

微腔调色法实现有机发光器件三基色的研究*

曹 进 蒋雪茵† 张志林

(上海大学新型显示技术与应用集成教育部重点实验室, 上海大学材料学院, 上海 200072)

(2006 年 9 月 26 日收到, 2006 年 11 月 21 日收到修改稿)

用微腔调色法来实现有机发光器件的三基色, 有利于减少光损失, 并提高器件的色饱和度和效率. 以多波长的白光器件为基构成了微腔顶发射器件. 顶发射器件以 Ag 作为全反射阳极, ITO 为光程调节层, Al/Ag 为半透明复合阴极, Alq₃:DCJTB/TBADN:TBP/Alq₃:C545 为白光发光层. 通过调节 ITO 厚度, 改变微腔光程以及器件的颜色, 分别得到红、蓝、绿三基色的器件, 器件发光峰值分别为 475, 538 和 603 nm, 色坐标分别为 (0.133, 0.201), (0.335, 0.567) 和 (0.513, 0.360). 半高宽分别为 30, 48, 70 nm.

关键词: 有机发光, 顶发射, 微腔效应, 三基色

PACC: 7280L, 7860F

1. 引 言

微腔结构的顶发射有机发光器件(OLEDs)是一种适用于薄膜晶体管(TFT)主动驱动的新型结构器件, 是实现 OLEDs 与 TFT 集成时高开口率及彩色象元化的新方案^[1-6]. 当前 OLEDs 显示已进入主动式显示的时代, 除了有足够迁移率的多晶硅 TFT 外, OLEDs 与非晶硅、有机硅等低迁移率的 TFT 集成时, 开口率成为制约的因素. 顶发射器件由于其发光面和 TFT 分开, 因而可以很好地解决开口率的问题^[7-9]. 光学微腔效应是把一个光源置于一个全反射和半反射组成的谐振腔中, 由于光的干涉, 光得到选择、加强和窄化的现象. 有机发光器件的厚度与光波长相当, 阳极和阴极可作为反射面和半反射面, 使得其结构具有微腔效应. 改变这个微腔的参数, 可将一个宽带单色光源变成窄带发射, 具有更好的色饱和度和^[10-13]; 也可将一个宽带的多波长的白光发射, 变成红、蓝、绿三基色的窄带发射. 将不同光程的器件集成为列阵就可得红、蓝、绿三色的彩色象元. 这是利用微腔调色的光学方法实现彩色象元化的新方法, 这个方法可以免去在真空室内使用模板, 使蒸发仪器大大简化, 成本下降. 和象元法不同的是, 传统

的滤光片法由于削弱光强, 造成能量损失. 而微腔调色法通过微腔的谐振, 可使光得到加强, 因而微腔调色法比滤光片法在效率方面有更大的优势. Zhang 等^[14]利用微腔对光波的选择制备了包括红、蓝、绿三个峰值的白光器件; Chin 等^[13]利用微腔对光波的窄化制备了色度很好的蓝色顶发射器件; sony^[15]公司利用白光及微腔效应制作了 12.5 英寸有机发光全彩显示屏.

本文利用一个多波长的白光器件为基, Ag/氧化铟锡(Ag/ITO)作为全反射阳极以及光程调节层, Al/Ag 为半透明复合阴极, 构成微腔顶发射器件. 通过调节 ITO 的厚度, 来改变微腔光程以及器件的颜色, 分别得到红、蓝、绿三基色的器件, 峰值为 475, 538, 603 nm. 研究表明, 如果先在真空室外用光刻制备出不同 ITO 厚度梯度的基片, 并把不同厚度的 ITO 集成为列阵, 然后再在真空室内蒸发有机层, 在基片上直接制备顶发射器件, 有望实现全彩顶发射器件. 因此, 本研究为实现主动驱动显示奠定了一定的实验基础.

2. 微腔原理

微腔器件总光学厚度以及微腔发光波长峰值

* 国家自然科学基金(批准号: 90201034, 60477014, 60577041), 国家重点基础研究发展计划项目(批准号: 2002CB613400)和上海科委(批准号: 012261055)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: xyjiang@mail.shu.edu.cn

满足^[16]

$$L = \frac{\theta_j \lambda_m}{4\pi} + \sum_i n_i d_i = m \frac{\lambda_m}{2} \quad (m \text{ 为整数}), \quad (1)$$

其中, L 是微腔总光程, θ_j 是光分别在阳极与阴极反射面的相移之和; n_i, d_i 分别是 ITO 的折射率和有机层厚度. m 是模的级数, λ_m 为级数为 m 的模的波长.

由于 ITO 的折射率为 2.2, 较有机层的 1.6—1.7 大, 其对微腔光程的影响也大; 又因 ITO 的导电性好, 因此作为调节层是很有效的.

微腔器件的发光光谱半高宽 (FWHM) 可大致

满足^[16]:

$$\text{FWHM} = \frac{\lambda_{\text{max}}^2}{2L} \frac{1 - \sqrt{R_1 R_2}}{\pi^4 \sqrt{R_1 R_2}}, \quad (2)$$

其中, R_1, R_2 分别为两个反射面的反射率, λ_{max} 为峰值波长. 由公式 (2) 可知, 由于 λ_{max} 对 FWHM 的影响为二次幂关系, 因此长波长的发射, 会有较宽的峰宽.

微腔顶发射器件的发射光谱 $I_{\text{ext}}(\lambda)$ 与发光材料的自由空间光谱可满足^[17]:

$$I_{\text{ext}}(\lambda) \propto \frac{1 + R_{\text{MM}} + 2\sqrt{R_{\text{MM}}} \cos\left(\frac{4\pi d}{\lambda} + \theta_{\text{MM}}\right)}{1 + R_{\text{MM}} R_{\text{DM}} - 2\sqrt{R_{\text{MM}} R_{\text{DM}}} \cos\left(\frac{4\pi L}{\lambda} + \theta_{\text{MM}} + \theta_{\text{DM}}\right)} I_{\text{int}}(\lambda), \quad (3)$$

其中, R_{MM} 和 R_{DM} 分别为全反射面和半反射面的能量反射, θ_{MM} 和 θ_{DM} 分别为光在阳极与阴极反射面的相移. d 为全反射面与发光面之间的光学距离, $I_{\text{int}}(\lambda)$ 为发光层的自由空间光谱, L 为微腔的光学厚度.

3. 实 验

为了研究微腔结构顶发射器件, 常常还要制备相应的底发射器件, 这一组相关器件的结构示于图 1. 底发射是以透明电极 ITO 为阳极、反射的 Al 为阴极的弱微腔效应的器件. 而微腔顶发射器件以全反射 Ag 为阳极、Al/Ag 半透明电极为阴极的器件. 由于 Al/Ag 电极有相当的反射率, 器件具有较强的微腔效应, 其中发光 (EL) 层可以是 Alq 为基的绿色, 也可以是蓝色, 也可以是白色.

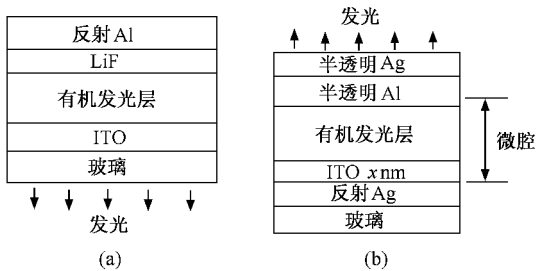


图 1 器件结构示意图 (a) 底发射器件 (b) 微腔顶发射器件

顶发射器件制备过程为: 首先在干净的玻璃基片上以 250 W 射频溅射沉积 100 nm 的 Ag 作为反射

层, 然后在同一真空室内用 200 W 磁控溅射沉积不同厚度的 ITO 层, 作为阳极及微腔腔长调节层; 再对 ITO 阳极表面进行 UV 处理以提高阳极表面平整度及功函数. 然后在真空室内依次蒸发沉积有机层及半透明金属复合阴极层. 传统底发射器件除阳极采用 ITO 外, 其余部分制备过程与顶发射器件相同. 蒸发室真空度为 1.33×10^{-4} Pa, 有机层蒸发速度为 4 Å/s, 反射阴极蒸发速度为 25 Å/s, 透明阴极蒸发速度为 0.5 Å/s, 器件发光面积为 0.25 cm^2 . 器件的场致发光光谱和色坐标用 PR-650 光谱扫描色度计测量, 亮度-电压, 电流-电压用 Keithley 2400 Source Meter 以及相关线路测量. 透过率实验采用白光二极管阵列作为白光光源. 所有器件均在室温空气中未密封测量.

4. 结果与讨论

4.1. 以 Alq 为基的绿色器件的微腔顶发射

以 Alq 为发光层, 制备了微腔顶发射器件, 其结构为: Ag (100 nm) / ITO (x nm) / CuPc (12 nm) / NPB (50 nm) / Alq (50 nm) / LiF (0.5 nm) / Al (10 nm) / Ag (2 nm).

其中 CuPc (Copper phthalocyanine) 为空穴注入层 (HIL), NPB (a-naphthylphenylbiphenyl diamined) 为空穴传输层 (HTL); Alq (tris(8-quinolinolato)aluminium complex) 为电子传输层 (ETL) 和发光层 (EML), Ag 为全反射阳极, ITO 为厚度可调的腔长调节层, Al/Ag

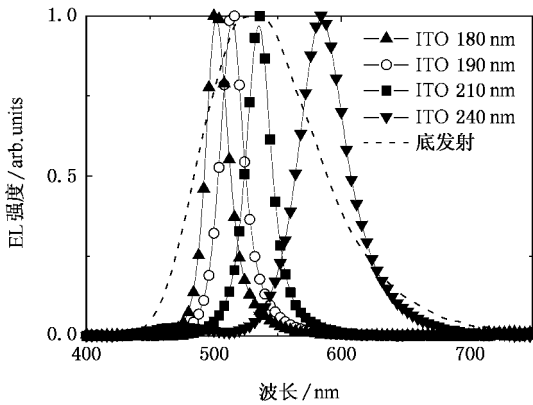


图2 不同ITO厚度的Alq基顶发射器件的光谱与相同发光层结构传统底发射器件光谱

为半透明阴极.控制Al/Ag的厚度比,在400—750 nm的可见光范围内可得到30%左右的透过率,这表明该阴极有70%左右的反射率,使得顶发射器件具有较强的微腔效应.改变ITO的厚度,制备了四个器件,其光谱示于图2,为了比较,一个同样发光层结构的底发射光谱也示于图2.由图可见,ITO的厚度分别为180,190,210和240 nm时,可得到四个不同颜色的发光,这四个器件的波峰、色度、电流效率等性能列于表1.

表1 Alq基顶发射器件的发光性能

| ITO厚度 /nm | 电流效率 /cd·A ⁻¹ | 色坐标 CIE _x | 色坐标 CIE _y | 峰值波长 /nm | FWHM /nm |
|--------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------|-------------|
| 180 | 0.7 | 0.073 | 0.573 | 500 | 20 |
| 190 | 1.2 | 0.110 | 0.719 | 516 | 22 |
| 210 | 1.77 | 0.229 | 0.729 | 536 | 22 |
| 240 | 0.3 | 0.524 | 0.453 | 584 | 40 |

由表1可见,改变ITO的厚度,发光峰值波长由500 nm位移至584 nm,发光带的FWHM由底发射的100 nm窄化至20—40 nm,光谱的窄化是微腔效应的典型特征,由公式(2)可以看出,如果 R_1 或 R_2 愈大,谱线愈窄,也就是微腔效应愈强,在我们的顶发射器件中, R_1 为全反射阳极的反射率, R_2 为半反射阴极的反射率,如前所述, R_2 近70%左右,因而这个器件有较强的微腔效应.再看这四个器件的效率,当ITO为210 nm,调谐波长为536 nm时,器件的电流效率为1.77 cd/A,而当调谐波长为500和584 nm时,光输出的效率相当低,只有0.7 cd/A和0.3 cd/A.这可以由公式(3)得到说明.由公式(3)可知,微腔结构器件的发射强度不仅与构成微腔的反射面的反射

率(R_{MM}, R_{DM})及位相移(θ_{MM}, θ_{DM})等因素有关,还和原始的光谱强度($I_{in}(\lambda)$)有关.以Alq为发光层时,其光谱在536 nm附近为峰值,发射强度最大,而在短波如500 nm附近,及长波如584 nm附近,原始光的发射已经较弱,虽然可通过微腔调谐得到近兰色和近橙色的发光,但发光效率很低.因此,要实现微腔顶发射器件的彩色三基色发光,必须考虑采用多波长成分的发光层.

4.2. 白色发光层为基的微腔顶发射器件

在制备多波长发光层为基的微腔顶发射器件之前,我们首先制备了一个具有相同发光层结构的白光底发射器件,以研究该发光层的发射光谱特性,底发射器件结构为:ITO/CuPc(12 nm)/NPB(50 nm)/Alq:DCJTB(10 nm)/TBADN:TBPe(50 nm)/Alq:C545(10 nm)/LiF(0.5 nm)/Al(100 nm).

其中DCJTB(4-(dicyanomethylene)-2-*t*-butyle-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)4H-pyran),TBPe(2,5,8,11-tetra-butylperylene)以及C545(10-(2-benzothiazolyl)-2,3,6,7-tetrahydro-1,1,7,7-tetramethyl-5H,11H-(1)-benzopyrropano(6,7-*i,j*)quinolizin-11-one)分别为红光、蓝光及绿光掺杂剂,TBADN(9,10-di-(2-naphthyl)anthracene)为蓝光基质.器件的效率-电流效率和不同电流密度下的光谱示于图3和图4.

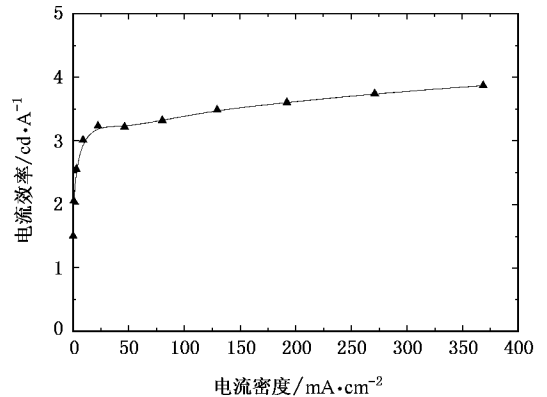


图3 白光底发射器件亮度-电流密度图

由图3可见,器件的电流效率随电流密度的增加而缓慢增加,这表明电流猝灭很弱.在200 mA/cm²电流密度下,电流效率为3.6 cd/A.由图4可见,在20—280 mA/cm²电流驱动下,色坐标由(0.353, 0.327)变到(0.345, 0.323),光谱变化很小,说明这是一个色度稳定的白光器件.

以这个白光器件为基础,我们构成了多波长发

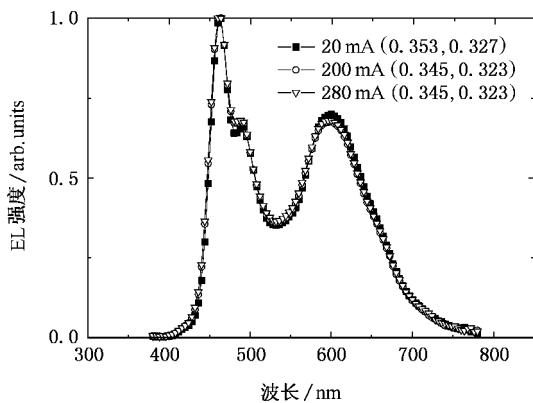


图 4 白光底发射器件在不同电流密度时的发光光谱

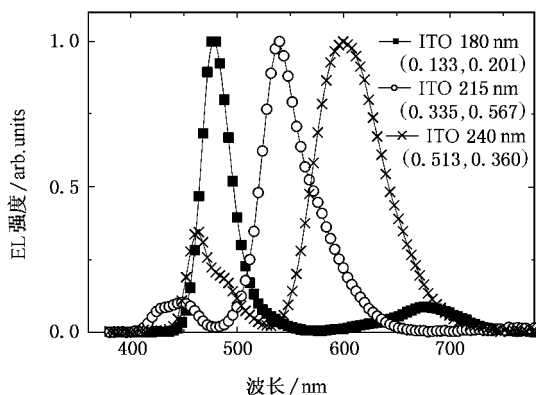


图 5 不同 ITO 厚度白光发光层顶发射器件的光谱

光层为基的微腔顶发射器件,器件结构为:Ag(100 nm)/ITO(x nm)/CuPc(12 nm)/NPB(50 nm)/EL/LiF(1 nm)/Al(10 nm)/Ag(2 nm). EL 为:Alq:DCJTb(10 nm)/TBADN:TBPc(50 nm)/Alq:C545(10 nm). 调节 ITO 的厚度,可得到红、蓝、绿的发射.其光谱如图 5 所示,由图 5 可见,ITO 厚度分别为 180, 215 和

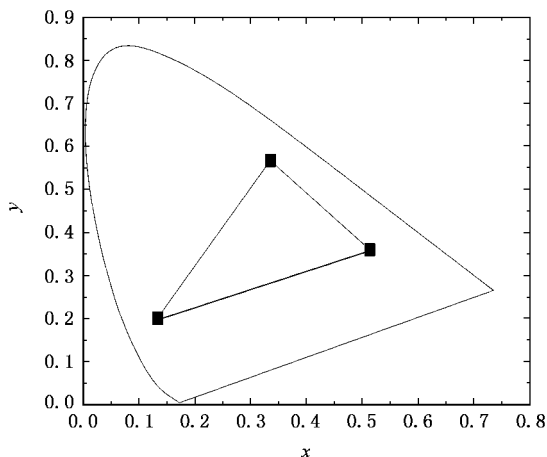


图 6 同 ITO 厚度白光发光层顶发射器件的色坐标

240 nm 时,器件发光峰值为 475, 538 和 603 nm. 色坐标分别为(0.133, 0.201)、(0.335, 0.567)和(0.513, 0.360). FWHM 为 30, 48 和 70 nm. 将三个不同光谱带示于色坐标中,如图 6 所示,三个光谱落在红、蓝、绿区中.将该组器件的主要性能列于表 2.

表 2 多波长白光器件为基的顶发射器件的发光性能

| ITO 厚度 /nm | 效率 | 色坐标 CIE _x | 色坐标 CIE _y | 峰值波长 /nm | FWHM /nm |
|------------|-------|----------------------|----------------------|----------|----------|
| 180 | 0.263 | 0.133 | 0.201 | 475 | 30 |
| 215 | 0.503 | 0.335 | 0.567 | 538 | 48 |
| 240 | 0.284 | 0.513 | 0.360 | 603 | 70 |

由图 5 可见,调节 ITO 厚度,能得到彩色三基色的发射.由于我们的白光器件是叠层器件,比之单色器件的厚度大,由公式(1)可知,当微腔总厚度 L 变大时,在可见区中会有多级模存在,由图 5 光谱可见,每一个发射都有一个次峰存在.降低微腔的光学厚度,可降低模 m 的级数,并减小器件光谱对角度的依赖性,有望进一步提高色饱和度.利用单层多种染料掺杂,不完全能量传递构成的白光,有可能得到更好的色度.

由文献[18]可知,光在金属表面的反射相移可满足公式

$$\theta = \arctg\left(\frac{2n_s k_m}{n_s^2 - n_m^2 - k_m^2}\right), \quad (4)$$

其中, n_s 是与金属接触的有机材料的折射率, n_m 和 k_m 分别是金属折射率的实部和虚部.取金属 Al 的折射率为 $0.7 - 5.46i$, Ag 的折射率为 $0.06 - 3.76i$, 有机层折射率为 1.6; ITO 折射率为 2.2. 根据公式(1)和(4)对器件的发光峰值进行拟合并与实验测量值进行对比,结果如表 3 所示.

表 3 器件发光峰值的拟合数据与实验数据的对比

| ITO 厚度 /nm | 总光程 /nm | 模级数 | 拟合峰值 /nm | 测量峰值 /nm |
|------------|---------|-----|----------|----------|
| 180 | 735 | 3 | 490 | 475 |
| 215 | 829 | 3 | 553 | 538 |
| 240 | 902 | 3 | 601 | 603 |

由上表可知,实际测量结果与理论计算基本符合.我们认为,实际器件参数与理论值的差异,主要是由于溅射 ITO 的厚度测量误差而造成.

5. 结 论

基于单色发光器件的微腔顶发射器件,由于微腔效应,可使谱线窄化,调节光学厚度,可改变发射波长.因此通过微腔效应,可得到好的色饱和度.优化微腔结构,可得到加强的光发射.

而基于一个多波长发射的微腔顶发射器件,改

变腔长,可得到红、蓝、绿三基色的窄带发射.本文以三层结构 Alq :DCJTb/TBADN :TBPe/Alq :C545 为白光发光层,以 Ag/ITO 作为全反射阳极以及光程调节层,用 Al/Ag 为半透明复合阴极,调节 ITO 的厚度,得到峰值波长分别为 475, 538 和 603 nm.色坐标分别为 (0.133, 0.201), (0.335, 0.567) 和 (0.513, 0.360). FWHM 分别为 30, 48 和 70 nm 的三基色发光.

- [1] Chieh W C , Ping Y H , Huo H C , Chun L L , Han M W , Chung C W 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 5127.
- [2] Zhang X B , Cao J , Wei F X , Jiang X Y , Zhang Z L , Zhu W Q , Xu S H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 119 (in Chinese) [张晓波、曹进、委福祥、蒋雪茵、张志林、朱文清、许少鸿 2006 物理学报 **55** 119]
- [3] Wei F X , Cao J , Zhang X B , Liu X , Jiang X Y , Zhang Z L , Zhu W Q , Xu S H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2008 (in Chinese) [委福祥、曹进、张晓波、刘向、蒋雪茵、张志林、朱文清、许少鸿 2006 物理学报 **55** 2008]
- [4] Peng Y Q , Zhang F J , Song C A 2003 *Chin. Phys.* **12** 102
- [5] Ma S Y , Xiao Y , Chen H 2002 *Chin. Phys.* **11** 960
- [6] Zhang P , Zhou Y H , Liu X F , Tian W J , Li M , Zhang G 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5494 (in Chinese) [张鹏、周印华、刘秀芬、田文晶、李敏、张国 2006 物理学报 **55** 5494]
- [7] Hou L T , Hou Q , Peng J B , Cao Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5377 (in Chinese) [侯林涛、侯琼、彭俊彪、曹镛 2005 物理学报 **54** 5377]
- [8] Xie Y Q , Guo J H , Peng J B , Cao Y , Wang Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3424 (in Chinese) [谢玉卿、郭建华、彭俊彪、曹镛、王悦 2005 物理学报 **54** 3424]
- [9] Dai G Z , Li H J , Pan Y Z , Dai X Y , Ma Q Q 2005 *Chin. Phys.* **14** 2590
- [10] Ou G P , Song Z , Wu Y Y , Chen X Q , Zhang F J 2006 *Chin. Phys.* **15** 1296
- [11] Du P , Zhang X Q , Sun X B , Yao Z G , Wang Y S 2006 *Chin. Phys.* **15** 1370
- [12] Lu M H , Weaver M S , Zhou T X , Rothman M , Kwong R C , Hack M , Brown J J 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 3921
- [13] Shih F H , Chung C L , Andrew T H , Chin H C 2004 *Current Appl. Phys.* **4** 663
- [14] Zhang H M , You H , Wang W , Shi J W , Guo S X , Liu M D , Ma D G 2006 *Semicond. Sci. Technol.* **21** 1094
- [15] Kashiwabara M , Hanawa K , Asaki R , Kobori I , Matsuura R , Yamada H , Yamamoto T , Ozawa A , Sato Y , Terada S , Yamada J , Sasaoka T , Tamura S , Urabe T 2004 *SID Digest* 1017
- [16] Shih F H , Shiao W H , Chin H C 2005 *SID Digest* 32
- [17] Dodabalapur A , Rothberg L J , Miller T M 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 2308
- [18] Han S J , Huang C J , Lu Z H 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 093102

Research of tricolor microcavity top-emitting organic light-emitting devices with white emitting layer

Cao Jin Jiang Xue-Yin[†] Zhang Zhi-Lin

(*Key Laboratory of Advanced Display and System Application Ministry of Education ,
Department of Materials Science , Shanghai University , Shanghai 200072 , China*)

(Received 26 September 2006 ; revised manuscript received 21 November 2006)

Abstract

RGB pixel generation by microcavity top-emitting organic light-emitting diodes (TOLEDs) is beneficial to both the reduction of the light loss and the improving the color purity and efficiency. Based on the multi-emitting layers , white organic light-emitting diodes (OLEDs) and microcavity TOLEDs were prepared. TOLEDs were made using Ag/ITO as the reflector and adjusting layer , Al/Ag as the semi-transparent cathode , and Alq :DCJTb/TBADN :TBP/Alq :C545 as white light emitting layer. By adjusting the thickness of ITO , optical length of cavity the colour of the device can be changed , so the RGB tricolor devices are obtained. The peak wavelengths are 476 , 539 and 601 nm , the commission Internationale d 'Eclairage (CIE) coordinates are (0.133 , 0.201) , (0.335 , 0.567) and (0.513 , 0.360) , and the FWHM are 32 , 50 and 73 nm for Blue , Green and Red , respectively.

Keywords : organic electroluminescent devices , top-emitting , microcavity effect , tricolor

PACC : 7280L , 7860F

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 90201034 , 60477014 , 60577041) , the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2002CB13400) and the Shanghai Science and Technology Committee of China (Grant No. 012261055) .

[†] Corresponding author. E-mail : xyjiang@mail.shu.edu.cn