



国之重器出版工程  
制造强国建设

新型显示技术丛书

## OLED Display Technology

# OLED显示技术

于军胜 黄维 **编著**



中国工信出版集团

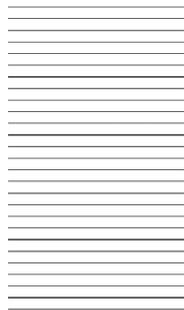


电子工业出版社  
PUBLISHING HOUSE OF ELECTRONICS INDUSTRY  
<http://www.phei.com.cn>



国之重器出版工程  
制造强国建设

-----  
新型显示技术丛书



# OLED 显示技术

-----

于军胜 黄 维 编著



电子工业出版社  
Publishing House of Electronics Industry  
北京·BEIJING

## 内 容 简 介

本书从 OLED 基本理论、OLED 基础知识、OLED 功能材料、OLED 驱动技术、OLED 显示与照明技术、OLED 封装技术、其他 OLED 相关技术、OLED 产业现状及发展趋势和 OLED 市场现状及发展趋势九大方面，深入浅出地对 OLED 基础知识和产业化相关技术进行了较为详细的阐述。

本书涉及的内容有很强的理论性和实践性，在保证有足够研究深度的同时，做到了理论结合实际。本书对从事 OLED 技术研究、相关产品开发和生产的有关工程人员及大专院校师生而言，具有较强的指导意义。同时，本书也可为广大消费者普及 OLED 技术知识，指导消费者了解、选择及正确使用 OLED 显示器及相关产品提供参考。

未经许可，不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。  
版权所有，侵权必究。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

OLED 显示技术/于军胜, 黄维编著. —北京: 电子工业出版社, 2021.1  
(新型显示技术丛书)

ISBN 978-7-121-40230-2

I. ①O… II. ①于… ②黄… III. ①电致发光—发光器件 IV. ①TN383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2020) 第 248455 号

策划编辑: 徐蔷薇

责任编辑: 赵 娜

印 刷:

装 订:

出版发行: 电子工业出版社

北京市海淀区万寿路 173 信箱 邮编: 100036

开 本: 720×1000 1/16 印张: 19 字数: 345 千字 彩插: 2

版 次: 2021 年 1 月第 1 版

印 次: 2021 年 1 月第 1 次印刷

定 价: 99.00 元

凡所购买电子工业出版社图书有缺损问题, 请向购买书店调换。若书店售缺, 请与本社发行部联系, 联系及邮购电话: (010) 88254888, 88258888。

质量投诉请发邮件至 [zltts@phei.com.cn](mailto:zltts@phei.com.cn), 盗版侵权举报请发邮件至 [dbqq@phei.com.cn](mailto:dbqq@phei.com.cn)。

本书咨询联系方式: [xuqw@phei.com.cn](mailto:xuqw@phei.com.cn)。

# 《国之重器出版工程》 编辑委员会

编辑委员会主任：苗 圩

编辑委员会副主任：刘利华 辛国斌

编辑委员会委员：

冯长辉	梁志峰	高东升	姜子琨	许科敏
陈 因	郑立新	马向晖	高云虎	金 鑫
李 巍	高延敏	何 琼	刁石京	谢少锋
闻 库	韩 夏	赵志国	谢远生	赵永红
韩占武	刘 多	尹丽波	赵 波	卢 山
徐惠彬	赵长禄	周 玉	姚 郁	张 炜
聂 宏	付梦印	季仲华		



**专家委员会委员（按姓氏笔画排列）：**

- |     |                 |
|-----|-----------------|
| 于 全 | 中国工程院院士         |
| 王 越 | 中国科学院院士、中国工程院院士 |
| 王小谟 | 中国工程院院士         |
| 王少萍 | “长江学者奖励计划”特聘教授  |
| 王建民 | 清华大学软件学院院长      |
| 王哲荣 | 中国工程院院士         |
| 尤肖虎 | “长江学者奖励计划”特聘教授  |
| 邓玉林 | 国际宇航科学院院士       |
| 邓宗全 | 中国工程院院士         |
| 甘晓华 | 中国工程院院士         |
| 叶培建 | 人民科学家、中国科学院院士   |
| 朱英富 | 中国工程院院士         |
| 朵英贤 | 中国工程院院士         |
| 邬贺铨 | 中国工程院院士         |
| 刘大响 | 中国工程院院士         |
| 刘辛军 | “长江学者奖励计划”特聘教授  |
| 刘怡昕 | 中国工程院院士         |
| 刘韵洁 | 中国工程院院士         |
| 孙逢春 | 中国工程院院士         |
| 苏东林 | 中国工程院院士         |
| 苏彦庆 | “长江学者奖励计划”特聘教授  |
| 苏哲子 | 中国工程院院士         |
| 李寿平 | 国际宇航科学院院士       |



- 李伯虎** 中国工程院院士
- 李应红** 中国科学院院士
- 李春明** 中国兵器工业集团首席专家
- 李莹辉** 国际宇航科学院院士
- 李得天** 国际宇航科学院院士
- 李新亚** 国家制造强国建设战略咨询委员会委员、  
中国机械工业联合会副会长
- 杨绍卿** 中国工程院院士
- 杨德森** 中国工程院院士
- 吴伟仁** 中国工程院院士
- 宋爱国** 国家杰出青年科学基金获得者
- 张彦** 电气电子工程师学会会士、英国工程技术  
学会会士
- 张宏科** 北京交通大学下一代互联网互联设备国家  
工程实验室主任
- 陆军** 中国工程院院士
- 陆建勋** 中国工程院院士
- 陆燕荪** 国家制造强国建设战略咨询委员会委员、  
原机械工业部副部长
- 陈谋** 国家杰出青年科学基金获得者
- 陈一坚** 中国工程院院士
- 陈懋章** 中国工程院院士
- 金东寒** 中国工程院院士
- 周立伟** 中国工程院院士



- 郑纬民 中国工程院院士  
郑建华 中国科学院院士  
屈贤明 国家制造强国建设战略咨询委员会委员、工业  
和信息化部智能制造专家咨询委员会副主任  
项昌乐 中国工程院院士  
赵沁平 中国工程院院士  
郝 跃 中国科学院院士  
柳百成 中国工程院院士  
段海滨 “长江学者奖励计划”特聘教授  
侯增广 国家杰出青年科学基金获得者  
闻雪友 中国工程院院士  
姜会林 中国工程院院士  
徐德民 中国工程院院士  
唐长红 中国工程院院士  
黄 维 中国科学院院士  
黄卫东 “长江学者奖励计划”特聘教授  
黄先祥 中国工程院院士  
康 锐 “长江学者奖励计划”特聘教授  
董景辰 工业和信息化部智能制造专家咨询委员会委员  
焦宗夏 “长江学者奖励计划”特聘教授  
谭春林 航天系统开发总师

# 新型显示技术丛书编委会

## 总 顾 问:

王小谟 中国工程院院士

## 顾 问 (按姓氏笔画排名):

任咏华 中国科学院院士

江风益 中国科学院院士

李言荣 中国工程院院士

欧阳钟灿 中国科学院院士

姜会林 中国工程院院士

黄 维 中国科学院院士

曹 镛 中国科学院院士

彭 寿 中国工程院院士

戴琼海 中国工程院院士

## 主 编:

马群刚

## 联合主编:

王保平 闫晓林 于军胜 彭俊彪 夏 军

## 委 员 (按姓氏笔画排名)

刘 斌 刘伟俭 孙晓颖 许 伟 李治福 李俊峰

杨 斌 杨柏儒 何 龙 谷至华 陆 磊 陈 宇

陈 静 陈旺桥 周国富 郑喜凤 秦 锋 袁广才

郭小军 郭汝海 曹 昆 屠 彦 彭引平





## 总序

新型显示产业是国民经济和社会发展的战略性和基础性产业，加快发展新型显示产业对促进我国产业结构调整、实施创新驱动发展战略、推动经济发展提质增效具有重要意义。新型显示产业具有投资规模大、技术进步快、辐射范围广、产业集聚度高等特点，是一个全球年产值超过千亿美元的新兴产业。为了推动我国新型显示产业链条的延伸和产业升级发展，贯彻党中央、国务院提出的“加快实施科技创新和制造强国的发展战略”，系统掌握新型显示产业技术的本质特征，深刻认识新型显示产业技术的发展趋势，具有现实和长远的战略意义。

我国领导人高度重视新型显示产业的发展。习近平总书记先后于 2007 年 6 月 19 日视察上海广电 NEC 液晶显示器有限公司的中国大陆地区第一条 G5 液晶面板生产线，2011 年 4 月 9 日视察合肥京东方光电科技有限公司（以下简称“合肥京东方”）的中国大陆地区第一条 G6 液晶面板生产线，2016 年 1 月 4 日视察重庆京东方光电有限公司的 G8.5 液晶面板生产线，2018 年 2 月 11 日视察成都中电熊猫显示科技有限公司（以下简称“成都中电熊猫”）的世界第一条 G8.6 IGZO 液晶面板生产线。在合肥京东方，习近平总书记指出：显示产业作为战略性新兴产业，代表着科技创新和产业升级的方向，决定着未来经济发展的制高点，一定要大力培育和发展。在成都中电熊猫，



习近平总书记勉励企业抢抓机遇，提高企业自主创新能力和国际竞争力，推动中国制造向中国创造转变、中国速度向中国质量转变、中国产品向中国品牌转变。

短短十多年来，在政策推动及产业链相关企业的共同努力下，我国新型显示产业取得了跨越式发展。2017年，我国大陆地区 TFT-LCD 面板出货量和出货金额双双跃居世界第一。2018年，我国大陆地区显示面板出货量稳居世界第一，营收规模居世界第二。截至 2019 年 8 月，我国已建成显示面板生产线 43 条，规划或在建显示面板生产线 17 条，全球建成或在建的 6 条 G10 以上超高世代显示面板生产线都在中国。显示面板生产线的投资总额已超过 1 万亿元人民币。2020 年，我国在全球显示面板市场的占比将超过 50%。

在我国显示面板规模稳居世界第一的当下，如何引领显示产业继续向前发展是我们面临的新课题。未来几年是我国新型显示产业进入由大到强、由并跑到领跑的关键时期，面临着产能规模大与创新能力不足、产业配套能力薄弱之间的不平衡，技术储备和前瞻技术布局不充分，资源分散与集聚发展的要求不协调等诸多问题和挑战。深刻认识新型显示技术的原理、内涵和显示产业的发展规律，利用并坚持按发展规律指导显示产业布局，关系到我们是否能够引领新型显示产业的高质量发展，是否能够推动信息产业的转型升级。为了系统呈现当代新型显示技术的发展全貌及其进程，总结和探索新型显示领域已有的和潜在的研究成果，服务我国新型显示产业的持续发展，电子工业出版社组织编写了“新型显示技术丛书”。

本丛书共 7 册，具有以下特点。

(1) 系统创新性。《主动发光显示技术》和《非主动发光显示技术》概述了等离子体显示、半导体发光二极管显示、液晶显示、投影显示等全部新型显示技术，《TFT-LCD 原理与设计（第二版）》和《OLED 显示技术》系统地介绍了目前具备大规模量产能力的 TFT-LCD 和 OLED 两大显示技术，《3D 显示技术》和《柔性显示技术》完整地介绍了最具潜力的两种新型显示形态，《触控显示技术》全面地介绍了显示终端界面实现人机交互的支撑技术。



(2) 实践应用性。本丛书基于新型显示的生产实践，将科学原理与工程应用相结合，主编和执笔者都是国内各相关技术领域的权威人士和一线专家。其中，马群刚博士、闫晓林博士、王保平教授、黄维院士都是工业和信息化部电子科学技术委员会委员。工业和信息化部电子科学技术委员会致力于电子信息产业发展的科学决策，推动建立以企业为主体，“产、学、研、用”相结合的技术创新体系，加快新技术推广应用和科研成果产业化，增强自主创新技术和产品的国际竞争力，促进我国电子信息产业由生产大国向制造强国转变。本丛书是产业专家和科研院所研究人员合作的结晶，产业导向明确、实践应用性强，有利于推进新型显示技术的自主创新与产业化应用。

(3) 能力提升性。本丛书注重新型显示行业从业人员应用意识、兴趣和能力的培养，强调知识与技术的灵活运用，重视培养和提高新型显示从业人员的实际应用能力和实践创新能力。本套丛书内容着眼于新型显示行业从业人员所需的专业知识和创新技能，使新型显示行业从业人员学而有功，学而能用，从而提升新型显示行业从业人员的能力及工作效率。

培育新型显示人才，提升从业人员对新型显示技术的认识，出版“产、学、研、用”结合的科技专著必须先行。希望本丛书的出版，能够为增强新型显示产业自主创新能力，推动我国新型显示产业迈向全球中高端价值链贡献一份力量。

中国工程院院士  
工业和信息化部电子科技委首席顾问

2019年10月30日





## 序

人类社会进入 21 世纪以来，信息技术经历了 20 年的空前发展，极大地推动了社会关系、产业结构、教育方式和家庭生活的变革。信息的获取、处理、存储和显示已经与人类知识的获取和生活质量的提升紧密相关。其中，由于人类获取的信息的 70% 以上来自视觉，故与视觉息息相关的显示技术成为信息技术中不可或缺的一环。随着电子信息产业的快速发展，作为人机交互必不可少的载体，显示器在信息显示技术的发展过程中扮演着至关重要的角色，直接关系到人们获取信息的数量、质量和时间等。显示技术的不断创新和进步带动了显示器工业的跨越式发展，经过几十年的努力，信息显示装置从简单的指示灯、七段数码显示管、阴极射线管显示器，发展到大放异彩的液晶显示器（LCD）、等离子显示器及发光二极管显示器，全球显示产业的规模越来越大，显示产品的应用领域也越来越广。

回顾显示技术及其器件的发展历程可以发现，作为早期的主流显示器，阴极射线管具备高亮度、宽视角等优良的性能，同时也具有很多缺陷，如体积大、功耗大、无法应用于移动电话、笔记本电脑等便携式设备等，目前已经逐渐被淘汰。20 世纪 80 年代进入人们视野的液晶显示器，具有体积小、薄型化、质量小、无辐射、抗干扰能力强等优势，目前在电视、掌上电脑、手机等显示器件中是绝对主流的显示屏。但是，LCD 也存在一些缺陷，如视角窄、对比度较低、响应速度慢、温度特性差、无法自发光而需要采用背光源等。等离子显示器由于器件结构需要屏障，使其只能应用于制备大尺寸屏



幕。信息时代的快速发展迫切需要新一代显示技术来解决以上显示器存在的问题。

2000 年以来，有机发光二极管（OLED），由于其具有其他显示技术不可比拟的优良性能，受到了业界的极大关注。信息科学与技术的高速发展，使人们对信息显示器件的要求越来越高，特别是高品质图像（高分辨率、高对比度、高响应速度、宽视角）及便携性（超薄、超轻、低功耗）成为未来信息显示的发展方向，OLED 恰恰满足了以上各种需求。此外，OLED 还具有材料选择范围广、发光亮度和效率高、可以实现蓝光到红光光谱区域的全彩色显示等优点。毫无疑问，OLED 能满足当前信息化时代对显示设备更高性能和更大信息容量的要求。

目前，全球 OLED 产业发展势头迅猛。其中，韩国三星、LG 公司率先在全球实现了 OLED 量产。针对 OLED 的基础研究和技术应用，我国后来者居上。2016 年，第一条在四川省成都市的第 6 代柔性 AMOLED 面板生产线开始建设，现已正式出货；随后，第二条在四川省绵阳市的第 6 代柔性 AMOLED 面板生产线也已经建成，于 2019 年 7 月实现量产出货。国显光电在河北省固安县的第 6 代 AMOLED 生产线也立项建设。这些具有国际先进水平生产线的陆续开工建设，宣布了 OLED 成为全国乃至全球电子信息行业的重点发展领域和新兴产业。

本书的作者于军胜教授和黄维院士都是长期从事 OLED 的科研人员，能保证本书的质量。本书从 OLED 基本理论、OLED 基础知识、OLED 功能材料、OLED 驱动技术、OLED 显示与照明技术、OLED 封装技术、OLED 产业现状及发展趋势、OLED 市场现状及发展趋势等方面，深入浅出地进行了详细的阐述。对从事 OLED 技术研究、相关产品开发和生产的有关工程人员及大专院校师生来说，本书大有裨益。

中国工程院院士、四川大学校长

2020 年 2 月



## 前言

随着信息科学技术的飞速发展，大数据、互联网+、智能制造等多种信息获取和应用技术的不断涌现，极大地推动了以工业 4.0 为标志的人类工业革命的飞速发展。其中，作为人机界面交互纽带的显示屏及其系统，在为人及时提供适时信息、提高生活质量、增强用户体验等方面具有举足轻重的作用。在过去的几十年里，显示技术已经从最初的信号指示灯到七段数码显示管，由阴极射线管（Cathode Ray Tube，CRT）显示器发展到如今的大尺寸发光二极管（Light-Emitting Diode，LED）。与此同时，超薄、曲面、柔性也逐渐成为显示技术的发展方向。为满足信息显示质量和终端用户体验，利用有机半导体发光的有机发光二极管（Organic LED，OLED）成为极具竞争力的新一代显示技术。OLED 显示具有自发光、视角广、响应快、体积小、质量小、可弯曲、柔性化等优点，是人类显示技术领域的重大突破，提升了人类的视觉享受和临场体验。

当前，全球 OLED 技术和产业发展迅猛，韩国三星和 LG 公司率先在全球实现了量产。针对 OLED 的基础研究和技术应用，我国出台了一系列政策，彰显了 OLED 是最具发展前景的下一代显示技术。随着京东方、和辉光电、华星光电、维信诺、信利国际等柔性 OLED 陆续实现量产，OLED 已成为全球电子信息行业的重点发展领域和新兴产业。



为适应当前信息显示产业的新形势，本书从 OLED 显示的基本理论、基础知识、功能材料、驱动技术、显示与照明技术、封装技术、产业现状及发展趋势、市场现状及发展趋势等方面，深入浅出地进行了详细的阐述。对从事 OLED 技术研究、相关产品研发的工程人员和科研人员来说，本书是一本具有重要参考价值的书籍。本书主要总结了截止到 2019 年前后的 OLED 发展状况，疏漏之处，请多指正。

本书的编著者是电子科技大学于军胜教授和中国科学院院士、西北工业大学常务副校长黄维教授，同时，感谢王子君、张晓华、张大勇、侯思辉、杨根杰、吴梦鸽等的大力协助。

黄维

2020 年 2 月



# 目 录

<b>第 1 章 绪论</b> .....	001
<b>第 2 章 OLED 基本理论</b> .....	009
2.1 有机半导体能级.....	009
2.1.1 $\delta$ 键.....	010
2.1.2 $\pi$ 键.....	010
2.1.3 未成键的电子 (n 电子) .....	011
2.1.4 配位共价键.....	011
2.1.5 反键轨道 .....	011
2.2 有机半导体材料的基态与激发态 .....	012
2.2.1 基态 .....	012
2.2.2 激发态的多重态 .....	013
2.2.3 电子能级和电子跃迁 .....	014
2.3 荧光辐射与磷光辐射 .....	016
2.4 激基复合物与激基缔合物 .....	019
2.5 激发态能量转移机理 .....	027
本章参考文献 .....	031
<b>第 3 章 OLED 基础知识</b> .....	033
3.1 OLED 的分类.....	033
3.1.1 小分子发光材料.....	033
3.1.2 聚合物发光材料.....	036
3.1.3 其他材料 .....	037
3.2 OLED 的结构.....	038
3.2.1 单层器件结构.....	039



3.2.2	双层器件结构	039
3.2.3	三层及多层器件结构	040
3.2.4	叠层串式器件结构	041
3.3	OLED 的工作原理	041
3.3.1	载流子注入	042
3.3.2	载流子迁移	043
3.3.3	载流子的复合及激子的形成	043
3.3.4	激子的扩散和迁移	044
3.3.5	激子的辐射跃迁发光	045
3.4	OLED 的制备工艺	045
3.4.1	有机小分子 OLED 的制备	046
3.4.2	聚合物 OLED 的制备	048
3.4.3	封装	050
3.5	OLED 的性能参数	051
3.5.1	发光光谱与色坐标	051
3.5.2	发光亮度	052
3.5.3	阈值电压	052
3.5.4	器件寿命	052
3.5.5	发光效率	053
3.6	OLED 光源质量的评判	055
	本章参考文献	056
<b>第 4 章</b>	<b>OLED 功能材料</b>	<b>058</b>
4.1	衬底材料（柔性衬底）	058
4.1.1	聚合物衬底材料	060
4.1.2	金属衬底材料	060
4.1.3	超薄玻璃及纸衬底材料	061
4.2	电极材料	061
4.2.1	阳极材料	061
4.2.2	阴极材料	062
4.3	载流子传输材料	063
4.3.1	空穴注入材料	063



4.3.2	空穴传输材料	065
4.3.3	电子注入材料	075
4.3.4	电子传输材料	076
4.4	发光材料	079
4.4.1	主体材料	080
4.4.2	荧光材料	087
4.4.3	磷光材料	091
4.4.4	热激发延迟荧光材料	098
	本章参考文献	101
<b>第 5 章</b>	<b>OLED 驱动技术</b>	<b>110</b>
5.1	TFT 技术	110
5.1.1	非晶硅 TFT 技术	111
5.1.2	低温多晶硅 TFT 技术	112
5.1.3	氧化物 TFT 技术	118
5.1.4	有机 TFT 技术	120
5.2	OLED 驱动原理与分类	121
5.2.1	OLED 扫描方式	121
5.2.2	OLED 驱动方式	122
5.3	PMOLED 驱动技术	124
5.3.1	PMOLED 驱动原理	124
5.3.2	PMOLED 驱动电路	125
5.3.3	PMOLED 驱动时序	127
5.3.4	PMOLED 预充电技术	128
5.4	AMOLED 驱动技术	129
5.4.1	AMOLED 驱动原理	129
5.4.2	AMOLED 像素驱动电路	131
5.4.3	AMOLED 栅极驱动电路	132
5.4.4	AMOLED 源极驱动电路	133
5.5	AMOLED 驱动补偿技术	134
5.5.1	AMOLED 驱动补偿的原因分析	134
5.5.2	AMOLED 驱动补偿方法	138



本章参考文献 .....	144
<b>第 6 章 OLED 显示与照明技术 .....</b>	<b>145</b>
6.1 OLED 显示技术 .....	145
6.1.1 OLED 显示技术发展现状 .....	145
6.1.2 OLED 发展特点 .....	147
6.1.3 未来研究发展方向 .....	148
6.2 OLED 显示分析 .....	149
6.2.1 OLED 显示优缺点 .....	149
6.2.2 小分子 OLED 与聚合物 OLED .....	149
6.2.3 OLED 显示与 TFT-LCD 显示比较 .....	151
6.2.4 OLED 显示与 LED 显示比较 .....	152
6.2.5 OLED 显示与 FED 显示比较 .....	154
6.3 OLED 彩色化 .....	156
6.3.1 红蓝绿像素并置法 .....	156
6.3.2 色转换法 .....	158
6.3.3 彩色滤光薄膜法 .....	159
6.3.4 微共振腔调色法 .....	160
6.4 OLED 照明 .....	162
6.4.1 OLED 照明技术 .....	163
6.4.2 照明特性描述 .....	165
6.4.3 白光 OLED 的实现 .....	169
本章参考文献 .....	182
<b>第 7 章 OLED 封装技术 .....</b>	<b>184</b>
7.1 盖板封装技术 .....	185
7.2 薄膜封装技术 .....	186
7.2.1 无机薄膜封装 .....	186
7.2.2 有机薄膜封装 .....	188
7.2.3 有机 / 无机薄膜封装 .....	188
7.2.4 柔性 OLED 薄膜封装 .....	191
7.3 钢封接技术 .....	193
7.4 熔块熔接技术 .....	196
本章参考文献 .....	198



<b>第 8 章 其他 OLED 相关技术</b> .....	200
8.1 柔性 OLED .....	200
8.1.1 柔性 OLED 的发展历程 .....	200
8.1.2 柔性 OLED 的基本结构 .....	202
8.1.3 FOLED 的特性及存在的问题 .....	204
8.2 透明 OLED .....	205
8.2.1 透明 OLED 的发展历程 .....	205
8.2.2 TOLED 的基本结构及其发展 .....	208
8.2.3 TOLED 的特性及存在的问题 .....	211
8.3 颜色可调 OLED .....	212
8.3.1 颜色可调 OLED 基本原理及其表征参数 .....	212
8.3.2 颜色可调 OLED 发展历程 .....	213
8.3.3 电场调控变色 OLED .....	216
8.3.4 颜色可调 OLED 的应用 .....	219
8.4 发光-光伏多功能器件 .....	219
8.4.1 一体化器件的发展历程 .....	219
8.4.2 工作机理 .....	222
8.4.3 多功能一体化器件存在的问题 .....	224
8.5 钙钛矿发光技术 .....	224
8.5.1 钙钛矿结构及制备方法 .....	224
8.5.2 钙钛矿的光吸收、发射性质及形貌调控 .....	226
8.5.3 发光器件 .....	227
本章参考文献 .....	229
<b>第 9 章 OLED 产业现状及发展趋势</b> .....	234
9.1 全球 OLED 产业发展状况 .....	234
9.2 OLED 产业关键材料与设备发展状况 .....	237
9.2.1 国外 OLED 关键材料与设备发展状况 .....	237
9.2.2 国内 OLED 关键材料与设备发展状况 .....	245
9.3 全球 OLED 产业发展趋势 .....	247
9.3.1 全球 OLED 产业前景分析 .....	247
9.3.2 全球 OLED 产业的产品发展趋势 .....	248



9.3.3 全球 OLED 产业的技术发展趋势·····	250
本章参考文献·····	252
<b>第 10 章 OLED 市场现状及发展趋势·····</b>	<b>254</b>
10.1 OLED 应用领域·····	254
10.2 OLED 显示市场现状及发展趋势·····	256
10.2.1 OLED 显示市场的历史·····	257
10.2.2 AMOLED 市场需求的现状及趋势·····	259
10.2.3 AMOLED 价格变化趋势·····	265
10.3 OLED 照明市场现状及发展趋势·····	266
10.3.1 产业发展与现状·····	268
10.3.2 OLED 照明亟待解决的问题·····	275
10.3.3 OLED 照明展望·····	279
本章参考文献·····	281



## 第1章

# 绪论

随着人类社会发展的脚步即将迈入 21 世纪 30 年代，信息技术的空前发展推动了社会关系、产业结构、教育方式和家庭生活的变革。信息的捕捉、处理、存储和显示已经与人类知识的获取和生活质量的提高紧密相关。由于人类获取信息的 70% 以上都来自视觉，所以与视觉息息相关的显示技术成为信息技术中不可或缺的一环。随着电子信息产业的快速发展，信息显示的硬件设备——显示器作为人机交互必不可少的载体，在信息显示技术的发展过程中扮演着至关重要的角色，直接关系到人类获取信息的数量多寡、质量高低和时间长短等。显示技术的不断创新和进步带动了显示器工业的跨越式发展。经过几十年的努力，信息显示装置从简单的指示灯、七段数字译码器，经历传统的黑白、彩色、超平、纯平阴极射线管（Cathode Ray Tube, CRT）显示器，发展到大放异彩的液晶（Liquid Crystal Display, LCD）和等离子（Plasma Display Panel, PDP）及发光二极管（Light-Emitting Diode, LED）显示器，全球显示产业的规模越来越大，显示产品的应用领域也越来越广。2000 年以来，被称为第三代显示技术的有机发光二极管（Organic LED, OLED）显示技术，由于其具有其他显示技术不可比拟的优良性能，受到了业界的极大关注。信息科学与技术的高速发展，特别是高品质图像（高分辨率、高对比度、高响应度、宽视角）及便携性（超薄、超轻、低功耗）成为未来信息显示的发展方向，人们对信息显示器件的要求越来越高，而 OLED 恰恰能满足这些需求。

回顾显示技术及其器件的发展历程，作为早期的主流显示器，CRT 具备高亮度、宽视角等优良的显示性能，同时也面临着难以克服的问题，如体积大、功耗大、屏闪烁等，并且无法应用于移动电话、笔记本电脑等便携式设



备。20 世纪 80 年代进入人们视野的 LCD 显示器，具有薄型化、质量小、无辐射、抗干扰能力强等优势，目前在电视、掌上电脑、手机等显示器件中是绝对主流的显示技术。但是，LCD 依然存在一些缺陷，如响应速度慢、温度特性差、视角窄、对比度较低、无法自发光而需要采用背光源等。近年来，薄膜晶体管驱动的 LCD（Thin Film Transistor LCD，TFT-LCD）在尺寸、视角和分辨率上均取得了突破性进展，已经成为显示领域的主流器件。在 LCD 发展的初期，与其竞争的显示器是 PDP 显示器，并且占据了一定的市场份额。尽管有 MgO 作为介电层的保护，但等离子体对荧光粉长时间持续性轰击，仍会使得荧光粉发光能力衰减，并且在屏幕上残留之前显示图案的“灼烧”浅像；同时，PDP 上某一特定像素获得高亮度需要由驱动电路提供高的瞬时电压，这对集成电路也是致命的损伤。此外，PDP 器件必须采用障壁结构，因此它只适用于大尺寸显示器。由于全球显示产业的布局、大尺寸 TFT-LCD 的兴起和产业链的断裂，PDP 显示器件已经退出了显示技术的历史舞台。

另一方面，发光机理迥异的电致发光（Electroluminescence，EL），利用发光材料在电场作用下而产生光，是一个将电能直接转化为光能的发光过程。用于制备 EL 器件的材料，无机化合物半导体材料研究较多且率先达到应用水平。PN 结无机半导体电致发光的 LED 实现了红光到黄光的发射，发光效率超过白炽灯，同时，具备驱动电压低、使用寿命长、效率高、稳定性强等诸多优点，在近二十多年中得到了广泛应用。但也存在各个发光点的发光颜色不易调节、大面积显示的散热等问题，限制了其进一步发展。与无机 LED 相对应，基于有机半导体功能材料的 OLED，作为新一代显示技术应运而生，从信息显示到固态照明器件，伴随着广阔的应用前景和技术上的突飞猛进，OLED 已经逐渐迈入产业化进程。

与其他显示技术相比，OLED 显示技术具备诸多优势，如材料选择范围广、发光亮度和效率高、可以实现蓝光到红光光谱区域的全彩色显示、视角宽、响应速度快、驱动电压低、制作过程相对简单因而成本较低等，最具特色的是可实现柔性显示。OLED 能够满足当今信息化时代对显示设备更高性能和更大信息容量的要求；可用于室内和户外普通照明，以及作为壁纸用于室内装饰照明；可制成光电耦合器件，作为集成电路上芯片与芯片间的单片光源，用于光通信；可制成可折叠的“电子报纸”；可用于全彩色超薄大屏电视，也可用于手机、笔记本电脑等小巧的便携式移动设备；其全固态结构可用于航天领域的数字图像处理设备的显示；等等。如图 1-1 所示，展示了



OLED 显示技术的多样化用途及其产品。早期 OLED 产品存在稳定性差、容易烧屏等缺陷,但通过提高材料稳定性、改善器件结构、改良封装技术等措施, OLED 寿命和显示性能已经达到实用化要求。近几年来, OLED 显示实用化进程取得了突破性进展,使人们对其大规模产业化发展倍添信心。在发光效率方面, OLED 显示已经超过 PDP 和 TFT-LCD 的显示水平;在器件全彩色显示方面,开发出了三基色法、白光加滤光膜法、蓝光能量转换法等多种技术方案,多家公司已推出全彩色 OLED 显示器的原型机甚至成熟的产品。在发光亮度方面, OLED 已经超过  $100\,000\text{ cd/m}^2$ 。OLED 显示产业经过十多年的探索创新,已经堪比 LED 数十年的发展历程,产业化势头异常迅猛。



图 1-1 OLED 显示技术的多样化用途及其产品

20 世纪 60 年代,有机 EL 现象的发现及相关研究就已经开始了。1963 年,美国 New York 大学的 Pope 团队首先发现有机材料单晶蒽的 EL 现象,当时的单晶蒽厚度达到  $20\ \mu\text{m}$ ,驱动电压更高达  $400\text{ V}$ ,因而未引起人们的关注。1982 年, Vincett 等制备了  $0.6\ \mu\text{m}$  的蒽薄膜,并将驱动电压降到  $30\text{ V}$  以下,但器件的量子效率仍然很低,不到  $1\%$ 。1987 年, Kodak 公司的 C.W.Tang 等报道了基于高荧光效率、电子传输性能良好的 8-羟基喹啉铝和空穴传输性能良好的芳香族二胺两种有机半导体材料,并通过真空热蒸镀的方式制备了器件结构为三明治型的 OLED。这种高亮度、高量子效率的器件引起了科研



人员的关注和产业界的极大兴趣，促使有机 EL 材料的研究开发进入一个崭新的时代。1990 年，英国学者 Friend 教授等报道了低电压下高分子聚合物材料的 EL 现象，开启了基于聚合物材料的显示技术新领域。1992 年，诺贝尔化学奖得主 Heeger 等人率先发明了基于塑料衬底的柔性器件，展现出了 OLED 显示器独一无二的魅力。1997 年，美国学者 Forrest 教授等发现磷光 EL 现象，三线态激子的有效利用将 OLED 内量子效率从荧光材料 25% 的极限提高到 100%。1998 年，日本学者 Kido 教授等实现了白光 EL，使 OLED 可用于普通的白光照明。1998 年，Hebner 等发明了喷墨打印法制备 OLED 技术，将 OLED 从科学研究的小批量制备逐渐引领到商业化大规模生产中。目前，基于红、绿、蓝三基色磷光染料的 OLED 外量子效率均超过 20%，磷光 OLED 全彩色信息显示和白光照明技术已经实现。2012 年，Adachi 等更是报道了继常规荧光和磷光发光材料之后的第三代发光材料——热激活延迟荧光材料，其分子结构通常为供体-受体或供体-受体-供体，打破了荧光材料只能利用单线态激子发光的束缚。2017 年，Dan Credgington、Manfred Bochmann 和 Mikko Linnolahti 共同报道了一种新型的基于碳烯-金属-酰胺的发光分子，其分子结构为线性供体-桥-受体。由于单重-三重态能隙接近零，且其单重-三重态简并点保持了振子强度，该种分子的延迟荧光寿命在室温下仅为 350 ns，远远低于热激活延迟荧光材料的寿命（大于 5  $\mu\text{s}$ ）。基于该种发光材料的湿法制备的 OLED 的内量子效率接近 100%。目前，我国的多所高校和研究所也开展了相关的学术研究工作，清华大学、华南理工大学、吉林大学、电子科技大学、武汉大学、北京大学、北京交通大学、香港大学、香港科技大学、南京工业大学、南京邮电大学、太原理工大学、中科院长春应化所、中科院化学所等结合各自所长，各有侧重地取得了一大批有标志性的研究成果，培养了一大批研发和技术人才，为我国在 OLED 显示技术领域与世界发达国家尤其是日本、韩国等同台竞技打下了坚实的基础。

OLED 在国际著名公司的受重视程度以及产品化进程与高校、研究所的科学研究几乎并驾齐驱。1997 年，OLED 作为显示器件领域中的新面孔，已经实现商业化。Kodak、Sanyo、PHILIPS、Epson、SAMSUNG、HP、Dupont、CDT、SONY、Pioneer、TDK 等公司均致力于 OLED 显示器相关的材料、元件、设备等的研发和制造。日本 Pioneer 公司推出了世界第一个商品化的 OLED 显示产品——汽车音响显示屏。1998 年，Idemitsu Kosan 和 NEC 都推出分辨率为 320 像素×240 像素的彩色有源矩阵驱动 OLED（Active Matrix

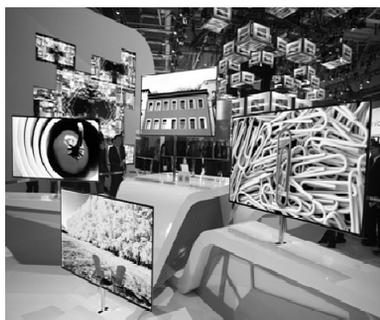


OLED, AMOLED) 显示器。2001 年, CDT、Epson、TDK 三家公司联合研制出 13.2 英寸的 P-TFT 驱动的彩色 OLED 显示屏; 同年, SONY 公司展示了 13 英寸全彩色 OLED 显示屏, SAMSUNG 研制出 15.1 英寸的全彩色有源矩阵驱动的 OLED 原型机, LG 开发出 OLED 显示屏用于 1.8 英寸和 1.9 英寸的折叠式手机。2002 年, Kodak 和 Sanyo 组建的 SK Display 公司生产出 15 英寸 OLED 显示屏, 其性能可媲美 TFT-LCD 电视。2003 年, 中国台湾 IDTECH 展出了 20 英寸全彩色 OLED 显示器, 其分辨率提高到 1280 像素 $\times$ 768 像素。2004 年, Epson 展出通过喷墨打印实现的 40 英寸全彩色 OLED 显示器, 将 OLED 显示技术首次引入大尺寸屏幕领域。另外, 其显示屏厚度为 2.1 mm, 展示出 OLED 的超薄特性, 寿命为 1000~2000 h, 距离 OLED 屏电视寿命基本要求的 100 000 h 尚有一定距离。2005 年, SAMSUNG 和 LG 联合开发的 40 英寸 OLED 原型机, 分辨率进一步提高到 1920 像素 $\times$ 1200 像素, 对比度为 5000:1, 亮度达到 1000 cd/m<sup>2</sup>。同年, 美国 CNN (有线电视新闻网) 将 OLED 与 Internet、Cell Phone、PC 等列为近 25 年最有影响的创新技术之一, OLED 位居 17 位。2006 年, OLED 又被市场研究公司 Gartner 列为十大战略技术的第三名。

2007 年, SONY 开始上市全球首款厚度仅 3 mm 的 11 英寸 AMOLED 电视, 开启了“OLED 元年”; 同年, 美国 GE 公司成功研发出 OLED 光源, 将 OLED 固态照明设备的产业化提上日程, 该项目得到了美国能源部的支持。从 2009 年开始, 全球 AMOLED 的产业规模已超过了被动矩阵有机电致发光显示器 (Passive Matrix OLED, PMOLED), 成为 OLED 市场增长的主要动力。随着 SONY 和 LG 分别推出 11 英寸、15 英寸 AMOLED 电视, 日本、韩国、中国台湾等地的厂商在 OLED 市场的竞争实力越来越强。此外, 奇晶、TMD、友达等厂商, 也都加快了 AMOLED 技术开发脚步。2011 年, 尽管 SAMSUNG 仍然是 AMOLED 面板最大的供应商, 但市场份额已经下降至 70% 左右。2012 年中期, SAMSUNG 推出采用 LTPS TFT 技术的 55 英寸 AMOLED, 厚度仅为 1.6 mm, 色域为 124%, 响应时间不到 0.01 ms (比 TFT-LCD 快 2 个数量级), 对比度达到 150 000:1, 亮度为 150 cd/m<sup>2</sup>, 白光的最高亮度为 600 cd/m<sup>2</sup>。2013 年 1 月, LG 电子在 CES 上全球首次发布 65 英寸 4K OLED 电视和 77 英寸 4K OLED 电视, 这表明全球进入了大尺寸 OLED 时代。其中, 77 英寸曲面 4K 超高清 OLED 电视融合了 LGD 的专利 WRGB 四色技术和 Ultra HD 4K 超高清屏幕分辨率 (3840 像素 $\times$ 2160 像



素)。同年 9 月 13 日, LG 电子在北京召开电视新品发布会, 推出中国第一款 55 英寸曲面 OLED 电视机——LG55EA9800-CA, 这标志着 OLED 电视时代正式来临。同期, SAMSUNG 在中国也推出了 55 英寸曲面 OLED 电视, 并与 LG 电子同期发布 65 英寸 4K OLED 电视和 77 英寸 4K OLED 电视。OLED 电视的代表性产品如图 1-2 所示。尽管 SAMSUNG、LG 两者之间的竞争拉低了 OLED 电视的价格, 但售价仍高达数万元人民币, 相比而言, 同尺寸的 55 英寸 SAMSUNG、LG 的 4K LCD 产品尚不足 1 万元。因此, OLED 电视至今还只是少数高端用户或“发烧”级用户使用的产品。



(a) SAMSUNG 55 英寸曲面 OLED 电视



(b) LG 77 英寸 4K 曲面 OLED 电视

图 1-2 OLED 电视的代表性产品

同时, 基于 OLED 的固体照明技术被誉为继白炽灯、荧光灯、LED 灯后世界照明产业的第四次技术革命, 其发展前景被业界广泛看好。除 OLED 照明领域的引领者 OSRAM 外, 全球各大公司在 2012 年已加快布局步伐, 其中 LG 化学正式涉足 OLED 照明领域, 并建设第 2 代 OLED 照明面板生产线, 住友化学和日本精机分别推出 OLED 照明面板, 中国台湾隆达也首次推出 OLED 照明模块, 日本 Toshiba 合并了东芝照明技术和哈里盛东芝照明, 并将 OLED 照明定位为新公司的支柱业务之一, PHILIPS 和巴斯夫通过战略合作共同开发照明用 OLED 透明面板。2012 年, Toshiba 开发出了面积为  $8\text{ cm} \times 7\text{ cm}$  的较大面积 OLED 照明面板, 发光效率高达  $91\text{ lm/W}$ 。较大面积 (大于  $25\text{ cm}^2$ ) OLED 照明面板的发光效率取得的显著进展, 使其具备了与 LED 照明竞争的实力。此外, Motorola、Novaled、GE、OLED-T、CDT 等公司也都在从事 OLED 光源的研发和生产。可以预测, OLED 照明器件在成本和寿命方面取得重大的突破后, 必将加快其市场化的步伐。部分企业开发的 OLED 照明器件及灯具如图 1-3 所示, 可以看出, 除包含传统室内照明用的吊灯、



墙灯、落地灯、台灯外，还包括柔性 OLED 照明器件、透明 OLED 照明器件和 OLED 照明装饰器件等。

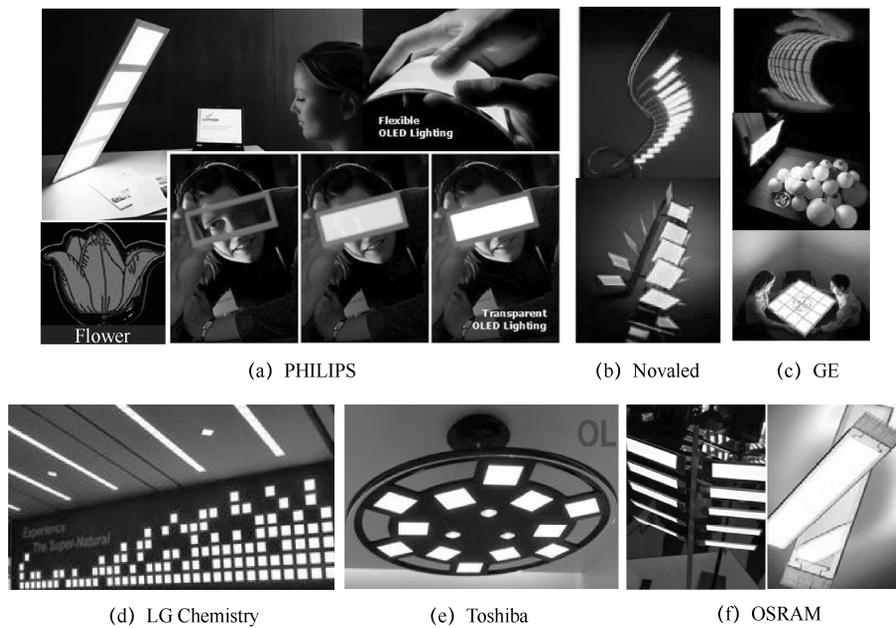


图 1-3 部分企业开发的 OLED 照明器件及灯具

在我国，从事 AMOLED 产业化的公司主要有京东方、华星光电、和辉光电、信利国际、天马、维信诺、友达光电、奇晶光电等。2006 年，奇晶光电发布了由全球最大 LTPS TFT 基板试制的 25 英寸 AMOLED 面板。同期，友达光电全球首次将全彩 AMOLED 面板用在 BenQ-Siemens S88 手机主屏。2010 年—2012 年几年的时间里，维信诺先后开发成功 2.8 英寸、3.5 英寸、7.6 英寸和 12 英寸 AMOLED 样品。2012 年 9 月，京东方成功研发出了 17 英寸 AMOLED 显示屏。2013 年 8 月，华星光电成功开发出中国大陆最大尺寸的全高清 31 英寸电视用 AMOLED 显示面板。2013 年 11 月 27 日，TCL 集团子公司华星光电宣布，投资 244 亿元建立二期第 8.5 代 TFT-LCD（含氧化物半导体及 AMOLED）生产建设项目，并于 2015 年 5 月投产。国内第一大面板企业京东方宣布其在内蒙古鄂尔多斯市的第 5.5 代 OLED 面板试生产线正式运行，并可少量出货 OLED 小尺寸面板；2016 年，第一条在四川省成都市的柔性第 6 代 OLED 面板生产线开始建设，并已经正式出货；随后，第二条在四川省绵阳市的柔性第 6 代 OLED 面板生产线也已经建成。国显光电



## OLED 显示技术

在河北省固安县的第 6 代 OLED 生产线也立项建设。目前，京东方、华星光电、信利国际、天马等国内著名显示企业都开始着手布局 OLED 显示技术，并陆续有国际先进的生产线开工建设。OLED 显示技术在我国出现了蓬勃发展的产业化势头，在新一代显示领域具有巨大的竞争优势。

OLED 的研发和产业化在高速发展的同时，也暴露出一些长期存在、亟待解决的瓶颈性问题，如 OLED 寿命、色稳定性问题，其中，白光 OLED 的色稳定性同样取决于不同发光颜色有机半导体材料寿命的一致性。针对以上两点，除了设计并合成高效率和高稳定性兼顾的有机发光材料，同时还要开发高水氧阻隔能力的封装材料和切实可行的封装方法。随着量产技术的进步和工艺方面的改进，OLED 相关的显示技术和照明技术正向大规模产业化和应用领域迈进，将带给人们前所未有的视觉享受。



## OLED 基本理论

有机发光二极管（OLED）近年来发展迅速，其在生活中的应用越来越普遍，作为显示屏在手机、媒体播放器及电视等产品中尤为显著。由于大量的科研积累，OLED 的理论研究也逐渐形成一门新的知识体系，在这一新兴领域的研究中，有机半导体材料作为研究基础，受到研究者的重视。基于此，本章简要介绍与 OLED 相关的有机半导体学的部分基本理论，主要包括有机半导体能级、有机半导体材料的基态与激发态、荧光辐射与磷光辐射、激基复合物与激基缔合物、激发态能量转移机理五个方面的内容。

### 2.1 有机半导体能级

众所周知，半导体材料的种类繁多，从单质到化合物，从无机物到有机物，都可以作为半导体材料。从 1948 年英国的埃利和苏联的伏尔坦扬分别同时发现酞菁铜类有机染料具有半导体性质开始，人类对有机半导体进行的研究和认知越来越系统化、专业化。

无机半导体材料由于原子的排列具有周期性及长程有序性的特点，晶格中原子间存在着强共价键或强离子键，因此，可通过密堆积结构中原子轨道重叠时的强交换作用形成导带和价带，外层电子可以在整个晶体中自由运动，因而很容易发生电荷传输。然而，有机材料分子不存在长程有序性，分子间的结合主要是由分子间的范德华力形成的，键能相当弱，同时分子轨道重叠和分子间电荷交换也比较弱，这种结构使得电荷在有机半导体材料中的传输相比在无机半导体中要复杂得多。所以，在研究有机半导体材料的电致发光时，不仅要考虑材料的发光特性，还要考虑材料的电荷传输特性，而电荷在分子间的传输主要通过分子间的相互作用实现。为了便于研究，有机半



导体能级结构可以借用无机半导体成熟的能带理论来描述。

有机半导体的能级结构是每个分子由多个原子能级相近的原子轨道线性组合得到的。原子轨道线性组合形成分子轨道时，轨道数目不变，但能级发生变化，即两个能级相近的原子轨道组合成分子轨道时，总要产生一个能级低于原子轨道的成键轨道 ( $\pi$ ) 和一个能级高于原子轨道的反键轨道 ( $\pi^*$ )，多个成键轨道或反键轨道之间简并、交叠，从而形成了一系列扩展的电子状态，即能带。在分子轨道理论中，一般称最高的占有电子的  $\pi$  键成键轨道为最高占有分子轨道 (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)，最低的未占有电子的  $\pi^*$  键反键轨道为最低未占有分子轨道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)。电子从 LUMO 能级跃迁到 HOMO 能级产生光。成键轨道与反键轨道分别类似于晶态固体的价带 (Valence Band, VB) 与导带 (Conductive Band, CB)，其中，在能带理论中经常用到的价带顶与导带底则分别相当于 HOMO 和 LUMO。

有机半导体材料的分子之间的相互作用，主要包括以下几个方面。

### 2.1.1 $\delta$ 键

沿原子核间连线方向由于电子云重叠而形成的化学键称为  $\delta$  键，每一个键可以容纳两个电子。 $\delta$  键可以分为共价键和配位键两种，共价键的两个电子分别来自两个原子，配位键的两个电子来自同一个原子而后由两个原子共享。 $\delta$  键的电子云多集中在两个原子之间，原子间结合较牢。因此，要使这类电子激发到空的反键轨道上，就需要有相当大的能量。分子  $\delta$  键的电子跃迁发生于真空紫外区 (波长  $\lambda < 200 \text{ nm}$ )。由于有机发光器件中常用的是发射光谱在可见光区的材料，所以该跃迁对该类器件意义不大。

### 2.1.2 $\pi$ 键

当两个原子的 P 轨道从垂直于成键原子的核间连线的方向接近时，发生电子云重叠而形成的共价键称为  $\pi$  键。 $\delta$  键的电子被紧紧地定域于成键的两个原子之间， $\pi$  键的电子则相反，它可以在分子中自由移动，且常常分布于多个原子之间。若分子为共轭的  $\pi$  键体系，则  $\pi$  电子分布于组成分子的各个原子上，这种  $\pi$  电子称为离域  $\pi$  电子， $\pi$  轨道称为离域  $\pi$  轨道。由于  $\pi$  电子的电子云不集中在成键的两个原子之间，所以它们的键结合远不如  $\delta$  键牢固，对应的键能也远不如  $\delta$  键。因此，其吸收光谱出现在比  $\delta$  键所产生的波长更长的光波



区。单个 $\pi$ 键电子跃迁产生的光谱位于紫外光区或近紫外光区。对有共轭 $\pi$ 键的分子，视共轭度大小而定，共轭度小者其 $\pi$ 电子跃迁所产生的光谱位于紫外光区，共轭度大者位于可见光区或近红外光区。

### 2.1.3 未成键的电子 (n 电子)

在元素周期表中，有些元素的原子，其外层电子数多于4(如N、O、S)，它们在化合物中往往有未参与成键的价电子，称为n电子。n电子的能量比 $\delta$ 电子和 $\pi$ 电子的都高。

### 2.1.4 配位共价键

一般而言，分子中的n电子对不参与成键，但当它们遇到合适的接收体时，其电子可能转入接收体的空轨道上而形成配位共价键。共价键是否形成，对解释具有n电子的荧光体的吸收光谱、发射光谱和荧光光谱强度的变化很重要。

### 2.1.5 反键轨道

在构成物质的分子中，除组成分子化学键的那些能量低的分子轨道外，每个分子还具有一系列能量较高的分子轨道。在一般的情况下，能量较高的轨道是空的，如果提供足够的能量，则能量较低电子可能被激发到能量较高的那些空的轨道上去，这些能量较高的轨道称为反键轨道。 $\delta$ 键和 $\pi$ 键都有自己的反键轨道。有机物半导体材料分子中的价电子排列在能量不同的轨道上，这些轨道能量高低顺序为： $\delta$ 轨道  $<$   $\pi$ 轨道  $<$  n轨道  $<$   $\pi^*$ 轨道  $<$   $\delta^*$ 轨道。有机半导体的分子能级图如图2-1所示。

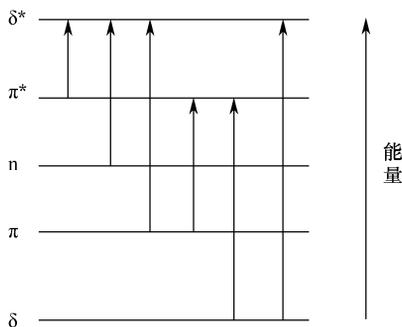


图 2-1 有机半导体的分子能级图



在处理有机半导体发光器件中电荷的输运及发光等问题时，常常要借鉴一些理论模型来处理问题，常用的有机分子轨道理论，作为一级近似也常常用无机半导体的能带理论来处理这类问题。

### (1) 分子轨道理论

分子轨道理论的核心是：在分子中，任何电子的运动均可看成是在分子内所有原子核和其余电子所构成的势场中运动，用于描述分子中单个电子运动状态的波函数称为分子轨道。分子轨道可以表示为原子轨道的线性组合，对应于每个分子轨道上相应的能量。在分子轨道理论中，电子从 LUMO 能级跃迁到 HOMO 能级产生发光现象，电荷输运是靠载流子在不同分子的 HOMO 或 LUMO 能级之间的跳跃（Hopping）完成的。

### (2) 能带理论

有机半导体材料的分子结构和无机半导体材料相比有很大的差别，如不具有长程有序性。基于能带理论的无机半导体物理经过几十年的发展已经相当成熟，而有机半导体及其发光研究还没有建立一套独立的比较完整的理论。但考虑到有机发光材料也具有光吸收边及电导率  $\sigma \sim 1/T$  的关系，表明存在带隙，可用近似的能带理论描述。另外，光致发光（Photoluminescence, PL）谱较宽表明禁带中有许多缺陷能级。迁移率低表明允许带窄，能带曲率比较小，有效质量大。因此，研究中，常常作为一级近似采用能带理论来处理有机半导体的发光及载流子输运等问题。

## 2.2 有机半导体材料的基态与激发态

### 2.2.1 基态

光物理、光化学中定义的“基态”是指分子的稳定状态，即能量最低的状态。当一个分子中的所有电子的排布完全遵从构造原理时，即：

(1) 能量最低原则（电子在分子中排布时总是先占据那些能量较低的轨道）；

(2) Pauli 不相容原理（电子排布时，每一个轨道最多只能容纳两个电子）；

(3) Hund 规则（在每个轨道上运动的电子，自旋应该是相反的）。符合以上原则，称此分子处于基态。

如果一个分子受到光的辐射或其他外部作用使其能量达到一个更高的



数值时，分子内部电子排布不再完全遵从以上原则，我们称这个分子被激发了，处于不稳定状态，即激发态。

### 2.2.2 激发态的多重态

分子或原子的多重态是在强度适当的磁场影响下，化合物在原子吸收和发射光谱中谱线的数目。一个激发态分子所增加的能量与光的频率（ $\nu$ ）和波长（ $\lambda$ ）的关系如下：

$$E = h\nu = hc / \lambda \quad (2-1)$$

式中， $h$  为普朗克常量，大小为  $6.626 \times 10^{-34}$  J·s； $c$  为光速，数值为  $3 \times 10^8$  m/s。

分子或原子光谱中呈现  $(2S+1)$  条谱线，这里， $S$  是体系内电子自旋量子数的代数和。一个电子的自旋量子数可以是  $+1/2$  或  $-1/2$ 。根据 Pauli 不相容原理，两个电子在同一个轨道里，必须是自旋配对的，也就是一个电子的自旋量子数是  $+1/2$ （用  $\uparrow$  表示），另一个一定是  $-1/2$ （用  $\downarrow$  表示）。如果分子轨道里所有电子都是配对的（ $\uparrow\downarrow$ ），则自旋量子数的代数和等于零， $(2S+1)$  为 1。多重态  $(2S+1)$  是 1 的分子状态称为单重态，用符号  $S$  表示。

如果分子中一个电子激发到能级较高的轨道上去，并且被激发的电子仍然保持其自旋方向不变，这时  $S$  仍然等于零，体系处于激发单重态。如果被激发的电子在激发时自旋方向发生了改变，不再配对， $\uparrow\uparrow$  或  $\downarrow\downarrow$ ，由于两个电子不在同一个轨道里，不违背 Pauli 原理，这时自旋量子数的代数和  $S=1$ ， $2S+1=3$ ，体系处在三重态，用符号  $T$  表示。

激发态的电子组态和多重态是决定它的化学和物理性能的两个最重要的因素，例如， $(n, \pi^*)$  激发态的单重态和三重态以及  $(\pi, \pi^*)$  三重激发态在化学反应中性能类似于双自由基，而  $(\pi, \pi^*)$  的单重态的化学性能类似于两性离子。单重态不受外界磁场的影响；而三重态在外加磁场的作用下将分裂为 3 个分立的能态（即在外场的情况下三重态是“三重简并”的）。

但是，分子激发态是能量较高的不稳定状态，很容易以多种形式释放出能量而重新回到基态。这个释放能量的过程称为电子激发态的失活。电子激发态的失活过程可以是物理失活，也可以通过化学反应失活，既可以是分子内的，也可以发生在分子间。如图 2-2 所示概括了激发态分子失活过程可能发生的途径（有机分子雅布隆斯基图）。无论被激发的分子有没有发生分子间的物理失活或化学反应失活，分子内的物理失活过程是肯定会发生的，这是分子的固有属性。

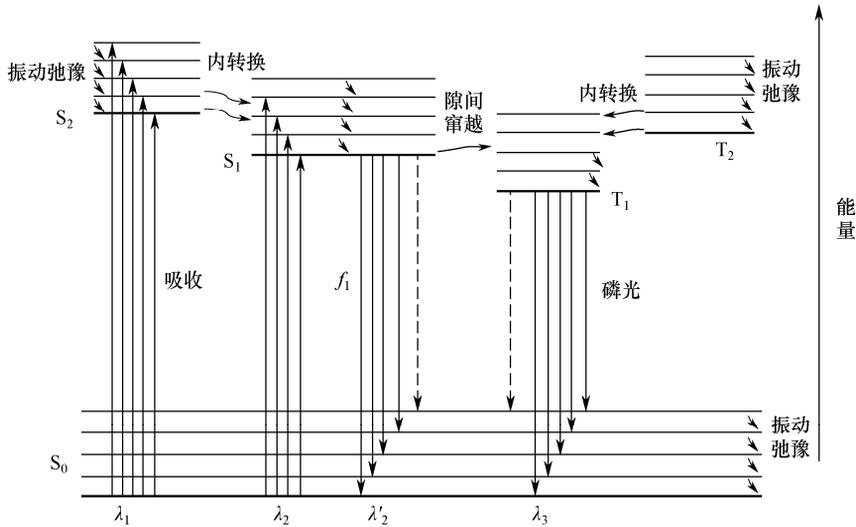


图 2-2 有机分子雅布隆斯基图

分子吸收光被激发到单重电子激发态的高振动能级，然后出现快速的振动弛豫过程，或者通过内转换到相对较低的单重电子激发态级。随后，较低电子激发态的分子可以通过分子内的失活过程回到基态。一般情况下，光激发过程都发生在几飞秒（ $10^{-15}$  s）的时间范围内。单重电子激发态可以通过荧光释放光子而从高能激发态失活到基态，荧光的寿命为  $10^{-9} \sim 10^{-5}$  s，这个过程是辐射失活的范畴。另外，单重电子激发态也可以通过无辐射失活释放能量，例如，振动弛豫过程（ $10^{-15} \sim 10^{-12}$  s），内转换（ $10^{-15} \sim 10^{-12}$  s），隙间窜越（ $10^{-7}$  s）。

### 2.2.3 电子能级和电子跃迁

在有机半导体材料发光的光物理过程中，会涉及振动弛豫、内转换、隙间窜越、荧光辐射、磷光辐射等相关概念。为加深对有机半导体材料的光物理过程的理解，下面简要介绍这几个概念。

振动弛豫（Vibrational Relaxation, VR）：当分子吸收光辐射后可能会从基态的最低振动能级跃迁到激发单重电子态  $S_n$  的较高振动能级上。然后，在液相或压力足够高的气相中，分子间的碰撞概率很大，分子可能将过剩的振动能量以热的形式传递给周围环境。使分子丧失振动激发能的过程，而自身将会从此激发态的高振动能级弛豫到该态的最低振动能级上，这就是振动弛



豫。振动弛豫时间尺度约为 ps 量级。

内转换 (Internal Conversion, IC): 是发生在自旋多重度相同的能态之间的。内转换是一种无辐射跃迁耗散能量, 包括  $S_m \rightarrow S_n$  和  $T_m \rightarrow T_n$  两类。在这两类内转换中, 从高能激发态向低能激发态的内转换, 因相应能级间的能隙很小, 内转换的速率是非常高的。内转换的特征时间为  $10^{-11} \sim 10^{-13}$  s。其实, 振动弛豫的速率和内转换的速率, 相对于由高能激发态直接发射光子的速率要快得多, 因此, 分子吸收辐射后无论被激发到哪个激发单重态, 都能回到第一激发单重态的最低振动态上。

荧光辐射 (Fluorescence Emission, FE): 产生于自旋多重度相同的能态间, 是一种辐射跃迁过程。因激发单重态荧光辐射跃迁的寿命通常在  $10^{-8}$  s 的量级上, 所以荧光辐射通常发生于  $S_1 \rightarrow S_0$  的跃迁, 但有时也发生于  $S_2 \rightarrow S_0$  的跃迁。

隙间窜越 (Intersystem Crossing, ISC): 是指激发态分子通过无辐射跃迁到达自旋多重度不同的较低能态, 如  $S_1 \rightarrow T_1$  或  $T_1 \rightarrow S_0$ 。

磷光辐射 (Phosphorescence Emission, PE): 对应于自旋多重度改变的能态间的辐射跃迁过程, 如  $T_1 \rightarrow S_0$  的跃迁。与荧光过程不同, 磷光过程会受到自旋因子的制约, 因此其跃迁速率相对于荧光过程来说小很多, 相应地寿命也较长。一般情况下, 磷光不易被观测到, 而荧光要相对容易些, 这是因为从分子去活的角度来说, 两者是相互竞争的, 但在常温下尤其是在溶液中, 分子振动起来相当容易, 所以大多数分子都到达了第一激发单重态的最低振动态, 这就使得荧光容易被观测到。磷光辐射寿命一般为  $0.1 \sim 10$  s。

电子能级是指电子绕原子核沿着不同轨道运动。在受到激发后, 一个电子从低能量轨道被“打”到了高能量轨道上, 这个过程就是电子的跃迁。有机分子的电子能级和电子跃迁可用雅布隆斯基图表示, 如图 2-2 所示。图中  $S_0$  表示基态, 基态为单重态,  $S_1$  表示第一激发单重态,  $S_2$  表示第二激发单重态,  $T_1$  表示最低三重态。分子吸收光子后, 一般在  $10^{-13} \sim 10^{-15}$  s 内发生电子跃迁。对大多数分子, 跃迁不会是  $0 \rightarrow 0$  跃迁, 而是其他能级间跃迁, 如图 2-2 所示的  $S_0$  向第二振动能级  $S_2$  跃迁, 随后激发态分子与周围分子碰撞, 失去振动能量, 先降低至同一电子能级的最低振动能级, 称为振动弛豫, 记为 VR, 再降至低电子能级的最低振动能级  $S_1$ , 此过程称为内部转换, 记为 IC。VR 和 IC 都是一种振动弛豫过程, 该过程进行得非常迅速, 为  $10^{-13} \sim 10^{-14}$  s, 可以认为吸收了光子的分子几乎都是瞬间直接下降到 S 的最低振动



能级。再从该处出发，可能会有以下三个过程发生：

(1) 通过发光回到基态的过程，图中用  $f_1$  表示，这种从  $S_1 \rightarrow S_0$  的发光现象称为荧光，其进行速度是  $10^{-5} \sim 10^{-9}$  s。

(2) 通过分子间的碰撞失去能量回到基态，这个过程也称为内部转换，记为 IC。

(3) 向三线态  $T_1$  转变，由于可能有多重态变化，所以称为隙间窜越，记为 ISC。隙间窜越需要改变自旋的方向，所以速度相较于内部转换较慢，约为  $10^{-6}$  s。

从  $T$  往后主要有两种过程：

(1) 经过  $T_1 \rightarrow S_0$  的隙间窜越返回基态；

(2) 发光回到  $S_0$  的过程，这种  $T_1 \rightarrow S_0$  的发光现象称为磷光，记为 PE。

这两种过程都需要改变自旋方向，所以也是慢过程，磷光过程为  $10^{-4} \sim 10$  s。

内部转换和隙间窜越这两个过程，失去了能量，但没有光的辐射作用，这种过程统称为无辐射失活过程。

有机半导体的分子激发态失活回到基态，除经过上述的辐射跃迁和无辐射跃迁过程外，还可以经过能量传递、电子转移等途径。

(1) 能量传递

激发态分子另一条失活的途径是能量传递，即一个激发态分子和一个基态分子相互作用，结果激发态分子回到基态，而基态分子变成激发态的过程。

(2) 电子转移

一方面，激发态分子的 HOMO 能级很容易接受一个电子；另一方面，LUMO 上的高能电子很容易给出。所以，在许多情况下，与基态分子相比，激发态分子既是很好的电子受体，又是很好的电子给体，这就使得电子转移成为激发态失活的一条非常重要的途径。

## 2.3 荧光辐射与磷光辐射

FE 和 PE 都是出于激发态的分子通过辐射跃迁失活的过程，跃迁的终态都是基态单重态 ( $S_0$ )，但前者的跃迁始态是激发单重态，而后者是激发三重态。FE 和 IC 过程如图 2-3 (a) 所示，分子被激发后从基态跃迁到激发态，



当它到达能量最低的激发单重态 ( $S_1$ ) 的某一个振动激发态上后, 将以发热的方式消耗部分能量而从  $S_1$  的振动激发态弛豫到最低振动态上, 即激发态的 VR 过程。VR 过程既可以用不同势能面间的跃迁来表示, 也可以直观地表示为一个小球在势能面上滚动。由  $S_1$  的最低振动态辐射跃迁回到  $S_0$  的过程就是 FE 过程。由于 VR 过程的耗时为  $10^{-14} \sim 10^{-12}$  s 的量级, 瞬间即可完成, 而 FE 跃迁的寿命通常为  $10^{-8}$  s 量级, 因而 FE 跃迁的始态视为  $S_1$  的最低振动态。IC 是指激发态分子通过无辐射跃迁耗散能量落回相同自旋多重度低势能面的过程。不同于 VR, IC 是一个态间的损耗能量失活的过程。由于 IC 的存在, 比  $S_1$  能量更高的  $S_2$  以上的激发单重态向基态的 FE 跃迁很难被观测到, 因而绝大多数分子的 FE 跃迁为  $S_1$  到  $S_0$ 。由于在  $S_1$  到  $S_0$  的失活过程中, FE 和 IC 相互竞争, 因此决定发光分子荧光性能的因素既有 FE 速率又有 IC 速率。

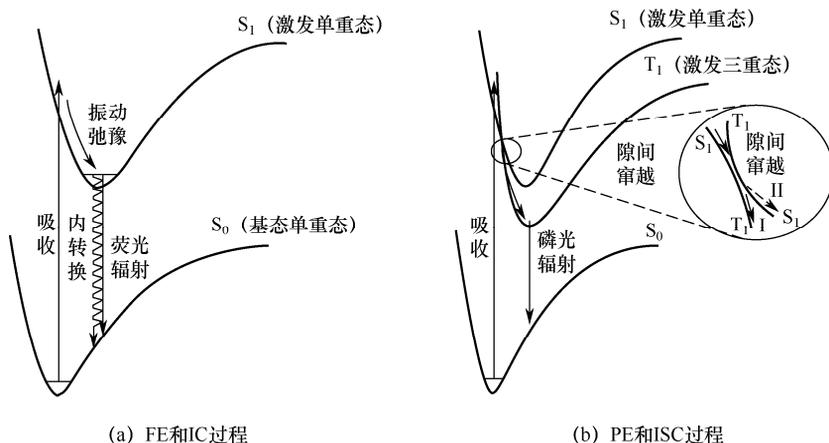


图 2-3 荧光辐射与磷光辐射过程示意图

如图 2-3 (b) 所示为 PE 和 ISC 过程。当分子吸收能量被激发到  $S_1$  态后发生 VR 过程, 当  $S_1$  态和能量最低的激发三重态 ( $T_1$ ) 交叠时, 在两个势能面交点附近存在着两条弛豫路径。当  $S_1$  和  $T_1$  态的轨道耦合很好时, 势能面会出现“避免交叉”的情况, 分子将从  $S_1$  态经过 ISC 过程到达  $T_1$  态, 经历 VR 最终到达  $T_1$  态的最低振动态。由  $T_1$  的最低振动态辐射跃迁回到  $S_0$  的过程就是 PE 过程。ISC 是指激发态分子通过无辐射跃迁, 耗散能量落回不同自旋多重低势能面的过程。当  $S_1$  和  $T_1$  的耦合较小时, ISC 的概率受到限制, 大部分分子仍然会经历  $S_1$  态内的 VR 过程, 最终以荧光或 IC 的方式失活回到  $S_0$  态。利用势能面来描述激发态分子能量的转变过程十分有效和精确, 但



如果涉及多个势能面，就会显得复杂，不能直观而清晰地表示关键部分。为解决这个问题，除绘制三维势能面图外，不同位置的振动态还被简化为处于相应位置的线段，即如图 2-4 所示的荧光和磷光辐射过程的雅布隆斯基图。

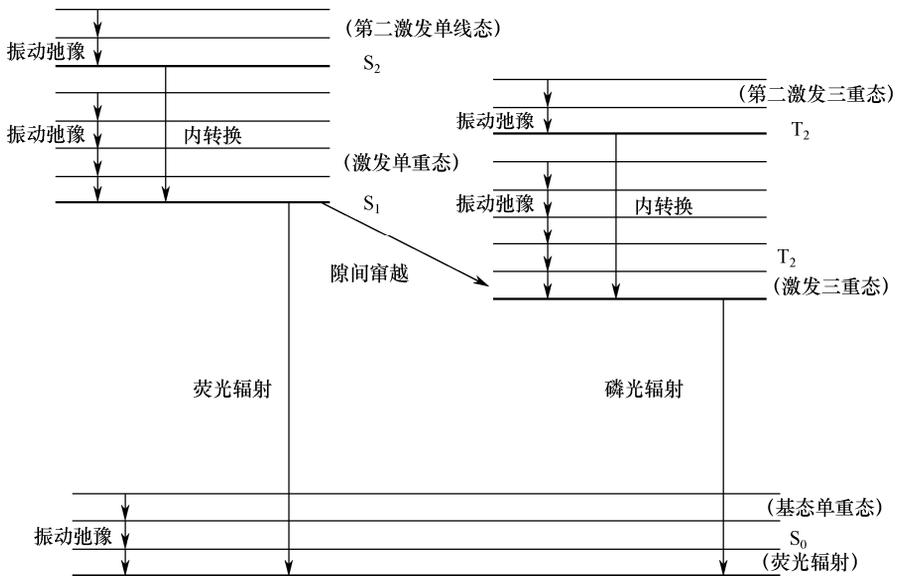


图 2-4 荧光和磷光辐射过程的雅布隆斯基图

PE 是自旋多重度改变的跃迁过程由于受到自旋因子的制约，因此其跃迁速率远小于荧光辐射过程。相应地，PE 的寿命也明显增加（达到微秒量级）。磷光和荧光辐射都属于激发态分子辐射跃迁失活的过程，因而彼此竞争。在常温液态时，分子的 VR 过程容易而迅速，绝大多数激发态分子经历 VR 过程后实现了  $S_1$  最低振动态到  $S_0$  的 FE 跃迁，因而荧光容易被观察到；在低温凝聚态时，由于分子的 VR 过程被抑制，导致 ISC 的概率提高，磷光才会较为容易地被观察到。除了以上因素的影响，对于含有重金属原子的有机物，自旋-轨道耦合作用很强，由于轨道角动量的参与，使 ISC 概率增大，导致  $S_1$  和  $T_1$  混合在一起，促使自旋因子制约的 PE 跃迁变为局部允许，因而室温下也会观察到磷光。

除了用分子的多重态来引入荧光和磷光的概念，荧光和磷光辐射也分别对应单线态和三线态激子的辐射复合过程。根据 Pauli 不相容原理和 Hund 规则，每一个轨道上最多只能容纳自旋量子数相反 ( $\pm 1/2$ ) 的两个电子。用  $2S + 1$  来表示多重态，其中  $S$  是电子自旋量子数的代数和。此时， $S = 0$ ， $2S +$



$l = 1$ ，即分子处于基态单重态。在光激发产生光致发光的过程中，一个电子被激发到高能轨道上，自旋量子数不变， $S$  仍为  $0$ ，自旋角动量在任意方向的分量为  $0$ ，分子处于激发单重态，高能轨道上的电子形成的电子空穴对（激子）处于单线态。因此，光致发光过程只产生单线态激子，辐射复合后发出荧光。在外部注入电子、空穴产生电致发光的过程中，处于高能和低能轨道上电子的  $S$  除了为  $0$ ，也可能为  $1$ ，此时自旋角动量在任意方向的分量可以取  $+h/2$ 、 $0$  和  $-h/2$ ，高能轨道上的电子形成的激子处于三线态。通常认为，注入的电子、空穴形成单线态和三线态激子的比例正比于其状态数，即  $1:3$ ，所以电致发光过程中只有单线态激子参与的荧光器件的内量子效率最大为  $25\%$ ，无出光耦合优化，外量子效率最大为  $5\%$ 。而电致发光过程中同时有单、三线态激子参与的磷光器件的内量子效率最大为  $100\%$ ，外量子效率最大为  $20\%$ 。因此，就发光效率而言，磷光材料明显优于荧光材料。这部分内容，将在 OLED 发光材料章节进行详细论述。

## 2.4 激基复合物与激基缔合物

为更好地了解激基复合物和激基缔合物，需先引入电荷转移的概念。电荷转移是电子从给体迁移到受体的过程，而电荷转移在有机半导体材料中分为分子内转移和分子间转移（前者的给体和受体是位于同一个有机分子内的不同基团，后者的给体和受体位于不同的分子间）。无论是分子内还是分子间的电荷转移，都要求给体和受体间存在合适的结构和能量关系。对于分子间的电荷转移，当受体一定时，电荷转移复合物的跃迁能量随给体分子电离能的增加而增加，如果在溶液中，电荷转移复合物的形成和发射还与溶剂的极性有关，通常发射随溶剂极性的增大而红移。

不同于单个分子吸收、发射的情况，实际的发光过程可能存在两个或多个分子（分子复合体）参与发射过程。常见的分子复合体包含两个分子，当两个分子共同作用发出一个光子时，这种双分子的复合体通常被称为激基复合物（Exciplex）或激基缔合物（Excimer），二者的区别在于前者包含两个不同的分子，而后者包含两个相同的分子。一般而言，Exciplex 和 Excimer 是最常见的复合体，判断 Exciplex 或 Excimer 是否存在的依据有如下两点。

(1) 在发光光谱上，观察到一个不同于任何单一组分的发射带，半波峰宽明显增大且谱峰有明显的红移，这是由于激基缔合物和激基复合物都没有固定的基态，基态势能面上升，但激发态势能面是先下降后上升，并在下降



时存在一个最小值。

(2) 在基态势能面上升和激发态势能面下降的双重作用下, 辐射能量减小, 导致光谱向长波方向移动, 出现和单一组分发光不同的发射带, 这个发射带的强度对样品浓度的依赖性较大。单一组成材料薄膜的 PL 光谱和两种材料混合薄膜形成的 Exciplex 的 PL 光谱对比如图 2-5 所示。

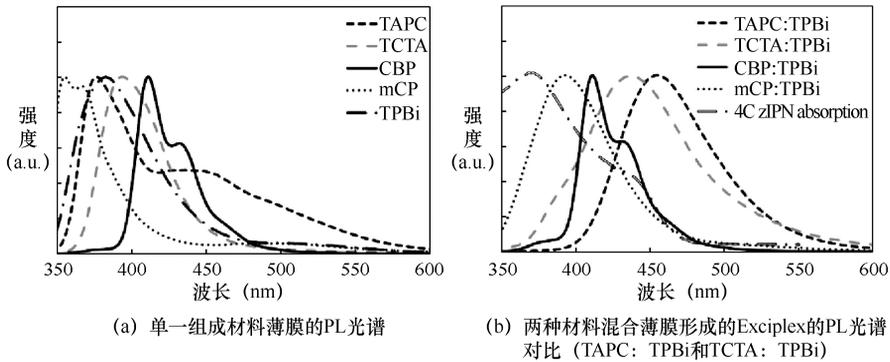


图 2-5 不同形式薄膜发光 PL 光谱

双分子相互作用的本质是电荷转移, 且在分子处于基态时并不发生, 只有当其中一个分子被激发处于激发态后, 两个分子通过碰撞复合才表现出来。例如, 在分别用电子传输为主和空穴传输为主的两种单极性有机半导体主体材料构成的双主体材料的平面异质结或体异质结界面, 由于注入势垒造成了电荷的堆积, 所以界面附近分子成为带正负电的离子; 随后, 在库仑力的作用下结合在一起形成激发态电荷转移复合物(激基复合物), 且 Exciplex 主峰波长对应能量与两种主体材料的 HOMO 与 LUMO 能级差相近。根据分子激发多重态的不同, Exciplex 和 Excimer 可以分为单重态和三重态两种。由于三重态寿命太长, 导致分子很难保持在碰撞复合状态而不扩散分开, 即三重态 Exciplex 和 Excimer 很难形成。在溶液中, Exciplex 和 Excimer 的产生明显与物质的浓度相关, 浓度低时, 因分子密度小导致碰撞产生复合体的概率减少, 因而很难观察到 Exciplex 或 Excimer 的发光。当两个荧光发色团通过非共轭的化学键连接在一起, 且发色团间距适当时, 通过分子内的电荷转移也可以形成分子内 Exciplex 或 Excimer。

目前, Exciplex 由于其固有的  $S_1$  态和  $T_1$  态间很小的带隙 ( $\Delta E_{ST}$ ), 此类材料被特别称为热激活延迟荧光 (Thermally Activated Delayed Fluorescence,



TADF), 并引起了关注。2012年, C.Adachi 组首次报道了利用 m-MTDATA: 3TPYMB 结构的体异质结产生高效的 Exciplex 绿色延迟荧光, 由于很小的  $\Delta E_{ST}$ , 三线态 Exciplex 通过反向隙间窜越过程被用于发光, 因而器件的内量子效率超过了只有单线态 Exciplex 发光的 25%, 器件的外量子效率高达 5.4%, 超过了基于荧光发光材料器件 5% 的外量子效率的理论上限。器件能级结构及光致发光和电致发光光谱如图 2-6 所示。

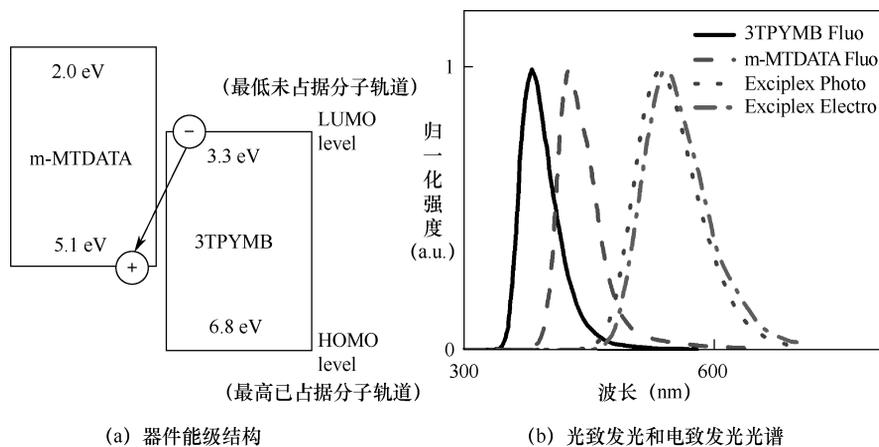
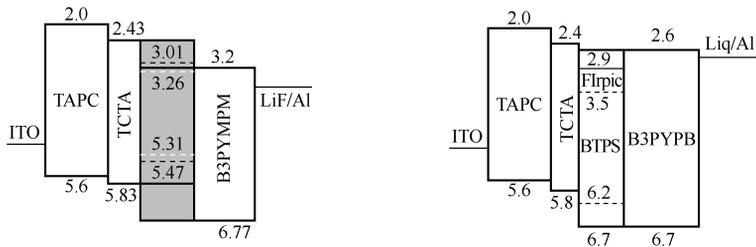


图 2-6 器件能级结构及光致发光和电致发光光谱

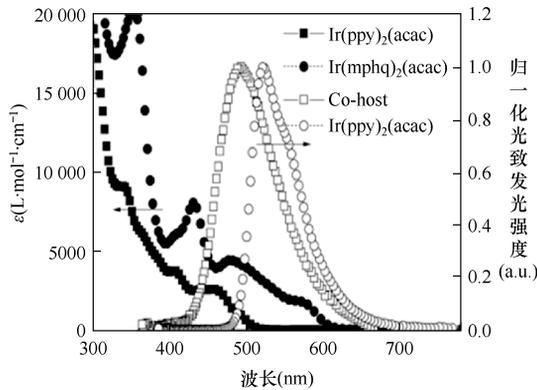
尽管 Exciplex 能有效通过反向隙间窜越利用三线态发光, 但受限于其辐射跃迁速率, 发光效率通常有限, 因此 Exciplex 一般用于补偿光谱波段或作为主体材料。当 Exciplex 作为主体时, 通过 Exciplex 与掺杂剂 (Dopant, 通常为高效染料) 间充分的能量传递, 避免了 Exciplex 这一发光效率低的发光中心发光, 最终使器件实现较高的发光效率。为实现充分的能量传递进而获得高发光效率, 要求 Exciplex 的  $S_1$  和  $T_1$  能级高于 Dopant, 并且 Exciplex 的荧光和磷光光谱与 Dopant 的吸收光谱尽可能多地重叠。

2013年, Kim 等开发出 TCTA: B3PYMPM 结构的双主体材料体异质结体系, 引入  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$  和  $\text{Ir}(\text{mphp})_2(\text{acac})$  两种绿色和红色磷光材料, 实现了 Exciplex 到磷光材料间充分的能量传递。2014年, Kido 课题组报道了 TAPC/B-TPS 结构的双主体材料平面异质结体系, 实现了激基复合物到天蓝色磷光材料  $\text{FIrpic}$  充分的能量传递。体异质结和平面异质结材料体系的器件能级结构及 PL 光谱如图 2-7 所示。

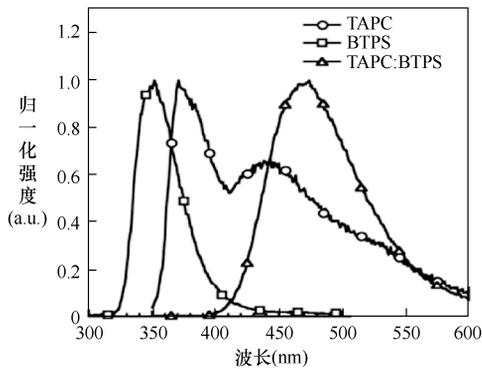


(a) 体异质结的器件结构示意图

(b) 平面异质结的器件结构示意图



(c) Exciplex材料组分的PL光谱



(d) 单一材料组分的PL光谱

图 2-7 体异质结和平面异质结材料体系的器件能级结构及 PL 光谱

2015 年, Zhang 和 Lee 课题组报道了基于 Exciplex 同时作为主体材料和蓝光发光材料的荧光 / 磷光混合白光器件。在 CDBP: PO-T2T 双主体材料体异质结体系中掺杂低浓度的  $\text{Ir(ppy)}_2(\text{acac})$  (0.1wt%) 和  $\text{Ir(MDQ)}_2(\text{acac})$  (0.3wt%) 两种绿光和红光磷光染料, 由于极低的掺杂浓度, 体异质结中形成的 Exciplex 和磷光染料间具有不完全的能量传递, 即部分 Exciplex 自身辐射复合发出蓝



光，最终白光器件实现了 25.5% 的外量子效率。如图 2-8 (a) 所示是上述白光器件的发光机理示意图，同时 Exciplex 和主体材料的吸收、PL 光谱，以及白光器件在不同亮度下的 EL 光谱分别如图 2-8 (b) 和图 2-8 (c) 所示。

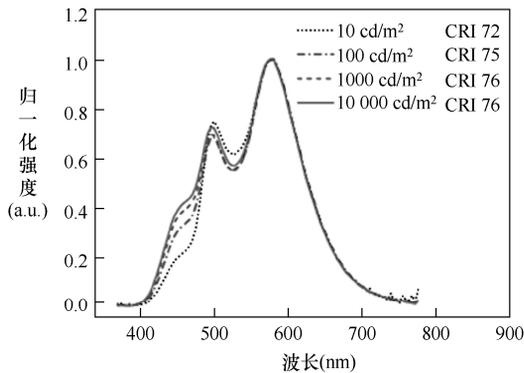
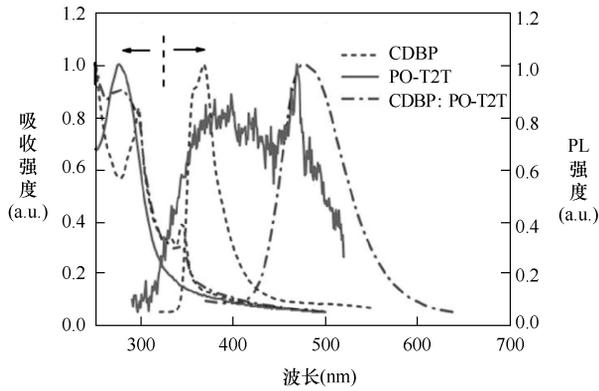
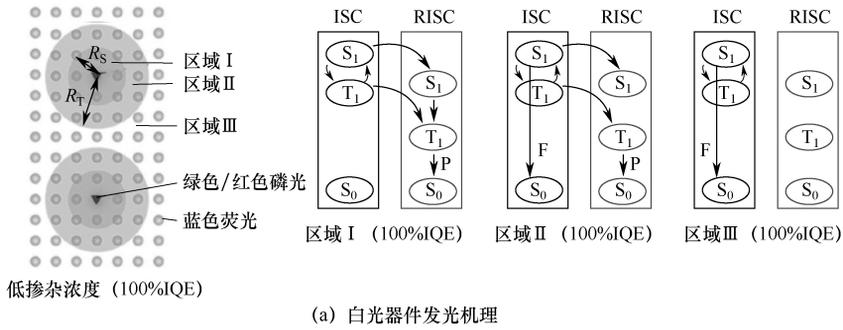


图 2-8 Exciplex 同时作为主体材料和蓝光发光材料的荧光 / 磷光混合白光器件的工作机理示意图



Exciplex 作为 TADF 发光材料或主体材料,具有以下优点。

(1) 双主体材料层体系,两种单极性主体材料的选择范围远大于双极性主体材料,而 TADF 材料的设计合成有望避开高成本的贵金属配合物磷光材料及其本身结构导致的器件不稳定。

(2) 荧光主体材料体系通过激基复合物充分的反向隙间窜越,获得了充足的三线态激子能量,最终通过单线态激子的辐射失活发出荧光,使得内量子效率远远超过荧光材料 25% 的理论极限值。荧光发光效率的显著提升,使得基于延迟荧光材料的器件外量子效率接近了性能最好的磷光材料器件。

(3) 激基复合物的激子寿命达到微秒量级,有利于与掺杂剂间实现充分的能量传递。

(4) 电子和空穴在两种主体材料界面形成激基复合物,而不是电子和空穴越过界面势垒进入发光层复合形成激子。这种没有注入势垒阻碍的复合,将大大降低 OLED 器件的驱动电压。

对 Exciplex 而言,Excimer 通常用于基于一种发光分子的白光 OLED。Liu 等曾经报道了一种 $\pi$ -共轭化合物(E)-CPEY,它的单体发光为蓝光,而绿光和红光波段的发光则来自激基复合物。基于该材料的单发光层 OLED,得到了 CIE 色坐标为(0.32, 0.33)的稳定白光。(E)-CPEY 化学结构式和白光 OLED 的 EL 光谱如图 2-9 所示。虽然器件最大电流效率只有 2.07 cd/A,但 CIE 色坐标接近标准白光的(0.33, 0.33),且在不同电压下色稳定性好,这是基于单个材料本征和 Excimer 发光的 OLED 的优势。但器件的效率较低,一方面来自荧光材料本身内量子效率的限制,另一方面发光中心也是效率较低的 Excimer。

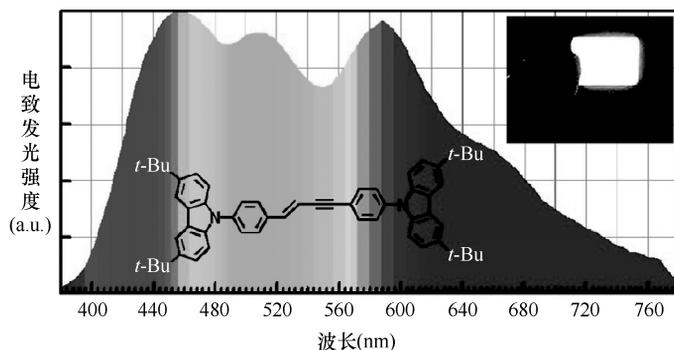


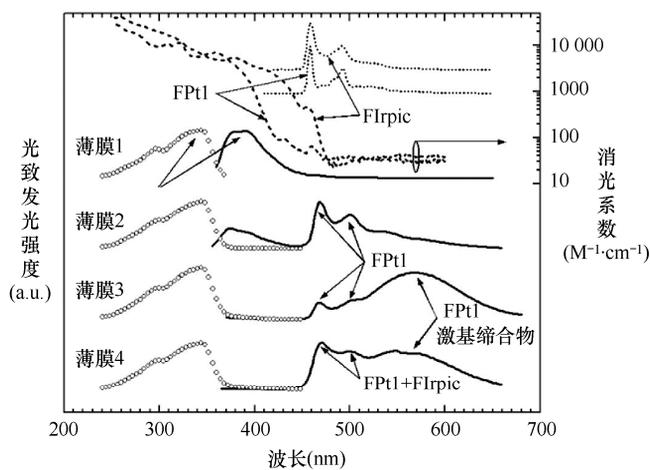
图 2-9 (E)-CPEY 化学结构式和白光 OLED 的 EL 光谱

(本图彩图见本书最后彩插)



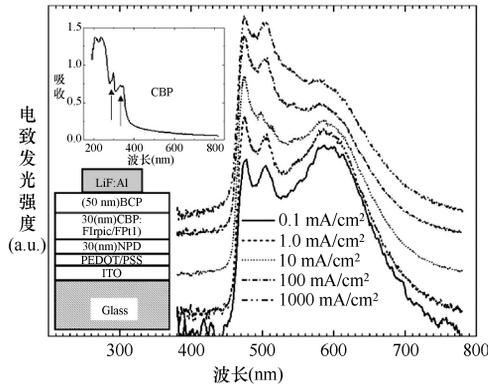
基于磷光材料本征和 Excimer 发光的 OLED 由于有效地利用了三线态激子, 因此发光效率明显提高。近年来, 基于贵金属 Pt 配合物材料本征和 Excimer 发光的 OLED 也逐渐引起关注。2002 年, Andrade 课题组报道了一种 Pt 磷光配合物 FPt1, 利用它的本征磷光和 Excimer 磷光, 结合 FIrpic 的本征蓝色磷光可以形成一个宽波段且高效率的白光发射。如图 2-10 (a) 所示, 可以看出, 1%浓度的 FPt1 掺杂在 CBP 中的薄膜 2 的磷光 PL 光谱, 在 390 nm 处有一个明显来自 CBP 的发射峰, 而在 470 nm 和 500 nm 处的发射峰都来自 FPt1 单体, 即本征磷光; 当 FPt1 的掺杂比例增加到 7%时 (薄膜 3), 新出现一个 570 nm 左右的波峰, 即 Excimer 的磷光发光, 此时 CBP 的发光峰已完全消失; 当在 CBP 中掺入 6%的 FIrpic 和 6%的 FPt1 时 (薄膜 4), 获得了覆盖可见区域很大的白光, CIE 色坐标为 (0.33, 0.44), 最大功率效率达到 11 lm/W。FPt1 的磷光 PL 光谱、器件结构和 EL 光谱如图 2-10 所示。

2014 年, Li 等设计合成了 Pt 化合物 Pt7O7, 基于该材料制备了结构为 ITO/HATCN (10 nm)/NPD (40 nm)/TAPC (10 nm)/x% Pt7O7: mCBP (25 nm)/DPPS (10 nm)/BmPyPB (40 nm)/LiF/Al 的白光 OLED, 器件的 EL 光谱由 Pt7O7 本征蓝光和 Excimer 橙红光组成, CIE 色坐标为 (0.37, 0.42), 显色指数为 70。值得一提的是, 器件的最大外量子效率达到了 25.7%。Pt7O7 化学结构、器件 EL 光谱和外量子效率-亮度曲线如图 2-11 所示。



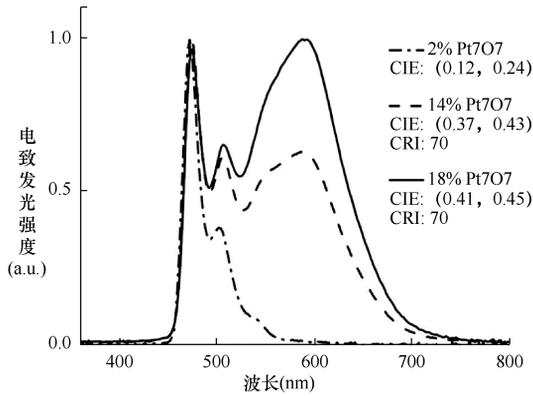
(a) FPt1 的磷光 PL 光谱

图 2-10 FPt1 的磷光 PL 光谱、器件结构和 EL 光谱

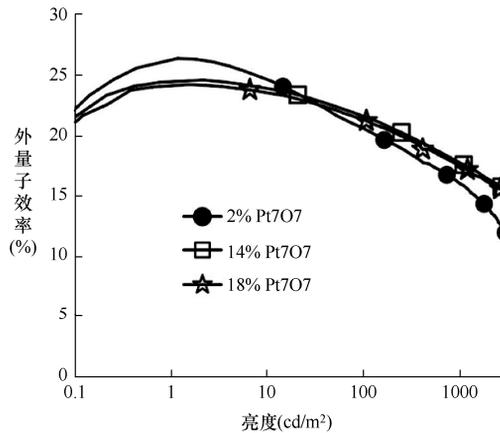


(b) OLED器件结构和EL光谱

图 2-10 FPt1 的磷光 PL 光谱、器件结构和 EL 光谱 (续)



(a) Pt7O7的化学结构式和白光OLED的EL光谱



(b) OLED的外量子效率-亮度曲线

图 2-11 Pt7O7 化学结构、器件 EL 光谱和外量子效率-亮度曲线



## 2.5 激发态能量转移机理

处于激发态的分子可通过辐射跃迁或非辐射跃迁的形式失活，可通过光的发射和再吸收的形式传递能量，使自己退激发并形成新的激发态分子，或者以电子和空穴转移的形式完成能量传递激发另一个分子。以上两种能量传递的方式，分别称为 Förster 能量转移 (Förster Energy Transfer, FET) 和 Dexter 能量转移 (Dexter Energy Transfer, DET)。

发生 FET 过程时，光子从一个处于激发态的给体 (Donor, D) 发出使其跃迁回基态，被另一个处于基态的受体 (Acceptor, A) 吸收使其跃迁到激发态。该过程发生的概率和速率，正比于 D 的发光光谱和 A 的吸收光谱的交叠程度。但是，不同于两个彼此独立的分子间的光子发射和吸收过程，FET 过程由于 D 和 A 存在的偶极相互作用，使其发生概率显著提高，并且与 D 和 A 间的距离密切相关。实际上，D 的退激发和 A 的被激发同时发生，为了直观，通常设定一个虚光子作为中介。因此，FET 相对 DET 是一种长距离的能量传递 (5 ~ 10 nm) 过程。为提高能量传递效率，在器件制备过程中，常采用 D 中掺杂低浓度 A 的方法来实现充分的 FET。

DET 过程不依赖 D 和 A 间的偶极耦合，而是通过分子间直接的电子和空穴的转移完成能量传递。当 D 和 A 距离很近，以至于电子云彼此交叠时，D 上的电子和空穴就能直接迁移到邻近的 A 上，在完成载流子迁移的同时实现能量传递。由于需要电子云的交叠，Dexter 能量转移只有在紧邻的分子间才能完成，所以 DET 是一种短距离的能量传递 (0.5 ~ 1 nm) 过程。同时，DET 的发生概率和速率，同样正比于 D 的发光光谱和 A 的吸收光谱的交叠程度。

FET 是以虚光子的发射和再吸收为中介的，其中，单线态激子由于自旋允许，其发射光子退激发过程很快；三线态激子由于金属配合物的重金属原子效应引入了较强的自旋-轨道耦合效应，从而使其辐射退激发变为局部允许。同时，只有单线态激子能以吸收光子的形式被激发。因此，存在单线态到单线态激子的 FET 和三线态到单线态激子的 FET。由于电子在迁移过程中自旋量子数不变，所以存在单线态激子间或三线态激子间的 DET。FET 和 DET 过程如图 2-12 所示。

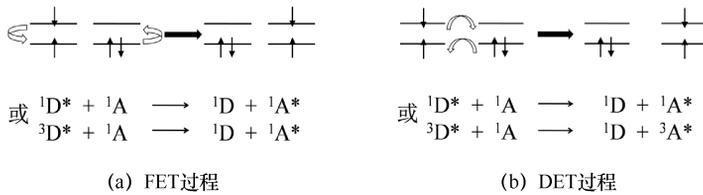


图 2-12 FET 和 DET 过程 (D 表示给体, A 表示受体)

由于 DET 是一种短距离的能量传递过程, 为了实现主体材料到磷光掺杂剂间充分的能量传递, 基于主客体掺杂体系的磷光 OLED 的掺杂浓度通常为 5 wt%~15 wt%。通过有效设计磷光发光材料的分子结构, 提高其位阻效应来抑制高浓度下磷光材料的堆积和猝灭, 使磷光 OLED 在更高的掺杂浓度下依然可以保持或接近器件在较低浓度下取得的外量子效率最大值。2009 年, Liu 课题组报道了新合成的饱和红光磷光材料(bt)<sub>2</sub>Ir(dipba), 将其掺杂在传统的主体材料 CBP 中构成发光层 (EML), 器件结构为 ITO/NPB (30 nm) / EML(35 nm)/BCP(10 nm)/Alq(25 nm)/LiF(0.5 nm)/Al。器件在 15mol%~30mol%的重掺杂浓度范围内保持了 ≤2.7 V 的低启亮电压, 且器件外量子效率最大值保持在 12.8%以上。表 2-1 列出了该红色磷光 OLED 在不同掺杂浓度下的性能参数。在重掺杂浓度的前提下, 器件表现出高性能对掺杂浓度不敏感的特性。

表 2-1 红色磷光 OLED 在不同掺杂浓度下的性能参数

器件编号	I	II	III	IV
掺杂浓度 (mol%)	7	15	30	100
启亮电压 (V)	3.3	2.7	2.5	2.5
最大亮度 (cd/m <sup>2</sup> )	41 000	32 000	30 000	16 000
流明效率最大值 (cd/A)	23.1	21.4	18.1	8.4
功率效率最大值 (lm/W)	18.2	18.4	18.4	6.9
外量子效率最大值 (%)	12	12.8	15.4	7.5

FET 相对 DET 是一种长距离的能量传递过程, 因而荧光材料的掺杂浓度在 2 wt%以内时, 即可实现主体材料到荧光掺杂剂间充分的能量传递。在 TADF 主体材料中低浓度地掺杂磷光材料, 利用主体材料和磷光材料间充分的 FET 实现器件的高效率, 成为近年来的研究热点。尽管低浓度掺杂磷光材



料抑制了激子在磷光材料上的直接形成, 以及主体材料和磷光材料间距离过长抑制了两者间短程的 DET 过程, 使磷光材料上可辐射复合发光的三线态激子数量有限, 但是, TADF 材料自身可以通过反向隙间窜越过程将三线态激子转换为单线态激子, 随后将其通过 FET 传递给磷光材料。通过这种途径, 磷光发光材料理论上可以同时利用单线态和三线态激子发光, 实现 100% 内量子效率, 为器件的高发光效率奠定了基础。

2015 年, Hirohiko Fukagawa 组报道了基于 TADF 主体材料 PIC-TRZ (2-biphenyl-4,6-bis(12-phenylindolo[2,3-a]carbazol-11-yl)-1,3,5-triazine) 和不同掺杂浓度绿色磷光材料  $\text{Ir}(\text{mppy})_3$  发光层的绿光 OLED。器件结构为 ITO/Clevios HIL (30 nm) /a-NPD (20 nm) /HTEB-2 (10 nm) /Ir(mppy)<sub>3</sub>:PIC-TRZ (25 nm) /TPBi (35 nm) /LiF (0.8 nm) /Al (100 nm)。结合前面所述, 如图 2-13 所示展示了 TADF 材料体系 OLED 发光机理及基于两种主体材料的发光层中分子分布情况。由表 2-2 可以看出, 基于 TADF 主体 PIC-TRZ:1 wt% Ir(mppy)<sub>3</sub> 结构的 OLED 相比基于传统主体材料 CBP:1 wt% Ir(mppy)<sub>3</sub> 的 OLED, 器件启亮电压显著降低, 外量子效率也有了一定的提升。值得关注的是, 这种发光过程有效抑制了磷光材料 Ir(mppy)<sub>3</sub> 上三线态激子的数目, 从而缓解了三线态激子的浓度猝灭, 包括激子的发热非辐射复合等对器件有害的过程, 使得器件寿命即亮度的半衰期得到了极大提高。

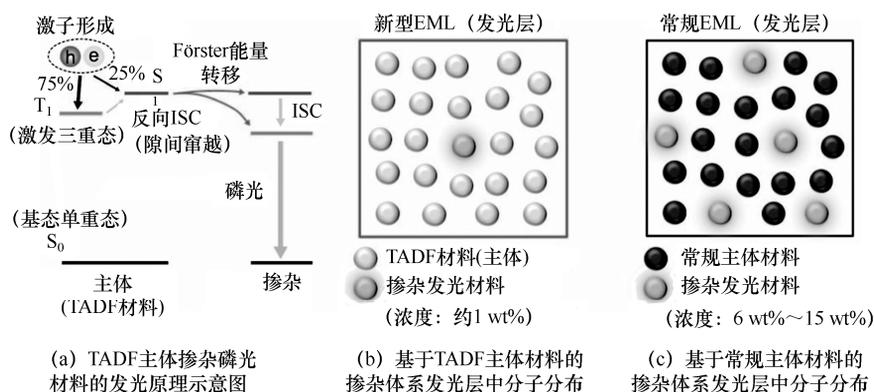


图 2-13 TADF 材料体系 OLED 发光机理及基于两种主体材料的发光层中分子分布情况



表 2-2 不同掺杂浓度下的基于两种主体材料的器件性能参数对比

主体材料	PIC-TRZ			CBP		
	1	6	10	1	6	10
掺杂浓度 (mol%)	1	6	10	1	6	10
启亮电压 (V)	4.5	4.5	4.5	5.6	5.2	5.0
流明效率 (cd/A) @ 1000 cd/m <sup>2</sup>	74	72	64	72	70	68
外量子效率 (%) @ 1000 cd/m <sup>2</sup>	20.3	19.9	17.8	19.8	19.1	19.0
CIE 色坐标 @ 1000 cd/m <sup>2</sup>	(0.34, 0.62)	(0.35, 0.62)	(0.36, 0.61)	(0.32, 0.62)	(0.34, 0.62)	(0.34, 0.62)
寿命 (h)	> 10 000	> 10 000	6500	500	500	500

总之，荧光和磷光辐射都是处于激发态的分子辐射失活的过程，跃迁的终态都是基态单重态，但前者的跃迁始态是激发单重态而后者是激发三重态。磷光辐射是自旋多重度改变的跃迁过程，由于受到了自旋因子的制约，其跃迁速率远小于荧光辐射，寿命增加到微秒量级。分子被激发后从基态跃迁到激发态，当它到达  $S_1$  态的某一个振动激发态上后，将以发热的方式消耗部分能量从  $S_1$  的振动激发态振动弛豫到最低振动态上。当  $S_1$  和  $T_1$  态轨道交叠时，在两个势能面交点附近存在着两条弛豫路径。当自旋-轨道耦合作用很强， $S_1$  和  $T_1$  态的轨道耦合很好时，势能面会出现“避免交叉”的情况，分子从  $S_1$  态经过隙间窜越到达  $T_1$  态的概率增大。当两个分子相互作用发出一个光子时，这种双分子复合体被称为激基复合物或激基缔合物，在光谱上会观察到一个不同于任何单一组分的发射带，半波峰宽明显增大且谱峰明显红移。其区别在于，前者包含两个不同分子，后者包含两个相同分子。通过光的发射和再吸收的形式传递能量，使自己退激发并形成新的激发态分子称为 FET；以电子和空穴转移的形式完成能量传递激发另一个分子称为 DET。其区别在于，FET 由于给体和受体分子存在的偶极耦合使其发生概率显著提高，是一种长距离的能量传递（5 ~ 10 nm），DET 不依赖给体和受体分子间的偶极耦合，但需要给体和受体分子之间距离很近，以至于电子云彼此交叠，在完成载流子迁移的同时实现短距离的能量传递（0.5 ~ 1 nm）。两种能量传递发生的概率和速率正比于给体分子的发光光谱和受体分子的吸收光谱的交叠程度。单线态激子存在 Förster 和 Dexter 能量传递，三线态激子只存在 Dexter 类型。



## 本章参考文献

- [1] MINURA T, ITOH M. Time-resolved fluorescence study of triple exciplex formation in 1,3-dinaphthylpropane and 1,4-dicyanobenzene[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1976, 98(5): 1095-1099.
- [2] GOUSHI K, YOSHIDA K, ADACHI C. Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion[J]. *Nature Photonics*, 2012, 6(1): 253-258.
- [3] PARK Y S, KIM K H, KIM J J. Efficient triplet harvesting by fluorescent molecules through exciplexes for high efficiency organic light-emitting diodes[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(15): 153306.
- [4] LEE S H, KIM K H, LIMBACH D, et al. Low roll-off and high efficiency orange organic light emitting diodes with controlled co-doping of green and red phosphorescent dopants in an exciplex forming co-host[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(33): 4105-4110.
- [5] SEINO Y, SASABE H, PU Y J, et al. High-performance blue phosphorescent oleds using energy transfer from exciplex[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(10): 1612-1616.
- [6] LIU X K, ZHANG X H, LEE C S. Remanagement of singlet and triplet excitons in single-emissive-layer hybrid white organic light-emitting devices using thermally activated delayed fluorescent blue exciplex[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(44): 7079-7085.
- [7] LIU Y, NISHIURA M, WANG Y, et al.  $\pi$ -conjugated aromatic enynes as a single-emitting component for white electroluminescence[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(17): 5592-5593.
- [8] D'ANDRADE B W, BROOKS J, ADAMOVICH V, et al. Controlling exciton diffusion in multilayer white phosphorescent organic light emitting devices[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(2): 147-151.
- [9] LI G, FLEETHAM T, LI J. Efficient and stable white organic light-emitting diodes employing a single emitter[J]. *Advanced Materials*, 2013, 26(18): 2931-2936.
- [10] PENG T, BI H, LIU Y, et al. Very high-efficiency red-electroluminescence devices based on an amidinate-ligated phosphorescent iridium complex[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(43): 8072.
- [11] FUKAGAWA H, SHIMIZU T, KAMADA T, et al. Highly efficient and stable organic light-emitting diodes with a greatly reduced amount of phosphorescent emitter[J].



- Scientific Reports, 2015, 5(1): 9855.
- [12] CHIU Y C, HUNG J Y, CHI Y, et al. En route to high external quantum efficiency (~12%), organic true-blue-light-emitting diodes employing novel design of iridium (iii) phosphors[J]. *Advanced Materials*, 2008, 21(21): 2221-2225.
- [13] WU L L, YANG C H, SUN I W, et al. Photophysical and electrochemical properties of blue phosphorescent iridium (iii) complexes[J]. *Organometallics*, 2007, 26(8): 2017-2023.
- [14] TAMAYO A B, ALLEYNE B D, DJUROVICH P I, et al. Synthesis and characterization of facial and meridional tris-cyclometalated iridium (iii) complexes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(24): 7377-7387.
- [15] LO S C, SHIPLEY C P, BERA R N, et al. Blue phosphorescence from iridium(iii) complexes at room temperature[J]. *Chemical of Materials*, 2016, 18(21): 5119-5129.
- [16] YANG X, WANG Z, MADAKUNI S, et al. Efficient blue-and white-emitting electrophosphorescent devices based on platinum (ii) [1,3-difluoro-4,6-di(2-pyridinyl)benzene] chloride[J]. *Advanced Materials*, 2018, 20(12): 2405-2409.
- [17] UOYAMA H, GOUSHI K, SHIZU K, et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence[J]. *Nature*, 2012, 492(7428): 234-238.
- [18] ZHANG Q S, LI B, HUANG S P, et al. Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence[J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(4): 326-332.



# OLED 基础知识

随着世界电子信息产业的快速发展，显示设备作为人机交互必不可少的平台，扮演着至关重要的角色。OLED 是光电化学及材料科学领域的热门研究课题，也是当前国际显示技术上的研究热点。本章从 OLED 发光材料、器件结构角度对器件进行了分类，并且介绍了 OLED 的工作原理、制备工艺和性能参数，以及 OLED 光源质量的评判。

## 3.1 OLED 的分类

根据有机半导体发光材料分子量和分子结构的不同，一般将其分为小分子材料和聚合物材料两大类，以此为基础，OLED 可分为小分子 OLED 与聚合物 OLED（也称 PLED，polymer LED）两类；而按照其激子激发态，有机发光材料又可分为荧光材料和磷光材料。在有机发光材料的电致发光过程中，单重态激子和三重态激子会同时产生，根据自旋统计规律，单重态激子与三重态激子的生成概率比例为 1 : 3。一般所说的电致发光仅指单重态激子的辐射跃迁所发出的电致荧光，不包括实际上能利用所有激子发光而大幅提高 OLED 发光效率的电致磷光。

### 3.1.1 小分子发光材料

#### 1. 小分子荧光发光材料

小分子发光材料的分子量一般在 2000 以下，具有容易提纯、选择面广、荧光效率高、使用真空蒸镀法成膜、可化学修饰、合成简单等特点。由于有机染料类小分子发光材料在固态时容易出现浓度猝灭，使光谱红移、发射峰



变宽、荧光效率下降，所以通常将其低浓度掺杂在具有载流子传输性质的主体材料中。通过在小分子 OLED 器件中制备多层结构，可有效控制载流子的注入/传输及复合发光区域，达到高效发光的目的。如图 3-1 所示为 3 种常见小分子蓝色、绿色、红色荧光材料的分子结构。

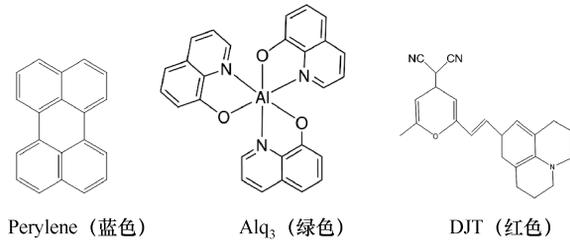


图 3-1 常见小分子蓝色、绿色、红色荧光材料的分子结构

## 2. 小分子磷光发光材料

磷光是激发态分子跃迁到自旋不同的低能态时释放的辐射，通常的磷光都是来自第一激发三重态 ( $T_1$ ) 向基态 ( $S_0$ ) 的跃迁。 $T_1$  主要由  $S_1$  经隙间窜越而形成，但无论是  $T_1$  向  $S_1$  的隙间窜越还是  $T_1$  向  $S_0$  的辐射跃迁都是自旋禁阻的，因此一般磷光都比荧光要弱得多，磷光的量子效率也低得多。因此，通常采用重原子效应、降低体系温度或向体系内引入顺磁分子等方法，来提高磷光的量子效率。

目前的小分子磷光电致发光器件的发光层大多采用主客体结构，即通常只有 1%~10% 的小分子磷光材料作为客体掺杂到占发光层 90% 以上的主体材料中去，形成主-客体掺杂结构的发光层。其主要目的有两个：①避免三重态-三重态湮灭 (Triplet - Triplet Annihilation, TTA)；②改善器件的载流子传输性质。

在小分子磷光材料中，研究得最多、最全面的是含 Ir (铱，一种贵金属) 的配合物。通过改变配合物中配体的种类和结构，可以实现磷光光谱在几乎整个可见光波段的改变。根据目前的报道，蓝色磷光 OLED 器件的外量子效率最高可以达到 25%，对应的能量效率达 55 lm/W；绿色磷光 OLED 器件外量子效率最高可达 19%，功率效率达 70 lm/W；红色磷光 OLED 器件外量子效率也已接近 20%。如图 3-2 所示是几种常用的 Ir 配合物绿光小分子磷光材料的分子结构。

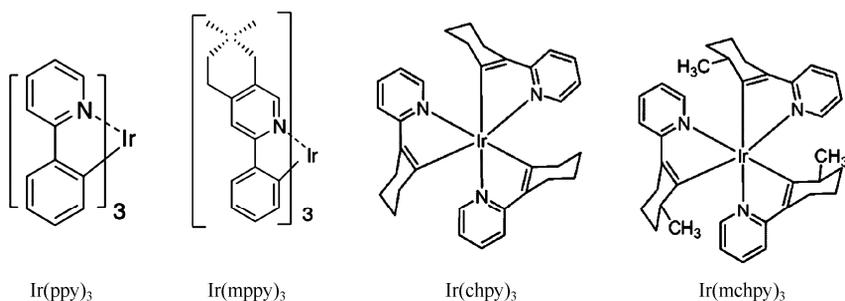


图 3-2 几种常用的 Ir 配合物绿光小分子磷光材料的分子结构

### 3. 小分子延迟荧光发光材料

小分子延迟荧光发光材料被誉为继荧光发光材料和磷光发光材料后的第三代 OLED 发光材料。目前有两种方法用于获得延迟荧光，即三线态-三线态激子湮灭和热激发延迟荧光 (Thermal Active Delay Fluorescent, TADF)。与三重态-三重态激子的湮灭相比, TADF 具有更高的发光效率, 因而备受瞩目。TADF 是针对单重激发态和三重激发态能隙较小 ( $\Delta_{ST} \leq 100 \text{ meV}$ ) 的材料, 通过热激发产生充足的从三重激发态到单重激发态的 ISC, 将三线态激子转变为单线态激子。小分子延迟荧光发光材料能够充分利用三线态激子能量, 打破了之前只有贵金属配合物磷光材料能有效利用自旋禁阻的三线态激子的僵局, 大大降低了合成发光材料的成本, 同时避免了磷光发光材料特别是蓝光材料在工作状态下的不稳定性。3 种常见的小分子蓝色、绿色和红色发光材料的分子结构如图 3-3 所示。

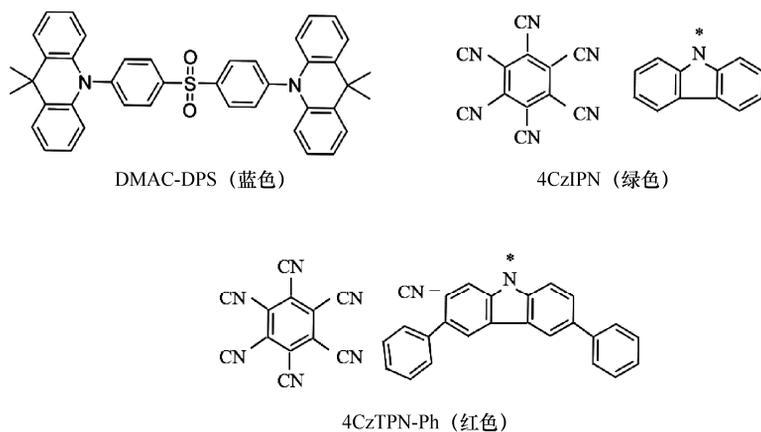


图 3-3 3 种常见的小分子蓝色、绿色和红色发光材料的分子结构



### 3.1.2 聚合物发光材料

#### 1. 聚合物荧光发光材料

聚合物（也叫高分子）发光材料的分子量一般在 10 000 以上（可高达数百万及以上），通常配制成聚合物溶液，采用溶液法（如旋涂、喷墨打印、提拉等）加工成膜。因此，聚合物发光材料制备单层 OLED 器件的工艺流程简单、设备投资少。但是，想制备多层器件结构以调节载流子在发光材料中的输运特性则非常困难，因为用溶液加工方法制备成一层聚合物薄膜时，溶剂会不可避免地对前一层聚合物薄膜产生一定程度的破坏，这不仅难于形成均匀的薄膜还会破坏膜层之间的界面，从而降低器件性能。

OLED（包括 PLED）是双注入型器件，高效、平衡的载流子（空穴和电子）注入是实现高发光效率的前提，这就要求聚合物发光材料不仅要有良好的溶解及成膜性，还要有很好的载流子传输特性。而要使一种聚合物同时具有这些优良的光电特性和机械特性，就给材料合成带来了很大的困难。同时，聚合物的合成过程中的偶然性决定了其纯度和重复性难以保证，这也是制约聚合物 OLED 器件商业化应用的关键因素之一。在目前比较成熟的聚合物发光材料中，研究较多、性能较好的是聚苯撑乙烯（PPV）及其衍生物、聚茚（PF 或 PFO）及其衍生物和聚噻吩（PT）及其衍生物。除此之外，还有聚对苯（PPP）及其衍生物、聚吡唑（PCz）及其衍生物等。如图 3-4 所示是常见聚合物荧光发光材料的分子结构。

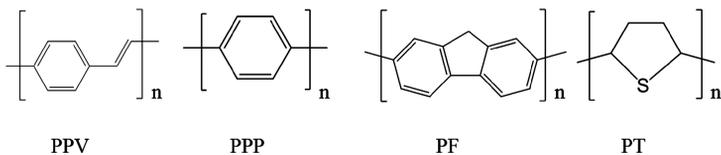


图 3-4 常见聚合物荧光发光材料的分子结构

#### 2. 聚合物磷光发光材料

聚合物磷光发光材料是近几年出现的一种新型 OLED 发光材料。它是将磷光配合物单体连接到聚合物主链上，使材料既具有聚合物溶解性好、成膜工艺简单和载流子传输特性优良的优点，又兼具磷光材料发光效率高的优点，因此，这类材料在有机全彩显示技术中有着良好的应用前景。人们通过



将配合物单体直接聚合到共轭聚合物主链或侧链上, 会使磷光体之间的相互作用减小, 磷光体在聚合物基体中的稳定性会增加, 并产生更有效的链内能量转移 (或将激子直接陷在磷光单体上), 有利于磷光体与主体的均匀分散和相分离, 从而提高发光效率——这是提高磷光聚合物发光量子效率和载流子迁移率之行之有效的方法。通过改变磷光配合物或聚合物的结构可以得到三基色的磷光聚合物, 也可以在一个聚合物主链上同时连接三基色发色团, 在一定配比下器件可以同时实现位于红、绿、蓝三色区的三个发射峰, 从而得到高效率的白光。目前, 已有报道的磷光聚合物多是将典型的红、绿、蓝光配合物连接到宽带隙共轭聚合物 (如聚芴、聚吡啶、聚苯的均聚物或共聚物) 的主链或侧链上, 形成从聚合物链到金属配合物的能量转移, 使金属配合物发射出高效率的磷光。

### 3.1.3 其他材料

其他种类的高分子电致发光材料, 包括具有强电子亲和势的聚吡啶类化合物, 集传输电子和空穴于一身的 P-N 型共聚噻唑类电致发光材料, 具有良好机械性能和热稳定性的聚咪唑类化合物等。下面以最常用的两种配合物发光材料为例进行介绍。

#### 1. 金属配合物电致发光材料

金属配合物的性质介于有机物和无机物之间, 既拥有无机物良好的稳定性, 又具备有机物的高量子效率, 是目前被认为极具应用前景的发光功能材料之一。金属配合物电致发光材料分为电致荧光发光材料和电致磷光材料两类, 比较常见的是前者。金属配合物电致荧光发光材料主要有: 8-羟基喹啉配合物如  $\text{Alq}_3$  及其衍生物、10-羟基苯并噻啉配合物、羟基苯并噻啉 (噻啉) 配合物、2-(2-羟基苯基) 吡啶化合物、Schiff 碱类金属配位化合物、羟基黄酮类配合物等。如图 3-5 所示为常见的金属配合物发光材料的分子结构。

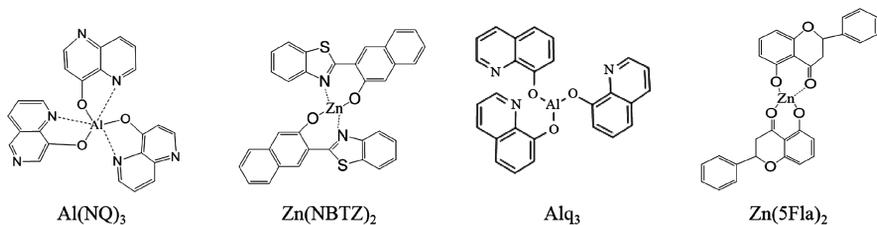


图 3-5 常见的金属配合物发光材料的分子结构



### 2. 稀土配合物电致发光材料

镧系元素包括从 57 号镧元素到 71 号的镱元素，再加上序号为 21 的钪元素及 39 号钇元素，共 17 种元素，我们统称为稀土（Rare Earth）元素。镧系元素基态原子的电子组态有两种： $[Xe]4f^n6s^2$  组态和  $[Xe]4f^{n-1}5d16s^2$  组态。对于每个特定的元素，采用哪种电子组态是由能量决定的（哪种电子组态的能量比较低，有利于稳定，就采用哪种组态）。随着原子序数的增加，电子不断地填充到 4f 轨道上，由于 4f 轨道受屏蔽效应影响，轨道上电子数的改变对稀土元素的化学性质的影响不大，这就使得稀土元素的化学性质具有相似性。但是，这种相似性并不能掩盖稀土元素的差异性，相反，正是这些电子数目的不同造成稀土元素在光学、电学、磁学及其他领域中呈现出丰富多彩的性质和巨大的应用潜力。

按照驱动方式不同，OLED 显示分为 PMOLED 和 AMOLED 两种。由于后续章节会对这两种类型的 OLED 器件进行系统而详细的阐述，所以在此只进行简单介绍。

PMOLED 矩阵像素由阴极和阳极单纯基板构成，阳极和阴极的交叉部分可以发光。AMOLED 每个像素配备具有开关功能的薄膜晶体管，而且每个像素配备一个电荷存储电容，外围驱动电路和显示阵列等整个系统集成在同一玻璃基板上。

PMOLED 结构比 AMOLED 简单，但受制于驱动方式，分辨率无法提高，且器件的响应速度、色彩显示等性能相对较差，应用产品尺寸局限于小尺寸产品上。AMOLED 屏幕具备响应速度快、色彩丰富、耗电低等优点，尤其是柔性 AMOLED 显示屏是未来显示技术尤其是柔性技术的重要发展方向。

## 3.2 OLED 的结构

OLED 效率和寿命与器件结构密切相关，目前广泛使用的结构属于“三明治夹层”结构，即发光层被阴极和阳极像三明治一样夹在中间（一侧为透明电极以便获得面发光效果）的结构。由于 OLED 制膜温度低，所以一般多使用氧化铟氧化锡玻璃电极（Indium Tin Oxide, ITO）作为阳极。在 ITO 电极上用真空蒸镀法或旋涂法制备单层或多层有机半导体薄膜，最后将金属阴



极制备于有机薄膜之上。根据有机半导体薄膜的功能，器件结构大致可以分为以下几大类。

### 3.2.1 单层器件结构

在器件的 ITO 阳极和金属阴极之间，制备一层有机半导体薄膜作为发光层，这就是最简单的单层 OLED，其器件结构如图 3-6 所示，它仅由阳极、发光层和阴极组成，结构非常简单，制备方便。这种结构在聚合物有机电致发光器件中较为常用。

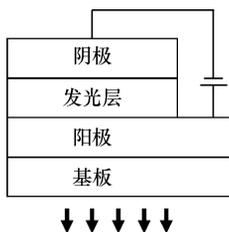


图 3-6 单层 OLED 的器件结构

### 3.2.2 双层器件结构

由于大多数有机电致发光器件的材料是单极性的，同时具有相同的空穴和电子传输特性的双极性（Bipolar）有机半导体材料很少，因此只能单一地传输电子或空穴中的一种。如果利用这种单极性的有机材料作为单层器件的发光材料，则会出现电子和空穴注入与传输的不平衡，且易使发光区域靠近迁移率较小的载流子注入一侧的电极，若为金属电极，则很容易导致发光猝灭，而这种猝灭会降低激子利用率，从而导致器件发光效率的降低。

由于单层结构存在较难克服的缺点，目前 OLED 器件大多采用多层结构。这一里程碑式的工作于 1987 年由 Kodak 公司首先提出，该结构能有效达到调整电子和空穴的复合区域远离电极和平衡载流子注入速率的目的，在很大程度上提高了器件的发光效率，使 OLED 的研发进入到一个崭新的阶段。这种结构的主要特点是发光层材料具有电子（空穴）传输性，需要加入一层空穴（电子）传输材料以调节空穴和电子注入发光层的速率和数量，这层空穴（电子）传输材料还起着阻挡电子（空穴）层的作用，使注入的电子和空穴的复合发生在发光层附近。双层 OLED 器件如图 3-7 所示。

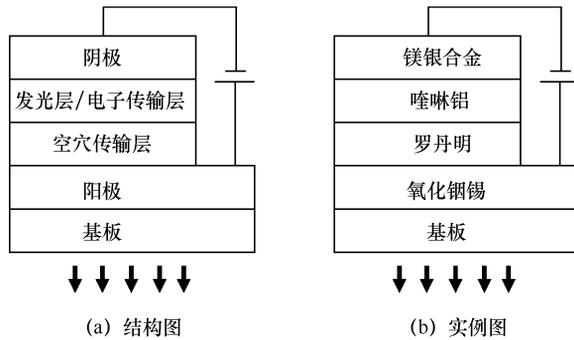


图 3-7 双层 OLED 器件

### 3.2.3 三层及多层器件结构

由电子传输层 (Electron Transport Layer, ETL)、空穴传输层 (Hole Transport Layer, HTL) 和发光层组成的三层 OLED 器件, 如图 3-8 所示。结构是由日本的 Adachi 课题组首次提出的。这种器件结构的优点是使三个功能层各司其职, 对于选择功能材料和优化器件结构性能都十分方便, 是目前 OLED 中常采用的器件结构。

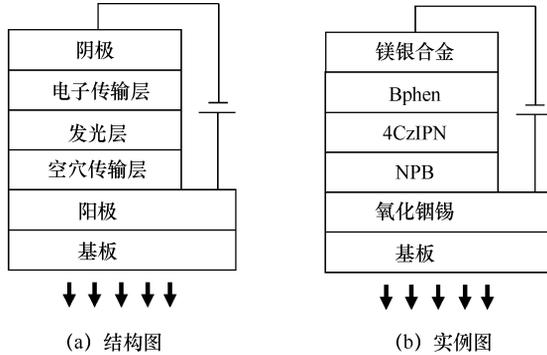


图 3-8 三层 OLED 器件

在实际 OLED 器件结构设计时, 为了使 OLED 器件各项性能最优, 并且充分发挥各个功能层的作用, 进一步提高 OLED 的发光亮度和发光效率, 人们在三层结构基础上采用多层器件结构, 对过量载流子进行限制、调配。这是目前 OLED 最常用的器件结构。这种器件结构不但保证了有机电致发光器件的功能层与基板 (衬底) 之间具有良好的附着性, 还使得来自阳极和金属阴极的载流子更容易注入有机半导体功能薄膜中。



为提高器件的性能,各种更复杂的器件结构不断出现。但由于大多数有机材料具有绝缘的特性,只有在很高的电场强度(约  $10 \text{ V/cm}$ )下才能使载流子从一个分子传输到另一个分子,所以有机半导体薄膜的总厚度不能超过百纳米级,否则器件的驱动电压将会更高。

### 3.2.4 叠层串式器件结构

基于全彩色显示的需要,Forrest 等人提出了将三基色器件沿厚度方向垂直堆叠,且保证每个器件都由各自的电极控制,这样就构成了彩色显示装置,如图 3-9 所示。用这种方法制成的显示器件可获得优于传统技术的分辨率,人们利用这种思想,将多个发光单元垂直堆叠,并在中间加一个电极连接层,同时只用两端电极进行驱动,即叠层串式结构器件(Tandem OLED)。这种结构能够极其有效地提高器件的电流效率,使器件能在较小的电流下达到非常高的亮度,这为实现高效率、长寿命的有机电致发光器件提供了一个便捷的途径。

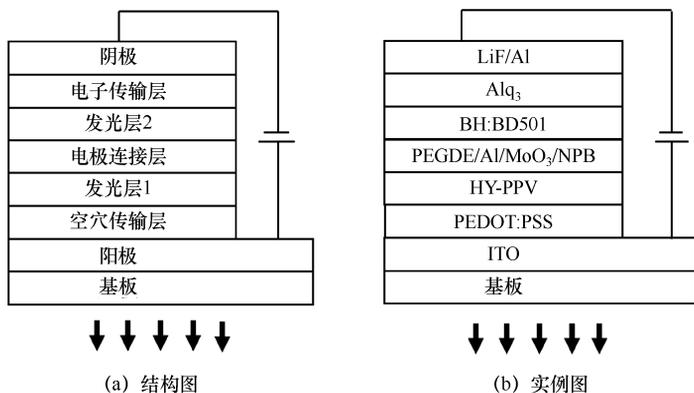


图 3-9 叠层 OLED 器件

## 3.3 OLED 的工作原理

有机 EL 利用有机半导体材料的光电功能特性,将电能直接转换为光能。OLED 属于载流子注入型发光,通过从阳极注入的空穴与从阴极注入的电子在发光层中复合形成激子,并以光能的形式释放能量。其中涉及载流子的注入、迁移及激子的形成、扩散等一系列物理过程,其过程大致可以分为五个阶段,如图 3-10 所示。

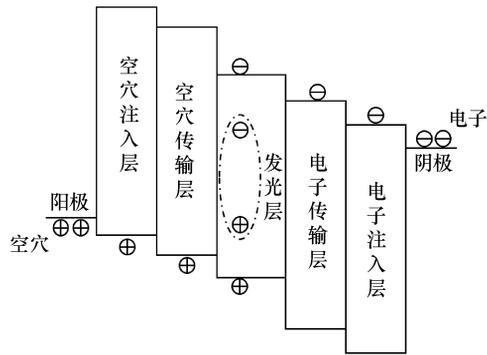


图 3-10 OLED 的 EL 过程示意图

### 3.3.1 载流子注入

在电场作用下,电子和空穴分别从阴极和阳极进入紧靠电极的有机功能薄膜层。载流子注入是载流子通过电极 / 有机层界面从电极进入有机半导体层的过程,这个过程对器件的启亮电压、发光效率和工作寿命具有直接影响。

电极 / 有机层接触界面分为欧姆接触 ( Ohmic Contacts ) 和肖特基接触 ( Schottky Contacts )。I.H.Campbell 认为,当界面能  $\Delta E < 0.4 \text{ eV}$  时,电极 / 有机层为欧姆接触;反之,为肖特基接触。在欧姆接触下,载流子极易注入有机层,阳极 / 空穴传输层界面多为这种情况;在肖特基接触下,载流子注入较为困难,大部分载流子聚集在电极 / 有机层界面处,阴极 / 电子传输层界面多为这种情况。在 OLED 的基础理论及机理研究中,常用 Richardson-Schottky ( R-S ) 热电子发射理论和 Fowler-Nordheim ( F-N ) 隧道击穿理论描述载流子注入。

#### 1. 热发射注入 ( Injection by Thermionic Emission )

热发射注入电流取决于界面势垒和电场,与温度有关。载流子必须拥有足够的能量,克服“有机体 / 金属”界面势垒才能进入有机层,具体为

$$J_{RS} = A * T^2 \exp\left(-\frac{E_\phi}{KT}\right) \quad (3-1)$$

$$E_\phi = E_v - E_F$$

式中,  $J$  表示发射电流密度,  $A^*$  是 Richardson 常数,  $E_\phi$  是逸出功,  $K$  是 Boltzmann 常数,  $T$  为温度。



## 2. 隧穿注入 (Injection by Tunneling through the Triangular Barrier)

在高电场下, 势垒的隧穿注入电流一般遵从 F-N 规律。当电极和有机层之间施加电场后, 其能带结构会发生倾斜和弯曲, 载流子的注入如同穿过一堵墙。F-N 描述的电流密度可以表示为

$$\begin{aligned} J_{\text{FN}} &= BE^2 \exp(-b/E) \\ b &= \frac{4\sqrt{2m^*}}{3\hbar e} x^{3/2} \end{aligned} \quad (3-2)$$

式中,  $m^*$  是电子的有效质量,  $e$  为单位电荷,  $E$  为电场强度,  $x$  为势垒高度,  $B$  表示指前因子。

### 3.3.2 载流子迁移

载流子迁移率是衡量有机薄膜载流子传输能力的重要指标之一。有机半导体材料的分子轨道交叠很少, 其能带结构大多是局域化的不连续状态。有机半导体材料载流子迁移主要采用跳跃方式, 其迁移率相对于具有连续能带结构的无机半导体材料要低很多。研究表明, 在有机固态薄膜中, 有机半导体材料迁移率与电场、温度的关系可用下式描述

$$\mu = \mu_0 \exp \left[ -\frac{\Delta}{K_B T} + B \left( \frac{\Delta}{K_B T} - \frac{\Delta}{K_B T_0} \right) E^{1/2} \right] \quad (3-3)$$

式中,  $T$  为真实温度,  $T_0$  为参考温度,  $K_B$  是 Boltzmann 常数,  $E$  是电场强度,  $\Delta$  和  $B$  为常数。

一般而言, 有机半导体材料属于低电导率材料, 有机小分子空穴传输材料的空穴迁移率一般为  $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , 而电子传输材料的电子迁移率相对还要低两个数量级。

### 3.3.3 载流子的复合及激子的形成

空穴和电子在发光层中相遇、复合形成高能态的激子。无机半导体材料的载流子的高离域性使得激子被空间限制, 激子束缚能通常较小, 只在低温下存在; 而有机半导体材料中, 由于束缚能较大, 因此在室温下也能稳定存在。当激子以辐射跃迁的方式由激发态回到基态时, 就会产生 EL 现象, 发光颜色由发光材料本身的带宽决定。

具体地, 假设电子静止不动, 若电子和空穴的迁移率原为  $\mu_e$  和  $\mu_h$ , 则阳



极处的空穴将以  $(\mu_e + \mu_k)$  的相对迁移率向电子移动，由此形成的电流密度计算如下

$$J = n_k e (\mu_e + \mu_k) F = n_k e (\mu_e + \mu_k) \frac{e}{4\pi\epsilon r^2} \quad (3-4)$$

这里， $n_k$  为空穴密度， $\epsilon$  为介电常数。对所有流向电子的电流密度积分，则总电流为

$$J = n_k e^2 (\mu_e + \mu_k) / \epsilon \quad (3-5)$$

该式是流向一个电子的空穴电流密度，因此单位时间单位体积内复合的电子空穴对的数目，即激子数  $R$ ，应等于  $n_e/e$ 。如定义复合系数为  $\gamma$ ，则有

$$R = \gamma n_e n_k = n_e n_k e (\mu_e + \mu_k) / \epsilon \quad (3-6)$$

$$\gamma = e (\mu_e + \mu_k) / \epsilon \quad (3-7)$$

该式即为 Langevin 复合公式，实践中激子的形成与此模型符合得很好。依据电子空穴间的距离以及相互作用的强弱，可以将激子分为 Frankel 激子、电荷转移 (Charge Transfer, CT) 激子和 Wannier-Mott 激子三种。

载流子复合以后，会因为电子自旋方式的不同而形成两种激发态：一种是由非自旋对称的基态电子形成的单重激发态，能以荧光的形式释放出能量回到基态；另一种是由自旋对称的基态电子形成的三重激发态，通常不能以荧光的形式释放能量回到基态。单重态激子和三重态激子同时产生，根据理论预计和实验验证，单重态激子和三重态激子比例大概约为 1:3，即形成的激子中只有大约 25% 是可以用来发射荧光的，剩下的 75% 只能非辐射跃迁回基态。因此，充分开发利用三重态激子，减少非辐射跃迁是 OLED 研发的重要方向。

### 3.3.4 激子的扩散和迁移

激子形成以后处于不稳定的激发态，在发光层中会发生扩散和迁移。激子扩散和迁移的距离大约为 20~30 nm，单重态激子的寿命大约为 1~10 ns，而三重态激子的寿命则为 ms 量级，即三重态激子更容易被缺陷能级捕获而失活。

很多情况下，激子的扩散与迁移对器件性能的提高是不利的，例如，当存在猝灭中心或出现电极猝灭时，都会导致激子的失活。所以，激子复合区位于发光层的中心才是最理想的。



### 3.3.5 激子的辐射跃迁发光

激子在其寿命内如果不被缺陷能级或其他猝灭中心俘获, 能量一般通过辐射跃迁的形式消耗而回到基态, 从而产生 EL 现象, 且发光颜色由激发态到基态的能级差决定。

如图 3-11 所示是有机半导体材料发光原理示意图。单重态激子的总自旋等于零, 电子从单重态  $S_1$  态向基态  $S_0$  态的辐射跃迁过程称为荧光辐射; 三重态激子的总自旋不等于零, 从三重态  $T_1$  态至  $S_0$  态的辐射跃迁过程称为磷光辐射。荧光辐射一般发生在纳秒量级, 而磷光辐射则因为受跃迁定则的限制要慢得多, 一般可达微秒甚至毫秒量级。虽然三重态激子与单重态激子的比例一般是 3:1, 但在有些电致发光情形中可以形成超过 50% 的单重态激子。在通常情况下, 由于三重态到基态的跃迁是自旋禁阻的, 故大部分发光材料的三重态激子发光效率极低。但有一些含有重金属原子的聚合物具有很强的自旋-轨道耦合作用, 其三重态激子可以通过隙间窜越实现电致发光, 从而极大地提高了器件效率。

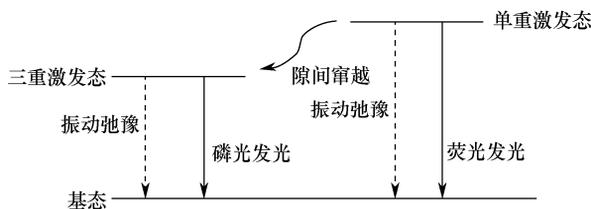


图 3-11 有机半导体材料发光原理示意图

激子由激发态回到基态或由较高激发态到达较低激发态时, 如果不发射光子则称为无辐射跃迁。无辐射跃迁过程中激子的能量转化为振动能, 即总能量守恒但不发射光子。无辐射跃迁包括两种, 即内转换和隙间窜越。内转换是指激子通过损耗能量而落回相同自旋多重态的低势能面的过程, 而隙间窜越是指激子通过损耗能量而落回不同自旋多重态的低势能面的过程。

## 3.4 OLED 的制备工艺

OLED 的制备工艺实际上是功能薄膜工艺和表面处理工艺的结合。如图 3-12 所示是 OLED 的制作工艺流程图, 制备器件的关键技术有有机



功能层薄膜、金属电极及 ITO 透明导电薄膜和保护膜等的制备技术。器件的制备过程决定了器件性能的优劣，不同的发光材料需要不同的器件制备工艺。下面就以有机小分子和聚合物为例，简单描述有机电致发光器件的制备方法及工艺流程。

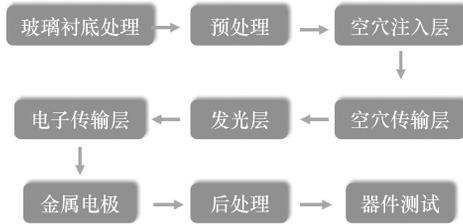


图 3-12 OLED 的制作工艺流程图

### 3.4.1 有机小分子 OLED 的制备

有机小分子 OLED 一般采用真空热蒸镀的方法进行制备，此类器件（以 PMOLED 为例）的阳极通常是采用 ITO 或 FTO 导电玻璃，其制备流程如下。

（1）首先对 ITO 玻璃进行刻蚀，制备所需要的阳极图形。

（2）进行图案化后的清洗工作。因为器件功能层厚度仅为几十纳米，粒径为微米级的灰尘或异物会造成有机材料无法形成连续薄膜并且影响薄膜表面的平整性，造成器件短路或者击穿；另外，ITO 表面一些无机或有机污染物会影响有机材料在 ITO 表面的附着性，降低器件性能。所以，OLED 器件对 ITO 表面的洁净程度要求很高。基片清洗的方法有很多，如化学清洗法、超声波清洗法、真空烘烤法和离子轰击法等。本书介绍超声波清洗法，具体清洗过程如下。

先采用异丙醇、丙酮混合溶液冲洗基片表面，洗去灰尘和大块颗粒物。将基片放入含有 5% 左右洗涤剂的去离子水溶液中，加热至 40℃，在 70 kHz 频率下超声波振荡 15 分钟，随后在 40℃ 去离子水中超声清洗 15 分钟，然后在 40℃ 丙酮中超声清洗 15 分钟，最后在常温异丙醇溶液中超声清洗 15 分钟。把经过超声处理后的 ITO 玻璃从异丙醇中拿出，用 N<sub>2</sub> 吹干待用。同时，为提高 ITO 阳极的功函数，通常把吹干待用的基片放入紫外烘箱中进行紫外光照射处理或进行等离子体轰击处理，在真空情况下送入蒸镀设备进行器件制备。

（3）把处理好的 ITO 玻璃衬底放入真空蒸镀腔中，当真空度达到  $3 \times$



$10^{-4}$  Pa 以下(真空度越高越好)时开始蒸镀各个有机半导体功能层,最后在有机层的上面蒸镀金属阴极。在有机半导体材料的蒸镀过程中,当有机材料从蒸发源中被加热蒸发出来之后,有机材料分子或金属原子将以一定的初速度脱离材料表面向外飞散。如果这些分子或原子在飞散过程中遇上其他气体分子,这些被蒸发出来的分子或原子将可能被散射;如果没有碰到其他气体分子,则一部分被蒸发出的分子将从材料表面匀速直线运动到基板表面,并沉积下来形成一层致密薄膜,薄膜的厚度分布与束源和样品的相对位置及发散角等因素有关。

一般而言,有机小分子在 ITO 导电玻璃上是均匀层状生长的,而且形成的是无定形薄膜,但也有岛状生长和类似于传统的分子束外延生长中的准分子束外延生长的有序有机薄膜。在薄膜淀积过程中,控制厚度均匀和恒定的蒸发速率是非常重要的,通常有机分子的蒸发速率要控制在一定范围,如果沉积速率太快,沉积上去的有机分子还来不及通过热振动弛豫能量,便被随后沉积上去的分子覆盖,这样很容易导致分子排列出现缺陷,易使薄膜产生针孔现象。因此,需要优化设计蒸镀源的形状、尺寸和与样品之间的距离。

事实上,真空蒸发是在一定压强的残余气体中进行的,即真空室内存在两种粒子,一种是蒸发物质的原子或分子,另一种是残余气体分子,这些残余气体分子会对薄膜形成过程乃至薄膜性质产生影响。如果真空度过低,残余气体分子的量很大,真空蒸发物质原子或分子将与大量空气分子碰撞,会使膜层受到严重污染,甚至被氧化烧毁。如果此时沉积的是金属薄膜,这层金属薄膜往往没有金属光泽,表面粗糙,且不均匀、不连续。因此,要获得高纯度的薄膜,必须要求残余气体分子很少,宏观上表现为真空腔室的背景压强非常低(高真空度)。为保证镀膜质量,当蒸发源到基片的距离为 25 cm 时,压强则需低于  $3 \times 10^{-3}$  Pa。因此,在实际蒸镀各功能层时,腔体压强均需保持在  $1 \times 10^{-3}$  Pa 以下。

在真空蒸镀过程中,蒸发速率和薄膜厚度是最重要的两个参数。蒸发速率除与蒸发物质的分子量、绝对温度和蒸发物质在温度  $T$  时的饱和蒸气压有关外,还与材料自身的表面洁净度有关。蒸发源温度变化对蒸发速率影响极大,式(3-8)描述了蒸发速率  $G$  随温度  $T$  的变化关系。

$$\frac{dG}{G} = \left( \frac{B}{T} - \frac{1}{2} \right) \frac{dT}{T} \quad (3-8)$$

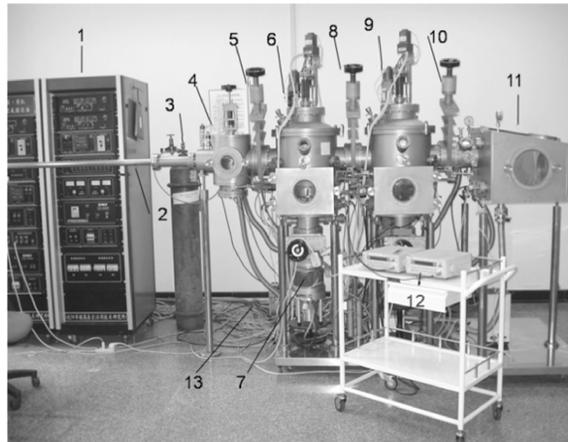


其中,  $B$  为常数。对金属而言,  $B/T$  值通常在  $20 \sim 30$ , 即式 (3-8) 可转换为式 (3-9)

$$\frac{dG}{G} = (20 \sim 30) \frac{dT}{T} \quad (3-9)$$

在进行真空蒸镀时, 蒸镀源温度的微小变化即可引起蒸发速率发生很大的变化。因而在沉积薄膜过程中, 必须精确控制蒸发源温度, 以控制合适的蒸发速率, 同时在加热过程中应避免过大温度梯度的产生。

实验室常用的真空蒸镀系统如图 3-13 所示。其中, 1 为仪器控制台, 由真空显示台、温控电源、样品架升降电源、机械泵电源、分子泵电源、离子轰击电源、金属蒸发源、快门控制电源组成, 主要功能是在整个器件制备过程中显示和调控蒸发速度和蒸发温度等参数。4 为离子轰击室, 主要功能是对 ITO 玻璃基片进行氧离子轰击, 完成预处理。6 为有机薄膜蒸镀腔, 配备涡轮分子泵 7 作为主泵, 主要功能是在高真空条件下将有机小分子材料蒸镀到 ITO 基片上。9 为金属薄膜蒸镀腔, 主要功能是将金属蒸镀到有机功能层上, 形成金属或合金电极。11 为器件封装室, 在充满高纯  $N_2$  的环境下对器件进行封装。



1—仪器控制台; 2—传送杆; 3—氧气储气罐; 4—离子轰击室; 5、8、10—挡板阀; 6—有机薄膜蒸镀腔;  
7—涡轮分子泵; 9—金属薄膜蒸镀腔; 11—器件封装室; 12—膜厚动态监控仪; 13—机械泵。

图 3-13 真空蒸镀系统

### 3.4.2 聚合物 OLED 的制备

聚合物 OLED (PLED) 的制备过程与有机小分子器件的制备过程存在



着很大的差别，这主要由于聚合物分子在加热时非常容易分解，且聚合物的分子量较大不利于真空蒸镀，所以这类发光材料适合用旋涂、喷涂或喷墨打印等湿法工艺制备。考虑到器件制备的成本问题，普遍采用旋涂工艺来制备聚合物发光层。旋涂成膜工艺是使用最早的薄膜制备方法之一，在半导体工业和光存储领域有着非常广泛的应用，具体的步骤和原理如下。

旋涂时，将所需定量的溶液滴在基片中央，高速旋转基片，在离心力的作用下，溶液将到达基片的边缘，最后被甩出基片，留下一层薄膜覆盖在基片上。通过旋涂方法制备薄膜的厚度和相关性质往往由材料的性质和旋转参量所决定。旋涂工艺大致可分为以下几个步骤：溶液制备、高速旋转、挥发溶剂成膜。薄膜制备时，首先将聚合物溶解在相应有机溶剂当中，然后将溶液旋涂在ITO（或其他基板）表面或其他功能层上制成发光层。当把溶液旋涂在其他功能层上时要注意溶剂的选择，否则会造成薄膜表面平整性差，降低器件的性能。另一方面，这种方法虽然可以制备较高质量的有机薄膜层，但由于其制备效率较低、可重复性差、材料利用率低，所以不适合大批量生产。如图3-14所示是实验室用小型旋涂设备。



图 3-14 实验室用小型旋涂设备

与旋涂工艺相比，喷墨打印技术可以大大提高材料的使用效率。通过预先的设计，智能化制造出各种图案、形状，实现全彩色打印。这种技术更适合发展大尺寸的显示器，两者的具体比较见表3-1。喷墨打印是一种非接触、无压力、无印版的印刷技术，预先将各种不同的功能材料制成墨水



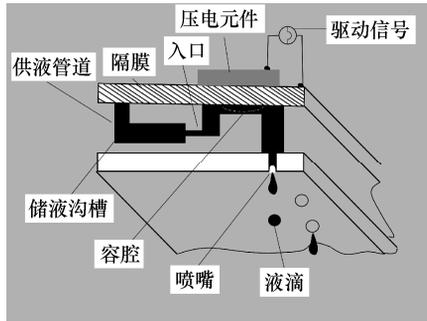
灌装到墨盒，通过计算机将图文信息转化为数字脉冲信号，然后控制喷嘴移动和墨滴形成，并利用外力将墨滴从喷嘴挤出，墨滴喷射沉积到相应位置形成所需图案，实现精确、定量、定位沉积。喷墨打印设备如图 3-15 所示。总而言之，喷墨打印技术的优点是无压力，可以在不同材质、机械强度的介质上成像；非接触，可以在曲面上成像。1998 年，美国 UCLA 的 Yang 教授课题组首先提出喷墨打印方式是实现制造全彩色高分子发光器件的可行性，并首次用此方法制备出了聚合物发光器件。目前，喷墨打印成为制备 PLED 的新型方法和研发方向，具备实现全彩 PLED 量产技术的潜力。

表 3-1 喷墨打印和旋涂在 PLED 制备中性能比较

工艺特点	喷墨打印	旋涂
图案化能力	图案化尺寸达到微米级	无法实现
全彩色能力	理想的全彩色	无法实现
大面积能力	可实现大面积	对基板缺陷敏感，不适合
材料利用率	材料浪费 < 2%	99%高分子溶液浪费
颜色均匀性	像素光谱一致	不同区域像素光谱不同
封装	不需要	需除去基片边缘的薄膜
基板材料	玻璃或聚合物基板	玻璃基板



(a) 实物图



(b) 原理示意图

图 3-15 喷墨打印设备

### 3.4.3 封装

封装是为了阻隔水与氧气，延长器件寿命，保证 OLED 在长期使用过程中的性能的必不可少的工艺方法。由于氧气、水汽和灰尘接触电极甚至有机



功能层,伴随着物理化学反应,将导致 OLED 器件内出现气泡,工作状态下发光区域出现黑斑,黑斑又会引起器件加速老化,降低器件稳定性,缩短器件寿命。通过封装隔绝氧气、水汽、灰尘,使 OLED 使用寿命达到 10 000 h 以上,氧气和水汽的透过率分别小于  $10^{-3} \text{ cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}$  和  $10^{-6} \text{ g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$  (液晶显示器要求的氧气、水汽透过率分别为  $0.1 \text{ cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}$  和  $0.1 \text{ g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ ) 的基本要求,是提高 OLED 寿命的有效途径之一。目前常用的封装方式有盖板封装、薄膜封装、钢封接和熔块熔接密封等方法。本书在后续章节将进行介绍。

## 3.5 OLED 的性能参数

OLED 的基本性能参数主要包括发光颜色与色度、发光亮度与效率、稳定性和寿命及其他(如电学性能参数)等。这些指标是衡量 OLED 材料和器件性能的重要评价参数,对有机 EL 理论研究和实际应用具有十分重要的意义。

### 3.5.1 发光光谱与色坐标

有机 EL 材料价电子结构决定了材料的吸收光谱和荧光光谱,也决定了器件的 EL 光谱。发光光谱是发光能量按波长、频率或波数的动态分布,通常用光能的相对值按波长的分布  $\Phi(\lambda)$  来表示。

在有机 EL 研究中,有机材料和 OLED 器件的发光光谱通常有两种:光致发光(PL)光谱和电致发光(EL)光谱。PL 光谱靠激发波长和强度保持不变的外界单色光源来激发,用于表征材料的能量传递过程或其他特性;EL 光谱主要通过电能来激发,可以获得不同电流密度下器件的 EL 光谱。通过比较器件的 EL 光谱和 PL 光谱,可以得到有机发光器件的复合区域位置和实际发光物质的相关信息。

EL 光谱可以用来表征器件的发光颜色(色度),不同的发光光谱对应于不同的发光颜色。色度用 CIE(International Commission on illumination, 国际照明委员会)1931 色坐标(Color Coordinates)进行定量表示,如图 3-16 所示。

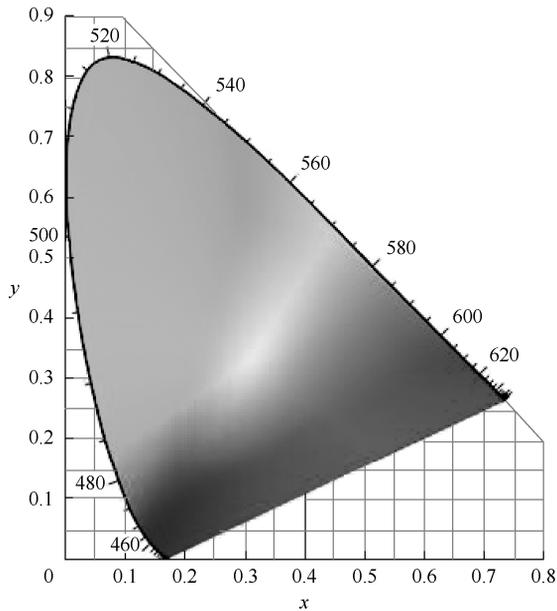


图 3-16 CIE 1931 色坐标图

(本图彩图见本书最后彩插)

### 3.5.2 发光亮度

亮度 (Luminance) 是一个生理物理量, 它不仅与器件发光时的辐射能量有关, 还与人的视觉有关。发光亮度是垂直于光束传播方向上单位面积的发光强度。亮度的单位是尼特 (nit,  $1 \text{ nit}=1 \text{ cd}/\text{m}^2$ )。OLED 的发光分布遵循余弦分布, 即亮度是一个与方向无关的常数。因此, 对 OLED 发光亮度的测量, 只需要测量其法向分量方向的亮度即可。

### 3.5.3 阈值电压

阈值电压 (Threshold Voltage) 定义为, 发光亮度为  $1 \text{ cd}/\text{m}^2$  时器件所施加的驱动电压, 故又称为启亮电压 (Turn-On Voltage)。

### 3.5.4 器件寿命

OLED 的稳定性和器件寿命是制约商业实用化的关键指标。OLED 器件寿命 (Life Time) 包含工作寿命和存储寿命两部分。对于投入市场的 OLED 器件, 要求在连续使用条件下工作寿命达到 10 000 h 以上 (不间断使用一年



以上), 存储寿命要大于 5 年。

OLED 器件的工作寿命是指在恒定电流密度下, 器件的发光亮度下降到其初始亮度一半时器件连续工作的时间。实际寿命的测量通常采用加速老化的办法。测量工作寿命的公认起始亮度为  $100 \text{ cd/m}^2$ , 通常使被测器件的起始亮度几倍于此亮度值, 测出其降为半亮度时的寿命值, 然后乘以相应倍数, 即为该器件的工作寿命。

### 3.5.5 发光效率

发光效率反映 OLED 器件电能转换为光能的能力, 是衡量 OLED 器件性能优劣的重要指标。

#### 1. 量子效率 (Quantum Efficiency)

量子效率能够准确描述 OLED 器件发光机制的优劣程度。量子效率分为内量子效率 (Internal Quantum Efficiency,  $\eta_{\text{int}}$ ) 和外量子效率 (External Quantum Efficiency,  $\eta_{\text{ext}}$ )。内量子效率定义为产生光子与注入电子数目之比, 而外量子效率是观测方向上射出器件表面的光子与注入电子数之比。

$$\eta_{\text{int}} = \frac{N_{\text{int}}}{N_{\text{e}}} \quad (3-10)$$

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{N_{\text{ext}}}{N_{\text{e}}} \quad (3-11)$$

外量子效率和内量子效率的近似关系为:

$$\eta_{\text{ext}} = \eta_{\text{int}} \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{1}{n^2}} \right) \approx \eta_{\text{int}} \frac{1}{2n^2} \quad (3-12)$$

式中,  $n$  为发光材料的折射率, 典型值在  $1.5 \sim 2.0$ 。换言之, 内量子效率是外量子效率的  $4 \sim 8$  倍。由此可见, 器件本身所发出的光绝大部分未能发射至器件外。由于 OLED 是多层结构, 发光层发出的光能量经由波导效应或再吸收而损失, 这是由于制备 OLED 器件发光材料、ITO 阳极、基底与周围介质的折射率具有较大差异。光出射时, 大部分光能被全反射回去并被器件材料吸收, 只有部分光经过器件边缘透出。因此, 设法提高光学耦合效应对提高器件的发光效率具有重要意义。

#### 2. 流明效率 (Luminous Efficiency)

流明效率也称为电流效率, 定义为发光亮度与电流密度之比, 单位为



cd/A。流明效率最大的优点是计算方便、易得，与量子效率成正比，是衡量 OLED 器件性能最重要的指标。

$$\eta_A = \frac{B}{J} \tag{3-13}$$

### 3. 功率效率 (Power Efficiency)

衡量电能的能量转化效率时，可用功率效率来描述，单位为 lm/W。功率效率是器件向外部发射的光功率与器件工作时所消耗的电功率之比。

$$\eta_P = \frac{P_{ext}}{P_i} \tag{3-14}$$

在显示领域，电流效率和功率效率是最常用的，前者注重考察发光材料特性，为科研工作者所常用，后者注重考察面板耗电和能量系统设计，为工程技术人员所常用。

OLED 的发光效率不仅取决于发光材料本身的发光效率，也与载流子在传输层和发光层的运输有关。影响发光效率的主要因素有：①量子力学原理的限制；②单线态激子的非辐射衰减；③电子和空穴在注入过程中的不平衡。OLED 载流子复合，激子产生、发光及向外发射流程如图 3-17 所示。

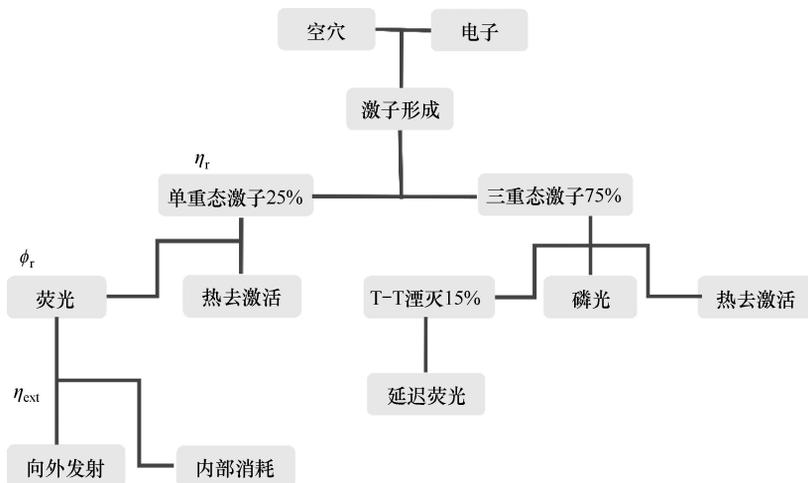


图 3-17 OLED 载流子复合，激子产生、发光及向外发射流程图

图 3-17 中， $\eta_r$  为发光层中激子形成的概率， $\phi_r$  为单线态激子发光概率， $\eta_{ext}$  为器件的外量子效率。



综合以上各个因素,可以知道,一个效率较高的 OLED 器件必须满足四个条件:①发光材料有较高的荧光效率;②能提高同时平衡载流子注入效率,以期获得较大激子形成率;③能使激子复合区域远离有机/金属电极界面,从而减少由于电极引起的激子猝灭;④较高的光耦合输出效率。

## 3.6 OLED 光源质量的评判

CIE 坐标、显色指数 CRI 和相对色温 CCT 是判断光源质量的三个重要参数。

$CIE_{x,y}$  坐标是由 1931 年 CIE 色度图中的  $x$  和  $y$  两个点组成的一个坐标,是用科学化标示颜色的基本规范之一,如图 3-16 所示。色坐标不同,表明光源的发光颜色或给定照明情况下物体表面反射光的颜色不同。CIE 前身是 1900 年成立的国际光度委员会,1913 年改为现名,总部设在奥地利维也纳。CIE 制订了一系列色度学标准,一直沿用到数字视频时代,包括白光标准 (D65) 和阴极射线管 (CRT) 内表面红、绿、蓝三种磷光理论上的理想颜色。色坐标图中的马蹄形曲线内为可见光谱包含的所有颜色,马蹄形曲线上为饱和的单色波长。此系统以色坐标 ( $x, y, z$ ) 表示,图上仅显示  $x$  值和  $y$  值,而  $z$  可由等式  $x + y + z = 1$  计算得知。中央部分称为白光,因为大部分光源所发出的光一般统称为白光,如白炽灯的白光其实散发出较多的红光与较少的蓝光,而冷白色灯正好相反。

CRI 反映的是物体颜色的符合程度(即颜色逼真程度),这是通过与同色温的参考或基准光源(白炽灯或日光)下物体外观颜色的比较进行的。相同光色的光源会由相异的光谱组成,光谱组成较广的光源较有可能提供较佳的显色品质。当光源光谱中包含很少量甚至完全没有物体在基准光源下所反射的主波时,会使颜色产生明显的色差(Color Shift)。色差程度越大,光源对该色的显色性越差。显色指数系数(Kaufman)仍为目前定义光源显色性评价的普遍方法。

色温(Color Temperature, CT)是用于定义光源颜色的物理量。根据 Max Planck 理论,色温是指从绝对零度( $-237^{\circ}\text{C}$ )对绝对黑体(具有绝对吸收和发射能力)进行加温后,随温度升高黑体温度也升高,此时黑体温度即为光源色温。黑体在受热后,逐渐由黑—红—黄—白,最后发出蓝色光。当加热到一定的温度时,黑体发出的光所含的光谱成分,就称为这一温度下的



色温, 计量单位为开尔文 (Kelvin, K)。作为标准, 黑体加热至呈现红色时, 其温度为 800 K。如果某一光源发出的光, 与某一温度下黑体发出的光所含的光谱成分相同, 即称为某 K 色温。

### 本章参考文献

- [1] 王杏, 田大垒, 赵文卿, 等. OLED 柔性衬底封装材料研究进展[J]. 现代显示, 2008, 4: 48-52.
- [2] LOGOTHETIDIS S, LASKARAKIS A. Towards the optimization of materials and processes for flexible organic electronics devices [J]. European Physical Journal-Applied Physics, 2009, 46: 12502.
- [3] YANG Y, HEEGER A J. Polyaniline bilayer composite electrode for efficient polymer light emitting diodes [J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section A-Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1994, 256: 537-542.
- [4] 张建平, 吴亮, 成国梁, 等. 基于 BRM 的白光 OLED 恒定与步进应力加速寿命试验研究[J]. 液晶与显示, 2012, 2(27): 187-192.
- [5] HUH J W, KIM Y M, PARK Y W, et al. Characteristics of organic light-emitting diodes with conducting polymer anodes on plastic substrates [J]. Journal of Applied Physics, 2008, 13(4): 4502.
- [6] KRUMMACHER B C, CHOONG V E, MATHAI M K, et al. Highly efficient white organic light-emitting diode [J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(11): 3506.
- [7] DIBENEDETTO S A, FRATTARELLI D, RATNER M A, et al. Vapor phase self-assembly of molecular gate dielectrics for thin film transistors [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(24): 7528-7529.
- [8] JEON S O, LEE J Y. Synthesis of fused phenylcarbazole phosphine oxide based high triplet energy host materials [J]. Tetrahedron, 2010, 66(36): 7295-7301.
- [9] SU S J, SASABE H, TAKEDA T, et al. Pyridine-containing bipolar host materials for highly efficient blue phosphorescent oleds [J]. Chemistry of Materials, 2011, 20(5): 1691-1693.
- [10] REN X, LI J, HOLMES R J, et al. Ultrahigh energy gap hosts in deep blue organic electrophosphorescent devices [J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(23): 4743-4747.
- [11] LIN J J, LIAO W S, HUANG H J, et al. Materials and designs for wireless epidermal sensors of hydration and strain [J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(25): 3846-3854.



- [12] SHIH P I, CHIEN C H, CHUANG C Y, et al. Novel host material for highly efficient blue phosphorescent oleds [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17(17): 1692-1698.
- [13] YE S, LIU Y, DI C, et al. Wide-energy-gap host materials for blue phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(7): 1333-1342.
- [14] SHIH P I, CHIANG C L, DIXIT A K, et al. Novel carbazole/fluorene hybrids: Host materials for blue phosphorescent oleds [J]. *Organic Letters*, 2006, 8(13): 2799-2802.
- [15] SHIH P I, CHIEN C H, WU F I, et al. Highly efficient non-doped blue-light-emitting diodes based on an anthracene derivative end-capped with tetraphenylethylene groups [J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17(16): 3141-3146.
- [16] YE S H, LIU Y Q, LU K, et al. Materials and designs for wireless epidermal sensors of hydration and strain [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(25): 3846-3854.
- [17] RAGNI R, PLUMMER E A, BRUNNER K, et al. Blue emitting iridium complexes: Synthesis, photophysics and phosphorescent devices [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16(12): 1161-1170.
- [18] LEE S J, PARK K M, YANG K, et al. Blue phosphorescent ir(iii) complex with high color purity: fac-tris(2',6'-difluoro-2,3'-bipyridinato-n,c-4')iridium(iii) [J]. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48(3): 1030-1037.
- [19] Yeh S J, Wu M F, Song C T, et al. The quest for high-performance host materials for electrophosphorescent blue dopants [J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17(12): 1887-1895.



# OLED 功能材料

根据 OLED 器件结构和构成材料功能的不同,可以把 OLED 器件所需的功能材料分为衬底材料、电极材料、载流子传输材料及发光材料四种。衬底对整个 OLED 器件起支撑作用,可分为柔性衬底和刚性衬底,本章主要描述柔性衬底的研究进展。电极是 OLED 实现电致发光的基础,分为阳极和阴极材料。载流子传输材料主要起传输载流子的作用,可分为空穴注入材料、空穴传输材料、电子注入材料和电子传输材料。发光材料是 OLED 器件中最重要的活性材料,是决定器件发光性能的关键。本章主要介绍主体材料、荧光材料、磷光材料、热激发延迟荧光材料。

## 4.1 衬底材料 ( 柔性衬底 )

柔性显示和柔性电子是电子信息产业发展的重要方向,柔性显示屏可随意弯曲、折叠、拉伸,并且应具备质量小、体积小、功耗低等优点。柔性显示技术的实现,不仅与设计 and 制造技术的发展密切相关,各种关键材料的研发和产业化也起到了重要的支撑作用。柔性衬底对整个柔性器件起支撑和保护作用,对显示器的品质有重要影响,直接决定了器件的使用寿命。选择柔性衬底时,应该注意以下问题。

### 1. 耐热性和高温尺寸稳定性

这主要包括玻璃化转变温度 ( $> 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 和热膨胀系数 ( $< 7\text{ ppm/K}$ )。器件中的关键组件 (如 TFT 基板) 的工艺温度决定了衬底材料的最低耐热要求。目前在柔性 OLED 中最常见的 TFT 技术包括非晶硅、低温多晶硅、有机 TFT 和氧化物 TFT 四种。低温多晶硅技术工艺中,从非晶硅到多晶硅的



转化温度往往高达 400 °C ~ 500 °C，即衬底需要经受 400 °C 以上的高温，这对柔性衬底的耐热性提出了较高的要求。柔性 OLED 对衬底的耐热性还体现在高温尺寸稳定性（低热膨胀系数）方面，如果尺寸稳定性得不到保障，制备器件时会造成衬底受热翘曲。因此，用于柔性衬底的聚合物热膨胀系数应小于 7 ppm/K。

## 2. 柔韧性要求

柔性衬底既要具有一定的机械强度，又必须具有一定的柔韧度，才能满足柔性 OLED 屏的实际使用要求。

## 3. 隔绝水氧能力

柔性 OLED 长期暴露于水氧环境中，寿命会显著降低，因此柔性衬底要具有较低的水氧透过率。众所周知，OLED 比液晶显示的要求高很多。一般认为，OLED 寿命需达到 10 000 小时以上，水透过率需低于  $10^{-6} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ ，氧透过率需低于  $10^{-5} \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 。聚合物材料隔绝水氧能力较差，水氧透过率一般在  $10^0 \sim 10^2$  量级。因此，在实际应用中，聚合物衬底表面必须采用氧化硅等阻隔水氧层来抑制水氧侵蚀。

## 4. 表面粗糙度

衬底的表面粗糙度、清洁度等表面质量决定了水氧阻隔层和导电层的完整性。衬底的表面缺陷不仅会影响多层结构的完整性，还会导致材料在弯曲时开裂。众所周知，金属衬底表面粗糙度较大，就算抛光后也难以达到令人满意的效果。为满足要求，通常是在表面涂上一层平坦化层。通常，柔性衬底的均方根粗糙度需要低于 5 nm。

## 5. 光透过性

OLED 是将电能转换成光能的半导体器件。因此，高的光透过率是高性能 OLED 器件的必备条件，这样才能保证尽可能多的光从器件中发射出来。同时，降低其本身的发热量，有助于提高器件的运行寿命。

## 6. 化学稳定性

衬底在加工和清洗过程中，会接触很多化学溶剂，如丙酮、乙酸乙酯、



过氧化氢等，要保证接触这些溶剂时衬底性能不发生改变，进而保障之后各种功能层的有效制备。

#### 4.1.1 聚合物衬底材料

聚合物衬底也称塑料衬底。聚酰亚胺 (Polyimide, PI)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (Polyethylene Terephthalate, PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯 (Polyethylene Naphthalate, PEN)、聚二甲基硅氧烷 (Polydimethylsiloxane, PDMS) 等聚合物，是目前有机光电器件常用的柔性衬底材料。其中，PI 是现有材料中耐温性最好的一类聚合物材料，同时还具有良好的化学稳定性和力学稳定性。聚合物柔性衬底的优势在于柔性好、透明、质轻、可实现卷对卷 (Roll-to-Roll) 工艺，可适应不同的使用情况。但以 PI 作为衬底材料也会引入一些新的问题，如表面粗糙度问题、衬底变形问题、水氧阻隔率较低问题、电极剥离问题等，以及制备柔性 AMOLED 时较高的工艺温度和柔性衬底较低的玻璃转化温度之间的矛盾。表 4-1 列出了常见透明聚合物衬底的水氧渗透率。

表 4-1 常见透明聚合物衬底的水氧渗透率

透明聚合物衬底	水渗透率 (g/m <sup>2</sup> ·day@ 37.8℃~40℃)	氧渗透率 (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·day@ 20℃~23℃)
PI	0.4~21	0.04~17
PET	3.9~17	—
PEN	7.3	3.0
聚乙烯 (PE)	1.2~5.9	70~550
聚砜醚 (PES)	14	0.04
聚丙烯 (PP)	1.5~5.9	93~300
聚苯乙烯 (PS)	7.9~40	200~540
Al (15 nm)/PET	0.18	0.2~2.9
SiO <sub>x</sub> /PET	—	0.007~0.03

#### 4.1.2 金属衬底材料

以金属薄片作为衬底的主要优势在于，金属薄片的耐温性能要远高于塑料和玻璃，而价格远低于特殊耐温塑料材料。金属取材容易，同时金属薄片不存在水氧渗透的问题，非常适合用于制备柔性 OLED。但金属薄片也存在诸多问题，其中最难克服的就是金属薄片的表面粗糙度较高，正由于这一限制因素，使得金属薄片的发展落后于其他材料。为降低金属薄片的表面粗



糙度,通常采用传统的机械研磨抛光技术及近年来发展起来的电化学抛光技术。

### 4.1.3 超薄玻璃及纸衬底材料

超薄玻璃用于柔性器件的难点在于如何实现玻璃的超薄化,只有超薄化的玻璃才有可弯曲性。但超薄玻璃的韧性差、很脆、对裂纹缺陷非常敏感,且超薄玻璃的切割技术易引起边缘的微裂痕缺陷。Kian Soo Ong 等人采用聚硅氧烷对超薄玻璃进行增强后可以改善其脆性,增强其弯曲性能。

在美国西雅图举办的 2004 SID 平面显示器件研讨会上, Lee 等人以纸为衬底制备了柔性 OLED 器件。具体做法是在纸衬底上旋涂一层聚对二甲苯,再蒸镀镍作为阳极。该器件虽然性能低,但这一实验结果表明 OLED 器件几乎可以制作在任何衬底上。

## 4.2 电极材料

阴极和阳极是整个器件不可缺少的部分,电极材料是 OLED 器件实现发光功能的基础。为实现电子和空穴有效地注入有机材料,电极与有机材料必须在能级上匹配。由于大部分应用于 OLED 的有机材料的 LUMO 能级为 2.5 ~ 3.5 eV, HOMO 能级为 5 ~ 7 eV, 因此,阴极应该是一种低功函数的材料,而阳极应是高功函数的材料,只有这样的组合才能使得器件的注入势垒最低。

### 4.2.1 阳极材料

作为 OLED 阳极材料,必须具备以下条件:①良好的导电性;②优异的化学及形态稳定性;③与空穴注入材料的 HOMO 能级相匹配的功函数;④在可见光区域的高透光性。

具有以上特性的阳极材料可以有效提升 OLED 器件的效率及寿命。能用作阳极材料的主要有透明导电氧化物及金属两类。Ni、Au 及 Pt 等高功函数金属都适合作为阳极材料,目前应用最广泛的金属氧化物是 ITO,其功函数在 4.8 eV 左右。ITO 导电性能优良、透光率高、化学性能稳定,是目前为止最合适的阳极导电材料。为得到更好的注入效率,通常需要对阳极进行表面预处理来解决表面污染造成的功函数下降的问题,如利用紫外光臭氧轰击、



等离子体处理等手段均可使 ITO 的功函数增加至 5 eV 以上。但 ITO 成膜温度太高,无法满足在柔性塑料上制成导电层,很难用于制备柔性 OLED 器件。因此,人们也在不断尝试开发新的可用于制备柔性 OLED 的阳极透明导电材料,如银纳米线、碳纳米管等。

除透明导电氧化物及金属之外,一种新的材料——石墨烯也能用作 OLED 的阳极材料。石墨烯内部是一种碳原子呈蜂窝状排布的单原子层二维结构,具有和 ITO 一样的优点,导电性能优良,在可见光范围内透光率高,化学性能稳定。除此之外,石墨烯表面结构光滑,薄膜电阻低,最主要的优点是机械柔性好,可用于制备柔性器件。

### 4.2.2 阴极材料

为提高载流子的注入效率,应尽可能选择功函数较低的材料作为阴极。OLED 器件的阴极主要包括金属和金属合金材料。目前, OLED 器件的阴极主要有以下几种。

(1) 单层金属阴极。一般低功函数的金属都可以用于阴极材料,如 Li、Mg、Ca、Al、In 等,其中最常用的是 Al,主要是因为 Al 性能稳定且价格适中。但在聚合物 OLED 中,常用 Ca 作为阴极,这是因为多数聚合物比小分子电子传输材料的电子亲和势低。表 4-2 列出了几种常用金属的功函数。

表 4-2 几种常用金属的功函数

金属	Ca	Na	Mg	In	Al	Cr	Ag	Cu	Au
功函数	2.9	3.2	3.7	4.1~4.2	4.3	4.3~4.5	4.6	4.7	5.1

(2) 合金阴极。典型的合金电极有 Mg:Ag 合金(10:1)、Li:Al(0.6% Li)合金电极,其中 Li:Al 合金和 Mg:Ag 合金的功函数分别为 3.2 eV、3.7 eV。实验证明, Li:Al 合金做成的器件寿命最长, Mg:Ag 次之, Al 的器件寿命最短。目前使用最为广泛的阴极材料是 Mg:Ag 合金,原因是其具有较低的功函数和较好的稳定性。合金阴极的优点在于它不仅可以提高器件量子效率和稳定性,还可以在有机薄膜上形成稳定坚固的金属薄膜。另外,惰性金属还可以弥补单一金属薄膜中的诸多缺陷,提高金属多晶薄膜的稳定性。

(3) 层状阴极。这种阴极是由一层极薄的绝缘材料(如 LiF、Li<sub>2</sub>O、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等)和外面一层较厚的金属 Al 组成的双层电极。L.S.Hung 和 C.W.Tang 等人采 LiF/Al 制备的双层阴极 OLED 器件,比 Mg:Ag 合金器件的电子注入



效率和发光效率更高,可以得到更好的  $I-V$  特性曲线。

(4) 掺杂复合型阴极。这种阴极是将掺杂了低功函数金属的有机层夹在阴极和有机发光层之间, Kido 等人制备的 ITO/a-NPD/Alq<sub>3</sub>/Alq<sub>3</sub>(Li)/Al 器件,最高发光亮度可以达到 30 000 cd/m<sup>2</sup>, 而没有 Li 掺杂的电子注入层时,器件最高亮度仅为 3400 cd/m<sup>2</sup>。

## 4.3 载流子传输材料

根据传输载流子种类的不同,载流子传输层可以分为空穴注入层、空穴传输层、电子注入层和电子传输层。理想的载流子传输层要能够有效调控载流子的迁移,促进发光层中载流子达到平衡,同时,将载流子限制在发光层中,提高载流子复合形成激子的效率,从而实现高性能 OLED。由于与发光层相邻,所以空穴传输层和电子传输层是重中之重。例如,空穴传输材料要具备较高的空穴迁移率,为发光层提供充足的空穴,有利于降低器件的驱动电压、提高功率效率,同时,要具备介于空穴注入材料和发光材料之间的 HOMO 能级,减小空穴注入层和发光层间的空穴注入势垒。此外,比发光材料有较高的 LUMO 能级,可以有效阻挡电子穿过发光层产生漏电流。对于磷光 OLED,由于三线态激子微秒量级的寿命,100 nm 的激子扩散长度使其可从发光层扩散进入相邻的载流子传输层,因而,空穴、电子传输材料还要具备高于发光层磷光材料的三线态能级才可起到激子阻挡作用。也就是说,理想的空穴传输层是电子与激子阻挡层,而理想的电子传输层是空穴与激子阻挡层。另外,玻璃化转变温度 (Glass Transition Temperature,  $T_g$ ) 越高,载流子传输材料的热稳定性越好,而高于 100 °C 通常被视为理想状态且最符合材料设计的要求。

### 4.3.1 空穴注入材料

目前, OLED 常用的阳极材料是 ITO, 其功函数为 4.8 eV 左右, 与多数空穴传输材料的 HOMO 能级 (5.5 eV 以上) 存在较高的空穴注入势垒, 导致器件的驱动电压较高。因此, 引入空穴注入层作为缓冲层, 可以减小电极和空穴传输层之间的空穴注入势垒。并且, 空穴注入层的薄膜通常比较均匀, 薄膜黏结能力强, 有利于电极和有机功能层的结合, 减少界面缺陷。

过渡金属氧化物 (如 MoO<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 作为空穴注入材料, 具备良



好的光透过性和导电性，与 ITO 功函数接近的 HOMO 能级可降低空穴的注入势垒（如  $\text{MoO}_3$  的 HOMO 能级为 5.3 eV）。导电聚合物 Poly(3,4-hylenedioxythiophene): Poly(styrene sulfonic acid) (PEDOT: PSS)，通过旋涂技术成膜后，在空气中非常稳定且具有较高的电导率，能够与 ITO 形成良好的能级匹配，组合后功函数能提高到 5.15 eV。

马东阁等利用 PEDOT: PSS/ $\text{MoO}_3$  的空穴注入层组合，将阳极 ITO 功函数从 4.8 eV 提高到超过 6 eV，极大地降低了电极与空穴传输层间的注入势垒。

Copper Phthalocyanine (CuPc) 是 Kodak 公司最早使用的空穴注入材料，热稳定性能好，超过 500 °C 才开始分解。同时，CuPc 的 4.95 eV 的 HOMO 能级与 ITO 功函数能级匹配良好。就工艺而言，PEDOT: PSS 可通过旋涂等溶液法成膜，之后再以热退火方式充分去除薄膜中的水分子，而 CuPc 在常规有机溶剂中的溶解性很低，无法通过简单低成本的溶液法制备，只能利用真空蒸镀设备或磁控溅射设备等来沉积成膜。

Kido 等采用含四苯基联苯胺的聚（亚芳基醚砜）：六氯锑酸三（4-溴苯基）铵（Poly(Arylene Ether Sulfone) Containing Tetraphenylbenzidine : Tris(4-Bromophenyl)Ammonium Hexachloroantimonate, TPD PES: TBPAH）作为空穴注入材料。TPD PES: TBPAH 可溶于低沸点的有机溶剂如  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  等，避免了成膜后通过热退火去除膜中溶剂的过程。空穴注入材料的化学结构如图 4-1 所示。

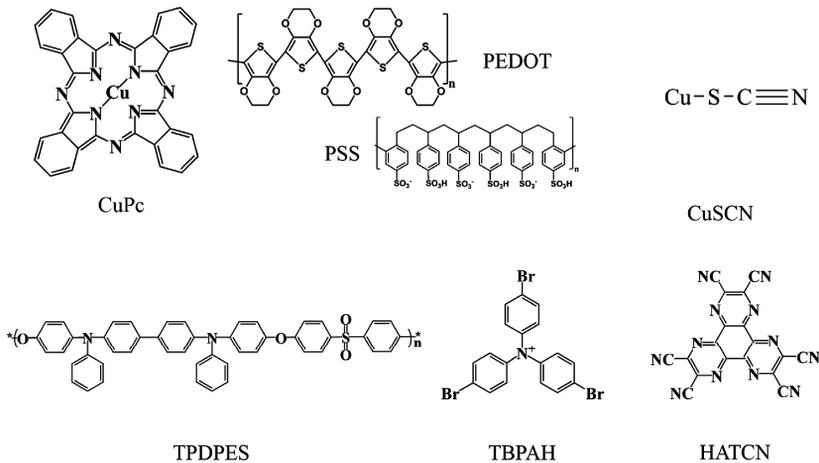


图 4-1 空穴注入材料的化学结构



### 4.3.2 空穴传输材料

在 OLED 器件中,空穴传输材料对于促进空穴从阳极传输到发光层有着重要作用。因此,空穴传输材料应该具备电子给体,以形成稳定的阳离子自由基。通常对空穴传输层的要求有:①器件运行时的化学稳定性;②较高的空穴迁移率;③适当的载流子浓度以确保空穴传输层薄膜的导电性;④合适的 HOMO、LUMO 能级,以确保空穴能够被有效传输到发光层,同时阻挡电子到达阳极。目前,业界已合成很多空穴传输材料并将其应用到 OLED 器件中,使得器件性能有明显提升。我们将其分为小分子材料和聚合物材料两大类。小分子材料主要包括三苯胺基材料(见图 4-2)、咔唑基材料(见图 4-3)、芴基材料(见图 4-4)、螺旋基材料(见图 4-5)和交联类材料(见图 4-6)。其中,小分子材料可用溶液法制备成膜且成膜过程简单易重复,它们的玻璃转化温度很低,因此比较容易结晶。相对应的是联苯基、萘基、芴基、咔唑基、吩噻嗪基等材料不是平面结构,因此在结构上是刚性的。

#### 1. 小分子材料

小分子空穴传输材料由于其简单的合成及提纯过程引起了广泛的研究。而且这些小分子的真空升华确保在 OLED 中沉积超纯的、形貌平整的传输层,有助于提升器件性能。满足空穴传输性质的小分子材料有很多,其中,苯胺基材料,如 4,4'-双[N-(对甲苯基)-N-苯基-氨基]联苯(4,4'-bis[N-(p-tolyl)-N-phenyl-amino]biphenyl, TPD)、N,N'-Bis-(1-naphthalenyl)-N,N'-bis-phenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine(NPB)是两种传统的空穴传输材料。TPD 和 NPB 溶于常见的有机溶剂、载流子迁移率高,但由于其玻璃化转变温度低导致不能实现长期的形貌稳定性。TPD 的空穴迁移率约为  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ,但玻璃化转变温度只有  $60^\circ\text{C}$ ,所以,TPD 薄膜经长时间放置后会出现“再结晶”现象,会破坏有机功能薄膜的均匀性,进而导致器件性能下降。NPB 的空穴迁移率与 TPD 相近,但相比 TPD, NPB 引入体积更大的官能团后,玻璃化转变温度可从 TPD 的  $60^\circ\text{C}$  提高到  $98^\circ\text{C}$ ,因此,目前 NPB 材料被广泛应用。TPD 和 NPB 的三线态能级只有  $2.3 \text{ eV}$ ,将其应用于三线态能级较高的蓝色磷光材料的器件结构中,极易导致蓝色磷光材料的三重激发态到空穴传输材料三重激发态的反向能量传递,最终导致器件磷光发光效率的降低。如对于三线态能级为  $2.65 \text{ eV}$  的天蓝色磷光材料 Bis(3,5-Difluoro-2-(2-pyridyl)



phenyl-(2-carboxypyridyl) iridium III (FIrpic), 理想的空穴传输材料的三线态能级至少应达到 2.7 eV。解决 TPD 和 NPB 稳定性的方法之一是将其与聚合物矩阵混合, 如 Polystyrene (PS), Polycarbonate, Poly(Methylmethacrylate) (PMMA), Polysulfone 等聚合物材料。另外, 设计具有高玻璃化转变温度的非晶态材料也是有效的途径之一。例如, 类似于 TPD 的螺旋基交联结构(如 Spiro-TAD, Spiro-Meotad), 就表现出较高的玻璃化转变温度和形貌稳定性。Salbeck 等人证实了基于 Spiro-TAD 的蓝色电致发光器件具有较高的发光亮度、较高的色纯度及较低的启亮电压(约 2.7 V)。

空穴传输材料高的三线态能级和良好的空穴迁移率来源于其官能团, 而咔唑 (Carbazole)、二苯胺 (Diphenylamine) 和二甲基联苯胺 (Ditolylamine) 是时达到这种需求的典型官能团。咔唑官能团的三线态能级高达 3.0 eV, 而二苯胺官能团和二甲基联苯胺官能团的三线态能级同为 3.04 eV, 三者相比, 咔唑的给电子能力更强, 因而具有更好的空穴传输能力。

### 2. 三苯胺基

三苯胺分子式为  $C_{18}H_{15}N$ , 主要用作有机合成和交联剂。Feng 等报道了两种三苯胺基树枝状大分子 (Tr-TPA3 和 Tr-TPA9, 分子式见图 4-2) 作为空穴传输层, 并将其用于 OLED 器件的制备。Tr-TPA3 玻璃化转变温度约为 115 °C (HOMO=-5.12 eV, LUMO=-2.8 eV), Tr-TPA9 的玻璃化转变温度高达 140 °C。并且, Tr-TPA3 和 Tr-TPA9 在氯仿、四氢呋喃、1,1,2,2-四氯乙烷等常见有机溶剂里溶解性高, 且成膜性好。基于 Tr-TPA3 的 OLED 器件, 启亮电压为 3 V, 最大发光亮度可达 4265  $cd/m^2$ , 最大电流效率为 3.24  $cd/A$ , 同时最大功率效率为 2.91  $lm/W$ 。基于 Tr-TPA9 的 OLED 器件, 启亮电压为 2.5 V, 最大发光亮度为 11 058  $cd/m^2$ , 最大电流效率为 4.01  $cd/A$ , 最大功率效率为 3.60  $lm/W$ 。

Tong 等合成一种新的星形三苯胺衍生物 4,4,400-Tris[(2,3,4,5-Tetra Phenyl)Phenyl]Phenyl Amine (TTPPPA), 其 HOMO 能级(-5.46 eV)和 LUMO 能级(-2.36 eV)与传统空穴传输材料 NPB 接近, 但其发光性能比 NPB-OLED 高。TTPPPA-OLED 器件最大功率效率为 4.26  $lm/W$ , 而在相同器件结构下 NPB-OLED 只有 2.92  $lm/W$ , 这主要是因为 TTPPPA 的玻璃化转变温度为 202 °C, 比 NPB 的 98 °C 高很多, 并且 TTPPPA 具有 393 °C 的高熔点, 在经过各种热循环之后性能还能保持不变, 表明了其在高温领域的适用性。



三苯胺 (Triphenylamine, TAE) 虽然是非常常见的空穴传输材料,但在固态时经常会发生由于聚集引起的发光猝灭效应 (Aggregation-Caused Emission Quenching, ACQ)。另外,四苯基乙烯 (Tetraphenylethene, TPE) 是一种典型的激活发光物,能聚集诱导发光 (Aggregation-Induced Emission, AIE)。刘等人利用三苯胺和四苯基乙烯制备了新的空穴传输材料 1-[40-(Diphenylamino)Biphenyl-4-YI]-1,2,2-Triphenylethene (TPATPE) 和 1,2-Bis[40-(Diphenylamino)Biphenyl-4-YI]-1,2-Diphenylethene (2TPATPE, HOMO=-5.2 eV, LUMO=-2.4 eV) (分子结构见图 4-2)。TPATPE-OLED 最大发光亮度可达 15 480 cd/m<sup>2</sup>, 最大电流效率为 8.6 cd/A, 最大功率效率为 5.3 lm/W。2TPATPE-OLED 最大发光亮度可达 32 230 cd/m<sup>2</sup>, 最大电流效率为 12.3 cd/A, 最大功率效率为 10.1 lm/W。

Xingbo 等人报道了一种新型三苯胺基空穴传输材料 4,40,40-Tris{[Di (P-Tolyl)Amino]Phenyl}Triphenylamine (DBTPA), 其 HOMO 能级为-4.93 eV (见图 4-2)。基于 DBTPA 的红色荧光 OLED 器件驱动电压为 17.5 V 时, 发光亮度为 3400 cd/m<sup>2</sup>, 电流效率为 3.04 cd/A。

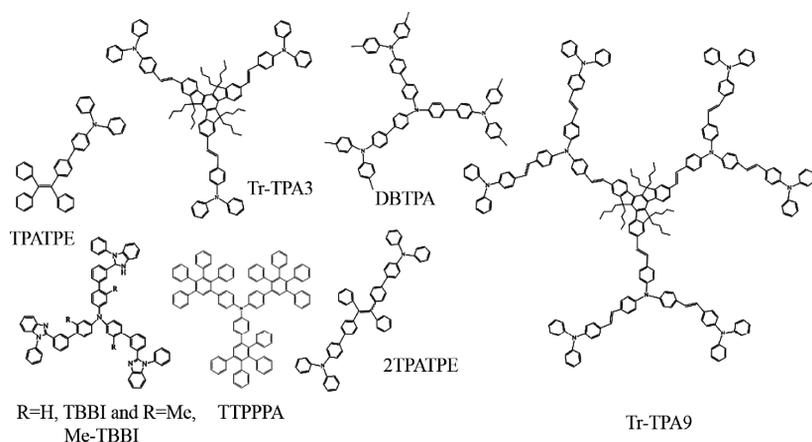


图 4-2 三苯胺基空穴传输材料的化学结构

Ziyi 等人合成两种双极性分子 Tris(30-(1-Phenyl-1H-Benzimidazol-2-YI) Biphenyl-4-YI)Amine (TBBI) 和 Tris(2-Methyl-30-(1-Phenyl-1H-Benzimidazol-2-YI)Biphenyl-4-YI)Amine (Me-TBBI)。TBBI 和 Me-TBBI 都是由空穴传输基团三苯胺和电子传输苯并咪唑组成的,分子结构如图 4-2 所示。TBBI 的玻璃化转变温度约为 148 °C, HOMO 能级为-5.25 eV, LUMO 能级为-1.52 eV;



Me-TBBI 的玻璃化转变温度为 144 °C，HOMO 能级为-5.0 eV，LUMO 能级为-1.35 eV。基于 TBBI 和 Me-TBBI 的磷光 OLED 表现出优越的发光性能。TBBI-OLED 的最大发光亮度为 12 800 cd/m<sup>2</sup>，最大电流效率为 4.3 cd/A，相应地，Me-TBBI-OLED 的最大发光亮度为 16 400 cd/m<sup>2</sup>，电流效率为 27.4 cd/A。亮度为 200 cd/m<sup>2</sup>时，TBBI-OLED 的功率效率为 0.3 lm/W，Me-TBBI-OLED 的功率效率为 4.4 lm/W。表 4-3 列出了三苯胺基空穴传输材料的光电特性。

表 4-3 三苯胺基空穴传输材料的光电性质

名称	$T_g$ (°C)	$\lambda_{abs}$ (nm)	EL 波长 (nm)	HOMO/LUMO (eV)	$\mu_h$ (cm <sup>2</sup> /V·s)	三线态能级 (eV)
Tr-PA3	115	384	445	-5.12~-2.28	10 <sup>-5</sup>	—
Tr-TAP9	140	310 413	476	-4.95~-2.26	10 <sup>-4</sup>	—
TTPPPA	202	350	410	-5.46~-2.36	5×10 <sup>-5</sup>	—
TPATPE	119	—	486	—	—	—
2TPATPE	119	—	505	-5.2~-2.4	—	—
DBTPA	146	—	—	-4.93	—	—
TBBI	48	295 352	510	-5.25~-1.52	—	2.59
Me-TBBI	44	302	470	-5.0~-1.35	—	2.76

### 3. 咔唑基

咔唑是一种含氮杂环化合物，露置于紫外光线下显示强荧光和长时间磷光，易升华，碱性极弱，稍溶于乙醇、乙醚和苯，溶于喹啉、吡啶和丙酮，微溶于冷苯、冰醋酸、氯仿、二硫化碳和汽油，溶于浓硫酸而不分解，微溶于石油醚、氯代烃和乙酸。咔唑的化学稳定性强，只能在 3-, 6-, 9-位置处进行修饰，并且包含咔唑基的材料都具有氧化潜力。4,4',4''-Tris-(N-Carbazolyl)-Triphenylamine (TCTA) 是最早引入咔唑基的空穴传输材料，TCTA 的玻璃化转变温度高达 151 °C，但其空穴迁移率只有  $1.5 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/V·s。引入咔唑官能团的 N,N-Dicarbazolyl-3,5-Benzene (mCP)，最早用作 FIrrpic 的主体材料。mCP 不具备双极性的载流子传输特性，空穴传输性能明显强于电子， $\mu_h$  达到  $5.0 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/V·s，能有效阻挡蓝光材料产生的三线态激子；HOMO 能级为 -5.9 eV，适合作为电极和发光层的中间层平滑空穴注入势垒；LUMO 能级 -2.5 eV，能有效阻挡电子。这些特性使 mCP 成为最广泛应用的蓝光器件的空穴传输材料。但 mCP 在高温下易结晶，导致真空蒸镀成膜过程中热稳定性和薄膜形貌稳定性较差。



Jiuyan 等报道了一种咔唑基空穴传输材料 1,3,5-Tris(2-(9-Ethylcarbazyl-3)Ethylene)Benzene(TECEB, 分子式见图 4-3), 其玻璃化转变温度为 130 °C。将其用于 OLED 器件时, 制备的 TECEB-OLED 的性能与 NPB-OLED 器件性能相当。TECEB 器件最大电流效率为 3.27 cd/A, 但当电流密度增加到 350 mA/cm<sup>2</sup> 时, 器件的电流效率有所下降。

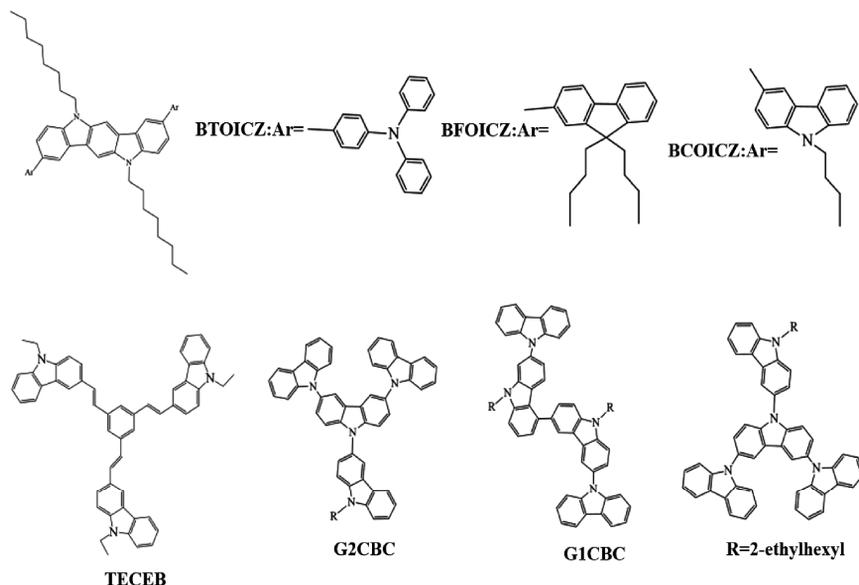


图 4-3 咔唑基空穴传输材料的化学结构

Preecha 等报道了第四代咔唑树枝状高分子材料, 该材料以咔唑和三苯胺作为空穴传输单元, 具备较高的空穴迁移率。并且由于特丁基基团的存在, 材料具有较高的溶解度, 热稳定性和电学稳定性也较好, 玻璃化转换温度高(从第一代的 215 °C 提高到第四代的 401 °C)。采用第二、三、四代材料制备的 OLED 器件, 发光亮度、发光效率和启亮电压都优于 NPB-OLED 器件。基于第三代材料制备的绿光 OLED 发光亮度可达到 25 390 cd/cm<sup>2</sup>, 启亮电压可低至 2.92 V, 发光效率为 4.47 cd/A, 外量子效率为 0.21%。

Zhao 等合成了一系列新型咔唑基空穴传输材料, Indolo[3,2-B]Carbazole, 2,8-Bis(4-Diphenylaminophenyl)-5,11-Di-N-Octylindolo[3,2-B]Carbazole(BTOICZ, HOMO=-4.99 eV, LUMO=-1.77 eV), 2,8-Bis(9,90-Di-N-Butylfluorenyl)-5,11-Di-N-Octylindolo[3,2-B]Carbazole(BFOICZ, HOMO=-5.06 eV, LUMO=-1.87 eV) 和 (2,8-bis[N-(n-butyl)carbazolyl]-5,11-di-n-octylindolo-[3,2-b]carbazole(BCOICZ,



HOMO=-4.95 eV,LUMO=-1.65 eV), 化学结构如图 4-3 所示。以 BTOICZ 作为空穴传输层,OLED 在 15 V 时发光亮度为 19 474 cd/m<sup>2</sup>,电流效率为 1.61 cd/A;以 BFOICZ 作为空穴传输层, OLED 在 15.5 V 时发光亮度为 11 915 cd/m<sup>2</sup>, 电流效率为 1.90 cd/A。BCOICZ-OLED 器件性能稍弱于 BTOICZ-OLED 和 BFOICZ-OLED。咔唑基空穴传输材料体系的光电性质如表 4-4 所示。

表 4-4 咔唑基空穴传输材料体系的光电性质

名称	$T_g$ (°C)	$\lambda_{abs}$ (nm)	EL 波长 (nm)	HOMO/LUMO (eV)
TCEEB	130	250 350	530	-5.2/-2.8
G1CT	215	—	395	-5.21/-1.81
G2CT	321	—	402	-5.36/-1.96
G3CT	368	—	404	-5.38/-2.00
G4CT	401	—	404	-5.38/-2.01
BTOICZ	92	90	526	-4.99/-1.77
BFOICZ	79	88	526	-5.06/-1.87
BCOICZ	—	121	—	-4.96/-1.65
G1CBC	138	294	384	-5.28/-2.05
G2CBC	245	294	384	-5.30/-2.07

Thaengthong 等报道了两种新型咔唑基材料, 30,60-bis(carbazol-9-yl)-bis[9-(2-ethylhexyl)carbazol-3,6-diy]( G1CBC )和 30,60-bis[3,6-bis-(carbazol-9-yl)carbazol-9-yl]-bis[9-(2-ethylhexyl)carbazol-3,6-diy]( G2CBC ), 如图 4-3 所示。G1CBC 的 HOMO 能级为-5.28 eV ,LUMO 能级为-2.05 eV ;G2CBC 的 HOMO 能级为-5.30 eV , LUMO 能级为-2.07 eV 。G2CBC-OLED 的性能优于 G1CBC-OLED, G2CBC-OLED 最高发光亮度可达 15 890 cd/m<sup>2</sup>, 启亮电压低至 3 V, 而 G1CBC-OLED 最高发光亮度仅为 321 cd/m<sup>2</sup>。

#### 4. 茈基

由于三苯胺基材料和咔唑基材料合成和提纯较为困难, 因此材料造价昂贵, 阻碍了其商业化应用。另外, 上述材料空穴迁移率相对较低, 需要掺杂或混合其他 P 型有机半导体材料, 而这些添加剂通常是亲水的, 又会造成器件稳定性较差。因此, 迫切需要探索其他新型空穴传输材料, 该材料需要具备造价便宜、稳定性好、效率高等优点。茈基空穴传输材料体系的光电性质如表 4-5 所示。



表 4-5 苝基空穴传输材料体系的光电性质

名称	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	EL (nm)	HOMO/LUMO (eV)	三线态能级 (eV)
TPF	78	340	398	—	—
NPF	118	360	470	—	—
ISF	161	295	530	—	—
a	139	—	—	-5.1/-2.0	—
b	140	—	—	-5.0/-2.0	—
c	145	—	—	-5.1/-2.1	2.59
d	171	—	—	-5.3/-1.9	2.76

Douglas 等报道了两种基于苝基的新材料，N,N-Iminostilbenyl-4,4-Fluorene (ISF) 和 2,7-Bis(Phenyl-1-Naphthyl)Fluorene (NPF)。与三苯胺材料相比，ISF 和 NPF 的玻璃化转换温度更高。Shao 等展示了一系列苝基材料 a-d, 如图 4-4 所示, 9,9-Bis[4-(Di-P-Tolylamino)Phenyl]-2,7-Bis-(Diphenylamino) Fluorene (HOMO=-5.1 eV, LUMO=-2.0eV), 9,9-Bis[4-(Di-P-Tolylamino)Phenyl]-2,7-Bis(Di-P-Tolylamino)Fluorene (HOMO=-5.0 eV, LUMO=-2.0 eV), 9,9-Bis[4-(Di-P-Tolylamino)-Phenyl]-2,7-Bis-(2-Naphthylphenylamino)Fluorene (HOMO=-5.1 eV, LUMO=-2.1 eV), 9,9-Bis[4-(Di-P-Tolylamino)Phenyl]-2,7-Bis(9-Carbazolyl)Fluorene (HOMO=-5.3 eV, LUMO=-1.9 eV)。采用这一系列材料制备的 OLED 器件, 性能都优于 NPB-OLED。

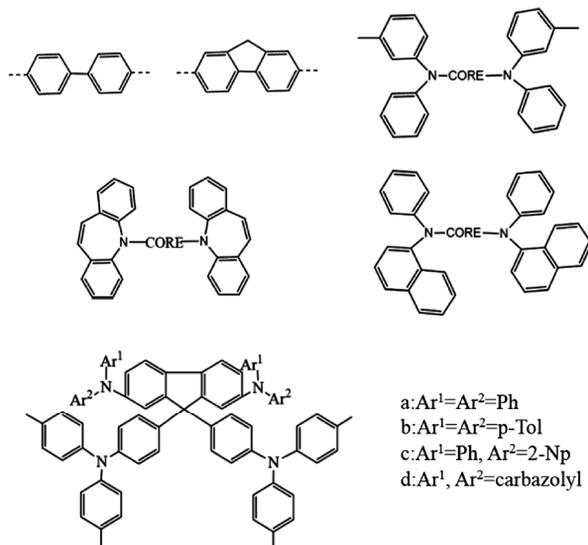


图 4-4 苝基空穴传输材料的化学结构



## 5. 螺旋基

引入螺旋基能显著提升材料的热稳定性，且不破坏其载流子迁移率。常用的螺旋基空穴传输材料有 Spiro-NPB、Spiro-TPD、Spiro-TAD。2014 年，Gover 等将 MeO-Spiro-TPD 作为 OLED 的空穴传输层实现了较高的热稳定性。同年，Srivastava 等报道了另一种含 MeO-Spiro-TPD 基团的材料作为空穴传输层，蓝光器件性能提升了 26%，绿光器件性能提升了 15%，红光器件性能提升了 6%。Huang 等证实了采用 Spiro-TPD 作为空穴传输层时，Spiro-TPD 层的厚度会显著影响 OLED 器件发光时的光场分布模式。Jeong 等人合成了两种螺旋基蓝色磷光材料，并将其应用到 OLED 中，发光亮度  $1000 \text{ cd/m}^2$  时外量子效率为 4.46%，CIE 坐标为 (0.18, 0.30)。Chen 等设计合成了螺旋基-环状苄/三芳胺基材料 STNPB，作为空穴传输材料的磷光 OLED 电流效率可达到  $84.5 \text{ cd/A}$ 。Murawski 等将 N,N0-[(diphenyl-N,N0-bis)9,9-dimethyl-fluoren-2-yl]-benzidine (BF-DPB) 用于制备 OLED，发光亮度为  $1000 \text{ cd/m}^2$  时功率效率为  $35.1 \text{ lm/W}$ ，最高功率效率可达  $74.0 \text{ lm/W}$ ，在 3.2 V 电压驱动下，发光亮度高达  $10\ 000 \text{ cd/m}^2$ 。螺旋基空穴传输材料的化学结构如图 4-5 所示，同时表 4-6 总结了常用螺旋基空穴传输材料的光电性质。

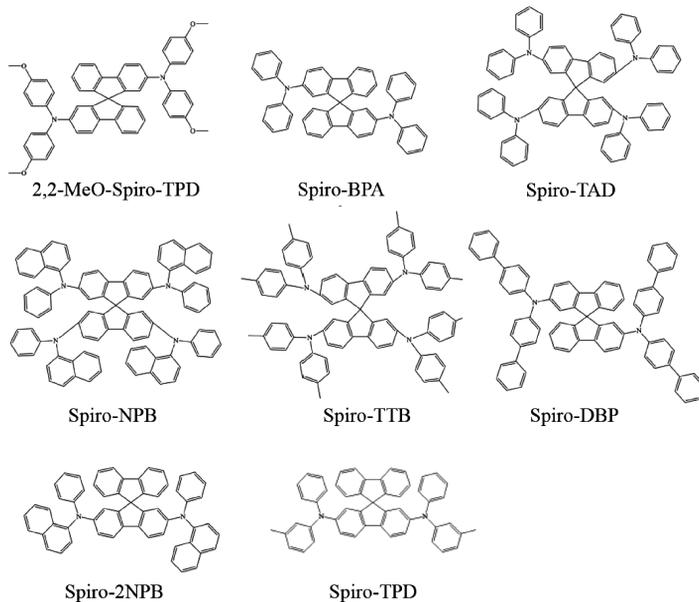


图 4-5 螺旋基空穴传输材料的化学结构



表 4-6 常用螺旋基空穴传输材料的光电性质

名称	化学式	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{EL}}$ (nm)	HOMO/LUMO (eV)	$\mu_h$ ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )
Spiro-TPD	$\text{C}_{51}\text{H}_{38}\text{N}_2$	102	379	416	-5.1/-2.1	$7 \times 10^{-5}$
Spiro-NPB	$\text{C}_{57}\text{H}_{38}\text{N}_2$	126	380	453	-5.32/-2.38	$6.14 \times 10^{-3}$
Spiro-2NPB	$\text{C}_{89}\text{H}_{60}\text{N}_4$	—	380	484	—	$8.0 \times 10^{-2}$
Spiro-DBP	$\text{C}_{73}\text{H}_{50}\text{N}_2$	—	349	413	—	—
Spiro-BPA	$\text{C}_{49}\text{H}_{34}\text{N}_2$	—	348	398	—	—
Spiro-TTB	$\text{C}_{81}\text{H}_{68}\text{N}_4$	149	385	418	—	$4.58 \times 10^{-5}$
Spiro-TAD	$\text{C}_{73}\text{H}_{52}\text{N}_4$	—	378	415	-5.4/-2.4	$6.7 \times 10^{-5}$
2,2-MeO-spiro-TPD	$\text{C}_{53}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4$	115	386	428	—	$2.3 \times 10^{-5}$
MeO-Spiro-TPD	$\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4$	—	351	429	-5.1/-1.8	$4.0 \times 10^{-4}$

## 6. 交联类材料

高的空穴注入势垒会严重限制 OLED 的发光性能,目前已有许多手段来解决此问题。其中,最有效的方法是在空穴注入层和发光层之间引入空穴传输层,为空穴在器件中的传输提供一个过渡。但旋涂多层结构可能存在上层薄膜溶解下层薄膜的问题,使得界面混合,进而导致器件性能低等问题。为此,研究人员将目光转向合适的交联类材料,一是阻止两层薄膜的相互溶解、相互干扰;二是提升器件性能。Jou 等报道了一种交联剂材料 3,6-Bis(4-Vinylphenyl)-9-Ethylcarbazole (VPEC),能在促进空穴注入同时限制电子的注入,进而实现高亮度的 OLED。将 VPEC 用于红光器件,其功率效率可达到  $13.5 \text{ lm/W}$ ,最高发光亮度可达到  $19\ 000 \text{ cd/m}^2$ 。Chang 等设计合成了 (4,40-Bis[N-(3-Methylphenyl)-N-Phenylamino]Biphenyl) (TPD) 和 (N,N-Bis(Naphthalen-1-Yl)-N,N0-Bis(Phenyl)Benzidine) (NPD) 基的热交联空穴传输材料,相应 OLED 器件的发光亮度为  $21\ 500 \text{ cd/m}^2$ ,电流效率为  $10.8 \text{ cd/A}$ 。Liu 等基于 TCTA 合成了不同的交联材料,并将其应用到蓝色磷光 OLED 中,器件外量子效率最高为 3.17%,电流效率最高为  $6.6 \text{ cd/A}$ 。表 4-7 总结了交联类空穴传输材料体系的光电性质,图 4-6 给出了常用交联类空穴传输材料的化学结构。



表 4-7 交联类空穴传输材料体系的光电性质

材料名称	$T_g$ (°C)	$\lambda_{abs}$ (nm)	$\lambda_{EL}$ (nm)	HOMO/LUMO (eV)	$\mu_h$ (cm <sup>2</sup> /V·s)	TE (eV)
NPB	99	339	450	-5.5/-2.4	$1.63 \times 10^{-5}$	2.3
$\beta$ -NPB	104	349	416	-5.4/-2.5	$10^{-5}$	2.3
TPD	—	352	398	-5.5/-2.3	$10^{-3}$	2.34
$\alpha$ -TPD	100	307	447	-5.4/-2.3	—	2.3
TAPC	89	305	414	-5.8/-2.4	$2.9 \times 10^{-4}$	2.9
$\beta$ -TNB	140	345	462	-5.48/-1.89	—	—

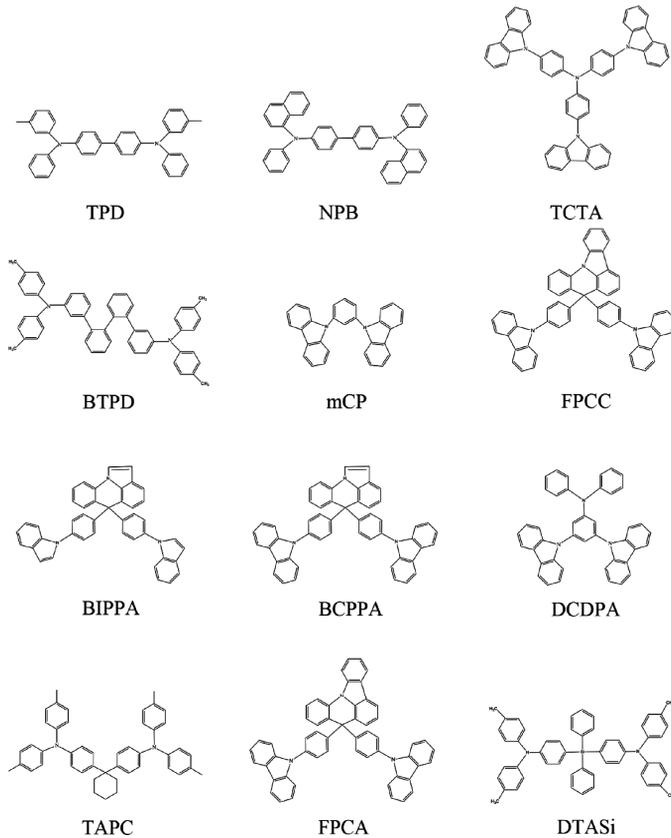


图 4-6 交联类空穴传输材料的化学结构

## 7. 聚合物材料

采用聚合物作为空穴传输材料比较容易实现柔性、性价比高的 OLED 器



件。但大多数聚合物空穴传输材料都是亲水的，不溶于常见的有机溶剂。聚合物空穴传输材料有可加工性、热稳定性、机械稳定性、较高的内部空穴迁移率、高电导率、高透明性及在 ITO 上的高表面平整性等特征。目前，已有很多聚合物空穴传输材料通过湿法和干法手段用于 OLED 器件的制备。虽然通常聚合物材料的玻璃转化温度较高，但 OLED 性能低。图 4-7 总结了聚合物空穴传输材料的化学结构，同时表 4-8 总结了常用聚合物空穴传输材料的光电性质。

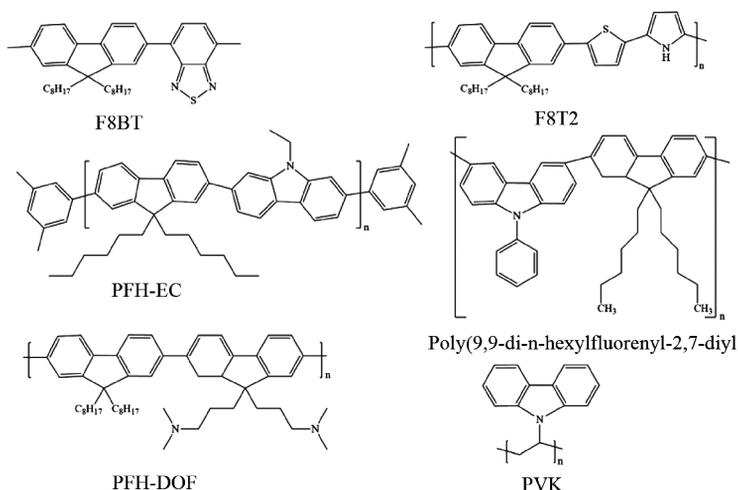


图 4-7 聚合物空穴传输材料的化学结构

表 4-8 聚合物空穴传输材料的光电性质

材料名称	溶解性	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{EL}}$ (nm)	HOMO/LUMO (eV)	$\mu_{\text{h}}$ ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )
F8BT	THF, Chloroform	339	450	-5.5/-2.4	$1.63 \times 10^{-5}$
F8T2	Chloroform	349	416	-5.4/-2.5	$10^{-5}$
PFN-DOF	Toluene	352	398	-5.5/-2.3	$10^{-3}$
PFD	Toluene	307	447	-5.4/-2.3	—
PFH-EC	Chloroform	305	414	-5.8/-2.4	$2.9 \times 10^{-4}$
PVK	Chloroform	345	462	-5.48/-1.89	—

### 4.3.3 电子注入材料

通常，有机半导体材料中电子迁移率 ( $\mu_{\text{e}}$ ) 要明显低于空穴迁移率，大约低两个数量级，又由于 Ag、Al 拉高了阴极功函数，增大的电子注入势垒加剧



了这种不平衡。为平滑阴极和电子传输层间的电子注入势垒，平衡载流子，人们又引入了电子注入层。此外，作为保护层，电子注入层还能阻挡水氧的入侵，提高器件功能层在空气中的稳定性，并且分散了有机层非辐射复合产生的热量。活泼金属 Li、Cs 及化合物 LiF、Cs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>x</sub>、MnO 等，都被尝试用于电子注入层以改善器件的性能。通过 TiO<sub>x</sub>、MnO 电子注入层改善了载流子平衡，降低了有机功能层的发热，提高了 OLED 器件寿命。例如，将 LiF 引入 Alq<sub>3</sub>/Al 结构的 OLED 取得了理想效果，使 LiF 成为应用最广泛的电子注入层材料。其原因是，LiF 作为间隔层，避免了 Al 扩散到 Alq<sub>3</sub> 中引起 Alq<sub>3</sub> 薄膜晶格畸变，平滑了有机材料 / 金属阴极材料的界面，减少薄膜空洞的存在；LiF 具有较小的功函数，LiF/Al 的功函数小于 Al，降低了电子注入势垒；LiF 禁带宽度为 12 eV，施加正向电压会在 LiF 上产生明显压降和电场；当 LiF 薄膜厚度较薄时，有利于电子从 Al 隧穿进入 Alq<sub>3</sub>，进一步增强了电子的注入。

### 4.3.4 电子传输材料

对电子传输层的要求包括以下几个方面。

#### (1) 良好的溶解能力

从工艺角度来看，电子传输共轭聚合物的溶液加工特性是非常重要的，因为兼容溶液法能采用印刷制版技术成膜，很容易用于大面积衬底，促进商业化应用。通常，在共轭主链上引入柔性烷基型的侧基，不应影响  $\pi$ - $\pi$  的堆积，可使聚合物溶于普通有机溶剂。

#### (2) 合适的 HOMO 能级

为实现高性能 OLED，电子传输材料应该有较高的 LUMO 能级以促进电子的传输，同时，有较低的 HOMO 能级阻挡空穴的传输。

#### (3) 高电子迁移率

分子之间的强电子耦合（与在相邻分子上的 p 体系之间的重叠有关）是保证高迁移率的必要条件。电子耦合不仅由轨道的空间重叠决定，而且轨道的空间重叠也通过每个分子轨道之间的相位关系决定。

#### (4) 良好的空气稳定性

在大多数情况下，空气稳定性不是指电子传输材料在空气中的化学稳定性，而是指其可能受到空气中 H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub> 侵蚀，这主要是因为材料中相应的自由基阴离子对空气中 H<sub>2</sub>O 或 O<sub>2</sub> 敏感。为了增强环境稳定性，电子传输聚合物中移动的电子应具有运动或热力学上的抗俘获性。



大多数电子传输聚合物材料都是缺电子的含氮的杂环化合物，如 poly(1,3,4-oxadiazole)衍生物、poly(pyridine)、poly(quinoline)、poly(quinoxaline)等。Tris-(8-Hydroxyquinolinol) Aluminum ( $\text{Alq}_3$ )、2',2'-(1,3,5-phenylene)-tris(1-PHENYL-1H-BENZIMIDAZOLE) (TBPI)、2,9-DIMHYL-4,7-DIPHENYL-1,10-PHENANTHROLINE (BCP) 和 3-(4-biphenyl-yl)-4-phenyl-5-(4-tert-butylphenyl)-1,2,4-triazole (TAZ) 是四种传统的电子传输材料。

$\text{Alq}_3$  的玻璃化转变温度高达  $172\text{ }^\circ\text{C}$ ，且  $\text{Alq}_3$  中存在两个同相异构体防止了其晶化，进而能够长期保持非晶态，因而  $\text{Alq}_3$  具有良好的热稳定性、形貌稳定性和相态稳定性，是目前为止最好的电子传输材料。但  $\text{Alq}_3$  的 LUMO 和 HOMO 能级分别为  $-3.1\text{ eV}$  和  $-5.7\text{ eV}$ ，且由于 HOMO 能级与主体材料接近，因而不具备空穴阻挡能力。相比于  $\text{Alq}_3$ ，TBPI、BCP 和 TAZ 的 HOMO 能级分别达到  $-6.2\text{ eV}$ 、 $-6.5\text{ eV}$  和  $-6.3\text{ eV}$ ，因而具备良好的空穴阻挡能力。在这四种材料中，除了 TPBi 和 TAZ 的三线态能级分别达到  $-2.8\text{ eV}$  和  $-2.7\text{ eV}$ ，其他两种材料的三线态能级都低于 FIrpic 的  $-2.65\text{ eV}$ ，不具备针对蓝色磷光材料的三线态激子阻挡能力。

引入吡啶 (Pyridine)、磷化氢氧化物 (Phosphine Oxide)、喹啉 (Quinoline)、三唑 (Triazole) 等吸电子能力强的官能团，以及采用平面分子结构的方法均能有效提高电子传输材料的电子迁移率 ( $\mu_e$ )。核心结构的  $\pi$ -共轭体系不被延伸，有助于保持核心结构的高玻璃化转变温度。Kido 等结合 Phenylpyridine 主体和 Benzene、Silicon 或 Boron 核心，合成了一系列电子传输材料。中心的苯、硅或硼原子有效地分割了三个 Arylpyridine 官能团的共轭体系，使得 1,3,5-tri(p-pyrid-3-yl-phenyl)benzene (TpPyPB)、1,3,5-tri(m-pyrid-3-yl-phenyl)benzene (TmPyPB)、1,3-bis(3,5-dipyrid-3-yl-phenyl)benzene (BmPyPB)、diphenyl-bis[4-(pyridin-3-yl)phenyl]silane (DPPS)、tris-[3-(3-pyridyl)mesityl]borane (3TPYMB) 的三线态能级分别为  $2.6\text{ eV}$ 、 $2.8\text{ eV}$ 、 $2.7\text{ eV}$ 、 $2.7\text{ eV}$ 、 $3.0\text{ eV}$ 。phenylpyridine 官能团大大提高了有机材料的电子传输能力，其中 TpPyPB 和 TmPyPB 的  $\mu_e$  分别高达  $7.9 \times 10^{-3}\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  和  $1.0 \times 10^{-3}\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，达到了空穴传输材料的水平。值得注意的是，虽然 DPPS 的电子传输能力不强，但  $-6.5\text{ eV}$  的 HOMO 能级使其具备良好的空穴阻挡能力。基于 DPPS 电子传输层的 OLED 器件的功率效率不高，但其内量子效率接近 100%，表明空穴阻挡能力的重要性。

Phosphine Oxide 衍生物 4-(triphenylsilyl)phenyldiphenylphosphine oxide



(TSPO1), LUMO 和 HOMO 能级分别为 $-3.36\text{ eV}$  和 $-6.7\text{ eV}$ , 良好的空穴和三线态激子阻挡能力有效防止空穴漏电流和激子猝灭。基于 triazole 官能团的 bis(4-(4,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl) phenyl)-dimethylsilane (SiTAZ), 三线态能级达到 $2.84\text{ eV}$ ,  $115\text{ }^\circ\text{C}$  的玻璃化转变温度使其具备良好的热稳定性,  $\mu_e$  高达  $6.2 \times 10^{-3}\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。

Traphenylsilane 类型的电子传输材料 m-bis-(triphenylsilyl)benzene (UGH3) 的 HOMO 和 LUMO 能级达到了非常高的 $-7.2\text{ eV}$  和 $-3.5\text{ eV}$ , 具备极好的空穴和三线态激子阻挡能力, 但由于没有引入吸电子能力强的官能团, 较弱的电子传输能力使得基于 UGH3 的器件驱动电压较高。典型电子传输材料的化学结构和性能参数, 分别如图 4-8 和表 4-9 所示。

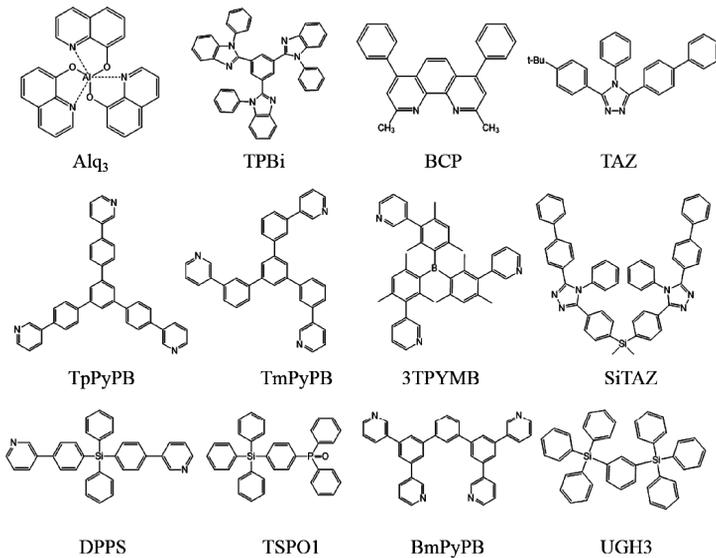


图 4-8 典型电子传输材料的化学结构

表 4-9 典型电子传输材料的性能参数

材料名称	HOMO 能级 (eV)	LUMO 能级 (eV)	三线态能级 (eV)	$\mu_e$ ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )
Alq <sub>3</sub>	5.7	3.1	2.0	$1.1 \times 10^{-5}$
TPBi	6.2	2.7	2.8	$8.0 \times 10^{-5}$
BCP	6.5	3.0	2.6	$1.1 \times 10^{-3}$
TAZ	6.3	2.7	2.7	—
TpPyPB	6.7	3.0	2.6	$7.9 \times 10^{-3}$



续表

材料名称	HOMO 能级 (eV)	LUMO 能级 (eV)	三线态能级 (eV)	$\mu_e$ ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )
TmPyPB	6.7	2.7	2.8	$1.0 \times 10^{-3}$
BmPyPB	6.7	2.6	2.7	$1.0 \times 10^{-4}$
DPPS	6.5	2.5	2.7	—
3TPYMB	6.8	3.3	3.0	$1.0 \times 10^{-5}$
TSPO1	6.7	2.5	3.4	—
SiTAZ	6.5	2.5	2.8	$6.2 \times 10^{-4}$
UGH3	7.2	2.8	3.5	—

在设计电子传输材料的分子结构时,高 $\mu_e$ 和三线态能级两个参数缺一不可。由于短的共轭体系有助于提高材料的三线态能级,引入碳原子或硅原子打断共轭是提高三线态能级的有效方法,但同时会降低其电子迁移率。因此,如何维持二者的平衡是该类材料分子设计的关键。在通常情况下,五元杂环官能团与高三线态能级的芳香族杂环官能团结合,是同时得到高玻璃化转变温度和高电子迁移率有效可行的方法之一。

## 4.4 发光材料

由于贵金属原子的自旋—轨道耦合效应,使得原本自旋禁阻的激发态三线态到基态单线态的辐射跃迁变为局部允许,基于金属配合物的磷光 OLED (Phosphorescent OLED, PhOLED) 能有效地利用单线态激子和三线态激子,理论上内量子效率可以达到 100%, 并且单线态激发态到三线态激发态的隙间窜越概率显著提高,促进 PhOLED 产生高效磷光发光。相比荧光 OLED, PhOLED 的诸多优势使其备受关注,成为研究的热点。由于三线态激子的寿命较长,易导致浓度猝灭,即三线态—三线态的湮没,以及由于发光材料聚集引起的材料本身浓度猝灭,会导致发射谱峰变宽、光谱红移、量子效率下降。尽管单纯的磷光材料作为发光层的非掺杂器件经过材料化学结构修饰和器件结构优化后抗浓度猝灭能力增强,发光效率可稳步提升,但其效率仍远低于掺杂器件,因为主体材料中掺杂发光材料的主客体掺杂体系,能够有效地缓解发光材料和三线态激子的聚集,避免浓度猝灭。此外,为实现理想的主体材料到掺杂剂的 Förster 能量转移,要求主体材料和掺杂剂的能级匹配,



体现在二者的光谱特性上即主体材料的发光光谱和掺杂剂的吸收光谱有很好的重叠。

### 4.4.1 主体材料

对于主客体掺杂体系，存在主体（Host）到客体（Dopant）的能量传递及激子直接在客体上形成的两种发光机制。无论哪种机制，只有激子最终在客体上辐射复合才能对 OLED 器件的发光效率做出贡献。为有效避免能量从客体反向传给主体，主体的禁带宽度和三线态能级都要高于客体。对于 PhOLED，主要是将三线态激子限制在发光层中，类似于载流子传输材料，主体具有比发光材料更高的三线态能级方可将三线态激子限制在发光层中。

对于蓝光 PhOLED，由于蓝色磷光材料的禁带宽度和三线态能级高于红光和绿光材料，因而对主体的禁带宽度和三线态能级提出了更高的要求，例如，Flrpic 的主体材料的三线态能级至少要达到 2.7 eV。此外，高的玻璃化转变温度（针对热稳定性和形貌稳定性）和高的载流子迁移率是对设计主体材料提出的两点最主要的要求。由于发光层中载流子传输能力不平衡会导致器件在高亮度下效率迅速衰减，反之，当载流子传输平衡时，器件的驱动电压会显著下降，外量子效率显著提升，因而，主体材料具备电子迁移率和空穴迁移率平衡的双极性传输特性尤为可贵。相对红光和绿光 PhOLED，蓝光 PhOLED 的发展相对滞后，即设计适用于蓝色磷光材料的主体，实现充分的主客体能量传递，高的三线态能级尤为重要。通过以下三个材料化学结构的设计规则，能有效地提高主体材料的三线态能级。

（1）将高三线态能级的官能团引入主体材料中，如咔唑（Carbazole）、氟（Fluorine）、芳基硅烷（Arylsilane）、二苯并呋喃（Dibenzofuran）和二苯并噻吩（Dibenzothiophene）等。

（2）引入硅、 $sp^3$  杂化的碳、Phosphine Oxide 能有效避免共轭体系的延伸，进而增加主体材料的三线态能级。例如，Phosphine Oxide 是一个吸电子官能团，具备良好的电子传输能力，P=O 键的引入打断了分子的 $\pi$ 共轭。

（3）扭曲的芳香结构具备空间位阻效应，能有效降低共轭程度，尤其邻位或对位取代的芳香结构能有效降低共轭程度，从而提升主体材料的三线态能级。



## 1. 基于咪唑基团的主体材料

咪唑基团具有较高的三线态能量，刚性结构带来的热稳定性极好，3-、6-、9-键位易于实现各种官能团修饰，具备良好的化学修饰空间。同时，咪唑基团由于给电子能力强而具有良好的空穴传输能力。基于咪唑基团的 N,N'-Dicarbazolyl-4-4'-Biphenyl (CBP) 由于其良好的空穴传输能力被广泛应用，但其三线态能级只有 2.65 eV，作为蓝色磷光材料的主体将产生部分的发热非辐射能量传递，降低器件效率。在 biphenyl 核心上连接 methyl 单元合成的 4,4'-Biscarbazolyl-2,2'-dimethylbiphenyl (DmCBP)，因为 methyl 增加了分子的扭曲度和空间位阻能力，DmCBP 的三线态能级高达 3.0 eV，有效提高了主体到客体的能量传递。另一种传统的基于咪唑基团的主体材料是 3,5'-N,N'-dicarbazole-benzene (mCP)，其三线态能级为 2.9 eV，可将三线态激子有效限制在磷光材料中，显著提高了蓝光 PhOLED 的效率。Dimehylbenzene、Cyclobutane 和 Adamantine 骨架都能有效打断两个咪唑官能团间的共轭，理论上可提高主体材料的三线态能级。基于以上骨架合成的 N,N'-dicarbazolyl-1,4-dimethene-benzene (DCB)、1,2-trans-di-9-carbazolyl cyclobutane (DCz) 和 2,2-bis(4-carbazolyl-9-ylphenyl) adamantane (Ad-Cz)，三线态能级均超过 2.9 eV。除了高的禁带宽度，高的玻璃化转换温度用以保证材料的热稳定性和成膜后的形貌稳定性也非常重要。将具有空间位阻效应的 Triphenylsilyl 官能团引入 mCP，得到 3,5-di(N-carbazolyl)teraphenylsilane (SimCP)，将玻璃化转换温度从 mCP 的 55 °C 提高到 101 °C，Flrpic 掺杂的蓝色磷光 OLED 的外量子效率从 3.6% (mCP 器件) 提高到 11.5% (SimCP 器件)。Bis(3,5-di(9H-carbazol-9-yl)phenyl)diphenylsilane (SimCP2) 的  $T_g$  进一步提高到 148 °C，咪唑的三线态能级延续到 SimCP2 上超过 3 eV。同时，SimCP2 的对称分子结构削弱了薄膜态下的分子密堆积，相比 mCP 和 SimCP，提高了载流子迁移率。SimCP2-OLED 器件的外量子效率可达到 19.8%，如再加上电子阻挡层(1,1-Bis(4-(N,N'-di(ptolyl)amino)phenyl)cyclohexane) (TAPC)，外量子效率可进一步提高到 21.0%。

一种从 mCP 中衍生出来的二苯基磷氧化物修饰的双极寄主材料可用于蓝色磷光 OLED。(9-(3-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)-9H-carbazol-3-yl)diphenylphosphine oxide (mCPPO1) 以 mCP 为骨架，mCP 的一个咪唑被带强电的二苯基磷氧化物替代。二苯基磷氧化物单元保持了 mCP 核心的高三重态能量，改善了



热稳定性、成型性能和电子性能传输特性。mCPPO1 宿主被掺杂具有深蓝发光 bis((3,5-difluoro-4-cyanophenyl)pyridine)iridium picolinate (FCNIrpic) 掺杂剂和高外加剂后,量子效率为 22.1%,颜色坐标为 (0.14, 0.19)。与 PVK:FCNIrpic 相比,外部量子效率提高了一倍。在蓝色磷光 OLED 中,性能最高的是使用不对称结构的 9-(3-(dibenzo(b,d)furan-2-yl)phenyl)-9H-carbazole (CzDBF) 作为主体材料。CzDBF 具有咪唑衍生的骨架结构并与二苯并咪唑分子结合,掺杂 FIrpic 后,器件的外量子效率可达到 23.9%。与 CzDBF 相似的是,3-(3-(carbazole-9-yl)phenyl)benzofuro(2,3-b)pyridine (PCz-BFP) 是一种双极性的主体材料,同时拥有不对称的分子结构和非晶态的形貌,但 PCz-BFP 的玻璃化转变温度较低。

综上所述,咪唑基团的引入能有效提高主体材料的三线态能级。但咪唑基团的空穴迁移率明显高于电子迁移率,导致发光层中载流子的不平衡,器件的驱动电压升高,限制了器件的发光效率。为解决主体材料的单一传输特性,将传输空穴的咪唑基团与传输电子的三嗪基团 (Triazine), Phosphine Oxide 和 Pyridine 等官能团结合,设计了具有双传输特性 (Bipolar) 的主体材料。基于 Carbazole 和 Triazine 的主体材料 2,4,6-Tricarbazolo-1,3,5-Triazine (TRZ2),具有平衡的载流子传输能力的同时,三线态能级达到 2.81 eV。

二苯基氧磷 (Diphenylphosphine Oxide) 的引入,既提高了分子的电子传输能力,又不会延伸咪唑共轭体系,因而保持咪唑的高玻璃化转变温度。结果表明,通过二苯基氧磷对 mCP 进行化学修饰,得到 9-(3-(9H-carbazole-9-yl)phenyl)-3-(dibromophenylphosphoryl)-9H-carbazole (mCPPO1),在延续咪唑高玻璃化转变温度的同时,相比 mCP 电子迁移率有明显提高,使 mCPPO1 具备空穴和电子的双传输特性。苯基咪唑 (Phenylcarbazole) 结合 1~3 个二苯基氧磷官能团单元的主体材料也被设计、合成。研究发现,只结合 1 个或 2 个二苯基氧磷官能团单元的主体材料,表现出了更强的空穴传输能力。另外,在苯基咪唑的苯基邻位键位引入二苯基氧磷官能团,将引起分子内的载流子迁移,提高空穴的电流密度,进一步造成载流子的不平衡;同时对位取代效果明显强于邻位和间位取代。苯基咪唑结合三个二苯基氧磷官能团单元,设计合成了 3,6-bis(diphenylphosphoryl)-9-(4'-(diphenylphosphoryl)phenyl)carbazole (TPCz)。结果表明,三个二苯基氧磷官能团单元有效地提高了主体材料的电子迁移率和热稳定性,玻璃化转变温度高达 143 °C。



不同核心通过一个传输空穴的咪唑官能团和一个传输电子的二苯基氧磷官能团修饰,也是一个获得双传输特性主体材料的研究热点。基于四苯基硅烷(Teraphenylsilane)核心的双极性主体材料(4-((4-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)diphenylsilyl)phenyl)-diphenylphosphine oxide(TSPC)有效地降低了器件的驱动电压,提高了器件的发光效率。基于氧芴(Dibenzofuran)核心的双极性主体材料9-(8-(diphenylphosphoryl)-dibenzo[b,d]furan-2-yl)-9H-carbazole(DFCzPO)与传输空穴的主体材料2,8-di(9H-carbazol-9-yl)dibenzo[b,d]furan(DFCz)和传输电子的主体材料2,8-bis(diphenylphosphoryl)-dibenzo[b,d]furan(DFPO)的混合结构比较后发现,它们OLED的器件性能相差不大。

结合咪唑和吡啶官能团,合成了两种双极性主体材料2,6-bis(3-(carbazol-9-yl)phenyl)pyridine(26DCzPPy)和3,5-bis(3-(carbazol-9-yl)phenyl)pyridine(35DCzPPy),基于该主体材料的双发光层器件的外量子效率超过24%。如表4-10和图4-9所示,给出了基于咪唑官能团主体材料的性能参数和化学结构。

表 4-10 基于咪唑官能团主体材料的性能参数

材料名称	HOMO 能级 (eV)	LUMO 能级 (eV)	三线态能级 (eV)	$T_g$ (°C)
CBP	-6.3	-2.8	2.6	62
DmCBP	—	—	3.0	—
mCP	-5.9	-2.5	2.9	55
DCB	-5.9	-2.4	3.0	—
DCz	-5.7	-2.2	3.0	—
Ad-Cz	-5.8	-2.6	2.9	—
SimCP	-6.1	—	2.9	101
SimCP2	-6.1	-2.6	3.0	148
TRZ2	-6.0	-2.6	2.8	—
mCPPO1	-6.2	-2.6	3.0	—
TPCz	-6.3	-2.7	3.1	143
TSPC	-6.0	-2.5	3.0	107
DFCzPO	-6.1	-2.6	3.0	110
26DCzPPy	-6.1	-2.6	2.7	—
35DCzPPy	—	—	2.7	—

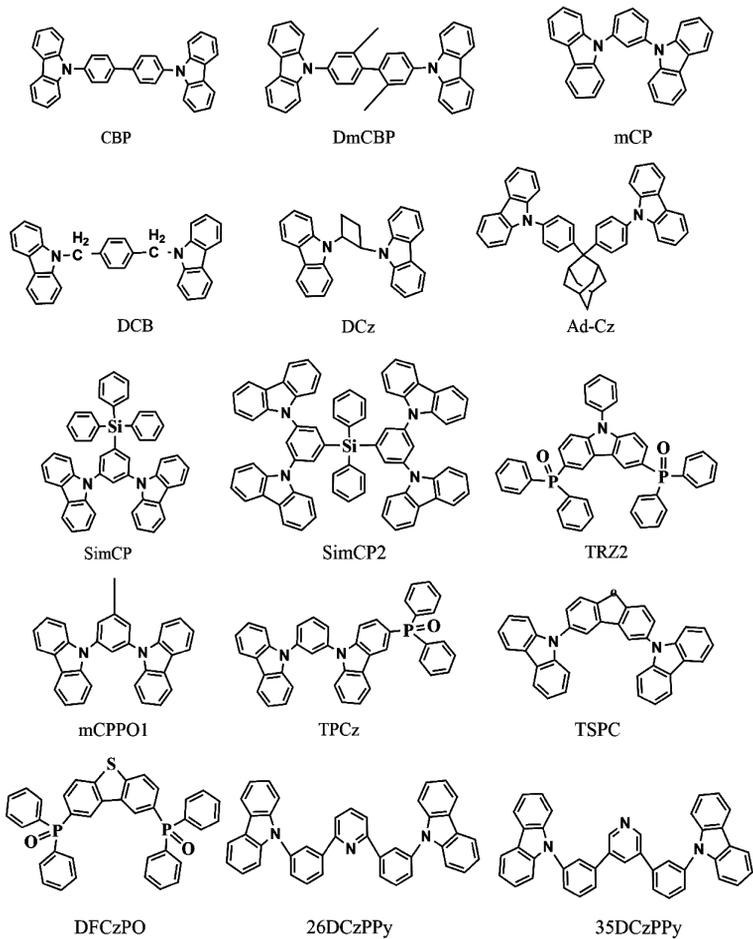


图 4-9 基于咔唑官能团主体材料的化学结构

综上所述, 咔唑基团因高玻璃转化温度和化学结构修饰空间被广泛用于高玻璃转化温度主体材料的设计中, 结合传输空穴的咔唑官能团和传输电子的官能团, 是获得双传输特性主体材料行之有效的方法。

## 2. 基于芳基硅烷基团的主体材料

引入芳基硅烷官能团能够显著提高材料的玻璃转化温度, 例如, Terphenylsilane 中 Biphenyl 的三线态能级接近 2.8 eV, 并且引入 Si 原子打断了 Phenyl 的 $\pi$ - $\pi$ 共轭, 使得材料的玻璃转化温度被进一步提高。但基于芳基硅烷官能团主体材料的一个明显缺陷是载流子传输能力差, 导致器件的驱动电压高, 需要结合咔唑或氟官能团来改善。Silane 的衍生物



Diphenyldi(O-Tolyl)Silane ( UGH1 )、P-Bis(Triphenylsilyl)-Benzene ( UGH2 ) 和 M-Bis-(Triphenylsilyl)Benzene ( UGH3 ) 的三线态能级均超过 3.4 eV, 三线态激子限制能力出众,  $E_g$  高达 4.4 eV, 同时带来的是 -7.2 eV 的 HOMO 能级。如果器件的发光机制是激子先在主体上产生的主客体能量传递, UGH 系列材料的 HOMO 能级引入了极大的空穴注入势垒, 这明显降低了主体上的激子形成概率。相对应的是, 激子直接在客体上形成将有效避免该问题。此外, 玻璃化转变温度小于 50 °C 时, 热稳定性堪忧。将 UGH2 上的 Phenyl 官能团用 Biphenyl 官能团取代, 得到的 4,4'-Bistriphenylsilylanyl-Biphenyl ( BSB ) 和 4,4'-Bis (Triphenylsilylanyl)-(1,1',4',1')-Terphenyl ( BST ),  $T_g$  提高至 100 °C, 改善了热稳定性, 但三线态能级下降到 2.6 eV。Silane-Fluorene 混合的 Triphenyl-(4-(9-Phenyl-9H-Fluoren-9-Yl)Phenyl)Silane ( TPSi-F ), 三线态能级为 2.89 eV, 玻璃化转变温度约为 100 °C, 三线态激子限制能力和热稳定性俱佳。基于芳基硅烷官能团主体材料的性能参数和化学结构, 分别如表 4-11 和图 4-10 所示。

表 4-11 基于芳基硅烷官能团主体材料的性能参数

材料名称	HOMO 能级 (eV)	LUMO 能级 (eV)	三线态能级 (eV)	$T_g$ (°C)
UGH1	-7.2	-2.8	3.5	26
UGH2	-7.2	-2.8	3.5	—
UGH3	-7.2	-2.8	3.5	46
BSB	-6.5	-2.3	2.8	100
BST	-6.3	-2.5	2.6	113
TPSi-F	-6.3	-2.4	2.9	100

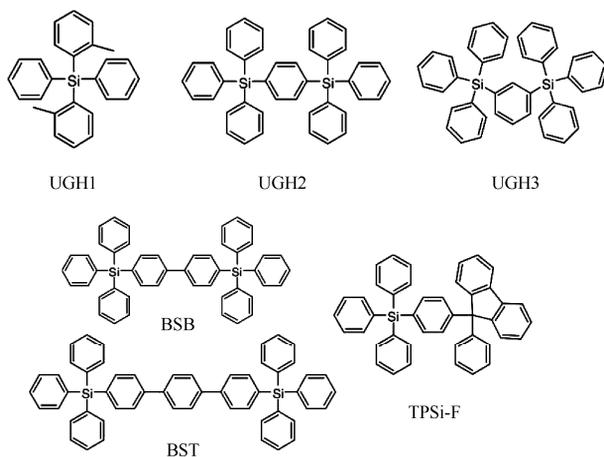


图 4-10 基于芳基硅烷官能团主体材料的化学结构



总之，芳基硅烷官能团有效地提高了主体材料的玻璃化转变温度和器件的量子效率。但芳基硅烷官能团的 HOMO 能级较大，使得空穴注入势垒较高及载流子传输能力较低，会导致 OLED 器件的驱动电压升高，因而还需要用一些载流子传输能力强的官能团修饰芳基硅烷官能团。研究表明，通过两个不同官能团修饰二苯基二氯硅烷，是获得多种芳基硅烷类型的双极性主体材料的可行方法。

### 3. 基于苄基团的主体材料

苄基团的三线态能级为 2.95 eV, 小于咔唑的 3.02 eV, 以及氧苄基的 3.12 eV 和二苯并噻吩 (Dibenzothiophene) 的 3.04 eV。由于只有对苄基的 9 键位用取代基修饰，故不会延伸材料的共轭体系，进而降低了材料的三线态能级。因而，基于苄基的三线态能级的主体材料种类有限。1,3-Bis(9-Phenyl-9H-Fluoren-9-Yl)Benzene (mDPFB) 和 1,4-Bis(9-Phenyl-9H-Fluoren-9-Yl)Benzene (pDPFB) 的三线态能级超过 2.8 eV, 适用于蓝光 PhOLED。但其玻璃化转变温度低于 100 °C, 且其形成的非晶薄膜的表面粗糙度超过 1 nm。利用苄基 9 键位上  $sp^3$  杂化的碳原子连接咔唑，苄基和咔唑混合而成的 9-phenyl-3-(9-phenylfluoren-9-yl)-carbazole (CBZ1-F1) 等材料系列，其三线态能级超过 2.85 eV, 玻璃化转变温度在 108 °C ~ 231 °C。较低的位于 2.10 ~ 2.15 eV 的 LUMO 能级，不利于电子的注入。苄基和三苯胺混合而成的 Tris[4-(9-Phenylfluoren-9-Yl)Phenyl]Amine (TFTPA)，由于三苯胺核心连接三个苄基官能团，有效地分割了共轭体系，三线态能级可达 2.89 eV, 三个苄基官能团组成的庞大结构使材料的玻璃化转变温度达到 186 °C。基于苄基官能团主体材料的化学结构和性能参数分别如图 4-11 和表 4-12 所示。

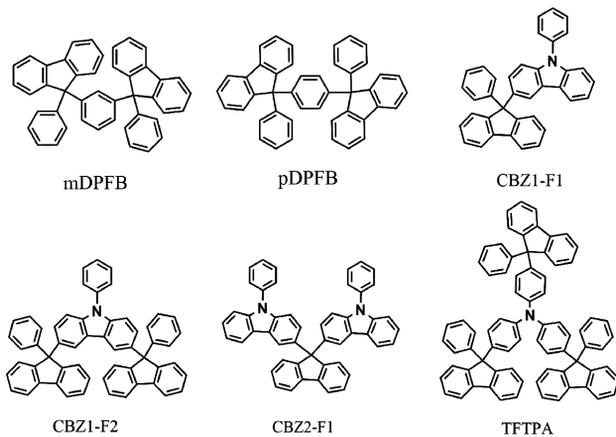


图 4-11 基于苄基官能团主体材料的化学结构



表 4-12 基于苝基官能团主体材料的性能参数

材料名称	HOMO 能级 (eV)	LUMO 能级(eV)	三线态能级 (eV)	$T_g$ (°C)
mDPFB	-6.2	-2.2	2.8	93
pDPFB	-6.0	-2.0	2.8	—
CBZ1-F1	-5.5	-2.1	2.9	108
CBZ1-F2	-5.6	-2.1	2.9	162
CBZ2-F1	-5.5	-2.1	2.9	171
TFTPA	—	—	2.9	186

总而言之，苝基具有相对较低的三线态能级，为进一步降低玻璃化转变温度，只能在苝基的 9 键位  $sp^3$  杂化的碳原子上延伸分子的化学结构，极大地限制了基于苝基的高玻璃化转变温度主体材料的设计。苝基上能够进行化学修饰的键位只有一个，在该键位引入不同种类的基团将导致材料的不同性能。一种可行的方法是在苝基的 9 键位引入传输空穴的咪唑官能团和传输电子的吡啶官能团，可以得到双极性的主体材料。

## 4.4.2 荧光材料

### 1. 红色荧光材料

自 Kodak 公司的 C.W.Tang 等在 1987 年和 1989 年先后报道了基于绿色荧光发光材料  $Alq_3$  和红色荧光掺杂剂 4-(Dicyanomethylene)-2-Methyl-6-[4-(Dimethylaminostyryl)-4H-Pyran] (DCM) 的高性能 OLED 以来，荧光发光材料开始进入人们的视野并被不断开发。通常而言，短波长的蓝色和绿色荧光材料，既可作为主体发光材料又可作为掺杂剂，红色荧光材料由于固态薄膜中分子间的相互作用较强，易发生聚集和浓度猝灭，通常只作为掺杂剂分散在主体材料中，通过主体材料对其有效分隔，减轻浓度猝灭效应。荧光掺杂剂的最优掺杂浓度通常较低，一般不超过 10%。

目前，使用范围最广的红色荧光材料是荧光量子效率较高的 DCM 系列衍生物。Kodak 公司的 C.W.Tang 等最早将 DCM 和 DCM2 作为掺杂剂，用于主客体掺杂体系来提高 OLED 的性能，发现基于 0.5% 掺杂浓度 DCM 的器件发光效率最高。但电致发光 (EL) 光谱谱峰随着掺杂浓度从 0.1% 到 0.5% 的变化而移动，分别覆盖了 570 ~ 620 nm 和 610 ~ 650 nm 橙色光的波长范围。在随后的研究中，将 DCM 和 DCM2 的掺杂浓度提高到 10%，得到了红光 OLED。4-(dicyanomethylene)-2-t-butyl-6-(1,1,7,7-tetra-methyljulolidyl-9-enyl)-



4H-pyran (DCJTb) 是 DCM 系列中效率最高的材料, 2%最优掺杂浓度的 DCJTb 掺入 Alq<sub>3</sub> 主体材料, 引入 60%掺杂浓度的辅助掺杂剂 5,6,11,12-teraphenylanthracene (Rubrene)。高浓度的 Rubrene 能有效地移除高电流注入下过剩的空穴, 防止 Alq<sub>3</sub> 形成具有猝灭效应的阳离子基, 使器件的电流效率达到 4.44 cd/A。引入空穴和激子阻挡材料 BCP 对器件结构进行优化, 器件电流效率进一步提高到 5.66 cd/A。

尽管 DCM 系列红色荧光材料亮度较高, 但基于该系列材料的 OLED 器件的 EL 光谱的半波峰宽 (Full Width at Half Maximum, FWHM) 通常大于 100 nm, 影响了器件的色纯度。因此, 除了主流的 DCM 系列, 也涌现出一些各具特色的红色荧光材料, 例如, 卟啉大环类化合物系列中的 Teraphenylporphine (TPP) 的 EL 光谱的 FWHM 只有 20 nm, 光谱谱峰红移到饱和红光区域, 但器件的发光亮度有待提高。值得注意的是, 一些引入经典的电子给体—受体官能团推拉结构的红色荧光材料的 OLED 同时具有高亮度和高色纯度, 并且, 分子内电子给体—受体官能团间的电荷推拉能促使材料发光使光谱明显红移, 进入饱和红光区域。例如, Yu 等人设计合成了 D-A 官能团的 D-A 单推拉结构的 [7-diethylamino-3-(2-thienyl)chromen-2-ylidene]-2,2-dicyanovinylamine (ACY) 和 D-A-D 双推拉结构的 N,N'-bis[4-(N,N-diethylamino)-benzylidene]diaminomaleonitrile (BAM) 两个系列的新型红色荧光材料。基于 ACY: Alq<sub>3</sub> 或 BAM: Alq<sub>3</sub> 掺杂体系发光层的 OLED 器件, EL 光谱谱峰位于波长范围 620~650 nm 的饱和红光区域, FWHM 均小于 70 nm, 保证了器件的色纯度; 同时, OLED 器件最大亮度均超过 6200 cd/m<sup>2</sup>, 因而很好地兼顾了高色纯度和高亮度。

随着红色荧光材料的不断开发, 非掺杂主体发光的红色荧光材料也逐渐涌现出来。NEC 公司的 Toguchi 等率先报道了一种内含苯乙烯基的二芳基胺衍生物 3-(N-phenyl-N-p-tolylamino)-9-(N-p-styrylphenyl-N-p-tolylamino)perylene ((PPA)(PSA)Pe), 其光谱主峰波长只有 579 nm, 但由于肩峰波长达到 620 nm, 基于该材料的器件色品坐标为 (0.64, 0.35), 接近标准红光。电子给体和受体官能团共存的结构, 同样出现在了主体发光红色荧光材料中。例如, Benzo Thiadiazole 衍生物 (BZTA2) 具备一对反平行偶极子, 显著抑制了由于偶极子—偶极子相互作用带来的浓度猝灭。基于 BZTA2 的器件最大亮度达到 9134 cd/m<sup>2</sup>, 成为基于该类材料亮度最高的 OLED。以上红色荧光材料的化学结构和对应 OLED 的性能参数, 分别如图 4-12 和表 4-13 所示。

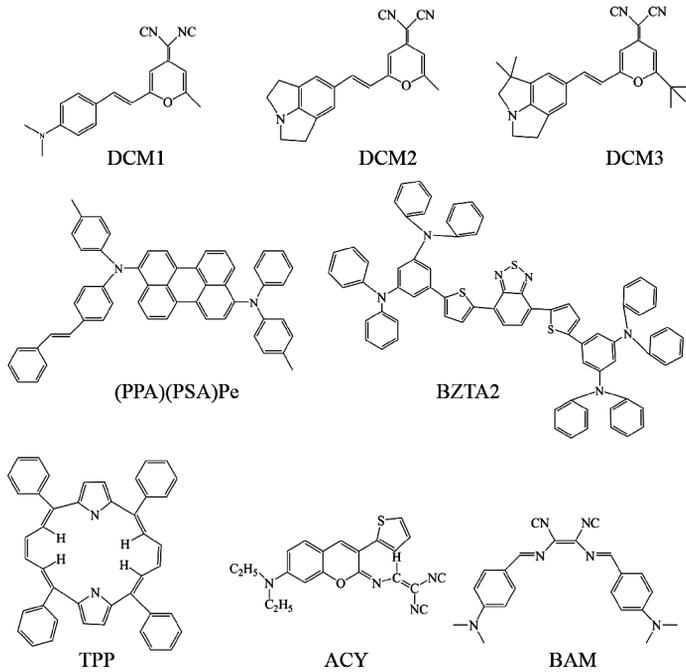


图 4-12 红色荧光材料的化学结构

表 4-13 红色荧光材料和对应 OLED 的性能参数

名称	谱峰波长 (nm)	CIE (X, Y)	功率效率 (lm/W)	电流效率 (cd/A)	外量子效率 (%)
DCM	650	(0.62, 0.37)	—	—	—
DCM2	644	(0.64, 0.36)	—	—	—
DCJTb	630	(0.65, 0.35)	2.09	4.44	—
TPP	655	(0.70, 0.28)	—	—	0.07
ACY	645	(0.68, 0.32)	1.3	—	0.8
BAM	620	—	—	—	—
(PPA)(PSA)Pe	579	(0.64, 0.35)	—	1.1	—
BZTA2	626	(0.64, 0.36)	1.6	2.0	1.7

## 2. 绿色荧光材料

$\text{Alq}_3$  是一种非常经典的绿色荧光材料, 作为发光材料或主体材料开启了荧光 OLED 的研究热潮, 更是通过修饰化学结构成为开发新型绿色荧光材料的基础。C.W.Tang 等率先报道了基于  $\text{Alq}_3$  的双层有机功能层器件, 外量子效率为 1%, 功率效率为 1.5 lm/W, 亮度超过 1000  $\text{cd}/\text{m}^2$ 。EL 光谱谱峰波长



为 550 nm，处于绿光区域。目前，绿色荧光材料体系已趋于成熟。常见材料还有香豆素类型的 10-(2-benzothiazolyl)-1,1,7,7-teramehyl-2,3,6,7-terahydro-1H,5H,11H-benzo[l]pyrano[678-ij]quinolizin-11-one (C545T) 和喹吖啶酮 Quinacridone (QA)，并研发出了一系列的衍生物。H. Kanno 等报道了基于 0.8% 掺杂浓度的 C545T 和主体材料 9,9,10,10-teraphenyl-2,2-bianthracene (TPBA) 的三层有机功能层器件，外量子效率、功率效率和电流效率分别达到 10%、29.8 cd/A 和 26.2 lm/W，色坐标为 (0.24, 0.62)。Jabbour 等较早地研究了基于 QA 和 Alq<sub>3</sub> 掺杂体系的器件，最大亮度接近 20 000 cd/m<sup>2</sup>，外量子效率为 3%。

### 3. 蓝色荧光材料

截至目前，报道的蓝色荧光材料发出标准蓝光的较少，而深蓝色荧光材料的发光效率普遍较低，因而材料的分子结构设计有待进一步开发。双芪类化合物是一类传统的蓝色荧光材料，发光光谱谱峰分布在 440~490 nm，典型代表有 4,4-bis(2,2diphenyl vinyl)-1,1-biphenyl (DPVBi)。马於光课题组报道了基于非掺杂主体发光材料 DPVBi 的蓝色荧光器件，最高亮度达到 31 170 cd/m<sup>2</sup>，外量子效率和电流效率分别为 3.8% 和 6.2 cd/A，色坐标为 (0.16, 0.21)。

几种绿色和蓝色荧光材料的化学结构和对应 OLED 的性能参数分别如图 4-13 和表 4-14 所示。

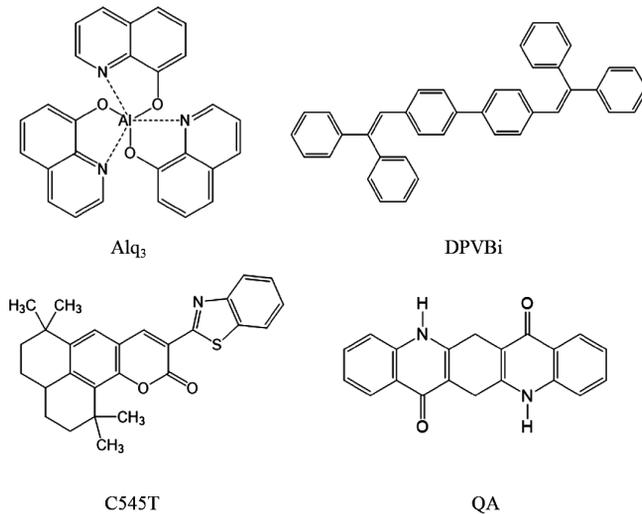


图 4-13 几种绿色和蓝色荧光材料的化学结构



表 4-14 几种绿色和蓝色荧光材料对应 OLED 的性能参数

名称	谱峰波长 (nm)	CIE (X, Y)	功率效率 (lm/W)	电流效率 (cd/A)	外量子效率 (%)
Alq <sub>3</sub>	550	—	1.5	—	1
C545T	500	(0.24, 0.62)	26.2	29.8	10
QA	535	—	—	—	3
DPVBi	—	(0.16, 0.21)	—	6.2	3.8

### 4.4.3 磷光材料

相对于荧光材料只能利用单线态激子，贵金属配合物作为磷光发光材料充分利用了单线态和三线态激子。高达 75% 的三线态激子的有效利用，使得基于磷光材料的 PhOLED 实现了 100% 的内量子效率。磷光材料逐渐取代传统的荧光材料，成为发光材料的研发热点。红色和绿色磷光材料取得了长足进步，红光材料早在 2003 年已经被用于手机屏幕的产业化生产，以 Ir(ppy)<sub>3</sub> 为代表的绿色磷光材料 PhOLED 也已经突破了 20% 的外量子效率并用于产业化。因此，蓝色磷光材料成为实现全色 PhOLED 产业化发展最后一个需要攻坚的壁垒。尽管采用高玻璃转化温度和高电子迁移率的电子传输材料使得基于蓝色磷光材料的 PhOLED 外量子效率突破了 20%，但蓝色磷光材料的不稳定性导致蓝光 PhOLED 的寿命暂时还无法满足市场要求。在众多贵金属配合物包括稀土元素配合物中，铱、钕和铈配合物各具特色，而铱 (Ir) 配合物始终是研究热点和性能最好的染料类型之一，铂 (Pt) 配合物经过不断改进性能逐渐超越 Ir 配合物。本书除 Ir 和 Pt 配合物的红色和绿色磷光染料外，还介绍了蓝色磷光染料领域的研究进展。

#### 1. 红色磷光材料

1998 年，Forrest 和 Thompson 等率先报道了通过高玻璃转化温度的磷光材料 2,3,7,8,12,13,17,18-octahyl-21H,23H-porphine platinum(II) (PtOEP) 来提高 PhOLED 的内量子效率。PtOEP 磷光光谱位于 650 nm 的饱和红光区域。6 mol% 浓度的 PtOEP 掺杂在 Alq<sub>3</sub> 中，三线态激子寿命高达 37 μs，导致高亮度下可容纳三线态激子空位的饱和及三线态-三线态湮没，造成器件量子效率的降低。最初欲得到纯红色磷光染料进行的设计合成，最终得到的材料相当一部分光谱位于橙红光区域，而色坐标位于 (0.64, 0.36) 的标准红色磷



光材料依然稀缺。理论上,贵金属配合物的 HOMO 能级由贵金属的最高能量轨道(如 Ir、Pt 的 5d 轨道)和配体的 $\pi$ 轨道组成,LUMO 能级只包含配体的 $\pi^*$ 轨道。配体轨道决定了金属配合物的能级,因而对其磷光光谱有着重要的作用。

研究发现,配体具有共轭体系的延伸能力,将有助于得到饱和红色磷光。Benzo[c]Acridine (BA) 配体具有大的 $\pi$ -共轭空间,引入 BA 配体可使 Ir 配合物的磷光光谱明显红移。例如,  $(\text{BA})_2\text{Ir}(\text{acac})$  的谱峰波长为 666 nm, 色坐标 (0.64, 0.33), 接近饱和红光。此外,分子内的 D-A 体系,同样能使磷光材料光谱红移得到饱和红光。噻吩(Thiophene)是一个给电子官能团,而吡啶是一个吸电子官能团,因而 2-thiophene-2-yl-pyridine (Thpy) 配体内含 D-A 结构,Ueno 等在 Thpy 配体的 thiophene 上引入给电子的-CH<sub>3</sub>基团,在吡啶上引入吸电子的-CF<sub>3</sub>基团,进一步延伸了 D-A 体系,使基于 Thpy 配体的 Ir 配合物的 LUMO 能级下降,磷光光谱明显红移。李文连课题组设计合成了一系列红色磷光材料。在 2-(2'-benzo[4,5-a]thienyl)pyridinato-N,C<sup>3'</sup>配体的吡啶基环 5 键位引入-CF<sub>3</sub>,延伸了 D-A 体系,使材料的 LUMO 能级下降,磷光光谱红移了 25 nm,材料具体的化学结构如图 4-14 所示。此外,Triphenylamine 官能团能提高 Ir 配合物的 HOMO 能级,减小材料的能带带隙,使磷光光谱红移。

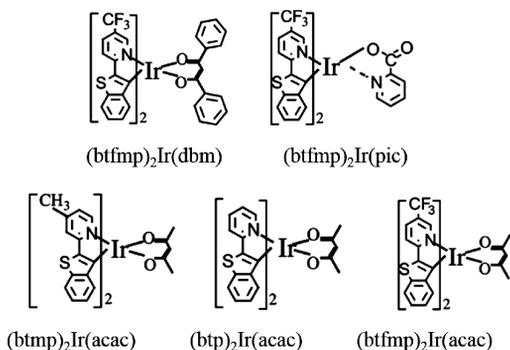


图 4-14 Ir 配合物红色磷光材料的化学结构

Forrest 和 Thompson 等基于环金属化 ( $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ ) 配体和辅助 (LX) 配体,合成了一系列 Ir 配合物。这些 Ir 配合物的最低三重激发态由金属 d 轨道到配体 $\pi^*$ 轨道的三重激发态和配体 $\pi$ 轨道到 $\pi^*$ 轨道的三重激发态组成。采用不同 ( $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ ) 配体可实现磷光光谱从绿光到红光的转换。为了发出充足的磷光,要



求 (LX) 配体的三重激发态能级要高于 (C^N) 配体和金属到配体的三重激发态能级。因而, 配体对 PhOLED 的 EL 效率也起着重要作用。

贵金属配合物红色磷光材料的磷光光谱和器件 EL 效率, 都与配体息息相关。目前饱和红光的磷光材料种类有限, 引入配体降低金属配合物的 LUMO 能级或提高 HOMO 能级, 从而减小材料的能带带隙, 使其光谱红移以得到饱和红光, 仍然是设计、合成红色磷光材料的热点和难点。

## 2. 绿色磷光材料

除了稀土元素配合物, 绿色磷光材料研究中的 Ir 和 Pt 配合物依然是热点。作为最高效的绿色磷光材料之一, Ir 配合物分为均配物 ( $[C^N]_3Ir$ ) 和杂配物 ( $[C^N]_2Ir(LX)$ ) 两类, 两种类型都得到了广泛应用。

### (1) $[C^N]_3Ir$ 类型绿色磷光材料

Fac-tris(2-phenylpyridine)iridium ( $Ir(ppy)_3$ ) (三线态能级为 2.5 eV) 是应用范围最广的“明星”磷光发光材料, 和主体材料 CBP (LUMO 能级为 2.6 eV) 具备良好的能级匹配。 $Ir(ppy)_3$  掺杂在 CBP 中磷光量子效率达到  $97 \pm 2\%$ , 基于 CBP:  $Ir(ppy)_3$  的器件, 在 3 V 驱动电压下的外量子效率和功率效率分别高达 21.6% 和 82 lm/W。为不断提高基于  $Ir(ppy)_3$  的 PhOLED 性能, 人们围绕  $Ir(ppy)_3$ , 针对主体材料、空穴传输材料、电子传输材料分别进行了优化, 得到了一系列高性能的 OLED, 其器件的性能参数分别如表 4-15 和表 4-16 所示。

表 4-15 基于  $Ir(ppy)_3$  客体材料和典型主体材料的 PhOLED 性能

材料名称	外量子效率 (%)	功率效率 (lm/W)	电流效率 (cd/A)
CBP	8.0	31.0	—
ttbCBP	7.3	24.9	—
TCTA	19.2	72.0	—
TSTC	19.8	59.4	—
T2N	—	38.0	45.0
TPBI	—	29.0	28.0
TCTA/TAZ	—	77.0	—
TCTA/Bepp <sub>2</sub>	—	65.1	—
o-CzOXD	—	59.3	—
BUPH1	—	33.0	—



表 4-16 基于 Ir(ppy)<sub>3</sub> 客体材料和典型载流子传输材料的 PhOLED 性能

空穴传输材料名称	外量子效率 (%)	电子传输材料名称	外量子效率 (%)
NPB	12.4	TPBI	7.5
TCTA	5.5	CF-X	19.2
PHCZ <sub>2</sub>	20.0	FIrpic	14.2
电子传输材料名称	功率效率 (lm/W)	电子传输材料名称	功率效率 (lm/W)
B3PyMPM	133	TpPyPB	102
B4PyMPM	128	TmPyPB	89

虽然良好的主-客体能级匹配能有效保证主体和客体之间的能量传递, 减弱三线态激子的湮没, 但 Ir(ppy)<sub>3</sub> 自身抗猝灭能力差, 因此高掺杂浓度下材料本身浓度猝灭和三线态激子的湮没会明显加剧, 而低掺杂浓度的精确控制又比较复杂、费时。为提高绿色磷光材料的抗浓度猝灭能力, 需要引入具有空间位阻效应的官能团, 以降低绿色磷光材料分子间的紧密排列和相互作用。

早在 2001 年, Xie 等人就将 pinene 作为空间位阻隔离体引入 2-phenylpyridine 主体中, 合成了 tris(2-(4-tolyl)phenylpyridine)iridium (Ir(mppy)<sub>3</sub>)。Shin 等引入体积更大的[2-(1-cyclohexenyl)pyridine(chpy)和 2-(3-methyl-1-cyclohexenyl)pyridine(mchpy)]配体设计合成了 Ir(chpy)<sub>3</sub>和 Ir(mchpy)<sub>3</sub>, OLED 的外量子效率和功率效率达到 18.7%和 62.0 lm/W。材料的化学结构和 EL 光谱分别如图 4-15 和图 4-16 所示。

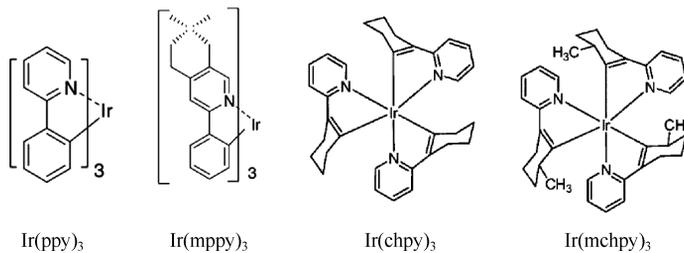


图 4-15 [C^N]<sub>3</sub> Ir 类型绿色磷光材料的化学结构

(2) [C^N]<sub>2</sub>Ir(LX)类型绿色磷光材料

Forrest 和 Thompson 等研发了一系列(C^N)<sub>2</sub>Ir(acac)类的绿色磷光材料, 如 EL 谱峰位于 525 nm 处的 Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac)。随后, Wong 等在 ppy 的苯环上引入一系列吸电子的官能团, 合成了 Ir(ppy-X)<sub>2</sub>(acac)类的绿色磷光材料。其



中,  $\text{Ir}(\text{ppy}-\text{OPh})_2(\text{acac})$  发射 505 nm 的蓝绿光,  $\text{Ir}(\text{ppy}-\text{NPh})_2(\text{acac})$  发射 528 nm 的绿光, 从而证明了取代基对材料光谱的有效调控作用。

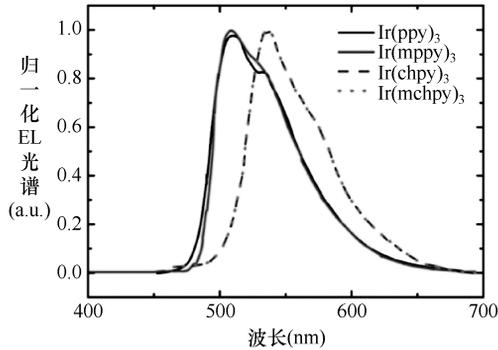


图 4-16  $[\text{C}^{\wedge}\text{N}]_3 \text{Ir}$  类型绿色磷光材料的 EL 光谱

Bian 和 Huang 等报道了 bis(2-phenylpyridinato- $\text{N},\text{C}^2$ )iridium(1-(carbazol-9-yl)-5,5-dimethylhexane-2,4-dioneate) [ $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CBDK})$ ], 引入  $\beta$ -diketonate 有效地提高了材料的抗浓度猝灭能力。关于 bis(2-phenyl- benzimidazole) iridium (III) acetylacetonate [ $\text{Ir}(\text{ppi})_2(\text{acac})$ ] 文献报道, 揭示了活性氢原子能够缩短三线态激子的寿命, 从而减轻三线态激子的湮没。以上材料的化学结构和对应的器件性能分别如图 4-17 和表 4-17 所示。

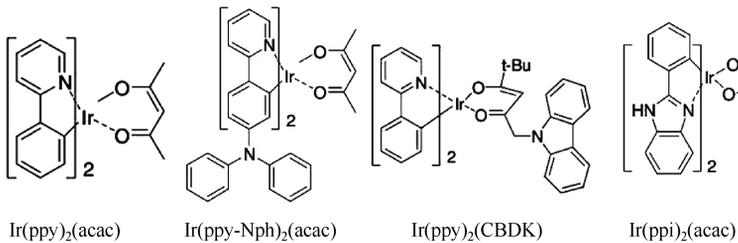


图 4-17  $\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{LX})$  类绿色磷光材料的化学结构

表 4-17  $\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{LX})$  类的绿色磷光材料和对应的器件性能

材料名称	发光谱峰波长 (nm)	器件外量子效率 (%)
$\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$	525	17.0
$\text{Ir}(\text{ppy}-\text{Nph})_2(\text{acac})$	528	10.3
$\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CBDK})$	525	—
$\text{Ir}(\text{ppi})_2(\text{acac})$	513	13.4



(3) Pt 配合物绿色磷光材料

Fattori 等设计合成了一系列环金属化(N^C^N)类型的 Pt 配合物 PtLCl, 外量子效率最高达到 16%。Chi 和 Chou 等合成了 Pt(N^N)<sub>2</sub> 类型的 Pt(bppz)<sub>2</sub> 和 Pt(fppz)<sub>2</sub>, EL 光谱谱峰分别位于 502 nm 和 560 nm。以上研究结果表明, 不同配体可以有效地调控 Pt 配合物的 EL 光谱范围。Pt 配合物磷光材料的化学结构如图 4-18 所示。

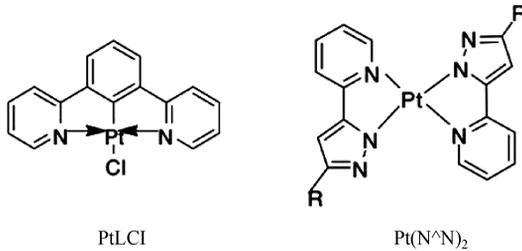


图 4-18 Pt 配合物绿色磷光材料的化学结构

3. 蓝色磷光材料

相比红色和绿色磷光材料, 宽禁带宽度、高发光量子效率和良好的稳定性的蓝色磷光材料更难获得。为设计、合成兼备以上性能的蓝色磷光发光材料, 选择恰当的配体和中心原子非常关键。

(1) Ir 配合物蓝色磷光材料

虽然环金属化 Ir 配合物三线态激子寿命较短, 但依然是研究热点。FIrpic 和 iridium(III)bis(4,6-difluorophenylpyridinato)terakis(1-pyrazolyl)-borate (FIr6), 分别是性能优良的天蓝色和蓝色材料, 但它们的色坐标 (0.17, 0.34) 和 (0.16, 0.26), 与美国电视标准协会规定的标准蓝光坐标 (0.14, 0.08) 相距甚远。除了提高磷光量子效率, 调控材料 EL 光谱至深蓝色区域, 也是蓝色磷光材料研究的重中之重。基于 2-phenylpyridine (ppy) 类型配体的 Ir 配合物, 其 HOMO 能级由 ppy 配体上苯环的π轨道和金属的 d 轨道组成, LUMO 能级只由 pyridine 基团的π\*轨道组成。因而, 可以通过以下方法拓宽染料的能带带隙, 使其发光光谱向深蓝区域移动。

① 通过引入吸电子官能团降低染料的 HOMO 能级或用其替换苯环。

氟 (Fluorine)、三氟甲基 (Trifluoromethyl) 和氰化物 (Cyanide) 是三种已报道的吸电子官能团, 基于氟和苯基吡啶 (Phenylpyridine) 配体, 合成了



高玻璃转化温度的  $\text{tris}[2-(3',4',5',6'\text{-trafluorophenyl})\text{pyridinato-N,C}^2\text{']iridium(III)}$  ( $\text{Ir}(\text{F}_4\text{ppy})_3$ ), EL 谱峰位于 471 nm。基于氟和二吡啶 (bipyridine) 配体, 设计合成了  $\text{fac-tris-(2',4'\text{-difluoro-2,3'\text{-bipyridinato-N,C}4\text{'}) iridium(III)}$  ( $\text{Ir}(\text{dfppy})_3$ ), 吡啶环取代 ppy 配体上的苯环及芴, 能有效提高材料的热稳定性, 同时促使光谱蓝移至 463 nm,  $\text{Ir}(\text{dfppy})_3$  的量子效率达到 77%。由此可见, 通过 N-杂环取代 ppy 配体上苯环, 是降低染料 HOMO 能级最有效的方式。

## ② 提高辅助配体的吸电子能力。

基于 Pyridylazolate 的配体能有效增大染料的能带带隙, Chi 和 Chou 等总结了 FIr6、FIrN4 或 FIrtaZ 的性能规律, 即将 FIrpic 中的辅助配体 Picolinate 替换为吸电子能力更强的 N-杂环 Pyrazolylborate、Pyridyltrazolate 或 Pyridyltriazolate。遗憾的是, 替换配体后发光光谱只有 10 nm 的蓝移, 无法达到饱和蓝光区域。用  $\pi\text{-}\pi^*$  能量带隙更大的 ppz 取代 ppy 配体,  $\text{Ir(III)bis}[5-(2\text{-pyridyl})\text{-3-trifluoromethylpyrazole}][\text{(2,4-difluorobenzyl)diphenylphosphine}]$  ( $\text{Ir}(\text{fppz})_2(\text{dfbdp})$ ) 的光谱进入深蓝区域, 对应的色坐标为 (0.15, 0.11), 但与基于 UGH2:6%  $\text{Ir}(\text{fbppz})_2(\text{dfbdp})$  的器件外量子效率高达 12% 相比, 该量子效率只有 1%, 还有待提高。

在 Pyridine 环上引入吸电子能力强的官能团, 或用更高 LUMO 能的 N-杂环配体取代 Pyridine 环以提高 LUMO 能级。在 (2-difluorophenylpyridine) 配体上引入 Mhoxyl 官能团有效拓宽了染料的能带带隙, 得到了高玻璃转化温度的蓝光材料  $\text{bis}[2-(3',4'\text{-difluorophenyl})\text{-4-mhoxypyridinato-N,C}^2\text{']Ir(III)}$  [ $5-(2'\text{-pyridyl})\text{triazolate}]$  ( $(\text{dfpmp})_2\text{Ir}(\text{ptz})$ ), EL 光谱的峰值和色坐标分别为 452 nm 和 (0.18, 0.13)。

用 LUMO 能级更高的 N-pyrazole 官能团取代 Pyridine 环, 设计合成了  $\text{Tris(phenylpyrazolyl)-iridium(III)}$  [ $\text{Ir}(\text{ppz})_3$ ], 77 K 温度下染料的 EL 光谱峰值移动到 427 nm。同样, 用 LUMO 能级更高的苯三唑 (Triazole) 官能团取代吡啶环, 设计合成了  $\text{Tris-(1-mhyl-5-phenyl-3-propyl-[1,2,4]triazolyl)iridium(III)}$  [ $\text{Ir}(\text{mpptz})_3$ ], 器件的 EL 光谱谱峰和量子效率分别为 479 nm 和 66%。

## (2) Pt 配合物蓝色磷光材料

目前, 由于 Pt 配合物蓝色磷光材料的三线态激子寿命更长, 所以其效率和色纯度还无法与 Ir 配合物蓝色磷光材料相比。Jabbour 等报道的蓝光 Pt 配合物  $\text{Platinum(II)[1,3-difluoro-4,6-di(2-pyridinyl) benzene]chloride}$  (Pt-4), 色坐标为 (0.15, 0.26), 相应器件的外量子效率和功率效率分别达到 16% 和



10 lm/W。蓝色磷光材料和对应的 OLED 性能如表 4-18 所示。

表 4-18 蓝色磷光材料和对应的 OLED 性能

名称	谱峰波 (nm)	CIE (X, Y)	量子产量 (室温)	外量子效率 (%)
FIrpic	470, 494	(0.17, 0.34)	0.42	26
FIr6	460	(0.16, 0.26)	0.73	20
Ir(F <sub>4</sub> ppy) <sub>3</sub>	471, 502	—	0.53	5.5
Ir(dfppy) <sub>3</sub>	438, 463	(0.14, 0.12)	0.71	—
FIrN <sub>4</sub>	459, 489	(0.15, 0.24)	—	9.4
FIrtaz	460, 489	(0.16, 0.17)	—	—
Ir(fbppz) <sub>2</sub> (dfbdp)	428, 455	(0.15, 0.11)	0.004	11.7
(dfpmp) <sub>2</sub> Ir(ptz)	474, 489	(0.18, 0.23)	0.22	—
Ir(ppz) <sub>3</sub>	437	(0.16, 0.14)	—	—
Ir(mpptz) <sub>3</sub>	479	—	0.66	—
Pt-4	465	(0.15, 0.26)	0.46	12.6

#### 4.4.4 热激发延迟荧光材料

延迟荧光材料被誉为继荧光材料和磷光材料后的第三代发光材料。目前有两种方法用于获得延迟荧光，即三线态-三线态激子的湮没和热激发延迟荧光 (TADF)。与三线态-三线态激子的湮没相比，TADF 具有更高的发光效率，因而备受瞩目。TADF 是针对单重激发态和三重激发态能隙较小 ( $\Delta_{ST} \leq 100 \text{ meV}$ ) 的荧光材料，通过热激发产生充足的从三重激发态到单重激发态的反向隙间窜越，将三线态激子转变为单线态激子。延迟荧光材料能够充分利用三线态激子能量，打破了之前只有贵金属配合物磷光材料能够有效利用自旋禁阻的三线态激子的僵局，大大降低了发光材料的成本，同时避免了磷光发光材料特别是蓝光材料在工作状态下的不稳定性。

激子辐射失活发光过程如图 4-19 所示。在 TADF 材料中，单线态激子辐射复合的概率远小于隙间窜越的概率，即大部分单线态激子通过隙间窜越成为三线态激子；由于自旋禁阻效应，这一部分三线态激子加上直接形成的三线态激子，无法进行辐射复合；随后通过热激发后的反向隙间窜越，三线态激子重新变为单线态激子。这一较复杂过程使得激子寿命大大延长，单线态激子最终辐射失活产生延迟荧光。

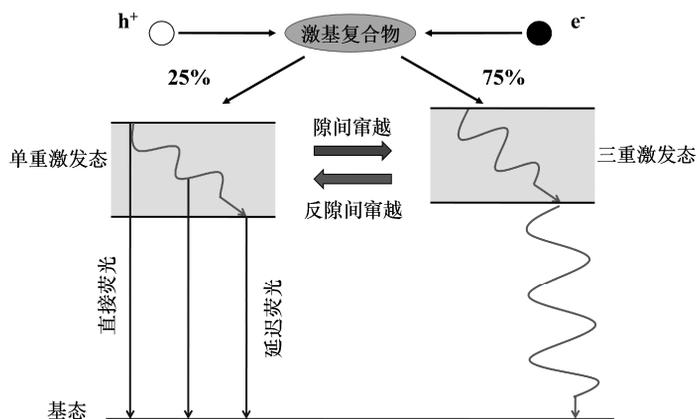


图 4-19 激子辐射失活发光过程的示意图

之前的研究表明，小的  $\Delta_{ST}$  和高的辐射衰减速率 ( $> 10^6/s$ ) 不可兼得，因而，只有材料的 HOMO 和 LUMO 能级轨道重叠有限或没有重叠，才能使材料具备小的  $\Delta_{ST}$ ，但这同时导致低的辐射衰减速率和发光效率。2012 年，Adachi 等通过引入电子给体吡啶和电子受体间苯二腈，设计合成了一系列含吡啶基的间苯二腈 (CDCB) 芳香族化合物，包括 2CzPN、4CzPN、4CzIPN、4CzTPN 等，兼顾了小的  $\Delta_{ST}$  和高的辐射衰减速率。由于空间位阻效应，从间苯二腈平面延伸出的吡啶基会发生剧烈扭曲，导致材料的 HOMO 和 LUMO 能级轨道分别被局限在电子给体吡啶基和电子受体间苯二腈上。这种 HOMO 和 LUMO 能级轨道空间分离的分子内电荷迁移体系使材料具备了小的  $\Delta_{ST}$ 。同时，间苯二腈上的氰基有效抑制了非辐射失活过程，保证了材料的高发光效率。这些延迟荧光材料的本征荧光效率超过 90%，基于以上材料的器件外量子效率超过 19%，堪比高效的磷光器件。同时，研究表明，调整吡啶基的数量或引入新的取代基以改变周围官能团的给电子能力，能有效调整材料的发光光谱，得到不同颜色的延迟荧光材料。2014 年，Adachi 等又引入 PPZ 电子给体，合成了一系列 D-A 结构的 PPZ-DPO、PPZ-3TPT 和 PPZ-4TPT，以及围绕 DPS 电子受体合成的 D-A-D 结构的 PPZ-DPS、PXZ-DPS 和 DMAC-DPS 延迟荧光材料，基于以上材料的器件外量子效率高达 19.5%。TADF 材料的化学结构分别如图 4-20 所示。

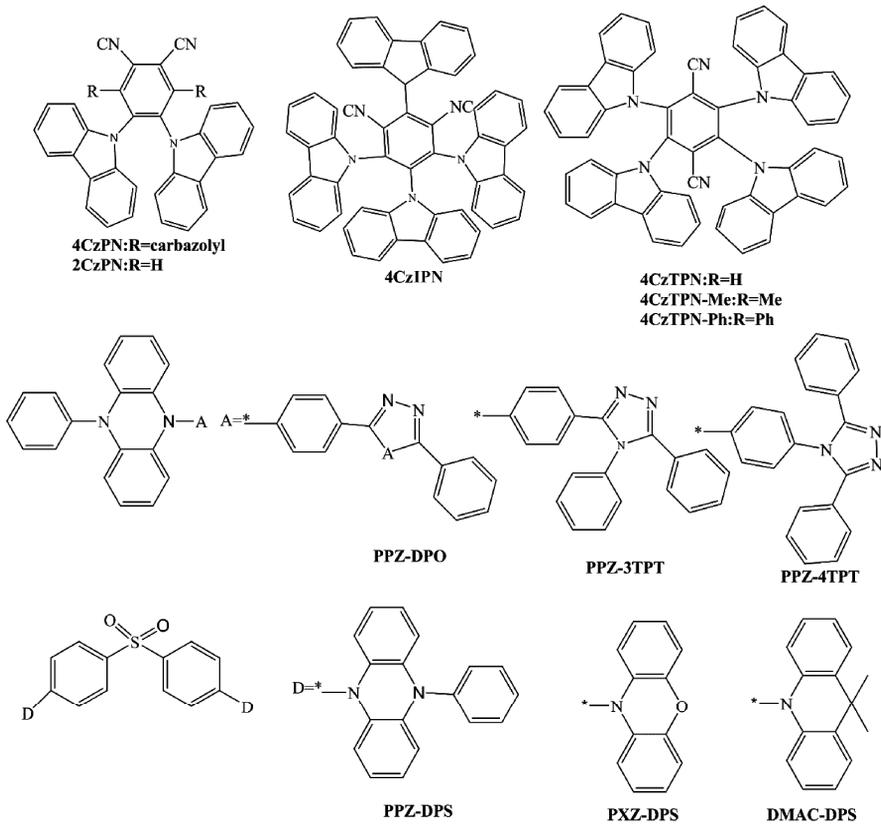


图 4-20 TADF 材料的化学结构

除 TADF 材料直接产生延迟荧光发光外,用电子传输为主和空穴传输为主的两种单极性主体材料构成的双主体材料层体系替代双极性主体材料的研究结果表明,两个主体层间可能由于注入势垒较大形成激基复合物。而激基复合物由于为电子给体分子和电子受体分子间形成的激发态载流子迁移复合物 (Excited State Charge Transfer Complex),如果具有较小的 $\Delta_{ST}$ ,通常也会产生延迟荧光。如图 4-21 所示,包含激基复合物的双主体材料体系的发光光谱相比一种主体材料的光谱,半波峰宽明显增大且谱峰明显红移,主峰波长对应能量与两种主体材料的 HOMO 与 LUMO 能级差相近。通过激基复合物与掺杂剂间充分的能量传递,避免了激基复合物这一较弱的发光中心发光,最终实现较高的发光效率。为实现充分的能量传递,要求激基复合物的单重激发态和三重激发态能级高于掺杂剂,并且激基复合物的荧光和磷光光谱与掺杂剂的吸收光谱重叠。

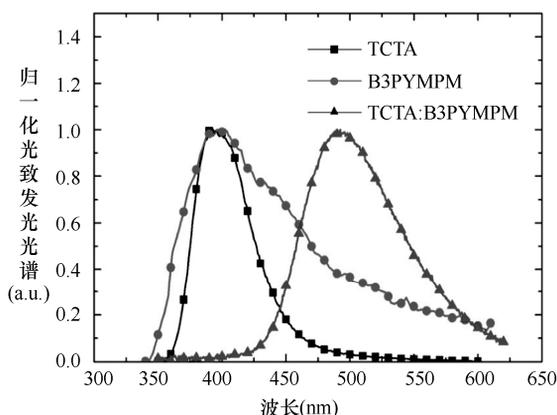


图 4-21 双主体材料掺杂体系 EL 光谱和单独一种主体材料 EL 光谱对比

Jang-Joo Kim 等开发出 TCTA:B3PYMPM 的主体材料掺杂体系, 引入  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$  和  $\text{Ir}(\text{mphq})_2(\text{acac})$  两种绿光和红光磷光材料, 实现了激基复合物到磷光材料充分的能量传递。Kido 等报道了 TAPC/BTPS 结构的双层主体材料体系, 其激基复合物到天蓝色磷光材料  $\text{FIrpic}$  的能量传递充分。

激基复合物产生延迟荧光, 具有以下优点: ①双主体材料层体系, 两种单极性主体材料的选择范围远大于双极性主体材料, 而延迟荧光材料的开发更是有望避开高成本的贵金属配合物磷光材料。②荧光主体材料体系通过激基复合物充分的反向隙间窜越, 收获了充足的三线态激子能量, 最终通过单线态激子的辐射失活发出荧光, 使得内量子效率远远超过荧光材料 25% 的理论极限。荧光发光效率的显著提升, 使得基于延迟荧光材料器件的外量子效率接近了性能最好的磷光材料器件。③激基复合物微秒量级的激子寿命, 有利于与掺杂剂间实现充分的能量传递。④电子和空穴在两种主体材料界面形成激基复合物, 而不是电子和空穴越过界面势垒进入发光层复合形成激子, 这种没有注入势垒阻碍的复合将大大降低器件的驱动电压。在 TAPC/BTPS 界面不引入缓冲层 TCTA 平滑空穴注入势垒, 由于 1.1 eV 的空穴注入势垒, 将在 TAPC/BTPS 界面形成激基复合物, 但器件的驱动电压反而减小到 2.5 V, 数值几乎与 TAPC 的 HOMO 能级和 BTPS 的 LUMO 能级差相当。

## 本章参考文献

- [1] UMMARTYOTIN S, JUNTARO J, SAIN M, et al. Development of transparent bacterial cellulose nanocomposite film as substrate for flexible organic light emitting



- diode (oled) display [J]. *Industrial Crops and Products*, 2012, 35(1): 92-97.
- [2] PARK J S, KIM T W, STRYAKHILEV D, et al. Flexible full color organic light-emitting diode display on polyimide plastic substrate driven by amorphous indium gallium zinc oxide thin-film transistors [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(1): 013503.
- [3] WEN S C, LI A Y, WEN F, et al. Syntheses of  $la_1-xbaxmn_2al_{10}o_{19}$  catalysts ( $x = 0, 0.05$ ) in a novel microemulsion of water/2-propanol/1-butanol and their high activities in methane combustion [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(27): 10941-10947.
- [4] 马锋, 王世荣, 郭俊杰, 等. 有机薄膜晶体管半导体材料的研究进展[J]. *有机化学*, 2012,3: 497-510.
- [5] ONG K S, HU J Q, SHRESTHA R, et al. Flexible polymer light emitting devices using polymer-reinforced ultrathin glass [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 477(1-2): 32-37.
- [6] RICCIARDULLI A G, YANG S, WETZELAER A H, et al. Hybrid silver nanowire and graphene-based solution-processed transparent electrode for organic optoelectronics [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(14): 1706010.
- [7] CUI H F, ZHANG Y F, LI C N. Flexible organic light-emitting devices with a smooth and transparent silver nanowire electrode [J]. *Optical Engineering*, 2014. 53(7): 077102.
- [8] LIU D, FINA M, GUO J H, et al. Organic light-emitting diodes with carbon nanotube cathode-organic interface layer [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(1): 013110.
- [9] DU J H, PEI S F, MA L P, et al. 25th Anniversary article: carbon nanotube- and graphene- based transparent conductive films for optoelectronic devices [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(13): 1958-1991.
- [10] LI N, OIDA S, TULEVSKI G S, et al. Efficient and bright organic light-emitting diodes on single-layer graphene electrodes [J]. *Nature Communications*, 2013, 4:2294.
- [11] WU J B, AGRAWAL M, BECERRIL H A, et al. Organic light-emitting diodes on solution-processed graphene transparent electrodes [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(1): 43-48.
- [12] FUKASE A, KIDO J. Organic electroluminescent devices having self-doped cathode interface layer [J]. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*, 2002, 41(3B): L334-L336.
- [13] PEISERT H, PETR A, DUNSCH L, et al. Interface fermi level pinning at contacts between pedot: pss and molecular organic semiconductors [J]. *Chemphyschem*, 2007, 8(3): 386-390.
- [14] ZHAO Y B, CHEN J S, CHEN W, et al. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly



- (styrenesulfonate)/ $\text{moo}_3$  composite layer for efficient and stable hole injection in organic semiconductors [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(4): 43716.
- [15] VANSLYKE S A, CHEN C H, TANG C W. Organic electroluminescent devices with improved stability [J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 69(15): 2160-2162.
- [16] XIAO L X, XING X, CHEN Z J, et al. Highly efficient electron-transporting/injecting and thermally stable naphthyridines for organic electrophosphorescent devices [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(10): 1323-1330.
- [17] DUAN L, HOU L D, LEE T W, et al. Solution processable small molecules for organic light-emitting diodes [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(31): 6392-6407.
- [18] SHIROTA Y J. Photo-and electroactive amorphous molecular materials-molecular design, syntheses, reactions, properties, and applications [J]. *Materials Chemistry*, 2005, 36(18): 75-78.
- [19] CHEN C H, SHI J, TANG C W. Recent developments in molecular organic electroluminescent materials [J]. *Macromolecular Symposia*, 1998, 125: 1-48.
- [20] ADACHI C, NAGAI K, TAMOTO N. Molecular design of hole transport materials for obtaining high durability in organic electroluminescent diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 1995, 66(20): 2679-2681.
- [21] SU S J, CHIBA T, TAKEDA T, et al. Pyridine-containing triphenylbenzene derivatives with high electron mobility for highly efficient phosphorescent oleds [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(11): 2125-2130.
- [22] ZHOU G J, HO C L, WONG W Y, et al. Efficient polymer white-light-emitting devices for solid-state lighting [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(41): 4181-4184.
- [23] LIU Z, BIAN Z, MING L, et al. Optical emission, electron temperature, and microstructure of Cu film prepared by magnetron sputtering [J]. *Materials Letters*, 2008, 62(25): 4140-4142.
- [24] HAN L, YANG D, LI W, et al. The reduced triplet-triplet annihilation of electrophosphorescent device doped by an iridium complex with active hydrogen [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(15): 153303.
- [25] TSAI M H, KE T H, LIN H W, et al. Triphenylsilyl- and trityl-substituted carbazole-based host materials for blue electrophosphorescence [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, 1(3): 567-574.
- [26] WU M F, YE H S J, CHEN C T, et al. The quest for high-performance host materials for electrophosphorescent blue dopants [J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17(12): 1887-1895.
- [27] SU S J, GONMORI E, SASABE H, et al. Highly efficient organic blue-and



- white-light-emitting devices having a carrier- and exciton-confining structure for reduced efficiency roll-off [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(21): 4189-4194.
- [28] ZHEN Y, EOM S H, CHOPRA N, et al. Efficient deep-blue phosphorescent organic light-emitting device with improved electron and exciton confinement [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(2): 223301.
- [29] RAGNI R, PLUMMER E A, BRUNNER K, et al. Blue emitting iridium complexes: synthesis, photophysics and phosphorescent devices [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16(12): 1161-1170.
- [30] YEH S J, WU M F, SONG C T, et al. New dopant and host materials for blue-light-emitting phosphorescent organic electroluminescent devices [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(3): 285-289.
- [31] CHIU Y C, HUNG J Y, CHI Y, et al. En route to high external quantum efficiency (similar to 12%), organic true-blue-light-emitting diodes employing novel design of iridium (iii) phosphors [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(21): 2221-2225.
- [32] YANG X, WANG Z, MADAKUNI S, et al. Highly efficient excimer-based white phosphorescent devices with improved power efficiency and color rendering index [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(13): 193305.
- [33] TAMAYO A B, ALLEYNE B D, DJUROVICH P I, et al. Temperature dependence of blue phosphorescent cyclometalated ir(iii) complexes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(28): 9813-9822.
- [34] ZHANG Q S, LI B, HUANG S P, et al. Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence [J]. *Nature Photonics*, 2014, 8(4): 326-332.
- [35] LEE K, KIM J Y, PARK S H, et al. Air-stable polymer electronic devices [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(18): 2445-2449.
- [36] LUO J, XIAO L, CHEN Z, et al. Highly efficient organic light emitting devices with insulator mno as an electron injecting and transporting material [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93: 133301.
- [37] BRINKMANN M, GADRET G, MUCCINI M, et al. Correlation between molecular packing and optical properties in different crystalline polymorphs and amorphous thin films of mer-tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(iii) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122(21): 5147-5157.
- [38] YEH S J, WU M F, SONG C T, et al. New dopant and host materials for blue-light-emitting phosphorescent organic electroluminescent devices [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(3): 285-289.
- [39] ZHEN Y, EOM S H, CHOPRA N, et al. Efficient deep-blue phosphorescent organic



- light-emitting device with improved electron and exciton confinement [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(22): 223301.
- [40] TSAI M H, LIN H W, SU H C, et al. Highly efficient organic blue electrophosphorescent devices based on 3,6-bis(triphenylsilyl)carbazole as the host material [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(9): 1216-1220.
- [41] JEON S O, JANG S E, SON H S, et al. External quantum efficiency above 20% in deep blue phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(12): 1436-1441.
- [42] KWON S, WEE K R, KIM A L, et al. Bis(4-(4,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl)phenyl)dimethylsilane as electron-transport material for deep blue phosphorescent OLEDs [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(1): 295-299.
- [43] REN X, LI J, HOMES R J, et al. Ultrahigh energy gap hosts in deep blue organic electrophosphorescent devices [J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(23): 4743-4747.
- [44] ADACHI C, BALDO M A, THOMPSON M E, et al. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device [J]. *Journal of Applied Physics*, 2001, 90(10): 5048-5051.
- [45] TOKITO S, LIJIMA T, SUZURI Y, et al. Confinement of triplet energy on phosphorescent molecules for highly-efficient organic blue-light-emitting devices [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 83(3): 569-571.
- [46] KAWAMURA Y, GOUSHI K, BROOKS J, et al. 100% phosphorescence quantum efficiency of Ir(III) complexes in organic semiconductor films [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(7): 71104.
- [47] LEI G T, WANG L D, DUAN L, et al. Highly efficient blue electrophosphorescent devices with a novel host material [J]. *Synthetic Metals*, 2004, 144(3): 249-252.
- [48] WHANG D R, YOU Y, KIM S H, et al. A highly efficient wide-band-gap host material for blue electrophosphorescent light-emitting devices [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(23): 3501.
- [49] FUKAGAWA H, WATANABE K, TSUZUKI T, et al. Highly efficient, deep-blue phosphorescent organic light emitting diodes with a double-emitting layer structure [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(13): 3312.
- [50] WU M F, YEH S J, CHEN C T, et al. The quest for high-performance host materials for electrophosphorescent blue dopants [J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17(12): 1887-1895.
- [51] TSUBOI T, LIU S W, WU M F, et al. Spectroscopic and electrical characteristics of highly efficient tetraphenylsilane-carbazole organic compound as host material for blue organic light emitting diodes [J]. *Organic Electronics*, 2009, 10(7): 1372-1377.



- [52] NOMATA H, GOUSHI K, MASUKO T, et al. High-efficiency organic electrophosphorescent diodes using 1,3,5-triazine electron transport materials [J]. *Chemistry Materials*, 2004, 16(7): 1285-1291.
- [53] JEON S O, JANG S E, SON H S, et al. External quantum efficiency above 20% in deep blue phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(12): 1436-1441.
- [54] DING J, WANG Q, ZHAO L, et al. Design of star-shaped molecular architectures based on carbazole and phosphine oxide moieties: towards amorphous bipolar hosts with high triplet energy for efficient blue electrophosphorescent devices [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(37): 8126-8133.
- [55] JEONG S H, LEE J Y. Dibenzothiophene derivatives as host materials for high efficiency in deep blue phosphorescent organic light emitting diodes [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(38): 14604-14609.
- [56] JEONG S H, SEO C W, LEE J Y, et al. Aerosol optical properties derived from the dragon-ne asia campaign, and implications for a single-channel algorithm to retrieve aerosol optical depth in spring from meteorological imager (mi) on-board the communication, ocean, and meteorological satellite (coms) [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16(3): 1789-1808.
- [57] SU S J, SASABE H, TAKEDA T, et al. Pyridine-containing bipolar host materials for highly efficient blue phosphorescent oleds [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(5): 1691-1693.
- [58] REN X, LI J, HOLMES R J, et al. Ultrahigh energy gap hosts in deep blue organic electrophosphorescent devices [J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(23): 4743-4747.
- [59] LIN J J, LIAO W S, HUANG H J, et al. Materials and designs for wireless epidermal sensors of hydration and strain [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(25): 3846-3854.
- [60] SHIH P I, CHIEN C H, CHUANG C Y, et al. Novel host material for highly efficient blue phosphorescent oleds [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17(17): 1692-1698.
- [61] YE S, LIU Y, DI C, et al. Wide-energy-gap host materials for blue phosphorescent organic light-emitting diodes [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(7): 1333-1342.
- [62] SHIH P I, CHIANG C L, DIXIT A K, et al. Novel carbazole/fluorene hybrids: Host materials for blue phosphorescent oleds [J]. *Organic Letters*, 2006, 8(13): 2799-2802.
- [63] SHIH P I, CHIEN C H, WU F I, et al. Highly efficient non-doped blue-light-emitting diodes based on an anthracene derivative end-capped with tetraphenylethylene groups [J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17(16): 3141-3146.



- [64] TANG C W, VANSLYKE S A. Organic electroluminescent diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 1987(51): 913-917.
- [65] TANG C W, VANSLYKE S A, Chen C H. Electroluminescent of doped organic thin films [J]. *Applied Physics Letters*, 1989, 65: 3610-3615.
- [66] KIJIMA Y, ASAI N, KISHII N, et al. Rgb luminescence from passive-matrix organic led's [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1997, 44(8): 1222-1228.
- [67] HAMADA Y, KANNO H, TSUJIOKA T, et al. Red organic light-emitting diodes using an emitting assist dopant [J]. *Applied Physics Letters*, 1999, 75(12): 1682-1684.
- [68] LIU T H, IOU C Y, CHEN C H. Doped red organic electroluminescent devices based on a cohost emitter system [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 83(25): 5241-5243.
- [69] FENG J, LI F, GAO W, et al. Improvement of efficiency and color purity utilizing two-step energy transfer for red organic light-emitting devices [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81(16): 2935-2937.
- [70] BURROWS P E, FORREST S R, SIBLEY S, et al. Color-tunable organic light-emitting devices [J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 69(20): 2959-2961.
- [71] YU J S, SHIROTA Y. A new class of high-performance red-fluorescent dyes for organic electroluminescent devices, [7-diethylamino-3-(2-thienyl)chromen-2-ylidene]-2,2-dicyanovinylamine and {10-(2-thienyl)-2,3,6,7-tetrahydro-1h,5h-chromeno[8,7,6-ij]quinolizin-11-ylidene}-2,2-dicyanovinylamine [J]. *ChemInform*, 2003, 31(10): 984-985.
- [72] CHEN Z J, YU J S, SONE M, et al. Blue and yellow emission from derivates of tris(8-hydroxyquinoline)aluminium light-emitting diodes [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2001, 34(17): 2679-2682.
- [73] TOGUCHI S, MORIOKA Y, ISHIKAWA H, et al. Novel red organic electroluminescent materials including perylene moiety [J]. *Synthetic Metals*, 2000, 111: 57-61.
- [74] THOMAS K R J, LIN J T, VELUSAMY M, et al. Color tuning in benzo[1,2,5]thiadiazole-based small molecules by amino conjugation/deconjugation: bright red-light-emitting diodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2004, 14(1): 83-90.
- [75] XIE H Z, LIU M W, WANG O Y, et al. Reduction of self-quenching effect in organic electrophosphorescence emitting devices via the use of sterically hindered spacers in phosphorescence molecules [J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(16): 1245-1248.
- [76] KANG D M, KANG J W, PARK J W, et al. Iridium complexes with cyclometalated 2-cycloalkenyl-pyridine ligands as highly efficient emitters for organic light-emitting diodes [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(10): 2003-2007.



- [77] LAMANSKY S, DJUROVICH P, MURPHY D, et al. Highly phosphorescent bis-cyclometalated iridium complexes: synthesis, photophysical characterization, and use in organic light emitting diodes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(18): 4304-4312.
- [78] ZHOU G J, HO C L, WONG W Y, et al. Manipulating charge-transfer character with electron-withdrawing main-group moieties for the color tuning of iridium electrophosphors [J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(3): 499-511.
- [79] LIU Z, BIAN Z, MING L, et al. Green and blue-green phosphorescent heteroleptic iridium complexes containing carbazole-functionalized  $\beta$ -diketonate for non-doped organic light-emitting diodes [J]. *Organic Electronics*, 2008, 9(2): 171-182.
- [80] HAN L, YANG D, LI W, et al. The reduced triplet-triplet annihilation of electrophosphorescent device doped by an iridium complex with active hydrogen [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(15): 153303.
- [81] CHANG S Y, KAVITHA J, LI S W, et al. Platinum(ii) complexes with pyridyl azolate-based chelates: Synthesis, structural characterization, and tuning of photo- and electrophosphorescence [J]. *Inorganic Chemistry*, 2006, 45(1): 137-146.
- [82] SU S J, GONMORI E, SASABE H, et al. Highly efficient organic blue- and white-light-emitting devices having a carrier- and exciton-confining structure for reduced efficiency roll-off [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(21): 4189-4194.
- [83] ZHEN Y, EOM S H, CHOPRA N, et al. Efficient deep-blue phosphorescent organic light-emitting device with improved electron and exciton confinement [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(22): 3301-3303.
- [84] RAGNI R, PLUMMER E A, BRUNNER K, et al. Blue emitting iridium complexes: synthesis, photophysics and phosphorescent devices [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16(12): 1161-1170.
- [85] LEE S J, PARK K M, YANG K, et al. Blue phosphorescent ir(iii) complex with high color purity: fac-tris(2',6'-difluoro-2,3'-bipyridinato-n,c(4'))iridium(iii) [J]. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48(3): 1030-1037.
- [86] YEH S J, WU M F, SONG C T, et al. New dopant and host materials for blue-light-emitting phosphorescent organic electroluminescent devices [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(3): 285-289.
- [87] CHIU Y C, HUNG J Y, CHI Y, et al. En route to high external quantum efficiency ( $\sim 12\%$ ), organic true-blue-light-emitting diodes employing novel design of iridium (iii) phosphors [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(21): 2221-2225.
- [88] WU L L, YANG C H, SUN I W, et al. Photophysical and electrochemical properties of blue phosphorescent iridium(iii) complexes [J]. *Organometallics*, 2007, 26(8):



2017-2023.

- [89] SAJOTO T, DJUROVICH P I, TAMAYO A B, et al. Temperature dependence of blue phosphorescent cyclometalated ir(III) complexes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(28): 9813-9822.
- [90] LO S C, SHIPLEY C P, BERA R N, et al. Blue phosphorescence from iridium(III) complexes at room temperature [J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(21): 5119-5129.
- [91] YANG X, WANG Z, MADAKUNI S, et al. Efficient blue- and white-emitting electrophosphorescent devices based on platinum(II) [1,3-difluoro-4,6-di(2-pyridinyl)benzene] chloride [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(12): 2405-2409.
- [92] UOYAMA H, GOUSHI K, SHIZU K, et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence [J]. *Nature*, 2012, 492(7428): 234-238.
- [93] ZHANG Q S, LI B, HUANG S P, et al. Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence [J]. *Nature Photonics*, 2014, 8: 326-332.
- [94] PARK Y S, KIM K H, KIM J J. Efficient triplet harvesting by fluorescent molecules through exciplexes for high efficiency organic light-emitting diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(15): 3306.
- [95] LEE S H, KIM K H, LIMBACH D, et al. Organic light emitting diodes: low roll-off and high efficiency orange organic light emitting diodes with controlled co-doping of green and red phosphorescent dopants in an exciplex forming co-host [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(33): 4105-4110.
- [96] SEINO Y, SASABE H, PU Y J, et al. High-performance blue phosphorescent OLEDs using energy transfer from exciplex [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(10): 1612-1616.



## 5.1 TFT 技术

发明于 20 世纪 60 年代的薄膜晶体管 (TFT) 技术已经在液晶显示器 (LCD) 行业得到非常广泛的应用, 也成为新型显示行业人人熟知的一个名词。有关 TFT 的工作原理、结构、制备工艺等方面的介绍书籍颇多, 在这里不再重复共通性的介绍, 只重点介绍随着 AMOLED 及高分辨率显示技术的出现, 应运而生的 TFT 新技术、新特点和隐藏在熟悉的名词术语后比较含糊陌生的一面。

在新型显示行业, 根据 TFT 沟道活性材料的不同, 主要有非晶硅 TFT (Amorphous Silicon TFT, a-Si TFT)、低温多晶硅 TFT (Low Temperature Polysilicon TFT, LTPS-TFT)、氧化物 TFT (Oxide TFT) 和有机 TFT (Organic TFT, OTFT) 等之分。不同类别的 TFT 既有一定的共性, 又各有优劣, 各有不同的适合对象, 对 AMOLED 而言, 目前尚没有哪一种 TFT 技术是完美无缺的。三种已量产的 TFT 技术主要特点对比如表 5-1 所示。

表 5-1 三种已量产的 TFT 技术主要特点对比

TFT 类别	a-Si	LTPS	Oxide
沟道类型	NMOS	PMOS、NMOS	NMOS
迁移率	$< 1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	$50\sim 150 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	$> 5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$
稳定性	×	◎	○
均匀性	◎	×	◎
开口率	×	◎	○
光罩数	4~5	7~9	5~7



续表

TFT 类别	a-Si	LTPS	Oxide
成本	◎	×	◎
大尺寸化	◎	×	◎
技术成熟性	◎	○	△
主要问题	迁移率与稳定性	均匀性与大尺寸化	稳定性
应用	小/大尺寸 LCD	小尺寸 OLED/LCD	小/大尺寸 LCD/OLED

注：◎最好 ○好 △一般 ×不好

虽然 a-Si TFT 均匀性好、生产成本低，但因稳定性和载流子迁移率的问题而被业界普遍认为不适合驱动 AMOLED；LTPS-TFT 最能满足 AMOLED 对 TFT 性能稳定性和载流子迁移率的要求，但利用激光退火的 LTPS-TFT 的均匀性相对较差，制造工艺复杂，生产成本低；氧化物 TFT 是在综合性能和制备工艺方面对 a-Si TFT 和 LTPS-TFT 二者的折中；有机 TFT 目前技术还不成熟，不能用于量产，但却是最值得期待用于柔性 AMOLED 的 TFT 技术。当然，为降低功耗、提高响应速度，尤其对于高分辨率显示器件，LTPS-TFT 和氧化物 TFT 也是 LCD 领域近年开始青睐的新技术，也逐渐进入量产。

### 5.1.1 非晶硅 TFT 技术

非晶硅 (a-Si) TFT 因可在玻璃上大面积生产的特点成为目前在 LCD 行业应用最为广泛的 TFT 技术，a-Si TFT 驱动 LCD 的结构如图 5-1 所示。a-Si TFT 的制备工艺简单，只需要 4~5 次光罩 (Mask)，生产技术成熟、稳定、良率高，生产成本低，目前已经能在 10 世代线 (3130 mm × 2880 mm) 及以下的玻璃基板上制造 a-Si TFT，且 TFT 的均匀性良好。a-Si TFT 驱动 OLED 阵列的制作可以延续 a-Si TFT 驱动液晶阵列的制作技术，利用现有的液晶生产设备，但非晶硅 TFT 在驱动 OLED 时也遇到以下困难。

(1) 高清晰度显示屏要求像素尺寸必须很小，单元像素选通时间也短，这就要求驱动 OLED 的电路具有很强的驱动能力，相应电路中的 TFT 需要有较大的开态电流，所以 TFT 必须具有较高的迁移率。这是非晶硅 TFT 很难达到的 (一般非晶硅 TFT 的迁移率在  $0.5 \sim 1.0 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )。对于底发射结构的 OLED 屏，非晶硅 TFT 较大的宽长比会对像素开口率造成影响。为解决这个问题，很多人开展了关于顶发射结构 OLED 显示屏的研发。

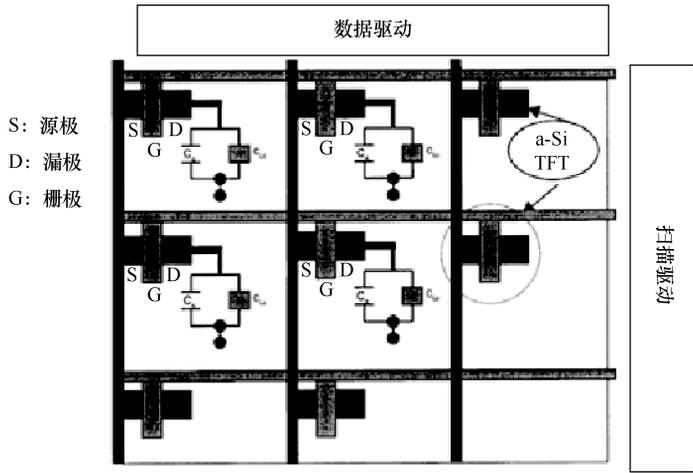


图 5-1 a-Si TFT 驱动 LCD 的结构

(2) a-Si TFT 工作时, 存在阈值电压漂移现象。阈值电压漂移会影响驱动 OLED 的电流, 使得整个显示屏的亮度不均匀。如用含有两个薄膜晶体管和一个存储电容的像素电路来驱动 OLED, 驱动管的阈值电压漂移影响较大, 导致 OLED 的实际工作电流与设计驱动 OLED 的电流不一致。

也正是由于 a-Si TFT 存在的不足, 随着智能手机及平板电脑显示屏分辨率的提高, 同时为降低显示屏功耗、提高响应速度, 甚至在玻璃上集成周边驱动电路及部分信号处理电路, 高端 LCD 显示屏也不得不弃用 a-Si TFT, 而采用后面将介绍的 LTPS-TFT 或氧化物 TFT。

### 5.1.2 低温多晶硅 TFT 技术

多晶硅薄膜晶体管 (Polysilicon Silicon TFT, p-Si TFT) 的制备及其在 TFT-LCD 和 AMOLED 显示器上的应用一直以来都是研究的焦点。由于多晶硅透明性较好, 因此可以采用自对准结构设计; 由于多晶硅材料很容易实现重掺杂, 所以多晶硅可以用栅极作掩层进行离子注入, 从而形成重掺杂的  $N^+$  p-Si 的源区和漏区。自对准结构的采用使栅源、栅漏的交叠变得很小, 从而降低了栅源、栅漏之间的寄生电容, 这对于提高 TFT 的动态特性和显示品质都是有益的。多晶硅的电子迁移率与器件结构和器件的制作工艺有关, 一般其迁移率为  $30 \sim 100 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , 比 a-Si TFT 约高两个数量级, 这就意味着, 与 a-Si TFT 相比, 以 p-Si 为基础制备的 TFT 器件的响应更快, 图像数据的



写入时间更短,更易于实现视频显示。而且 p-Si TFT 具有高的开态电流,所以可以缩小沟道长宽比,从而提高开口率。驱动电路占整个显示面板成本的 5%~30%,所以周边集成显得更加重要。由于 p-Si TFT 的 N 型和 P 型沟道的电导特性均良好,且具有很高的迁移率,因此很适于制作 CMOS 驱动电路,这就使 TFT-LCD、AMOLED 可能实现周边驱动一体化,从而使整个显示器件的功耗降低,开口率提高,体积减小,同时也简化了引线的工艺流程。高性能 p-Si TFT 的制备技术成为新型显示的关键。

载流子迁移率是表征 TFT 器件最核心的技术指标,该数值越高,表示半导体结构中电子和空穴的通过越顺畅,TFT 的驱动能力越强。为提高 TFT 的载流子迁移率,对硅基 TFT 来说,就需要提高沟道层硅材料的结晶程度。最直接的结晶工艺就是热熔结晶,但通常需要将非晶硅膜加热至 700 °C 以上,这种方法称为高温多晶硅技术。而平板显示器件由于是做在玻璃基板上的,玻璃不能承受如此高的工艺温度,因此,为了能使用大尺寸的成本低廉的玻璃基板,同时让玻璃基板上的硅膜能有较高的结晶程度,人们研发了能在 700 °C 以下结晶的技术,称为低温多晶硅(LTPS)技术。而薄膜晶体管 TFT 的结构设计上,主要考虑降低关态电流、减小翘曲效应,常见结构包括自对准型结构(Self-Aligned)、栅偏移型结构(Off-set)、漏极轻掺杂型(LDD)结构、垂直结构(Vertical)等。LTPS-TFT 的结构如图 5-2 所示。LTPS 也可以制作 N 型和 P 型沟道 TFT,能实现 CMOS 电路集成。

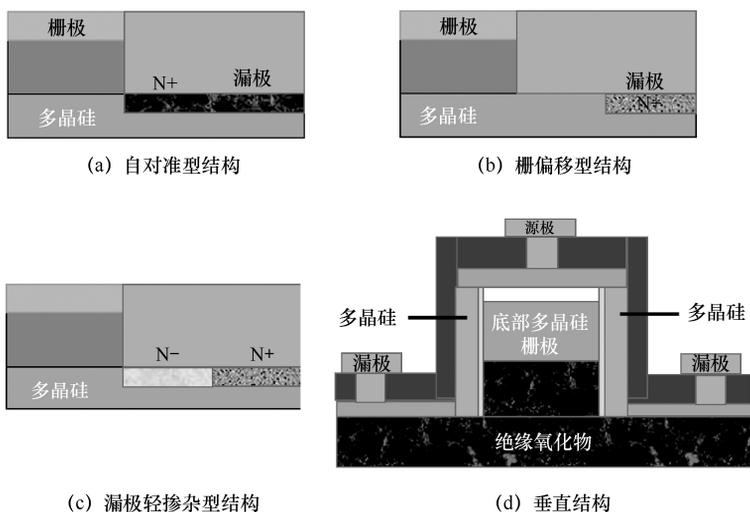


图 5-2 LTPS-TFT 的结构示意图



低温多晶硅虽然理论上也可以采用直接沉积的成膜方式，但直接沉积的工艺温度较高、晶粒尺寸较小，因此，平板显示行业目前均采用再结晶的方式得到多晶硅膜。再结晶方式是通过在玻璃基板上先生长非晶硅然后再以热处理的方式进行晶化，使非晶硅的无序晶体构造在热作用下形成局部有序的晶体构造，从而大幅度减小非晶硅内部的缺陷，提升载流子迁移率。采用再结晶方式的 LTPS TFT 只需要在 a-Si TFT 的基础上增加对 TFT 沟道材料的热处理（结晶化）即可，但结晶化技术却是 LTPS TFT 的核心和目前显示行业尤其是 AMOLED 行业面临的共性技术难题。按照热处理方式的不同，结晶化可以分为激光结晶化和非激光结晶化两大类。

### 1. 激光结晶化技术

激光结晶化全称为准分子激光结晶化（Excimer Laser Crystallization, ELC）或准分子激光退火（Excimer Laser Annealing, ELA），最初使用的是在硅吸收率较高波段的准分子激光（Excimer），如 XeCl 激光，它是利用激光能量集中的特点，将激光脉冲产生的高能量瞬间射到非晶硅薄膜表面，并仅在薄膜表层 100 nm 厚的深度产生热能效应，在基板发热很小的情况下使 a-Si 薄膜在瞬间达到 1000 °C 左右的高温，从而实现 a-Si 快速熔融并再结晶后转变为多晶硅（p-Si）。激光结晶化的示意图如图 5-3 所示。

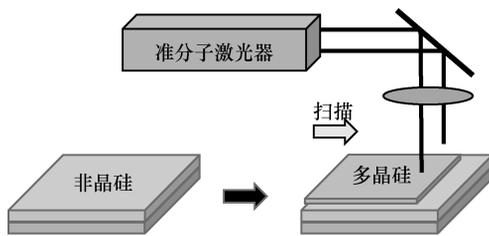


图 5-3 激光结晶化的示意图

ELA 制备的多晶硅薄膜晶粒大、掺杂效率高、晶内缺陷少、阈值电压稳定性高、迁移率可高达  $100 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  以上，是目前综合性能最好的低温多晶硅薄膜，且该技术工艺成熟度较高，几乎是目前 LTPS TFT 量产所采用的唯一技术。但 ELA 的缺点也很突出：由于非晶硅膜是按区域（激光束尺寸有限）顺序晶化，不可避免地在相邻两个晶化区域之间会有一个晶化程度不同的“接缝”，加上激光脉冲的稳定性、扫描的均匀性等问题，会导致结晶化



不均匀的问题,表现为 TFT 载流子迁移率、阈值电压等特性不一致(不均匀);相邻晶粒之间由于熔融状态的非晶硅和固体状态的多晶硅之间的密度差异,会造成晶粒之间的挤压,导致晶界处出现尖峰,影响多晶硅的表面粗糙度,从而影响 TFT 的性能;ELA 技术需要昂贵的激光器,复杂的光学、机械系统,设备成本高、维护复杂,而且 ELA 制备 LTPS TFT 约需 9 道光罩制程,良率提升困难,导致制造成本大大增加;同时,由于激光器功率、光学元件尺寸等限制了激光束的尺寸(目前用于量产的最大的激光设备的扫描光束宽度为 750 mm),ELA 技术很难做到高世代基板线,限制了大尺寸显示屏的设计。

针对 ELA 技术的不足,除从电路驱动的角度对非均匀性进行补偿外,从设备和工艺的角度也开发出了不同的改进技术,如通过改善光学系统扩展激光束的 TCZ 技术,使用较为便宜的连续波二极管泵浦的固态激光器(CW-DPSS)技术,采用多路二极管激光器的 DLTA(Diode Laser Thermal Annealing)技术,以及称为 SLS(Sequential Lateral Solidification)的连续横向固化技术等。其中,SLS 技术是通过使用掩模板限制激光束的尺寸,使玻璃基板一次只显露出约  $4\text{ mm} \times 15\text{ mm}$  的区域,以保证扫描区域激光束能量密度的空间均匀性,然后配合玻璃基板移动,逐个区域进行加工以完成非晶硅膜的结晶化。

## 2. 非激光结晶化技术

非激光结晶化是采用高温炉直接对玻璃基板加热进行热处理的技术。在一定的温度下,非晶硅薄膜的内部组织在热能作用下重新构造再结晶,在这个处理过程中,高温炉对整个玻璃基板上的非晶硅薄膜是均匀加热的,因此可以比较均匀地结晶,并且对玻璃基板尺寸的扩展性更好,相比激光结晶化更容易提升量产良率,设备投资和维护费用也更低。但非激光结晶化的 TFT 载流子迁移率也略低,一般在  $30 \sim 80\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。同时,由于非激光结晶化的基板要长时间经受过  $600\text{ }^\circ\text{C}$  的高温,因此该技术不能用于采用塑料基板的柔性显示器件的制备。非激光结晶化又可分为固相结晶化(SPC)和金属诱导结晶化(MIC)等。

固相结晶化(Solid Phase Crystallization, SPC)技术是在直接加热晶化的基础上,采用增加温度变化梯度及一些辅助外场手段,使得在较低的温度



(620 °C左右)下通过均匀成核的方式得到晶粒较大的多晶硅膜。SPC 结晶化过程如图 5-4 所示,将沉积了  $\text{SiN}_x$ 、 $\text{SiO}_2$  缓冲层和 a-Si 膜的玻璃基板放入 620 °C左右的高温炉使 a-Si 熔化,再在温度稍低的时候在  $\text{SiO}_2$  和 a-Si 界面生成晶核,随着温度进一步降低,熔融的硅在晶核上继续晶化从而使晶粒增大转化为多晶硅薄膜。使用这种方法,多晶硅薄膜的晶粒大小依赖于薄膜的厚度和结晶温度,在 700 °C以下的退火温度范围内,温度越低,成核速率越低,退火时间相等时所能得到的晶粒尺寸越大。SPC 的优点是可以大面积制备薄膜,晶粒尺寸大于直接沉积的多晶硅,可进行原位掺杂,工艺简单,易生产,TFT 均匀性好。但 SPC 技术需要在 600 °C左右的环境中长时间连续结晶,因此生产效率低、成本高,且苛刻的热环境需要采用价格昂贵的石英玻璃。

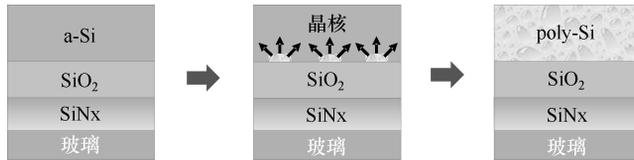


图 5-4 SPC 结晶化过程

金属诱导结晶化 (Metal Induced Crystallization, MIC) 通过在 a-Si 薄膜上沉积一层金属薄膜作为催化剂,在一定的氛围下,用金属催化剂进行 500 °C以上的高温诱导晶化,退火时间与薄膜厚度有关。金属催化剂一般用 Ni(镍),因为 Ni 和 Si 的晶格匹配度较高。Ni 与 a-Si 首先在界面处形成  $\text{NiSi}_2$  的硅化物,并以 Ni 的硅化物在界面处形成籽晶,之后  $\text{NiSi}_2$  层破坏, Ni 原子逐渐向 a-Si 层的底层迁移,再形成  $\text{NiSi}_2$  硅化物,如此反复直到将 a-Si 层基本上全部转变为结晶态。MIC 技术不需要昂贵的设备投入,工艺温度较低,基本上也不受基板尺寸的限制,容易得到大面积特性均匀的多晶硅晶粒。但金属诱导法在 a-Si 中引入金属原子,即便晶化后通过溶解、萃取等方法去除,也会有残留金属导致 TFT 较大的漏电流。此外,仅有原子层厚度的 Ni 膜的均匀沉积也是 MIC 技术的难点。为尽量减小 TFT 漏电流,在 MIC 的基础上开发了改进型的 MICC (Metal Induced Crystallization Using a Capping Layer, 使用盖层的金属诱导结晶化)技术和 MILC (Metal Induced Lateral Crystallization, 金属诱导侧向结晶化)技术。



MICC 技术的结晶化处理过程如图 5-5 所示。首先在 a-Si 薄膜上通过蒸镀氮化硅膜来形成盖层，并在盖层上沉积 Ni 膜；然后经 600 °C 左右高温快速热处理，使部分 Ni 原子经盖层扩散到 a-Si 膜表面生成 Ni 的硅化物  $\text{NiSi}_2$ ； $\text{NiSi}_2$  逐渐聚集并形成籽晶（种子），最后在较低温度下进行长时间的结晶化处理，以种子为核心，随着晶粒的生长，相邻晶粒互相扩展挤压形成晶界。MICC 技术由于盖层的隔离，大大减少了金属污染，因此可以改善 TFT 的漏电流，得到的多晶硅薄膜的表面平整度也较好。但该技术的结晶化处理过程需要长达 20 小时的时间，且结晶化后还需去除盖层的工序，因此生产效率较低。

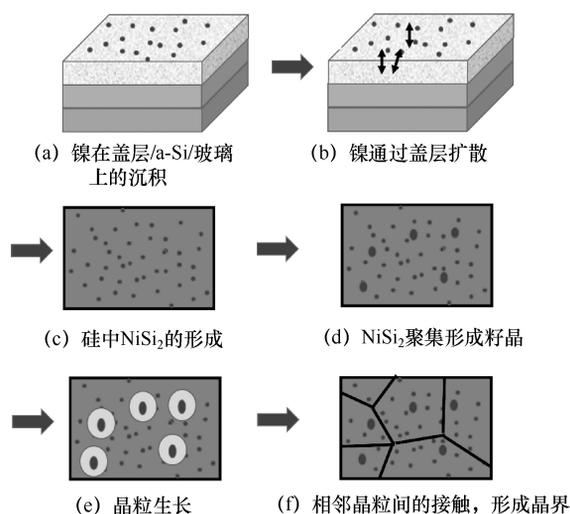


图 5-5 MICC 技术的结晶化处理过程

MILC 的结晶化原理如图 5-6 所示，是将金属镍只沉积在 TFT 的源极和漏极处，当在约 550 °C 的高温炉中进行退火处理时，首先在源、漏区域发生金属诱导竖向结晶，然后从源、漏区分别向中间发生侧向结晶，从而形成多晶硅沟道薄膜。这种方法由于在 TFT 沟道区并没有沉积金属镍，因此沟道金属污染较小，可有效降低 TFT 的漏电流，是非激光结晶化技术中结晶品质最佳的一种。但侧向结晶在沟道中间会存在一个分界线，影响载流子迁移，且目前 MILC 晶化速率仍然有待提高，作为量产技术也还有待改进和完善。

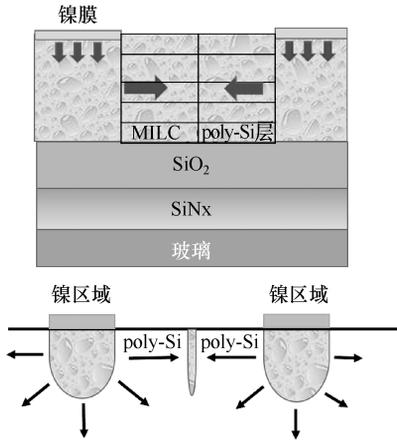


图 5-6 MILC 的结晶化原理

### 5.1.3 氧化物 TFT 技术

虽然 LTPS 技术不仅器件稳定性好，而且具有高的载流子迁移率，可以减小 TFT 的尺寸，提高器件的开口率，进而可以提高屏幕亮度，降低功耗，还可以将驱动电路整合到玻璃基板，甚至实现玻璃基板上电路系统的集成，借此减少显示屏与外部的连接点，提高系统可靠性，并可以缩小显示屏外框的尺寸以实现窄边框，但 LTPS 工艺复杂，生产成本低，大面积均匀性较差，因此 LTPS 技术目前主要用在高端中小尺寸的平板显示上。而在高世代线、大尺寸显示面板上，氧化物 TFT (Oxide TFT) 更有潜力作为 a-Si TFT 的升级换代技术。Oxide TFT 的载流子迁移率虽不如 LTPS 高，但也可达到  $10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  以上的水平，相比 LTPS TFT，Oxide TFT 的生产工艺更加简单，光罩 (Mask) 数少，尤其 Oxide TFT 与 a-Si TFT 的很多工艺设备可以通用，设备升级更新的代价较低。同时，Oxide TFT 的均匀性很好，可以用于高世代线、大尺寸平板显示，因此，Oxide TFT 不仅有潜力替代低迁移率的 a-Si TFT，而且对 LTPS TFT 形成了较强的竞争压力。

Oxide TFT 按结构可分为刻蚀阻挡型 (ESL)、背沟道刻蚀型 (BCE)、共面型 (Coplanar) 三种，如图 5-7 所示。其中，共面型 Oxide TFT 由于需要 7 光罩进行制作，且 TFT 器件的稳定性和均匀性也难于控制，工艺复杂，产业化前景不被看好；BCE 型 Oxide TFT 同 a-Si TFT 工艺的兼容性最高，在设备改造方面的需求最低，但 BCE 型 TFT 中的半导体材料容易被刻蚀液破



坏，制约了 BCE 工艺的应用；ESL 型 TFT 是目前应用最广泛的 Oxide TFT，工艺容易控制，性能也较稳定。

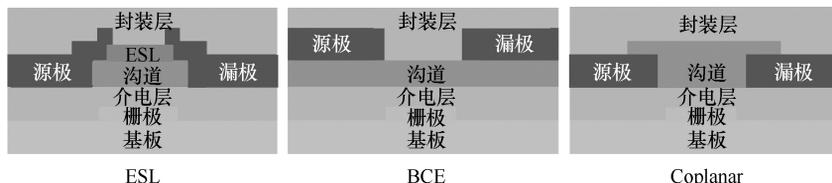


图 5-7 Oxide TFT 的三种结构示意图

Oxide TFT 的半导体材料包括 In、Zn、Ga、Mg、Sn 等金属的氧化物或多种过渡金属氧化物的混合物，目前最具代表性的材料是非晶态的铟镓锌氧  $\text{InGaZnO}_4$  (Amorphous Indium Gallium Zinc Oxide, a-IGZO)，即通常所说的 IGZO TFT。IGZO TFT 的结构示意图如图 5-8 所示。IGZO TFT 可在室温下采用通常的物理沉积方法生长，不受基板尺寸限制，TFT 大面积均匀性好，基板表面平整度高。同时，TFT 载流子迁移率可达  $10 \sim 40 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，且其开关比较大。此外，IGZO TFT 具有透明及非晶态沟道的特点，可使其应用于柔性显示和透明显示。

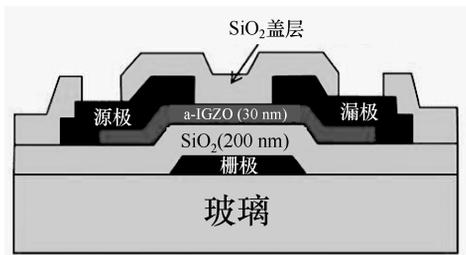


图 5-8 IGZO TFT 的结构示意图

但 Oxide TFT 由于其载流子为氧空位，因此其性能容易受到环境中的水、氧等因素的影响，TFT 特性的稳定性存在一定问题。如何控制外界环境及 TFT 制作工艺对氧化物半导体的影响，是改善 Oxide TFT 特性至关重要的环节，也是量产需要解决的一大难题。此外，为了突破 IGZO 的专利垄断，也为了减少贵金属的使用，降低材料成本，许多厂商正在不断开发其他新型金属氧化物半导体材料。目前，IGZO TFT 已陆续导入高世代的 LCD 量产线。



### 5.1.4 有机 TFT 技术

有机 TFT (Organic TFT, OTFT) 具有制备温度低、可大面积均匀生长、易于加工处理等优点,在大面积、柔性塑料衬底,尤其是低成本应用中很有潜在优势。典型的 OTFT 结构示意图如图 5-9 所示。目前报道的 OTFT 与多晶硅 TFT 相比具有较低的迁移率,低开关比及较高的阈值电压等不足。与 a-Si TFT 相比,OTFT 最大的缺点是稳定性差,对封装技术要求较高,否则在空气中很容易受到水、氧的侵蚀。这些问题中的部分问题得到了解决,如 OTFT 的阈值电压从最初的近百伏下降至几伏,场效应迁移率达到  $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ,器件性能已经达到和超过了 a-Si TFT 的水平等。

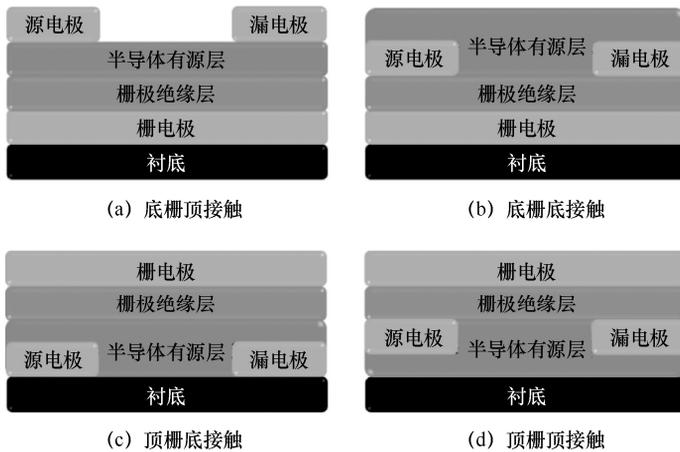


图 5-9 典型的 OTFT 结构示意图

OTFT 的制备技术与无机 TFT 的制备有所不同,下面从栅绝缘层和有源层的制备来说明。OTFT 绝缘层制备除了可以采用成熟的无机半导体工艺,如 PECVD 生长  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜,或者磁控溅射  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等高介电常数的无机绝缘材料,还可选用工艺简单的溶液加工技术(旋涂、喷涂、喷墨打印等)制备聚合物绝缘层。有机薄膜晶体管制备的关键步骤之一是有机半导体层的形成,有机半导体薄膜的结构和形貌对器件特性及性能有很大影响。有序分子结构能使有机共轭分子的  $\pi$  键在源漏电极方向上得以最大程度的重叠,从而提高载流子的传输。制备有机半导体有源层的方法主要有真空蒸镀技术、液相沉积、软印刷技术、物理气相沉积等。



## 5.2 OLED 驱动原理与分类

### 5.2.1 OLED 扫描方式

由发光原理可以看出, 当在器件两端加上正常的驱动电压时, OLED 就会发光。当若干个有机发光二极管组成一个显示屏时, 就需要对其进行准确的灰度控制和寻址。显示系统实现像素寻址的主要方法有扫描寻址、直接寻址、矩阵寻址和其他寻址。

将一幅静止的黑白平面图像分割成许多大小相等、排列规则的小单元, 最简单的分割方法是按水平方向(行)和垂直方向(列)将图像分成  $N$  行和  $M$  列排列整齐的小单元阵列。不同位置单元的亮度不尽相同, 就构成了我们所看到的图像。当要传输和重现这幅图像时, 只需将每个单元的亮度转换成电信号, 并在显示器的屏上与原来图像单元集合位置相对应的位置上一一重现该单元的亮度就可以了。这些组成显示图像的最小单元就叫作像素(Pixel)。如果是一幅彩色静止图像, 每个像素由红、绿、蓝三个子像素组成, 以形成不同的色度和亮度。驱动显示屏就是使这些像素分别按照图像的要求, 各自独立地按自己所在图像位置的灰度等级显示, 每一个有机发光二极管就是一个像素。可以看出, 整个显示系统有两个重点: 一是每个像素要按自己的灰度等级显示, 二是每个像素要在合适的时间还原至原来的位置, 整个驱动系统也必须以此为设计目的, 即显示系统的灰度控制与寻址。

OLED 显示通常采用行顺序扫描, 即一次对第  $i$  行上所有的单元点  $(X_i, Y_1), (X_i, Y_2), \dots, (X_i, Y_M)$  同时进行寻址, 在  $i$  行上所有的单元点被寻址后, 再移向第  $i+1$  行寻址, 即扫描电极从头到尾顺序选取, 而信号电极可同时选取多个显示需要的像素。通常采用的做法是循环给行电极施加选择脉冲, 同时为所有显示数据的列电极给出相应的选择或非选择的驱动脉冲, 从而实现一行所有像素都被显示。将所有扫描电极施加一次扫描电压的时间称为一帧, 单位时间扫描多少帧的频率称为帧频。通过研究人眼对脉冲光的响应可知, 当光的闪烁频率大于 50 Hz 后, 人眼才不会感到闪烁。因此, 显示技术中的帧频必须高于 50 Hz。另外, 扫描行数越多, 扫描行电极选择时间与帧周期的占空比越低, 会导致电场电压有效值降低, 显示质量受到影响。所以, 对于大屏幕显示, 常常需要适度提高驱动电压或采用双屏电极排布结构以提高电场的电压有效值或提高占空比系数。



## 5.2.2 OLED 驱动方式

OLED 的驱动方式按电压极性可分为直流驱动和交流驱动。

### (1) 直流驱动

正向直流驱动 OLED 方式即在 ITO(阳极)接直流电源正极、背电极(阴极)接直流电源负极,空穴和电子的传输方向是固定不变的,它们分别从正、负极注入发光层,在发光层中形成激子,辐射发光。其中未参与复合的多余空穴(或电子)或积累在空穴传输层和发光层(或发光层和电子传输层)界面上,或越过势垒流入电极。直流反向偏置驱动 OLED 时,其势垒高度太大,电子和空穴运动到 EML 复合发光的概率十分微小,因此直流反向驱动 OLED 时, OLED 一般不变化或十分微弱。目前大多采用的都是直流驱动方式,但一些研究表明,交流驱动方式较直流驱动方式具有更多优势。

### (2) 交流驱动

在交流正半周驱动时, OLED 的发光机制与正向直流驱动时完全一样,但交流驱动的负半周却起着十分重要的作用。在正半周电压过后,空穴传输层和发光层(或发光层和电子传输层)界面处积累了未复合的多余空穴(或电子),当交流负半周电压到来时,这些多余的空穴和电子则改变运动方向,朝着相反的方向运动,相当于消耗了这些多余的电子和空穴,从而削弱了由交流正半周驱动时多余载流子在 OLED 内部形成的内建电场,进一步增强了下一个交流正半周的载流子注入及复合,有利于提高复合效率。有关文献和报道也证实,交流驱动比直流驱动在发光强度和发光效率上均有所提高。另外, OLED 交流负半周所承受的反向偏压可以“烧断”某些局部导通的微观小信道“细丝”,这种“细丝”实际上是由某种“针孔”引起的,“针孔”的消除对于延长器件的使用寿命是相当重要的。因此,交流驱动更适合于 OLED 的发光机制。

OLED 的驱动方式按寻址方式可分为静态驱动和动态驱动。

### (1) 静态驱动方式

这种驱动方式是指在像素前后电极上施加电流信号时呈显示状态,而不施加电流信号时呈非显示状态。它要求每个显示像素都通过单独的电极引出,所有显示像素共享一个背电极,这与 LED 显示的共阴极或共阳极结构相似,适合于笔段式的 OLED 显示器件的驱动。但很显然,该方式不适用于矩阵式像素。



在采用静态驱动方式时，OLED 各显示像素的阴极是连在一起引出的，各个显示像素的阳极是分立引出的，如果需要一个像素发光，只要让恒流源的电压与阴极的电压差值大于像素发光值，该像素就会在恒流源的驱动下发光了。如果要一个像素不发光，只要将该像素的阳极接在一个负电压上，就可以让此像素反向截止了。然而，当 OLED 显示屏显示的图像变化速度快到一定程度时会遇到“交叉效应”的问题，如图 5-10 所示。在静态驱动单个像素时，电极间的漏电流较大时会使相邻像素上出现正向电压，当相邻像素上的正向电压累积到一定程度时相邻像素的 OLED 就会发光，这种现象会使得显示的图像变得模糊和混乱，而出现这种现象的主要原因是电极间存在着漏电流和单个 OLED 的等效电容。为避免“交叉效应”的出现，需要采用交流驱动方式，但交流驱动方式目前尚不成熟。

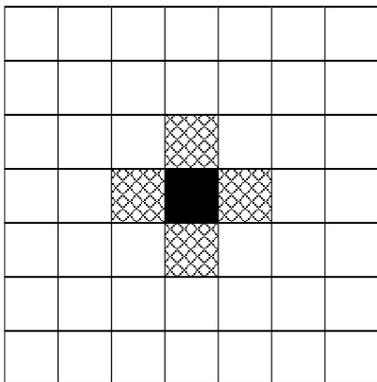


图 5-10 “交叉效应”示意图

## (2) 动态驱动方式

动态驱动方式也称为时间分割驱动方式、矩阵寻址方式或扫描驱动方式。由于 OLED 显示屏属于平板显示器件，当其显示的像素很多时，如果采用静态驱动方式，则需要的电极数量就很多，这样整个显示系统的体积就很大、费用很高，而且实现起来也很困难，因此需要采用矩阵扫描驱动电路来减少驱动电路的数量。实现动态驱动 OLED 的方法是把像素的两个电极做成矩阵结构，即把水平一组显示像素同一性质的电极都连在一起引出，称为行电极，把纵向一组显示像素相同性质的另一电极都连在一起引出，称为列电极，如果像素可分为  $N$  行和  $M$  列，就可有  $N$  个行电极和  $M$  个列电极，行和列分别对应发光像素的两个电极，即阴极和阳极。显示器上每个像素都由



其所在行列位唯一确定。动态驱动法就是循环地给行电极施加选择脉冲，同时给所有的列电极加上相应的选择或非选择的驱动脉冲，从而实现某行所有像素的显示功能。对于不在同一行或同一列的像素，就加上反向电压使其不显示，以避免出现“交叉效应”。这种扫描是按逐行顺序进行的，循环周期很短，使得显示屏上能呈现出稳定的图像。这样的方法可以有效地减少驱动电路的数量，适合应用在多像素点的显示屏驱动电路中。

在动态驱动方法中，OLED 的驱动方式按驱动电流是否直接施加于像素电极，可分为无源矩阵（Passive Matrix，PM）驱动方式和有源矩阵（Active Matrix，AM）驱动方式，也叫作主动矩阵驱动方式和被动矩阵驱动方式，即直接寻址方式和晶体管矩阵寻址方式两类。无源矩阵驱动方式与有源矩阵驱动方式的区分，主要指的是在显示器内打开或关闭像素的电子开关形式，前者使用普通的矩阵交叉屏，在阳极（ITO 电极）上加正电压，阴极（金属电极）上加负电压，在其交叉点上就能得到发光单元，而后者要求每一个发光单元都由一个驱动单元独立控制。

## 5.3 PMOLED 驱动技术

### 5.3.1 PMOLED 驱动原理

PMOLED 显示屏的等效电路如图 5-11 所示，每个像素单元对应一个二极管（Diode）。由于像素单元是由纵横交错的阳极（Anode）金属（通常为 ITO）与阴极金属（通常为 Al）并在其间包夹有机材料形成的，因此每个像素单元均有寄生电容效应，相当于每个二极管两端的并联等效电容，其中， $R_D$  是阳极数据线的等效电阻， $R_S$  为阴极扫描线的等效电阻。

PMOLED 的驱动原理是，在某一时刻给某一行电极施加选通脉冲（低电平），其他行电极施加非选通脉冲（高电平），同时所有列电极给出驱动脉冲（数据信号），从而实现某一行所有像素的驱动；接着，把选通脉冲施加到下一行电极，再给所有列电极施加驱动脉冲。这样按顺序逐行扫描，就可以在显示屏上呈现稳定的图像效果。由于 PMOLED 是通过每行像素瞬间高亮发光并经视觉平均而呈现的图像效果，屏幕的平均亮度可由式（5-1）计算：

$$L_a = L_p \times D = L_p \times t_d \times f_r = L_p / N \quad (5-1)$$

其中， $L_a$  为面板平均亮度， $L_p$  为像素峰值亮度， $D$  为像素驱动占空比， $t_d$  为像素驱动时间， $f_r$  为帧频， $N$  为扫描电极数或每帧行数。因此，PMOLED 对像



素单元的发光亮度要求很高, 以一个 100 行的显示屏为例, 如果希望面板平均亮度达到  $100 \text{ cd/m}^2$ , 则要求每个像素单元的峰值亮度要达到  $10\,000 \text{ cd/m}^2$ , 这对发光材料的效率和稳定性提出了较高的要求。此外, 由于 OLED 是电流驱动型器件, PMOLED 电极阻抗  $R_D$  和  $R_S$  对电的消耗也不容忽视——这也是 PMOLED 只适合制作小尺寸、低分辨率显示器件的根本原因。

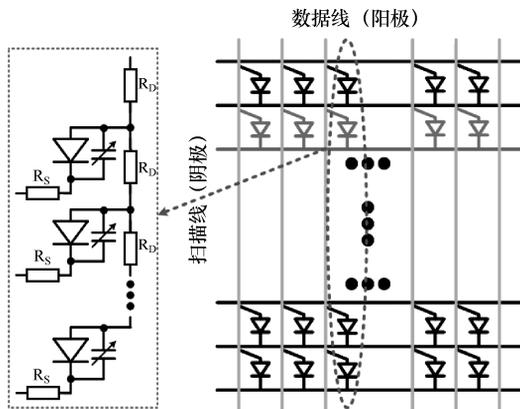


图 5-11 PMOLED 显示屏的等效电路图

### 5.3.2 PMOLED 驱动电路

PMOLED 驱动电路的功能框图如图 5-12 所示, 主要包括 MPU 接口模块、指令寄存器模块、图像 RAM 模块 (Graphic Data RAM)、时序控制模块及数据驱动模块 (Data Driver, 也称为列驱动器或 Segment Driver) 和扫描驱动模块 (Scan Driver, 也称为行驱动器或 Common Driver) 等。MPU 接口模块用于在系统控制器与 PMOLED 显示屏之间传输图像显示数据和控制命令, 一般可以支持 8080/6800 系列 MPU 并行总线接口和 SPI 串行总线接口。图像 RAM 模块用于缓存将要显示的图像数据, RAM 容量的大小取决于所支持的 PMOLED 显示屏的分辨率及每个像素数据的位数, 以分辨率为 128 像素  $\times$  128 像素、每个像素数据为 18 位 (RGB 各 6 位) 的全彩色 PMOLED 为例, 图像 RAM 的容量为  $128 \times 128 \times 16 \text{ bit}$ 。列驱动器的每条数据线一般可以提供从 0 可调、最大为  $150 \sim 200 \mu\text{A}$  的驱动电流, 可调阶梯数为图像最大灰度等级, 而行驱动器每条扫描线一般可以吸收最大为  $50 \sim 100 \text{ mA}$  的电流, 大小取决于列驱动器数据线的总数及每条数据线的电流。

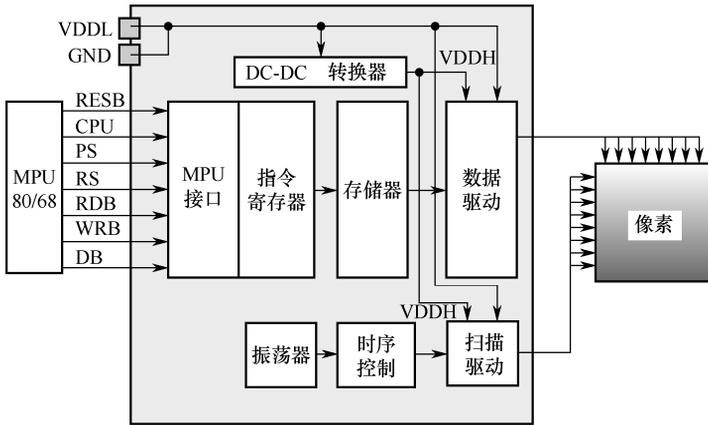


图 5-12 PMOLED 驱动电路的功能框图

如图 5-13 所示为 PMOLED 行列驱动器的输出级电路框图,其中与 OLED 的阳极相连的为列驱动器 (Segment Driver), 与阴极相连的为行驱动器 (Common Driver)。列驱动器包括与 PMOLED 面板的像素列数相等的驱动电流源  $I_{SEG}$ , 且每个电流源的电流大小可以从零到最大值按数据信号分为若干阶梯进行调节, 每个阶梯的电流值决定了图像的灰度, 即 OLED 的发光亮度; 行驱动器产生逐行扫描电压, 并依次选通 PMOLED 各行。当某行未被扫描选通时, 该行所有二极管均通过行驱动器将其阴极接到高电平  $V_{COMH}$  而反偏截止。当某行被扫描选通时, 该行所有二极管的阴极均通过行驱动器接到低电平  $V_{LSS}$ , 此时该行二极管的通断取决于列驱动器输出到各二极管的数据驱动电流, 如果驱动电流为零, 则二极管截止不发光, 如果驱动电流为  $I_{SEG}$ ,

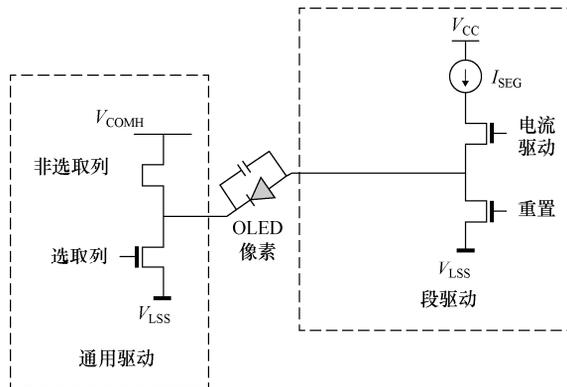


图 5-13 PMOLED 行列驱动器的输出级电路框图



则二极管导通并发出相应亮度的光。列驱动器中的复位 MOS 管用于泄放前一扫描周期存储在二极管并联电容中的电压。

### 5.3.3 PMOLED 驱动时序

PMOLED 行、列驱动器输出的一种驱动时序图如图 5-14 所示。在一帧图像周期内，行驱动器逐行输出选通脉冲，当输出为高电平  $V_{COMH}$  时，该行不被选通，当输出为低电平  $V_{LSS}$  时该行被选通。每一个行选通时间（行周期）又可以分为四个时段，当第四个时段结束后将回到第一个时段以开始下一行图像数据的显示。以四个时段为行周期依次连续点亮每一行像素从而形成一幅 OLED 图像。第一个时段为复位期，此时列驱动器输出低电平  $V_{LSS}$ ，用于泄放存储在二极管并联电容中的前一数据电压，OLED 像素电容越大，

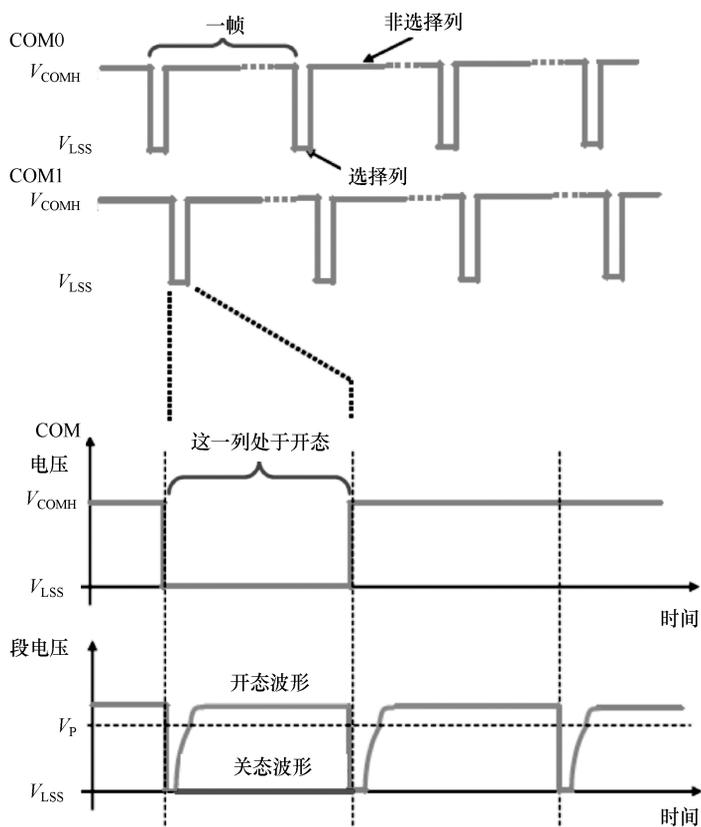


图 5-14 PMOLED 行列驱动时序图



所需复位期越长；第二时段为第一预充电期，给并联电容充电使二极管电压从  $V_{LSS}$  被充到临界导通电压  $V_p$ ，OLED 像素电容越大，所需充电时间越长；第三时段为第二预充电期，使二极管达到目标驱动电压，该时段的充电速度就是电压上升时间，可以控制；第四时段为发光期，此时列驱动器输出与图像数据对应的恒定电流或电压，二极管发出所期望的光。在预充电期，虽然驱动电路向 OLED 提供了驱动电流，但这个时段的电流全被电容充电所消耗，因此二极管并不发光。为准确地控制图像灰阶，在实际 PMOLED 驱动 IC 中，综合采用 PAM 和 PWM 两种驱动方式。

### 5.3.4 PMOLED 预充电技术

如前所述，PMOLED 驱动之所以需要一个预充电过程，因为在 PMOLED 器件结构中，纵横交错的阴阳极在交叉处形成二极管的同时，阴阳电极之间也会产生一个电容，也就是如图 5-15 所示的 PMOLED 的寄生电容。此外，在阳极数据线之间及数据线与地之间还存在寄生电容。这些电容的存在将影响 OLED 的正常显示，预充电则是为了减小电容的影响。

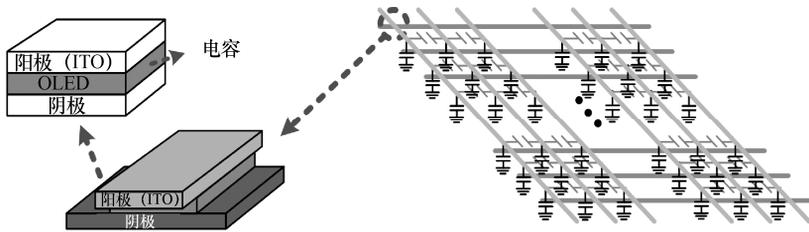


图 5-15 PMOLED 的寄生电容

由于 PMOLED 寄生电容的存在，当驱动扫描到某行时，二极管两端的电压将随着电容的充电而缓慢上升，此时段二极管中并没有电流流过或只有逐渐增加但低于目标值的电流流过，因此在这个时段 OLED 不能正常发光，即在驱动时间内 OLED 正常发光的时间被缩短，这将导致 PMOLED 不能发出与图像数据对应的所期望的亮度。另外，由于 PMOLED 存在较大的寄生电容，以阳极数据线寄生电容  $C_{data}$  为 600 pF，充电电压  $\Delta V$  为 10 V，充电电流为 100  $\mu A$  为例，所需充电时间计算如下：

$$\Delta Q = C_{data} \Delta V = I \Delta t$$

$$\Delta t = \frac{C_{data} \Delta V}{I} = \frac{600 \text{pF} \cdot 10 \text{V}}{100 \mu \text{A}} = 60 \mu \text{s}$$



而 PMOLED 每行像素的驱动时间是有限的，以图像刷新频率（帧频）为 60 Hz、分辨率为 QVGA（320 × 240）的显示屏为例，行驱动时间只有约 69 μs，这意味着行驱动时间内几乎都在充电而不能正常发光，甚至可能出现充电时间大于驱动时间的情况。为解决这个问题，PMOLED 驱动采用了预充电技术，即在扫描寻址到某行的刚开始时段，用一个远大于图像数据的电流给电容快速充电，使二极管电压迅速达到目标值，从而使 OLED 几乎在整个行驱动时间内都能正常发光，如图 5-16 的虚线所示。

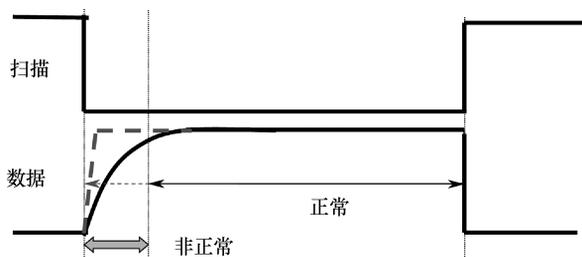


图 5-16 PMOLED 预充电示意图

## 5.4 AMOLED 驱动技术

### 5.4.1 AMOLED 驱动原理

AMOLED 显示屏的等效电路如图 5-17 所示。与 PMOLED 的不同之处是在每一个像素单元布置了两个晶体管及一个电容（2T1C，这是 AMOLED 最基本的像素驱动电路形式，考虑到亮度均匀性等性能补偿，可以设计更多的晶体管及电容）。其中，一个晶体管作为开关寻址用，另一个晶体管为 OLED 提供驱动电流，电容可以存储寻址期间输入该像素单元的图像数据电压以维持该单元在帧周期内持续发光。显示驱动时，扫描线施加选通脉冲将开关晶体管打开，数据线上的数据写入存储电容进行存储；存储电容上的电压控制驱动晶体管的工作状态并实现对流过 OLED 电流的控制；在扫描线施加非选通信号期间，由存储电容来维持驱动晶体管的工作，直到下一个扫描周期到来。由于 AMOLED 使用存储电容来进行信息储存并对每个像素进行点亮/熄灭操作，每个像素在一个帧周期内是持续发光的，因此相比 PMOLED，AMOLED 对发光材料的效率及稳定性要求更低，电能消耗也要低——这也为 AMOLED 制作大尺寸、高分辨率显示器件提供了可能。

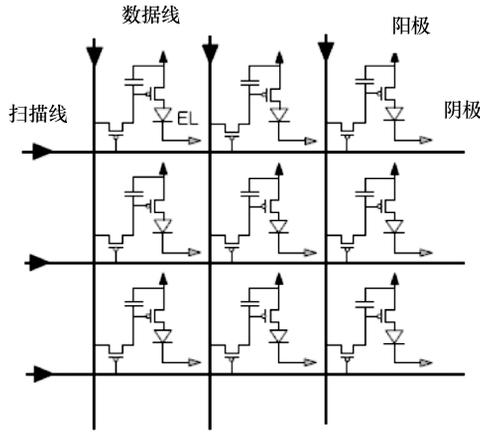


图 5-17 AMOLED 显示屏的等效电路图

如图 5-18 所示为 AMOLED 面板的驱动 IC 功能框图，包括系统接口电路、命令译码电路、图像 RAM、灰阶发生器、 $\gamma$ 校正电路、时序控制电路及列驱动电路（也称为数据驱动电路，Data Driver）和行驱动电路（也称为行扫描驱动电路，Dcan Driver）等。其中，系统接口电路、命令译码电路、图像 RAM、灰阶发生器、 $\gamma$ 校正电路及时序控制电路等模块与 PMOLED 驱动 IC 中对应的电路模块的功能基本相同，但由于 AMOLED 采用有源矩阵驱动，面板的每个像素都内置有 TFT，而 TFT 因一致性和稳定性问题还需要进行校正补偿，且数据驱动电路模块的源极驱动电路（Source Driver）及行驱动电路模块的栅极驱动电路（Gata Driver）一般采取从驱动 IC 分离并设计在玻璃基板上的方式。因此，AMOLED 驱动要比 PMOLED 驱动复杂，已经超越了驱动 IC 本身的范围。所以，以下从 AMOLED 驱动的四项关键技术角度进行介绍，并重点分析其中的驱动补偿技术。

AMOLED 驱动的四项关键技术包括 AMOLED 像素驱动、栅极驱动、源极驱动及驱动补偿，如图 5-19 所示。由于 OLED 有电流驱动器件的特点，驱动 AMOLED 的 TFT 通常采用 LTPS 或 IGZO，具有较高的载流子迁移率，这为在基板玻璃上集成栅源驱动电路等提供了可能。同时，由于 OLED 电流驱动的特点，过长的电极引线将大大增加电极阻抗消耗的功率，EMI（电磁干扰）的问题也将更加突出，这为在基板玻璃上集成栅源驱动电路等提出了必要性要求。另外，AMOLED 像素驱动电路为模数混合电路的特点，使得原本在驱动 LCD 时无关紧要的 TFT 性能问题成为驱动 AMOLED 的致命缺



陷，需要 AMOLED 驱动电路对这些缺陷进行补偿，以改善 AMOLED 的画质。因此，AMOLED 驱动技术远比 TFT LCD 的驱动复杂，而且栅源驱动电路等集成在玻璃基板上后，原本由半导体企业解决的问题也转移到了需由显示面板企业解决，当然这也会带来系统可靠性更高、系统成本更低的好处。这种在玻璃基板上与 TFT 制程一并集成栅、源驱动电路的技术，称为 GSOP（Gata and Source Driver on Panel）驱动技术。

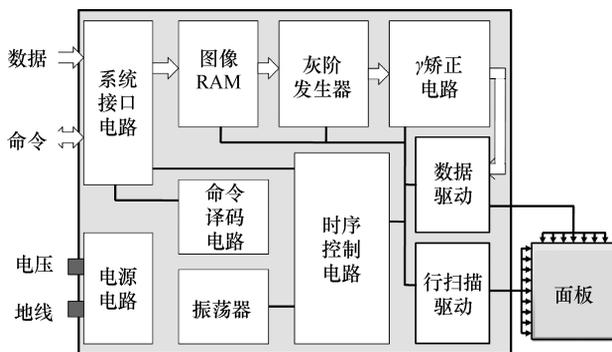


图 5-18 AMOLED 驱动 IC 的功能框图

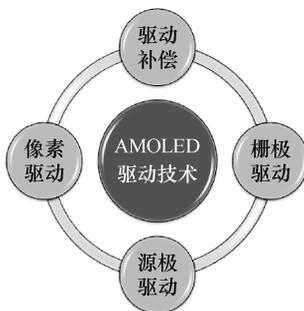


图 5-19 AMOLED 驱动的四项关键技术

## 5.4.2 AMOLED 像素驱动电路

AMOLED 最基本的像素驱动电路，如图 5-20 所示。其中，M1 为驱动管，M2 为开关管， $C_{ST}$  为存储电容，OLED 代表一个发光子像素。当扫描电极线 Sel 为低电平时，M2 导通，数据电压 Data 经 M2 储存在电容  $C_{ST}$ ；当 Sel 为高电平时，M2 断开， $C_{ST}$  由于没有放电路径，所存储的电压将保持不变，直到 M2 下一次导通时才被新的数据电压更新； $C_{ST}$  存储的电



压，也就是加在 M1 栅源极的电压，决定了流过 M1 源漏极的电流大小，OLED 在该电流的驱动下将发出相应亮度的光。M1 源漏极电流可由式 (5-2) 给出：

$$I = \frac{1}{2} \times \mu \times \frac{W}{L} \times C_{GI} \times (ELV_{DD} - V_{data} + V_{th1})^2 \quad (5-2)$$

其中， $\mu$  为载流子迁移率， $W$  为沟道宽度， $L$  为沟道长度， $C_{GI}$  为栅极电容， $V_{th1}$  为阈值电压， $V_{data}$  为输入的数据电压， $ELV_{DD}$  为电源电压。 $W$ 、 $L$  在 TFT 设计时就已确定， $C_{GI}$  由栅极绝缘层厚度及材料决定，因此影响驱动电流的大小，也就是影响 OLED 发光亮度的主要可变参数有  $\mu$ 、 $V_{th1}$ 、 $ELV_{DD}$ 、 $V_{data}$  等，其中前两项是衡量 TFT 性能的关键参数。

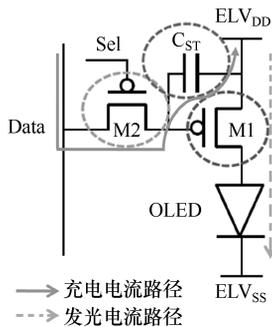


图 5-20 AMOLED 的像素驱动电路

在 AMOLED 像素驱动电路中，对驱动管 M1 最重要的要求是迁移率高、均匀性好；对开关管 M2 最重要的要求是导通电阻低、漏电流小；对存储电容  $C_{ST}$  的要求是能保持 M1 的栅极电压在图像帧周期内不变，即电容量不能太小。

### 5.4.3 AMOLED 栅极驱动电路

AMOLED 栅极驱动电路为行驱动电路的一部分，集成在玻璃基板上采用线与逻辑的译码方式的栅极驱动电路，如图 5-21 所示。其中 SA、SB、SC 为 AMOLED 面板与外部连接的行扫描线端口，SA、SB、SC 各选一条线经“与非”逻辑后产生 SCAN1 ~ SCANn 行扫描信号，SCAN1 ~ SCANn 分别与 AMOLED 各行像素驱动电路的开关管的栅极相连。以 SA、SB、SC 分别为 8 条线（8 bit）计算，经译码后可得到 512 条行扫描线，即一个有 512 行像素的 AMOLED 面板只需要 24 条与外部连接的扫描线即可，这样就可以大大



减少 AMOLED 面板的外接端子数量。

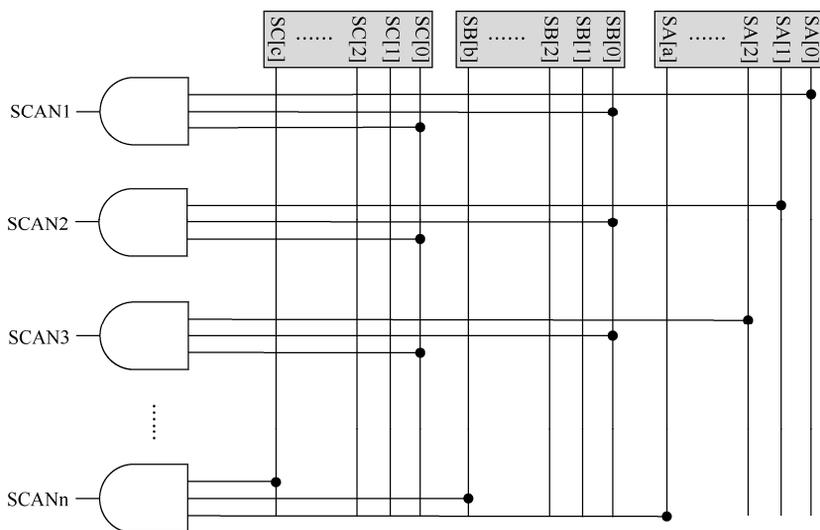


图 5-21 AMOLED 栅极驱动电路

#### 5.4.4 AMOLED 源极驱动电路

AMOLED 源极驱动电路是列驱动电路或数据驱动电路的一部分，如图 5-22 所示为一种集成在玻璃基板上采用 3:1 DEMUX AMOLED 源极的驱动电路图。外部驱动 IC 将各像素的 RGB 三个子像素的数据分别通过一条数据线在时钟信号的同步下顺序输入 AMOLED 面板上集成的源极驱动电路，当 CLK3 有效时输入 R 信号，CLK2 有效时输入 G 信号，CLK1 有效时输入 B 信号，这样 AMOLED 面板的外接数据线端子的数量可以减少到 1/3，进一步减少了外接 FPC 的引脚数量，有利于提高产品可靠性。但这种方式也将成倍地提高图像数据信号的时钟频率。

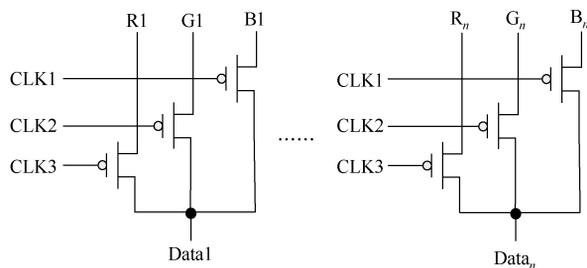


图 5-22 AMOLED 源极的驱动电路



## 5.5 AMOLED 驱动补偿技术

由于导致 AMOLED 图像质量劣化的因素较多，且相对于工艺技术和设备技术的改进，采用电路改进的手段往往来得更快捷，因此驱动补偿技术是 AMOLED 驱动的关键和难点，也是 AMOLED 驱动相比 TFT-LCD 驱动的特殊之处。

### 5.5.1 AMOLED 驱动补偿的原因分析

为更好地理解 AMOLED 驱动补偿技术的重要性及补偿的难点，在介绍驱动补偿技术之前需要先讨论一下 AMOLED 为何需要进行驱动补偿，或者说有哪些导致 AMOLED 图像质量劣化的因素需要通过驱动补偿技术来解决。

(1) TFT 特性的非均匀性导致的 AMOLED 亮度不均。前面已经介绍过，尤其是低温多晶硅 TFT，无论是其阈值电压  $V_{th}$  还是载流子迁移率  $\mu$ ，均存在非均匀性问题，而这两个参数是影响 TFT 驱动电流从而决定 OLED 发光亮度的重要参数，会导致 AMOLED 所谓的 MURA 现象，如图 5-23 所示，屏幕上明显可见亮暗不均的线或点。



图 5-23 TFT 非均匀性导致的 AMOLED 图像 MURA

(2) TFT 阈值电压漂移导致 AMOLED 图像亮度变化。TFT 的阈值电压的变化  $\Delta V_{th}$  将随工作时间而发生漂移，如图 5-24 所示是在环境温度为  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、TFT 源漏极电流为  $10\text{ }\mu\text{A}$  的情况下，对 a-Si TFT 和 LTPS TFT 的阈值电压随



工作时间发生变化的情况进行测试结果的比较,其中标注点为实际测试数据,线条为根据测试数据拟合的变化趋势线,灰色线为日本 SONY 公司采用多路二极管激光器 (DLTA) 技术的激光结晶化方式的 LTPS TFT 的情况。由图可见, LTPS TFT 的阈值电压的稳定性要比 a-Si TFT 好很多,是目前各种 TFT 中阈值电压最稳定的,但尽管如此,实际应用中仍会对 AMOLED 的图像亮度产生较明显的影响。a-Si TFT 阈值电压的稳定性太差,这也是 a-Si TFT 不能用于 AMOLED 的重要原因之一。

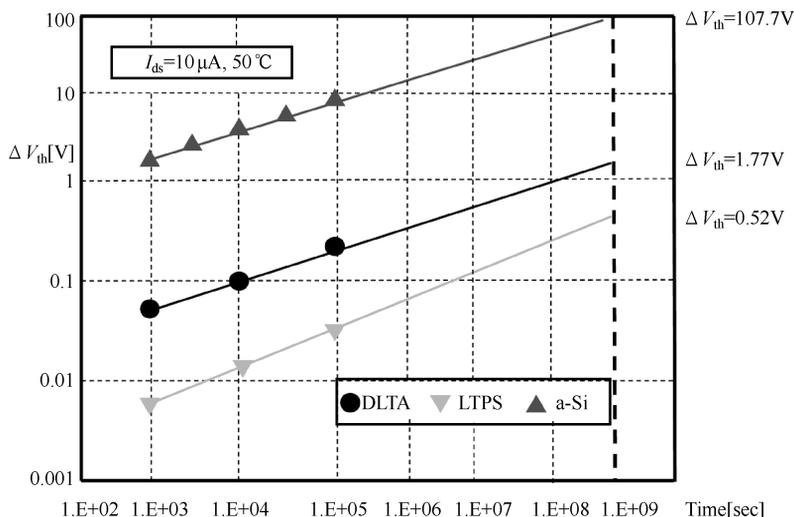


图 5-24 TFT 阈值电压随工作时间的变化情况

(3) 电源线阻抗压降导致 AMOLED 图像亮度不均。如图 5-25 所示给出了同一列相邻两行像素单元的驱动电路,其中  $R$  表示驱动晶体管的电源供电线在该行的等效电阻,  $I_{OLED}$  表示流过驱动晶体管为 OLED 提供的驱动电流。由此可见,每经过一行像素,电源电压  $V_{DD}$  就要降低  $I_{OLED} * R$ 。由于驱动电流的大小与驱动晶体管的电源电压密切相关,因此在其他条件不变的情况下,提供给 OLED 的驱动电流,也就是 OLED 的发光亮度将逐行发生变化,从而导致不均匀的 AMOLED 图像亮度。屏幕尺寸越大、像素行数越多时,电源线阻抗压降引起的 AMOLED 图像亮度不均越严重。

(4) TFT 迟滞特性导致 AMOLED 图像残留。AMOLED 出现图像残像的原因可分为两类:一种是因为有机发光材料老化所导致的永久性图像残像,是不可恢复的;另一种是暂时的可恢复性的图像残像。前一种图像残像在器



件寿命期内不会出现，对正常使用影响不大，且可通过改进器件结构设计及提高材料的稳定性加以改善；而后一种将在正常使用期间影响图像显示质量，目前研究证实 TFT 的迟滞特性是产生可恢复性图像残像的主要原因。以 PMOS-TFT 为例，其迟滞特性曲线的示意图如图 5-26 所示，可见栅源电压  $V_{GS}$  沿不同方向变化时，相应的漏源电流  $I_{DS}$  的变化曲线并不重合，这就是 TFT 的迟滞特性。

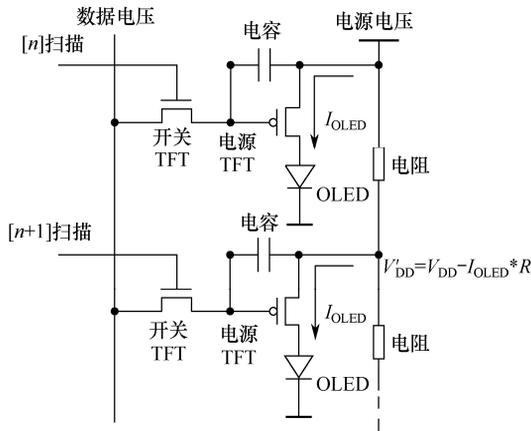


图 5-25 AMOLED 电源线阻抗压降

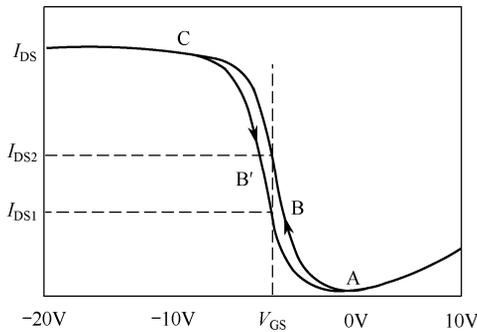


图 5-26 TFT 的迟滞特性曲线示意图

由于 TFT 固有的迟滞特性，当 AMOLED 显示如图 5-27 左边所示黑白相间的图像时，如其中黑色方块 A 的亮度为 0 nit，白色方块 B 的亮度为 200 nit，经过较长时间以后再显示亮度为 100 nit 的全屏图像，将会发生什么情况呢？此时，虽然加到 TFT 栅源极的电压  $V_{GSB}$  相同，但原来图像较亮的 B 区域，相应 TFT 的漏源电流  $I_{DS}$  沿  $C \rightarrow B' \rightarrow A$  曲线段方向变化，电流值  $I_{DS1}$  较



小；原来图像较暗的 A 区域，相应 TFT 的漏源电流  $I_{DS}$  沿 A→B→C 曲线段方向变化，电流值  $I_{DS2}$  较大。由于 OLED 亮度与漏源电流  $I_{DS}$  成正比，因此最终显示的图像将不是亮度为 100 nit 的全屏均匀的图像，而是如图 5-27 右边所示亮暗相间的图像，如 A' 区域的亮度为 100 nit，而 B' 区域的亮度只有 90 nit——这就是前一幅图像的残像，这种残像是暂时的可恢复性的图像残像。

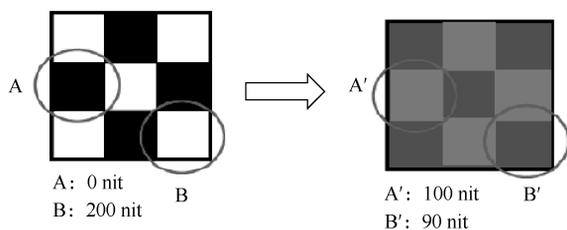


图 5-27 TFT 迟滞特性导致的图像残留

(5) OLED 自身存在的老化问题，即 OLED 的工作电压和发光效率随工作时间而变化，其发光亮度将随着时间而衰减，这也是目前 OLED 的寿命不及 LCD 的主要原因。OLED 的衰减特性曲线图如图 5-28 所示。在恒定电流驱动下，OLED 阴阳极两端的压降随时间而增加，发光亮度随时间而降低。对由若干个成矩阵排列的 OLED 像素单元组成的 AMOLED 显示面板来说，OLED 的这种老化特性不仅造成整个面板亮度下降而影响使用寿命，而且不同 OLED 老化特性的非一致性也会导致 AMOLED 面板在长期使用后产生亮度不均匀的现象。

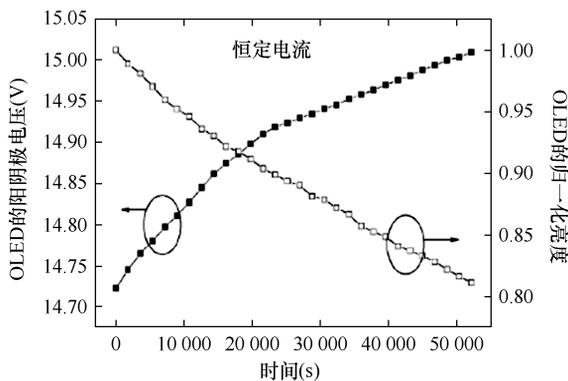


图 5-28 OLED 衰减特性曲线



(6) OLED 存在色彩漂移的问题,这也是 OLED 老化的另一种表现形式,如图 5-29 所示。对于采用 RGB 三基色独立发光方式的 OLED 显示面板,由于 RGB 三种有机发光材料的老化速度存在差异,其中红色材料的老化衰减较慢,蓝色材料的老化衰减最快,因此 OLED 面板长期使用后原本正常的图像将偏黄色,即 OLED 色彩漂移现象。



图 5-29 OLED 色彩漂移

(7) OLED 工作电压存在非一致性。由于在大面积显示面板的制备过程中, OLED 膜厚难免会存在一定的差异性,加上材料界面特性的微差异及不纯物的影响, AMOLED 面板不同位置的 OLED 像素单元的工作电压会不一致,也就是 OLED 两端的电压会有差异,这尤其对如图 5-30 所示采用 IGZO 技术的 NMOS-TFT 像素驱动电路的 AMOLED 影响巨大,将产生面板亮度不均匀的现象。

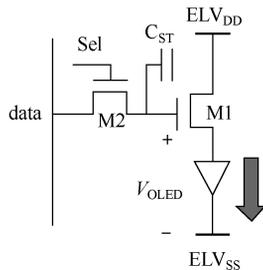


图 5-30 OLED 工作电压对 NMOS 驱动电路的影响

### 5.5.2 AMOLED 驱动补偿方法

在实际产品中,各种影响 AMOLED 图像质量的因素更复杂,有的是某



一种因素起主导作用,有的可能是多种因素共同作用的结果,业界针对上述导致 AMOLED 图像质量劣化的因素研究了各种驱动补偿技术及相应的补偿电路,可大致分为电压补偿法、电流补偿法、数字驱动补偿法、外部补偿法等。不同驱动补偿方法的比较如表 5-2 所示。

表 5-2 不同驱动补偿方法的比较

	电压补偿法	电流补偿法	数字驱动补偿法	外部补偿法
优点	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 可补偿 <math>V_{th}</math>、<math>V_{DD}</math></li> <li>• 充电速度快</li> <li>• 可用传统源驱动器</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 可补偿 <math>V_{th}</math>、<math>V_{DD}</math> 和迁移率</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 像素电路简单</li> <li>• 功耗较低</li> <li>• 充电速度快</li> <li>• 能很好地解决 <math>V_{th}</math> 和迁移率的影响</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 可补偿 <math>V_{th}</math>、迁移率、<math>V_{DD}</math>、OLED</li> <li>• 充电速度快</li> <li>• 像素电路简单</li> </ul>
缺点	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 不能对迁移率和 OLED 进行补偿</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 不能对 OLED 进行补偿</li> <li>• 充电速度慢</li> <li>• 受各驱动通道的电流一致性影响</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 对 <math>V_{DD}</math> 敏感</li> <li>• 不能补偿 OLED</li> <li>• 需要较高的刷新频率</li> <li>• 彩色镶边或图像伪轮廓线</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 数据驱动电路复杂</li> </ul>

以下分别介绍几种有代表性的驱动补偿方法。

如图 5-31 所示为 AMOLED 残像补偿,其基本原理是在每次更新像素数据时,先在驱动晶体管的栅极施加复位电压使其预先回到截止工作点,这样无论当前显示图像与前一幅图像在亮度上有何变化关系,驱动晶体管的栅极电压均沿同一方向变化,相应的漏源电流也只可能沿同一曲线段方向变化,从而避免了因 TFT 迟滞特性而可能存在的相同栅极电压不同漏源电流的情况,也就解决了图像残像的问题。所不同的是,图 5-31 (a) 是通过在像素驱动电路增加复位晶体管 T2、复位控制线 scan2 和复位参考电压  $V_{REF}$  实现的,即在每行写入显示数据前,经开关管 T2 输入足够高的电压  $V_{REF}$  使驱动管 T3 的栅极电压复位并截止;图 5-31 (b) 是在不改变像素驱动电路的情况下,通过在驱动时序中增加复位时间  $T_{rst}$  并同时在数据线输出复位电压  $V_{off}$  实现的,即在每行写入显示数据前,从数据线输入足够高电压  $V_{off}$  使驱动管 T2 的栅极电压复位并截止。图 5-31 (b) 的方法,由于不需额外增加 TFT 及控制线和复位电源,因此有利于保证像素发光面积及提高生产良率。

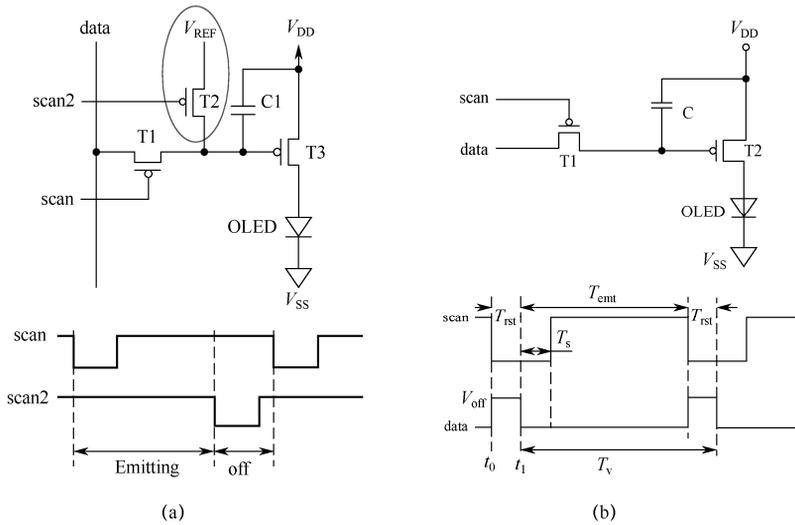


图 5-31 AMOLED 残像补偿

如图 5-32 所示为一种具有驱动晶体管  $V_{th}$  补偿的 AMOLED 像素电路和驱动时序图。其工作原理可以分解为三个时段：首先是初始化阶段，此时扫描信号  $scan_{n-1}$  为低电平，扫描信号  $scan_n$  和发光控制信号  $emi_n$  为高电平，因此晶体管 T4 导通，其他晶体管均截止，电容  $C_{st}$  通过 T4 放电使 T1 栅极被初始化为一个低于  $V_{data}$  的电压（即扫描低电平）；其次是数据写入、 $V_{th}$  取样阶段，此时  $scan_n$  为低电平， $scan_{n-1}$  和  $emi_n$  为高电平，T2 导通使 T1 呈二极管连接，由于在前一阶段 T1 栅极已被初始化为低于  $V_{data}$  的电压，因此 T1 导通， $V_{data}$  通过 T3、T1、T2 对  $C_{st}$  充电，直到 T1 栅极电压为  $V_{G1} = V_{DATA} + V_{th}$ ；最后是发光期，此时  $scan_n$  和  $scan_{n-1}$  为高电平， $emi_n$  为低电平，电源电压经 T5、T1、T6 向 OLED 提供驱动电流，电流大小为：

$$I = \frac{\beta}{2} (V_{data} + V_{th} - V_{DD} - V_{th})^2 = \frac{\beta}{2} (V_{data} - V_{DD})^2 \quad (5-3)$$

其中， $\beta = \frac{W}{L} \mu C_{Gl}$ （以下同）。由此可见，在提供给 OLED 的驱动电流式（5-3）中已抵消掉了变量  $V_{th}$ ，也就是说，OLED 发光亮度将不再受驱动管 T1 阈值电压  $V_{th}$  变化的影响。

如图 5-33 所示为一种同时具有驱动晶体管  $V_{th}$  和电源电压  $V_{DD}$  补偿的 AMOLED 像素电路和驱动时序图。其工作原理也可以分解为三个时段：

首先是  $V_{th}$  取样期，此时扫描信号  $scan_{n-1}$  为低电平，扫描信号  $scan_n$  和发光控制信号  $emi_n$  为高电平，因此晶体管 T1、T2、T5 导通，其他晶体管截止，



电容  $C_{vth}$  被充电, 充电结束时 A、B 两点及电容  $C_{vth}$  两端的电压计算公式为:

$$V_A = V_{SUS}, V_B = V_{DD} + V_{th}, V_{C_{vth}} = V_A - V_B = V_{SUS} - V_{DD} - V_{th} \quad (5-4)$$

然后是数据写入期, 此时  $scan_n$  为低电平,  $scan_{n-1}$  和  $emi_n$  为高电平, T3 导通, 其他晶体管截止, 数据信号  $data$  经 T3 输入使 A 点电压等于  $V_{data}$ , 由于电容电压不能跃变, B 点电压计算公式变为:

$$V_B = V_A - V_{C_{vth}} = V_{data} - V_{SUS} + V_{DD} + V_{th} \quad (5-5)$$

最后是发光期, 此时  $scan_n$  和  $scan_{n-1}$  为高电平,  $emi_n$  为低电平, 电源电压经 T1、T4 向 OLED 提供驱动电流, 大小为:

$$I = \frac{\beta}{2}(V_B - V_{DD} - V_{th})^2 = \frac{\beta}{2}(V_{data} - V_{SUS} + V_{DD} + V_B - V_{DD} - V_{th})^2 = \frac{\beta}{2}(V_{data} - V_{SUS})^2 \quad (5-6)$$

由此可见, 在提供给 OLED 的驱动电流式 (5-6) 中已抵消掉了变量  $V_{th}$  和电源电压  $V_{DD}$ , 即 OLED 的发光亮度将不再受驱动管 T1 阈值电压  $V_{th}$  和因电源线阻抗压降而导致的电源电压  $V_{DD}$  变化的影响。

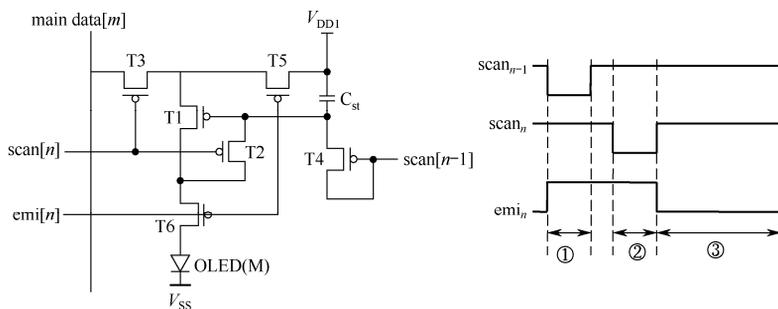


图 5-32 驱动管  $V_{th}$  补偿的 AMOLED 像素电路和驱动时序图

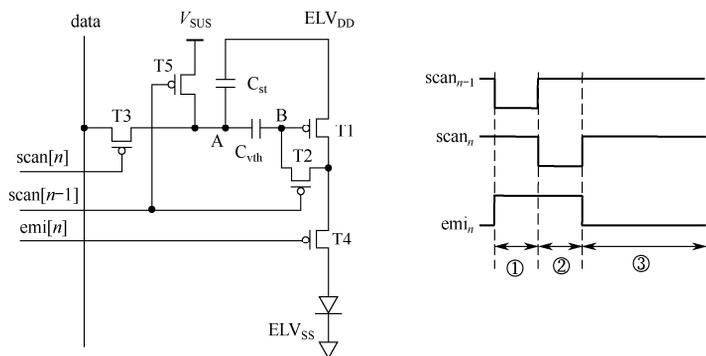


图 5-33  $V_{th}$  和  $V_{DD}$  补偿的 AMOLED 像素电路和驱动时序图



如图 5-34 所示为一种同时具有驱动晶体管  $V_{th}$ 、载流子迁移率  $\mu$  和电源电压  $V_{DD}$  补偿的 AMOLED 像素电路和驱动时序图。前面例子介绍的均为电压补偿法，这里介绍的为电流补偿法，且采用了 CMOS 电路设计。其工作原理可以分解为四个时序段：首先是复位期，此时扫描控制线擦除扫描为高电平，写扫描为低电平，T3 截止，T4 导通，T1、T4 构成二极管连接，电源  $V_{DD}$  经 T1、T4 向电容 C 充电，当 A 点电压达  $V_{DD}+V_{th1}$  时充电结束，T1 (T2) 截止。然后是数据电流写入期，此时擦除扫描和写扫描均为高电平，T3、T4 均导通，电容 C 放电，A 点电压逐渐下降，随着 A 点电压的下降，T1 (T2) 再次导通，且当 T1 源漏极电流随着 A 点电压的降低而增加到等于  $I_{data}$  时，T1、T2、T4 形成镜像电流源，此时有：

$$(V_{gs} - V_{th1})^2 = \frac{2I_{data}}{\beta_1} \approx \frac{2I_{OLED}}{\beta_2} = (V_{gs} - V_{th2})^2 \quad (5-7)$$

将  $\beta = \frac{W}{L} \mu C_{G1}$  代入上式，可得：

$$I_{OLED} \approx \frac{\beta_2}{\beta_1} \approx \frac{W_2}{W_1} I_{data} \quad (5-8)$$

之后是栅极电压保持期，此时擦除扫描为低电平，T4 截止，T1、T2 的栅极电压  $V_{gs}$  通过电容 C 保持。最后是发光期，由于电容 C 保持了镜像电流源时的  $V_{gs}$ ，故经 T2 提供给 OLED 的驱动电流如式 (5-8)，只与输入的数据电流  $I_{data}$  有关 ( $W_1$ 、 $W_2$  为 T1、T2 沟道宽度，在 TFT 设计时已确定，可视为常数)，而与驱动管 T2 的阈值电压  $V_{th}$ 、载流子迁移率  $\mu$  和电源电压  $V_{DD}$  没有关系。

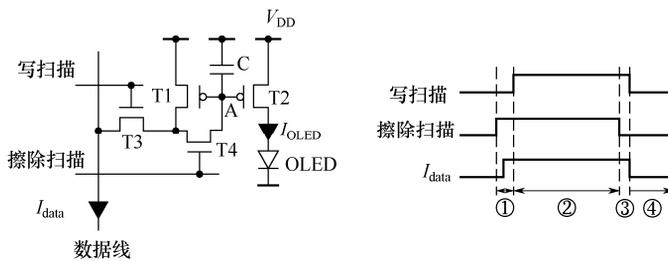


图 5-34 阈值电压  $V_{th}$ 、迁移率  $\mu$  和电源电压  $V_{DD}$  补偿的 AMOLED 像素电路和驱动时序图

如图 5-35 所示为一种外部补偿法的例子，可对驱动晶体管的阈值电压  $V_{th}$ 、载流子迁移率  $\mu$ 、电源电压  $V_{DD}$  和 OLED 老化等进行补偿，其中的像素



驱动电路主要完成对补偿参数的检测并为 OLED 提供驱动电流，外部数据驱动器主要完成补偿算法并向像素驱动电路提供经补偿校正后的驱动数据，如图 5-36 所示为外部补偿的驱动时序图。

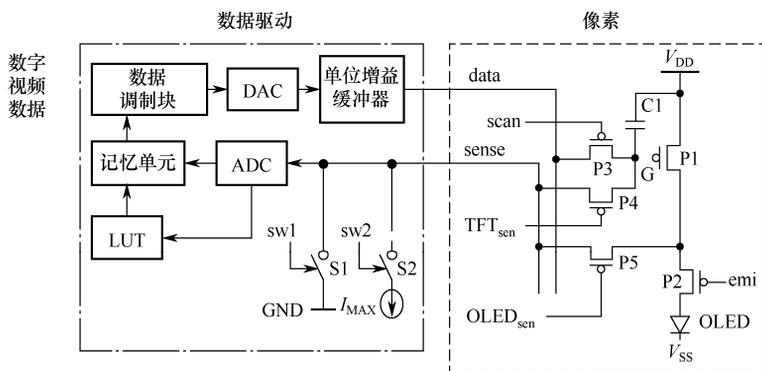


图 5-35 外部补偿的例子

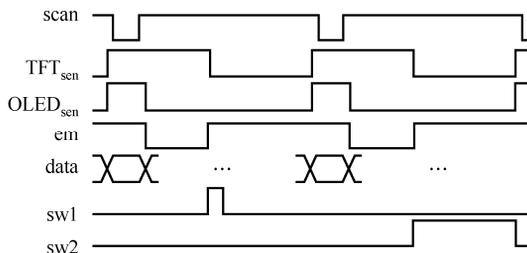


图 5-36 外部补偿的驱动时序图

其工作原理也可以分解为四个时序段，但包括连续两帧图像周期：在第一个图像帧，首先是数据写入期，此时扫描信号  $scan$  为低电平，检测控制信号  $TFT_{sen}$  和  $OLED_{sen}$  及发光控制信号  $emi$  均为高电平，晶体管 P3 导通，电压  $V_{data}$  经 P3 写入 P1 栅极；其次是 OLED 老化检测和发光期，此时  $OLED_{sen}$  和  $emi$  为低电平， $scan$  和  $TFT_{sen}$  为高电平，开关 S1、S2 断开，P1、P2、P5 导通，OLED 发光，反映 OLED 老化程度的 OLED 阳极电压经 P2、P5 输入外部数据驱动器的 ADC 并存储在存储器中；第三个时序段是  $V_{DD}$ 、 $V_{th}$  检测期，此时  $TFT_{sen}$  和  $OLED_{sen}$  均为低电平， $scan$  和  $emi$  均为高电平，S1 先闭合使 G 点电压为零，然后 S1、S2 均断开， $V_{DD}$  经 P1、P5、P4 向 C1 充电，直至 G 点电压为  $(V_{DD} + V_{th})$ ，此电压经 P4 输入 ADC 并存储在存储器中；第三个时序段结束后进入第二个图像帧，在第二个图像帧首先重复上述第一、



第二时序段, 然后进入第四个时序段, 即迁移率检测期, 此时  $TFT_{sen}$  和  $OLED_{sen}$  均为低电平,  $scan$  和  $emi$  均为高电平,  $S2$  闭合,  $P1$  经  $P5$  流出的电流为  $I_{max}$ 。因  $P1$  栅极在第一个时序段写入电压  $V_{data}$ , 故有:

$$\beta = \frac{2I_{max}}{V_{data} - V_{DD} - V_{th}} \quad (5-9)$$

其中,  $\beta$  反映了载流子迁移率  $\mu$ 。

通过上述连续两帧四个时序段, 反映 OLED 老化程度的 OLED 阳极电压、阈值电压  $V_{th}$ 、载流子迁移率  $\mu$ 、电源电压  $V_{DD}$  均被检测并存储到外部数据驱动器, 按特定算法就可以得到图像数据的修正值, 从而通过预先对输入图像数据的修正达到补偿驱动管阈值电压  $V_{th}$ 、载流子迁移率  $\mu$ 、电源电压  $V_{DD}$  和 OLED 老化的目的。

## 本章参考文献

- [1] 陈志强. OLED 有机发光二极管显示器技术[M]. 中国台北: 全华科技图书股份有限公司, 2007.
- [2] 陈金鑫. OLED 有机电致发光材料与器件[M]. 北京: 清华大学出版社, 2007.
- [3] 刘昌和, 刘达奇. 有机发光(OLED)显示器技术发展[J]. 电子与电脑, 2005, 4:99-103.
- [4] 曹冠英, 姚彦, 楼成飞, 等. 有机发光器件的研究进展[J]. 真空, 2004, 6: 15.
- [5] 李文连. 有机电致发光显示屏技术[J]. 液晶与显示, 2002, 17: 259.
- [6] 尹盛, 刘卫忠, 刘陈, 等. 有机电致发光器件的驱动技术[J]. 液晶与显示, 2003, 2: 106.
- [7] 陈文彬, 成建波. 无源 OLED 显示屏亮度均匀性研究[J]. 半导体光电, 2005, 3: 205.
- [8] 何其锐, 成建波, 蒋泉, 等. OLED 的无源驱动技术[J]. 光电子技术, 2005, 2: 104.
- [9] 高丽, 张步新. 用液晶显示控制驱动器实现 OLED 的矩阵字符显示[J]. 光电子激光, 2002, 2: 129.
- [10] 陶嫄. 非制冷热成像中 OLED 显示驱动技术研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2011.



# OLED 显示与照明技术

## 6.1 OLED 显示技术

相比传统的 LCD 显示技术，OLED 显示技术具有明显的优势，OLED 屏幕厚度可以控制在 1 mm 以内，而 TFT-LCD 屏幕厚度通常在 3 mm 左右。OLED 屏幕的液态结构可以保证屏幕的抗衰性能，并且具有 LCD 不具备的广视角，可以实现超大范围内观看同一块屏幕时画面不失真，且 OLED 屏幕的响应速度比 TFT-LCD 屏幕快三个数量级。OLED 屏幕耐高低温，甚至可以在 $-40^{\circ}\text{C}$ 及以下的环境中正常显示内容。OLED 发光效率高、能耗低、生态环保，可以制作成曲面屏，从而给人们带来不同的视觉感官效果。

OLED 作为新一代显示技术，已经广泛应用于手机和电视机等智能终端设备。与 CRT、LCD 和 PDP 相比，OLED 具有突出的优势和特点。OLED 显示屏幕可以做到超薄，厚度可以小于 1 mm，可大大减少显示器的质量；与传统的 LCD 相比，OLED 是主动发光，因而不需要背光灯；响应速度极快，只需 0.01 ms；可视角度大于  $170^{\circ}$ ，没有视角效应。但是，OLED 的技术路线尚不十分明确，产品寿命尚需提高，成本仍高于 LCD，在大尺寸显示的应用上还有局限性。

OLED 的发展重点是研发成熟的耐弯折或可自由卷曲的柔性显示屏，照明器件的推广，扩大显示尺寸及降低成本等方面。

### 6.1.1 OLED 显示技术发展现状

OLED 技术虽然源于欧美，但实现大规模产业化的国家和地区主要集中在东亚的“三国四地”，即日本、韩国、中国大陆和中国台湾地区。全球 OLED



产业还处于产业化初期，刚进入蓬勃发展的阶段。全球涉足 OLED 产业的企业产品主要是小尺寸无源 OLED 器件，真正对 LCD 构成威胁的有源 OLED 器件实现量产的只有少数几家有代表性的公司。AMOLED 所需的 TFT 技术还不够成熟，国际上几大厂家所使用的 TFT 技术，几乎都是根据 LCD 的 TFT 技术自主研发的。而 OLED 器件因为技术不成熟，导致产品的良率低，成本相应较高，因此在价格方面，暂无法与 TFT-LCD 形成有效竞争，故目前主要用于高端的智能显示终端。

目前，OLED 面板的关键生产厂商主要集中在日本、韩国、中国台湾地区。中国大陆虽具有一定的 OLED 产业基础（投产、在建的柔性 AMOLED 产线二十余条），但相关配套的产业链尚不完善，尤其是上游产品缺乏竞争力，关键设备及配套设备的系统化技术等仍都掌握在日本、韩国和欧洲企业的手中。

2013 年 1 月，LG 电子在 CES 上首次发布 LG 曲面 OLED 电视，这表明全球进入了大尺寸 OLED 时代。同年 9 月 13 日，LG 电子在北京召开电视新品发布会，推出中国第一款 LG 曲面 OLED 电视型号为 LG55EA9800-CA，这标志着中国的 OLED 电视时代正式来临。

SAMSUNG 在 AMOLED 市场份额曾达到 90% 以上，是 AMOLED 面板最大的供应商；随后 SONY 和 LG 分别推出 11 英寸、15 英寸 AMOLED TV；日本、韩国、中国台湾地区等其他厂商在 OLED 的市场竞争实力越来越强，同时也在 AMOLED 方面占据了更高的竞争地位。此外，包括奇晶、TMD、友达等厂商，也都加快了 AMOLED 技术的开发脚步。2011 年，随着新建生产线的量产，SAMSUNG 在 AMOLED 领域的市场份额下降至 70% 左右。

我国 AMOLED 技术与世界上先进国家或地区相比，最主要的差距在产业化进程及 AMOLED 技术开发方面，我国 OLED 产业缺乏大型电子企业的参与。开展实质性的产学研合作，是一种最为有效的促进 AMOLED 产业发展的模式。

2013 年 11 月 27 日，TCL 集团子公司华星光电宣布，投资 244 亿元建立二期第 8.5 代 TFT-LCD（含氧化物半导体及 AMOLED）生产建设项目，并于 2015 年 5 月投产；国内另一大面板企业京东方宣布其在内蒙古鄂尔多斯市的 5.5 代面板生产线正式投产，并可生产 OLED 小尺寸面板。随着成都京东方的 6 代柔性 OLED 面板的量产，我国柔性 AMOLED 产业进入了蓬勃发展的阶段。



OLED 作为下一代的显示技术，不需要背光，因此比其他技术更省电、更薄（目前可使电视机机身厚度降至约 4 mm），响应时间非常快，在观看时没有拖尾、移动模糊的现象。此外，OLED 电视比其他显示技术的色彩更丰富。市场研究公司 iSuppli 称，OLED 显示技术要对市场产生真正的影响还需要应对一些挑战，例如，AMOLED 显示屏制造工艺还不完善，随着显示屏尺寸的加大，成品率损失和制造损失也越来越大，OLED 在大尺寸面板上的良品率仅 15%，较低的良品率使 OLED 电视机在价格上居高不下。

2013 年 9 月，随着 LG、SAMSUNG 在中国推出了 55 英寸 OLED 电视，OLED 在国内市场引起了一场骚动，甚至有声音说“OLED 电视将成为明年发展方向”。尽管 SAMSUNG、LG 两者之间的竞争拉低了 OLED 电视的价格，但当时的售价仍分别高达 59 999 元和 54 999 元，是少数高端用户或发烧友的产品。而同尺寸 55 英寸 SAMSUNG、LG 的 4K LCD 产品的售价仅在 1 万元左右。

### 6.1.2 OLED 发展特点

之前 LCD 显示屏幕的发展过程是先发展中小尺寸的便携式设备，再到显示器，最后到大尺寸电视面板的制造，而 AMOLED 却是直接由手机跳跃到电视领域。主要有两个原因：首先，LCD 面板行业近年来普遍财务状况不佳，即使是出货量全球第一的 LG Display 也接连亏损，更不要谈其他面板厂了。因此，面板厂商非常希望通过推出新的技术来获取更高的利润，摆脱财政上的困难，而 AMOLED 则是非常好的盈利渠道，相对 PC 显示器而言，平板电视领域利润更高，因此吸引了众多面板厂优先生产 AMOLED 电视面板。其次，在产品竞争方面，中国大陆地区和中国台湾面板厂在技术和产能方面飞速成长，已经逐渐逼近韩系和日系厂商，使后者优势不再明显。尤其在显示器这种中型尺寸的面板产品方面，韩系厂商无论在价格还是技术方面都没有明显的优势。同时，如果韩系厂商在这一尺寸上使用 AMOLED 面板，会给显示器产品增加过多的成本，而目前显示器产品价格与需求都已经非常稳定，消费者不太可能花 3~4 倍的价格更换自己的显示器。但在电视市场，消费者相对更愿意投入更多资金为新技术买单。此外，相对大尺寸电视 AMOLED 面板而言，切割中型尺寸显示器 AMOLED 面板技术难度要更小，因此，韩系厂商直接进入大尺寸电视领域，意在进一步拉大自己与竞争对手的差距，巩固自己的行业领先地位。



### 6.1.3 未来研究发展方向

OLED 柔性显示具有画面质量高、响应速度快、加工工艺简单、抗挠曲性优良、驱动电压低等优点，且已初步实现了产品的量产化。未来的研发方向主要集中在：①更高效率的电致发光材料及电子、空穴传输等功能材料的研究与开发；②封装基板及相关封装材料的研究与开发；③显示器件结构设计优化；④器件寿命的进一步提高；⑤低成本封装工艺及设备的研发；⑥驱动电路的优化设计与提高等方面。

在商业领域当中，POS 机、复印机、ATM 机中都可以安装小尺寸的 OLED 屏幕，因为 OLED 屏幕有可弯曲、轻薄、抗摔性能强等特性，既美观又实用。大屏幕可以用作商务宣传屏，也可以用作车站、机场等广告投放屏幕，这主要归功于 OLED 屏幕有广视角、亮度高、色彩鲜艳、视觉效果好等特点。

在电子产品领域中，OLED 应用最为广泛的的就是智能手机，其次是笔记本、显示器、电视、平板、数码相机等领域。由于 OLED 显示屏色彩更加浓艳，并且可以对色彩进行调制（不同显示模式），因此应用非常广泛，特别是目前新一代的曲面电视，广受消费者的好评。这里需要提一点虚拟现实（Virtual Reality, VR）技术，虽然作为一个 2016 年崛起、2017 年陨落的行业，VR 技术的发展态势极不乐观，LCD 屏观看 VR 设备有非常严重的拖影，但该情况在 OLED 屏幕中会得到缓解，这是因为 OLED 屏是点亮光分子，而液晶是光液体流动。因此，2016 年 OLED 屏正式超越了 LCD 屏，成为手机界的新宠。

在交通领域，OLED 主要用作轮船、飞机仪表，GPS，可视电话，车载显示屏等，并且以小尺寸为主，这些领域主要是注重 OLED 广视角性能，即不直视也能够清楚看到屏幕内容。

在工业领域，当今我国工业正在朝向自动化、智能化方向发展，所引入的智能操作系统也越来越多，这就对屏幕有了更多的需求。无论是在触屏显示上还是观看显示上，OLED 的应用范围都将更广。

由于 OLED 具有高分辨率、质量小、体积小、工作温度范围宽（ $-40\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）等特点，OLED 微型显示器也特别适用于众多军事装备和武器系统，包括各种枪支的电子瞄准镜、火炮瞄准镜，坦克和装甲车的显示系统、指挥系统、数字化单兵系统和热成像探测等；实现作战命令、实时战况信息、地图地形、装备资料（图纸）快速查阅等各种图文信息的显示。率先把 OLED



应用在视频眼镜上的企业是美国的 eMagin, 这对于民用消费领域、工业应用乃至军事用途都提供了一个极佳的眼镜应用解决途径。此后, 采用欧洲的超微 OLED 显示屏的视频眼镜被推上市场。在我国, iTheater (爱视代) 凭借雄厚的研发实力率先推出世界首款高分子超微 OLED 显示屏的视频眼镜, 并凭借其全知识产权的背景顺利进入军用领域, 极大地推动了中国智慧士兵的建设。

## 6.2 OLED 显示分析

### 6.2.1 OLED 显示优缺点

OLED 显示的优点: ①具有数字寻址方式的优点, 不存在聚焦, 失真小, 清晰度、色纯全屏一致; ②不受磁场影响, 无闪烁, 材料绿色环保; ③视角宽、亮度高、响应速度快; ④工作电压低、功耗低, 发光效率高; ⑤面板超薄、超轻, 可做成柔性显示器; ⑥低温制备, 生产成本低; ⑦高低温特性好; ⑧耐震性好, 可用于震动环境。

OLED 显示似乎是一项完美无缺的技术, 适合各类的显示器, 但它目前还存在一些需要解决的缺陷: ①寿命和稳定性问题, OLED 器件要达到实用化, 要求使用寿命大于 10 000 小时, 存储寿命大于 5 年; ②色度问题, OLED 显示器件的大部分发光材料色彩纯度不够, 不容易显示出鲜艳、浓郁的色彩, 尤其是红色的色度性能尤为不良; ③大尺寸问题, 尺寸变大后, 会出现驱动形式、扫描方式下材料的寿命、显示屏发光均一化等问题。目前, 大屏幕显示器成品率低, 因此制造大屏幕显示器的成本偏高, 故还不能实现大尺寸屏幕的量产, 因而目前只适用于小尺寸便携类的数码类产品。

### 6.2.2 小分子 OLED 与聚合物 OLED

有机电激发光元件的技术依其所使用的有机薄膜材料的不同, 大致可分为两类, 一是以染料及颜料为材料的小分子元件 (Small Molecule-Based Device) 系统, 另一类则以共轭性高分子为材料的高分子元件系统 (Polymer-Based Device)。由于有机电激发光元件具有 LED 整流与发光的特性, 因此小分子有机电激发光元件也被称为 OLED, 高分子有机电激发光元件则被称为 PLED。

材料方面: OLED 与 PLED 材料共同的特性在于皆含有共轭之化学结构,



具有高度的荧光效率 (Fluorescence Efficiency)，只是两者的分子量差异相当大，小分子材料分子量一般约在数百，而高分子则在数万至数百万之间。就材料的取得而言，小分子材料的合成与纯化皆较高分子简单，对材料量产与纯度的要求较易达成。相对而言，小分子的材料特性较高分子易掌握，但高分子材料热稳定性与机械性质却较佳。

设备方面：由于材料特性的差异将导致器件制备仪器的不同。小分子采用热蒸发沉积 (Thermal Evaporation) 的方式来蒸镀多层有机膜，为避免不同材料间的相互污染，故需使用多腔体的真空设备，因此设备的成本较高。PLED 大都是以溶液的形式旋转涂布 (Spin-Coating) 的方式涂膜，与 CD-R 的制程相似，设备成本较低，且 PLED 可应用 Roller 或 Screen 的方式涂膜，较利于大尺寸显示器的发展。

制程方面：PLED 虽然采用 Spin-Coating 可快速成膜，但其在涂膜后仍需再经过烘烤以去除溶剂，因此其成膜时间并不会较 OLED 短。目前，OLED 已有多家大厂制作出全彩的显示器，而 PLED 却仍受限于红绿蓝三像素独立定位困难的瓶颈，至今迟迟无法推出全彩的 PLED 显示器，目前较可行的解决之道是以喷墨定位的方式。

元件特性方面：两者均为电流型自主发光器件，发展至今，两种元件的发光效率皆可高于 15 lm/W，PLED 甚至可超过 20 lm/W，且 PLED 可在较高的电流密度与较高的温度环境下操作。

专利授权方面：目前 CDT 希望能加速 PLED 的商业化，对 PLED 技术转移与专利授权的态度转趋积极，相比 Kodak 开放许多。

总而言之，小分子材料的优势在于容易彩色化，采用蒸镀法的全自动生产方式已经成熟，制程控制较容易且稳定，材料的合成与纯化、精制较为容易，存在的问题是目前设备较为昂贵，对水分子的耐受性不佳，蒸镀率低，容易造成材料的浪费。反观高分子材料，不需要高价的真空设备，组件构造只有两层，较为简单，且具有很好的耐热性，缺点是每个颜色的衰减常数不同，必须进行补偿，因而较难向彩色化发展。

目前，在国际上，日本大厂较偏向 OLED，欧洲国家则偏向 PLED，美国厂商则两种技术皆有参与。积极投入有机电激发光技术研发的厂商，在 OLED 方面有 Kodak、UDC (Universal Display Company)、IBM、HP、Motorola 及日本 Pioneer、Idemitsu Kosan、Sanyo、TDK 等大厂；在 PLED 方面则有英国的 CDT (Cambridge Display Technology)、美国的 Uniix、



HP、DuPont、荷兰的 PHILIPS 等，其中动作较积极的大厂已进入初期的量产化阶段。

### 6.2.3 OLED 显示与 TFT-LCD 显示比较

OLED 技术凭借在高对比度、高色彩饱和度及厚度等方面的优势，从问世之日起就被寄希望于成为 TFT-LCD 的终结者。但直到今天，期待中的终结仍旧遥遥无期，相反 TFT-LCD 阵营不断有如 LED 背光、3D 显示等新技术出现，令其霸主地位更加牢固。

TFT-LCD 屏幕由液晶面板和背光源两部分组成。屏幕的亮度来源于背光源，再通过液晶面板中液晶分子的偏转角度调整屏幕的灰度。从某种意义上讲，我们可以将每一个像素内的液晶分子理解为可以独立开合的“百叶窗”，“百叶窗”的开合由位于像素上的 TFT 控制，当我们提供给 TFT 不同的电压信号时，可以实现“百叶窗”从开到关控制不同的透光率。因此，当一个像素点显示“黑色”时，其背面的背光源仍旧是点亮的，只是通过液晶分子的控制，使光无法透过，达到黑色的效果。这样的“黑”并不是完全不发光的纯黑，在测量黑画面的亮度时，还可以测到微弱的亮度。而 OLED 的显示方式则完全不同，OLED 屏幕是一种自发光器件，由非常薄的有机材料涂层和玻璃基板构成，当电荷通过并达到激发条件时，有机材料就会发光。在 OLED 的每一个像素上都有一个对应的电路独立驱动，因此，可以实现单个像素的完全点亮或关闭。当 OLED 屏幕在显示白色画面时，每一个像素都处于激发点亮的状态，整个器件的能耗最高，而当输入电压固定时，如果整个屏幕都显示全白的画面，屏幕的亮度会比局部显示白色时的亮度有所下降。

由此可看出，在亮度和对比度方面，当屏幕需要显示大面积甚至全屏显示纯色画面时，因为 LCD 屏幕使用了独立的背光源，可以使整个画面保持较高的亮度；而 OLED 屏幕因为可以提供更高的对比度，即当屏幕需要显示灰度变化较大或是播放视频时，LCD 则更善于取悦我们的双眼。

在色域测试中，LCD 的表现远逊于 OLED 屏幕。在红、绿、蓝三色的表现上，OLED 屏幕的色域都高于 LCD 屏幕。特别是在绿色的色域方面，OLED 远高于 LCD，即在显示偏绿色彩的画面时，OLED 具有更好的色彩饱和度与表现力。

OLED 和 TFT-LCD 显示器其他参数比较，如表 6-1 所示。



表 6-1 OLED 和 TFT-LCD 显示器的比较

参数	OLED	TFT-LCD
发光方式	自发光	需要背光源
响应时间	几个 $\mu\text{s}$	40 ms
发光效率	15 lm/W	4~8 lm/W
视角	170°	120°
能耗	可低至 1mW	使用背光源, 能耗大
厚度	1~1.5 mm	5 mm
工作温度	-40 °C~85 °C	0 °C~50 °C
环保性能	材料满足绿色环保要求	使用含有汞等有害物质的背光源
抗震性能	全固态, 无真空、液态物质, 能适应震动环境	液晶材料抗震性能差
柔性设计	可采用柔性塑料基板实现柔性显示	不能实现柔性显示
彩色方式	独立材料发光或彩色滤光薄膜发光或色转换或微共振调色	彩色滤光片
制造工艺	简单, 结构优异简化	复杂, 涉及背光源等多种组件
制造成本	大规模量产产后比 LCD 低 40%左右	复杂工艺与多种材料使成本偏高
显示尺寸	具有达到 500 英寸的潜能, 已实现 55 英寸	28 英寸已商业化
质量	手机屏幕质量小于 1 g	手机屏幕质量约为 9 g

OLED 本身就可以发光, 因此在能耗和亮度方面具有压倒性优势, 但依然需要解决成本问题。OLED 成本比 TFT-LCD 高出不止一倍, 使得其主要的應用只能在智能手机和高端笔记本的显示屏上, 但随着技术的成熟和产业配套的齐全, 成品率提高, 蓝光 OLED 等得到解决, OLED 必然会如 LCD 取代 CRT 一样取代 TFT-LCD。

### 6.2.4 OLED 显示与 LED 显示比较

LED 与 OLED 是当今发光与显示领域最热门的技术。就本质来说, 两者都是半导体发光器件, LED 采用了无机半导体材料, 而 OLED 采用的是有机半导体材料, 这就决定了它们在制造工艺和发光技术上的差别, 也决定了其面向的显示领域的巨大不同。但相同的是, 它们在能效、功耗、数字化、模块化等方面都较传统显示 (CRT、TFT-LCD、PDP) 有巨大优势, 在制造工艺与成本等方面都面临问题。

由于都是半导体材料发光, 因此 LED 和 OLED 具有一些相同的特点,



但由于材料不同、构造不同、加工工艺也不同，所以同样存在很多差异，表 6-2 列出了 LED 与 OLED 的一些特点对比。

表 6-2 LED 和 OLED 显示器特点

参数	LED	OLED
寿命	LED 芯片本身寿命在 10 万小时以上，综合系统寿命 5 万小时无异常	通常只有 500 小时，长寿命型红绿 OLED 可以达到 1 万小时，蓝光型 OLED 寿命只有 1000 小时
色彩	发色数 16.7W	一般可用 256 色
能效	可以达到 100 lm/W，单色最高可达 150 lm/W	50 lm/W 左右，实验型可以达到 100 lm/W，但发光效率与寿命成正比
结构	以颗粒像素为单位，结构稳固，像素颗粒尺寸大，厚度可以控制在 1 mm 内	面发光体，可以支撑各种形状，也可弯曲，分辨率比 LED 更高，厚度可以控制在 3 mm 内

从表 6-2 可以看出，LED 和 OLED 用于显示领域具有一些共同的相较于传统显示技术（CRT、LCD、PDP）明显的优势，如能效高、工作电压低、小型化、超薄超亮等，但又有各自的优缺点。

LED 结构稳定，发光器件为单像素封装，通常是在基板上生长多层半导体薄层，切割成数千管芯，再将管芯镶嵌在反射碗上形成单个像素单元。目前的制作工艺制作出来的管芯尺寸皆超过 200  $\mu\text{m}$ （最新实验室产品是 3  $\mu\text{m}$ ），而 RGB 真彩色显示需要 3 颗像素点组合在一起，所以难以制作成高分辨率的屏幕。目前使用的 LED 显示屏幕真实点距多在 10 mm 以上，部分产品可以做到 1~2 mm，但因其结构稳固、模块化、能效高，因此很容易扩展，使得大型屏幕甚至是超大型屏幕（100  $\text{m}^2$  以上）的实现变得容易，因为超大屏幕的观看距离都在几十米甚至上千米。此外，由于 LED 所有发光器件都进行完全的封装，和环境无接触，故使用寿命都比较长，并且在相当长的时间里性能几乎不发生变化；OLED 采用的是夹心结构，由多层金属和分子化合物层叠而成，类似于印刷电路板，因此很容易做成高分辨率甚至是超高分辨率的屏幕，如果使用柔性材料，还可以制成各种形状甚至是可折叠屏幕。但由于无法像 LED 一样在每个发光器件上制作反射杯，所以 OLED 的光损耗比 LED 大，亮度和色彩也比 LED 差。此外，OLED 发光过程中不断的化合反应，使其发光强度随着时间而降低，使用寿命也要短得多。



从材料上来看, LED 对于光色的控制需要改变能带间隙, 对半导体材料工艺的要求比较高, 而 OLED 只需要改变有机分子荧光光谱, 可以通过化学方法修正。从制作工艺复杂程度看, LED 的单晶生长工艺要比 OLED 复杂得多, 特别是影响 LED 全彩显示的蓝色 LED, 有机比无机更易于实现, 而蓝色 OLED 由于寿命问题, 又制约了 OLED 显示技术的发展。另外, OLED 良品率极低, 造成了成本的急剧上升, 而 LED 良品率很高, 从而造成了 OLED 的成本比 LED 高得多, 最终限制了产业化的进行。

综上所述, 无论是 LED 还是 OLED, 目前都还存在适用局限性的问题。在总体性能上, 无机 LED 更有优势, 但在成本和工艺上存在问题, 无法小型化。由于 LED 能效、寿命方面的优点及像素单元机构方面的特点, 使其在超大显示面积屏幕上有着先天的优势, 其模块化(市面上常见的是  $16 \times 16$  和  $32 \times 32$  LED 单元板)设计使大屏显示结构变得非常简单, 目前世界上大型单色、双色、全彩色显示屏基本上都是 LED, 超大显示屏甚至可以做到几十千米的可视距离。LED 的成本随着像素间距下降而呈平方级增长, 间距下降 30%, 像素数量增加 100%; OLED 在能效和光色方面不如 LED, 且寿命短, 但 OLED 成本较低, 最主要的是像素很高, 适合做高清显示屏。

在目前的实际应用中, LED 主要应用在城市道路照明、景观照明等商业照明领域, 白光 OLED 特别适于发展室内照明, 如壁纸照明、柔性照明、透明照明、楼道照明(防踏空)、景观照明等。

### 6.2.5 OLED 显示与 FED 显示比较

场致发射显示器(Field Emission Display, FED)的基本原理和阴极射线管(Cathode Ray Tube, CRT)相同, 都是由阴极发射电子激发荧光粉的主动发光显示, 两者的不同之处在于 FED 是冷阴极发射。

FED 与 OLED 除具有清晰度高、功耗低、响应时间短、视角大(可达  $160^\circ$  以上)、质量小、厚度薄、无 X 射线污染等特点外, 各自还有如下优缺点。

#### 1. FED 的优点

(1) FED 显像原理和 CRT 几乎完全相同(电子束激发荧光粉而发光), 因此它完全有能力达到和超越 CRT 的显示质量。

(2) 由于其阴极发射阵列是硅基材料制备的, 所以它可与驱动电路集成,



以缩小体积、降低成本。

(3) FED 的显示分辨率与阴极阵列的密度相同,可接近 CRT 的显示效果。CRT 虽然体积庞大,但显示效果远比 LCD 等要好,而 FED 在这些方面与 CRT 是相当的。

(4) FED 采用的是冷阴极,使得器件与室温一样,降低了对荧光粉的要求,有利于保持器件的真空度。

## 2. FED 的不足

(1) 阴极制备工艺复杂。无论是 Spindt 型还是 CNT-FED 型,包括发射体阵列、集成工艺、真空封装工艺、支撑技术等工艺都较为复杂,所需成本较高。

(2) FED 的发光效率和亮度均不能达到所要求。

(3) 驱动技术还不成熟。驱动方式根据不同的阴极结构而定,驱动电压较高,二极管型 FED 驱动电压在几百上千伏特,三极管型 FED 也要几十甚至上百伏特。

## 3. OLED 的优点

固态显示器件没有液态、气态物质,因此抗震性能更好,不怕摔打。

(1) 制造工艺相对简单,发光效率高、成本低。

(2) 能够在不同材质的基板上制造,可以做成能弯曲的柔性显示器。

(3) 有源矩阵 OLED 显示器没有像素数、分辨率和尺寸方面的固有限制,像素的失效只会形成屏幕的小暗斑。

(4) 恒定电流驱动电路直接设计在基板上,减少了对高密度、高成本外设驱动器互连的要求。

## 4. OLED 显示存在的问题

(1) 显示屏的寿命低。

(2) 暂时不能实现大尺寸屏幕的量产,因为器件尺寸变大后会出现驱动形式问题、扫描方式下材料的寿命问题、显示屏发光均一化问题等,因此目前只适用于便携类的数码产品。

(3) 存在色彩纯度不够的问题,很难显示出鲜艳、浓郁的色彩,尤其是红色与蓝色。



(4) OLED 的良品率比较低。目前良品率低主要是显示技术的稳定性问题特别是成膜技术还没有彻底得到解决所引起的。

但随着科学技术的进步,无论是 FED 还是 OLED,存在的缺陷和问题都会在今后的科研中逐步得到解决。

## 6.3 OLED 彩色化

显示器全彩色是检验显示器是否在市场上具有竞争力的重要标志。作为具有竞争力的 OLED 显示技术,全彩色化是其发展的最重要目标,直接决定着未来在平板显示器领域的竞争力。由于对显示器性能的要求不断提高和显示器市场竞争更加激烈,近几年来,人们对 OLED 的发光结构和彩色化技术进行了许多方面的研究及产业化的工作。

### 6.3.1 红蓝绿像素并置法

红蓝绿像素并置法技术是将红、蓝、绿三个 OLED 并置于基板上成为三原色像素, Kodak 像素并置法的 OLED 面板制备方式如图 6-1 所示。Kodak 在 1991 年取得此方法的专利优先主张权。此方法是目前发展最成熟的,小分子或高分子皆以此技术为基础,最早量产或试产的一些产品也都是利用此方法,中国台湾厂商也以此技术为发展重心。具体制作方法是在蒸镀红、蓝、绿中一组有机材料时,利用荫罩(Shadow Mask)将另外两个像素遮蔽,然后利用高精度的对位系统移动荫罩或基板,继续下一个颜色像素的蒸镀。在制作高分辨率的面板时,由于像素及间距都变小,相对荫罩开口也变小,因此对位系统的精准度、荫罩开口尺寸的误差和荫罩开口阻塞及污染问题是关键。目前量产机台的对位系统误差为  $\pm 5 \mu\text{m}$ ,另外,荫罩热胀冷缩所导致的形变也会影响对位精准度。目前,日本 OPTNICS 成功开发了热膨胀率只有原来 1/10 的有机 EL 蒸镀荫罩。原来的蒸镀荫罩大多使用镍或不锈钢材料,镍荫罩和不锈钢荫罩的热膨胀率分别为  $12.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$  和  $17.3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$ ,比有机 EL 面板采用的玻璃底板 ( $5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$ ) 大 2~3 倍,而 OPTNICS 新开发的蒸镀荫罩最低可达到  $1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$  左右。传统金属荫罩利用蚀刻或激光切割制作,高分辨率的荫罩尤其昂贵,而且荫罩的使用寿命有限,因此必须降低其制作成本。Synova SA 公司利用 Water Jet Guided Laser 技术,以微细水柱作为波导介质,可以精准(误差为几微米)快速(每小时 25 000~30 000 个



开口)地制作4代大小的金属荫罩,水柱在此也有移除热应力及金属碎屑的作用。

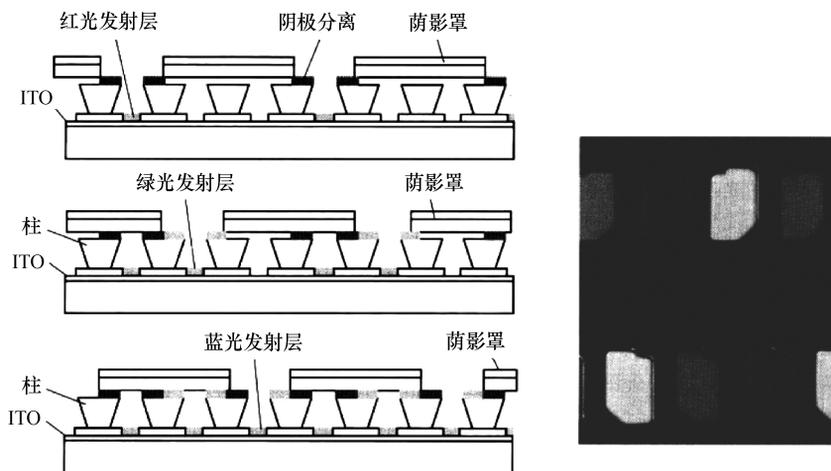


图 6-1 Kodak 像素并置法的 OLED 面板制备方式

针对全彩化方法不容易制造高分辨率面板的问题,友达光电提出像素微小化技术,如图 6-2 所示,也就是每个荫罩开口蒸镀两个以上相同颜色的像素,如此可在不更改荫罩开口大小的情况下提高面板的分辨率。利用此技术,友达光电用分辨率为 135 像素/英寸的荫罩制作出了分辨率为 270 像素/英寸的 3 英寸面板。另外,降低荫罩数目也是减少良率损失和简化制程的一种方法。SAMSUNG SDI 将蓝光像素的荫罩舍去,将蓝光发光层作为红、蓝、绿像素的共通层,其组件结构如图 6-3 所示,只要将再结合区域控制在靠近空穴传送层处,红、绿像素的发光便不会受蓝光发光层的干扰,这样只要两片荫罩即可达到全彩显示的效果。

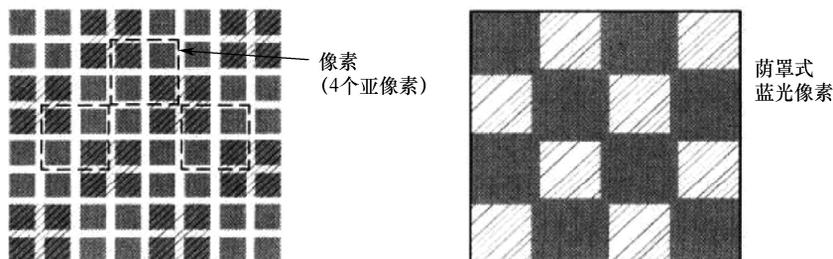


图 6-2 友达光电像素微小化技术与其荫罩开口

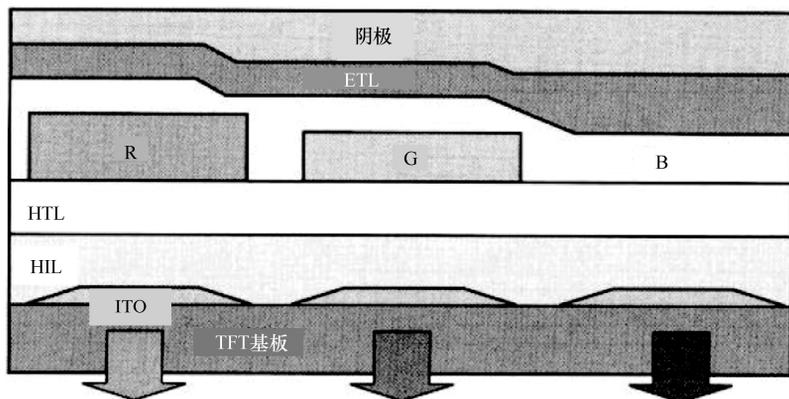


图 6-3 SAMSUNG SDI 蓝光共通层组件的结构

### 6.3.2 色转换法

色转换法是利用荧光染料吸收蓝光 OLED 发出的光后,再转放出红、蓝、绿的三原色光,其好处是可以改善像素并置法中的两个问题:一是因为 R、G、B 三种组件效率不同,所以需要设计不同的驱动电路;二是因 R、G、B 组件寿命的不同所造成的颜色不均,如果以电路补偿,则会增加其难度。目前,发展此技术的厂商以日本出光兴产和富士电机为主。为提高颜色转换效率,出光兴产将光源改成了具有长波长光谱成分的白色光源,颜色转换效率可提高 20%以上。形成颜色转换层的底板是与大日本印刷公司共同开发的,由于能够使用与彩色滤光片相同的生产技术,因此与原有的像素并置法相比,提高了密度,有望实现较高的良品率。由于使用多波段光源,所以需加上一片彩色滤光片 (Color Filter, CF) 来提高像素的色纯度。此技术改进后的 CCM 全彩化面板的结构示意图如图 6-4 所示,除色转换效率外,增加光在多层介质(如 CCM、CF 和基板)的出光率、改善天蓝光 OLED 的稳定度及色转换层劣化等问题也非常重要。当分辨率增加时,各像素的发光会因为是在介质中横向(Lateral)扩散而造成漏光或互相干扰的现象。富士电机在 2006 年 SID 研讨会上发表了改良式的 CCM 技术,如图 6-4 所示,当 CCM 技术应用在上发光组件时,传统 CCM 技术中由于折射率与 IZO 不匹配,发光容易受限于波导效应而无法充分与 CCM 进行色交换,而改良式的 CCM 在 IZO 上利用同样的真空蒸镀技术蒸镀折射率相近的 CCM 层,因此光容易进入 CCM 进行色交换,这使得改良式的 CCM(0.7  $\mu\text{m}$ )所需厚度远小于传统 CCM(13  $\mu\text{m}$ ),采用此技术制作的主动组件寿命可达 25 000 h (@200  $\text{cd}/\text{m}^2$ )。

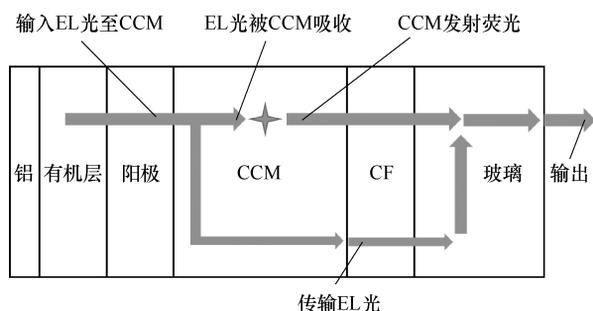


图 6-4 改良 CCM 全彩化面板的结构示意图

### 6.3.3 彩色滤光薄膜法

彩色滤光膜技术是通过彩色滤光片（CF）将白光转换为彩色 OLED 所需要的红绿蓝三基色。白光 OLED 技术和在液晶 LCD 应用上已非常成熟的 CF 技术结合起来，被认为是较容易和较经济性的 OLED 彩色化方法。由于采用单一的白色光源，因此理论上 RGB 三原色的亮度寿命相同，没有色彩失真的现象。制程上由于可利用 LCD 成熟的 CF 技术，不需要掩模对位，极大地简化了蒸镀过程，因而能降低生产成本，并增加画面精细度，回避了 OLED 的 RGB 三色排列发光法生产过程中的种种困难，把重点转移到已经相对成熟的 CF 上，使经济和性能良好的大尺寸高分辨率彩色 OLED 的实现成为可能。但由于 OLED 对于 CF 的要求相比于 LCD 更为严格和苛刻，所以对适用于 OLED 的 CF 提出了更高的要求 and 规格。反之，由于滤光片吸收了大部分的光能，只有约 30% 的光能透过，所以需要高性能的白光材料，否则器件的效率较低，一般适用于小分子的 OLED 显示屏。同时，由于白光通过 CF 的光谱半峰宽一般在 100 nm 以上，使显示屏的色域较窄。

研究表明，将 CF 中的子像素由原来的红绿蓝变为红绿蓝白，可提高显示屏的发光效率与寿命，能耗也降低了近 50%。2012 年，LG 生产的 55 英寸 OLED 电视就是利用彩色滤光片技术实现显示屏彩色化，OLED 元件采用白色发光材料，与 RGBW 4 色彩色滤光片（CF）相组合来显示彩色，在 TFT 阵列上形成 CF 后，利用蒸镀技术形成白色 OLED 元件。其中，白色发光材料为低分子型，采用使 R 和 G 的磷光材料与 B 的荧光材料叠合的“串联构造”。但子像素由三个变为四个，一般会降低显示屏的开口率。在设计像素



结构时适当减少红、蓝子像素的频率可以增加开口率，而且对红绿蓝三基色而言，由于红光和蓝光对发光亮度的贡献相对较少，人眼对绿光更为敏感，因此，不会影响显示屏图像的质量。

彩色滤光薄膜法是以 OLED 取代现有 TFT-LCD 面板中液晶及背光源等结构。结合现有市场量产技术已经成熟的彩色滤光薄膜所带来的成本增加及生产效益降低等因素，使用彩色滤光片法在效率及成本上不具备竞争力，但却可以避免复杂控制的问题，因此适用于主动驱动模式显示面板。未来应用在高分辨率大面积显示面板上时，彩色滤光薄膜法是最有潜力的方法之一，Kodak/Sanyo 曾展示出 15 英寸的全彩面板试制品，其彩色滤光薄膜与 TFT 基板整合，减小了光源与滤光薄膜间的距离，可避免漏光现象。近年来，白光面板搭配四原色彩色滤光薄膜对降低功耗损失也有一定效果，更增加了此方法的竞争力。SAMSUNG 电子于韩国首尔召开的第 5 届国际信息显示会议 (IMID 2005) 上展示了三波段白光搭配 RGBW 彩色滤光薄膜的 40 英寸的 a-Si TFT 面板，同样采用 COA 制程，光利用效率达到了过去 RGB 三色方式的 1.5 倍，在亮度为  $1000 \text{ cd/m}^2$  的情况下寿命可维持 10 000 h。

### 6.3.4 微共振腔调色法

微共振腔效应是指器件内部的光学干扰效应，在无机面反射型激光器和无机二极管中已经被广泛研究，而对于 OLED 器件，无论是顶发光型还是底发光型器件都存在程度不一的共振腔效应。微共振腔效应关键在于在出光处制作一个半透明半反射的半镜，如布拉格镜面多层膜，当光子从发光处发出后，会在反射阴极和半镜间相互干扰，造成建设性和破坏性的干涉，因此，只有特定波长的光会得到增强，有一部分则被削弱。微共振腔效应的最大特征就是特定波长的光在某一方向会得到增强，因此光波的半高宽也会变窄，并且发光强度会与视角有关，其发光特性由微共振腔的光学长度决定，并与每层材料的厚度及折射率相关，因此可以加入光学长度控制层来进行调整。最佳的光学长度控制层的厚度随着 RGB 颜色的不同而不同，因此会增加制程的难度。如果只用一种发光波长的 OLED 组件，想要利用微共振腔效应调整发光颜色成为 RGB 三原色，在量产上几乎是不可能的，而且在显示器的应用上发光强度和颜色随视角的改变是必须控制的。

底发光器件的阴极具有高反射率，阳极则有高透射率，当光子从发射层向四面八方发出后，大部分的光直接传出透明电极，一部分则是经由高反射



率的电极全反射，如图 6-5 (a) 所示，此时的干涉现象属于广角干涉。而在顶发射型器件中，阴极往往都是半透明的金属电极，因此光在此电极的反射增加，造成多光束干涉，如图 6-5 (b) 所示，因而微共振腔效应也就更明显。

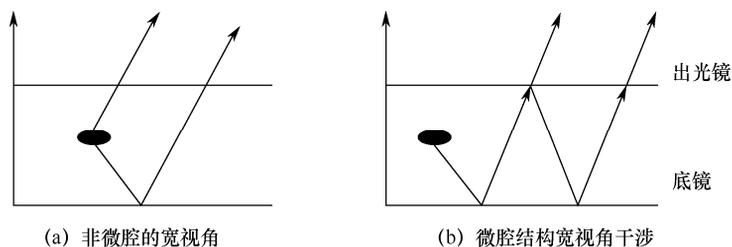


图 6-5 器件中光的干涉

在 2004 年的 SID 年会上，SONY 公司利用多波长的白光，由微共振腔效应制作出了全彩主动式上发光面板，共振腔结构如图 6-6 所示。具体方法为在反射阳极上依照不同的颜色需求制作出不同厚度的 ITO，通过调整光学长度，将原本多波长的白光变成 RGB 三原色，最后再由上述彩色滤光薄膜法得到饱和的三原色，彩色滤光薄膜可以稍微改善视角问题并降低反射、增强对比。如图 6-7 所示为 SONY 公司利用微共振腔调色法制作的 AMOLED 显示屏，可以发现其色彩非常饱和。在 2007 International CES 展会上，SONY 公司进一步利用此技术将颜色再现范围提高到了 100% 以上，对比度达到 1 000 000 : 1，这也显示了 SONY 公司在此技术上的领先地位。

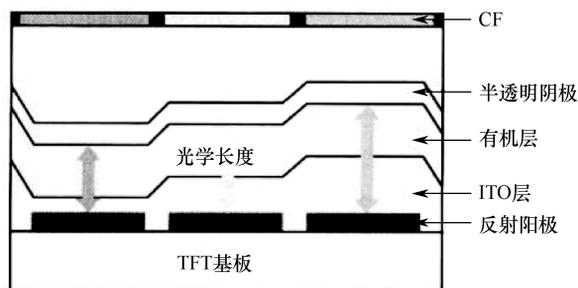


图 6-6 SONY 公司全彩主动式上发光面板共振腔结构示意图



图 6-7 SONY 公司利用微共振腔调色法制作的 AMOLED 显示屏

作为目前 OLED 面板的两家最大的供应商，SAMSUNG SMD 使用 LTPS（低温多晶硅）作为背板，并采用 SMS（小光罩扫描）的方式进行有机发光材料与色彩的蒸镀；而 LG Display 则采取 Oxide TFT（金属氧化物半导体）的方式做 AMOLED 的背板，再加上白光的 OLED（White OLED）搭配彩色滤光片的方式。这两种技术各有优缺点。SAMSUNG SMD 采用的技术主要专注于高性能与高画质，而 LG Display 的技术则是着重在量产性与低成本。当然，SAMSUNG SMD 和 LG Display 的生产策略可以随时进行调整，即 SAMSUNG SMD 未来也可能采用白光 OLED 配备彩色滤光片的方式，LG Display 也同样能够使用前者目前的技术，这与市场的发展有关，同时也取决于消费者的接受程度。但无论怎样，以往各个行业的事实已经表明：技术先进不代表这款产品一定能够有很高的市场占有率，市场及消费者的接受程度及产业链的成熟才是关键。不过，在 OLED 产业技术研发与布局方面，韩系厂商已经走在了前列并已经占据了非常明显的优势。

## 6.4 OLED 照明

如今，在市面上充斥着各种各样的白光照明灯具，如荧光灯、卤素灯、节能灯、高压钠灯等。近年来，具有节能、环保、寿命长等特性的固态照明（Solid-State Lighting）深入人心，其中低驱动电压、低成本的发光二极管（LED）产品也在市场中占据着重要的地位。同样，有机发光二极管作为固态照明的另一个技术，也逐渐崭露头角。由于 OLED 有能够自发光、可实现大面积照明、可柔性等特点，所以能够在不同场合满足人们对照明各种各样的需求。目前，世界各地的研究机构都在努力开发更高效的白光 OLED 照明产品，以进一步降低成本，推动 OLED 照明的市场化进程。



### 6.4.1 OLED 照明技术

1879年,爱迪生发明了世界上第一盏白炽灯,改变了人类通过火来照明的历史,革新了人类的照明方式。只需把开关合上,电流流过灯具,就能点亮整个房间。这种由电能转换为光能的方式,经由百年的进化,变得多种多样,照明产品层出不穷,应用于生活的方方面面。

照明光源的主要发展历程分为:1809年,英国科学家发明碳弧灯;1879年,爱迪生发明具有使用价值的碳丝白炽灯;1901年,通用公司制造出第一个实用的荧光灯;1961年,第一支金属卤化物灯问世;1994年,日本科学家发表第一块白光OLED;1998年,首次实现白光LED。白炽灯、金卤灯、高压钠灯和节能灯等传统光源,其发光原理限制了光效的提高。在白炽灯中,有90%以上的能量因转化为热能而被损耗,也是其最大缺点。高压钠灯、金卤灯的发光效率可以达到 $100\text{ lm/W}$ ,但由于热导、紫外和红外等损失,很难有较大提高,并且存在启动慢、频闪强、耗电大等问题,给用户带来很多麻烦。相对来说,荧光灯则具有较高的效率,但产生的有毒物质会对环境造成严重影响,不符合世界节能减排、绿色环保的号召。从降低能源消耗角度来说,必须要抛弃这些低效的照明工具,因此,未来将走向固态式照明光源的时代,即LED和OLED。固态式照明是半导体技术在引发微电子技术革命之后,又引发的新一轮产业革命——照明革命,其标志就是用固态式照明光源逐步替代传统的白炽灯和荧光灯。

随着科学技术的飞速发展,人们在日常生活中越来越依赖机械设备,为此每年都要消耗大量的电能,而在所有主要的消耗中,照明领域(包括室内照明、装饰工程)占据了相当大的比重。从美国宇航局提供的卫星照片来看,越是人类密集的地方,越是发达城市,对照明的需求量越大。据统计,2010年,在整个世界中,有近20%的电能被照明所消耗。而作为发达国家代表的美国,在照明领域所消耗的能量占总电能的百分比高达22%,如图6-8所示给出了美国人在生活生产中的电力消耗。在我国,照明所消耗电能占据总消耗电能的14%左右,2010年我国照明用电量约为6000亿度,照明排放5.98亿吨 $\text{CO}_2$ 。大量排放到大气中的 $\text{CO}_2$ 产生了温室效应,使得全球气候变暖,对世界环境和人类生活又造成了严重的影响。因此,开发一种低功耗、长寿命、绿色环保的新型照明设备已经成为人们的迫切需求。

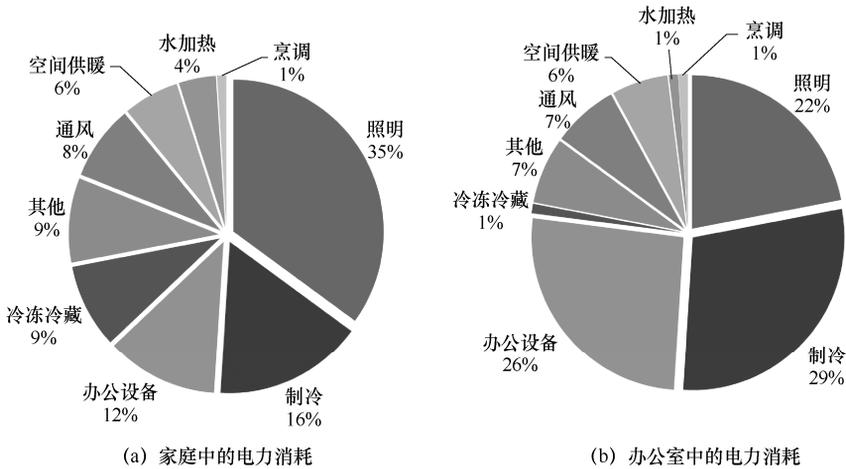


图 6-8 美国人生活生产中的电力消耗

在目前低碳、环保的全球技术创新和发展主旋律的驱动下，以 OLED 照明为代表的新一代照明产品逐渐在市场上崭露头角，其内在特征决定了它是最理想的取代传统光源的绿色照明光源。OLED 光源是平面光源，具备轻薄、柔软、可弯曲、透明的优异特性。OLED 照明无须外加灯罩、散热等装置，而且能效高、温度范围广、抗震能力强。在全球倡导低碳的大环境下，OLED 节能环保的特性使其具有得天独厚的优势。OLED 是一种令人神往的照明技术，不但能够创造巨大的商业价值，还有望改善人类的家居环境。OLED 照明的应用领域包括：①公共交通照明、居住和商业建筑的平面照明，也可用于博物馆或艺术展览；②OLED 壁纸可制作成大型广告牌和标志板，面积可达 200 平方英尺；③办公室的墙壁或隔墙，可兼作平板灯和计算机显示屏；④大面积液晶电视和显示器的光源；⑤在医学上用作高亮度、长寿命、大面板的无影灯。

传统的照明光源中，虽然白炽灯的光质最接近自然光，但不环保是其最大的缺点，使用白炽灯时几乎 95% 的电能都耗费在了加热上，只有 5% 的电能真正转换成我们能见的光，且发光效率低、亮度低、能耗大、颜色单一，寿命与灯丝的温度有关（一般在 1000 h 左右）；荧光灯最大的优点是节能，能源利用率高，但缺点是显色指数不如白炽灯，在生产过程中和报废后对环境会造成污染，并且有闪烁现象，对人的视力有一定的影响；LED 照明光源的寿命长、亮度高，但它是点光源，较为刺眼，需要经过封装、加装灯罩、配备散热装置才能使用，这不仅降低了发光效率，还提高了生产成本。与它



们相比，OLED照明具有全新的独特优势：面光源，发光面积大、有利于散热，从而减少能耗和降低成本；健康光源，节能环保，减少CO<sub>2</sub>排放；体轻质薄，不需要昂贵的封装；可以柔性弯曲、不易破碎，可被制作成任意形状，可以带来视觉上的全新照明体验（如柔性面板照明设备和透明照明墙等）。表6-3给出了各类光源产品的性能比较。

表6-3 各类照明用光源的性能比较

类别	白炽灯	荧光灯	无极灯	高压汞灯	高压钠灯	金卤灯	LED	OLED
光效 (lm/W)	15	25~70	65~80	30~50	90~110	85	80~120	50~130
有效光效 (plm/W)	19	40~112	113~130	26~43	51~63	126	70~100	—
显色指数 (Ra)	>95	75~85	>80	30~40	<30	65	80	>90
频闪	不明显	不明显	无	明显	明显	明显	无	无
眩光	低	无	无	低	高	高	无	无
表面温度 (℃)	100~300	50~80	80~120	180~250	400~800	400~800	40~70	—
平均寿命 (小时)	500~1000	5000~10000	60000	3500~6000	8000~14000	10000	60000	>50000

## 6.4.2 照明特性描述

为了解满足什么样条件的光源是我们在特定条件下所需要的光源，就必须采用一些标准的单位来描述一个光源的特性，作为人们日后选用光源的参考依据。光度学（Photometry）考虑了光对人眼的刺激值，不只是把光当成物理学意义的电磁波解释。根据光度学的定义，光通量（Luminous Flux）表示能够被人的视觉系统所感受到的那部分光的辐射功率，其单位是流明（lm）。光通量这个术语，把人眼看不见的红外线和紫外线排除在外，而且在数量上也并不等于看得见的那部分光的辐射功率值，所以国际上用最新的概念标准眼来评价光的辐射通量公式为：

$$\Phi = K_m \int_{\lambda} \Phi_{e,\lambda} \cdot V(\lambda) d\lambda \quad (6-1)$$

式中， $V(\lambda)$ 是标准的明视觉函数，人眼的视觉效果就是利用这个函数引入到光通量的概念中的； $\Phi_{e,\lambda}$ 是单位波长间隔内光的实际功率； $K_m$ 是一个转



换常数，其值为 683 lm/W。

当我们试图呈现面光源时会以出光度 (Luminous Emittance)  $M$  表示，其单位是流明每平方米 ( $\text{lm}/\text{m}^2$ )，数字越大越明亮。一个光源 (如一个灯泡) 在发光的时候，可以向四面八方放出光芒，但它在各个方向上所发出的光通量可能是不一样的，于是定义了发光强度来描述在某一特定方向上发出光通量的能力，单位是坎德拉 (cd)：在单位立体角下，通过 1 lm 的光通量时，我们称其发光强度为 1 坎德拉。所以坎德拉是表示光源的发光强度，适用于照明时测量的单位。发光强度只描述了光源在某一方向上的发光能力，并未涉及光源的面积，而对 OLED 这种面光源来说，采用单位面积上的发光强度更能比较它们的优劣，这就用到了亮度 (Luminance) 的概念，表示单位发光面积的光强度，其单位为坎德拉每平方米 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )。辉度也代表着光源的亮度，与光源的面积有关：如果在相同的辉度下，面积越大者，其坎德拉数值就要越高，代表  $M$  较强。可以说辉度与发光面积成反比，与光源的光强度成正比。当物体被照射到，我们说这个物体被照明了，照明度的大小可以用照度 (Illumination) 来表示，单位是勒克斯 (lx)，即当 1 lm 的光通量均匀地照射在  $1 \text{ m}^2$  的面积上时，这个面上的照度就等于 1 lx，即  $1 \text{ lx} = 1 \text{ lm}/\text{m}^2$ 。由于 OLED 是由电流驱动发光的，所以定义电流效率 (Current Efficiency) 单位是  $\text{cd}/\text{A}$ ，即每一安培可以产生的光强度。发光功率效率 (Power Efficiency) 也称流明效率，它是发光体发出的光通量与输入功率之比，单位是  $\text{lm}/\text{W}$ 。例如，如果一个光源的功率为 100 W，发光功率效率为 10  $\text{lm}/\text{W}$ ，这个光源的光通量就是 1000 lm，其发光强度是  $1000/(4\pi) = 79.6 \text{ cd}$ ，当我们距离这个光源 30 cm 时，其照度为  $79.6/(0.3)^2 = 884.4 \text{ lx}$ 。由此可知，并不能单一用光度学单位来判断照明灯具的好坏，还必须通过其他参数进行比较，表 6-4 给出了辐射学与光度学的常用单位。

表 6-4 辐射学与光度学的常用单位

辐射学 (Radiometry)		光度学 (Photometry)	
名称	单位	名称	单位
辐射能通量 Radiant Flux	W	光通量 Luminous Flux	lm
辐射照度 Irradiance	$\text{W}/\text{m}^2$	照度 Illuminance	lx 或 $\text{lm}/\text{m}^2$
辐射强度 Radiant Intensity	$\text{W}/\text{sr}$	发光强度 Luminous Intensity	cd 或 $\text{lm}/\text{sr}$



续表

辐射学 (Radiometry)		光度学 (Photometry)	
名称	单位	名称	单位
辐射度 Radiance	$W/(sr \cdot m^2)$	光亮度 Luminance	$cd/m^2$ 或 $lm/(sr \cdot m^2)$
辐射效率 Radiant Efficiency	$W/(sr \cdot A)$	电流效率 Current Efficiency	$cd/A$
功率效率 Power Efficiency	$W/W$	功率效率 Power Efficiency	$lm/W$

除光度学之外,在物理学概念里,微观的电子和空穴结合后发光,电子和空穴可以量子化。而光也可以看成单一光子,期间向外发射的光子数与注入的电子空穴对数量之比称为量子效率,量子效率又分为内量子效率 (Internal Quantum Efficiency) 和外量子效率 (External Quantum Efficiency),差别在于外量子效率还与出光效率有关 [如式 (6-2)]。内量子效率是指器件中产生的所有光子的总数 (包括产生后被器件本身所吸收及被器件表面所反射出来的光子) 与注入的电子空穴对数量之比,外量子效率是指在某一方向上发射出来的光子数与注入的电子空穴对数量之比;内量子效率反映的是载流子在器件内部形成激子,并复合发光的效率,阐述的是器件内部的物理机制,而外量子效率反映了器件对外的发光效率。

$$\text{外量子效率} = \text{内量子效率} \times \text{出光效率} \quad (6-2)$$

由于人眼不仅仅能感觉出光的明亮程度,还有光的颜色和饱和度,所以国际照明委员会 (International Commission on illumination, CIE) 组织在 1931 年制订了 CIE 1931 色度图 (见图 2-5),规范了颜色视觉研究。这个系统是色度学的实际应用工具,几乎关于颜色的一切测量、标准及其他方面的延伸都以此为出发点。标准白光的坐标点为 (0.33, 0.33),但实际上白光不止一个点,而是在一定范围内都被认定为白光。

另一种对照明光色的判断方法是色温 (Color Temperature),是表示光源光色的尺度,单位为开尔文 (K)。色温是按绝对黑体来定义的,光源的辐射在可见区和绝对黑体的辐射完全相同时,此时黑体的温度就称此光源的色温。低色温光源的特征是能量分布中红辐射相对多些,通常称为“暖光”;色温提高后,能量分布中,蓝辐射的比例增加,通常称为“冷光”。一些常用光源的色温为:标准烛光为 1930 K,钨丝灯为 2760~2900 K,荧光灯为



## OLED 显示技术

3000 K, 闪光灯为 3800 K, 中午阳光为 5600 K, 电子闪光灯为 6000 K, 蓝天为 12 000~18 000 K(见图 6-9)。光源色温不同, 光色也不同: 色温在 3300 K 以下, 光色偏红给人以温暖的感觉; 色温在 3000~6000 K, 人在此色调下无特别明显的视觉心理效果, 有爽快的感觉, 故称为中性色温; 色温超过 6000 K, 光色偏蓝, 给人以清冷的感觉。所以, 人对色温是很敏感的, 也因为如此, 在不同场合需要不同色温的照明光源来搭配。色温与亮度之间也有一定的关系: 高色温光源照射下, 如亮度不高则给人一种阴郁的气氛; 低色温光源照射下, 亮度过高会给人一种闷热的感觉。不同色温的光源也可以使不同光色产生对比, 光色会出现层次效果: 采用低色温光源照射, 能使红色更鲜艳; 采用中色温光源照射, 能使蓝色更具清凉感; 使用高色温光源照射, 使物体有冷的感觉。

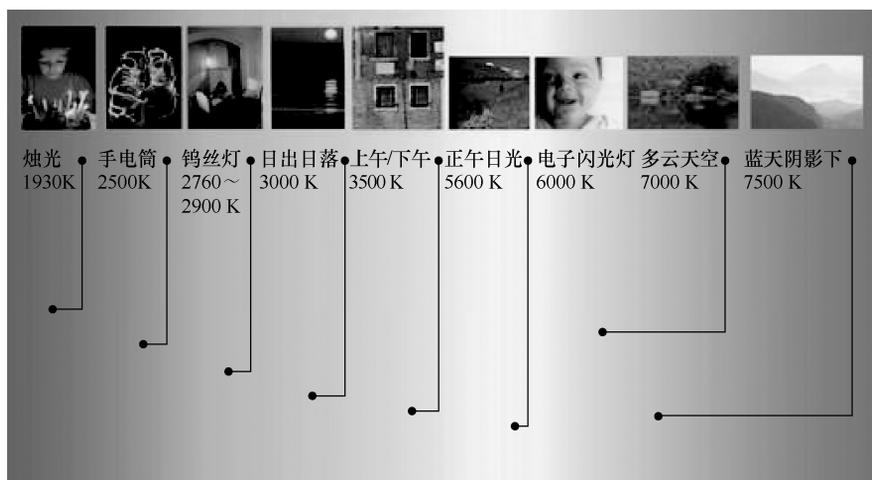


图 6-9 一些常用光源的色温

光源对物体颜色呈现的程度称为显色性 (Color Rendering), 即颜色的逼真程度。显色性高的光源对颜色的再现较好, 看到的颜色也就较接近自然原色; 显色性低的光源对颜色的再现较差, 看到的颜色偏差也较大。根据显色性的定义, 只要光源的光谱含量及相应波长的强度完全符合阳光的光谱分布, 就是完全显色。实际上, 人造光源都很难达到这样的状况。人造光源或多或少都会缺少某些波长的光, 而且, 其含有的波长中, 各波长的强度比例也不完全符合阳光的波谱。在评定显色性时, 有 15 个比较色样, 这 15 个色



样，每一个都有相应的波谱强度分布，这 15 个色样是从日光的光谱分布中选择的。光源的显色性不是靠人眼去观察对比的，而是由仪器分析出光源的波谱分布，然后根据每个色样波谱分布抽取光源中的波谱来对比，看它们的符合程度。15 种色样的比较结果的平均值就是显色指数（Color Rendering Index, CRI）。但在一般仪器测试报告中，给出的显色指数其实是“平均显色指数”（Ra），它只是 8 种典型显色指数的平均值，没有包括另外 7 个特殊显色指数。如此一来，我们可以看到，Ra 包含的信息是很不完整的。利用它来评价光源的显色性，Ra 高，实际显色方面也可能出现问题；而 Ra 低，实际显色方面一定会出现问题。用 15 个色块的显色指数平均得到的平均显色指数 CRI 才更好。但实际上，颜色是有无数种的，仅仅用 15 个特殊的颜色，也不能准确反映某光源与日光的真实差异。通常认为白炽灯的显色指数为 100，这只是说 Ra 是 100。实际上，白炽灯的光谱分布和日光光谱的分布差异还是很大的，在白炽灯下看偏蓝色的物体时，颜色会有失真。

当显色指数低于 80 时，就不适合用于一般照明场合。但选择合适的灯具，则需要根据自己的要求，以达到特定场合的照明目的。

### 6.4.3 白光 OLED 的实现

根据混色法理论，白色电致发光一般可以由不同波段的发光混合而成，例如，互补色（Complementary Color）混合可以得到双波段型白光，红色、绿色和蓝色组成的三原色（Three Primary Color）混合可以得到三波段型白光。而对器件结构来说，可以有多种变化来获得这些白光，大致可以分为具有单层发光层和具有多层发光层的白光 OLED。如图 6-10 所示为白光 OLED 器件结构示意图。所谓单层发光层白光 OLED，就是指将多种染料分子掺杂入一个发光层，利用不完全的能量传递原理，使不同染料分子都能发出光，从而混合形成白光，有时也称为多掺杂发光层。此外，利用激基缔合物或激基复合物发光也属于单层发光层结构这一类。而多层发光层结构，是把不同颜色的发光染料分子分别掺入不同的发光层中，通过各发光层之间的能级排列、载流子迁移率等因素，来调控空穴与电子形成激子的区域，各发光层分别发光混合而成白光。另外，利用色转换法来实现白光也是一种常用的方式。

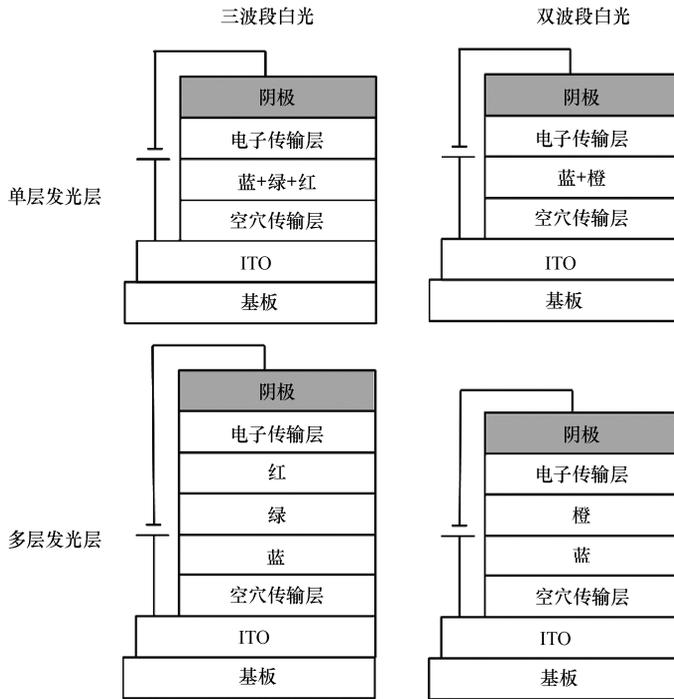


图 6-10 白光 OLED 器件结构示意图

### 1. 单层发光层

在荧光发光系统中，为实现白光发射，通常是将橙红光的客体分子少量地 ( $< 5\%$ ) 掺杂在高效率的蓝光发光体中，利用从蓝光发光体到橙红光发光分子的不完全能量传递，从而实现蓝光发光体和橙红光发光客体的同时发光，混合而得白光。但这种方法的难点在于，橙红光发光客体的掺杂比例很小，需要得到精确的调控，而这一点在量产过程中是较难控制的，并且橙红光客体比例的细微变化会引起器件性能的大幅度偏差，造成器件性能的重复性低。Kodak 公司最早利用不完全能量传递的原理使 OLED 呈现不同的颜色，他们用少量的 DCJTb (0.1%) 红光色素掺杂到蓝光发光体 ADN:2% Perylene，使原本蓝光的发光颜色中因加入一部分红光发射而呈现白光。CIE 色坐标可以从 ADN 本征发光的 (0.16, 0.16) 调整到白光区域的 (0.34, 0.35)，而效率也从 2.27 cd/A 增加到 4.01 cd/A。

在磷光发光体系中，由于磷光发光分子存在很强的三线态激子猝灭效应，一般是将发光染料掺杂到一个禁带宽度较大的主体材料中，利用主体材



料向磷光发光分子的能量传递实现发光。于军胜等将蓝绿色磷光发光分子 FIrpic 与橙黄光磷光发光分子 (fbi)<sub>2</sub>Ir(acac) 共混到宽禁带主体材料 mCP 中，通过调控两种发光分子的掺杂比例实现最优化的白光发射。通过分析发现，FIrpic 的主要发光机制为主客体能量传递，而 (fbi)<sub>2</sub>Ir(acac) 扮演了空穴俘获并协同电子传输的角色，这是器件高效率的重要原因。基于此发光原理，该器件在电流密度为 0.015 mA/cm<sup>2</sup> 时，达到了最高的外量子效率 η<sub>ext</sub> 为 19.3%，最大功率效率为 42.5 lm/W，如图 6-11 所示。

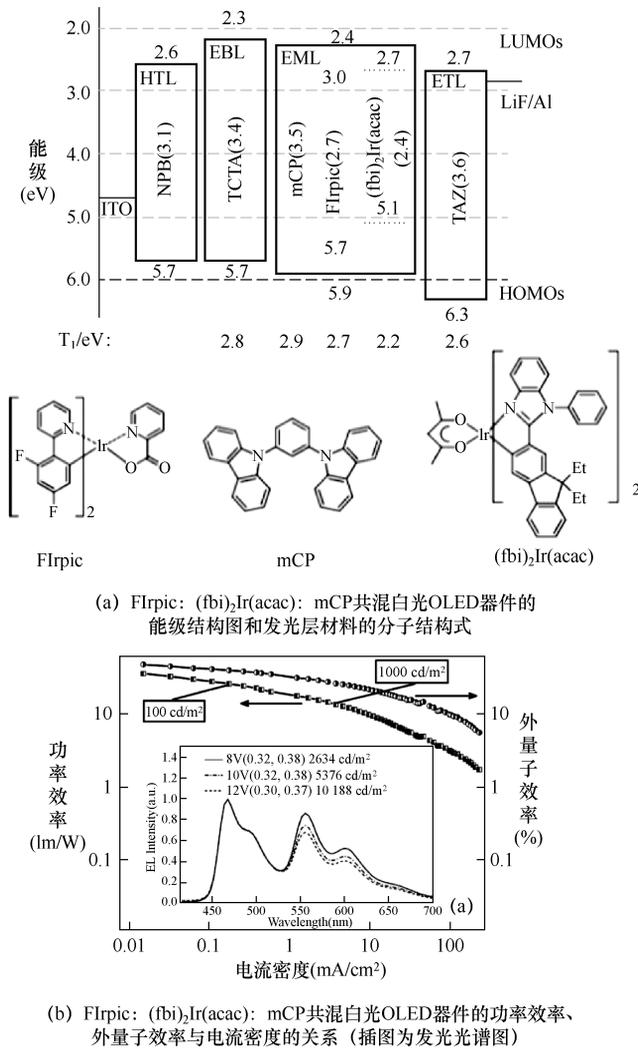
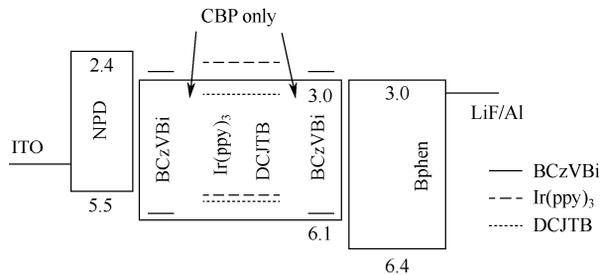


图 6-11 FIrpic: (fbi)<sub>2</sub>Ir(acac): mCP 共混白光 OLED 器件结构与光谱图

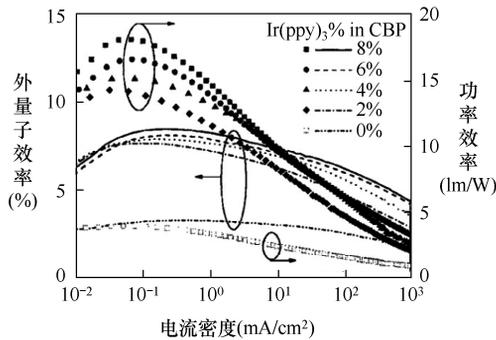


除此之外，采用荧光与磷光的混合（Hybrid）体系也可以获得白光。最简单的方式是，用蓝色荧光发光分子作为主体，将橙红色磷光发光分子以很少的质量分数混入主体中，同样利用能量不完全传递，实现主体和客体同时发光，混合而得白光。但这种方式要求蓝色荧光发光分子具有较高的三线态能级，从而避免磷光分子的三线态能量反向传递造成能量损失，而合成具有高三线态能级、高效发光的蓝色荧光发光分子，仍具有一定的难度。

2006年，由荧光与磷光组成的 Hybrid 体系与磷光敏化剂的结合由 Kanno 等提出。这个体系主要希望通过加入荧光红色发光分子 DCJT B 以提高白光 OLED 的显色性，并且荧光红色发光分子的寿命也比磷光分子的长。DCJT B 添加的白光 OLED 器件的结构和效率如图 6-12 所示。此器件最大优点在于，通过调整绿光红光两种客体材料的比例，从而控制了绿光铱配合物向红色荧光分子的能量传递，使效率和光色取得一定的平衡。该器件在亮度为  $800 \text{ cd/m}^2$  时获得了 13.1% 的外量子效率，功率效率为  $20.2 \text{ lm/W}$ ，CIE 坐标为 (0.38, 0.40)，显色指数达 79。



(a) DCJT B添加的白光OLED器件的结构图



(b) DCJT B添加的白光OLED器件的功率效率、外量子效率与电流密度的关系

图 6-12 DCJT B 添加的白光 OLED 器件结构和性能



除以上方法外,还可以利用聚合物发白光,这种方式主要是通过溶液法制备为主,可用旋涂、喷墨、印刷、卷对卷等方式实现,在照明领域由于成本低的特点而得到广泛的应用。该方法的发光层聚合物材料主要是通过将不同颜色的发光色团通过化学交联的方法连接到聚合物骨架上,但由于效率低、稳定性差等缺点,基于该方法的白光 OLED 一直没有明显的进展。

总的来说,由于低掺杂比例在共同蒸镀工艺中不易控制,可能造成白光的均匀度、重复性受到影响,因此,人们通常利用预先混合发光层各组分的方法,先将不同材料按一定比例混合好然后再一起蒸镀。Yang 等人利用预先混合的方法,将 NPB 熔化后与 DPVBi、C545T、Rubrene 和 DCJTb 以质量比 100 : 4.12 : 0.282 : 0.533 : 0.415 混合,亮度从  $1 \sim 10\,000 \text{ cd/m}^2$  变化时,获得了很高的色稳定性,色坐标仅从 (0.31, 0.36) 变为 (0.29, 0.33)。然而,由于不同材料的蒸发温度不同,在连续式生产时会遇到预混和组成改变的问题,该问题可以通过使用溶液法解决,即将主体材料、客体发光分子按照一定比例混合后,通过旋涂、喷涂、喷墨打印等方式成膜。

## 2. 多层发光层

多层发光层的白光 OLED 器件是将不同发光颜色的掺杂物分别掺入不同的发光层中,利用各个层分别发出不同颜色的光混合而成,达到多个波段混合的白光。为达到特定的白光发射,需要各个发光层中发出的单色光比例合适,这不仅需要调整各个发光层的厚度或掺杂比例,还需要合理搭配如空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、空穴阻挡层、电子传输层等材料,以获得匹配的能级结构、载流子分布、激子的复合区域等。所以,以此结构制备的白光 OLED,通常是通过小分子蒸镀工艺制备的,所沉积各层的膜厚需要得到精确的控制,这是通过溶液法制备白光 OLED 难以做到的。如图 6-13 所示的器件 1 是利用三重态激子扩散在数个分离的磷光发光层来达到具有高功率效率和高外部量子效率的 WOLEDs。三重态具有高出单重态激子 10 的数次方的生命期,因此,它们可扩散较长的距离,因此发光层厚度可大于 10 nm。而为达到所需求的光色,掺杂多层发光层 (Multiple Emissive Layers) 各层的厚度必须精准调整,使在空穴传输层和发光层界面形成的激子在各发光层内有适当的比例。器件 2 则是在蓝光和红光发光层之间加入空穴/激子阻隔层来调整蓝光和红光的激子比例。

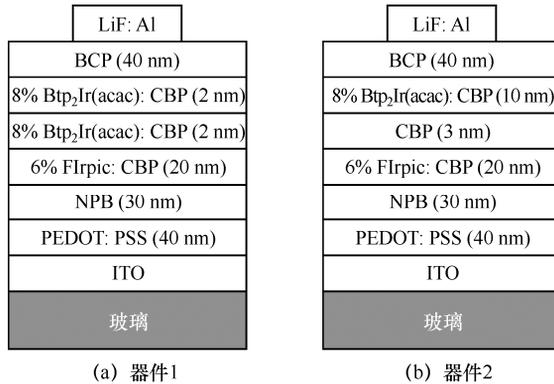


图 6-13 多层发光层白光 OLED 器件结构

在荧光白光 OLED 的报道中,早期是由美国 Kodak 公司利用双发光层的器件结构,将黄光的荧光掺杂物(如 Rubrene 的衍生物)掺到空穴传输层 NPB 中,然后再蒸镀高效率的蓝光发光层,发光颜色同样是由发光层的厚度和掺杂浓度决定的,此结构的效率则依照其颜色而定。如图 6-14 所示是 Kodak 公司研制的白光 OLED。Kodak 公司利用白光 OLED 搭配滤光装置,制成了 14.7 英寸的显示器,体现了白光 OLED 在显示器方面的应用。

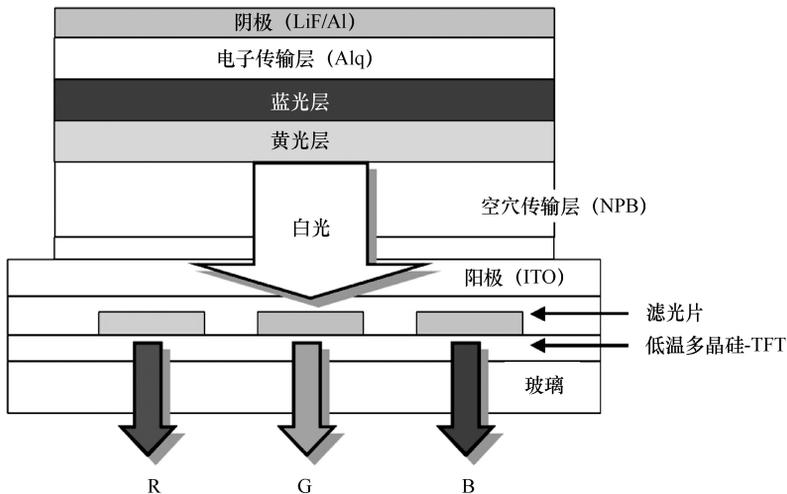


图 6-14 Kodak 公司的白光 OLED 及显示屏

多层发光层结构的白光 OLED 的最大问题在于需要较高的工作电压,这是因为器件的发光层是由较多的层数组成的。一个磷光白光 OLED 由发光层



到电子传输区域的平均场强值大于  $10^6$  V/cm，所以发光层加电子传输层的总厚度必须很薄（低于 10 nm）。除降低器件的总厚度外，最常见的方法是采用 P-I-N 结构。所谓 P-I-N 结构，就是通过对空穴传输层和电子传输层做适当的掺杂，可以得到类似无机半导体 P 型或 N 型材料。掺杂之后的传输层比掺杂之前具有更高的电导率，并且可以降低载流子从电极到有机材料的注入势垒，具体效果如图 6-15 所示。Leo 等首先提出了 OLED 的 P-I-N 结构，将 2,3,5,6-tetra-fluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane ( F<sub>4</sub>-TCNQ ) 掺杂到 m-MTDATA 中形成 P 掺杂的空穴传输层，将金属锂 (Li) 掺杂到 Bphen 中形成 N 掺杂的电子传输层，获得了低的驱动电压。Duan 等在 2008 年报道了一种基于 P-I-N 结构的白光 OLED，该结构用 Spiro-DPVBi 单层作为蓝光发光层，掺杂有 Rubrene 的空穴传输层作为橙黄光发光层，在  $1000$  cd/m<sup>2</sup> 的亮度下，这个双波段的荧光白光 OLED 的工作电压只有 2.9 V，在  $10\ 000$  cd/m<sup>2</sup> 的亮度下，工作电压为 4.7 V 且功率效率高达 8.7 lm/W。但是，利用 P-I-N 结构制备的器件，都面临着工艺复杂且寿命短的瓶颈。

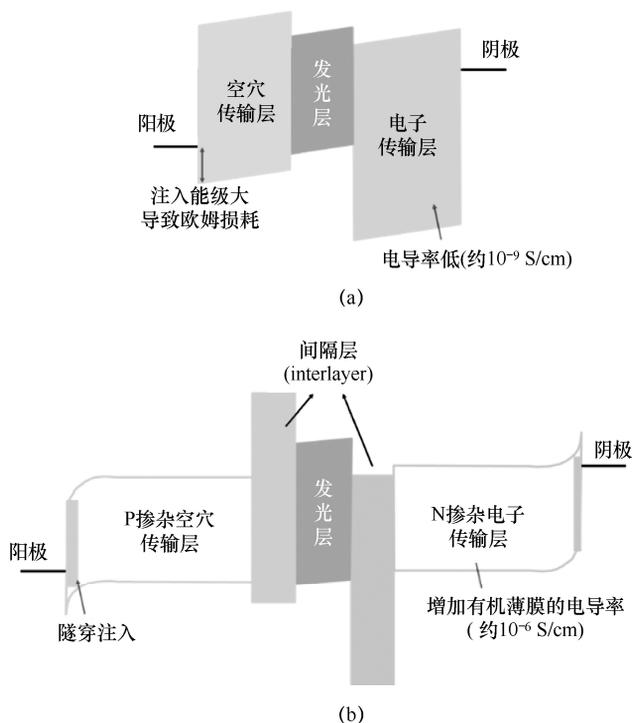
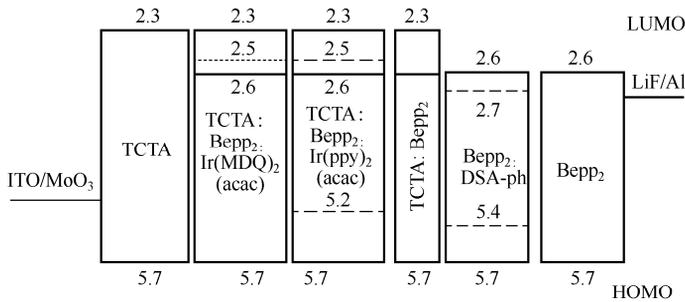


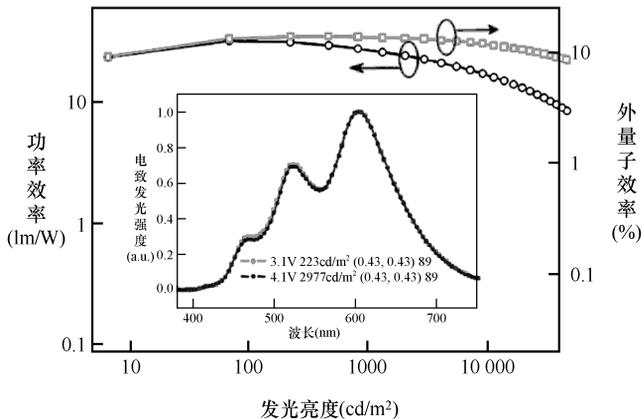
图 6-15 P-I-N 结构的 OLED 示意图



另外，提高载流子在器件中的传输有利于提高多发光层白光 OLED 的 EL 性能。2012 年，Zhao 等报道了结构如下的白光 OLED：ITO/MoO<sub>3</sub> (8 nm) / TCTA (60 nm) / TCTA: Bepp<sub>2</sub>: Ir(MDQ)<sub>2</sub>(acac) (6%, 5 nm) / TCTA: Bepp<sub>2</sub>: Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac) (6%, 5 nm) / TCTA: Bepp<sub>2</sub> (3 nm) / Bepp<sub>2</sub>: DSA-ph (2.5%, 5 nm) / Bepp<sub>2</sub> (30 nm) / LiF (1 nm) / Al，如图 6-16 (a) 所示。其中，空穴传输层和电子传输层分别采用 TCTA 和 Bepp<sub>2</sub>，而红光和绿光磷光发光层的主体材料都是通过 TCTA 与 Bepp<sub>2</sub> 的混合，使得发光层既能够传输空穴，也能够传输电子，器件在 100 cd/m<sup>2</sup> 的亮度下获得了 30.2 cd/A 的电流效率、32.0 lm/W 的功率效率和 13.4% 的外量子效率，如图 6-16 (b) 所示。同时，器件还具有较低的效率滚降 (Roll-Off) 现象，而这个现象在磷光 OLED 中是非常普遍且严重的。这个器件具有高的 CIE 坐标稳定性和高的显色指数 (89)。



(a) 多发光层的白光 OLED 器件的结构图

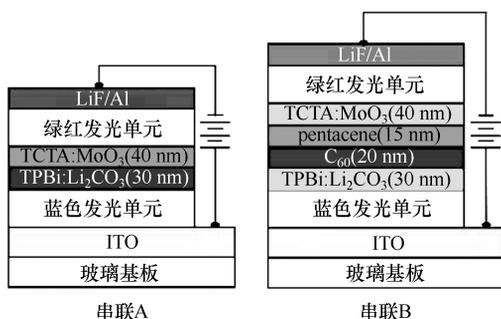


(b) 多发光层的白光 OLED 器件的功率效率、外量子效率与亮度的关系

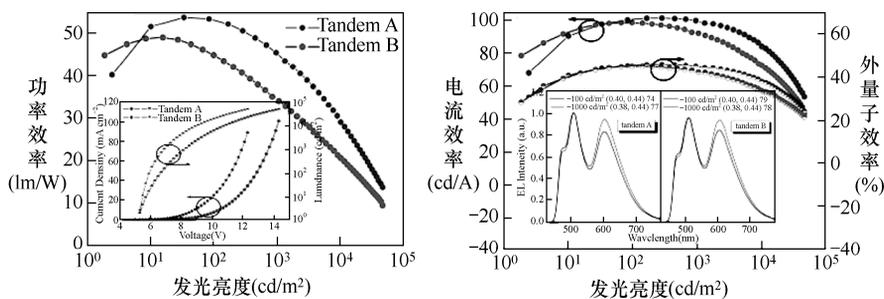
图 6-16 多发光层的白光 OLED 器件结构与性能



Chen 等曾报道了基于串联结构(Tandem)的白光 OLED 器件,如图 6-17 (a)所示,蓝光 OLED 单元与红绿光 OLED 单元通过电荷产生层(Charge Generation Layer)连接起来。电荷产生层由并五苯(Pentacene)与富勒烯(Fullerene)组成,与由 TPBi: LiCO<sub>3</sub>/TCTA: MoO<sub>3</sub> 组成电荷产生层的白光器件进行对比发现,效率得到了显著提升,功率效率达到 53.8 lm/W,电流效率达到 101.5 cd/A,效率滚降现象也得到了有效的遏制。分析表明,并五苯与富勒烯组成的电荷产生层比另一种电荷产生层的电容更大,因此能够在正压下产生更多的电荷,使器件效率得到提升。



(a) 基于串联结构的白光 OLED 器件的结构图



(b) 基于串联结构的白光 OLED 器件的 EL 性能

图 6-17 基于串联结构的白光 OLED 器件结构与性能

在多发光层白光 OLED 器件中,由于有机功能层较多,制备工艺复杂,为简化制备流程,还可以使用超薄发光层来实现发光。超薄发光层的厚度通常在 2 nm 以下,一般不能形成连续的薄膜,而是岛状结构的功能层,通过具有更高带隙的材料能量传递实现发光。于军胜等报道了一种具有超薄发



光层结构的白光 OLED 器件, 其中, 橙黄光发光层材料由  $(t\text{-bt})_2\text{Ir}(\text{acac})$  组成, 蓝色发光材料 FIr6 掺杂在 UGH2 中, 通过改变超薄发光层的厚度, 获得了 70.5 cd/A 的电流效率。

多发光层结构的白光器件, 工艺难度会随着有机薄膜层数的增加而增加, 且器件在长时间工作条件下, 由于不同发光材料的老化寿命不一致, 会造成器件光色改变。但不能否认的是, 这类器件通常具有较好的性能, 效率高、光谱宽、亮度高, 所以仍然是极具发展潜力的器件。

### 3. 激基缔合物和激基复合物

不同于单分子发射的情况, 某些 OLED 加电压发光时, 可能有两个或多个分子共同参与吸收或发射过程, 在这种情况下, 吸收或发射不是由任何单个分子产生的, 而是由分子的复合体产生。最常见的复合体有两个分子, 当这两个分子共同作用发出一个光子时, 称这种双分子复合体为激基复合物 (Exciplex), 当这两个分子相同时, 称之为激基缔合物 (Excimer)。激基复合物发光的辨别一般有两点: 一是在光谱上观察到一个不同于任何一单元组分的发射带; 二是发射带的强度对掺杂浓度的依赖性较大。

激基缔合物和激基复合物都没有固定的基态, 基态势能面是上升的, 但激发态势能面是先下降后上升的, 存在一个最小值。在基态势能面上升和激发态势能面下降的双重作用下, 辐射能量减小, 导致光谱向长波方向移动, 出现和单体不同的发射峰。

Liu 等曾经报道了一种  $\pi$  共轭化合物 (E)-CPEY, 它的单体发光为蓝光, 而绿光和红光波段的发光则是来自于激基缔合物。由这个化合物组成的单层发光层, 得到了 CIE 坐标为 (0.32, 0.33) 的稳定白光, 最大亮度为 1395 cd/m<sup>2</sup>, 最大电流效率为 2.07 cd/A, 如图 6-18 所示为基于不同功能层发光器件的电致发光谱。由于这个器件的白光很接近标准白光 (0.33, 0.33), 并且在不同电压下色坐标不发生偏移, 展示了这种单个材料激基缔合物发光的优势。但荧光器件的效率低, 而激基缔合物的形成也是器件效率低的原因之一。

相比之下, 磷光激基缔合物分子的发光要高效得多, 文献报道的大多数采用金属铂 (Pt) 配合物。2002 年, Andrade 等报道了一种 Pt 磷光配合物 FPt1 [ platinum(II)(2-(4',6'-difluoro-phenyl)pyridinato-N,C<sup>2'</sup>)(2,4-pentanedionate) ], 利用



它的磷光激基缔合物所发出的光，加上蓝光单体 FIrpic 的光可以形成一个宽波段且效率高的白光发射。如图 6-19 所示，可以看出，FPt1 在 CBP 的 1% 掺杂的薄膜 2 中，在 390 nm 处有一个明显来自于 CBP 的发射峰，而在 470 nm 和 500 nm 处的发光峰都来自于 FPt1 单体；当 FPt1 的掺杂比例增加到 7% 时（薄膜 3），有一个 570 nm 左右的波峰出现，此时 CBP 的发光峰已完全消失；当在 CBP 中掺入 6% 的 FIrpic 和 6% 的 FPt1 时（薄膜 4），获得了覆盖可见区域很大的白光，色坐标位于 (0.33, 0.44)，最大功率效率达到 11 lm/W。

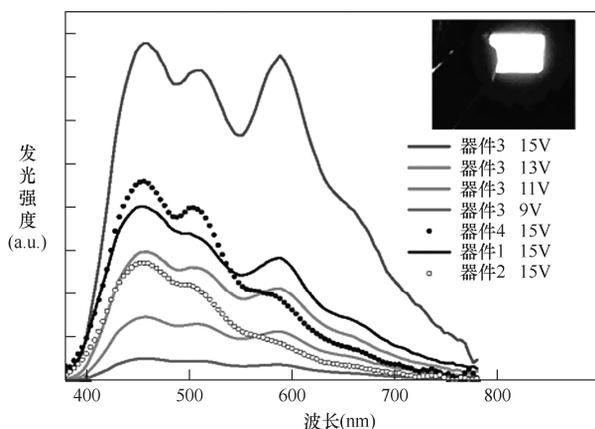
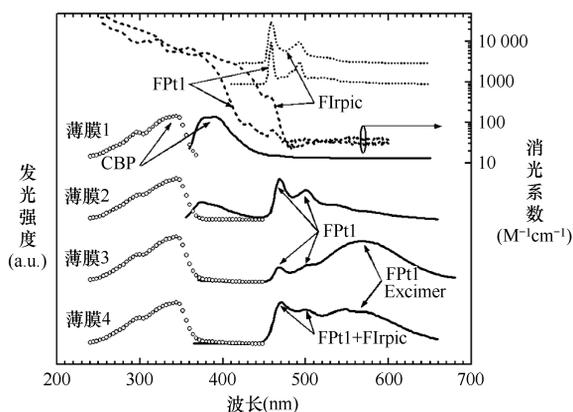


图 6-18 基于不同功能层发光器件的电致发光光谱

器件 1: ITO/(E)-CPEY(60 nm)/LiF/Al; 器件 2: ITO/(Z)-CPEY(60 nm)/LiF/Al;

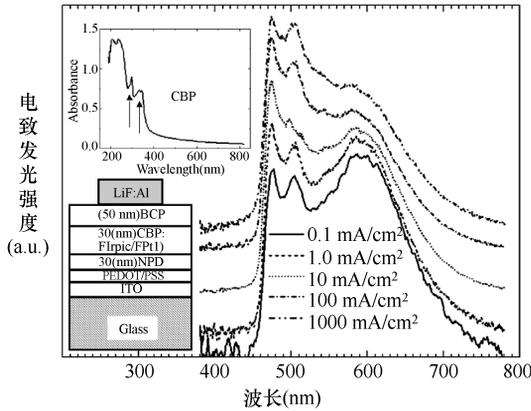
器件 3: ITO/NPB(30 nm)/(E)-CPEY(40 nm)/LiF/Al; 器件 4: ITO/NPB(30 nm)/(Z)-CPEY(40 nm)/LiF/Al.

(彩图见本书最后彩插)



(a) 光激发光谱

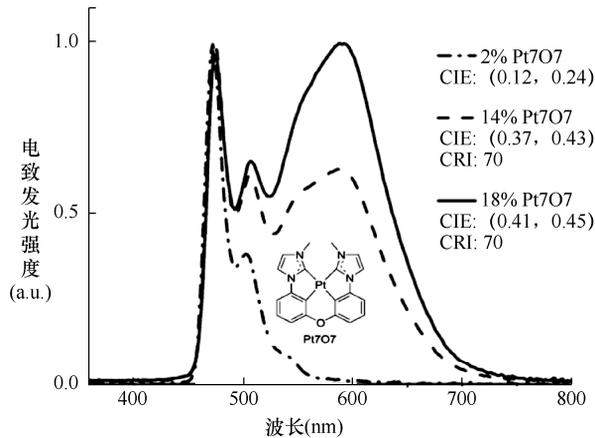
图 6-19 一种 Pt 磷光配合物 FPt1 器件结构与光谱



(b) 一种Pt磷光配合物FPt1器件结构和EL光谱

图 6-19 一种 Pt 磷光配合物 FPt1 器件结构与光谱 (续)

2014 年, Li 等合成了如图 6-20 所示的 Pt 配合物 Pt7O7, 器件结构为 ITO/HATCN (10 nm) /NPD (40 nm) /TAPC (10 nm) /x% Pt7O7: mCBP (25 nm) /DPPS (10 nm) /BmPyPB (40 nm) /LiF/Al。该器件同样利用单体蓝光发光和激基缔合物橙红光发光, 最大外量子效率为 25.7%, CIE 色坐标为 (0.37, 0.42), 显色指数为 70, 在寿命测试中也达到了较长的寿命。



(a) Pt7O7的分子结构式和不同掺杂比例的EL光谱

图 6-20 Pt7O7 器件结构与性能

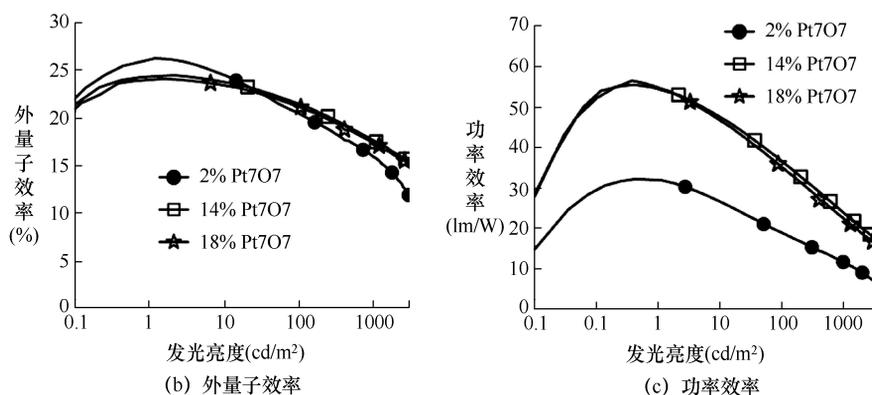


图 6-20 Pt7O7 器件结构与性能 (续)

#### 4. 色转换法或下转化法

在 LED 的实际应用中, 色转换法相当普遍, 在蓝色 LED 芯片上涂抹黄色荧光粉, 荧光粉受激发后形成黄光, 与芯片本身的蓝光合成形成白光。这种方法工艺较为简单, 只要是色转换效率好的材料所获得的白光器件的光色就很好, 因此在实际生产中是行之有效的一种方法, 也适用于 OLED。

2002 年, 美国 GE 公司的 Anil R.Duggal 等人采用高分子蓝光材料制作聚合物 OLED, 在衬底另一侧涂覆橙黄光和红光转换层, 利用高效率的色转换层吸收蓝光, 将其转换为长波长的橙光和红光。

2006 年, Osram 的 Benjamin C.Krummacher 等人利用基于 FIrpic 的天蓝色发光 OLED 器件激发荧光粉制作白光 OLED 器件, 获得了 25 lm/W 的功率效率和 39 cd/A 的电流效率。

Mikami 等则利用结构为 ITO/PEDOT/CBP/TAZ/BCP/LiF/Al 的器件结构, 产生具有更高能量的紫外线发光, 从而依次激发蓝光色转换层、蓝光激发绿光色转换层、绿光激发红光色转换层来获得白光。

Chen 等报道了一种如图 6-21 所示的器件结构, 该器件并不涂覆荧光层, 而是将具有空穴传输特性的红光发光层 4-(4-(1,2,2-triphenylvinyl)phenyl)-7-(5-(4-(1,2,2-triphenylvinyl)phenyl)thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (BTPETTD) 制作在靠近出光的一侧 (阳极一侧), 将具有电子传输特性的蓝光发光层 4,4'-bis(1-phenyl-1H-phenanthro[9,10-d]imidazol-2-yl)biphenyl (DPPi) 制作在阴极一侧, 当施加正向电压时, 两个发光层都会被电激发而发光, 与此同时, 蓝光层的发光会经过红光发光层, 从而可以激发一部分红光发光 (色转换)。



这个器件在 1000 cd/m<sup>2</sup> 时获得了 4.2 cd/A 的电流效率, CIE 色坐标为 (0.31, 0.31), 显色指数高达 92, 并且具有高的色稳定性。

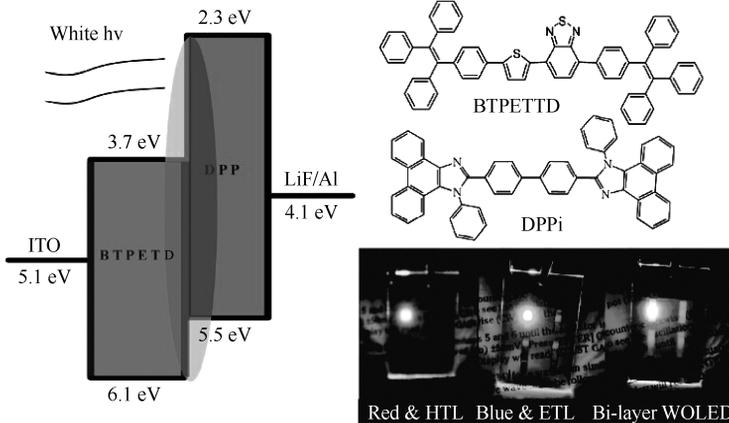


图 6-21 Chen 等报道的 OLED、有机材料的分子结构式和实际发光效果图

色转换这类白光器件制备简单、性能稳定、输出效率高, 但对蓝光或紫外光的 OLED 要求较高, 突破点在于找到合适的色转换材料。色转换类白光器件具有极大的大规模量产潜力, 并可运用于低成本的白光 OLED 照明领域。

## 本章参考文献

- [1] 于军胜, 蒋泉, 张磊. 显示器件技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2013.
- [2] 应根裕, 胡文波, 邱勇, 等. 平板显示技术[M]. 北京: 人民邮电出版社, 2011.
- [3] 高鸿锦, 董友梅. 液晶与平板显示技术[M]. 北京: 北京邮电大学出版社, 2007.
- [4] 王钧, 梁景双. LED 与 OLED 显示技术说明和应用分析[J]. 科技专论, 2014, 8: 334.
- [5] 张天翼, 顾磊. 照明应用中 LED 和 OLED 的比较及产业发展分析[J]. 照明工程学报, 2013, 24: 90.
- [6] 陈金鑫, 黄孝文, 周志敏. OLED 梦幻显示器[J]. 材料与器件. 2011, 5: 178.
- [7] 陈金鑫, 陈锦地, 吴忠帆, 等. 白光 OLED 照明[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2011.
- [8] VANSLYKE S A, TANG C W, ROBERTS L C. Electroluminescent device with organic luminescent medium [J]. US patent, 1988, 19(3): 432-472.
- [9] REINEKE S, WALZER K, LEO K. Reduced efficiency roll-off in phosphorescent organic light emitting diodes by suppression of triplet-triplet annihilation [J]. Physical Review B, 2007, 91(12): 125328.



- [10] WANG Q, DING J Q, MA D G, et al. Harvesting excitons via two parallel channels for efficient white organic leds with nearly 100% internal quantum efficiency: fabrication and emission-mechanism analysis [J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(1): 84.
- [11] KANNO H, SUN Y, FORREST S R. White organic light-emitting device based on a compound fluorescent-phosphor-sensitized-fluorescent emission layer [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(14): 143516.
- [12] SHAO Y, YANG Y. White organic light-emitting diodes prepared by a fused organic solid solution method [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(7): 073510.
- [13] ZHANG B H, TAN G P, LAM C S, et al. High-efficiency single emissive layer white organic light-emitting diodes based on solution-processed dendritic host and new orange-emitting iridium complex [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(14): 1873.
- [14] Hatwar T K, Spindler J P, Ricks M L, et al. Development of white OLED technology for application in full-color displays and solid-state lighting [J]. *Proceeding SPIE* 5214, 2004, 23(5): 216-233.
- [15] Huang J S, Pfeiffer M, Werner A, et al. Low-voltage organic electroluminescent devices using pin structures [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(1): 139.
- [16] Duan Y, Mazzeo M, Maiorano V, et al. Extremely low voltage and high bright fluorescent white organic light-emitting diodes [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(11): 113304.
- [17] D'Andrade B W, Forrest S R, Chwang A B. Operational stability of electrophosphorescent devices containing and doped transport layers [J]. *Applied Physics Letters*, 2003 83(19): 3858.
- [18] Zhao F C, Zhang Z Q, Liu Y P, et al. A hybrid white organic light-emitting diode with stable color and reduced efficiency roll-off by using a bipolar charge carrier switch [J]. *Organic Electronics*, 2012, 13(6): 1049.
- [19] Chen Y H, Chen J S, Ma D G, et al. Tandem white phosphorescent organic light-emitting diodes based on interface-modified C<sub>60</sub>/pentacene organic heterojunction as charge generation layer [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(10): 103304.
- [20] Liu S Q, Yu J S, Ma Z, et al. Highly efficient white organic light-emitting devices consisting of undoped ultrathin yellow phosphorescent layer [J]. *J. Luminescence*, 2013, 134(11): 665.
- [21] Liu Y, Nishiura M, Wang Y, et al.  $\pi$ -Conjugated aromatic enynes as a single-emitting component for white electroluminescence [J]. *Journal of The American Chemical Society*, 2006, 128(17): 5592.



## OLED 封装技术

提高 OLED 寿命达到产业化需求,是实现 OLED 产业化发展的关键问题之一。研究发现,氧气、水汽和灰尘接触电极甚至有机功能层,导致 OLED 器件电极出现气泡,工作状态下发光区域出现黑斑,是加速器件老化、降低器件稳定性、缩短器件寿命的主要原因。

首先, OLED 的多数有机功能材料对大气中的氧气和水汽敏感。氧气自身以及氧气氧化有机功能材料生成的羰基化合物均为猝灭剂,会导致器件发光量子效率显著下降。氧气氧化空穴传输材料会降低其传输能力,水汽会降低有机功能材料导电性能,同时使化合物材料发生水解。其次,为有效进行电子传输, OLED 的阴极多采用功函数低的碱金属或碱土金属元素,这些活泼金属易受到氧气的侵蚀,在水氧环境下,更易发生电化学腐蚀。相比水氧的侵蚀和渗透,灰尘虽不与材料直接作用,但其危害不容忽视。如果灰尘颗粒粘附在有机功能层上,采用物理气相沉积制备阴极,极易使其产生针孔,为氧气、水汽的侵入提供了通道。

通过器件封装隔绝氧气、水汽、灰尘,是提高 OLED 器件寿命的有效途径之一。OLED 使用寿命达到 10 000 h 是基本要求,氧气和水汽的透过率要分别小于  $10^{-3} \text{ cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}$  和  $10^{-6} \text{ g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 。而 TFT-LCD 显示屏要求的氧气、水汽透过率分别为  $0.1 \text{ cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}$  和  $0.1 \text{ g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ ,因而 OLED 的封装要求远高于 TFT-LCD。

OLED 器件可分为玻璃基板和柔性塑料基板,针对不同的基板, OLED 的封装技术略有不同。虽然目前 AMOLED 量产的封装方案已经基本确定,但为使读者对封装技术有完整的了解,本章还是对 OLED 封装技术发展过程中涉及的工艺如盖板封装技术、钝化层封装技术、原子层沉积封装技术、三



层结构钝化封装技术、Barix 封装技术、薄膜封装、钢封接、熔块熔接密封等进行了阐述。

## 7.1 盖板封装技术

传统的盖板封装可满足基于玻璃基板 OLED 的密封需求。在手套箱内充满惰性气体或真空环境下，用环氧树脂紫外固化胶将玻璃基板和玻璃或金属盖板黏接，从而将夹在盖板、基板间的有机功能层和电极密封，隔绝外界大气中的氧气、水汽和灰尘。为防止密封环境中仍残留少量水氧，可提前加入干燥剂。如图 7-1 所示是盖板式 OLED 封装示意图。相比玻璃盖板，金属盖板有效阻挡氧气和水汽的同时，进一步增强了器件机械强度，但金属的不透光性使其无法用于顶发射结构的器件。

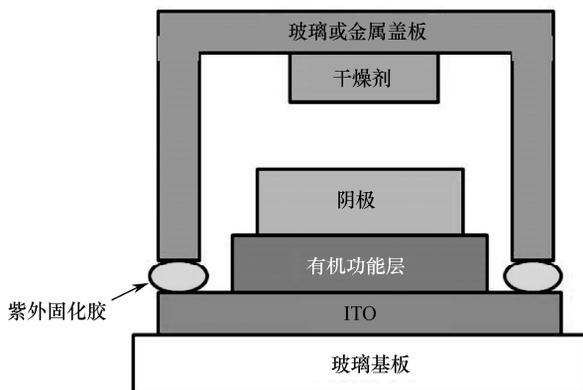


图 7-1 盖板式 OLED 封装

目前，盖板式封装已经实现机械一体化。OLED 通过集成设备制造后通过传送带送入真空环境的手套箱，在手套箱中进行计算机编程涂胶，完成玻璃盖板与基板的黏接，最后经过紫外线曝光和大约 60 °C 的热固化。

传统盖板封装中的玻璃和金属盖板能很好地隔绝氧气和水汽，但环氧树脂紫外固化胶对水氧的低阻隔性成为水氧渗透封装层的主要通道。为弥补该缺陷，需要寻找阻隔性能更强的密封胶，如真空封蜡。真空封蜡按软化点分为 20 号、50 号和 80 号，其中 80 号软化点大于 95 °C，密封效果能保持三年，水汽透过率为 0.39 g/m<sup>2</sup>·day，比环氧树脂紫外固化胶的水汽透过率 5.8 g/m<sup>2</sup>·day 低一个数量级，且真空封蜡在温度急剧变化时不容易变脆、干裂。



真空封蜡常温下呈固体状态，使用时加热软化涂敷即可连接基板和盖板。另外，随着激光技术的飞速发展，利用低熔点玻璃取代封蜡，再运用激光烧结的方式使盖板与 OLED 基板紧密结合，也是盖板封装行之有效的手段，大幅度提升了 OLED 的寿命。

## 7.2 薄膜封装技术

除了盖板封装技术，薄膜封装成为一个新的研发方向。薄膜封装是采用真空蒸镀、等离子体增强化学气相沉积（Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD）、热化学气相沉积聚合（Thermal Chemical Vapor Deposition Polymerization, TCVDP）、催化剂增强化学气相沉积（Catalyst Enhanced CVD, CECVD）、循环化学气相沉积、原子层沉积（Atomic Layer Deposition, ALD）、等离子体增强原子层沉积（Plasma Enhanced ALD, PEALD）等沉积技术，制备保护层来替代盖板加密封胶的组合。尤其是对柔性 OLED，可以实现柔性 OLED 的可曲折性、可卷绕性，为柔性显示技术带来突破性的进展。采用薄膜封装还可以将显示器的质量和厚度减至一半，降低封装材料的成本。如果薄膜封装材料为透明材料，OLED 制造商完全可以抛弃被 TFT 阻挡的底部发光方式，而采用顶部发光方式，从而有效地提高发光效率和分辨率。目前薄膜封装按封装材料不同可以分为无机薄膜封装、有机薄膜封装、有机/无机交替的复合薄膜封装等。无机薄膜材料固有的脆性及可能存在的针孔和晶粒边界缺陷，易形成裂纹，层与层间黏着力差易产生分层；单层有机薄膜的水氧阻隔性较弱无法达到封装要求，另外聚合物的分子量大，降低了薄膜的均匀性。无机、有机交替的复合薄膜弥补了单一类型薄膜封装的缺陷，目前的柔性 AMOLED 的量产线就是采用的该薄膜封装方式。

### 7.2.1 无机薄膜封装

目前，无机薄膜封装采用的主要封装材料是  $\text{SiO}_x$ 、 $\text{SiNx}$ 、 $\text{CF}_x$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$  等无机材料，由于部分无机材料在高温下会结晶，因此目前用于封装的无机材料必须在较低温度下制备。无机材料封装时，可以采用两种以上无机材料交替封装，达到互补的作用，减少无机薄膜的缺陷。

张方辉等在高真空条件下（ $3 \times 10^{-4}$  Pa），利用硫系玻璃（Se、Te、Sb）对 OLED 进行薄膜封装，有效避免了传统封装方法难以避免的水、氧危害，



达到延长器件寿命的目的。研究发现 Se、Te、Sb 薄膜封装层分别可以使器件的寿命延长 1.4 倍、2 倍、1.3 倍以上；采用封装层对器件的电流-电压特性、色坐标等光电性能几乎不产生影响，但影响了器件散热，薄膜封装层使器件的击穿电压、最高亮度等参数稍有下降。Nakayama 等通过有机催化 CVD 法在 PEN 基板上生长 100 nm 厚的单层 SiNG 薄膜，有效地简化了封装材料的结构，并发现随着钨丝温度从 1100 °C 增加到 1200 °C，水蒸气透过率 (Water Vapor Transmission Rate, WVTR) 由  $5 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$  降为  $1 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 。

Meyer 等通过原子层沉积  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  纳米层，封装寿命超过了 10 000 h。Sun 等通过在真空下等离子聚合  $\text{CHF}_3$  气体在 ITO 玻璃基板上沉积了 360 nm 厚的  $\text{CF}_x$  层阴极保护层，起始亮度为  $100 \text{ cd/m}^2$  时，沉积了  $\text{CF}_x$  层 OLEDs 寿命为 10 000 h，大约是未沉积  $\text{CF}_x$  层的 OLED 寿命的 3 倍。Kim 等通过催化剂增强 CVD (钨为催化剂)，在 PC 基板上沉积了 150 nm 厚的  $\text{SiN}_x$  薄膜，其 WVTR 为  $(2 \sim 6) \times 10^2 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ ，并且透明度高达 87%。

Wuu 等通过等离子增强 CVD 在 PES 基板上沉积  $\text{SiO}_x$  阻隔层，WVTR 在 150 °C 时下降到  $0.3 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ ，氧化层厚度从 50 nm 增加到 500 nm 时，表面粗糙度从 2.71 nm 增加到 5.84 nm，在 PES 基板两侧沉积 100 nm 厚的  $\text{SiO}_x$  薄膜时可获得最小的 WVTR 为  $0.1 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 。他们还通过 PECVD 在 PES 基板上沉积了  $\text{SiN}_x$  薄膜，其中  $\text{NH}_3/\text{SiN}_4$  的气体流量比以及反应室的压力影响了  $\text{SiN}_x$  的化学键接、透明度、折射率、沉积速率、黏附力和表面粗糙度，基板温度为 150 °C 时，100 nm 厚的  $\text{SiN}_x$  薄膜的 WVTR 为  $0.01 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 。

Jeong 等在 125  $\mu\text{m}$  厚的 PET 基板上沉积  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  封装层，其中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为 70 nm，Ag 为 10 nm。沉积条件为： $\text{Al}_2\text{O}_3$  流量比 4 mL/min，脉冲直流电功率为 500 W，压强为 133 mPa。其中 Ag 为 10 nm 时 WVTR 为  $0.024 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ ，20 nm 时为  $0.011 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 。Wong 等通过真空连接 CVD 法在玻璃基板的 OLED 上沉积了  $\text{CF}_x/\text{Si}_3\text{N}_4$  双封装层，但由于在薄膜沉积过程中反应物对器件的伤害，使得 OLED 寿命大大降低，因此引入 CuPc 作为有机保护层，有效地降低了黑点的产生。使用  $\text{CuPc}/(\text{CF}_x/\text{Si}_3\text{N}_4) \times 5$  结构封装层的 OLED 寿命超过了 8000 h。Liao 等通过热蒸镀法得到结构为三对  $\text{MgF}_2/\text{ZnS}$  交替的封装层，当起始亮度为  $2000 \text{ cd/m}^2$  时，OLED 寿命为 245 h，如图 7-2 所示为钙膜测试  $\text{MgF}_2/\text{ZnS}$  双层封装 OLED 工作 5 h、50 h、200 h 后的光学图像。

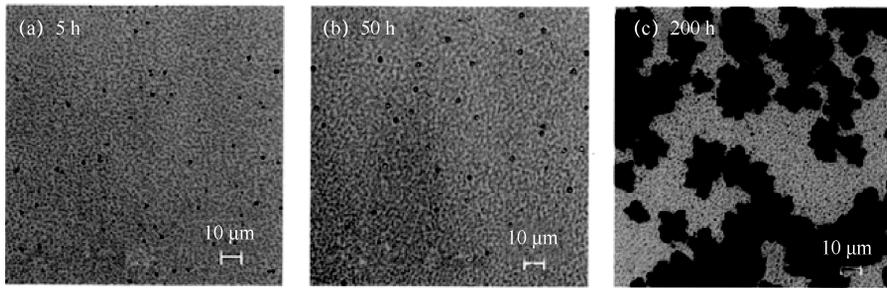


图 7-2 钙膜测试  $\text{MgF}_2/\text{ZnS}$  双层封装 OLED 工作 5 h、50 h、200 h 后的光学图像  
(本图彩图见本书最后彩插)

### 7.2.2 有机薄膜封装

使用有机薄膜进行封装,虽然易加工、成本低,但作为封装层,有机薄膜的水氧阻隔性能通常比较差,单一的有机薄膜封装效果还不能达到 OLED 器件的封装要求。

Kim 等将 PETIA 和 HSP188 (光引发剂) 旋转涂覆到 OLED 上,再通过光催化聚合为聚丙烯酸酯钝化层,在  $40\text{ }^\circ\text{C}$ 、湿度 60% 的条件下,具有  $29\text{ }\mu\text{m}$  厚的钝化层的 OLED 寿命为 9.6 h。Chen-Ming 等利用热化学气相沉积聚合成膜 (Thermal Chemical Vapor Deposition Polymer Film, TCVDPF) 技术在室温条件下将聚对二甲苯 (PPX) 和聚一氯对二甲苯 (PCPX) 沉淀在 OLED 的阴极表面形成封装层,结果表明,TCVDPF 封装过程并不影响 OLED 的发光性能和电流-电压特性,而且封装后的 OLED 使用寿命较未封装的寿命提高了 4 倍。叶丹琴等则采用自制的一套最大面积为  $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$  的真空化学气相沉积装置,研究了聚对二甲苯和聚一氯对二甲苯薄膜的沉积及 OLED 封装性能,其 WVTR 分别达到  $0.0228\text{ g/m}^2\cdot\text{day}$  和  $0.0041\text{ g/m}^2\cdot\text{day}$ 。同样,单一的有机薄膜封装效果也不能达到 OLED 器件的封装要求。

Granstrom 等通过旋转涂覆法涂覆透明的全氟聚合物 Cytop 封装层,并且对比了有机聚合物 PAVC、PMMA 与 Cytop 的透明度和器件封装寿命,发现 Cytop 的封装效果最好。

### 7.2.3 有机 / 无机薄膜封装

无机薄膜封装时由于材料固有的脆性和缺陷容易产生裂纹,层与层之间的黏着力也不够高,易产生分层现象;有机薄膜封装时,有机材料本身水氧



渗透率就较大,并且聚合物分子量较大,封装时不易形成均匀的薄膜。因此,有机/无机复合薄膜封装弥补了靠单一无机物或有机物封装带来的缺陷,被认为是最具发展前景的一类封装技术。

目前,有机/无机复合薄膜封装中效果最好的应属 Vitex Systems 公司开发的一种独特的薄膜隔离层,它对水汽和氧气渗透性相当于玻璃的效果。该保护层称为 Barix,由聚合物膜和陶瓷膜在真空中叠加而成,总厚度仅为  $3\ \mu\text{m}$ 。该隔离层能直接加在 OLED 显示器的上面,不再需要使用机械封装元件就可实现对 OLED 的水汽和氧气隔离保护。Vitex 技术的独特之处在于聚合物层的形成方法:先将一种母液(Liquid Pre-Cursor)快速蒸发到一种气体中,然后气体流入一个真空室,在真空室中以液体形式凝聚在基板上。在 Vitex 工艺中,基板上形成的液体母液实际上是气体至液体的凝聚而不是沉积。母液气体分子运动到基板上并在基板的所有表面上凝聚为液体,从而使整个结构完全密封和平整化。如图 7-3 所示为将 Barix 封装应用到 OLED 显示器的示意图。

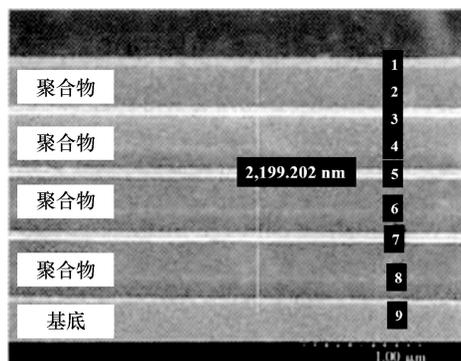


图 7-3 将 Barix 封装应用到 OLED 显示器的示意图

Ghosh 等使用 TMA、 $\text{O}_3$  为反应气体,  $\text{N}_2$  为清除气体,通过 ALD 沉积了  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Parylene 薄膜,在  $85\ ^\circ\text{C}$ 、湿度为 85%条件下, OLED 寿命大于 1000 h。其中,涂覆 Parylene 是为了防止水在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层上的凝结,同时 Parylene 也是良好的化学阻碍层,该结构不需要加入干燥剂。Weaver 等在  $175\ \mu\text{m}$  厚的 PET 基板上通过真空闪蒸和热蒸镀沉积了聚丙烯酸酯/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  多层封装结构,其 WVTR 为  $2 \times 10^{-6}\ \text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ ,驱动电流密度为  $2.5\ \text{mA}/\text{cm}^2$  时,起始亮度  $425\ \text{cd}/\text{m}^2$  的 OLED 寿命为 3800 h。Lee 等通过磁控溅射沉积  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层、



蒸汽缩合合成聚脲层，组成五对聚脲(20 nm)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(50 nm)结构封装 OLED，起始亮度为 1000 cd/m<sup>2</sup> 时，其寿命为玻璃封装时的 86%，约为 2570 h，且 WVTR 为  $5 \times 10^{-4}$  g/m<sup>2</sup>·day。如图 7-4 所示为聚脲层上五对氧化铝 / 聚脲封装层横截面的 SEM 图。

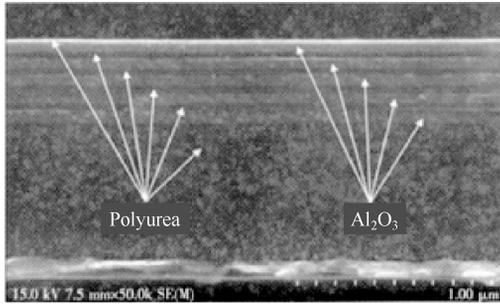


图 7-4 聚脲层上五对氧化铝 / 聚脲封装层横截面的 SEM 图

由于玻璃基板对水氧的高阻隔能力，应用于玻璃基板的封装薄膜，只需要覆盖有机功能层和电极顶部，如图 7-5 所示。通过单层无机薄膜封装的研究发现，SiN<sub>x</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等致密材料薄膜对水氧的阻隔性远强于多孔材料薄膜。黄卫东等将 PECVD 法制备氮化硅 (SiN<sub>x</sub>) 薄膜的温度降低到 50 °C，解决了 SiN<sub>x</sub> 薄膜沉积温度过高致使有机空穴传输材料结晶的问题。SiN<sub>x</sub> 保护层用于 OLED 封装，具有良好的隔离水汽的效果，器件寿命提高了两倍。Creator 等比较了通过 PEALD 在室温下制备的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜和 PECVD 制备的 a-Si<sub>x</sub>:H 薄膜，20 ~ 40 nm 厚 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的水汽透过率为  $2 \times 10^{-6}$  g/m<sup>2</sup>·day，低于厚度增大一个数量级达到 300 nm 的 a-Si<sub>x</sub>:H 薄膜的  $4 \times 10^{-6}$  g/m<sup>2</sup>·day。Choi 等通过 CCVD 制备的非晶 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 封装薄膜，避免了针孔和晶界缺陷，水汽透过率为  $1.4 \times 10^{-5}$  g/m<sup>2</sup>·day，器件寿命超过 24 000 h。

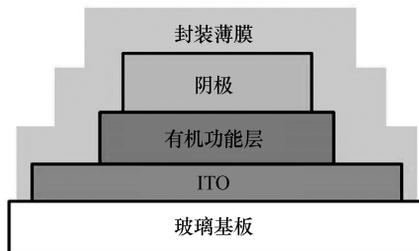


图 7-5 玻璃基板薄膜封装



不同种类无机薄膜多层堆叠相比单层无机薄膜来说能同时对氧气和水汽有效阻隔, Meyer 等通过 ALD 在 80 °C 温度下, 在电极 Al 上交替沉积制备纳米级的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  多层保护膜, 氧气和水汽的透过率分别是  $1.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$  和  $4.7 \times 10^{-5} \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ , 实现了对水、氧的同时隔绝, 器件寿命相比  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜封装的 8700 h 提高到超过 10 000 h, 达到盖板封装 OLED 的器件寿命水平。

单层有机薄膜封装的尝试中, 叶丹琴等通过 TCVD 制备聚对二甲苯或聚溴代对二甲苯薄膜封装器件, 使器件寿命从未封装的 197 h 分别提高到超过 1215 h 和 1558 h, 但目前单层有机薄膜封装效果还不能达到 OLED 的封装要求。

有机 / 无机交替的复合薄膜封装理论上能综合两类材料的优势, 但实际封装效果与盖板封装还存在差距。Lee 等通过气相沉积聚合先制备一层聚脲 (Polyurea), 有效降低了射频磁控溅射  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜过程对器件的损伤。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Polyurea}$  堆叠的复合薄膜水汽透过率为  $5 \times 10^{-4} \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ , 器件寿命为 2570 h, 达到玻璃盖板封装的对比器件寿命的 86%。Park 等通过真空蒸镀  $\text{SiO}/\text{pZA}$  薄膜, 再通过 PEALD 沉积  $\text{AlOx}$ , 水汽透过率为  $7.98 \times 10^{-5} \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ , 寿命达到 3000 h。

## 7.2.4 柔性 OLED 薄膜封装

柔性 OLED 的柔性基板包括聚合物、金属薄片和超薄玻璃。由于超薄玻璃太脆和金属薄片透光率几乎为零的问题, 柔性更好、透光良好的聚合物基板使用更广泛。目前, 聚合物基板主要材料包括聚对二甲苯 (Parylenes)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN)、聚醚砜树脂 (PES)、聚丙烯酸酯 (Polyacrylate)、聚碳酸酯 (PC) 等。由于聚合物基板的表面平整度差, 易导致其上沉积的电极电阻率较大, 且透水氧是聚合物的致命缺陷。因此, 针对聚合物基板采用的单层或多层保护膜, 不光要覆盖有机功能层和电极顶部, 更要作为聚合物基板和有机功能层的间隔层, 提高聚合物基板的表面平整度和对水氧的阻挡能力, 形成环状包围保护层。由于封装薄膜包覆有机功能层, 其良好的透光性能是必需条件, 如图 7-6 所示为聚合物基板柔性 OLED 薄膜封装示意图。

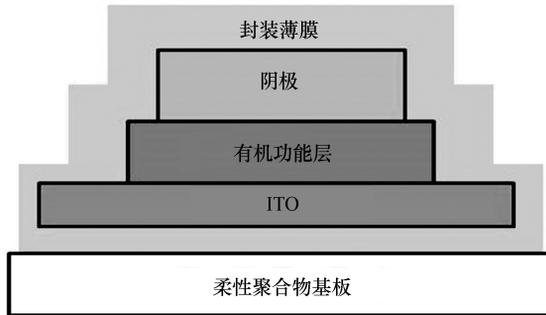


图 7-6 聚合物基板柔性 OLED 薄膜封装示意图

针对柔性 OLED 薄膜封装的无机材料研究依然集中在 Si 化合物等致密材料。D.S.Wuu 等通过 PECVD 在 PES 基板上沉积了  $\text{SiN}_x$  薄膜，氧气和水汽透过率分别为  $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$  和  $1 \times 10^{-2} \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 。Han-Ki Kim 等以钨为催化剂通过 CECVD 在 PC 基板上沉积了  $\text{SiN}_x$  保护膜，水汽透过率为  $2 \times 10^{-2} \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ ，透射率高达 87%。他们通过卷对卷溅射在 PES 上沉积  $\text{SiON}/\text{Ag}/\text{SiON}$  保护层，水汽透过率为  $3.1 \times 10^{-2} \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ ，透射率达到 87.7%。目前，单层无机材料保护膜的水汽透过率还远远达不到柔性器件的封装要求。

在柔性 OLED 领域，无机、有机交替的多层复合薄膜封装同样被视为能显著提升器件性能的方法。Vitex Systems 公司作为先行者，开发了一种由 Polyacrylate 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜交替沉积制备的 Barix 薄膜。Barix 薄膜的形成包括：先将 Polyacrylate 液态单体材料闪蒸到气体中，单体气体随气流进入真空室，在基板上凝聚成液体，最后经过紫外固化形成 Polyacrylate 单体薄膜，即 Vitex 成膜技术。相比传统的蒸镀、磁控溅射等成膜工艺，材料由气体冷却为固体沉积在基板上的成膜过程中只能形成与基板表面粗糙度相同的薄膜。Vitex 技术中，材料从单体气体凝聚成单体液体具有原子级的平滑度，再经过紫外曝光、液体凝聚形成固态薄膜的过程不会破坏其表面原子级的平滑度。这种致密、平滑的单体薄膜减少了溅射沉积  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜过程给电极和有机功能层带来的机械损伤。通常，单层 Polyacrylate 薄膜厚度为毫米量级而单层  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜只有几十纳米厚，堆叠三对 Polyacrylate/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜封装器件可急剧减少水汽的透过率，总厚度达到微米量级的 Barix 膜的氧气和水汽的透过率分别为  $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$  和  $1 \times 10^{-6} \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ ，器件寿命大约为 2500 h，达到了玻璃盖板封装器件寿命的四分之一。Choi 等通过旋涂和紫



外固化制备 S-H 纳米复合材料, 通过 ALD 制备 MgO 薄膜, MgO/S-H 纳米复合材料薄膜的透光率达到 84%, 水汽透过率为  $4.33 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ , 封装后器件的亮度衰减与玻璃盖板封装的对比器件相当。

### 7.3 钢封接技术

钢封接技术是在环氧树脂封装技术的基础上, 采用气体渗透率可忽略不计的金属钢来取代环氧树脂对 OLED 器件进行封装的方法。这种技术是利用金属钢熔点低的特点, 在制备好的 OLED 器件基板和盖板中间加上一层金属钢, 通过加热使钢在熔化和凝固的过程中形成对器件的气密性封接。

钢封装 OLED 器件的加热装置如图 7-7 所示。

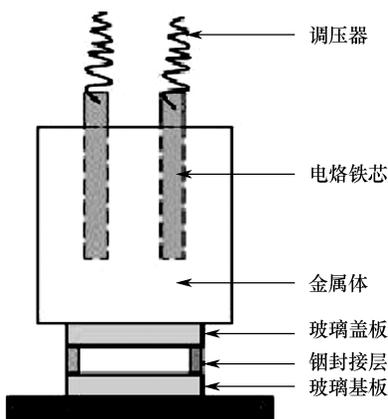


图 7-7 钢封装 OLED 器件的加热装置

该装置是在玻璃盖板上放上一个质量适中的圆柱体金属铜, 以便对钢封接层形成一定的压力, 在圆柱体铜的内部连接有带有导线引出线的电烙铁芯, 使其可以与变压器连接。通过改变变压器的电压来调节圆柱体金属铜温度, 由于玻璃能耐高温且传热性能好, 热量将透过玻璃传输给钢封接层, 使得钢达到熔点而熔化, 与玻璃板上的金属过渡层产生键合作用, 然后再改变变压器的电压使钢封接层凝固, 让玻璃盖板和玻璃基板结合在一起完成封接, 实现对 OLED 器件的封装。该方法结构比较简单, 加热方式也容易实现, 但金属铜体对钢封接层的热传导的均匀性不能保证。由于是采用热传导的方式来提升钢合金层的温度, 使得钢合金层的温度变化也不易被控制, 可能会导致温度过高对 OLED 器件的有机功能层产生破坏。



针对整体加热方式中钢封接层受热不均匀等问题,使用金属电阻局部加热方式很好地解决了这个问题。如图 7-8 所示为金属电阻局部加热的钢封接边框剖面结构图。这种结构是在原有的金属过渡层和玻璃基板之间增加一层金属加热层,该金属加热层通过导线与外部电压连接,通过加压使金属加热层发热,进而钢合金层受热熔化。由于加热层为金属,具有良好的导电性,所以在加热层的两侧应再镀制一层绝缘性很好且金属浸润性好的二氧化硅层。这样整个封装结构大体可以分为三层:带有绝缘层的金属加热层、金属过渡层、钢合金层。在该结构中,钢合金层受热的均匀性很好,但其膜层结构过于复杂需要镀制多层薄膜才能实现对钢合金层的加热。

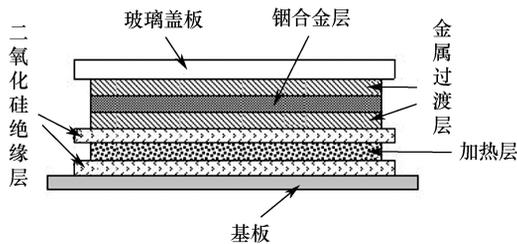


图 7-8 金属电阻局部加热钢封接边框剖面结构图

钢封接是电真空器件工业中常用的一种软金属真空封接方法,主要用于连接玻璃、陶瓷等材料来完成对器件的密封。钢因具备熔点低、塑性好等优点带给钢封接带来诸多优势。

(1) 钢的熔点为  $156\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,钢和其他金属的合金熔点更低,如钢锡合金的熔点为  $116\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,钢铋合金的熔点只有  $72\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,因而钢封接温度低,兼容性好。

(2) 钢具备良好的延展性,用于焊接不同温度下热膨胀系数差异大的材料时,钢封接层能显著缓冲封接应力,即钢封接应力小。

(3) 钢比较软,在外界施压的情况下,不会发生硬化,能够通过挤压填充很小的缝隙,因而钢封接产生的位移误差小,精度高。

(4) 钢在室温大气环境下很难与氧气反应,对氮气的渗透率也极低,即钢封接气密性良好。

(5) 不同于一般软金属的填料式密封可能存在机械强度差、界面处易受到湿气或腐蚀性成分侵蚀的缺陷,无法满足大气环境下气密性要求。在真空条件下,钢在干净的玻璃、金属表面用力摩擦,或者加热钢使其熔化,钢能



与玻璃、金属层很好地润湿,形成有效的化学键合,达到良好的封接效果。钢能与铝、金、银、铜、镁、铁等金属膜以及玻璃、陶瓷、氧化铝、氧化镁、氧化铁的非金属层润湿,前提只要避免玻璃、金属等表面污染,保证表面的抛光。

(6) 钢封接连接的部件经过加热可以拆开,用于组装其他器件。

目前钢封接包括冷压钢封接和热钢封接。

### 1. 冷压钢封接

冷压钢封接是在外加机械压力作用下,固态钢与封接面形成润湿、发生化学键合后达到真空密封,具体工艺如下。

(1) 钢封接面需仔细抛光、清洗,保存在干净干燥条件下,防止存放过程被污染。

(2) 真空熔化过的纯钢具备良好的延展性,处理形成固定环后,作为封接材料保存在干净干燥条件下,防止钢表面被氧化或被其他有机成分污染导致封接过程钢不能与封接表面形成良好的润湿。

(3) 将处理过的钢置于两个玻璃封接面之间,开始施加一定压力,使得管壁外侧和基板一侧切入钢。继续施压过程中,由于钢的外侧受到固定环的限制,钢只能向内侧延展扩散。在压力作用下,钢与管壁和基板润湿并发生化学键合,形成良好的真空密封。如图 7-9 所示是一种冷压钢封接结构示意图。

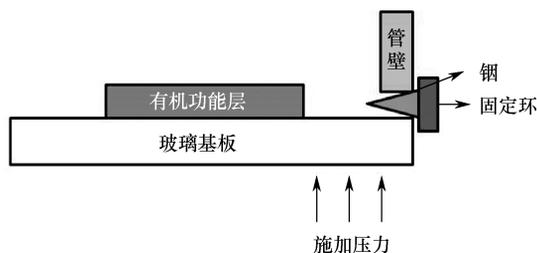


图 7-9 冷压钢封接的结构示意图

### 2. 热钢封接

热钢封接是在真空条件下加热升温使温度超过钢的熔点,钢熔化后与器件形成润湿并扩散填满与器件接触形成的空隙,达到密封效果。典型的热钢封接结构如图 7-10 所示。

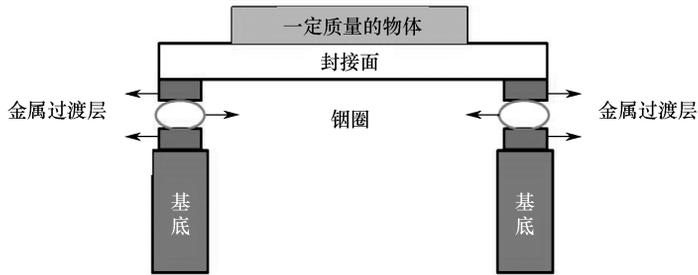


图 7-10 热钢封接的结构示意图

虽然钢封接已经广泛应用于激光器、微光器件、红外探测器和光电阴极等电真空器件领域，但其应用于 OLED 的封接目前还处于探索阶段。下面针对遇到的部分问题提出相应的解决办法。

(1) 钢的熔点为  $156^{\circ}\text{C}$  与 OLED 功能层材料的承受温度接近，因而钢封接过程可能会破坏有机功能层。为了使 OLED 封接不局限于冷压钢封接，可以使用高热量、光斑半径小的激光来快速、定点加热钢封接层，实现热钢封接，或者采用熔点更低的钢锡或钢铋合金来实现热钢封接。

(2) 钢具备良好的导电性，作为封接材料，必须避免封接层与 OLED 器件的导通，尤其是避免造成阳极和阴极的短路。为杜绝这个问题，在钢封接层中加入  $\text{SiO}_2$  等材料的过渡绝缘层，隔绝钢封接层和电极。

## 7.4 熔块熔接技术

熔块熔接密封 (Frit Seal) 在 OLED 的封装中得到越来越广泛的应用。无源 OLED (PMOLED) 没有在底部添加 TFT 驱动，可采用传统的底发射器件结构。一种报道的 PMOLED Frit Seal 底发射器件结构如图 7-11 所示，在底层基板上制作有机电致发光二极管像素阵列，在顶层基板上制作面积相当的不透明的熔块 (Frit) 层，随后将顶层基板和底层基板面对面放置，中间留有间隙，最后用激光或红外射线通过掩模板定点照射 Frit 密封部件使其熔融后连接 Frit 层和底层基板，同时环状包围电致发光阵列。Frit 密封部件再固化后和 Frit 层及底层基板形成密封区域，将其中的 EL 阵列保护起来。



图 7-11 PMOLED Frit Seal 的结构示意图

AMOLED 由于下方的 TFT 驱动阵列的反射和吸收会对出光造成损耗，通常为顶发射结构。如图 7-12 所示是 AMOLED Frit Seal 的结构示意图。在底层基板上制作有机电致发光二极管像素点及保护层，保护层主要用于防止树脂层成分的扩散；在顶层封装基板制作起加固作用的与电致发光二极管上表面积相当的树脂层；随后将顶层基板和底层基板面对面放置。接着，同样利用激光或红外射线通过掩模板定点照射 Frit 密封部件使其熔融后连接上下两块基板，同时环状包围电致发光二极管像素点形成密封区域。最后，在两层基板间 Frit 密封部件外围插入起加固作用的树脂层，增强器件的机械强度。同样的结构覆盖整个有机电致发光二极管像素阵列。顶发射结构，为保证出光，在有机电致发光二极管像素点上方采用对可见光透明的保护层和树脂层，保护层材料通常采用氧化硅和氮化硅中的一种或两者组合。

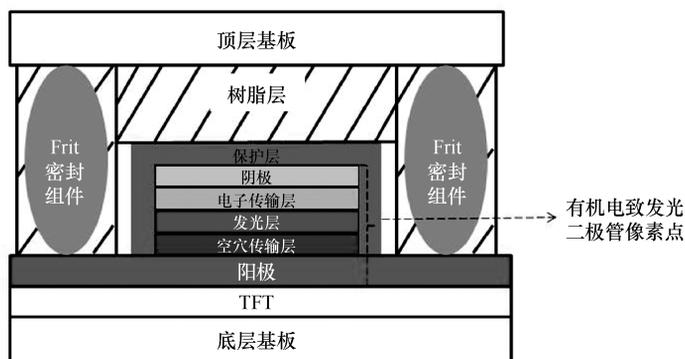


图 7-12 AMOLED Frit Seal 的结构示意图

Frit 层和 Frit 密封部件组分相同，至少包含一种玻璃材料和分别调节吸收特性和热扩散特性的两种填充材料，包括氧化镁、氧化钙、氧化钡、氧化锂、氧化钠、氧化钾、氧化锌、氧化铝、氧化锡、氧化铁、氧化铜、氧化钨、硼铅玻璃、磷酸锡玻璃、钒酸盐玻璃等金属氧化物和玻璃材料。



## 本章参考文献

- [1] 张方辉, 席俭飞, 王秀峰, 等. 有机电致发光器件薄膜封装的研究. 功能材料与器件学报, 2010, 31: 30-33.
- [2] Hiroshi N, Michihiro I. Super H<sub>2</sub>O-barrier film using Cat-CVD (HWCVD)-grown SiCN for film-based electronics [J]. Thin Solid Films, 2011, 519(14): 4483-4486.
- [3] Meyer J, Schneidenbach D, Winkler T, et al. Periodic structures fabricated by nanosecond laser four-beam interference ablation [J]. Applied Physics Letters, 2009, 23(6): 3305-3307.
- [4] Sun H Y, Lau K M, Lau K C, et al. Prevention of microbial and biofouling attachments in food processing applications using nanoengineered surfaces [J]. Applied Physics Letters, 2006, 22(8): 3503-3505.
- [5] Kim H K, Kim M S, Kang J W, et al. Advancement in materials for energy-saving lighting devices [J]. Applied Physics Letters, 2007, 6(1): 3502-3504.
- [6] Wuua D S, Goa W C, Chiang C C, et al. Plasma-deposited silicon oxide barrier films on polyethersulfone substrates: temperature and thickness effects [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 197(2): 253-259.
- [7] Wuua D S, Goa W C, Chiang C C, et al. Preparation of titania nanotubes and their environmental applications as electrode [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 39(10): 3770-3775.
- [8] Jeong J A, Kim H K, Yi M S, et al. Effect of Ag interlayer on the optical and passivation properties of flexible and transparent multilayer [J]. Applied Physics Letters, 2008, 93(3): 3301-3303.
- [9] Wong F L, Fung M K, Tao S L, et al. Highly transparent, conductive, flexible resin films embedded with silver nanowires [J]. Applied Physics Letters, 2008, 104(6): 4509-4512.
- [10] Liao Y J, Yu F F, Li L et. al. Structural, optical, photocurrent and mechanism-induced photocatalytic properties of surface-modified ZnS thin films by chemical bath deposition [J]. Thin Solid Films, 2011, 36(2): 2344-2348.
- [11] Kim G H, Oh J Y, Yang Y S, et al. Encapsulation of organic light-emitting devices by means of photopolymerized polyacrylate films [J]. Polymer, 2004, 45(5): 1879-1883.
- [12] Chena C M, Chung M H, Hsieh T E, et al. High Electroluminescent properties of color/luminance tunable organic light emitting diodes and their lifetime enhancement with encapsulation [J]. Materials Science & Engineering R-Reports, 2008, 15(3): 100-105.



- [13] Meyer J, Schneidenbach D. Reliable thin film encapsulation for organic light emitting diodes grown by low-temperature atomic layer deposition [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 23(4): 94.
- [14] Granstrom J, Swensen J S, Moon J S, et al. Encapsulation of organic light-emitting devices using a perfluorinated polymer [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(6): 3304-3306.
- [15] Wu J S, Cheng S W, Cheng Y J, et al. Donor-acceptor conjugated polymers based on multifused ladder-type arenes for organic solar cells [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(5): 1113-1154.
- [16] Ghosh A P, Gerenser L J, Jarman C M, et al. Polarization behavior of elastic scattering from a silicon microsphere coupled to an optical fiber [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(12): 3503-3505.
- [17] Weaver M S, Michalski L A, Rajan K, et al. Organic light-emitting devices with extended operating lifetimes on plastic substrates [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81(4): 2929-2931.
- [18] Lee Y G, Choi Y H, Kee I S, et al. A study on the growth behavior and stability of molecular layer deposited alucone films using diethylene glycol and trimethyl aluminum precursors, and the enhancement of diffusion barrier properties by atomic layer deposited  $\text{Al}_2\text{O}_3$  capping [J]. *Organic Electronics*, 2009, 15(6): 1352-1355.



## 其他 OLED 相关技术

随着信息科学技术的蓬勃发展，显示技术也随之产生了日新月异的变化，而在新技术不断被提出和实现的背景下，已有技术也在不断被更新和改进。虽然 OLED 面板的厚度已经达到其他显示技术难以达到的几毫米，但 OLED 显示技术的发展不会裹足不前。如今，人们期待更为时尚、便携和对环境更友好的显示器件，制造成更薄、更轻、更易于使用的显示产品。近年来，为解决高功耗和画面质量等问题，人们提出了一些新型 OLED 显示技术，包括柔性 OLED、透明 OLED、微显示器、颜色可调 OLED 和多功能 OLED 等。

### 8.1 柔性 OLED

柔性 OLED (Flexible OLED, FOLED) 是指在塑料、金属薄片、玻璃薄片等柔性衬底上制备的显示器件。它不仅具备普通 OLED 视角宽、耐高低温、响应快等优点，而且由于 FOLED 衬底需要的材料必须具有良好的柔韧性，因此它比玻璃衬底的 OLED 显示屏更加轻薄也更耐冲击，其具有的可弯曲、低功耗的特性深深影响了可穿戴式设备的应用。柔性屏幕将伴随个人智能终端的不断发展而得到广泛应用。

#### 8.1.1 柔性 OLED 的发展历程

1990 年，Heeger 等通过溶液旋涂的方法，采用聚苯胺 (PANI) 在柔性透明衬底材料聚对苯二甲酸乙二醇酯上形成导电薄膜，以此作为器件的透明电极从而制备出发光器件。两年后，Gustafsson 等用 PET 作为衬底材料，以导电聚合物 PANI 作为阳极制备出起亮电压为 2~3 V、外量子效率达到 1% 的



柔性有机聚合物电致发光器件。1997 年, Forrest 等在一些有机小分子半导体材料中也发现了较好的机械性能, 并以 ITO 作为导电层、小分子材料 Alq<sub>3</sub> 作为发光层制备出柔性的有机小分子电致发光器件, 扩展了其导电层、功能层材料选择的范围。到了 2005 年, Charton 和 Schiller 等分别在柔性衬底上尝试着交替溅射有机、无机的多层膜和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层, 以此来降低氧气和水汽等对器件性能的影响, 制备出的柔性器件的亮度很接近玻璃衬底器件的亮度。

在 2008 年的 SID 展会上, SONY 公司展出的 2.5 英寸 OLED 显示器件, 首次实现了显示行业的全彩、柔性、有源驱动的特性, 达到 120 × 160 的分辨率, 实现的全彩显示达 1670 万色。到 2008 年年底, 中国台湾工研院展出的超薄 FOLED 显示屏的厚度达到 0.2 mm。与此同时, 电子科技大学也成功研发了 4.3 英寸单色和彩色 FOLED 显示屏, 如图 8-1 所示。2014 年, 柔宇科技发布了厚度仅为 0.01 mm 的全球最薄的柔性彩色显示屏, 如图 8-2 所示, 其卷曲半径可以达到 1 mm, 并且可以以任何弧度和角度进行自由卷曲和伸缩。同年, 在日本横滨举行的显示发明展览会上, 日本创新高科技半导体能源实验室展示出配备触摸传感器后可弯折 10 万次的 5.9 英寸可折叠 FOLED 显示屏, 这种显示屏能够满足市场的多种产品需求, 如图 8-3 所示。



图 8-1 电子科技大学研发的 FOLED 屏

目前, 国内外柔性 OLED 研发机构主要有 SAMSUNG、LG、SONY、精工爱普生、PHILIPS、Kodak、中国台湾工研院、斯坦福大学、ULCA、华南理工大学、电子科技大学、清华大学和上海大学等。

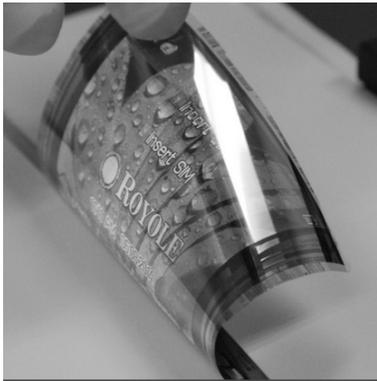


图 8-2 柔宇科技研发的 FOLED 屏    图 8-3 日本创新高科技半导体能源实验室研发的 FOLED 屏

### 8.1.2 柔性 OLED 的基本结构

柔性 OLED (FOLED) 的基本器件结构与刚性 AMOLED 一样,也是三明治式的结构,由夹在金属阴极、透明阳极和它们之间两层或更多层的有机层构成。当给器件上加正向电压时,在外加电场作用下,电子和空穴分别从负极和正极注入有机分子层中,随后载流子在有机分子层中进行迁移,之后其在发光层中相遇复合形成激子,激子再把能量传递给发光分子,从而激发电子从基态变为激发态,最后激发态能量通过退激发,产生出光子,形成发光现象。而将 ITO 等导电玻璃衬底换为金属薄板或导电塑料薄片等可弯曲柔性衬底时,可制备出可卷曲、轻、薄的柔性 AMOLED。

在 FOLED 中,衬底选材是研发基础,它能够决定 OLED 显示屏生产的成本、显示的质量、产品可靠性及工艺路线。从目前国内外 FOLED 显示衬底的研究进展来看,FOLED 的显示衬底可分为五类:金属箔、塑料、超薄玻璃和引起广泛关注的聚合物衬底、纸质衬底等,其特性如表 8-1 所示。

表 8-1 柔性显示五种衬底的不同特性

衬底	优点	缺点
金属箔	水氧透过率低、能承受的温度高、耐久性好、加工过程中不容易膨胀、能够实现卷对卷工艺	制备难度高、需平坦化处理,表面粗糙、透明度低,只能用于顶发光 OLED
塑料	柔性好、透明、质量小、耐用、价格便宜	不耐高温、表面粗糙、耐溶剂性差、阻隔性差



续表

衬底	优点	缺点
超薄玻璃	水氧透过率低、加工过程中不容易膨胀、透明度高	制备难度高、成本高、柔性差、容易碎
聚合物	柔性好、超轻、透明、能够实现卷对卷工艺	制备难度高、承受温度低、水氧透过率高, 需水、氧阻挡层
纸质	便宜、轻薄、可以弯曲折叠、能够循环使用	表面粗糙、化学性和机械阻隔性较差、易吸附一些小分子物质进入多孔结构

金属衬底比聚合物衬底更耐高温, 且与玻璃的热膨胀系数更为接近; 防水、阻氧的性能更好, 不需要制备水氧阻隔层; 获取方便且成本低廉, 应用时实际成本有望低于聚合物衬底。

塑料衬底表面粗糙度大, 沉积在衬底上的薄膜易产生缺陷。并且, 其耐高温性差, 当温度升高时, 这类衬底会收缩, ITO 膜易脱落, 低温沉积时, 器件性能又会大大降低。因此, 改善塑料衬底的粗糙度及提高其热稳定性是提高相关 OLED 器件性能的关键。

当玻璃的厚度在  $50 \sim 200 \mu\text{m}$  时就能够弯曲, 但超薄玻璃在应用中容易发生破裂, 由此增加了其制备难度。

与玻璃衬底相比, 金属薄片和聚合物都拥有良好的柔韧性, 更加符合柔性 OLED 显示器件的性能需求。但聚合物衬底的热稳定性和对水、氧的阻隔能力都很差, 因此, 提高聚合物衬底的热稳定性和其对水、氧的阻隔能力是制备聚合物衬底 OLED 的关键问题。

纸质衬底具有纤维素结构, 表面粗糙, 机械阻隔性和化学性都较差, 一些小分子物质易被吸附进多孔结构中, 故改善纸质衬底接触面的光滑性对制备纸质衬底 OLED 是非常重要的。

柔性 OLED 的主要封装方法如下。

(1) 与常规 OLED 器件类似, 先给器件上加一个柔性聚合物盖板, 然后再在盖板和基板上制备阻挡层, 用来阻隔渗透的水汽和氧气。

(2) 在基板和各功能层上制备单层或多层薄膜, 来阻隔渗透的水、氧等。

第二种封装法是用薄膜直接进行封装, 封装后整个器件比第一种更薄, 并且不用担心器件工作时对聚合物盖子的磨损。但这种封装方法要求形成薄膜阻挡层的整个过程中薄膜必须和 OLED 基板紧密结合, 同时要尽量减少对有机功能层的破坏, 故这个过程一般在低温下完成。另外, 如果器件的基板



是对水汽和氧气阻隔性良好的材料（如金属薄片或超薄玻璃），封装时可以省掉基板的阻挡层。

### 8.1.3 FOLED 的特性及存在的问题

FOLED 的特性如下。

（1）外形薄、质量小、耐用性好。聚酯类塑料是 FOLED 器件最为常用的衬底材料，具有很强的柔韧性，又薄又轻（FOLED 器件的厚度在 125 ~ 175  $\mu\text{m}$ ，其质量约为同等尺寸玻璃衬底 OLED 的十分之一）。由于衬底的柔韧性比较好，所以 FOLED 器件不容易破损，耐冲击性更好，比普通玻璃衬底的器件更耐用。

（2）柔韧性。FOLED 器件的阳极拥有较好的透光性和柔韧性，使用具有这些特性的材料使得 OLED 器件能够卷曲成任意的形状。

（3）性能好、成本低。当连续化 R2R 生产的有机气相淀积工艺出现以后，FOLED 不仅实现了大规模量产，而且生产成本大幅度降低。

如今，FOLED 显示技术的发展虽然迅速，但仍然处于初期阶段，大多数的柔性显示产品尚处于概念或实验阶段，距离大规模量产仍有诸多技术瓶颈。在将柔性衬底作为 OLED 器件的基板时，由于衬底本身的性质，给器件和其制作过程又带来了如下问题。

（1）ITO 薄膜容易脱落。柔性衬底的熔点一般比较低，只能用低温淀积 ITO 导电薄膜的方法制备，因此制出的 ITO 导电薄膜透明度低、电阻率高，薄膜与衬底之间的粘连性差，弯曲时容易断裂。由于在温度变化时，一般柔性衬底中的 ITO 与 PET 的热膨胀系数不同，出现一个膨胀，一个收缩的现象，造成 ITO 薄膜易脱落。另外，导致 ITO 薄膜易脱落的另一个主要原因是器件发热。

（2）平整性差。一般来说，柔性衬底的粗糙度高，其表面平整性一般不符合器件制备要求。由于大部分制备薄膜的沉积技术是复制衬底表面形态的共形工作方式，导致衬底上的各个有机层呈现凹凸不平的状态，进而导致器件短路、损坏等不可估计的后果。

（3）熔点低。大部分柔性衬底的熔点都比较低，而 OLED 基板的制备温度一般较高，导致柔性衬底在制作过程中会发生形变或熔化。即使在低温环境中，柔性衬底的尺寸也不能保持稳定，就给精确制备多层结构的 OLED 造成了巨大困难。目前，量产化使用聚酰亚胺（Polyimide, PI）作衬底。



(4) 寿命短。一般柔性衬底的水、氧透过率均比较高,水汽和氧气进入器件内部后,不仅会影响发光层和阴极之间的粘连性,还会使有机层内部发生化学反应,导致器件迅速老化,以致失效。柔性衬底对水汽和氧气的阻隔和对器件的防老化保护均不够理想,无法达到显示器件寿命至少一万小时的要求。

近年来,国内外厂商均表示看好 FOLED 显示技术,纷纷在其专利上积极布局。IHS 数据显示,2017 年 FOLED 面板市场从 2016 年的 35 亿美元增长到 120 亿美元,增长率近 250%。2017—2021 年,FOLED 年复合增长率为 22%。另有数据显示,预计至 2022 年,柔性 AMOLED 将占中小尺寸半导体产品市场需求的 68.9%。目前,京东方已在成都和绵阳布局了两条第 6 代柔性 AMOLED 生产线,都已实现量产,其余的显示企业也在纷纷布局和建设。

## 8.2 透明 OLED

透明 OLED (Transparent OLED, TOLED) 在 OLED 研究领域是一个热门。TOLED 器件的最外部采用具有低电阻率和高透过率的 ITO 透明导电薄膜,而不再仅仅是金属层,这是 TOLED 和普通 OLED 的最大区别之处。随着可移动智能终端设备的发展,具有特殊功能的电子产品对人们生活的影响越来越大,其中 TOLED 具有的透明性质在照明领域中具有独特的应用,如可以应用在房屋窗玻璃、汽车车窗玻璃显示、车载显示、头盔显示、透明手机、眼镜及手表等。

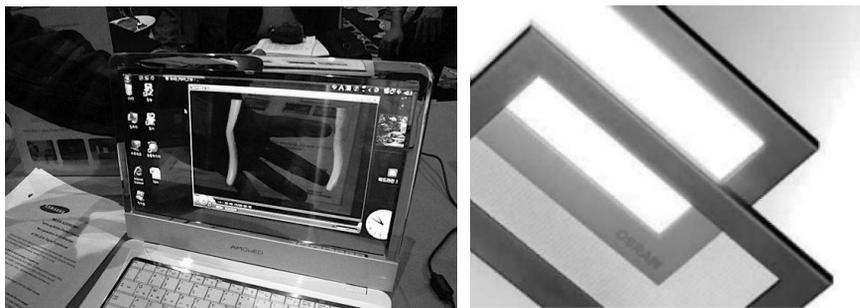
### 8.2.1 透明 OLED 的发展历程

2005 年 5 月,UDC 公司将其公司的高效磷光 OLED 技术与非晶硅 TFT 驱动技术结合起来,研发出第一款有源驱动的、高分辨率单色 TOLED 显示器件。2005 年年底,德国弗劳恩霍夫应用研究促进协会的科研工作者研制出一种性能高、寿命长的聚合物 TOLED 器件,这种器件采用了一种新型的透明金属电极,这一成果表明 TOLED 器件正逐步面向商业化。

2008 年 4 月,UDC 公司生产的 TOLED 器件效率已高达 45 lm/W,欧司朗在亮度为 1000 cd/m<sup>2</sup> 时效率达 20 lm/W。同年 10 月,在 FPD International 上,SAMSUNG SDI 展示出采用多晶硅 TFT 驱动技术,响应时间低至 0.01 ms,



亮度达  $200 \text{ cd/m}^2$  的 12.1 英寸全彩 TOLED 显示器。2009 年, SAMSUNG 公司在美国国际消费电子展上, 展示出一款 320 像素 $\times$ 240 像素的 4.3 英寸透明 OLED 显示器, 在显示器关闭时, 其透光率可高达 70%~85%。2010 年, 韩国 SMD 展示出全球第一台屏幕透明的笔记本电脑 (NB), 如图 8-4 (a) 所示, 该屏幕采用具有透明特性的 OLED 显示器, 在未显示信息的地方, 可以透视到后面的桌面。同年, Osram 还展示出应用在照明领域的 TOLED 产品, 如图 8-4 (b) 所示。将其制作在窗户上, 白天时, 不打开电源, 让太阳光直接射入室内, 节省用电; 夜晚时, 将电源打开, 原本透明的玻璃窗户, 马上转变为发光的照明灯, 真正达到了节能减排的目的。



(a) 韩国 SMD 展出的全球第一台屏幕透明的笔记本电脑 (b) 应用在照明领域的 TOLED 产品

图 8-4 TOLED 产品

2014 年 10 月, LG Display 研发出一款 18 英寸的柔性透明 OLED 显示面板, 如图 8-5 (a) 所示。当时, 这款面板是将柔性和透明合二为一的全球最大尺寸的柔性 TOLED 显示面板, 面板分辨率高达 1200 像素 $\times$ 810 像素, 总像素点达到 100 万个, 曲率半径达 30R, 透明度达到 30%以上, 这为今后大型柔性透明显示面板的生产提供了可能。

2015 年 6 月, SAMSUNG 在香港会展中心展示出一款 55 英寸的 TOLED 显示屏, 如图 8-5 (b) 所示, 这是首款可实用化的 TOLED 显示屏。2015 年 8 月, Exploride 公司发布了一款使用了透明 OLED 显示屏的车载电脑, 如图 8-5 (c) 所示, 这是首次将透明 OLED 显示屏应用于车载显示上, 使得无数科幻片中的场景成为现实。

2017 年 6 月 23 日, LG Display 宣布研发出了全球首款透明可弯曲的 77 英寸显示屏, 该款显示屏的高度是 170.5 cm, 分辨率达到超高清 UHD (3840 像素 $\times$ 2160 像素) 的级别, 屏幕比例 16 : 9, 透明度 40%, 可以



80°卷曲，是当时全球尺寸最大的透明柔性 OLED 面板，如图 8-5 (d) 所示。LG Display 表示，这项技术将进一步率先使用在广告牌及智能穿衣镜等领域，如图 8-5 (e) 所示。



(a) LG 公司的 TOLED 屏



(b) SAMSUNG 公司的 55 英寸 TOLED 屏



(c) Exploride 公司的车载 TOLED 显示屏



(d) LG 公司的 77 英寸 TOLED 屏

图 8-5 TOLED 产品的实际应用



(e) LG 公司的 TOLED 穿衣镜

图 8-5 TOLED 产品的实际应用 (续)

2019 年 7 月 10 日,创维参加了在上海展开的 2019 国际显示博览会( UDE 2019 ),并展示了旗下 8K OLED 电视、OLED 透明电视、大屏 AIOT 中心等产品。

随着 OLED 产业的飞速发展,越来越多的厂商开始将 TOLED 显示技术作为研发重点。PHILIPS 公司的未来计划中已包括对 TOLED 的研制,日本 SONY 公司已将透明 OLED 技术应用到眼镜镜片上,照明企业 Osram 在白光 TOLED 技术上处于世界领先地位。随着研究的深入和显示企业的投入,TOLED 的发展必然会越来越快,前景越来越好。

### 8.2.2 TOLED 的基本结构及其发展

由于 TOLED 的特殊性,所选用的电极材料必须有着较低的表面电阻和较高的透过率,而电极材料的选取、发光层材料的选取及电荷传输层材料的选取,会直接影响载流子的注入与传输,进而影响发光器件的效率。对 AMOLED 来说,面板的稳定性与透明度是实现 TOLED 显示要解决的两个关键问题。传统 OLED 使用的阴极一般为金属、合金、金属化合物及有机聚合物,但金属及其化合物材料的透光性都极差,因此通过使用合适的方法改善电极的透明度是实现 TOLED 的关键步骤。目前,增加面板透明度的主要方法有两种,一是通过使用透明材料制备电极及改变电极结构来增加面板透明度;二是改变电极的排布方式,通过增加透射窗口的面积来提高面板的透明度。

2010 年,韩国的研发人员提出一种底发射型的新型结构的 TOLED,此



种结构不仅使用了透明消气剂和新型的反光涂层技术，还对电极的结构进行了优化，从而将面板透明度提高了 80%，其面板对于不同波长的透明度曲线如图 8-6 所示。这是典型的通过使用透明材料制备电极及改变电极结构来增加面板透明度的例子。

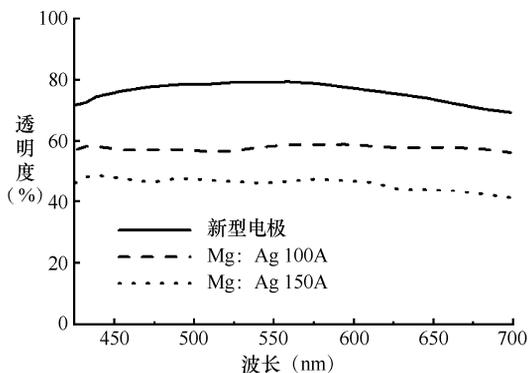


图 8-6 新型结构的 TOLED 透明度曲线图

Chung 等在 2010 年的 SID 会议上提出一种基于底发射型结构的透明 OLED 显示技术。这种 TOLED 显示屏会在底部显示图像，其图像通过背面的透射窗口来观察，其面板的像素排布如图 8-7 所示。在面板的像素布局中，发射区域和透射区域需分开排布，并且在设计面板像素布局时，加大透射窗口的面积，以提高面板的透明度。双面 OLED 显示面板相较于传统 OLED 面板，其发射区域面积小而透射区域面积变得更大。

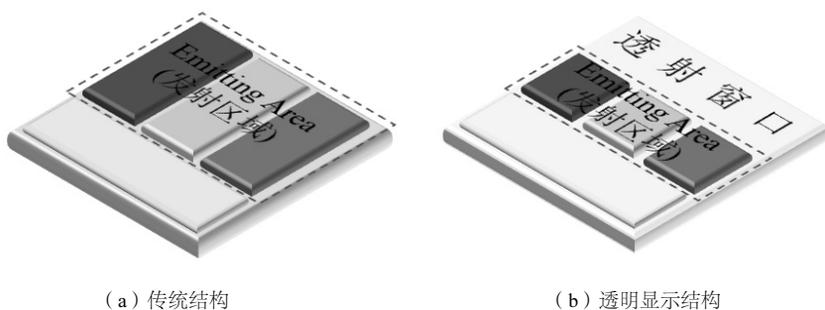


图 8-7 底发射型 TOLED 显示屏像素排布的示意图

2013 年，Lee 等提出了一种用电路模拟来预测二维亮度分布的模拟方法，在仿真结果的基础上，成功制备了高亮度均匀性的大面积 TOLED 面板，



该面板和辅助金属网格的图像如图 8-8 所示，该方法可以应用于预测和设计大面积 TOLED 面板。

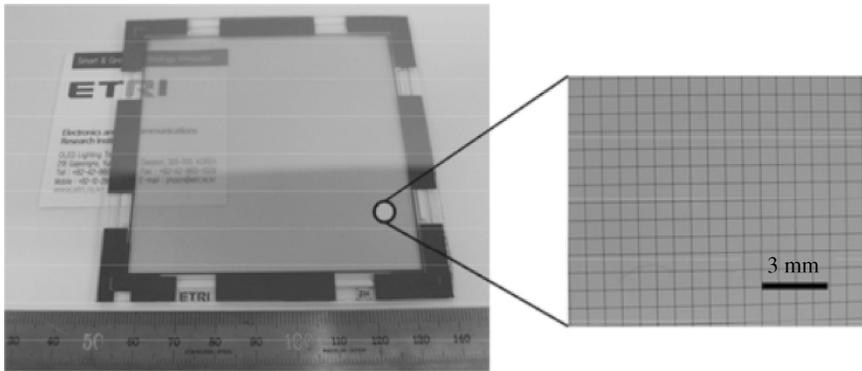


图 8-8 高亮度均匀性的大面积 TOLED 面板和辅助金属网格的图像

2015 年，中国台湾大学 Wu 等人以 N 型掺杂的多层石墨烯为电极，对全溶液法的 OLED 进行了研究。他们采用水相法对石墨烯的功函数和表面电阻进行了改性，并将石墨烯作为顶部电极在 OLED 上进行转移，在不需要真空环境的条件下，即可制备出全溶液法的 TOLED 器件，ITO/HAT-CN/VB-FNPD/PVK:FIPIC/PFN:CSF/多层石墨烯的 TOLED 如图 8-9 所示。

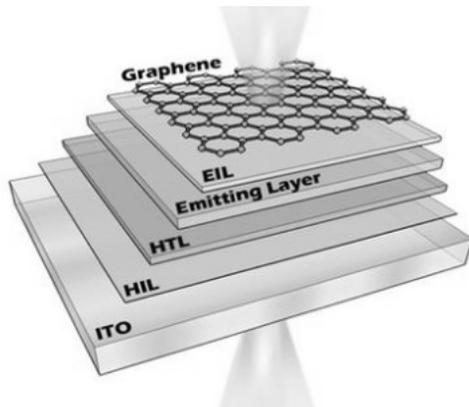


图 8-9 ITO/HAT-CN/VB-FNPD/PVK:FIPIC/PFN:CSF/多层石墨烯的 TOLED

2018 年，中国台湾明志科技大学 Liu 等使用连续真空沉积  $\text{MoO}_3$ 、Ag、 $\text{WO}_3$  (MAW) 的多层电极结构的简易制备方法，实现了 OLED 的高发光效率，同时具有 80% 的高透明度，该方法为制备高透明度、高发光效率的



TOLED 器件提供了可能性。倒置 OLED 的原理图结构及器件实物图如图 8-10 所示。

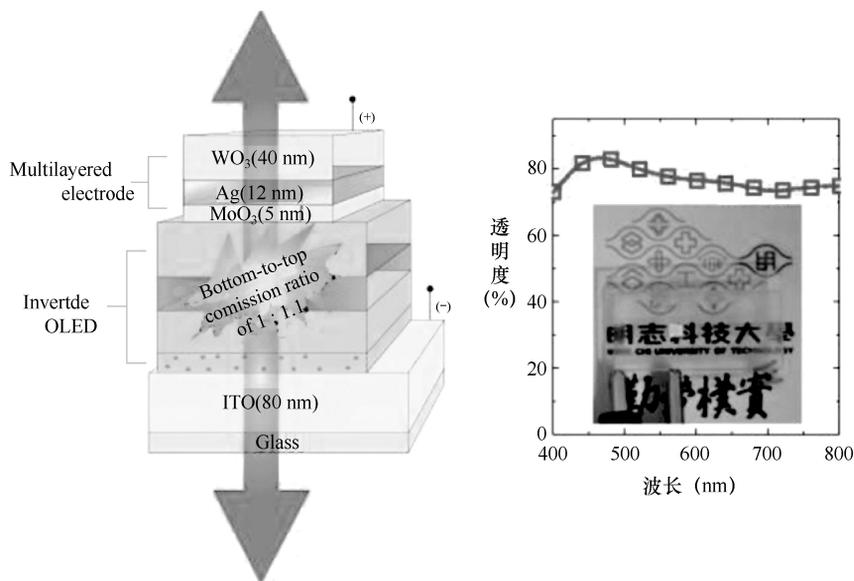


图 8-10 倒置 OLED 的原理图结构及器件实物图

### 8.2.3 TOLED 的特性及存在的问题

TOLED 显示器件要求构成 OLED 器件的电极及衬底材料均为透明材料，且还要求在开启状态下，器件两侧均能够观察到发光现象，关闭状态下的透光率达到 85% 以上，即器件采用透明 TFT 和高透光率的透明电极是 TOLED 显示技术的关键。因为 ZAO (Zinc Aluminum Oxide) 薄膜的透明度高且电阻率低，因此在采用磁控溅射法制备 ZAO 薄膜时，其对可见光的透过率已经超过了 85%，达到了产业化的需求。相比传统的 ITO，ZAO 因不含有稀土元素铟的特性使其作为透明电极具有更强的市场竞争力。在透明 TFT 方面，人们虽然将基于纳米结构制备的新型 TFT 作为重点研究对象，但到目前为止，TOLED 的驱动电路仍然以传统的非晶硅和多晶硅为主。

对有源驱动 TOLED 来说，改变面板的电极结构可以增加面板的透明度。目前，主要有两种方法来改变 OLED 的电极结构，以实现 TOLED 显示功能。第一种方法是器件采用 N 型掺杂材料和金属材料银分别作为电子传输层和阴极电极；第二种方法是器件采用顶发射型结构，使用 MgAg 合金材料作为



阴极电极。对于第一种方法，必须考虑 N 型掺杂材料作为电子传输层时的热稳定性；而第二种方法会带来阴极电极薄层电阻很高的问题，从而造成面板的亮度不均匀。因此，这两种方法对于透明 OLED 显示都不适用。

从 TOLED 本质上讲，以上这些仅仅是在传统 OLED 基础上进行的改进。因此，制约 TOLED 发展的关键因素，也是一些传统 OLED 亟待解决的共性问题，如器件的寿命、发光效率及全彩显示等方面的问题。此外，透明 TFT 以及在可见光区具有高透过率的金属电极是今后 TOLED 研发的两个方向。

## 8.3 颜色可调 OLED

迄今为止，OLED 已经在许多领域获得应用，如固态照明和信息显示，还有室内装饰也是 OLED 的一个重要应用。正如人们所认为的那样，颜色可变的室内装饰与照明为 OLED 器件的推广起到了锦上添花的作用。颜色可调 OLED (Color-Tunable OLED, CT-OLED) 作为一种新型 OLED 类型，与传统的 OLED 相比，它不仅可以作为光源来照明还可以作为装饰品，这种双重角色表明其具有更大的商业价值。

### 8.3.1 颜色可调 OLED 基本原理及其表征参数

以一种典型的多发光层颜色可调 OLED 照明装置为例，如图 8-11 所示是一种多发光层的颜色可调 OLED 照明装置。该装置包括 OLED 面板及与面板电极相连接的电压调节装置，其中，OLED 面板包括基板以及基板上的有机功能薄膜层，而有机功能层包括若干层发光有机膜，且每层发光有机膜的发光颜色不同，例如，将发光层的第一层设置为红色混合磷光发光有机层，第二层设置为黄色与红色的混合磷光发光有机层，第三层设置为黄色混合磷光发光有机层等。在外接电源电压调节变换时，此装置中的电子与空穴就会在不同的发光有机膜上复合发光，从而达到使 OLED 照明装置发出不同颜色光的目的。

颜色可变的 OLED 器件的表征参数不仅具有传统 OLED 的发光亮度、光谱特性、外量子效率  $\eta_{\text{EQE}}$ 、功率效率  $\eta_{\text{p}}$ ，还有变色能力值 ( $I_{\text{CT}}$ )，它可以体现器件发光颜色的改变能力。

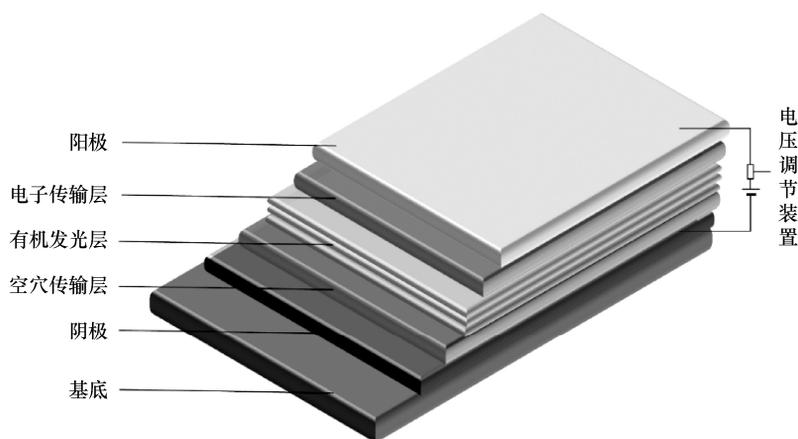


图 8-11 一种多发光层的颜色可调 OLED 照明装置

(彩图见本书最后彩插)

变色能力值是指在不同诱发变色环境的测试条件下, 同一个器件辐射出不同颜色光的变化能力。颜色变化可以理解为在颜色不同时光子数目比例的变化。采用数学上绝对误差理论的方法, 对变色能力参数进行基础定义, 具体如下:

$$I_{CT} = \frac{\Delta N_p}{N_p} \quad (8-1)$$

其中,  $\Delta N_p$  是光谱差异中产生光子数目的差别,  $N_p$  是指器件所有发光光子的总数。

### 8.3.2 颜色可调 OLED 发展历程

到目前为止, 颜色可调 OLED 器件被报道的并不多。2003 年, Tokito 等基于磷光材料  $(ppy)_2Ir(acac)$ , 并通过改变电子受体单元的位置, 合成了四种新材料。这四种新材料光谱的波峰都有漂移, 但其波峰仅在 513 ~ 578 nm 区间内移动, 并且在同一个器件中没有变色。

2009 年, Giovannella 组采用掺杂  $Eu^{3+}$  衍生物的方法, 通过对其掺杂浓度的调节, 实现了不同器件从蓝光到白光再到红光的颜色变化过程。但器件外量子效率仅有 1%, 同时, 此变色过程并不是在同一个器件中实现的。两年后, 日本三菱化学公司展出了可同时对色温和全彩颜色进行调整的 OLED 照明面板“VELVE”, 并且其亮度调节范围达到 0% ~ 100%。



2015 年, Gather 等展示了一种高效 OLED 的概念, 颜色可调 OLED 器件结构及实物图如图 8-12 所示, 利用交流驱动信号正负半周期的不同极性, 独立地处理垂直叠加在一起的荧光蓝发射单元和磷光黄发射单元, 使其发光颜色可以从深蓝色到冷白色和温白色再到饱和黄色。该颜色可调 OLED 的概念能够有效兼容应用要求和多功能发射的要求。

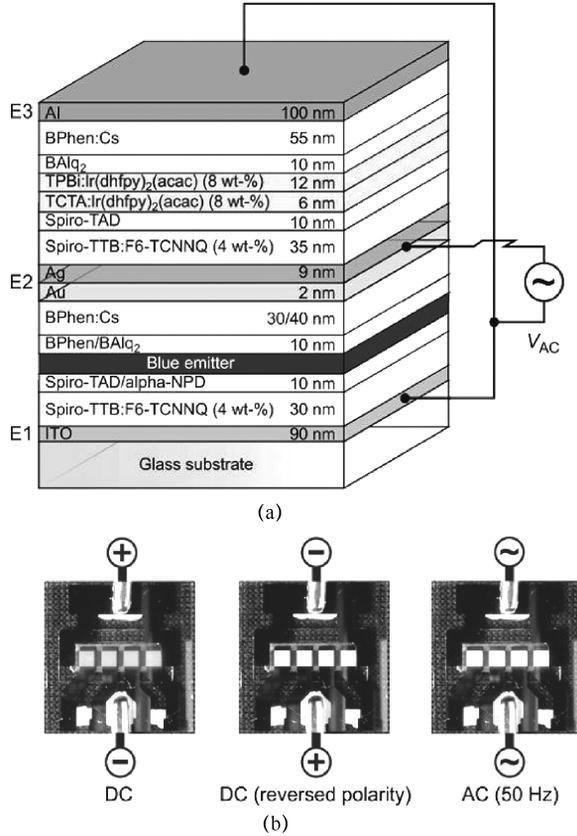
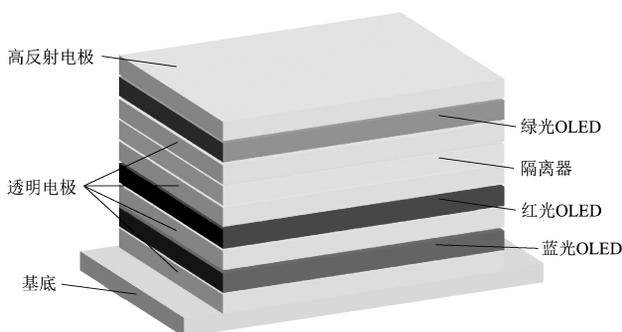
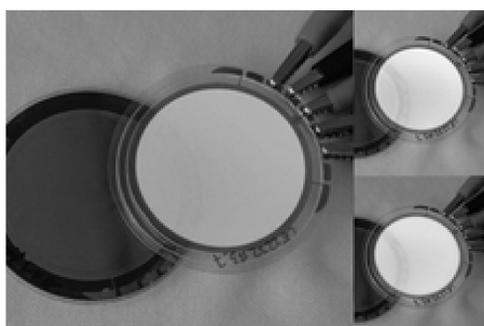


图 8-12 颜色可调 OLED 器件结构及实物图

2015 年, LOPEC 展示出全球首款透明且颜色可调的 OLED 面板, 研发出可实现 RGB 三基色混合实现白光, 并且可实现单独控制的大面积 OLED 模块, 3-color 可调色 OLED 的器件结构图如图 8-13 (a) 所示。如图 8-13 (b) 所示的 2-color 透明颜色可调 OLED 模块的显示颜色可实现从蓝色渐变到白色再到黄色, 它可以应用在火车行李架夹层玻璃板材内的光源上。



(a) 3-color可调色OLED的器件结构图



(b) 2-color透明可调色OLED模块

图 8-13 透明且颜色可调的 OLED

2017 年, 韩国 Kim 等报道了一种基于碳纳米管 (CNT) 电子学和电压相关的彩色可调谐 OLED 的设计。OLED 在不同的施加电压下的颜色变化如图 8-14 所示, 并通过对不同电子束的光学性质的比较分析, 证实了其颜色可调的功能, 为各自的调色行为提供了合适的机理。该器件实现了可穿戴传感器功能, 可穿戴在人体皮肤上获取心电图信号, 这一进展为未来可穿戴生物医学监测设备的发展提供了更多机会。

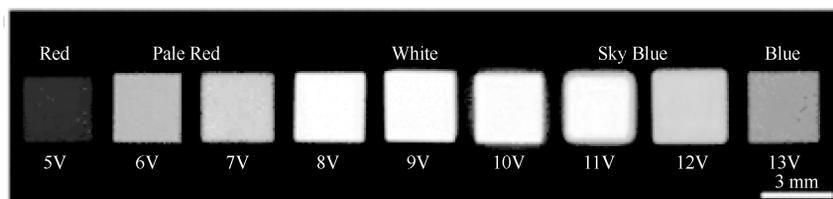


图 8-14 OLED 在不同的施加电压下的颜色变化  
(自左向右依次为深红、浅红、白色、天空蓝色、深蓝色)



三菱化学、Konica Minolta 及 LOPEC 等企业展示的颜色可调 OLED，都是基于相邻依次排布的 RGB 三基色条纹结构实现的调光和调色功能。但在由相邻依次排布的 RGB 三基色构成的 OLED 显示和照明器件中，每一种颜色的发光单元功能层构成的材料和结构都是不同的，因此，这种颜色可调的 OLED 对制作设备要求高，工艺也相对复杂，尤其在 OLED 量产过程中，使用的 R2R 等湿法工艺，对 RGB 发光单元器件的良品率将会产生很大的影响，从而大大增加 OLED 的生产成本。

### 8.3.3 电场调控变色 OLED

电场调控变色 OLED，即每个发光单元功能层均由相同结构和相同材料构成的 OLED，通过改变外加电压（电场）的方法来实现同一个器件中发光颜色的改变，从而实现颜色可调。相比由 RGB 三基色构成的颜色可调的 OLED，电场调控变色 OLED 不仅结构更简单，制备流程短，而且工艺难度低，器件良品率高，从而进一步降低了颜色可调 OLED 的成本，增强了其市场竞争力。因此，电场调控变色 OLED 具有重要的科学研究意义和实际应用价值。

电场调控变色 OLED 器件虽然在近几年的研究中取得了阶段性进展，其发光亮度等特性也有了数十倍的提升，但仍然具有许多不足之处：

(1) 发光亮度仍然不够高，相较于单色发光器件，其发光亮度低一个数量级；

(2) 发光色纯度较低，即在显示为单色发光时仍然具有其他发光光谱；

(3) 变色的色域不够宽，目前黄光和蓝绿光的变色器件是电场调控变色器件中最主要的高效率器件，而红光的电场调控变色器件性能仍然较低。

针对以上问题，电子科技大学的研究人员制备了不同间隔层的颜色可调 OLED，其结构如图 8-15 所示，通过使用紧凑的器件结构，采用多种间隔层（M 分别代表 TCTA 材料、CBP 材料、NPB 材料和 UGH2 材料）及其厚度结构（y 代表不同材料的不同厚度），对激子和载流子进行调控，可在不同的电压下对载流子传输、积累区域和激子发光复合区域进行调控，以此得到宽变色范围、高性能的电场调控变色 OLED，并对其机理进行了解析。

此器件利用了激子具有双向迁移的特性从而得到可以在电场变化时实现变色的 OLED 器件。而激子的双向迁移区域的特性是在双发光层器件中，激子会固定集中在两个区域进行辐射发光，在这两个区域之间，一定会存在



一个交界面，由于动态平衡，此界面可看作激子移动的分界面，界面两侧的激子分别会朝着更近的发光层迁移，最终实现辐射发光。

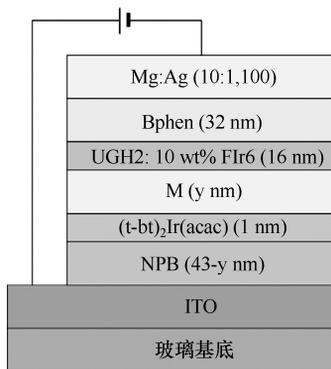


图 8-15 不同间隔层的颜色可调 OLED 器件结构

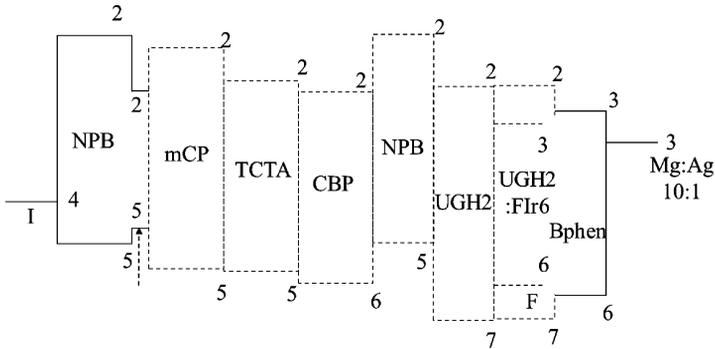
如图 8-16 (a) 所示为五种不同间隔层整体器件能级示意图。从图中可看出，mCP 层、TCTA 层和 CBP 层的 HOMO 能级非常相似，而且它们都处于 UGH2 和 NPB 的 HOMO 能级之间，对各层中空穴的传输非常有利。NPB 的 HOMO 能级较低，而 UGH2 的 HOMO 能级较高，无论这几种材料中的哪种作为间隔层，空穴跃迁时都需要克服 1.8 eV 的势垒才能够进行传输，这对器件中电子和空穴的复合极为不利。从 LUMO 能级来看，这几个间隔层的 LUMO 能级均在 2.3 ~ 2.9 eV，对电子在各功能层中的传输影响不大。

总体来说，从能级上看，引入 mCP 层、TCTA 层和 CBP 层不仅有利于器件中载流子的传输，还有利于电子和空穴的复合从而产生激子进行发光。然后，通过对间隔层厚度进行调节，控制激子的迁移，达到理想的变色效果。而当 UGH2 层和 NPB 层作为间隔层时，有机层间的势差很大，会导致电子和空穴的不平衡，激子复合区域偏移严重，造成变色效果很差。

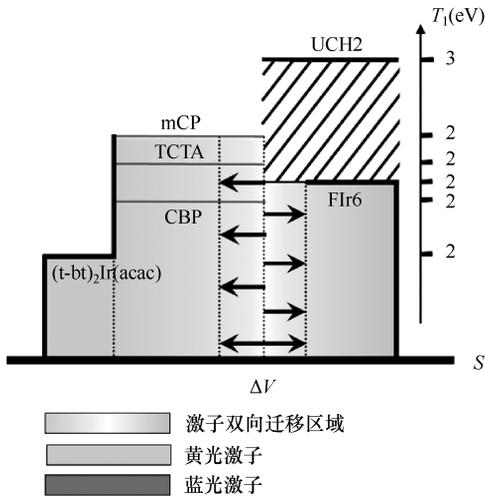
如图 8-16 (b) 所示为 mCP 层、TCTA 层和 CBP 层分别作为间隔层时器件内部激子的双向迁移区域的位置及激子的迁移过程示意图。从图中可看出，mCP 和 TCTA 这两种材料的三线态能级略高于 FIr6 这种材料，可以在厚度比较薄（mCP 层为 16 nm，TCTA 层为 18 nm）时对激子起到有效的阻挡作用，造成激子的双向迁移区域在蓝色发光层与间隔层之间，然后再对器件的电压进行调控，使得器件的双向迁移区域左右摇摆，黄光激子和蓝光激



子的比例产生较大的变化,从而使得器件的颜色发生变化。当 CBP 层作为间隔层时,其三线态能级略低于 FIr6 层的三线态能级,但可以增加 CBP 层的厚度(20 nm),使得激子不能迁移到黄光层,从而对激子的行为进行调控。同样,可以使激子的双向迁移区域在蓝色发光层与 CBP 间隔层之间,然后再对器件电压的高低进行调控,使得器件的双向迁移区域左右摇摆,从而使黄光激子和蓝光激子的比例发生较大的变化,造成器件的颜色也发生变化。



(a) 五种不同间隔层器件能级示意图



(b) mCP层、TCTA层和CBP层为间隔层时的器件的激子迁移图

图 8-16 器件工作能级与原理示意图

(彩图见本书最后彩插)



### 8.3.4 颜色可调 OLED 的应用

在如今的照明市场中，颜色可调的照明器件具有很大的用户需求和市场空间，如室内照明、舞台照明、景观照明及广告照明等，为达到特定的照明效果，往往需要器件能够持续地变化出不同颜色的光。而现有的照明器件中，受发光原理的影响，若想要器件能够达到持续发出不同颜色的光的效果，器件结构往往十分复杂，成本也大幅度升高。但颜色可调 OLED 不需要复杂的器件结构就可以达到理想的效果。颜色可调 OLED 的应用范围非常广泛，不仅能够应用在一般的照明中，如墙体、窗户和壁纸等，还能够应用在交通工具的照明中，尤其是汽车行业和铁路行业。此外，颜色可调 OLED 还可以用于飞机机舱内的环境照明，因此，航空航天领域对这种技术也表现出极大的兴趣。

## 8.4 发光-光伏多功能器件

随着科学技术的蓬勃发展，电子器件越来越朝着智能化、集成化、轻便化和节能环保的方向发展，单功能的电子器件已经无法满足人们的需求，越来越多的人将目光投向了有机多功能一体化器件。而有机多功能一体化电子器件具有成本低廉，易于大面积生产，能耗少，可制作柔性器件，现实实用性强，可用范围广和方便实现大规模工业化生产等突出优势，赢得了科研界的高度重视和浓厚兴趣。我们在此所谈到的基于有机半导体材料的一体化器件（也可称为双功能器件），即有机电致发光-光伏（OLED-Organic Photovoltaic, OPV）多功能器件，包含有机电致发光-光伏多功能器件（OLED-Organic Solar Cell, OSC）和有机电致发光-光电探测多功能器件（OLED-Organic Photodetector, OPD）两种器件。

### 8.4.1 一体化器件的发展历程

1975 年，Park 等提出一种在 P-N 结中采用离子注入的方法来实现电致发光和光伏探测的一体化器件。通过将 Cd 离子注入 P 型  $\text{CuInSe}_2$  材料中的方法，实现了内量子效率高达 15% 的 EL 器件，而且在光谱的范围为 700 ~ 1100 nm 时，其量子效率达到 60% ~ 70%。

直到 1994 年，Yu 等人先用 MEH-PPV 制备出电致发光和光电探测双功



能聚合物器件，随后又采用 P3HT 和 MEH-PPV: C<sub>60</sub> 同时作为有机功能薄膜层。但这些器件全是由相互穿插的聚合物构成，探测响应低，载流子迁移率也较低。

自此以后，几乎没再看到关于有机双功能一体化器件研究的报道。直到 2002 年,Shirota 等将一种有机胺分子材料三苯胺同时作为电子施主和空穴传输材料，得出一种新型 m-MTDATA trilayer 的器件结构为 ITO/m-MTDATA (50nm) /m-MTDATA : Alq (5nm) /Alq (60nm) /Mg : Ag。基于此，得到的器件不仅光伏效应有明显提高，还具有激基复合物的 EL 性质。之后，与多功能一体化器件相关的研究报道才越来越受到人们的重视。2005 年，Lee 课题组在实验中发现，在富勒烯聚合物高分子太阳能电池中具有电致发光的现象。

2006 年，Malliaras 等开创性地利用正负离子在有机半导体材料中分别构造出可移动的阴阳离子电极。如图 8-17 所示，在器件工作的过程中，这种具有移动性的离子电荷能够控制电流的方向，因此，器件在正向电压下具有 EL 现象，加反向偏压同时进行可见光的照射，器件表现出光伏效应——为多功能一体化器件的发展提出一条新思路。

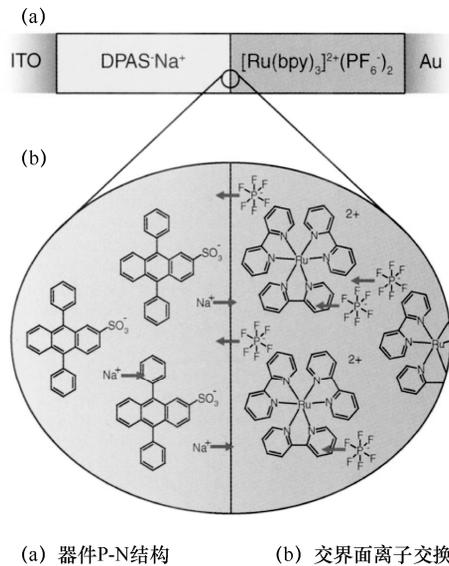


图 8-17 (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub>PN 结 DPAS<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>: [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 器件及材料结构示意图

2009 年，Li 等分别利用 TPBi 和 m-MTDATA 作为电子受体和电子给体



设计了有机紫外探测与光伏一体化器件。该器件在零偏压下响应度为 100 mA/W，可用于光探测器，在 -4 V 偏压下达到最大响应度 135 mA/W，同时，该器件作为太阳能电池使用时，PCE 可达 9%~10%。

2011 年，Narasimhan 等利用 P2NHC 作为活性层构造出蓝光 LED 和光伏紫外探测一体化器件，此器件在加正向偏压时发出蓝光，加反向偏压时表现出光伏紫外探测的性能。

2014 年，清华大学邱勇等展示了第一个可重复的、全有机的、灵活的低压控制电路，将 OPD 器件与高效 OLED 结合在一起，其低压控制电路原理如图 8-18 所示。通过与低压 OLED 的直接耦合，成功地实现了一种绝缘电位为 2000 V，最高电流转移比（CTR）为 1.3% 的低压控制电路，其蓝光探测器的光响应度在 -6 V 偏压下达到 130 mA/W，最大光暗电流比高达  $1.3 \times 10^4$ 。

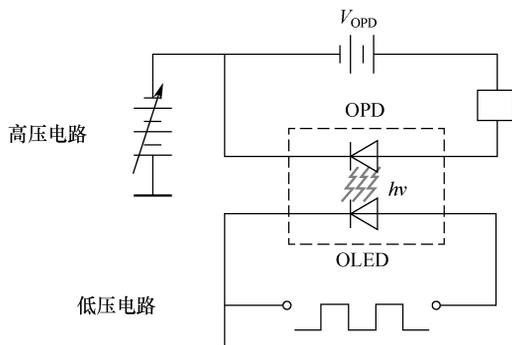


图 8-18 基于 OPD 和 OLED 的低压控制电路原理图

2017 年，Beckert 等报道了在一个微流控芯片内由全溶液处理的 OLEC 和全溶液处理的 OPD 组成的第一个荧光探测器。在 OLEC 的亮度值为 500 cd/m<sup>2</sup> 的情况下，仍能检测到浓度低至 1 μM 的荧光素酰胺，这为生产低成本、便携和一次性的高灵敏度荧光传感器提供了可能性，ITO 玻璃基板上全溶液处理的蓝 OLEC 和 OPD 的层结构如图 8-19 所示。

2018 年，Hany 等成功制备了一种由一个近红外敏感的 OPD 和一个可见 OLED 构成的有机上转换器（Organic Upper Converter, OUC）。该装置将近红外光直接转换为可见光，允许对可见光中的近红外场景进行成像，对下一代低成本、大/小面积区域的近红外光学传感和成像应用具有研究启示意义。使用反射或半透明电极的器件结构如图 8-20 所示。

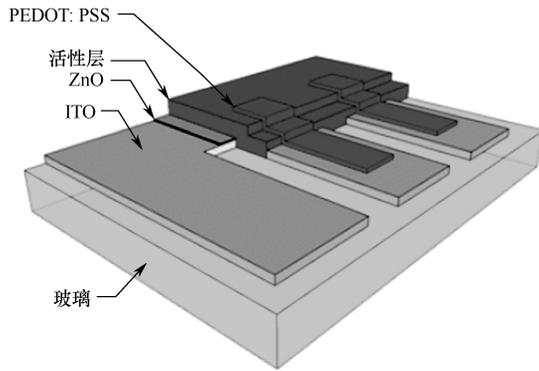


图 8-19 ITO 玻璃基板上全溶液处理的蓝 OLEC 和 OPD 的层结构图  
(全器件的四分之一)

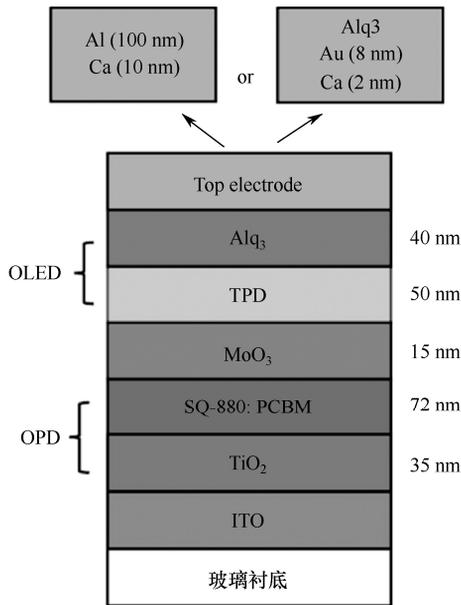


图 8-20 使用反射或半透明电极的器件结构示意图

近年来,于军胜等对 OLED-OSC 多功能器件的电荷传输态激子的传输机理进行了较为深入的研究,后来又制备出 OLED-OPD 多功能器件,并对其工作机理进行了深入的研究。

### 8.4.2 工作机理

如今,人们研究的有机多功能一体化器件主要由 OLED、OSC、OPD 的



功能组合而成。由这三种功能构成的不同种类的有机多功能一体化器件是在一个器件上分别实现两种不同的功能，这种多功能一体化器件具有两种工作模式，可在不同工作模式下实现不同的功能。

以 OLED-OPD 多功能一体化器件为例，它具有两种工作模式。如图 8-21 (a) 所示，当给器件两端加正向偏压时，它工作在 OLED 模式下，实现 EL 功能；当给器件两端加反向偏压时，它工作在 OPD 模式下，实现光电探测的功能。

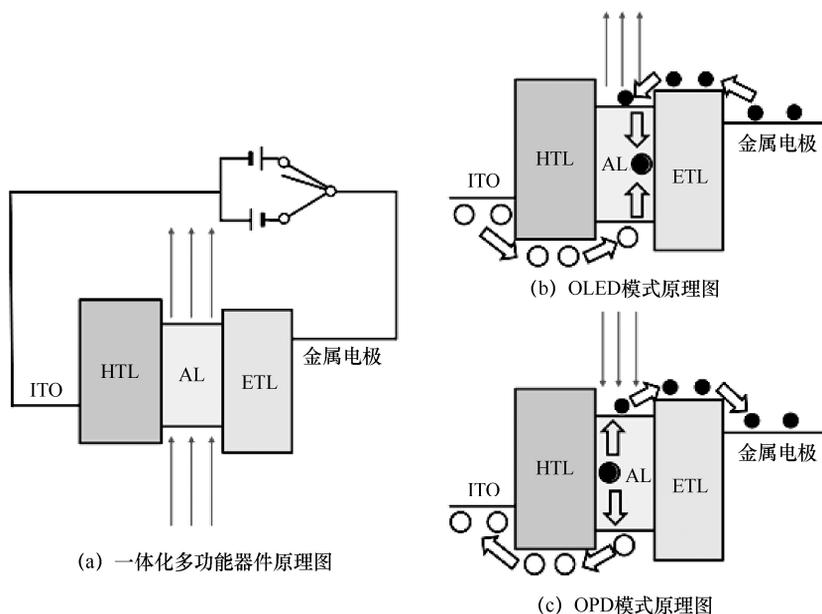


图 8-21 OLED-OPD 多功能一体器件工作原理图

如图 8-21 (b) 所示，当其工作在 OLED 模式下时：在外加正向电压作用下，电子和空穴分别从金属电极和 ITO 阳极向有机功能薄膜层中注入；从电极注入的电子和空穴分别通过电子传输层和空穴传输层向发光层中迁移；电子和空穴在有机层中相遇，由于库仑力的作用，两者会束缚在一起形成激子；在外加电场作用下，形成的激子会发生迁移，迁移到合适位置后，激子将能量传递给发光分子，并激发电子从基态跃迁到激发态；形成的激发态分子退激发，辐射发光。

如图 8-21 (c) 所示，当器件工作在 OPD 模式下时：在光照射后，有机分子吸收光子形成光生激子；形成的光生激子在有机功能层中向给受体界面



处扩散；扩散在给受体界面处的激子，在外加反向电场作用下分离为自由电子和空穴；激子分离后，自由电子和空穴分别被两侧的电极收集，从而实现探测的功能。

### 8.4.3 多功能一体化器件存在的问题

近年来，研究有机多功能一体化器件的工作取得了许多实质性的进展，但相对来说，对这个方面的研究还远远不够，器件的性能也还有待提高。为实现双功能器件对材料的要求就特别苛刻，所以能够满足此等条件的材料也非常稀少，从而造成研究工作进展十分缓慢；另外，与一体化器件相关的化学、物理机制的研究仍然非常欠缺，导致能够为一体化器件研究工作提供指导的相关理论依据非常稀少。但随着人们对有机多功能一体化器件的机理、材料学发展、有机半导体物理及化学机制、有机半导体技术等认识的加深，相信在不久的将来，各类有机多功能一体化器件都会取得实质性的突破，并将极大地推动有机电子学的发展。

## 8.5 钙钛矿发光技术

钙钛矿作为一种半导体材料，近年来已成为光电子材料方向的一个研究热点。最近，美国国家可再生能源室（NREL）认证了钙钛矿太阳能电池器件的效率从 16.2% 依次增长到 16.7%、17.9%、20.1%、22.1%，再到目前的 25.2%。如今，有机-无机杂化钙钛矿材料在太阳能电池领域中表现出良好的发展态势，而钙钛矿材料不仅在光伏领域具备较大的发展潜力，在其他众多领域也具有较大的发展及应用空间，如其在光检测、光解水、发光器件（发光二极管、发光场效应晶体管、激光器）等研究领域也已取得了突破性的进展。

### 8.5.1 钙钛矿结构及制备方法

1939 年，为纪念钙钛矿的发现者（俄罗斯地质学家 Count Lev Perovskite），以“Perovskite”来对具有钙钛矿结构的材料进行命名。钙钛矿最初仅仅指  $\text{CaTiO}_3$ ，之后研究者相继发现或合成了各种化学成分不同但都具有  $\text{CaTiO}_3$  结构的化合物，组成了这个庞大的钙钛矿家族。理想的钙钛矿通式与  $\text{CaTiO}_3$  相同，其结构属于立方晶系，分子式为  $\text{ABX}_3$ 。如图 8-22



所示, 其中, A 和 B 表示阳离子, X 表示阴离子, B 的离子半径一般比 A 小, A 离子分布在立方晶胞的中心, B 离子分布在立方晶胞的角顶, X 离子分布在棱的中心位置, 每个 A 离子被 12 个 X 离子包围成配位立方八面体, 每个 B 离子被 6 个 X 离子包围成配位八面体, 这些八面体扩展形成三维网络。

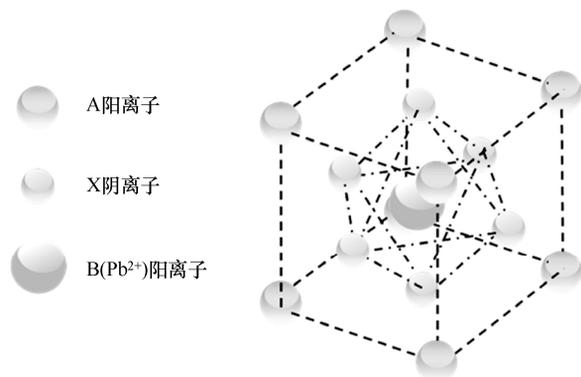


图 8-22 理想的钙钛矿结构示意图

严格控制钙钛矿的离子尺寸, 能够保持钙钛矿晶体的结构稳定性。在理想条件下, 为了使晶体结构达到高度对称性, A、B、X 的离子半径必须满足容差因子  $t$  趋近 1:

$$t = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad (8-2)$$

其中,  $R_A$ 、 $R_B$ 、 $R_X$  分别为对应离子半径。由式 (8-2) 可知, 只有当 A 离子远远大于 B 离子时, 才能够满足  $t$  接近于 1 的条件, 否则钙钛矿晶体结构的对称性将会降低或发生扭曲。而八面体因子  $u$  和容差因子  $t$  能够同时决定钙钛矿晶体的结构稳定性, 只有当  $0.44 < u < 0.90$  且  $0.81 < t < 1.11$  时, 才能够形成钙钛矿的结构。元素周期表中原子半径最大的第一主族元素 Cs 也仍旧到不了维持晶体结构稳定的程度, 因此人们必须依托于更大的取代基团, 这也是  $\text{CsPbI}_3$  比  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  稳定性差的原因。由于钙钛矿能够形成零维、一维、二维及三维的多样性结构, 因而受到广泛关注。

近年来, 人们已使用各种不同的制备方法来制备钙钛矿薄膜, 主要有热蒸发法、一步法、两步法及溶液-气相沉积法等。钙钛矿薄膜的光电性质与其制备工艺条件密切相关, 如薄膜生长时的氛围和起始物料比都会影响到薄



膜的质量乃至器件的性能,从而,许多研究人员通过采用不同的溶剂、添加剂或是优化退火温度、时间及速率等来研究控制晶格形成的热力学和动力学参数。以  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  为例,对一步溶液法来说,先让  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  和  $\text{PbI}_2$  以一定比例溶解在适当的溶剂中,再以此溶液作为旋涂液进行旋涂操作,最后进行干燥和退火;而对两步溶液法来说,首先将  $\text{PbI}_2$  溶液旋涂成薄膜,然后把  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  的异丙醇溶液再旋涂在  $\text{PbI}_2$  的薄膜上。两步法与一步法相比,能够更好地调控薄膜的表面形貌,使薄膜具有更好的形态和界面,器件具有更好的光伏性能。同时,旋涂速率、退火温度和时间、溶液湿润性及黏度对制备钙钛矿薄膜非常重要。钙钛矿薄膜也可通过溶液-气相沉积法制备,首先是通过旋涂  $\text{PbI}_2$  溶液得到  $\text{PbI}_2$  薄膜,然后将  $\text{PbI}_2$  薄膜放置在  $150\text{ }^\circ\text{C}$  的  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  蒸汽中进行热处理,这种方法制备得到的钙钛矿薄膜表面均匀、覆盖率高、粗糙度低,同时晶粒尺寸也较大。钙钛矿薄膜还可以通过热蒸发的方法制备,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  和  $\text{PbI}_2$  通过热蒸发形成  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  而制备出的钙钛矿薄膜均匀性比溶液法制备的更好。由于有机材料往往比无机材料容易溶解,所以使用溶液法制备钙钛矿薄膜时,薄膜的质量可能会较差。

### 8.5.2 钙钛矿的光吸收、发射性质及形貌调控

钙钛矿材料的一个显著特性是光吸收能力强,因此得以应用于太阳能电池。钙钛矿是直接带隙材料 ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  的带隙为  $1.5\text{ eV}$ ),在可见光的全波段范围内都具有吸收光谱的能力。价带和导带之间的跃迁矩阵 (Transition Matrix Elements) 及联合态密度 (Joint Density of States),是半导体材料光吸收时的两个决定性因素,前者在光电转换时有所体现,而后者考虑的是总的光电转换的可能性。有机-无机杂化钙钛矿材料与 GaAs 相比,其光吸收能力更强,对实现更薄、更高效、更经济的太阳能电池起到了决定性作用。与传统的太阳能电池材料相比,钙钛矿太阳能电池材料具有更窄的光学带隙,更小的吸光层厚度,更长的载流子扩散长度,更长的激子寿命,所以其成为光伏领域的理想材料。

钙钛矿材料的组成成分和温度都会对其发光性质产生影响。通过改变钙钛矿器件的退火温度可以调节钙钛矿层的发光颜色,较低的退火温度会导致钙钛矿的能带变宽,发光光谱发生蓝移。钙钛矿材料的光电性能在钙钛矿材料的应用领域非常重要。钙钛矿材料吸收光谱的范围为  $390\sim 790\text{ nm}$ ,它具有双极性传输平衡、光吸收系数高、体积缺陷密度低、俄歇复合速率缓慢等



特性,这使得钙钛矿材料具有发光效率高的优势。与此同时,钙钛矿材料还具有可溶液法制备和可柔性制备等特点,因此通过钙钛矿材料可制备工艺简单、成本较低的大面积器件,在显示、照明和光通信等领域都具有广泛的应用前景。

钙钛矿材料是价格低廉且器件颜色可调的直接带隙材料,通过调控钙钛矿的有机基团、卤素原子比例、组成成分、厚度及温度等能够获得不同带隙的钙钛矿材料,从而实现钙钛矿材料从近红外到可见光范围内的多色发光。但在较低的激发光条件时,其荧光量子产率一般较低。

研究表明,形貌及尺寸对钙钛矿的发光性能具有重大的影响,用不同方法制备的尺寸从几十到上千纳米的钙钛矿薄膜对太阳能电池的器件效率具有显著的影响,钙钛矿器件的带隙和发光寿命等均会随着钙钛矿薄膜尺寸的变化而发生相应的变化。通过调控制备工艺得到钙钛矿的纳米量子点、纳米线、纳米棒、纳米片、单晶及微晶等不同的形貌,从而实现钙钛矿从几十纳米到几微米不同尺寸调节的钙钛矿薄膜晶体,使得钙钛矿器件的带隙和发光寿命等均发生变化。研究表明,尺寸较大的晶体展现出的光学带隙更窄,寿命更长,辐射双分子复合系数也更小,而小尺寸的晶体具有更高的光学增益值,这说明制备连续波激光器是可能的。

### 8.5.3 发光器件

发光过程是物体将吸收的能量转化为光能的过程。发光按不同激发方式可分为光致发光、电致发光、摩擦发光、阴极射线发光、生物发光和化学发光等。光致发光指在外界光源的照射下获得能量而产生的发光现象。电致发光是通过加在两电极的电压产生电场,被电场激发的电子碰击发光中心,引起电子在能级间的跃迁、变化、复合从而导致发光的一种现象。钙钛矿发光器件可以分为发光二极管(LED)、激光器和发光场效应晶体管,发光二极管又分为 PeLEDs 和 QD (Quantum Dot) -LED。

LED 是一种用电致发光的方式将电能转化为光能的半导体发光器件,在显示和照明等领域均具有广泛的应用。钙钛矿发光材料的荧光量子产率较高,使得其在 LED 等光发射领域应用广泛。钙钛矿 LED 比钙钛矿光伏应用得更早。1994 年, Era 等采用二维结构的  $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbI_4$  制备出基于钙钛矿材料的电致发光器件,但它需要在液氮条件下才能发光,又因为钙钛矿发光器件较高的启亮电压和较低的量子效率大大阻碍了钙钛矿 LED 的发展。



直到 2014 年, Tan 等分别以  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$  和  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  作为发光活性层制备的钙钛矿发光器件, 不仅克服了钙钛矿发光需要液氮、高压等难点, 更是得到了高亮度的近红外钙钛矿 LED 器件。2015 年, Kim 等不仅实现了多种颜色的发光, 而且提升了器件发光效率。钙钛矿 LED 是钙钛矿层夹在空穴传输层与电子传输层之间, 通过载流子的注入、复合, 从而形成激子来发光。最初, 由于载流子注入不平衡和严重的光猝灭导致发光效率低于 1%。其在低电压时显示出强的电致发光信号, 获得了高纯度的发光光谱。空穴缓冲层起到空穴注入和防止激子猝灭的作用, 钙钛矿 LED 器件的亮度和效率均得到了大大的提升, 同时, 柔性钙钛矿 LED 也首次被制备出来, 如图 8-23 所示为绿色钙钛矿 LED 器件。

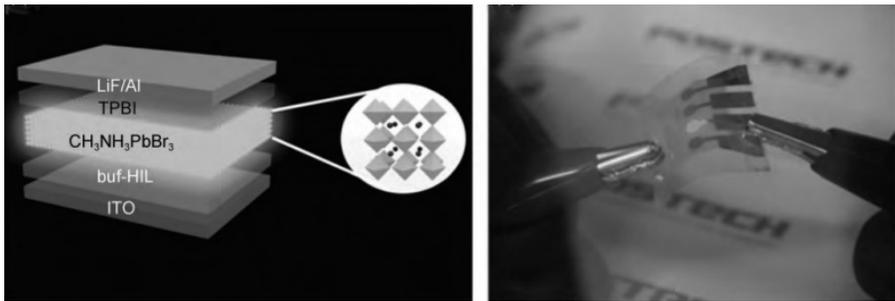


图 8-23 绿色钙钛矿 LED 器件

同年, Cho 等采用一个双分子层结构  $\text{MABr}:\text{PbBr}_2$  制备出基于  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  的 PeLEDs 器件, 此器件的发光效率高达  $42.9 \text{ cd/A}$ , 外量子效率达到 8.53%。2016 年, 黄维等研究人员制备出基于具有能量串级多量子阱结构的二维有机金属卤化物钙钛矿发光二极管 (PeLEDs), 其在近红外区域的外量子效率高达 11.7%, 以此表明多量子势阱钙钛矿材料在用大规模生产制备出可见光范围高性能 LED 上具有巨大潜力, 这对低成本照明和显示领域有巨大吸引力。

2018 年, Sargent 等将一种  $\text{CsPbBr}_3$  钙钛矿与一种 MABr 添加剂 (其中 MA 为  $\text{CH}_3\text{NH}_3$ ) 混合, 其不同的溶质形成  $\text{CsPbBr}_3/\text{MABr}$  准核/壳结构。MABr 壳钝化了  $\text{CsPbBr}_3$  晶体中可能存在的非辐射缺陷, 提高了光致发光量子效率, 且实现了平衡电荷注入, 器件的外量子效率达到 20.3%。

2019 年, 黄维等研究人员与瑞典林雪平大学高峰、北京计算机科学研究中心刘利民进行合作, 在钙钛矿发光二极管 (LED) 领域取得重大突破, 提



出了钝化分子形成氢键与钝化效应的竞争机制，并通过理性分子设计，削弱氢键的限制作用，从而显著改善了钝化的效果并降低了钙钛矿薄膜中的非辐射损耗，实现了外量子效率达到 21.6% 的高效钙钛矿 LED 器件，再次刷新了纪录。

钙钛矿材料的纯度、结晶性和缺陷密度等均对其发光性能有重要的影响。虽然通过提升退火温度、使用超洁净环境或减缓其冷却速率可以在一定程度上消除钙钛矿材料的本征缺陷，但薄膜的晶界和表面缺陷密度如何测定及如何完全消除仍未得到解决。同时，毒性重金属元素的使用也是制约其应用的重要问题，在汽车电池行业中广泛使用的含铅元素的铅蓄电池的循环使用问题仍未得到有效的解决。尽管钙钛矿器件的界面调控、稳定性和成膜性等都导致其电致发光的效率仍比较低，但钙钛矿材料仍然具有许多优良的性质，相信它会成为极具潜力的发光材料。

## 本章参考文献

- [1] 王杏, 田大垒, 赵文卿, 等. OLED 柔性衬底封装材料研究进展[J]. 现代显示, 2008, 4(1): 48-52.
- [2] LOGOTHETIDIS, LASKARAKIS. Towards the optimization of materials and processes for flexible organic electronics devices [J]. The European Physical Journal-Applied Physics, 2009, 46(1): 12502.
- [3] YANG Y, HEEGER A J. Polyaniline bilayer composite electrode for efficient polymer light emitting diodes [J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1994, 256(1): 537-542.
- [4] GUSTAFSSON G, CAO Y, TREACY G M, et al. Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers [J]. Nature, 1992, 357(11): 477-479.
- [5] GU G, BURROWS P E, VENKATESH S, et al. Vacuum-deposited, nonpolymeric flexible organic light-emitting devices [J]. Optics Letters, 1997, 22(3): 172-174.
- [6] XIE Z, HUNG L S, ZHU F. A flexible top-emitting organic light-emitting diode on steel foil [J]. Chemical Physics Letters, 2003, 381(5): 691-696.
- [7] ITO H, OKA W, GOTO H, et al. Plastic substrates for flexible displays [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2006, 45(1): 4325.
- [8] UMMARTYOTIN S, JUNTARO J, SAIN M, et al. Development of transparent bacterial cellulose nanocomposite film as substrate for flexible organic light emitting diode (oled) display [J]. Industrial Crops and Products, 2012, 35(1): 92-97.



- [9] 李向东, 杨家德. 有机电致发光显示器件的研制及产品开发现状[J]. 半导体光电, 2000, 21(1): 153-158.
- [10] BURROWS P E, GU G, BULOVIĆ V. Achieving full-color organic light-emitting devices for lightweight, flat-panel displays [J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 1997, 44(8): 1188-1203.
- [11] TSUZUKI T, SHIRASAWA N, SUZUKI T, et al. Color tunable organic light-emitting diodes using pentafluorophenyl-substituted iridium complexes [J]. Advanced Materials, 2003, 15(17): 1455-1458.
- [12] GIOVANELLA U, PASINI M, FREUND C, et al. Highly efficient color-tunable oled based on poly (9, 9-dioctylfluorene) doped with a novel europium complex [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2009, 113(6): 2290-2295.
- [13] LIU S, WU R, HUANG J, et al. Color-tunable and high-efficiency organic light-emitting diode by adjusting exciton bilateral migration zone [J]. Applied Physics Letters, 2013, 103(13): 3307.
- [14] LIU S, LI J, DU C, et al. Evaluation and prediction of color-tunable organic light-emitting diodes based on carrier/exciton adjusting interlayer [J]. Applied Physics Letters, 2015, 107(4): 1109.
- [15] LIU S, ZHAO J, HUANG J, et al. Estimation of exciton reverse transfer for variable spectra and high efficiency in interlayer-based organic light-emitting devices [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2016, 49(48): 5101.
- [16] YU P W, PARK Y S, FAILE S P, et al. Electroluminescence and photovoltaic detection in cd-implanted cuinse<sub>2</sub> p-n junction diodes [J]. Applied Physics Letters, 1975, 26(12): 717-719.
- [17] YU G, PAKBAZ K, HEEGER A J. Semiconducting polymer diode: large size, low cost photodetectors with excellent visible-ultraviolet sensitivity [J]. Applied Physics Letters, 1994, 64(25): 3422-3424.
- [18] GEENS W, SHAHEEN S E, WESSLING B, et al. Dependence of field-effect hole mobility of ppv-based polymer films on the spin-casting solvent [J]. Organic Electronics, 2002, 3(3): 105-110.
- [19] KIM H, KIM J Y, HEUM PARK S, et al. Electroluminescence in polymer-fullerene photovoltaic cells [J]. Applied Physics Letters, 2005, 96(18): 3502.
- [20] BERNARDS D A, FLORESTORRES S, ABRUÑA H D, et al. Observation of electroluminescence and photovoltaic response in ionic junctions [J]. Science, 2006, 313(5792): 1416-1419.
- [21] ZHANG G, LI W, BEI C, et al. Highly efficient photovoltaic diode based organic ultraviolet photodetector and the strong electroluminescence resulting from pure



- exciplex emission [J]. *Organic Electronics*, 2009, 10(2): 352-356.
- [22] ALI F, PERIASAMY N, PATANKAR M P, et al. Integrated organic blue led and visible-blind uv photodetector [J]. *Journal Physics Chemical C*, 2011, 115(5): 2462-2469.
- [23] HUANG J, QI Y, WANG H, et al. Low roll off radiation efficiency of charge transfer state excitons based on organic photovoltaic and electroluminescent integrated device [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(18): 3302.
- [24] HUANG J, WANG H, QI Y, et al. Influence of bias voltage and temperature on charge transfer states in organic photovoltaic and electroluminescent integrated device [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 104(20): 3301.
- [25] WANG H, ZHOU J, WANG X, et al. High performance organic integrated device with ultraviolet photodetective and electroluminescent properties consisting of a charge-transfer-featured naphthalimide derivative [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 105(6): 3303.
- [26] WANG X, ZHOU D, HUANG J, et al. High performance organic ultraviolet photodetector with efficient electroluminescence realized by a thermally activated delayed fluorescence emitter [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 107(4): 3303.
- [27] ZHOU D, ZHENG X, WANG H, et al. Enhancement of both electroluminescent and ultraviolet detective properties in organic optoelectronic integrated device realized by two triplet-triplet annihilation materials [J]. *Synthetic Metals*, 2016, 220(1): 323-328.
- [28] ZHU F, ZHOU C, ZHOU D, et al. Improving electroluminescent efficiency and ultraviolet detectivity of optoelectronic integrated devices by doping a thermally activated delayed fluorescent material in an aggregation-induced emission material as an active layer [J]. *Optical Materials Express*, 2017, 7(10): 3538.
- [29] DENG C, SHAO B, ZHAO D, et al. Study of various n-type organic semiconductors on ultraviolet detective and electroluminescent properties of optoelectronic integrated device [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2017, 32(11): 5001.
- [30] WU M, WANG Z, WANG X, et al. Integrated waveguides and deterministically positioned nitrogen vacancy centers in diamond created by femtosecond laser writing [J]. *Optics Letters*, 2018, 43(15): 3586-3589.
- [31] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells [J]. *Journal of American. Chemical. Society*, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [32] NIE W, TSAI H, ASADPOUR R, et al. High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange [J]. *Science*, 2015, 348(6240): 1234-1237.



- [33] WANG Y, DAR I, ONO L, et al. Thermodynamically stabilized  $\beta$ -cspbi<sub>3</sub>-based perovskite solar cells with efficiencies > 18% [J]. *Science*, 2019, 365(6453): 591-595.
- [34] JEON N, NA H, JUNG E, et al. A fluorene-terminated hole-transporting material for highly efficient and stable perovskite solar cells [J]. *Nature Energy*, 2018, 3(8): 682-689.
- [35] JIANG Q, ZHAO Y, ZHANG X, et al. Surface passivation of perovskite film for efficient solar cells [J]. *Nature Photonics*, 2019, 13(7): 500-500.
- [36] WANG L, ZHOU H, HU J, et al. A  $\text{Eu}^{3+}$ - $\text{Eu}^{2+}$  ion redox shuttle imparts operational durability to pb-i perovskite solar cells [J]. *Science*, 2019, 363(6424): 265-270.
- [37] ZHENG D, PENG R, WANG G, et al. Simultaneous bottom-up interfacial and bulk defect passivation in highly efficient planar perovskite solar cells using nonconjugated small-molecule electrolytes [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(40): 1903239.
- [38] GRANCINI G, ROLADAN-CARMONA C, ZIMMERMANN I, et al. One-year stable perovskite solar cells by 2d/3d interface engineering [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 15684.
- [39] HUANG J, XIANG S, YU J, et al. Highly efficient prismatic perovskite solar cells [J]. *Energy Environmental Science*, 2019, 12(3): 929-937.
- [40] LIU Y, CHEN C C, HONG Z, et al. Solution-processed small-molecule solar cells: breaking the 10% power conversion efficiency [J]. *Scientific reports*, 2013, 3(1): 3356-3363.
- [41] LIU M, JOHNSTON M B, SNAITH H J. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition [J]. *Nature*, 2013, 501(7467): 395-398.
- [42] WANG Q, SHAO Y, DONG Q, et al. Large fill-factor bilayer iodine perovskite solar cells fabricated by a low-temperature solution-process [J]. *Energy Environmental Science*, 2014, 7(7): 2359-2365.
- [43] ZHOU H, CHEN Q, LI G, et al. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells [J]. *Science*, 2014, 345(6196): 542-546.
- [44] YOU J, HONG Z, YANG Y M, et al. Low-temperature solution-processed perovskite solar cells with high efficiency and flexibility [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(2): 1674-1680.
- [45] BURSCHEKA J, PELLET N, MOON S J, et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells [J]. *Nature*, 2013, 499(7458): 316-319.
- [46] YIN W J, YANG J H, KANG J, et al. Halide perovskite materials for solar cells: a theoretical review [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 3(17): 8926-8942.



- [47] ERA M, MORIMOTO S, TSUTSUI T, et al. Organic-inorganic heterostructure electroluminescent device using a layered perovskite semiconductor  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$  [J]. Applied physics letters, 1994, 65(6): 676-678.
- [48] TAN Z K, MOGHADDAM R S, LAI M L, et al. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite [J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(9): 687-692.
- [49] KIM Y H, CHO H, HEO J H, et al. Multicolored organic/inorganic hybrid perovskite light-emitting diodes [J]. Advanced Materials, 2014, 27(7): 1248-1254.
- [50] CHO H, JEONG S, PARK M, et al. Overcoming the electroluminescence efficiency limitations of perovskite light-emitting diodes [J]. Science, 2015, 350(6265): 1222-1225.
- [51] WANG N, CHENG L, GE R, et al. Perovskite light-emitting diodes based on solution-processed self-organized multiple quantum wells [J]. Nature Photonics, 2018, 10(11), 699-704.
- [52] LIN K, XING J, QUAN L, et al. Perovskite light-emitting diodes with external quantum efficiency exceeding 20 percent [J]. Nature, 2018, 562(6145): 245-248.
- [53] XU W, HU Q, BAI S, et al. Rational molecular passivation for high-performance perovskite light-emitting diodes [J]. Nature Photonics, 2019, 13(12): 418-424.



# OLED 产业现状及发展趋势

随着信息科学与技术的蓬勃发展及新技术不断被提出和实现，新型显示产业也随之产生了日新月异的变化。从显示产业链布局、产业化进程来看，OLED 是未来确定性最强的新型显示技术路线。经过 30 多年的研发，OLED 已经处于产业爆发期。本章将对全球 OLED 产业发展状况、OLED 产业关键材料与设备发展状况、全球 OLED 产业发展趋势等方面进行总结分析。

## 9.1 全球 OLED 产业发展状况

AMOLED 整体市场广阔，产品短期供不应求。根据 UBI Research 的统计，2020 年前，AMOLED 市场规模的增速不低于 20%，如下游产品出现爆发式增长，其需求量必将急速增长。

全球出现 AMOLED 投资热潮，产能提升迅速。根据 CINNO Research 统计，截至 2019 年，全球小尺寸 AMOLED 出货面积将达到 1660 万平方米，依照 5.5 英寸智能手机的大小来折算，适当考虑良率因素，相当于可以生产 10 亿部手机。“三国四地”（中国大陆、日本、韩国和中国台湾地区）产业格局已经形成，产线规划与建设的具体情况见表 9-1。其中，日本企业在产业链上游的原材料与设备领域占主要地位，韩国企业在 OLED 产业化方面的压倒性技术优势依旧存在，中国企业通过多年的技术积累竞争力不断加强，中日韩主导柔性显示产业。

### 1. 韩国

SAMSUNG、LGD 分别在中小尺寸、大尺寸 AMOLED 市场有绝对主导地位。SAMSUNG 曾包揽世界 97% 的 AMOLED 供应，其生产设备多由上游供



应商签订协议量身定制，并且能够占据某些设备厂商的产能，防止其他竞争对手复制。LGD 目前主要供给自家电视和智能手表等设备屏幕，2018 年成为苹果手机 AMOLED 面板第二供应厂商，巩固了其在中小尺寸领域的地位。

## 2. 日本

企业态度严谨，转变较慢。日本显示屏龙头企业 JDI 亏损严重，依靠援助投资 OLED，短期内不能实现量产。索尼与松下曾在 2014 年提出 OLED 系列产品，却因成本过高停止生产；近期，两家公司又分别推出 OLED 新产品，重新进军该产业。

## 3. 中国台湾

鸿海（夏普）经过整合后积极投入 OLED，也有希望成为苹果供应商之一，但其动作已经落后于京东方。友达光电和群创科技则对 OLED 持谨慎态度，认为 LTPS 屏幕不会快速衰退，企业生产仍以发挥高分辨率大尺寸液晶屏幕生产优势为先。

## 4. 中国大陆

政府扶持力度高，企业积极投资 LTPS 与 OLED 制造，主要目标集中在中小尺寸屏幕显示。近三年里，中国大陆生产商多次宣布建设 OLED 产线，计划总投资已达 6000 亿元。京东方目前有三条在（扩）建 OLED 产线，同时也在扩建 LTPS 生产线，在 LTPS 液晶面板显示的地位也将提升。和辉光电、天马、维信诺及其他国内厂商也在积极扩张产能并获得政府大力支持：和辉光电第 6 代 AMOLED 显示项目是“十三五”器件上海市重大产业项目和 2016 年度上海市重大工程；武汉天马被当地政府确立为重点服务企业；昆山政府与维信诺共同设立昆山国显光电有限公司，专门运营昆山 OLED 生产线。

表 9-1 “三国四地” OLED 产线规划与建设

地区	公司	地点	代数	产线情况	产能
韩国	SAMSUNG	天安（A1）	4.5	OLED 实验线	2016 年出货总量 4 亿片，2017 年提升至 5.5 亿片
		汤井（A2）	5.5	两条刚性、柔性产线	
		牙山（A3）	6	柔性产线	
		汤井（A4）	6	柔性产线	
		天安/牙山（A5）	6	新建，全球最大，270k/月	
		汤井（V1）	8.5	生产线	



续表

地区	公司	地点	代数	产线情况	产能
韩国	LGD	龟伟 (E2)	4.5	柔性生产线, 12.5 k/月	2019 年预计: 柔性 65k/月
		坡州 (E3)	8.5	刚性生产线	
		坡州 (E4)	8.5	两条刚性生产线	
		龟伟 (E5)	6	柔性生产线, 30 k/月	
		坡州 (E6)	6	柔性生产线, 15 k/月	
		坡州 (E6-2)	6	柔性生产线, 60 k/月, 分两期	
		坡州 (P10)	10.5	IGZO LCD/OLED 30 k/月	
日本	JDI	石川	4.5	实验线	
		白山	6	生产线, 2018 年实现量产	
		茂源	6	生产线, 2017 年实现量产	
	JOLED	石川	6	筹建中, 印刷型技术	
中国台湾	鸿海 (夏普)	龟山	6	量产线	多处原产线试产 OLED
		高雄	4.5	中试线, 2017 年开始生产	
		高雄	6	中试线, 2018 年开始生产	
		高雄	6	2019 年实现量产 50 k/月	
	友达群创	桃园	3.5	刚性量产线	LTPS-LCD 为主
		新加坡	4.5	刚性量产线	
高雄	6	LTPS 产线, 部分用于 OLED			
中国大陆	京东方	鄂尔多斯	5.5	刚性量产线, 4 k/月	2019 年预计: 柔性 93k/月, 刚性 4k/月
		成都	6	柔性产线, 计划 48 k/月	
		绵阳	6	2019 年计划产能 48 k/月	
	国显光电 (维信诺)	昆山	5.5	AMOLED 生产线, 一期 4 k/月	
		固安	6	在建, 国显运营, 预计产能 30 k/月	
	和辉光电	上海	4.5	刚性生产线 15 k/月, 2017 年引进柔性	2019 年预计 51k/月
		上海	6	在建, 2018 年年底投产, 产能 30 k/月	
	天马	上海	4.5	生产线	
		上海	5.5	刚性 OLED 生产线, 4 k/月	
		武汉	6	在建柔性 OLED 生产线, 30 k/月	
	柔宇科技	深圳	类 6 代	柔性生产线 (包含 AMOLED)	
	信利	惠州	4.5	AMOLED 生产线	目前 15k/月
		惠州	5.5	AMOLED 生产线	满产 30k/月
		仁寿	6	AMOLED 生产线	在建
	华星光电	武汉	6	LTPS 产线部分用于 OLED, 产能 45 k/月	
深圳		11	TFT-LCD 及 OLED 生产线, 2019 年量产		



信息产业的崛起和飞速发展带动了人类社会的进步,并被认为是第三次产业革命的标志性事件之一。而作为信息产业三大支柱之一的新型显示产业,不仅本身附加值高、应用广泛,而且具有极强的产业拉动效应,可带动上下游产业链4~5倍的产出,是支撑信息产业持续发展的新经济增长点之一。因此,随着显示技术的不断革新和消费者对高清晰度、高画质和高便携性等需求的不断提高,显示产业在近30年间经历了从第一代CRT到第二代以TFT-LCD为代表的平板显示器的快速发展,再到近年来全球各显示产业的巨头纷纷投入巨资,加入享有“梦幻显示器”“终极显示器”美誉的OLED新一代显示技术的市场角逐。在韩国、日本、中国等显示产业大国,OLED作为新兴产业更是得到了国家层面的重点支持。也正是因为政府和产业链各大企业的共同推动,OLED技术进步的速度超越了历史上任何一种显示技术,目前已进入产业化成长期,开始了大规模商用,并越来越受到业界的青睐。

## 9.2 OLED产业关键材料与设备发展状况

OLED产业涉及的主要原材料包括玻璃或塑料基板、有机材料、湿化学品、特种气体、金属靶材、封装材料、偏光片、驱动IC等;关键设备包括PECVD、SPUTTER、曝光、显影、蚀刻、结晶化、离子注入、蒸镀、封装等;此外,光刻和蒸镀用掩模板也是OLED产业非常重要的配套零组件。OLED的产业链可以粗略分为上游——基础材料、生产设备、驱动电路,中游——面板及模组,下游——手机、电脑等消费产品三个主要环节。从全球来看,目前OLED产业的上游配套已比较完善,参与的企业众多,但所需的核心材料和关键设备大多掌握在日、韩、美、欧企业的手中,如有机发光材料、玻璃基板、封装材料等由日本、美国和欧洲企业所垄断;曝光机、蚀刻机、结晶化炉、蒸镀机等关键设备则被日本、美国和韩国企业牢牢掌握;我国企业在OLED上游产业链虽有一定布局,但不掌握核心技术,本地化配套能力较弱,即我国OLED产业链建设还有待完善。

### 9.2.1 国外 OLED 关键材料与设备发展状况

#### 1. 国外 OLED 关键材料与设备发展概况

OLED面板产业的发展与OLED上游原材料和设备的发展互相促进、



互相制约。一方面，OLED 技术的发展和产业化将拉动对原材料和设备的市场需求，促进材料技术和设备技术的发展，拉低关键材料和设备的价格；另一方面，新材料和新设备的开发及随着材料和设备价格的下降，又可以促进 OLED 面板性能的提升和成本的降低，从而推动 OLED 面板的商业化发展。但目前材料和设备发展还不足，致使 OLED 技术商业化应用的成本仍然过高，性能也与预期有较大差异；反过来，受制于 OLED 面板的产业化进程，关键材料和设备的市场规模还不小，加上 OLED 技术现在尚未完全定型，各种技术路线均对材料和设备提出不同的要求。这种 OLED 产业化路线的多样性，也要求关键材料和设备的研发同样要多方向发展，这在一定程度上加大了材料和设备的商业化难度。例如，有机发光材料决定了 OLED 产品的制造技术，而有机发光材料分为小分子和高分子，两者对关键设备的要求不尽相同；再如，LTPS 和氧化物两种主要 TFT 技术所需设备及原材料包括对 OLED 后端制备工艺的影响也各有不同；再如，薄膜封装、Frit 封装等哪种封装技术能成为主流尚不得知，而不同封装技术所需设备及原材料也不相同。尽管如此，由于 OLED 作为新一代显示技术，在巨大的市场前景的吸引下，全球众多知名的材料企业及设备企业均持续不断地加大研发投入，因此无论是关键原材料还是关键设备的研究，近几年均取得了快速的发展，并已在全球形成了庞大的、完整的上游供应链。

日本在 OLED 关键材料和设备等配套方面占有绝对领先地位。日本企业长期投入对 OLED 技术及产业化的研发，在关键材料和设备上掌握着大量核心技术，配套能力更是全球领先。利用在 OLED 领域关键材料和设备方面的绝对领先地位，日本已经成为 OLED 产业最主要的关键材料和关键设备供应国，如住友化学是全球知名的有机发光材料供应商，旭硝子是全球 OLED 玻璃基板的主要供应商，尼康占据了 OLED 用光刻机市场份额的 90%，ULVAC 在 PECVD 设备市场的份额接近 70%，TOKKI 是全球 OLED 蒸镀设备的主要供应商。韩国则在 SAMSUNG、LGD 的带动和大力支持下，产业配套能力得到显著提高，目前仅次于日本。一方面 SAMSUNG、LGD 积极采购本土企业产品，带动相关企业发展。在 SAMSUNG 和 LGD 所需的有机材料中，除红绿蓝掺杂材料之外，大多数材料都来自本土企业。另一方面 SAMSUNG、LGD 加强与本土企业合作，通过共同开发，建设本地供应链。其中 SAMSUNG 通过与国内设备企业合作，共同开发包括结晶化、蒸镀、真空物流、封装及自



动化系统等核心设备和集成技术，成功建设了本地设备供应链，为成功实现 AMOLED 产业化奠定了坚实的基础。

## 2. 国外 OLED 关键材料供应商

制备 OLED 的材料种类很多，主要包括玻璃或塑料基板、有机材料、湿化学品、特种气体、金属靶材、封装材料、偏光片、驱动 IC 等。国外 AMOLED 关键原材料的主要供应商如表 9-2 所示。与 TFT-LCD 相比，AMOLED 对玻璃基板的要求更为严格，碱金属离子含量、扭曲度、电阻率、化学稳定性和工作温度的要求都提高了一个台阶。目前 AMOLED 用玻璃基板的市场基本被日本企业占领，旭硝子、板硝子和电气硝子是主要供应商，其中旭硝子的市场份额最大。美国康宁从 2012 年开始进军这一领域。表 9-2 中 OLED 特有的材料，HIL、HTL、EIL 和 ETL 为功能层材料，也被称为常规材料。红、绿、蓝各主体及客体材料为发光层材料，又被称为 RGB 材料，这些材料与 AMOLED 的发光性能密切相关，其中 RGB 材料的进入门槛要高于常规材料。虽然有机发光材料的基础专利早期主要掌握在欧美企业，如小分子材料的基础专利为美国 Kodak 公司拥有，高分子材料的基础专利为英国剑桥（CDT）和美国杜邦公司拥有，但日本企业依靠强大的工业基础，迅速掌握了材料核心技术并在材料的产业化研发方面跻身全球先进行业。此外，为加速关键材料的研发和商业化进程，部分企业还加大了整合力度，如美国 UDC 公司与印刷电子制造商 Plextronics 签订了联合发展协议，UDC 还与日本富士公司达成专利转让协议，收购了富士公司超过 1200 项与 OLED 相关的专利。因此，通过众多材料厂商的努力，目前 AMOLED 关键材料虽主要由欧美日韩的企业掌控，但已逐步实现了供应商的多元化。

表 9-2 国外 AMOLED 关键原材料的主要供应商

材料种类	主要供应商
玻璃基板	美国：Corning；日本：AGC、NSG、NEG、Geomatech、Kuramoto
HIL 空穴注入	韩国：Duksan Hi-Metal、LG Chem；日本：Hodogaya、Idemitsu Kosan、NSC； 德国：Merck、Novaled；美国：Kodak、DuPont
HTL 空穴传输	韩国：Duksan Hi-Metal、Cheil Industries、Doosan Electronics、LG Chem；日本： Hodogaya、Idemitsu Kosan、NSC、Toyo Ink；德国：Merck、Novaled；美国：Kodak、 DuPont



续表

材料种类	主要供应商
EIL 电子注入	韩国: LG Chem、Cheil Industries; 日本: Idemitsu Kosan、NSC、Toray; 德国: Merck、Novaled; 美国: Dow Chemical、DuPont
ETL 电子传输	韩国: LG Chem、Cheil Industries; 日本: Idemitsu Kosan、NSC、Toray、Toyo Ink; 德国: Merck、Novaled; 美国: Dow Chemical、DuPont
Red Dopant 红光客体	日本: Idemitsu Kosan、Mitsubishi Chemical、Toyo Ink、Toray、NSC; 美国: Dow Chemical (GraceI)、Kodak、DuPont、UDC; 德国: Merck、Novaled
Red Host 红光主体	日本: Idemitsu Kosan、Mitsubishi Chemical、Toyo Ink、Toray、NSC; 美国: Dow Chemical (GraceI)、Kodak、DuPont、UDC; 德国: Merck、Novaled
Green Dopant 绿光客体	韩国: Doosan Electronics、Duksan Hi-Metal; 日本: Idemitsu Kosan、Toyo Ink、NSC; 美国: Kodak、UDC; 德国: Merck、Novaled
Green Host 绿光主体	韩国: Doosan Electronics、Duksan Hi-Metal; 日本: Idemitsu Kosan、Toyo Ink、NSC; 美国: Kodak、UDC; 德国: Merck、Novaled
Blue Dopant 蓝光客体	韩国: SFC、Dongwoo Fine-Chem、Daejoo EM; 日本: Idemitsu Kosan、Toray、Hodogaya; 美国: Kodak、UDC; 德国: Merck、Novaled
Blue Host 蓝光主体	韩国: SFC、Dongwoo Fine-Chem、Daejoo EM; 日本: Idemitsu Kosan、Toray、Hodogaya; 美国: Kodak、UDC; 德国: Merck、Novaled
Dessicant 干燥剂	意大利: Saes Getters; 日本: Dynic; 美国: Gore-tex
Sealant 封装胶	日本: NSG、Nagase、Kyoritsu; 韩国: Nanonix
Shadow Mask 荫罩	日本: DNP、Mitani; 韩国: Ambistencils

在这些 AMOLED 主要材料供应商中, SMD 已经和韩国材料供应商紧密合作建立起了自己的供应链, 除红绿蓝掺杂材料外, 大多数其他有机材料均来自韩国本土企业, 包括 Duksan Hi-Metal、LG Chemical、Doosan Electronics、SAMSUNG Fine Chemical 和 GraceI (被 Dow Chemical 收购) 等公司, 其中 Duksan Hi-Metal 大约占 SMD 有机材料份额的 30%。韩国国外有机材料供应商包括 Idemitsu Kosan、Hodogaya Chemical、Universal Display Corp (UDC)、Kodak、Merck、Toray 等, 其中 UDC 是其国外主要供应商。SMD 和 LGD 的有机材料供应商如图 9-1 所示。

### 3. 国外 OLED 关键设备供应商

OLED 关键制造设备主要包括有机蒸镀、封装等显示设备, 溅镀台、等



离子体增强化学气相沉积 (PECVD)、涂胶机、曝光机、干湿法刻蚀机等图形制作设备及各种检测修补设备等。国外 AMOLED 关键设备的主要供应商如表 9-3 所示。在这些设备中, 竞争最激烈的是对 AMOLED 最关键也是设备附加值最高的蒸镀设备, 曾经必须依赖独家供应商 Tokki (已被日本佳能收购) 来提供, 如今通过 SAMSUNG 与其主要合作伙伴在内的许多公司所展开的合作已打破这一瓶颈。目前, Evatech、Sunic System、UNITEX 等制造商已实现部分蒸镀设备 (或组件) 的生产, AMOLED 关键设备逐步实现了供应商的多元化。

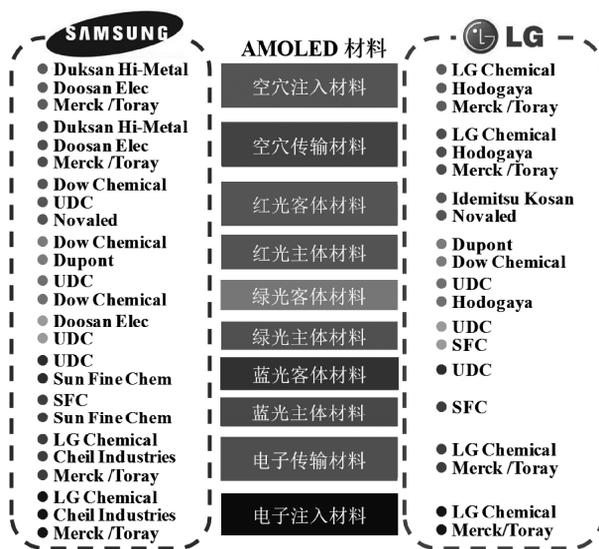


图 9-1 SMD 和 LGD 的有机材料供应商

表 9-3 国外 AMOLED 关键设备的主要供应商

工序	子工序	设备名称	主要供应商
TFT	Cleaning 清洗	Cleaner 清洗机	日本: Hitachi High-Technologies、STI、Kaijo、DNS Electronics、Shibaura Mechatronics; 韩国: DMS、KC Tech、SEMES
	Deposition 薄膜沉积	PECVD	日本: ULVAC、Tokyo Electron; 韩国: Jusung Engineering、SFA Engineering; 美国: AKT
		Sputter 溅射机	ULVAC、Tokyo Electron、Canon Anelva; 韩国: Avaco、SFA; 美国: AKT
Crystallization 结晶化	ELA 激光结晶炉	日本: Japan Steel Works; 韩国: AP Systems、Dukin	



续表

工序	子工序	设备名称	主要供应商
TFT	Crystallization 结晶化	MIC 金属诱导结晶炉	韩国: Tera Semicon
	Lithography 光刻	PR coater 涂布机	日本: Tokyo Electron、Tokyo Ohka Kogyo、Toray Engineering、DNS Electronics; 韩国: DMS、KC Tech、Semes
		Stepper 曝光机	日本: Canon、Nikon
		Developer 显影机	日本: Tokyo Electron、DNS Electronics、STI、Shibaura Mechatronics、Hitachi High-Technologies; 韩国: DMS、KC Tech、Semes
		Dry etcher 干刻机	日本: ULVAC、Tokyo Electron、DNS Electronics; 韩国: Wonik IPS、LIG ADP
		Wet etcher 湿蚀刻机	日本: Shibaura Mechatronics、STI、Kaijo、Hitachi High-Technologies、DNS Electronics; 韩国: DMS、KC Tech、SFA、Semes
		PR Stripper 脱膜机	日本: Shibaura Mechatronics、DNS Electronics、STI、Tokyo Electron; 韩国: DMS、KC Tech、Semes
OLED	Evaporation 蒸镀	Evaporator 蒸镀机	日本: ULVAC、Hitachi High-Technologies、Tokki (Canon); 韩国: SFA、SNU、Sunic System (Dong A Eltek)、LIG ADP、Avaco、Wonik IPS、Jusung Engineering
	Encapsulation 封装	Encapsulator 封装机	日本: ULVAC、Hitachi High-Technologies、Tokki (Canon); 韩国: SFA、SNU、Sunic System (Dong A Eltek)、LIG ADP、Avaco、Wonik IPS、AP Systems、Jusung Engineering

OLED 基板模层多, 系列工艺反复次数多, 光刻专用胶需求量大。高端光刻胶主要被日本、欧美的专业性公司所垄断。在众多日本设备制造商中, Nikon 凭借在半导体光刻设备市场的统治地位, 以最强的竞争力介入 AMOLED 领域。对于 4.5 代 AMOLED 以下生产线使用的小型、高分辨率曝光机, Nikon 是众多供应商中的领头羊, 占据超过 90% 的市场份额。Nikon 的透镜阵列系统的分辨率比 Canon 以反射镜为基础的系统更高, 这使 Nikon 在 5.5 代甚至 8 代 AMOLED 生产线设备市场继续占据大量份额。

日本 Canon 占据了 TFT-LCD 光刻设备市场超过一半的份额, 其设备在第 5 代和第 6 代 TFT-LCD 生产线中表现相对较好, 但在更高代生产线上,



设备的效率逐渐降低。Canon 全资收购的 Tokki，是迄今为止 OLED 真空蒸镀设备的统治者；Canon 还掌控了 Anelva，这是生产 PECVD 和溅射设备的公司；此外，Canon 在喷墨打印技术方面同样技术领先，有望在未来采用该技术在大尺寸或柔性 AMOLED 生产设备中占据优势地位。

ULVAC 在新型显示产业的 PECVD 设备领域处于统治地位，占据了大约 70% 的市场，同时 ULVAC 也是 OLED 真空蒸镀设备的主要供应商之一。此外，ULVAC 还拥有 Litrex 公司，研发用于生产大尺寸 AMOLED 的精细喷墨打印机。

SNU 是韩国首尔国立大学的附属企业。2009 年，该公司通过接管 OLED 蒸镀设备制造商 ANS 进入 OLED 设备市场，其 OLED 蒸镀设备的客户主要限于中国台湾地区和中国大陆。作为国家研发项目的一部分，SNU 一直致力于全尺寸 5.5 代蒸镀及封装设备的研究，其中封装采用薄膜封装（TFE）技术，为多层沉积的方式，SMD 已经对这些设备进行了测试而且准备引用。2016 年，SNU 被 SFA 收购后，重新整编了 OLED 蒸镀机事业战略，具体是 SFA 以量产机为中心，SNU 以研发用设备和蒸镀源为中心。2018 年，SNU 向 LG 显示广州工厂 8.5 代 OLED 生产线提供了检修设备。

AP System 由 ETRI（韩国政府建立的最大的研究机构）的一个研究院于 1994 年创立，一开始是半导体控制软件提供商，但很快转移到设备的生产。其第一个产品是快速热处理（RTP，在晶片上形成氧化硅层），之后研发了激光热处理（LTP）。激光领域的研究和经验推动其 2006 年为 SAMSUNG 开发了第一个 LTPS ELA 设备，但由于 SAMSUNG 的谨慎该设备并没有商业化。后来，SMD 在 4.5 代 AMOLED 量产线的第二期投资中，采用 AP System 的设备取代了日本的 ELA 和封装设备，且 AP System 是 SMD 第一条 5.5 代 AMOLED 生产线的唯一的 ELA 提供商。AP System 的 ELA 激光的扫描线长为 720 mm，两步就能完成 5.5 代玻璃的操作，并能够三步完成 8 代玻璃的操作。AP system 认为，他们的 ELA 对比日本 JSW 的 ELA 最主要的优点是提供相同的功能时还能够有更低的价格。2018 年年初，AP system 与绵阳京东方签订了 1415.5 亿韩元的 OLED 制造设备供应合同。

除 OLED 蒸镀设备外，Jusung Engineering 利用其在 PECVD 领域的专业优势，决定将重点放在 OLED 薄膜封装设备。由于 Jusung 被禁止和 SAMSUNG 有任何商业合作，因此 Jusung 与 Avaci、YAS 共同参与 LGD 的 AMOLED 项目，并从 LGD 获得封装设备的订单。2018 年年中，Jusung



Engineering 与 LGD 签订 528 亿韩元新型显示设备供应合同。

Avaco 名字来源于“先进的真空技术公司”，其主要业务是为 LGD 的 LCD 生产线提供溅射设备，之后扩展到 AMOLED 蒸镀和封装设备及与 AMOLED 生产线相关的自动化物流和后端（偏光片贴附）设备。Avaco 在玻璃盖板封装设备方面出类拔萃，但也开发薄膜封装设备。2018 年，Avaco 发布公告称与 LG 电子签订了 910 亿韩元的 OLED 制造设备供应合同。

DMS 是全球最大的湿法工艺设备制造商（清洗机、湿蚀刻机、脱膜机等），约占全球市场份额的 40%。此外，DMS 也提供用于半导体行业的干式蚀刻机和太阳能电池设备。HDC（清洗机）用于平板显示行业的 TFT 基板制作过程，由于 AMOLED 的基板（LTPS TFT）相比传统 LCD 基板需要更多的光刻步骤（大约 6~9 步），因此 HDC 在 AMOLED 产业中的需求也会相应增加。DMS 在 2010 年就已经为 SMD 的 5.5 代 AMOLED 生产线的 1 期工程提供了 HDC，但与大多数业务主要依赖于某一面板制造商的韩国其他设备制造商不同，DMS 能够出售 HDC 给几乎所有的面板制造商，包括 LGD、SAMSUNG、CMI、AUO、CPT 及中国大陆企业等。

SMD 和 LGD 的 AMOLED 关键设备供应商如图 9-2 所示。SMD 的 4.5 代 AMOLED 生产线的关键设备供应商大多都是日本厂家 Tokki、Japan Steel Works (JSW)、Daifuku 等，AP Systems 是第一家为 SMD 的第 5.5 代生产线提供 ELA 设备和玻璃封装设备的韩国公司。

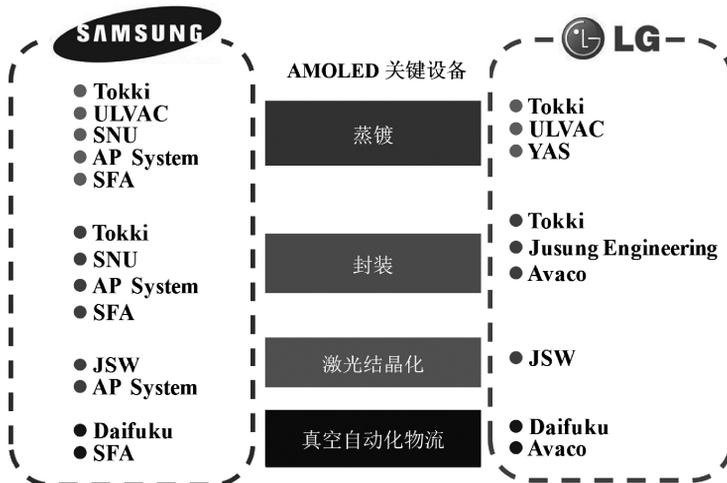


图 9-2 SMD 和 LGD 的 AMOLED 关键设备供应商



#### 4. SMD 和 LGD 掌控上游产业链的模式

为了牢牢地将技术掌握在自己的手里,并达到技术封锁的目的,掌控上游产业链是面板企业的惯用手法。处于行业技术领先地位的 SMD 和 LGD 均选择了更多地与国内的供应商通过签订共同发展产品的排外合约来禁止其供应商与其他面板厂商来往的策略。在这样的产业环境下,客观上推动了更多的供应商在材料或设备技术上的加速发展,使 OLED 全球供应链更趋壮大,也使韩国 OLED 供应链相比 LCD 供应链具有更高的本土化特点。SMD 和 LGD 为了筑造有效的堡垒来对付竞争者而采取的控制供应链的模式主要有三种,分别是建立合资企业、控股供应商和联合开发,如表 9-4 所示是部分与 SMD 和 LGD 以不同模式合作的供应商。

表 9-4 部分与 SMD 和 LGD 以不同模式合作的供应商

合作模式	SMD	LGD
合资	Ube Kosan: FOLED 塑料基板 PI 材料 Novaled: 蓝色发光材料 Sun Fine Chemical: 蓝色发光材料 UDC: 绿色发光材料的基础专利 Corning: AMOLED 玻璃基板	GOTL (Global OLED Technology): Kodak OLED 专利
控股	SNU Precision: 薄膜封装设备 AP System: 激光结晶化设备 SFA Engineering: 真空蒸镀设备和生产线自动化设备	YAS: 蒸发源 Avaco: 溅射和封装设备 LIG ADP: 蚀刻设备
联合开发	ICD: 蚀刻设备 Tera Semicon: 金属诱导结晶化设备 Cheil Industries: AMOLED 功能层材料 Duksan: FOLED HTL 材料	Jusung Engineering: 封装设备 Top Engineering: AMOLED 检测设备 LG Chemical: OLED 材料

### 9.2.2 国内 OLED 关键材料与设备发展状况

#### 1. 国内 OLED 关键材料与设备发展概况

在 OLED 关键材料方面,虽然核心技术仍主要掌握在国外企业手中,且目前国内材料还只能满足 PMOLED 和部分 OLED 照明产品的需求,但由于国内参与的企业和科研院所较多,技术进步较快,因此相对 OLED 关键



设备，中国 OLED 关键材料与国外差距较小，在 OLED 材料中间体和单体粗品等部分领域具有一定竞争力。在中国台湾地区有 Nichem（彩丰）、Eray（昱镭）、Tetrahedron（晶宜）等研发和生产配套实力较强的有机材料企业，这些企业均先后作为韩国 SMD，中国台湾镓宝、悠景，中国大陆维信诺、四川虹视等面板企业的供应商提供用于量产的有机功能层材料和有机发光材料。在中国大陆有清华大学、华南理工大学、北京大学、吉林大学、电子科技大学、上海大学、中科院长春光机所、长春应化所和化学所等一批长期致力于研发高效稳定的有机发光材料、拥有较强研发实力的科研院所，以及以北京阿格蕾雅、吉林奥莱德、西安宝莱特、鼎材科技（维信诺旗下子公司）等为代表的材料企业。此外，OLED 玻璃基板供应商有中国台湾 AimCore（安可）、大陆东旭集团、深圳南玻等，驱动 IC 供应商有中国台湾 Himax（奇景）和香港 Solomon（晶门科技）等，其中 Solomon 是全球最主要的 PMOLED 驱动 IC 供应商。因此，我国 OLED 关键材料的产业布局是比较完善的。

在 OLED 关键设备方面，国产化率低、替代空间大、难度更大。具体而言，中国 OLED 设备厂商较少，研发方向也单一，只具有生产低世代线、小尺寸的 OLED 生产线的后端设备和部分清洗设备的能力，而像核心设备如 PECVD、结晶炉、离子注入机、干蚀刻机、蒸镀设备、封装设备等，仍然依赖进口。设备制造能力薄弱也造成我国 OLED 整套设备的系统化技术落后，成为我国 OLED 产业发展的关键制约因素之一。

国内 OLED 关键材料和设备配套已初步形成了以面板企业为中心的区域聚集。其中广东省以华星光电为中心，在地方政府的推动下，通过整合企业与高校资源，由东莞宏威数码、东莞彩显、中山大学和华南理工大学等单位组建了广东省有机发光显示产业技术研究院，以此为平台积极开展 OLED 关键材料和设备技术的攻关，初步形成了比较完善的 OLED 上游配套体系。在 OLED 材料方面，东莞彩显有机发光科技有限公司开展了对 OLED 关键有机材料的合成研究，深圳南玻在 ITO 导电玻璃制造领域加大了研发投入，韶关西格玛研发了 ITO 大尺寸靶材等；在 OLED 设备方面，东莞宏威自主研发了 OLED 自动化生产设备，肇庆中导光电进行了 OLED 大玻璃片的高速、高精度对位设备的研制与产业化。江苏省以维信诺为中心在昆山成立了“江苏 OLED 产业联盟”，由 20 家企业、高校和科研机构共同发起，致力于产业链相关技术和产品的研发生产与应用。四川省不仅成立了“四川省平板显示行



业协会”“成都市新型显示行业协会”，旨在推动新型显示产业链的发展，还由国家发改委授牌成立了国内首个 OLED 产业相关的“OLED 工艺技术国家地方联合工程实验室”，该实验室有成员单位 30 余家，包括 OLED 关键原材料企业、设备单位及科研院所。

## 2. 国内 OLED 关键材料与设备供应商

近年来，国内部分 OLED 材料和设备企业逐渐发展壮大，如致力于新型有机发光材料的研发及应用的西安宝莱特光电科技有限公司、北京阿格蕾雅科技发展有限公司、吉林奥莱德光电材料股份有限公司，专业制作掩模板的深圳清溢光电股份有限公司，从事高精密金属掩模板的研发和生产的昆山允升光电科技有限公司，从事研发、生产和销售各类掩模产品的深圳路维光电股份有限公司，从事量产用中高端投影光刻设备的集研发、制造及销售一体的上海微电子装备有限公司（SMEE），集光电显示、光伏、节能照明、绿色建材、装备制造五大产业为一体的东旭集团，在 OLED 显示领域全球唯一可提供全流程 EDA 设计解决方案的北京华大九天软件有限公司等。

## 9.3 全球 OLED 产业发展趋势

目前，全球 OLED 产业仍然处于初期阶段，但发展势头迅猛。AMOLED 本身所需的 TFT 技术尚不够成熟，国际上几大厂家所使用的 TFT 技术，几乎都是根据 LCD 的 TFT 技术自主研发的。因为技术不成熟，导致产品的良率低，成本居高不下，因此在价格方面，暂无法对 TFT-LCD 在大尺寸显示方面构成威胁。目前 AMOLED 主要用于手机等小尺寸显示，未来需求空间巨大。

### 9.3.1 全球 OLED 产业前景分析

介绍 OLED 产业的发展前景，就必须提到 LCD，目前有两种截然相反的观点。一种是认为 OLED 将取代 LCD，另一种是认为 LCD 已经足够好，OLED 没有发展的必要性。我们认为前者太乐观，后者又过于悲观。更客观的观点是：OLED 将动摇 LCD 的市场主导地位，且在相当长的时期内，将出现两种显示技术共享市场的局面，而在柔性显示等特种应用领域，OLED 凭借其独特的优势会占据垄断地位（OLED 应用领域及其市场趋势将在第 10



章介绍)。从整个显示技术的发展史来看,第一代是以 CRT 为代表的真空显示器件,第二代是以 TFT-LCD 为代表的显示器件,第三代将是以 AMOLED 为代表的柔性显示器件,因此 OLED 必将在新型显示产业中占重要的一席。但也必须看到,近十年间,TFT-LCD 无论在画质、功耗、轻薄还是成本上均取得了长足的进步,已经达到了市场乐于接受的水平,并且已经形成一般市场的消费“习惯”,因此如果没有一种技术能全面超越它,LCD 就难被取代。而另一方面,LCD 从液晶技术的 TN 型发展到广视角的软屏、采用 FFS 或 IPS 的硬屏,从 TFT 技术的非晶硅发展到低温多晶硅或氧化物 TFT,从背光技术的 CCFL 发展到侧入式、直下式、Full 式的 LED 背光,虽然 LCD 取得了全面的技术进步,但所有这些技术努力追求的目标都是使 LCD 向具有广视角、真彩色、低功耗、轻薄的性能方面发展。然而,LCD 通过努力所追求的这些性能目标正是 OLED 固有的优点,而且 OLED 的性能优势远不止这些,尤其是 OLED 还具备柔性显示、透明显示、工作温度宽、照明应用四大独特的优势。近期 AMOLED、LTPS-LCD、a-Si: LCD 三种屏幕将在面板行业形成三足鼎立的局面。2019 年,随着多数 OLED 生产商实现量产,OLED 产品比例将逐步提升成为市场占比最高的技术,在技术最为成熟的中小尺寸(移动端为主)占据一定的份额。LCD 产业的发展目前已经非常成熟,而 OLED 产业还处于成长期,技术发展的空间还相当大,以正在成长期的 OLED 的现有水平与早已发展成熟的 LCD 进行对比是难以得出科学结论的,更何况今天我们看到的 OLED 产品还仅仅是传统的显示屏,像纸张一样可卷曲折叠的终极产品形态还没有到来。OLED 有别于 LCD 的另一独特之处是 OLED 可以用于照明,这个产品形态目前也未正式进入市场。因此,就 OLED 自身拥有的“基因”而言,OLED 产品目前还未表现出其应有的特质,好比已发育到快蜕变的蛹,尚没有呈现出蝴蝶的美丽。正是基于此,OLED 产业具有广阔的发展前景。

### 9.3.2 全球 OLED 产业的产品发展趋势

在产业发展的驱使下,OLED 产品未来的发展可以用图 9-3 表示。主要有三大产品领域:一是大众化显示产品领域,二是特种显示产品领域,三是照明产品领域。在不同的产品领域,OLED 发展方向各有侧重,需解决的问题也有不同。

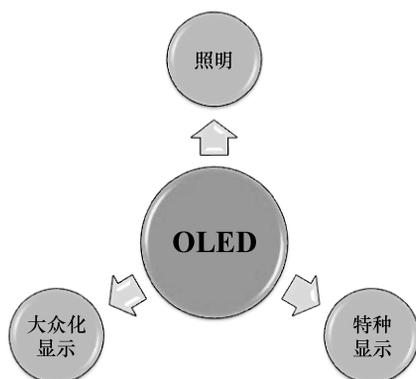


图 9-3 OLED 未来发展的三大产品领域

大众化显示产品，也就是我们日常生活中常见的显示屏类型，如手机、平板电脑、电脑显示器、电视所用的传统显示屏，相对柔性显示屏也可以称之为“刚性显示屏”。作为大众化显示产品，OLED 显示屏将向四个方面突破：一是向理想显示性能逼近，目前 OLED 显示屏的亮度、功耗、寿命、阳光下的可视性等还有很大的改善空间。二是向大尺寸产品拓展，理论上 OLED 产品没有尺寸限制，甚至比 LCD 更容易制作更大的显示屏。目前尺寸最大的 88 寸 OLED 屏幕由韩国企业 LGD 研发，但大尺寸 OLED 面板的产能还远远不能满足市场需求。三是向高解析度产品发展，以满足智能手机等对小尺寸、高分辨率显示屏的需求。韩国 SMD 虽成功量产了 440 ppi (Pix Per Inch) 的 OLED 显示屏，京东方、维信诺、华星光电等也已具有开发 500 ppi 以上 OLED 显示屏的技术，但就一般行业水平而言，量产高 ppi 的 OLED 产品目前还很困难。四是努力降低 OLED 产品的成本，在理论上 AMOLED 比 TFT-LCD 制程工序少，所用材料也少，但由于良率的影响，加之量产规模还不大，目前成本还较高。

特种显示产品领域是 OLED 独特的魅力，也是第三代显示技术的特征，会将人们的日常生活带入神奇的科幻世界。特种显示的发展方向有三个：一是柔性显示屏，如纸张一样轻薄、可卷曲折叠，OLED 目前商用仅能做到一定幅度的曲面显示，如图 9-4 所示为 LGD 2013 年发布的 6 英寸柔性 OLED 样品。二是透明显示屏、双面显示屏，如图 9-5 所示，其中透明显示屏可在观看屏幕显示图像的同时透过屏幕观察外部环境，双面显示屏则可以同时在屏幕正反两面显示不同的图像。三是利用 OLED 耐冲击、抗振动的固态器



件特点和 $-40^{\circ}\text{C} \sim 85^{\circ}\text{C}$ 工作温度范围的特点,开发用于航空、航天、军工等特殊应用环境的显示屏产品。照明产品是 OLED 另一重大应用领域,由于具有面光源、高效、环保、安全、光色可调等特点,尤其结合可以制作柔性面板的特点, OLED 照明的前景将胜过 LED 照明。但 OLED 照明产品还需解决效率、寿命、成本三个问题。

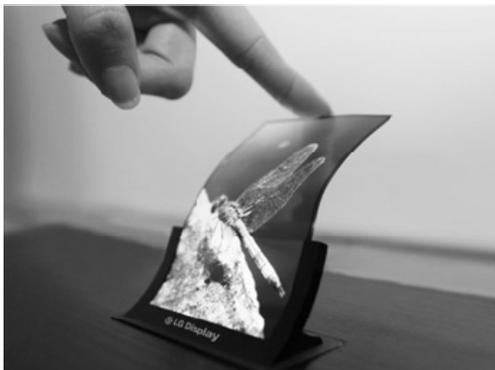


图 9-4 柔性(曲面) OLED

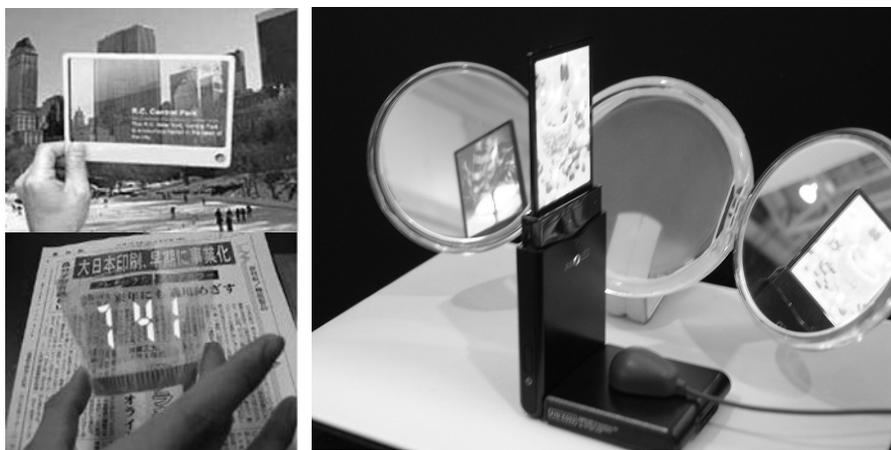


图 9-5 OLED 透明显示屏与双面显示屏

### 9.3.3 全球 OLED 产业的技术发展趋势

前面已分别介绍了 OLED 的各项关键技术, AMOLED 的关键技术目前存在多种路线,且各有优劣,但从产业技术的发展趋势来看,不同的关键技术路线将更趋明显地适合不同尺寸的 AMOLED,如图 9-6 所示为不同尺寸的



AMOLED 与不同关键技术路线的对应图, 其中, 中小尺寸 AMOLED 将主要采用 LTPS-TFT 技术和 RGB 三基色并置 (RGB-SBS) 的彩色化技术及精细金属掩模板 (Fine Metal Mask, FMM) 方式的真空蒸镀成膜技术, 而大尺寸 AMOLED 将主要采用氧化物 TFT 技术和“白光+彩色滤光膜”(W+CF) 的彩色化技术及真空蒸镀成膜(不需精细金属掩模板)或印刷成膜 (Printing) 技术。各种关键技术在未来的发展中需要进一步结合工艺、设备、材料改善各自现有的不足, 其中, LTPS-TFT 技术需要重点研究改善 TFT 均匀性, 实现更高世代线的问题; 氧化物 TFT 技术需要重点研究改善 TFT 性能稳定性的问题; RGB 三基色并置法需要重点研究三基色发光材料的效率与寿命的一致性, 重点是改善蓝色发光材料的性能; “W+CF” 技术需要重点研究提高白光 OLED 的效率和稳定性的问题; FMM 真空蒸镀成膜技术需要重点改善高解析度 OLED 的金属 Mask 对位和有机功能材料的利用率等问题; 印刷成膜技术需要突破油墨材料、印刷设备、印刷制程工艺等瓶颈。



图 9-6 不同尺寸的 AMOLED 与不同关键技术路线的对应图

总之, 因在目前已知的各种新型显示技术中, OLED 技术最具综合优势, 尚没有任何显示技术能超越 OLED。AMOLED, 尤其是柔性 AMOLED 是显示产业最有魅力的发展方向, 全球 OLED 产业将快速发展, 具有非常广阔的前景。从全球 OLED 产业的现状及未来 OLED 产品的发展领域来看, 全球 OLED 产业的技术总体发展归结起来就是要解决目前产业化所面临的技术问题和突破产品发展的技术瓶颈。具体体现在以下几个方面:

- (1) 改善生产工艺和生产设备, 提高良率、降低成本;



(2) 突破低温多晶硅、金属氧化物等 TFT 技术及有机成膜技术的瓶颈, 实现高 ppi、大尺寸 OLED 显示屏的产业化;

(3) 开发新型高效有机半导体材料, 改进器件结构, 提高发光效率, 降低功耗;

(4) 改进封装技术, 提高器件的寿命和稳定性;

(5) 实现 OLED 照明终极产品及大规模应用, 与 LED 同台竞技;

(6) 突破有机 TFT、R2R 印刷成膜等新工艺、新技术, 进一步降低成本。

### 本章参考文献

- [1] 张建平, 吴亮, 成国梁, 等. 基于 BRM 的白光 OLED 恒定与步进应力加速寿命试验研究[J]. 液晶与显示, 2012, 2: 187-192.
- [2] 于军胜, 田朝勇. OLED 显示基础及产业化[M]. 成都: 电子科技大学出版社, 2015.
- [3] PENG T, BI H, LIU Y, et al. Very high-efficiency red-electroluminescence devices based on an amidinate-ligated phosphorescent iridium complex [J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(43): 8072-8074.
- [4] FUKAGAWA H, SHIMIZU T, KAMADA T, et al. Highly efficient and stable organic light-emitting diodes with a greatly reduced amount of phosphorescent emitter [J]. Scientific Reports, 2015(1), 5: 9855.
- [5] UOYAMA H, GOUSHI K, SHIZU K, et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence [J]. Nature, 2012, 492(7428): 234-238.
- [6] ZHANG Q S, LI B, HUANG S P, et al. Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence [J]. Nature Photonics, 2014, 8(4): 326-332.
- [7] PARK Y S, KIM K H, KIM J J. Efficient triplet harvesting by fluorescent molecules through exciplexes for high efficiency organic light-emitting diodes [J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(15): 153306.
- [8] LIU S, WU R, HUANG J, et al. Color-tunable and high-efficiency organic light-emitting diode by adjusting exciton bilateral migration zone [J]. Applied Physics Letters, 2013, 103(13): 133307.
- [9] ZHOU H, CHEN Q, LI G, et al. Interface engineering of highly efficient perovskite solar cells [J]. Science, 2014, 345(6196): 542-546.
- [10] YOU J, HONG Z, YANG Y M, et al. Low-temperature solution-processed perovskite solar cells with high efficiency and flexibility [J]. Acs Nano, 2014, 8(2): 1674-1680.



- [11] BURSCHKA J, PELLET N, MOON S J, et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells [J]. *Nature*, 2013, 499(7458): 316-319.
- [12] XING G, MATHEWS N, LIM S S, et al. Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing [J]. *Nature Materials*, 2014, 13(5): 476-480.



## OLED 市场现状及发展趋势

由于 OLED 突出的性能优势及其可以制作全尺寸范围显示屏的特点，OLED 在显示领域几乎可以用于凡是需要信息显示的任何地方，包括柔性显示等特种领域。此外，OLED 还可以用于照明领域，即 OLED 技术相比其他任何显示技术均具有更广阔的应用领域。本章主要介绍 OLED 应用领域、OLED 显示市场现状及发展趋势和 OLED 照明市场现状及发展趋势。

### 10.1 OLED 应用领域

OLED 应用分为信息显示领域和固态照明两大领域，代表性的应用产品如图 10-1 所示。10 英寸以下的中小尺寸显示屏（包括 PMOLED 和 AMOLED）可广泛用于 MP3、MP4、体温计、智能手表以及智能手机、平板电脑、数码相机等。目前这方面的应用已非常成熟，新一代 iPhone 使用 OLED 屏幕加速了中小尺寸 AMOLED 产业化的进程。继 SAMSUNG 之后，全球手机销量排名前五的华为、OPPO、vivo 全部推出搭载 AMOLED 屏幕的高端机型。在 10 英寸以上的中大尺寸显示屏方面，AMOLED 可用于笔记本电脑、电脑显示器和电视等。OLED 电视性价比与渗透率持续提高，量产大尺寸超清屏幕顺利，定位高端市场，正式进军 4K 超清电视领域。随着良品率的提高，OLED 电视价格又逐渐走低，与同档液晶电视的价差缩小至两倍以内。OLED 电视将逐步进入普及阶段。

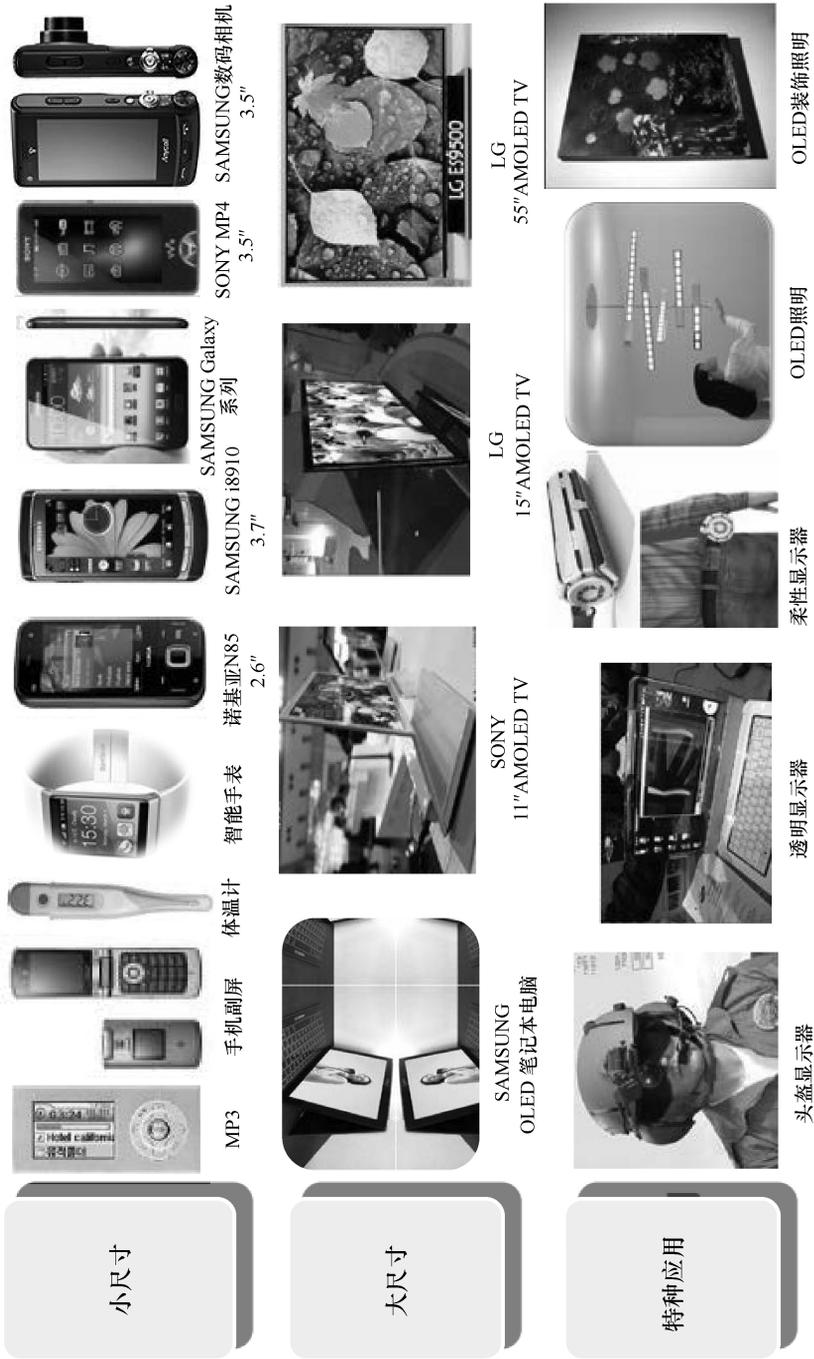


图 10-1 OLED 应用领域代表性的应用产品



在特种应用方面，OLED 可谓呼之欲出，包括头盔显示器、透明显示器、双面显示器、可卷曲的柔性显示器、航空航天和军事工业等恶劣环境下的显示系统及装饰照明、普通照明等。美国 eMagin 公司是全球最早生产微显示 OLED 的企业，其微显示 OLED 已在军民领域得到应用，包括美国军方的单兵作战系统、战斗机飞行员的头盔显示器及民用模拟训练、医疗、游戏娱乐等领域；OLED 透明显示器和双面显示器具有一定的应用想象空间，如用于汽车玻璃或商场橱窗等，韩国已开发出这方面的概念产品，但还尚未商业化；柔性显示是 OLED 最具竞争潜力的发展方向，目前 LGD 和 SMD 先后推出了曲面 OLED，但曲面 OLED 仅是 FOLED 的雏形，业界正在研究真正的可卷曲的柔性显示器，相信在不久的将来即可实现商业化；由于 OLED 属于固体器件，耐冲击、抗振动，且具有超宽的工作温度范围，因此 OLED 很适合用于航空航天及军事工业等恶劣环境下的显示系统，包括车载、舰载、机载、单兵作战显示系统及航空航天显示装备等；OLED 照明与 LED 照明同属于半导体照明，但 OLED 照明具有面光源、不需导光板、颜色可调、无紫外线辐射、可制作柔性照明面板等特性，这使得 OLED 照明的应用更有魅力，特别是其可以与书画艺术结合，制作 OLED 装饰照明面板。根据 OLED 照明器件使用不受制作形状制约的有机物的特点，可以按需要自由设定照明灯具的形态，不仅可以制成与荧光灯一样的线形态，也可以制成 LED 的点形态，还可以制成与墙纸类似的面形态，实现适合周边环境的多样化设计，继而使照明利用效率变得更高。这种作为梦幻照明的 OLED，其应用上的无限可能性是其他光源技术无法超越的。

市场研究机构 Display Search 对 2009—2018 年 OLED 在各应用领域的需求分析表明：虽然 OLED 有着广泛的应用，但在所有应用领域中，最主要的市场仍在智能手机、平板电脑、电视及数码相机上，其中又以智能手机应用占比最大。2014 年是采用塑料基板可弯曲、折叠的柔性 AMOLED 及照明 OLED 技术的重要节点，近年来逐步进入应用阶段。透明显示等其他应用领域，则需要更长的成长期。

## 10.2 OLED 显示市场现状及发展趋势

全球多家知名市场调研机构包括 NPD Display Search、Display Bank、UBI Research、IHS iSuppli、DIGITIMS Research 等近几年均对 OLED 市场进行了



调研分析和前景预测,虽然不同机构统计和预测的数据不尽相同,甚至可能有较大差异,但所有调查数据反映的 OLED 市场变化的总体趋势是一致的。无论是出货量还是销售金额,或者是市场占有率, OLED 均呈现高速增长的态势。因此,不必拘泥于某个具体的数据,仅以其中具有代表性的统计预测为参考,以下重点从不同角度分析 OLED 显示市场现状及其发展变化的趋势。

### 10.2.1 OLED 显示市场的历史

自 1997 年 OLED 由日本先锋公司在全球第一个商业化生产并用于汽车音响以来,技术和市场均经历了波澜起伏的变化。从 OLED 产业市场来看,直到 1999 年, OLED 唯一的市场仅为车载显示器(用于汽车音视设备),2000 年后才扩大到手机、PDA(包括电子词典、手持电脑和个人通信设备等)、相机、手持游戏机、检测仪器等,也迎来了 OLED 产业的第一轮投资热潮。然而在 2005 年和 2006 年,由于 OLED 生产工艺上存在许多问题,致使产品的良率较低,成本过高,使得 OLED 产业发展受阻,有些公司开始退出 OLED 产业或是暂停研发进程,全球只剩下少数公司仍在坚持。2007 年,随着 SONY 上市 11 英寸 AMOLED TV 产品和 SAMSUNG 开始量产小尺寸 AMOLED,市场又重新燃起了对 OLED 的希望。2008 年,在 SAMSUNG SDI 与 SAMSUNG 电子合资成立 SMD 及 LG 集团整合 LGE、LGD、LG Chemical 三家公司资源并与 Kodak 合作发展 AMOLED 的带动下,中国大陆和中国台湾地区也在 OLED 产业上“发力”,再次迎来了 OLED 产业的全球性投资热潮。2009 年,各大厂商开始将重心转向 AMOLED,致使 AMOLED 产值首度超越 PMOLED,也拉动了全球整个 OLED 产业的产值。据市场研究机构 Display Search 的统计:2013 年,全球 OLED 产业规模达到 68.8 亿美元,其中 AMOLED 的市场规模为 65.2 亿美元,而 PMOLED 的市场仅为 3.6 亿美元。2013 年以后,以 LGD、SMD 先后推出 55 英寸 OLED 电视为标志, OLED 市场发展进入新的历史阶段。近年来,随着 OLED 技术不断走向成熟,应用范围更加广泛, OLED 显示产业出现急剧增长的态势,市场规模增速非常快。从 OLED 市场出货量看,2017 年 OLED 显示屏市场规模达到 240 亿美元,较 2016 年同比增长 44.8%。2013—2019 年,全球 OLED 显示产业的市场规模如图 10-2 所示。

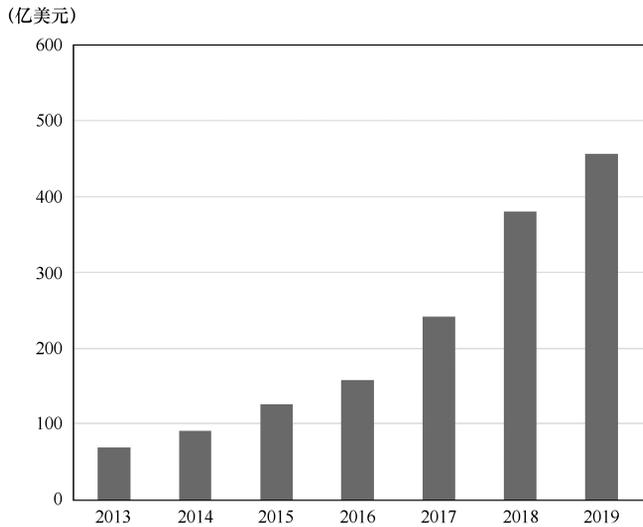


图 10-2 2013—2020 年全球 OLED 显示产业的市场规模

自 2009 年 OLED 产业热再次兴起以来，全球 OLED 产业的市场规模在持续强劲增长，PMOLED 由于受产品尺寸及分辨率的限制，且在其尺寸范围内又难以与 LCD 进行成本竞争，因此 PMOLED 的发展空间受限，预计今后几年也将基本保持 4 亿美元左右的市场规模，且不会有大的增长。根据 Display Search 的市场分析，2010—2016 年，全球 PMOLED 市场规模如图 10-3 所示。

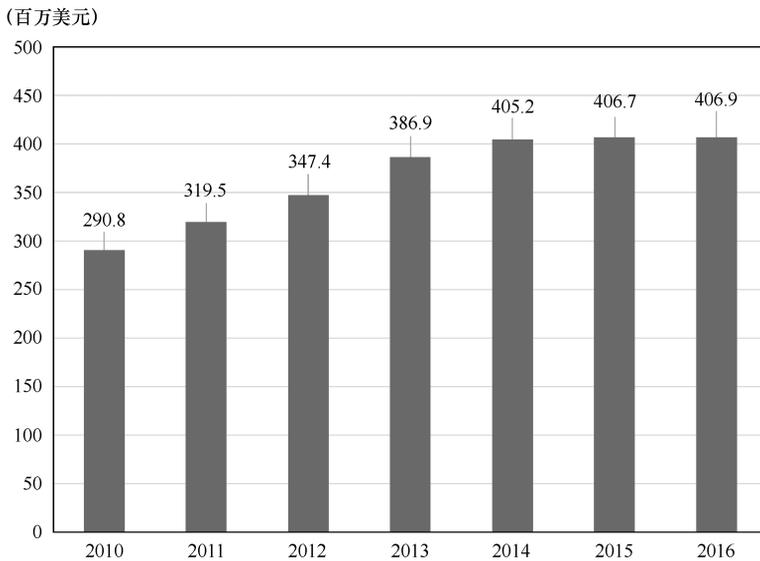


图 10-3 2010—2016 年全球 PMOLED 市场规模



由于 AMOLED 是 OLED 新型显示领域的绝对主导者，因此，这里重点分析全球 AMOLED 的市场现状及发展趋势。

## 10.2.2 AMOLED 市场需求的现状及趋势

这里分别从 AMOLED 的产值或销售收入、销售量、应用类别、面板尺寸、新的市场增长点等角度分析 AMOLED 市场需求的现状和未来发展趋势。全球多家知名市场调查机构对 AMOLED 市场进行的调研分析显示，AMOLED 有非常好的后续市场，无论是出货量还是销售收入，AMOLED 近几年都处于高速发展期。如下游产品出现爆发式增长，其需求量必将急速增加，成为整个平板显示产业的重要组成部分。因此，可以预见，在不久的将来，TFT-LCD 所形成的市场主导地位将被 AMOLED 所撼动。

从 AMOLED 产值分析，IHS Markit 报告显示，在所有显示技术与相关应用中，AMOLED 是最具成长潜力的技术，根据目前已发布投资与生产规划分析，随着 AMOLED 电视面板需求的不断增长，预计到 2024 年，总体 AMOLED 面板出货面积将由 2017 年的 500 万平方米增长到 2240 万平方米。特别值得一提的是，随着国内京东方、维信诺、上海和辉、华星光电等面板企业 AMOLED 量产线的相继建成投产，从 2015 年开始，韩国企业独占 AMOLED 面板市场的局面逐渐被打破，全球 AMOLED 面板供应商中增加了中国企业的名字。同时，Display Search 的各项研究报告中明确提到，受益于以智能手机为代表的便携式移动终端产品对 AMOLED 市场需求的刺激，AMOLED 的市场表现非常抢眼，无论是产值还是销售收入都保持着高速增长态势。如图 10-4 所示，全球 AMOLED 产值在 2015 年约为 110 亿美元，2017 年营收则达到 200 亿美元，预计到 2022 年 AMOLED 产值将达到 570 亿美元，2015—2022 年复合增长率为 24.6%。

在 AMOLED 出货量方面，市场资讯服务公司 UBI Research 最近发布了对 AMOLED 的出货量调查和前景预测报告，如图 10-5 所示。该公司认为，AMOLED 的出货量自 2015 年以来连续高增长，AMOLED 的前景十分光明。2015 年全球 AMOLED 出货量约为 3 亿片，2018 年出货量达到近 6 亿片，预计到 2022 年全球 AMOLED 出货量将会达到 10 亿片，2015—2022 年复合增长率超过 17.5%。而对柔性 OLED 而言，2017 年，柔性 OLED 出货量达 1.4 亿片，与 2016 年相比增长超过 100%。UBI 预计，到 2022 年，柔性 OLED



出货量将达到 8 亿片。

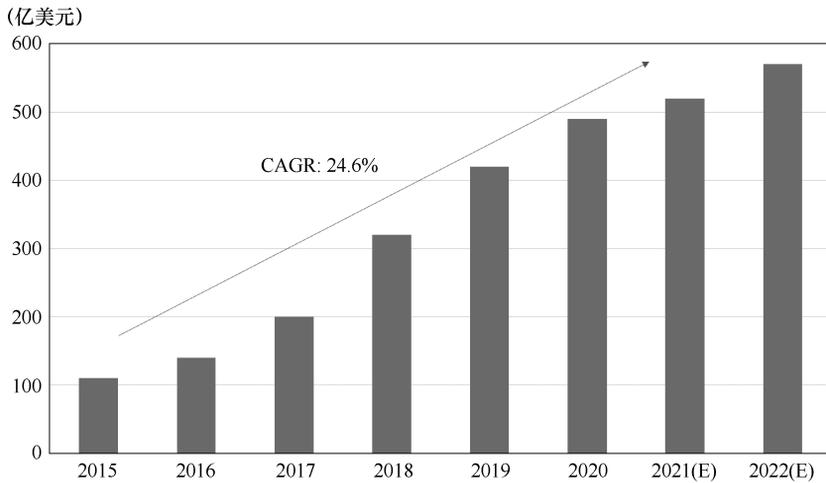


图 10-4 2015—2022 年全球 AMOLED 销售收入调查与预测情况

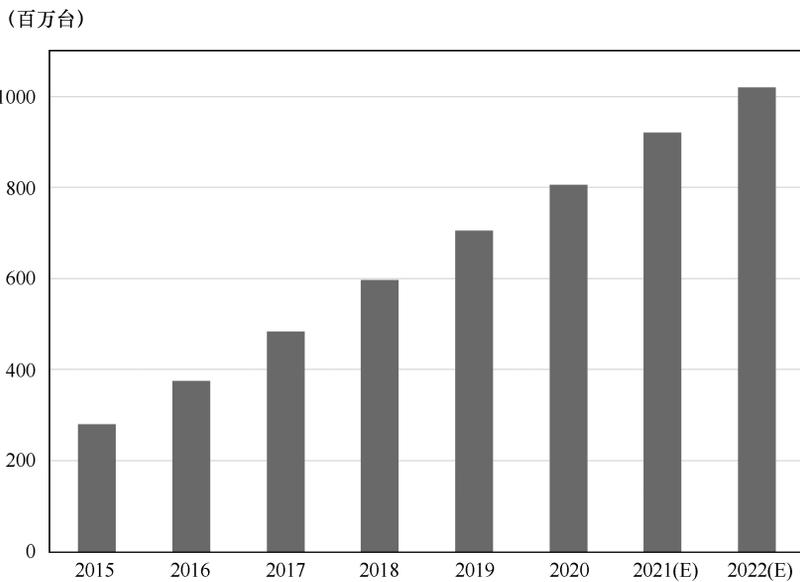


图 10-5 2015—2022 年全球 AMOLED 出货量调查和前景预测情况

从包括 TFT-LCD 在内的新型显示技术所占的市场比例来看，虽然 AMOLED 目前所占比例还比较小，但却是所有显示技术中市场增长最快的。根据 Display Search 在 2018 年所作的分析报告，2013 年 AMOLED 在全球显



示市场的占比不到 10%，但到 2016 年增长到占比超过 14%，这一数据在 2018 年继续增长到 19%。而 TFT-LCD 虽然在未来几年仍将是市场的主流，但其市场占比却会逐渐呈略微下降的趋势。业内分析认为，随着 AMOLED 良率的提升和成本的下降，尤其是柔性和透明 AMOLED 的产业化，而与之相对的 TFT-LCD 却因目前已到了发展的极限，又不适于柔性及透明等未来显示的要求，因此，预计在 2020 年以后的几年内，TFT-LCD 在行业中尤其在中小尺寸领域的主导地位有可能被 AMOLED 取代。

按 AMOLED 显示屏在智能手机、平板电脑、笔记本电脑及电视这四大主要应用类别分析，AMOLED 不同应用产品的出货比例如图 10-6 所示。2013 年，在全球 AMOLED 供应商中，SAMSUNG AMOLED 的出货量约占全球市场份额的 90% 左右，其生产设备多与上游供应商签订协议量身定制，而 SAMSUNG AMOLED 又主要用于其 Galaxy 系列的高端智能手机，因此智能手机是当时 AMOLED 最主要的应用，约占 AMOLED 出货量的 90% 以上；此外，平板电脑是在当时 AMOLED 出货量排名第二的应用。随着 LGD 大尺寸 OLED 电视上市规模的逐渐扩大及中国台湾地区和中國大陸地区厂商 AMOLED 的量产和平板电脑、笔记本电脑应用需求的增加，用于智能手机的 AMOLED 面板所占的比例有所下降。Display Search 预测，随着 OLED 电视面板市场快速增长，AMOLED 面板整体市场将持续火爆，2015 年 OLED 电视面板市场占比达到 12.5%，2021 年在整体 OLED 市场中的占比将达到 37.6%。此前 OLED 面板的主要用途是手机，未来随着 OLED 电视产量和销量的增长，电视将成为影响 OLED 整体市场增长的核心因素。LGD 的 OLED 电视面板的良品率已得到大幅提升，同时其价格也在逐年下降，以 55 英寸 OLED 电视为例，价格在 2014 年年底已降到高端 LCD 电视的 1.5 倍左右，加之 OLED 具有适合电视应用的良好性能，尤其其快速响应的特点能改善目前 3D 电视的残像问题。因此，随着 LGD8.5 代 AMOLED 量产线的扩能，AMOLED 在电视领域的应用比例将上升；而 AMOLED 面板在笔记本电脑中的应用，除价格因素外，还面临一个技术问题，即笔记本电脑显示大面积白色和静态图像的概率较大，而这正是 AMOLED 目前的弱项，这样的画面容易导致面板灼伤而产生图像残留或面板使用寿命下降，且功耗也较高。因此，在进一步改善显示性能之前，AMOLED 在笔记本电脑中的大规模应用还面临一定的困难，暂时不会达到很高的比例。

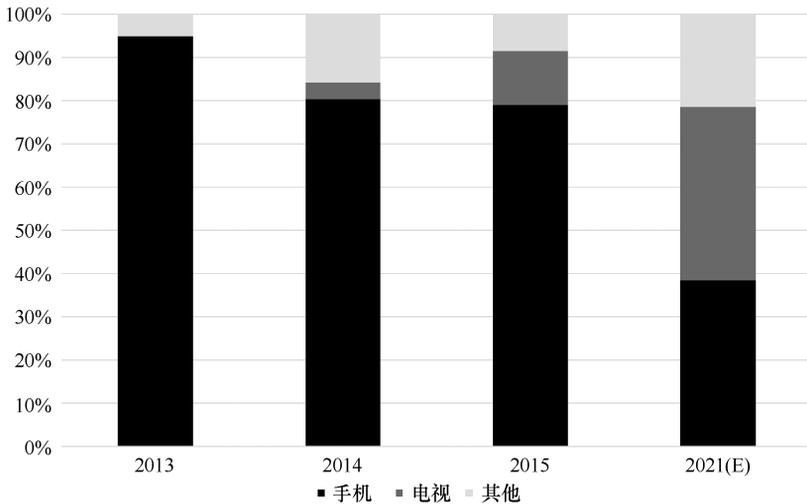


图 10-6 AMOLED 不同应用产品的出货比例

对于智能手机和平板电脑的中小尺寸 AMOLED，随着各大品牌的手机均向大尺寸显示屏发展的趋势，用于智能手机的 5~6 英寸的显示屏仍是 AMOLED 出货主流，占中小尺寸 AMOLED 超过 50% 的市场份额；其次是 4~5 英寸的显示屏，约占 30% 的份额。此外，在中等尺寸方面，SAMSUNG 推出 7.7 英寸 AMOLED 的 Galaxy Tab 系列平板电脑，加上苹果公司的 IPAD 系列等将平板电脑市场带入高速发展期，虽然目前仍采用的 9.7 英寸的 TFT-LCD 显示屏，但出于发展考虑，苹果公司正在考虑使用更具市场吸引力的 AMOLED 显示屏，因此 7~10 英寸 AMOLED 显示屏将逐渐成为平板电脑应用的主选市场，也将成为中等尺寸 AMOLED 的重要应用。2018 年，采用 AMOLED 的平板电脑出货量约 3000 万台，约占全部平板电脑市场的 13%。总之，中小尺寸 OLED 技术已相对成熟，已实现量产。2019 年，智能手机的 OLED 渗透率首度超越 LCD 达到 50.7%，市值约 207 亿美元，预计到 2025 年，OLED 的渗透率更将进一步提升至 73%。

在大尺寸 OLED 方面，自 2016 年以来，OLED 技术不断完善，良品率全面提升，大尺寸 OLED 面板进入市场。根据市场调研机构 UBI Research 调查的预测，如图 10-7 所示，2014 年 55 英寸 OLED 屏的产量不到 40 万台，2016 年 OLED 电视的出货量已达到 300 万台，而到 2018 年则达到 1400 万台，2020 年达到 3300 万台。随着 OLED 技术的不断进步，大规模量产的器件良



品率不断提高,在不久的将来,OLED 的应用将会得到全面普及。OLED 不需要偏光板、背光模组和彩色滤光片,随着其制作技术的不断革新,未来 OLED 的生产成本也可能低于 TFT-LCD。OLED 被公认为 TFT-LCD 的最终替代者,OLED 电视的普及则意味着该项技术的成熟。

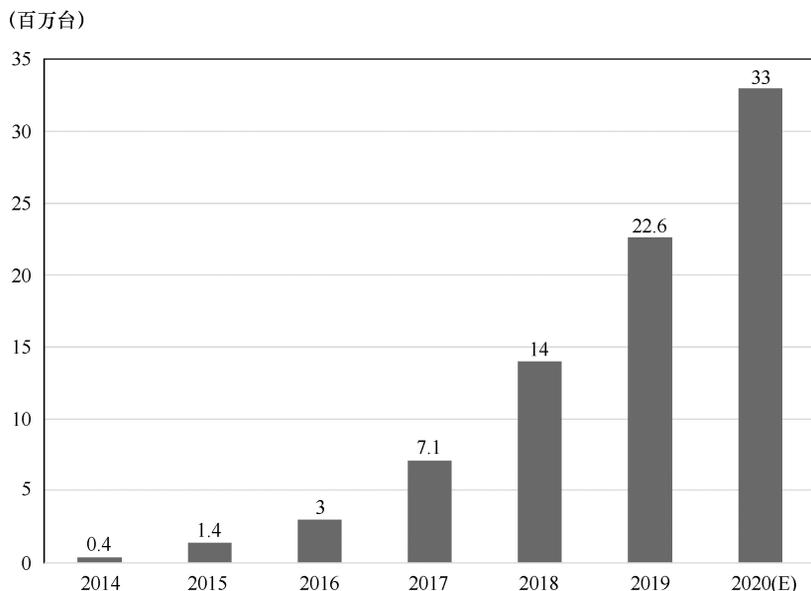


图 10-7 OLED 电视市场调研及预测

未来 AMOLED 新的市场增长点主要有以下几方面。一是在手机应用中将 AMOLED 从目前的高端智能手机市场扩展到中端和入门级手机中,因为中低端手机是目前智能手机市场中增长幅度最大的领域,而目前即使是 SAMSUNG 公司旗下的中端手机产品,包括 Galaxy Ace 系列在内都使用的是 TFT-LCD 而非 AMOLED,这一状态的改变将带来 AMOLED 市场需求的大幅增长。二是从 CES 2014 消费电子展上可看到,在未来几年中,智能手表等可穿戴设备将会有爆发性的增长,而 AMOLED 低功耗、轻薄的特点正可以在这个应用领域找到新的市场增长契机。三是在 LGD 的推动下,随着 8.5 代 AMOLED 生产工艺的成熟,产品成本的下降,AMOLED 有望在电视应用上迎来大幅增长。四是柔性 AMOLED 有着巨大的发展潜力,能创造新产品,带来新的应用,将为 AMOLED 市场创造又一次爆发性的增长。无论是曲面的智能手机、手表,采用包裹式显示屏的穿戴式设备,显示屏可以卷曲的平



板电脑、电脑显示器、电视，还是贴在建筑物墙壁的曲面屏，柔性 AMOLED 可以实现各种超乎人类想象力的应用。因此，尽管可绕曲的柔性 AMOLED 目前的市场占有率接近于零，但在接下来的几年它将获得巨大的增长。市场调研机构也对此有比较乐观的预估，如图 10-8 所示为柔性 AMOLED 的市场前景分析。UBI Research 认为，柔性 AMOLED 从 2013 年 11 月开始出货，LGD 和 SMD 的出货量共约 35 万片，在 2014 年达到 170 万片的出货量。由于柔性 AMOLED 主要用于智能手机、平板电脑和智能手表，因此在 2015 年以后出货量迎来爆发性增加，2016 年达到约 3000 万片，在 2020 年将接近 2 亿片的规模。Display Search 则指出，2020 年，全球柔性 AMOLED 的市场规模可能突破 200 亿美元，2014—2020 年期间年复合增长率高达 150%。

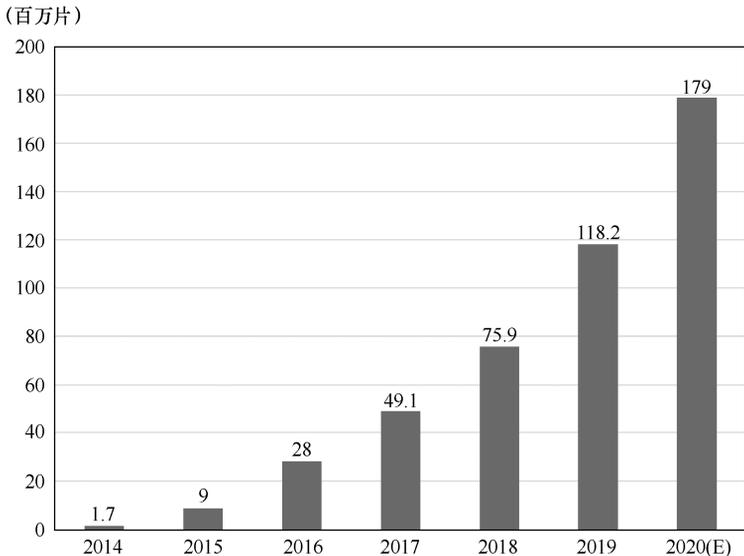


图 10-8 柔性 AMOLED 的市场前景分析

从全球供应商来看，AMOLED 市场在多年的发展中，基本形成了韩国、日本、中国（台湾地区 and 大陆地区）“三国四地”的格局。虽然目前韩国 SAMSUNG 仍处于绝对领先地位，但韩国 LGD，日本的索尼、东芝、日立，中国台湾的友达、新奇美、铌宝，以及中国大陆的京东方、华星光电、维信诺、和辉光电、天马等都排出了量产日程或投资规划，未来的 AMOLED 在不断增加的市场需求的驱动及行业其他企业的追赶跟进下，市场格局将会发生一定的变化。



### 10.2.3 AMOLED 价格变化趋势

在 AMOLED 上市初期, 由于产业规模还未真正形成, 设备折旧、有机功能材料成本及产品良率等因素对 AMOLED 的成本形成较大影响, 相较于同等规格的 TFT-LCD 的价差在几倍甚至十几倍。但随着产业化进程的推进, 面板厂商不断改进制程工艺、提高生产良率, AMOLED 与同等规格 TFT-LCD 的价差正日趋缩小。

对于小尺寸 AMOLED, 随着生产技术趋于成熟, 目前 5 英寸的 AMOLED 面板与类似尺寸 TFT-LCD 面板的成本价差最低已降到 1.3 倍以下。IHS iSuppli 公司以 5 英寸显示屏为样本, 对 2014—2018 年 AMOLED 显示屏与 TFT-LCD 显示屏的价格趋势进行了分析对比, 如图 10-9 所示。调查数据显示, 2014 年手机使用的 5 英寸 AMOLED 显示屏具有集成的 On-Cell 触控解决方案, 分辨率为  $1920 \times 1080$ , 价格为 70 美元, 同期与其相当的 LTPS 工艺的 TFT-LCD 加上投射电容触控解决方案的总价格是 56 美元。在平板电脑方面, 据 IHS iSuppli 公司的中小显示器价格追踪报告显示, 平板电脑用液晶显示屏平均价格约为 49 美元, AMOLED 平板电脑显示屏则保持在 100 美元左右。另据 Display bank 报告, SAMSUNG Galaxy Tab 7.7 采用的 7.7 英寸 AMOLED 显示屏价格约为 99.8 美元, 而同时期苹果 IPAD 采用的 9.7 英寸的 Retina 液晶显示屏价格约为 90 美元。NPD Display Search 则认为, TFT-LCD 面板的成本缩减已经趋缓, 而 AMOLED 的成本缩减才刚处于起步阶段, 长期来看, 随着 AMOLED 产业规模的扩大以及新型的、改进的制程、印刷技术, 更高性能的新材料等, 都将逐渐降低 AMOLED 显示屏的成本, 以达到接近甚至低于 TFT-LCD 的成本。

AMOLED 与 TFT-LCD 之间的价差随着时间的推移正不断缩小, 手机市场中的小尺寸在 2015 年就只有 10%~20% 的价格差距; 平板电脑中的中等尺寸的价差也缩小到 50% 以内。可以说, 在整个中小尺寸区间, AMOLED 与高端的 TFT-LCD 显示屏很快将进入同一价格区域, 这将大大增强 AMOLED 的市场竞争力。在大尺寸区间, 中国电子商会消费电子产品调查数据显示, OLED 电视产品价格松动明显。2014 年年初, 55 英寸 OLED 电视高达 6 万元, 而到下半年, 55 英寸 OLED 电视价格已经跌破 3 万元。另外, 随着 OLED 面板成本逐渐下降, 国内外品牌 OLED 产品的量产均已实现。创维在 2018



年推出的新品 OLED 电视 S8 系列 55 英寸价格不到一万元,这是 OLED 电视市场首台价格跌破万元的产品,具有里程碑式的意义,自此,OLED 电视将正式进入大众市场。

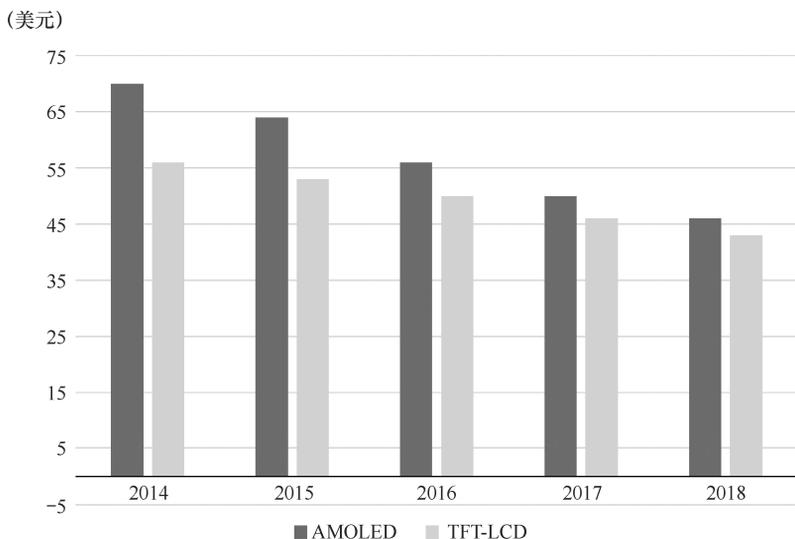


图 10-9 5 英寸 OLED 显示屏与 LCD 显示屏价格变化趋势

### 10.3 OLED 照明市场现状及发展趋势

LED 一般使用 III-IV 族无机半导体材料和化学气相沉积 (CVD) 制造。与传统半导体行业一样,其制程成本较高,难以实现大尺寸化。因此,LED 只能以点光源的形式得以应用。但如今,灯具的设计已经不仅仅是为了照明,人们越来越多地把灯具作为装饰产品,利用灯具造型及其光色的协调营造某种家居环境氛围。如图 10-10 所示为韩国 KMW 公司推出的蜻蜓、蝴蝶和海鸥造型的 LED 路灯。在室内通用照明领域,为达到一定空间的照明亮度,LED 需要很高的发光强度,又为了防止刺眼,并产生柔和的光线,LED 往往必须加装灯罩使用。但这样一来,LED 灯具的发光效率也会随之下降。如果要利用 LED 制作面光源,如作为 LCD 的背光,则需要组合多个 LED 并搭配导光板等光学系统。除此之外,LED 的发光效率会随着温度的升高而急骤下降。由于 LED 体积非常小,运行时产生的热量难以及时散发出去,所以必



须要为 LED 灯具配备散热装置。基于以上几点原因，LED 光源技术的优点如发光效率、轻薄性及成本优势，在制作成灯具产品后会大打折扣。

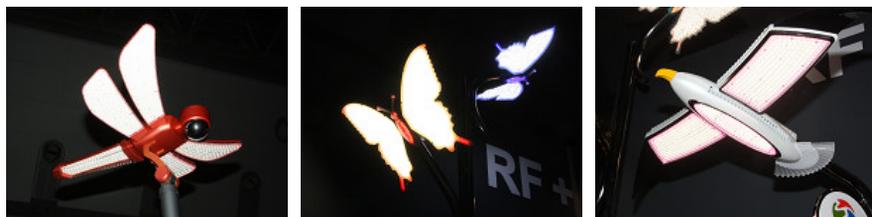


图 10-10 韩国 KMW 公司推出的蜻蜓、蝴蝶和海鸥造型的 LED 路灯

同样，OLED 与 LED 同属半导体的固态照明，也具有高发光效率的优点。自 1994 年日本山形大学的 Kido 等发表了白光 OLED（White OLED，WOLED）应用于照明领域的报道之后，业界对于 WOLED 的研发至今从未间断过。虽然当时的器件效率非常低，却引发了 WOLED 的热潮。1998 年，Forrest 等开创性地将磷光发光材料应用于电致发光领域，使得器件的内量子效率突破 25% 的限制，理论上内量子效率可达 100%。此后，由于磷光发光材料的应用，WOLED 的效率得到了井喷式的增长。2006 年，Forrest 等运用荧光 / 磷光混合技术，通过调控单线态和三线态激子，获得了一个比较成功的 WOLED 器件结构，实现了 37.6 lm/W 的功率效率。ITO 薄膜和玻璃衬底的界面及玻璃衬底和空气的界面处会发生全反射，出射到 OLED 器件前向外部空间的光约占有机材料薄膜电致发光总量的 20%，其余约 80% 的光主要以导波形式限制在有机半导体材料薄膜、ITO 薄膜和玻璃衬底中。因此，常规 OLED 器件的出光效率较低（约为 20%），这严重制约了 OLED 在照明市场的发展和应用。因此，提高光的提取效率，可以使光的功率效率再往上提升。2008 年，Nakayama 等利用输出耦合技术得到了初始亮度为 1000 cd/m<sup>2</sup>，功率效率为 64 lm/W，寿命超过 10000 h 的 WOLED。2009 年，Leo 等在 *Nature* 上报道，通过加入出光耦合层进一步将 P-I-N 结构的器件效率提高到 124 lm/W，完全达到了照明应用的要求。2019 年，美国能源部（DOE）对 OLED 固态照明技术进行研究测试，此次的关注重点在普通照明的应用。DOE 指出，最新的 OLED 照明产品，即使暴露在更恶劣的操作环境中，也能实现 92% 以上的光通量维持率，色度偏移也很小。



### 10.3.1 产业发展与现状

OLED 照明产品开发领域的主要厂商包括 Osram、Philips、Novaled、WAC 照明、GE、Lumiotech、Kaneka、LEDON OLED、SAMSUNG、LG、三菱化学、维信诺等。近年来，受高端照明应用市场需求的刺激，全球主要照明厂商已经开始加紧布局 OLED 这种新一代绿色照明技术，大多数公司将集中在普通照明和建筑照明领域。依照场域划分，饭店与商店等室内应用场域将首先引进 OLED 照明。鉴于 BMW 公司于 2015 年便发布了将在车灯导入 OLED 照明的消息，车用照明的导入也非常乐观。然而，不可否认的事实是，OLED 照明产品的寿命与可靠性仍有待提高。只有降低成本，同时延长了使用寿命，住宅、办公室、室外才可以逐渐大规模导入 OLED 照明器具。

据美国加州市场调研公司 ElectroniCast Consultants 预测，OLED 照明将以 75% 的年均增长率增长，2020 年将达 24 亿美元，到 2023 年，OLED 照明总产值预计将飙升至 67 亿美元，随后，到 2025 年将回落到 55 亿美元。未来 3~5 年是 OLED 照明技术、产业、市场发展的关键时期，世界各国和地区的政府与企业纷纷在 OLED 照明上加大投资和研发力度，以期在未来的 OLED 照明产业中占据有利地位。随着 OLED 照明技术的不断成熟，OLED 照明产业化的雏形也逐渐形成。

#### 1. 亚洲

多年以来，日本的 OLED 照明产业发展迅速，众多企业在 OLED 照明供应链中都已经取得了先机，Panasonic、Konica Minolta、三菱化学、Kaneka、住友化学等日本厂商均已从 2011 年开始进行 OLED 照明灯具的研发和制造。2013 年 3 月，日本东芝公司在东京照明技术展会上，公布了一款采用无线供电的 OLED 灯，由无线供电基座和若干个 OLED 灯单元组成，每个 OLED 灯单元可从基座上拆卸，而安装在基座上的单元则可发出亮光。由于没有了线材的束缚，这款灯的每一个 OLED 单元可随意组合，摆出各种图案，因而更具多样性，如图 10-11 (a) 所示。2013 年 3 月，日本 NEC 开发出了像玻璃一样透明的 OLED 照明面板，该 OLED 照明面板是边长为 20 cm 的正方形，透射率约为 70%，发光效率为 35 lm/W。在发光层上调整红、绿和蓝的比例，



可自由改变配色。同年，NEC 旗下从事照明事业的子公司 NEC Lighting 已研发出一款发光效率可达  $156 \text{ lm/W}$  的 OLED 照明面板 [见图 10-11 (b)]。2013 年年初，松下出光 (Panasonic Idemitsu) OLED 照明推出了面向住宅用途开发的 OLED 照明板产品群，照明板的发光效率均为  $30 \text{ lm/W}$ ，亮度为  $3000 \text{ cd/m}^2$  [见图 10-11(c)]。2017 年 3 月，Konica Minolta 和先锋宣布两家厂商合并其 OLED 业务部门，并于 2017 年 6 月 1 日正式成立新的 1:1 合资厂商 Konica Minolta 先锋 OLED。在 2018 年 CES 中，先锋展出了车用 OLED 照明系统。



(a) 东芝无线供电 OLED



(b) NEC 透明 OLED 照明面板



(c) 松下 OLED 照明板

图 10-11 东芝、NEC、松下 OLED 照明产品

韩国 SAMSUNG 和 LGD 具有非常强大的 OLED 技术实力，尤其是 SAMSUNG，一直在 OLED 领域中占领先地位。韩国 SAMSUNG 移动显示器和 LG 化学在 2009 年 10 月于太平洋横滨会展中心举办的 FPD International



## OLED 显示技术

2009/Green Device 2009 上,展示了 OLED 照明式制品在家庭环境中使用的情形,其特点是显色指数高达 85~90,如图 10-12 所示为 LG OLED 照明灯具及以 WOLED 为背光源的 LG 电视。以 LGD 为首的多家企业在 2013 年前后推出了能效 80 lm/W 以上、透明的 OLED 照明产品。2017 年,LGD 在 OLED 布局不断加大,在照明领域大规模投资的同时,LGD 还积极与 BMW 接洽,希望能销售车载 OLED 照明产品。据悉,LGD 与 BMW 之间的 OLED 照明产品的供应将包含尾灯及车内照明部分。此外,LGD 也在 2017 年年底揭开旗下新 OLED 品牌 Luflex,并宣布未来将以 Luflex 销售其 OLED 照明产品,并以车用作为最优先供货选项,其次为商用照明与照明制造商,LGD 以成为全球最大 OLED 照明品牌为未来目标。2019 年,LG 化学宣布了与韩国首尔大学新建图书馆的 OLED 照明合作项目,LG 化学为韩国顶尖学府冠廷图书馆的阅读灯安装提供了 1100 片照明面板,这是迄今为止全球最大规模的 OLED 建筑照明安装工程。



图 10-12 LG OLED 照明灯具及以 WOLED 为背光源的 LG 电视

在印度具有领导地位的科技大厂 Moser Baer India 子公司 Moser Baer Technology,投资 1150 万美元于美国纽约州兴建全球第一间 OLED 照明设备工厂。为建造这间总价 2000 万美元的工厂,Moser Baer Tech.将与 OLED 技术业者 Universal Display Corporation (UDC) 及纽约州立大学 Albany 分校纳米科学与工程学院的智能系统科技与商业化中心 (Smart System Technology and Commercialization Center, STC) 合作。Moser Baer Tech.负责采购生产 OLED 面板的先进设备所需资金的余额部分,由 Empire State Development 以低利贷款方式提供,负责架设无尘室设施的 STC 也可向经济发展局 (Economic Development Administration) 申请到部分资金支持。



## 2. 欧洲

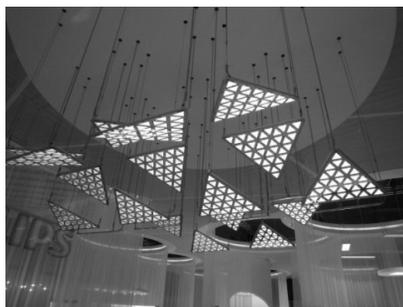
在欧洲,德国因有如 Osram、PHILIPS、Merck 和 Novald 等多个知名 OLED 厂商,一直占据 OLED 照明市场第一的位置(Osram、PHILIPS、Novald OLED 照明产品如图 10-13 所示)。从 1991 年开始,荷兰 PHILIPS 公司就已开始研究 OLED 技术,并在 2004 年开始拓展研发 OLED 在照明上的应用。2010 年 9 月,PHILIPS 公司还发布了世界上第一个电源直接供电的白光 OLED 模块。2011 年 4 月,PHILIPS 与 Konica Minolta 共同开发出了新款白色 OLED 照明面板“Lumiblade PLUS”,并已开始在线销售该产品,价格为每张面板 120 欧元,面板的最低订购数量为 100 张。Osram 于 2007 年 7 月宣布关闭马来西亚的 OLED 显示厂,转而专注 OLED 在照明上的应用。2009 年,Osram 推出第一款 OLED 光源 Orbeos。在这十年间,Osram 除了推出 OLED 台灯,其在车用 OLED 照明的布局进度上也成为产业的先行者,包含 BMW 与 Audi 在 2015—2016 年宣布尾灯搭载 OLED 照明的车款,不少款是由 Osram 所供应的。Novald 以其独特的 P-I-N 结构 OLED 技术,将白光 OLED 发光效率提升到 90 lm/W,极大地促进了 OLED 照明技术的发展。



(a) Osram OLED 照明灯具



(b) Osram OLED 汽车尾灯



(a) PHILIPS OLED 吊灯



(d) Novald OLED 台灯

图 10-13 Osram、PHILIPS、Novald OLED 照明产品



而英国作为欧洲第二大 OLED 面板销售中心，拥有 Cambridge Display Technology、Osram、Lomox、PolyPhotonix 和 Blackbody 等国际 OLED 面板大厂。因此，在 OLED 照明领域，欧洲将会在世界范围内长期处于支配地位。

2009 年 10 月 11 日，来自奥地利的 Zumbotel 集团和 Fraunhofer IPMS 研究院（弗劳恩霍夫光子微型系统研究院）宣布成立一家新的合资公司，专门研制生产 OLED 照明模块。新公司被命名为“Ledon OLED Lighting”，总部设立在德累斯顿市，首批雇员 10~15 名。Ledon 公司将不仅仅生产 OLED 面板，还将研究和制造完整的 OLED 照明解决方案，以及大面积 OLED 系统的概念性产品。Ledon 采用 Fraunhofer 的试验线，来生产 370 mm × 470 mm 的 OLED 面板，据说这种产品生产仅需要 3 分钟就可以完成。

2011 年 4 月，欧洲 OLED 100.eu 项目开发大面积 OLED 照明面板。面板面积为 330 mm × 330 mm，发光效率为 25 lm/W，亮度为 1000 cd/m<sup>2</sup>。OLED 100.eu 项目是由 PHILIPS、Osram、SIEMENS、Novaled、Fraunhofer 等共同展开的 OLED 照明项目，目标是将 OLED 发光效率提高至 100 lm/W，每个面板尺寸达到 1m<sup>2</sup>，并且将每平方米的成本降低到 100 欧元或更低。2011 年 4 月，在意大利米兰举行的 Euro luce2011 上，PHILIPS 与 Konica Minolta 展示了共同开发的白色 OLED 照明面板 Lumiblade PLUS。该款面板的发光效率为 45 lm/W，在当时的白色 OLED 照明面板产品中属于全球最高水平，该产品的所有发光材料都为磷光发光材料。面板尺寸为 70 mm × 70 mm，厚度为 1.8 mm，亮度为 1000 cd/m<sup>2</sup>，色温为 2800 K，色坐标为 (0.45, 0.41)。2012 年 12 月，PHILIPS 宣布成功发明了一种新型 OLED 面板——Lumiblade GL350，这种面板厚度仅为 2 mm，面积为 124.5 mm<sup>2</sup>，这也是家庭照明的第一代智能光源。

Osram 成功开发出 OLED 大型透明光源的原型样品，厚度仅数百微米。得益于新技术，这款 OLED 无须独立封装，在任何设计中都能薄得出奇。透明测试样本的发光面积高达 210 cm<sup>2</sup>，已经展现出 OLED 光源的巨大潜能，昭示着许多非凡的照明梦想终有一天会成为现实。即使是面积为 170 mm × 170 mm 的 OLED 面板，也清晰地指明 OLED 照明市场的未来走向，大型超薄透明光源是趋势所向。通过这些原型样机，Osram 光电半导体为大型超薄 OLED 的发展树立了标杆，这些也是 TOPAS 研究项目的一项开发成果。该项目由德国联邦教育研究部（BMBF）资助，目标是生产面积达 1m<sup>2</sup> 的大型



透明 OLED 模块。

### 3. 美国

美国通用电子公司 (GE) 在 2008 年就宣布成功制作了使用 OLED 照明的圣诞树, 如图 10-14 所示。2009 年 7 月, GE 宣布将开始量产一款如纸般薄的软性照明板, 并与 KM 合作, 计划在 2011 年将首个 OLED 柔性照明产品投放市场。为了研发更便宜的生产工艺以降低 WOLED 的成本, 很多公司致力于通过 R2R 印刷的生产方式。GE 在 2008 年就成功制出了第一台 R2R 设备生产 OLED, 也就是这个设备制出了由 OLED 面板卷曲成的圣诞树。此技术不需要复杂的制作程序, 只需要类似打印的技术就能生产, 可以减少材料浪费, 大大降低生产成本, 成为未来 WOLED 量产不可或缺的技术。同时, 此技术也将会实现 OLED 柔性电子纸产品的研发梦想。GE 全球研发中心和英飞尼迪集团下属公司 PowerPaper 公司签署合作协议, 将共同开发自供电 OLED 照明设备。这种利用低成本、大规模的生产工艺生产的照明设备可应用于公共安全等领域, 且得到了以色列-美国工业研发基金 (BIRD 基金) 项目的支持。根据协议条款, 此次合作将结合 PowerPaper 的创新薄膜电池和 GE 在业界领先的 OLED 技术, GE-PowerPaper-BIRD 项目的目标是开发第一代自供电 OLED 照明产品——设计干扰更小, 具有更高灵活性, 安装简捷, 能根据实际应用需求进行改变的照明产品。这款产品将由 GE 来开发, 由 PowerPaper 提供电池。



图 10-14 GE 公司研发的 OLED 圣诞树



在纽约灯具展上, WAC Lighting 推出了一款 OLED 迷你枝形吊灯( OLED Minichandelier )和一款 OLED 壁突式烛台( OLED Wall Sconce )。这款 OLED 壁突式烛台的特点是 3 英寸的 OLED, 具有 6 种颜色变幻。而 OLED 迷你枝形吊灯则采用 8 种颜色可变的、透明的 1 英寸 OLED 和一个面板制成, 可用来展示 WAC Lighting 公司的标识, 每个 OLED 的耗电量仅为 0.18 W, 而且封装好的 OLED 厚度仅为 2 mm。

美国环宇显示技术公司( UDC )拥有 OLED 关键技术之一, 即磷光材料的核心技术和专利, 开发了用于照明的全磷光白色 OLED。2008 年, UDC 演示的白光 OLED 照明器件, 在亮度  $1000 \text{ cd/m}^2$  下的功率效率达到  $50 \text{ lm/W}$ , 效率是荧光管的两倍。此研究成果增强了 OLED 照明取代传统照明的可行性。此后, UDC 成功研发了功率效率高达  $102 \text{ lm/W}$  的白光 OLED 器件, 这项成果对 OLED 技术来说具有里程碑意义, 这个发光效率已经超过了白炽灯和荧光管的发光效率。2011 年 5 月, UDC 发布了暖白光 OLED 照明面板, 采用全磷光发光材料, 达到了  $58 \text{ lm/W}$  的发光效率。2011 年 6 月, UDC 又面向照明用途, 发布了两款高效白光 OLED 面板。美国 DOE 已经设定了 OLED 新的发展目标, 到 2020 年 OLED 面板发光效率达  $157 \text{ lm/W}$ , 未来也有可能提供从研发、制造到推广环节的补助计划, 对推动美国 OLED 照明市场的发展有极为重要的意义。

#### 4. 中国

中国 OLED 照明结合产学研发展模式, 并获得了国家政策的大力扶持。南京第壹有机光电有限公司是国内第一家专门从事 OLED 照明面板及产品研发、生产、设计、销售的企业。2009 年, 中国台湾清华大学周卓辉教授的研究团队, 首次发现和发明了接近日光光色的 OLED, 可以获得  $2300 \sim 8200 \text{ K}$  的色温变化, 涵盖了日出的  $3000 \text{ K}$ 、日落的  $2500 \text{ K}$ 、晴天正午的  $5500 \text{ K}$ 、阴天正午的  $6500 \text{ K}$ , 甚至涵盖北欧蓝天的  $8000 \text{ K}$ 。2012 年 12 月, 周卓辉团队发表第一个利用 OLED 获得的拟烛光源( 见图 10-15)。OLED 的拟烛光, 纯用电力, 没有燃烧产生的黑烟、高热或火焰, 比蜡烛节能 300 倍。最主要的是, OLED 的拟烛光不影响人体褪黑激素的分泌——OLED 的低色温与超高演色性会是夜间照明的优质选择。2010 年, 由苏州大学和张家港彩虹平板显示有限公司共同建设的江苏省碳基功能材料与器件高技术重点实验室成功研制出  $110 \text{ mm} \times 110 \text{ mm}$  的大尺寸 OLED 照明面板。中国台湾奇美电



子的 TRUEOLED，运用白光 OLED 搭配彩色滤光片，不需精密的金属光罩制程即可生产真正高解析度面板，简化生产流程。

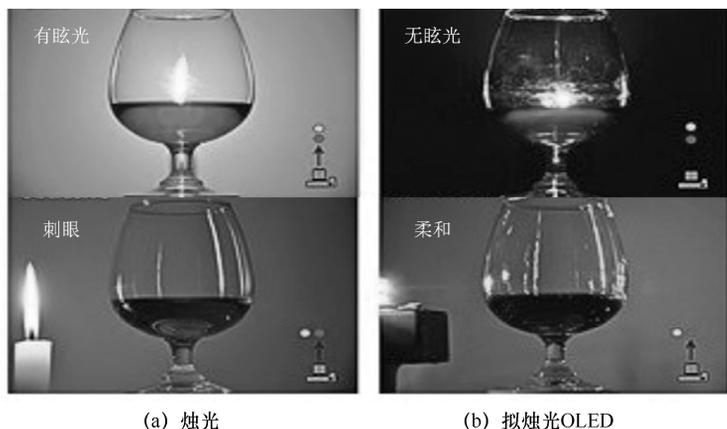


图 10-15 利用 OLED 获得的拟烛光源

清华大学和维信诺公司依靠自主技术建成了中国大陆第一条 PMOLED 生产线，该事件被 2009 年第 1 期的《科技导报》评选为“2008 年中国重大技术进展”。凭借优异的性能，产品迅速进入国内外市场。自 2009 年第四季度起，维信诺 PMOLED 产品出货量已位居全球第四。在广受关注的大尺寸显示领域，维信诺公司与昆山工研院等联合成立的昆山平板显示中心于 2010 年 5 月建成了 AMOLED 试生产线，全力推进中大尺寸 OLED 的开发和产业化，目前已实现 AMOLED 产品的大规模生产。

翌光科技为 2015 年 5 月从维信诺分拆出来的企业，目前已被昆山国显控股，是中国 OLED 产业领军者之一，主业为 OLED 照明，涉及汽车与通用照明。2016 年 10 月，翌光科技一期投资 5 亿元的第 2.5 代 OLED 照明规模产线在河北固安正式投产。截至 2019 年 4 月，翌光科技共持有专利 238 余件，许可专利 9 件，涵盖器件、电路、工艺、设备和终端等领域，其关键技术与核心专利可支撑翌光 OLED 照明的生产并应对市场竞争。

### 10.3.2 OLED 照明亟待解决的问题

OLED 照明产业化要达到荧光灯的水平并得到广泛的应用仍存在许多问题，主要包括效率、寿命和生产成本三个方面，而成本是制约 OLED 照明普及的关键因素。



### 1. OLED 高效率需解决材料和结构问题

OLED 照明要在效率上达到荧光灯的应用水平，其发光效率至少要达到 70 lm/W，虽然目前 150 lm/W 以上的 OLED 照明器件已经有报道，但这是在非常极端的情况下制造出来的，通常情况下制造出来的 OLED 照明器件的发光效率只有 60~80 lm/W，显然还没有达到要求。美国 DOE 也把 190 lm/W 定为 OLED 照明技术开发的目标。美国 UDC 虽然没有提及具体的实现时间，但表示“作为有机 EL 照明的发光效率，180 lm/W 是比较现实的目标”。

从材料的角度来说，要达到如此高的效率，必须采用发光效率可达 100% 的磷光材料。目前绿光和红光磷光材料已经没有问题，急待解决的是起重要作用的蓝光磷光发光材料。现在非常缺乏高效率、高稳定性的蓝光磷光发光材料，这也是目前阻碍 OLED 照明器件效率提高的主要技术难点。因此，开发实用化的高效率、高稳定性蓝光磷光发光材料的量产技术，已成为该领域的主要攻关方向。

从器件结构角度来说，有效的器件结构设计也是提高器件效率的关键，目前好的器件结构包括多发光层结构、单发光层结构、叠层结构和顶发射结构。多发光层结构是目前制备白光 OLED 器件最多的一种，工艺比较成熟，器件性能也最好，但复杂的工艺过程可能会影响它在未来 OLED 照明器件的成品率和生产成本问题，并且这种结构器件有时还存在光谱和色度坐标随驱动电压变化的问题。由于多发光层结构良好的器件性能，并且光谱和色度坐标随驱动电压变化的问题完全可以通过器件结构的设计得到解决，因此，如果能够在成品率上得到控制和提高的话，该结构不失为一种量产技术，PHILIPS、UDC、Novaled 目前使用的就是这种器件结构。

单发光单元在一定程度上可以避免色纯度随驱动电压的变化，也可能在生产过程中简化工艺，但不尽如人意的效率和稳定性问题也使这种结构在实际应用中无法得到应用。

叠层结构具备了单发光层和多发光层结构的特点，它是通过电荷产生层将多个发光单元串联起来的一种器件结构。叠层器件有非常好的光谱稳定性，并且高的发光效率、高的发光亮度和良好的稳定性等特点使叠层结构器件在实际应用中非常具有竞争力。如果能够使叠层结构复杂的工艺方面进一步完善，叠层结构器件有望成为照明用白光 OLED 生产的主流技术。



顶发射结构由于其在有效发光面积和提高效率方面的优势,也可能成为照明用白光 OLED 的一个重要技术发展方向,而且将其他结构和顶发射结构结合起来可以发展出更高性能的白光 OLED。

## 2. 在控制成本的前提下提高光提取技术

除了材料和器件结构,还有一个提高白光 OLED 发光效率非常关键的技术,即光提取技术,这也是 OLED 照明器件要达到可应用功率效率时必须采用的技术。对于可应用的提取技术,在尽可能提高输出光的同时,还必须考虑其实用性。到目前为止,研究者开发出了许多光提取技术,但真正能满足应用要求的并不多,最主要的原因是工艺复杂性造成的成本问题及大面积化问题。

目前比较好的、可应用的光提取技术,包括在基板外表面制作由棱镜或微透镜组成的耦合薄膜,在透明电极外侧引入散射层和高折射指数层等方法,PHILPIS、GE、UDC、Novalled、Konica Minolta 等都分别采用这些光提取方法大幅提高了 OLED 照明器件的效率,结合高折射指数基板和微透镜耦合结构,光提取效率甚至提高了 2.4 倍。可以相信,一旦这种光提取技术开发成熟,基板供应商就可以批量地生产这种可有效提高 OLED 输出效率的导电基板,满足 OLED 照明应用的要求,而在达到这个目标之前,首先必须解决加工大面积基板的低成本制造技术的问题。

## 3. 通过光衰减调控提高 OLED 产品寿命

OLED 照明应用想要得到普及,还必须进一步提高其寿命,初期的目标是达到荧光灯的水平,即 20 000 h,而未来目标是要达到 50 000 h。要达到这个目标,除要在材料方面有大的突破和进一步改进器件结构和工艺外,大面积均匀性的控制方法和 OLED 器件在使用过程中光衰减的调控方法,对改善 OLED 照明器件在实际应用中的稳定性也尤为重要。

改善 OLED 照明器件大面积均匀性的一个有效方法,就是在基板上引入一些金属辅助线来有效降低 ITO 的电阻,以改善电流分布的均匀性。为了不影响照明的有效区域,金属辅助线的区域一般控制在照明区域 10%~20% 的范围内,在没有找到更好的方法之前,这种简单的金属辅助线方法不失为一种好的实用方法。Kodak 公司开发出了另一种组装大面积 OLED 照明



装置的方法，采用单片集成单元的方法，把单个发光单元串联在一起，这种方法在实际应用中非常实用，不但可以改善发光均匀性，也简化了电源的设计。

#### 4. 在控制成本的前提下提高成品率

目前 OLED 照明还无法得到普及最根本的原因在于它居高不下的成本，现在 OLED 的价格明显高于传统照明，虽然价格问题可以通过提高器件的亮度得到改善，但高亮度又带来了寿命问题。更重要的是，由于生产设备的不成熟和缺乏可靠的量产环境实现 OLED 的工艺流程，导致 OLED 的成品率低，使 OLED 的成本无法降低，这反过来又影响了 OLED 的大批量生产和推广。因此，要解决 OLED 照明的量产技术瓶颈，首要任务是提高成品率，推动 OLED 的批量生产，形成良性循环。

造成 OLED 照明产品价格高的原因是多方面的：①规模小导致材料成本和制造成本无法降低；②蒸发过程中材料的利用率比较低，如果采用现在常用的点源，材料的利用率还不到 10%，即使使用改进的线源，按现在的规模尺寸，材料的利用率也不到 40%；③关键材料的合成复杂，高纯升华的产率低，导致材料本身的成本比较高；④生产的工艺流程不确定，生产设备昂贵。

因此，降低 OLED 照明产品的价格必须在技术上实现如下几点：①扩大基板尺寸；②开发廉价的生产装备；③提高设备的自动化程度、可靠性和生产能力；④提高材料的利用率，降低材料成本；⑤提高成品率；⑥开发低成本的封装技术。

不难看出，这些环节都与原材料和生产装备息息相关。因此，要加快 OLED 照明产业发展的步伐，必须做好生产装备的研制和原材料的开发等产业化配套工作。另外，如果能开发出更加简单便宜的 OLED 加工方法，取代目前采用的价格相对昂贵的真空蒸镀方法，OLED 照明产品的价格将会得到大幅度的降低，其中类似于印刷报纸那样连续生产的 R2R 工艺最有可能成为未来 OLED 照明产品的加工方法。可以看到，OLED 照明器件一旦在效率、寿命和成本方面得到明显改善，达到实际应用要求，则如何利用 OLED 的优势突破传统的设计理念得到新颖别致的 OLED 照明产品，将是摆在 OLED 照明设计者面前的问题，因为这直接决定了 OLED 照明产品能否被人们接受并最终在照明领域得到广泛应用。



### 10.3.3 OLED 照明展望

谈到 OLED，很多人脑海里浮现的可能是显示面板，对于 OLED 照明还很陌生。作为面光源，OLED 照明以它独特的形态让照明行业无法忽视。市场研究机构 ID TechEx 最新的报告指出：尽管行业处于萌芽期，但 OLED 在显示产业的飞速发展，将带动其在照明领域的发展，OLED 照明产品成本将不断降低、性能将逐渐提高，而这些将进一步降低 OLED 照明应用门槛。Osram、PHILIPS、Lumileds、GE、Konica Minolta 等将会对 OLED 照明产品的量产加大投入，力图占领产业的制高点。Display Search 统计分析，OLED 照明市场产值在 2019 年达到 60 亿美元，预计到 2021 年，OLED 照明面板的销售额将会呈现爆发式的增长，如图 10-16 所示为 2015—2021 年 OLED 照明面板销售额分析。美国光电产业振兴协会（OIDA）预测 2021 年 OLED 照明产值将会达到 140 亿美元。

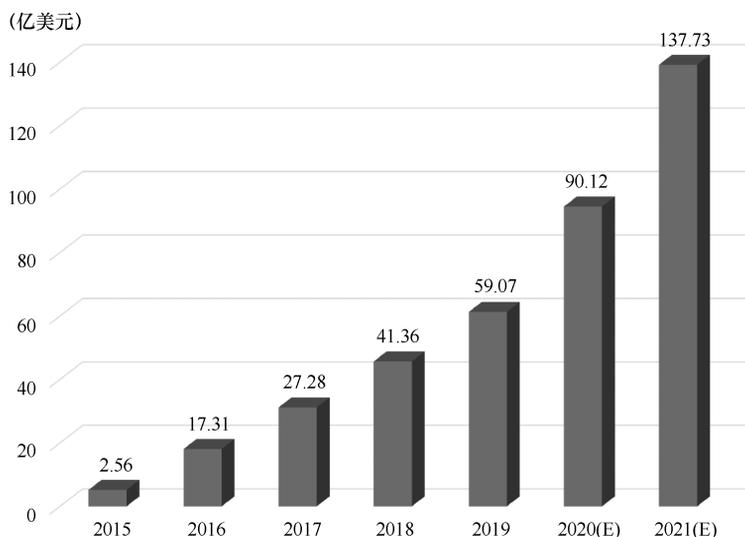


图 10-16 2015—2021 年 OLED 照明面板销售额分析

未来 OLED 照明产品在外观上将向大尺寸、透明化、柔性化、可任意造型的方向发展，在性能上将会不断提高光效、延长寿命，在价格上也将迅速降低，不断缩短与现有照明技术的差距。

目前，全球 OLED 照明尚处于产业化初期，欧美日韩等国为加快抢占产业制高点，从战略高度制定了发展规划，加大了针对 OLED 照明产业化技术



开发与生产的扶持力度。在政府主导作用的带动下，国际级照明企业纷纷涉足该领域，迅速进行布局。欧盟建立了“OLED 100 计划”等多个发展项目，美国 DOE 的固态照明多年计划已经施行了近 10 年，韩国政府计划 2027 年将照明光源全部替换为固态照明，日本政府期望在 2030 年整体实现第四代高效照明。目前，走在 OLED 照明技术前沿的当属日本和韩国，且发展步伐较快。日韩业界了解传统消费性电子产品，因竞争者多，获利不易提高，因此，有必要进军车用及照明领域，以此扩增产品线至高单价、需求稳定的商用领域，开拓新市场。

中国 OLED 照明技术起步较晚，同时由于技术方面的缺失，OLED 发展相对比较缓慢。虽然中国 OLED 产业前景广阔，目前国内相关企业也正在进行相应的积累，但对国内的厂商来说仍有比较大的发展障碍。2010 年，国务院发布了《国务院关于加强培育和发展战略性新兴产业的决定》，其中指出重点研究半导体照明材料等新型功能材料。基于该决定，科技部发布了《半导体照明技术发展“十二五”专项规划》，其中关于白光 OLED 器件、材料及配套设施的研发成为重要的目标之一。国内传统制造企业增强企业整体的研发实力和对产业趋势的研判能力，显然更为迫切。作为新兴发展产业，国内企业是否可以后来居上掌握 OLED 话语权，突围利润空间压制，值得广泛关注。

与 OLED 的特性相比，制造成本与其说更重要不如说是一大问题。由于 OLED 元件构造简单，因此在制造技术确立后就会实现低价格。不过现阶段可通过 LED 与导光板组合，低成本实现面光源。LED 加导光板作为液晶电视 LED 背光灯取得了技术性的进步，而且量产比也在不断提高。如果只是单纯的面发光，OLED 也许无法与 LED 加导光板组合竞争。今后要想在照明市场上推广 OLED，除与 LED 加导光板组合竞争外，还必须开拓 LED 加导光板组合无法实现的用途，例如，可嵌入门窗玻璃来使用，这是由于 OLED 关灯时为透明状态，因此可作为普通门窗玻璃来使用，而在夜间则可亮灯，使门窗变为照明器具。由于可以使用柔性底板，因此还可考虑推出能够用作窗帘的 OLED 照明。如果没有这些有机照明所特有的用途，OLED 照明市场就不会扩大。

总之，OLED 照明的发展已经取得了跨跃式的进步，OLED 光源作为照明行业的一次革命性突破，其发展被业界普遍看好。在全球能源有限和保护环境可持续发展需求日益高涨的发展阶段，能源的节约问题是各个国家都重



视的内容。OLED 照明技术能够在能源的节约上发挥一定的效用，不断提升并完善这一技术能最大限度地提升能源节约实际运行的效率。可以说，OLED 照明将会成为未来全球照明市场的主导力量。

## 本章参考文献

- [1] 李文正. 国内 AMOLED 产业现状及破局之路[J]. 平显时代, 2013, 7: 2-10.
- [2] 张建平, 吴亮, 成国梁, 等. 基于 BRM 的白光 OLED 恒定与步进应力加速寿命试验研究[J]. 液晶与显示, 2012, 2: 187-192.
- [3] GRANSTROM J, SWENSEN J S, MOON J S, et al. Encapsulation of organic light-emitting devices using a perfluorinated polymer [J]. Applied Physics Letters, 2008, 93(19): 3304.
- [4] PARK C Y, AN J S, JANG H J, et al. Growth behavior and improved water-vapor-permeation-barrier properties of 10-nm-thick single Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer grown via cyclic chemical vapor deposition on organic light-emitting diodes [J]. Organic Electronics, 2014, 15(8): 1717-1723.
- [5] KIDO J, HONGAWA K, OKUYAMAA K, et al. White light-emitting organic electroluminescent devices using the poly(N-vinylcarbazole) emitter layer doped with three fluorescent dyes [J]. Applied Physics Letters, 1994, 64(7): 815.
- [6] BALDO M A, O'BRIEN D F, YOU Y, et al. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices [J]. Nature, 1998, 395(6698): 151-154.
- [7] SUN Y, GIEBINK N C, KANNO H, et al. Management of singlet and triplet excitons for efficient white organic light-emitting devices [J]. Nature, 2006, 440(7086): 908-912.
- [8] REINEKE S, LINDNER F, SCHWARTZ G, et al. White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency [J]. Nature, 2009, 459(7244): 234-238.
- [9] JOU J H, HSIEH C Y, TSENG J R, et al. Candle light-style organic light-emitting diodes [J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(21): 2750.



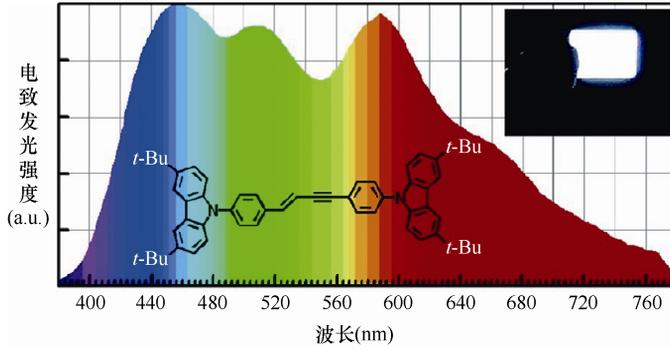


图 2-9 (E)-CPEY 化学结构式和白光 OLED 的 EL 光谱

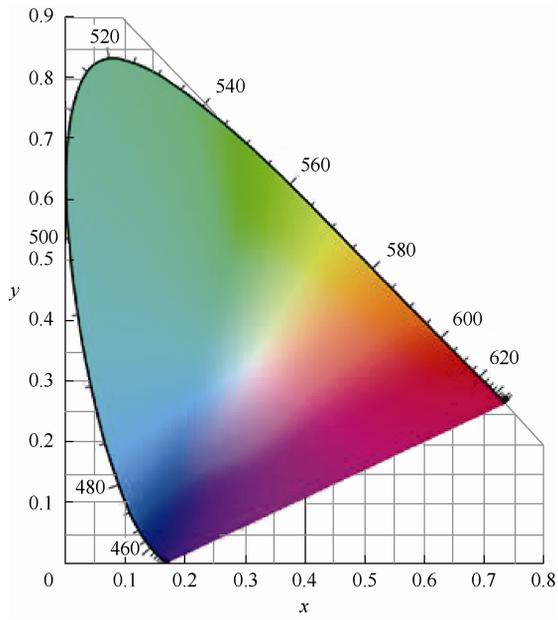


图 3-16 CIE 1931 色坐标图

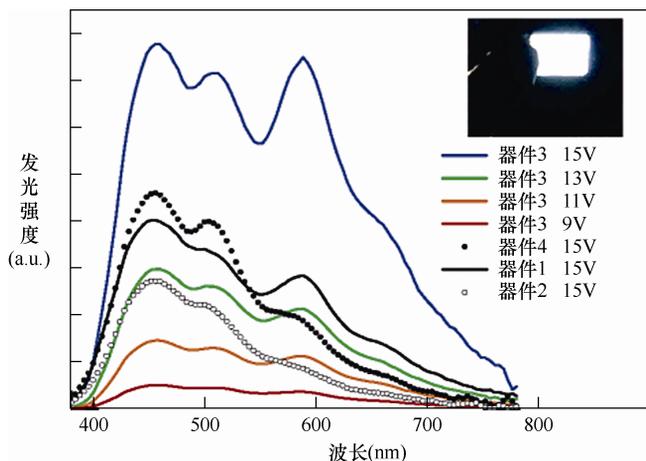


图 6-18 基于不同功能层发光器件的电致发光光谱

器件 1: ITO/(E)-CPEY(60 nm)/LiF/Al; 器件 2: ITO/(Z)-CPEY(60 nm)/LiF/Al;

器件 3: ITO/NPB(30 nm)/(E)-CPEY(40 nm)/LiF/Al; 器件 4: ITO/NPB(30 nm)/(Z)-CPEY(40 nm)/LiF/Al。

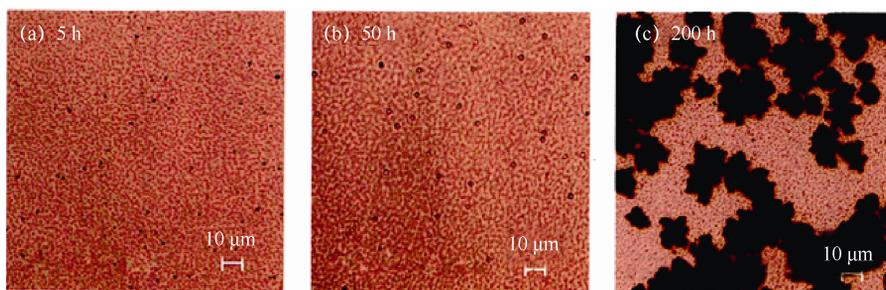


图 7-2 钙膜测试  $MgF_2/ZnS$  双层封装 OLED 工作 5 h、50 h、200 h 后的光学图像

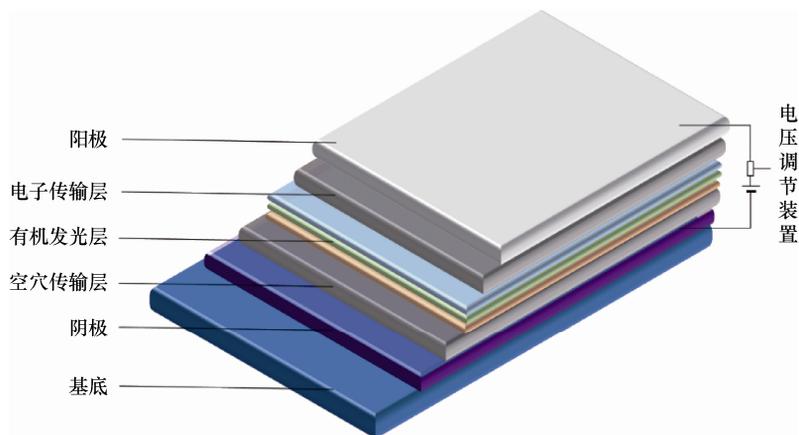
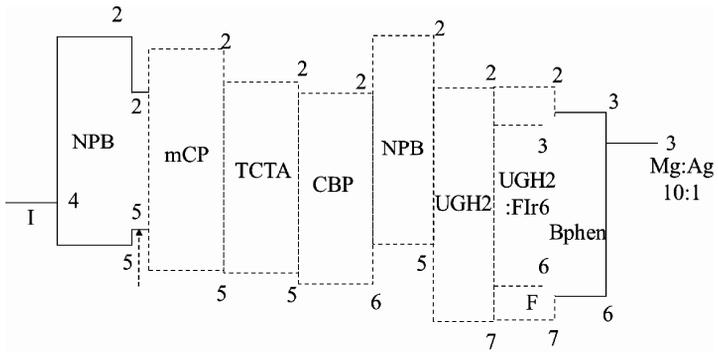
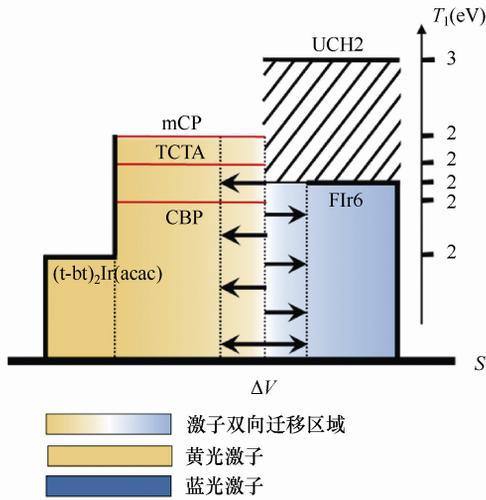


图 8-11 一种多发光层的颜色可调 OLED 照明装置



(a) 五种不同间隔层器件能级示意图



(b) mCP层、TCTA层和CBP层为间隔层时的器件的激子迁移图

图 8-16 器件工作能级与原理示意图