



Сергей Васильев
micro@ostec-group.ru

Технологические материалы для производства органических светодиодов

ВВЕДЕНИЕ

За последние несколько лет интерес к производству органических светодиодов (от англ. OLED – Organic Light Emission Diode) активно подогревается научными исследованиями и опытными работами, открывающими всё большие перспективы для применения данной технологии в изготовлении плоских, гибких и прозрачных экранов цифровых устройств, а также изделий для промышленного освещения. По сравнению с иными распространёнными твердотельными источниками света, например, лампами накаливания, флуоресцентными, газоразрядными, электролюминесцентными, на основе неорганических светодиодов (LED) OLED-источники производят диффузный, не ослепляющий свет, а экраны на их основе обладают высокой цветопередачей и низким энергопотреблением. Помимо этого, технология их изготовления открывает широкий простор для дизайнерской мысли в области придания различных форм и способов их комбинации в готовом изделии. В настоящее время рынок производства OLED-структур уже оценивается в сотни миллиардов долларов. Его рост поддерживают повсеместные исследования как в области технологических материалов, так и в улучшении технологического процесса в целом. Несмотря на впечатляющие результаты, достигнутые с момента выпуска первых серийных изделий на основе OLED, перед учёными и инженерами стоит огромное количество задач по оптимизации параметров качества продукции. Например, яркость и равномерность освещения, цветовая насыщенность, эффективность освещения, а также стабильность и срок

службы светодиодов, производственные затраты и выход годной продукции. И поиск новых технологических решений, касающихся, в том числе и технологических материалов, занимает в этом не последнюю роль. Целью настоящей статьи является ознакомление с типовыми материалами для производства органических светодиодов и их подбором для достижения заданных показателей качества, соответствующих базовым направлениям развития технологии.

ВАРИАНТНОСТЬ РЕАЛИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИИ

Основываясь на типе органического материала, используемого в качестве эмиттера света в диоде, можно выделить два основных варианта реализации технологии производства органических светодиодов.

1) SM-OLED (Small-molecules OLED, светодиоды на основе «малых» молекул; первые опытные образцы: C.W. Tang – Eastman Kodak 1987 г.)

Как правило, ссылаясь на OLED, подразумевают именно этот вариант, поскольку он был изначально. Светоизлучающими материалами являются флуоресцентные или фосфоресцентные металлические соединения на основе лантаноидов (Ce, Nd, Sm) или металлов платиновой группы, равно как и на основе соединений алюминия, бериллия, меди и цинка в сочетании с донорными молекулами гетероциклической группы (бензоксазол, гидроксохинолин, бензотиазол, триарилламин и пр.). Первым и широко применяемым до сих пор соединением является 8-гидроксохинолин алюминия $Al(C_9H_6NO)_3$,

который чаще всего обозначают проще – Alq₃ (рис. 1). Он представляет собой аморфный порошок жёлто-зелёного цвета, не растворимый в воде, с точкой плавления выше 300°C. Используется как излучатель в зелёном спектре, материал для транспортного слоя электронов и базовый материал для излучателя жёлтого и красного цвета. Метод нанесения тонких плёнок из такого материала – термовакuumное напыление (thermal evaporation).

2) P-OLED (Polymer OLED, светодиоды на основе сопряженных полимеров; первые опытные образцы: R. Friend – Cambridge University 1990 г.)

Светоизлучающими материалами в данном случае являются такие электролюминесцентные полимерные соединения, как, например, полифлюорен (PF) или полифинелен винилен (англ. Poly(p-phenylene vinylene), PPV). Последний (химическая формула [C₈H₆n]) – это полимер с высокой степенью кристаллизации, легко получаемый в чистом виде, имеет стабильные электрические параметры и используется в качестве излучателя в жёлтом спектре (рис. 2). Тонкие плёнки из такого полимера наносят методом вращающейся подложки при помощи центрифуги (spin coating).

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ТИПОВОЙ OLED-СТРУКТУРЫ

Перед тем как непосредственно перейти к анализу типовых материалов, применяемых для получения требуемых параметров изделия, кратко рассмотрим структуру (рис. 3) и принцип работы органического светодиода. Его структура в общем случае представляет собой комбинацию из нескольких тонкоплёночных слоёв, из различных материалов, заключённых между слоями электродов. Анод, как правило, является светопроницаемым.

По функциональному назначению слои можно разделить на следующие:

1. инжекционные – ускорение перемещения носителей заряда на пути в транспортный слой;
2. транспортные (или проводящие) – перемещение носителей заряда, электронов и дырок, от катода и анода соответственно к эмиссионному слою;
3. блокирующие – регулировка прохождения заряженных частиц в

эмиссионный слой и положения области рекомбинации;

4. эмиссионный – рекомбинация электрона и дырки, формирование молекулярного экситона, световое излучение;
5. буферные – регулирование проводимости частиц в инжекционном слое;
6. слои электродов – генерация направленного движения заряженных частиц под действием приложенного электрического потенциала.

Процесс излучения света в органическом светодиоде носит название электро-фосфоресценции. Он заключается в том, что под действием приложенного потенциала через органические слои идёт направленное движение заряженных частиц. Катод направляет электроны в слой эмиссии органических молекул. Анод убирает их из транспортного слоя органических молекул. В общем случае на границе транспортного и эмиссионного слоёв электрон рекомбинирует с дыркой (освободившимся энергетическим уровнем), высвобождая энергию в виде фотона света.

Количество слоёв в современном органическом светодиоде может варьироваться от семи до девяти. Если же взять первый созданный прототип OLED (Kodak Ltd, 1987), то его структура выглядит следующим образом: анод – транспортный слой (для дырок) – эмиссионный слой – буферный слой (электроны) – катод. В качестве электронно-транспортного слоя выступает сам слой эмиссии, поскольку соединение Alq₃ способно выполнять и функции передачи заряда, однако стабильностью работы такой вариант не обладает, и для изменения ряда ключевых параметров (для достижения требуемых показателей) применяется также широкий спектр различных органических добавок, о которых речь пойдёт чуть позже.

На данном этапе важно выделить основные технологические параметры, улучшение которых является постоянно решаемой задачей оптимизации производства изделий:

1. эффективность по току (Кд•м²/А);
2. энергетическая эффективность (Лм/Вт);
3. цветность;
4. внешняя и внутренняя квантовая эффективность;

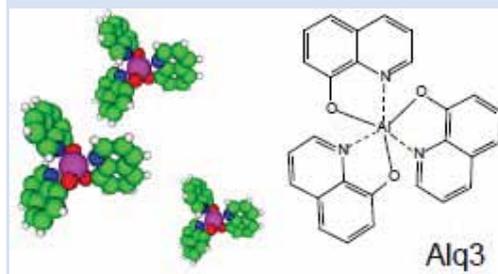


Рис. 1 Внешний вид и структурная формула соединения Alq₃

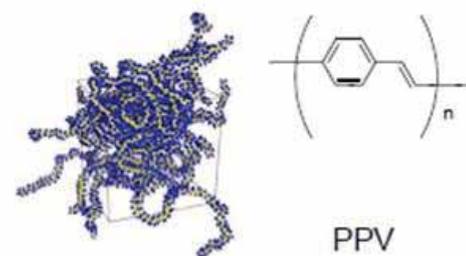


Рис. 2 Внешний вид и структурная формула полимера PPV

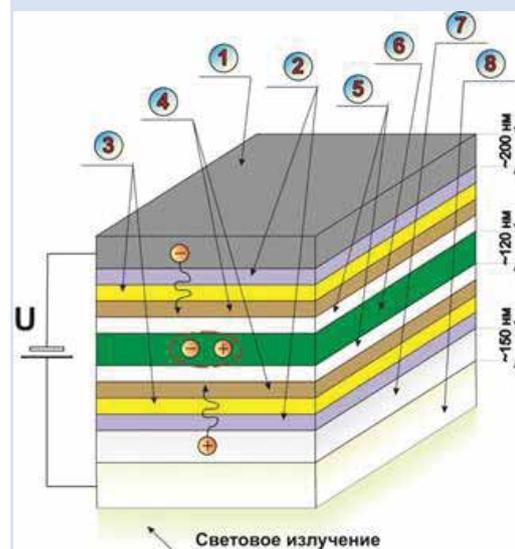


Рис. 3 Структура единичного пикселя органического светодиода, содержащего все типы вспомогательных слоёв:
1 – катод;
2 – буферные слои;
3 – инжекционные слои;
4 – транспортные слои;
5 – блокирующие слои;
6 – эмиссионный слой;
7 – прозрачный анод;
8 – прозрачная подложка

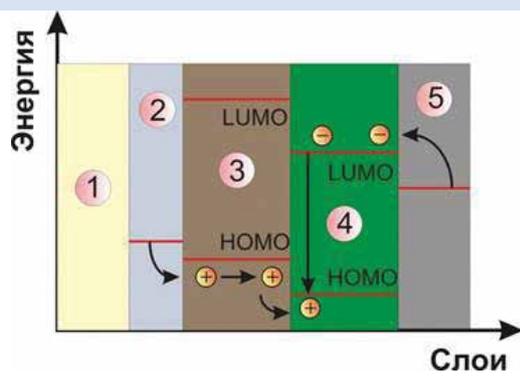


Рис. 4 Упрощённая энергетическая диаграмма работы светодиода

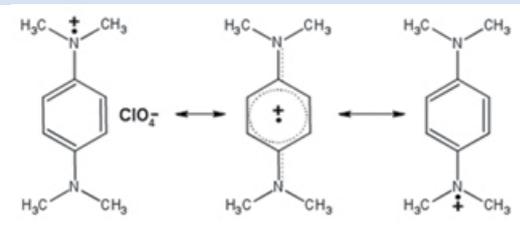


Рис. 5 Структурная формула и возможные резонансные формы триариламина

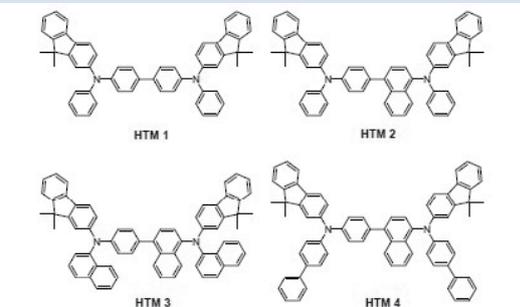


Рис. 6 Структурные формулы исследуемых радикалов

5. пороговое напряжение (В);
6. срок службы.

ТИПОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ СЛОЁВ ОРГАНИЧЕСКОГО СВЕТОДИОДА

Краткое описание слоёв и их функционального назначения дано, теперь важно определиться с тем, какие именно материалы и с какой целью используются в каждом типе слоя органического светодиода. Отталкиваясь от функции слоя, можно напрямую выйти к характеристикам, предъявляемым к материалам для их изготовления.

ЭЛЕКТРОДЫ

Очевидно, что помимо хорошей проводимости от материала анода требуется и способность пропускания световых лучей. Наиболее часто используемый материал анода – это ITO (от англ. Indium Tin Oxide). Химическая формула – $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ (как правило, процентное соотношение 90:10 по массе). Представляет собой в нормальных условиях твёрдое вещество серого или желтовато-серого цвета. Однако его тонкоплёночная (сотни нанометров) структура является прозрачной и бесцветной. ITO – это сильно легированный полупроводник n-типа с широкой запрещённой зоной. Именно из-за этого для лучей в видимом спектре он прозрачен. Помимо оптической светопрозрачности ещё одним свойством данного вещества является хорошая электропроводность. Важно соблюдать баланс, потому как, повышая толщину напыляемого покрытия и концентрацию носителей заряда, электропроводность увеличивается, однако уменьшается прозрачность.

К материалу катода предъявляется одно существенное требование – он должен максимально быстро испускать электроны, т.е. обладать низкой энергией активации. В качестве материалов для катодов используются металлы и сплавы на основе меди, магния, цинка, серебра, алюминия. Последний металл – наиболее часто используемый. Способ нанесения – термическое испарение.

ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ БУФЕРНЫЕ И БЛОКИРУЮЩИЕ СЛОИ

Структура «ITO-анод/органика» играет ключевую роль в стабильной работе устройства на основе OLED. Часто

проводимость дырок в своём транспортном слое выше, чем в соответствующем для электродов. Это приводит к несветовым потерям энергии и уменьшению эффективности светодиода. Снижая подвижность дырок или увеличивая инжекцию электронов посредством введения буферного слоя, можно добиться нужного эффекта по балансу носителей заряда. Буферные слои делятся на две группы по типу используемого материала:

1. **Неорганические.** К ним относят следующие светопрозрачные оксиды: Pr_2O_3 , Y_2O_3 , ZnO , Al_2O_3 , SiO_2 , Si_3N_4 , V_2O_5 , Ta_2O_5 и др., которые привлекательны тем, что позволяют снижать барьер инжекции дырок и улучшать стабильность структуры.
2. **Органические.** К ним относят: медный фоталокалин, альфа-септетиофен, политетрафтороэтилен, флюорополимеры, поли (3,4-этилендиоксотиофен), р-изопропенилкаликсаренестириин сополимер (iPrCS). Отлично зарекомендовал себя и твёрдый аморфный прозрачный материал поликарбонат с температурой стеклования 140-150°C. Исследования показывают, что слой из такого материала толщиной 9 нм способен понизить питающее напряжение диода с 12 до 8 В, увеличить плотность тока с 10 до 24 mA/cm^2 и увеличить освещённость с 220 до 650 Kd/m^2 .

ТРАНСПОРТНЫЕ И ИНЖЕКЦИОННЫЕ СЛОИ

Что касается дырок, то для их инжекционного слоя важны такие параметры, как высокая электропроводность, низкое светопоглощение в видимом спектре, соответствие энергетического уровня высшей заполненной молекулярной орбитали (англ. HOMO) с рабочими характеристиками анода. Для транспортного слоя требуются высокая дырочная проводимость и широкая запрещённая зона. В случае электронов всё аналогично, только соответствие по энергии должно быть по катоду и уровню низшей незаполненной молекулярной орбитали (англ. LUMO). Для наглядности вышесказанного приведена качественная

энергетическая диаграмма работы OLED-структуры (рис. 4).

Стоит понимать, что формулы большинства ныне применяемых материалов для этих слоёв являются коммерческой тайной, поэтому нет возможности подробно описать каждый из них. Следует остановиться на наиболее важном материале с точки зрения улучшения качества. В этой связи наибольший интерес представляет дырочно-транспортный слой.

Из тех базовых параметров, которые были перечислены выше, наиболее значительную роль играет срок службы изделия. В этой связи помимо структурной, электрической и оптической стабильности изделия большое внимание следует уделять температурной стабильности параметров внутренних слоёв, в частности, дырочно-транспортного слоя. Под воздействием тепла большинство органических материалов кристаллизуется в термодинамически стабильную структуру, что приводит к быстрому выходу изделия из строя. Известно, что аморфная тонкая плёнка с высокой температурой стеклования более устойчива к термоудару. Таким образом, для материала дырочно-транспортного слоя особо важны следующие параметры:

- высокая температура стеклования (T_g больше 100°C);
- высокая дырочная проводимость;
- хорошее формообразование в виде тонкой плёнки.

Для этих целей используются различные производные триариламина, структурная формула которого, включая две возможные резонансные формы, изображена на рис. 5.

Стабильность параметров радикалов этого нерастворимого соединения при использовании в качестве базового материала в дырочно-транспортном слое зависит, в основном, от смежной замещающей группы. Механизм стабилизации – замена смежными анионами. От степени стабильности зависят конечные эксплуатационные характеристики OLED-изделия. Специалистами компании Samsung были проведены исследования, относящиеся к сравнению четырёх типов материалов для дырочно-транспортного слоя в зависимости от типа используемого ра-

дикала. Структурные формулы четырёх базовых вариантов приведены ниже на рис. 6. Спектр был измерен по методу дифференциальной сканирующей калориметрии. Образцы подвергались термоудару дважды от 30 до 300°C . Температура стеклования замерялась во втором цикле нагрева. Температурная стабильность проверялась в инертной атмосфере азота.

Катион материала НТМ2 более стабилен, чем соответствующий для материала НТМ1 по двум показателям. Во-первых, катион В предпочтителен, так как у него есть, как минимум, ещё две резонансные формы, а чем их больше, тем он стабильнее. Во-вторых, катион В можно стабилизировать далее, используя стерический эффект, переориентацию в пространстве.

Образец НТМ1 представляет собой типичный материал для дырочно-транспортного слоя. Как следует из таблицы 1, все три материала на основе фенилнафтилдиамина имеют более высокую температуру стеклования по отношению к распространённому аналогу НТМ1 на основе бифенилдиамина. Это доказывает, что высокая структурная стабильность аморфной фазы наносимой плёнки является необходимым условием использования подобного рода материала в качестве транспортных слоёв при производстве электролюминесцентных устройств. Кроме того, в сравнительной таблице приведены характеристики устройств, сделанных с использованием этих материалов по структуре ITO/HIL/НТМ (1-4)/EML/Alq₃/LiF/Al.

Неплоские молекулярные структуры предотвращают простую упаковку молекул, и увеличенное количество конформированных молекул является

предпосылкой к конечной структуре и синтезу аморфных молекулярных стёкол. Настоятельно рекомендуется использовать в качестве транспортных слоёв органические материалы с высокой температурой стеклования, чтобы избежать крайне опасных проблем с кристаллизацией, ведущей к разрушению структуры устройства.

Выводы

В статье были рассмотрены некоторые моменты, связанные с поиском решений в области материалов для внутренней структуры органического светодиода. Существует ряд основных технологических параметров, относительно которых и формируется сегодня поле деятельности научных работ: эффективность излучения по току и энергии, цветность, внешняя и внутренняя квантовая эффективность, пороговое напряжение, срок эксплуатации. Все они завязаны так или иначе на варьировании характеристик того или иного применяемого материала.

Но также, для того чтобы назначение текущих исследований, направленных на улучшение различных показателей, было предельно ясным, важно осознать, в каком направлении идёт развитие приложений рассматриваемой технологии. Основываясь на последних данных анализа текущего положения рынка, можно смело утверждать, что существует как минимум три базовых вектора развития технологии производства органических светодиодов: гибкие светодиоды, прозрачные светодиоды и системы освещения. Именно по этим направлениям в настоящий момент ведутся наиболее интенсивные работы, в том числе, и по поиску и подбору технологических материалов.

Таблица 1 Сравнительная характеристика органических материалов на основе фенилнафтилдиамина (2-4) бифенилдиамина (1) и устройств, сделанных с их использованием

Состав	T_g (температура стеклования, $^\circ\text{C}$)	λ_{max} (длина волны, нм)	HOMO (эВ)	LUMO (эВ)	Плотность тока, mA/cm^2	Яркость, cd/m^2	Эффективность по току (cd/A)
НТМ 1	121	360	5,40	2,38	39,01	2383,2	6,11
НТМ 2	159	342	5,40	2,43	53,54	4561,6	8,52
НТМ 3	167	355	5,45	2,53	46,48	3708,9	7,98
НТМ 4	174	353	5,45	2,48	53,87	4041,0	7,50