

文章编号: 1007-2780(2009)05-0617-13

白光有机发光二极管的制备方法

王 琦, 马东阁

(中国科学院 长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室, 吉林 长春 130022, E-mail: mdg1014@ciac.jl.cn)

摘 要: 有机发光二极管(OLEDs) 以其制备工艺简单、成本低、发光颜色可在可见光区内任意调节、易于大面积制作和可制成柔性器件等优点, 被认为是未来重要的显示技术之一, 在照明光源领域也显示了诱人的应用前景。文章阐述了实现白光 OLEDs 的方法及其近期进展, 并结合自身工作介绍了白光 OLEDs 的制备方法, 最后对白光 OLEDs 目前存在的问题及其发展趋势进行了讨论。

关 键 词: 白光; 有机发光二极管; 照明; 荧光; 磷光

中图分类号: TN837. 3 **文献标识码:** A

1 引 言

半导体照明是 21 世纪最具发展前景的高新技术之一, 作为新型高效固体发光器件, 半导体光源具有寿命长、节能、绿色环保等显著优点, 将成为人类照明史上继白炽灯、荧光灯之后的又一次飞跃。为了加快半导体照明的产业化进程, 美国、日本、欧盟、韩国等都相继推出“国家半导体照明计划”, 我国也于 2003 年 6 月正式启动了“国家半导体照明工程计划”。然而, 各国启动的半导体照明计划主要集中在 GaN 等无机半导体发光二极管(Organic Light-Emitting Diodes, LEDs) 的研究与开发上, 虽然无机 LEDs 具有诸多优点, 但作为普通照明光源应用还相当昂贵。有机发光二极管(OLEDs) 是近年来开发研制出的一种新型 LED^[2], 同无机 LEDs 相比, OLEDs 除了具有省电、超薄、重量轻、响应速度快、易于安装等特点外, 还具有制备工艺简单、成本低、发光颜色可在可见光区内任意调节以及可大面积制作和可制成柔性器件等优点, 被认为是未来重要的平板显示和固体照明技术之一。

经过近 20 年的发展, 有机电致发光器件性能及理论研究均取得了长足的进展。各种单色光发光器件技术日趋成熟, 器件性能不断提高。与此同时, 有机电致发光也在不断向全色显示发展, 多

种实现方案相继被提出, 其中用白光 OLEDs 作背光源加上彩色滤光片技术实现全色显示是最为成熟的方案之一, 已有数家公司采用该方案推出了超过 25.4 cm(10 in) 的样屏。OLEDs 也可以构建在柔性衬底上, 实现软屏显示。此外, 如上所述, 由于在固体照明领域上的潜在应用, 白光 OLEDs 的研究已成为有机发光领域的热点研究方向之一。近几年, 有关白光 OLEDs 的论文发表数目急剧增加, 白光 OLEDs 的器件性能也获得较大提高, 目前最高效率已达到了 90 lm/W^[3], 寿命达到了 20 000 h, 这些都极大地推动了白光 OLEDs 的发展。

2 白光光源的基本特性

2.1 白光光源的颜色质量

有两个关键参数可用来表征白光光源的颜色质量: 显色指数(color-rendering index, CRI) 和 CIE 标准色度坐标。一般认为人造光源应该能让人眼正确地感知色彩, 就如同在太阳光下看东西一样, CRI 就是用来表征这一特性的参数。白炽灯和荧光灯的 CRI 定义为 100, 为理想的标准光源。国际照明委员会(CIE) 于 1931 年规定了一套颜色测量、表征的方法, 称为 CIE 标准色度学系统, 简称 CIE1931。此系统用色度坐标(x , y , z) 表示, 色度坐标图中只有 x 和 y 坐标, z 坐标

收稿日期: 2009-06-08; 修订日期: 2009-07-15

基金项目: 吉林省科技发展计划重点项目(No. 20080337); 长春市科技局项目(No. 2007GH06); 国家基金委创新研究群体(No. 20621401); 科技部“863”项目(No. 2006AA03A161); 科技部“973”项目(No. 2009CB623604, No. 2009C13930603)

可以用恒等式 $x+y+z=1$ 导出。按色度学的加色原理,白光可以由红、绿、蓝 3 色加合而成,也可以由蓝和橙互补两色组成。

在色度坐标图中,中央部分为白光区,因为大部分照明光源所发出的光通常为白光,如白炽灯的白光实际上包含了较多的红光和较少的蓝光,而冷白色荧光灯则正好相反。为了区别,采用光源的色温度或相关色温度(color-correlated temperature, CCT)来表示光色相对白的程度。对于普通的照明应用来说, CRI 必须大于 80, CIE 接近(0.33, 0.33),色温在 3 000~6 000 K。

2.2 白光 OLEDs 的发光效率

有机/聚合物白光 OLEDs 的发光效率,常用 3 种方法表示:量子效率、电流效率和功率效率。

量子效率是指输出的光子数与注入的电子空穴对数量之比。量子效率又分为内量子效率(η_{int})和外量子效率(η_{ext})。 η_{int} 是在器件内部由复合产生辐射的光子数与注入的电子空穴数之比。由于光向表面传播的过程中,有一部分被吸收,还有一部分被反射,因此在实际应用中,更为有效的是 η_{ext} ,即射出器件的光子数和注入的电子空穴对数量的比值:

$$\eta_{\text{ext}} = \text{射出光子数} / \text{注入电子空穴对数量} \quad (1)$$

在实际应用中,电流效率和功率效率也是衡量有机发光器件性能的重要标准。衡量白光器件在照明领域的应用时,功率效率(η_p)是重要指标,它是指发射的光通量与输入的电功率之比,可表达为:

$$\eta_p = L/P_x = \pi SB/IV = \pi B/JV \quad (2)$$

其中 S 为发光面积, B 为发光亮度, J 和 V 分别为器件电流密度和电压。如果将电能 100 % 有效地转化为人眼感觉最灵敏的 555 nm 的光,器件最大的功率效率是 683 lm/W;如果将电能 100 % 有效地转化成白光,最大的效率约为 250 lm/W。

2.3 影响器件效率的因素

对一般的白光 OLEDs 来说,影响器件 η_{ext} 的因素可用式(3)表示:

$$\eta_{\text{ext}} = \eta_{\text{int}} \eta_{\text{ph}} = \gamma_{\text{e-h}} \eta_{\text{s-p}} \phi_{\text{p}} \eta_{\text{ph}} \quad (3)$$

其中, $\gamma_{\text{e-h}}$ 是电子空穴平衡系数, $\eta_{\text{s-p}}$ 是单或三线态激子产生系数, ϕ_{p} 是染料激发态发光效率, η_{ph} 是器件耦合输出效率。采用高效的磷光染料与合适的主体进行搭配, $\eta_{\text{s-p}}$ 与 ϕ_{p} 乘积可以达到 1,利用先进的耦合技术 η_{ph} 可以大幅提高。所以影响器件效率的一个实质因素就是 $\gamma_{\text{e-h}}$ 。 $\gamma_{\text{e-h}}$ 可表达为:

$$\gamma_{\text{e-h}} = \frac{j_{\text{low}}}{j_{\text{high}}} \leq 1 \quad (4)$$

其中, $\gamma_{\text{e-h}}$ 可以看作是注入的电子和空穴数量的比值,也可以当作是在复合区发生激子复合时电子-空穴的比值。 j_{low} 代表浓度相对低的,而 j_{high} 则代表浓度高的载流子。可以看出,电子空穴的平衡对器件的效率起决定性作用。

如果电子和空穴载流子以相等的数量平衡注入到发光区,并且两种载流子又被完全限制在该发光区内,那么 $\gamma_{\text{e-h}}$ 可接近 1,在同样的耦合输出条件下实现最大的 η_{ext} 。当然,这是一种极端情况。在实际的有机发光器件中,因为有机半导体本身的迁移率较低,而且往往还存在各个功能层材料之间迁移率数值的严重不匹配,所以很难实现 $\gamma_{\text{e-h}}=1$ 。即使在低电场下实现这个目标,当电场升高后由于各功能材料迁移率大小不同,加上空间电荷积累的影响, $\gamma_{\text{e-h}}$ 也会迅速减小,从而造成效率的跌落。电子空穴的注入与传输平衡对稳定白光光谱也起着重要作用。在设计器件结构时,首先要了解材料本身的载流子传输能力以进行整体上的合理布局,引入电子或空穴阻挡层将两种载流子限制在发光区内,最大限度提高电子-空穴平衡系数以实现高效率。

考虑照明应用时,常用功率效率(η_p)评价白光性能。考察式(2),可以发现器件工作电压对 η_p 的影响很大。所以,除了上述影响 η_{ext} 的因素外,降低器件工作电压以提高功率效率也是迫切需要解决的问题,可以通过加入电极修饰层增强载流子的注入并减小漏电流,引入高迁移率的电子和空穴传输材料或者采用薄发光层等途径降低器件工作电压以提高 η_p 。

为了满足照明应用的实际要求,白光 OLEDs 的功率效率应该超过 120 lm/W。为了达到这个目标, OLEDs 必须把 34 % 的电能转换成光能。当然要实现这个目标仍有许多技术要突破,如高发光效率长寿命的材料开发、光输出耦合技术、封装技术、可弯曲基板技术、低成本加工技术等。

2.4 器件寿命

有机发光器件的寿命定义为器件发光亮度降到其初始亮度一半时器件的连续工作时间^[4]。一般情况下,商业要求器件使用寿命至少大于 3 000 h,而多数要求为 10 000 h 以上,对于电视和计算机显示则要求更高。白炽灯的平均寿命是 750~

2 500 h,而荧光灯的寿命大约 20 000 h。现在超过 10 000 h 的红、绿、蓝 OLEDs 已有很多报道,而长寿命白光 OLEDs 的报道目前还较少。有机/聚合物 LED 器件的老化,主要表现为在贮存和使用过程中,其发光亮度和效率逐渐下降。影响 OLEDs 寿命的因素主要是有机发光材料本身不稳定及制备 OLEDs 时有缺陷产生。如器件产生的焦耳热效应导致的薄膜结晶和气泡形成,由此使电极与有机发光层在微区发生分离;薄膜的不均匀性,使得器件局部温度过高,从而造成有机层部分破坏。杂质是载流子俘获和激子非辐射跃迁(产生热)的中心,能引起内部电场的局部变化,也是器件老化的重要原因。

此外,不同发光颜色材料的寿命不同,在白光器件中会产生由于材料老化速度不同而造成器件的发光颜色随时间变化。这也是器件使用不稳定的原因。比较理想的方法是设计出一种材料含有多个发光基团而发射白光,尽可能减少由于材料老化速度不同而造成的色度变化。

3 白光 OLEDs 的进展

实现白光 OLEDs 有许多方法,相应地人们提出了很多种类的白光器件结构,下面分别进行介绍。

3.1 波长转换结构

这种结构是在一个发蓝光的 OLED 的出光玻璃面上涂上一层光转换层,因为这个转换层被涂在了器件的外面,器件和转换器之间没有相互影响。转换层所用的材料可以是无机磷光材料,也可以是有机发光材料,选择的原则就是该材料要有高的荧光量子效率和良好的稳定性。这种方法的优点是制备工艺简单,可以结合光转换层散射磷光粒子的性质提高光输出耦合,并且容易通过蓝光性质来优化器件性能。该方法也存在一些问题,如蓝光材料决定了器件的效率和稳定性,而目前对 OLEDs 来说,蓝光是最大的问题。另外,在光转换时由于存在能量损耗,也影响了效率的提高。

美国 GE 公司的研究部门 GE Global Research 利用下转换方法,以高分子蓝光材料制作了蓝光 PLEDs,在玻璃基板的另一侧涂布橙色和红色转换层,获得了白光发射。该白光器件 CRI 为 88, CIE 色坐标为 (0. 36, 0. 36),功率效率达到

了 15 lm/W^[5]。

3.2 多发光层结构

多发光层结构是目前研究最多、性能最好的白光 OLED 结构^[6,7]。为实现多层结构白光 OLED,器件中可以设计蓝光和橙光两个发光层,也可以设计成红、绿、蓝 3 个发光层,通过调整蓝和橙或红、绿、蓝发光层发射光的比例来实现白光发射。可以看到,要达到所要求的白光色度和效率,必须严格控制堆积的各有机层的厚度和能级。由于包含了多个有机-有机界面,存在的界面势垒往往会阻止载流子的注入,产生焦耳热。因此为了消除界面势垒问题,邻近层之间材料的 LUMO 和 HOMO 的选择必须相互匹配,以实现载流子的有效注入和传输。由于各有机层之间是相互独立的,所以可以分别优化,充分发挥各有机层的作用,最大限度地提高器件性能。各发光层可以用稳定性好的全荧光材料,还可以用效率更高的全磷光材料,也可以用荧光和磷光混合的方式,极大地提高了器件设计的灵活性。然而,该器件结构由于复合区数目多,所以光谱随电压变化较为明显;另外也存在制备复杂的问题。因此,简化器件工艺,解决光谱的稳定性问题成为该类器件的发展方向。

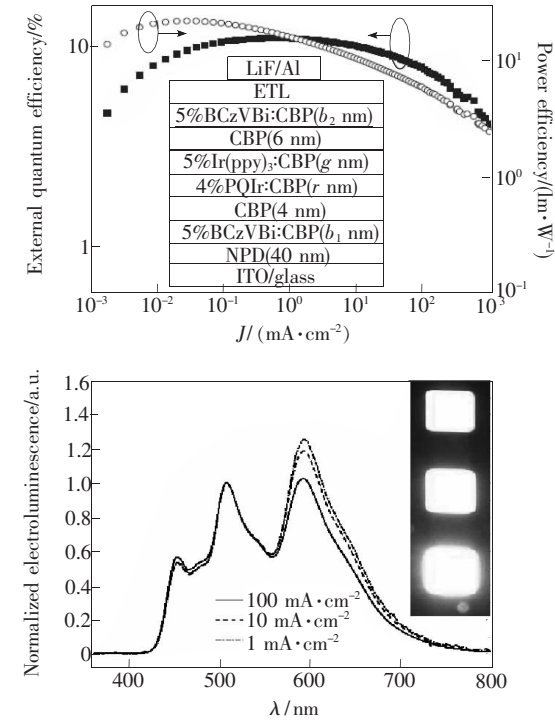


图 1 多发光层白光器件结构(a)及其光谱(b)^[6]
Fig. 1 Multi-emitting-layer white OLED, its structure (a) and spectral performance (b)^[6].

多层白光 OLEDs 的典型例子是 S. R. Forrest 研究组 2006 年开发的结构(图 1),利用高效率的绿光和红光磷光发光层和稳定的蓝光荧光发光层,通过间隔层对单线态激子和三线态激子能量传递的有效调控实现高效率 WOLED^[6]。图 1 给出了该器件的效率-电流密度曲线和不同电流密度下的电致发光光谱。该器件最大功率效率达到了 (22.1 ± 0.3) lm/W, CRI 为 85。

3.3 掺杂单发光层结构

这种制备白光 OLEDs 的方法是用红、绿、蓝或蓝和橙染料共同掺杂在单一主体材料中^[8,9],也可以用能产生激基缔合物(Excimer)或激基复合物(Exciplex)发射的材料掺杂在单一发光层中。这种结构就是把发不同颜色光的染料按一定比例同时掺杂在一个母体材料中,所以器件结构较多层的相对简单。采用单发光层结构,能消除载流子复合区随电压变化的影响,从而得到色坐标稳定的白光;同时由于单发光层器件结构简单,所以制作成本相对低廉。但是,它在控制器件的性能上不如多层结构灵活,而且在真空蒸镀需要多源掺杂时,浓度的精确控制显得非常重要。

S. R. Forrest 研究组用红、绿、蓝 3 种磷光染料共掺杂的方式制备出单发光层白光 OLED^[9],此 3 种磷光掺杂剂同时掺杂到一宽带隙惰性主体中,电荷和激子可有效地被限制在发

光层中。研究发现,电荷可直接注入到掺杂的蓝光磷光分子上,而激子也是在蓝光分子上形成的,这种直接俘获并形成三线态激子的过程可以避免交换能的损失。此外,这种器件使用薄发光层,可以降低工作电压,从而实现较高的效率。

3.4 叠层结构

以电荷产生层实现叠层结构 OLED 的概念最早是由日本三形大学 Kido 教授提出的^[10]。这种结构通常用一种电荷产生层作为连接层把数个发光单元串联起来,因此与单元器件相比,叠层结构器件往往具有成倍的电流效率和发光亮度,并且在相同的亮度下,叠层 OLED 的电流密度非常低,所以叠层器件会有较长的寿命。正是由于这种器件结构的特性以及可以容易地利用不同颜色发光单元串联混合成白光的特点,人们把叠层的概念应用到了白光 OLED 的研究中。

用全荧光发光单元串联实现叠层 WOLED 较好的结果是由 C. H. Chen 研究组报道的^[11](图 2),采用蓝光/橙光(Device 1)或白光/白光(Device 2)单元叠加的方式,电荷产生层用的是 $\text{Mg:Alq}_3/\text{WO}_3$ 。与白光单元器件(Control device)相比,叠层白光器件的亮度和电流效率得到了成倍的增加。其中,Device 2 最大电流效率达到了 22 cd/A,在 100 cd/m² 的初始亮度下半衰期寿命超过了 80 000 h,显示了非常好的稳定性。

图 2 白光单元器件和叠层器件结构^[11]

Fig. 2 Structure of the single white OLED and tandem white devices^[11]

3.5 本征单层结构

这种结构主要以旋涂的单一聚合物为主,由

于结构简单,可用旋涂、喷墨、roll-to-roll 印刷等廉价的加工工艺成膜,所制备的白光 OLED 有望

在显示与照明领域中由于低成本而得到广泛应用。然而,由于效率低、稳定性差等问题,单一聚合物白光 OLED 一直没有取得明显进展。近年来,L. X. Wang 研究组在单一聚合物 WOLED 的开发上不断取得进步,他们用分子掺杂的物理思想,在发光分子的主链或侧链上引入高效率发光基团,通过控制主链分子与发光基团之间的能量传递,合成出可发白光的单一聚合物^[12],并制备出了高效率白光 OLED。重要的是,由于不存在分子掺杂型的相分离问题,这种单一聚合物白光 OLED 显示了非常好的光谱稳定性。

3.6 其它结构类型

除了上述几种常见的器件结构类型外,研究者们又陆续开发出其它种类的白光器件结构,如微腔结构、激基复合/缔合物结构、量子阱结构、顶发射结构、量子点白光器件等。这些种类的器件都极大地促进了白光器件的发展。

4 白光 OLEDs 的制备方法

在这一章节中,将结合作者自身工作介绍制备白光 OLEDs 的一些方法。为便于明确叙述,这里以发光材料体系为线索,即全荧光发光材料体系、磷光/荧光混合型体系、全磷光体系、其它材料体系,简述有机白光器件的制备方法。

4.1 全荧光材料体系

荧光材料稳定性好、种类多。另外,提高器件发光效率的一种有效方法是把有机发光染料掺杂到适当的有机分子主体中,这种染料掺杂的方法不仅可以提高器件性能,还可以适当调节到发光颜色。掺杂的荧光发光器件一般来说浓度很低,发光分子之间的淬灭较小,因此器件效率在高电场下的衰减也较小。Guo 等^[13,14]在全荧光体系下相继制备了互补色和三基色白光 OLEDs,其中的三基色白光器件最大电流效率和功率效率分别达到了 12.3 cd/A 和 4.4 lm/W,并且在很宽的电压范围内表现出了非常好的白光发射,从 12~24 V,器件 CIE 色坐标从(0.34,0.39)变化到(0.31,0.37),整体上显示出了非常好的电致发光性能。其器件结构如图 3 所示。

该器件的发光机制可以解释为:由于 BCP 的阻挡作用,由阳极注入的空穴被限制在染料掺杂层和蓝色发光层 DNA 内,空穴首先通过空穴传输层 NPB 注入到 NPB:DCJTB:C545 中,其中一

图 3 全荧光三基色白光器件结构图^[14]

Fig. 3 Structure of all-fluorescence white OLED^[14]

部分空穴则通过掺杂层与蓝光层之间的 NPB 注入到蓝光材料 DNA 中;由阴极注入的电子则通过 BCP/Alq₃ 层分别注入到 DNA 和染料掺杂层中。位于染料掺杂层与蓝光发射层之间的 NPB 对于 DNA 的蓝光发射起到很重要的作用:一方面,这层 NPB 的存在有助于空穴注入到 DNA 中;另一方面,这层 NPB 对注入到 DNA 中的电子起到一定的阻挡作用,使部分电子被限制在 DNA 层中,使得相当数量的空穴与电子在 DNA 内复合,从而得到 DNA 发出的蓝光。由于 DCJTB 和 C545T 的 HOMO, LUMO 能级位于 NPB 的能级之内,因此注入到 NPB:DCJTB:C545 中的电子和空穴分别被 DCJTB 和 C545T 俘获,从而分别发出红光和绿光。在这个过程中,由于 C545T 的辅助作用,使得主体材料 NPB 与红光染料 DCJTB 之间发生了部分的能量传递,从而促进了 DCJTB 的发光。最终由 DCJTB、C545T 和 DNA 分别发出的红光、绿光和蓝光复合为稳定的白光发射。

以上述白光器件结构为基础,Guo 等^[15]和 Zhang 等^[16]通过引入 BCP:Li/V₂O₅ 或 Al/WO₃/Au 为中间连接层,相继制备出了高效的叠

图 4 全荧光叠层白光器件结构图^[15]

Fig. 4 Structure of all-fluorescence tandem white OLED^[15]

层白光 OLEDs。其中,前者的电流效率可以达到 10.7 cd/A,并表现出稳定的三基色白光发射。该叠层白光器件的结构如图 4 所示。

4.2 磷光/荧光混合型体系

由于荧光分子本身只能吸收单线态激子能量,所以荧光蓝光器件的内量子效率理论上最大为 20%。相比之下,由于磷光分子可以完全吸收单线态和三线态的能量,所以磷光发光器件的内量子效率理论上可以达到 100%。2006 年,S. R. Forrest 研究组开发出一种新型磷光/荧光混合型多层白光 OLEDs [6],利用高效率的绿光和红光磷光发光层和稳定的蓝光荧光发光层,通过双极传输间隔层 CBP 对单线态和三线态能量传递进行有效调控来实现高效率白光 OLED(图 5)。该器件最巧妙的设计是利用三线态激子本身具有的长程迁移性质,使蓝光荧光区产生的三线态激子可以被较远处的绿光和红光磷光分子吸收,从而实现激子的有效利用。但是该器件的光谱随电压漂移较大,结构相对复杂,并且效率有待提高。

图 5 磷光/荧光混合型白光 OLEDs 工作机制示意图
Fig. 5 Illustration of the device operational mechanism

按照这个设计思想,Ho[17]等首先设计合成出一种新型高效率橙色磷光染料 Ir(Cz-CF₃),将这种染料与荧光蓝光染料 DSA-Ph 组合,引入空穴传输材料 NPB 为中间层,制备出磷光/荧光混合型互补色白光 OLEDs。器件最大电流效率和功率效率分别达到了 26.6 cd/A 和 13.5 lm/W,并且在很宽的电压范围内其 CIE 色坐标几乎恒定不变。其器件结构如图 6 所示。

Wang 等[18]在此基础上,继续优化器件结构(图 7),使器件性能进一步提高。优化后的器件最大电流效率和功率效率分别达到了 42.5 cd/A 和 24.9 lm/W,在电压从 8 V 升至 12 V,其 CIE

图 6 磷光/荧光混合型白光 OLEDs 结构[17]
Fig. 6 Structure of phosphorescence/fluorescence hybrid white OLED[17]

图 7 优化后的磷光/荧光混合型白光 OLEDs 结构[18]
Fig. 7 Structure of the optimal phosphorescence/fluorescence hybrid white OLED[18]

色坐标变化仅为(0.008,0.010)。在随后对器件工作机制的分析中发现,Ir(Cz-CF₃)在 CBP 主体中可作为深空穴陷阱而捕获空穴,而且两者的最低未被占据轨道(LUMO)能级差又会使电子在 CBP 中传输时被 Ir(Cz-CF₃)分子散射,导致电子在 CBP 中迁移速度减小。总体上,Ir(Cz-CF₃)对电子和空穴在 CBP 中的传输起阻碍作用。这种阻碍可以使激子在 CBP 内的复合更为稳定,从而使器件 EL 光谱稳定性更高。另外,Ir(Cz-CF₃)与 CBP 的 LUMO 能级差又会阻挡从 NPB 中间层隧穿过来的电子直接进入 Ir(Cz-CF₃)分子,防止橙光强度随电压剧烈增加。此外,空穴缓冲层 PEDOT:PSS 的引入可以提高空穴从阳极向器件的注入并减少漏电流;CBP 双极传输特性可以拓宽激子的复合区域,降低激子在主复合区的淬灭;薄层中间层 NPB 的采用可以调节器件的发光颜色并允许三线态激子向磷光层迁移。这些都是器件实现高性能的内在原因。

虽然这种互补色白光 OLED 的效率和光谱稳定性较好,但是由于只有蓝、橙光发射,器件的

CRI 不高,最大值只有 56。为了提高器件的 CRI,并同时保证器件的效率和光谱稳定性,Wang 等^[18]继续改进器件结构,引入掺杂型的双极传输中间层调控电子和空穴在磷光与荧光发光区中的分布,稳定激子在发光区之间的传输,制备出磷光/荧光混合型三基色白光 OLEDs。优化后的器件最大电流效率和功率效率分别为 26.0 cd/A 和 20.0 lm/W,CRI 为 87,并且在很宽的电压范围内,其 CIE 色坐标变化仅为(0.010,0.010),从总体上显示出了非常好的电致发光性能。

4.3 全磷光体系

虽然已制备的磷光/荧光混合型白光器件的 CRI 较高并且光谱稳定性较好,但是与文献报道的全磷光白光器件相比,其效率仍需要进一步提高。实际上,我们发现在这种磷光/荧光混合体系中,蓝光荧光分子对三线态激子的损耗仍是造成器件效率下滑的主要因素之一^[18]。为了消除这个影响,引入全磷光发光材料组合,制备出全磷光互补色和三基色白光 OLEDs。

4.3.1 全磷光互补色白光 OLEDs

单发光层结构的白光器件由于结构简单,发光颜色可通过调节各个染料的相对浓度来调控,简单可行。Wang 等^[19]制备出单发光层结构的全磷光互补色白光器件。其中,蓝光材料选择的是 FIrpic,橙红光材料是高效率的(fbi)₂Ir(acac),主体材料是具有高三线态能级的 mCP。器件的能级图和结构如图 8 所示。

图 9 给出了该器件的电致发光性能。器件的最大电流效率、功率效率和外量子效率分别达到了 42.5 lm/W,52.8 cd/A 和 19.3 %。如果考虑器件的输出耦合效率,器件的最大功率效率有潜

图 9 器件的电致发光性能^[19]

Fig. 9 EL performance of the complementary color white OLED^[19]

力达到 72.2 lm/W,在亮度为 500 cd/m² 时,该数值可以达到 32.3 lm/W。其次,器件的 CIE 色坐标从 1 000 cd/m² 时的(0.33, 0.39)移动至 10 000 cd/m²时(0.30, 0.37)。在电压为 13 V 时,CRI 为 71。

可见,与磷光/荧光混合型白光器件相比,这种全磷光器件可以实现非常高的效率。Wang 等通过考察发光层的光学特性和白光器件的电学特性,并结合这两方面的结果对该器件的工作原理进行了全面阐释,从中揭示出器件实现高性能的深层原因。

在该白光器件中,FIrpic 的发光机制是 mCP-FIrpic 能量传递,而载流子捕获是(fbi)₂Ir(acac)的主要发光机制。重要的是,(fbi)₂Ir(acac)对载流子的作用包括其作为深陷阱对空穴直接捕获和其作为注入与传输通道实现电子在发光层中的输运。(fbi)₂Ir(acac)与 FIrpic 各自不同且相对独立的发光机制可以提高激子在器件中的产生和复合的效率。此外,(fbi)₂Ir(acac)对电子、空穴的不同作用可以拓宽激子复合区长度,实现电荷在发光层中的平衡,减小激子之间的淬灭;FIrpic 的加入可以实现 mCP 向其本身发生能量转移,减小因 mCP 发光而造成的激子能量损失。总之,在两者的共同作用下,白光器件的能量损失非常小,这也是器件实现高性能的内在原因。最后,根据这种特殊的工作原理,作者定量地分析出器件光谱随电压变化的深层原因是发光层中空穴被捕获和传输之间随电压的竞争,并计算出在各个电压下空穴被捕获的分数。图 10 描绘出了该器件的工作机制。

图 8 全磷光互补色白光 OLEDs 结构^[19]

Fig. 8 Structure of all-phosphorescence complementary color white OLED^[19]

图 10 器件的工作机制^[19]

Fig. 10 Operational mechanism of the complementary color white device^[19]

以此白光器件结构为基础,Wang 等又相继设计制备出了以 TCTA 为主体的单发光层白光器件^[20],其最大电流效率和功率效率分别为 37.3 cd/A 和 33.0 lm/W;mCP 为主体的双发光层白光器件,其最大功率效率和电流效率分别为 46.7 lm/W 和 49 cd/A;mCP 叠层白光器件^[21],其最大功率效率和电流效率分别为 45.2 lm/W 和 110.9 cd/A。

4.3.2 全磷光三基色白光 OLEDs

全磷光互补色器件虽然发光效率较高,但是存在两个问题:

- (1)器件的 CRI 较低(最大只有 71);
- (2)器件的光谱随电压变化较大。

第一个问题的产生是因为采用了互补色组合,导致器件光谱只有蓝光和橙光两部分组成;第二个问题的产生是因为在 mCP 主体中,橙光分子(fbi)₂Ir(acac)作为深空穴陷阱对空穴载流子的捕获和空穴穿越发光层到达主复合区这两个过程之间的竞争造成的。实际上,如何能使一个白光器件同时达到高效率 and 极佳的光谱表现也是该研究领域中的一个难点。

为进一步解决这些难题,实现白光器件综合性能的提升,Wang 等^[22]提出了“单主体体系”的设计思想,采用多发光层结构制备出全磷光三基色白光 OLEDs。通过合理架构红、绿、蓝三基色发光区位置,调控电荷和激子在发光区之间的传输行为,制备出 R-G-B 三发光层和 RG-B 双发光层两种具有高光谱稳定性、高效率和高显色指数的白光器件。图 11 给出了 R-G-B 白光器件的结构及性能。

图 11 R-G-B 白光 OLED 的结构及性能^[21]

Fig. 11 Structure and EL performance of R-G-B white OLED^[21]

很明显,器件的光谱几乎覆盖了波长从 450 nm 到 750 nm 的可见光范围,呈现了分别由 FIrpic、Ir(ppy)₃ 和 (PPQ)₂Ir(acac)所构成的 3 个主发射峰。因此,器件的 CRI 达到了 85,并且其 CIE 色坐标在很宽的电压范围内变化很小:CIE X=0.38~0.39;CIE Y=0.45~0.44。其次,器件的效率很高、最大电流效率和外量子效率分别为 41.3 lm/W 和 20.1%。总体来看,器件同时实现了高效率、高 CRI 和高光谱稳定性。

在 R-G-B 白光器件中,由于红光的掺杂浓度很高(质量分数 7%),而且其捕获载流子的能力相对较强。因此,随着外加电压的增加,(PPQ)₂Ir(acac)会捕获更多的激子或载流子而使其自身发射增强,导致光谱发生红移(图 11b)。为进一步稳定器件光谱,Wang 等降低 (PPQ)₂Ir(acac)的掺杂浓度,提出了另一种结构,即 RG-B 双发光层白光器件。此时,红绿光被放置于同一发光区,并且红光的掺杂浓度仅为 1%(质量分数)。优化后的 RG-B 器件结构及其性能见图 12。

与 R-G-B 器件相比,RG-B 器件的效率依然很高,其最大电流效率和外量子效率分别为 37.3 lm/W

图 12 RG-B 白光 OLED 的结构及性能^[21]
Fig. 12 Structure and EL performance of RG-B white OLED^[21]

和 19.1%。其次,器件的光谱稳定性与 R-G-B 器件相比有了进一步提升:当电压从 6 V 变化到 13 V 时,CIE 色坐标固定在(0.39,0.42)。并且,器件

的光谱同样几乎覆盖了波长从 450 nm 到 750 nm 的可见光范围(图 12b),实现了很高的 CRI(80)。

以薄膜的激发谱与染料的磷光寿命测试为主要实验手段对 RG-B 白光器件的工作机制进行分析,发现 mCP-FIrpic 能量传递是 FIrpics 的主要发光机制,mCP-FIrpic-Ir(ppy)₃ 阶梯式能量传递是 Ir(ppy)₃ 的主要发光机制,而 (PPQ)₂Ir(acac) 的发光机制则为载流子直接捕获。并且,在空穴传输为主的 mCP 主体中,双极传输型蓝光染料 FIrpics 的引入可以改善发光层中电子和空穴的平衡,提升器件效率。更为重要的是,它会促进电子向临近层中 (PPQ)₂Ir(acac) 的传输 (FIrpics 的 LUMO 值与 (PPQ)₂Ir(acac) 的 LUMO 值一致)以及激子向 Ir(ppy)₃ 的迁移,并且可使这两个过程在很宽的电压范围内保持稳定,前者占激子产生总数的 50%,后者占 14%。这样,器件可同时实现平衡的白光发射和非常稳定的光谱表现。此外,这种特殊的工作机制可以拓宽激子产生区域,从而减小因激子在主复合区堆积而引起的激子-激子或激子-电荷淬灭所诱发的能量损失。总之,从器件的工作机制分析中可以看出,合理、巧妙地调控电荷和激子在发光区之间的传输行为是获得高性能白光器件的关键所在。图 13 形象地描绘出 RG-B 白光器件的工作原理。

图 13 RG-B 白光器件的工作原理^[21]
Fig. 13 Operational mechanism of RG-B white device^[21]

鉴于 R-G-B 和 RG-B 器件所表现出来的优异性能,可以看出这种全磷光单主体结构对于实现高性能白光器件是一个非常有效的方法。在这一思想指导下,Wang 等通过更换空穴缓冲层和绿光染料^[23],相继制备出一系列同时具有高效率、高光谱稳定性和高 CRI 的白光器件,表明这种结构体系有潜力成为一种普适性方法,为实现高性

能白光器件提供崭新道路。表 1 总结了这一白光器件体系的结果。

4.4 其它材料体系

You 等^[22]利用稀土铕配合物 Eu(TTA)₃ (Tmphen)作为红光发射染料,制备出了蓝-红互补色白光 OLED。器件结构如图 14 所示。这里,在红光层中引入 (PPQ)₂Ir(acac),一是利用其本

表 1 单主体全磷光白光器件体系总结

Table 1 Summary of single-host based all-phosphor white OLEDs

Architecture	Hole buffer layer	$\eta_{\text{ext}}(\%)$	$\eta_p(\text{lm/W})$	CIE	$\Delta\text{CIE}(\Delta X, \Delta Y)$	CRI
R-G-B type	MoO ₃	20.1	41.3	(0.38, 0.45)	(+0.01, -0.01)	85
R-G-B type	PEDOT:PSS	18.5	35.0	(0.35, 0.42)	(0.00, -0.01)	88
RG-B type	MoO ₃	19.1	37.3	(0.39, 0.42)	(0.00, 0.00)	80
RG-B type	PEDOT:PSS	16.1	30.2	(0.36, 0.38)	(0.00, 0.00)	80
R“G”-B type	MoO ₃	17.6	32.4	(0.35, 0.44)	(±0.01, -0.01)	83
R“G”-B type	PEDOT:PSS	18.4	33.9	(0.42, 0.42)	(0.00, 0.00)	75

注:[a]ΔCIE:亮度从 500 cd/m² 增加到 10 000 cd/m² 时,器件的色坐标 CIE 变化;
[b]G 指绿光磷光染料为 Ir(ppy)₃,“G”指绿光磷光染料为(ppy)₂Ir(acac).

图 14 基于稀土铕配合物为红光染料的白光 OLED 结构^[24]

Fig. 14 Structure of europium complex based white OLED^[24]

身可以作为红光发射,二是该磷光染料还可以向红光铕配合物分子发生三线态能量传递,减少 CBP 分子上三线态激子的浓度,从而减少因激子之间的淬灭而带来的能量损失。器件最大电流效率和功率效率分别为 9.0 cd/A 和 4.5 lm/W, CIE 的

色坐标在 6 V 时为 (0.39, 0.32),在 14 V 时为 (0.33, 0.30)。

Xuan 等^[23]将 CdSe/CdS 核壳结构纳米晶掺到聚合物 PVK 主体中,利用 PVK 向纳米晶发生的不完全能量传递,使得 PVK 和纳米晶同时发光,进而实现平衡的白光发射。因为器件由单发光层构成,所以器件光谱在很宽的电压范围内变化非常小,其 CIE 色坐标从 16 V 的(0.33, 0.34)微小变化到 24 V 的(0.35, 0.36)。这种器件结构非常简单,而且为有机/量子点混合型白光 OLED 的设计提供了一条线索。

微腔是指至少一维尺寸与光波波长相当的微型光学谐振腔,最典型的微腔结构是由两个反射镜及其间所夹的工作物质所组成,其中的两个反射镜可以全是金属,也可以是由介质层堆积的分布布拉格反射器(DBR)。由于微腔对自发发射的放大作用以及模式选择效应,微腔往往会提高器件的亮度和效率,窄化光谱。Zhang 等^[25]用具有双

图 15 微腔结构白光 OLED 的结构及光谱^[24]

Fig. 15 Structure and EL spectra of microcavity based white OLED^[24]

阻带的 DBR 构成的多模谐振微腔实现了包含分立的红、绿、蓝 3 个窄发射峰的微腔白光 OLED,器件结构和光谱如图 15 所示。效率为 1.6 cd/A,最大亮度 1 940 cd/m²,而且同非微腔器件相比,器件效率提高了 1.6 倍。这为微腔结构在白光 OLEDs 中的应用提供了新的途径。

5 白光 OLEDs 目前存在的问题及挑战

近年来,随着对器件工作机制的深入认识和新型器件结构的不断产生,白光 OLEDs 取得了长足的进展。实际上,白光器件应用于显示器与照明光源的关键技术有明显的不同,应用于显示器的关键技术包括精密像素制作、高对比度、色饱和度、像素开关等;应用于照明光源则为高效率、长寿命及大面积制造技术等。无论作何用途,白光器件必须在效率、光谱、稳定性和成本上均衡发展。

5.1 效率

目前白光 OLEDs 的功率效率已经超过了 60 lm/W,虽然也有超过 90 lm/W 的效率报道,但距 120 lm/W 的效率仍有一段距离。OLEDs 的效率主要是由有机发光材料的效率、电子-空穴注入和传输平衡、激子产生效率、光输出耦合效率等因素决定。由于受电子自旋统计的限制,在电致发光中,有机荧光发光材料只能利用 1/4 的单线态激子以光的形式辐射发光,而 3/4 的三线态激子则以非辐射的形式损耗掉了。近年来的研究已经证实重金属有机配合物可以充分利用三线态激子的能量,用其制备的磷光 OLEDs,效率得到了大幅提高。因此,为了实现更高效率的白光 OLEDs,使用高效率的电磷光有机发光材料是必然的选择,开发高效率、高稳定性的电磷光有机发光材料则成为白光 OLEDs 发展的基础。另外,由于受到吸收、损耗、界面散射和反射等影响,OLEDs 发光层内的光并不能全部发射到器件外部。典型的 OLEDs 约有 80 % 的光被限制在器件中。因此,如何将器件中发射的光重新导出,也是提高白光 OLEDs 效率的关键。近年来已有一些关于耦合技术的研究,如微透镜、光子晶体、光栅或波纹结构、微腔以及增透耦合膜等。对于电子和空穴的注入问题,希望能最大限度地提高电子和空穴到有机发光层中的注入,使更多的电子和空穴可

以有效复合,降低工作电压。目前最成功的方法是 p 型和 n 型掺杂的 p-i-n 结构,更优化的 p 型和 n 型掺杂技术有待进一步开发。

5.2 稳定性

OLEDs 要应用于一般照明,寿命至少要在 100 cd/m² 亮度下超过 2 000 h。目前对 OLEDs 来说要达到这个目标还存在一定的困难。有机发光材料由于受空气中水和氧的作用往往表现出极差的光化学和电化学稳定性,这也将影响器件的稳定性,因此必须开发更稳定的有机发光材料。实际上,如果器件的效率低,则意味着有更多的激子能量以热的形式辐射掉了,这也会影响器件稳定性。因此,提高效率除了省电,也有助于提高器件寿命。有机发光材料在激发态时非常不稳定,很容易与空气中的水和氧反应,活泼金属阴极也会与氧反应,因此先进的封装技术也是保证器件稳定性的一个前提。另外,如果白光 OLEDs 应用于室外照明,紫外光对有机材料稳定性的影响也是不得不考虑的问题,改善方法有待研究。最后,在白光器件中,如果不同发光颜色材料的稳定性不同,会产生由于材料老化速度不同而造成器件颜色随时间发生变化。比较理想的方法是设计出一种材料含有多种发光单元而发射白光,尽可能减少由于材料老化速度不同而造成的色度变化^[26]。

5.3 成本

白光 OLEDs 在照明领域能否得到应用,最终还取决于它的制造成本。未来 OLEDs 应用于照明的成本目标是 20 \$/m²,要达到这个目标必须开发更简单的器件结构和更廉价的器件制备工艺与技术。制备在塑料基板上的 roll-to-roll 技术应该是最好的选择,塑料基板便宜、轻薄、不容易碎,但其阻挡水和氧的特性差,这随之带来了器件稳定性的问题。因此,使用该技术之前需要开发针对柔性塑料基板的封装技术。昂贵的有机材料也是目前 OLEDs 成本高的一个主要原因,发展简单的合成方法和提纯技术,提高材料产率是降低材料成本的有效方法。另外,新型产业化设备的研制也是考虑未来白光 OLEDs 成本的一个重要因素。

6 结束语

经过十几年的发展,有机/高分子白光器件取

得了巨大的进步。新型发光材料和器件结构不断产生,这使得器件的性能和稳定性不断提高。可喜的是,在最近的 Nature 杂志上,报道了德国德累斯顿大学 Leo 小组关于白光 OLED 的一个突破性进展^[3]。他们开发出了一种新型白光器件,其中融合了 p-i-n 技术,先进的输出耦合技术,新型器件结构设计,因此该白光器件在 $1\,000\text{ cd/m}^2$ 的亮度下,实现了近 90 lm/W 的功率效率,性能上完全可以与荧光灯相媲美,也让业界看到了希

望。从这一点上可以看出,材料和器件结构的同时进步将是推动白光器件不断向前发展的必要因素。虽然目前还有许多问题尚未得到解决,使得有机白光器件不能全面推向市场,但是有理由相信,在不久的将来,这种具有重量轻、能耗低、主动发光、视角宽、响应快等诸多优点的 OLED 大屏幕全色显示器以及用于照明的平面发光光源必将进入人们的生活^[26]。

参 考 文 献:

- [1] Elsbergen V van, Boemer H, Lobl H P, *et al.* OLEDs for lighting applications [J]. *Proc. of SPIE*, 2008, 7051: 7051A(1-9).
- [2] Tang C W, Vanslyke S A A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51 (12):913-915.
- [3] Sebastian R, Frank L, Gregor S, Karl L, *et al.* White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency [J]. *Nature*, 2009, 459:234-238.
- [4] 马东阁. 白光有机发光二极管的最新进展 [J]. *分子科学学报*, 2007, 23 (4):223-236.
- [5] Duggal A R, Shiang J J, Heller C M, *et al.* Organic light-emitting devices for illumination quality white light [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 80 (19):913-915.
- [6] Sun Y R, Giebink N C, Kanno H, *et al.* Management of singlet and triplet excitons for efficient white organic light-emitting devices [J]. *Nature*, 2006, 440:908-912.
- [7] Tokito S, Lijima T, Tsuzuki T, *et al.* High-efficiency white phosphorescent organic light-emitting devices with greenish-blue and red-emitting layers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83(12):2459-2461.
- [8] Andrade B W, Holmes R J, Forrest S R. Efficient organic electrophosphorescent white-light-emitting devices with a triple doped emissive layer [J]. *Adv. Mater.*, 2004, 16 (7):624-628.
- [9] Huang J S, Hou W J, Li J H, *et al.* Improving the power efficiency of white light-emitting diode by doping electron transport material [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(13):133509(1-3).
- [10] Matsumoto T, Nakada T, Endo J, *et al.* Multiphoton organic EL device having charge generation layer [J]. *SID Symposium Digest of Technical Paper*, 2003, 34(1):979-981.
- [11] Chang C C, Chen J F, Hwang S W, *et al.* Highly efficient white organic electroluminescent devices based on tandem architecture [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87(25):253501(1-3).
- [12] Liu J, Zhou Q G, Cheng Y X, *et al.* White electroluminescence from a single-polymer system with simultaneous two-color emission; Polyfluorene as the blue host and a 2,1,3-benzothiadiazole derivative as the orange dopant on the main chain [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2006, 16(7):957-965.
- [13] Guo F W, Ma D G. High efficiency white organic light-emitting diodes based on double recombination zones [J]. *Optical Materials*, 2006, 28(8-9):966-969.
- [14] Guo F W, Ma D G, Wang L X, *et al.* High efficiency white organic light-emitting devices by effectively controlling exciton recombination region [J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 2005, 20(3):310-313.
- [15] Guo F W, Ma D G. White organic light-emitting diodes based on tandem structures [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87(17):173510(1-3).
- [16] Zhang H M, Dai Y F, Ma D G. Al/WO₃/Au as the interconnecting layer for efficient tandem white organic light-emitting diodes [J]. *J. Phys. D:Appl. Phys.*, 2008, 41(10):102006(1-4).
- [17] Ho C L, Wong W Y, Wang Q, *et al.* A multifunctional iridium-carbazolyl orange phosphor for high-performance two-element WOLED exploiting Exciton-Managed fluorescence/phosphorescence [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2008, 18(6):928-937.

- [18] 王琦. 高性能白光有机发光二极管[D]. 长春:中国科学院长春应用化学研究所, 2009.
- [19] Wang Q, Ding J Q, Ma D G, *et al.* Harvesting excitons via two parallel channels for efficient white organic LEDs with nearly 100% internal quantum efficiency: Fabrication and emission-mechanism analysis [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19(1):84-95.
- [20] Wang Q, Ding J Q, Ma D G, *et al.* Highly efficient single-emitting-layer white organic light-emitting diodes with reduced efficiency roll-off [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94(10):103503(1-3).
- [21] Wang Q, Ding J Q, Ma D G, *et al.* A high-performance tandem white organic LED combining highly effective white units and their interconnection layer [J]. *J. Appl. Phys.*, 2009, 105(7):076101(1-3).
- [22] Wang Q, Ding J Q, Ma D G, *et al.* Manipulating charges and excitons within a single-host system to accomplish efficiency/CRI/color-stability trade-off for high-performance OWLEDs [J]. *Adv. Mater.*, 2009, 21(2):2397-2401.
- [23] You H, Ma D G. Efficient white organic light-Emitting diodes using europium complex as the red unit [J]. *J. Phys. D:Appl. Phys.*, 2008, 41(15):155113(1-5).
- [24] Xuan Y, Pan D C, Zhao N, *et al.* White electroluminescence from a poly(N-vinylcarbazole) layer doped with CdSe/CdS core-shell quantum dots [J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(19):4966-4969.
- [25] Zhang H M, You H, Wang W, *et al.* Organic white-light-emitting devices based on a multimode resonant microcavity [J]. *Semicond. Sci. Technol.*, 2006, 21(8):1094-1097.
- [26] 许运华,彭俊彪,曹镛. 白光有机电致发光器件进展 [J]. 化学进展, 2006, 18(4):389-398.

Fabrication Methods of White Organic Light-Emitting Diodes

WANG Qi, MA Dong-ge

(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China, E-mail:mdg1014@ciac.jl.cn)

Abstract

White organic light-emitting diodes (OLEDs) have shown potential applications in flat-panel displays and illuminations due to the simple processing, low cost, easy adjustment of emissive wavelength in visible region and flexibility. This paper reviews the various approaches to achieve white OLEDs and their recent progresses, and introduces the fabrication methods of white OLEDs based on our recent work. The existing problems and the trends are also discussed.

Key words: white light; OLED; illuminate; fluorescence; phosphorescence

作者简介:王琦(1981—),辽宁丹东人,博士,主要从事白光有机发光二极管的研究。