

# 有机半导体电致发光器件中的焦耳热效应和有机物热分解\*

周美娟 钟高余 何 钧 廖良生 侯晓远

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

**摘要:** 采用显微观察的方法证明有机半导体电致发光器件处于工作状态时产生的焦耳热, 不仅使有机物发生结晶现象, 还使器件产生气体并向外逸出, 气体集聚在金属电极/有机层界面, 从而形成表面气泡。质谱、色谱分析表明, 逸出气体的成分除了大量的水汽之外, 还存在有机杂质气体和有机物分解气体。在以 8-羟基喹啉铝 ( $\text{Alq}_3$ ) 为发光层的器件中, 当受热温度达到  $150^\circ\text{C}$  时, 有机分子会发生分解, 逸出 8-羟基喹啉气体。紫外光电子能谱分析进一步证实,  $\text{Alq}_3$  薄膜的受热温度达到  $150^\circ\text{C}$  时, 其电子结构发生明显变化, 由此可严重影响器件性能。

**关键词:** 有机薄膜; 焦耳热效应; 热分解; 失效分析

**PACC:** 6855; 6570; 7960

中图分类号: TN 383<sup>1</sup>. 1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)08-1048-04

## 1 引言

自从 Tang 等人报道了高效率有机半导体电致发光器件(OLED)<sup>[1]</sup>以来, 虽然此类器件的研究已经取得很大的进展, 并开始进入实用化, 但器件的稳定性仍然是人们十分关心的问题, 它严重制约着器件的工作寿命。因此为了认识器件稳定性的影响因素, 寻找提高器件工作寿命的途径, 人们对器件的失效过程进行了研究<sup>[2-10]</sup>。

我们知道, OLED 处于工作状态时, 金属电极表面的形貌将发生变化。其中最明显的形貌变化就是气泡的形成或者是金属电极局部的剥落。由此使电极与有机发光层在微区发生分离, 亦即使载流子的输运通道在局部被切断, 从而形成电致发光区暗斑<sup>[3-6, 10]</sup>, 并最终导致器件完全失效。气泡的形成说明器件在工作时内部有气体逸出, 并集聚在金属电极/有机层的界面。这种集聚的气体甚至可以冲破电极层, 使电极在局部被剥落或开裂。对于这种气泡的形成, 有人认为<sup>[3, 4]</sup>是来源于水的电化学或光-电化

学反应, 并认为气泡中主要含有氧气。然而, Savvate'ev 等人<sup>[5]</sup>的实验表明, 气泡的形成可由简单的热效应导致, 这与前面的结论是矛盾的。由此可知, 人们对金属电极表面形貌变化的原因还没有完全一致的看法。为了较清楚地认识金属电极表面形貌的变化及其原因, 本文不仅观察了焦耳热效应导致的薄膜结晶和气泡形成, 而且发现气泡中的气体可以有两种来源: 它除了来源于人们已报道的水汽之外, 还来源于人们尚未注意的有机物的分解气体。同时表明 8-羟基喹啉铝 ( $\text{Alq}_3$ ) 可在  $150^\circ\text{C}$  时就发生分解。

## 2 实验

本实验制备的器件结构为  $\text{Al}/\text{Alq}_3/\text{N}, \text{N}'-\text{二苯基-N}, \text{N}'-\text{二}(3-\text{甲苯基})-\text{l}, \text{l}'-\text{2 苯基-4, 4}'-\text{二胺 (TPD)}/\text{铟锡氧化物 (ITO)}$ 。ITO 导电玻璃基片为市售产品(由深圳伟光导电膜有限公司提供)。ITO 膜厚度为  $25\text{nm}$ , 电阻为  $77\Omega/\square$ 。高纯 TPD 和  $\text{Alq}_3$  由复旦大学化学系提供, 使用前采用升华法对  $\text{Alq}_3$

\* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 69776034)。

周美娟 女, 吉安师专物理系副教授、复旦大学应用表面物理国家重点实验室访问学者。目前研究方向: 半导体物理与半导体器件物理。

钟高余 男, 复旦大学应用表面物理国家重点实验室博士研究生。目前研究方向: 有机半导体器件物理。

2000-10-30 收到, 2001-02-17 定稿

© 2001 中国电子学会

经过进一步提纯, ITO 导电玻璃经擦洗后, 分别在甲苯、丙酮、乙醇和去离子水中超声清洗, 并用  $N_2$  吹干, 再置入快速退火炉中对 ITO 进行表面处理。经过严格清洗和表面处理的 ITO 导电玻璃, 在优于  $2 \times 10^{-3}$  Pa 的真空条件下, 采用加热蒸发的方法, 分别蒸上厚度约为 40、40 和 100 nm 的 TPD、Alq<sub>3</sub> 和 Al 层。TPD、Alq<sub>3</sub> 和 Al 层的蒸发速率为 0.1、0.2 和 2 nm/s。采用 OLYMPUS BH-2 荧光显微镜, 再辅以其它反射、透射光源, 对器件的表面形貌进行了动态观察, 分别采用四极质谱仪和 Finnigan Voyager GC/MS 色谱质谱联用系统进行了逸出气体的成分分析, 并采用紫外光电子能谱(UPS)仪对发光薄膜受热前后的电子结构进行了测量。

### 3 结果和讨论

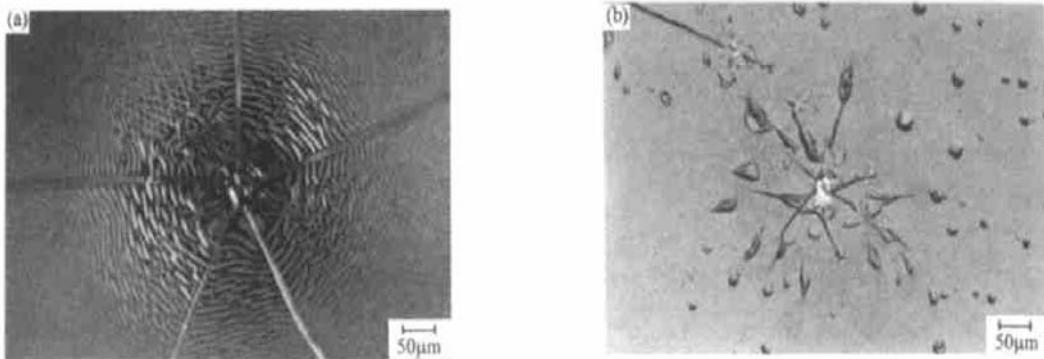


图 1 有机电致发光器件微区短路导致的表面形貌变化 (a) 微区短路引起的有机层结晶; (b) 微区短路形成的气泡分布

FIG. 1 Change of Surface Morphology Caused by Electrical Shorts in Micro-Areas of OLED (a) Organic Crystallization Caused by Electrical Shorts in Micrometer Areas; (b) Gas Bubbles Formed by Electrical Shorts in Micrometer Areas

### 3.2 逸出气体的成分分析

将器件置于超高真空( $\sim 10^{-7}$  Pa)腔体中, 用四极质谱仪实时监测器件在加上正向电压时所放出的气体成分。图 2 是器件逸出气体的分压随器件工作电压的变化。很明显, 随着工作电压的增加, 水汽的含量( $H_2O^+$ ,  $m/e = 18$ )不断增加。除此之外, 有机物的分解成分( $CH_3^+$ ,  $m/e = 15$ ;  $CH_2OH^+$ ,  $m/e = 31$ ;  $C_3H_7^+$ ,  $m/e = 43$ )也在不断增加。这说明, 器件在工作过程中, 所产生的气体不仅仅含有水汽, 而且还存在大量有机成分。

为了具体分析有机气体的成分, 分别将 Alq<sub>3</sub> 和 TPD 溶入高纯 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶剂中作为分析溶液, 并分

### 3.1 焦耳热效应对器件表面形貌的影响

图 1 是器件表面形貌的光学显微照片。拍摄时同时采用紫外光源和普通光源在表面进行照射。这是局部短路点附近有机物结晶和气泡形成的图像。在图 1(a)的中心, 有一个点状的短路点, 由此产生的焦耳热以这个点为圆心向外扩散, 形成热的梯度分布。有机物受热后发生结晶, 结晶的图样正好反映了这种热的分布。在图 1(b)中, 由于短路点的焦耳热效应, 周围形成了不少气泡。这些气泡也基本上是按热的梯度分布的。因此, 我们的实验表明, 有机电致发光器件中有机层的结晶或表面气泡的产生, 均与局部微区短路产生的焦耳热效应有关。

别取 1  $\mu$ l 的这种 Alq<sub>3</sub> 和 TPD 溶液进行色谱、质谱分析, 其色谱图如图 3 所示。从图中可以看到, 随着保留时间( $t_r$ )从 4 min 增加到 18 min(对应的温度( $T$ )大约从 40 °C 增加到 250 °C), 经质谱分析发现, 当  $t_r = 4.1$  min ( $T \approx 41$  °C) 时 TPD 溶液放出辛烷( $C_8H_{18}$ ); 当  $t_r = 4.9$  min ( $T \approx 55$  °C) 时, Alq<sub>3</sub> 溶液中放出硅氧烯( $C_6H_{18}O_3Si_3$ ); 当  $t_r = 11.4$  min ( $T \approx 150$  °C) 时, Alq<sub>3</sub> 溶液中放出 8-羟基喹啉( $C_9H_7ON$ )。

我们认为, 辛烷和硅氧烯可能是有机物制备过程中引入的杂质, 而 8-羟基喹啉则是 Alq<sub>3</sub> 的分解气体。我们知道, Alq<sub>3</sub> 是由 3 个 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>ON 与一个 Al 融合而成, 即 C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>ON 与 Al 是通过 Al—O、Al—N 键结合的, 它在较高的温度下不太稳定。而我们曾利用

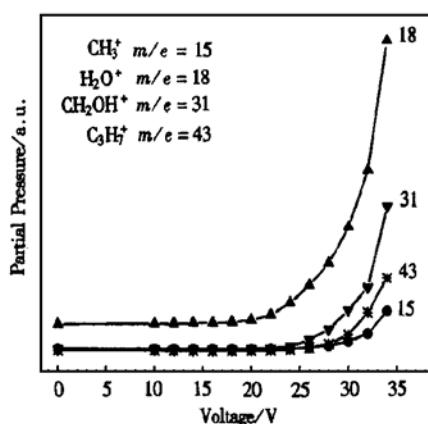


图 2 器件工作过程中,逸出气体的分压强随工作电压的变化

FIG. 2 Dependence of Partial Pressure of Evolved Gases on the Operating Voltage

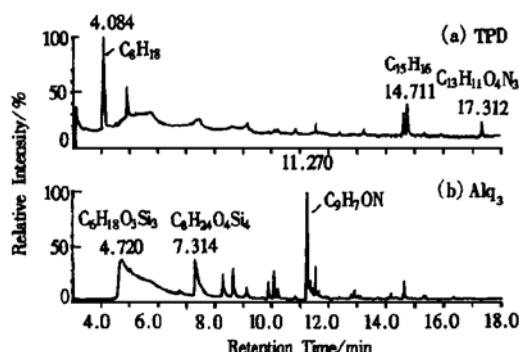


图 3 TPD 和  $\text{Alq}_3$  的色谱图

FIG. 3 Gas Chromatographs of TPD and  $\text{Alq}_3$

红外热像仪观测到器件局部短路点的温度可超过  $200^\circ\text{C}$ <sup>[11]</sup>. 因此,有机发光器件局部短路处,当微区温度达到  $150^\circ\text{C}$  以上时,  $\text{Alq}_3$  就发生分解,从而产生  $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$  气体. 所以,有机发光器件表面形成的气泡中,不仅含有水汽,而且存在有机杂质气体和 8-羟基喹啉气体. 此外,从图中还可看到有机物虽经升华提纯,但仍有杂质存在. 所以,多次提纯对材料的进一步纯化是必要的.

### 3.3 有机发光层受热后电子结构的变化

图 3(b) 已经表明,温度达到  $150^\circ\text{C}$  时,  $\text{Alq}_3$  会发生分解,同时产生  $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$  气体. 事实上,如果  $\text{Alq}_3$  分子发生分解,其电子结构也必然发生明显变化. 为了证实这一点,我们采用紫外光电子能谱(UPS)对蒸镀在 ITO 衬底上、厚度约为 8nm 的

$\text{Alq}_3$  薄膜进行了在线测试. 如图 4 所示,谱线 a 是刚制备的  $\text{Alq}_3$  薄膜的 UPS 谱,其价带结构十分清楚,最高占有态分子轨道能级(HOMO)(峰位 A)与费米能级的能量差小于  $1.5\text{eV}$ ,这是空穴向  $\text{Alq}_3$  注入的势垒高度. 谱线 b 是  $\text{Alq}_3$  薄膜在真空中  $120^\circ\text{C}$  条件下受热 5min 后的 UPS 谱,整个电子结构尚无明显变化. 谱线 c 是  $\text{Alq}_3$  薄膜在真空中  $150^\circ\text{C}$  条件下受热 5min 后的 UPS 谱. 此时  $\text{Alq}_3$  的 HOMO 已经被破坏,空穴向  $\text{Alq}_3$  的注入情况将发生极大的改变. 这将明显影响整个器件的工作性能.

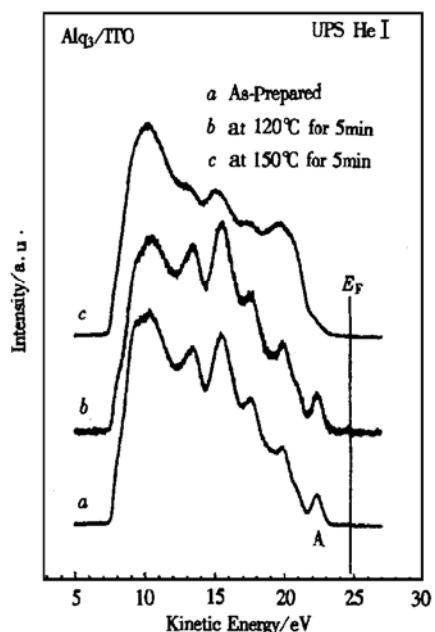


图 4  $\text{Alq}_3$  薄膜的紫外光电子能谱

FIG. 4 Ultraviolet Photoelectron Spectra of  $\text{Alq}_3$  Film

以上报道的是从有机小分子器件研究中得到的结果.我们在聚合物电致发光器件的研究中,观察到了更为严重的气泡现象.这说明气泡的形成是各种有机发光器件的普遍现象.

## 4 结论

有机半导体电致发光器件处于工作状态时由于微区短路所产生的焦耳热,不仅使有机物发生结晶现象,还使器件内部的气体向外逸出,集聚在金属电极/有机层界面,从而形成表面气泡.逸出气体的成分除了大量的水汽之外,还存在有机杂质气体和有机物分解气体.在以  $\text{Alq}_3$  为发光层的器件中,当受

热温度达到150℃时,有机分子会发生分解,其电子结构发生明显变化。因此,对有机物进行多次提纯、在器件制备和工作过程中避免水汽影响、尤其是设法消除局部短路点以减小焦耳热效应的影响,是减少和消除气泡形成、避免器件失效的有效途径之一。

**致谢** 感谢复旦大学化学系陶凤岗教授和周春儿老师在有机材料制备方面给予的帮助。

## 参考文献

- [1] C. W. Tang and S. A. van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**: 913—915.
- [2] J. R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman and A. Stocking, *Science*, 1996, **273**: 884—888.
- [3] L. M. Do, M. Oyamada, A. Koike, E. M. Han, N. Yamamoto and M. Fujihira, *Thin Solid Films*, 1996, **273**: 209—213.
- [4] J. McElvain, H. Antoniadis, M. R. Hueschen, J. N. Miller, D. M. Roitman, J. R. Sheats and R. L. Moon, *J. Appl. Phys.*, 1996, **80**: 6002—6007.
- [5] V. N. Savvat'ev, A. V. Yakimov, D. Davidov, R. M. Pogreb, R. Neumann and Y. Avny, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**: 3344—3346.
- [6] L. M. Do, K. Kim, T. Zyung, H. K. Shim and J. J. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**: 3470—3472.
- [7] H. Aziz, Z. Popovic, S. Xie, A. M. Hor, N. X. Hu, C. Tripp and G. Xu, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**: 756—758.
- [8] LIU Xingyuan, LI Wenlian, YU Jiaqi et al., *Chinese Journal of Luminescence*, 1997, **18**(1): 51—58 (in Chinese) [刘星元, 李文连, 虞家琪, 等, *发光学报*, 1997, **18**(1): 51—58].
- [9] HE Jun, LIAO Liangsheng, ZHOU Xiang et al., *Chinese Journal of Luminescence*, 1998, **19**(2): 169—172 (in Chinese) [何钧, 廖良生, 周翔, 等, *发光学报*, 1998, **19**(2): 169—172].
- [10] LIAO Liangsheng, MIAO Xiyue, ZHOU Xiang et al., *Progress in Natural Science*, 1998, **9**(1): 84—89 (in Chinese) [廖良生, 缪熙月, 周翔, 等, *自然科学进展*, 1998, **9**(1): 84—89].
- [11] X. Zhou, J. He, L. S. Liao et al., *Adv. Mater.*, 2000, **12**(4): 265—269.

## Joule Heating Effect and Organic Decomposition in Organic Light-Emitting Diodes<sup>\*</sup>

ZHOU Mei-juan, ZHONG Gao-yu, HE Jun, LIAO Liang-sheng and HOU Xiao-yuan

(*Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

**Abstract:** Microscopy observation proves that the Joule heating, produced during the electrical operation of organic light-emitting diodes in the micrometer areas can result in not only the crystallization of organic layers, but also the evolution of gases from the device. The gases gather at metal electrode/organic layer to form bubbles. From mass spectra and gas chromatograph, it is indicated that the evolved gases consist of not only moisture, but also organic impurity gases and organic decomposed gases. For the devices with tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum ( $\text{Alq}_3$ ) as emitting layer, some  $\text{Alq}_3$  molecules are decomposed and 8-hydroxyquinoline gas is produced at 150℃. Ultraviolet photoelectron spectra show that the electronic structure of  $\text{Alq}_3$  varies obviously after annealing at 150℃ for 5min. The change in the energy band structure of  $\text{Alq}_3$  film will deteriorate the performance of devices.

**Key words:** organic film; Joule heating effect; thermal decomposition; failure analysis

**PACC:** 6855: 6570: 7960

**Article ID:** 0253-4177(2001)08-1048-04

\* Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 69776034.

ZHOU Mei-juan female, is engaged in the research on semiconductor physics and semiconductor device physics.

ZHONG Gao-yu male, is engaged in the research on device physics for organic semiconductors.