

Flat Panel Displays

平板显示技术

OLED材料、器件与工艺

张小宁

电子物理与器件教育部重点实验室

2018年7月





OLED材料、器件与工艺

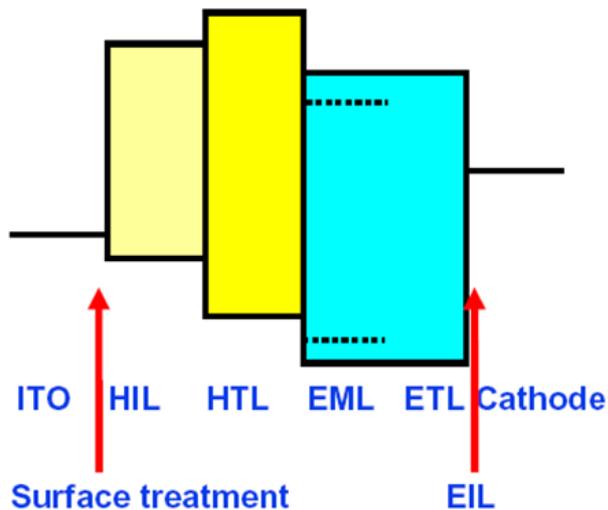
- 一、**OLED**材料简介
- 二、**OLED**器件电光特性
- 三、**OLED**面板制造工艺





一、OLED材料简介

OLED多层结构



HIL	<chem>CuPc</chem> CuPc	<chem>m-MTDATA</chem> m-MTDATA	HBL	<chem>Bathocuproine</chem> Bathocuproine
HTL	<chem>alpha-NPD</chem> α -NPD	<chem>TPD</chem> TPD	ETL	<chem>Alq3</chem> Alq ₃
EML	<chem>Alq3</chem> Alq ₃ Green			

Materials for OLEDs

OLED材料性能要求

1. High glass transition temperature (T_g)
2. Electrochemically stable
3. Thermally and optically stable
4. High electron or/and hole mobility
5. High photoluminescent
6. Formation of uniform thin films
7. Easy synthesis and purification



一、OLED材料简介

阳极材料: Indium-Tin-Oxide (ITO)

- transparent and conducting
 - highly degenerate *n*-type semiconductor (low electrical resistivity of $2-4 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$)
 - wide band gap($\sim 3.3 - 4.3 \text{ eV}$)
- oxidative pretreatment to increase the work function of the anode ITO
 - Lower the barrier for hole injection

- 阳极材料主要是ITO:

可见光范围内透光率高；导电性好。正向偏压时，光从该电极出射。
ITO中的载流子主要是氧空位和掺杂的Sn⁺⁴。

- 薄膜的电学和光学性能和微观结构:

化学组成；晶粒尺寸；缺陷和表面形貌有关。



一、OLED材料简介

阴极材料

- Elemental metals
 - Mg ;Ca
- Metal alloys and compounds
 - Mg – Ag; Li – Al; Al_2O_3/Al
- Fluoride/Al
 - LiF/Al; CsF/Al

1997年制备，启动电压低，工作寿命长。

• 阴极材料：

选用功函数尽可能低的金属材料，因为电子的注入比空穴的注入难度要大些。金属功函数的大小严重的影响着OLED器件的发光效率和使用寿命，金属功函数越低，电子注入就越容易，发光效率就越高；此外，功函数越低，有机/金属界面势垒越低，工作中产生的焦耳热就会越少，器件寿命就会有较大的提高。

• 缺点：

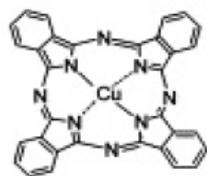
活泼，易受周围环境影响，使器件失效。



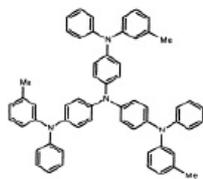
一、OLED材料简介

空穴注入层材料

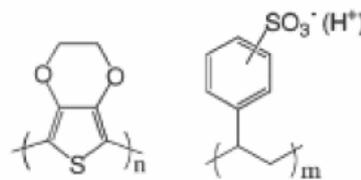
- optimize HOMO levels to reduce the energy barrier in-between ITO/HTL
- smooth the ITO surface to reduce the probability of electrical shorts
- copper phthalocyanine (CuPc) , starburst polyamines , PEDOT:PSS , polyaniline and SiO₂ ...



CuPc



m-MTDATA



PEDT/PSS

1. 优化HOMO能级，降低ITO和HTL的能极差。
2. 平滑ITO表面，减少电子缺少的概率。
3. 主要材料有：**CuPc**（酞菁铜），**m-MTDATA**，**PEDT/PSS**

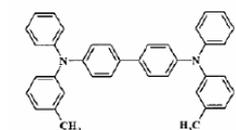




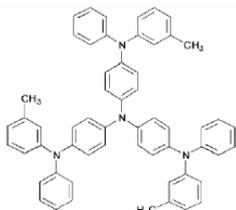
一、OLED材料简介

空穴传输层材料

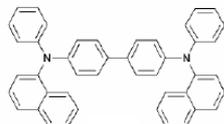
aromatic diamine : good hole injection and transporting capability
electron blocking capability



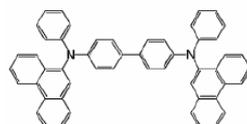
TBD, T_g = 60°C



m-MTDATA, T_g = 75°C

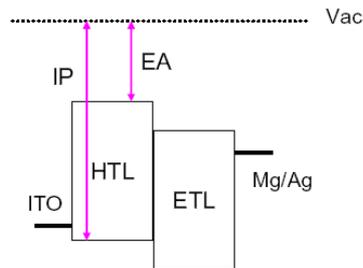


α-NPD, T_g = 98°C



PPD, T_g = 146°C

High T_g can insure stable and pinhole free film



1. 空穴注入和传输性能好（空穴迁移率高可利于空穴传输，电子亲和势低有利于空穴注入）；迁移率对响应速度、量子效率、启动电压有显著影响。空穴迁移率必须与电子迁移率匹配，保证载流子的平衡。
2. 较低的电离能，使电子阻挡能力强；
3. 具有和阳极相匹配的电离能，和发光层匹配的能级，使载流子在发光层聚集，产生复合发光，使器件性能最好。
4. 良好的成膜性：决定器件性能的重要因素。
5. 热稳定性：器件长期工作的前提。
6. 电化学稳定性（因空穴传输过程实际上是传输基元不断被氧化还原的过程，因此小分子应具有可逆的氧化过程）；

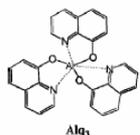


一、OLED材料简介

电子传输层材料

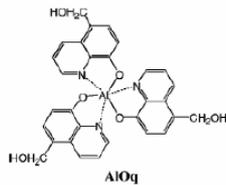
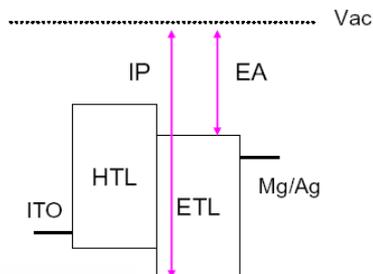
Alq3: 用的最多

good electron injection and transporting capability
hole blocking capability

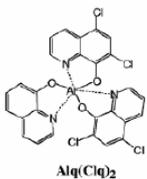


T_g = 170°C

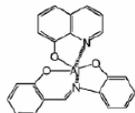
thermally and morphologically stable



AlOq



Alq(Clq)₂



Al(Saph-a)
T_g = 226°C

电子传输层的要求:

在分子结构上表现出缺电子体系, 选用Alq3作为电子传输材料。

1. 高的迁移率 (目前比空穴低两个数量级), 利于电子传输;
2. 较高的电子亲和势, 电子注入容易;
3. 较大的电离能, 阻挡空穴。
4. 成膜性和热稳定性。



一、OLED材料简介

发光层材料

	B	G	Y	Or	R
Host	<p>TDK DPVBi Idemitsu Kosan</p>	<p>Kodak m-Alq3 Alq3 Gaq3 Red shift modified Alq3 Alq-family</p>			
Dopant	<p>Perylene Kodak distyrylbiphenyl Idemitsu Kosan</p>	<p>quinacridone Pioneer DPT Mitsubishi</p>	<p>rubrene Mitsubishi</p>	<p>BTX Mitsubishi</p>	<p>Mitsubishi ABTX NQ,CN DCJTB Kodak</p>

1. 按颜色分为：**RGB**和其他颜色发光材料。
2. 按结构：有金属配合物材料和纯有机小分子材料。
3. 按发光方式分：主体发光材料和掺杂体发光材料。掺杂体具有较高的荧光量子效率，主发光体的发射频谱与掺杂体的吸收光谱有良好的重叠，才能有较高的能量传递效率，掺杂体发光的最好是三基色，且色纯好。

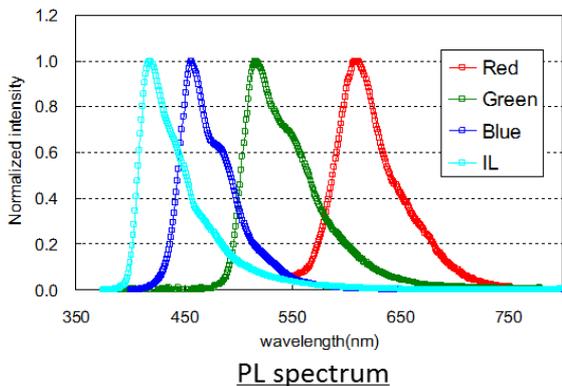
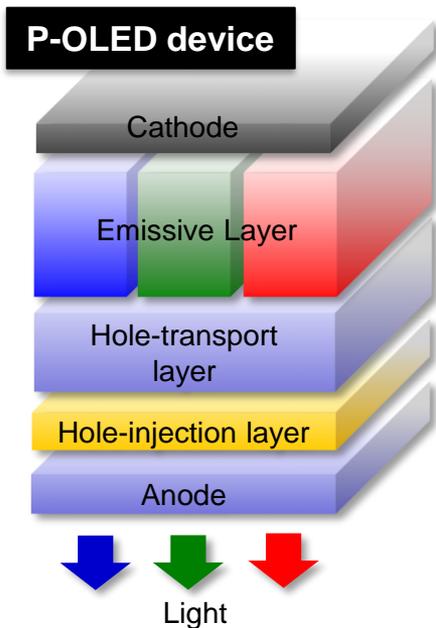
发光层材料（小分子材料）：

1. 成膜性，稳定性，能级匹配，载流子迁移率等要好。
2. 较高荧光量子效率：溶液荧光效率高，薄膜量子效率也高，且谱峰和峰值相近。若分子中同时有吸电子和推电子基团，则效率低，不适合做发光材料。
3. 抑制薄膜中聚集体的形成。聚集体中激子的无辐射跃迁几率增加，在分子结构中引入位阻基团或将分子分散到聚合物中的方法和有效解决。
4. 发光层位置。载流子对激子会猝灭，因此，发光层的厚度和位置十分重要，一般使复合发光区域远离电极表面。
5. 目前，红色发光材料效率和色纯度低于蓝色和绿色。



一、OLED材料简介

Polymer OLED Materials



Conjugated polymers

- Polyarylenes, PPVs, Polyfluorenes, etc.

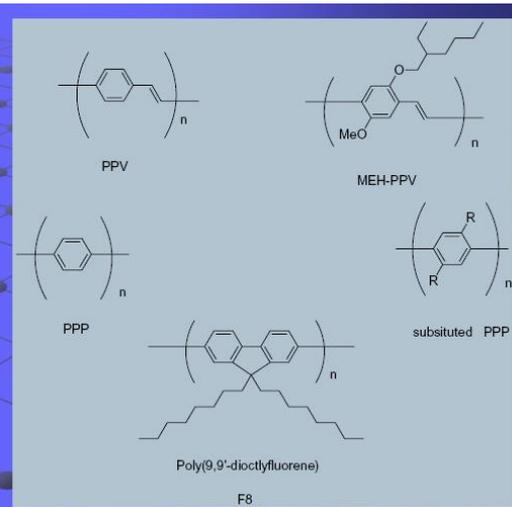
High efficiency

Low voltage

Tunable spectrum

Fast response

Wide angle output



Tunable spectrum: 可调频谱。

(1992年美国化学领域10大成果之一)

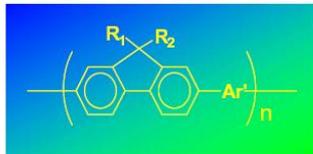
1. 一般为共轭聚合物：具有隔离发色团结构的主链聚合物：**PPP, PPV, PAT, PTV, PNV, PPV**。
2. 在可见光区域具有较高的荧光量子效率；
3. 有效传导电子和空穴。
4. 成膜性，稳定性，机加性能好
5. 低电压，发光波长/频谱可调整，响应快，光的输出角度大。



一、OLED材料简介

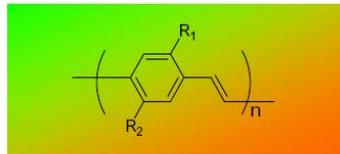
PLED材料

Polyfluorene-based EMLs



Blue Green Red

PPV-based EMLs



Green redish Orange

Polyfluorenes

Poly(p-phenylene vinylene)s

Green, Yellow, and Redish Orange

Polythiophenes

R₁ = Alkyl, Alkylxy, Substituted Phenyls
R₂ = R₁ or H-, CH₃, OCH₃

Polyfluoride 多氟化物

三大类:

- 一般为共轭聚合物：具有隔离发色团结构的主链聚合物：**PPP, PPV, PAT, PTV, PNV, PPVY**。
- 聚乙烯等非发光材料的侧链悬挂发色团的柔性主链聚合物：**PVK**。
- 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。
- 聚合物发光材料的重要优势：发光波长易于调节。

发光层材料

按发光方式分：

主体发光材料；

掺杂体发光材料；

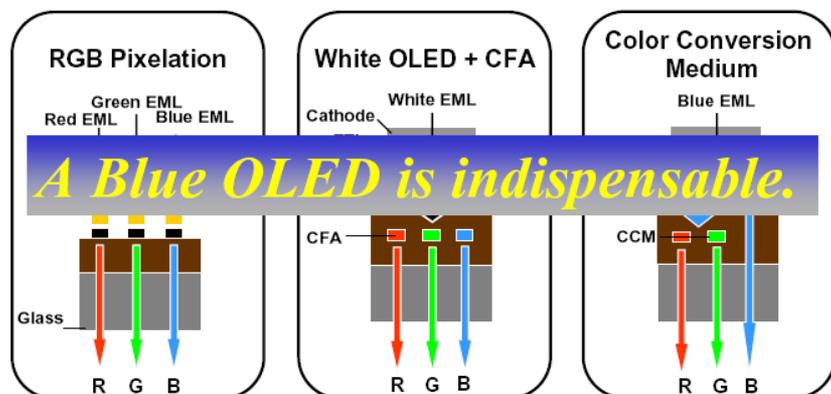
主体/激发阻挡材料。

	Blue	Green	Red
Dopant	<p>Ir(pic) (CF₃ppy)₂Ir(pic)</p>	<p>Ir(ppy)₃ Ir(mpp)₃</p>	<p>Btp₂Ir(acac) PtOEP</p>
Host	<p>CBP mCP</p>	<p>UGH2 PVK</p>	<p>TAZ CN-PPV</p>
Hole/Exciton Blocking Materials	<p>BCP BAq</p>		<p>C₆₀F₄₂</p>



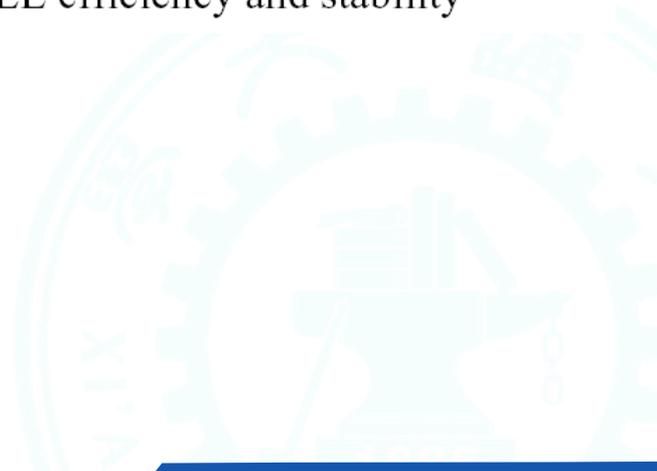
一、OLED材料简介

Blue Emitters



Importance of Blue OLEDs

- Few technologies in which the *materials* play a more important role than OLEDs.
- No material which is more important than the *blue*.
- For the immediate future, blue fluorescent material is the key.
- Need *system approach & device optimization* to maximize EL efficiency and stability





OLED材料、器件与工艺

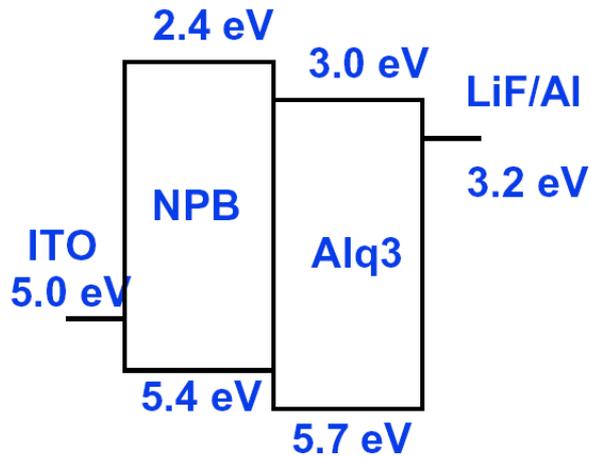
- 一、OLED材料简介
- 二、OLED器件电光特性
- 三、OLED面板制造工艺





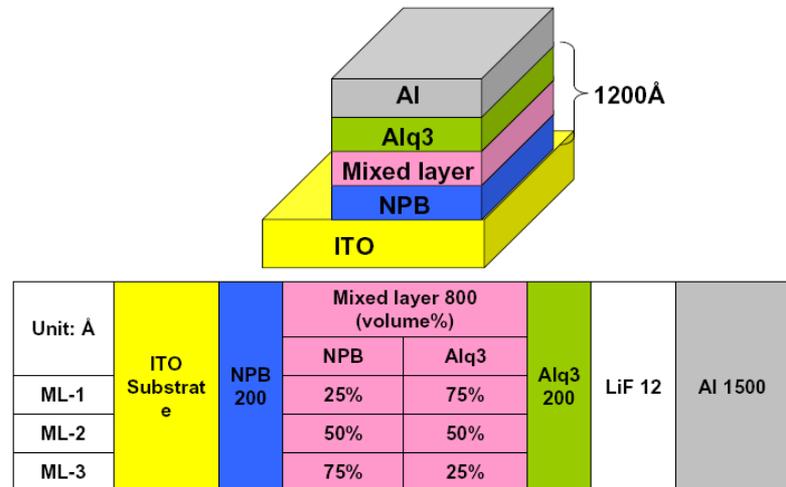
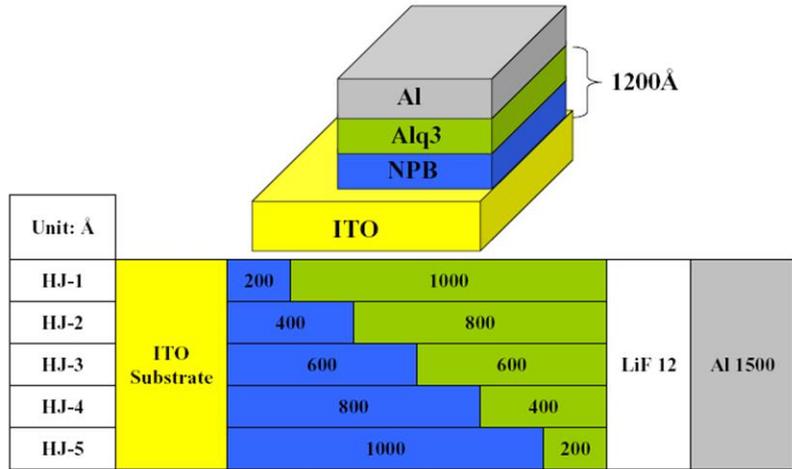
二、OLED器件电光特性

光电特性



Band Diagram

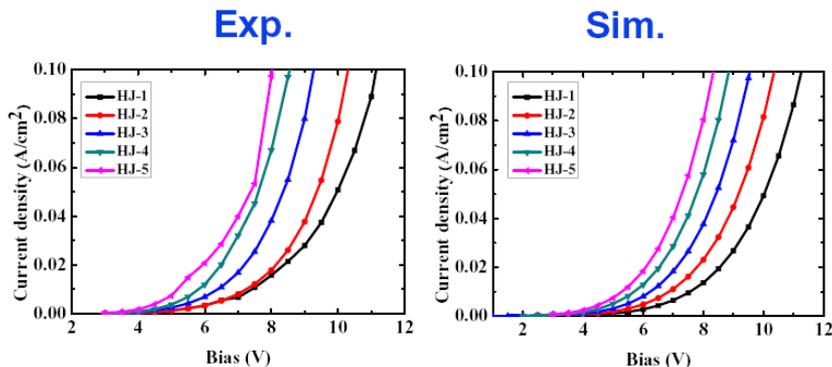
Device Structures of OLED





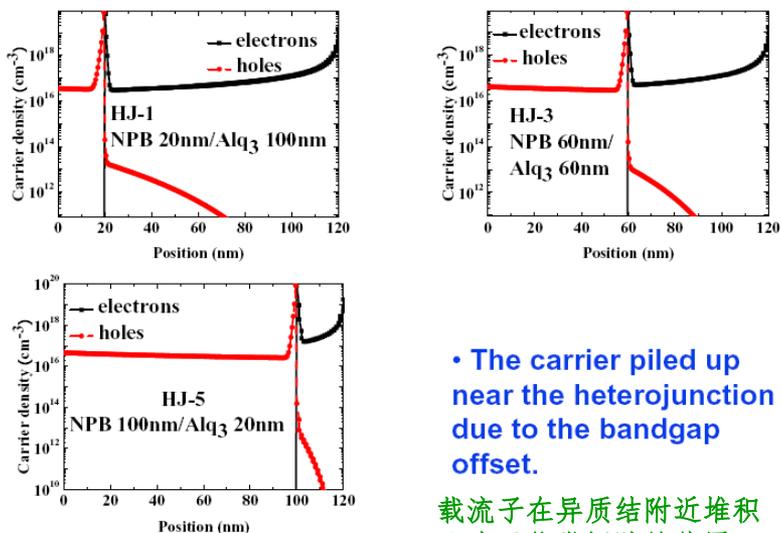
二、OLED器件电光特性

J-V Characteristics



偏置电压和电流密度关系

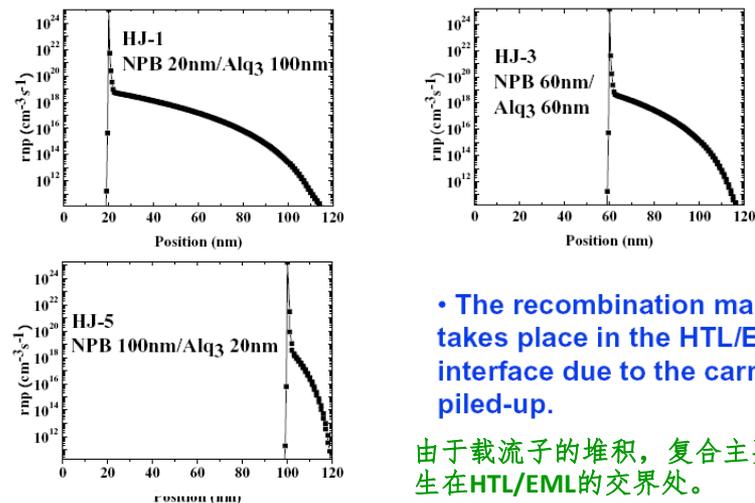
Charge Carrier Density



- The carrier piled up near the heterojunction due to the bandgap offset.

载流子在异质结附近堆积取决于能带间隙的偏置

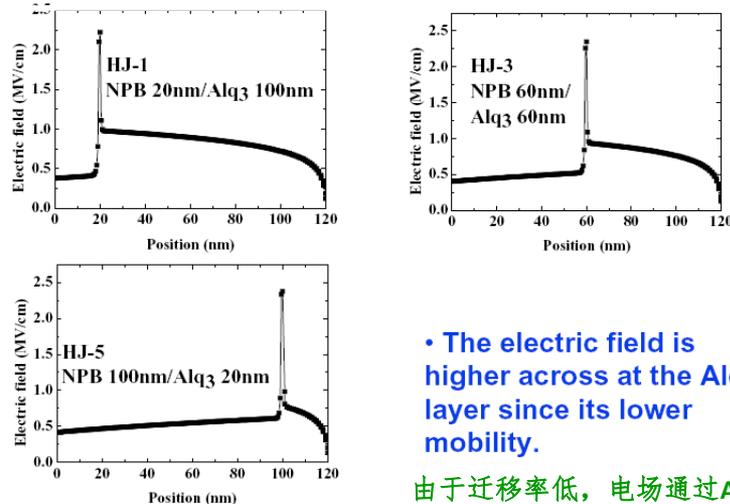
Recombination Rate



- The recombination mainly takes place in the HTL/EML interface due to the carrier piled-up.

由于载流子的堆积，复合主要发生在HTL/EML的交界处。

Electric Field



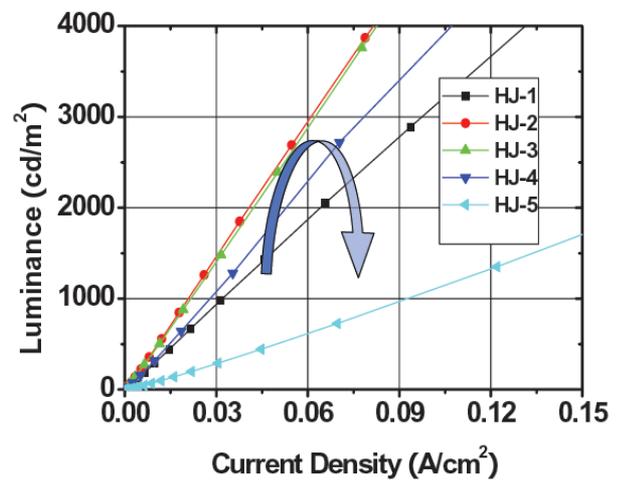
- The electric field is higher across at the Alq₃ layer since its lower mobility.

由于迁移率低，电场通过Alq₃层时要高些。



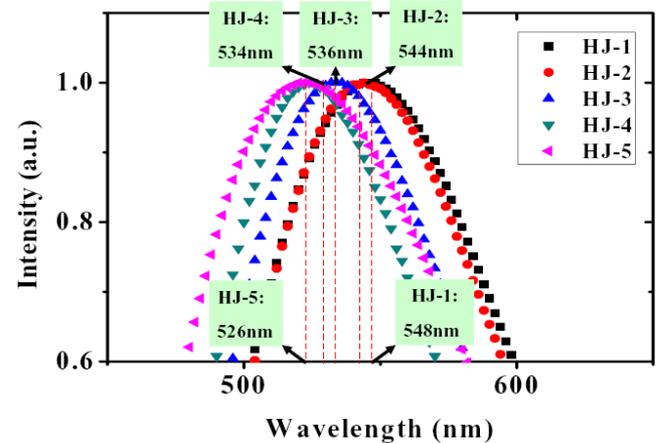
二、OLED器件电光特性

L-J Characteristics

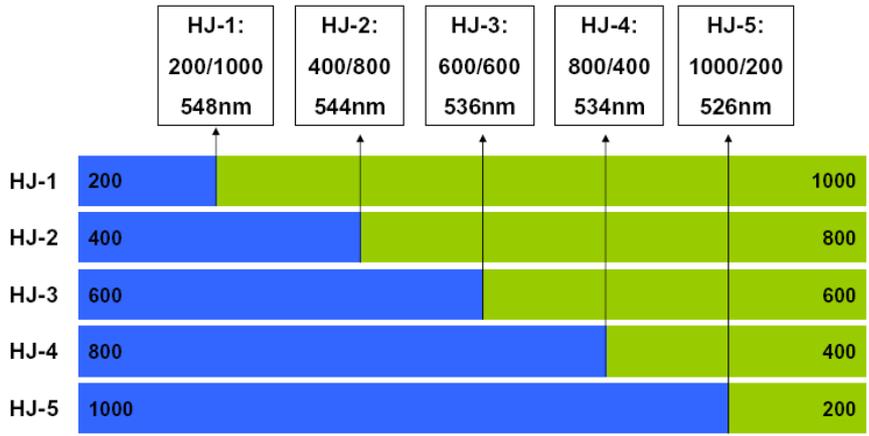


HJ2 → HJ3 → HJ4 → HJ1 → HJ5

EL Spectra



Spectral Shift





OLED材料、器件与工艺

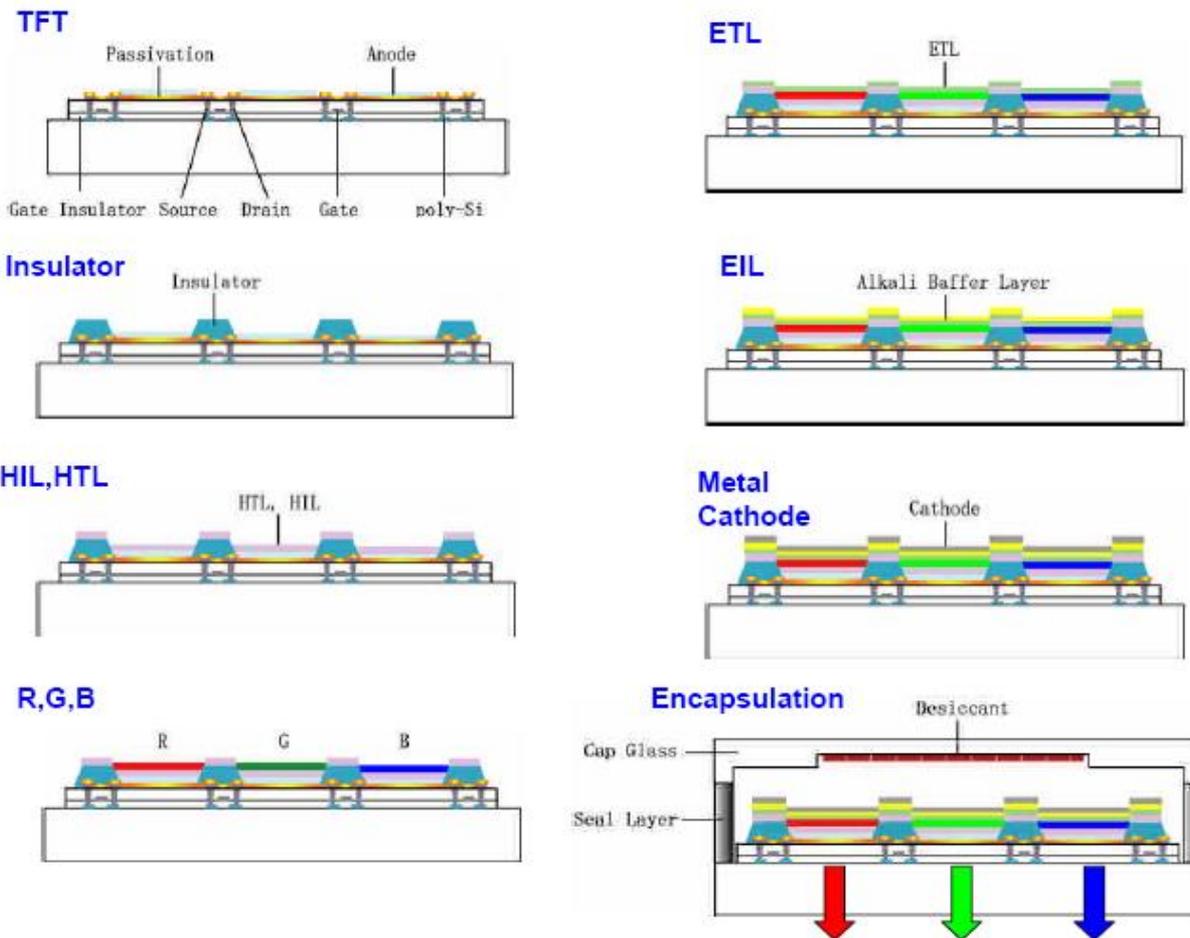
- 一、OLED材料简介
- 二、OLED器件电光特性
- 三、OLED面板制造工艺





三、OLED面板制造工艺

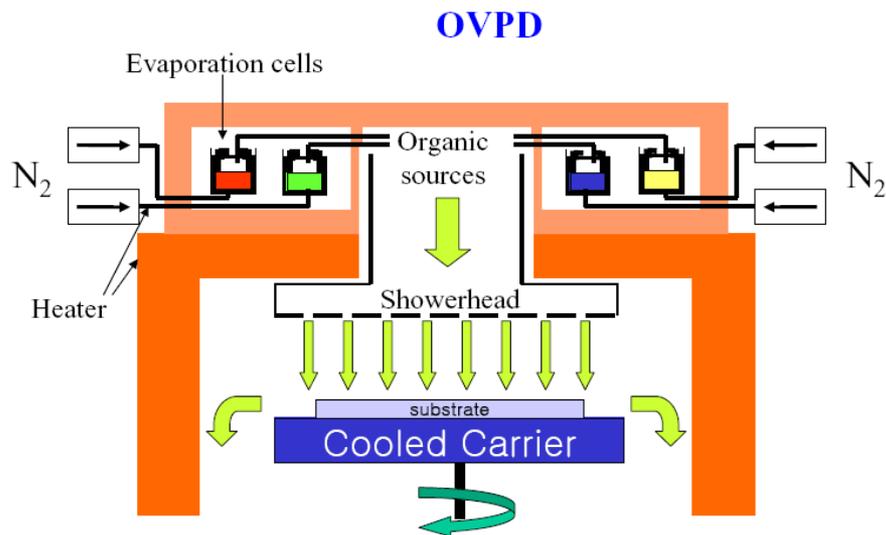
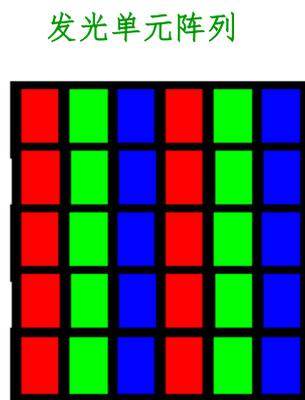
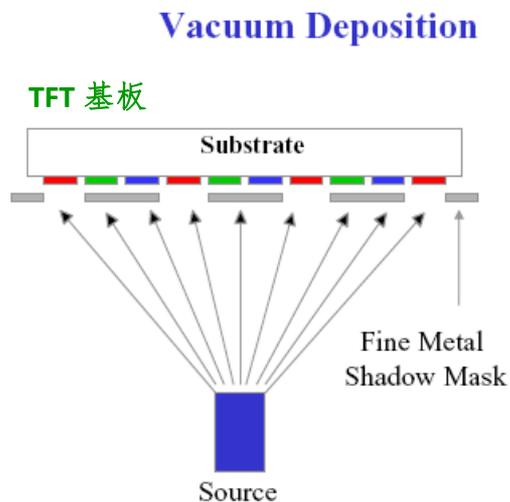
AM OLED面板工艺流程





三、OLED面板制造工艺

AM OLED面板发光单元制作



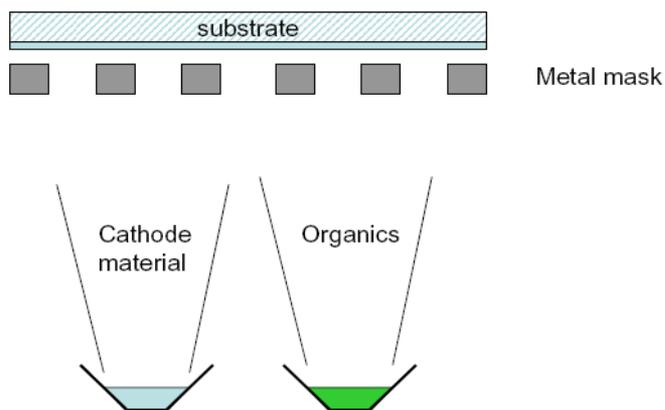
1. OLED器件需要在高真空腔室中蒸镀多层有机薄膜，薄膜的质量关系到器件质量和寿命。在高真空腔室中设有多个放置有机材料的蒸发舟，加热蒸发舟蒸镀有机材料，并利用石英晶体振荡器来控制膜厚。ITO玻璃基板放置在可加热的旋转样品托架上，其下面放置的金属掩膜板控制蒸镀图案。
2. 有机材料的蒸发温度一般在170°C~400°C之间、ITO样品基底温度在100°C~150°C、蒸发速度在1晶振点~10晶振点/秒（即约0.1nm~1nm/S）、蒸发腔的真空度在 $5 \times 10^{-4} \text{Pa} \sim 3 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 时蒸镀的效果较佳。
3. 有机材料的蒸镀目前还存在材料有效使用率低（ $< 10\%$ ）、掺杂物的浓度难以精确控制、蒸镀速率不稳定、真空腔容易污染等等不足之处，从而导致样片基板的镀膜均匀度达不到器件要求。



三、OLED面板制造工艺

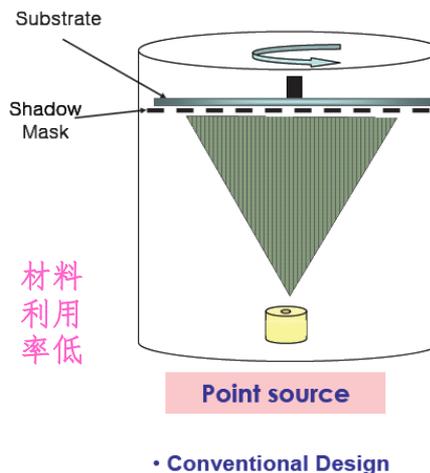
金属电极制备

Thermal evaporation

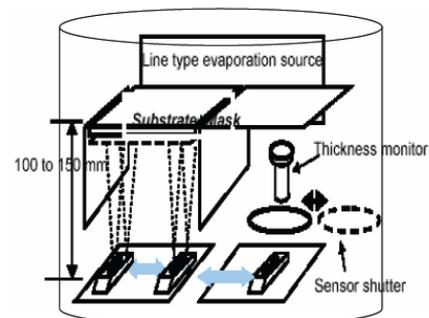


Small Molecule Thin Film Deposition

• Thermal evaporation



材料利用率低



Linear Source

材料利用率高

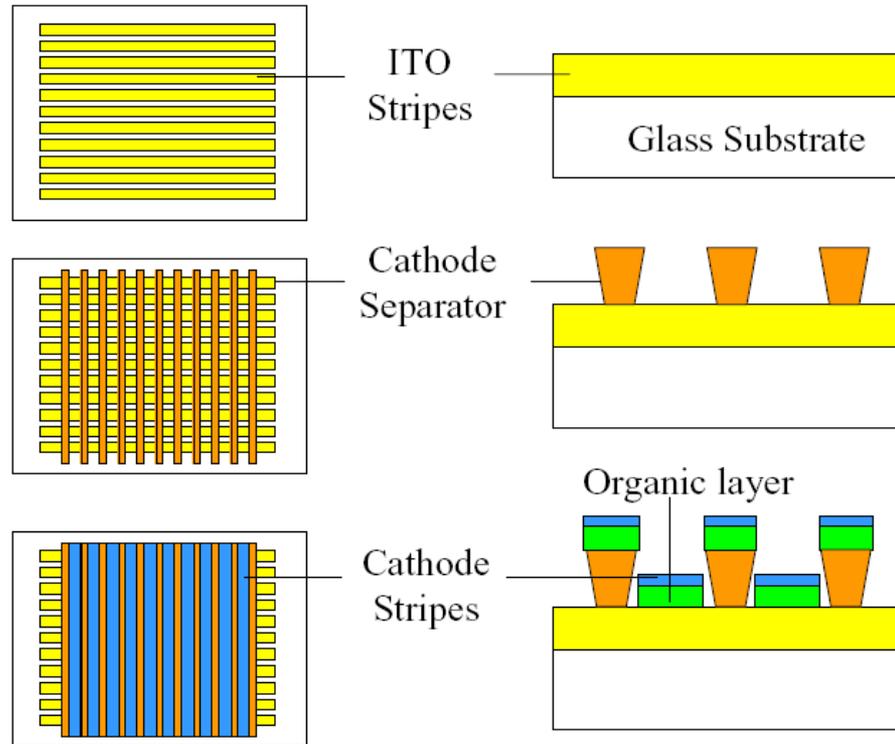
- High deposition rate (>1 nm/sec)
- Larger substrates capability
- Small increase of the mask temp.

1. OLED器件需要在高真空腔室中蒸镀多层有机薄膜，薄膜的质量关系到器件质量和寿命。在高真空腔室中设有多个放置有机材料的蒸发舟，加热蒸发舟蒸镀有机材料，并利用石英晶体振荡器来控制膜厚。ITO玻璃基板放置在可加热的旋转样品托架上，其下面放置的金属掩膜板控制蒸镀图案。
2. 金属电极仍要在真空腔中进行蒸镀。金属电极通常使用低功函数的活泼金属，因此在有机材料薄膜蒸镀完成后进行蒸镀。
3. 常用的金属电极有Mg/Ag、Mg:Ag/Ag、Li/Al、LiF/Al等。用于金属电极蒸镀的舟通常采用钼、钽和钨等材料制作，以便于用于不同的金属电极蒸镀（主要是防止舟金属与蒸镀金属起化学反应）。
4. 金属电极材料的蒸发一般用加热电流来表示，在我们的真空蒸镀设备上进行了蒸镀实验，实验结果表明，金属电极材料的蒸发加热电流一般在70A~100A之间（个别金属要超过100A）、ITO样品基底温度在80°C左右、蒸发速度在5晶振点~50晶振点/秒（即约0.5nm~5nm/S）、蒸发腔的真空气度在 $7 \times 10^{-4} \text{Pa} \sim 5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 时蒸镀的效果较佳。



三、OLED面板制造工艺

PM OLED面板工艺流程



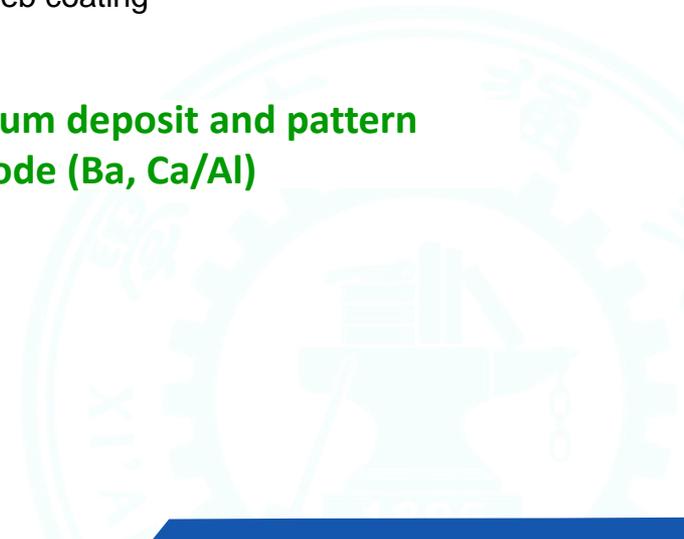
Deposit and pattern anode (ITO)

Pattern polymer layers

(First conducting emissive)

- Spin coating
- Ink Jet printing
- Screen printing
- Web coating

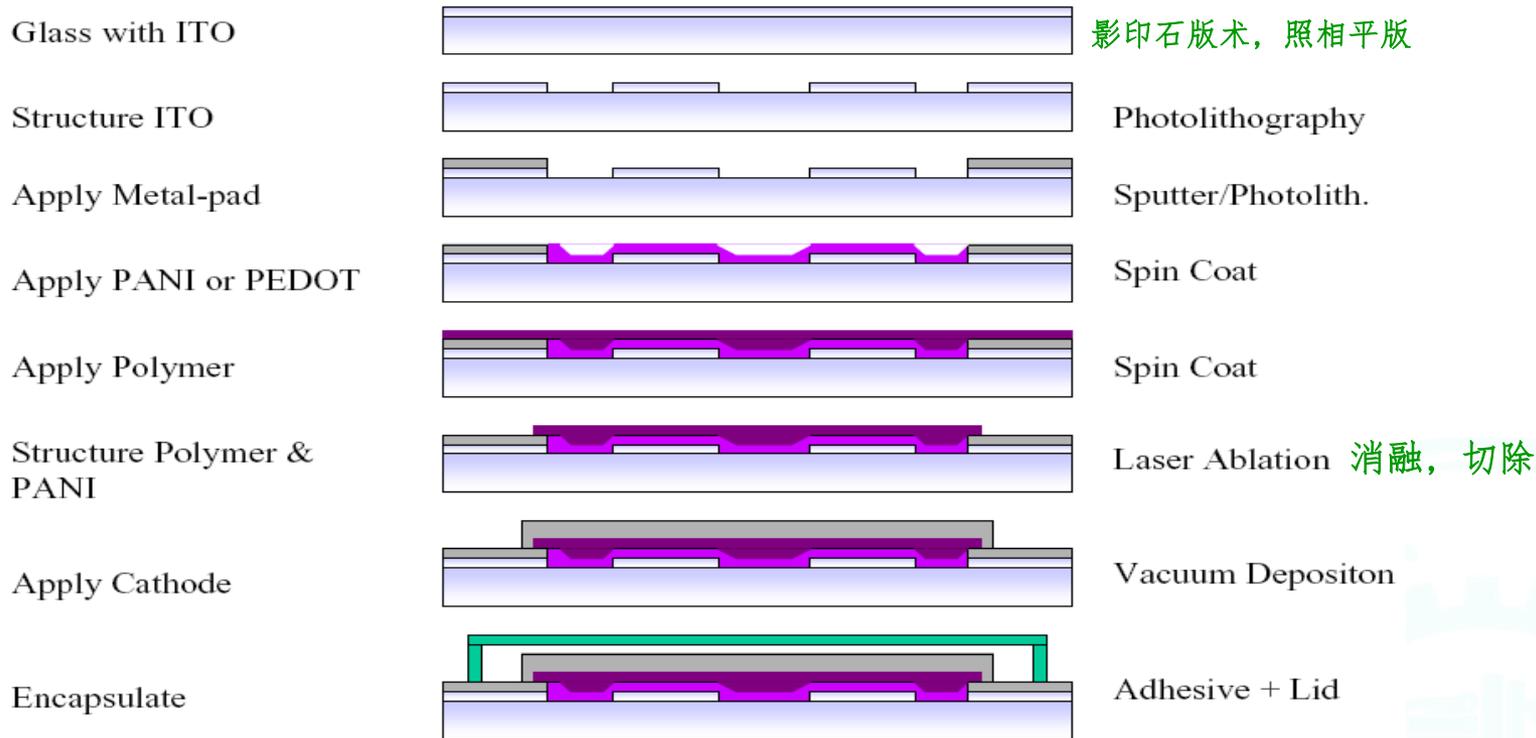
Vacuum deposit and pattern cathode (Ba, Ca/Al)





三、OLED面板制造工艺

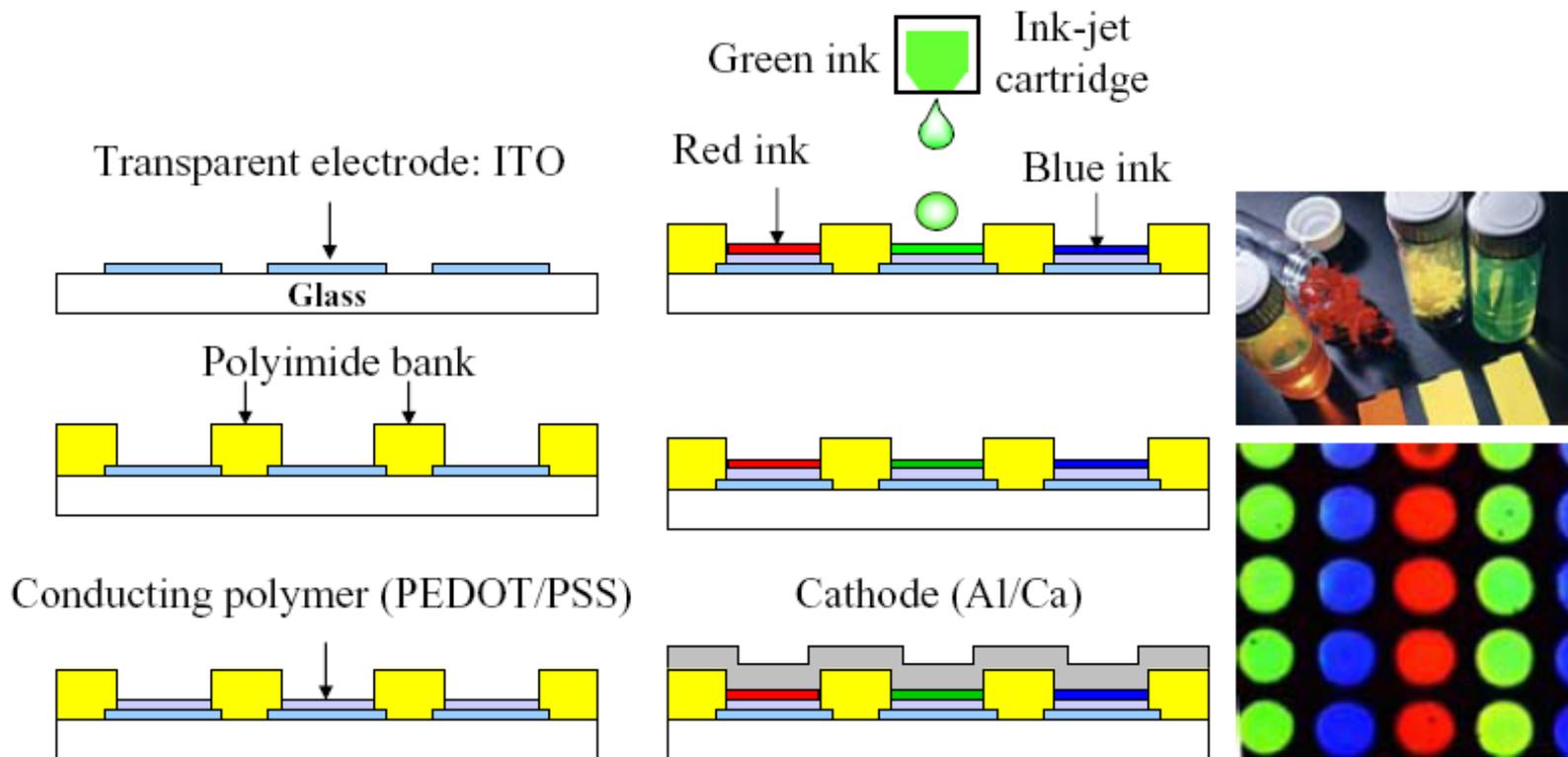
PM PLED面板甩膜工艺





三、OLED面板制造工艺

PM PLED面板喷墨工艺

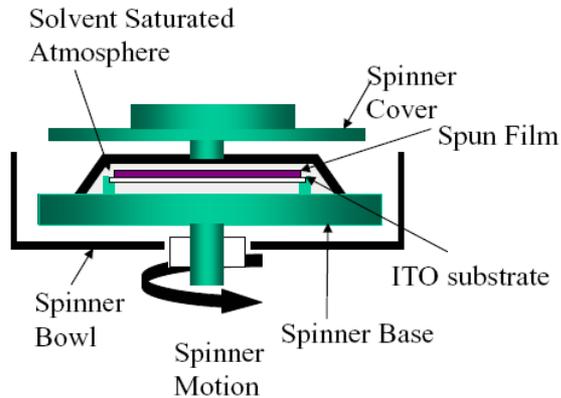




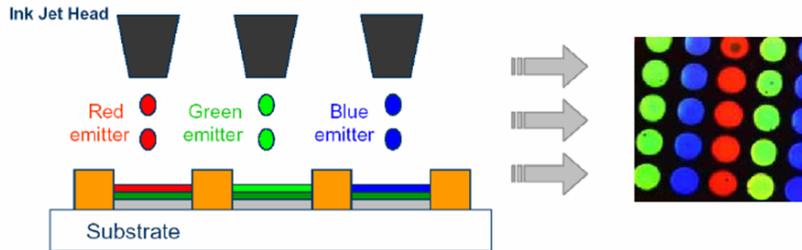
三、OLED面板制造工艺

Manufacture of PLEDs (ink-jet printing to pattern polymers)

Spin Coating

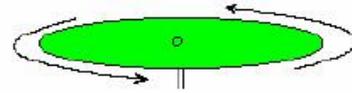


Ink-jet printing to pattern polymers

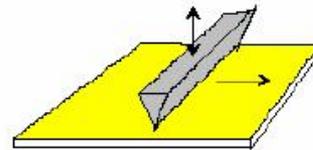


Ink Jet printing to define and pattern R, G, B emitting subpixels

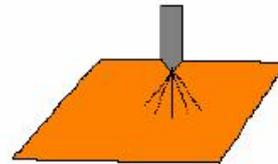
Polymer Thin Film Deposition



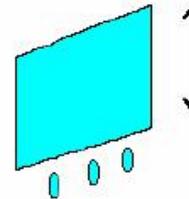
Spin Coating



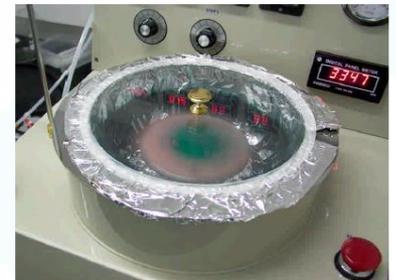
Doctor Blade



Ink Jet Printing



Dipping

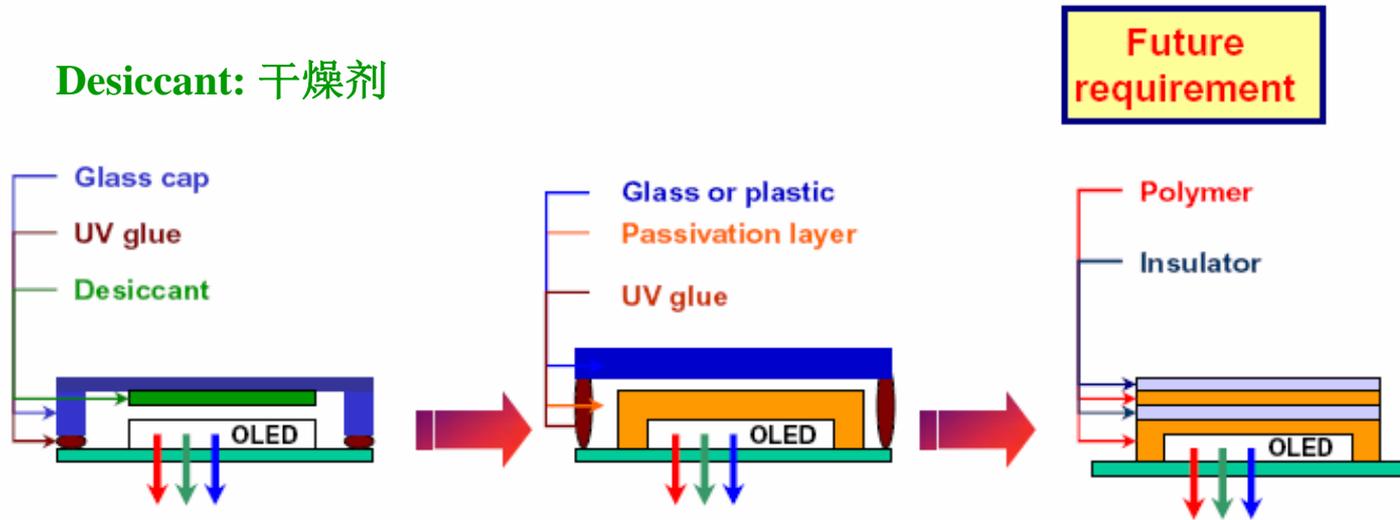




三、OLED面板制造工艺

OLED封装方式

Desiccant: 干燥剂

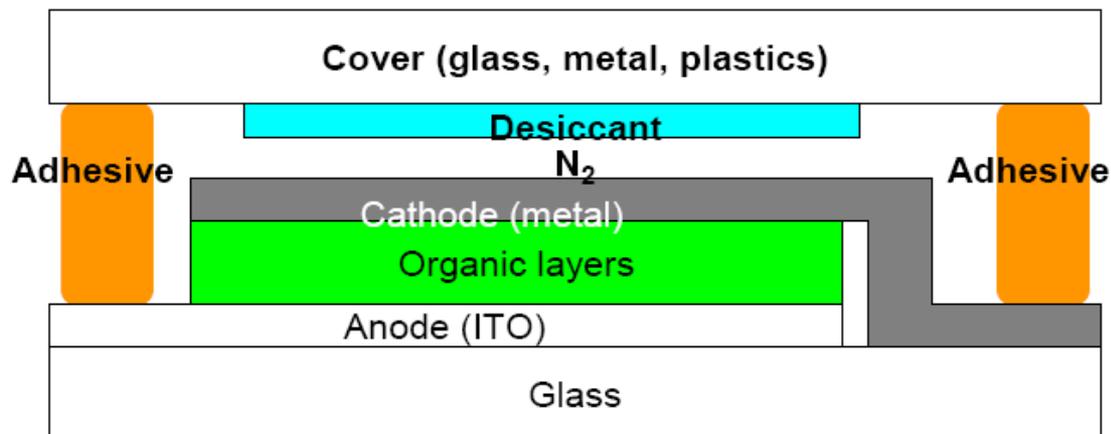


Glass Encapsulation	Passivation plus Encapsulation	Passivation
<p>•Feature : Stable and reliable process Thickness ~1.61mm</p>	<p>•Feature : Slim factor (< 1mm) Low cost potentially flexible</p>	<p>•Feature : Slim factor(< 0.6 mm) Low cost Simple manufacture Potentially flexible</p>



三、OLED面板制造工艺

Hermetic Package

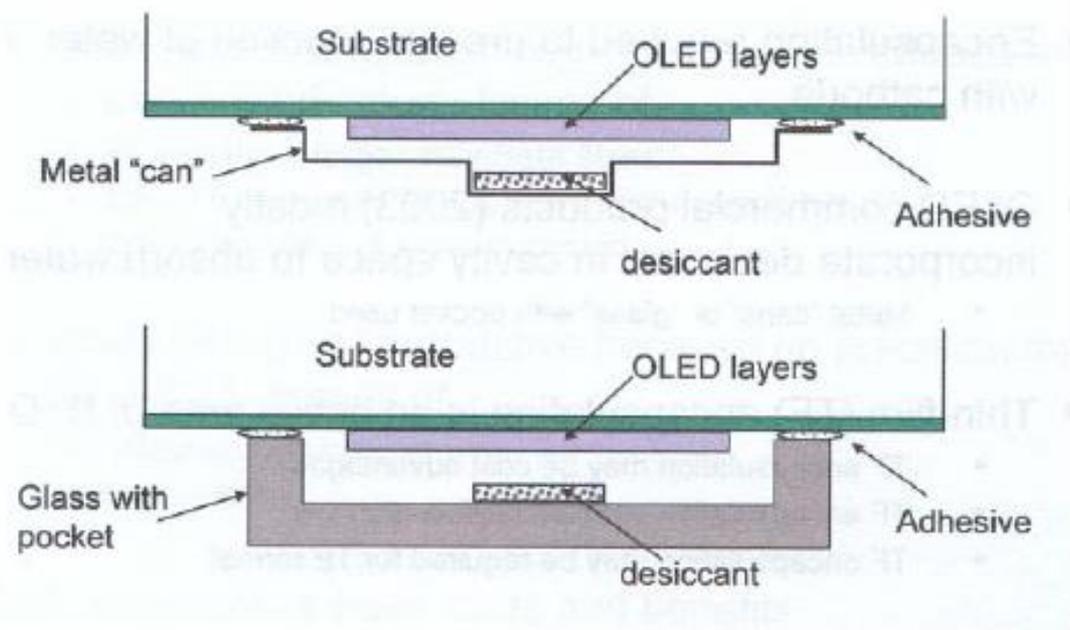


- **Cover**
 - Mechanical strength, chemical resistance
 - Thermal expansion coefficient, thermal diffusivity
 - Permeability for oxygen and moisture
- **Adhesive**
 - Bonding strength: Adhesive-glass, adhesive-cathode, adhesive-anode
 - Permeability for oxygen and moisture
 - UV-curable, thermally curable
- **Desiccant**
 - Chemical or physical absorption
 - Volume expansion after moisture absorption
 - By-product



三、OLED面板制造工艺

“Can” and “Glass” encapsulation



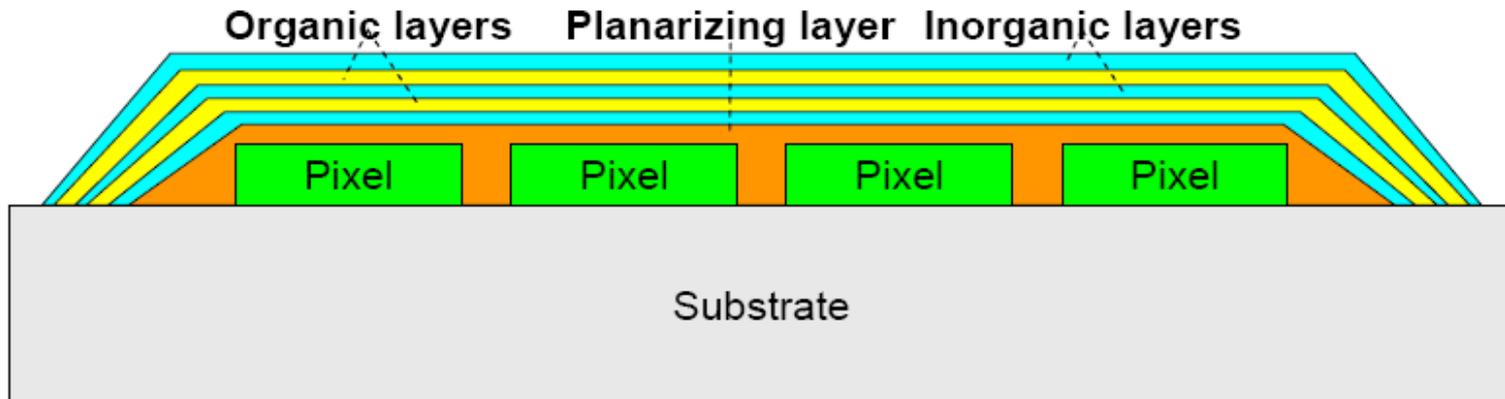
Both approaches use cavity-containing desiccant

Desiccant type : CaO, BaO powder etc.



三、OLED面板制造工艺

Passivation



- **Planarizing layer**
 - Provide a smooth surface for inorganic barrier layer.
- **Organic barrier layers**
 - Stop cracks and pinholes in the inorganic barrier layers.
 - Work as a buffer layer
- **Inorganic barrier layers**
 - A barrier function for moisture and oxygen penetration.

Repair is not possible after passivation deposition.

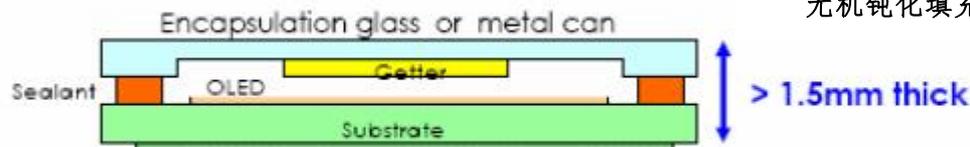


三、OLED面板制造工艺

OLED封装方式比较

Conventional Encapsulation

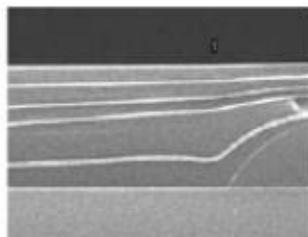
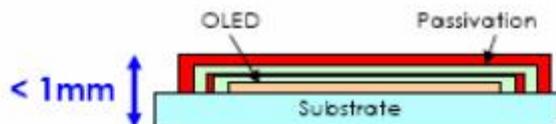
- Glass distortion, glass bending by press and high cost



1. **传统方法**: 压力下造成玻璃变形、弯曲, 成本高, 厚度为1.5mm以上。玻璃或金属封装。
2. **新方法**: 无机-有机多层隔离层结构: 1mm以下厚度, barix 隔离层。Hydrid encap by hot roll lamination: 热压叠片形成氢化物胶囊密封。无机钝化填充密封剂。

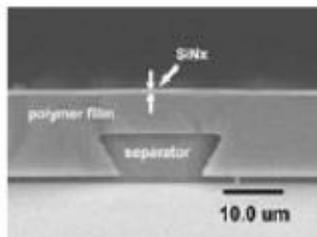
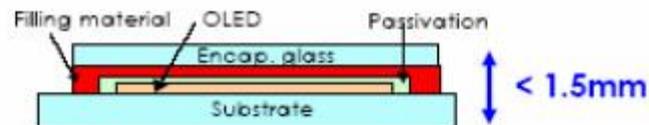
New Approach

- Inorganic-organic multilayer

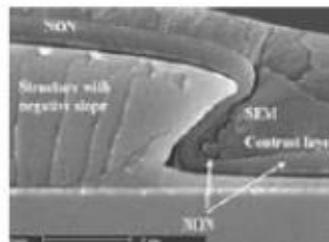


▪ Barix organic-inorganic multilayer (Ref. Vitex)

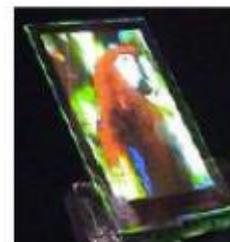
- Inorganic passivation – filling sealant



▪ Hydride encap by hot roll lamination (Ref. Modistech)



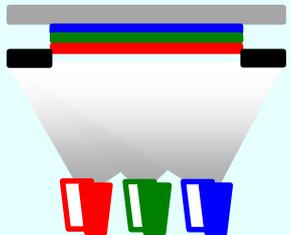
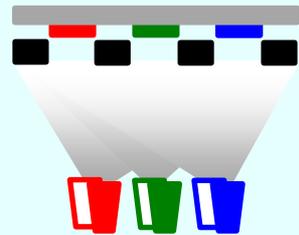
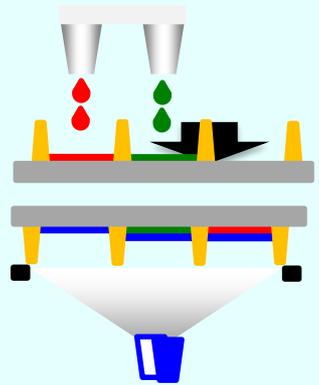
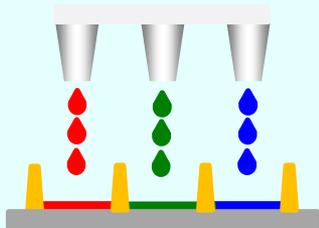
▪ Inorganic multilayer stack – NONON (Ref. Philips)





三、OLED面板制造工艺

Comparison of OLED fabrication process

	Vacuum evaporation		Hybrid	Printing
	White stack + CF	RGB side-by-side	RG printing + B common evap	RGB printing
Picture				
Features	-Needs many vacuum chambers	-Needs many vacuum chambers -Needs fine metal mask	-Needs vacuum chamber	-No vacuum necessary -No mask necessary -Simple process & stack -Large size & TE OK
Issues	-Complicated layer stacks -High power consumption -Difficult for Top-emission	-Limited panel size	-Complicated process -Difficult for RGB independent μ -cavity	-Material LT -Limited resolution



三、OLED面板制造工艺

OLED 与PLED工艺比较

	加工方式	專利授權	材料廠商	優點	缺點	適用領域	顯示器廠商
小分子	採用熱蒸鍍方式	Kodak 對於專利授權較不積極	Eastman Kodak、出光興業、東洋 INK 製造、三菱化學、三井化學、UDC 等	容易彩色化、製程控制較容易且穩定、材料的合成與純化較為容易	設備成本較高、對於水分的耐受性不佳	高單價、高附加價值的產品	Pioneer、Sharp、Samsung、NEC、東芝、日本精機、三洋電機、eMagin 等
高分子	採用旋轉塗佈方式	CDT 對技術轉與專利授權較為積極	CDT、Covion、Dow Chemical、住友化學等	設備成本較低、元件構造較簡單、耐熱性較佳	蒸鍍率低、容易造成材料浪費、熱穩定性與機械性質較差、驅動電壓較高、彩色化較困難、研發腳步較慢	量大、低單價的產品	Seiko Epson、Royal Philips、Delta-opto Electronics、UNIAX、HP、Du Pont



本节课结束
下一节课内容：
OLED驱动技术

