

High
New

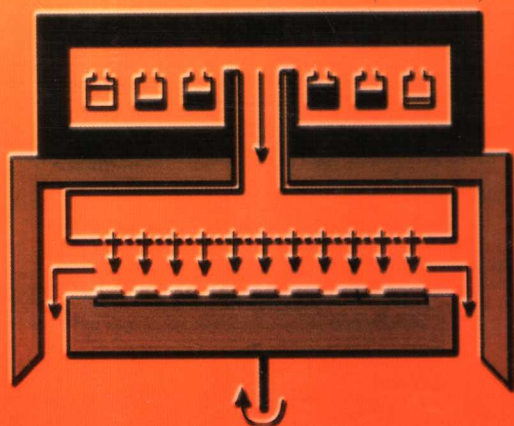
新材料及在高技术中的应用丛书

Organic Electroluminescent
Materials & Devices

OLED有机电致发光 材料与器件

陈金鑫 黄孝文 著

田民波 修订



清华大学出版社

新材料及在高技术中的应用丛书

**Organic Electroluminescent
Materials & Devices**

OLED 有机电致 发光材料与器件

陈金鑫 黄孝文 著

田民波 修订

清华大学出版社

北 京

内 容 简 介

作为一本 OLED 有机电致发光材料与器件的专著,本书内容包括技术介绍、基础知识、小分子材料、器件与面板制程。其中材料部分约占三分之一,包括基板、空穴注入、输运、荧光 RGB、Y&W、电子输运、注入与阴极等。器件部分约占三分之一,包括器件结构、光电、物理、发光机制、被动与主动驱动、功率管理等。此外,还讨论了 OLED 的寿命、老化机制及解决办法等。

本书作者长期任职于美国 Kodak 研究实验室,目前在中国台湾一所著名大学任教,经过多年的收集和整理,将有关 OLED 科技最新的知识,包括基础的、理论的、实用化的,甚至最新的前沿动态,以深入浅出的文字形式编写出来,是 OLED 有机电致发光平板显示技术领域难得的教材,可供大学高年级的学生或研究生参考使用。

本书中文简体版由五南图书出版股份有限公司授权清华大学出版社在中国大陆出版发行

北京市版权局著作权合同登记号 图字:01-2006-2439

本书原版:OLED/有機電致發光材料與元件 陳金鑫 黃孝文 合著

五南图书出版股份有限公司 2005 年初版,ISBN 957-11-4056-2

出版者地址:台北市大安区(106)和平东路二段 339 号 4 楼

本书封面贴有清华大学出版社防伪标签,无标签者不得销售。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13501256678 13801310933

图书在版编目(CIP)数据

OLED 有机电致发光材料与器件/陈金鑫,黄孝文著. 北京:清华大学出版社, 2007.6

(新材料及在高新技术中的应用丛书)

ISBN 978-7-302-14732-9

I. ①O… II. ①陈… ②黄… III. ①电致发光—发光材料—研究 ②电致发光—发光器件—研究 IV. TB39 TN383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 023817 号

责任编辑:宋成斌 霍志国

责任校对:焦丽丽

责任印制:李红英

出版发行:清华大学出版社

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座

<http://www.tup.com.cn>

邮 编:100084

c-service@tup.tsinghua.edu.cn

社总机:010-62770175

邮购热线:010-62786544

投稿咨询:010-62772015

客户服务:010-62776969

印刷者:北京市清华园胶印厂

装订者:三河市金元印装有限公司

经 销:全国新华书店

开 本:170×230 印 张:19

字 数:328 千字

版 次:2007 年 6 月第 1 版

印 次:2007 年 6 月第 1 次印刷

印 数:1~3000

定 价:38.00 元

本书如存在文字不清、漏印、缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请与清华大学出版社出版部联系调换。联系电话:010-62770177 转 3103 产品编号:021054-01



《新材料及在高技术中的应用丛书》原书序

笔者(陈金鑫)自 1999 年从美国柯达公司退休,任教于台湾“国立交通大学”(中国)电子信息中心以来,就一直想用中文写一本专业的,以 OLED 平板显示技术为主题的教科书或参考书,为台湾 OLED 产官学研的科普教育再尽一点心力。去年底,刚好有个机缘与五南出版社合作,在台湾“国立交通大学”(中国)OLED 实验室博士后研究员黄孝文博士的大力帮助下,如今终于大功告成,一了心愿。

OLED 平板显示技术的进展可说是日新月异,往往今年“亮丽耀眼”的成果,到明年已是“落日黄花”,甚至被淘汰。我们在此新“鑫”的显示科技领域里,在 TFT-LCD 日趋严厉的压力下,从事研发、创新,战战兢兢地一日不敢松懈。所以虽然有心想写,却仍感犹豫,深怕我们今天写的很可能明年此时已变成古董,这可能也是坊间没有一本像样的 OLED 教科书的原因之一吧。

所以当孝文与我决定写这本书之后,我们就一心想把有关 OLED 科技最新的、最可靠的信息,包括基础知识、材料化学、器件物理、光电效应、驱动电路、封装结构、老化机制、制程设备,甚至市场动态,用深入浅出的教学方法,“系统化”的整理,明确的诠释,生动的讲解,呈现给大家。我们预设的对象是大四或硕一的专科研究生及对光电、显示、材料、化学、器件、物理、制程等有兴趣但一直不得其门而入的产官学研各界同行。为了达到报道最新信息的目的,我们收集了几乎所有近年来有关国际信息显示年会(SID)或相关研讨会的论文集,甚至包含最近 2 月 21 日在台北举行的 International Display Manufacturing Conference(IDMC 2005)及 5 月 23 日在美国 Boston

举行的 SID 2005 上发表的主要成果。在内容方面,我们沿用了过去几年来作者所撰写的一些科普文章,包括在《化学》期刊及《光讯》杂志,还有去年我们为台湾“行政院”国科会光电小组写的光电科技资料丛书之二十九:《有机发光二极管技术及应用》。图片方面,我们引用了作者在台湾“国立交通大学”(中国)显示研究所开设的“有机电致发光材料与器件”课程的讲义,及一些在网络或国际会议上公开的珍贵照片与信息。

在编辑与撰写方面,本书大致可分为五个单元,分别为技术介绍、基础知识、小分子材料、器件与面板制程等。其中材料部分约占三分之一,包括基板、空穴注入、运输,荧光 RGB、Y&W,电子运输、注入与阴极等,我们都有广泛和深入的探讨。为了突显磷光材料对未来 OLED 显示技术进展的冲击与重要性,我们也刻意将它单独写成一章,详细为读者介绍。另外,器件部分约占三分之一,包括器件结构、光电、物理、发光机制、被动与主动驱动、功率管理等。由于 OLED 的寿命、老化机制及解决方法一直是大家关心的主要技术之一,我们也在第 7 章有详细的分析、解释与报道。在图的设计与印制方面,我们要求出版社尽量用彩色印刷,因为在显示面板科技方面,RGB 颜色其实就是信息,读者看到有彩色的图片示意,不但会感受较大的吸引力,而且其解读效果也较好。本书另外有个特点是我们编写过程中提出了许多启发性的问题,同时也给喜爱研发的读者们建议一些未来钻研的课题,因为 OLED 正在迅速成长,有很多基本机制及工程技术上的瓶颈还有待各位有心的同行共同努力。当然,要写一本既广泛又深入的专业 OLED 的书籍,基于篇幅,又想面面俱到,难免有疏忽遗漏之处,也请先进同行不吝指教。

台湾地区 OLED 显示科技的发展,在短短的 5~6 年中经过产官学研各界的努力,从零到几乎与世界各国并驾齐驱的规模与气势可说是台湾地区光电产业中极为亮丽的“奇迹”。回首台湾地区 OLED 的启蒙,应该是在 1997 年间。经过各界 5~6 年的奋发努力,这股 OLED 的研发热潮几乎无人可以阻挡,从萌芽、生根而茁壮,台湾地区现在已堂堂挤入世界“第一”之列。从台湾地区图书馆博、硕士论文摘要检索系统显示,自 1998—2004 年间,在 OLED 及 PLED 相关领域中培育的硕、博士班学生共有 176 人,指导教授(达 75 位)及发表期刊论文(共逾 185 篇)真可说是成果辉煌。而台湾地区 OLED 产业界的投入更是耀眼,铱宝、东元、光磊、联宗相继与柯达签约、授权量产被动式多彩及全彩 OLED 面板。友达、奇美(奇晶)在主动全彩 OLED 面板方面的研发成果,也是举世闻名,进入量产已是指日可待。另外,呼之欲出的还有悠景(已量产出货)、胜园、瀚立、彩晶、华映等。其他相

关零部件厂商还有统宝(LTPS-TFT)、昱镭(材料)、永信(材料)、激光、友化等,也都能积极配合,让 OLED 显示面板的产业能够快速成长,我想台湾地区成为 PMOLED 面板的领跑者是不成问题的。

今后的四五年实是 OLED 技术与产业能不能在台湾地区发扬光大的关键时刻。台湾地区的 OLED 要能与全球各大厂竞争永不落后,最重要的工作之一就是要持续“研发”、永续经营。不管是材料的合成,光电化学与物理基础理论的探索,器件结构的创新,全彩化技术的改善,蒸镀制程的改良,产品合格率的提高,IC 驱动的设计,封装技术的突破等,都需要产官学研各位有心人士的共同参与及努力。除此之外,大众化的科普教育,系统化的 OLED 显示技术的参考书尤其重要,因为科技知识在这个世纪里确实是我们最实惠的资源。

笔者(陈金鑫)八年前在《光讯》第 65 期 12 页(1997 年 4 月 30 日)里写了台湾地区第一篇有关 OLED 显示技术的科普文章,其中提到:有机电致发光的“有机”这两个字,在中文里除了“有机化学”外,还可以当作“有机会”来释意,八年后的今天,仍觉余音绕梁、回味无穷,我想在此就再用这句话与大家共勉之。

回顾这些年来,我们在台湾“国立交通大学”(中国)一直在扮演着一个为台湾地区 OLED 产业“催生”、“助澜”的角色,经过许多实验室同学的共同努力,不断耕耘,不敢松懈,OLED 研发实验室在这所学校总算落地生根,渐渐萌芽开花。最后我要借此篇幅感谢现在实验室的小伙伴们,帮助我们收集文献,撰写报告,他们是:郑荣安、温世文、李世男、李孟庭、吴曜杉、徐士峰、张展晴、朱达雅、何孟寰、叶治明、蔡志鸿、张家铭、廖启宏、马嘉伟、陈思邑,还有我们现任的行政助理朱美贞小姐帮我们录入。

最后,我们要感谢柯达的老伙伴,OLED 的发明人,邓青云博士为我们撰写“前言”,使本书的出版更有意义。

陈金鑫 黄孝文

谨识于台湾新竹“国立交通大学”(中国)电子信息中心显示研究所

2005 年 7 月

前言



有机电致发光(EL)是由电能激发有机材料而放光的现象,它早在 50 年前就已被发现。由于缺乏应用在显示器件上的功能,长久以来,这种电致发光现象一直都不能引起广泛的注意而只能作为一些探讨有机分子结晶的电荷注入、输运及放光的基础研究而已。但自 1987 年有机发光二极管(OLED)诞生以后,这种情况就发生了戏剧性的改变。简单地说,OLED 是一种由多层有机薄膜结构形成的电致发光器件,它很容易制作而且只需要低的驱动电压。这些主要的特征使得 OLED 在满足平板显示器的应用上显得非常突出。所以,当 OLED 发明之后,全世界几乎同时立刻投入大量的研发资源专注此平板显示科技的开发,因为它拥有超越 LCD 的显示特性与品质,极可能成为下一代的主流平板显示器。

多年来由于各界的投入与努力,OLED 在基础科学的知识上已有极大的进展,特别是在几个关键器件显示特性的改良,如发光效率、工作稳定性及光色方面。由于近年来有机电致发磷光的急速发展,OLED 平板显示器现在已可在每单位瓦特流明(lm/W)的发光效率上独占鳌头。在使用稳定寿命上,OLED 也已发展到可以符合便携式平板显示器应用的需求,预计会广泛地运用到一些显示品质高的消费型电子产品,如平板电视。用不同的全彩图案及掺杂(doping)调变光色等技术,OLED 平板显示器的色域(color gamut)已达到 100%NTSC 的国际显示标准。这些重要的成就应归功于许多跨领域的研发与合作,其中包括材料化学,如有机输运及发光材料、

OLED 器件结构的改良、界面能级物理学、电极接触工程学(contact engineering), 以及有关非结晶型有机薄膜的电荷注入、输运、复合与器件衰老机制基础科学的认知等。

如众所期待的,文献上已载有许多有关 OLED 科技发展的研究报告及回顾论文。本书的发行无疑将会是 OLED 科技界另一本重要的文献,因为它对目前最新 OLED 技术与科学有了极详尽及完整的诠释与报道。另一个独特的贡献是,本书将会是坊间惟一用中文写的“专业”级 OLED 方面的科普教材,也将是为所有有志从事 OLED 产学研的学生及研究员所撰写的最好的参考书,因为它不但深入浅出地介绍了 OLED 的基础知识,而且也包含了目前许多最新的技术进展与趋势,特别是详尽地叙述了有机电致发光材料的演进,最新发展及相关化学。

在此,我要感谢台湾“国立交通大学”(中国)电子信息中心显示研究所陈金鑫(Fred Chen)教授及黄孝文博士编写了这一本好书。在私交上,陈教授是我在美国柯达研究实验室的老伙伴,我们早在 OLED 刚发明的时候就在一起合作。终于在 1989 年间,一起发现了由有机掺杂色素所导致电致调变颜色的放光现象,这就是目前广泛应用在 OLED 平板显示器上的“掺杂型有机电致发光技术”。我特别高兴看到我的老朋友与黄博士合作撰写这本中文的 OLED 巨著,因为他与我不但对研发 OLED 拥有极大的兴趣与热情,同时我们也爱中国的传统与文化。

邓青云

美国柯达公司

写于纽约州罗彻斯特市

2005 年 6 月 10 日

Foreword

(原书前言)



Organic electroluminescence (EL) is the phenomenon of light emission from an organic material under electrical excitation. It was observed more than 50 years ago. For a very long time, it has drawn little attention beyond being an interesting subject for basic studies of charge injection, transport, and light emission processes in molecular crystals while the prospect for applications was largely lacking due to insufficient device performance. The advent of organic light emitting diode (OLED) since 1987 has dramatically changed the situation. In essence, OLED is an EL device with a multi-layer, thin-film structure which lends itself for ease of fabrication and only requires a low voltage to operate. These key characteristics make OLED highly desirable for the flat-panel display applications. Thus, an intense research effort worldwide followed almost immediately after its discovery and continued unabated till today, driven by the prospect of producing the display of the next generation, i. e. superior to the LCD.

Tremendous progress has been made in the basic science of OLED, resulting in much needed improvements in several key device parameters; luminous efficiency, operational life, and colors. OLED display can now claim the highest luminous efficiency in terms of lumens per watt among all display technologies, thanks to

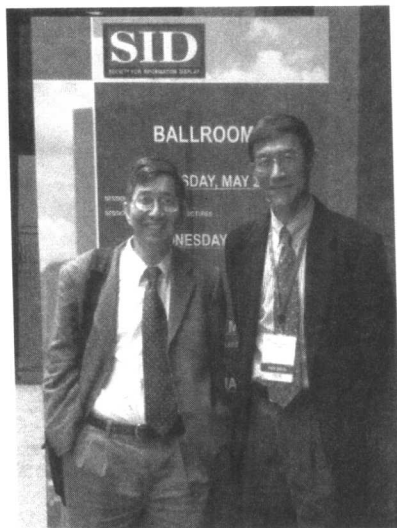
the development of phosphorescent emitters. The operational life has been improved to a point that is sufficient for most mobile display applications and it is likely that it will eventually meet the requirements for the more demanding applications such as TVs. With various color patterning schemes and the rendition of color by doping technology, the color gamut of OLED displays has been largely extended to approaching 100% NTSC. These critical achievements have been derived through interdisciplinary research in several diverse areas: the chemistry of materials including transport and luminescent materials; OLED device architectures; the physics of interface energetics; contact engineering; and the basic understanding of injection, transport, and recombination phenomena in amorphous organic thin films as well as the device degradation mechanisms.

As expected, a very large body of scientific work in OLED has been generated and many reviews have been written. This book is certainly a valuable addition to the OLED references, as it provides an excellent review of the various aspects of the state-of-the-art science and technology of OLED. It is nonetheless a unique contribution as it is the first in-depth book on OLED ever written in Chinese. No doubt it will preferentially benefit readers skilled in the Chinese language. Regardless of the language, this book is an excellent source of reference for students and researchers interested in OLED. It provides introductory materials as well as the current status of various topical areas completed with detailed references. In particular, the authors describe in considerable details the development of OLED materials and the related chemistry.

I want to thank Professor Chin. H. (Fred) Chen and Dr. Shiao-Wen Huang for writing this excellent book. In a personal note, I feel privileged to acknowledge that Professor Fred Chen was a former colleague of mine at the Kodak Research Laboratories, Rochester, New York. We have had a long history of collaboration dating back to the beginning of OLED research. It was in 1989, we jointly contributed to the original work on the discovery of electroluminescence from doped organic thin films which resulted in the development of the doped OLED technology. I am particularly gratified to see that Fred has undertaken the tremendous task of having written a book on OLED in Chinese, as we both share

not only a common interest in OLED but also our Chinese heritage.

Ching W. Tang
Kodak Research Laboratories
Rochester, New York
June 10, 2005



Ching W. Tang(L) and the author cochaired an OLED session at SID 2005, Boston, Mass.

目录



第1章 有机发光二极管显示技术简介

1.1 前言	1
1.2 应用与发展	3
1.3 厂商概况	6
参考文献	10

第2章 有机发光二极管的基础知识

2.1 有机材料用于发光二极管的发展进程	11
2.2 有机材料的特性	13
2.2.1 吸收和放射	13
2.2.2 电荷在有机分子间的传递	16
2.2.3 有机分子的能态	19
2.2.4 有机分子的能态与电极界面的能态关系	21
2.3 电致发光器件结构与原理	23
2.3.1 器件电流的限制	24
2.3.2 器件的结构	26
2.4 光电特性与测量	29
2.4.1 发光效率	29
2.4.2 发光颜色	33
参考文献	35

第3章 电荷注入与传递材料

3.1 阴极材料	37
3.1.1 常用金属材料.....	37
3.1.2 金属合金.....	40
3.2 阳极材料	41
3.2.1 导电氧化物.....	41
3.2.2 阳极的表面处理.....	43
3.3 空穴注入材料	43
3.4 空穴输运材料	46
3.5 电子注入层材料	48
3.5.1 碱金属化合物.....	48
3.5.2 电子注入机制.....	49
3.5.3 n型掺杂层	51
3.6 电子输运材料/空穴阻隔材料	52
3.6.1 噻唑衍生物和其树状物	52
3.6.2 金属螯合物.....	55
3.6.3 其他唑类化合物.....	56
3.6.4 喹啉衍生物.....	57
3.6.5 噁啉衍生物.....	58
3.6.6 二氮蒽衍生物.....	58
3.6.7 二氮菲衍生物.....	58
3.6.8 含硅的杂环化合物.....	59
3.6.9 全氟化的 p-(phenylene)s 寡聚物	61
3.6.10 其他有潜力的 ETMs	62
3.7 载流子迁移率	63
参考文献	71

第4章 荧光发光材料

4.1 前言	81
---------------------	----

4.2 红光材料	82
4.2.1 DCJTB 相关的红色掺杂物	83
4.2.2 多掺杂物系统.....	86
4.2.3 双主发光体掺杂系统.....	88
4.2.4 非掺杂型红光荧光材料.....	91
4.2.5 具有独特器件性质的红光荧光材料.....	94
4.3 绿光材料	95
4.3.1 香豆素衍生物.....	95
4.3.2 喹吖啶酮衍生物的绿光掺杂物.....	98
4.3.3 多环芳香族碳氢化合物.....	99
4.3.4 1H-pyrazolo[3,4-b]quinoxaline 类的绿光荧光掺杂物	100
4.3.5 其他类型的绿光荧光掺杂物	100
4.3.6 绿光荧光掺杂物最新信息	101
4.4 蓝光材料	102
4.4.1 蓝光主发光材料	102
4.4.2 天蓝光掺杂物	114
4.4.3 深蓝光掺杂物	116
4.4.4 深蓝光器件的改善	118
4.5 黄光材料	122
4.6 白光材料	125
参考文献	128

第5章 磷光发光材料

5.1 三重态磷光	134
5.1.1 发光原理	134
5.1.2 电致发磷光发光机制	136
5.2 主发光体材料	137
5.3 红色磷光掺杂材料	141
5.4 绿色磷光掺杂材料	145
5.5 蓝色磷光掺杂材料	150

5.6 树状物磷光发光体	152
5.7 空穴/激子阻隔层材料	154
5.8 磷光器件的稳定性	156
参考文献	158

第6章 有机发光二极管的效率

6.1 影响有机发光二极管效率的参数	163
6.2 增进载流子平衡的方法	168
6.2.1 提高电子注入效率	168
6.2.2 良好的电子输运材料	169
6.2.3 元件结构的改善	170
6.3 提高出光率的方法	172
6.3.1 减少不发光模式	172
6.3.2 减少全反射	173
6.3.3 减少波导效应	174
参考文献	177

第7章 OLED 的寿命

7.1 简介	179
7.2 非本质老化因素	180
7.2.1 基板的平整度	181
7.2.2 微小颗粒的污染	181
7.2.3 有机层与电极层间的分层	182
7.2.4 金属层表面的微小针孔	183
7.3 本质老化因素	185
7.3.1 有机膜的稳定性	186
7.3.2 阳极与有机层的接触面	188
7.3.3 激发态的稳定性	189
7.3.4 可移动的离子杂质	190

7.3.5 铟的迁移机制	191
7.3.6 不稳定的阳离子	192
7.3.7 正电荷累积的机制	194
7.4 平板显示器的寿命	194
参考文献	196

第8章 OLED的器件设计

8.1 穿透式与上发光型 OLED 结构	198
8.1.1 透明阴极发展介绍	200
8.1.2 上发光型器件阳极	203
8.1.3 不发生等离子体损伤的溅镀系统	204
8.1.4 微共振腔效应	205
8.1.5 阴极覆盖层	208
8.2 串联式 OLED 结构	209
8.3 可弯曲式(挠性)OLED 结构	212
8.3.1 基板	213
8.3.2 主动矩阵式驱动技术	216
8.4 p-i-n OLED 结构	217
8.5 倒置式 IOLED 结构	218
8.6 白光 WOLED 结构	219
8.6.1 多重发光层	220
8.6.2 多掺杂发光层	223
8.6.3 利用活化双体和活化络合物发射的白光 WOLEDs	225
8.6.4 其他 WOLEDs 结构	226
参考文献	228

第9章 OLED显示器

9.1 前言	233
9.2 OLED 全彩化技术	233

9.2.1 红、蓝、绿像素并置法	234
9.2.2 色转换法	235
9.2.3 彩色滤光片法	236
9.2.4 微共振腔调色法	238
9.2.5 多层堆叠法	239
9.3 驱动方式	239
9.3.1 被动矩阵驱动方式	240
9.3.2 主动矩阵驱动方式	241
9.4 灰阶	246
9.4.1 模拟驱动:电压编程与电流编程	247
9.4.2 数字驱动	249
9.5 对比度	250
9.6 面板功耗	252
9.6.1 功率效率的提高	252
9.6.2 显示画面的设计	252
9.6.3 显示模块的设计	253
9.7 OLED 制程	254
9.7.1 蒸镀设备	257
9.7.2 其他镀膜技术	260
9.7.3 封装材料与设备	265
参考文献	270
修订者序	274
英文注释	276
中文注释	281
作者简介	285
修订者简介	286