

上海大学出版社

2006年上海大学博士学位论文 69



多色OLED器件及设备研究

- 作者：王秀如
- 专业：材料学
- 导师：孙润光



2006年上海大学博士学位论文 69



多色 OLED 器件及设备研究

- 作者：王秀如
- 专业：材料学
- 导师：孙润光

TN312-533
WXR



Shanghai University Doctoral Dissertation (2006)

**Research on Multi-color
Devices and Equipments of
Organic Light-emitting Diodes**

Candidate: Wang Xiuru

Major: Materials Science

Supervisor: Sun Runguang

Shanghai University Press

• Shanghai •

图书在版编目(CIP)数据

2006年上海大学博士学位论文.第2辑/博士学位论文编辑部编. —上海:上海大学出版社,2010.6

ISBN 978-7-81118-513-3

I. 2... II. 博... III. 博士学位论文—汇编—上海市—2006 IV. G643.8

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第162510号

2006年上海大学博士学位论文

——第2辑

上海大学出版社出版发行

(上海市上大路99号 邮政编码200444)

(<http://www.shangdapress.com> 发行热线66135110)

出版人:姚铁军

*

南京展望文化发展有限公司排版

上海华业装潢印刷厂印刷 各地新华书店经销

开本 890×1240 1/32 印张 278 字数 7 760 千

2010年6月第1版 2010年6月第1次印刷

印数:1—400

ISBN 978-7-81118-513-3/G·514 定价:880.00元(44册)

上海大学

本论文经答辩委员会全体委员审查,确认符合上海大学博士学位论文质量要求。

答辩委员会签名:

主任: **朱健强** 研究员,上海光学精密机械研究所

委员: **朱健强** 研究员,上海光学精密机械研究所

樊春海 研究员,上海应用物理研究所

许 军 副教授,复旦大学

夏义本 教授,上海大学

史伟民 教授,上海大学

导师: **孙润光** 教授

答辩日期: 2006 年 9 月 13 日

学大南工

合符大商，查审员委科全会员委报咨委文咨本
。米要量测文咨立学士制学大南工

评阅人名单：

- 马东阁** 研究员，长春应用化学研究所
谢志源 研究员，长春应用化学研究所
夏义奉 教授，上海大学

日 11 月 9 年 2006，期日第第

答辩委员会对论文的决语

有机电致发光二极管(OLED)在平板显示领域中具有重要的应用价值。在该论文中,作者系统研究了红绿蓝等多种双掺杂型器件的制备工艺。在蓝色 OLED 中,将两种蓝色荧光材料共掺于有机主体中,改善了器件的光电性能,提高了器件色纯度,并深入地研究了其发光机理;在绿色、橙色、红色三种双掺杂型器件中,引入新型磷光材料 $\text{Ir}(\text{C6})_2(\text{acac})$ 作为荧光材料的敏化剂,成功获取了高电流效率 OLED 器件,解决了被动驱动 OLED 中高亮度下电流密度下降的问题,并对其敏化机理作了深入的研究。此外,在设计了一种在同样真空条件下可一次性制备 16 片不同的 OLED 器件与专用真空镀膜设备,实现了基片处理、材料蒸镀到器件封装一体化,并详述了该设备的工作原理,论文立意新颖,内容充实,既有学术意义,又有实用价值。

在答辩过程中,该同学详细阐述了论文的立题依据,研究内容及成果,对答辩委员会提出的问题,能作出合理的解释,表明该同学在材料学领域具有扎实的理论基础和独立的科研工作能力。

答辩委员会经过认真讨论,一致同意通过该同学的毕业论文答辩,建议授予博士学位。

答辩委员会表决结果

答辩委员会一致建议授予博士学位。

答辩委员会认为，该生在本专业领域内，系统地掌握了本专业的基础理论和专门知识，较好地掌握了本专业的研究方法，能独立从事本专业的科学研究工作，取得了一定的科研成果。答辩委员会认为，该生具备在本专业领域内从事科学研究工作的能力，同意授予博士学位。

答辩委员会主任：朱健强

2006年9月13日

摘 要

自 1987 年 Tang 等人首次报道高效率有机发光二极管 (OLED) 以来, 由于 OLED 在未来的平板显示领域显示了诱人的应用前景, 使得对它的研究备受关注。近些年来有机发光二极管的显示性能已经取得了显著进展。然而对研究工作者来讲, 对高性能 OLED 器件, 例如饱和色度、高发光效率和长寿命器件的探求却是无止境的。

采用简单结构 ITO/ N, N'-bis(1-naphthyl)-N, N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (NPB)(80 nm)/ 发光层 (30 nm)/ tris-(8-hydroxy-quinoline) aluminum (Alq₃) (20 nm)/ LiF (1 nm)/ Al (120 nm), 通过共掺杂方法制备了一组蓝光 OLED 器件, 发光层分别采用了 1 : 9, 10-di(2-naphthyl)anthracene (ADN) : 4,4'-(1,4-phenylene)-2,1-ethenediyl bis [N, N-bis(4-methylphenyl)-benzenamine] (DPAVB) (1 wt%), 2 : ADN : 2,5,8,11-tetra-(t-butyl)perylene (TBPE) (1 wt%), 和 3 : ADN : DPAVB (0.3 wt%) : TBPE (0.7 wt%)。结果发现共掺杂器件具有最好的峰值亮度、电致发光量子效率和色饱和度。相对光致发光量子效率的测量表明 1、2 和 3 薄膜的荧光量子效率分别为 15.6%、19.3% 和 24%。这说明共掺杂方法本征地提高了电致发光效率。共掺杂方法中的异种发光分子可以降低同种分子在相同总掺杂浓度时导致的发光自淬灭的发生概率。而且降低同种掺杂分子

相互作用抑制了分子聚积态发光,进而使器件发光光谱变窄得到更加饱和的蓝色发光。

引入一个配体为香豆素 6 (C6) 加乙酰丙酮的铱化合物 $\text{Ir}(\text{C6})_2(\text{acac})$ 制备了高效 OLED 器件。 $\text{Ir}(\text{C6})_2(\text{acac})$ 具有良好的电子传输特性并且做为掺杂体表现出高发光效率。它在氯仿稀溶液中的光致发光量子效率接近 70%。通过在 Alq_3 中掺杂 $\text{Ir}(\text{C6})_2(\text{acac})$ 构成器件 ITO/4,4',4''-tris(N-(2-Naphthyl)-N-phenyl-amino) triphenylamine (T-NATA) (40 nm)/NPB (40 nm)/ $\text{Alq}_3 : \text{Ir}(\text{C6})_2(\text{acac})$ (1 wt%) (40 nm)/ Alq_3 (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (120 nm), 获得了一个绿色 (CIE 坐标为 $x=0.23$; $y=0.63$), 峰值亮度为 33 000 cd/m^2 , 发光效率为 12 cd/A 的 OLED 器件。更进一步在 Alq_3 中共掺杂 $\text{Ir}(\text{C6})_2(\text{acac})$ (0.5 wt%) 和 C545T (0.5 wt%), 获得了一个绿色 (CIE 坐标为 $x=0.21$; $y=0.62$), 峰值亮度为 42 000 cd/m^2 , 发光效率为 20 cd/A 的 OLED 器件。更重要的是该器件在高注入电流密度下显示出平稳的发光效率, 这主要归属于 T-NATA 的载流子平衡作用和低掺杂浓度对 $\text{Ir}(\text{C6})_2(\text{acac})$ 的电致磷光的抑制和电致荧光增强作用。

研究 BALq 和 Alq_3 中 Rubrene 和 $\text{Ir}(\text{C6})_2(\text{acac})$ 共掺器件发现, 通过引入少量 (0.3 wt%) 的磷光 $\text{Ir}(\text{C6})_2(\text{acac})$ 敏化剂, Alq_3 作为主体 Rubrene 做为掺杂体的橙光 OLED 器件的发光性能得到了显著提升。器件结构为 ITO/T-NATA (40 nm)/NPB (40 nm)/ $\text{Alq}_3 : \text{Rubrene}(0.7 \text{ wt}\%) : \text{Ir}(\text{C6})_2(\text{acac}) (0.3 \text{ wt}\%) (40 \text{ nm})/\text{Alq}_3 (40 \text{ nm})/\text{LiF} (1 \text{ nm})/\text{Al} (120 \text{ nm})$ 。该器件保持 13.9 cd/A 的高电流效率, 即使此时器件亮度由 0.1 增加到 37 000 cd/m^2 。器件

CIE 坐标为 $x=0.46$; $y=0.44$ 橙光。该器件在高亮度下的高电流效率被推断为: $\text{Ir}(\text{C}_6)_2(\text{acac})$ 可以对 Alq_3 中形成的单线态和三线态激子产生 Harvest 效应然后将能量有效传递给 Rubrene。

Alq_3 掺杂 4-(dicyanomethylene)-2-t-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran (DCJTB) 的红光 OLED 系统当加入少量磷光敏化剂(0.3 wt%) $\text{Ir}(\text{C}_6)_2(\text{acac})$ 时,发光性能提升显著。器件具有简单结构 ITO/T-NATA (40 nm)/NPB (40 nm)/ Alq_3 :DCJTB(0.7 wt%): $\text{Ir}(\text{C}_6)_2(\text{acac})$ (0.3 wt%) (40 nm)/ Alq_3 (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (120 nm)。尽管发光亮度由 0.1 cd/m^2 升高到了 $20\,000 \text{ cd/m}^2$,器件电流效率仍保持 13.8 cd/A 。器件发光 CIE 坐标 x 和 y 分别为 0.60,0.37。高亮度下的高电流效率同样被推断为: $\text{Ir}(\text{C}_6)_2(\text{acac})$ 可以对 Alq_3 中形成的单线态和三线态激子产生 Harvest 效应然后将能量更为有效的传递给 DCJTB。

本文设计了一款 OLED 专用设备。设计思想主要涉及几个方面:① 将等离子清洗腔与真空腔体连通以保护清洗过的 ITO 基片不受二次污染;② 通过对膜厚的实时精确测量,调控不同材料的蒸发速率,实现不同蒸发材料相对掺杂浓度的精确控制;③ 设计系统可以在一次获得真空氛围下,制备 16 片不同制备条件的 OLED 器件。

关键词 有机电致发光二极管(OLED),共掺杂,磷光敏化荧光,电致发光量子效率,OLED 专用设备

Abstract

Since Tang's report in 1987, the intense research activities are currently being undertaken on organic light-emitting diodes (OLEDs) because of their potential applications in flat panel displays. At present, OLED display technology makes great progress towards commercialization. But it is endless for the researchers to pursue improved performance of OLEDs, for example saturated color purity, high luminescence efficiencies, long lifetime et al.

Co-doping method is applied to fabricate efficient blue OLEDs. With the same structure of ITO/ N, N'-bis(1-naphthyl)-N, N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4' diamine (NPB) (80 nm)/ light-emitting layer (30 nm)/ tris-(8-hydroxy-quinoline) aluminum (Alq₃) (20 nm) / LiF (1nm)/ Al (120 nm), a set of devices were manufactured for comparison. For Device 1, 2, and 3, the light-emitting layers are 9,10-di(2-naphthyl) anthracene (ADN) : 4,4'-(1,4-phenylenedi-2,1-ethenediyl) bis [N, N-bis(4-methylphenyl)-benzenamine] (DPAVB) (1 wt%), ADN : 2,5,8,11-tetra-(t-butyl)-perylene (TBPE) (1 wt%), and ADN : DPAVB (0.3 wt%) : TBPE (0.7 wt%), respectively. It is found that the co-doped Device 3 is the best in maximum luminance, electroluminescence (EL) quantum efficiencies

and color saturation. Further study on the effect of the co-dopants was through the relative photoluminescence (PL) quantum efficiency measurement. The result shows that the relative PL efficiency of Device 1, 2, and 3 are 15.6%, 19.3%, and 24% respectively using an integrating sphere system excited at 375 nm. The co-doping method improves the EL efficiency intrinsically. Co-dopants of the heterogeneous light emitting molecules may decrease the possibility of self-quenching from the interaction of the homogenous molecules in the same total doping concentration. Furthermore, the decrease of the homogenous molecules interaction suppresses the light emission from the aggregations thus narrowing the emitting spectrum and results in saturated blue.

High efficiency OLEDs employing an iridium complex with coumarin6 (C6) and acetylacetone (acac) ligands, $\text{Ir}(\text{C6})_2(\text{acac})$, are presented. The iridium complex possesses electron-transporting characteristics and shows high efficiency as light emitting dopant. Its PL quantum efficiency in dilute chloroform solution reaches 70%. By doping the iridium complex in Alq_3 to form device of ITO/4,4',4''-tris(N-(2-Naphthyl)-N-phenyl-amino)triphenylamine (T-NATA) (40 nm)/NPB (40 nm)/ Alq_3 : $\text{Ir}(\text{C6})_2(\text{acac})$ (1 wt%) (40 nm)/ Alq_3 (40 nm)/LiF (1 nm)/Al (120 nm), a green color (CIE coordinates $x = 0.23$; $y = 0.63$) and a maximum luminance of 33,000 cd/m^2 and a maximum current efficiency of 12 cd/A were obtained. Furthermore, co-doped $\text{Ir}(\text{C6})_2(\text{acac})$ (0.5 wt%) and C545T

(0.5 wt%) in Alq_3 , a green color (CIE coordinates $x = 0.21$; $y = 0.62$) and a maximum luminance of $42,000 \text{ cd/m}^2$ and an maximum current efficiency of 20 cd/A were achieved. More importantly, the devices show flat efficiencies at high injection current density, which is attributed to the improved fluorescence from low doping concentration, which caused the suppression of phosphorescence and the charge balance of T-NATA.

By the study on the co-dope tetraphenyl-naphthalene (Rubrene): $\text{Ir}(\text{C}_6)_2(\text{acac})$ in BAIq and Alq_3 , we found that the efficiencies of an OLED using Alq_3 as host and Rubrene as yellow dopant were greatly increased by adding a small amount (0.3 wt%) of a phosphorescent Ir compound $\text{Ir}(\text{C}_6)_2(\text{acac})$ sensitizer. The device had a simple structure of ITO / T-NATA (40 nm) / NPB (40 nm) / Alq_3 : Rubrene(0.7 wt%) : $\text{Ir}(\text{C}_6)_2(\text{acac})$ (0.3 wt%) (40 nm) / Alq_3 (40 nm) / LiF (1 nm) / Al (120 nm), and the current efficiencies keep a high value of 13.9 cd/A even the luminance rising to $37,000 \text{ cd/m}^2$. The CIE (Commission International d'Eclairage) coordinates x and y are 0.46, 0.44 of orange color. The high efficiency at the high luminance was proposed due to the phosphorescent Ir $(\text{C}_6)_2(\text{acac})$ can harvest the singlet and triplet excitons in emissive layer and then efficiently transfer to orange dopant Rubrene.

Efficiencies of an OLED using Alq_3 as host and 4-(dicyano methylene)-2-t-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran (DCJTb) as red dopant were greatly increased by adding a small amount (0.3 wt%) of a phosphorescent $\text{Ir}(\text{C}_6)_2$

(acac)) sensitizer. The device had a simple structure of ITO/ T-NATA (40 nm)/ NPB (40 nm)/ Alq₃ : DCJTB(0.7 wt%) : Ir(C6)₂(acac) (0.3 wt%) (40 nm)/ Alq₃ (40 nm)/ LiF (1 nm)/ Al (120 nm). In spite of the luminance changing from 0.1 cd/m² to 20,000 cd/m², the current efficiencies of this device keep almost flat around 13.8 cd/A. The Commission International d'Eclairage (CIE) coordinates x and y are 0.60, 0.37 of red color. The high efficiencies at the high luminance were proposed due to the phosphorescent Ir(C6)₂(acac) can harvest the singlet and triplet excitons formed in Alq₃ simultaneously and then efficiently transfer to red dopant DCJTB.

An equipment for OLED fabrication was designed. Following aspects were considered: ① it is advantageous for the protection of cleaned ITO substract to connect the plasma cavity with vacuum chamber; ② Through in situ accurate measurement of film thickness, evaporation speed of various materials, e. g. the doping concentration can be controlled exactly; ③ the system can provide sixteen OLED devices with defferent fabricated conditions from every vacuum atmosphere.

Key words OLED, co-doping method, phosphorescence sensitized fluorescence, electroluminescence (EL) quantum efficiency, equipment for OLED fabrication

目 录

第一章 绪言	1
1.1 有机发光的基本原理	3
1.1.1 π 电子云及能级分布	3
1.1.2 有机光致发光基本原理	5
1.1.3 有机电致发光原理	11
1.2 评价 OLED 器件性能的主要参数	14
1.2.1 发光颜色	14
1.2.2 发光色度	14
1.2.3 发光亮度	16
1.2.4 发光效率	16
1.2.5 器件的稳定性	19
1.2.6 电压-电流-亮度曲线	20
1.3 OLED 器件结构	21
1.4 OLED 器件的常用材料	23
1.4.1 电极材料	23
1.4.2 传输材料	23
1.4.3 电致发光材料	25
1.5 论文的基本设计思想	30
参考文献	30
第二章 用共掺杂方法优化蓝光 OLED 的效率和色坐标	37
引言	37
2.1 实验理论基础	38
2.2 实验部分	38
2.2.1 实验材料	38

2.2.2	器件制备	40
2.2.3	器件性能测量	41
2.3	实验结果与讨论	41
2.3.1	蓝色掺杂器件的电流密度-电压-亮度 特性分析	41
2.3.2	蓝色掺杂器件的发光效率分析	43
2.3.3	蓝色掺杂器件的色坐标分析	44
2.3.4	蓝色掺杂器件的电致发光光谱分析	45
2.3.5	蓝色共掺杂 OLED 器件的综合性能分析	46
2.4	本章小结	46
	参考文献	47
第三章 磷光材料 $\text{Ir}(\text{C6})_2(\text{acac})$ 掺杂的绿光 OLED 器件		
	引言	49
3.1	实验理论基础	50
3.2	实验部分	50
3.2.1	实验材料	50
3.2.2	器件制备	52
3.2.3	材料及器件性能测量	52
3.3	结果与讨论	53
3.3.1	$\text{Ir}(\text{C6})_2(\text{acac})$ 的材料特性	53
3.3.2	$\text{Ir}(\text{C6})_2(\text{acac})$ 非掺杂和单掺杂 OLED 器件特性	56
3.3.3	将 $\text{Ir}(\text{C6})_2(\text{acac})$ 引入 $\text{Alq}_3 : \text{C545T}$ 系统的 OLED 器件性能	63
3.4	本章小结	66
	参考文献	67
第四章 $\text{Ir}(\text{C6})_2(\text{acac})$ 敏化的高效橙色 OLED 器件		
	引言	69