

# 有机发光二极管 (OLED)显示技术

赵坚勇  
编著



国防工业出版社

National Defense Industry Press

# 有机发光二极管(OLED) 显示技术

赵坚勇 编著

国防工业出版社

·北京·

## 内 容 简 介

本书是介绍有机发光二极管(OLED)显示技术的通用基础教材。本书注重基本概念的阐述,深入浅出地讲解了OLED显示技术的基本原理、电路和应用。全书共8章,内容包括:OLED、PMOLED、AMOLED、OLEDoS、像素驱动电路、外围驱动电路、集成单片外围驱动电路以及TAB、COG、COF连接技术的工作原理、工艺结构、应用情况及发展前景。本书还介绍了喷墨印刷、丝网印刷、光刻技术、微接触印刷和毛细微模塑等图案化成膜技术,玻璃基板封装、薄膜封装、真空封蜡封装、钢封接和类金刚石薄膜封装等封装技术。

本书可作为高等学校电子类专业的“有机发光二极管显示技术”课程教材或高职和中专相同专业的教材,也可作为从事OLED显示技术工作的工程技术人员的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

有机发光二极管(OLED)显示技术 / 赵坚勇编著.  
—北京:国防工业出版社,2012.7  
ISBN 978-7-118-08163-3  
I . ①有… II . ①赵… III . ①LED 显示器 IV . ①TN141

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 102024 号

※

国 防 工 业 出 版 社 出 版 发 行  
(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

北京奥鑫印刷厂印刷

新华书店经售

\*

开本 787 × 1092 1/16 印张 7 3/4 字数 170 千字

2012 年 7 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—4000 册 定价 22.00 元

---

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行邮购:(010)88540776

发行传真:(010)88540755

发行业务:(010)88540717

# 前　　言

有机发光二极管 OLED( Organic Light Emitting Diode, OLED)是一种利用有机半导体材料在电流的驱动下产生的可逆变色来实现显示的技术。OLED 有超轻、超薄、高亮度、大视角、低电压、低功耗、快响应、高清晰度、抗震、可弯曲、低成本、工艺简单、使用原材料少、发光效率高和温度范围宽等优点,被认为是最有发展前途的新一代显示技术。

本书讨论 OLED 显示技术的基本原理与关键技术。

本书共 8 章。第 1 章 OLED 显示简介,包括 OLED 的结构、分类、彩色化和生产工艺。第 2 章 PMOLED 的动态驱动,包括驱动原理、预充电压、灰度控制、恒流电路和集成驱动芯片。第 3 章 AMOLED,包括 a - Si TFT、LTPS TFT、像素驱动电路、外围驱动电路、集成单片外围驱动电路以及 TAB、COG、COF 连接技术。第 4 章 硅基有机发光显示,包括硅基微型显示器、E - Magin 公司  $852 \times 600$  OLEDoS 简介和三维头盔显示器。第 5 章 OLED 显示新技术,包括磷光三线态 OLED、白光 OLED、透明 OLED 和微晶硅 TFT。第 6 章 图案化成膜技术,包括喷墨印刷、丝网印刷、光刻技术、微接触印刷和毛细微模塑。第 7 章 OLED 封装,包括玻璃基板封装、薄膜封装、真空封蜡封装、钢封接和类金刚石薄膜封装。第 8 章 OLED 专利分析,包括 OLED 专利和 AMOLED 专利分析和对策。

本书内容丰富、资料新颖、深入浅出、便于自学。本书可作为高等学校电子类专业“有机发光二极管显示技术”课程教材或高职和中专相同专业的教材,也可作为成人教育和培训班教材。为便于教学,本书编有相关教学课件,需要的老师可以向出版社或作者索取。

在本书的编写、审定和出版过程中,得到国防工业出版社的大力支持与帮助。专家们认真审阅了本书,提出了很多宝贵的意见,在此表示深切的感谢。由于编著者水平有限,书中难免还存在一些缺点和错误,敬请读者批评指正。

编著者  
2012 年 3 月  
于桂林电子科技大学

# 目 录

<b>第1章 OLED 显示简介</b> .....	1
1.1 OLED 的结构 .....	1
1.1.1 三层器件结构 .....	1
1.1.2 多层器件结构 .....	4
1.2 OLED 分类 .....	4
1.2.1 按分子结构分类 .....	4
1.2.2 按驱动方式分类 .....	7
1.3 OLED 的彩色化 .....	8
1.3.1 独立发光材料法 .....	8
1.3.2 彩色滤光薄膜法 .....	8
1.3.3 色转换法 .....	9
1.3.4 微共振腔调色法 .....	9
1.4 OLED 生产工艺 .....	10
1.4.1 导电玻璃的处理 .....	10
1.4.2 镀膜 .....	11
1.4.3 阴极障壁技术 .....	11
1.4.4 旋转涂覆 .....	12
1.5 我国 OLED 的发展 .....	13
思考题和习题 .....	15
<b>第2章 PMOLED 的动态驱动</b> .....	16
2.1 基本原理 .....	16
2.1.1 概述 .....	16
2.1.2 预充电电压 .....	18
2.1.3 灰度控制 .....	20
2.2 动态驱动 .....	21
2.2.1 灰度驱动电路 .....	21
2.2.2 恒流电路 .....	22
2.3 OLED 显示驱动芯片 .....	23
2.3.1 SOLOMON 公司产品 .....	23
2.3.2 CLARE 公司产品 .....	25
思考题和习题 .....	28

<b>第3章 AMOLED</b>	29
3.1 AMOLED 将超过 PMOLED 而迅速发展	29
3.1.1 有源驱动与无源驱动的比较	29
3.1.2 PMOLED 难以实现高分辨率大面积显示	30
3.2 AMOLED 的两种技术	30
3.2.1 非晶硅 TFT 技术	31
3.2.2 低温多晶硅 TFT 技术	32
3.3 AMOLED 的像素驱动电路	34
3.3.1 只起 V/I 变换的像素电路	34
3.3.2 具有补偿功能的像素电路	35
3.3.3 数字驱动电路	36
3.4 外围驱动电路	36
3.4.1 行驱动电路	36
3.4.2 列驱动电路	37
3.5 单片外围驱动电路	38
3.5.1 带 GD 的 AMOLED 矩阵	38
3.5.2 单片外围驱动电路 S6E63D6 简介	39
3.5.3 单片外围驱动电路 LGDP4251 简介	41
3.5.4 单片外围驱动电路 HX5116A 简介	42
3.6 外围驱动电路与 AMOLED 基板的连接	43
3.6.1 TAB 连接技术	43
3.6.2 COG 连接技术	44
3.6.3 COF 连接技术	44
思考题和习题	45
<b>第4章 硅基有机发光显示</b>	46
4.1 微型显示器	46
4.1.1 硅基微型显示器	46
4.1.2 硅基微型显示器的发展	47
4.1.3 硅基有机发光显示	47
4.2 E-Magin 公司 852 × 600 OLEDoS 简介	48
4.2.1 OLEDoS 结构	48
4.2.2 OLEDoS 微型显示器结构	49
4.2.3 输入缓冲器	51
4.2.4 采样/保持放大器	52
4.2.5 亚阈值电压比例电流源	53
4.2.6 像素基准电压电路	55
4.2.7 时钟产生、同步和时序控制	55
4.3 三维头盔显示器	56
4.3.1 三维头盔显示技术的发展	57

4.3.2 三维头盔显示器的应用	57
4.3.3 三维头盔显示器的基本原理	58
4.3.4 三维头盔显示器图像源	59
思考题和习题	60
<b>第5章 OLED 显示新技术</b>	<b>61</b>
5.1 磷光三线态 OLED	61
5.1.1 主客体结构	62
5.1.2 主体材料	62
5.1.3 磷光染料	62
5.1.4 磷光器件设计	63
5.2 白光 OLED	64
5.2.1 WOLED 的性能	64
5.2.2 WOLED 的实现	65
5.2.3 提高 WOLED 性能的途径	67
5.2.4 WOLED 的照明应用	68
5.3 透明 OLED	69
5.3.1 透明 OLED 原理	69
5.3.2 透明 OLED 技术发展	71
5.3.3 我国透明 OLED 研究	71
5.4 微晶硅 TFT	72
5.4.1 微晶硅 TFT 是 AMOLED 的希望	73
5.4.2 国内外微晶硅 TFT 的 AMOLED 的研究	74
5.4.3 微晶硅晶体管的基本结构	74
5.5 其他 OLED 新技术	75
5.5.1 柔性电致发光器件	75
5.5.2 微晶硅 PIN/OLED 红外上转换器件	76
5.5.3 OLED 集成太阳能电池技术	77
思考题和习题	77
<b>第6章 图案化成膜技术</b>	<b>78</b>
6.1 喷墨印刷	78
6.1.1 喷墨印刷技术概述	78
6.1.2 喷墨印刷的原理及分类	79
6.1.3 喷墨印刷的特点及优势	80
6.2 丝网印刷	81
6.2.1 传统丝网印刷	81
6.2.2 全自动丝网印刷	82
6.2.3 国内外丝网印刷设备概况	82
6.3 光刻技术	83
6.3.1 传统光刻技术	83

6.3.2 193nm 浸液式光刻技术 .....	84
6.3.3 无掩模光刻技术 .....	86
6.4 其他图案化成膜技术 .....	88
6.4.1 微接触印刷 .....	88
6.4.2 毛细微模塑技术 .....	89
6.5 几种图案化成膜技术比较 .....	90
思考题和习题 .....	90
<b>第7章 OLED 封装 .....</b>	<b>91</b>
7.1 概述 .....	91
7.2 OLED 封装技术 .....	92
7.2.1 以玻璃为基板的封装 .....	92
7.2.2 柔性 OLED 器件及其封装技术 .....	95
7.3 封装新技术 .....	97
7.3.1 真空封蜡封装技术 .....	97
7.3.2 钢封接技术 .....	98
7.3.3 类金刚石薄膜封装技术 .....	100
思考题和习题 .....	102
<b>第8章 OLED 专利分析 .....</b>	<b>103</b>
8.1 OLED 专利 .....	103
8.1.1 专利申请量统计 .....	103
8.1.2 专利申请人统计 .....	104
8.2 AMOLED 专利 .....	106
8.2.1 专利申请量统计 .....	106
8.2.2 专利申请人统计 .....	107
8.3 应对策略 .....	108
思考题和习题 .....	109
<b>缩略词与名词索引 .....</b>	<b>110</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>114</b>

# 第1章 OLED 显示简介

有机发光二极管(Organic Light Emitting Diode, OLED)是一种利用有机半导体材料在电流的驱动下产生的可逆变色来实现显示的技术。OLED有超轻、超薄、高亮度、大视角、低电压、低功耗、快响应、高清晰度、抗震、可弯曲、低成本、工艺简单、使用原材料少、发光效率高和温度范围宽等优点,被认为是最有发展前途的新一代显示技术。

## 1.1 OLED 的结构

OLED是夹层式的基本结构,发光层被两侧的电极像三明治一样夹在中间,一侧为透明电极以获得面发光。常见的有三层器件和多层器件。

### 1.1.1 三层器件结构

#### 1. 结构

图1-1是OLED三层器件的结构示意图,在玻璃基板上溅射透明的ITO(Indium Tin Oxide, 氧化铟锡,一种N型半导体,常温下具有良好的导电性能,对可见光具有良好的透过率)膜作为阳极,在上面真空蒸镀三芳香胺(Triarylamine)系化合物形成空穴传输层(Hole Transporting Layer, HTL),再上面是由有机物形成的发光层,噻唑分子形成的电子传输层(Electron Transporting Layer, ETL),制作的最后工序是在顶部淀积一层MgAg合金层作为阴极。

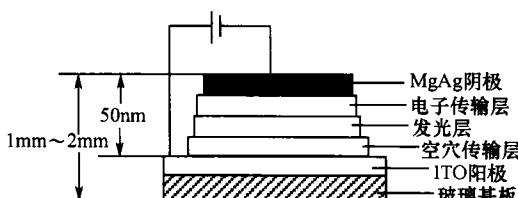


图1-1 OLED 三层器件的结构示意图

OLED的发光过程可以分为以下五步,如图1-2所示。

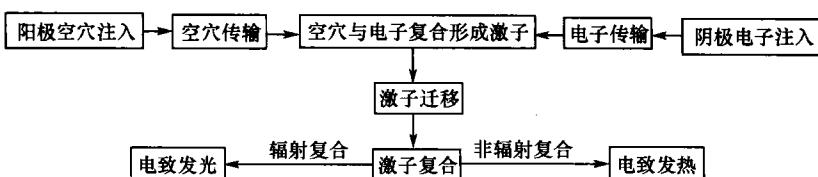


图1-2 OLED 的发光过程示意图

(1) 载流子注入。对器件施加适当的正向偏压,电子和空穴克服界面能垒后,经由阴极和阳极注入,电子由低功函数金属阴极(如 Mg、Ag)注入到电子传输层的最低未占轨道(Lowest Unoccupied Molecular Orbitals, LUMO)能级(类似于半导体中所谓的导带),空穴由宽带隙的透明 ITO 薄膜注入到空穴传输层的最高已占轨道(Highest Occupied Molecular Orbitals, HOMO)能级(类似于半导体中所谓的价带)。

(2) 载流子传输。在外部电场的驱动下,注入的电子和空穴在电子传输层和空穴传输层中向发光层迁移。

(3) 复合。电子和空穴在有发光特性的有机物质内互相复合,形成处于激发态的激子(Exciton)。

(4) 激子的迁移。激子将能量传递给有机发光分子,并激发有机发光分子的电子从基态跃迁到激发态。

(5) 电致发光。激发态电子辐射失活,产生光子,释放能量回到稳定的基态。

辐射光可从 ITO 一侧观察到,MgAg 层阴极同时起着反射层的作用。

在有机电致发光器件中,电子和空穴分别从阴极和阳极注入,当电子与空穴在有机层中的某个分子上相遇后,由于库仑作用,两者就会束缚在一起,形成激子。此时形成激子的过程与光激发下形成的激子过程不同,而且结果也不同。光激发时,电子与空穴是同时产生的,而且相互束缚在一起,因此,两者的自旋态保持了基态时的状态,是反平行的,形成的是单线态激子。而在电极注入的电子与空穴的自旋则是随机的,两者复合时,可能是反平行的,也可能是平行的,所形成的激子可能是单线态的,也可能是三线态的。在荧光材料中,只有单线态激子才对发光有贡献。因此,在以荧光材料制备的电致发光器件中,发光效率受到限制,利用磷光材料,可以有效利用三线态激子,发光效率可以得到很大提高。

激子不带电荷,不会在电场下进行定向移动,但是激子会发生扩散或漂移。激子在有机层中迁移到合适的位置后,就会发生复合,激子本身是一种激发态,所以激子复合一定要释放能量。激子的能量可以以辐射形式释放,也可以以非辐射形式释放出来,其中以辐射形式释放出来的部分就是发光。在有机电致发光器件中,就是利用注入的载流子复合形成激子后,再复合发光。

## 2. 材料

在 OLED 器件研制的过程中,材料的选用至关重要,材料性能、器件结构及制作工艺决定着 OLED 显示器件的性能优劣。

(1) 电极材料。为了将电子或空穴有效地注入有机材料,要降低注入能垒。大部分用于 OLED 的有机材料的 LUMO 能级在  $2.5\text{ eV} \sim 3.5\text{ eV}$ ,HOMO 能级在  $5\text{ eV} \sim 6\text{ eV}$ ,因此阴极必须是一个低功函数的金属,阳极需要用一个高功函数(High Work Function)的材料去配合,才可得到最低的注入能垒。图 1-3 是各种金属的功函数。

选择阴极材料时,为了克服低功函数的金属钙、钾、锂等具有高化学活性的问题,常采用低功函数的金属与抗腐蚀金属的合金 MgAg(90% Mg,  $3.7\text{ eV}$ )、LiAl(0.6% Li,  $3.2\text{ eV}$ )。

选择阳极材料时,要有良好的导电性、化学及形态的稳定性、功函数与空穴传输材料

2.9 Li	4.98 Be																				
2.75 Na	3.66 Mg																	4.28 Al			
2.3 K	2.87 Ca	3.5 Sc	4.33 Ti	4.3 V	4.5 Cr	4.1 Mn	4.7 Fe	5 Co	5.15 Ni	4.65 Cu	4.33 Zn	4.2 Ga									
2.16 Rb	2.59 Sr	3.1 Y	4.05 Zr	4.3 Nb	4.6 Mo	/ Tc	4.71 Ru	4.98 Rh	5.12 Pd	4.26 Ag	4.22 Cd	4.12 In	4.42 Sn								
2.14 Cs	2.3 Ba	3.3 Lu	3.9 Hf	4.25 Ta	4.55 W	4.96 Re	4.83 Os	5.27 Ir	5.65 Pt	5.1 Au	4.49 Hg	3.84 Tl	4.25 Pb	4.22 Bi							
镧系	3.5 La	2.84 Ce	2.7 Pr	3.2 Nd	/ Pm	2.7 Sm	2.5 Eu	3.1 Gd	3 Tb	/ Dy	/ Ho	/ Er	/ Tm	2.6 Yb							

图 1-3 各种金属的功函数

的 HOMO 能级匹配、可见光的透明度。常用透明导电氧化物 (Transparent Conducting Oxide, TCO) ITO、ZnO、AZO(Al ZnO)。

(2) 空穴传输材料。空穴传输材料(Hole Transport Material, HTM)要求具备高的空穴迁移率、相对较小的电子亲和能、相对较低的电离能、高的耐热稳定性。传统的空穴传输材料为芳香多胺类材料,主要有TPD(*N,N'*-双(3-甲基苯基)-*N,N'*-二苯基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺)、NPB(*N,N'*-双(1-萘基)-*N,N'*-二苯基-1,1'-二苯基-4,4'-二胺)、*m*-MTDATA(4,4',4"-三(*N*-3-甲基苯基-*N*-苯基氨基)三苯胺)。

(3) 电子传输材料。电子传输材料(Electron Transport Material, ETM)在分子结构上表现为缺电子体系,大都具有较强的接受电子能力,可有效地在正向偏压下传递电子,也要有好的成膜性和稳定性。电子传输材料一般均为具有大共扼平面的芳香族化合物,如PBD(biphenyl - p - (t - butyl) - 1,3,4 - oxadiazole)和BND(𫫇唑衍生物)、OXD(𫫇二唑类衍生物)、TAZ(三唑衍生物 triazole),以及兼具发光材料性质的Alq<sub>3</sub>(often consisting of tris - aluminum 8 - hydroxy quinoline, 8 羟基喹啉铝)。

(4) 有机发光材料。OLED 平板显示技术的关键之一是主客掺杂发光体( Host Guest Doped Emitter)系统的发明,因为具有优越电子传输及发光特性的主发光体材料,可以和各种高性能的荧光客发光体相结合而得到高效率 EL(Electroluminescence,电致发光)及各种不同的光色。

处于高激发能态的分子,可以把能量传给低能态的分子,此过程称为能量转移(Energy - transfer),此机制在多成分掺杂系统时常常发生,含有较高能态的主发光体(Host Emitter)可以将能量转移到客发光体(Guest Emitter),又可叫掺杂剂(Dopant)中。据此原理,只需要加入少量的客发光体就可以修改电致发光的颜色。

OLED掺杂发光体的另一个优点是,由电激发产生的电致激子可转移到高荧光效率及稳定的掺杂物中放光,以提高器件的工作稳定性,也因此将器件非发光能量衰退的概率降至最低。

主发光体常采用与 ETM、HTM 相同的材料。

常用的红色掺杂物有 DCM、DCJ、DCJT、DCJTB。

常用的绿色掺杂物有 C - 545T、C - 545MT、QA、DMQA、PAH。

常用的蓝色主发光材料有 AND、TBP、DSA、DPVPA、TPP、TOTP、TMTP。

蓝色掺杂物有 TBP、DSA-Ph、DB-1、DB-2、DB-3。

## 1.1.2 多层器件结构

### 1. 结构

图 1-4 是 OLED 多层器件的结构示意图,是在三层结构的基础上,为了帮助电子或空穴更有效地从电极注入有机层,又加入了电子注入层(Electron Injection Layer, EIL)和空穴注入层(Hole Injection Layer, HIL),用以改善 ETL 与阴极以及 HTL 与阳极的界面。

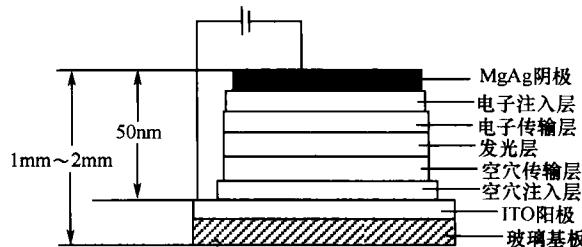


图 1-4 OLED 多层器件的结构示意图

### 2. 材料

(1) 空穴注入材料。ITO 表面经由  $O_2$  等离子体或 UV - 臭氧处理后功函数升高趋近 5eV,仍低于大部分空穴传输材料的 HOMO 能级约 0.4eV。介于 ITO/HTL 能级之间加入一层空穴注入材料将有利于增加界面间的电荷注入,还能改进器件的效率和寿命。有机的空穴注入材料主要是引入 HOMO 能级与 ITO 功函数最匹配的结构,因此有时会与空穴传输材料混合采用,有机的空穴注入材料也常常具有空穴传输能力。常见的空穴注入材料有 CuPc(phthalocyanine, 叠菁铜)、TNATA(4,4',4'' - tris - N - naphthyl - N - phenyl - lamino - triphenylamine)、PEDOT(PEDT: PSS)。PEDOT 作为空穴注入材料,可将 ITO 表面平整化,减少器件短路的概率,降低器件起始电压,延长器件的工作寿命。

在 ITO 上蒸镀一层非常薄( $0.5\text{nm} \sim 2\text{nm}$ )的称为缓冲层(Buffer Layer)的绝缘物质,如  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CF}_x$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ 、 $\text{LiF}$  等,可以改进空穴注入效率、降低驱动电压,但缓冲层有一个最佳厚度,超过此最佳厚度后,驱动电压反而会上升。

(2) 电子注入材料。电子注入材料是帮助电子从阴极注入有机层的材料。通过采用电子注入材料,以便能使用抗腐蚀的高功函数金属 Al 和 Ag 作为阴极。

电子注入材料种类多样,碱金属化合物如氧化锂( $\text{Li}_2\text{O}$ )、氧化锂硼( $\text{LiBO}_2$ )、硅氧化钾( $\text{K}_2\text{SiO}_3$ )或碳酸铯( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ),由最佳化厚度  $0.3\text{mm} \sim 1.0\text{mm}$  制成的器件能有效降低驱动电压及提升器件效率。

另一类电子注入材料属于碱金属氟化物,如 MF( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$  或  $\text{Cs}$ )。如果以 Al 作阴极,这些材料的最佳厚度通常小于  $1.0\text{nm}$ ,其中最常用的是  $\text{LiF}$ 。

## 1.2 OLED 分类

### 1.2.1 按分子结构分类

按分子结构分类,OLED 可分为小分子型 OLED、聚合物型 OLED 和镧系金属 OLED。

## 1. 小分子型 OLED

小分子型 OLED (Small Molecular OLED) 可直接简称为 OLED，一般用真空蒸镀的方法组装器件，发展得早，技术较为成熟。小分子有两方面的突出优点：一是分子结构确定，易于合成和纯化；二是小分子化合物大多采用真空蒸镀成膜，容易形成致密而纯净的薄膜。小分子材料可以通过重结晶、色谱柱分离、分区升华等传统手段来进行提纯操作，从而得到高纯的材料。材料的纯度在电致发光中是极为重要的，材料的高纯度可以减少发光猝灭，延长器件寿命，从而提高发光效率，最终延长发光器件的使用寿命；高纯度的发光材料也是实现高质量全彩色显示的重要条件。美国柯达公司 (Eastman Kodak) 是小分子 OLED 的代表。本章前面提及的材料均属于小分子材料。

## 2. 聚合物型 OLED

聚合物型 OLED (Polymer OLED, POLED) 无法蒸镀，多采用湿法制膜，如旋转涂覆 (Spin-coating)、喷墨打印技术 (Ink-jet Printing)、丝网印刷 (Screen Printing) 等制膜技术。这些技术相对于真空蒸镀而言，工艺简单，设备低廉，从而在批量生产中有成本优势。但湿法制膜技术在制备多层膜结构时，由于溶剂的使用经常会导致前一层膜的损坏，因此，小分子化合物在制备多层膜复杂结构时有显而易见的优点，这些优点在制作点阵和多色电致发光器件中表现得更为明显。聚合物的优点是，分子量大，材料稳定性好，理论上讲有利于延长器件的使用寿命；另外，聚合物材料的柔韧性好，有望在软屏显示中得到使用。表 1-1 是小分子 OLED 与 POLED 显示技术对比。

表 1-1 小分子 OLED 与 POLED 显示技术对比

项目	小分子 OLED	POLED
相对分子质量	几百	几万至几十万
效率	15lm/W, 磷光掺杂 90lm/W	21lm/W
生产方式	真空蒸镀	旋涂或喷墨
优点	合成纯化容易，彩色化技术成熟	设备成本低、器件耐热性好，可做成有源器件、可挠曲器件，可以采用大和超大基板
缺点	设备成本高、工艺复杂、生产效率低、耐水性差	材料纯化困难、彩色化技术不成熟

POLED 的发展始于 1990 年，英国剑桥显示技术公司 (Cambridge Display Technology, CDT) 是 POLED 的代表。

聚合物具有很好的电、热稳定性和机械加工性能，发光亮度和效率均很高，发光波长易于调节，可以实现各种颜色的发光。聚合物发光器二极管件制备方法简单、灵活，易实现大面积显示。

### 1) 材料

电致发光聚合物材料主要有下面 3 类。

(1) 具有隔离发色团结构的主链聚合物。这类材料又可分为几类。

① 聚苯类及其衍生物，如聚对亚苯 (PPP) 及其衍生物类，聚噻吩 (PAT) 及其衍生物类，聚吡咯 (PAP)、聚吡啶 (PPY) 及其衍生物类等。

PPP 是发射蓝光的重要材料,是不溶于有机溶剂的,必须通过可溶性前聚体的方法来制备器件。PAT 具有良好的溶解性和化学稳定性,向主链上引入不同的取代基,可以很容易地对聚噻吩衍生物的主链扭曲及共轭链长度进行控制。PAT 和 PAT 衍生物由于易于进行发光波长调节而成为备受关注的 EL 材料。

② 聚苯乙炔类及其衍生物,如聚对苯乙炔(PPV)及其衍生物,聚噻吩乙炔(PTV)、聚萘乙炔(PNV)、聚吡啶乙炔(PPYV)及其衍生物类。

PPV 及其衍生物在目前研究最多,应用最广泛,也被认为是最有发展前景的一类聚合物电致发光材料。由于 PPV 不溶于有机溶剂,器件的制备还比较复杂。人们通过取代基修饰或采用共聚合的策略,不仅改善了 PPV 的溶解性,同时有效地改变了 PPV 的禁带宽度,从而实现了对发光波长的调节。至今已开发出了各种各样的 PPV 衍生物。

③ 其他,如聚烷基芴、聚碳酸酯、聚醚等。

聚烷基芴 PAF 在普通的有机溶剂中有极好的溶解性能,并且在较低的温度下可熔融加工,其禁带宽度一般大于 2.90eV,作为蓝光二极管材料而备受重视。

(2) 聚乙烯等非电致发光材料的侧链悬挂发色团的柔性主链聚合物,如聚乙烯咔唑(PVK),具有很好的空穴传导能力,因此,通常也被用做空穴传输材料。

(3) 在上述基本聚合物主链中引入电子传输结构或空穴传输结构的所谓多功能聚合物电致发光材料。

## 2) 发光波长调节

聚合物电致发光材料的发光波长易于调节,目前,聚合物 OLED 已经得到整个可见光范围的各种颜色,聚合物 OLED 器件发光波长的调节方法有 4 种。

(1) 基团调节。聚合物共轭链上引入一定的取代基,当取代基由于其空间作用或电子作用而影响到主链的共轭程度时,聚合物的禁带宽就会发生变化。

(2) 共轭链长调节。改变聚合物主链的共轭长度可对聚合物的发光波长进行有效的调节。短共轭产生蓝辐射而长共轭产生红辐射。

(3) 掺杂调节。掺杂调节是将发光颜色不同的有机小分子掺入聚合物中,这样聚合物发光层中就含有多种发射中心,器件的发光波长可以很方便地用电压来进行调节。这是一种非常简便和有效的调节发光波长的方法。

(4) 共混调节。共混调节是将几种具有不同发光波长的聚合物混合作为 OLED 的发光层,器件的发光波长就随施加电压而改变。

## 3) 提高效率

为提高聚合物 OLED 的效率,首先要选择具有高量子效率的聚合物材料,材料的纯度要高,可以避免或减少杂质猝灭中心。通过将适当的取代基引入聚合物的方法,增大聚合物链间距离,限制载流子在链间的跳跃,提高激子的复合概率来提高 OLED 的效率。其次就是要选择适当的 OLED 结构,聚合物 OLED 结构的选择有两个层次的内容:一是结构形式的选择;二是电极材料和载流子传输材料的选择。聚合物 OLED 采用何种结构形式应根据聚合物半导体性质决定。当聚合物主要以电子导电为主时,应提高空穴的注入密度才能有效地提高发光亮度和效率,这时应加入空穴传输层;反之,当聚合物主要以空穴导电为主时,应加入电子传输层。当聚合物的两种导电载流子基本相当时,就可采用三层结构。

#### 4) 问题

POLED 具有驱动电压低、发光亮度和效率高、发光颜色易于调节、制作工艺简单等优点,被认为是大面积平板显示的最佳方案,因而受到广泛重视。现在最大的问题是稳定性不够,寿命不长。

聚合物的结构比小分子材料结构要复杂,在材料制备过程中不可控因素更多。聚合物分子链是靠分子内和分子间的范德瓦耳斯力相互作用结合在一起,可以呈现为结晶态和非晶态两种状态。聚合物的结晶态比小分子有机材料的结晶态有序度差得多,但聚合物非晶态又比小分子材料的液态的有序程度高。聚合物分子链具有一定特征的堆砌方式,分子链的空间几何形状可以是伸直、卷曲和折叠的,还可能形成某种螺旋结构。如果聚合物分子链是由两种以上不同化学结构的单体所组成,那么,化学结构不同的聚合物分子链之间由于相容性不同,可能形成多种多样的微相结构。复杂的凝聚态结构是决定聚合物材料使用性能的直接因素。

某些种类的聚合物链之间能以化学键相互连接而成聚合物。这种网状结构是橡胶弹性体或热固性材料所特有的,它既不能被溶剂所溶解,也不能通过加热而熔融。虽然这类聚合物具有稳定的化学性质,但不利于加工,在聚合物发光器件制备过程中使用不方便。为了便于加工,目前,POLED 所用绝大部分聚合物都是可溶的,即聚合物固态薄膜主要是由溶液挥发溶剂而成。在聚合物溶解和溶液的溶剂挥发时,由于聚合物的分子链在不同溶剂中的构型不同,得到的固态薄膜的内部形貌也不同。已经有很多研究显示出不同溶剂明显影响得到的聚合物薄膜的发光和载流子传输。

### 3. 镧系金属 OLED

镧系金属有机化合物属于稀土类发光材料,所以镧系金属 OLED 也称为稀土 OLED。在稀土 OLED 中,发光分子由一个金属核心和外围的有机壳层组成,其发光机制与前两类 OLED 不同,加电之后,首先在外围有机壳层中形成激发态,然后将其能量传递给金属核心,金属核心去激时辐射出颜色比较纯正的光,光谱非常窄。

## 1.2.2 按驱动方式分类

按驱动方式分类,OLED 可分为无源 OLED(Passive Matrix OLED,PMOLED,基板需要外接驱动电路)和有源 OLED(Active Matrix OLED,AMOLED,驱动电路和显示阵列集成在同一基板上)两种。

### 1. PMOLED

在 PMOLED 中,ITO 和金属电极都是平行的电极条,二者相互正交,在交叉处形成 LED,LED 逐行点亮形成一帧可视图像。由于每一行的显示时间都非常短,要达到正常的图像亮度,每一行的 LED 的亮度都要足够高。例如,一个 100 行的器件,每一行的亮度必须比平均亮度高 100 倍。这就需要很高的电流和电压,从而引起功耗增加,显示效率急剧下降。这就使得 PMOLED 在大面积显示中的应用受到限制。

### 2. AMOLED

AMOLED 中,采用的是薄膜晶体管阵列(即 TFT 阵列)。先在玻璃衬底上制作 CMOS 多晶硅 TFT,发光层制作在 TFT 之上。驱动电路完成两个功能:一是提供受控电流以驱动 OLED,二是在寻址期之后继续提供电流以保证各个像素连续发光。和 PMOLED 不同的

是,AMOLED 的各个像素是同时发光的。这样单个像素的发光亮度的要求就降低了,电压也可相应地下降。这就意味着 AMOLED 的功耗比 PMOLED 要低很多。AMOLED 亮度高、分辨率高、效率高、集成度高、功耗低,易于彩色化和实现大面积显示。适合于大面积显示,将是今后 OLED 发展普遍采用的方式。

### 1.3 OLED 的彩色化

OLED 可通过有机材料化学结构的变化很方便地选择发光色,比较容易解决蓝色发光问题,实现全彩色显示,常用的 OLED 彩色化技术有独立发光材料法、彩色滤光薄膜法、色转换法和微共振腔调色法 4 种。

#### 1.3.1 独立发光材料法

独立发光材料法也称为 R、G、B 三色发光法或是 R、G、B 分别蒸镀工艺方式。通过以红、绿、蓝三色为独立发光材料进行发光,是目前 OLED 彩色化常用的工艺方法。其制作方法是在蒸镀 R、G、B 其中一组有机材料时利用遮挡掩模(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遮挡掩模或基板,再继续下一像素的蒸镀。在制作高分辨率的面板时,由于像素及节距都变小,相对地遮挡掩模的开口也变小,因此,对位系统的精准度、遮挡掩模开口尺寸的误差和遮挡掩模开口阻塞及污染等问题是关键,目前量产机台的对位系统误差为  $\pm 5\mu\text{m}$ 。另外,因遮挡掩模热胀冷缩所导致的形变,也是影响对位精准度的因素。遮挡掩模大多使用镍或不锈钢材料,日本 OPTNICS 精密公司开发了热膨胀系数只有普通镍或不锈钢  $1/10$  的 OLED 蒸镀遮挡掩模。图 1-5 是 R、G、B 分别蒸镀工艺方式示意图。柯达公司取得此方法专利。柯达、先锋、东芝、Epson 和一些中国台湾厂商发展该技术。

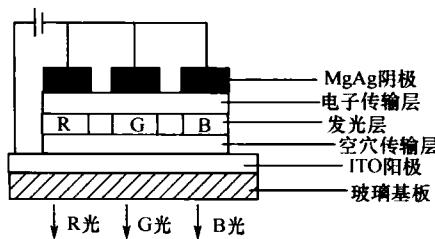


图 1-5 RGB 分别蒸镀工艺方式示意图

#### 1.3.2 彩色滤光薄膜法

彩色滤光薄膜法(White OLED with Color Filter Arrays)也称为白光法或白光 + CF 工艺方式。它是以白色发光层搭配彩色滤光片(Color Filter, CF)来达到全彩色效果的,该方法的最大优点是可直接应用 LCD 彩色滤光片技术,由于采用了单一种 OLED 光源,因此,R、G、B 三基色的亮度寿命相同,没有色彩失真现象,也不需要考虑遮挡掩模对位问题,可增加画面精细度,应用在大尺寸面板有更大的潜力。由于彩色滤光片会减弱约  $2/3$  的光强度,发展高效率且稳定的白光是其先决条件。应用在小尺寸面板时,彩色滤光片带来的

成本增加和生产效益降低是其缺点,在未来应用在高分辨率大面积面板时,是最佳方法之一。图 1-6 是白光 + CF 工艺方式示意图。TDK、三菱化学、三洋和丰田自动织机等厂商发展该技术。

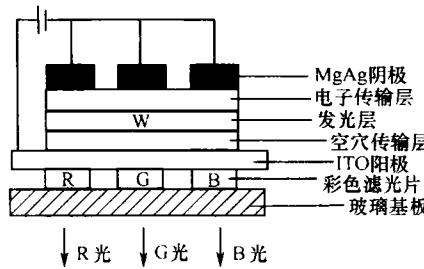


图 1-6 白光 + CF 工艺方式示意图

### 1.3.3 色转换法

色转换法 (Color Conversion Method, CCM) 也称为色变换法或蓝光 + CCM (Color Changing Mediums) 工艺方式, 图 1-7 是蓝光 + CCM 工艺方式示意图。该法是把 OLED 发出的蓝光利用染料吸光后再转放出红、绿、蓝的三原色光。色转换法的好处是可以改善 R、G、B 三色发光法中的两个问题: 第一, 因为 R、G、B 3 种元件效率不同, 所以需要设计不同的驱动电路; 第二, 因为 R、G、B 元件寿命的不同所造成颜色不均, 如果要以电路补偿则会增加其困难度。目前, 发展此技术的厂商以日本的出光兴产和富士电机为主。为了提高颜色转换效率, 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, 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 R、G、B 三色发光法相比, 提高了密度(从而提高图像分辨率), 也有望实现较高的成品率。但由于使用多波段光源, 所以需加上一片彩色滤光片来增加像素的色纯度。除了色转换效率之外, 如何增加光在多层介质(如 CCM、CF 和基板) 的出光率与改善天蓝光 OLED 的稳定性及色转换层老化的问题也非常 important, 当分辨率增加时, 各像素的发光也会因为在介质中横向 (Lateral) 扩散而造成漏光或互相干扰的情形。

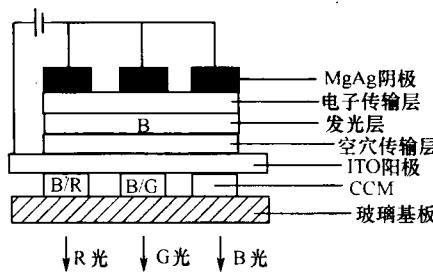


图 1-7 蓝光 + CCM 工艺方式示意图

### 1.3.4 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, 器件必须在出光处制作一半透明半反射的半镜 (Half Mirror), 如 ( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ) 的布拉格镜面 (Distributed Bragg Reflectors, DBR)