

# 有机发光显示技术及有机半导体

邱 勇 段 炼

(清华大学有机光电子实验室, 北京 100084)

摘要: 近年来有机发光显示技术及其应用的迅速发展,使人们对有机半导体材料和器件有了新的认识. 有机半导体材料及器件是近期有望取得重大突破的一个十分活跃的研究领域. 有机半导体材料有可能在有机电致发光、有机光电转化、有机场效应管、太阳能电池以及信息存储器件等领域得到广泛应用,并将促进有机电子产业的进一步发展.

关键词: 有机半导体; 电致发光; 薄膜晶体管; 太阳能电池

PACC: 7860F; 8120S

中图分类号: TN27 文献标识码: A 文章编号: 0253-4177(2003)S0-0209-04

## 1 引言

半导体材料是介于导体和绝缘体之间的一类材料,这类材料具有独特的功能特性. 现在以硅、锗、砷化镓、氮化镓等为代表的半导体材料已经广泛应用于电子元件、高密度信息存储、光电器件等领域. 随着人们对物质世界认识的逐步深入,一批具有类似半导体特性的有机功能材料已被开发,并且正尝试应用于传统半导体领域. 有机半导体材料的出现,极大地丰富了人们的视野,激发了广泛的研究兴趣,相关领域已成为当今的研究热点之一.

有机半导体材料与传统的半导体材料相比有一定的相似性,它们在电导率、载流子迁移率和能隙等方面存在着较多的类似点,它们的应用领域也有一定的相似性. 但是有机半导体材料又具有许多不同于无机半导体材料的新特点. 与无机半导体相比,有机半导体材料除了其器件制作方法的简单性外,有机化合物的丰富多彩也为材料的设计和选择提供了广阔的天地. 人们有理由相信,在不远的将来,有机半导体材料及器件将在人类生活中占有一席之地.

上述认识越来越被大家所接受,这在一定程度上归因于近年来有机发光显示(又称有机电致发光、有机发光二极管、有机 EL、OLED 等)技术及其应用

的迅速发展.

## 2 有机发光显示技术

有机 EL 器件是通过电子、空穴载流子的注入和复合而发光的,器件结构如图 1 所示. 早在 1963 年, Pope 等就发现了蒽单晶的电致发光现象. 但真正的突破性进展是在 1987 年,由美国柯达公司的 Tang<sup>[1]</sup>等人取得的. 他们采用了双层器件结构,以 8-羟基喹啉铝( $Alq_3$ )作发光层,芳香二胺作输运层,ITO 作阳极, Mg: Ag(10:1)合金作阴极,得到了高量子效率(1%)、高发光效率(1.5lm/W)、高亮度( $>1000cd/m^2$ )和低驱动电压( $<10V$ )的有机 EL 器件. 1990 年英国剑桥大学的 Burroughes<sup>[2]</sup>等人用共轭高分子制成了有机聚合物 EL 器件,开辟了有机光电功能材料研究的新领域,相关研究被美国评为 1992 年度化学领域十大成果之一. 作为一种新的平板显示技术,有机 EL 具有低压直流驱动、主动发光、高亮度、高效率以及易实现全色显示等优点,而且作为全固化的显示器件(无论小分子还是聚合物),其最大优越性还在于能够实现柔性显示. 如与塑料晶体管技术相结合,可以制成电子报刊、墙纸电视、可穿戴的显示器等产品,从而淋漓尽致的展现出有机半导体技术的魅力.

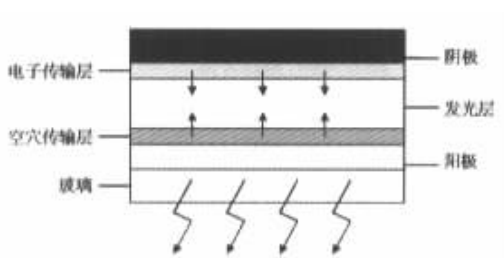


图1 有机电致发光电子、空穴复合发光示意图

Fig. 1 Typical devices structure for arganic electroluminescence device

从1987年至今,有机EL技术发展迅速.随着新材料的不断出现及器件结构的完善,有机EL器件的发光效率及半衰期寿命已经达到了实用水平<sup>[3,4]</sup>.最近,磷光材料的引入使得有机EL器件的效率得到进一步提高.采用 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ,苯基吡啶铱作为发光材料,Ikai<sup>[5]</sup>等开发出了外量子效率达19%、最大发光效率达 $72\text{lm/W}$ 的有机EL器件.

从研究角度来讲,作为一种新型的显示技术,有机EL的进一步发展仍将取决于人们在以下几方面的努力:

- (1) 有机EL相关机理的基础研究;
- (2) 开发性能更优的新型材料,优化器件结构,探索新的工艺途径,尤其是高效稳定的红光、蓝光、白光材料的开发和器件结构的优化;
- (3) 有机EL显示用的有源驱动技术研究等.

清华大学有机光电子实验室从1996年开始从事有关有机EL的研究,如今在科研和产业化方面都取得了很大的进展.例如,红光器件的色纯和效率是一对矛盾,通过制备新型主体材料镓三齿配合物 $\text{Ga}_2(\text{saph})_2\text{q}_2$ (分子结构式如图2所示),我们得到了效率和色纯度都相当令人满意的红光器件. $\text{Ga}_2(\text{saph})_2\text{q}_2$ 掺杂DCJTJB浓度为2%的器件的CIE色坐标为(0.67, 0.33),与NTSC标准红光一致,与常用的主体材料 $\text{Alq}_3$ 掺杂2%DCJTJB的器件相比,效率高出1倍以上,其光谱比较见图3.作为一种新技术,无论是在材料方面还是在器件结构上,有机EL技术依然有很大的发展空间.

量子阱结构在无机LED中已被广泛研究,在有机EL器件中引入量子阱结构同样可以改善器件性能.以往文献中报道的有机量子阱结构只用在发光层,用于限制载流子的复合区域,减小激子迁移,从而提高效率.我们提出了一种全新的传输层量子阱

结构<sup>[6]</sup>,以平衡载流子浓度,通过结构优化,得到了发光效率达 $10.8\text{cd/A}$ 的高性能器件.在产业化方面,通过校企合作,我们建成了国内第一条有机EL中试线,并制作出4线/mm的有机小分子发光显示屏.实际上,目前国外多家企业已经推出了相关的产品,如用作车载显示器、手机显示屏等.有机EL显示器作为一种崭新的显示技术,已经开始进入到人们的生活中.然而,这一切还只是开始.

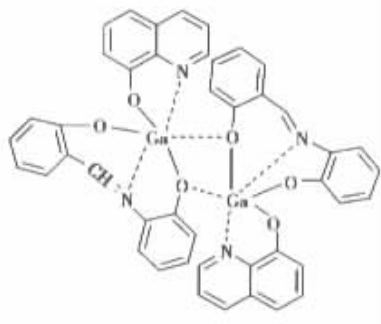


图2  $\text{Ga}_2(\text{saph})_2\text{q}_2$  分子结构式

Fig. 2 Structure of  $\text{Ga}_2(\text{saph})_2\text{q}_2$

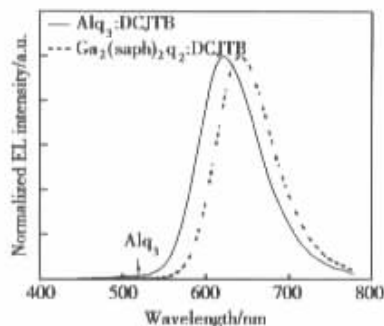


图3 掺杂浓度同为2%时器件光谱比较

Fig. 3 EL spectra of red EL devices

### 3 有机薄膜晶体管

随着对有机半导体的深入了解,近年来有机薄膜晶体管(organic thin-film transistor, OTFT)的研究工作也取得了迅速发展,并引起了人们的广泛关注.无机半导体晶体管的制备工艺复杂,而且需要高温工艺(通常大于 $400\text{C}$ ).而基于有机半导体材料的电子器件的制备方法简单,温度要求低,可以在聚合物基片上制备,从而得到重量轻、价格低廉的柔性器件.这类器件在柔性智能卡和人体安全医疗仪器等方面具有重要应用前景.另外,有机半导体材料可

以通过分子修饰来达到改变材料性能的目的,因此可以根据器件性能的要求,设计不同的材料。

虽然 OTFT 有很好的应用前景,但是还面临着很多的问题,尤其突出的是有机半导体材料的载流子迁移率小、器件的饱和电流和开关电流比以及频率特性等都是需要克服的问题。自 1986 年 Tsumura<sup>[7]</sup>等首次用聚噻吩为半导体材料制备得到 OTFT 后,OTFT 的性能得到了不断的提高。Schön<sup>[8]</sup>等使用并五苯材料得到了载流子迁移率为  $2.7\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  的晶体管。目前报道的开关电流比也超过了  $10^8$ ,而且已经制备出  $1\text{kHz}$  下能正常工作的逻辑电路。

与无机晶体管尤其是单晶硅晶体管相比,虽然有机场晶体管的性能还有很大的差距。但是,OTFT 制备简单、成本低廉、材料种类多、可修饰性强,而且特别适合于制备大面积的电子器件,并有望实现柔性器件,因此具有一些无机晶体管难以比拟的优点。

## 4 有机/聚合物太阳能电池与染料敏化纳米二氧化钛太阳能电池

有机半导体材料在太阳能电池上同样也有重要的应用。现在单晶硅高效太阳能电池的光电转换效率已达到 25%,并已进入实用化。但其工艺复杂、价格昂贵、材料要求苛刻,因而难以普及。有机半导体材料的发展,为新型太阳能电池的研制开辟了广阔的前景。

### 4.1 有机/聚合物太阳能电池

具有光伏特性的有机半导体材料可以通过吸收一定波长的光以后产生激子,激子扩散到特定的界面后离解为电子和空穴,在外电场的作用下,电子移向正极,空穴移向负极,这样,外电路中就有电流流过,即产生光电流。具有光伏特性的有机半导体材料包括小分子化合物和具有大量共轭键的聚合物两种。在有机小分子中,最常用的材料是芳香族化合物、染料和酞菁化合物。在聚合物材料中,最受人们关注的,也是研究最为广泛和深入的是聚乙烯吡啶(PVK)、聚对苯乙炔(PPV)及其可溶性衍生物 MEH-PPV、聚苯胺(Pani)及其衍生物。

有机/聚合物太阳能电池成本低、重量轻、体积小,柔韧性好,可加工成任意形状,还适宜加工成大面积平板器件,现已成为世界上的研究热点。1995

年美国加州大学 Heeger 小组采用 MEH-PPV 与  $\text{C}_{60}$  的共混物制备的单层光伏器件,其光电转换效率达 2.9%<sup>[9]</sup>。1998 年,英国剑桥大学的 Friend 小组采用在 MEH-PPV 等电子聚合物中掺杂  $\text{C}_{60}$  衍生物的方法,制备了单层光伏器件,拓宽了光电材料光谱响应范围的采光效率,并研制出入射光能量  $\geq 2.5\text{eV}$  时,光电转换效率  $>7\%$  的光伏器件<sup>[10]</sup>,展示了有机、纳米掺杂电子聚合物太阳电池在军事领域、航空航天、工业以及民用上的潜在应用前景。

### 4.2 染料敏化纳米二氧化钛太阳能电池

1991 年,Grätzel 等人<sup>[11]</sup>提出了一种新型的以染料敏化二氧化钛纳米薄膜为光阳极的光伏电池,称为 Grätzel 电池,它以羧酸联吡啶钌(II)配合物为敏化染料。这种电池的出现为光电化学电池的发展带来了革命性的创新,其光电转换效率在 AM1.5 模拟日光照射下可达 7.1%~7.9%。而且,Grätzel 电池可以在柔性导电基底上制备,扩大了该电池的应用范围。

Grätzel 电池分为液态和固态两种,液态电池使用液态电解质作为还原介质。

目前 Grätzel 电池已经进入了实用阶段。2001 年 5 月,世界上第一家 Grätzel 电池制造工厂在澳大利亚 Sustainable Technologies Australia LTD 成立,标志着 Grätzel 电池已经进入了实用阶段。目前该公司产品还是以液态电池为主,这就需要很好地解决其电池封装问题。另外 Konarka 公司也计划在 2003 年成立美国第一家染料敏化纳米二氧化钛太阳能电池制造厂,该公司将投入 350 万美元用于包括固态柔性电池在内的电池生产。还有像富士、杜邦等公司现在也正在进行固态 Grätzel 电池的研制。相信在不久的将来,Grätzel 电池将得到广泛的应用。

## 5 展望

有机发光显示技术以及有机晶体管和有机太阳能电池的发展向人们展示了一个崭新的研究领域,一个充满无限希望和机遇的领域。有机半导体材料已经开始进入传统无机材料统治的光电器件领域。有机材料所具有的优异的机械性能使得柔性光电器件成为可能,而简单的制备工艺和低廉的产品价格更使得有机光电器件具有广泛的应用前景。

著名的美国《科学》期刊将“有机光电子学”列为2000年十大科技成果之一;有机半导体材料在有机电致发光、有机光电转化、有机场效应管、太阳能电池以及信息存贮器件等领域的应用,必将促进新兴的有机半导体产业的迅速发展.正如有的专家所言<sup>[12]</sup>,光电器件的发展趋势是由“刚性”到“柔性”,21世纪将是“柔性”有机光电器件得到日益广泛应用的世纪.

### 参考文献

- [1] Tang C W, VanSlykes S A. Appl Phys Lett, 1987, 51: 913
- [2] Burroughes J H, Bradley D D C, Holmes A B, et al. Nature, 1990, 347: 539
- [3] Ma Yuguang, Tang Jianguo, Liu Shiyong, et al. Chinese Journal of Semiconductors, 1995, 16(7): 524 (in Chinese) [马於光, 唐建国, 刘式壩, 等. 半导体学报, 1995, 16(7): 524]
- [4] Huang Jinsong, Xie Zhiyuan, Yang Kaixia, et al. Chinese Journal of Semiconductors, 2000, 21: 76 (in Chinese) [黄劲松, 谢志元, 杨开霞, 等. 半导体学报, 2000, 21: 76]
- [5] Ikai M, Tokito S, Sakamoto Y, et al. Appl Phys Lett, 2001, 79: 156
- [6] Qiu Y, Gao Y D, Wei P, et al. Appl Phys Lett, 2002, 80: 2628
- [7] Tsumura A, Koezuka H, Ando T. Appl Phys Lett, 1986, 49: 1210
- [8] Schön J H, Berg S, Kloc C, et al. Science, 2000, 287: 1022
- [9] Yu G, Gao J, Hummelen J C, et al. Science, 1995, 270: 1789
- [10] Granstrom M, Petritsch K, Arias A C, et al. Nature, 1998, 395: 257
- [11] O'Regan Brain, Grätzel Michael. Nature, 1991, 353: 737
- [12] Tsutsui T, Katsuhiko F. Adv Mater, 2002, 13~14: 949

## Organic Electroluminescence Display Technology and Organic Semiconductors

Qiu Yong and Duan Lian

(Organic Optoelectronics Laboratory, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Recent progress in organic electroluminescence display technology has led to a new stage of the research of organic semiconductors. Application in electroluminescence displays, photovoltaic devices, thin film transistors, solar cells and memory units will spur the development of the organic electronic industry.

**Key words:** organic semiconductor; electroluminescence; thin film transistor; solar cell

**PACC:** 7860F; 8120S

**Article ID:** 0253-4177(2003)S0-0209-04