

蓝光聚合物单层薄膜发光器件的退化机理*

闫金良 朱长纯

(西安交通大学电信学院, 西安 710049)

摘要: 聚合物电致发光器件以其独有的优点在显示方面显现了光明的前景。聚合物电致发光器件的稳定性是器件实用化过程中所面临的一个重要的技术难题。合成了单层薄膜电致发光器件 ITO/P₁₀/Al。研究了聚合物材料本身的退化, 聚合物与金属电极之间界面的结构变化和电极对聚合物器件性能的影响。发现空气中的氧和热效应是引起聚合物膜不稳定的主要原因, ITO 膜释放的氧破坏聚合物的发光层, 器件工作时聚合物/金属界面形成的气泡导致器件电致发光区暗斑的出现。

关键词: 电致发光; 聚合物; 光致发光

PACC: 7860F; 6140K; 7340M

中图分类号: TN 304.52

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)02-0224-04

1 引言

在电致发光显示中, 寻找蓝色发光材料一直是一个热门课题。蓝光器件在无机半导体材料中是比较难以获得的, 有机/聚合物 EL 器件的出现使人们看到了解决蓝光器件的希望。在 Burroughes 等人^[1]发现 PPV 聚合物具有电致发光性质后, 人们首先采用了聚对苯撑(PPP)、聚烷基芴(PAF)作为发蓝光的材料。由于这两种材料的发光效率低、成膜性差, 人们在对这两种材料进行改性的同时, 也在寻找其它的材料体系实现蓝色发光。1993 年 Yang^[2]在 PPV 的主链中嵌入了柔软链段, 实现了 PPV 类聚合物的蓝色发光。柔软链段的嵌入很好地控制了聚合物发光链段的长度, 改善了聚合物的溶解性、成膜性和发光效率, 因此这种蓝光材料倍受关注。

要使聚合物电致发光器件实用化需解决工作寿命短的难题。Yan^[3]研究了氧对黄绿光聚合物 PPV 发光特性的影响, 发现 PPV 膜在氧气中经辐照后光致发光强度明显降低。Papadimitrakopoulos^[4]给出了 PPV 在热转换过程中 PPV 光致发光强度降低的实验结果。另外, Scurlock^[5]研究了黄光聚合物

BCHA-PPV 的光辐射退化过程。但是关于蓝光聚合物电致发光器件退化机理的研究尚未见报道。据此, 我们合成了一系列 PPV 类蓝光聚合物并研究了器件的电致发光特性。这里重点研究 P₁₀单层薄膜器件的电致发光失效机理。

2 实验

实验所用 P₁₀材料的分子结构见图 1。把 P₁₀聚合物配成 10mg/ml 的氯仿溶液, 旋涂在石英片上。然后在不同的温度条件下放置不同的时间。在同样的仪器条件下, 消除仪器因素的影响测定它们的光致发光强度。

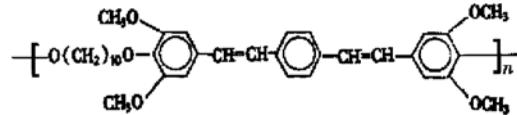


图 1 聚合物 P₁₀的分子结构

FIG. 1 Molecular Structure of P₁₀ Polymers

将 P₁₀溶液旋涂在有导电层 ITO 的洁净玻璃衬底上, 旋转速率为 2000r/min。烘干后用真空镀膜法再在其上蒸镀一层 Al 电极, 真空度为 10⁻⁴Pa, 电极

* 国家自然科学基金(69676004)和中国博士后科学基金资助项目。

闫金良 男, 1965 年出生, 博士后, 现从事有机半导体薄膜电致发光器件工艺研究。

1999-12-05 收到, 2000-02-29 定稿

©2001 中国电子学会

厚度 1000 nm。以器件的 ITO 作为正极, Al 电极作为负电极, 在器件上加正向的直流电压让其工作。在所加电压约为 6V 左右时, 透过玻璃就能看到 P₁₀ 层发射的蓝色光。用显微镜观察器件电致发光失效的全过程。

3 结果与讨论

影响聚合物单层薄膜 EL 器件不稳定的因素很多, 主要有: 聚合物材料本身的退化; 聚合物与金属

电极之间界面的结构变化与损坏; 成膜不均匀导致的针孔以及电极氧化等。首先研究了聚合物膜在空气中放置不同时间其光致发光强度的变化, 如图 2(a) 所示的光致发光光谱。实验发现, 聚合物膜在空气中放置的前几天, 它的光致发光强度并没有太大的变化。长时间放置后(7 天), 光致发光强度开始有明显的变化, 并且在随后的时间内(8 天)其强度的变化就较为明显。由于聚合物膜结构较疏松, 气体分子易进入, 因而在空气中氧化的速度较快。

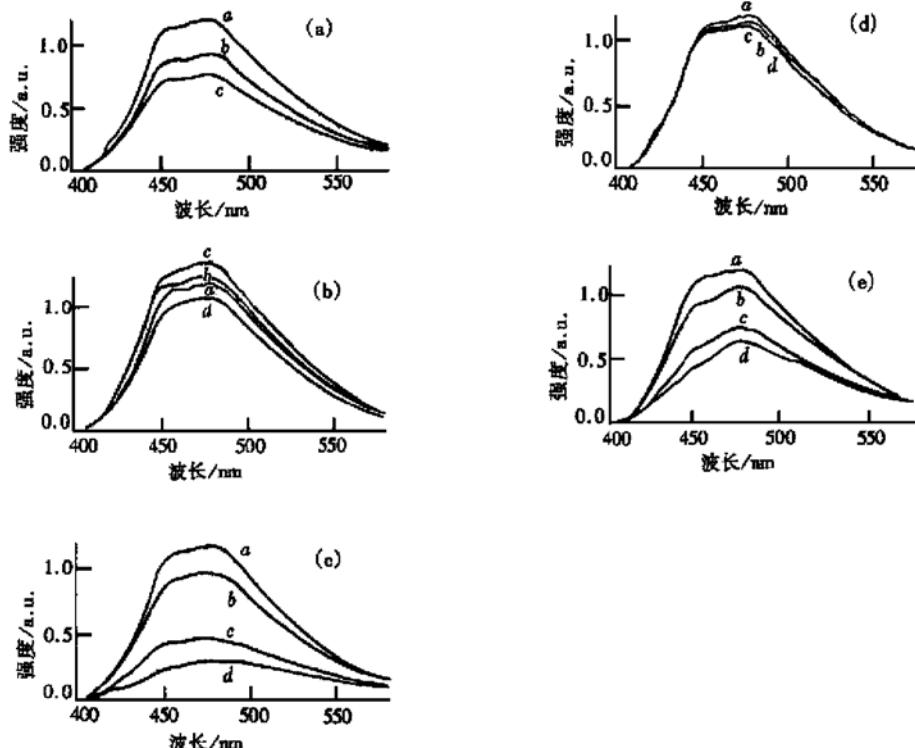


图 2 不同处理条件的 P₁₀ 的 PL 光谱图 其中: (a) 在空气中放置 a: 0 天, b: 7 天, c: 8 天; (b) 在空气中 80℃ 加热; (c) 在空气中 140℃ 加热; (d) 在 N₂ 中 140℃ 加热; (e) 在 N₂ 中 260℃ 加热, 从(b) 至(e): a: 0 小时; b: 0.5 小时; c: 1 小时; d: 2 小时

FIG. 2 PL Spectra of P₁₀ Thin Films with Different Conditions (a) Shelf in Air a: Zero Day, b: Seven Days, c: Eight Days; (b) Heat in 80°C Air; (c) Heat in 140°C Air; (d) Heat in 140°C Nitrogen; (e) Heat in 260°C Nitrogen. From (b) to (e): a: Zero Hour; b: Half an Hour; c: One Hour; d: Two Hours

许多文献认为^[6,7], 聚合物 EL 器件在工作期间产生的焦耳热是造成器件退化的主要原因之一。为了证实温度和空气中的氧对聚合物材料退化的影响, 研究了 P₁₀ 聚合物膜在不同加热温度和不同气氛条件下其光致发光强度的变化。图 2(b)、(c) 给出了在空气中 80℃ 和 140℃ 下不同时间的 P₁₀ 聚合物的

光致发光光谱, 图 2(d)、(e) 给出了在 N₂ 中 140℃ 和 260℃ 下不同时间的聚合物膜的光致发光光谱。由图可以看到, 在空气中, 当加热温度在 P₁₀ 聚合物的玻璃化温度左右时 (P₁₀ 聚合物的玻璃化温度 T_g = 80℃), 聚合物的光致发光强度随时间的变化不太明显, 而当加热温度高于 P₁₀ 聚合物的 T_g 时, 聚合物的

光致发光强度随时间明显降低;在N₂中,即使加热温度高于P₁₀聚合物的T_g,如140℃时,聚合物的光致发光强度也没有下降,但当加热温度升高到260℃,聚合物的光致发光强度又明显降低,且加热时间越长,下降得越多。这些结果表明,空气中的氧和高温加热效应的确是造成聚合物材料退化的主要原因。我们认为P₁₀聚合物在空气中加热退化的原因是由于共轭发光链段C=C稳定性差,容易形成羰基。一方面缩短了聚合物的有效共轭长度,调节了发光波长;另一方面羰基是一种吸电子基团,具有荧光猝灭的作用。二者都会降低光致发光强度。因此,在器件制备和使用过程中密封、隔绝空气非常重要;同样,设计并合成高T_g聚合物发光材料,优化器件结构提高发光效率可以解决由于热效应而造成的退化问题。

为研究器件失效的全过程,用显微镜观察了器件工作过程中器件的表面形貌。器件开始工作前,整个器件表面是均匀的。随着工作时间的延长或所加电压的增大,有些地方的Al膜鼓出了小气泡。图3(a)是器件工作过程中的典型形貌图(500倍),图3(b)是失效器件的截面SEM照片。随着时间的进一步延长,有机层/金属界面形成的气泡逐渐变大变多,导致电致发光区的暗斑越来越多,最终器件完全失效,此时整个Al膜上布满了气泡。在整个观察过程中,我们发现气泡并不是均匀地分布在整个Al膜上的,而是一团一团的。湿度的突然增大会使气泡的数目突然剧增,加速器件失效,由此可见水分对器件的稳定工作很不利。器件失效主要是由于器件电学性质不均匀,微区高电场的形成产生很大的热量,微区高热将会使界面处吸附的气体脱附或使聚合物受热分解产生大量的气体,导致了气泡的形成与发展。由图3(b)可看出,聚合物/金属界面间的气泡隔绝了电子和空穴向聚合物发光层的注入,导致电致发光器件局部区域出现暗斑。

用2000倍光学显微镜检查了涂在ITO导电玻璃板上的P₁₀聚合物膜的质量,表面平整光滑,未见皱纹和针孔。Cumpston等人^[8]指出,ITO膜实际上是一个“氧贮存器”,ITO膜释放的氧通过光致氧化作用破坏共轭聚合物发光层。实验表明^[9],用ITO/PANI(薄层聚苯胺)取代ITO阳极能减缓光致氧化作用,器件寿命提高10倍以上。Li等人^[10]研究了在有机层/Al界面处引入绝缘材料Al₂O₃薄层对器件性能的影响。实验发现Al₂O₃/Al电极器件的发光效

率比单层电极Al的器件效率提高,器件的稳定性也有明显的改善。这是由于Al₂O₃薄层降低了界面的表面态密度,提高电子的注入能力和激子的形成几率,因此提高了器件的发光效率。

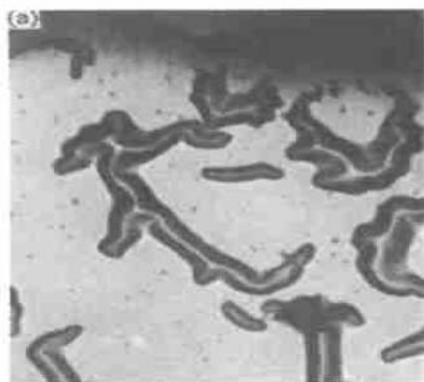


图3(a) 聚合物电致发光器件工作过程中的样品表面形貌图(500倍)

FIG. 3(a) Surface Morphology of Polymer Electroluminescent Devices During Operation($\times 500$)

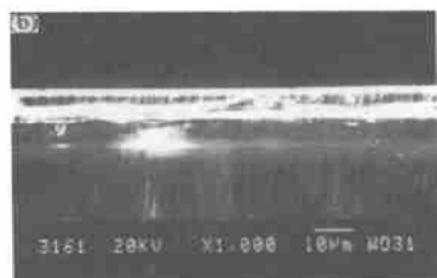


图3(b) 失效器件的截面SEM照片

FIG. 3(b) SEM Photograph of the Cross Section of Failure Devices

4 结论

稳定性问题是聚合物EL器件的主要问题。空气中的氧和高温加热效应是造成聚合物材料退化的主要原因。ITO膜释放的氧通过光致氧化过程破坏共轭聚合物发光层。聚合物/Al界面处Al电极的氧化提高器件的发光效率和稳定性。器件在工作中,由于微区高热将会使界面处吸附的气体脱附或使聚合物受热分解产生大量的气体。这些气体集聚在聚合物/金属电极界面形成气泡,导致电致发光区产生暗斑。因此,设计并合成高T_g聚合物发光材料,优化器件结构,在器件制备和使用过程中密封、隔绝空气非常重要。

参考文献

- [1] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown *et al.*, Nature, 1990, **347**: 539.
- [2] Z. Yang, Macromolecules, 1993, **26**: 1188.
- [3] M. Yan, Phys. Rev. Lett., 1994, **73**: 744.
- [4] F. Papadimitrakopoulos, Chem. Mater., 1994, **6**: 1563.
- [5] R. D. Scurlock, J. Am. Chem. Soc., 1995, **117**: 10194.

- [6] S. Gmeiner, Acta Polymer, 1993, **44**: 201.
- [7] Y. Hamada, Optoelectronics, 1992, **7**: 83.
- [8] B. H. Cumpston and K. F. Jensen, Synth. Met., 1995, **73**: 195.
- [9] XIE Shijie, LIU Desheng, WEI Jianhua *et al.*, Chinese Journal of Semiconductors, 1999, **20**(1): 35—39 (in Chinese) [解士杰, 刘德胜, 魏建华, 等, 半导体学报, 1999, **20**(1): 35—39].
- [10] F. Li, H. Tang, J. Anderegg *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1997, **70**(10): 1233.

Deterioration of Blue-Emission Electroluminescent Devices Made of Single Layer Polymer Thin Films^{*}

YAN Jin-liang and ZHU Chang-chun

(School of Electronics and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The major problem encountered during the development of polymer electroluminescent devices is the stability of the devices, which have attracted much interest due to their potential application in wide fields. The polymer P₁₀ is constructed into single-layer thin-film electroluminescent devices as ITO/P₁₀/Al. Some degradation sources of the devices have been investigated, such as deterioration of polymer P₁₀, variation of interface structure at polymer layer/metal electrode and the effect of metal electrodes on device performance. It is found that the oxygen in the air and thermal effects have severe influence on the stability of the polymer film, the oxygen released from ITO can substantially damage the conjugated luminescent polymers, and the bubbles generated at polymer layer/metal electrode result in the appearance of dark spots on electroluminescent region of devices during the operation.

Key words: electroluminescence; polymers; photoluminescence

PACC: 7860F; 6140K; 7340M

Article ID: 0253-4177(2001)02-0224-04

* Project Supported by National Natural Science Foundation of China (Grant No. 69676004) and China Postdoctoral Science Foundation.

YAN Jin-ling male, was born 1965, postdoctor. His research interests are in the areas of organic semiconductor thin film electroluminescent devices.