

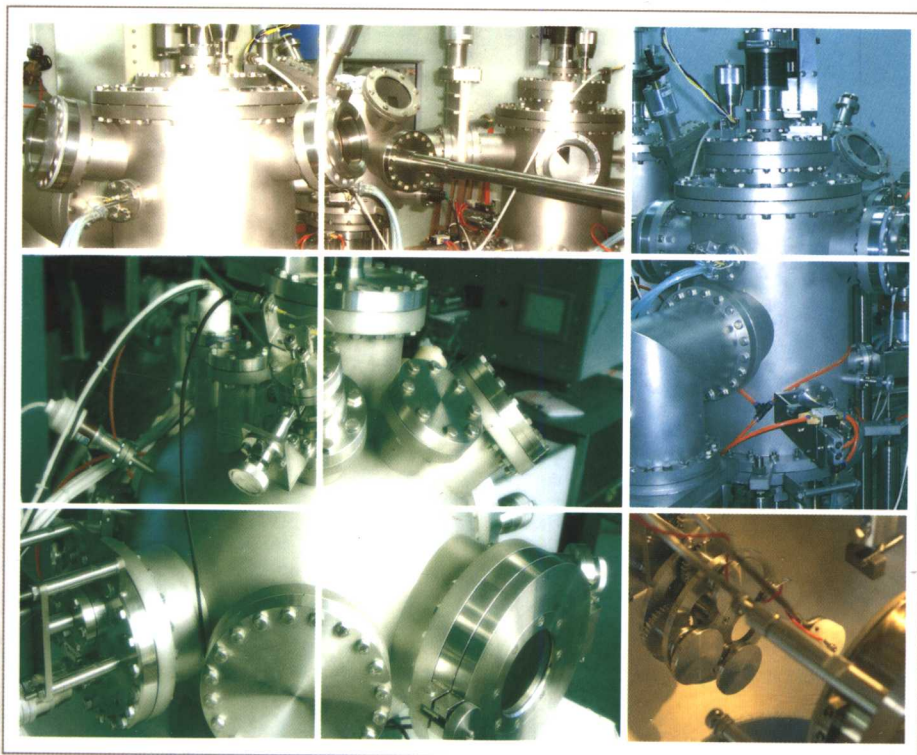
Introduction to
Organic Light-Emitting
Materials and Devices



有机电致发光 材料与器件导论

Introduction to Organic Light-Emitting Materials and Devices

黄春辉 李富友 黄 维 著



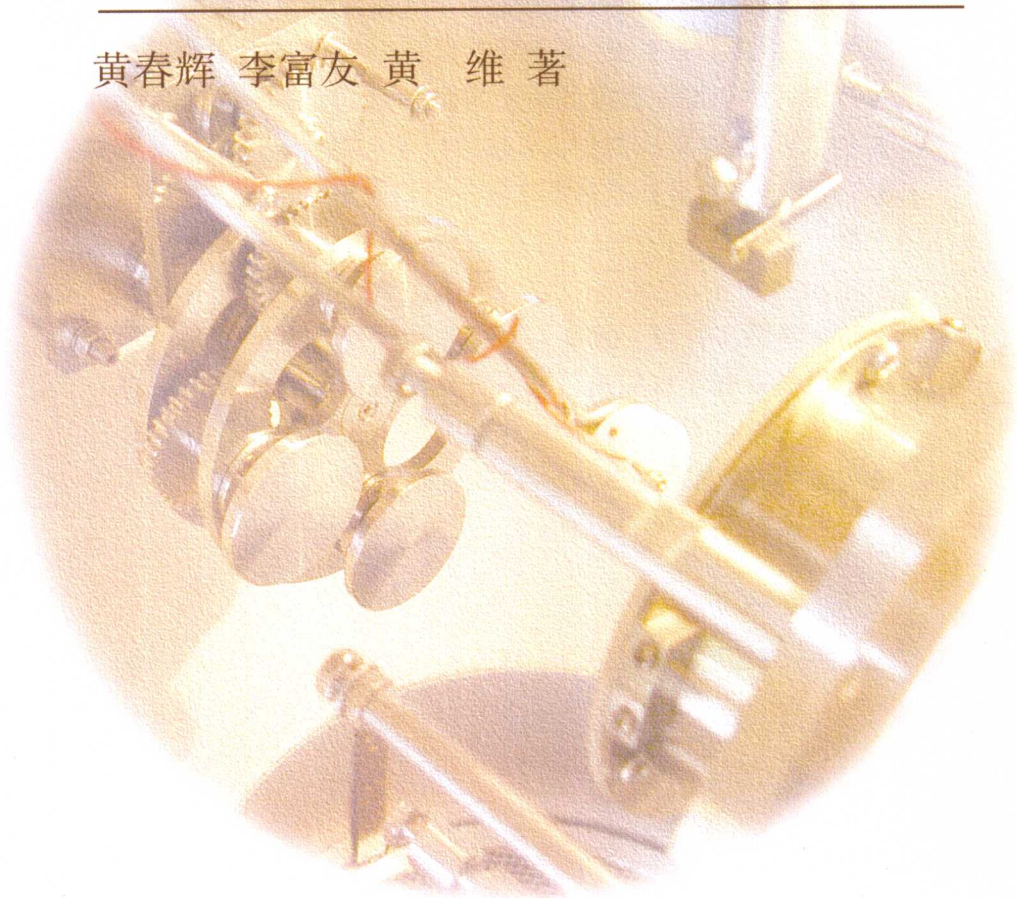
复旦大学出版社



有机电致发光 材料与器件导论

Introduction to Organic Light-Emitting Materials and Devices

黄春辉 李富友 黄 维 著



图书在版编目(CIP)数据

有机电致发光材料与器件导论/黄春辉,李富友,黄维著.
—上海:复旦大学出版社,2005.9
ISBN 7-309-04642-0

I. 有… II. ①黄…②李…③黄… III. ①电致发光-有机材料:
发光材料②电致发光-发光器件 IV. ①TB39②TN383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 102855 号

有机电致发光材料与器件导论

黄春辉 李富友 黄维 著

出版发行 复旦大学出版社

上海市国权路 579 号 邮编 200433

86-21-65118853(发行部) 86-21-65109143(邮购)

fupnet@fudanpress.com <http://www.fudanpress.com>

责任编辑 范仁梅

总编辑 高若海

出品人 贺圣遂

印刷 上海浦东北联印刷厂

开本 787×960 1/16

印张 28.75 插页 2

字数 535 千

版次 2005 年 9 月第一版第一次印刷

印数 1—3 000

书号 ISBN 7-309-04642-0/O·345

定价 60.00 元

如有印装质量问题,请向复旦大学出版社发行部调换。

版权所有 侵权必究

内容提要

有机电致发光被普遍认为是能同时兼有全彩色、低能耗、广视角、响应快的新一代平板显示技术，它正处于产业化的过程之中。本书是一部较全面地介绍这一领域最新研究成果的专著。

全书共分8章，第一章绪论主要介绍电致发光的发展情况及存在的问题；第二章主要介绍光致发光及电致发光的基本知识；第三章主要介绍电致发光的器件结构与器件物理；第四章主要介绍电致发光的主要辅助材料；第五、第六、第七、第八4章则分别介绍有机小分子、高分子、磷光及稀土配合物等4种重要的发光材料及它们在电致发光器件中的应用。

本书图文并茂，全部内容均取自于原始文献，反映了该领域的最新研究成果，可供化学专业、材料专业、器件物理专业及其相关专业的大学生、研究生作为参考读物，也可以供在该领域从事研究的人员使用。

序 言

在社会进化过程中,人们特别考察的是在物质生产中所用的材料与工具,这是断定石器时代、青铜时代、铁器时代……等等的依据。材料既是社会进化的基石,又是社会进化的标志。20 世纪的材料,如大尺寸硅单晶用作计算机芯片,它是信息产业与全球网络化的物质基础,带动了材料及材料学进入信息材料的新阶段。

有机物/聚合物材料作为化工产品的中间体与终端产品,引起人们高度关注。20 世纪末,有机物薄膜电致发光以及导电聚合物方面杰出的科学家获得诺贝尔奖,标志了有机物/聚合物材料踏进信息材料的领域,从而开拓了全新研究与产品开发领域。

有机聚合物进入信息材料领域的最重要产品之一是有机发光二极管(简称为 OLED)、聚合物发光二极管(简称为 PLED),及其构建的平板显示屏,这是一个人机对话的十分重要的界面。这类产品的特点是,驱动电压低、发光亮度与发光效率高、响应速度快、工作温度范围宽、成型加工比较简便,可以大规模与大面积生产。平板显示屏还可以做在柔性衬底上,做成柔性器件等等,这些特点使电致发光器件存在着强劲的潜能和巨大的市场前景。与此同时,引起人们关注的产品稳定性差、容易老化等缺点,通过 10 多年的研究与开发,采取提高材料稳定性、应用封装技术、改善器件设计等等措施,已经达到实用化的要求。从全球范围来看,有机物/聚合物电致发光材料与器件的研究与开发工作有了突破性的进展,已经达到组织批量生产的阶段。

早在 20 世纪 80 年代末,在国家自然科学基金委员会与国家科技部领导下,我国科学工作者就开展了对此领域的跟踪与创新研究工作。经过辛勤的劳动与艰苦奋斗,培育了一批研究人员,发表了一批高质量的论文,取得了一批有自主知识产权的专利,在北京、长春、上海、广州与香港等地分别形成研究中心

或基地。与此同时,还大力推动了实验性生产线的建设。但就总体说来,开拓性创新理论成果较少,还没有能满足生产需要的集成技术,也没有有一定规模产量的生产基地,这将是我們继续努力以赶上国际水平的奋斗目标。

黄春辉院士与复旦大学研究集体编写的《有机电致发光材料与器件导论》一书是应运而生的产物,因为任何新领域、新产业、新行业的开拓,有3个重要环节必须重视,缺一不可,即研究开发、教育交流与生产孵化。并且,无论从哪一个环节来看,十分需要较系统的参考书。《有机电致发光材料与器件导论》一书对电致发光器件的基本原理作了简要的阐述,系统介绍了电致发光的材料体系、特点与进展,总结了20年来国内外的累积与创新,填补了国内的空白。此书可供化学专业、材料专业、器件物理专业及相关专业的大学生与研究生以及从事此项研究的工作者参考。此书的特点,一切均来自原始文献,有据可查,这对任何正在寻找这一学科背景材料以及希望迅速了解研究状况的研究工作者都是十分有益和重要的,值得向国内同行推荐。为此,我们要在此特别感谢作者们的辛勤劳动。时值复旦大学百年大庆,复旦同仁出版此书,无疑是对百年大庆献上的一份丰厚礼物。

沈家骢

2005年6月于杭州

前 言

有机电致发光比起发展较早的无机电致发光而言,具有材料选择范围宽、可实现由蓝光区到红光区的全彩色显示、驱动电压低、发光亮度和发光效率高、视角宽、响应速度快、制作过程相对简单、费用低,并可实现柔性显示等诸多优点,因而在过去的10多年中得到了迅速的发展,相关产业目前已处于大规模产业化的前夜,有机电致发光器件被普遍认为将是下一代显示器件的主流。

复旦大学物理系侯晓远研究组、先进材料实验室黄维研究组和黄春辉研究组在过去的几年中,分别得到攀登计划(G1998061308)和863计划(2002AA324080, 2002AA302403)的支持,在国家自然科学基金(20221101, 20023005, 20490210, 10174013, 90406021),国家杰出青年基金(60325412, 50428303),上海市光科技项目(015261049, 022261042),上海市科委重大攻关项目(03DZ12031, 99JC14007, 03DZ11016),上海市科委启明星计划项目(03DB14006)的资助下,先后从薄膜物理、高分子化学及材料和配位化学及材料的角度进行了较系统的研究工作。为了及时将这方面国际和国内的研究动态系统地介绍给大家,也为了学校培养人才的需要,我们将研究工作中积累的大量文献资料,梳理成这本专著,希望对相关领域的研究人员和学生,有一定的帮助,从而推动我国有机电致发光事业的发展,并借此机会对国家科学技术部、国家自然科学基金委员会、国家教育部、上海市科学技术委员会对我们工作的长期支持表示衷心的感谢。

全书共分7章,第一章绪论,由黄维、冯嘉春执笔;第二章为光致发光及电致发光的基本知识,其中包括基础光物理和有机半导体的基本知识,由黄春辉、张松涛、周健执笔;第三章为电致发光的器件结构与器件物理,由侯晓远组的詹义强、钟高余、赵家民、李诺、周叶春和黄维组的冯嘉春、彭锦雯、倪刚执笔;第四章为有机电致发光的主要辅助材料,第五章为有机小分子电致发光材料,均由李富友执笔;第六章为高分子材料的电致发光,由黄维研究组的同仁们执笔,他们分别是冯嘉春、温贵安、赵雷、汪伟志等;第七章为磷光材料的电致发光,由黄

春辉、李富友执笔；第八章为稀土配合物的电致发光，由黄春辉执笔。全书由黄春辉统稿。

在本书的写作过程中，我们得到了美国化学会所属的 Journal of the American Chemical Society, Chemistry of Materials, the Journal of Organic Chemistry, Organic Letters, the Journal of Physical Chemistry, Chemical Reviews, Inorganic Chemistry, Organometallics, Macromolecules, Langmuir; 英国皇家学会所属 Chemical Communication, Journal of Material Chemistry, New Journal of Chemistry; 麦克米伦公司的 Nature; 美国的科学促进会 Science; 美国物理研究所的 Applied Physical Letters, Journal of Applied Physics; VCH 出版公司的 Angewandte Chemie International Edition, Advanced Materials, Advanced Functional Materials, Chemistry — A European of Journal; Elsevier 出版公司所属的 Synthetic Metals, Polyhedron, Coordination Chemistry Reviews, Organic Electronics 等诸多学术刊物的惠允，引用了大量图表。在此，我们对有关内容的作者表示诚挚的谢意。在本书出版过程中还得到了沈阳慧宇真空技术有限公司和先锋科技股份有限公司的大力支持，在此一并表示感谢。

我们同样感谢我们 3 个研究组的许多同事和学生，特别是周治国、唐海峰、冯嘉春、钟高余、赵强、张灯青和刘志强。他们在收集资料、文字录入、校核插图和文献出处等方面作了大量的工作，才使印刷错误降低到最少，在此向他们表示感谢。

在本书写作和出版过程中，我们得到了复旦大学百年校庆办公室和复旦大学出版社的大力支持和鼓励，将本书列入了百年校庆出版计划并给予资助，使得本书得以顺利出版，我们向他们表示衷心的感谢。

《有机电致发光材料与器件导论》即将出版了，我们以此书作为复旦大学百年校庆的一份礼物，献给 100 年来为复旦大学的兴旺发达作出贡献的先驱者们，更希望它的出版会对现在及未来有志于在相关领域工作的科学工作者、研究生和青年学子有所帮助。

黄春辉

2005 年 8 月于上海

目 录

Contents

第一章 绪论	001
1.1 引言	001
1.2 国内外研究现状和发展趋势	004
1.3 存在的问题	009
1.4 展望	010
参考文献	011
第二章 光致发光及电致发光的基本知识	014
2.1 基础光物理	014
2.1.1 基态与激发态	014
2.1.2 吸收与发射	016
2.1.3 荧光与磷光	019
2.1.4 激基复合物与激基缔合物	027
2.1.5 电荷转移	030
2.1.6 激发态能量转移与光致电子转移	032
2.2 有机电致发光和有机半导体的基本原理	034
2.2.1 引言	034
2.2.2 半导体的能带和载流子	036
2.2.3 本征半导体和掺杂半导体	040
2.2.4 直流注入式有机电致发光	041
2.2.5 有机发光二极管中的激子	042
2.2.6 Förster 能量转移和 Dexter 能量转移	044

参考文献	046
第三章 电致发光的器件结构与器件物理	048
3.1 电致发光的器件结构	048
3.1.1 单层器件	048
3.1.2 双层器件	049
3.1.3 三层器件	050
3.1.4 多层器件	050
3.1.5 带有掺杂层的器件	051
3.1.6 三像素垂直层叠式器件	052
3.2 器件的制备	053
3.2.1 小分子真空沉积成膜	054
3.2.2 高分子成膜	056
3.3 器件的封装	061
3.3.1 有机电致发光器件封装材料的类型	062
3.3.2 有机电致发光器件封装材料高阻隔性的获得	064
3.3.3 有机电致发光器件封装材料的添加剂	065
3.3.4 有机电致发光器件的封装技术与稳定性	066
3.3.5 未解决的问题与未来的研究方向	067
3.4 器件的重要参数及其测量方法	067
3.4.1 发光效率及其测量	067
3.4.2 亮度及其测量	072
3.4.3 色度及其测量	074
3.4.4 电流-电压(I - V)曲线及其测量	075
3.4.5 亮度-电压(L - V)曲线及其测量	077
3.4.6 发射光谱及其测量	077
3.4.7 器件寿命及其测量	079
3.5 提高器件性能的途径	081
3.5.1 有机发光器件中相关材料的预处理及使用方法	081
3.5.2 有机材料/无机电极界面的修饰	082

3.5.3 电极的选择和处理	085
3.5.4 提高光的输出	089
3.6 薄膜器件的物理过程	090
3.6.1 载流子的注入机制	090
3.6.2 插入绝缘层增强载流子的注入	091
3.6.3 界面效应	094
3.6.4 载流子的输运	097
参考文献	103

第四章 有机电致发光的主要辅助材料

110

4.1 空穴注入材料	111
4.1.1 常用的空穴注入材料	111
4.1.2 阳极的界面工程	114
4.2 空穴传输材料	120
4.2.1 成对偶联(twin)的二胺类化合物	123
4.2.2 “星形”(star-shaped)三苯胺化合物	125
4.2.3 螺形结构(spiro-linked)	129
4.2.4 枝形(branched)的三苯胺空穴传输材料	130
4.2.5 三芳胺聚合物空穴传输材料	135
4.2.6 卟啉类化合物	138
4.2.7 有机硅空穴传输材料	141
4.2.8 有机金属配合物空穴传输材料	142
4.3 电子传输材料	143
4.3.1 金属配合物电子传输材料	144
4.3.2 噻二唑类电子传输材料	146
4.3.3 其他含氮五元杂环电子传输材料	153
4.3.4 含氮六元杂环电子传输材料	156
4.3.5 含氟基和亚胺的电子传输材料	163
4.3.6 全氟化的电子传输材料	165
4.3.7 有机硼电子传输材料	166

4.3.8 有机硅电子传输材料	167
4.3.9 其他有希望的电子传输材料	168
4.4 空穴阻挡材料	169
4.4.1 常用的两个空穴阻挡材料	170
4.4.2 有机硼空穴阻挡材料	171
4.5 多功能的载流子传输材料	175
4.6 小结	177
参考文献	178

第五章 有机小分子电致发光材料 190

5.1 纯有机小分子蓝色发光材料	191
5.1.1 只含碳和氢两种元素的芳香型蓝光材料	191
5.1.2 芳胺类蓝光材料	200
5.1.3 有机硅类蓝光材料	207
5.1.4 有机硼类蓝光材料	210
5.2 纯有机小分子绿光材料	213
5.2.1 香豆素染料	213
5.2.2 喹吖啶酮类绿光材料	216
5.2.3 具有载流子传输性能的绿光材料	217
5.2.4 其他有机小分子绿光材料	218
5.3 纯有机小分子红光材料	219
5.3.1 DCM 系列掺杂红光材料	220
5.3.2 “辅助掺杂”类红光材料	224
5.3.3 其他 DCM 衍生物掺杂红光材料	227
5.3.4 其他掺杂型红光材料	231
5.3.5 主体发光的非掺杂型红光材料	235
5.4 金属配合物电致发光材料	244
5.4.1 8-羟基喹啉类配合物	244
5.4.2 10-羟基苯并喹啉类配合物	254
5.4.3 羟基苯并噻唑(噻唑)类配合物	255

5.4.4	2-(2-羟基苯基)吡啶类配合物	256
5.4.5	Schiff 碱类金属配合物	257
5.4.6	羟基黄酮类配合物	259
5.4.7	小结	261
参考文献		261

第六章 高分子材料的电致发光

6.1	高分子电致发光材料的特点	270
6.2	聚苯撑乙烯类电致发光材料	272
6.3	聚乙炔类电致发光材料	277
6.4	聚对苯类电致发光材料	280
6.5	聚噻吩类电致发光材料	286
6.5.1	结构与光电性能的关系	286
6.5.2	电致发光性质及其器件	288
6.6	聚苐类电致发光材料	291
6.6.1	苐的寡聚物类电致发光材料	292
6.6.2	苐的均聚物类电致发光材料	293
6.6.3	苐的共聚物类电致发光材料	295
6.6.4	苐的超支化类电致发光材料	297
6.6.5	苐的纳米晶或者纳米乳液类电致发光材料	299
6.7	其他种类的高分子电致发光材料	300
6.7.1	聚吡啶类电致发光材料	300
6.7.2	聚噁唑类电致发光材料	303
6.7.3	聚呋喃类电致发光材料	307
参考文献		308

第七章 磷光材料的电致发光

7.1	磷光及磷光电致发光	315
7.2	铂金属配合物的电致发光	315
7.2.1	早期的磷光电致发光器件和发光特性	315

7.2.2	磷光电致发光器件中的几个基本问题	318
7.2.3	含有铂碳氮键 $N^{\wedge}C$ 和铂氧键 $O^{\wedge}O$ 螯合配体的铂配合物 $Pt(N^{\wedge}C)(O^{\wedge}O)$	323
7.2.4	含二亚胺类的铂配合物	328
7.2.5	含芳基-2,2'-联吡啶三齿配体 σ -炔基的铂配合物	332
7.3	铱配合物的磷光电致发光	334
7.3.1	绿色磷光材料 2-苯基吡啶铱配合物的磷光电致发光	334
7.3.2	含有吡啶衍生物或苯并含氮五元杂环配体和辅助配体 β -双酮的三元铱配合物的磷光电致发光	335
7.3.3	基于吡嗪或喹啉衍生物的铱配合物的磷光电致发光	340
7.3.4	基于苯并咪唑衍生物的铱配合物的磷光电致发光	345
7.4	钕配合物的磷光电致发光	349
7.4.1	基于联吡啶或邻菲罗林及其衍生物的钕配合物的磷光电致发光	349
7.4.2	基于吡啶-吡唑基的钕配合物的磷光电致发光	355
7.5	铈配合物的磷光电致发光	357
7.6	铜配合物的磷光电致发光	363
7.7	有机电致白光器件	366
7.7.1	多发射层白光器件	368
7.7.2	多重掺杂单发射层白光器件	369
7.7.3	单掺杂单发射层白光器件	371
7.7.4	基于激基缔合物和激基复合物发射的白光器件	372
7.7.5	基于溶液处理的聚合物白光器件	374
7.7.6	其他白光器件结构	376
7.7.7	白光器件研究中存在的问题	377
	参考文献	379

第八章 稀土配合物的电致发光

8.1	引言	384
8.1.1	稀土离子的能级结构	384

8.1.2	稀土离子的吸收光谱及荧光的产生	387
8.1.3	稀土配合物光致发光及其应用	389
8.1.4	稀土配合物电致发光的特点	392
8.2	铈配合物的光致发光和电致发光	394
8.2.1	铈配合物的光致发光	394
8.2.2	提高铈配合物电致发光的途径	395
8.3	铽配合物的光致发光和电致发光	408
8.3.1	铽配合物的光致发光	408
8.3.2	铽配合物的电致发光	408
8.4	钐、镝和铕配合物的光致发光和电致发光	421
8.4.1	钐配合物的电致发光	421
8.4.2	镝配合物的光致发光和电致发光	423
8.4.3	铕配合物的光致发光和电致发光	426
8.5	稀土元素在红外区的发光——钆、铈、铈、镱配合物的电致发光	427
8.5.1	钆配合物的电致发光	427
8.5.2	铈配合物的电致发光	429
8.5.3	铈配合物的电致发光	431
8.5.4	镱配合物的电致发光	432
8.6	配体发光的稀土配合物的电致发光——钇、镧、钕、镨配合物的 电致发光	435
8.6.1	钇、镧、钕、镨的光致发光	435
8.6.2	3个镨的三元配合物的电致发光性质的比较	437
	参考文献	441
	结构式索引	446

绪论

第一章

1.1 引言

在过去 10 多年里,信息技术的空前发展宣告了第三次工业革命的来临,计算机技术和计算机网络的快速发展,移动电话以及电子贸易的蓬勃发展,所有这些新通信技术革命的诸方面造就了一个“信息时代”的 21 世纪。信息的捕捉、控制、存储、传输和显示已经同人类知识的增加和生活质量的改善紧密结合在一起。信息时代推动了社会结构、产业结构、教育方式及家庭生活的变革,甚至连战争的形式都将变为网络战争(随着信息的传输、处理、存储、识别和干扰技术的迅猛发展,“信息战争”的概念也应运而生,如美国国防部批准研究破坏敌方网络的战略)。以硅及其他无机半导体材料和器件为基础推出的高度集成的电子器件和计算机,进行信息获取、转换、处理及输出,是当前微电子、光电子的主流技术,这些材料及器件在速度与效率上的飞速发展及其在加工技术上的突破,使人们实现了将杂质含量降低到十亿分之一(ppb)级水平,从而使掺杂浓度得以在百万分之一(ppm)级得到控制,同时又实现了半导体、金属及绝缘材料在亚微米尺寸上的生长和刻蚀技术。目前无机半导体材料及器件还在发展之中,但发展已接近其物理极限,因而国际上已将信息材料与器件方面的研究目光投向作为 21 世纪信息技术载体的具有极快响应速度、极大信息容量和极高信息转化效率的新型材料及器件。发展全新的信息功能材料及器件,突破现有技术的局限,是本世纪初世界范围内所面临的最重大的科学问题之一。

作为其中重要一环的信息显示技术,更是在人类知识的获得和生活质量的改善方面扮演着重要角色。有资料表明,人们所获取信息的 70% 以上来自于视觉。因此,在人类同信息的所有联系媒介中,信息显示装置至关重要,显示器在信息技术的发展过程中占据了十分重要的地位。这直接关系到人类所获得信息质量的好坏、需要时间的多少、对人类健康影响的大小等。几十年来,信息显示装置已经从最简单的开关灯泡指示灯、七节数码显示器发展到了阴极射线管

(cathode ray tube, CRT)显示器,直到今天的全色大屏幕(大于 100 m^2)户外显示屏和超大超薄的等离子体彩色电视机。信息的显示是依靠显示器来实现的,信息技术的高速发展,使得对优质平板显示器件的要求越来越高,特别是高品质图像(高分辨、高速度、宽视角、全彩色)及便携式(轻、薄、低功耗)平板显示器必将成为巨大的产业。

电致发光(electroluminescence, EL)是指发光材料在电场作用下,受到电流和电场的激发而发光的现象,它是一个将电能直接转化为光能的一种发光过程。能够产生电致发光的固体材料有很多种,但研究较多而且能达到实用水平的,主要是无机化合物半导体材料,包括Ⅲ-V族、Ⅱ-VI族和Ⅳ-VI族的二元和三元化合物。电致发光按其材料的形态,可以分为粉末型、薄膜型和结型3种。在过去的20多年里,p-n结无机半导体发光二极管(light-emitting Diode, LED)得到了很大的发展,实现了从红光到黄光的发射,发光效率超过了白炽灯。由于使用无机材料制作的EL器件具有结构牢固、驱动电压低、使用寿命长、效率高、稳定性强等许多优点,因此得到了非常广泛的应用。但是无机EL器件的制作成本较高,加工困难,效率低下,发光颜色不易调节,也比较难以实现全色,有效的蓝光发射直到最近几年内才得以实现,而且由于很难实现大面积的平板显示,其进一步的发展受到了很大的限制。

在目前的各类显示器中,阴极射线管(CRT)占据了主角的位置,其具有亮度高、视角广等良好的显示性能,市场占有率达到60%。但是CRT面临着一些难以克服的缺点,如体积大、功耗大、无法用于移动电话、笔记本电脑等便携式设备。平板化已成为显示器发展的重要趋势。

在目前的平板显示技术中,20世纪80年代开始使用的液晶显示器(LCD)具有体积小、重量轻、工作电压低、功耗小、无辐射,对人体健康无害、抗干扰能力强等优点,已经在便携式显示器市场中得到了广泛的应用,并占整个平板显示市场的80%以上的份额。但LCD也有它不可克服的某些缺点,如视角小、亮度低、对比度弱(与CRT显示器相比,其图像逼真度和饱和度仍不够理想)、响应速度慢(毫秒级)、温度特性差(不能在低温下使用)、自身不能发光而必须依赖于背光源或环境光等问题。近几年来,随着薄膜晶体管液晶显示器(TFT-LCD)的尺寸、视角、分辨率等技术性能取得突破性进展,TFT-LCD开始步入电视领域,但其昂贵的石英基板和不高成品率使得液晶显示器的价格居高不下,也就限制了它的尺寸不能做得太大,因此难以得到普及。同时,液晶显示本身所具有的被动发光、工作温度范围小等本质缺点不易克服。对于高清晰度的LCD,除了需要TFT(薄膜晶体管)外,还需要偏振片、滤色膜。前者的透过率大致为40%,后者的透过率为25%左右;加上像素开口率大致在60%,总透过率为6%左右。考虑到光源的量子效率、光能的散射吸收等问题,能源的利用率更