

文章编号:1007-2780(2015)05-0790-06

面向彩色有机微显示的有机白光顶发射器件

武明珠¹, 郭闰达¹, 张振松¹, 岳守振¹, 曲加伟¹,
胡守成¹, 黄 苒², 杜 寰², 王红波^{1*}, 赵 毅¹

(1. 吉林大学 电子科学与工程学院 集成光电子学国家重点联合实验室, 吉林 长春 130012;
2. 中国科学院 微电子研究所, 北京 100029)

摘要:以比铝、银等金属材料透光性更好的铜作为白光有机顶发射器件的顶电极,将其应用到基于 Al 底电极的蓝、黄互补色顶发射白光有机电致发光器件(TEWOLED),通过合理设计器件结构,制备出的器件具有较低的驱动电压和较高的效率,4 V 下亮度超过 1 000 cd/m²、功率效率达到 28.5 lm/W,效率滚降较小。我们利用 p 型电学掺杂结构和电子注入缓冲层结构分别解决了铝和铜电极功函数同空穴传输层的 HOMO 能级和电子传输层的 LUMO 能级不匹配问题,并通过 TcTa 光学覆盖层的调节作用使器件具有较好的光谱稳定性。基于 Cu 顶电极的 TEWOLED 与采用 Al 作为互连金属的 CMOS 工艺兼容,我们将该器件与硅基 CMOS 驱动电路结合,获得了 SVGA 白光有机微显示器件,为彩色有机发光微显示的实现奠定了基础。

关 键 词:顶发射白光有机电致发光器件;铜顶电极;SVGA 白光有机微显示

中图分类号:TN383.1;TN873.3;TN409 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20153005.0790

Top emitting white organic light emitting diodes towards full color organic microdisplay

WU Ming-zhu¹, GUO Run-da¹, ZHANG Zhen-song¹, YUE Shou-zhen¹, QU Jia-wei¹,
HU Shou-cheng¹, HUANG Ran², DU Huan², Wang Hong-bo^{1*}, ZHAO Yi¹

(1. *State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China;*
2. *Institute of Microelectronics of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China*)

Abstract: This paper demonstrated the top emitting white organic light emitting diodes (TEWOLED) with Cu top electrode, which achieved a brightness over 1 000 cd/m² at a operating voltage of 4 V with a power efficiency of 28.5 lm/W. With the modification of electron injection layer, Cu is able to work as a top cathode despite its high work function which fails to the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of electron transporting layer, p type donation resolved the problem of Al work function unmatched with the highest occupied molecular orbital (HOMO) of the holes transporting layer. The angular property of the emission spectra was ameliorated by the introduction of TcTa capping layer. A

收稿日期:2015-01-14; **修订日期:**2015-02-23.

基金项目:国家自然科学基金(No. 61275033)

* 通信联系人, E-mail: wang_hongbo@jlu.edu.cn

prototype of SVGA TEWOLED is finally demonstrated. This study paves the way towards organic full-color micro display.

Key words: top Emitting White Organic Light Emitting Diodes; Cu top electrode; SVGA white OLED microdisplay

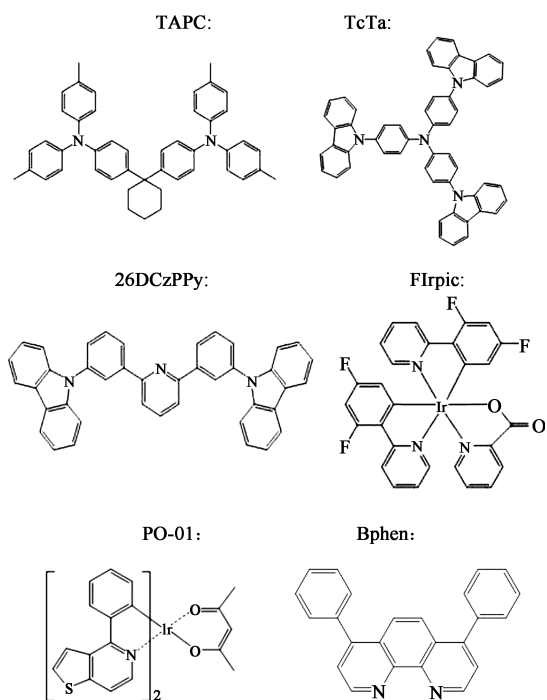
1 引言

微显示器是微电子电路与平板显示技术的结合,是用于放大的显示系统中的电子平板显示器件,具有“小尺寸,大视野”的特点^[1-5]。全固态的有机电致发光微显示以其低功耗、响应速度快、工作温度范围宽、抗震能力强等优点成为微显示领域的新宠。在军事领域,诸如飞行员头盔系统、陆军单兵眼镜显示等近眼显示上有着重要应用^[1-2]。此外,伴随着“4G”时代的来临,便携式“个人显示”产品以及“可穿戴”智能产品势必进入一个蓬勃发展的阶段,有机微显示在消费电子领域必将发挥巨大的作用^[1,6]。军用微显示一般为单色微显示,但在民用上,单色微显示无法满足人们对于显示品质日益增长的要求,彩色微显示的开发势在必行。目前,采用顶发射白光有机电致发光器件结合彩色滤光膜是实现彩色微显示的可行方式,因此,研究出高性能的顶发射白光有机电致发光器件(Top emitting White Organic Light Emitting Diodes, TEWOLED)以及白光有机微显示是实现彩色微显示的关键。目前,TEWOLED的研究仍然是一项具有挑战性的工作,实现途径主要有两种,一是充分利用顶发射结构中的微腔效应,实现多波长共振发射进而实现白光,但是目前效率较低。二是尽量削弱顶发射结构中的微腔效应,从而使其接近底发射情况而获得白光发射^[7]。目前比较适合应用到有源显示上的TEWOLED还是以削弱微腔效应的方法为主。本文介绍了利用比铝、银等金属材料透光性更好的铜作为TEWOLED的顶电极,采用蓝、黄互补色法,制备出基于Al底电极的具有较低的驱动电压和较高的效率的TEWOLED,并介绍了在此基础上,本课题组成功开发出具有自主知识产权的面向彩色有机微显示的白光微显示样品。

2 实验

2.1 材料

器件制备所利用的部分材料名称及结构式:



2.2 器件制备

将覆盖有二氧化硅绝缘层的硅衬底依次以丙酮、乙醇、去离子水超声清洗各 10 min,烘干衬底。将处理好的衬底置于金属蒸镀系统中,真空度至 4×10^{-4} Pa,生长金属阳极 Al(底电极),厚度 80 nm。将生长好金属阳极的硅衬底转移至多源有机分子气相沉积系统中,真空度至 4×10^{-4} Pa,依次生长有机功能层,速率 0.1~0.2 nm/s,完成后,再将衬底转移至金属蒸镀系统中生长 Al 和 Cu 作为复合金属阴极(顶电极),Al 层的厚度为 1 nm,蒸发速率 0.1~0.2 nm/s,Cu 层的厚度为 18 nm,蒸发速率 0.5 nm/s。光学覆盖层生长方法与有机功能层生长方法相同。上述材料的生长厚度和生长速率由美国产 MATEX-400 膜厚控制仪监控,器件光电性能利用 PR655 亮度光谱仪和 Keithley2400 电压电流源在室温大气环境下进行测试。

3 基于 Cu 顶电极的 TEWOLED

实现彩色有机微显示,必须考虑的是 TEWOLED 底电极的制备工艺与标准 IC 工艺的兼容,我们在前期工作中已经研究出适于 0.13 μm 以下的 Cu 布线工艺的 Cu 底电极顶发射有机电致发光器件 (Organic Electronics 11, (2010) 2055)^[8]。但对于一般分辨率情况下,综合考虑,Al 因其成本较低且具有室温电阻率低、易沉积和刻蚀、与重掺杂硅或多晶硅的接触电阻小等优点而成为目前集成电路工艺中最常用的互连金属材料^[9-14],我们研究的面向彩色微显示的白光有机微显示正是选择了 Al 作互连金属。在这种情况下,由于 Al 具有较高的反射率,如何在 Al 作为底电极的情况下实现高性能 TEWOLED 是一项难题。如引言中所述,削弱顶发射结构中的强微腔效应是目前实现高性能 TEWOLED 的有效途径,主要方法有以下 3 种:(1)采用高透光率的顶电极,如 ITO、AZO 等透明电极^[10],但是溅射过程对有机功能层会造成相当程度的损害。(2)采用高吸收、低反射的金属底电极,如 Mo、Cu 等金属电极^[8,12]。(3)采用半透明的金属顶电极,如 Al/Ag、Yb/Au 等半透明复合顶电极^[11-13]。综合考虑,我们选择了在可见光范围透光率较高的 Cu 作为 TEWOLED 的顶电极。但是以 Cu 作为顶电极仍面临两点难点,其一是金属与电子传输层能级不匹配问题,针对这一问题,我们通过引入电子注入层修饰金属电极与电子传输层间的界面,提高电子注入能力^[14],改善了器件的电学特性。另一难点是,如何获得高亮度的白光发射。尽管 Cu 顶电极较常规 Al、Ag 顶电极的反射率更低,但并不能完全消除微腔效应,为此,我们将器件的谐振波长设计在黄光处,增强该波长的发射,而使用光学覆盖层增加因谐振位置而受到削弱的蓝光的输出,从而实现高效率的白光发射。通过生长光学覆盖层是一种有效的调节光谱稳定性的方法^[15-16]。我们研究出了一种适合 TEWOLED 的顶电极结构:Cs₂CO₃ (1 nm)/Al (2 nm)/Cu (18 nm)/TcTa (60 nm),其在可见光范围内透射率 达到 64.9%~85.3%,吸收仅为 11.8%~20.9%,而在顶发射器件中使用的常规半透明金属 Ag 顶电极在可见光范围内透射率仅有大

约 40%^[17]。

我们将优化的复合顶电极结构应用到白光器件中,制备了基于蓝色磷光染料 FIrpic 和黄色磷光染料 PO-01 的互补色 TEWOLED,并以相同结构的底发射 WOLED 作为对比。能级结构图如图 1 所示。

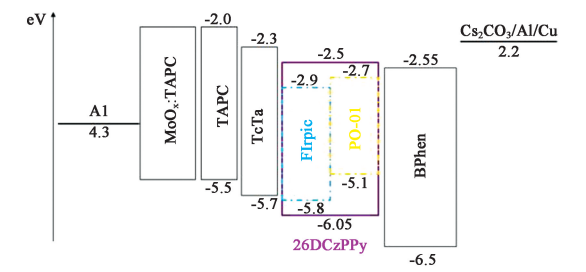


图 1 能级关系图

Fig. 1 Schematic diagram of HOMO-LUMO values of some materials used in this paper

器件结构如下:

WA1: Si/SiO₂/Al (80 nm)/TAPC : MoOx (40 nm, 15%) /TAPC (10 nm)/TcTa (10 nm)/26DCzPPy : FIrpic (5nm, 12%)/26DCzPPy : PO-01 (5 nm, 6%) /BPhen (40 nm)/Cs₂CO₃ (1 nm)/Al (2 nm)/Cu (18 nm)/TcTa (0 nm)

WA2: Si/SiO₂/Al (80 nm)/TAPC : MoOx (40 nm, 15%) /TAPC (10 nm)/TcTa (10 nm)/26DCzPPy : FIrpic (5 nm, 12%)/26DCzPPy : PO-01 (5 nm, 6 %)/BPhen (40 nm)/Cs₂CO₃ (1 nm)/Al (2 nm)/Cu (18 nm)/TcTa (60 nm)

WA3: Glass/ITO/TAPC: MoO_x (40 nm, 15%)/TAPC (10 nm)/TcTa (10 nm)/26DCzPPy : FIrpic (5 nm, 12 %) /26DCzPPy : PO-01 (5 nm, 6%)/BPhen (40 nm)/Cs₂CO₃ (1 nm)/Al (100 nm)

器件 WA1 和 WA2 为顶发射器件,WA3 为底发射器件,图 2 为 WA1-WA3 的亮度-电压-电流密度特性曲线。可以看出采用 Al 底电极、Cu 顶电极结构的顶发射器件和采用 ITO 作底电极、Al 作顶电极的底发射器件在相同驱动电压下呈现出基本一致的亮度值和电流密度值。这是因为尽管 Cu 电极具有较高的功函数 (4.7 eV)^[17],与电子传输层 Bphen 的 LUMO 能级 (-2.55 eV) 之间的能级差高达 2.15 eV,但是由于 Cs₂CO₃/Al 复合电子注入层的引入,能够实现电子从 Cu

电极有效的注入到电子传输层 Bphen,而 Al 底电极的功函数仅为 4.3 eV^[18],同空穴传输层 TAPC 的 HOMO 能级(−5.5 eV)之间也存在 1.2 eV 的能级差,由于 TAPC: MoO_x 掺杂空穴注入层的引入,同样实现了空穴从 Al 电极向空穴传输层的有效注入。

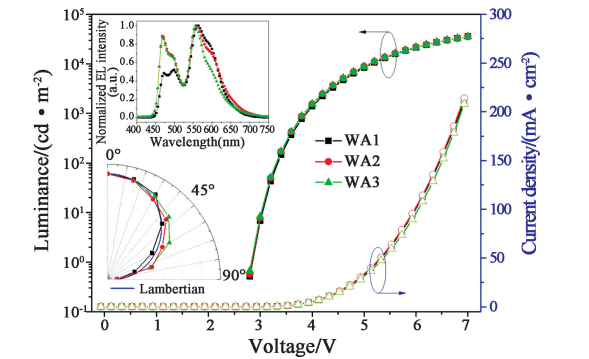


图 2 器件 WA1-WA3 亮度-电压-电流密度特性曲线及相同电压下的 EL 光谱

Fig. 2 Luminance-voltage-current density characteristics of WA 1-WA 3 and the normalized EL spectra at the same voltage

图 2 左上角插图为该组器件在 6 V 下的归一化 EL 光谱,WA1 的蓝光部分受到明显的抑制,这是因为我们设计的 TEWOLED 的微腔长度为 110 nm,为 556 nm 的黄光实现共振发射的微腔长度,而对于短波长的蓝光部分则表现出一定程度的抑制作用。通过在 Cu 顶电极外侧引入 60 nm 的 TcTa 光学覆盖层,这种抑制作用得到较好的削弱,使得 WA2 表现出比较均衡的蓝光和黄光发射。甚至同底发射 WA3 基本一致的 EL 光谱,近似朗伯体分布,如图 2 左下角插图所示。

WA1-WA3 的效率-电流密度特性如图 3 所示,1 000 cd/m² 的亮度下,WA1 实现了 31.9 cd/A 的电流效率和 25.5 lm/W 的功率效率;WA2 由于光学覆盖层的引入,提高了 Cu 顶电极的光耦合输出效率,使得 WA2 实现了 34.8 cd/A 的电流效率和 28.5 lm/W 的功率效率;作为对比的 WA3 的电流效率和功率效率分别是 36.5 cd/A 和 30.0 lm/W。此外,WA2 表现出非常好的效率稳定性。我们制备的 TEWOLED 能够实现较高的效率以及较好效率稳定性的原因可以归纳为以下三点:第一,p 型掺杂空穴注入层和 Cs₂CO₃/Al 复合电子注入层的引入,实现了空穴和电子的

分别从两侧电极较平衡的注入到空穴传输层和电子传输层;第二,我们采用的双极性主体材料 26DCzPPy 与两侧传输层之间注入势垒较小,实现了载流子向发光层的平衡注入以及在发光层内的平衡传输,空穴和电子能够有效注入到发光层内,形成的激子均匀分布于整个发光层内,并通过 Dexter 能量转移将能量转移给蓝色和黄色磷光染料分子。第三,TcTa,26DCzPPy 和 Bphen 的三线态能级(T1)均不低于磷光染料 FIrpic 和 PO-01 的 T1,将三线态激子有效地限制在发光层内,抑制了由磷光染料向主体或相邻阻挡层材料的反向能量转移(Back energy transfer),充分利用了发光层内产生的激子。

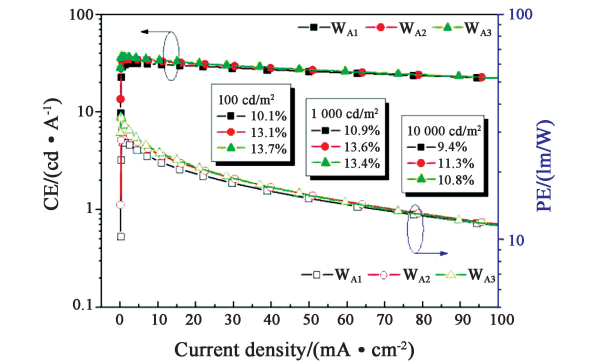


图 3 器件 WA1-WA3 效率-电流密度特性曲线

Fig. 3 Current efficiency and power efficiency versus current density characteristics of WA 1-WA 3

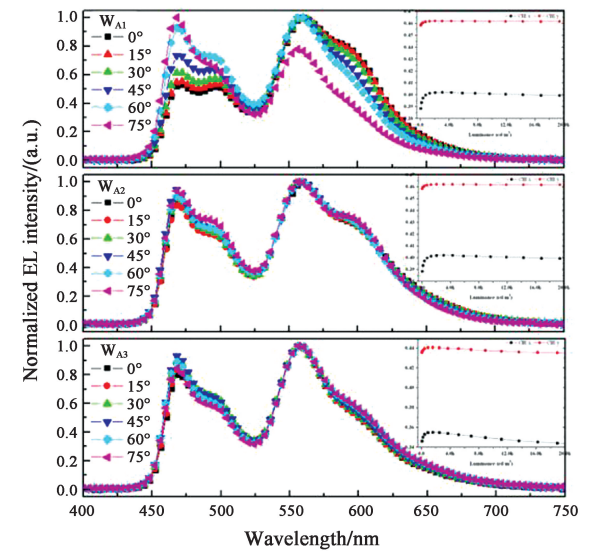


图 4 相同电流密度下器件 WA1-WA3 角度依赖特性

Fig. 4 Spectra of devices WA1-WA3 at the same current density

以上 3 个器件表现出不同的角度依赖特性,如图 4 所示。WA1 的 EL 光谱中,蓝光部分的相对强度随着测试角度的增加而逐渐增强,表现出微腔结构中普遍存在的随观察角度增加发光蓝移的现象^[18-21],WA2 的 EL 光谱几乎不随测试角度改变而变化,表现出可与底发射白光器件 WA3 比拟的光谱稳定性,间接的反映出采用 60 nm 的 TcTa 光学覆盖层的顶发射白光器件 WA2 中不存在明显的多光束干涉效应。良好的角度特性有利于提高有源显示的显示效果。

4 白光有机微显示样品

由上述可知,基于 Cu 顶电极的 TEWOLED 与采用 Al 作为互连金属的 CMOS 工艺兼容,我们将其应用到有机发光微显示中。

由于 OLED 厚度非常薄,有源 OLED 驱动电路基板要保证衬底非常平整,为此要对硅芯片进行化学机械抛光(CMP),而对于采用 Al 工艺的芯

片经过 CMP 表面会产生几纳米的氧化铝层,这导致发光单元的驱动电压增加,不利于实现高性能的微显示。我们通过不断提高顶发射器件性能,优化 CMP 方案,摸索工艺参数,最终获得了 SVGA 白光有机微显示器件,如图 5 所示。

5 结 论

介绍了采用可见光范围内透光性较高的 Cu 做顶电极的 TEWOLED,实现了低驱动电压(4 V 下亮度超过 1 000 cd/m²)高效率(亮度在 1 000 cd/m²下,功率效率 28.5 lm/W)的 TEWOLED。通过电子注入层 Cs₂CO₃/Al 的引入,解决了 Cu 电极功函数与电子传输层 Bphen 的 LUMO 能级不匹配的问题,利用 p 型电学掺杂 TAPC:MoO_x 解决了 Al 电极功函数和空穴传输层的 HOMO 能级不匹配问题。通过 TcTa 光学覆盖层的调节作用,电致发光光谱几乎不随角度变化而变化。互补色 TEWOLED 方案是针对 OLED 宽光谱特点为适应彩膜滤光而选择的。我们将该 TEWOLED 应用到白光有机微显示中,获得了较好的显示效果。在前期实现单色硅上有有机微显示的基础上,又成功实现白光有机微显示器件。白光有机微显示的实现为研究彩色有机微显示奠定了坚实的基础。

致 谢

以上工作的完成要感谢科技部 973 计划和国家基金委面上项目的支持。本课题组依托于吉林大学集成光电子学国家重点联合实验室,在有机微显示面阵芯片方面连续两次获得国家“973”计划项目的支持(2003CB314703 和 2010CB327701)。

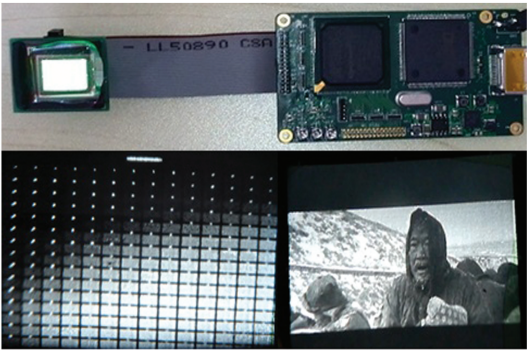


图 5 白光有机微显示器显示效果(下左为灰阶测试,下右为显示效果)

Fig. 5 Prototype of SVGA white OLED microdisplay (bottom-left: gray level, bottom-right: effect of display)

参 考 文 献:

[1] Ghosh A P, Ali T A, Khayrullin I, *et al.* Recent advances in small molecule OLED-on-silicon microdisplays [C]. *San Diego: SPIE*, 2009, 7415:1-12.

[2] Prache O. Active matrix molecular OLED microdisplays [J]. *Displays*, 2001, 22(2): 49-56.

[3] Kreye D, Toerker M, Amelung J. Full color RGB OLEDs on CMOS for active-matrix OLED microdisplays [C]. *San Diego: SPIE*, 2006: 63331L-63331L-6.

[4] Brennesholtz M S. The evolution of projection displays: from mechanical scanners to microdisplays [J]. *Journal of the SID*, 2007,15/10:759-774.

[5] Ji Y, Ran F, Ji W G, *et al.* Optimal scan strategy for mega-pixel and kilo-gray-level OLED-on-silicon microdisplay

- [J]. *Applied Optics*, 2012, 51(17): 3731-3734.
- [6] Papadopoulos N P, Lee C H, Wong W S. Hybrid sensor and display pixel circuits for mobile near-to-eye applications [J]. *Journal of Display Technology*, 2014, 10(7): 574-581.
- [7] Chen S F, Deng L L, Xie J, *et al.* Recent development in top-emitting organic light emitting diodes [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22: 5227-5239.
- [8] Xie G H, Zhang Z S, Xue Q, *et al.* Highly efficient top-emitting white organic light-emitting diodes with improved contrast and reduced angular dependence for active matrix displays [J]. *Organic Electronics*, 2010, 11: 2055-2059.
- [9] 张世明, 陈宇, 王学会, 等. 一种基于蓝色荧光与磷光敏化技术的高显色指数白光有机电致发光器件的制备[J]. *发光学报*, 2012, 33(1): 97-101.
- Zhang S M, Chen Y, Wang X H, *et al.* White Organic Light-emitting Diodes with High Color Rendering Index Using Phosphorescent Sensitizer and Blue Fluorescent Emitter[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2012, 33(1): 97-101. (in Chinese)
- [10] Tu K N. Recent advances on electromigration in very-large-scale-integration of interconnects [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, 94(9): 5451-5473.
- [11] 涂爱国, 周翔. 具有 Au/MoO₃空穴注入层的有机发光二极管[J]. *发光学报*, 2010, 31(2): 157-161.
- Tu A G, Zhou X. OLEDs with Au/MoO₃ Hole Injection Layer[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2010, 31(2): 157-161. (in Chinese)
- [12] Kanno H, Sun Y, Forrest S R. High-efficiency top-emissive white-light-emitting organic electrophosphorescent devices [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86(26): 263502.
- [13] Lee M, Tseng M. Efficient, long-life and Lambertian source of top-emitting white OLEDs using low-reflectivity molybdenum anode and co-doping technology [J]. *Curr. Appl. Phys.*, 2008, 8(5): 616-619.
- [14] Zhu X L, Sun J X, Yu X M, *et al.* Investigation of Al- and Ag-Based top-emitting organic light emitting diodes with metal oxides as hole-injection layer [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2007, 46: 1033-1036.
- [15] 张春玉, 秦莉, 王洪杰. 红色磷光微腔有机电致发光器件的发光性能[J]. *发光学报*, 2014, 35(12): 1464-1468.
- Zhang C Y, Qin L, Wang H J. Luminescence Properties of Red Phosphorescent Microcavity Organic Light-emitting Devices[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2014, 35(12): 1464-1468. (in Chinese)
- [16] Chen S, Kwok H S. Alleviate microcavity effects in top-emitting white organic light-emitting diodes for achieving broadband and high color rendition emission spectra [J]. *Organic Electron*, 2011, 12: 2065-2070.
- [17] Zhang Z S, Yan P R, Yue S Z, *et al.* High performance top-emitting and transparent white organic light-emitting diodes based on Al/Cu/TcTa transparent electrodes for active matrix displays and lighting applications [J]. *Organic Electronics*, 2013, 14: 1452-1457.
- [18] 郭闰达, 王鹏, 陈宇, 等. 一种改善红光顶发射 OLED 色纯度及角度依赖特性的方法研究[J]. *光子学报*, 2013, 42(1): 1-6.
- Guo R D, Wang P, Chen Y, *et al.* A method for improving the color purity and angle-dependent character of red top-emitting organic light-emitting device [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2013, 42(1): 1-6. (in Chinese)
- [19] 李源浩, 武聪伶, 杨君礼, 等. 基于 MoO₃/Ag/MoO₃ 透明阳极的顶发射 OLED 的模拟计算与制备[J]. *发光学报*, 2015, 36(4): 459-465.
- Li Y h, Wu C L, Yang J L, *et al.* Simulation Calculation and Preparation of Top Emitting OLEDs with Transparent Anode of MoO₃ / Ag / MoO₃[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2015, 36(4): 459-465. (in Chinese)
- [20] Zhang T, Zhang L, Ji W and Xie W. Transparent white organic light-emitting devices with a LiF/Yb: Ag cathode [J]. *Opt. Lett.*, 2009, 34: 1174-1176.
- [21] 张春玉, 王庆凯, 秦莉, 等. 微腔有机电致发光器件角度依赖性的模拟与实验验证[J]. *发光学报*, 2015, 36(4): 454-458.
- Zhang C Y, Wang Q K, Qin L, *et al.* Simulation and Experimental Verification for The Angle Dependence of The Microcavity Organic Light Emitting Device[J]. *Chin. J. Lumin.*, 2015, 36(4): 454-458. (in Chinese)

作者简介:武明珠(1988—),女,河北石家庄人,硕士,主要从事面向有源有机发光显示的有机电致发光器件方面的研究。

E-mail: 462417210@qq.com

王红波(1969—),女,吉林长春人,副教授,硕士生导师,主要从事有源有机发光显示驱动电路的研究。E-mail: wang_hongbo@jlu.edu.cn