



顶发射有机电致 发光器件

◎ 侯建华 等 著

Top Emitting
Organic Electroluminescent
Devices



国防工业出版社
National Defense Industry Press

顶发射有机电致发光器件

侯建华 梁庆城 沈羽 段潜 著



国防工业出版社

• 北京 •

内 容 简 介

本书综合介绍了顶发射有机电致发光器件的工作原理、制造工艺及应用状况。重点阐述利用微腔技术实现无彩色滤光片型白光彩色化的顶发射有机电致发光器件、利用导电黑阳极实现高对比度的顶发射有机电致发光器件以及具有高发光效率倒置型顶发射有机电致发光器件的制备和性能分析。

本书可供从事有机电致发光器件研究、开发、生产的科技工作者以及相关专业的大学、研究生阅读参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

顶发射有机电致发光器件/侯建华等著. —北京: 国防工业出版社, 2017.12

ISBN 978-7-118-11509-3

I. ①顶… II. ①侯… III. ①电致发光—发光器件
IV. ①TN383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 308685 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

北京京华虎彩印刷有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 880×1230 1/32 印张 4 字数 112 字

2017 年 12 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—600 册 定价 69.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

国防书店: (010) 88540777

发行邮购: (010) 88540776

发行传真: (010) 88540755

发行业务: (010) 88540717

前 言

有机电致发光器件具有低电压直流驱动, 能耗小; 发光颜色连续可调; 主动发光, 视角广, 响应速度快; 既可形成刚性显示, 还可实现柔性显示; 工艺简单, 成本低等优点。其在照明与显示技术、信息技术与产业等方面具有广阔的应用前景。因此, 在全世界范围内掀起了一场有机电致发光材料与器件研究的热潮, 世界工业发达国家都投入大量的人力、物力和资金对提高其性能展开了广泛的研究。

与传统的底发射结构有机电致发光器件相比, 顶发射有机电致发光器件具有很多优势, 如通过在器件顶部增加盖层提高光的耦合输出, 消除由于玻璃基底的光波导效应引起的能量损失, 提高显示设备的色纯度, 在有源驱动有机发光器件显示设备中能有效提高开口率等, 因而在未来大尺寸全彩色显示器以及高效照明设备的商业化中极具潜力。因此, 大力发展顶发射有机电致发光器件技术, 提高其各方面性能, 对于我国能否在新一代显示和照明技术中处于领先地位具有极其重要的作用。

本书是在作者多年科研工作的基础上加以改进完善而成的, 在利用顶发射结构发光器件实现彩色化显示、提高顶发射结构发光器件显示对比度以及可与 n 型薄膜晶体管电路集成的倒置型顶发射结构有机电致发光器件方面进行深入探讨和分析。另外, 本书收录了大量发表于国外期刊杂志的英文文章作为参考文献, 希望能对有兴趣从事科研工作的读者提供一定的帮助。

在本书的写作、完善过程中, 作者参考了国内外许多学者的著述和成果, 同时得到长春理工大学材料科学与工程学院的赵建勋、高尚、万玉春、刘万强、郑涛、宋静、吴玉辉、邓乐、安春爱等老师和同学的全力协助, 在此一并表示衷心的感谢。

本书对有机电致发光器件做了一些新的探索, 旨在抛砖引玉,

希望能够为促进我国下一代显示及照明技术更加快速的发展做出一点贡献。

由于作者学术水平所限和成书仓促，加之有机电致发光器件本身还处于不断发展、完善的阶段，书中的错误和不妥之处在所难免，恳请读者批评、指正。

作者

2017年6月

于长春理工大学

目 录

第一章 综述	1
1.1 有机电致发光的发展历程	1
1.1.1 有机电致发光器件研究的历史	1
1.1.2 应用领域及产业化进展	3
1.2 电致发光原理	5
1.2.1 载流子的注入	6
1.2.2 载流子传输	9
1.2.3 激子形成与辐射复合发光	9
1.3 有机电致发光材料	10
1.3.1 电极材料	10
1.3.2 有机功能材料	11
1.4 有机电致发光器件性能的主要参数	13
1.4.1 发射光谱与色度	13
1.4.2 发光亮度	13
1.4.3 发光效率	15
1.4.4 电压-电流-亮度曲线	16
1.4.5 寿命	17
1.5 器件结构	17
1.6 顶发射结构有机电致发光器件	22
1.6.1 有机电致发光器件的驱动方式	22
1.6.2 顶发射结构器件的优势	24
参考文献	27
第二章 彩色顶发射结构有机电致发光器件研究	33
2.1 引言	33

2.2	利用绿光器件实现红、绿、蓝三色发光	36
2.2.1	顶发射绿光器件的制备	36
2.2.2	利用外加多层膜实现红、绿、蓝三色发光	46
2.3	红、绿、蓝三色器件发光光谱理论模拟	50
2.3.1	光学微腔	50
2.3.2	传输矩阵	53
2.3.3	光谱的理论模拟	55
2.4	利用白光器件实现红、绿、蓝三色发光	59
2.4.1	实验部分	60
2.4.2	实验结果与讨论	62
	参考文献	78
第三章	高对比度顶发射结构有机电致发光器件研究	81
3.1	引言	81
3.2	实验部分	85
3.3	实验结果与讨论	86
3.3.1	V_2O_5 厚度对单元层导电性的影响	86
3.3.2	单元层数对光学特性的影响	89
3.3.3	高对比度器件的光电特性	92
	参考文献	96
第四章	利用双空穴注入层提高倒置型顶发射有机电致发光器件性能的研究	98
4.1	引言	98
4.2	实验部分	103
4.3	实验结果与讨论	104
4.3.1	C_{60} 厚度对器件的影响	104
4.3.2	MoO_3 厚度对器件的影响	106
4.3.3	单空穴器件	108
4.3.4	界面处的电子结构与能级研究	111
4.3.5	界面处的形貌	119
	参考文献	121

第一章 综 述

1901 年, 意大利的 Guglielmo Marconi 成功地通过电磁波实现了大西洋两岸的实时通信, 宣告了一个全新的时代——信息时代——的来临。在高度信息化的今天, 信息显示技术在人们的生产、生活、工作和学习中发挥着巨大的作用。由于人们所获取信息的 60% 以上来自于视觉, 因此, 显示器在信息显示技术发展的过程中占据了十分重要的地位。几十年来, 从传统的黑白、彩色、超平、纯平阴极射线管 (CRT) 显示器, 到今天的全色大屏幕液晶显示 (LCD)、等离子显示 (PDP) 等平面显示器, 凭借高分辨率、高响应速度、宽视角、全彩色等高品质在显示领域占有重要地位。

科技发展日新月异, 传统的 CRT 显示技术, 已经逐步被 LCD 所取代。然而 LCD 本身所具有的视角小、亮度低、对比度弱、响应速度慢、温度特性差等不可克服的缺点, 制约了其在大屏幕平板显示领域的发展。PDP 显示器虽然在一定程度上克服上述问题, 但是 PDP 存在着工艺复杂、价格昂贵、功耗大的问题。这些问题在有机电致发光显示器中均得到克服。

本章主要对有机电致发光 (OLED) 的发展过程、工作原理、所用材料、性能参数、器件结构及驱动方式等方面进行简单的概述。

1.1 有机电致发光的发展历程

1.1.1 有机电致发光器件研究的历史

有机电致发光是指有机材料在电流或电场的激发作用下通过电

子、空穴载流子的注入和复合导致发光的现象。有机电致发光现象及相应的研究早在 20 世纪 50 年代就开始了。1953 年 Bernanose 等人^[1]用交流做驱动电压研究有机电致发光器件。1963 年美国 NewYork 大学的 Pope 等人第一次发现有机材料单晶蒽的电致发光现象^[2]，但单晶的厚度达 20 μm ，驱动电压高达 400V，因此，未能引起广泛的研究兴趣。直到 1987 年美国 Kodak 公司的 C.W.Tang 等人^[3]利用超薄膜技术和新型空穴传输材料，首次采用“三明治”的新器件结构，采用荧光效率很高、有电子传输特性且能用真空镀膜的有机小分子材料——8-羟基喹啉铝 (Alq_3) 作为发光层，以空穴传输效果较好的芳香族胺衍生物为空穴传输层制成均匀致密的高质量薄膜，并制成低电压 ($\sim 10\text{V}$) 的高亮度绿光、亮度 (1000 cd/m^2)、效率高达 (1.51 m/W) 的有机电致发光器件。这是有机电致发光领域的一个里程碑，使有机电致发光的研究工作进入一个崭新的时代。1990 年英国剑桥大学卡文迪许实验室 Friend 小组的 Burroughes^[4]用简单的旋转涂膜方法将共轭聚合物聚苯乙炔 (Poly (P-phenylene-Vinylene), PPV) 的预聚体制成薄膜，在真空干燥条件下转化成 PPV 薄膜，以 ITO 为阳极，以金属 Al 为阴极的单层有机电致发光器件，在驱动电压为 14 V 时，获得了黄绿色的发光，发光的量子效率约 0.05%。该工作也开创了聚合物电致发光的研究新领域。自此以后，有机电致发光的研究成为世界范围的热点，并且进入了一个快速发展时期。

1992 年 Heeger 等人^[5, 6]第一次发明了用塑料作为衬底，制成了可变型的柔性显示器，向人们展示了有机电致发光显示器的另一种重要特征。软屏具有重量轻、宜携带、可卷曲的特点。1997 年, Forrest 等^[7]发现磷光电致发光现象，突破了有机电致发光材料量子效率低于 25% 的限制，使有机平板显示器件的研究进入一个新时期。短短二十多年，有机电致发光在新材料合成^[8-10]、器件结构设计^[11, 12]、多色发光^[13, 14]、器件工作特性^[15, 16]、载流子传输及注入^[17, 18]、金属/有机层及有机层/有机层界面^[19-22]等诸多方面都得到了深入、细致的研究。

1.1.2 应用领域及产业化进展

有机电致发光器件具有以下优点。

(1) 自发光：不需另加背光光源。不仅较需背光光源显示器省电，也使得此类显示器更加轻薄。

(2) 可视角广：可视角度大于 170° ^[23]，不论俯视或侧视，色彩均饱和而不会产生色差。

(3) 全彩、高亮度、高对比度，使得黑白分明、层次明显且色彩鲜艳。

(4) 高响应速度：反应时间为约 $1\ \mu\text{s}$ ^[24, 25]，比 LCD 之 ms 等级快，故无一般 LCD 的影像残留现象。

(5) 低驱动电压：仅需 3~15 V 来驱动元件^[26]。

(6) 低耗能：在亮度 $200\ \text{cd}/\text{m}^2$ 时，有源驱动 OLED (AM OLED) 为 20 mW，无源驱动 OLED (PM-OLED) 为 100 mW，而 LCD 为 200 mW。

(7) 轻薄、可卷曲：显示器厚度小于 1.4 mm，易携特性适用于穿戴式显示系统，而 LCD 最薄为 4 mm。

(8) 操作温度范围广：OLED 为 $-30\sim 80^\circ\text{C}$ ，而 LCD 为 $0\sim 60^\circ\text{C}$ ，故寒带地区 LCD 较不适用。

(9) 符合环保潮流：不含重金属汞 (Hg)，欧盟 RoHS 法令宣布从 2006 年 7 月起禁用对人体有害物 Hg，及相关电子产品销售。而 LCD 背光源和 PDP 内部有含部分 Hg 成分。

(10) 可作双面显示器：利用透明电极可制成双面独立显示面板，运用在行动电话上达到一机多用，且节省空间与成本，亦可应用于折叠式手机的主次面板，使手机更加轻薄。

(11) 低辐射：较传统 CRT 螢幕因萤光粉产生的辐射量，OLED 平面显示器对使用者的健康影响较小。

有机电致发光器件具有如此多的优点使得它们在照明领域和显示领域具有广泛的应用前景。在照明领域中，它们不同于白炽灯或荧光灯，因为它们发光时效率高、能耗低、工作电压低而比较安全、没有灯丝断裂因而耐用寿命长、维护价格低。表 1-1 综合了 OLED 灯相对

于现有光源的优点所作的定性比较。

表 1-1 各种光源定性比较

光源	效率	寿命	显色指数 (CRI)	闪耀	成本	功耗	环境友好性
白炽灯	低	短	好	有	低	大	好
荧光灯	较高	长	较好	有	较高	较低	差
OLED	高	长	好	无	低	低	好

预计到 2020 年,输出同样的光,比现有照明技术可节省能源 50%。我们现在所使用的照明设备多为点光源(灯泡)、线光源(日光灯),而 OLED 的照明属于面光源,即光由整个平面发出的固体光源,因此,它们重量轻、超薄、柔软、明亮、少阴影。令人兴奋的是,OSRAM 公司已于 2005 年开发出白光 OLED 磁砖了。2007 年欧盟 OLLA 高科技项目资助的 Philips 公司公布了利用磷光材料制成了效率超过 150lm/W 的白光器件,如图 1-1 所示,在阳光照射环境下 OLED 发出刺眼白光。我们相信 OLED 灯将是未来高效节能固态光源。

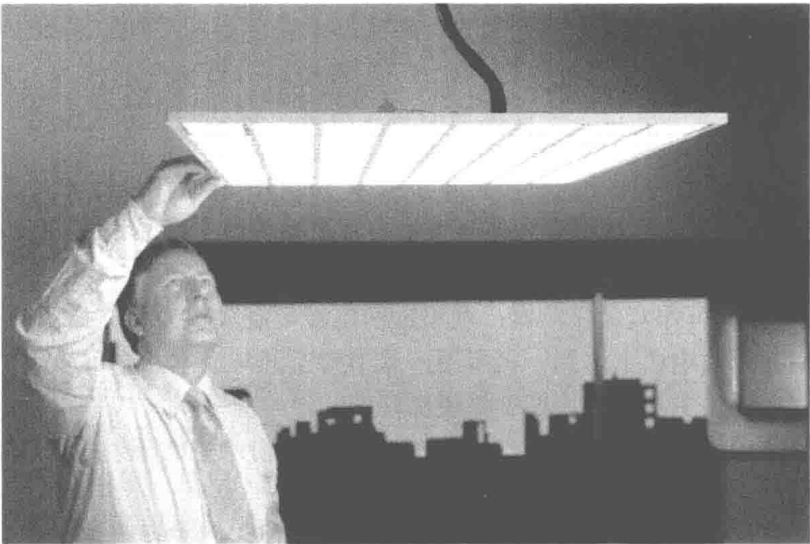


图 1-1 菲利普公司展示的高效白光器件

在显示领域,有机电致发光器件搭载构造简单的无源驱动电路已

经广泛地应用到许多小尺寸显示设备上，如数码相机、MP3、移动电话的显示器等。由于小尺寸显示领域日趋成熟，国际有名的各大电子公司纷纷转入到竞争激烈的大尺寸显示领域。2004 年，Seiko Epson 利用先进的打印技术，研制出了 40 英寸（1 英寸=2.54cm）的有机电致发光显示器，这款显示器的显示屏厚度仅 2.1 mm。2005 年，Samsung 与 LG 合作开发出具有 1920×1200 的高分辨率，亮度高达 1000 nit（1nit=1cd/m²），对比度甚至达到了 5000：1 的 40 英寸有机电致显示器原型机，其机身厚度仅 3cm。2006 年 11 月中国台湾地区奇美光电采用低温多晶硅薄膜晶体管驱动制造出 25 寸（1 寸=3.333 cm）AM-OLED TV。2008 年，索尼在东京召开显示器 2008 大会上展示了一款电致发光显示器，这种显示器大约只有 0.3 mm 薄，比索尼现有 1.4 mm 厚的电致发光电视机还要薄，仅有一张打印纸那么厚，如图 1-2 所示。

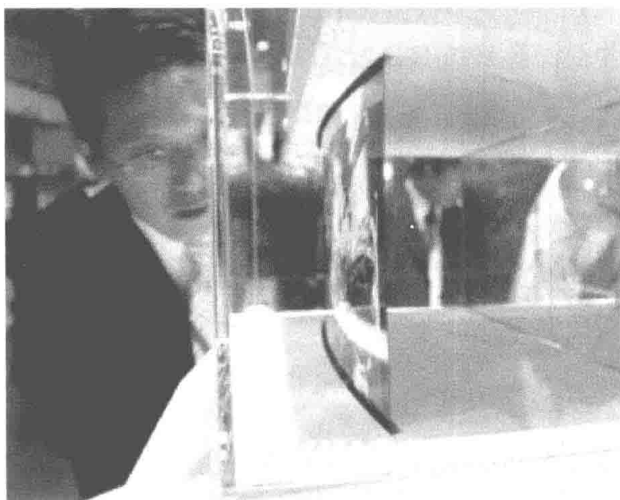


图 1-2 索尼 2008 年发布的 0.3mm 厚的 11 英寸 OLED 显示器

1.2 电致发光原理

目前对于有机电致发光的发光机理还没有完善的认识，因此，也

没有形成完善的理论体系。原则上成熟的无机半导体能带理论不适合有机半导体，但有机半导体与无机半导体有许多类似的性质，如具有光吸收边及电导率与温度成反比（ $\sigma \sim 1/T$ ）的性质。人们在解释有机固体电输运问题时，仍借用能带理论来描述。有机半导体的能带可这样考虑：分子由多个原子组成，原子轨道线性组合而形成分子轨道，把分子轨道中最高占据轨道（Highest Occupied Molecularorbitals, HOMO）称为价带，把分子轨道中最低非占据轨道（LUMO）称为导带，LUMO 和 HOMO 能级之差称为带隙。一般采用无机半导体器件的理论来解释有机电致发光器件的发光现象，如图 1-3 所示。其发光过程包括了载流子的注入、传输、复合以及激子衰减等过程。

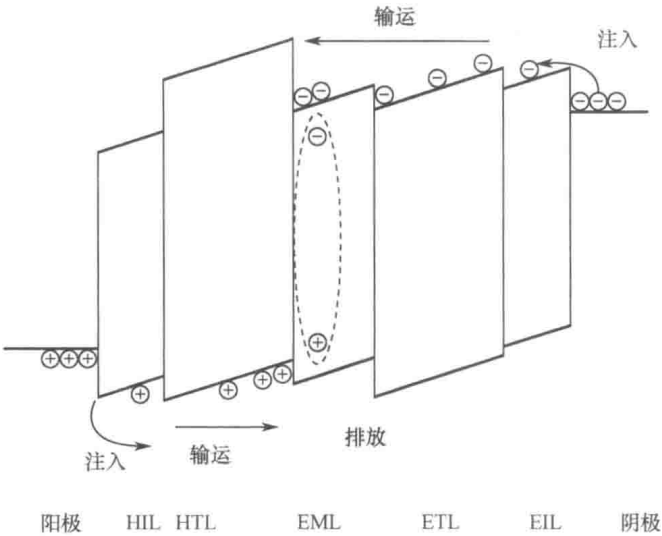


图 1-3 有机电致发光机理图

1.2.1 载流子的注入

载流子注入机理大致可以分为以下四种^[27-36]。

(1) Fowler-Nordheim 隧穿模型：I. D. Parker^[37]等人为了研究聚合物器件 ITO/MEH-PPV/Ca 在两个电极界面处的载流子注入特性，分别采用 Ca/MEH-PPV/Ca 和 ITO/MEH-PPV/Au 两种“单载流子”器件，

研究了 Ca/MEH-PPV 和 ITO/MEH-PPV 界面处电子和空穴两种载流子注入机制,发现载流子的注入与电场强度有关,温度对其影响不大。他认为这两种器件的 I-V 特性是由界面势垒决定的。载流子是以隧穿(Tunneling)的形式越过势垒的:

$$I \propto F^2(V) \exp\left(\frac{\kappa}{FV}\right) \quad (1.1)$$

式中 I ——电流强度;

F ——势垒处的电场强度;

F ——电压 V 的函数。

κ ——与势垒形状有关的参数。

结果发现该器件的 I-V 特性在高电场下符合很好,而在低电场下则与此模型有误差,他认为这是热电子发射对电流的贡献,并利用这种模型分别计算了 Ca/MEH-PPV 和 ITO/MEH-PPV 界面处电子和空穴的注入势垒,分别为 0.1eV 和 0.2eV。

(2) 热电子发射模型(Thermionic Emission Model): M. Matsumura^[38]等人详细研究了 Alq₃/Mg 和 Alq₃/Al 界面处的电子注入机制。发现在 Alq₃/Mg 和 Alq₃/Al 界面处的电子注入遵循热电子发射模型。并采用该模型计算了 Alq₃/Mg 和 Alq₃/Al 界面处的电子注入势垒,分别为 0.58 eV 和 0.9 eV。

$$\begin{aligned} J &= J_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right] \\ J_0 &= A^* T^2 \exp\left(\frac{-qVx_D}{nKT}\right) \end{aligned} \quad (1.2)$$

式中 J_0 ——饱和电流;

A^* ——里查德逊常数;

T ——温度;

x_D ——界面势垒。

(3) 空间电荷限制注入 (Space-Charge Limited (SCL) Injection): 这是一种无陷阱的空间电荷限制电导,它是指以一种净正电荷或负电

荷填充的空间,在与半导体和绝缘体有关的许多情况下都会出现空间电荷,也就是说,单位时间内从阴极每秒内发射的电子超过体材料所能运输的数目,剩下的就会形成负的空间电荷,从而形成一个降低电子从阴极发射速率的电场。电流不受注入电子的阴极所控制,但受半导体或绝缘体的体内效应控制。对有机/聚合物电致发光器件来讲,由于有机材料的载流子迁移率比较低(通常在 $10^{-7} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{S}$ 之间),易形成空间电荷限制电导。在界面势垒比较小的情况下,如果不考虑材料的陷阱限制效应,器件的 I - V 特性可以用空间电荷限制电流(Space-Charge Limited Current, SCLC)来描述的^[39]:

$$J = 9e_0emV^2 / 8d^3 \quad (1.3)$$

(4) 缺陷限制电荷电流传输 (Trapped-Charge-Limited (TCL) Transport): 普林斯顿大学的 P.E.Burrows 和 S.R.Forrest 等人研究了整个器件 ITO/TPD/Alq₃/MgAg 的 I - V 特性^[40]。由于电极与有机层的界面势垒比较小,电流主要是由有机层的体性质决定的,另外由于 Alq₃ 的电子迁移率远远小于 TPD 的空穴迁移率,所以 Alq₃ 层中的电子电流决定了器件的电流性质。器件的 I - V 特性可以表示为 $I \propto V^{m+1}$, 热发射和隧穿模型都不能很好地解释。他们认为这种器件的 I - V 特性是由 Alq₃ 层中高浓度的陷阱分布决定的。在低电压下,当 Alq₃ 层较薄 ($d < 30\text{nm}$) 时,所有的剩余载流子都被表面或界面的深陷阱捕获,器件表现出理想的空间电荷限制特性(见式 (1.3)),而当 Alq₃ 层较厚 ($d > 30 \text{ nm}$) 时,没有足够多的表面陷阱来捕获所有的自由载流子,这时器件在低电压下为欧姆传导,即 $I \propto V_0$ 。

当正向电压进一步增加,随着注入电子浓度增加,电子费米能级向 LUMO 能级移动,费米能级之下的陷阱逐渐被填充,电子陷阱逐渐减少,从而电子的等效迁移率变大。这时陷阱的浓度和分布决定了器件的电流,电流呈指数上升,即 TCL 模

$$I \propto V^{m+1} / d^{2m+1} \quad (1.4)$$

当电压进一步增加,达到一定的注入水平,陷阱被完全填满,此时陷

阱不再影响电子的传输，器件再次表现为理想的空间电荷限制（SCL）传输。上述四种情况是在研究有机电致发光器件载流子注入和传输特性时常用的几种模型。而且其中的一种模型往往不能很好地描述器件在整个电压范围内器件的 I-V 特性，有时一种器件涉及到几种机制。另外，对于有些半导体材料，由于极低的自由载流子密度和载流子迁移率，其传输机制往往不能用上述的能带模型来解释，采用跳跃传输机制来解释更加合适，即载流子在各个独立的分子之间跳跃^[41-44]。所以有机电发光器件中的载流子注入和传输是一个极其复杂的过程，对于不同的电极接触，不同的有机材料，不同的器件结构都会得出不同的结果。

1.2.2 载流子传输

载流子分别从电子传输层和空穴传输层向发光层迁移。在有机固体中，分子间轨道交迭较少，不存在无机晶态半导体那样的连续能带，电子能级呈局域化，载流子迁移以跳跃（Hopping）方式进行。载流子从两极注入到有机分子后，有机分子就处于离子基状态，离子基与相邻的分子通过传递的方式向相对电极运动。相对于无机半导体材料，有机/聚合物材料的载流子迁移率很低，一般在 $10^{-4} \sim 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 量级。但有机/聚合物发光器件采用超薄膜结构，在几伏的电压下就能在发光层中产生大约 10^4 V/cm 的高电场，这样载流子在有机/聚合物中的传输就相对容易了。然而在决大多数情况下，多数的发光材料只对某一载流子有好的传输能力，这样使发光区内载流子不平衡，造成激子在电极附近形成复合而导致淬灭，发光效率降低。引入电子或空穴传输层，也就是采用双层或多层结构就可以改善发光区内载流子不平衡的情况。

1.2.3 激子形成与辐射复合发光

在外电场作用下，注入的电子和空穴相遇配对，形成束缚态的“电子-空穴对”。这样的“电子-空穴对”被称为激子，它的寿命为 $10^{-12} \sim 10^{-9} \text{ s}$ 数量级。激子的复合包括辐射复合和非辐射复合两种方式，这是

电子跃迁的两种方式。发光是辐射复合，与此有关的两个过程是激发与复合。电子获得能量，从稳定的基态跃迁到不稳定的激发态称为激发。电子从激发态回到基态时，称为复合。复合时多余的能量以光子或声子的形式转变成光能或热能。以光子的形式发射称为辐射复合，发光的颜色是激发态到基态的能级差来决定的。而以热能形式发射称为非辐射复合（或淬灭）。激子可分为单线态激子和三线态激子。在有机/聚合物电致发光过程中，单线态激子和三线态激子被认为是同时产生的。单重态激子可以从激发态跃迁到基态，产生荧光，而三线态激子的辐射跃迁则产生磷光。一般来讲，形成三线态的几率是形成单线态几率的三倍，可见如果能够充分利用三线态发光，器件的效率可得到大幅度的提升。

1.3 有机电致发光材料

用于有机电致发光器件的材料包括电极材料和有机功能材料。电极材料是指在器件中起着注入载流子作用的导体（包括金属、氧化物及导电高分子材料等），有机功能材料则是指在器件中起着传输载流子及发光作用的有机小分子材料和高分子材料。

1.3.1 电极材料

电极材料又分阴极材料和阳极材料，对载流子的注入起着至关重要的作用。为了使器件所发的光能够透射出来，两个电极中至少有一个应该是透明的，并且要求其对光具有较高的透过率。

（1）阳极材料：阳极用来注入空穴，用做阳极的材料应具有较高功函数。可用作阳极材料的有：高功函数金属^[37]如 Au, Cu 等；氧化铟锡透明导电膜（Indium-Tin-Oxide, ITO）；还有双层阳极^[45-48]ITO/PANI（Polyaniline）或 ITO/PEDOT（Poly（Ethylene Dioxythiophene）），即在 ITO 上旋涂一层厚度约为 50 nm 具有导电性质的聚合物构成复合阳极。目前普遍采用的是沉积在玻璃或塑料基底上的 ITO，一般要求面