

有机电致发光器件的稳定性*

张新稳[†] 胡琦

(南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院, 有机电子与信息显示国家重点实验室培育基地, 南京 210046)

(2012年4月16日收到; 2012年5月7日收到修改稿)

有机电致发光器件 (organic light-emitting device, OLED) 具有结构简单、驱动电压低、柔性好、可实现大面积显示等特点, 在光通信、信息显示与固态照明等领域均显现出巨大的商业应用前景, 备受学术界和产业界的关注. 自 1987 年以来, OLED 器件迅速发展, 其亮度和效率已达到实用化的要求, 但是目前产业化面临的主要难题之一就是器件的稳定性问题. 本文主要介绍了 OLED 器件的非本质老化机理和本质老化机理, 对黑点形成、薄膜形貌不稳定、金属原子扩散、 $[\text{Alq}_3]^+$ 阳离子和正电荷积累等多种 OLED 老化机理进行了总结和讨论, 并针对这些老化机理重点阐述改善 OLED 器件工作稳定性的方法. 最后, 对 OLED 器件稳定性研究的发展趋势做了展望.

关键词: 有机电致发光器件, 老化机理, 稳定性

PACS: 78.66.Qn, 78.60.Fi, 78.20.Bh, 42.25.Gy

1 引言

有机电致发光器件 (organic light-emitting device, OLED) 具有如下突出的特点和优势: 低压直流电驱动, 能耗小; 发光颜色连续可调; 主动发光, 视角宽, 反应速度快, 超轻薄; 既可制备成刚性显示, 也可实现柔性显示; 工艺简单, 成本低, 因此, OLED 一经发现就在全世界范围内掀起了研究热潮, 也取得了辉煌的成就^[1-4]. 作为继阴极射线管和液晶显示器之后的第三代显示器, OLED 被认为是最有可能替代液晶显示器的技术, 备受学术界和产业界的关注^[5-8].

近年来 OLED 器件得到了迅速的发展, 其亮度和效率已达到了实用化的要求, 但是目前实用化面临的主要难题之一就是器件的稳定性. OLED 器件的老化过程主要表现为非发光区域 (黑点) 的形成和恒流驱动下亮度随时间的衰减. 大量的研究表明, 影响器件稳定性的因素有很多, 例如有机材料的热不稳定性^[9-11]、有机材料的电化学分解^[12-15]、

不稳定的有机/电极界面^[16-20]、载流子注入不平衡^[21-23]以及局部的电学短路和器件在使用过程中产生的焦耳热引起的热耗散等^[24-27]. 根据引起 OLED 器件老化的原因, 可以把 OLED 器件的老化分为非本质老化和本质老化^[28]. 非本质老化主要是由于器件制备过程中所带来的外界污染、电极/有机层界面电化学反应以及空气中的水氧对器件功能层的氧化侵蚀, 而不是由于材料和器件本身结构等基本性质所造成的器件退化, 其主要表现为黑点的形成. 本质老化是指器件在长期工作过程中亮度随时间的衰减, 器件的发光面积和外部特性没有明显变化, 主要决定于所使用的材料和器件的结构等本质性质. 下面我们分别讨论 OLED 器件的非本质老化和本质老化问题, 并针对这些老化机理提出改善 OLED 器件稳定性的方法.

2 OLED 器件的非本质老化

没有封装的 OLED 器件在恒流驱动下工作时, 不仅器件的亮度随时间不断衰减, 而且其发光区域

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2009CB930600, 2012CB723402, 2012CB933301)、国家自然科学基金 (批准号: 61204048)、江苏省高校自然科学基金项目 (批准号: 12KJB510013)、南京邮电大学科研启动基金 (批准号: NY211025) 和江苏高校优势学科建设工程资助的课题.

[†] E-mail: iamxwzhang@njupt.edu.cn

会有黑点生成,有效发光面积逐渐减小.针对黑点形成的机理,人们进行了广泛研究.目前主要有以下原因引起器件的黑点老化:1)不稳定的阳极/有机界面^[29,30];2)有机层或阴极结构缺陷引起的电学短路^[31];3)有机/阴极界面电化学老化^[32];4)器件工作过程中水氧分子对功能层的侵蚀氧化^[33].

氧化铟锡(ITO)电极由于其具有良好的电导率、高的可见光透过率和较高的功函数,被广泛用作 OLED 器件的阳极,其表面缺陷直接影响着器件的稳定性.粗糙的 ITO 表面会造成器件不稳定的阳极/有机界面,引起电学短路和界面电化学反应,加速器件失效,是形成黑点的主要原因之一^[17,29,34]. McElvain 等^[35]研究发现 ITO 电极的缺陷和有机薄膜制备过程中引入的微小颗粒,使有机层薄膜与金属阴极界面处形成针孔,造成电学短路. Savva-teev 等^[36]发现未封装的 OLED 器件在老化过程中阴极表面有气泡生成,金属阴极与有机层发生分层,与此同时气泡边沿由于局部电流密度过高产生焦耳热,在阴极/有机界面处发生电化学反应,引起有机分子材料碳化,进而造成电学断路,形成黑点.

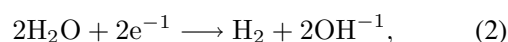
另外,空气中的水蒸汽和氧气分子的侵蚀是

未封装的 OLED 器件黑点形成的主要因素之一, Schaer 等^[33]详细研究了水氧侵蚀 OLED 器件形成黑点的机理.图 1(a)是器件亮度为 100 cd/m^2 时用光学显微镜拍摄到的器件表面图,从图上可以明显看出一些点状非发射黑点,他们实验发现黑点的直径随时间成指数规律生长^[33]:

$$D(t) = D_0 e^{kt}, \quad (1)$$

其中, $D(t)$ 是黑点的直径, D_0 是初始黑点的直径, k 为黑点的生长率.

对于黑点形成的机制, Schaer 等^[33]认为水蒸汽通过阴极缺陷针孔渗透到金属电极和有机层界面,在外加电场的作用下,有机层与金属阴极界面发生如下的电化学反应:



在电化学反应中有 H_2 生成,这样就会在阴极与有机层界面形成气泡,随着 H_2 量的增加,气泡增大直至破裂,其老化过程如图 1(c) 和 (d) 所示. 气泡破裂后形成的裂纹为水蒸汽和氧气分子的进一步渗入提供了更宽的通道,加快了黑点的生长. Aziz 等^[13]也报道了使用 8-羟基喹啉铝 (Alq_3) 作为发光材料, $\text{Mg} : \text{Ag}$ 为阴极的器件在空气中的老化,大部分黑点是由于 $\text{Alq}_3/\text{Mg} : \text{Ag}$ 界面的电化学反应引起的.

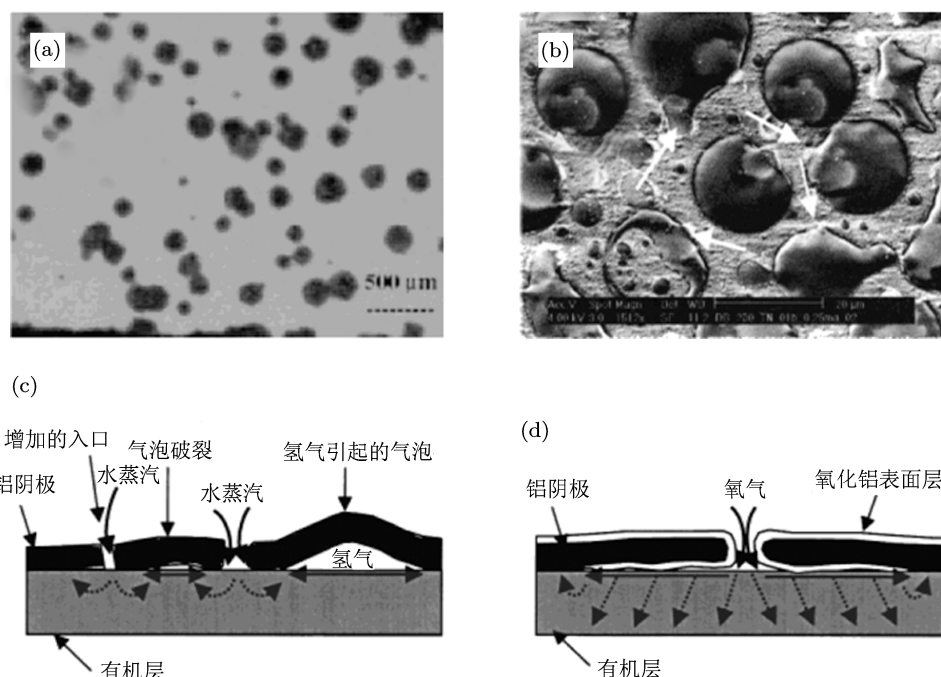
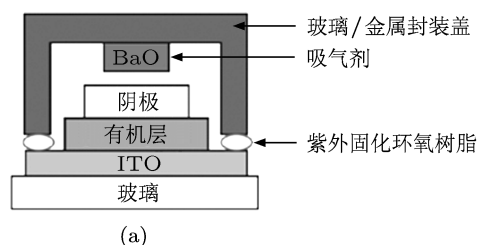


图 1 OLED 器件表面的黑点和黑点形成机理 (a) 发光器件表面光学显微镜图像; (b) 阴极表面的扫描电子显微镜图像; (c) 器件工作时黑点形成机理; (d) 器件工作时黑点生长机理

为了减少甚至杜绝黑点的形成,除了在制备过程中减小微小颗粒的污染,采用表面缺陷较少的 ITO 阳极外,更重要的是要在惰性环境下封装 OLED 器件,避免空气中的水氧侵蚀.目前 OLED 器件的封装主要有玻璃/金属盖封装和薄膜封装^[37],如图 2 所示.玻璃/金属盖封装方法通常用于刚性衬底(例如:玻璃或硅衬底)



OLED 的封装,用紫外固化环氧树脂胶把器件的发光单元封装起来,隔绝水氧.薄膜封装不仅可用于刚性衬底器件,其最大的优势是封装柔性 OLED 器件,通常采用有机与无机薄膜交替多层结构的方法.实验结果表明封装后的器件不仅可以阻止黑点的产生,还能有效地延长器件的工作寿命^[31].

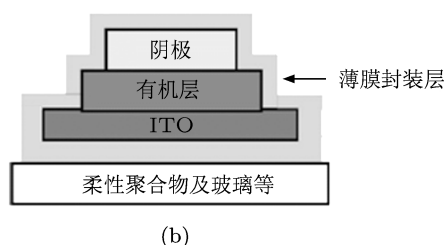


图 2 OLED 器件封装结构示意图 (a) 常规封装; (b) 薄膜封装

3 OLED 器件的本质老化

在氮气或氩气等惰性气体保护下, OLED 器件在恒流下亮度随时间的衰减称为器件的本质老化.器件的亮度衰减可以分为两个阶段:最初阶段的快速衰减和后期的指数衰减^[38].器件亮度在最初较短的时间内有相当快的衰减,这主要由于在外电场作用下器件内部杂质离子的扩散和极化取向产生的内电场引起的;器件亮度在经过快速衰减之后进入按指数规律衰减的慢速衰减阶段,这主要由于发光材料的化学退化引起的^[38].器件在恒定电流下衰减的整个过程中,其外加电压逐渐上升,亮度逐渐下降,而且实验研究表明外界温度和所加驱动电流大小不改变器件的衰减规律.下面的方程就是器件在恒定电流驱动下亮度随时间衰减的指数方程^[38]:

$$L(t) = L_0 \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right], \quad (3)$$

其中, $L(t)$ 为器件的适时亮度, L_0 为器件的初始亮度, τ 为衰减时间因子, β 为衰减指数.上面的衰减过程就称为 OLED 器件的本质老化,在整个退化过程中器件的发光面积没有发生明显变化(例如:黑点形成),仅观察到亮度随时间的衰减.器件的本质老化是由材料和器件本身结构等基本性质所决定,反映了器件的本质退化^[39].图 3 为 OLED 器件在不同环境温度下亮度随时间衰减的曲线图,器件的初始亮度为 4800 cd/m^2 ^[38].从图 3 可以看出,器件

的工作温度越高,其半衰期寿命越短,但器件都是按指数规律衰减的.

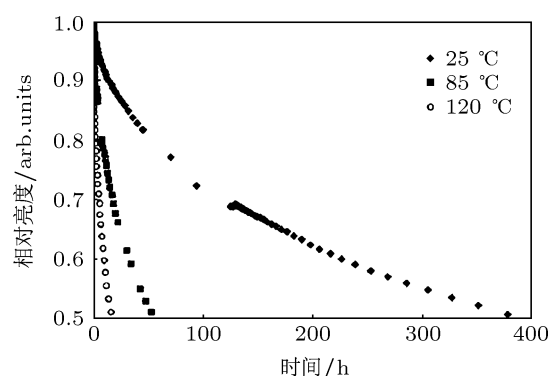


图 3 OLED 器件在不同温度 (25 °C, 85 °C 和 120 °C) 下的衰减曲线,初始亮度为 4800 cd/m^2

在产业化推动下,许多科研单位和公司对 OLED 器件的寿命进行了广泛而深入的研究,针对 OLED 器件本质老化建立了多种老化机理,例如有机薄膜的不稳定^[10,40]、金属原子/离子扩散^[41-44]、 $[\text{Alq}_3]^+$ 阳离子和正电荷积累等^[28,44-46].掌握器件老化的机理和规律,有利于设计和优化器件,提高其工作寿命.下面从 OLED 器件的失效机理出发,具体分析影响器件本质老化的主要因素.

3.1 有机薄膜的不稳定性

有机薄膜的不稳定性主要指有机薄膜的结晶引起薄膜形貌变差.很长时间以来人们认为有

机薄膜形貌不稳定 (尤其是空穴传输材料) 是造成 OLED 器件老化的一个重要原因^[47-49]. 我们知道, 在 OLED 器件中有机功能层是无定形的薄膜结构, 器件在长时间工作过程中, 其产生的焦耳热可能引起有机薄膜由无定形态逐渐向晶态结构转变, 导致薄膜形貌变差. 有机薄膜的结晶难易程度主要与有机半导体材料的玻璃转化温度 (T_g) 有关, T_g 温度越高有机薄膜越不容易结晶. 实验发现制备在 ITO 衬底上的 N, N'-二苯基-N, N'-二 (3-甲基苯

基)-1, 1'-联苯-4, 4'-二胺 (TPD, $T_g = 65^\circ\text{C}$) 薄膜在存放几天后就有明显的结晶现象, 薄膜的表面形貌变得粗糙, 甚至与发光层产生分层^[47]. 另外, 器件在工作时产生的焦耳热是加速有机薄膜结晶的一个重要原因^[50]. 加拿大的 Aziz 等^[49] 观察到 Alq_3 薄膜在空气中结晶的现象, 片状的结晶区域导致有机层与阴极分层, 引起电学断路, 最后形成黑点. 图 4 为部分结晶的 TPD 和 Alq_3 薄膜表面的显微镜图片^[49,51].

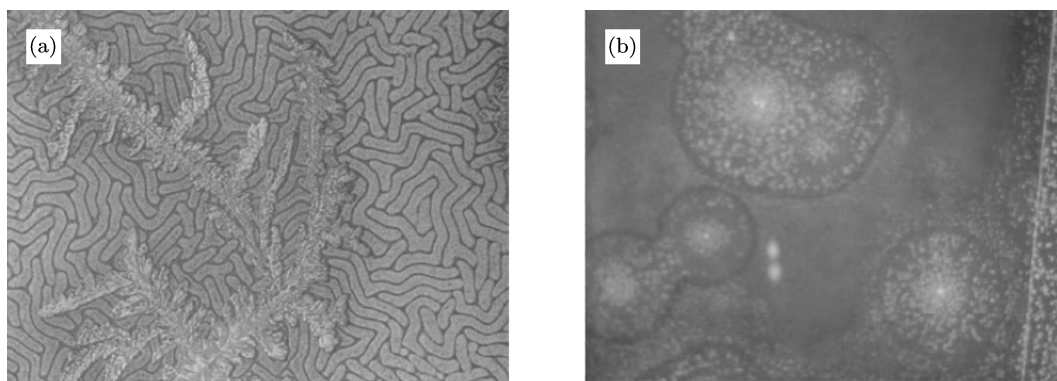


图 4 部分结晶的有机薄膜显微镜图片 (a) TPD; (b) Alq_3

3.2 金属原子/离子扩散

Lee 等^[42] 提出 OLED 器件的本质老化可能是由于器件长期工作时 ITO 电极中的铟离子扩散到发光层而导致器件效率减小、驱动电压上升以及稳定性变差. 他们用二次离子质谱法和感应耦合等离子体质谱法探测到发光层内部有金属铟元素存在, 并且发现器件老化后发光层内部的铟元素浓度是刚制备器件的 10 倍. 为了进一步证明铟离子扩散是引起器件性能衰减的一个主要因素, 他们直接将金属铟作为掺杂剂以 0.25 wt.% 浓度掺杂到各有机功能层内, 实验发现当铟掺杂到发光层 Alq_3 中时, 对器件的亮度和效率影响较大, 而掺杂在空穴注入层/空穴传输层中的器件性能则没有明显变化. 因此, 他们认为器件不稳定的原因是 ITO 电极上的铟离子扩散到发光层所引起的 Alq_3 发光猝灭. Lee 等^[52] 采用 X 射线光电子能谱仪也探测到器件老化过程中扩散到有机层内的铟离子.

不仅阳极的铟离子扩散导致器件的性能衰减, 阴极原子的电迁移也会导致器件稳定性变差. 麻省理工学院的 Cumpston 和 Jensen^[53] 采用俄歇电子能谱探测到器件在高电流驱动下阴极 Al 原子向

有机层发生电迁移, 导致器件发生电学短路, 同时有黑点形成. 韩国三星公司的 Suh 等^[43] 采用卢瑟福背散射光谱技术也观察到金属阴极向有机层内的扩散. Probst 和 Haight^[54] 发现越是不活泼的金属越容易发生电迁移. 他们在 Alq_3 上分别蒸镀一薄层 Ca 和 Ga 金属, 用光电子能谱探测金属原子, 实验发现 Ga 很容易扩散到 Alq_3 层内, 而 Ca 却没有发生明显的扩散. 这是由于金属 Ca 比较活泼, 沉积到 Alq_3 上的 Ca 原子与 Alq_3 在界面发生化学反应生成一层 1.0—1.2 nm 厚的稳定的界面层, 阻止了进一步的反应和扩散.

3.3 $[\text{Alq}_3]^+$ 阳离子

1999 年, Aziz 等^[45] 报道了 $[\text{Alq}_3]^+$ 阳离子对小分子 OLED 器件稳定性的影响, 认为 $[\text{Alq}_3]^+$ 阳离子的不稳定性是器件失效的主要原因, 这就是著名的 $[\text{Alq}_3]^+$ 阳离子模型. 在 ITO/NPB/ Alq_3 /Mg : Ag 标准器件中, 由于空穴在 N, N'-二苯基-N, N'-(1-二萘基)-1, 1'-联苯-4, 4'-二胺 (NPB) 中的迁移率要大于电子在 Alq_3 中的迁移率, 空穴是主要的载流子, 阳极注入的空穴除了一部分能与阴极注入的电

子在发光层 Alq_3 中复合发光, 多余的空穴就会穿过 NPB/Alq_3 的界面进入 Alq_3 层, 空穴与 Alq_3 分子相互结合形成 $[\text{Alq}_3]^+$ 阳离子, 而不稳定的 $[\text{Alq}_3]^+$ 阳离子对发光层中的激子产生猝灭, 进而加快了器件的本征衰减. 图 5 为空穴单载流子器件的结构示意图和器件在 $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流驱动下 Alq_3 层光致发光强度随时间的衰减曲线. 从图 5 可以看出, 随着混合层中 NPB 掺杂量的减少, 导致 Alq_3 层的光致发光强度衰减速度加快, 这是由 Alq_3 层积累的空穴电荷形成 $[\text{Alq}_3]^+$ 阳离子引起的发光猝灭. 在 ITO 和空穴传输层之间加入一层缓冲层或在空穴传输层中掺杂陷阱材料, 降低空穴的注入效率, 这样就会增加空穴传输层与 Alq_3 界面处的电子浓度, 增大了电子与空穴的复合率, 同时减少了 $[\text{Alq}_3]^+$ 阳离子的浓度, 器件的寿命也就相应地得到提高. $[\text{Alq}_3]^+$ 阳离子模型可以解释很多

基于 Alq_3 器件的老化现象, 如加入阳极缓冲层、掺杂空穴传输层或采用混合发光层提高器件的稳定性 [22,55,56].

$[\text{Alq}_3]^+$ 阳离子的不稳定性和 ITO 中铟原子的扩散两种不同的理论模型都可以用来合理地解释器件的衰减, 但哪种是更主要的退化机理呢? 2007 年 Luo 等 [44] 从实验上证明了 ITO 中铟原子的扩散不是器件退化的主要原因, 不稳定 $[\text{Alq}_3]^+$ 阳离子的形成才是器件退化的主要原因. 提高载流子的注入平衡, 减小 $[\text{Alq}_3]^+$ 阳离子猝灭中心的形成是提高器件效率和稳定性的重要途径. 虽然 $[\text{Alq}_3]^+$ 阳离子模型能够很好地解释基于 Alq_3 为发光层的器件老化, 但不具有普适性. 2007 年 Luo 等 [57] 实验发现过剩的电子也会引起 Alq_3 发光退化, 可能是由于 Alq_3 分子上的高密度电子诱导形成深陷阱电子猝灭发光层内的激子.

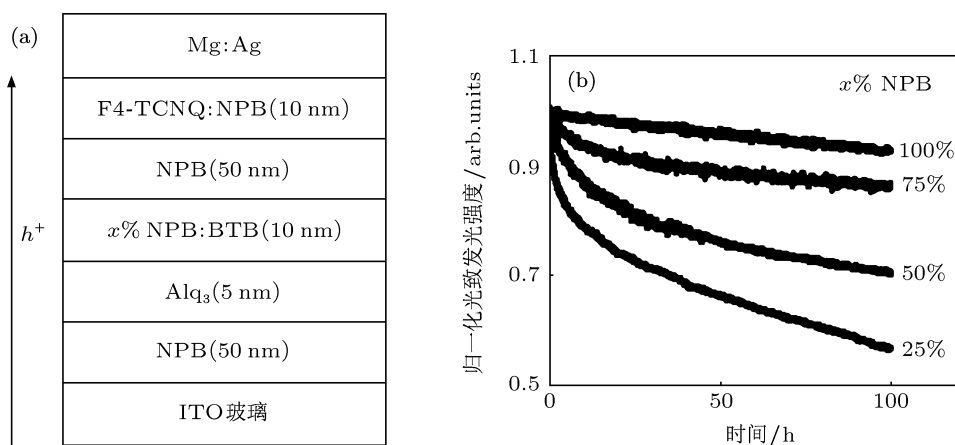


图 5 (a) 空穴单载流子器件结构示意图; (b) 改变混合层中 NPB 掺杂量, Alq_3 层光致发光强度随时间衰减的曲线 (器件中的空穴电流密度为 $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$)

3.4 正电荷积累

2003 年, 柯达公司的 Kondakov 等 [46] 发现器件的亮度衰减速度与空穴传输层/发光层 (HTL/EML) 界面的正电荷积累有一定的关系. 通过分析器件长期老化 (超过 5000 h) 的电容-电压特性变化, 他们发现器件发光效率的减小与 HTL/EML 界面的正电荷积累程度成线性关系. 此现象不仅存在于 Alq_3 为发光层的器件中, 而且在 2-叔丁基-9, 10-二 (2-萘基) 蒽 (TBADN) 为发光层的蓝光器件中也有类似的现象. 不像 $[\text{Alq}_3]^+$ 阳离子模型 (也可以归因为正电荷积累引起的阳离子) 应用有一定的局限性, 电荷积累模型可以广泛地解释各类器件的衰减.

正电荷可能是由于空穴陷阱所造成的, 主要集中在 HTL/EML 的界面, 扮演着一个不发光中心的角色. 另一方面, 作者猜测正电荷积累也可能是由于金属离子从电极扩散到器件中所造成的, 形成电子陷阱和不发光的复合中心, 使得器件的亮度衰减, 这与 Popovic 等 [58] 和 Shen 等 [59] 的观点相一致. 早期也有关于正电荷积累现象的研究, Matsumura 等 [60] 提出正电荷积累在 HTL/EML 界面, 并且正电荷积累的量与器件的阴极材料密切相关. 此现象可以理解为电子的注入效率随阴极材料功函数的不同而变化, 以至于影响着界面处正电荷的积累量. HTL/EML 界面正电荷积累引起器件老化的本质因素可归因为空穴传输材料与发光材料之间具有较

大的最高占有轨道 (HOMO) 能级差, 而且传统的空穴传输材料的空穴迁移率要远高于发光材料的电子迁移率, 导致在 HTL/EML 界面附近积累大量的正电荷.

4 提高 OLED 器件稳定性的方法

OLED 器件的稳定性是其产业化所面临的一个主要难题, 它涉及器件物理、材料化学、热学、电子结构和界面工程等多学科的交叉研究. 对于器件的非本质老化, 目前采用的主要方法是封装. 而对于器件的本质老化, 要从新材料开发来提高有机材料的热稳定性; 通过界面修饰层和合适的阴极、阳极选择来提高有机/电极的界面稳定性; 选择合适的电子和空穴注入材料来提高载流子的注入平衡; 以及采用双极性主体或混合主体结构发光层来减小界面电荷积累和激子猝灭. 针对影响器件稳定性的众多因素, 人们在提高器件寿命方面做了大量的研究工作, 器件的寿命也得到了大幅度的提升. 2006 年, 德国 Meerheim 等^[61]报道的红色磷光染料掺杂的 p-i-n 结构器件寿命已超过 10^7 h, 其外量子效率为 12.4%. 下面针对 OLED 器件的老化机理, 从器件物理的角度来探讨提高器件工作稳定性的主要方法, 以及目前国内外在器件寿命方面所做的主要工作.

4.1 改善有机薄膜的热稳定性

设计并合成高 T_g 温度的材料^[62]是改善有机薄膜热稳定性的主要方法. 早在 1996 年, van Slyke 等^[62]采用 T_g 温度为 98°C 的 NPB 代替 TPD 作为空穴传输材料, 实验结果表明采用高 T_g 温度的空穴传输材料, 器件的稳定性也随之提高. 除了合成高 T_g 温度的材料外, 掺杂空穴传输层也可以提高器件的稳定性. Hamada 等^[63]在空穴传输材料 TPD 中掺杂染料红荧烯 (rubrene), 在初始亮度 500 cd/m^2 时器件的半衰期为 3554 h, 器件寿命得到明显的提高. 这种现象可以解释为熵增加效应, 使掺杂的有机薄膜热稳定性提高^[28]. 另外, 为了提高有机薄膜的热稳定性, 也可以在 T_g 温度低的有机材料中掺入高 T_g 温度的有机材料, 这将有效地提高混合薄膜的 T_g 温度, 还可以改善载流子的注入平衡, 以达到提高器件稳定性的目的^[64–66].

4.2 阳极表面处理和界面修饰

ITO 电极被广泛地用作 OLED 器件的阳极, 空穴注入效率依赖于阳极的功函数, 而阳极的功函数对 ITO 的表面态极其敏感, 其决定着 OLED 器件的发光效率和稳定性. 另外, ITO 电极与有机层接触一般较差, 器件在工作过程中容易产生界面分层, 造成电学断路和黑点形成. 因此, 阳极的功函数和阳极/有机层界面稳定性是决定器件性能和工作稳定性的两个重要因素, 针对阳极表面修饰的工作主要包括阳极表面处理^[67]和阳极界面修饰^[62].

4.2.1 阳极表面处理

阳极的表面处理包括物理过程处理和化学过程处理^[67], 其中物理过程处理主要是在真空腔室内进行的等离子处理. 1997 年 Wu 等^[68]报道了氧等离子处理后的 ITO 电极增强了与有机层的接触, 器件的效率提高了 4 倍, 器件的寿命增加了两个数量级. 实验发现氧等离子体处理后的 ITO 电极具有较高的功函数、较低的表面电阻以及更加平整的表面形貌^[67], 这样更有利于空穴的注入、电极与有机层的接触, 有效地改善了器件的发光性能和稳定性. 2004 年 Lu 和 Yokoyama^[69]发现氩等离子体处理也能改善阳极的表面性质, 等离子处理后减少了阳极表面黏附的湿气和污染物, 减小了黑点生成, 提高了器件的稳定性. 除了常用的氧和氩等离子处理外, 人们还发现用氮等离子^[70]、氨等离子^[71]、大气等离子^[72]和 SF_6 等离子^[73]处理阳极也能增大 ITO 的功函数, 改善器件的稳定性. 另外, 紫外臭氧处理也可以有效地清洗阳极表面的污染, 增加阳极与有机层的接触^[68,74]. 图 6 是氧离子束处理阳极的 OLED 器件和未处理的器件亮度衰减曲线对比图, 阳极处理后器件的半衰期是未处理器件的 3 倍^[75].

除了物理过程处理外, 阳极的化学处理也常被用到 OLED 器件的制备当中, 其主要是用酸或碱的溶液进行阳极的表面处理^[68,76], 目的是增大 ITO 电极的功函数. 美国 Rochester 大学的 Nuesch 等^[76]用紫外光电子能谱测量酸溶液处理后 ITO 的功函数增加了 0.1—0.7 eV, 而碱溶液处理的 ITO 功函数减小了 0.2—0.7 eV. 吉林大学的刘式墉课题组^[77]发现 KMnO_4 溶液处理后的 ITO 阳极具有更加平整的表面形貌, 器件的启亮电压降低, 发光效率增加了 40%. 美国 Sharma 等^[78]发现采用部分氟化的磷酸处理 ITO 阳极能有效地增加电极的功

函数, OLED 器件在 1000 cd/m^2 初始亮度下的寿命为 616 h, 是相同结构空气等离子体处理器件的 6 倍.

综上所述, 阳极的表面处理从以下三个方面改善了器件的稳定性: 1) 增大了 ITO 的功函数, 提高了空穴的注入效率, 减小了器件的启亮电压; 2) 处理后的阳极具有较平整的表面, 增加了电极与有机层的接触, 减小了它们之间的分层和非发射点的形成; 3) 等离子体处理阳极还能清除黏附在阳极表面的湿气和污染物, 减小阳极表面微小颗粒污染和界面的电化学反应.

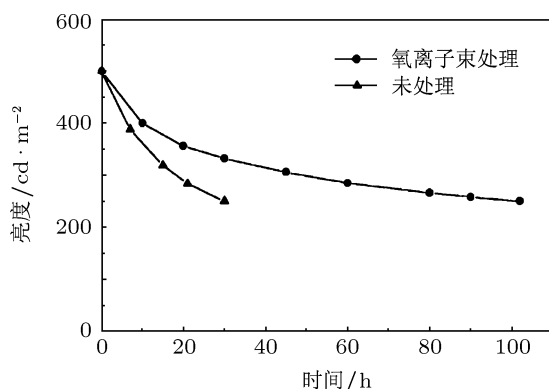


图 6 氧离子束处理的阳极 OLED 器件和未处理的器件衰减曲线对比图

4.2.2 阳极界面修饰

阳极/有机界面不稳定一直是制约 OLED 器件寿命的一个重要因素, 阳极和有机材料的相互作用及形成的界面是很复杂的物理问题. Burrows 等^[31]的研究结果表明, 有机材料和金属电极间界面很不平整, 当器件工作时, 形成不均匀的电场, 导致某些点电流过大, 形成短路, 氧化金属电极引起失效, 形成暗斑. 为了改善界面的稳定性, 除了阳极表面处

理外, 添加阳极界面修饰层也常被用来改善阳极/有机界面接触和调节器件载流子注入. 界面修饰层连接无机金属氧化物阳极与有机功能层, 对器件的性能有着重要的影响. 目前主要有以下几种阳极修饰层.

1) 有机小分子材料阳极修饰层. 1996 年柯达公司的 van Slyke 等^[62]在 ITO 电极与 NPB 中间插入一层 15 nm 的酞菁铜 (CuPc) 缓冲层, 器件在初始亮度 510 cd/m^2 时的半衰期为 4000 h, 明显要好于标准的双层器件. 日本大阪大学的 Shirota 等^[79]采用星形结构分子 4, 4', 4''-三偶 (3-甲基苯基苯胺) 三苯胺 (m-MTDATA) 作为阳极修饰层, 器件的寿命提高了两倍. Park 等^[80]设计合成了一种高 T_g 温度 (161°C) 新型空穴注入材料, 采用该材料作为空穴传输层的 Alq_3 器件寿命提高了 3 倍. 我们课题组^[30]提出用溶液方法制备有机小分子空穴传输材料作为阳极平滑层, 有效地减小了 ITO 的表面形貌对器件稳定性的影响, 器件的寿命提高了 2.7—7.9 倍.

2) 聚合物材料阳极修饰层. Carter 等^[81]采用聚苯胺 (PANI) 作为阳极修饰层, 其器件寿命要长于单独用 ITO 的器件. 另一种水溶性的聚合物修饰材料为聚 (3, 4-乙撑二氧噻吩): 聚苯乙烯磺酸钠 (PEDOT : PSS), 具有很好的空穴注入性能^[67], 常被用作 ITO 电极的修饰层, 被广泛地应用在聚合物和有机小分子 OLED 器件当中. 图 7 为 Choudhury 等^[82]报道的采用新型聚合物阳极材料聚噻吩并噻吩: 聚 (全氟乙烯-全氟醚磺酸) (PTT : PFFSA) 为空穴注入层的器件结构和器件亮度随时间的衰减曲线. 实验发现器件在初始亮度 1000 cd/m^2 时的半衰期超过 2300 h, 而用 CuPc 作为空穴注入层的器件

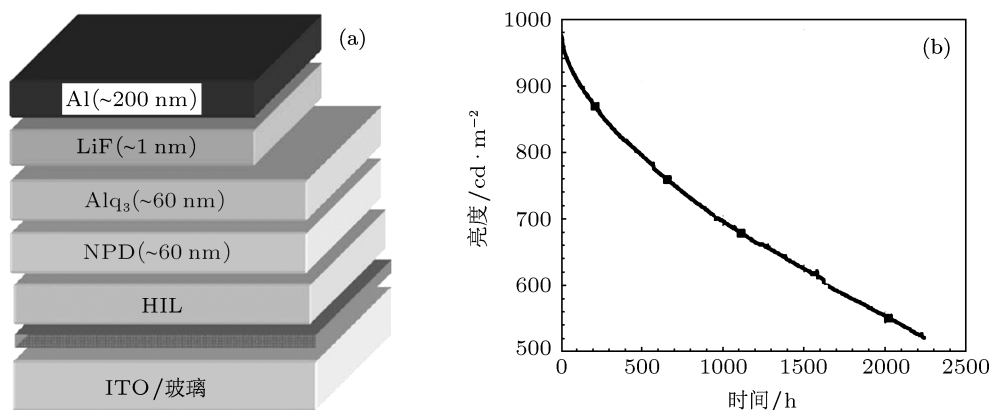


图 7 (a) 器件结构示意图; (b) 采用 PTT : PFFSA 为空穴注入层器件的亮度衰减曲线

在 800 cd/m^2 的半衰期仅为 450 h, 这些优异的性能主要归因于 PTT : PFFSA 具有较高的空穴注入效率, 以及与阳极良好的接触性能. Hung 等^[83] 用低频等离子聚合的方法在 ITO 阳极上生成一层碳氟化合物, 器件测试 3000 h 后其亮度仅衰减了 28%, 而没有该层的参考器件衰减了 53%. 他们认为碳氟化合物层增强了空穴的注入, 阻止了铟原子的扩散, 减小了金属原子引起的发光猝灭. 我们课题组^[84] 采用溶液方法制备的 p 型掺杂聚合物阳极修饰层, 有效地改善了器件的载流子注入平衡, 器件的寿命提高了 3.7 倍.

3) 无机材料阳极修饰层. 在 ITO 阳极和空穴传输层之间插入无机材料修饰层, 也可以增强空穴的注入, 提高阳极/有机界面稳定性. 香港科技大学的 Qiu 等^[85] 在阳极和空穴注入层 CuPc 之间插入 1 nm 的 Pr_2O_3 , 发现器件的效率增加了 2.5 倍, 器件寿命也改善了很多. Xie 等^[86] 用 1 nm 的 MgF_2 修饰阳极, 发现器件的寿命是没有修饰层标准器件的 5 倍多, 还发现器件的启亮电压减小, 同时电流增加. 他们认为这种超薄的 Pr_2O_3 和 MgF_2 层增强了空穴的隧穿注入, 是器件寿命提高的主要原因. You 等^[87] 在阳极与空穴传输层之间加入一层 3—20 nm 的氧化钼缓冲层, 绿光掺杂器件的启亮电压仅有 2.4 V, 效率达到了 15 lm/W , 在初始亮度 820 cd/m^2 下的半衰期为 6240 h, 而用 CuPc 为缓冲层的器件寿命仅有几百小时. 实验证明氧化钼用在其他的发光器件中, 器件的稳定性也得到大幅度的提高, 这主要是由于氧化钼 (HOMO = -5.3 eV) 有效地提高了空穴的注入效率和阳极界面的稳定性^[88,89]. 图 8 为采用不同的阳极修饰对器件稳定性的影响, 从图中可以明显看出用 MoO_x 作为阳极修饰层器件稳定性最好^[88].

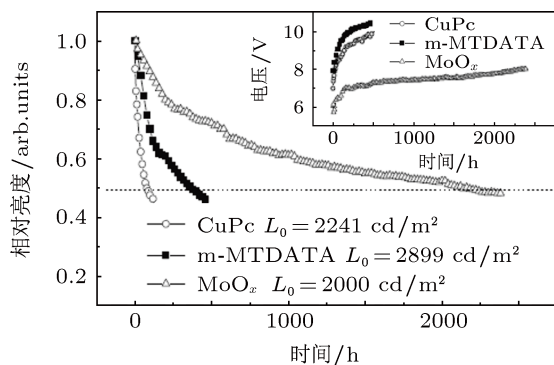


图 8 采用不同的阳极界面修饰层对器件稳定性的影响

4) 自组装阳极修饰层. 在 ITO 阳极表面自组装

生长一层有机分子薄膜也是一种有效的阳极修饰方法, 不仅能增强空穴的注入, 而且还能够改善阳极与空穴传输层的接触. 2006 年韩国的 Kim 等^[90] 利用自组装技术生长 PEDOT : PSS 修饰层, OLED 器件的寿命增加了 60%, 他们认为这主要是由于改善了电极的表面形貌和增加了电极与有机功能层的接触. Koller 等^[91] 利用紫外光电子能谱技术证实了自组装层与电极之间有偶极子形成, 有效地增加了电极的功函数, 提高了空穴的注入能力. Tatsuo 等^[92] 利用自组装技术制备 (十七氟-1, 1, 2, 2-四氢癸基) 三乙氧基硅烷作为 OLED 器件的空穴注入层, 器件的寿命是 CuPc 作为空穴传输层器件的两倍, 2011 年他们^[93] 又发现一种氟化的自组装层修饰 ITO 阳极, 有效地增强了空穴的注入, OLED 器件的寿命得到大幅度的提高.

综上所述, 阳极界面修饰层主要有以下几个方面的作用: 平滑 ITO 电极, 减小漏电流; 阻止铟离子扩散, 减小发光猝灭; 调控空穴注入, 改善载流子注入平衡; 作为连接层, 提高阳极与空穴传输层的接触.

4.3 掺杂发光层

为了提高 OLED 器件的发光性能, 用于制备器件的发光材料除了具有良好的载流子传输性能和较高的玻璃化温度外, 还要具有高的发光效率. 而一般的有机发光材料由于激子浓度猝灭导致发光量子效率比较低, 这对于 OLED 器件向高效率 and 长寿命方向发展是一个很大的制约. 在主体材料中掺杂高发光效率的荧光/磷光染料, 通过能量传输将主体材料分子上的激发态能量传递给掺杂染料分子, 有效地减小了激子浓度猝灭 (掺杂染料的浓度较低), 不仅能提高器件的发光效率, 同时也可以改善器件的工作稳定性. 此外, 利用染料掺杂技术还可以调节 OLED 器件的发光颜色, 只要主体材料和掺杂染料选择合适, 原则上可以获得各种颜色的光发射. 根据所掺杂染料的种类不同, 掺杂又可分为荧光染料掺杂和磷光染料掺杂.

在早期的器件稳定性研究当中, 普遍采用荧光染料掺杂发光层来提高器件的工作寿命. 1989 年, Tang 等^[94] 在双层器件结构的基础上首次提出染料掺杂的概念, 在 Alq_3 主体材料中掺杂激光染料, 获得了绿光和红光发射的 OLED 器件. 随后, 他们设计制备的荧光染料掺杂的红光 OLED 器件, 在初始亮度 1400 cd/m^2 时的寿命为 7500 h^[95]. 2006 年,

Chu 等^[96]报道的 10-(2-苯并噻唑)-1, 1, 7, 7-四甲基-2, 3, 6, 7-四氢-1H, 5H, 11H-苯并 [1] 吡喃 [6, 7, 8-ij] 喹啉酮 (C545T) 掺杂的绿光 OLED 器件, 其半衰期为 1.04×10^5 h. 2007 年, Jarikov 等^[97]报道的以混合主体结构的红色荧光掺杂器件, 器件寿命超过了 10^6 h, 这是目前所看到的寿命最高的荧光掺杂器件. 2008 年 Bai^[98]报道的缓变异质结蓝光染料掺杂器件, 器件在初始亮度 900 cd/m^2 下的寿命约 7000 h.

虽然荧光染料掺杂 OLED 器件的稳定性已经达到了实用化的要求, 但是由于自旋选择定则限制, 荧光器件理论上只有 25% 的激子能够参与发光, 这样就限制了荧光掺杂器件效率提升的空间. 1998 年, Baldo 等^[99]提出了磷光染料掺杂的思想, 利用重原子效应提高自旋与轨道的耦合, 使三线态向基态跃迁允许发生, 使三线态也能参与发光, 突破了荧光材料 25% 内量子效率的限制, 理论上器件的内量子效率可达到 100%. 三线态发光材料在提高器件效率方面的特殊效果引起了科技人员的广泛重视, 目前三基色磷光掺杂器件在亮度、效率和寿命等方面都得到了快速的发展. 磷光掺杂 OLED 器件的稳定性研究是荧光掺杂器件之后的又一研究热点, 主要目标就是加速产业化应用, 实现高效率、长寿命的完美结合. 2003 年, D'Andrade 等^[100]报道的磷光染料三 (2-苯基吡啶) 合铱 ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$) 掺杂的绿光 OLED 器件, 工作寿命为 6×10^4 h. 2005 年 Wellmann 等^[101]报道的基于 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 掺杂的 p-i-n 结构器件, 其最大效率 70 lm/W , 在 150 cd/m^2 初始亮度下的寿命高达 2.2×10^5 h. 2006 年, Meerheim 等^[61]报道的红色磷光染料掺杂的 p-i-n 结构器件, 其外量子效率为 12.4%, 器件寿命已超过 10^7 h, 这是目前看到的最长寿命的单色磷光染料掺杂器件. 2008 年, Kang 等^[102]采用新主体材料掺杂绿色磷光器件, 最大外量子效率和流明效率分别为 19.8% 和 59.4 lm/W , 寿命为 1.6×10^5 h.

基于绿色和红色磷光染料掺杂的 OLED 器件具有较高的效率和稳定性, 但是蓝色磷光染料掺杂器件的稳定性较差, 一直制约着磷光 OLED 器件在全彩显示和白光照明应用的发展. 而蓝色荧光染料掺杂的 OLED 器件由于只能利用 25% 的激发能量, 尽管器件稳定性满足实际应用的要求, 但器件的效率较低, 难以满足产业化的要求. 因此, 开发高效率长寿命的蓝色磷光掺杂 OLED 器件是目前研究的热点和难点.

综上所述, 染料掺杂发光层为 OLED 器件效率和稳定性的提高提供了一个有效的途径, 成为获得高效和长寿命三基色和白光 OLED 器件极为重要的手段.

4.4 平衡载流子注入

载流子注入平衡不仅决定着器件的发光效率, 而且影响着器件的工作稳定性^[84]. 通常在发光层的两边加入合适的空穴注入/传输层和电子注入/传输层来调节载流子的注入平衡, 这样就会增大激子复合概率, 减小漏电流和界面电荷积累, 提高器件的工作稳定性. 我们知道, 一般空穴传输材料 (例如: NPB) 的空穴迁移率要高于电子传输材料 (例如: Alq_3) 的电子迁移率, 因此, 在设计器件时一方面要减弱空穴的注入/传输, 另一方面要增强电子的注入/传输, 提高载流子的平衡.

4.4.1 减弱空穴的注入/传输

一般采用两种方法减弱空穴的注入/传输: 一是在 ITO 电极上做一层空穴阻挡层, 前面已有介绍, 在这里我们不再赘述; 二是掺杂空穴传输层, 减弱空穴传输, 调节载流子平衡. 2000 年, Popovic 等^[103]提出用 rubrene 掺杂 NPB 作为 OLED 器件的空穴传输层, rubrene 的 HOMO 能级较低, 具有空穴陷阱效应, 有效地减弱了空穴的传输, 提高了载流子平衡, 器件在 100 cd/m^2 时的半衰期超过了 2.8×10^4 h, 而基于 NPB 为空穴传输层的器件寿命仅有 300 h, 寿命提高了近两个数量级. 2005 年, Tsai 等^[104]采用 NPB 与 2-甲基-9, 10-二 (2-萘基) 蒽 (MADN) 的混合空穴传输层, C545T 掺杂 Alq_3 为发光层, 当 NPB 与 MADN 的比例为 3 : 7 时, 器件的寿命是单独 NPB 作为空穴传输层器件的 2.7 倍. 2006 年 Kim 等^[105]用空穴注入材料 m-MTDATA 与空穴传输材料 NPB 的混合物作为空穴传输层, 当 $\text{NPB} : \text{m-MTDATA} = 1 : 3$ 时器件的效率和寿命最好. 此外, Aziz 等^[22]用金属 Mg 阳极缓冲层和 p 型掺杂的 NPB 层来调控空穴的注入, 器件结构为 $\text{ITO/Mg} (2.5 \text{ nm})/10\% \text{ F4-TCNQ:NPB} (10 \text{ nm})/\text{NPB} (60 \text{ nm})/\text{Alq}_3 (75 \text{ nm})/\text{Mg} : \text{Ag} (120 \text{ nm})$, 其中 F4-TCNQ (2, 3, 5, 6-四氟-7, 7, 8, 8-四氰基醌二甲烷) 为 p 型掺杂剂, 器件在 62.5 mA/cm^2 的电流下工作 600 h 后其亮度仅衰减了 10%. Mg 缓冲层减弱了空穴的注入, 改善了载流子的注入平衡, 器件的稳定性得到了大幅度

的提高.

4.4.2 增强电子的注入/传输

增强电子的注入/传输可以使用低功函数的金属 (例如: Ca, Ba, Cs, Li 等) 作阴极, 但由于这类金属材料比较活泼, 在空气中很不稳定, 不利于改善 OLED 器件的稳定性. 通常人们采用以下三种方法来增强电子的注入和传输: 一是在金属阴极与电子传输层之间引入电子注入层; 二是采用高迁移率的电子传输材料; 三是引用 n 型掺杂电子传输材料作为电子注入层, 增强电子的注入. Hung 等^[106]首次提出阴极修饰层的概念, 在 Alq_3 发光层与 Al 电极之间插入一层 0.5 nm 厚的 LiF, 有效地降低了 OLED 器件的启亮电压, 提高了器件的发光效率和稳定性. Zhang 等^[107]报道的 LiCoO_2 电子注入层, 器件在 2000 cd/m^2 时的寿命为 760 h, 是 LiF 电子注入层器件的 2.8 倍 (如图 9 所示). Kwon 等^[108]采用双层电子注入层增强电子的注入, 有效地改善了器件的载流子平衡, 器件在初始亮度 1000 cd/m^2 下的半衰期为 3500 h, 是 LiF 电子注入层器件的 1.4 倍. 2007 年, Lee 等^[109]采用较高电子迁移率的二 (10-羟基苯并噻啉) 合铍 (Bebq_2) 作为电子传输材料, 制备的蓝色荧光 OLED 器件的外量子效率高 8.32%, 在 1000 cd/m^2 初始亮度下的半衰寿命超过 15000 h. 2008 年, Birnstock 等^[110]制备的 p-i-n 结构的深红色 OLED 器件, 在 1000 cd/m^2 初始亮度下的寿命超过 10^6 h.

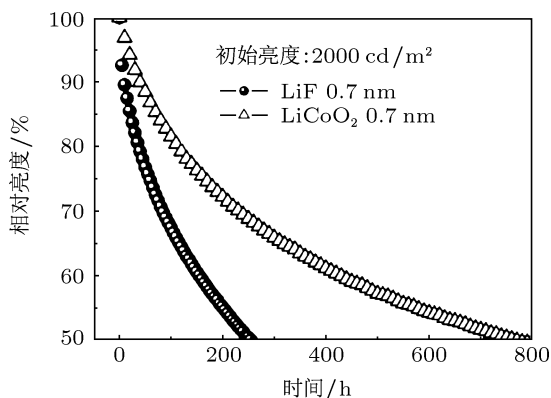


图9 分别采用 LiCoO_2 和 LiF 阴极界面修饰层器件的亮度衰减曲线

4.5 混合主体结构

混合主体发光层是由两种主体材料共混组成的双极性发射层, 一种主体材料具有空穴传输性能, 而另外一种主体材料具有电子传输性能. 由于混合主体发光层具有双极性, 可以通过调节两种主体材

料的比例来调控载流子的注入平衡; 另一方面, 发光区的宽度也比单一主体器件要宽, 这就减小了界面电荷和激子的积累引起的激发态猝灭^[64-66,111]. 因此, 混合主体发光层器件一般具有低驱动电压, 高效率 and 长寿命等优点.

2004 年, Liu 等^[112]用 NPB 与 9, 10-双 (2'-萘) 蒽 (BNA) 为混合主体, 蓝光染料 4, 4'-二 [2-(4-(N, N'-二苯胺基) 苯基) 乙烯基] 二苯 (DPAVBi) 为掺杂发光材料, 器件在 10 V 时的亮度达到了 80370 cd/m^2 , 其在初始亮度 10000 cd/m^2 时的寿命为 110 h. Lee 等^[113]用空穴传输材料 NPB 与电子传输材料 Bebq_2 为共混主体材料, C545T 为掺杂发光材料, 器件在 5 V 时的亮度达到 27600 cd/m^2 , 器件寿命比单主体 Bebq_2 器件提高了 4 倍. 2006 年, Jou 等^[114]报道了基于 NPB : TBADN 为混合主体, rubrene 为橙色荧光染料掺杂发光材料的白光 OLED 器件的稳定性 (如图 10 所示), 当 NPB : TBADN = 1 : 1 时, 器件在 5000 cd/m^2 下的半衰期为 100 h, 而基于单主体材料的白光器件的寿命分别为 18 h (NPB) 和 51 h (TBADN). 2007 年, Jarikov 等^[97]发现 Alq_3 和多环芳香烃二 (2-萘基) 茱 (DNP) 为混合主体材料, (E)-4-二腈亚甲基-2-叔丁基-6-(1, 1, 7, 7-四甲基久洛尼定乙烯基) 吡喃 (DCJTb) 为红光掺杂剂, 在 Alq_3 : DNP = 3 : 7 时器件在 20 mA/cm^2 电流驱动下的半衰期达到 10^5 h, 80 mA/cm^2 时器件的寿命是单独 Alq_3 主体器件的 200 倍. 实验发现共混主体器件的激子复合区域要宽于单主体器件^[115], 减小了复合区界面电荷和激子积累引起的激发态猝灭.

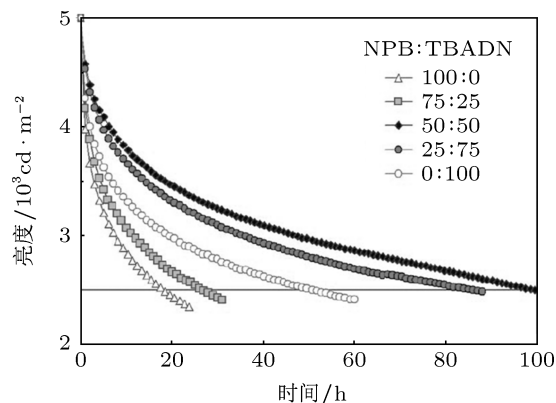


图10 NPB : TBADN 混合比率对白光 OLED 寿命的影响

5 产业化进展

经过 20 多年的迅速发展, OLED 已经开始

从实验室研究发展到开发显示产品的阶段, 已有多款 OLED 产品走向了市场, 小尺寸的有源驱动 OLED(AM-OLED) 广泛地用在 MP3、MP4、手机、数码相机、车载显示、仪器仪表等产品, 大屏幕 OLED 显示器样机也逐步推出. 目前, 全世界已有 100 多家跨国公司参与到 OLED 的研究和制造中, 这些公司包括了三星、LG 电子、欧司朗、惠普、飞利浦、爱普生、日立、西门子、夏普、索尼、摩托罗拉、先锋等著名公司.

2004 年, 爱普生使用喷墨打印技术制备了当时世界上第一个大尺寸全彩 OLED 显示器原型机. 2005 年, LG 报道的 AM-OLED 显示器使用寿命超过 8000 h (初始亮度 500 cd/m^2), 三星公司首次公布了其开发的 40 英寸 OLED 面板的技术内容, 其面板厚度仅为 1 mm, 寿命长达 10^4 h (1000 cd/m^2). 2006 年, Nokia 推出第一款上市的全彩色 OLED 手机. 2007 年, 索尼公司推出第一款正式销售的 11 英寸 OLED 电视, 爱普生公司的 OLED 显示器寿命突破 $5 \times 10^4 \text{ h}$. 2008 年索尼公司在国际消费电子展上展示的最新 27 英寸 OLED 电视, 这款 OLED 电视拥有 $5 \times 10^4 \text{ h}$ 的使用寿命. 2009 年, LG 宣布小批量生产 15 英寸 AM-OLED 电视. 2010 年, 三星发布第一款 14 英寸的透明 OLED 笔记本, LG 推出 31 英寸 3D OLED 电视.

2011 年, 德国 Novaled 公司开发出了发光效率高达 60 lm/W , 初始亮度为 1000 cd/m^2 时的寿命长达 10^6 h 的白色 OLED 照明产品, 同时三星在全球范围内率先开发出 31 英寸 AM-OLED 显示器, 厚度仅为 4.3 mm, 寿命约为 $3.5 \times 10^4 \text{ h}$. 2012 年国际消费电子展上三星和 LG 分别推出 55 英寸 AM-OLED 电视, 并宣示将于 2012 年启动大规模量产.

我国在 OLED 产业化应用方面的发展也十分迅速. 2008 年国内第一条 OLED 生产线在江苏省昆山市正式运营投产, 这是我国在显示产业领域第一次依靠自主掌握的技术实现大规模生产, 实现了从技术到产业的转化. 同年 4 月, 由四川长虹投资控股的具有自主知识产权 OLED 屏生产线项目破土动工, 一期项目总投资 7.05 亿元. 2010 年 5 月维信诺公司与昆山工研院共同合作建成了国内第一条 AM-OLED 中试生产线, 最大可开发 17 英寸 AM-OLED 显示屏. 2011 年, 京东方开始在鄂尔多斯建第 5.5 代 AM-OLED 生产线, 南京第壹有机光电对 OLED 照明生产线实施了测试. 2012 年维信诺公司在昆山启动建设 5.5 代 AMOLED 大规模生产线. 我国的 OLED 产业化的步伐越迈越大, 越来越多的公司和企业参与 OLED 材料和器件的研发生产.



图 11 部分公司开发的 OLED 显示和照明器件

在快速的 OLED 产业化发展中, 产业界也特别重视 OLED 显示器件的稳定性改善, 主要涉及高效

长寿命的新材料开发, 封装技术, 新型器件结构设计等方面. 2011 年杜邦公司在 SID Display Week 展

会上展示了他们新开发的第三代 OLED 发光材料, 其中一款绿色发光材料的电流效率为 25 cd/A, 在初始亮度 1000 cd/m² 时的寿命超过 10⁶ h, 相当于持续发光 100 年. 另外一款蓝色发光材料的寿命达到 3.8×10⁴ h (初始亮度 1000 cd/m²), 是目前寿命最长的蓝光 OLED 材料. 针对 OLED 显示器柔性封装问题, 主要是提高薄膜封装层的气密性, 减小水氧渗透率. Vitex Systems 公司开发的 Barix 薄膜封装层对水氧的渗透性相当于一块玻璃的效果, 目前该技术已用于飞利浦的 OLED 显示屏上. 维信诺公司与清华大学合作采用新型复合发光层结构制备的白光 OLED 器件, 在 1000 cd/m² 初始亮度下, 寿命超过 10⁶ h, 同时也解决了 OLED 光源屏体发光均匀性问题. 美国通用显示器公司针对其产品纯度对 OLED 寿命进行测量, 发现提高发光材料的纯度能够延长 OLED 显示屏的寿命, 所以在进行 OLED 显示器件制作前, 对于有机材料反复纯化是很有必要的. 2008 年, Dialog 半导体公司首次展示了其最近宣布的 Smart Xtend 显示驱动技术, 这项新技术能够延长 OLED 显示屏的工作寿命、降低显示器的功耗.

6 总结与展望

综上所述, OLED 器件的老化由多种因素所决定, 涉及物理、化学、电子学和界面科学等学科, 是一个复杂的问题. 经过 20 多年的发展, 虽然 OLED 器件的稳定性研究取得了巨大的成就, 但人们对 OLED 器件的本质老化机理尚不十分清楚, 改善器件稳定性的方法和途径还需要进一步探索. 笔者看来, 今后 OLED 器件的稳定性研究可能主要

集中在以下几个方面:

1) 薄膜封装技术. 目前, 有机与无机薄膜交替结构的薄膜封装方法由于材料的应力和热膨胀系数差异, 在衬底受到热应力时容易造成封装薄膜裂纹或表面粗糙度变大, 封装成品率较低, 无法满足柔性 OLED 器件产业化发展. 另外, 目前薄膜封装的 OLED 器件水氧渗透率较大, 器件寿命短于玻璃/金属盖封装的器件. 因此, 还需开发新型的薄膜封装技术, 满足柔性显示器件发展的需要.

2) 老化模型的建立. 目前人们对 OLED 器件的稳定性进行了广泛的研究, 提供了大量的数据, 以此为依据, 归纳出合理的老化机理模型, 对器件的设计加以指导, 将有利于器件稳定性的改善.

3) 界面修饰. 有机/电极界面的稳定性是影响 OLED 器件寿命的一个重要因素, 目前, 阳极界面修饰已得到了广泛的研究, 今后研究的重点可能主要集中于 OLED 器件的阴极界面修饰, 提高电子的注入能力, 改善器件的载流子注入平衡.

4) 高效稳定的发光材料. 对于主体材料, 重点开发高玻璃化温度的双极性主体材料、高三线态能级的蓝色磷光主体材料; 对于发光材料, 重点是开发高效稳定的蓝色荧光/磷光材料.

5) 高迁移率的电子传输材料. 设计合成高迁移率的电子传输材料, 减小 HTL/EML 界面正电荷积累, 提高 OLED 器件载流子注入平衡, 改善器件的稳定性.

总之, 伴随着新材料、新结构和新工艺的发展, 我们相信 OLED 器件稳定性这一瓶颈问题必能得到彻底解决, 便可带来 OLED 器件产品应用领域的广泛扩展, 成为新一代显示和照明技术有力的竞争者, 其发展前景非常广阔.

-
- [1] Tang C W, Vanslyke S A 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913
 - [2] Shen Z L, Burrows P E, Bulovic V, Forrest S R, Thompson M E 1997 *Science* **276** 2009
 - [3] McCarthy M A, Liu B, Donoghue E P, Kravchenko I, Kim D Y, So F, Rinzler A G 2011 *Science* **332** 570
 - [4] Helander M G, Wang Z B, Qiu J, Greiner M T, Puzzo D P, Liu Z W, Lu Z H 2011 *Science* **332** 947
 - [5] Sun Y R, Giebink N C, Kanno H, Ma B W, Thompson M E, Forrest S R 2006 *Nature* **440** 908
 - [6] Reineke S, Lindner F, Schwartz G, Seidler N, Walzer K, Lussem B, Leo K 2009 *Nature* **459** 234
 - [7] Muller C D, Falcou A, Reckefuss N, Rojahn M, Wiederhorn V, Rudati P, Frohne H, Nuyken O, Becker H, Meerholz K 2003 *Nature* **421** 829
 - [8] Han T H, Lee Y, Choi M R, Woo S H, Bae S H, Hong B H, Ahn J H, Lee T W 2012 *Nat. Photonics* **6** 105
 - [9] Krieg T, Petr A, Barkleit G, Dunsch L 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 3639
 - [10] Mori T, Mitsuoka T, Ishii M, Fujikawa H, Taga Y 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3895
 - [11] Grozea D, Turak A, Yuan Y, Han S, Lu Z H, Kim W Y 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 033522
 - [12] Aziz H, Xu G 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 4009
 - [13] Aziz H, Popovic Z, Tripp C P, Hu N X, Hor A M, Xu G 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2642
 - [14] Kim J S, Ho P K H, Murphy C E, Seeley A, Grizzi I, Burroughes

- J H, Friend R H 2004 *Chem. Phys. Lett.* **386** 2
- [15] Ikeda T, Murata H, Kinoshita Y, Shike J, Ikeda Y, Kitano M 2006 *Chem. Phys. Lett.* **426** 111
- [16] Lee J Y 2004 *Chem. Phys. Lett.* **393** 260
- [17] Melpignano P, Baron-Toaldo A, Biondo V, Priante S, Zamboni R, Murgia M, Caria S, Gregoratti L, Barinov A, Kiskinova M 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 041105
- [18] Matsushima T, Murata H 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 034507
- [19] Wang Q, Luo Y C, Aziz H 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 063309
- [20] Wang Q, Aziz H 2011 *Org. Electron.* **12** 1571
- [21] Li J, Sano T, Hirayama Y, Tomita T, Fujii H, Wakisaka K 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 034506
- [22] Aziz H, Luo Y C, Xu G, Popovic Z D 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 103515
- [23] Luo Y C, Aziz H, Xu G, Popovic Z D 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 054512
- [24] Choi S H, Lee T I, Baik H K, Roh H H, Kwon O, Suh D H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 183301
- [25] Nenna G, Barra M, Cassinese A, Miscioscia R, Fasolino T, Tassini P, Minarini C, Della Sala D 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 123511
- [26] Tsai Y S, Wang S H, Chen C H, Cheng C L, Liao T C 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 233306
- [27] Chung S, Lee J H, Jeong J, Kim J J, Hong Y 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 253302
- [28] Aziz H, Popovic Z D 2004 *Chem. Mater.* **16** 4522
- [29] Tak Y H, Kim K B, Park H G, Lee K H, Lee J R 2002 *Thin Solid Films* **411** 12
- [30] Zhang X W, Wu Z X, Wang D D, Wang D W, Hou X 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 7970
- [31] Burrows P E, Bulovic V, Forrest S R, Sapochak L S, McCarty D M, Thompson M E 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 2922
- [32] Akande W O, Soboyejo W 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 113304
- [33] Schaer M, Nuesch F, Berner D, Leo W, Zuppiroli L 2001 *Adv. Funct. Mater.* **11** 116
- [34] Jonda C, Mayer A B R, Stolz U, Elschner A, Karbach A 2000 *J. Mater. Sci.* **35** 5645
- [35] McElvain J, Antoniadis H, Hueschen M R, Miller J N, Roitman D M, Sheats J R, Moon R L 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 6002
- [36] Savvateev V N, Yakimov A V, Davidov D, Pogreb R M, Neumann R, Avny Y 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 3344
- [37] Park J S, Chae H, Chung H K, Lee S I 2011 *Semicond. Sci. Technol.* **26** 034001
- [38] Ishii M, Taga Y 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3430
- [39] So F, Kondakov D 2010 *Adv. Mater.* **22** 3762
- [40] Xu M S, Xu J B, Chen H Z, Wang M 2004 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** 2618
- [41] Vestweber H, Riess W 1997 *Synth. Met.* **91** 181
- [42] Lee S T, Gao Z Q, Hung L S 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 1404
- [43] Suh M C, Chung H K, Kim S Y, Kwon J H, Chin B D 2005 *Chem. Phys. Lett.* **413** 205
- [44] Luo Y C, Aziz H, Popovic Z D, Xu G 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 034510
- [45] Aziz H, Popovic Z D, Hu N X, Hor A M, Xu G 1999 *Science* **283** 1900
- [46] Kondakov D Y, Sandifer J R, Tang C W, Young R H 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 1108
- [47] Han E M, Do L M, Yamamoto N, Fujihira M 1996 *Thin Solid Films* **273** 202
- [48] Lee Y J, Lee H, Byun Y, Song S, Kim J E, Eom D, Cha W, Park S, Kim J, Kim H 2007 *Thin Solid Films* **515** 5674
- [49] Aziz H, Popovic Z, Xie S, Hor A M, Hu N X, Tripp C, Xu G 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 756
- [50] Adachi C, Nagai K, Tamoto N 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 2679
- [51] Cui J, Huang Q L, Veinot J C G, Yan H, Wang Q W, Hutchison G R, Richter A G, Evmenenko G, Dutta P, Marks T J 2002 *Langmuir* **18** 9958
- [52] Lee J, Sohn S, Yun H J, Shin H J 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 133310
- [53] Cumpston B H, Jensen K F 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 3941
- [54] Probst M, Haight R 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 1420
- [55] Anjos P N, Aziz H, Hu N X, Popovic Z D 2002 *Org. Electron.* **3** 9
- [56] Luo Y C, Aziz H, Popovic Z D, Xu G 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 054508
- [57] Luo Y C, Aziz H, Xu G, Popovic Z D 2007 *Chem. Mater.* **19** 2079
- [58] Popovic Z D, Aziz H, Hu N X, Ioannidis A, Anjos P N 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 4673
- [59] Shen J, Wang D, Langlois E, Barrow W A, Green P J, Tang C W, Shi J 2000 *Synth. Met.* **111** 233
- [60] Matsumura M, Ito A, Miyamae Y 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 1042
- [61] Meerheim R, Walzer K, Pfeiffer M, Leo K 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 061111
- [62] van Slyke S A, Chen C H, Tang C W 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 2160
- [63] Hamada Y, Sano T, Shibata K, Kuroki K 1995 *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** L824
- [64] Wang D D, Wu Z X, Zhang X W, Jiao B, Liang S X, Wang D W, He R L, Hou X 2010 *Org. Electron.* **11** 641
- [65] Zhang X W, Wu Z X, Jiao B, Wang D D, Wang D W, Hou X, Huang W 2012 *J. Lumin.* **132** 697
- [66] Wang D D, Wu Z X, Zhang X W, Wang D W, Hou X 2010 *J. Lumin.* **130** 321
- [67] Kim J S, Granstrom M, Friend R H, Johansson N, Salaneck W R, Daik R, Feast W J, Cacialli F 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 6859
- [68] Wu C C, Wu C I, Sturm J C, Kahn A 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 1348
- [69] Lu H T, Yokoyama M 2004 *J. Cryst. Growth* **260** 186
- [70] Ho J J 2003 *Electron. Lett.* **39** 458
- [71] Yu H Y, Feng X D, Grozea D, Lu Z H, Sodhi R N S, Hor A M, Aziz H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2595
- [72] Chan I M, Cheng W C, Hong F C 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 13
- [73] Choi B, Yoon H, Lee H H 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 412
- [74] Mason M G, Hung L S, Tang C W, Lee S T, Wong K W, Wang M 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 1688
- [75] Qiu Y, Zhang D Q, Wang L D, Wu G S 2001 *Synth. Met.* **125** 415
- [76] Nuesch F, Rothberg L J, Forsythe E W, Le Q T, Gao Y L 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 880
- [77] Wang J, Lu L, Jiang W L, Zhang Y F, Zhao Y, Hou J Y, Liu S Y 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 727
- [78] Sharma A, Kippelen B, Hotchkiss P J, Marder S R 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 163308
- [79] Shirota Y, Kuwabara Y, Inada H, Wakimoto T, Nakada H, Yonemoto Y, Kawami S, Imai K 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 807
- [80] Park Y, Kim B, Lee C, Hyun A, Jang S, Lee J H, Gal Y S, Kim T H, Kim K S, Park J 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 4843

- [81] Carter S A, Angelopoulos M, Karg S, Brock P J, Scott J C 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 2067
- [82] Choudhury K R, Lee J W, Chopra N, Gupta A, Jiang X Z, Amy F, So F 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 491
- [83] Hung L S, Zheng L R, Mason M G 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 673
- [84] Zhang X W, Wu Z X, Wang D W, Wang D D, He R L, Hou X 2010 *Appl. Surf. Sci.* **256** 4468
- [85] Qiu C F, Chen H Y, Xie Z L, Wong M, Kwok H S 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3485
- [86] Xie J, Zhang D Q, Wang L D, Duan L, Qiao J, Qiu Y 2006 *Chin. Phys. Lett.* **23** 928
- [87] You H, Dai Y F, Zhang Z Q, Ma D G 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 026105
- [88] Jiang X Y, Zhang Z L, Cao J, Zhu W Q 2008 *Solid State Electron.* **52** 952
- [89] Matsushima T, Jin G H, Murata H 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 054501
- [90] Kim Y H, Lee S H, Noh J, Han S H 2006 *Thin Solid Films* **510** 305
- [91] Koller G, Winter B, Oehzelt M, Ivanco J, Netzer F P, Ramsey M G 2007 *Org. Electron.* **8** 63
- [92] Tatsuo M, Shunsuke N, Takao N, Satoshi O 2008 *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** 455
- [93] Mori T, Imanishi M, Nishikawa T 2011 *Appl. Phys. Express* **4** 071601
- [94] Tang C W, Vanslyke S A, Chen C H 1989 *J. Appl. Phys.* **65** 3610
- [95] Shi J M, Tang C W 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 1665
- [96] Chu T Y, Chen J F, Chen S Y, Chen C J, Chen C H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 053503
- [97] Jarikov V V, Kondakov D Y, Brown C T 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 104908
- [98] Bai Y, Khan M A, Zhu W Q, Jiang X Y, Zhang Z L 2008 *Displays* **29** 365
- [99] Baldo M A, O'Brien D F, You Y, Shoustikov A, Sibley S, Thompson M E, Forrest S R 1998 *Nature* **395** 151
- [100] D'Andrade B W, Forrest S R, Chwang A B 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3858
- [101] Wellmann P, Hofmann M, Zeika O, Werner A, Birnstock J, Meerheim R, He G F, Walzer K, Pfeiffer M, Leo K 2005 *J. Soc. Inf. Display* **13** 393
- [102] Kang J W, Lee D S, Park H D, Kim J W, Jeong W I, Park Y S, Lee S H, Go K, Lee J S, Kim J J 2008 *Org. Electron.* **9** 452
- [103] Popovic Z D, Xie S, Hu N, Hor A, Fork D, Anderson G, Tripp C 2000 *Thin Solid Films* **363** 6
- [104] Tsai C H, Liao C H, Lee M T, Chen C H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 243505
- [105] Kim Y, Oh E, Lim H, Ha C S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 043504
- [106] Hung L S, Tang C W, Mason M G 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 152
- [107] Zhang D Q, Li Y, Zhang G H, Gao Y D, Duan L, Wang L D, Qiu Y 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 073301
- [108] Kwon J H, Lee J Y 2009 *Synth. Met.* **159** 1292
- [109] Lee J H, Ho Y H, Lin T C, Wu C F 2007 *J. Electrochem. Soc.* **154** J226
- [110] Birnstock J, Canzler T, Hofmann M, Lux A, Murano S, Wellmann P, Werner A 2008 *J. Soc. Inf. Display* **16** 221
- [111] Wang D D, Wu Z X, Zhang X W, Jiao B, Wang D W, Hou X 2010 *Chin. Sci. Bull.* **55** 986
- [112] Liu S W, Huang C A, Lee J H, Yang K H, Chen C C, Chang Y 2004 *Thin Solid Films* **453** 312
- [113] Lee J H, Wu C I, Liu S W, Huang C A, Chang Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 103506
- [114] Tsai Y C, Jou J H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 243521
- [115] Jarikov V V, Young R H, Vargas J R, Brown C T, Klubek K P, Liao L S 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 094907

Stability of organic light-emitting device*

Zhang Xin-Wen[†] Hu Qi

(Key Laboratory for Organic Electronics and Information Displays, Institute of Advanced Materials, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210046, China)

(Received 16 April 2012; revised manuscript received 7 May 2012)

Abstract

Organic light-emitting device (OLED) has well-recognized advantages in simple structure, low-driving voltage, flexibility, large area and availability. It shows tremendous commercial applications in optical communication, information display and solid-state lighting, and has been one of the most attractive projects in optoelectronic information field over the last decade. Since 1987, OLED has rapidly developed, its brightness and efficiency has reached the practical demands. However, one of the main challenges to the industrialization is the stability of the device. In this paper, some of the extrinsic and intrinsic degradation mechanisms in OLEDs are summarized and discussed, such as the dark-spot formation, morphological instability of organic thin film, metal-atom diffusion, Alq₃ cationic and positive charge accumulation. After that, we summarize the approaches to obtaining the long lifetime OLED. Finally, some perspectives on the stability of OLED are proposed.

Keywords: organic light-emitting devices, degradation mechanisms, stability

PACS: 78.66.Qn, 78.60.Fi, 78.20.Bh, 42.25.Gy

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2009CB930600, 2012CB723402, 2012CB933301), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61204048), the Natural Science Foundation of the Education Committee of Jiangsu Province, China (Grant No. 12KJB510013), the Scientific Research Foundation of Nanjing University of Posts and Telecommunications, China (Grant No. NY211025), and the Project of the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions.

[†] E-mail: iamxwzhang@njupt.edu.cn