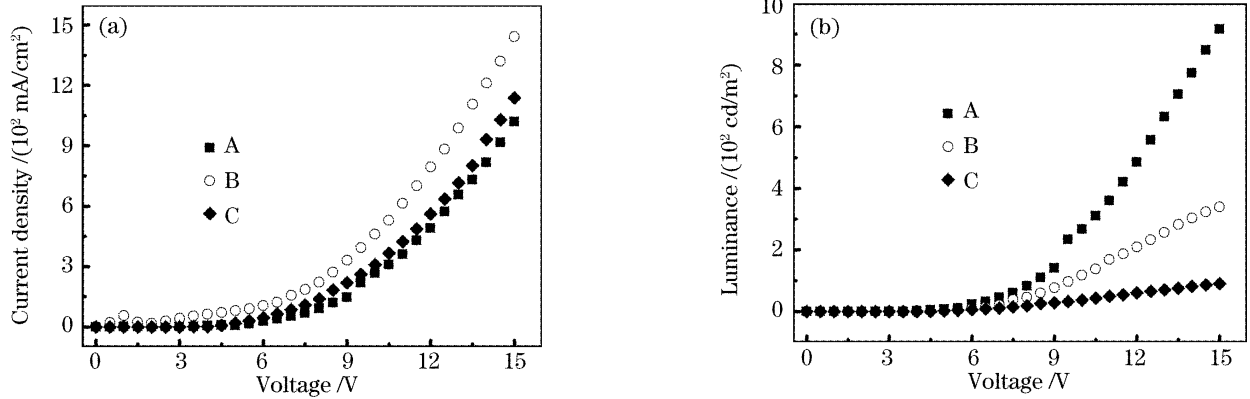


图 2 器件电流密度-电压(J - V) (a),亮度-电压(L - V) (b)的关系图

Fig. 2 Current density-voltage (J - V) (a), luminance-voltage (L - V) (b) curves of devices

研究结果表明,TPF-OMe 的氧化势能(Highest occupied molecular orbital,HOMO)比 TPD 低 0.3 V,在相同电场强度下的空穴迁移率是 TPD 的 4 倍^[7]。从能级匹配和玻璃化温度方面,TPF-OMe 均显示出比 TPD 具有更优良的空穴传输性能。TPF-OMe 的氧化势能低,使得空穴较容易注入,提高了 ITO 与 HTL 之间的空穴注入能力。其空穴迁移率高,使得器件 B 电流密度明显高于器件 A。在器件 C 中,为了降低或限制空穴向 Alq_3 层的大量注入,采用 BCP 作为空穴阻挡层,由于其 HOMO 能级为 6.4 eV,与 TPF-OMe 之间形成 1.2 eV 的高势垒(如图 3 所示),空穴不能穿越,被阻挡在 TPF-OMe 层内或与 BCP 层的界面处,从而降低了器件电流密度。

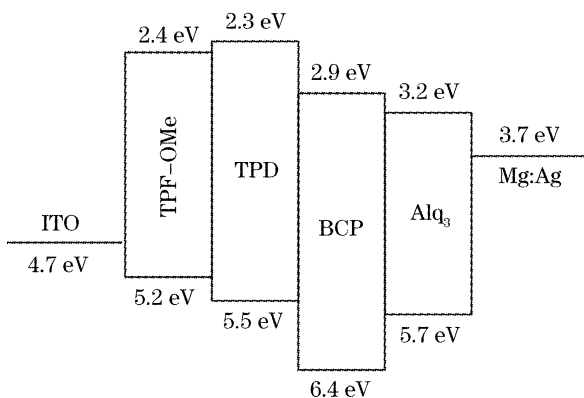


图 3 本研究所用材料的能级图

Fig. 3 Energy-level diagram of materials in this study

出,随着驱动电压的增加,器件发光亮度增大,但各个器件的增加幅度不同;其中,器件 A 增加幅度最大,器件 C 增加幅度最小。在驱动电压相同的情况下,器件 A 的发光亮度最高,器件 C 的亮度最低。以 15 V 电压为例,器件 A 的亮度达到 9165 cd/m^2 ,器件 B 的亮度为 3400 cd/m^2 ,器件 C 的亮度为 900 cd/m^2 。

器件 A 的发光亮度高于器件 B 的原因可能是,TPF-OMe 和 TPD 材料本身成膜性及与 Alq_3 膜的界面接触性能情况。若成膜性能好,与 Alq_3 层界面接触性能好,使得空穴较易注入 Alq_3 膜,提高了与电子的复合概率,使得器件亮度高。目前 TPF-OMe 和 TPD 等薄膜形貌以及有机/有机膜间的界面性能表征工作正在进行中。此外,器件 B 不是最优化的结构,也可能是其发光亮度低于器件 A 原因之一。器件 C 的亮度虽然不高,但是说明 TPF-OMe 材料本身具有发光性能,若进行器件结构的优化后,TPF-OMe 有望可以成为新型的蓝色发光材料。

3.2 器件发光光谱

图 4 为器件的发光光谱图。由图可见,器件 A

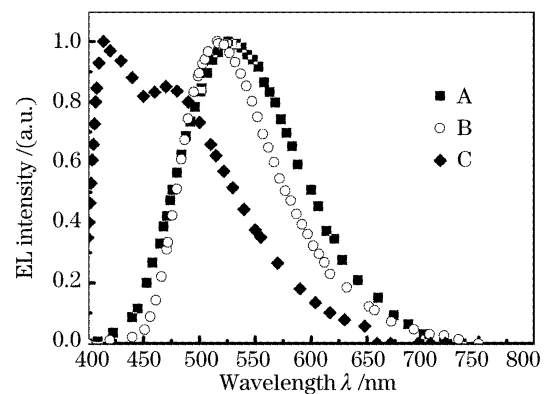


图 4 器件电致发光光谱图

Fig. 4 Electroluminescence spectra of devices

发光谱峰在 524 nm 处,色坐标为(0.34,0.53);器件 B 发光谱峰为 516 nm 处,色坐标为(0.30,0.53),两种器件的光谱形状和谱峰的位置基本一样。从图 4 中四种材料的能级图可以看出,两种空穴传输材料与 Alq₃ 层之间的最低未占有分子轨道 (Lowest unoccupied molecular orbital,UMO) 能级分别相差 0.9 eV 和 0.8 eV,使得电子不易穿越,无法注入 HTL 与空穴复合,所以器件只有 Alq₃ 材料发光。

器件 C 发光谱峰在 414 nm 处,对应的色坐标为(0.20,0.24),为蓝色发光,说明 BCP 有效地阻挡了空穴注入到 Alq₃ 层,其没有发光,只起到电子传输层的作用,而仅在 TPF-OMe 层内存在电子与空穴的复合概率,使得 TPF-OMe 本身发光。光谱在 467 nm 处有一肩峰,可能是器件内激基缔合物 (excimer) 的影响所致。

3.2 器件发光效率

流明效率计算公式为

$$\eta = \frac{\pi BS}{IV}, \quad (1)$$

其中 η 为电致发光的流明效率, B 为发光亮度, S 为发光面积, V 为测量亮度时施加的偏置电压, I 为对应电流。图 5 示出器件的效率曲线,可以看出器件的流明效率随电压的增加先增大再降低,当电压增大到一定值时流明效率达到最大值。器件 A 在 5 V 驱动电压下,流明效率最大值为 0.57 lm/W;器件 B 在 7.5 V 的电压下,流明效率的最大值为 0.08 lm/W;而器件 C 在 3 V 的电压下,流明效率的最大值为 0.11 lm/W。从总的趋势来看,器件 B 的发光效率介于器件 A 和 C 之间。引起以上现象的具体原因目前还不太清楚,因为影响器件发光性能的因素有很多,诸如各个功能材料的成膜性能,电极/有机膜以及有机膜/有机膜之间的界面情况,载流子的注入水平和在各个功能层的传输性能等方面。分析可能原因之

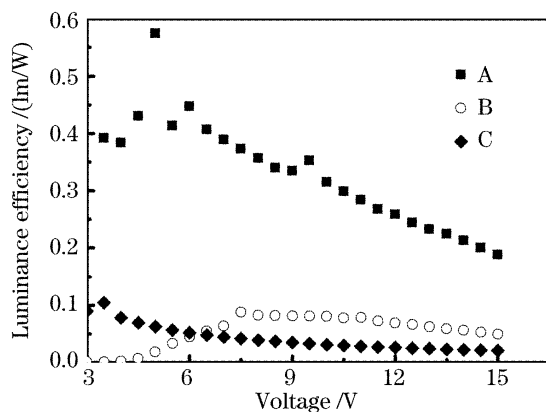


图 5 器件的流明效率

Fig. 5 Luminance efficiency of all devices

一是,在器件 A、B 中空穴传输速率 [$10^{-3} \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ 量级] 高出 Alq₃ 的电子传输速率两个数量级,使器件中空穴与电子的数量非常不平衡;结合图 4 可以看出器件 B 中,TPF-OMe 较低的 HOMO 能级导致空穴的注入更为容易,致使空穴数目比电子数目高很多,载流子的不平衡状态更加严重,从而总体上来看,器件 B 的效率低于器件 A。器件 C 中,BCP 层把大量的空穴阻挡在 TPF-OMe 层内,而电子注入到复合区域的数目相对更低,从而导致更低的发光效率。

3.4 器件的耐高温性能考察

为了进一步考察器件的性能,测试了三种器件的最高耐高温性。结果表明,器件 A 在 60 °C 的温度下,发生击穿,而器件 B 和 C 在 80 °C 左右的温度才发生击穿现象。引起该现象的原因可能是,TPF-OMe 的玻璃化转变温度比 TPD 高约 19 °C^[7],使 TPF-OMe 的非晶薄膜较 TPD 能在更高的温度下,发生从非晶态向晶态的相变而引起的超薄膜的均匀性的破坏,从而在电场作用下导致击穿。这也表明,以 TPD 类三苯胺衍生物为骨架,合成、开发高玻璃转化温度的新型空穴传输材料,将有助于得到更耐高温的有机电致发光器件。

4 结 论

以 TPF-OMe 作空穴传输材料,Alq₃ 作为发光层兼电子传输层,制作了双层器件,结果发现,由于 TPF-OMe 具有更好的空穴传输能力,使得载流子严重不平衡,器件发光效率较低,但电流密度较大。对 TPF-OMe 材料本身的发光性能研究结果表明,其发光谱峰值在 414 nm 处,色坐标为(0.20,0.24),为蓝色发光,在 15 V 偏压下器件的发光亮度达到了 900 cd/m²,这表明 TPF-OMe 有望作为一种新型蓝色发光材料。可以预见,通过器件结构的深度优化,可进一步提高其蓝光发光亮度和效率。

参 考 文 献

- 1 Wu Youzhi, Zheng Xinyou, Sun Runguang *et al.*. Highly efficient distyryl arylene (DSA) derivative blue organic electroluminescent device with improved color purity[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(8): 1120~1124 (in Chinese)
吴有智,郑新友,孙润光等. 色纯度改进的苯乙烯衍生物高亮蓝色有机电致发光器件[J]. *光学学报*, 2004, **24**(8): 1120~1124
- 2 Zhong Jian, Cheng Jianbo, Chen Wenbin *et al.*. Study on optoelectronic performance of highly bright red doping organic light emitting devices[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(9): 1392~1396 (in Chinese)
钟建,成建波,陈文彬等. 高亮度掺杂红色有机电致发光器件

- 的制备与光电性能研究[J]. 光学学报, 2006, **26**(9): 1392~1396
- 3 Zhang Chunyu, Liu Xingyuan, Ma Fengying *et al.*. Organic microcavity green color light emitting diode [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(1): 111~115 (in Chinese)
张春玉, 刘星元, 马凤英 等. 有机微腔绿色发光二极管[J]. 光学学报, 2006, **26**(1): 111~115
- 4 Junsheng Yu, Weizhi Li, Yadong Jiang *et al.*. Bright-yellow organic light-emitting device using novel silole derivative as emitter[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2007, **46**(2): L31~L33
- 5 Shizuo Tokito, Hiromitsu Tanaka, Koji Noda *et al.*. Thermal stability in oligomeric triphenylamine/tris(8-quinolinolato) aluminum electroluminescent devices[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(15): 1929~1931
- 6 Yasuhiko Shirota, Yoshiyuki Kuwabara, Hiroshi Iida. Multilayered organic electroluminescent device using a novel starburst molecule, 4, 4', 4'-tris(3-methylphenylphenylamino) triphenylamine, as a hole transport material[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**(7): 807~809
- 7 Richard D. Hreha, Candace P. George, Andreas Haldi *et al.*. 2, 7-bis(diarylamino)-9, 9-dimethylfluorenes as hole-transport material for organic light-emitting diodes [J]. *Adv. Func. Mater.*, 2003, **13**(12): 967~973
- 8 J. S. Kim, F. Cacialli, A. Cola *et al.*. Hall measurements of treated indium tin oxide surfaces[J]. *Synth. Met.*, 2000, **111**~**112**: 363~367
- 9 T. P. Nguyen, P. Le Rendu, N. N. Dinh *et al.*. Thermal and chemical treatment of ITO substrates for improvement of OLED performance[J]. *Synth. Met.*, 2003, **138**: 229~232

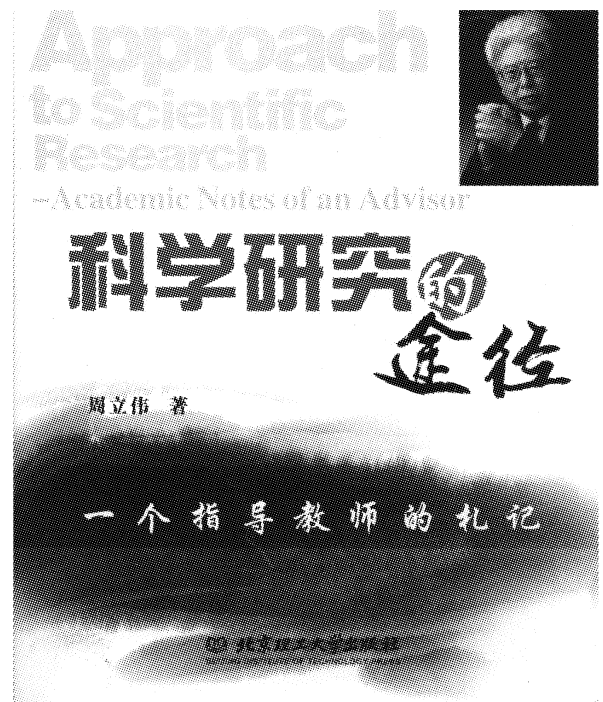
• 新书推荐

《科学研究的途径》——一个指导老师的札记

本书是作者作为一个指导教师在近 30 年的研究生指导实践中写下的有关研究生学习和科学方法的札记。诸凡青年学人,特别是研究生在学习与科学研究过程中的科学探索,为人与治学,以及论文写作方法等,著者都以亲身的经历阐述自己的认识和体会。其中很多内容都是应青年研究生的要求撰写的,非常符合青年学人的实际需要,能帮助初涉科研的青年学人较快地熟悉科研过程及方法,及早多出成果,出好成果。本书作为有志于从事科学研究的理工科大学学生、研究生、青年教师和青年科技人员的一本参考书,将对青年学人成长为学者起到辅助作用,使他们在从事科学研究时少走些弯路。同时,它也是研究生指导教师交流指导心得的一个平台。另外,本书实际上也是一本论述科学方法的科普读物。

作者简介 周立伟,电子光学和光电子成像专家。北京理工大学首席专家、教授、博士生导师;中国工程院院士,俄罗斯联邦工程科学院外籍院士。长期在宽束电子光学、光电子成像领域从事教学与科研工作,研究成果曾多次获部和国家科技进步奖励。

本书由北京理工大学出版社出版,16 开,定价:25 元。



联系人:郑京华

地址:北京理工大学出版社人文社科事业部

邮编:100081

手机:13810624594

办公电话:010-68945381

电子邮件:caizhengjinghua@126.com