

编者按:从智能手机出现到现今柔性屏幕、透明屏幕等电子产品不断涌现虽然只花费了十年时间,却让我们的世界发生了翻天覆地的变化。OLED产品更新迭代的速度如此之快,而其背后的基础性研究却是历经近半个世纪三代人的不懈努力才从实验室中的偶然发现走进产业化生产中。产品更新前进的每一小步,无不是产业工作者们在不断改良产品材料、工艺制备中精益求精的结果。可能很多读者对OLED并不是很熟悉,因此,我们将分两期来介绍OLED的发展历程、发光原理、工艺制备和产品分类,期望为大家描绘出当前OLED产业发展的大致脉络。

解密OLED

杨磊 天津市第五中学

近几年来,我们经常股市、商场、展会、电视中听到各种关于OLED显示屏这个概念的新闻,如苹果、三星等手机厂商研发出OLED显示屏的手机,OLED被应用在与虚拟现实、虚拟现实游戏、3G、超便携多媒体设备相融合等领域等。那究竟什么是OLED呢?今天就给大家扒一扒它的历史和现状。

● 什么是OLED

OLED (Organic Light-Emitting Diode, 缩写为OLED),即有机发光二极管,也被称为有机电激光显示或有机发光半导体。它是一种基于有机半导体材料制作的器件,其显示技术是继第一代CRT(阴极射线管显示器,大背头视)、第二代LCD(薄膜晶体管显示器,液晶)和第三代PDP(等离子)后的第四代技术。

● OLED的发展历程

20世纪50年代,法国南茜大

学的物化学家安德烈·贝纳诺斯(André Bernanose)和他的同事观察到有机材料中电致发光的现象,开启了OLED的研究历程。

60年代,马丁·鲍勃(Martin Pope)和他在纽约大学的一些同事研发出了可与有机晶体接触的欧姆暗电极(Ohmic dark-injecting Electrode),同时描述了空穴注入电极触点和电子注入电极触点的能量需求。这些正是现代OLED器件中电子注入的基础。鲍勃的小组在400伏特电压下使用一小块银电极,观察到在真空条件下直流电可使单一纯蒽晶体和掺有并四苯的蒽晶体发光。他们在1965年发表论文称,在没有外部电场的情况下,蒽晶体中的电致发光是由热化电子和空穴的重组引起的,蒽晶体中能量的导电能级是高于激子(激发子,晶结构中受激发的电子)中能级的。

可以说,这段时间内有机电致

发光技术仍徘徊在高驱动电压、低亮度、低效率的实验室阶段。直到20世纪80年代末,OLED的发光器件发生质的飞越,才具备了早期实用性。1987年,美国柯达公司邓青云博士和同事史蒂夫·范·斯莱克成功地使用真空蒸镀法制作出类似半导体PN结的内含电子空穴传输层的多层式结构的OLED组件,这是一种亮度大于 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 、效率超过 $1.5\text{lm}/\text{W}$ 、驱动电压小于 10V 的发光器件,由于器件具有轻薄、低驱动电压、自主发光、宽视角、快速响应等商业应用潜力,因而获得全球广泛关注。

1990年,英国剑桥大学Cavendish实验室的R.H.Friend等人用旋涂的方法以聚合物材料聚对苯撑乙炔为发光材料制成高分子聚合物OLED器件,即Polymer LED(缩写为PLED),开创了高分子聚合物应用在有机发光领域的先河。聚合

物材料同有机小分子材料相比不但有更强的热稳定性、柔韧性和机械加工性能,而且它的制作工艺过程也相对简单,可以说该项研究为有机发光显示器发展指明了方向。1993年,曹镛等人用可溶性高导聚苯胺涂覆在聚脂(PET)薄膜上,取代ITO(氧化铟锡)导电玻璃作为透明电极,用薄膜封装(TFE)代替玻璃封装,首次在国际上实现可弯曲的大面积塑料发光二极管,由此开创了柔性OLED屏的发展道路。1995年,日本山形大学的Kido等人发表了多层白光有机电致发光器件的技术。他们采用真空沉积的方法获得有机薄膜,并在空穴传输层TPD(蓝光)和电子传输层ALQ(绿光)之间插入一层掺杂荧光染料作为发光中间层。这种结构可同时输出红、绿、蓝三色光,然后将三种光再组合成白光。白光为灯光照明和装饰带来巨大的商业应用价值。1998年,普林斯顿大学的Forster等人发现有机电致磷发光现象,他们将磷光材料掺入发光层,研发出外量子效率5%有机电致磷光器件

(Phosphorescence OLED,缩写为PhOLED)。这项研究证明OLED可突破内量子效率25%的理论极限,标志着OLED的发展进入崭新时期。

2003年,Novaled公司制备了PIN结构的磷光器件,这种结构可以提高发光效率增强电荷的注入能力,使得器件的效率大幅提高。

同年在国际信息显示学会(SID)的会议上,索尼和奇美分别推出了24和20英寸TFT OLED样品,柯达推出第一部使用OLED显示器的数码相机。2004年5月,SeicoEpson在日本展出了40英寸彩色PLED面板,三星旗下SDI公司展示了采用小分子OLED材料蒸镀方式制成的17英寸OLED显示屏。2005-2006年,国际研究焦点集中在高效率白光器件上。柯尼卡美能达技术中心成功开发了初始亮度 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 、发光效率 $64\text{lm}/\text{W}$ 、亮度半衰期约10000小时的OLED白色发光组件,并将该组件用于液晶面板背光源和普通照明中。2006年,韩国三星电子在韩国显示器产业展览会(IMID)上,向大众展示了2.4英寸QVGA分辨率(即 $320*240$ 分辨率)的AMOLED手机屏产品;台湾奇晶开发出以低温多晶硅薄膜晶体管(缩写为LTPS-TFT)主动式矩阵OLED技术制成的尺寸为25英寸的OLED电视显示器面板。2007年初,奇晶光电正式宣告量产AMOLED(Active-matrix Organic Light-emitting Diode,中文:有源矩阵有机发光二极管或主动矩阵有机发光二极管)产品,并已开始在市场上出售小尺寸(2.0~2.7英寸)显示器;同年SID大会上,索尼展示了技术成熟的11英寸OLED电视。

目前,全球已有100多家的研究单位和企业投入到OLED的研发和生产中,其中三星、LG和飞利浦

占据着市场份额前三名的位置。

整体上看,OLED的应用大致可分为三个阶段:

(1) 1997-2001年,OLED的试验阶段。这段时期OLED逐渐走出实验室,主要应用在汽车音响面板、Pad及手机方面。因种类有限,产品规格少,且均为无源驱动、单色或区域彩色,所以产品很大程度上带有试验和试销的性质。

(2) 2002-2005年,OLED的成长阶段。这个时期人们逐步接触到更多带有OLED的产品,如车载显示器、Pad、手机、数码相机、头戴显示器等。产品主要以10寸以下的小面板为主。

(3) 2005年以后,OLED开始走向成熟阶段,2008年发展进入加速期。可以说在市场力量的带动下,OLED在技术和市场方面都突飞猛进。大尺寸及产品使用寿命成为OLED技术今后发展的主要突破方面。

● OLED的基本结构及发光原理

OLED基本结构包括铟锡氧化物(ITO)玻璃基板、空穴传输层、有机发光层、电子传输层和低功函的金属阴极五个层次(如下页图1)。基板起支撑OLED的作用;空穴传输层在电流流过设备时消除电子,增加电子“空穴”;有机发光层由有机材料构成,实现发光的功能;电子传输层是具有导电功能的有机材料层;金属阴极则是当设备内有电

流通过时,将电子注入电路。

OLED的发光过程通常分为五个基本阶段(如图2):①载流子注入:在外加电场作用下,电子和空穴分别从阴极和阳极向夹在电极之间的有机功能层注入。②载流子传输:注入的电子和空穴分别从电子传输层和空穴传输层向发光层迁移。③载流子复合:电子和空穴注入到发光层后,在库伦力作用下形成一对电子空穴对,即激子。④激子迁移:由于电子和空穴传输的不平衡,激子的主要形成区域通常不会覆盖整个发光层,因而它会沿浓度的梯度方向扩散迁移。⑤激子辐射退激发出光子:激子辐射跃迁,发出光子,释放能量。

注:电流载体称为载流子。在物理学中,载流子指可以自由移动的带有电荷的物质微粒,它们在电场作用下做定向运动,在半导体物理学中,电子流失导致共价键上留下的空位(空穴)也被视为载流子。

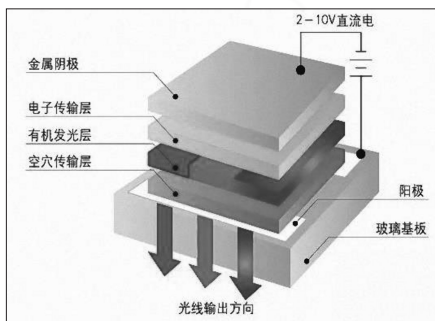


图1 OLED的基本结构

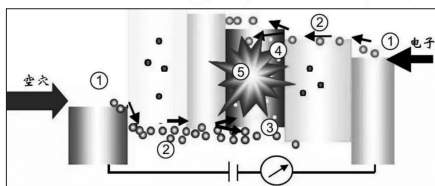


图2 OLED发光过程图

OLED发光的颜色取决于发光层有机分子的类型,如在同一片OLED上放置几种有机薄膜就构成彩色显示器。光的亮度或强度取决于发光材料的性能以及施加电流的大小,对同一OLED,电流越大,光的亮度就越强。

● OLED的制备工艺

OLED因其构造简单,所以生产流程不像LCD制造程序那样繁杂。目前OLED制程设备还处在不断改良中,并没有统一标准的量产技术,而且主动与被动驱动以及全彩化方法的不同也会影响OLED的制程和机组的设计。本文将就工艺流程中的几个基本环节做简单介绍。

1. ITO基板预处理工艺

为了使基板导电性能好、透射率高,人们通常选用ITO玻璃作为基板。因基板表面的平整度、清洁度会影响有机薄膜材料的生长情况和产品性能,所以必须对ITO表面进行严格清洗。具体操作为:首先将ITO基板依次在清洗液、去离子水、乙醇和丙酮的混合液中超声清洗,除去基板表面物理吸附和化学吸附的污染物;其次将清洗干净的基板放到洁净工作台内,烘烤或用高速喷出的氮气吹干ITO表面;最后对ITO表面进行氧等离子体轰击或者紫外臭氧处理。ITO玻璃的预处理有利于除去ITO表面的污染物,提高其表面的功函数。

2. 成膜技术

制备OLED的材料可选择有

机小分子、高分子聚合物或金属及合金等。选择的材料不同,其制备方法也各异。大部分有机小分子薄膜采用真空热蒸镀来制备;可溶性有机小分子和聚合物薄膜最初使用更为简单、快速和低成本的溶液法制备,后又开发出旋涂法、喷涂法、丝网印刷、激光转印等技术;金属及合金薄膜则采用真空热蒸镀来制备。

3. 阴极工艺

传统的阴极制备方法是真空热蒸镀方法和金属掩膜板将块状、条状或丝状银、镁、铝等金属压制制成所需薄膜形状。近年来,湿法制备技术正在实现产业化应用,相比于传统方法,它的制备工艺更加简单,设备成本低。银纳米颗粒是湿法制备电极的研究热点。

4. 封装技术

水氧(即溶解在水中的氧气)和灰尘接触电极甚至有机层会导致OLED的电极出现气泡,工作状态下发光区域出现黑斑,会使加速器件老化,从而降低OLED的稳定性,所以器件封装可隔绝水氧和灰尘,提高OLED寿命。目前常用的封装技术有传统的玻璃或金属盖板封装、薄膜封装、钢封接、熔块熔接密封等。

传统的盖板封装是在充满惰性气体的手套箱内,用环氧树脂紫外固化胶将玻璃基板和玻璃或金属盖板粘接,将夹在盖板和基板间的有机层及电极密封起来,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。

薄膜封装是采用一定的薄膜沉积技术制备保护层来替代盖板加密封胶的组合。目前薄膜封装包括无机薄膜封装、有机薄膜封装以及有机/无机交替的复合薄膜封装等。

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,它主要用来粘结玻璃、陶瓷等材料实现密封器件。钢具有熔点低、塑性好等特点,钢封接也具有封接温度低、兼容性好、封接应力小、精度高等优势。但目前它的应用还处于探索阶段。

熔块熔接密封是在底层基板上制作OLED像素阵列,在顶层基板上制作面积相当的不透明的熔块层,然后将顶层基板和底层基板面对面放置,中间留有空隙,最后用激光或红外射线通过掩模板定点照射熔块,使其熔融后连接熔块层和底层基板,保护内部的发光阵列。目前,这种封接方式得到越来越广泛的应用。

5.OLED的彩色化技术

显示器全彩色性能是检验显示器能否在市场上具有竞争力的重要标志。按面板的类型来分通常有以下三种:RGB像素独立发光、光色转换(Color Conversion)和彩色滤光膜(Color Filter)。

RGB像素独立发光是目前采用最多的彩色模式。它是利用精密

的金属荫罩与CCD像素对位技术制备出红、绿、蓝三基色发光中心,然后调节三种颜色组合的混色比产生出真彩色。它是三色OLED元件独立发光构成一个像素,该项技术的关键在于提高发光材料的色纯度和发光效率,同时金属荫罩蚀刻技术也至关重要。

光色转换是将蓝光OLED和光色转换膜阵列相结合的一种技术。首先制备发蓝光OLED的器件,然后用蓝光激发光色转换材料得到红光和绿光,从而获得全彩色。该项技术的关键在于提高光色转换材料的色纯度及效率。这种技术不需要金属荫罩对位技术,只需蒸镀蓝光OLED元件,是未来实现大尺寸全彩色OLED显示器的极具潜力的全彩色化技术之一。但它的缺点是光色转换材料容易吸收环境中的蓝光,造成图像对比度下降,同时光导也会造成画面质量降低。目前掌握此技术的日本出光兴产公司已生产出10英寸的OLED显示器。

彩色滤光膜是一种在白光OLED中增添彩色滤光膜的技术。首先制备发白光OLED的器件,然后通过彩色滤光膜得到三基色,再组合三基色实现彩色显示。该项技术的关键在于获得高效率和高纯度的白光。它的制作过程不需要金属荫罩对位技术,制程相对简单;但它的缺点是透过彩色滤光膜的光会有三分之二的损失。目前日本TDK公司和美国Kodak采用此技

术制造OLED。

6.OLED蒸馏技术

我们知道OLED的发光原理是通过在发光层上方的金属电极加电压,激发发光层分子产生单态激子,单态激子辐射衰减发光。激发过程是需要高能能量的,而蒸镀就是能量的提供者,它在真空中通过电流加热、电子束轰击加热和激光加热等方法,使被蒸材料蒸发成原子或分子,这些粒子随即以较大的自由程做直线运动,碰撞基片表面而凝结,形成薄膜。可以说,蒸镀是OLED制造工艺的精华部分,而且不仅是发光材料,金属电极等也是这么蒸上去的。因为蒸馏机的造价非常昂贵,所以OLED屏幕的成本一直居高不下。

● OLED的种类

根据使用有机材料的不同,OLED器件可以分为小分子器件和高分子器件。小分子OLED技术发展得较早(1987年),而且技术已达到商业化生产水平。高分子OLED又被称为聚合物(PLED, Polymer LED),发展始于1990年,用旋涂、喷墨印刷等方法制备薄膜。此技术大大降低了器件的生产成本,但目前还远未成熟。

根据驱动方式的不同,OLED器件可以分为无源驱动型(Passive-matrix, PM, 亦称被动驱动)和有源驱动型(Active-matrix, AM, 亦称主动驱动)两种。无源驱动型不采用薄膜晶体管

(TFT, Thin Film Transistor) 基板, 一般适用于中小尺寸显示; 有源驱动型则采用TFT基板, 适用于中大尺寸显示, 特别是大尺寸全彩色动态图像显示。目前, 无源驱动型OLED技术已经比较成熟, 商业化的产品绝大部分是无源驱动型; 有源驱动型OLED技术发展很快, 但还需要一定时间才能大批量推出商用产品。

接下来, 给大家介绍几种在媒体上常看到的OLED产品。

1. 被动矩阵OLED (PMOLED)

PMOLED单纯地以阴极、阳极构成矩阵状, 以扫描方式点亮阵列中的像素, 每个像素在接收短脉冲后瞬间高亮度发光。其优点是结构简单, 能有效降低制造成本, 但其耗电量大于其他类型的OLED。PMOLED用来显示文本和图标时效率最高, 因而适于制作小屏幕(对角线2~3英寸), 如移动电话、掌上型电脑以及MP3播放器。

2. 主动矩阵OLED (AMOLED)

AMOLED具有完整的阴极层、有机分子层和阳极层, 在阳极层上覆盖着薄膜晶体管(TFT)阵列。TFT阵列本身就是一个电路, 能决定哪些像素发光, 每个像素都可以连续且独立地驱动发光。它的优点是驱动电压低、发光元件寿命长, 因而适用于大型显示屏。AMOLED还具有更高的刷新率, 适于显示视频。AMOLED的最佳用途是电脑显示器、大屏幕电视以

及电子告示牌或看板。

3. 白光OLED

白光OLED所发白光的亮度、均衡度和能效都要高于日光灯发出的白光, 它同时具备白炽灯照明的真彩特性。当前, 它在家庭和建筑行业的照明领域正逐渐取代传统的日光灯源, 将来随着技术的提高, 白光OLED有望降低照明所需的能耗。

4. 透明OLED

透明OLED是在OLED基础上采用透明的组件(基层、阳极、阴极), 这些组件在不发光时的透明度最高可达基层透明度的85%。当它通电时, 光线可以双向通过。透明OLED显示器既可采用被动矩阵, 也可采用主动矩阵。这项技术可应用于展览展示、建筑外装玻璃、娱乐业、医学与工业产品、军事头盔的护目片、家庭保安等领域, 它将会是未来显示行业的发展方向。

5. 可折叠OLED

可折叠OLED的基层由柔韧性很好的金属箔或塑料制成。可折叠OLED重量很轻, 非常耐用。它们可用于如移动电话和掌上型电脑等设备, 能够有效降低设备破损率。未来, 可折叠OLED有可能会被缝合到纤维中, 制成一种很“智能”的衣服, 举例来说, 未来的野外生存服可将电脑芯片、移动电话、GPS接收器和OLED显示器通通集成起来, 缝合在衣物里面。

● OLED的特点

OLED与以LCD为代表的显

示器相比, 具备以下突出的技术优点: ①低成本特性, 工艺简单, 使用原材料少; ②可自发光, 不需要背光源; ③低压驱动且功耗低, 直流驱动电压在10伏以下, 可用在便携式移动显示终端上; ④全固态特性, 无真空腔, 无液态成分, 机械性能好, 抗震动性强, 可实现软屏显示; ⑤快速响应, 响应时间为微秒级, 比普通液晶显示器响应时间快1000倍, 适于播放动态图像; ⑥具有宽视角特性, 上下、左右的视角接近180度; ⑦高效发光, 可作为新型环保光源; ⑧在零下40摄氏度至零上85摄氏度的宽范围内都可正常工作; ⑨具有高亮度特性, 显示效果鲜艳、细腻。

结合前面介绍的几种OLED产品及其应用, 可以肯定的是, OLED显示技术越来越成熟, 已经开始实现全面主流化。随着新材料的发现和应、新工艺制备技术的提高, 显示器的可折叠性和透明性将是未来市场追逐的方向。相信我们经常能在科幻电影中看到的场景, 随手从上衣口袋中拿出一个折叠好的透明塑料物体, 展开铺平查询信息, 所需信息就会立体呈现其上, 会在不久的将来很快实现。e