

有机电致发光研究与应用进展*

刘式慵[†] 赵毅 李峰 冯晶

(吉林大学集成光电子国家重点实验室 长春 130023)

摘要 在十多年的时间里,有机电致发光的研究和应用取得了长足的进展.有机电致发光器件具有许多优点,例如:自发光、视角宽、响应快、发光效率高、温度适应性好、生产工艺简单、驱动电压低、能耗低、成本低等.因此有机电致发光器件极有可能成为下一代的平板显示终端.文章介绍了最近几年这方面的研究及应用的进展.

关键词 有机,电致发光,显示器件

Advances in organic light-emission

LIU Shi-Yong[†] ZHAO Yi LI Feng FENG Jing

(National Laboratory of Integrated Optoelectronics, Jilin University, Changchun 130023, China)

Abstract In the past decade, the study and application of organic light-emission has seen significant progress. Organic light-emission devices have many advantages such as their thinness, self light-emission, broad viewing angle, quick response, high efficiency, easy fabrication, low driving-voltage, low energy-consumption, low cost, etc. It is therefore very possible that they will become the next generation panel displays. Recent advances in their development and application are reviewed.

Key words organic, electroluminescence, displays

有机电致发光技术作为新一代显示技术,在短短十几年中取得了如此辉煌的成就,其巨大的源动力在于有机电致发光器件(organic light-emission devices, OLED)具有如下的特点:

- (1)采用有机物,材料选择范围宽,可实现从蓝光到红光的任何颜色的显示;
- (2)驱动电压低,只需3—10V的直流电压;
- (3)发光亮度和发光效率高;
- (4)全固化的主动发光;
- (5)视角宽,响应速度快(微秒量级);
- (6)制备过程简单,费用低;
- (7)超薄,重量轻;
- (8)可做在柔性衬底上,器件可弯曲,折叠.

因此,有机电致发光器件可应用于室内照明,各种显示屏,坦克、飞机等现代化武器中的显示终端等.正是由于有机发光器件的诸多优点以及广阔的应用前景,世界上80多家大公司在从事有机电致发光材料和器件的研究开发工作,其中包括 Philips,

Pioneer, Idemitsu, NEC, 三洋, Epson, Lucent Technologies, DuPont, Kodak, Dow Chemical, IBM, HP, FED, 三星等著名公司,还包括我国台湾地区的镓德公司、东元科技等,使有机发光技术得到了突飞猛进的发展,目前已有多种有机发光产品被推向市场.

1 研究工作进展

1.1 有机发光材料方面

Eastman Kodak, 出光兴产、东洋 INK 制造、三菱化学等公司主要从事小分子材料的研究开发.

表1列出了利用出光兴产公司的小分子材料制作的有机电致发光器件的性能^[1].可以看到,该公司已经可以提供寿命达到10000小时的各色有机小分子材料.住友化学、CDT、Covion、Dow Chemical等

* 国家自然科学基金(批准号 59973007, 60077014)资助项目

2002-11-04 收到初稿 2003-01-13 修回

[†] 通讯联系人. E-mail: syliu@mail.jlu.edu.cn

公司主要从事高分子材料的研究和开发.表 2 是 CDT 公司利用聚合物材料制作的有机电致发光器件性能^[2],从表 2 可以看出,利用聚合物材料制作的有机电致发光器件在低电压时就可以获得很高的亮度及效率,但是寿命还有待于进一步提高.

表 1 利用出光兴产公司的小分子材料制作的有机电致发光器件的性能

母体: 掺杂剂	颜色	电流效率 (cd/A)	亮度 (cd/m ²)	寿命/h
IDE120 :102	蓝色	10	500	10000
DE120 :105	纯蓝	4.7	200	10000
IDE120 :103	黄色	9.3	1000	> 10000
Alq :103	橙色	8.9	250	10000
IDE120 :103/ IDE120 :105	白色	9.9	400	10000
Alq :106	橙红	2.7	300	10000

表 2 CDT 公司利用聚合物材料制作的有机电致发光器件的性能

颜色	在 100cd/m ² 时 的功率效率(lm/W)	在 5.5V 时的亮度 (cd/m ²)	寿命/h
红色	2.15	2000	4800
绿色	18	10000	> 1000
蓝色	2.8	5000	~ 2500
黄色	21	100000	2600
白色	1.37	400	6000

1.2 有机发光器件效率方面

目前提高有机发光器件效率的方法主要有以下几种.

1.2.1 利用三线态发光

由于受到自旋禁阻的限制,在荧光电致发光器件中产生荧光的激发单重态只占整个激发总数的小部分(约 25%) ,如果充分利用三重态(约占激发总数的 75%) ,将会极大提高器件的效率.1998 年,美国 Princeton 大学 Forrest 小组发表了将磷光染料 PtOEP 掺杂在 Alq(一种有机小分子材料)中作为电致发光材料的文章^[3],将外量子效率提高到 4%.目前,利用磷光材料掺杂以及荧光和磷光材料共掺的方法,已发现器件的效率可达到几十 cd/A,从而开辟了磷光电致发光的新领域.表 3 列出了目前利用磷光材料制作的各色器件的性能^[4-9].

1.2.2 利用辅助掺杂的方法

当前,尽管有的公司提供的红光材料寿命可以达到 3 万小时,但是这些材料发出的光并非是纯红

光,而是橘红光.纯红色的红光材料的寿命可能达不到那么长.为了制作效率和色度都比较好的有机红光器件,1999 年,Hamada 等人提出了辅助掺杂的概念^[10].在 Alq 掺杂 DCM 体系中再掺入一定浓度的有机染料红荧烯(Rubrene),可以获得比较好的色纯度.最近我们在 Alq 中掺杂 DCJTb 后再掺入适量 QAD,获得了很好的结果,效率达 3 cd/A,亮度达 13000cd/m² 以上^[11].

表 3 目前利用磷光材料制作的各色器件的性能

	白光 (多种磷光 材料掺杂)	绿光 (磷光材 料掺杂)	红光 (磷光材料 掺杂)	黄光 (磷光和荧光 材料共掺)	蓝光 (磷光材料 掺杂)
最大 效率	11 ± 1 cd/A	60 ± 5 lm/W	4.6 ± 0.5 lm/W	25 cd/A	6.3 ± 0.3 lm/W
最大 亮度	31000 ± 3000 cd/m ²		6800 cd/m ²		

1.2.3 利用有机量子阱结构

对于无机半导体激光器,量子阱结构是改善器件性能的重要途径之一.在有机电致发光器件的研究中,人们将量子阱结构引入有机电致发光器件结构中,以期提高有机电致发光器件的效率,改善器件的发光性能.1990 年,美国 Forrest 等人研究了两种有机材料构成的量子阱结构的材料性质,但不是用于发光器件^[12,13].1993 年,日本 Ohmori 等人报道了完全由有机小分子材料构成量子阱结构的发光现象,并初步研究了有机量子阱结构器件的特性^[14].我们也较早开展了有机量子阱结构的研究,提出用掺杂方法构造等效 I 型量子阱结构,大幅度提高了发光特性,亮度达到 48000cd/m²,从而首次从实验上证明了量子阱结构的优越性^[15-19].

1.2.4 选用合适的电极材料

阳极材料中无机材料和有机材料之分.无机材料中目前最常用的是铟锡氧化物(ITO),它的功函数的大小依赖其表面的形态结构,一般在 4.6—5.2eV 之间.最近 Andersson 报道用锡的氟氧化物(FTO)做阳极^[20],其透光性可达 90%,并且在相同电压下较 ITO 有更高的亮度.Park 等人采用掺杂的硅做阳极^[21],制备了电致发光器件,这为有机/聚合物发光器件的集成化提供了可能.用作阳极的有机材料主要有聚苯胺,Heeger 小组曾报道用过聚苯胺做阳极^[22],器件的工作电压下降了 30%—50%,量子效率提高了 30%—40%,且该器件可以卷曲折叠,实现柔性显示.

阴极材料主要采用低功函数的金属,如 Ca (2.9eV), Mg (3.6eV) 等, Ca 和 Mg 在空气中极不稳定,很容易与空气中的氧气、水发生反应而被腐蚀,从而导致电子注入效率下降. Al 虽然空气稳定性较好,但其功函数相对较高(4.3eV),不利于电子的注入,所以人们采用合金材料代替单一金属材料作电极,如镁银合金(3.6eV)^[23-25]、镁钼合金^[26]、镁铝合金(3.7eV)^[27]、铝锂合金(3.4eV)^[28]等,这不仅能提高材料的空气稳定性,也降低了电子的注入势垒.另外, Arias 等人用 n 型铟氧化物做阴极也成功地制备了电致发光器件^[29]. 阴极一般是用真空热沉积法制备. Hung 等人采用 LiF/Al 做阴极也取得了比较好的结果^[30].

2 显示器件水平

制作有机发光器件的技术主要有:小分子真空蒸镀技术、聚合物旋涂及喷墨打印技术.

2.1 无源器件

无源有机电致发光器件采用行列扫描的方式驱动相应的像素发光,形成屏幕显示,因此成本较低,工艺也比较简单,但由于刷新速度等问题(在一个扫描周期 T 内,每一行占的扫描时间为 T/N , N 为行数,所以行数越多,每一行所占的扫描时间越短,在相同的驱动电流或电压下,像素的亮度越低),只用于低价值、低信息含量的显示终端.图 1 为无源器件结构示意图.1997 年,日本 Pioneer 公司推出了汽车用 FM 接收器(像素 256×64)的多色有机电致发光显示器,以此为标志,有机发光正式由研究阶段进入商品化阶段.

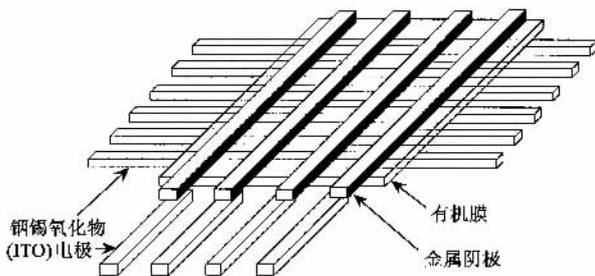


图 1 无源器件结构示意图

2.2 有源器件

有源矩阵有机电致发光器件类似于目前的多晶硅 TFT(薄膜晶体管)液晶显示器,但这时每个像素至少由 2 个 TFT 驱动.为了保证 TFT 特性大面积均匀,通常用 4 个 TFT 驱动一个像素.采用多晶硅技

术,可以把周边电路集成到有机发光屏周围,这会在大尺寸显示器、高分辨率微型显示器中得到应用.图 2 为有源矩阵的双管及四管 TFT 驱动电路.

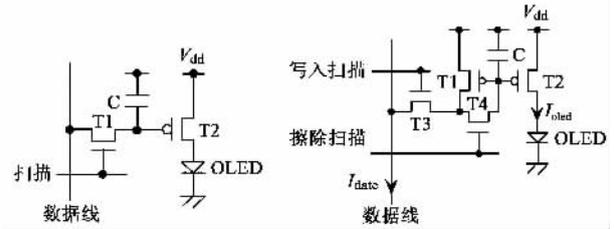


图 2 有源矩阵 OLED 的双管及四管薄膜晶体管(TFT)驱动电路

2001 年 SONY 推出 13.1 吋 800×600 使用有机小分子材料的全彩电致发光显示器试样面板.不久,三星公司推出 15 吋使用有机小分子材料的全彩有机电致发光显示器个人计算机及笔记本型计算机试样. Pioneer 公司 1280×768 的 17 吋使用聚合物材料的全彩有机电致发光显示屏也在 SID2002(信息显示学会 2002 年会)展出.用于数码相机的 2.16 吋有源 TFT 驱动的有机电致发光器件预计 2003 年初上市.

参 考 文 献

- [1] Hosakawa C *et al.* Society for Information Display International Symposium Digest of Technical Papers, 2001, 31 3
- [2] Heeks S K *et al.* Society for Information Display International Symposium Digest of Technical Papers, 2001, 31 2
- [3] Baldo M A *et al.* Nature, 1998, 395 :151
- [4] Brian W D'Andrade *et al.* Adv. Mater., 2002, 14 :147
- [5] Baldo M A *et al.* Appl. Phys. Lett., 1999, 75 :4
- [6] Chihaya Adachi *et al.* Appl. Phys. Lett., 2001, 78 :1622
- [7] Brian W D'Andrade *et al.* Appl. Phys. Lett., 2001, 79 :1045
- [8] Chihaya Adachi *et al.* J. Appl. Phys., 2001, 90 5048
- [9] Adachi C, Kwong R C, Djurovich P *et al.* Appl. Phys. Lett., 2001, 79 2082
- [10] Hamada Y J *et al.* Appl. Phys. Lett., 1999, 75 :1682
- [11] Jing F *et al.* Appl. Phys. Lett., 2002, 81 :2935
- [12] So F F *et al.* Appl. Phys. Lett., 1990, 56 :674
- [13] So F F *et al.* Physical Review Letters, 1991, 66 :2649
- [14] Ohmori Y *et al.* Appl. Phys. Lett., 1993, 62 :3250
- [15] Huang J S *et al.* Appl. Phys. Lett., 1998, 73 :3348
- [16] Huang J S *et al.* J. Phys. D :Appl. Phys., 1999, 32 :2841
- [17] Xie Z Y *et al.* Appl. Phys. Lett., 1999, 74 :641
- [18] Huang J S *et al.* Appl. Phys. Lett., 2000, 77 :1750
- [19] Yang K X *et al.* Chin. Phys. Lett., 2001, 18 :1685
- [20] Andersson A, Johansson N, Broms P *et al.* Adv. Mater., 1998, 10 :859
- [21] Park I, Kim H. Appl. Phys. Lett., 1994, 64 :1774
- [22] Yang Y, Heeger A J. Appl. Phys. Lett., 1994, 64 :1245

- [23] Shi J , Tang C W. Appl. Phys. Lett. , 1997 , 70 : 1665
- [24] Yamamori A , Adachi C , Koyama T *et al.* Appl. Phys. Lett. , 1998 , 72 : 2147
- [25] Gao Z , Lee C S , Bello I *et al.* Appl. Phys. Lett. , 1999 , 74 : 865
- [26] Su W F A , Young R M , Schoch K F *et al.* Thin Solid Films , 1995 , 254 : 216
- [27] Shirota Y , Kuwabara Y , Inada H. Appl. Phys. Lett. , 1994 , 65 : 807
- [28] Sato Y , Ichinosawa S , Kanai H. Proc. International Workshop on Electroluminescence. Berlin , 1996. 255
- [29] Arias A C , de Lima J R , Hummelgen I A. Adv. Mater. , 1998 , 10 : 392
- [30] Hung L S , Tang C W , Mason M G. Appl. Phys. Lett. , 1997 , 70 : 152



· 物理新闻与动态 ·

侯建国教授获得海外华人物理学会 2001—2002 年亚洲地区成就奖

来自中国科学技术大学的侯建国教授和中国台湾“中研院”原子分子科学研究所(IAMS)的 Xue Ming Yang 教授共同获得海外华人物理学会(Oversea Chinese Physics Association, OCPA)颁发的 2001—2002 年亚洲地区成就奖(2001—2002 Achievement in Asia Award, AAA).

AAA 奖是一年一度由 OCPA 颁发给做出卓越成果的亚洲地区华人物理学家,包括一共 1500 美元的奖金(由获奖者共同分享)和用以证明获奖者研究成就的证书,这些奖品将在即将召开的科学会议上颁发给受奖者。

中国科学技术大学的侯建国教授的研究领域是纳米物理和单分子物理学,发表了约 90 篇研究论文,其中很多发表在国际知名期刊上。近年来,他利用扫描隧道显微镜成像技术进行纳米微粒的高分辨率研究,在纳米科学和纳米器件方面做出了卓越的贡献。他的工作已经为许多奖项承认,其中有声望很高的中国科学院自然科学一等奖(1997 年)和中国仪器分析联合会的卓越研究奖(2001 年)。侯建国教授 1998 年担任日本科学促进学会的客座教授,2000 年担任香港 Crocher 基金的客座教授。

[中国科学院物理研究所 钱俊 摘译自 AAPPS Bulletin 2002 ,12(3) :41]

Cohen 当选为 2002 年美国物理学会新一届副主席

在 2002 年的美国物理学会(APS)全体选举中,来自加利福尼亚大学伯克利分校的教授、Lawrence Berkeley 国家实验室的资深科学家 Marvin Cohen 当选为 2002 年美国物理学会新一届副主席。他从 2003 年 1 月 1 日起担任这个职务,并将在 2005 年成为 APS 的主席。2003 年的 APS 主席由纽约城市大学的 Myriam Sarachik 担任。

在其他选举结果中,来自费米实验室的 John Peoples 当选为 APS 提名委员会的下届主席,哥伦比亚大学的 Janet Conrad 和 Lightwave Electronics 的 Laura Smoliar 当选为一般委员。

Cohen 表示很欣喜自己被选为 APS 的副主席。Cohen 生于蒙特利尔并在 12 岁时搬到洛杉矶,从伯克利大学毕业后,1964 年在芝加哥大学取得博士学位。在贝尔实验室的理论组做了一年博士后之后,他进入了伯克利大学的物理系。1995 年,他成为伯克利大学的教授,同时也是 Lawrence Berkeley 国家实验室的资深科学家。

Cohen 的研究工作包括凝聚态物理理论的许多方面,他在将赝势方法用于材料的电子、光学结构性质,以及超导电性、半导体物理学和纳米科学等方面的工作广为人知。Cohen 曾获得 APS Oliver E. Buckley 奖和 APS Julius Edgar Lilienfeld 奖,2002 年获得美国国家科学勋章。

(中国科学院物理研究所 钱俊 摘译自 APS News , November , 2002)