

顶发射结构有机电致发光白光器件研究进展

侯建华¹, 刘娟¹, 张玉娟²

(1.长春理工大学 材料科学与工程学院, 长春 130022; 2.中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130033)

摘要: 顶发射白光器件结合彩色滤光片是实现彩色化显示最简单的方法。高性能的顶发射白光器件的实现要同时兼顾电学特性和光学特性两方面的要求。本文围绕着电极, 衬底, 微腔效应, 下转换等方面, 综述了国内外顶发射白光器件的发展状况。

关键词: 有机电致发光; 顶发射结构; 白光; 综述

中图分类号: TM2

文献标识码: A

文章编号: 1672-9870(2010)03-0080-05

Review of Top-emitting White Organic Light-Emitting Devices

HOU Jianhua¹, LIU Juan¹, ZHANG Yujuan²

(1.School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022; 2.Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033)

Abstract: We can obtain full-color flat panel displays by adopting color filter in top-emitting white organic light-emitting devices (TWOLEDs) which is the easiest method among the various ways. The realization of the high performance TWOLEDs relies on two major prerequisites which are the electrical characteristics and the optical characteristics. In this paper, recent progress of TWOLEDs is reviewed, including electrode, substrate, microcavity effect, down-conversion phosphors and so on.

Key words: organic light-emitting devices; top-emitting; white; review

有机电致发光器件(OLEDs)以其亮度高、视角宽、功耗小、响应快和成本低等优点引起全球范围内的研究热潮^[1], 被业界公认为是取代液晶显示器的新一代显示技术。按光从器件出射方向的不同, OLEDs 主要分为两种不同的结构: 一种是底发射器件(图 1(a)), 另一种顶发射器件(图 1(b))。有源驱动有机发光器件(AM-OLED) 是未来制备大尺寸、高清晰度有机显示设备的研发重点之一, 它要求 OLEDs 器件要与薄膜晶体管(TFT)配合使用。这样一来, 从底发射器件中发出的光只能部分地从驱动面板上设置的开口处射出, 大部分发光都被浪费, 开口率较低, 仅为 30%~50%。而且随着清晰度的提高, 开口率还会降低, 一般来说, 对于图像分辨率大于 300 ppi 的显示设备开口率会降到 10% 以下^[2]。而在顶发射器件中, 光从器件的顶部出射则不受 TFT 的影响, 因此能有效提高开口率,

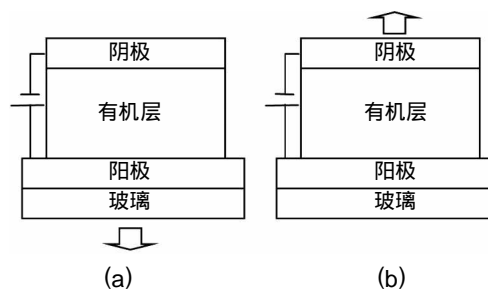


图 1 (a)底发射器件和(b)顶发光器件结构
Fig.1 Structures of (a)bottom-emitting OLEDs and (b) top-emitting OLEDs

理论上可达 100%^[3], 有利于器件与电路的集成。而且顶发射器件还具有提高器件效率、窄化光谱和提高色纯度等优点^[4-7]。彩色显示是衡量显示器是否在市场上具有竞争力的重要标志。OLEDs 实现彩色化通常有下面三种方法: 红绿蓝(RGB)像素独立发光, 白光器件结合彩色滤光片和光色转换。其

收稿日期: 2010-04-06

作者简介: 侯建华(1977-), 男, 博士, 讲师, 主要从事有机电致发光材料与器件的制备工作, E-mail: houjh163@163.com

中,白光器件结合彩色滤光片的方法是业内公认的实现全彩色显示最简单的方法,能有效解决 RGB 像素金属荫罩对位精度的问题。

顶发射白光 OLEDs 因为能够充分利用顶发射结构和白光器件各自的优点,所以特别适用来制备大尺寸、高清晰度、全彩色的有源显示设备。因此,对于顶发射白光 OLEDs 的研究得到了日益广泛的重视。本文在对近十年来顶发射白光 OLEDs 发展状况全面总结的基础上,从电学特性和光学特性两方面对此类器件的研究进展进行了简要评述。

1 电学特性研究进展

1.1 电极及其修饰材料的研究

导电透明的阴极对于顶发射白光 OLEDs 是非常重要的,因为它能减小对光谱不利的微腔效应,同时能改善光的耦合输出,提高器件的效率。Forrest 小组^[8]用透明的导电氧化物 ITO 作阴极,根据色度学原理,利用红、蓝发光层叠加获得白光器件,具体结构为 Al 100nm/Ni 5nm/NPD 50nm/Ir(ppz)₃ 10nm/CBP:PQIr 6wt.% 5nm/UGH₂:Ir(46dfppy)₃ 10wt.% 25nm/Bphen 20nm/Bphen:Li(1:1) 20nm/ITO 45nm(见图 2)。高功函的 Ni(5.2eV)起到降低空穴注入势垒的作用,没有影响到阳极的反射率(>80%)。45nm 厚的 ITO 在可见光范围内具有极高透射率,达到 83%。器件的最大外量子效率、功率效率分别为 10%和 9.8 lm/W,最大亮度为 25000cd/m²,白光的色坐标为(0.42, 0.39),距离纯白光(0.33, 0.33)还有一定的差距。由于器件使用高透射、低反射的 ITO 作为阴极,微腔效应被大幅减弱,观测角在 0°, 30°, 60°时白光的色坐标分别为(0.42, 0.39), (0.43, 0.41), (0.44, 0.40),色坐标随观测角变化不大,基本消除了角度依赖性的问题。唯一存在的问题是,ITO 需要高能溅射到有机层上去,容易破坏发光层,降低器件性能和稳定性。

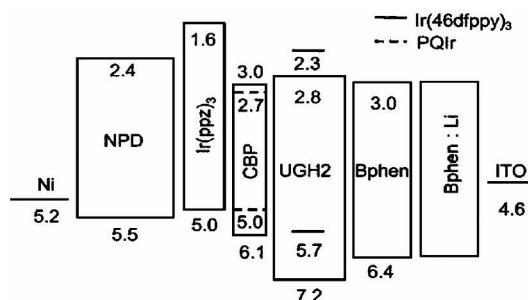


图 2 ITO 作阴极的顶发射器件结构

Fig. 2 Structure of top-emitting OLED with ITO cathode

Hsu 等^[8]报道了采用热蒸发的方法将 Ca/Ag 双层制成顶发射白光 OLEDs 的透明阴极。通过在 Ca/Ag 上面覆盖一层高折射率的 SnO₂(n=2.0),可以进一步提高阴极的透射率。Ag 作为高反射的阳极,反射率达 95% 以上。但 Ag 的功函较低(4.6 eV),因此用碳氟化物 CF_x 等离子体对它进行处理,处理后能明显提高空穴的注入能力。采用将橙光染料 rubrene(化合物 1)掺杂到 NPB(化合物 2),将蓝光染料 DSA-Ph(化合物 3)掺杂到 MADN(化合物 4)中构成双色发光层,实现了顶发射白光器件,结构如图 3 所示。器件的效率达到 22.2cd/A(9.6 lm/W), 10V 电压下亮度达到了 57000cd/m²,色坐标位于(0.31, 0.47)。器件中各层都是通过热蒸发方法制备的,因此不会破坏有机发光层,具有潜在商业应用价值。

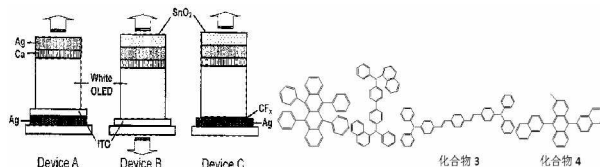


图 3 Ca/Ag 作阴极的顶发射器件结构^[9]及所用材料的分子结构

Fig. 3 Structure of top-emitting OLED with Ca/Ag cathode and molecular structures of the organic materials in the device.

Li 等^[9]制备了聚合物顶发射白光器件,结构是 Al 100nm/MoO₃ X nm /PEDOT:PSS 25nm/发光层 80nm/Cs₂CO₃/Ca 10nm /Ag 10nm, X=0~5nm。发光层是由在蓝光聚芴 poly(9, 9-dioctylfluorene)(化合物 5)中掺杂 rubrene 构成。阳极、阴极分别由 Al、Ca/Ag 来充当。为了提高空穴和电子的注入能力,在两电极界面处分别用 MoO₃ 和 Cs₂CO₃ 修饰,并着重研究了 MoO₃ 对器件性能的影响。作者发现不加 MoO₃ 时注入到器件中的电流很小,加入 MoO₃ 后,随着厚度的增加,电流也逐渐增加。当 MoO₃ 的厚度达到 3nm 时,电流达到最大,此时器件的最大效率为 11.42 lm/W。当 MoO₃ 厚度大于 3 nm 后,电流开始变小,但也比不加 MoO₃ 时大。作者通过 UPS 分析了阳极界面处功函变化,如图 4 所示,得出了 MoO₃ 的作用机理:不加 MoO₃ 时,Al/PEDOT 的功函是 4.8eV,而 PFO 的 HOMO 是 5.9eV,存在 1.1eV 的空穴注入势垒。当加入 MoO₃ 时,Al/MoO₃/PEDOT 的功函会提高,当 MoO₃ 厚度为 3nm 时,达到最大 5.2eV,此时势垒降为 0.7eV,因此电流达到最大。当 MoO₃ 厚度大于 3nm 时,增加了器件内部的串联电阻,所以造成电流降低。器件的制备过程中

除了电极、 MoO_3 , 其他各层都是通过溶液旋涂的方式成膜的。所以这种聚合物顶发射白光器件具有制备简单, 易于大面积成膜等优点, 具有广泛的应用潜力。

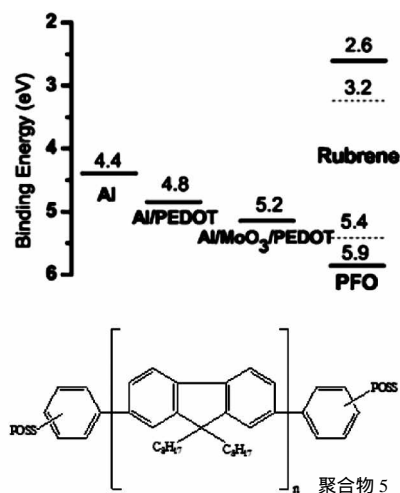


图 4 不同阳极界面处的功函^[10]
以及聚合物 5 的分子结构

Fig. 4 Work function of different types of anode structure and molecular structures of PFO

Chien 等^[10]利用溶液加工的方法将碳纳米管 (CNTs) 制成了透明的阳极。它在可见光范围内的透射率随电阻的增大而提高, 例如, 当电阻为 $100 \Omega/\text{sq}$ 时, 透射率为 60%; 当电阻为 $500 \Omega/\text{sq}$ 时, 透射率提高至 90%。然后, 作者选用透射率为 90% 的碳纳米管阳极制成器件。器件的最大亮度为 $3588 \text{cd}/\text{m}^2$, 最大电流效率为 $1.24 \text{cd}/\text{A}$ 。这项工作表明, 碳纳米管作为透明电极具有取代常用的 ITO 阳极的可能性。

为了消除对白光不利的微腔效应, 还可以降低阳极的反射率。基于这一思路, Lee 等^[11]利用金属 Mo 为阳极制备了顶发射白光器件。由于 Mo 阳极的反射率 ($R \sim 58\%$) 较低, 较大地减弱了微腔效应, 使得出射光谱不依赖角度变化, 表现出朗伯 (Lambertian) 光源特性。最大效率为 $4.6 \text{cd}/\text{A}$, 色坐标为 (0.33, 0.41)。在亮度从 $1000 \text{cd}/\text{m}^2$ 增加到 $5000 \text{cd}/\text{m}^2$ 过程中色坐标基本保持不变。作者认为这主要归因于黄光、蓝光染料都掺杂在同一种主体材料中避免了异质结的形成的缘故。

1.2 衬底基片的改进

直接在 Si 衬底上制备器件有利于 OLEDs 与 TFT 更好的集成。2004 年 Ali 等^[12]报道了在 Si 衬

底上的白光顶发射器件, 器件结构如图 5 所示。发光层采用的是将蓝绿染料 DSAA (化合物 6) 和红光染料 DCJTb (化合物 7) 共同掺杂到 DPVBi (化合物 8) 中得到。在 $1600 \text{cd}/\text{m}^2$ 亮度下, 电流效率为 $8 \text{cd}/\text{A}$, 连续驱动下器件寿命为 5000h, 并且具有非常好的热稳定性。基于同样器件结构, 2007 年 Ali 等^[13]通过改进, 是效率提高到 $10 \text{cd}/\text{A}$, 在 $20 \text{mA}/\text{cm}^2$ 电流驱动下, 器件寿命超过了 6000h。

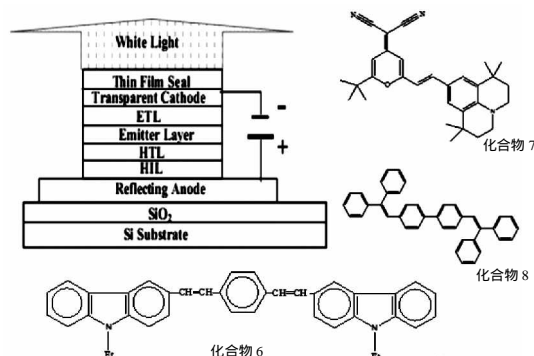


图 5 基于 Si 衬底的器件结构^[13]及所用材料的分子结构

Fig. 5 Structure of TOWLEDs on Silicon Substrate and molecular structures of the organic materials in the device

2 光学特性研究进展

顶发射白光 OLEDs 光学特性的研究主要集中在如何利用或消除微腔效应及光转换等手段实现理想的白光。

2.1 利用微腔实现白光

Kim 等人^[14]制备结构如图 6 所示的顶发射有机白光器件, 其中将红光染料 DCJTb 掺杂到蓝光材料 DPVBi 中构成单层白光发光层。利用微腔效应, 通过改变 ITO 厚度控制腔长, 调节红光、蓝光波长使之匹配, 得到很纯的白光, 色坐标为 (0.32, 0.34), 非常接近白光等能点。器件的最大效率为 $1.4 \text{lm}/\text{w}$, 最大亮度为 $14500 \text{cd}/\text{m}^2$ 。Wang 等^[15]同样利用微腔效应, 通过改变空穴传输层 NPB 的厚度调节腔长, 使以蓝光作为发光层的器件出射多个共振波长的白光。

Ji 等^[16]采用将金属 Ag 和有机介质 Alq3 交替叠加的方法, 制成一维金属-介质光子晶体阳极 Ag/Alq3/Ag/Alq3/Ag, 并利用这种阳极制备了顶发射白光器件, 器件结构是: 光子晶体阳极/MoOx 1.5nm/m-MTDATA 28nm/NPB 10nm/DPVBi 15nm/CBP 5nm/CBP: (F-BT)₂Ir(acac) 7nm/Bphen 30nm/LiF 1nm/Al 1nm/Ag 20nm/MoOx 35nm。由于存在

微腔效应,所以可通过调节光子晶体阳极各层厚度实现对出射波长的控制。当光子晶体阳极的配置为 Ag 150nm/Alq₃ 95nm /Ag 20nm /Alq₃ 85nm /Ag 20nm 时,得到三峰白光,波长分别是 436nm, 500nm, 584nm。而且,由于这种阳极配置能有效地减少环境光的反射,所以使得顶发射白光器件的对比度提高了 2 倍以上。

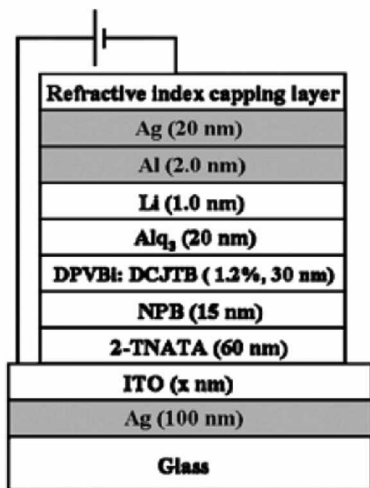


图6 具有微腔效应的器件结构^[15]

Fig. 6 Structure of TOWLEDs with microcavity effect

2.2 减弱微腔

Thomschke 等^[17]采用在透明阴极上面覆盖光学膜的方法,减弱微腔效应对白光的影响,改善了顶发射白光器件的效率和角度依赖特性。作者将电子和空穴的复合发光过程等效为经典偶极子的电磁辐射,通过传输矩阵公式和微腔理论,模拟出电致发光光谱。发现当选用合适的材料,使之具有适当的厚度,可将微腔效应消除。为了验证,作者用 Ag 作为电极,蓝光材料 Spiro-DPVBi (化合物 9), 绿光材料 Ir(ppy)₃ (化合物 10), 红光材料 Ir(MDQ)₂(acac) (化合物 11) 作为发光层,它们的分子结构如图 7 所示。

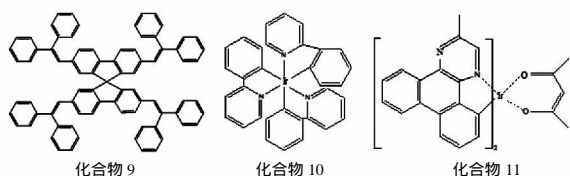


图7 所用材料的分子结构。

Fig. 7 Molecular structures of the organic materials in the device.

采用 MeO-TPD 作为阴极的盖层,制备倒置顶发射白光器件。实验光谱结果与理论计算的光谱结果完全相符。器件最大效率为 26.7cd/A,而同样结

构不加盖层的器件最大效率为 17.9cd/A。

2.3 下转换白光

利用短波长的蓝光激发绿、红染料,通过能量转换获得绿光和红光,复合后获得白光。与传统方法比,避免了材料掺杂、多层结构等复杂方法带来的不利因素。Ji 等^[18]采用这种方法制备了结构为硅衬底/Ag 100 nm/MoOx 1.0 nm/m-MTDATA 25 nm/NPB 5 nm/DPVBi 20 nm/ Alq₃ 20 nm/LiF 1 nm/Al 1 nm/Ag 20 nm/DPPO 220 nm 顶发射白光器件,如图 8 所示。用 DPVBi 蓝光激发 DPPO 发射橙光,叠加后获得白光。

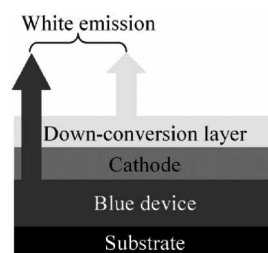


图8 具有下转换系统的器件结构^[19]

Fig. 8 The structure of the TEOLEDs based on down-conversion system

3 展望

近年来,顶发射白光器件的应用已经进入到商品化阶段。2007 年 12 月份上市的 Sony 公司的 11 英寸 OLED “XEL-1” 电视即采用顶发射+彩色滤光片+微腔结构。这款产品的上市开启了 OLED 电视的新纪元。2008 SID 会议上,韩国 SAMSUNG 公司报道了采用顶发射白光器件结合彩色滤光片,在低温多晶硅 TFT 有源驱动面板上制造的 3.0 英寸的全色显示样机^[2],分辨率为 308ppi,这是目前所报道的同类显示设备中的最高分辨率。这表明顶发射白光器件结合彩色滤光片这种方法在制备大尺寸、高清晰、全彩色显示设备中具有巨大的潜力。

但目前,在器件效率、寿命和所用有机材料的稳定性等方面仍存在很多问题,制约着顶发射白光器件的广泛应用。如果这些问题能够得到解决,那么势必对下一代显示设备的进一步发展产生深远的影响。

参考文献

- [1] Andrade B W D ,Holmes R J ,Forrest S R.Efficient Organic Electrophosphorescent White-Light-Emitting Device with a Triple Doped Emissive Layer[J]. Adv Mater , 2004 ,16 :624 - 628

- [2] Kim S Y ,Kim M G ,Lee S H ,et al. 3.0-in. 308-ppi WVGA AMOLED by Top-Emitting White OLED with Color Filter[J]. SID ,2008 ,61 :937 - 939.
- [3] Lim S C ,Kim S H ,Chu H Y ,et al. New method of driving an OLED with an OTFT[J]. Synth Met ,2005 ,151 :197 - 201.
- [4] Han S ,Grozea D ,Huang C ,et al. Al₂SiO₅ thin films for organic light-emitting diodes[J]. J Appl Phys ,2004 ,96 :709 - 714.
- [5] Li Y Q ,Tang J X ,Xie Z Y ,et al. An efficient organic light-emitting diode with silver electrodes[J]. Chem Phys Lett ,2004 ,386 :128 - 131.
- [6] Nakayama T ,Itoh Y ,Kakuta A. Organic photo and electroluminescent devices with double mirrors[J]. Appl Phys Lett ,1993 ,63 :594 - 596.
- [7] Dodabalapur A ,Rothberg L J ,Miller T M ,et al. Microcavity effects in organic semiconductors[J]. Appl Phys Lett ,1994 ,64 :2486 - 2488.
- [8] Hsu S F ,Lee C C ,Hwang S W ,et al. Highly efficient top-emitting white organic electroluminescent devices[J]. Appl Phys Lett ,2005 ,86 :253508 - 253510.
- [9] Li J H ,Huang J S ,Yang Y. Improved hole-injection contact for top-emitting polymeric diodes[J]. Appl Phys Lett ,2007 ,90 :173505 - 173507.
- [10] Chien Y M ,Lefevre F ,Shih I et al. A solution processed top emission OLED with transparent carbon nanotube electrodes[J]. Nanotechnology ,2010 ,21(13) :134020 - 134024.
- [11] Lee M T ,Tseng M R. Efficient ,long-life and Lambertian source of top-emitting white OLEDs using low-re? ectivity molybdenum anode and co-doping technology[J]. Curr Appl Phys ,2008 ,8 :616 - 619.
- [12] Ali T A ,Jones G W ,Howard W E. Dual Doped High Tg White Organic Light Emitting Devices on Silicon[J]. SID ,2004 ,29 :1012 - 1015.
- [13] Ali T A ,Ilyas I ,Khayrullin ,et al. High Performance Top Emitting OLED Devices[J]. SID ,2007 ,59 :1691 - 1694.
- [14] Kim M S ,Jeong C H ,Lim J T ,et al. White top-emitting organic light-emitting diodes using one-emissive layer of the DCJTB doped DPVBi layer[J]. Thin Solid Films ,2008 ,516 :3590 - 3594.
- [15] Wang Q ,Deng Z Q ,Chen J S ,et al. Realization of blue , green and white inverted microcavity top-emitting organic light-emitting devices based on the same emitting layer[J]. Opt Lett ,2010 ,35 :462 - 464.
- [16] Ji W Y ,Zhang L T ,Zhang T Y ,et al. Top-emitting white organic light-emitting devices with a one-dimensional metallic-dielectric photonic crystalanode[J]. 2009 ,34 :2703 - 2705.
- [17] Michael T ,Robert N ,Mauro F ,et al. Optimized ef? ciency and angular emission characteristics of white top-emitting organic electroluminescent diodes[J]. Appl Phys Lett ,2009 ,94 :083303 - 083305.
- [18] Ji W Y ,Zhang L T ,Gao R X ,et al. Top-emitting white organic light-emitting devices with down-conversion phosphors :Theory and experiment[J]. Opt Express ,2008 ,16 :15489 - 15494.

(上接第 89 页)

- [25] Azevedo M C ,Reis R L ,Claase M B ,et al. Development and properties of polycaprolactone/hydroxyapatite composite biomaterials[J]. Journal of Materials Science : Materials in Medicine ,2003 ,14(2) :103 - 107.
- [26] Kim H W ,Knowles J C ,Kim H E. Development of hydroxyapatite bone scaffold for controlled drug release via poly(ε-caprolactone) and hydroxyapatite hybrid coatings[J]. Journal of Biomedical Materials Research-Part B-Applied Biomaterials ,2004 ,70 :240 - 249.
- [27] Kim H W ,Knowles J C ,Kim H E. Hydroxyapatite/poly(ε-caprolactone) composite coatings on hydroxyapatite porous bone scaffold for drug delivery[J]. Biomaterials ,2004 ,25(7) :1279 - 1287.
- [28] Kim S E ,Yun H S ,Hyun Y T ,et al. Nano-hydroxyapatite/poly epsilon-caprolactone composite 3D scaffolds for mastoid obliteration[J]. Journal of Physics :Conference Series ,2009 ,165(012083) :1 - 6.
- [29] Heo S J ,Kim S E ,Wei J ,et al. In Vitro and Animal Study of Novel Nano-HA/PCL Composite Scaffolds Fabricated by Layer Manufacturing Process[J]. Tissue engineering Part A ,2008 ,15(5) :977165988.
- [30] Heo S J ,Kim S E ,Wei J ,et al. Fabrication and characterization of novel nano-and micro-HA/PCL composite scaffolds using a modified rapid prototyping process[J]. Journal of biomedical materials research Part A ,2009 ,89A(1) :108 - 116.