

文章编号:1004-4213(2010)04-0596-4

利用复合色彩转换膜实现白色有机电致发光*

吴晓明,侯庆传,华玉林[†],齐青瑾,李岚,印寿根

(1 天津理工大学 材料科学与工程学院,天津 300384)

(2 天津市光电显示材料与器件重点实验室,天津 300384)

(3 显示材料与光电器件省部共建教育部重点实验室,天津 300384)

摘 要:利用蓝色有机发光二极管激发荧光色彩转换膜的方法,制备了一种新型的白色有机电致发光器件.蓝色有机发光二极管的发光层采用在 4,4'-Bis(carbazol-9-yl)biphenyl(CBP)主体中掺杂高效蓝色荧光染料 N-(4-((E)-2-(6-((E)-4-(diphenylamino)styryl)naphthalen-2-yl)vinyl)phenyl)-N-phenylbenzenamine(N-BDAVBi)来制备.有机/无机复合色彩转换膜是将有机荧光颜料 VQ-D25 和无机荧光粉钇铝石榴石(YAG)按一定的重量比均匀分散到-[CH₃CH₂COOCH₃]_n(PMMA)中经涂敷、固化而成.通过与单纯有机或无机色彩转换膜的比较及调整复合转换膜本身的厚度和荧光颜料的掺杂比例来优化白光器件的发光光谱,获得了色稳定性较高的白色有机电致发光器件.当驱动电压由 6 V 升至 14 V 时,器件的色坐标仅在(0.354,0.304)和(0.357,0.312)之间变化,其最高电流效率约为 5.8 cd/A(4.35 mA/cm²),最高亮度为 16 800 cd/m²(14 V).

关键词:有机电致发光;有机/无机复合色彩转换膜;白光

中图分类号:TN383.1

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20103904.0596

0 引言

有机电致发光器件(Organic Light-Emitting Device, OLED)^[1]以其亮度高、视角宽、功耗低、主动发光及发光颜色丰富等优点引起了人们的广泛关注,其中白色有机电致发光器件(White Organic Light-Emitting Device, WOLED)因其在液晶背光源、彩色显示和固态照明光源等方面的巨大应用潜力也成了该领域研究的热点之一.目前的 WOLED 器件,其白光发射无论是通过两基色,还是三基色混合获得,一般都采用的是单发光层多染料掺杂或多发光层堆积结构^[2-5],它们都存在着因客体间的相互能量吸收、各发光层之间的接触界面、接触势垒及各个发光层的发光衰减不同而造成器件效率及寿命的大幅衰减等问题.而利用色彩转换膜法制备 WOLED 器件^[6-8],比传统的制备工艺更为简化,它是在导电玻璃的 ITO 一侧采用真空镀膜沉积仅含单一蓝光层的 OLED,而在导电玻璃的另一侧制备色彩转换膜(Color Conversion Film, CCF)层,然后

用发蓝光的 OLED 作为激发光源来激发色彩转换膜而获得橙/红色发光,进而与光源中另一部分蓝光混合后实现白光发射的,该方法称为色彩转换法或波长转换法.其制备成本更加低廉,易于通过优化蓝光 OLED(可以采用效率高的荧光材料或者磷光材料)或者色彩转换层(单一层或复合层)来提高白光器件的整体性能,并且蓝光 OLED 是单发光层,避免了多层发光层器件因不同发光材料的衰减不同,而造成器件在工作一段时间后的色坐标偏移较大和寿命较短等问题,基于多方面的优势,用色彩转换法制备 WOLED 已逐渐成为一个重要的研究方向和研究热点.

本文采用将高效蓝光 OLED 发射的蓝光来激发有机/无机复合色彩转换膜的方法,制备一种新颖的 WOLED 器件.预期此类器件的电流效率、亮度及色坐标等性能参量将优于单纯采用无机或有机色彩转换膜的 WOLED 器件.

1 实验

器件制备过程分为两个步骤:

1)在 ITO 导电玻璃基板背面上制备荧光色彩转换膜.将有机转换材料:VQ-D25 颜料(由杭州精彩化工有限公司提供样品)及无机转换材料:YAG 荧光粉按一定的重量比混合后均匀分散到 PMMA 中,经溶剂稀释后,在 KW-4A 型台式匀胶机上经低

*国家自然科学基金(60906022)、天津市科委重点项目(06TXXJJC14603)、天津市高校科技发展基金(20070805)和天津市“材料物理与化学”重点学科资助

[†] Tel:022-60215378

Email:yulinhua@tjut.edu.cn

收稿日期:2009-05-12

修回日期:2009-07-10

速旋甩后,在清洗好的 ITO 基板的背面玻璃上形成均匀的薄膜,然后在 120 °C 的真空干燥箱内加热固化 10 min 后形成质地坚固且非常稳定的荧光色彩转换膜。

2) 在涂覆有荧光转换膜的 ITO 玻璃基板正面 (ITO 层) 上制备蓝光 OLED, 其结构为:

ITO/NPB(50 nm)/CBP:N-BDAVBi(40 nm)/BPhen(40 nm)/LiF(8 nm)/Al(>1 000 nm), 其中 NPB 作为空穴传输层, CBP 作为主体, 高效的蓝光材料 N-BDAVBi 被掺杂到主体 CBP 中作为蓝色发光层, BPhen 作为空穴阻挡层和电子传输层, LiF/Al 作为阴极。

器件结构及所用有机材料分子结构如图 1。

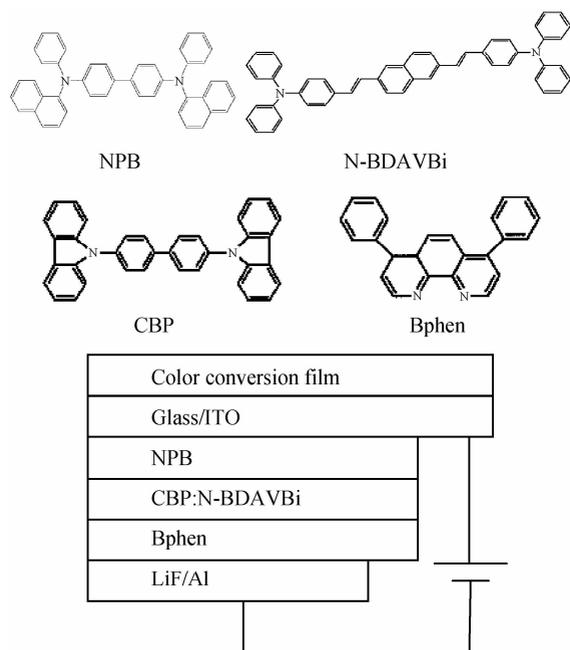


图 1 实验所用有机材料的分子结构和器件结构
Fig. 1 Chemical structure of materials used for this experiment and the structure of the WOLED containing fluorescent color conversion film

在制备蓝光 OLED 器件时,各有机层及金属阴极均采用真空热蒸镀的方法依次沉积在预先清洗好的 ITO 导电玻璃 (15Ω/□) 上。蒸镀速率和膜厚由 FTM-V 型膜厚检测仪监控,蒸发设备为集成手套箱装置的 Edwards Auto-500 & M. Braun 20G 真空镀膜机 (德国进口)。蒸镀过程中,系统真空度维持在 2×10^{-4} Pa 以下,成膜速率控制在 0.1~0.2 nm/s。蓝光 OLED 器件上每个发光区的有效发光面积为 $3 \times 3 \text{ mm}^2$ 。器件的电致发光 (Electroluminescence, EL) 光谱、亮度通过美国 PR650 光谱扫描色度计测量,荧光色彩转换膜的吸收光谱由 TU-1901 双光束紫外可见分光光度计扫描得到,其光致发光光谱由日本日立 F-4500 荧光分光光度计扫描得到,电流-电压特性和量子效率由 Keithley 2400 电源及

Keithley 485 微电流计组成的量子效率测试系统测量,所有测试均在室温常压下进行。

2 结果和分析

效率、亮度和色坐标是白光器件的主要性能参量,在色彩转换法 WOLED 器件中影响这些参量的主要因素有:蓝光 OLED 本身的性能参量,色彩转换材料的转换效率等。为此,实验采用由本研究小组研制的高效蓝光 OLED 器件 (器件结构如图 1), 其色坐标稳定性非常好,电压从器件启亮增加至 14V 时,器件的色坐标仅从 (0.162, 0.3) 变化到 (0.148, 0.268)^[9], 它的电致发光光谱如图 2。

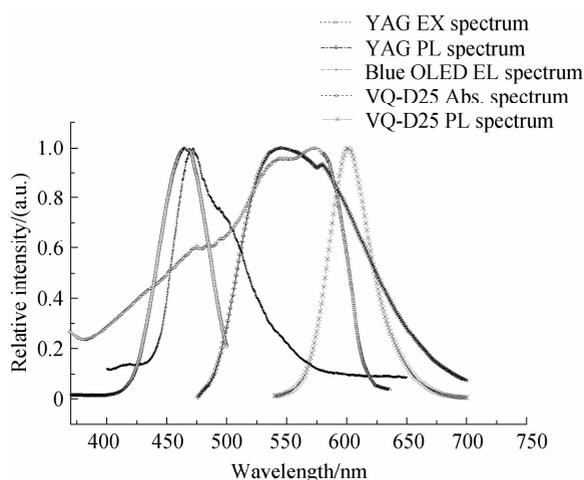


图 2 蓝光 OLED 的电致发光光谱及 YAG、VQ-D25 的吸收和光致发光光谱
Fig. 2 Electroluminescencespectra of blue OLED and absorption and photoluminescence spectra of YAG and VQ-D25

实验选择的 VQ-D25 和 YAG 两种转换材料的吸收、激发和发射光谱亦如图 2。实验以 VQ-D25 分散到 PMMA 中 (两者 15 : 85) 制备的单纯有机色彩转换膜和以 YAG 荧光粉分散到 PMMA 中 (两者 5 : 95) 制备的单纯无机色彩转换膜以及以 VQ-D25 和 YAG 荧光粉按一定的比例均匀混合后分散到 PMMA 中 (三者 9 : 3 : 88) 制备的有机/无机复合色彩转换膜为研究对象,做了三组对比实验。为了得到较好的白光发射,在对比实验过程中优化了色彩转换材料的掺杂浓度和转换膜的厚度 (均为 5 000 nm)。

经数据的分析对比,从色坐标上看 (如图 3), 当驱动电压由 6 V 至 14 V 之间变化时,利用有机 VQ-D25 的色彩转换膜器件的色坐标偏移范围比较大,从白光区域的 (0.38, 0.26) 逐渐变化到红光区域的 (0.53, 0.29); 利用无机 YAG 荧光粉的色彩转换膜器件的色坐标则稳定在偏蓝光区域的 (0.20, 0.34) 附近; 而在同一驱动电压下,上述两种器件的色

坐标连线处于白光区域且稳定在一个狭小的范围内。根据两种基色混合时,所得混色光的色坐标必在这两种基色色坐标的连线上的基本原理^[10-12],通过将无机 YAG 荧光粉与有机 VQ-D25 混合而制备成有机/无机复合色彩转换膜进而制得色坐标稳定的 WOLED 是可行的,并且预期所获器件的色坐标就应该稳定在连线附近的白光区域,这一点已从实验中得到了印证,从发光光谱方面看,复合色彩转换膜器件的发光光谱随着电压的升高同步增强(如图 4),且各个发射峰增强的幅度相当,器件的色坐标值仅从(0.354,0.304)变化到(0.36,0.315)(如图 3),是一种色坐标非常理想且稳定的白光器件。

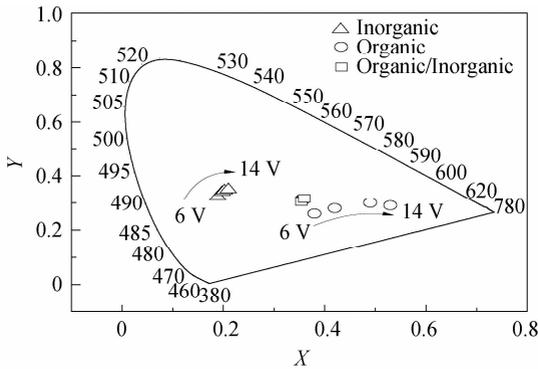


图 3 无机色彩、有机色彩及有机/无机复合色彩转换膜器件的色坐标随驱动电压的变化

Fig. 3 CIE Coordinates of inorganic, organic and organic/inorganic CCF device

无机 YAG 荧光材料调整并稳定了器件的色坐标,这是无机荧光材料引入到有机色彩转换膜器件中的一个突出优点;另一方面,无机 YAG 荧光材料的引入也提高了器件的效率,由图 2 可知,蓝光 OLED 的发射光谱和 YAG 材料的吸收光谱大部分重叠而与有机 VQ-D25 的吸收光谱则重叠很小(这也是有机的色彩转换膜器件的效率较低的一个原因之一)。这样,蓝光 OLED 发射的一部分蓝光能被 YAG 有效地吸收并转换成橙黄光,而此橙黄光的发射光谱又和红色颜料 VQ-D25 的吸收光谱重叠得非常好,这样橙黄光被 VQ-D25 充分吸收而转换为红光发射,进而与光源中另一部分蓝光混色后实现有效的白光发射。有机/无机复合色彩转换膜器件的发射光谱中并没有 YAG 荧光材料的发射峰出现(如图 4),这说明由蓝光 OLED 发出的蓝光经由 YAG 的传递作用,已将能量更有效地传递给了有机颜料 VQ-D25。测量得到的复合色彩转换膜器件的最大电流效率为 5.8 cd/A (4.35 mA/cm²),比有机色彩转换膜器件的 3.2 cd/A (4.35 mA/cm²) 提高了近一倍,比无机色彩转换膜器件的 4.25 cd/A (4.35 mA/cm²) 提高了三分之一强。

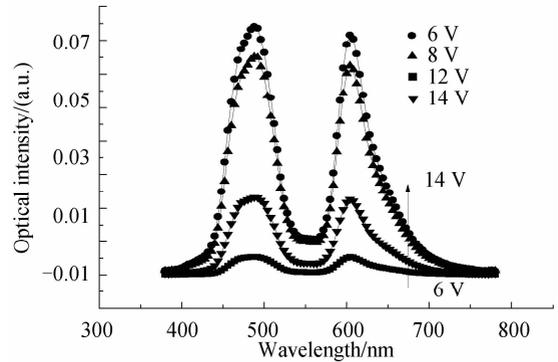


图 4 复合色彩转换膜器件在不同驱动电压下的发光光谱
Fig. 4 The spectra of organic/inorganic CCF device at driving voltage

实验测量了有机/无机复合色彩转换膜器件的亮度和色坐标参量,该器件在 4.4 V 下启亮,驱动电压由 6 V 升至 14 V 时,器件色坐标仅从(0.354, 0.304)变化到(0.357, 0.312),获得了非常稳定的白光发射,在驱动电压 14V 时,器件得到的最高亮度为 16 800 cd/m²

3 结论

综上所述,利用色彩转换法,在制备出高效蓝光 OLED 的基础上,在优化了色彩转换膜中色彩转换材料的掺杂比及膜的厚度的情况下,制备了利用有机/无机复合色彩转换膜的新型 WOLED 器件,分析对比了有机/无机复合色彩转换膜的优势和产生原因。该器件在 4.4 V 下启亮,最高电流效率约为 5.8 cd/A (4.35 mA/cm²),在驱动电压由 6 V 升至 14 V 时,器件色坐标仅从(0.354, 0.304)变化到(0.357, 0.312),得到了非常稳定的白光发射。在驱动电压 14V 时,器件的最高亮度为 16 800 cd/m²,具有很好的应用价值。

参考文献

- [1] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes[J]. *Appl Phys Lett*, 1987, **51**(12):913-915.
- [2] KIDO J, KIMURA M, NAGAI K. Multilayer white light-emitting organic electroluminescent device[J]. *Science*, 1995, **267**(5202):1332-1334.
- [3] YANG Hui-shan, HOU Jing-ying, LIU Shi-yong, et al. Improved efficiency of organic light-emitting devices utilizing doped in the electron-transporting layer[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(11):1364-1366.
杨惠山,侯晶莹,刘式雍,等.利用电子传输层掺杂改善有机发光器件的效率[J]. *光子学报*, 2004, **33**(11):1364-1366.
- [4] WU Xiao-ming, HUA Yu-lin, YIN Shou-gen, et al. Properties of white organic electroluminescent device with double light-emitting layers based upon different hosts[J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, **57**(2):1150-1154.
吴晓明,华玉林,印寿根,等.不同主体双发光层白色有机电致发光器件的性能研究[J]. *物理学报*, 2008, **57**(2):1150-1154.
- [5] QI X F, SLOOTSKY M, FORREST S. Stacked white organic light emitting devices consisting of separate red, green, and blue elements[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, **93**:193306.

- [6] TASCH S, BRANDSTATTER C, LEISING G, *et al.* Red-green-blue light emission from a thin film electroluminescence device based on parahexaphenyl [J]. *Advanced Materials*, 1997, **9**:33-36.
- [7] DUGGAL A R, SHIANG J J, HELLER C M, *et al.* Organic light-emitting devices for illumination quality white light [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, **80**:3470-3472.
- [8] JI Wen-yu, ZHANG Le-tian, Li Bin, *et al.* Top-emitting white organic light-emitting devices with down-conversion phosphors: Theory and experiment [J]. *Opt Express*, 2008, **16** (20):15489-15494.
- [9] WANG Yu, HUA Yu-lin, WU Xiao-ming, *et al.* High-efficiency and multi-function blue fluorescent material for organic electroluminescent devices [J]. *Organic Electronics*, 2008, **9**:692-698.
- [10] NIKO A, TASCH S, MEGHDADI F, BRANDSTATTER C, LEISING G. Red-green-blue emission of parahexaphenyl devices with color-converting media [J]. *J of Appl Phys*, 1997, **82**(9):4177-4182.
- [11] SEBASTIN R, FRANK L, GREGOR S, *et al.* White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency [J]. *Nature*, 2009, **459**(7244):234-239.
- [12] LIU Li-ming, ZHENG Xiao-dong. Measurements of LEDs spectral characteristics and junction temperature [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **38**(5):1069-1073.
- 刘立明,郑晓东. LED 结温与光谱特性关系的测量 [J]. *光子学报*, 2009, **38**(5):1069-1073.

White Organic Light-emitting Devices Using Organic/ Inorganic Color Conversion Film

WU Xiao-ming, HOU Qing-chuan, HUA Yu-lin, QI Qing-jin, LI Lan, YIN Shou-gen

(1 School of Materials Science & Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

(2 Key Laboratory of Display Materials & Photoelectric Devices, Ministry of Education, Tianjin 300384, China)

(3 Tianjin Key Lab for Photoelectric Materials & Devices, Tianjin 300384, China)

Abstract: A novel white organic light-emitting device (WOLED) using a strategy of exciting organic/inorganic color conversion film with a blue organic light-emitting diode (OLED) is reported. The luminescent layer of the blue OLED is prepared by using of CBP host blended with a blue highly fluorescent dye N-BDAVBi. The organic/inorganic color conversion film is prepared by dispersing a mixture of red pigment VQ-D25 and YAG phosphor in PMMA. A novel WOLED with the high color stability by optimizing the thickness and fluorescent pigment concentration of the color conversion film are achieved. When the driving voltage varied between 6 V to 14 V, the color coordinates varied slightly from (0.354, 0.304) to (0.357, 0.312) and the maximum current efficiency is about 5.8 cd/A (4.35 mA/cm²), the maximum brightness is 16 800 cd/m² at the operating voltage of 14 V.

Key words: Organic light-emitting device; Organic/Inorganic color conversion film; White light



WU Xiao-ming was born in 1978, and received the Ph. D. degree from Department of Modern Optics, Nankai University. His research interests focus on organic light-emitting devices.