

十周年专栏

高效叠层有机发光二极管及其制备技术

廖良生^{1,2}, 王 强¹, 李述汤^{1,2}

(1. 苏州大学 功能纳米与软物质研究院, 江苏 苏州 215123)

(2. 江苏省产业技术研究院有机光电技术研究所, 江苏 苏州 215211)

摘 要: 有机发光二极管(OLED)是通过有机材料获得电致发光的一种半导体二极管, 它可广泛用于新一代信息显示和健康照明。由于 OLED 是一种电流驱动器件, 器件的发光亮度与工作寿命具有相反的变化趋势, 因此, OLED 的发光亮度和工作寿命一直是其走向市场的主要障碍。为了缓解 OLED 发光亮度与工作寿命的内在矛盾, 人们提出了叠层 OLED 的器件结构。叠层 OLED 是通过特殊的内部连接层, 把多个有机发光(EL)单元在器件内部进行电学串联而形成的一种新型 OLED, 它可以同时具备高效率 and 长寿命的特点。为此, 主要基于作者团队的前期工作, 重点讨论了叠层 OLED 的设计原理及其选择内部连接层材料的几个原则; 提出了器件性能的优化方法; 并介绍了团队在国家“863”计划和国家重点研发计划支持下所进行的 OLED 生产示范线的设计与制造。最后, 对我国 OLED 技术的产业化发展提出了简要的看法。

关键词: 叠层有机发光二极管; 内部连接层; 大面积显示和照明; 器件制备技术

中图分类号: TN383.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)10-0745-11

High-Efficiency Tandem Organic Light-Emitting Diodes and Their Fabrication Techniques

LIAO Liangsheng^{1,2}, WANG Qiang¹, LEE Shuit-Tong^{1,2}

(1. Institute of Functional Nano & Soft Materials, Soochow University, Suzhou 215123, China)

(2. Institute of Organic Optoelectronics, Jiangsu Industrial Technology Research Institute, Suzhou 215211, China)

Abstract: Organic light-emitting diode (OLED) is a brand new display and lighting technology, utilizing the electroluminescence (EL) of organic molecules. One of the key issues impeding the commercialization of OLED is its light-emitting efficiency and operational lifetime. A tandem OLED consists of multiple electroluminescence (EL) units, connected by unique intermediate connectors. The current efficiency and lifetime of a tandem OLED with N EL units can be more than N times those of the individual OLED unit. Hence, tandem OLEDs provide a promising approach to fabricate highly efficient and long lifetime displays and solid-state lightings. The charge generation ability and charge injection of the intermediate connector in a tandem OLED determine the performance of the device. Meanwhile, the transparency and the optical path also have an impact on the light output. Therefore, both the electrical and the optical properties of the intermediate connectors should be considered during the design of tandem OLEDs. To capitalize on the advantages of tandem OLEDs, the manufacturing equipment should also be specially designed and developed. Here, we systematically introduce the advantages, design principles, and optimization of tandem OLEDs. Combined with the research and development of manufacturing equipment, we further elaborate the importance and urgency of establishing the OLED product chain in China.

Key words: tandem organic light-emitting diode; intermediate connector; large-area display and lighting; device fabrication techniques

1 前 言

随着社会的进步与发展, 人类对信息、能源、健康的需求日益增加, 使得我们进入了一个信息剧增、能源紧缺、同时也更为重视健康的时代。在这样的社会大背景下, 人们对具备高效节能、环保健康的各种高新技术给予了越来越多的关注。这其中包括了对有机电致发光

收稿日期: 2018-08-28

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFB0400700); 国家自然科学基金项目(51773141)

第一作者: 廖良生, 男, 1956 年生, 教授, 博士生导师

通讯作者: 李述汤, 男, 1947 年生, 中国科学院院士, 博士生导师, Email: apannale@suda.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.10.01

显示与照明技术的关注和研究。

众所周知, 21 世纪以来, 不断膨胀的信息流量, 加上通过视觉能更为直接获取信息的人体生理特点, 使得信息显示技术的地位日趋重要。目前, 人们已不再通过体积庞大的阴极射线管来获取图像和文字信息, 而是渴望使用比液晶显示(LCD)屏更为明亮、轻巧、节能的平板显示屏。由于有机发光二极管(organic light-emitting diode, OLED^[1])显示相对于常用的 LCD 而言, 不仅具备自发光性能和无需背光源的优势, 还具备色彩对比度高、视角广、响应快、厚度薄、使用温度范围广、可采用柔性基板、器件结构和制程较为简单等特点, 因此 OLED 显示技术已经被公认为是继 LCD 技术之后的第三代新型信息显示技术。这一新型平板显示技术不仅为人们获取信息带来更多方便, 而且它将促进人类进入移动办公和无纸办公时代、保持社会的可持续性发展。

21 世纪以来, 节能降耗、保护环境已成为全球性的重要课题之一。我国是一个电能消耗大国。据有关统计数据, 我国 2017 年的全社会用电总量为 63077 亿千瓦时^[2]。如果按 12% 的比例来估算全社会照明用电量, 其中 7579 亿千瓦时则是用于照明, 由此要花费 4547 亿元电费(如按 0.60 元/千瓦时计)。然而, 我国目前普通照明光源的发光效率并不高。无机发光二极管(LED)半导体照明器件和 OLED 半导体照明器件成了近年来研究和开发的新型高效光源。OLED 照明器件具有结构简易、质地轻巧、发光面大、功耗低、成本低等特性, 与 LED 照明光源可形成互补优势, 从而有望构建完善的现代固态照明体系。因此, 研究和开发 OLED 技术在照明领域的应用, 对提高光源效率、减缓电力供应压力、减少由于发电而产生的二氧化碳排放量有着重要意义。此外, 采用 OLED 光源, 可以有效降低蓝光对视力的危害和降低夜间光源对人体褪黑激素分泌的抑制, 从而提高人们的用眼和居家健康^[3]。

由此可知, OLED 技术是优势明显的新一代显示和照明技术。由于 OLED 材料和装备具有数千亿美元的全球市场份额, 再加上该项技术同时具有重要的民用价值和军事价值, 因此, 中美日韩等国纷纷立足国家战略层面进行系统部署, 各自力求抢占技术和产业的制高点。我国已将“开发有机发光显示等显示技术”列为国家 2006 年~2020 年中长期科技发展规划的优先主题、将“OLED 照明产品实现一定规模应用”作为国家半导体照明产业“十三五”发展规划的重要内容之一^[4]。关于 OLED 产业的国内外发展现状, 李述汤院士在文献[4](《学部通讯》, 2018, 1: 34-39.)中进行了全面介绍。

具有 p-n 型异质结结构、具备实用价值的低电压、

高效率 OLED 是由当时美国柯达公司的 Tang C W 和 VanSlyke S 发明的^[1]。与 LCD 不同, OLED 是一种电流控制器件, 它的发光亮度是随着工作电流的增大而增加的。然而, 器件工作电流的增大, 将使器件的工作寿命加速缩短。所以, 高亮度与长寿命是传统 OLED 自身的一对根本性矛盾。在低亮度情况下(例如, 小于 200 cd/m²), 根据目前的 OLED 技术现状, 这对矛盾并不显得突出。但是在高亮度情况下(例如, 大于 1000 cd/m²), 这对矛盾就会十分突出, 使得工作寿命达不到实际应用的要求, 从而将大大限制 OLED 的应用范围。此外, 目前用于 OLED 显示屏的多晶硅或非晶硅薄膜晶体管基板电路, 在大电流工作条件下, 易引起硅材料结构的变化, 使阈值电压不断漂移上升(尤其是非晶硅薄膜晶体管基板电路), 从而导致显示屏工作性能持续退化。特别是对于大面积 OLED 显示屏而言, 由于所需的工作电流大, 使得这种基板电路的性能退化更为严重。对于高亮度的 OLED 照明光源而言, 在大电流工作条件下, 光源的亮度将急剧衰减, 从而导致工作寿命难以满足实际需求。因此, 如何降低在高亮度工作条件下的工作电流, 延长 OLED 的工作寿命和缓解薄膜晶体管基板电路的性能退化, 是我们面临的一项极为重要的研究任务。

为此, 本文将主要根据作者团队的工作, 讨论一种具有叠层结构的 OLED 器件, 亦即叠层(tandem) OLED。该新颖器件可以从器件结构上极大地缓解常规 OLED 中存在的高亮度与长寿命的矛盾。叠层 OLED 已在高亮度的信息显示和照明中得到了重要的应用。例如, 韩国 LG 公司根据美国柯达公司的核心专利所生产的 OLED 电视和 OLED 照明面板、美国 OLED Works 的 OLED 光源、日本 Panasonic 的 OLED 光源, 和我国固安翌光科技、南京第壹有机光电、苏州方昇光电的 OLED 光源产品或样品, 都采用了叠层 OLED 技术。为了较为系统地介绍作者团队在叠层 OLED 研究和开发方面的工作, 本文将首先讨论叠层 OLED 器件结构和特点, 接着讨论叠层 OLED 的设计原理和结构优化, 最后拟从应用的角度, 讨论如何自主设计和制造叠层 OLED 的制造装备, 以便在国内推进 OLED 产业链的发展。

2 叠层有机发光二极管结构和特点

常规的底发射 OLED 结构如图 1a 所示, 它包括透明基板(如玻璃)、透明阳极(如铟锡氧化物电极, ITO)、空穴传输层(hole-transporting layer, HTL)、发光层(light-emitting layer, LEL)、电子传输层(electron-transporting layer, ETL)和阴极。当阳极接上相对于阴极而言的正电压时, 空穴便从阳极通过 HTL 的最高占有分子轨道(HO-

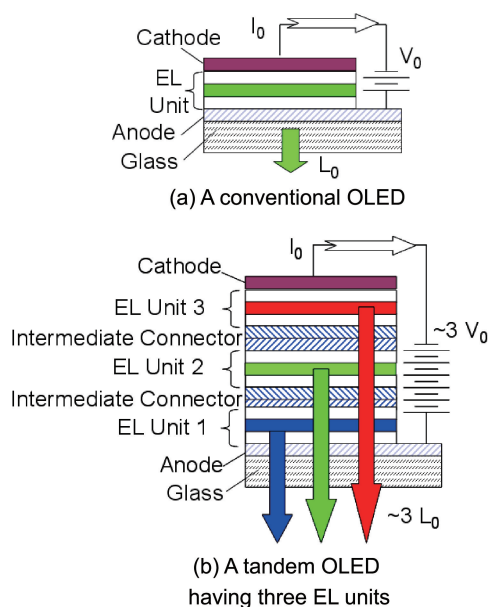
图 1 常规 OLED(a) 和叠层 OLED(b) 的器件结构示意图^[5]

Fig. 1 Schematics of conventional OLED (a) and tandem OLED (b).

Reproduced with permission^[5], Copyright 2016, Wiley-VCH

MO)能级(类似于半导体中的价带)注入和传输到 LEL 的 HOMO 能级,电子则从阴极通过 ETL 的最低未占有分子轨道(LUMO)能级(类似于半导体中的导带)注入和传输到 LEL 的 LUMO 能级。由此,空穴与电子在 LEL 形成激子(exciton),最终产生非辐射复合或辐射复合。激子如产生辐射复合,便形成光子,并通过底部透明电极和透明基板而形成光发射。结构更为复杂的常规底发射 OLED,往往在透明阳极与 HTL 之间增加了一层空穴注入层(hole-injecting layer, HIL)、在 ETL 与阴极之间增加了一层电子注入层(electron-injecting layer, EIL)。为了叙述方便,称阳极和阴极之间的多个有机层为电致发光(EL)单元。

如前所述, OLED 是一种电流控制器件,它的发光亮度随工作电流的增大而增加,其工作寿命则随发光亮度(工作电流)的增大而缩短。因此,为了缓解这对高亮度与长寿命的内在矛盾,必须设法使 OLED 在低工作电流下取得较高的发光亮度。从材料创新的角度看,我们可以设计更为高效的发光材料;从器件改进的角度看,我们可以进一步提高光取出效率。在此基础上,如果我们还可以提出另一种更为新颖的器件结构,则有望在 OLED 中同时实现高亮度和长寿命。其实,根据普通的电子线路原理可知,如果可以制备一个内部串联多个 EL 单元的器件,则在低电流条件下,通过多个 EL 单元叠加有望实现超高亮度发光。

为此,原在美国柯达公司的作者研究组和日本 Yamagata 大学的 Kido J 研究组各自发明了一种称作“叠层

(tandem) OLED”^[6-9]或称“多光子(multiphoton)EL 器件”^[10-12]的新型器件结构。这种叠层发光器件是采用透明的内部连接层^[8, 13, 14](intermediate connector)(或称电荷产生层, charge generation layer)将两个或多个有机 EL 单元在器件内部堆叠串联而形成的一种新型器件(如图 1b 和图 2 所示)。当器件工作时,每一个注入的电子有可能在每一个发光单元中产生一个光子。因此一般说来,与常规 OLED 相比,具有 N 个 EL 单元的叠层 OLED 可以获得 N 倍于常规 OLED 的电流发光效率(N 为整数,且大于 1),从而在不改变工作电流大小的情况下,可获得 N 倍于常规器件的发光亮度;或者在保持与常规器件相同的高亮度条件下,其工作电流可以减小到常规器件的 $1/N$ 左右,从而至少获得 N 倍于常规器件的工作寿命(工作寿命通常定义为器件在持续工作状态下初始亮度衰减到起始亮度的 50% 时所用的时间,单位为 h,符号为 t_{50})。由此可见,使用叠层 OLED 的器件结构,能够同时达到高亮度和长寿命的目的,这无疑为 OLED 性能的进一步改善带来新的希望。同时,在低电流工作条件下,可进一步缓解薄膜晶体管基板电路的性能退化。

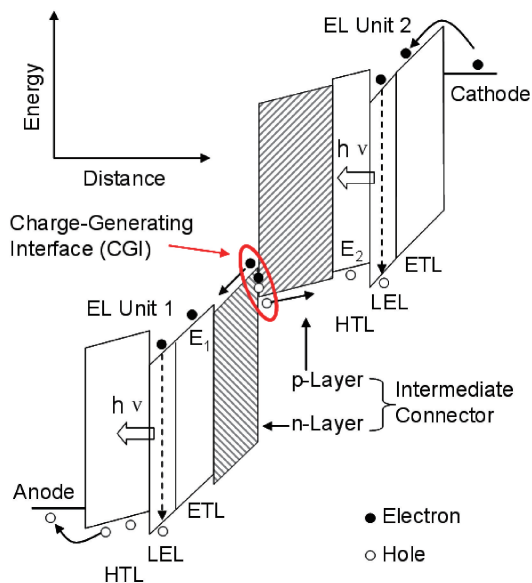
图 2 含有两个 EL 单元的叠层 OLED 的能级示意图。 E_1 是 EL 单元 1 的 ETL 的 LUMO 能级, E_2 是 EL 单元 2 的 HTL 的 HOMO 能级。此能级图是在所有材料的真空能级都已对齐 (Schottky-Mott 模型) 的情况下绘制的, 但能级位置没有按比例绘制^[5]

Fig. 2 Illustrated energy diagram of a two-EL-unit tandem OLED under a forward bias. E_1 is the LUMO level of the ETL in EL unit 1 and E_2 is the HOMO level of the HTL in EL unit 2. The energy diagrams are based on the assumption that all vacuum levels are aligned (Schottky-Mott model) and the energy position is not on scale. Reproduced with permission^[5], Copyright 2016, Wiley-VCH

图 3 显示的是常规 OLED (1-EL)、具有两个 EL (2-ELs) 和三个 EL (3-ELs) 单元的叠层 OLED 的器件性能对比。这 3 个器件中的每个 EL 单元都有相同的结构: HTL/LEL/ETL。每个 EL 单元的 LEL 由 “Alq: 0.5% C545T (体积分数)” 组成, 其中 Alq 为 8-羟基奎宁铝的缩写, 是发光层中的主体材料; 客体材料 C545T 是一种绿色荧光香豆素。由图可知, 相对于常规 OLED, 叠层 OLED 的确可以提高发光亮度, 同时可以提高器件的电流效率 (cd/A)、功率效率 (lm/W) 和工作寿命。此外, 由于阳极和阴极被多个 EL 单元隔开, 使得叠层器件可以极大地减少由于电极“毛刺”而导致的微区电流短路现象, 从而可显著提高大面积发光面板的成品率。

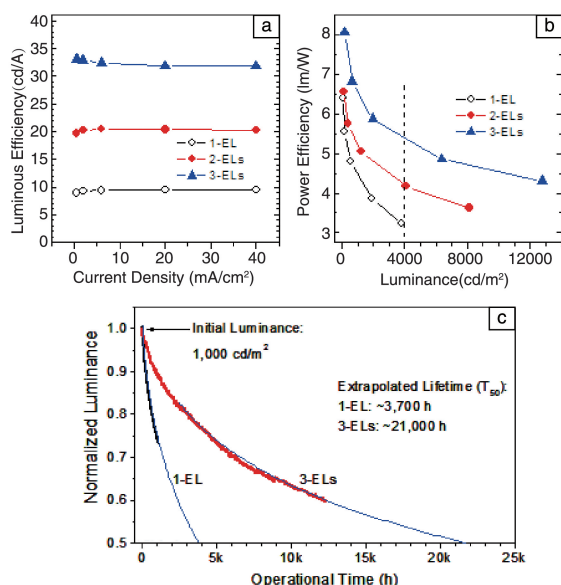


图 3 叠层 OLED 器件的性能曲线: (a) 电流效率, (b) 功率效率, (c) 器件工作寿命^[5]

Fig. 3 Current efficiency (a), power efficiency (b), and operational life-time (c) of tandem OLED. Reproduced with permission^[5], Copyright 2016, Wiley-VCH

叠层 OLED 器件主要有以下 7 方面突出的特点: 第一, 从图 3a 可以看到, 随着叠层 OLED 中 EL 单元的增多, 发光效率基本呈线性增加的趋势; 第二, 在图 3b 中可以看到, 在亮度一定的条件下, 例如在 4000 cd/m² 的条件下, 叠层 OLED 的功率效率明显高于常规 OLED 器件的功率效率, 并且随着 EL 单元的增多而增加; 第三, 如图 3c 所示, 在同样的亮度下开始点亮, 叠层 OLED 的工作寿命对比于常规 OLED 有极大的延长; 第四, 如图 2 所示, 内部连接层总是成对地产生载流子, 所以, 可以平衡每个发光单元的电荷分布, 这使得每个单元的效率都可以比传统器件的效率; 第五, 在叠层器件中, 除了临近金属电极的发光单元外, 其它的

发光单元皆远离金属电极, 这样可以降低金属电极的表面等离子激元模式的光淬灭效应, 从而提高光取出效率; 第六, 如前所述, 叠层器件两电极中间的有机层更厚, 减少了短路的可能性, 有助于实际生产应用中大面积面板的生产制造; 第七, 使用叠层结构将不同 EL 单元通过连接层连接, 可以更加灵活地设计不同光色的器件结构。

在叠层 OLED 器件中, 为了使性能最大化, 内部连接层的作用至关重要。内部连接层中的界面, 在电场的作用下, 可以产生内部电荷, 类似于电极, 源源不断向发光单元注入电子和空穴。此外, 内部连接层的透过率和厚度也会影响器件的整体光提取效率。因此, 系统了解叠层器件中内部连接层的工作原理, 以及掌握如何设计理想、高效的内部连接层, 对于进一步提高叠层 OLED 的性能很有必要。因此, 本综述将着重介绍叠层 OLED 的内部连接层的设计原理、种类和界面效应。

3 高效叠层 OLED 的基本要求和结构优化

3.1 内部连接层的设计原理

通常来说, 叠层 OLED 由 3 部分组成: 电极、EL 单元和内部连接层。研究人员对于常规 OLED 结构的广泛研究, 极大地提高了常规 OLED 电极和发光单元的性能, 总结出很多种提高常规 OLED 性能的方法。这些成果都可以直接应用于叠层 OLED 结构中电极和 EL 单元的设计。因此, 对于高性能叠层 OLED 的研究, 内部连接层的设计自然成为了关键的研究内容。

叠层器件的能级结构图和电致发光光谱如图 4 所示。器件 A 和器件 B 分别为传统的绿光和红光 OLED; 器件 C 和器件 D 是叠层 OLED, 其发光单元和器件 A 和 B 相同。不同的是, 器件 C 只是简单的 EL 单元的叠加, 没有内部连接层连接; 器件 D 在两 EL 单元之间有一个连接单元。从能级结构图可以看出, 器件 C 的内部, 无载流子产生, 电子不会注入到绿光 EL 单元的 LUMO 能级。这种情况下, 空穴从阳极注入, 然后传输到红光发光单元的 HOMO 能级, 和阴极注入的电子复合。如图 4 的曲线 C 所示, 发射出红光, 但没有绿光发射 (器件 C 比器件 B 的亮度更强的原因是, 在器件 C 中, 传输过快的空穴传输速度得到减缓, 和传输速度较低电子达到更好的电荷注入平衡; 但是, 这也会引起驱动电压的急剧升高)。只有在具有内部连接层的器件 D 中, 才会在器件的内部产生载流子, 从而分别注入到红光和绿光单元。很显然地, 这说明了内部连接层对于叠层 OLED 的重要性 (此外, 用连接层连接不同光色的 EL 单元也是检测内部连接层工作性能的重要手段)。

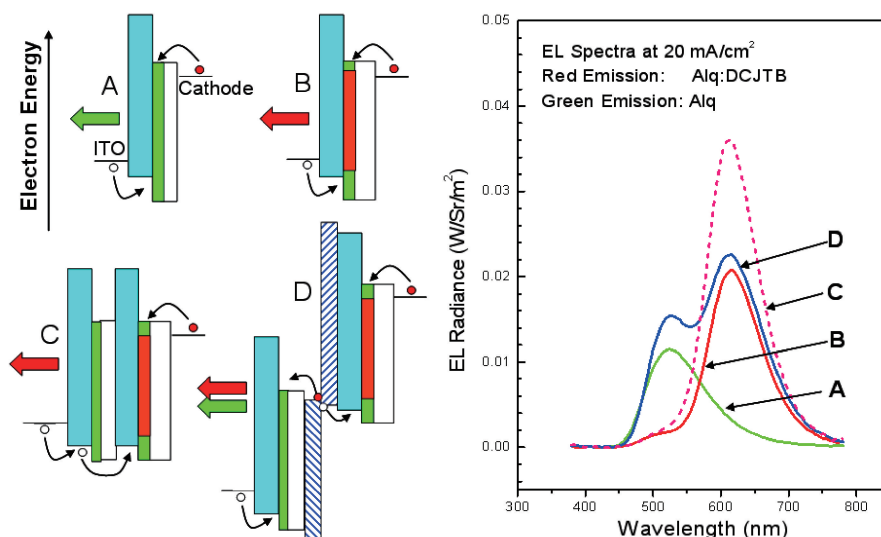


图 4 叠层 OLED 和常规 OLED 能级结构^[5] 和 EL 光谱^[8] 之间的区别(假设所有材料的真空能级对齐, Schottky-Mott 模型)

Fig. 4 Schematic energy diagrams and EL spectra showing the differences between the conventional OLED and tandem OLED. With Schottky-Mott model and the energy position is not on scale. The device structure was reproduced with permission^[5], Copyright 2016, Wiley-VCH. The EL spectra were reproduced with permission^[8], Copyright 2004, AIP

叠层 OLED 器件中内部连接层的设计原则如下:

原则一: 从电子学角度, 内部连接层的界面应该能有效地产生电荷, 并可使载流子顺利注入到相邻的 EL 单元;

原则二: 从光学角度, 其透过率应尽可能大, 厚度应该适合最大程度上的光提取;

原则三: 从材料设计角度, 应该选择性能稳定、成本低廉、环境友好、利于生产的材料;

原则四: 从成膜角度, 内部连接层的制作应该与器件的制作方法兼容。

若能遵循上述原则一和原则二, 人们则有望制备高性能叠层 OLED 器件; 而原则三和原则四则对器件的规模生产和应用具有很重要的指导意义。

另外, 更为关键的是, 原则一中提到, 内部连接层必须能够产生和注入空穴和电子。因此, 在设计内部连接层时具体应该注意的要素包括:

(1) EL 单元 1 中 ETL 的 LUMO 能级(E_1)和 EL 单元 2 中 HTL 的 HOMO 能级(E_2)的能量差(ΔE)应尽可能地小。如图 2 所示, 希望在正向偏压时, 能级差应为

$$\Delta E = |E_1 - E_2| \sim 0 \quad (1)$$

如果内部连接层界面发生能级弯曲, 这在正向偏压下较为容易实现。

(2) 内部连接层自身的压降应尽可能小。

(3) 对于原则二来说, 每个内部连接层的可见光透过率应大于 80%。

3.2 内部连接层的电荷产生机制

叠层 OLED 的内部连接层主要可分为以下几类:

第一, “n 型/p 型”掺杂层结构。例如, 根据作者等之前的研究发现^[15], 内部连接层 Alq : Mg/m-MTDATA 和 Alq/m-MTDATA : F₄-TCNQ, 其 ΔE 值分别为 2.9 和 2.7 eV, 但是结构为 Alq : Mg/m-MTDATA : F₄-TCNQ 的内部连接层 ΔE 值为 1.2 eV, 并且在正向偏压下 ΔE 值接近 0 eV。研究表明, 具有“n 型/p 型”掺杂层结构的内部连接层能够更好地产生载流子。

第二, “n 型/p 型”非掺杂结构。非掺杂结构的连接层有助于降低生产复杂性和成本, 如 F₁₆CuPc/CuPc^[16] 在没有外加偏压下 ΔE 值仅为 0.75 eV, 但是问题在于连接层和邻近的 ETL 和 HTL 之间存在着较大的注入势垒, 所以基于这种内部连接层的叠层 OLED 效率不高。

第三, “n 型掺杂/n 型”结构, 比如以下两个例子:

(1) Bphen : Mg/MoO₃ 界面^[17]。Bphen 掺杂金属镁和 n 型非掺杂 MoO₃ 构成内部连接层, 但是, Bphen : Mg 和 MoO₃ 或者它们的界面都不是电荷产生层, 实际上, 电荷直接产生在 MoO₃ 与 HTL 层 NPB 的界面。此类型的连接层也可看成是 Bphen : Mg/MoO₃/NPB 结构。Tang 等研究表明^[18], 使用“n 型掺杂有机层/过渡金属氧化物(TMO)”的双层结构, 电荷产生机制主要有两步: 首先, TMO 缺陷态的电子受到热激发辅助的作用, 自发地从缺陷态漂移到 TMO 的导带; 然后, 电子和空穴在电场作用下分离, 经过隧穿效应, 注入到相邻 n 型掺杂层的 LUMO 能级和 HTL 的 HOMO 能级。

(2) Alq : Li/HAT-CN 或 Bphen : CsF/HAT-CN 界面^[13, 19]。其中 n 型有机材料 HAT-CN 常被用来取代叠层

OLED 的连接层中的 p 型掺杂有机层。其优点在于具有低的真空蒸镀温度(约为 200 °C)、较深的 LUMO 能级(使得 HAT-CN 是很强的电子受体),以及较高的可见光透过率。Alq : Li/HAT-CN/NPB 或 Bphen : CsF/HAT-CN/CuPc 结构中的 HAT-CN/NPB 或 HAT-CN/CuPc, 充当电荷产生界面, 能够促进电荷的产生和往相邻 EL 单元的注入。

3.3 内部连接层的性能优化

以上关于内部连接层界面和机制的论述, 表明电荷产生界面对于内部连接层产生电荷的重要性。接下来, 将着重讨论内部连接层及其界面对叠层 OLED 的电压稳定性、亮度稳定性和功率效率的影响。

3.3.1 电压和亮度稳定性

对于 OLED 的商业化来说, 亮度稳定性和电压稳定性具有同样的重要意义。为了表征 OLED 器件的亮度稳定性, 通常要在恒定的电流密度下, 对器件进行寿命测试。随着器件的老化, 为了维持恒定的电流密度, 器件的驱动电压必然升高, 这可能会加剧器件的老化速度。然而, 在实际应用中, OLED 面板通常是外加恒定的电压, 这样随着器件老化, 工作电流就会降低。所以, 通过恒定电压测试器件寿命, 器件衰减将会显得很快。这意味着, 在实际应用中, OLED 产品的寿命将会远低于使用恒定电流测试得出的工作寿命。而且通常来说, 很多低成本、手持设备都有较低的工作额定电压, 即便 OLED 器件是在恒定电流下工作的, 其驱动电压也最终会到达这个额定电压。此时, 就很难使器件的电流密度维持在最初水平, 器件的亮度也会受到影响。所以为了延长 OLED 的工作寿命, 如何提高器件的电压稳定性也尤为重要。

叠层器件内部连接层中, 电子和空穴的注入主要发生在电荷产生界面, 并且这个过程决定着器件的驱动电压, 所以, 叠层 OLED 的电压稳定性很大程度上取决于内部连接层界面的形成。现举一个内部连接层为 Alq : Li/NPB : F₄-TCNQ 的具体实例^[6]。OLED 器件结构如下:

Example 1(器件 1): ITO/CF_x/EL/Mg : Ag

Example 2(器件 2): ITO/CF_x/EL/Alq : Li(30 nm)/NPB : F₄-TCNQ (60 nm)/EL/Alq : Li/Mg : Ag, 其中 CF_x 是一种用于修饰 ITO 表面的碳氟化合物(HIL), EL 单元为 NPB/Alq。

器件 1 是常规 OLED 器件, 在工作电流为 20 mA/cm² 条件下, 它的工作电压为 7.3 V, 亮度为 495 cd/m²。器件点亮 200 h 后亮度衰减了 20%, 但其驱动电压基本未变。器件 2 是叠层 OLED 器件, 在同样电流密度下, 工作电压和亮度分别为 14.3 V 和 1166 cd/m²。点亮 300 h 后, 器件的亮度衰减了 15%, 但驱动电压激增了 50%。

为了提高驱动电压的稳定性, 在 Alq : Li 和 NPB : F₄-TCNQ 之间加 2 nm 的氧化铅(PbO)后, 器件工作 300 h 后电压并无显著升高(如图 5 的 Example 3 所示), 而器件的寿命和效率都未受到显著影响。添加 4 nm 的五氧化二锑(Sb₂O₅, Example 4)和 0.5 nm 的 Ag(Example 5)都可以起到相同的作用。因此, 认为造成 Example 2 中电压激增的原因是由于 Alq : Li 和 NPB : F₄-TCNQ 界面处, 强还原剂 Li 和强氧化剂 F₄-TCNQ 发生反应, 形成了逐渐增厚的耗尽层。相比之下, PbO(Sb₂O₅或 Ag)的介入, 阻止了这样的界面反应。最近研究发现, 具有相似作用的

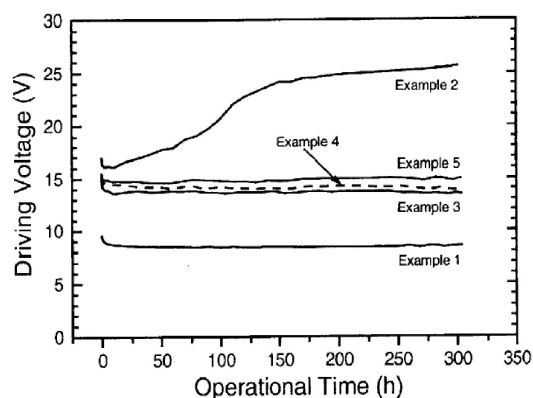


图 5 在 20 mA/cm² 工作条件下, 叠层 OLED 的工作电压随着工作时间的变化曲线^[6]

Fig. 5 Driving voltage of tandem OLED as a function of operational time driven at 20 mA/cm² (Adapted from Figure 4 of Ref. [6])

还有 WO₃(图 6 中的 Device F)^[20] 和 HAT-CN(图 6 中的 Device G)^[13]。如图 6 所示, Device E 是只有一个 EL 单元的常规 OLED: NPB/Alq : C545T/Alq : Li/Mg : Ag。Device F 和 Device G 分别使用 Alq : Li/WO₃ 和 Alq : Li/HAT-CN 作为内部连接层。在 1000 cd/m² 的起始亮度下, 工作 1200 h 后, Device F 和 G 的亮度只衰减 15%, 它们的驱动电压仅分别升高了 0.6 和 0.2 V。因此十分明显, 使用 Alq : Li/HAT-CN 作为内部连接层的叠层 OLED(Device G)具有较低的驱动电压和极好的电压稳定性。

此外, 关于器件的亮度稳定性(即工作寿命), 叠层 OLED 的寿命确实高于常规 OLED。例如, 从图 6 可以看出, 叠层器件 Device F 和 G 的亮度稳定性(t_{50} 约为 18 000 h)远高于常规 OLED 器件 Device E 的亮度稳定性(t_{50} 约为 6000 h)。所以, 叠层结构是制作长寿命 OLED 的有效手段。最近, Forrest 等制作了含有 5 个 EL 单元的叠层 OLED, 使得 t_{70} 长达 80 000 h, 色显指数(CRI)可达 89^[21]。

3.3.2 功率效率的提升

与常规 OLED 相比, 在相同亮度情况下, 具有 N 个 EL 单元的叠层 OLED 所需电流密度为常规 OLED 的 $1/N$,

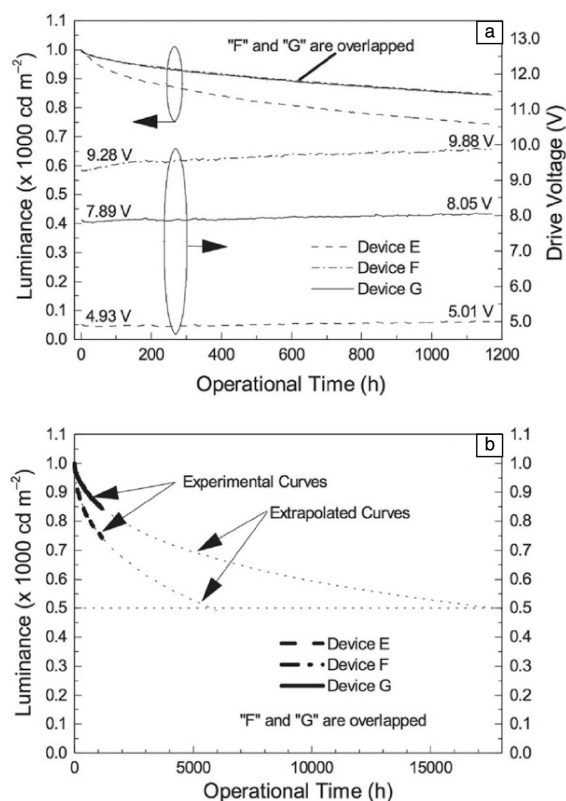


图 6 器件的亮度和电压稳定性(a), 器件工作寿命(b)^[13]

Fig. 6 Luminance and voltage stability of different devices(a), their lifetime data(b). Reproduced with permission^[13], Copyright 2008, Wiley-VCH

所需驱动电压应是常规 OLED 的 N 倍。因此, 依据功率与电流和电压的关系, 叠层 OLED 与常规 OLED 在功耗上一般应该是基本相同的。然而, 实际上, 如果叠层 OLED 的内部连接层具有明显的压降, 则叠层 OLED 的功耗会增加; 而如果通过整体器件的优化设计使器件的驱动电压相应降低, 则叠层 OLED 的功耗将会降低, 从而提高器件的功率效率(lm/W)。已有几个研究组证实, 可以实现低功耗的叠层 OLED, 从而增加功率效率^[8, 13, 22-25]。

以基于 Ir(ppy)₃ 的叠层绿光磷光 OLED (PHOLED) 为例^[22], 作者团队制作了以下 4 组器件:

A-0 组: ITO/CF_x/CBP : Ir(ppy)₃/Bphen/Bphen : Li/Al

A-x 组: ITO/CF_x/CBP : Ir(ppy)₃/Bphen/connector/NPB/CBP : Ir(ppy)₃/Bphen/Bphen : Li/Al

B-0 组: ITO/CF_x/NPB/TCTA/TPBI : Ir(ppy)₃/Bphen/Bphen : Li/Al

B-x 组: ITO/CF_x/NPB/TCTA/TPBI : Ir(ppy)₃/Bphen/connector/NPB/TCTA/TPBI : Ir(ppy)₃/Bphen/Bphen : Li/Al
其中, Ir(ppy)₃ 的英文全称为 tris (2-phenylpyridine) iridium(III), CBP 的英文全称为 4, 4'-bis (carbazol-9-yl)

biphenyl。“x”(x=1~4)代表不同的内部连接层, 它们分别为 Alq : Li/NPB : F₄-TCNQ、Bphen : Li/NPB : F₄-TCNQ、Alq : Li/HAT-CN、Bphen : Li/HAT-CN。相关器件的性能数据如图 7 所示。从图 7a 和 7d 的电流-电压曲线可以看出, 叠层 OLED 的驱动电压很大程度上取决于内部连接层的种类。从图 7b 和 7e 电流效率曲线可以看出, 所有叠层 OLED 的电流效率均大于 120 cd/A, 约为传统单一 EL 单元 OLED 的两倍。图 7c 和 7f 给出了功率效率-亮度曲线, 表明叠层 OLED 的功率效率大于常规 OLED。在亮度为 1000 cd/m²下, 器件 A-0 和器件 A-4 的功率效率分别为 20 和 33 lm/W, 有 50% 的提高; 器件 B-0 和器件 B-4 的功率效率分别为 45 和 68 lm/W, 也有 50% 的提高。对于叠层 OLED 器件功率效率的提升, 主要有以下几种解释:

第一, 减少了金属电极等离子体激元对发光的淬灭效应。在常规 OLED 中, 靠近金属电极, 常常会发生等离子体激元淬灭。但是在叠层 OLED 中, 由于多个 EL 单元被串联, 至少有一个发光层远离金属电极, 从而使等离子体激元淬灭相对减少^[23]。第二, 由于电荷产生界面产生成对的电子和空穴, 所以能够使得 EL 单元的电子空穴复合更加平衡。产生的电子被注入到第一 EL 单元, 空穴被注入到第二 EL 单元, 使得叠层 OLED 的电流效率比预期的高一些。第三, 在 PHOLED 中, 电荷诱导淬灭机制较为明显, 然而叠层器件可以在较低的电流密度下工作, 从而可降低这一效应。

Ma 等利用 HAT-CN/HAT-CN : TAPC/TAPC 作为红、绿、蓝光叠层 OLED 的内部连接层^[26], 可使红、绿、蓝光叠层 OLED 的功率效率分别达到 57.5、126.8 和 52.7 lm/W。作为对比, 常规 OLED 的最高功率效率分别为 48.1、103.8 和 49.9 lm/W。对于红光和绿光叠层 OLED, 功率效率提升了 20%。这得益于内部连接层出色的电荷产生和注入能力, 从而使得载流子更加平衡, 并减少了漏电流。

4 叠层 OLED 制造装备的自主设计

制造性能稳定、良品率高的叠层 OLED 面板的方法, 目前主要依靠真空有机热蒸发镀膜实现。目前, 我国的 OLED 研究成果虽已处于国际前沿水平, 但是 OLED 生产线全部依赖进口。近几年来, 我国已经投资了不少于 4500 亿人民币从日本 Canon-Tokki 和 ULVAC、韩国 Sunic、美国 Kateeva 等国外公司引进 OLED 生产线。因此, 自主研发 OLED 技术、自主制造生产装备, 对于中国 OLED 产业的生存和发展尤其重要。传统制造装备需要解决以下几个问题: ① 扩大腔体和基板尺寸, 制备大

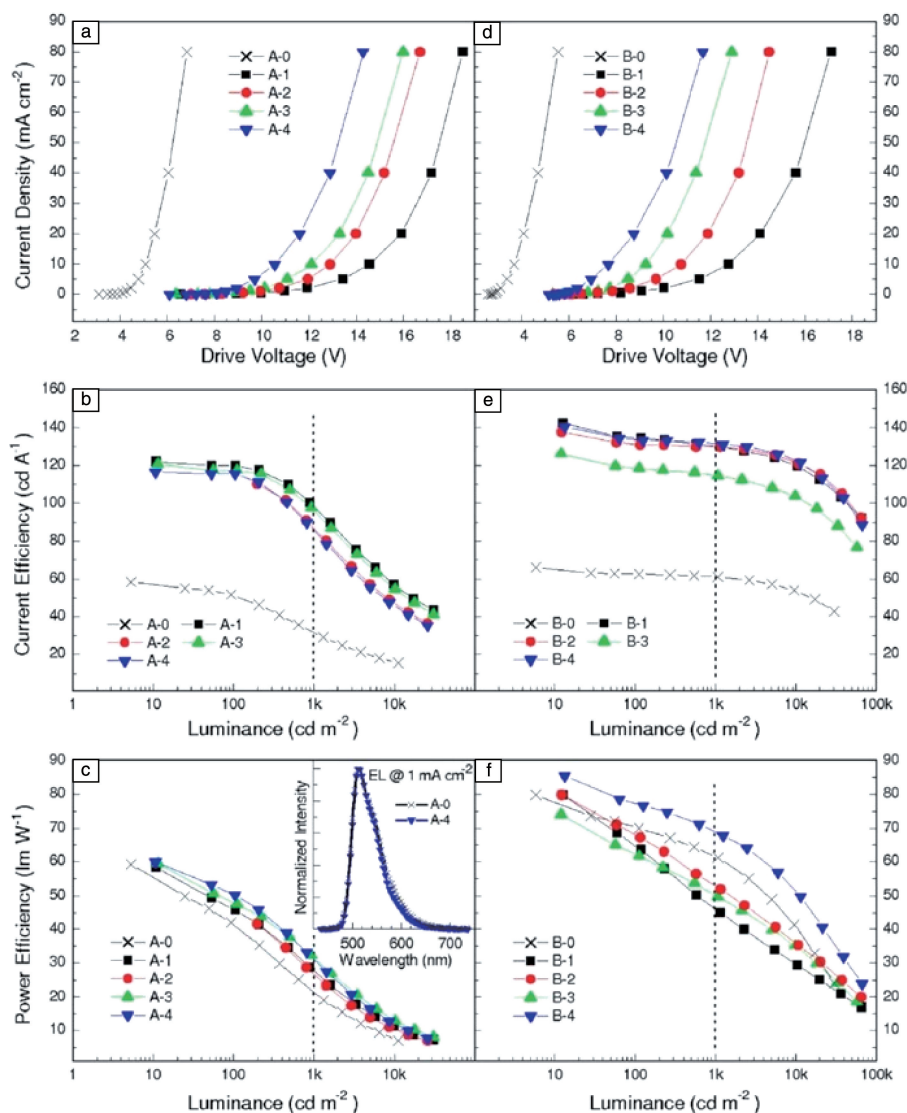


图 7 基于不同内部连接层结构的叠层 OLED 的器件性能表现: (a~c) A 组器件, (d~f) B 组器件^[23]

Fig. 7 Device performance of tandem OLED with using different device structures and intermediate connectors: (a~c) set-A devices, (d~f) set-B devices. Reproduced with permission^[23], Copyright 2008, AIP

面积 OLED 面板; ② 用线性取代点状蒸发源以保证均匀大面积面板的成膜均一性; ③ 提高设备的集成度和自动化程度, 增加产能和可靠性; ④ 保证较高的成品率。

在“十二五”期间, 作者团队在国家“863”计划的支持下, 已经成功设计和制造了一套用于制备大面积 OLED 面板的研究型装备(如图 8a 所示), 并制备了国内面积最大(300 mm × 300 mm)的 OLED 照明面板样品。图 8b 中的插图则是我们利用自主装备所制备的 150 mm × 150 mm 的大面积叠层白光 OLED。该发光面板, 在玻璃基板表面没有光学散射层时, 器件的电流效率和功率效率分别为 144.9 cd/A 和 33 lm/W; 当玻璃基板表面采用了光学散射层后, 出光增强约 60%, 效率显著升高为 231.8 cd/A 和 52.9 lm/W。这些结果

同时验证了自主装备的可用性和叠层 OLED 器件结构的可行性, 为后续的 OLED 生产线装备的设计和制造奠定了基础。

在“十三五”期间, 作者团队又在国家重点研发计划的支持下, 正在承担国内首条 OLED 照明面板生产示范线的研发任务。现已独自研制出多个功能化配件: 新型线状蒸发源, 能够实现均匀可控的大尺寸薄膜沉积(370 mm × 470 mm); 多腔体线性有机薄膜蒸镀系统, 能使其满足 370 mm × 470 mm 的基片尺寸要求, 实现 OLED 照明样品的规模化制备; 还有适用于连续生产的样片传动系统、膜厚监测与控制系统、多工位镀膜的电器与软件控制系统等(如图 9 所示)。

其中的关键技术包含: ① 设计了基片直线运行、闭

合循环的自动生产线布局, 将面板生产的节拍时间控制在 2 min, 从而不仅可提高生产效率, 还可大大减少有机发光材料的损耗; ② 研制出灵活的传动系统, 自动控制多个蒸镀腔体, 包括 ITO 储样室、ITO 前处理设备、多腔体的真空镀膜系统、封装制程等; ③ 改进线性蒸镀源技术, 使线源/玻璃基片的长度比小于 1.5, 有效减小生

产装备线的体积、节约钢材、并大大降低整条 OLED 生产示范线的占地面积; ④ 实现全自动化器件封装。根据预测, 未来中国 OLED 照明将占据通用照明市场的 30%, 相关产业规模将达到 5000 亿元。因此, 实现 OLED 生产装备国产化、摆脱国外技术和装备控制, 对我国 OLED 产业的自主发展至关重要。

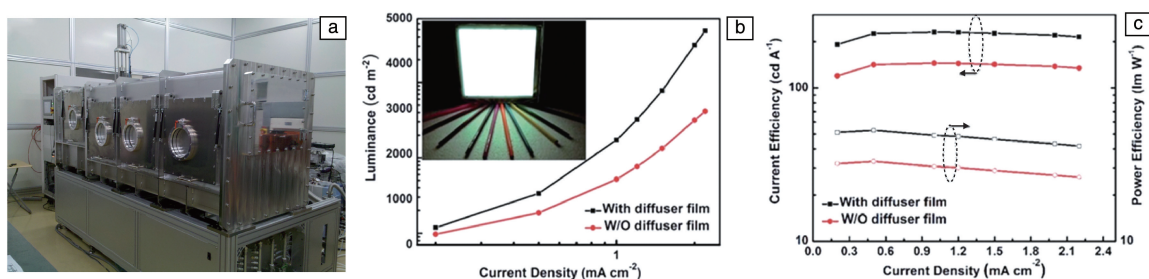


图 8 用于制备大面积 OLED 面板的研究型装备 (a), 大面积叠层白光 OLED 的实物图片 (150 mm×150 mm) 及其电流-亮度曲线 (b), 大面积叠层白光 OLED 的电流效率和功率效率 (c) [27]

Fig. 8 Research type thermal evaporator to make large OLED panels (a), luminance versus current density for the 150 mm×150 mm tandem WOLED (inset: the image of the large-area tandem WOLED) (b), current efficiency and power efficiency versus current density of the 150 mm×150 mm tandem WOLED (c). Fig. 8b and 8c are reproduced with permission [27], Copyright 2014, Royal Society of Chemistry

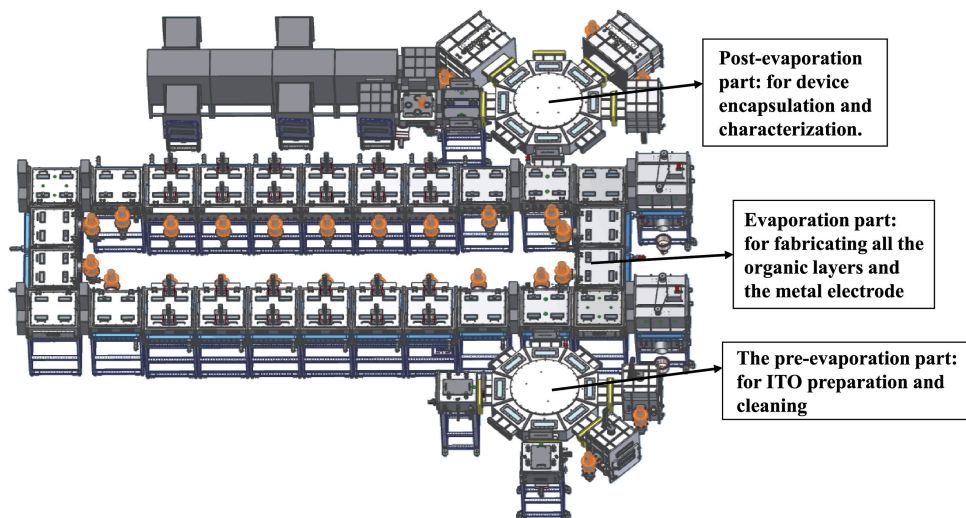


图 9 自主设计的 OLED 生产示范线, 生产线整体结构分 3 部分: ① 前端: 用于 ITO 玻璃的清洗等; ② 中端: 用于有机薄膜和金属电极的蒸镀; ③ 末端: 用于器件的封装和测试等

Fig. 9 Schematic of OLED production line. It is divided into three sections: ① pre-evaporation section: for ITO preparation and cleaning; ② evaporation section: for fabrication of all the organic layers and the metal electrode; ③ post-evaporation section: for device encapsulation and characterization

5 对我国 OLED 产业发展的几点看法

在各级政府的支持下, 在显示面板厂家的积极推动下, 我国 OLED 产业已有明显发展。因此, 今后五年内我国 OLED 产业的进一步发展, 将可能是顺理成章之事。然而, 从全球 OLED 产业格局上看, 为避免错失发展的

良好契机, 我们迫切需要完善产业链, 特别是大力推动 OLED 生产装备和关键材料的国产化, 突破核心关键技术, 积极主持和参与 OLED 相关技术标准的制定, 从而真正将 OLED 产业打造成具有中国特色的国家战略性新兴产业。为此, 作者对 OLED 产业发展提出如下粗浅看法:

第一、OLED 产业链的顶层设计。对于 OLED 产业链,政策支持和市场引导是其高效发展的驱动力。我国各级政府和相关部门如能效仿我国集成电路产业发展方式,对 OLED 产业给予倾向性或主导性的政策和资金扶持,通盘考虑产业链上下游的布局,就可切实促进 OLED 产业发展。例如,可通过国家级 OLED 重大工程的建立、OLED 产业投资基金的设立,来撬动民间资本的投资参与,促进产业上下游合作。

在这方面,韩国三星公司的经验值得借鉴。该公司在韩国政府的大力支持下,通过资金投入和项目合作等,多方面扶持本国装备和材料企业进行核心技术开发,如今一举打破了日本和欧美在 OLED 装备和材料上的垄断地位,成功建立了具有国际竞争力的上游产业链企业。

第二、自主产业链中薄弱环节的增强。通过技术创新促进产业链完善迫在眉睫。产业链中上游,即 OLED 高端装备制造、具有自主知识产权的 OLED 材料研发和生产等方面,是国内相对薄弱的环节,因此需要我们格外关注。例如, OLED 生产设备在面板成本中占比最大,约为 35%。目前国内的 OLED 科研型蒸镀设备已达国际水平,中试型生产装备已成功研发,然而 OLED 大型生产线装备仍是一片空白,全由国外厂商独占市场,包括日本 Canon-Tokki 和 ULVAC,韩国 Sunic 等处于市场垄断地位。更为严峻的情况在于,单价数十亿、上百亿的 OLED 生产线供不应求,但日本 Canon-Tokki 和 ULVAC 等主要供应商已基本不接受 5.5 代线以下的订单,而且现有订单的交货期也在两三年之后,这必将造成国内 OLED 面板企业生产能力的严重滞后和技术水平的明显落后。此外, AMOLED 蒸镀用金属镂空掩模板、TFT 驱动背板的来源控制权也主要掌握在国外厂商手中,不仅价格极其昂贵,而且可能对国内 AMOLED 面板生产企业的规模供货有限。因此,急需加快装备和材料的国产化工作,做产品、技术和专利等标准的引导者,而非追随者,避免走显像管和液晶电视发展的老路。科研机构和企业内部需要艰苦奋斗,积极攻克技术难关,实现技术创新,产品落地。力求尽早弥补短板、打通整条产业链,形成完整的工业体系。

第三、产业界的聚集发展。产业界可以通过区域内的产业链聚集,设立产业联盟,组建专利池,以主导或积极参与制定国际标准等方式争取行业的全球话语权和议价权,增强行业内技术交流分享,激发企业创新活力。这不仅有利于我国 OLED 产业链的规范化,也有利于协同多方优势,共享多方资源,实现共享经济快速发展。例如,江苏省产业技术研究院通过与苏州市吴江区政府合作共同建设有机光电技术研究所,对聚集创新进

行了积极探索和尝试。该研究所致力于 OLED 产业发展,搭建有机光电中上游产业集聚平台,加强资源整合和技术研发,推动人才培养和成果转化。在全国率先布局的大型 OLED 制造设备生产、OLED 照明和显示产品等产业化项目中,通过衍生企业和技术孵化方式在产业链的中上游进行技术创新和核心技术国产化,特别是着力推动 OLED 高端装备的国产化,力争早日填补我国 OLED 产业在高端装备等产业链上游的技术短板,最终形成具有中国特色的 OLED 产业链,惠及国人的科技与生活。

第四、产业链各类人才的聚集。人才资源是充分挖掘我国 OLED 产业化潜力的关键所在。人才资源的数量、质量和构成,决定着产业发展的速度、效率和结构。十分幸运的是,从 OLED 发明者邓青云(Tang C W)博士,到目前国际上正活跃在 OLED 领域的很多知名专家都来自中国。特别是这些年国家实行高端人才引进政策以来,国际上很多有机光电方面的优秀人才纷纷回到中国大陆创新创业。与此同时,由于国内研究条件的不断完善,不少本土成长的优秀科研人才和产业界人才,已经在 OLED 的科研和产业中发挥了重要作用。因此, OLED 产业在中国发展具有天然的人才优势,完全有条件实现 OLED 的“中国制造”和“中国创造”。但是一家企业或是一个产业的崛起不仅需要大量的技术专家,还需要产业化专家团队与企业管理、市场运营、金融财务、人力资源、知识产权等多方人才的紧密配合。因此,这是一场面向市场的多维度、立体化的综合性竞争,需要有效聚集并组织各种人才资源,高效运行形成合力。

5 结 语

本文综述了叠层 OLED 结构及其制备技术。叠层 OLED 器件结构极大地缓解了常规 OLED 中存在的高亮度与长寿命的矛盾,正在高亮度的信息显示和照明中得到重要的应用。本文重点讨论了叠层 OLED 的设计原理及其选择内部连接层材料的几个原则;提出了优化器件电压稳定性、亮度稳定性和提高器件功率效率的方法;介绍了作者团队在国家“863”计划和国家重点研发计划支持下所进行的 OLED 生产示范线的设计与制造。为了使叠层 OLED 技术得到更多的应用,继续研制具有优良电学特性和优良光学特性的内部连接层仍然显得十分重要。我们相信叠层 OLED 的设计思路,对于其它叠层光电子器件,比如对太阳能电池,也有着同样重要的指导意义。此外,我们对中国 OLED 技术产业化发展提出了几点粗浅的看法,并且相信中国 OLED 技术的产业化前景十分光明。

参考文献 References

- [1] Tang C W, VanSlyke S A. *Applied Physics Letters*[J], 1987, 51(12): 913-915.
- [2] National Energy Administration(国家能源局). 2017 年全社会用电量同比增长 6.6%[EB/OL]. (2018-01-22) [2018-08-28]. Http: //www. nea. gov. cn/2018-01/22/c_136914159. htm
- [3] Panzer A. *Medical Hypotheses*[J], 1998, 50(5): 385-387.
- [4] Lee S T(李述汤). *Xuebu Tongxun*(学部通讯)[J/OL], 2018, 1: 34-39.
- [5] Fung M K, Li Y Q, Liao L S. *Advanced Materials*[J], 2016, 28(47): 10381-10408.
- [6] Liao L S. United States, US6717358[P]. 2004-04-06.
- [7] Liao L S. United States, US6936961[P]. 2005-08-30.
- [8] Liao L S, Klubek K P, Tang C W. *Applied Physics Letters*[J], 2004, 84(2): 167-169.
- [9] Liao L S. United States, US7030554[P]. 2006-04-18.
- [10] Matsumoto T. *SID Symposium Digest of Technical Papers*[J], 2003, 34(1): 979-981.
- [11] Hölle S, Bernhard C, Bruns M, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(15): 8132-8137.
- [12] Mizukami M, Oku S, Cho S I, et al. *IEEE Electron Device Letters*[J], 2015, 36(8): 841-843.
- [13] Liao L S, Slusarek W K, Hatwar T K, et al. *Advanced Materials*[J], 2008, 20(2): 324-329.
- [14] Kanno H, Holmes R J, Sun Y R, et al. *Advanced Materials*[J], 2006, 18(3): 339-342.
- [15] Fung M K, Lau K M, Lai S L, et al. *Journal of Applied Physics*[J], 2008, 104(3): 034509.
- [16] Lau K M, Tang J X, Sun H Y, et al. *Applied Physics Letters*[J], 2006, 88(17): 173513.
- [17] Zhou D Y, Siboni H Z, Wang Q, et al. *Journal of Applied Physics*[J], 2014, 116(22): 223708.
- [18] Yang J P, Xiao Y, Deng Y H, et al. *Advanced Functional Materials*[J], 2012, 22(3): 600-608.
- [19] Chiba T, Pu Y J, Miyazaki R, et al. *Organic Electronics*[J], 2011, 12(4): 710-715.
- [20] Zhao Y B, Tan S T, Demir H V, et al. *Organic Electronics*[J], 2015, 23: 70-75.
- [21] Coburn C, Jeong C Y, Forrest S R. *ACS Photonics*[J], 2017, 5: 630-635.
- [22] Chang C C, Hwang S W, Chen C H, et al. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*[J], 2004, 43(9a): 6418-6422.
- [23] Liao L S, Klubek K P. *Applied Physics Letters*[J], 2008, 92(22): 223311.
- [24] Lee T W, Noh T, Choi B K, et al. *Applied Physics Letters*[J], 2008, 92(4): 043301.
- [25] Cho T Y, Lin C L, Wu C C. *Applied Physics Letters*[J], 2006, 88(11): 111106.
- [26] Sun H D, Chen Y H, Zhu L P, et al. *Advanced Electronic Materials*[J], 2015, 1(11): 1500176.
- [27] Ding L, Sun Y Q, Chen H, et al. *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2014, 2(48): 10403-10408.

(编辑 惠 琼)



特约撰稿人李述汤

李述汤：男，1947 年生，材料学家，中国科学院院士，发展中国家科学院院士。1974 年毕业于加拿大英属哥伦比亚大学化学系，获博士学位。现任苏州大学功能纳米与软物质研究院院长、纳米科学技术学院院长、苏州纳米科技协同创新中心主任、江苏省产业技术研究院有机光电技术研究所所长。曾任香港城市大学物理与材料科学系讲座教授、超金刚石及先进薄膜研究中心主任，美国柯达公司高级研究员、项目主

任。长期从事有机光电材料及显示器件、纳米功能材料及器件、金刚石和相关超硬薄膜领域的研究，研究成果“金刚石及新型碳基材料的成核与生长”、“氧化物辅助合成一维半导体纳米材料及应用”和“高效光/电转换的新型有机光功能材料”先后荣获德国洪堡基金会研究成就奖(Humboldt Research Award)和香港裘槎基金会高级研究成就奖(Croucher Senior Research Fellowship)。3 次荣获国家自然科学二等奖(2002 年唯一完成人，2005 年第一完成人，2013 年第二完成人)，2008 年获何梁何利基金科技进步奖。在国际化学、物理、材料等领域发表学术论文 1100 余篇，其中 7 篇论文发表在《科学》和《自然》期刊上，论文他引超过 54 000 次，H-index 为 117；撰写专著 9 部；授权美国专利 20 余项。兼任 ACS Nano 副主编。