

文章编号: 1000-7032(XXXX)XX-0001-10

基于热交联发光层的喷墨打印 OLED

贺梦雨¹, 王学武¹, 高贾佳¹, 刘利会¹, 程 刚², 陈淑芬^{1*}

(1. 南京邮电大学 材料科学与工程学院, 柔性电子全国重点实验室(LoFE)&先进材料与纳米技术研究院(IAM),

江苏 南京 210023;

2. 香港大学 化学系, 合成化学国家重点实验室, 中国 香港 999077)

摘要: 喷墨打印溶液加工技术具有工艺简单、成本低廉、材料利用率高、可大面积图案化制备等突出优点, 被认为是实现有机发光二极管(OLED)低成本产业化的关键技术路线, 但层间互溶问题仍是全喷墨打印 OLED 制备过程中的主要技术难题。本文引入交联剂 2,4-己二炔-1,6-二醇(HDD)诱发发光层热交联, 进而采用长链聚合物聚乙烯基咔唑(PVK)构筑聚合物缠结交联网络。经优化, 确定 HDD 掺杂质量比 5%、120 °C 退火温度为最优交联工艺, 发光层经氯苯旋洗后厚度保留率达 81%, 表面均方根粗糙度低至 0.586 nm。基于该交联油墨, 成功制备了发光层(EML)单层喷墨打印 OLED, 最大亮度达 2015 cd/m², 最大电流效率为 8.40 cd/A。EML/电子传输层双层喷墨打印 OLED 最大亮度为 121 cd/m², 最大电流效率达 5.3 cd/A。本研究验证了热交联发光层策略在多层喷墨打印 OLED 中的可行性, 为解决全喷墨打印 OLED 层间互溶问题提供了新思路。

关 键 词: 喷墨打印; 有机发光二极管; 交联发光层; 热交联

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20260204

CSTR: 32170.14.CJL.20260204

Inkjet-Printed Organic Light-Emitting Diodes with Thermally Crosslinked Emissive Layer

HE Mengyu¹, WANG Xuewu¹, GAO Jiajia¹, LIU Lihui¹, CHENG Gang², CHEN Shufen^{1*}

(1. State Key Laboratory of Flexible Electronics (LoFE) & Institute of Advanced Materials (IAM), School of Materials Science & Engineering, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China;

2. State Key Laboratory of Synthetic Chemistry, Department of Chemistry, The University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China)

* Corresponding Author, E-mail: iamsfchen@njupt.edu.cn

Abstract: Inkjet printing is a key solution-processing route for low-cost organic light-emitting diode (OLED) industrialization with merits of facile fabrication, high material utilization and large-area patternability, yet interlayer solvent intermixing remains the major bottleneck for all-inkjet-printed devices. In this work, thermal crosslinking of the emissive layer is achieved using crosslinker 2,4-hexadiyne-1,6-diol (HDD) with poly(9-vinylcarbazole) (PVK) constructing an entangled polymer network. Under optimal conditions (5 wt% HDD doping, 120 °C annealing), the film retains 81% thickness with a root-mean-square roughness of 0.586 nm after chlorobenzene spin-rinsing. Single-layer inkjet-printed OLED with crosslinked emissive layer reach a maximum luminance of 2015 cd/m² and peak current efficiency of 8.40 cd/A. Double-layer device with printed EML/electron transport layer yield 121 cd/m² and 5.3 cd/A, respectively. This work validates the thermally crosslinked emissive layer strategy for all inkjet-printed OLED, offering an effective solution to interlayer intermixing.

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 国家自然科学基金(62474097); 江苏省高等学校自然科学研究重大项目(24KJA510007); 江苏省创新支撑港澳台科技合作项目(BZ2023059)

Supported by National Natural Science Foundation of China (62474097); Natural Science Fund for Colleges and Universities in Jiangsu Province (24KJA510007); Science and Technology Project of Jiangsu (Science and Technology Cooperation Project of Hong Kong, Macao and Taiwan, BZ2023059)

Keywords: inkjet printing; OLED; cross-linked emissive layer; thermal crosslinking

1 引 言

有机发光二极管(OLED)凭借自发光、宽视角、低功耗、高对比度及柔性可弯折等显著优势,已成为新一代平板显示与固态照明领域的核心技术,在智能手机、大尺寸电视、柔性可穿戴设备等场景中展现出广阔应用前景^[1-3]。喷墨打印技术凭借材料利用率高、工艺步骤简单、设备成本低、适配大面积制备等核心优势,被认为是推动 OLED 从小尺寸显示向大面积照明、柔性可穿戴电子等领域产业化拓展的关键技术^[4-7]。

然而,多层喷墨打印 OLED 在制备过程中仍面临层间互溶和溶剂侵蚀问题,会导致各层间界面融合,进而影响器件性能^[8]。为解决这一问题,正交溶剂法^[9-10]与交联法^[11-14]是当前主流技术路径。正交溶剂法利用溶剂间的正交性(不互溶性)实现功能层的有序堆叠,但对溶剂与材料匹配性要求严苛,限制了材料选择的灵活性^[15]。交联技术通过在功能层内部构建交联网络,从根源上提升薄膜耐溶剂性,是解决层间互溶问题的核心手段^[16]。目前交联技术主要分为光交联与热交联两类。光交联体系多依赖二苯甲酮^[17]、叠氮类光引发剂^[18]或含双键的可交联主体材料^[19],反应速率快且图案化能力强,但紫外辐照易引发磷光客体降解,引发剂残留也会增加器件漏电流与非辐射损耗^[12-13]。热交联体系多采用苯并环丁烯^[20]、环氧基^[21]、苯乙烯^[22]等反应性基团,工艺兼容性好,但普遍需要 150 °C 以上的高温处理,易造成磷光客体猝灭与主体材料形貌劣化,器件性能衰减明显。

2,4-己二炔-1,6-二醇(HDD)具有聚合过程不产生挥发性副产物的独特优势^[23],可有效避免交联反应引发的薄膜孔隙、缺陷等结构损伤,为制备致密、均匀 of 交联发光层薄膜提供理想基础。但目前 HDD 大多仅用于空穴传输层(HTL)的交联改性^[24],将其直接掺杂进发光层的研究鲜有报道。这是因为发光材料对交联工艺更为敏感,交联剂的掺杂引入、较高的热交联温度均易造成客体发光材料结构破坏、组分分解,进而引发发光性能衰退,这也成为交联剂向发光层拓展应用的主要阻碍。

本工作突破 HDD 的传统应用局限,将其创新性引入磷光发光层体系。依托 HDD 的热交联特

性,系统探究交联工艺对发光层耐溶剂性、形貌和光物理性能的影响,平衡交联程度与发光效率的关系。基于优化后的交联油墨,制备了多层喷墨打印 OLED 器件,进一步探究了 HDD 热交联工艺参数对发光器件整体光电性能的影响,完成了 HDD 热交联应用于发光层的可行性探索与系统性验证。

2 实 验

2.1 溶液配制

发光溶液组分配比为聚乙烯基咔唑(PVK):三(4-咔唑基-9-基苯基)胺(TCTA):2,6-双((9H-咔唑-9-基)-3,1-亚苯基)吡啶(26DCzPPy):乙酰丙酮酸二(2-苯基吡啶)铱(Ir(ppy)₂(acac)):HDD=1:4:4:1:0.2、1:4:4:1:0.5、1:4:4:1:0.8、1:4:4:1:1。其中,空穴传输型主体 TCTA 具备良好的空穴传输能力,电子传输型主体 26DCzPPy 可提供优异的电子传输能力,二者协同作用实现了发光层内空穴与电子注入、传输的平衡。溶液浓度为 10 mg/mL,溶剂为氯苯(CB)。电子传输层使用的溶液浓度为 10 mg/mL,溶质为 1,3,5-三[(3-吡啶基)-3-苯基]苯(TmPyPB),溶剂为 CB。

PEDOT:PSS(AI4083)购于 Heraeus Materials, PVK (Mw>70000)、26DCzPPy (99.9%) 和 LiF (99.9%) 购于 VIZUCHEM, Ir(ppy)₂(acac) (99.9%) 和 TmPyPB (99.9%) 购于 Lumtec, HDD (99.9%) 购于 TCL, CB (99.9%) 购于 Sigma-Aldrich, 所有材料均在购买后直接使用,未进行进一步纯化。

2.2 器件制备

OLED 结构:氧化铟锡(ITO)/PEDOT:PSS(32 nm)/PVK:TCTA:26DCzPPy:Ir(ppy)₂(acac):HDD(30 nm)/TmPyPB(40 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(100 nm)。

首先将图案化 ITO 导电玻璃依次用丙酮、乙醇、去离子水各超声清洗 20 min,高纯氮气吹干后置于 120 °C 烘箱中烘干 2 h,制备薄膜前进行 15 min 紫外臭氧(UVO)处理。将聚(3,4-亚乙二氧基噻吩):聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS)以 3000 rpm 的转速旋涂 60 秒,旋涂结束后在 140 °C 下进行 30 分钟的退火处理。之后将发光溶液打印于 PEDOT:PSS 层表面,并在 120 °C 下退火 15 min。将电子传输溶液以 1000 rpm 的转速在 EML 表面

旋涂 40 s, (对于 EML/电子传输层 (ETL) 双层喷墨打印的器件, 电子传输溶液打印于 EML 表面)。在 80 °C 温度下退火 10 min。随后将衬底转移至真空蒸镀腔室, 后续有机功能层均在 5.0×10^{-4} Pa 的真空室内热蒸发沉积, 电子注入层氟化锂 (LiF) 以 0.005 nm/s 的速度蒸镀, 阴极铝 (Al) 以 0.4 nm/s 的速度蒸镀。

3.3 样品表征

EML 和 ETL 薄膜的厚度使用台阶仪 (Bruker, DektakXT Stylus Profiler) 进行表征。薄膜形貌通过原子力显微镜 (AFM, Bruker Dimension Icon) 分析, AFM 图像 ($3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$) 采用轻敲模式采集。EML 薄膜的吸收光谱采用紫外-可见分光光度计 (Shimadzu UV-3600) 进行表征。使用 RF-6000 型稳态荧光系统记录室温下, 激发波长为 365 nm, 狭缝宽度为 3 nm, 测试范围为 400 nm-700 nm 的光致发光光谱。利用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-

IR, Shimadzu IRPrestige-21) 采集傅里叶变换红外光谱, 并在测试前使用溴化钾 (KBr) 进行背景校正。OLED 性能通过 Keithley 2400 源表和 PR-670 光谱仪测试得到。

3 结果与讨论

3.1 热交联机理

HDD 的热交联机理如图 1(a) 所示, 在加热条件下, HDD 分子发生自聚合反应, 形成的聚合物和主体 PVK 的长链发生缠结, 形成具有耐溶性的交联结构。已有研究表明, 联二炔类材料 HDD 在加热条件下可发生分子间自聚合反应^[23]。为验证 HDD 与发光层主客体共混成膜后, 在加热过程中仍能正常发生聚合并形成交联结构, 对 HDD 掺杂浓度为 5% 的发光层薄膜分别在 60 °C (未交联) 和 160 °C (交联完成) 下热处理后进行红外表征, 结果如图 1(b) 所示。

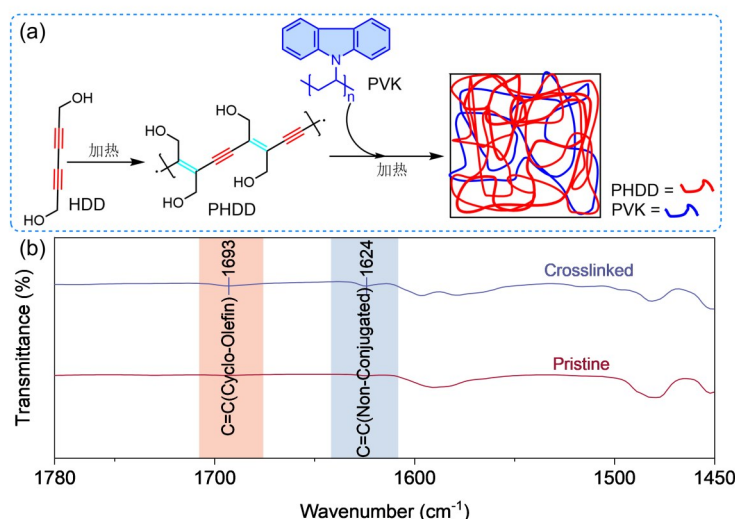


图 1 (a) 热交联机理, (b) 发光层薄膜交联前后的傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)

Fig. 1 (a) Thermal crosslinking mechanism, (b) FT-IR spectra of the emissive layer films before and after thermal crosslinking

由红外光谱测试结果可见, 交联后的发光层薄膜在 1693 cm^{-1} 和 1624 cm^{-1} 处出现 C=C 的信号^[25], 证实在加热条件下, HDD 分子内炔键断裂并发生分子间聚合, 生成聚二炔链段 (PHDD)。

3.2 交联条件优化

为系统探究 HDD 掺杂浓度与退火温度对发光层耐溶剂性的影响, 采用氯苯旋洗实验 (将 120 μL CB 溶剂滴至薄膜表面, 后以 1500 rpm 旋洗 40 s) 测试不同条件下的薄膜厚度保留率 (FTRR)。首先固定退火温度为 160 °C, 改变 HDD 掺杂比例 (0%~10%), 测试结果如图 2(a) 所示。未掺杂 HDD 时,

薄膜经氯苯旋洗后 FTRR 为 9.8%, 薄膜几乎完全被洗掉, 随着 HDD 掺杂浓度提升, 薄膜厚度保留率显著上升, 5% FTRR 达 83.0%, 然而, 当 HDD 浓度提升至 10%, FTRR 也仅增长至 86%, 涨幅趋于平缓。这是因为适量 HDD 即可形成有效交联网络, 继续增加交联剂浓度, 对耐溶剂性提升有限。

进一步固定 HDD 掺杂浓度为 5%, 探究退火温度 (80~160 °C) 对耐溶剂性的影响, 结果如图 2 (b) 所示。随着退火温度升高, 薄膜厚度保留率持续上升, 80 °C 时 FTRR 仅为 71.0%, 说明低温下交联反应不充分, 120 °C 时 FTRR 提升至 81%, 由

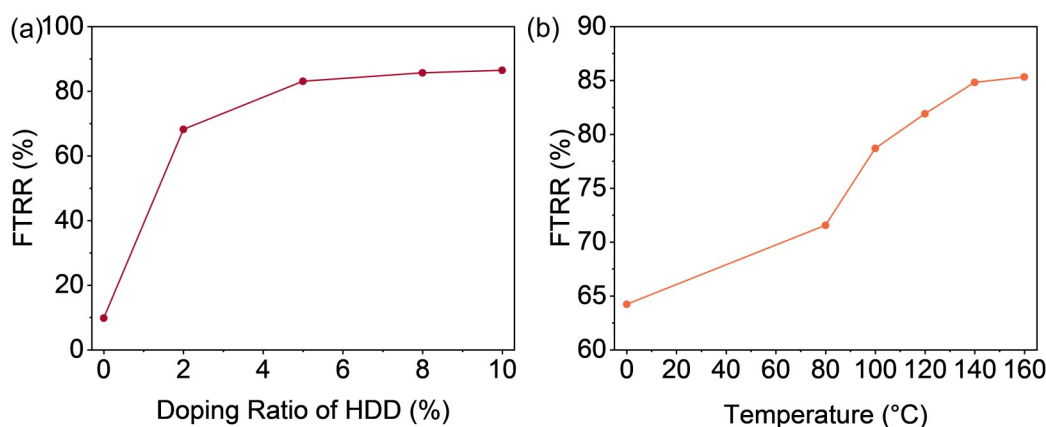


图2 薄膜在氯苯旋洗后的厚度保留率(FTRR), (a) HDD 掺杂比为 0%-10% 时的 FTRR, (b) 在 0-160 °C 退火温度下的 FTRR

Fig. 2 FTRR of the emissive films after chlorobenzene spin-rinsing, (a) FTRR at HDD doping ratios of 0%-10%, (b) FTRR at annealing temperatures of 0-160 °C

140 °C 升高为 160 °C, FTRR 由 84% 提升至 85%, 增长变缓, 表明交联反应基本完成。

3.3 薄膜形貌表征

EML 作为器件发光的关键膜层, 通常要求 EML 薄膜必须具有良好的薄膜形态, 因此对 EML 薄膜的表面形态进行了光学显微镜成像以及 AFM 表面形貌分析, 如图 3 所示。由图 3(a-e) 可知, 原始 EML 薄膜 (HDD 掺杂浓度为 0%) 和交联

EML 薄膜在光学显微镜下均展现出连续均匀的平滑形貌。图 3(f-m) 显示, 不同温度处理的发光层薄膜都表现出相对较小的均方根粗糙度 (RMS) 值, 退火温度 140 °C 时的薄膜 RMS 最小, 仅为 0.486 nm, 为所有样品中最低, 一维轮廓曲线也显示膜高波动最小。利用 HDD 的自聚合在高温退火下可以形成表面更光滑、更坚固的抗溶剂薄膜, 有助于降低 OLED 中漏电流。

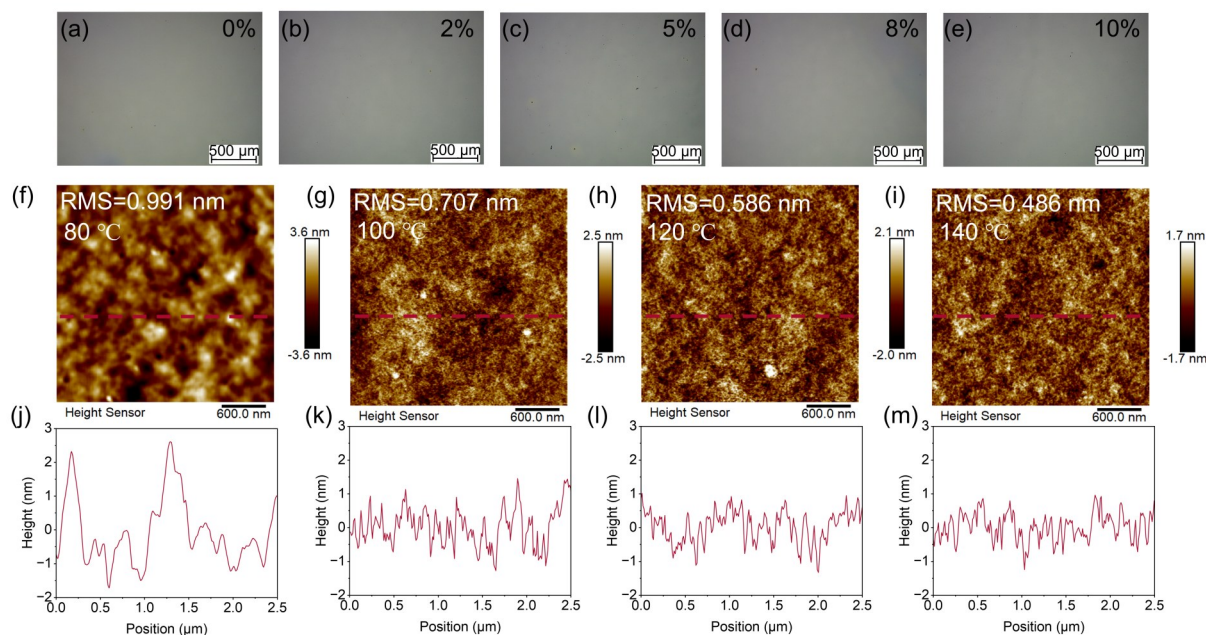


图3 薄膜形貌, (a-e) 依次为 HDD 掺杂浓度为 0%、2%、5%、8%、10% 的发光层薄膜的光学显微镜图片, (f-i) 依次为在 80 °C、100 °C、120 °C、140 °C 下退火的发光层薄膜的表面原子力显微镜形貌图, (j-m) 为相对应的一维高度轮廓图

Fig. 3 Film morphology of the emissive layer films, (a-e) optical microscopy images of the emissive layer films with HDD doping concentrations of 0%, 2%, 5%, 8% and 10%, respectively. (f-i) AFM surface morphology images of the emissive layer films annealed at 80 °C, 100 °C, 120 °C and 140 °C, respectively. (j-m) Corresponding one-dimensional height profiles

3.4 光物理性质表征

我们进而表征了交联和未交联发光层薄膜在溶剂剂冲洗前后的紫外-可见吸收光谱,以探究热交联对发光层薄膜光物理性质的影响,如图4所示。两组样品中HDD掺杂浓度均为5%,未交联和交联样品的退火温度分别为60和160℃,图4(a)显示了未交联EML薄膜在使用氯苯旋洗前后的紫外可见吸收峰强度重合度情况,可以看到,未交联薄膜在氯苯旋洗后,吸收光谱的特征峰强度出现了显著下降,以329 nm处的吸收峰为例,旋洗后的吸收强度保留了初始强度的

63%。根据朗伯-比尔定律,吸收强度与膜层厚度呈正比关系,因此吸收强度的衰减可直接反映膜层的溶解程度,该结果表明37%的未交联发光层材料被氯苯溶剂溶解去除,薄膜的完整性遭到明显破坏,未形成有效的耐溶剂交联网络。相反,图4(b)显示了交联发光层在使用氯苯旋洗前后的吸收谱强度已达到较高的重合度,这归因于HDD自聚合后与PVK缠结可以形成一个完整不溶性的交联网络结构,并将主客体分子禁锢在这个不溶性网络中,因此具有了良好的耐溶剂特性。

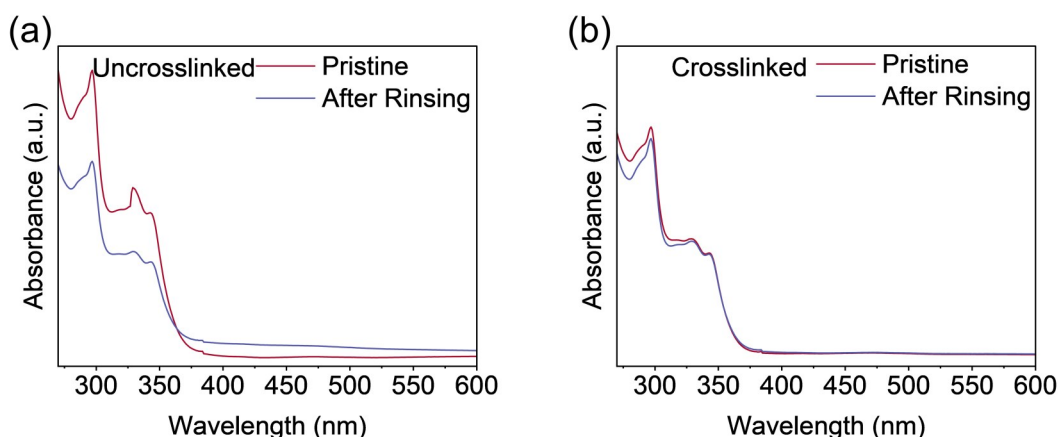


图4 紫外-可见吸收光谱分析,用氯苯旋洗前后(a)未交联发光层薄膜和(b)交联发光层薄膜的紫外吸收光谱

Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of emissive layers before and after chlorobenzene spin-rinsing. (a) Uncrosslinked films, (b) crosslinked films

不同交联条件下发光层薄膜的光致发光(PL)光谱和氯苯旋洗前后的PL强度对比如图5所示。由图5(a)可知,随着HDD掺杂浓度由0%提升至10%,发光层薄膜的PL强度逐渐降低,表明随着交联程度的升高,发光薄膜的非辐射跃迁增多。所有样品的PL峰均稳定在523~526 nm范围内,未出现明显的红移或蓝移,表明发光客体Ir(ppy)₂(acac)在交联过程中未发生分解或化学结构变化,仍保持固有发光特性。图5(c)表示,随着退火温度由80℃升高至160℃,PL强度逐渐降低,可能与退火温度高于有机材料玻璃转变温度分子热运动加剧、非辐射复合增加有关^[26]。160℃的交联温度超过主体材料TCTA的玻璃转变温度(151℃)^[27],且远高于主体材料26DCzPPy的玻璃转变温度(110℃)^[28],因此发光强度衰减过半。

为了验证交联结构对发光薄膜光学性能的保护作用,我们进一步测定了发光层薄膜在不同交联条件下使用氯苯旋洗后的荧光强度。所有PL

强度均用相应条件下的初始强度为基准进行归一化处理,结果以相对强度 I/I_0 呈现,其中, I_0 、 I 分别为各掺杂浓度、各退火温度下发光层薄膜经氯苯旋洗前后的PL强度。图5(b)为不同HDD掺杂浓度下发光层薄膜在160℃退火后,经氯苯旋洗前后的PL强度对比。结果表明,随着HDD掺杂浓度提升,旋洗后的PL强度保留率持续上升,未掺杂薄膜的PL强度仅保留约48%,大部分发光材料随溶剂溶解流失,证明未交联的发光层薄膜抗溶剂能力极差。当掺杂浓度 $\geq 8\%$ 时,强度可达86%以上,说明发光层已形成足够致密的交联网络,可有效固定主体和发光客体,旋洗后仅少量材料流失。图5(d)为HDD掺杂浓度为5%的发光层薄膜在不同退火温度下旋洗前后的PL强度对比。以未经氯苯旋洗的原始样品作为对照,排除了退火温度本身对发光层初始性能的影响。随着退火温度的升高,PL强度保留率逐步提升。80℃退火时保留率仅为59%,交联程度较低,温度升至

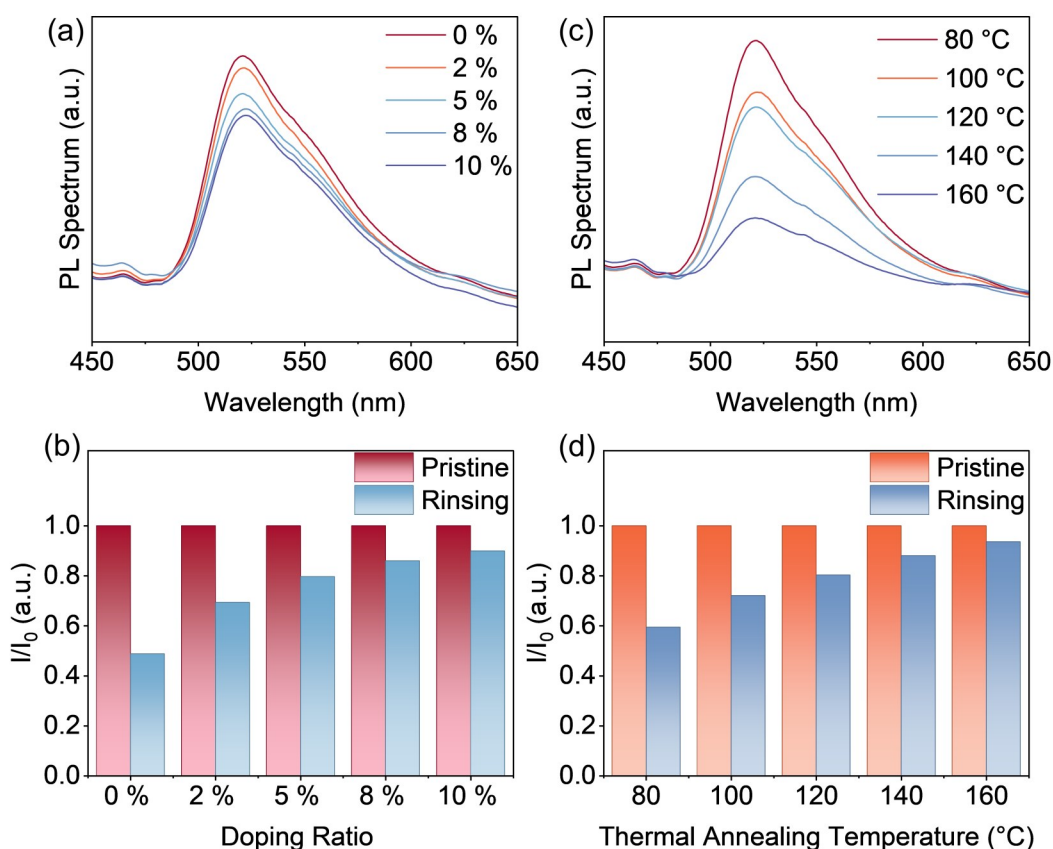


图5 HDD掺杂浓度为0-10%的发光层薄膜的(a)PL光谱和(b)PL强度对比,退火温度为80-160 °C发光层薄膜的(c)PL光谱和(d)PL强度对比

Fig. 5 (a) PL spectra and (b) PL intensity comparison of emissive layer films with HDD doping concentrations of 0-10%, (c) PL spectra and (d) PL intensity comparison of emissive layer films annealed at 80-160 °C

120 °C时保留率达80%,当温度达到140 °C时,强度保留率升至88%,160 °C时进一步提升至93%。但140 °C至160 °C的提升幅度达到饱和,说明交联反应已基本完成,继续升温对交联效果提升有限。综合发光层薄膜的耐溶剂性和光物理性质,确定HDD掺杂浓度为5%,退火温度为120 °C为最佳交联条件。

3.5 EML单层喷墨打印OLED

喷墨打印薄膜形貌如图6(a-b)所示,55 μm 打印间距时实现了液滴间充分且均匀的搭接融合,形成了大面积连续、无空隙的EML薄膜。间距缩小至50 μm 时,液滴发生过度重叠,溶剂挥发过程中流动不均,导致薄膜表面出现周期性横向波纹,厚度起伏显著。基于不同打印间距制备的发光层单层喷墨打印OLED的能级结构和性能曲线如图6(c-f)所示,其中各功能层的能级参数均取自已报道的相关研究,ITO^[29]、PEDOT:PSS^[30]、TC-TA^[31]、26DCzPPy^[32]、PVK^[33]、Ir(ppy)₃(acac)^[34]、TmPyPB^[35]和LiF/Al^[36]。所有器件有效发光面积均

为0.04 cm²。亮度-电压-电流密度(L - V - J)曲线分析表明,器件的亮度与电流密度随打印间距的增大同步升高,60 μm 间距的器件在8.6 V时电流密度达241 mA/cm²,亮度达到6383 cd/m²,显著高于55、50 μm 器件。这是由于打印间距增大时,液滴重叠减少,薄膜平均厚度降低,载流子传输和复合效率提升^[37]。而50 μm 间距下,薄膜因过度重叠出现厚度起伏与局部过厚,电荷传输受阻,电流密度显著降低。50 μm 间距的器件电流效率(CE)峰值为10.49 cd/A,功率效率(PE)7.68 lm/W,为三者最高,而60 μm 间距的器件CE和PE均显著下降。与已报道的溶液法制备热交联发光层OLED电流效率为10.36 cd/A^[38],亮度7873 cd/m²^[39]相较,本工作器件性能处于合理水平,且达到了旋涂发光层器件,最大亮度11914 cd/m²,最大电流效率6.35 cd/A的相当水平。不同打印间距器件的电致发光(EL)光谱峰位均位于524 nm处,半峰宽无明显差异。综合薄膜形貌及器件性能,选择55 μm 为发光层的最优打印间距。

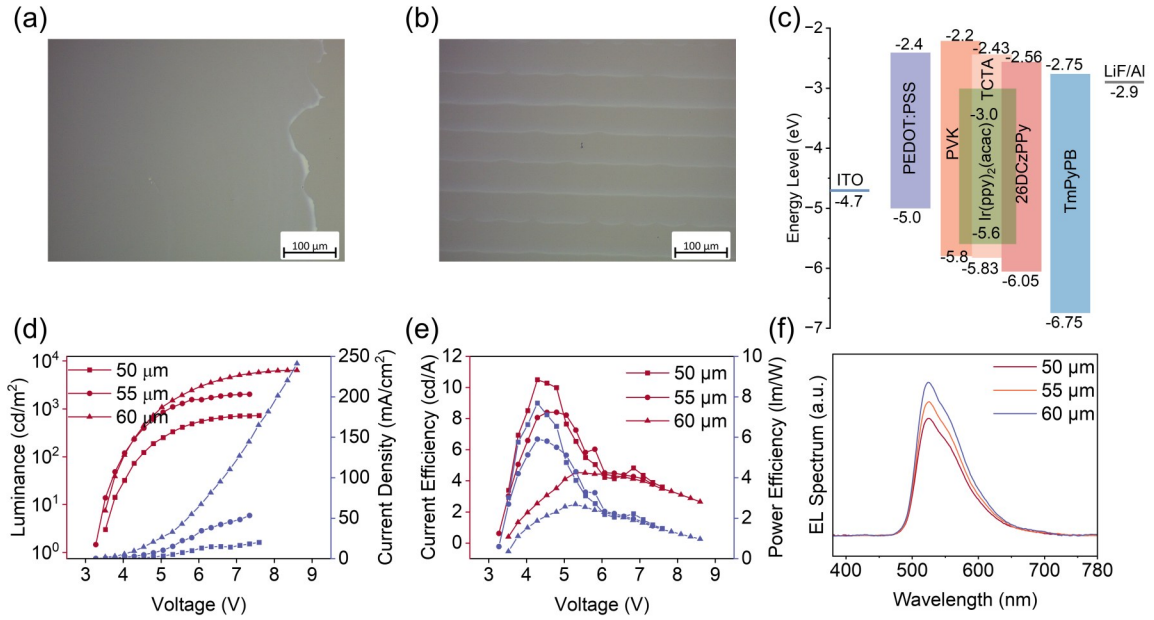


图6 打印间距为(a)55 μm和(b)50 μm的薄膜形貌,(c)器件能级图,(d)L-V-J,(e)CE-V-PE,(f)7 V驱动电压下的EL光谱

Fig. 6 Film morphologies at printing pitches of (a) 55 μm and (b) 50 μm, (c) device energy level diagram, (d) L-V-J curves, (e) CE-V-PE curves, and (f) EL spectra at a driving voltage of 7 V

3.6 EML/ETL 双层喷墨打印 OLED

本节尝试制备 EML/ETL 双层喷墨打印 OLED。首先优化了 ETL 薄膜的打印间距,显微镜形貌图如图 7(a-c)所示。当打印间距为 50 μm 时,液滴重叠量增加,融合更为充分,形成了连续的波浪状薄膜结构,薄膜连续性与均匀性显著提升。同时对旋涂和不同打印间距的电子传输层薄膜厚度进行了测量,旋涂电子传输层厚度为 40.7 nm,打印间距为 45、50 和 55 μm 的薄膜厚度分别

为 45.5、42.4 和 41.8 nm。基于上述 ETL 薄膜,制备了 EML/ETL 双层喷墨打印 OLED,器件性能如图 7(d-f)所示。由图可知,随 ETL 打印间距的减小,亮度呈先升后降的趋势。在 8 V 驱动电压下,50 μm 间距器件亮度最高,电流密度最小。这与 50 μm 间距下 ETL 薄膜连续性最好直接相关,因此漏电流最小^[40]。其效率也表现最优,CE 和 PE 峰值分别达到 5.3 cd/A 和 3.0 lm/W。不同打印间距的器件 EL 光谱峰位一致,半峰宽无明显差异。

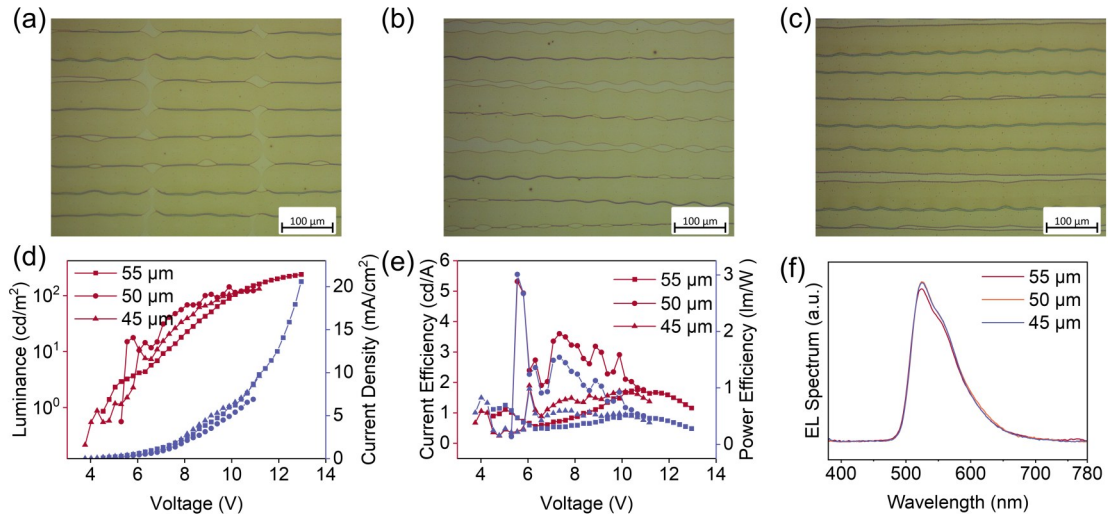


图7 打印间距为(a)55 μm、(b)50 μm和(c)45 μm的薄膜形貌,(d)L-V-J,(e)CE-V-PE,(f)9.3 V驱动电压下EL光谱

Fig. 7 Film morphologies at printing spacings of (a) 55, (b) 50 and (c) 45 μm, (d) L-V-J curves, (e) CE-V-PE curves, (f) EL spectra at 9.3 V

相较于旋涂 ETL 的器件, 喷墨打印器件的效率有所下降, 这主要归因于打印薄膜更高的表面粗糙度与界面缺陷^[40-41]。综合 ETL 薄膜形貌与 EML/FTL 双层喷墨打印器件性能, 50 μm 为 ETL 的最优打印间距。

4 结 论

本文构建了 HDD 热交联的发光层, 优化加热

条件, HDD 自聚合为 PHDD, 并与 PVK 形成缠结的交联网络, 有效提升薄膜耐溶剂性。通过优化交联剂掺杂量、退火温度与打印间距, 确定了最佳交联条件及 EML/ETL 打印间距, 制备出了 EML/ETL 双层喷墨打印 OLED, 其最大亮度和电流效率分别达 121 cd/m^2 和 5.30 cd/A 。本工作验证了热交联发光层在喷墨打印 OLED 中的可行性, 可为全喷墨打印 OLED 制备提供有益思路。

参 考 文 献:

- [1] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51(12): 913-915.
- [2] GEFFROY B, LE ROY P, PRAT C. Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies[J]. *Polym. Int.*, 2006, 55(6): 572-582.
- [3] SAIN N, SHARMA D, CHOUDHARY P. A review paper on: organic light-emitting diode (OLED) technology and applications[J]. *Int. J. Eng. Appl. Sci. Technol.*, 2020, 4(11): 587-591.
- [4] CALVERT P. Inkjet printing for materials and devices[J]. *Chem. Mater.*, 2001, 13(10): 3299-3305.
- [5] CUMMINS G, DESMULLIEZ M P Y. Inkjet printing of conductive materials: a review[J]. *Circuit World*, 2012, 38(4): 193-213.
- [6] HO S, LIU S, CHEN Y, *et al.* Review of recent progress in multilayer solution-processed organic light-emitting diodes [J]. *J. Photonics Energy*, 2015, 5(1): 057611.
- [7] 郭斌, 穆乐, 罗毅, 等。量子点喷墨打印墨水配方研究 [J]. *发光学报*, 2021, 42(6): 880-888.
GUO B, MU L, LUO Y, *et al.* Study on ink formulation of quantum dots for ink jet printing [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(6): 880-888. (in Chinese)
- [8] ZHANG Y, WANG X, LI X, *et al.* A thermally cross-linked hole-transporting film with the remarkable solvent resistance for solution-processed OLEDs[J]. *Org. Electron.*, 2018, 57: 345-351.
- [9] ZAKHIDOV A A, LEE J, FONG H H, *et al.* Hydrofluoroethers as orthogonal solvents for the chemical processing of organic electronic materials[J]. *Adv. Mater.*, 2008, 20(18): 3481-3484.
- [10] 熊雪莹, 魏昌庭, 苏文明, 等。喷墨打印镉基绿光量子点发光二极管的性能及界面研究 [J]. *发光学报*, 2019, 40(10): 1274-1280.
XIONG X Y, WEI C T, SU W M, *et al.* Performance and interface of inkjet-printed cadmium-based green quantum dot light-emitting diodes [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(10): 1274-1280. (in Chinese)
- [11] HUANG F, CHENG Y J, ZHANG Y, *et al.* Crosslinkable hole-transporting materials for solution processed polymer light-emitting diodes[J]. *J. Mater. Chem.*, 2008, 18(38): 4495.
- [12] DERUE L, OLIVIER S, TONDELIER D, *et al.* All-solution-processed organic light-emitting diodes based on photostable photo-cross-linkable fluorescent small molecules[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(25): 16207-16217.
- [13] DEY K, CHOWDHURY S R, DYKSTRA E, *et al.* Diazirine-based photo-crosslinkers for defect free fabrication of solution processed organic light-emitting diodes[J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8(34): 11988-11996.
- [14] 高壮, 谢磊, 苏文明, 等。新型可交联电子传输材料在 OLED 中的应用 [J]. *发光学报*, 2020, 41(9): 1093-1101.
GAO Z, XIE L, SU W M, *et al.* Application of a novel cross-linkable electron transport material in OLED [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2020, 41(9): 1093-1101. (in Chinese)
- [15] MERKLEIN L, MINK M, KOURKOULOS D, *et al.* Multilayer OLEDs with four slot die-coated layers[J]. *J. Coat. Technol. Res.*, 2019, 16(6): 1643-1652.
- [16] AMEEN S, LEE M, KANG M S, *et al.* Three-dimensional photo-cross-linkers for nondestructive photopatterning of electronic materials[J]. *Acc. Mater. Res.*, 2025, 6(3): 340-351.
- [17] ROH S, LEE S, HAM H, *et al.* Heat-assisted direct photopatterning of small-molecule OLED emitters at the micrometer scale[J]. *Small Methods*, 2025, 9(5): 2401719.

-
- [18] TAN Z S, JAMAL Z, TEO D W Y, *et al.* Optimization of fluorinated phenyl azides as universal photocrosslinkers for semiconducting polymers[J]. *Nat. Commun.*, 2024, 15(1): 6354.
- [19] LEE S, HAM H, AMEEN S, *et al.* Micrometer-scale indirect photopatterning of RGB OLED emissive layers in single phase network structure[J]. *Light Sci. Appl.*, 2025, 14(1): 247.
- [20] PARK S M, YOOK K S, LEE W H, *et al.* Synthesis and characterization of thermally crosslinkable hole-transporting polymers for PLEDs[J]. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2013, 51(23): 5111-5117.
- [21] XIAO H, CAO J, YAN L, *et al.* Crosslinkable dibenzothiophene-S,S-dioxide-based polymer derivatives as electron transport layer in PLEDs and inverted PSCs[J]. *Synth. Met.*, 2026, 318: 118114.
- [22] 唐远菊, 庄锦勇, 苏文明, 等. 基于新型可热交联主体材料的溶液法 OLED [J]. 发光学报, 2016, 37 (6): 688-695. TANG Y J, ZHUANG J Y, SU W M, *et al.* Solution-processed OLEDs based on a novel thermally cross-linkable host material [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2016, 37(6): 688-695. (in Chinese)
- [23] 黎明, 彭泽飞. 一种联二炔单体及其制备方法、一种聚联二炔及其制备方法和应用: 中国, CN201710349491 [P]. 2017. LI M, PENG Z F. *A diacetylene monomer and its preparation method, a polydiacetylene and its preparation method and application*; China, CN201710349491 [P]. 2017. (in Chinese)
- [24] LIU L, YANG H, ZHANG Z, *et al.* Photopatternable and highly conductive PEDOT: PSS electrodes for flexible perovskite light-emitting diodes[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, 15(17): 21344-21353.
- [25] HE X, LIU X, NIE B, *et al.* FTIR and raman spectroscopy characterization of functional groups in various rank coals [J]. *Fuel*, 2017, 206: 555-563.
- [26] KULKARNI A P, JENEKHE S A. Blue light-emitting diodes with good spectral stability based on blends of poly(9,9-dioctylfluorene): interplay between morphology, photophysics, and device performance[J]. *Macromolecules*, 2003, 36 (14): 5285-5296.
- [27] KUWABARA Y, OGAWA H, INADA H, *et al.* Thermally stable multilayer organic electroluminescent devices using novel starburst molecules, 4,4',4''-tri(N-carbazolyl)triphenylamine (TCTA) and 4,4',4''-tris(3-methylphenylphenylamino)triphenylamine (M-MTDATA), as hole-transport materials[J]. *Adv. Mater.*, 1994, 6(9): 677-679.
- [28] TANG C, BI R, TAO Y, *et al.* A versatile efficient one-step approach for carbazole - pyridine hybrid molecules: highly efficient host materials for blue phosphorescent OLEDs[J]. *Chem. Commun.*, 2015, 51(9): 1650-1653.
- [29] KHODOROV A, PIECHOWIAK M, GOMES M J M. Structural, electrical and optical properties of indium - tin - oxide thin films prepared by pulsed laser deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(21): 7829-7833.
- [30] NARDES A M, KEMERINK M, DE KOK M M, *et al.* Conductivity, work function, and environmental stability of PEDOT:PSS thin films treated with sorbitol[J]. *Org. Electron.*, 2008, 9(5): 727-734.
- [31] BAN X, SUN K, SUN Y, *et al.* High power efficiency solution-processed blue phosphorescent organic light-emitting diodes using exciplex-type host with a turn-on voltage approaching the theoretical limit[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7(45): 25129-25138.
- [32] DOH Y J, PARK J S, JEON W S, *et al.* Soluble processed low-voltage and high efficiency blue phosphorescent organic light-emitting devices using small molecule host systems[J]. *Org. Electron.*, 2012, 13(4): 586-592.
- [33] JEONG J, LEE J, LEE H, *et al.* Energy level alignment and hole injection property of poly(9-vinylcarbazole)/indium tin oxide interface[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2018, 706: 317-322.
- [34] LAMANSKY S, DJUROVICH P, MURPHY D, *et al.* Highly phosphorescent bis-cyclometalated iridium complexes: synthesis, photophysical characterization, and use in organic light emitting diodes[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123 (18): 4304-4312.
- [35] SU S J, CHIBA T, TAKEDA T, *et al.* Pyridine-containing triphenylbenzene derivatives with high electron mobility for highly efficient phosphorescent OLEDs[J]. *Adv. Mater.*, 2008, 20(11): 2125-2130.
- [36] SCHLAF R, PARKINSON B A, LEE P, *et al.* Photoemission spectroscopy of LiF coated Al and Pt electrodes[J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, 84: 6729-6736.
- [37] PARK J H, JEONG D Y, HAN K Y, *et al.* A study on improving color uniformity of flexible OLEDs through pixel-define layer optimization in inkjet printing[J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2025, 7(22): 10114-10123.
- [38] WEI J, LIU D, SUN K, *et al.* Enhanced performances of fully solution-processed OLEDs via introducing flexible chains

- into thermally cross-linked thermally activated delayed fluorescent materials[J]. *Dyes Pigm.*, 2020, 182: 108624.
- [39] WANG X, LIAO C, LI X, *et al.* Novel cross-linked deep-blue fluorene-based emitters for full-solution-processed organic light-emitting diodes[J]. *J. Mater. Chem. C*, 2025, 13: 16452-16459.
- [40] NOH Y, KANG K T, CHO K H, *et al.* Capillary flow control in vacuum drying for uniform pixel thin films in inkjet-printed OLEDs: effects of pumping speed and binary solvent ratios[J]. *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2025, 7(15): 7279-7289.
- [41] NOH Y, HWANG J Y, LEE S Y, *et al.* Controlling drying conditions in vacuum for uniform film formation in inkjet-printed OLEDs[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2024, 16(40): 54304-54315.



贺梦雨(2000-),女,河南郑州人,硕士研究生,2022年于华北水利水电大学获得学士学位,主要从事光电子材料与器件的研究。

E-mail: hmengyu1223@163.com



陈淑芬(1978-),女,河北唐山人,博士生导师,教授,2007年于吉林大学获得博士学位,主要从事有机、钙钛矿等光电材料与器件领域的研究。

E-mail: iamsfchen@njupt.edu.cn