

Vývoj technológie prípravy organických elektroluminiscenčných diód s emisným dopantom

Autor: Ondrej Kokavec

Školiteľ: Michal Mičjan

Ústav elektroniky a fotoniky (Oddelenie organickej elektroniky a lekárskej elektroniky),
Fakulta elektrotechniky a informatiky, Slovenská technická univerzita v Bratislave

xkokaveco@stuba.sk

Abstrakt – Organické elektroluminiscenčné diódy (OLED) sú progresívne optoelektronické prvky ktorých vývoj sa ešte nezastavil. Kým staršie prvky využívali neefektívne žiarenie emisnej vrstvy na základe fluorescencie, novšia generácia OLED prvkov využíva emisný dopant poskytujúci vyššiu kvantovú účinnosť vďaka javu fosforescencie. Táto práca analyzuje technológie prípravy OLED prvkov s použitím emisných dopantov na báze irídia s cieľom dosiahnutia vyššej kvantovej účinnosti a získať univerzálnejší spôsob implementácie rôznych farieb. Pre overenie teórie boli navrhnuté viacvrstvové OLED prvky spĺňajúce všetky požiadavky kladené na energetický pásmový diagram, štruktúru a elektro-optické vlastnosti. Následne boli pripravené a charakterizované OLED prvky s fluorescenčnou emisnou vrstvou ako aj prvky s fosforescenčnou vrstvou s emisnými dopantami.

1 Úvod

V dnešnom modernom svete je priam nemožné sa vyhnúť elektronickým zariadeniam, ako sú televízory, monitory, obrazovky notebookov, tabletov, smartfónov, inteligentných hodínok a pod. V priebehu rokov sa objavili rôzne princípy, na ktorých môžu obrazovky pracovať, počínajúc CRT (z *angl.* Cathode Ray Tube), LCD (z *angl.* Liquid Crystal Display), LED (z *angl.* Light Emitting Diode) aj s aktuálne novou technológiou μ LED, PDP (z *angl.* Plasma Display Panel) atď. Väčšina spomenutých princípov pracuje na báze anorganickej elektroniky. Tu však, ako aj v iných oblastiach, vstupuje práve organická elektronika, ktorá dokáže svojimi vlastnosťami klasickým riešeniam konkurovať, no v niektorých prípadoch priniesť aj lepšie alebo úplne nové vlastnosti.

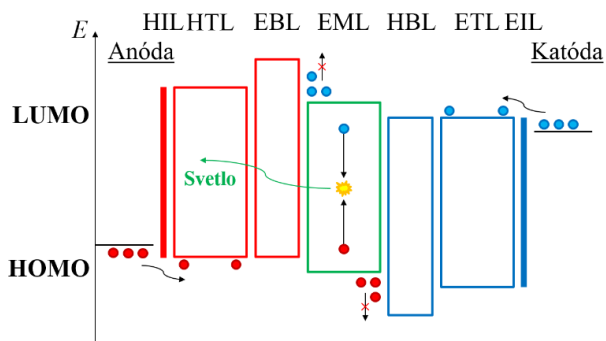
Keďže OLED je aktívny zdroj žiarenia, každý pixel generuje svoje vlastné svetlo a tým pádom displej spotrebuje (vo väčšine prípadov) menej energie. Taktiež vďaka tomu možno vytvoriť dokonale čiernu farbu úplným zhasnutím pixelu a v neposlednom rade, vďaka vlastnostiam tejto technológie môžu byť vytvorené plošné prvky, čo im dáva širokú variabilitu využitia. Štruktúry sú jednoduchšie, odolnejšie voči mechanickému napätiu a majú rýchlejšiu

odozvu, než napríklad LCD displeje. Vyznačujú sa vysokým rozlíšením, ostrosťou a kontrastom, kvalitným vykreslením farieb a širokým pozorovacím uhlom. Okrem toho ale ponúkajú aj nové a lákavé vlastnosti, ako ohybnosť a priehľadnosť a výsledné zariadenie môže mať až neuveriteľne tenkú hrúbku oproti klasickým technológiám. Majú však aj svoje špecifické nevýhody a to je ich vysoká citlivosť voči okolitému prostrediu, relatívne kratšiu životnosť a zatiaľ pomerne vysokú cenu [1].

Prvá OLED bola skonštruovaná v roku 1987 v spoločnosti Eastman Kodak Dr. Ching Wan Tangom a Stevenom Van Slyckom. Princípy teda boli položené pomerne dávno a OLED technológie sú v neustálom vývoji už vyše 30 rokov [2]. Či už komerčné spoločnosti alebo vedci z celého sveta, neustále usilovne pracujú na objavovaní a vylepšovaní všetkých vlastností, ktoré nám táto prelomová technológia môže ponúknuť a zároveň ju tak postupne sprístupniť širokej verejnosti.

2 Problematika a jej riešenie

Štruktúra OLED prvku je tvorená tenkými vrstvami organických materiálov, umiestnenými medzi dvoma elektródami, nanesenými na priehľadnom substráte. Týchto vrstiev môže byť väčšie množstvo, pričom každá má svoje špecifické vlastnosti a úlohy. Väčšina z nich slúži na transportovanie voľných nosičov náboja (dier zo strany anódy a elektrónov zo strany katódy), ktoré sa snažia čo najefektívnejšie dopraviť do strednej vrstvy, označovanej ako emisná (*skr.* EML). Tu dochádza k elektroluminiscencii, čo je žiarivá rekombinácia elektrónov a dier v materiáli s polovodičovými vlastnosťami. Vplyvom elektrického poľa na prvok dochádza ku injekcii a následnej rekombinácii náboja, čo má za dôsledok emisiu elektromagnetického žiarenia, najčastejšie vo viditeľnej časti spektra [1][3]. Príkladová štruktúra takéhoto viacvrstvého prvku, aj so znázorneným princípom činnosti, je zobrazená na Obr. 1.



Obr. 1. Príklad energetického pásmového diagramu viacvrstvovej OLED.

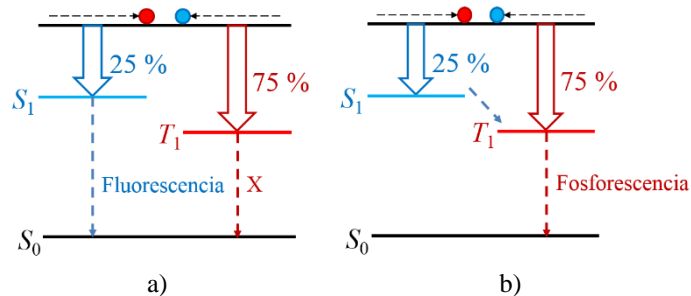
Vlastnosti emitovaného žiarenia závisia od emisnej vrstvy, jej štruktúry a použitých materiálov. Z hľadiska emisných materiálov prebieha samostatný rozsiahly výskum, z ktorého v priebehu rokov vzišli rôzne zaujímavé riešenia. Podľa ich spoločných princípov činnosti, vlastností a času aplikovania, došlo k ich rozdeleniu na 3 generácie: 1. fluorescencia, 2. fosforecencia, a 3. tepelne aktivovaná oneskorená fluorescencia. V tejto práci sa budeme venovať návrhu a príprave prvkov z prvých dvoch generácií OLED.

Pri vyššie spomenutej rekombinácii voľných nosičov náboja je systém vybudovaný do stavu, ktorý je energeticky vyššie ako základný stav. Prírodné sa snaží vrátiť späť na nejakú z jeho stabilných energetických hladín a pri prechode uvoľňuje nadbytočnú energiu žiarivými prechodmi vo forme generácie fotónov alebo cez kmity mriežky (fonóny) vo forme tepla. Pri tomto procese sú generované singletové a tripletové excitóny (viazané elektrón-dierové páry) v pomere 1 ku 3. Pre čo najlepší výsledok a dosiahnutie čo najvyššej kvantovej účinnosti je potrebné plnohodnotne využiť všetky tieto stavy a práve to je hlavným aspektom nasledujúceho vývoja [2].

Prvá generácia emisných materiálov, označovaná ako fluorescenčná, pracuje s materiálmi obsahujúce organické farbivá. Je schopná využiť len prechody singletových excitónov do základného energetického stavu, čiže jej vnútorná kvantová účinnosť (z angl. Internal Quantum Efficiency) IQE je 25 %. Najvyššia prirodzená vonkajšia kvantová účinnosť (z angl. External Quantum Efficiency) EQE zariadenia tejto generácie dosahuje 5 %. Sem patrí aj už spomenutá prvá OLED z roku 1987, ktorá vyžarovala zelenú farbu a využívala na to materiál tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq_3) [2].

Nahrádza ju druhá generácia, označovaná ako fosforescenčná, ktorá je ústrednou témou tejto práce. Aby sa dokázalo využiť zostávajúcich 75 % prechodov (uchovaných v excitónoch v tripletovom stave) boli skúmané a vyvinuté emisné materiály na báze vzácnych kovov ako je irídium (Ir) alebo platina (Pt). Energia z excitónov najnižšieho singletového stavu S_1 dokáže prekonvertovať do najnižšieho tripletového stavu T_1 a fosforescenciou vykonať prechod do základného stavu S_0 . Tento princíp umožňuje dosiahnuť IQE až 100 %, čo je rozhodujúce pre to, aby bolo výsledné EQE zariadenia vysoké (to sa prakticky pohybuje od 20 cez 30 %). Táto technológia sa objavila okolo roku 2000 a bola (aj stále je) široko využívaná [2].

Vyššie popísané princípy fungovania emisných materiálov prvej a druhej generácie sú znázornené na Obr. 2.



Obr. 2. Princíp fungovania a) prvej a b) druhej generácie emisných materiálov.

3 Experiment

Sklenené substráty, od výroby pokryté tenkou vrstvou indium-cín-oxidu (z angl. Indium Tin Oxide) ITO, boli narezané na rozmery 18 mm × 18 mm. Následne prešli čistením v ultrazvukovom kúpeli v niekoľkých fázach, pričom každá z nich bola pri teplote 39 °C po dobu 15 minút. V prvom kroku bol použitý 20 % vodný roztok etanolamínu, potom izopropylalkohol a nakoniec deionizovaná voda. Medzi každým krokom boli substráty prepláchnuté deionizovanou vodou a na úplnom konci čistenia osušené dusíkom. Toto čistenie zabezpečilo odstránenie nečistôt z procesu rezania z povrchu substrátov.

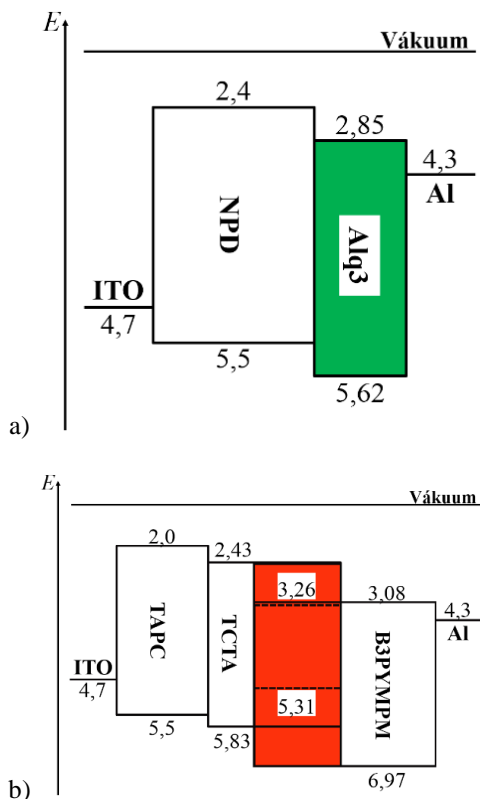
Na tvarovanie anódy (ITO) bol využitý fotolitografický proces. Použil sa pozitívny fotorezist *S1813*, ktorý bol po kvapnutí na substrát odstredný v dvoch fázach: 500 ot/min po dobu 3 sekúnd s akceleráciou 500 ot/min/s, slúžiaci na homogénne rozliatie fotorezistu po substráte a 3000 ot/min po dobu 30 sekúnd s akceleráciou 500 ot/min/s, slúžiaci pre následné vytvorenie vrstvy a odstredenie nadbytočného materiálu. Substrát bol žiňaný 1 minútu na pecku pri teplote 110 °C za účelom odparenia zvyškov rozpúšťadiel. Pripravené vrstvy boli exponované UV žiarením (350-400 nm, definované pásmovou priepusťou) cez požadovanú tieniacu fotolitografickú masku 20 sekúnd, po čom sa dala osvetlená časť rozpustiť do vývojky *MF-320* (zriedenej s deionizovanou vodou v pomere 1:2) na 1 minútu. Tento proces zaručil, že pri ďalšom kroku zostanú miesta pokryté fotorezistom chránené pred leptaním. Na konci boli substráty jemne opláchnuté prúdom deionizovanej vody (s merným odporom 18,2 MΩ.cm) a osušené dusíkom. Pre tvarovanie ITO vrstvy bolo použité mokré leptanie v 35 % kyseline chlorovodíkovej po dobu 7 minút. Po procese leptania sa pre zmytie kyseliny substráty namočili do deionizovanej vody, následne do acetónu pre odstránenie zvyšného fotorezistu, a opäť do deionizovanej vody a osušiť dusíkom.

Pred samotným vákuovým napaňovaním sa povrchy substrátov ešte raz upravili [4]. Vykonalo sa čistenie v ultrazvukovom kúpeli s použitím acetónu a izopropylalkoholu (oba kroky po dobu 10 minút pri teplote 39 °C) pre odstránenie lipofilných kontaminantov. Následne boli substráty vystavené UV žiareniu (185 a 254 nm) a ozónu pomocou systému UV-2 (Samco, LI) na 10 minút. Tepelné napaňovanie vo vysokom vákuu prebiehalo pri tlaku rádovo 10^{-6} mBar a nižšom. Proces depozície viacerých vrstiev

prebiehal bez prerušenia vákuu za použitia pripravených tieniacich masiek pre jednotlivé vrstvy. Všetky použité organické materiály boli zakúpené od dodávateľa Ossila [5].

Štruktúra vytváraného prvku 1. generácie bola ITO/ NPD (150 nm)/ Alq₃ (50 nm)/ Al (50 nm), kde NPD označuje dierovo transportný materiál N,N'-bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)benzidine a Alq₃ je označenie emisného materiálu s ambipolárnou vodivosťou tris(8-hydroxyquinolino)aluminium [5]. ITO je anóda pre injekciu dier a Al je hliníková katóda pre injekciu elektrónov. Hrúbka NPD sa zvolila výrazne väčšia ako hrúbka Alq₃ vzhľadom na nízku pohyblivosť voľných nosičov náboja v Alq₃ (na úrovni 10⁻⁷ cm²/V.s)

Štruktúra pripraveného OLED prvku 2. generácie bola [4] ITO/ TAPC (20 nm)/ TCTA (10 nm)/ TCTA:B3PYMPM:Ir(dmpq)₂(acac) (30 nm)/ B3PYMPM (45 nm)/ Al (100 nm). TAPC je dierovo transportný materiál 1,1-bis[(di-4-tolylamino)phenyl]cyclohexane, hostujúce materiály boli TCTA označujúci tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine a B3PYMPM označujúci 4,6-bis(3,5-di(pyridín-3-yl)phenyl)-2-methylpyrimidine, kým emisný dopant Ir(dmpq)₂(acac) označoval molekulárny materiál bis(2-(3,5dimethylphenyl)quinolineC2,N')(acetylacetonato)iridium(III) [5]. Efektívne hrúbky hostujúcich materiálov a emisného dopantu boli zvolené tak aby sa dodržala koncentrácia emisného dopantu na úrovni 3 hm% [4] vzhľadom na hostujúce materiály.

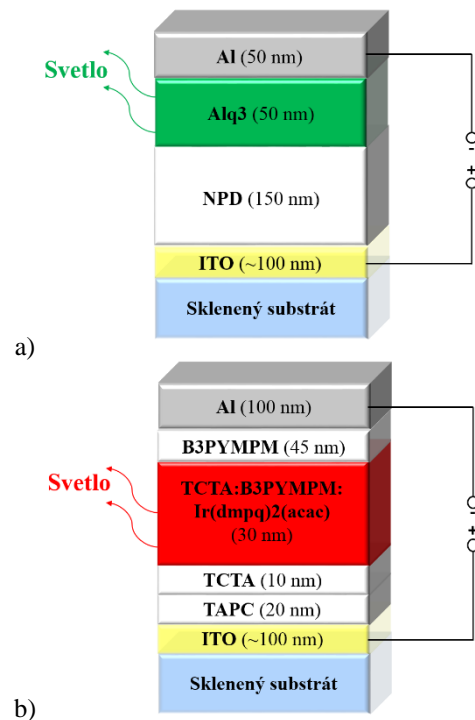


Obr. 3. Energetický pásmový diagram navrhnutého OLED prvku a) prvej a b) druhej generácie.

Na Obr. 3 sú zobrazené štruktúry nami navrhnutých prvkov vo forme energetického pásmového diagramu. Touto štruktúrou sme sa inšpirovali v článku [4], ale upravili sme ju vzhľadom na naše technické podmienky, napríklad

odstránením tenkej vrstvy fluoridu lítneho (LiF), nachádzajúceho sa pod katódou, slúžiaceho ako elektróny injektujúca vrstva. Táto vrstva má mať veľmi malú hrúbku (0,7 nm) a pri jej prekročení sa správa ako izolant, tým pádom by prvok bol nefunkčný.

Pripravené vaicvrstvové štruktúry sú pre lepšiu predstavu graficky znázornené na Obr. 4. Pri experimente sa ich spolu s navrhnutými parametrami podarilo okrem drobných zanedbateľných defektov dodržať.

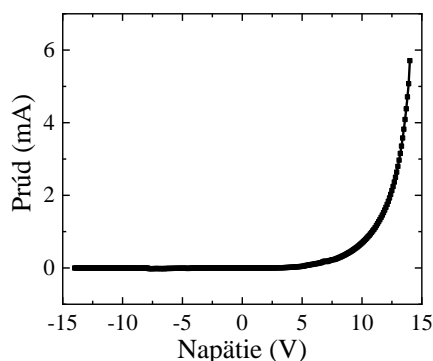


Obr. 4. Štruktúra vyrobeného OLED prvku a) prvej a b) druhej generácie.

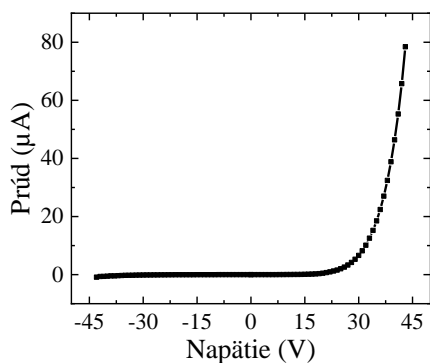
Meranie prebiehalo v dusíkovom boxe a v špeciálnom prípravku pre testovanie OLED prvkov. Elektrické charakteristiky boli merané parametrickým analyzátorom B1500A (Keysight, USA). Spektrálne charakteristiky boli merané spektrometrom Red Tide USB650 (Ocean Optics, USA).

4 Výsledky a diskusia

Volt-ampérové (*skr.* VA) charakteristiky prvku 1. generácie boli merané v intervale od -14 V do 14 V s krokom 0,1 V. Prvky začali znateľne vyžarovať svetlo od hodnoty 12 V a vyššie, prierazné napätie bolo experimentálne určené na 17 V. VA charakteristiky prvku 2. generácie boli merané v intervale od -43 do 43 V s krokom 1 V. Prvky začali znateľne vyžarovať svetlo od hodnoty 30 V a vyššie, prierazné napätie bolo experimentálne určené na 50 V. Z nameraných dát je vidieť, že VA charakteristiky majú v priepustnom smere klasický usmerňujúci charakter a v závernom smere prúd blokujú. Prúdy dosahovali hodnoty jednotky mA (maximum 5,83 mA) pri prvku prvej generácie a desiatky μ A (maximum 74,5 μ A) pri prvku druhej generácie. Tieto charakteristiky sú vykreslené na Obr. 5.



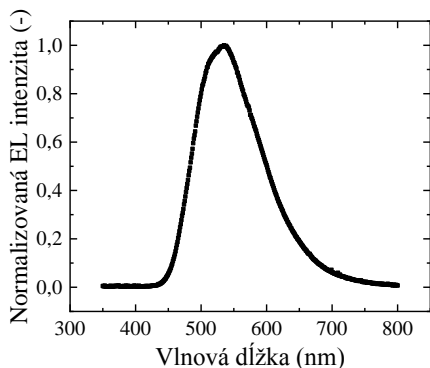
a)



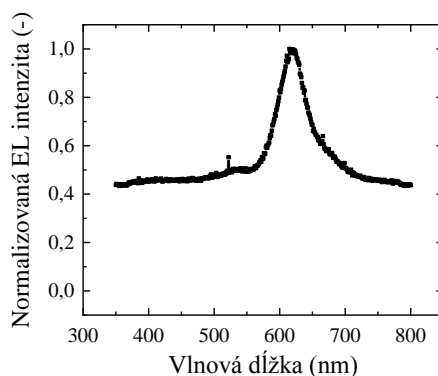
b)

Obr. 5. Namerané VA charakteristiky OLED prvku a) prvej a b) druhej generácie.

Spektrálne charakteristiky boli merané súbežne s volt-ampérovými charakteristikami, čiže spolu priamo korešponujú a sú znázornené na Obr. 6. Nameraná intenzita elektroluminiscencie (*skr.* EL) bola normalizovaná a je vzťahovaná k príslušným vlnovým dĺžkam z intervalu 350 až 800 nm s krokom 1 nm. OLED prvok 1. generácie emituje na vlnovej dĺžke 535 nm, čo je podľa všeobecnej definície zelená farba spektra viditeľného žiarenia, zatiaľ čo prvok 2. generácie emituje na vlnovej dĺžke 620 nm, čo je na spodnej hranici červenej farby.



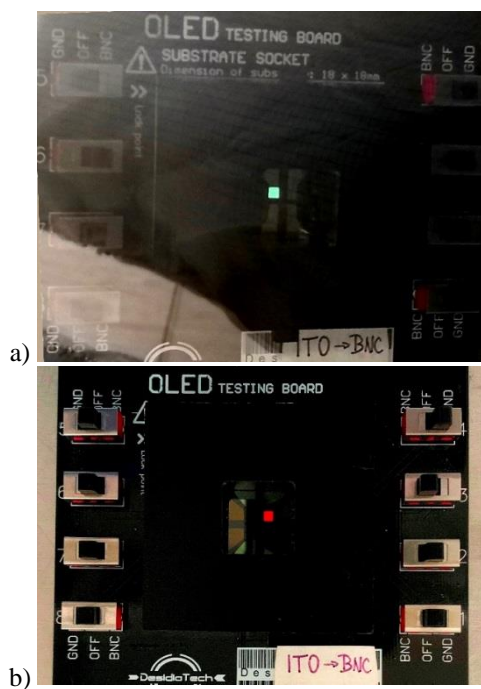
a)



b)

Obr. 6. Namerané spektrálne charakteristiky OLED prvku a) prvej a b) druhej generácie.

Reálne vizuálne výsledky vyrobených OLED prvkov možno vidieť na Obr. 7 v priložených fotografiách.



b)

Obr. 7. Fotografia rozsvieteného OLED prvku a) prvej a b) druhej generácie v testovacom prípravku.

5 Záver

Vytvorením funkčného prototypu OLED na princípe emisnej dopácie sme potvrdili správnosť teórie. Doteraz sme boli na Oddelení organickej elektroniky schopní vyrábať iba referenčné zelené OLED na báze emisných materiálov prvej generácie (napr. Alq₃), takže sa jedná o veľký posun vpred. Druhá generácia emisných materiálov zlepšuje a aj otvára nové vlastnosti nami-vyrobených OLED prvkov a tým pádom rozširuje možnosti ich nasledovného použitia.

Vyrobené prvky vykazovali veľmi malé prúdy, ale boli riadené znateľne vyšším napätím. Tieto skutočnosti vytvárajú nové výzvy pre vylepšenia technológie do budúcnosti, napríklad

za účelom zníženia prahového napätia. To je možné dosiahnuť napríklad úpravou hrúbky jednotlivých vrstiev, použitím iných materiálov, alebo zmenou geometrie prvkov. Úmerne tomu však môže narastať zložitosť prípravy prvku a tým sa zvyšovať riziko vzniku chýb.

Hlavným lákadlom je určite lepšia (v niektorých prípadoch aj úplne nová) možnosť realizácie farieb. Výsledná farba prvku závisí primárne od materiálu nadopovaného do emisnej vrstvy, pričom keď použijeme dopanty z rovnakej skupiny (napríklad komplexy Ir), zvyšok štruktúry môže jednoducho ostať zachovaný. Ako teoretické príklady do ďalších experimentov uvádzame zelený dopant Bis[2-(2-pyridinyl-N)phenyl-C](acetylacetonato)iridium(III) (Ir(ppy)₂(acac)) [4], ďalej oranžový dopant Bis(2-(9,9-diethylfluoren-2-yl)-1-phenyl-1H-benzo[d]imidazolato)(acetylacetonate)iridium(III) (Ir(fbi)₂(acac)) [6], ako aj červený dopant Bis[2-(3,5-dimethylphenyl)-quinoline](acetylacetonate)iridium(III) (Ir(mphq)₂(acac)) [4], ktorého ekvivalent Ir(dmpq)₂(acac) bol použitý v tejto práci.

Všetko má aj svoje nevýhody, v tomto prípade hlavne technologického charakteru a to mierne vyššiu cenu materiálov (čo súvisí aj s obmedzenou dostupnosťou na našom trhu) a komplikovanejší výrobný proces, spôsobený hlavne nutnosťou súbežného vákuového naparovania viacerých materiálov pre vytvorenie emisnej vrstvy.

Vo výsledku však možnosti, ktoré nám táto technológia môže ponúknuť a kam nás ďalej posunúť, výrazne prevyšujú relatívne negatíva a je výhodné sa ňou ďalej zaoberať. Minimálne pokiaľ nám nebude prístupné lepšie riešenie, napríklad 3. generácia emisných materiálov, ktorá je momentálne na vzostupe.

Pod'akovanie

Moje úprimné poďakovanie patrí Ing. Michalovi Mičjanovi, PhD. za vedenie tejto práce, cenné rady a pripomienky. Ďalej Ing. Miroslavovi Novotovi, PhD. za veľkú pomoc vo viacerých technologických oblastiach pri realizácii experimentu. A v neposlednom rade Ing. Michalovi Sobotovi za asistenciu pri meraní elektrických a optických vlastností realizovaného zariadenia.

Tento článok vznikol vďaka podpore v rámci projektu grantovej agentúry Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR APVV-20-0564.

Literatúra

- [1] MERTENS, Ron. What is an OLED?. MERTENS, Ron. The OLED Handbook: A guide to the OLED industry, technology and market. 2021 ed. Lulu, 2021, p. 7 - 54. ISBN 1716256925.
- [2] HONG, Gloria, Xuemin GAN, Céline LEONHARDT, Zhen ZHANG, Jasmin SEIBERT, Jasmin M. BUSCH a Stefan BRÄSE. A Brief History of OLEDs—Emitter Development and Industry Milestones. Advanced Materials [online]. 2021, 33(9) [cit. 2022-04-12]. ISSN 0935-9648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.202005630
- [3] MICJAN, Michal a Martin WEIS. Organic electronic materials and devices. YURISH, Sergey Y. Advances in

- Microelectronics: Reviews. Vol. 3. Barcelona: IFSA Publishing, 2021, p. 19-74. ISBN 978-84-09-33338-7.
- [4] LEE, Sunghun, Daniel LIMBACH, Kwon-Hyeon KIM, Seung-Jun YOO, Young-Seo PARK a Jang-Joo KIM. High efficiency and non-color-changing orange organic light emitting diodes with red and green emitting layers. Organic Electronics [online]. Amsterdam (NL): Elsevier, 2013, July 2013, 2013(Vol. 14, Iss. 7), p. 1856 - 1860 [cit. 2022-04-12]. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.orgel.2013.04.020
- [5] Ossila: enabling materials science [online]. Sheffield: Ossila, c2022 [cit. 2022-04-12]. Dostupné z: https://www.ossila.com/
- [6] ZHANG, Baohua, Guiping TAN, Ching-Shan LAM, et al. High-Efficiency Single Emissive Layer White Organic Light-Emitting Diodes Based on Solution-Processed Dendritic Host and New Orange-Emitting Iridium Complex. Advanced Materials [online]. Weinheim: Wiley, 2012, 13 March 2012, 2012(Vol. 24, Iss. 14), p. 1873 - 1877 [cit. 2022-04-12]. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1002/adma.201104758