

多色有机薄膜电致发光器件及其稳定性*

张志林, 蒋雪茵, 张步新, 朱文清, 赵伟明, 许少鸿

(上海大学 材料科学与工程学院, 上海 201800)

摘要: 研究了绿色、红色、蓝色和白色四种有机薄膜电致发光器件。通过掺杂得到了高稳定性的绿色及红色器件, 绿色器件的半寿命达 14 000h(初始亮度 $100\text{cd}/\text{m}^2$), 红色器件的半寿命为 7 500h(初始亮度 $50\text{cd}/\text{m}^2$)。还研究了具有空穴锁定层及非锁定层的两种不同结构的蓝色及白色器件。研究表明无论蓝色还是白色器件, 具有空穴锁定层的器件稳定性较差, 老化过程中界面势垒的变化很大。非锁定层的蓝色及白色器件的半寿命分别为 450h(初始亮度 $50\text{cd}/\text{m}^2$) 和 300h(初始亮度 $50\text{cd}/\text{m}^2$)。在稳定性改善的基础上研制成功 96×60 线, 分辨率为 2 线/mm 的绿色矩阵显示屏, 设计和研制了驱动及控制电路, 实现了动态显示。

关键词: 有机薄膜电致发光; 多色; 稳定性

中图分类号: TN873.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-7032(2000)04-0308-06

1 引 言

有机薄膜电致发光作为新型的平板显示器件受到人们广泛的关注。目前绿色已进入了实用化阶段。日本的先锋公司首先将绿色显示屏推入了市场。随后实现彩色显示成为进一步追求的目标, 这其中多色器件及其稳定性的研究将成为重要的研究内容。实现彩色显示有两种方案, 一种是红、蓝、绿三基色方案, 日本的先锋公司用这种方案发展了全色显示^[1]; 另一种是制成白色器件, 再利用彩色滤光片得到红蓝绿三种颜色。因此在实现彩色显示中, 红、蓝、绿及白色四种器件都是十分重要的。这四种器件的研究也非常活跃^[2-11]。本文对这四种器件均开展了研究, 现将这四方面的研究汇总。

2 实 验

将 ITO 玻璃衬底经清洗及 plasma 处理后放入 1.33×10^{-4} Pa 的真空室内, 相继蒸发缓冲层, 空穴传输层, 电子传输层及发光层, 然后制作金属电极 Mg: Ag(1:9), 其中掺杂的发光层及金属电极均采用双源蒸发的方法, 最后器件密封测量。器件的光谱通过日立 850 型荧光分光光度计测量, 亮度-电压, 电流-电压特性使用 SL-801 型亮度计, 函数记录仪及相关线路测量。所用有机材料的分子结构示于图 1。

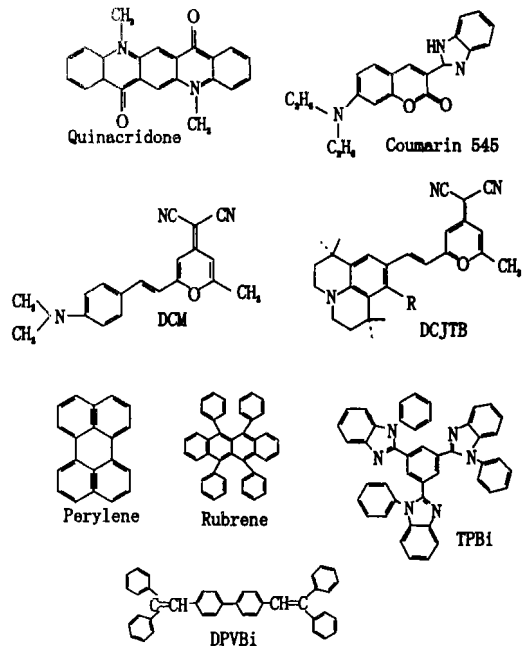


图 1 所用有机材料的分子式

Fig. 1 Molecular structures of organic materials used.

3 实验结果

3.1 绿色器件的寿命改善

采用掺杂的方法, 在 Alq 中掺入 Coumarin 或 Quinacridone 使绿色器件亮度, 效率和寿命提高。器件结构如下: ITO/CuPc/NPB/Alq: Dopant/MgAg, 掺杂剂为 Quinacridone (QA) coumarin

收稿日期: 2000-06-20

基金项目: 国家自然科学基金重大项目(59790050); 上海市科委, 上海市教授资助

作者简介: 张志林(1935-), 男, 上海人, 教授, 博士生导师, 主要从事有机薄膜电致发光研究。

* 第二届全国有机/聚合物发光与激光学术会(2000.08 长春)邀请报告

545 (C545)。掺杂器件的亮度-电压关系及老化曲线示于图2,3。

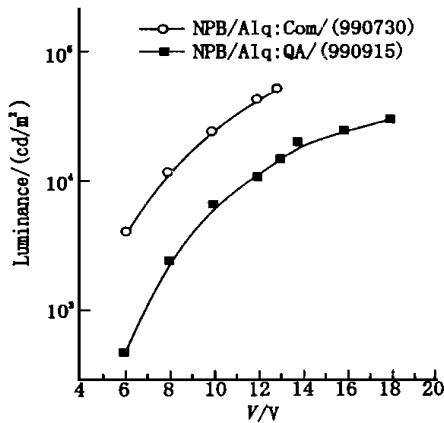


图2 两种掺杂绿色器件的亮度-电压曲线

Fig. 2 Luminance-voltage characteristics of two green OLEDs.

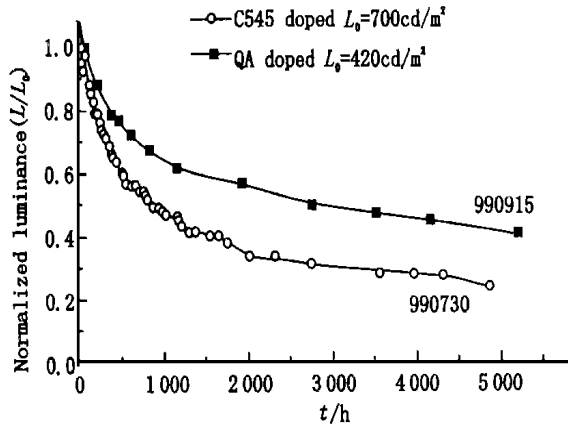


图3 在 $12\text{mA}/\text{cm}^2$ 恒电流驱动下,两种绿色器件的老化曲线

Fig. 3 Luminance degradation under $12\text{mA}/\text{cm}^2$ continuous operation for two kinds of green OLEDs.

由图2,3可见,掺杂C545的器件比掺杂QA的器件在同样电压下有更高的亮度,但老化特性却比后者差。在 $12\text{mA}/\text{cm}^2$ 恒电流驱动下,掺C545的器件和掺QA的器件按初始亮度分别为 $700\text{cd}/\text{m}^2$ 和 $400\text{cd}/\text{m}^2$ 计,半亮度寿命分别为 800h 和 $3\,500\text{h}$ 。因老化时间近似和驱动电流成反比,而电流和亮度成正比,所以老化时间近似和亮度成反比。因此若初始亮度以 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 计,掺C545和掺QA的器件的半亮度寿命分别是 $5\,600\text{h}$ 和 $14\,000\text{h}$ 。将两种器件的特性列入表1。

由表可见,掺杂使器件亮度,寿命有很大改善。从亮度上看C545器件优于掺QA的,最大亮度可达 $49\,455\text{cd}/\text{m}^2$, $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流下的亮度至 $2\,017\text{cd}/\text{m}^2$; 而掺QA的器件在稳定性上更具优

势,半亮度寿命提高到 $14\,000\text{h}$ 。

表1 两种绿色器件的主要性能

Table 1 Main characteristics of two kinds of green OLEDs.

器件	最高亮度 (cd/m^2)	$20\text{mA}/\text{cm}^2$ 的 亮度 (cd/m^2)	最大 效率 (lm/W)	寿命 (h) (初始亮度)
C545 Doped	49 455	2 073	10.9	5 600 ($100\text{cd}/\text{m}^2$)
QA Diode-	29 045	1 020	5.9	14 000 ($100\text{cd}/\text{m}^2$)

3.2 高稳定性的红色器件

我们采用DCM及DCJT B作红光染料,利用器件结构:ITO/CuPc/NPB/Alq:Dopant/MgAg(掺杂剂为DCM or DCJT B)得到红色有机器件,制成不同浓度掺杂的器件,比较它们的色度,其结果列入表2。

表2 两种不同浓度的红色有机发光器件在 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流下的发光色度

Table 2 CIE coordinates of two kinds of red OLED with different concentration under $20\text{mA}/\text{cm}^2$ operation.

掺杂浓度	0.2%	0.9%	2%
DCM	$x = 0.511$ $y = 0.477$	$x = 0.543$ $y = 0.449$	$x = 0.580$ $y = 0.415$
DCJT B	$x = 0.502$ $y = 0.460$	$x = 0.588$ $y = 0.402$	$x = 0.629$ $y = 0.370$

由表可见,DCM掺杂的器件色度较差,而DCJT B掺杂至2%时得到好的色度,因此研究集中在DCJT B掺杂的器件。图4是掺DCJT B红色器件的亮度-电压-电流曲线。图5是它的老化曲线及电压变化曲线。

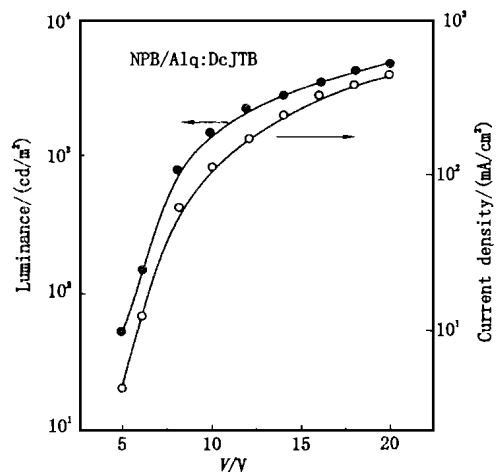


图4 红色器件的亮度-电压-电流曲线

Fig. 4 Luminance-applied voltage-current density characteristic of red OLED.

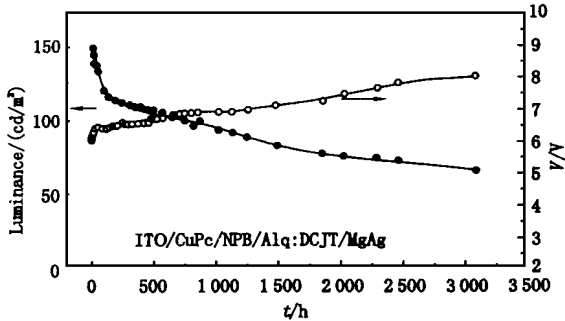


图 5 在 $12\text{mA}/\text{cm}^2$ 的直流电流连续作用下发光的衰减曲线及驱动电压的变化

Fig. 5 Luminance degradation and the change of driving voltage with the time under $12\text{mA}/\text{cm}^2$ continuous operation.

由图可见, 初始亮度 $150\text{cd}/\text{m}^2$ 下降至半亮度时间是 $2\ 500\text{h}$, 老化过程中驱动电压在 $2\ 500\text{h}$ 内上升 1.5V , 电压上升的速率为 $0.6\text{mV}/\text{h}$. 电压的增加较小, 这表明势垒是稳定的。按彩色显示技

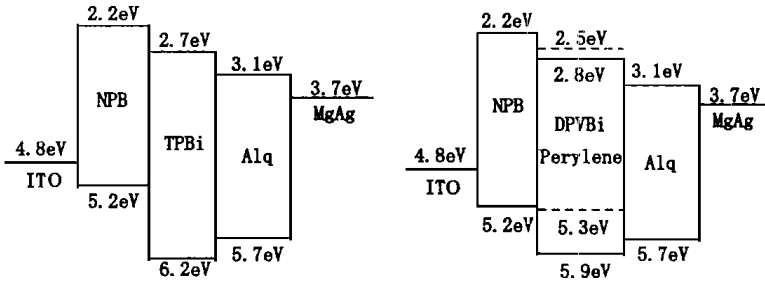


图 6 两种蓝色器件能级图

Fig. 6 Energy level diagrams of blue organic devices.

两种器件的光谱示于图 7, 由图可见, 锁定层器件的发光是 NPB 的特征, 表明 TPBi 起到空穴锁定的作用, 发光限域在空穴传输层中。而非锁定层的器件发光是 perylene 的特征, 表明发光产

生在电子传输层中。而非锁定层的器件发光是 perylene 的特征, 表明发光产生的电子传输层中。亮度-电压, 电压-电流关系也测量了, 两种器件的主要性能列入表 4。

表 4 两种蓝色器件的主要性能

Table 4 Main characteristics of the blue OLED.

	最大亮度 (cd/m^2)	$B_{20\text{mA}/\text{cm}^2}$ (cd/m^2)	最大效率 (lm/W)	色度
锁定层型	3 700	290	0.78	$x = 0.11,$ $y = 0.085$
非锁定层型	6 123	300	0.83	$x = 0.15,$ $y = 0.18$

由表可见, 锁定层器件的色度好, 但亮度效率较低。非锁定层的器件色度可以满足要求, 亮度效率较好。两种器件的老化曲线及恒流条件下驱动电压随时间的变化示于图 8。

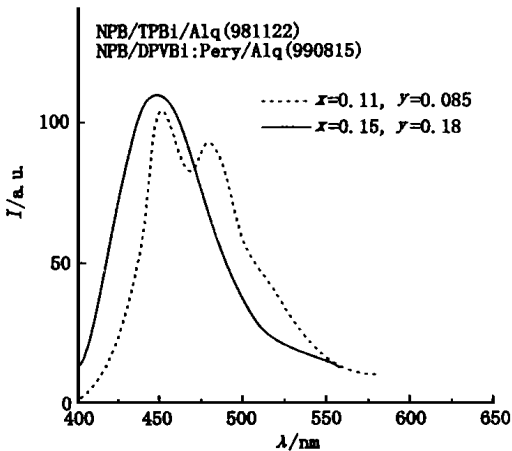


图 7 两种蓝色器件电致发光光谱

Fig. 7 Electroluminescent spectra of the blue OLED.

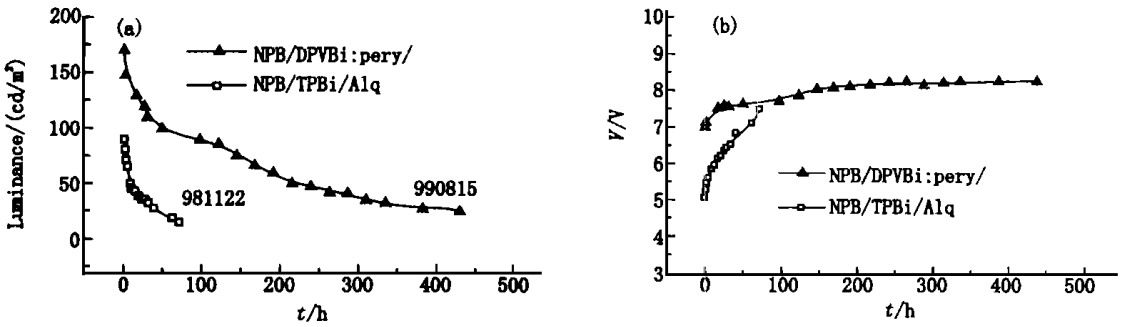


图8 两种蓝色器件的老化 (a) 亮度随时间的变化 (b) 施加电压随时间的变化

Fig. 8 Luminance degradation(a) and the change of driving voltage with the time (b) under $12\text{mA}/\text{cm}^2$ continuous operation.

由图可见有锁定层的器件寿命很差,在恒流条件下,驱动电压随时间有很大变化,表明老化过程中,界面势垒升高很快。非锁定层的器件色度可以满足要求,稳定性较好,驱动电压随时间变化小,界面较稳定。半寿命为150h($150\text{cd}/\text{m}^2$ 初始亮度),按 $50\text{cd}/\text{m}^2$ 初始亮度计,半寿命450h。

3.4 白色器件

和蓝色器件相对应,我们实验了两种白色器件,第一种为以TPBi为锁定层,而且在锁定层TPBi中掺入Rubrene。后一种为非锁定层的器件,在电子传输层DPVBi中掺入蓝色染料Perylene,在Alq中掺入红色染料DCJTb。器件结构如图9所示。图10是电致发光光谱。

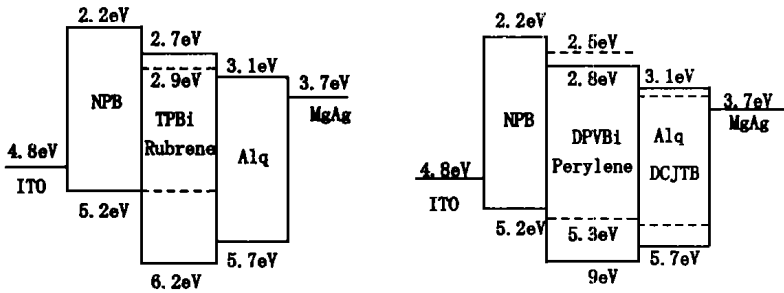


图9 两种白色器件能级图

Fig. 9 Energy level diagrams of white organic devices.

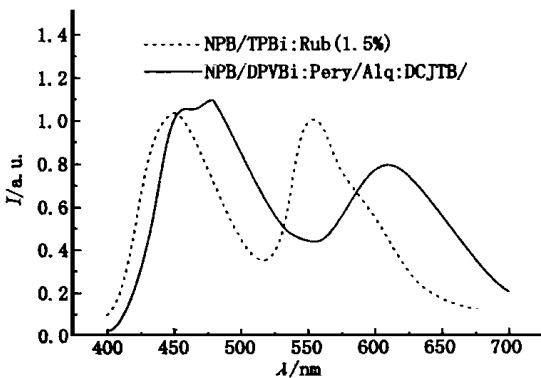


图10 两种白色器件电致发光光谱

Fig. 10 Electroluminescent spectra of the white OLED.

由光谱可见,有锁定层的器件含较多的蓝色成分,而无锁定层的器件色度较好。还测量了两种白色器件亮度-电压,电压-电流关系及老化性能,两种器件的主要性能列入表5。老化曲线示于图11。

由图可见,非锁定层的器件稳定性优于锁定

表5 两种白色器件的主要性能

Table 5 Main characteristics of the white OLEDs.

	最大亮度 (cd/m^2)	$B_{20\text{mA}/\text{cm}^2}$ (cd/m^2)	最大效率 (lm/W)	色度
锁定层型	8 635	378	1.39	$x = 0.31,$ $y = 0.32$
非锁定层型	4 946	280	0.85	$x = 0.34,$ $y = 0.31$

层的器件。非锁定层器件,初始亮度 $120\text{cd}/\text{m}^2$ 时,半寿命150h。按 $50\text{cd}/\text{m}^2$ 初始亮度计,半寿命近300h。锁定层器件寿命很差,电压上升很快。

3.5 OLED 矩阵显示

在稳定性研究的基础上,我们研制了有机薄膜电致发光矩阵显示屏,设计了驱动电路和控制电路,得到了无交叉效应的动态显示。显示器的性能如表6所列。

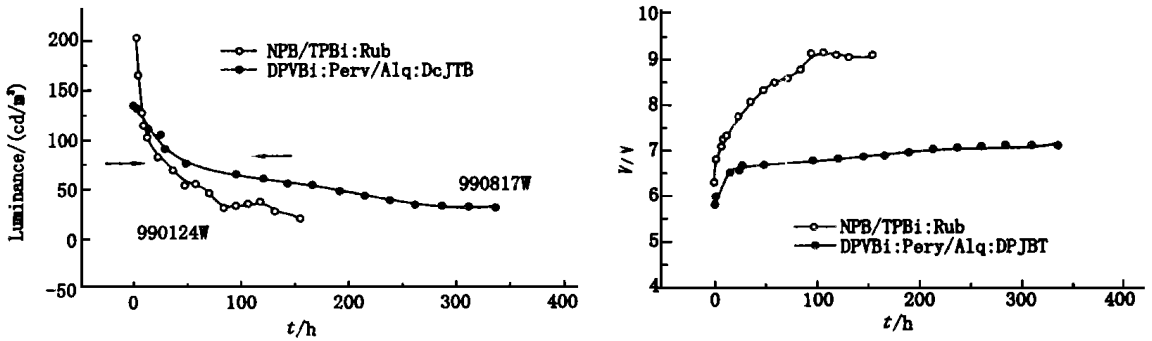


图 11 两种白色器件的老化 (a) 亮度随时间的变化 (b) 施加电压随时间的变化

Fig. 11 Luminance degradation(a) and the change of driving voltage with the time (b) under $12\text{mA}/\text{cm}^2$ continuous operation.

表 6 绿色无源矩阵显示器的性能

Table 6 Specification of the green passive matrix display.

显示像元数	像元尺寸	像元间距	占空比	屏幕尺寸	亮度	驱动电压	功率消耗
96×60 pixels	$0.4\text{mm} \times 0.4\text{mm}$	0.1mm	1/64	$30 \times 50\text{mm}^2$	$100\text{cd}/\text{m}^2$	10V	0.8W

4 结 论

通过掺杂可有效地改进器件性能, C545 掺杂及 QA 掺杂的绿色器件都得到好的稳定性, 其中 QA 掺杂的绿色器件的稳定性更好, 在初始亮度 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 下, 半寿命达 14 000h。DCJTb 掺杂的红色器件在初始亮度 $50\text{cd}/\text{m}^2$ 下, 半寿命达 7 500h。

参 考 文 献:

- [1] Miyaguchi S, Ishizuka S, Wakimoto T, *et al.* Organic LED full color passive matrix display [C]. Extended abstracts 9th International Workshop on Inorganic and Organic EL, September 14-17, Bend, Oregon, 1998, p137.
- [2] Slyke S A Van, Chen C H, Tang C W. Organic electroluminescent devices with improved stability [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(15): 2160-2162.
- [3] Shi J M, Tang C W. Doped organic electroluminescent devices with improved stability [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(13): 1665-1667.
- [4] Baldo M A, O'Brien D F, You Y, Shoustikov A, Sibley S, Thompson M E, Forrest S R. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescence devices [J]. *Nature*(London), 1998, **395**: 51.
- [5] Sakakibara Y, Okutsu S, Enokida T, *et al.* Red organic electroluminescence devices with a reduced porphyrin compound, tetraphenylchlorin [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(18): 2587-2589.
- [6] Hamada Y, Kanno H, Tsujioka T, Takahashi H, Usuki T. Red organic light emitting diodes using an emitting assist dopant [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(12): 1682-1684.
- [7] Gao Z, Lee C S, Bello I, Lee S T. Bright blue electroluminescence from a silyl substituted tetraphenyl(phenylenevinylene) derivative [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(6): 865-867.
- [8] Tao X T, Suzuki H, Wada T, *et al.* Lithium tetra-(8-hydroxy-quinolato) boron for blue electroluminescent applications [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(12): 1655-1657.
- [9] Kido J, Kimura M, Nagai K. Multilayer white light emitting organic electroluminescent device [J]. *Science*, 1995, **267**: 1332-1334.
- [10] Forrest S R, Burrows P E, Shen Z, Gu G, Bulovic V. The stacked OLED: a new type of organic device for achieving high resolution full color display [J]. *Synthetic Metals*, 1997, **91**: 9-13.
- [11] Deshpande R S, Bulovic V, Forrest S R. White light emitting organic electroluminescent devices based on interlayer sequential energy transfer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(7): 888-890.

采用锁定层型及非锁定层型的器件结构, 分别得到两种蓝色及白色器件。研究表明, 非锁定层型的蓝色和白色器件在初始亮度 $50\text{cd}/\text{m}^2$ 下, 半寿命分别是 450h 和 300h。而锁定层型器件虽然也可得到好的亮度, 效率及色度。但稳定性差的多, 空穴注入层和锁定层界面大的势垒是稳定性差的主要原因。

Multi Color Organic Light Emitting Diodes and its Stability

ZHANG Zhǎn-lin, JIANG Xue-yin, ZHANG Bǎi-xin, ZHU Wen-qing,

ZHAO Wei-ming, XU Shao-hong

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 201800, China)

Abstract: Green, red, blue and white organic light emitting diodes (OLED) were investigated. Remarkable improvement in stability has been demonstrated in doped green and red devices. For OLED with the structure ITO/CuPc/NPB/Alq dopant/MgAg, copper phthalocyanine (CuPc) was used as a buffer layer, N, N'-bis-(1-naphthyl)-N, N'-diphenyl-1, 1'-biphenyl-4, 4'-diamine (NPB) as the hole transporting layer, tris(8-quinolinolato) aluminum complex (Alq) as ETL, indium tin oxide (ITO) and MgAg as the anode and cathode, respectively, coumarin545 (C545) and quinacridone (QA) were used as the dopants for green device, while DCJTb was for the red device. For green OLED, the devices with two kinds of dopant were compared. It is shown that C545 doped device gives more higher luminance, however, its half life is shorter than that of QA doped cell. The QA doped green OLED achieved the long life of 14 000h at initial luminance of 100cd/m². The red OLED doped with red dye DCJTb showed high stability, the half decay time reached 7 500h at the initial luminance 50cd/m² and the change of driving voltage was 0.6mV/hour in the degradation process.

Two kinds of blue OLEDs with the structure ITO/CuPc/NPB/TPBi/Alq/MgAg and ITO/CuPc/NPB/DPVBi: perylene/Alq/MgAg were studied. The former was a device with blocking layer, here TPBi acts as a hole blocking layer due to the high barrier in the interface between it and NPB, the latter was conventional one. Luminance degradations of the two devices were compared. It showed that the blue cell with blocking layer had much shorter life time than that of the conventional cell. The latter showed the half decay time of 450h at the initial luminance 50cd/m².

Based on the above blue OLEDs, two white OLEDs were constructed. The structures were ITO/CuPc/NPB/TPBi: Rubrene/Alq/MgAg and ITO/CuPc/NPB/DPVBi: perylene/Alq: DCJTb/MgAg. The same results about the luminance degradation have been obtained. The device without blocking layer had the half decay time of 300h at the initial luminance 50cd/m². The white OLED with blocking layer had a short durability. It is concluded that the blocking layer is not favorable to the stability of the device, it may be attributed to the high barrier between the hole transporting and blocking layers.

Key words: organic emitting diode; multi colors; high stability