

Технологические материалы

для производства органических светодиодов

Введение

В последние годы интерес к производству органических светодиодов (Organic Light-Emitting Diode, OLED) активно подогревается научными исследованиями и опытными работами, открывающими все 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 распространенными 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. Кроме того, технология их изготовления открывает широкий простор для дизайнерской мысли в области создания 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 учеными и инженерами стоит огромное количество задач по оптимизации таких параметров качества продукции, как, например, яркость и равномерность освещения, цветовая насыщенность,

эффективность освещения, а также стабильность и срок службы светодиодов, производственные затраты и выход годной продукции. 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 — SM-OLED и PLED.

Первые рабочие образцы светодиодов на основе «малых» молекул (small-molecules OLEDs, SM-OLED), показавшие перспективность дальнейших исследований в этом направлении, были получены Чинг В. Тангом (Ching W. Tang) в исследовательском центре компании Eastman Kodak в 1970-х гг. Как правило, ссылаясь на OLED нынче, подразумевают именно этот вариант, поскольку он был изначальным. Светоизлучающими материалами для SM-OLED 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, триариламин и пр.). Первым и широко применяемым до сих пор соединением является 8-гидроксихинолин алюминия Al (C_9H_6NO)₃, который чаще всего обозначают проще — Alq₃ (рис. 1). Он представляет собой аморфный порошок желто-зеленого цвета, нерастворимый в воде, с точкой плавления выше +300 °С. Используется как излучатель в зеленом спектре, материал для транспортного слоя электронов и базовый материал для излучателя желтого и красного цвета. Метод нанесения тонких пленок из такого материала — термовакuumное напыление (thermal evaporation).

Основы технологии Polymer LED были заложены в 1989 г., когда профессор Ричард Френд (Richard Friend) вместе с группой химиков лаборатории Кембриджского университета открыл светоизлучающие полимеры (Light Emitting Polymer, LEP).

Светоизлучающими материалами для светодиодов на основе сопряженных полимеров (P-OLED или PLED) являются такие электролюминесцентные полимерные соединения, как, например, полифлуорен (PF) или полифенилен винилен (Poly(p-phenylene vinylene), PPV). Последний (химическая формула (C₈H₆)_n) — полимер с высокой степенью кристаллизации, легко получаемый в чистом виде, имеет стабильные электрические параметры и используется в качестве излучателя в желтом спектре (рис. 2). Тонкие пленки из такого полимера наносят методом вращающейся подложки при помощи центрифуги (spin coating).

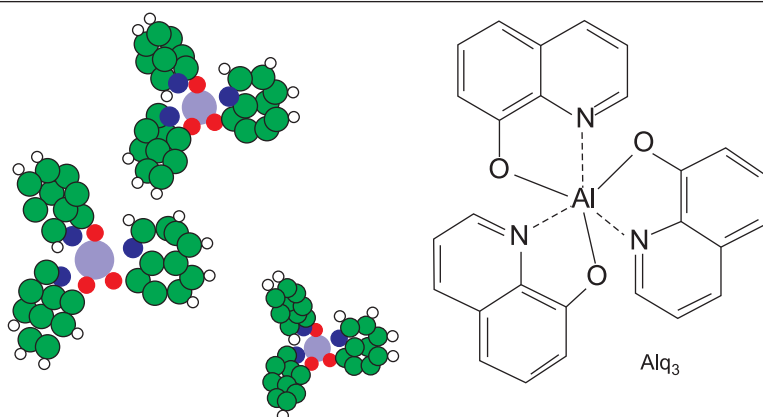


Рис. 1. Внешний вид и структурная формула соединения Alq₃

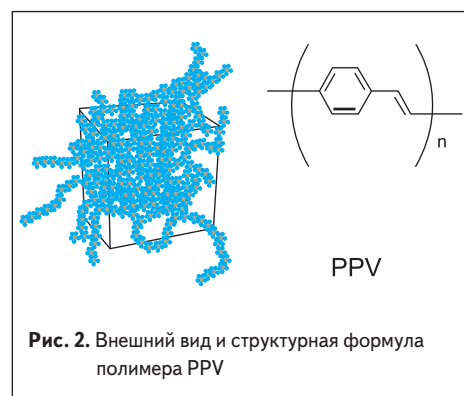


Рис. 2. Внешний вид и структурная формула полимера PPV

Краткое описание типовой OLED-структуры

Перед тем как непосредственно перейти к анализу типовых материалов, используемых 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 тонкопленочных слоев, из различных материалов, заключенных между слоями электродов. Анод, как правило, является светопрозрачным.

По функциональному назначению слои можно разделить на:

- инжекционные (ускорение перемещения носителей заряда на пути в транспортный слой);
- транспортные или проводящие (перемещение носителей заряда, электронов и дырок, от катода и анода соответственно к эмиссионному слою);
- блокирующие (регулировка прохождения заряженных частиц в эмиссионный слой и положения области рекомбинации);
- эмиссионный (рекомбинация электрона и дырки, формирование молекулярного экситона, световое излучение);
- буферные (регулирование проводимости частиц в инжекционном слое);
- слои электродов (генерация направленного движения заряженных частиц под действием приложенного электрического потенциала).

Процесс излучения света в органическом светодиоде носит название электрофосфоресценции. Он заключается в том, что под действием приложенного потенциала через органические слои идет 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 слоев электрон

рекомбинирует с дыркой (освободившимся энергетическим уровнем), высвобождая энергию в виде фотона света.

Количество слоев в современном органическом светодиоде может варьироваться от семи до девяти. Если же взять первый созданный прототип OLED (Kodak, 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 соединения 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 пойдет чуть позже.

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

- эффективность по току (Кд·м²/А);
- энергетическая эффективность (лм/Вт);
- цветность;
- внешняя и внутренняя квантовая эффективность;
- пороговое напряжение (В);
- срок службы.

Типовые материалы слоев органического светодиода

Краткое описание слоев 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 (Indium Tin Oxide). Химическая формула — In₂O₃:SnO₂ (как правило, процентное соотношение 90:10 по массе). Этот материал представляет собой в нормальных условиях твердое вещество серого или желтовато-серого цвета. Однако его тонкопленочная (сотни нанометров) структура является прозрачной и бесцветной. ITO — это сильно легированный полупроводник *n*-типа с широкой запрещенной зоной. Именно из-за этого для лучей в видимом спектре он прозрачен. Помимо оптической светопрозрачности еще одним свойством данного вещества является хорошая электропроводность. Важно соблюдать баланс, потому как при повышении толщины напыляемого покрытия и концентрации носителей заряда электропроводность увеличивается, однако уменьшается прозрачность.

К материалу катода предъявляется одно существенное требование — он должен максимально быстро испускать электроны, то есть 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 своем транспортном слое выше, чем в соответствующем для электродов. Это приводит к несветовым потерям энергии и уменьшению эффективности светодиода. Снижая мобильность 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 — неорганические и органические

К первым относятся следующие светопрозрачные оксиды: Pr₂O₃, Y₂O₃, ZnO, Al₂O₃, SiO₂, Si₃N₄, V₂O₅, Ta₂O₅ и др. Они привлекательны тем, что позволяют снижать барьер инжекции дырок и улучшать стабильность структуры.

Органические материалы — это фталоцианин меди (copper phthalocyanine), α-септителиофен (α-Septithiophene, α-7T), политетрафлюороэтилен, флюорополимеры, поли(3, 4-этилендиокситиофен), p-Isopropenylcalix[8]arenestyrene copolymer (iPrCS). Отлично зарекомендовал себя и твердый аморфный прозрачный материал поликарбонат с температурой стеклования +140...+150 °С. 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 мА/см² и увеличить яркость с 220 до 650 Кд/м².

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 (HOMO) с рабочими характеристиками анода. Для транспортного слоя требуются высокая дырочная проводимость и широкая запрещенная зона. В случае электронов все аналогично, только соответствие по энергии должно быть по катоду и уровню низшей незаполненной молекулярной орбитали (LUMO). Для наглядности вышесказанного приведена качественная энергетическая диаграмма работы OLED-структуры (рис. 4).

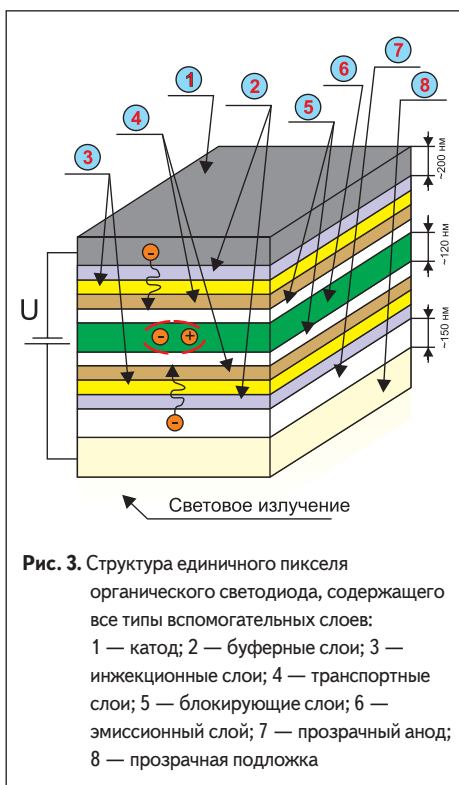


Рис. 3. Структура единичного пикселя органического светодиода, содержащего все типы вспомогательных слоев: 1 — катод; 2 — буферные слои; 3 — инжекционные слои; 4 — транспортные слои; 5 — блокирующие слои; 6 — эмиссионный слой; 7 — прозрачный анод; 8 — прозрачная подложка

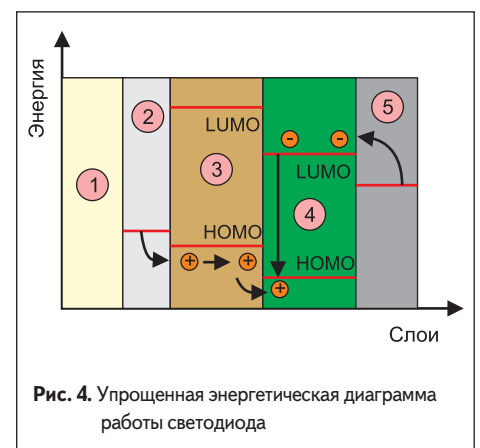
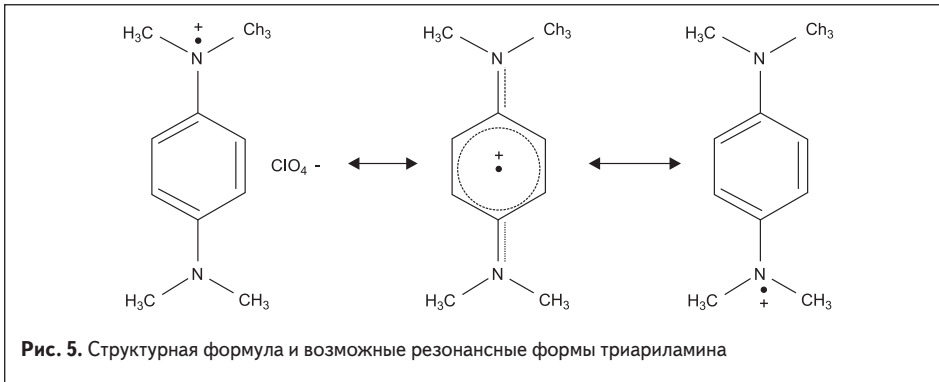


Рис. 4. Упрощенная энергетическая диаграмма работы светодиода



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 еще две резонансные формы, а чем их больше, тем он стабильнее. Во-вторых, катион В можно стабилизировать далее, используя стерический эффект, переориентацию в пространстве.

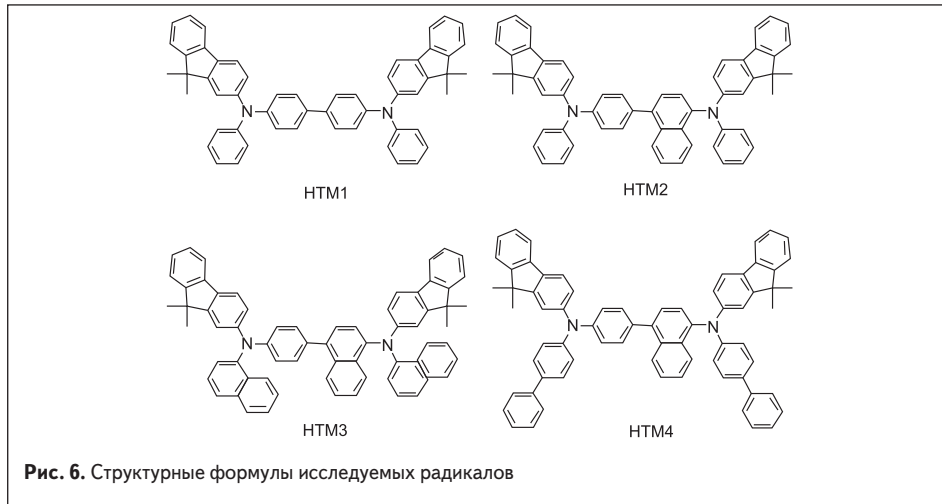
Образец НТМ1 представляет собой типичный материал для дырочно-транспортного слоя. Как следует из таблицы, все три материала на основе фенилнафтилдиамины имеют более высокую температуру стеклования по отношению к распространенному аналогу НТМ1 на основе бифенилдиамины. Это доказывает, что высокая структурная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

Неплоские молекулярные структуры предотвращают простую упаковку молекул, и увеличенное количество конформируемых молекул является предпосылкой к конечной структуре и синтезу аморфных молекулярных стекол. Настоятельно рекомендуется использовать в качестве транспортных слоев 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 сегодняшнее 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 идет развитие приложившейся 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 по поиску и подбору технологических материалов.



Стоит понимать, что формулы большинства ныне применяемых материалов для этих слоев 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 слоев, 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 пленка 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 пленки.

Для этих целей используются различные производные триариламина, структурная формула которого, включая две возможные резонансные формы, показана 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 четырех типов материалов для дырочно-транспортного слоя в зависимости от типа используемого радикала. Структурные формулы четырех базовых вариантов приведены на рис. 6. Спектр был измерен по методу дифференциальной сканирующей калориметрии. Образцы подвергались термоудару дважды при температурах +30...+300 °C. Температура

Таблица. Сравнительная характеристика органических материалов на основе фенилнафтилдиамины (2–4), бифенилдиамины (1) и устройств, сделанных с их использованием

Состав	Температура стеклования T_g , °C	Длина волны $\lambda_{\text{тах}}$, нм	НОМО, эВ	LUMO, эВ	Плотность тока, мА/см ²	Яркость, кд/м ²	Эффективность по току, кд/А
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