

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
**«Томский государственный университет систем управления и  
радиоэлектроники»  
(ТУСУР)**

**Кафедра радиоэлектронных технологий и экологического мониторинга  
(РЭТЭМ)**

УТВЕРЖДАЮ

Декан РКФ

\_\_\_\_\_ Д.В. Озеркин

«\_\_»\_\_\_\_\_ 2018 г.

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЕКТРОННЫХ СРЕДСТВ**  
Учебное пособие

Зав. кафедрой РЭТЭМ

\_\_\_\_\_ В.И. Туев

«\_\_»\_\_\_\_\_ 2018 г.

Томск 2018

Туев В.И. Перспективные технологии производства электронных средств: учебное пособие. – Томск: Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, 2018. – 38 с.

Учебное пособие предназначено для бакалавров направления подготовки «Конструирование и технология электронных средств», профиль «Технология электронных средств», изучающих дисциплину «Преддипломный курс» и также может быть полезно студентам иных профилей и направлений подготовки.

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Список литературы к введению.....	5
1 ОРГАНИЧЕСКИЕ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИЕ СТРУКТУРЫ.....	6
1.1 Органические светоизлучающие структуры в составе дисплея.....	7
1.1.1 Обоснование выбора конструкции макетов и экспериментальных образцов.....	7
1.2 Материалы для органических светоизлучающих диодов.....	9
1.2.1 Катодные материалы на основе лантаноидов.....	13
1.2.2 Модификация поверхности анода ITO халькогенами.....	14
1.2.3 Электролюминесцентные материалы для органических светоизлучающих структур.....	16
1.2.4 Материалы для полимерных светоизлучающих диодов (PLED-materials).....	21
1.2.5 Печатные технологии изготовления ОСИД.....	26
1.2.6 Управление элементами ОСИД - дисплея.....	29
1.3 Технология изготовления ОСИД методом принтерной печати.....	31
Список литературы к разделу 1.....	36

## ВВЕДЕНИЕ

До двадцати процентов всей вырабатываемой на Земном шаре электрической энергии тратится на цели освещения. Посмотрите на рис. В.1 как выглядит Земля с борта космического аппарата ночью [В.1]. Отчетливо видны ярко освещенные улицы и дороги крупных городов России, стран Европы, Азии, Северной Америки. Задача уменьшения затрат электрической энергии на освещение чрезвычайно актуальна.



Рисунок В.1. Вид на поверхность Земного шара ночью

В части энергосбережения для целей освещения знаменательным оказался 2011 год. Важность момента заключается в том, что именно в 2011 году появившиеся сравнительно недавно твердотельные источники света на основе гетеросистемы InGaN/GaN превзошли по значению параметра световой отдачи (количество света на единицу потребляемой электрической мощности) все использовавшиеся до этого времени электрические источники света: лампы накаливания, галогенные лампы, люминесцентные, натриевые и другие источники света.

В настоящем учебном пособии приведены некоторые результаты проведенных в 2010-2016 гг научно-исследовательских, опытно-конструкторско-технологических работ и прикладных научных исследований в рамках Федеральных целевых программ «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014-2020 годы», а также по постановлению Правительства №218: «Разработка базовой технологии изготовления особо плоских полноцветных ОСИД-дисплеев методом принтерной печати». Работы выполнялись НИИ Светодиодных технологий и кафедрой Радиоэлектронных технологий и экологического

мониторинга ТУСУР в сотрудничестве с национальным исследовательским томским государственным университетом [В.2 - В.4], АО «НИИ Полупроводниковых Приборов» (г. Томск) и студенческим конструкторским бюро «Смена» ТУСУР.

Пособие может быть полезно для студентов технических направлений подготовки уровней магистратуры и бакалавриата.

#### Список литературы к введению.

В.1 Официальный сайт [Электронный ресурс]. <http://picslife.ru/kosmos/ogni-pochnoy-zemli-iz-kosmosa-chnyiy-mramor-2012.html>. Режим доступа – свободный. Дата обращения 29.01.2017 г.

В.2 Туев В.И., Малютин Н.Д. и др. Развитие аддитивных принтерных технологий в электронике / Под ред. профессора Н.Д. Малютина. – Томск: Томск. Гос. ун-т систем упр. И радиоэлектроники, 2015. – 70 с. ISBN 978-5-86889-706-1.

В.3 Разработка высокоэффективных и надежных полупроводниковых источников света и светотехнических устройств и организация их серийного производства: отчет по 1 этапу ОКР. В 2 т. – Том 2. Светотехническое устройство / Туев В.И. – Томск: Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, 2010. – 350 с. – Инв. №24.02/01-2010.

В.4 Разработка базовой технологии изготовления особо плоских полноцветных ОСИД-дисплеев методом принтерной печати: отчет по 1 этапу ОКР «Органика». В 2 т. – Том 1. ЕГВА.467848.001 ПЗ / Туев В.И. – Томск: Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, 2012. – 113 с. – Инв. №26.01/01-2013.

# 1 ОРГАНИЧЕСКИЕ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИЕ СТРУКТУРЫ

На сегодняшний день технологии органических светоизлучающих диодов применяется многими разработчиками, например, для создания приборов ночного видения. Органические дисплеи встраиваются в телефоны, цифровые фотоаппараты, автомобильные бортовые компьютеры, коммерческие ОСИД-телевизоры, выпускаются небольшие ОСИД-дисплеи для цифровых индикаторов, лицевых панелей автомагнитол, карманных цифровых аудиопроигрывателей и т. д.

Существует три основных достоинства ОСИД, о которых не забывает упомянуть ни одна из компаний, занимающихся продвижением этой технологии в массовое производство. Это быстрый отклик устройства (около 10 мс), широкий угол обзора и большой диапазон рабочих температур. Последний параметр оказывает заметное влияние на сферу возможного применения ОСИД-дисплеев, теоретически их можно устанавливать в неотапливаемых помещениях. Устройства, выполненные на основе ОСИД, хорошо справляются со своими функциями при температурах от  $-40$  до  $+70^{\circ}\text{C}$ .

Технология развивается в двух основных направлениях: так называемые «малые молекулы» (SM-OLED) и «полимеры» (PLED).

Первая технология была разработана компанией Eastman-Kodak, и обычно в научно-технических материалах её упоминают, как «small molecule» OLED (SM-OLED). На сегодняшний день, промышленное производство таких OLED-панелей обходится довольно дорого.

Вторая технология разработана Cambridge Display Technologies (CDT) и изначально называлась Light-Emitting Polymer (LEP). Однако устройства с использованием данной разработки больше известны под названием Polymer Light Emitting Diodes (PLED). Долгое время эта технология значительно отставала в развитии от SM-OLED как по качеству отображения информации, так и сроку жизни. Но отдельного внимания заслуживает способ производства этих панелей – он основан на принципах струйной печати. Технические характеристики изготавливаемых подобным образом панелей постоянно меняются в лучшую сторону.

В основе работы ОСИД – принцип электролюминесценции, используется возможность некоторых органических соединений излучать свет под воздействием электрического тока. Каждая ОСИД-ячейка выполнена на основе нескольких тонких

органических плёнок, которые в свою очередь находятся между двумя тонкоплёночными проводниками. При этом рабочее напряжение находится в интервале от 3 до 16 В.

Большая часть основных технических параметров зависит от органических материалов, которые используются при изготовлении дисплея по ОСИД-технологии.

## 1.1 Органические светоизлучающие структуры в составе дисплея

На рисунке 1.1 представлена структура ОСИД-дисплея (органический светоизлучающий диод (Organic Light Emitting Diode – OLED)).

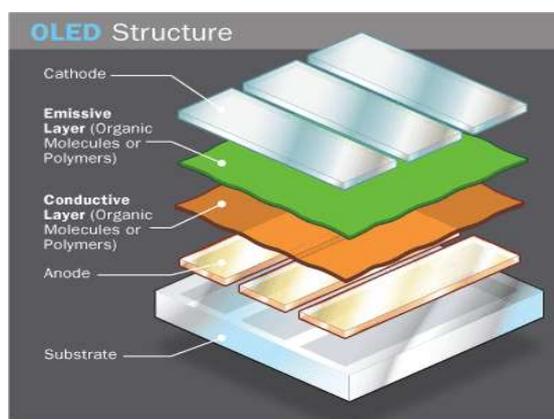


Рисунок 1.1 – Структура ОСИД-дисплея

### 1.1.1 Обоснование выбора конструкции макетов и экспериментальных образцов

Проанализированы два варианта конструкции макетов. Первый вариант горизонтальной конструкции макета и технологии имеет обобщенное название «горизонталь», второй – вертикальная структура по технологии «вертикаль». Конструкция макетов приведена на рисунках 1.2 и 1.3.

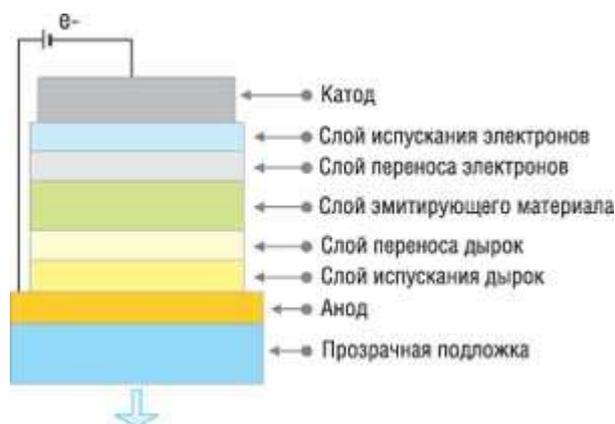


Рисунок 1.2 – Базовая структура ОСИД - дисплея

Существует три технологии изготовления полноцветных ОСИД, имеющих различные схемы расположения светоизлучающих структур (рисунок 1.3):

- схема с отдельными цветными эмиттерами;
- схема WOLOD+CF (белые эмиттеры + цветные фильтры);
- схема с конверсией коротковолнового излучения.

Самый простой и привычный вариант – обычная трехцветная модель, которая в технологии ОСИД называется моделью с отдельными эмиттерами. Три органических материала излучают свет базовых цветов – R, G и B. Этот вариант самый эффективный с позиции использования энергии, однако, на практике довольно сложно подобрать материалы, которые будут излучать свет с нужной длиной волны, да еще с одинаковой яркостью.

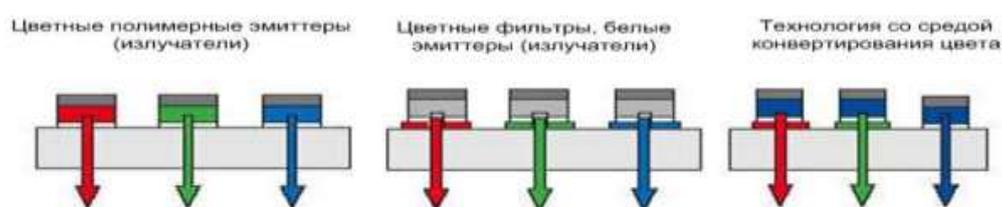
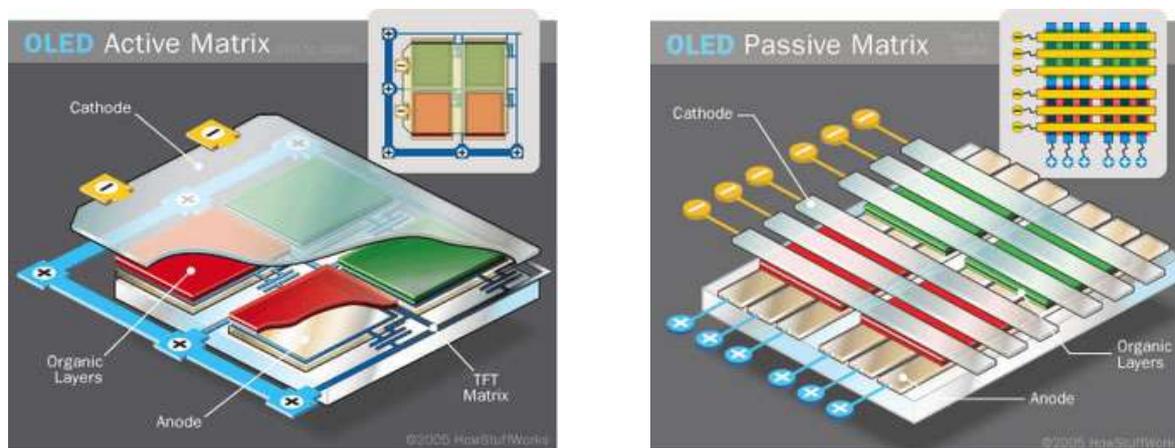


Рисунок 1.3 – Три варианта формирования структур цветных ОСИД

Второй вариант реализуется гораздо проще. Он использует три одинаковых белых эмиттера, которые излучают через цветные фильтры, однако он значительно проигрывает по эффективности использования энергии первому варианту, поскольку значительная часть излученного света теряется в фильтрах.

В третьем варианте (CCM – Color Changing Media) применяются голубые эмиттеры и специально подобранные люминесцентные материалы для преобразования

коротковолнового голубого излучения в более длинноволновые – красный и зеленый. Голубой эмиттер, естественно, излучает «напрямую». У каждого из вариантов есть свои достоинства и недостатки. Все варианты в качестве элемента управления ОСИД-дисплеями могут использовать активную или пассивную матрицу (рисунок 1.4).



а) ОСИД с активной матрицей

б) ОСИД с пассивной матрицей

Рисунок 1.4– Схемы управления ОСИД-дисплеем

Анализ различных вариантов конструкции, используемых материалов и технологий показал в основе любых вариантов используются следующие базовые материалы:

- Подложка - особо плоские стеклянные заготовки (например, кварцевые фотошаблонные заготовки) или гибкие полимерные материалы.
- В качестве анодного контакта - покрытия на основе оксида индия – олова (наносятся методом магнетронного распыления в вакууме).
- В качестве катодного контакта используются алюминиевые пленки.

## 1.2 Материалы для органических светоизлучающих диодов

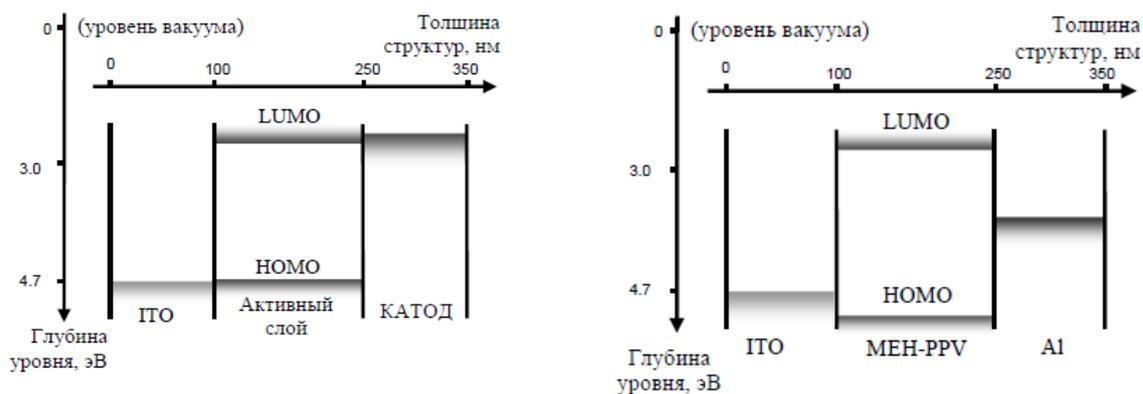
ОСИД представляет собой сэндвич структуру толщиной более 100 нм и состоит из прозрачного для оптического излучения анода, нескольких слоев, включая активный слой и слои для обеспечения транспорта электронов (ETL) и дырок (HTL) и катода. Что касается анода, то возможности варьирования материалами этого элемента ОСИД

структуры ограничены и фактически используются только прозрачные слои ИТО на основе оксида индия и олова, однако представляется возможным варьирование рельефа анода и модификация его поверхности различной обработкой.

Учитывая, что механизм электролюминесценции в ОСИД диодах обусловлен инжекцией электронов из катода и дырок из анода с последующей их рекомбинацией, то естественно предполагать большое влияние на характеристики диодов материала катода, способа его нанесения и микрорельефа как катода, так и анода.

В небольшом объеме вопросам по влиянию катода ОСИД диодов посвящена работа Мирзова О.В.[1.1]. Автор отмечает, что в качестве катода в однослойном ОСИД следует выбирать металл с работой выхода, близкой или несколько меньшей, чем глубина положения LUMO вещества активного слоя. Для большинства пригодных в качестве активного слоя веществ эта глубина составляет от 2 до 3 эВ. Все металлы с работами выхода в этом диапазоне (например, кальций, барий, иттербий) являются химически активными. Как следствие, катодные слои из этих металлов чувствительны к воздействию окружающей среды и могут вступать в реакцию с материалами органических слоев, что вызывает нестабильность показателей рабочих характеристик ОСИД и ограничивает надежность получающихся устройств. Это сильно повышает уровень технологических требований для практического изготовления устройств. Использование же устойчивых к воздействию внешней среды материалов, таких как Al и In, ограничено из-за относительно высокого значения работы выхода (около 4.3 эВ), что приводит к повышению рабочего напряжения, уменьшению квантовой эффективности и времени жизни ОСИД. Сейчас очень актуальна проблема создания материалов с низкой работой выхода, которые могли бы быть использованы в качестве катода. В настоящее время широко применяются различные сплавы: Mg:Ag (10:1) и Al:Li (99:1), а также комбинации различных слоев: LiF/Al, CsF/Al, LiF/Ca/Al.

Итак, первым критерием отбора материалов для создания ОСИД является соответствие работ выхода материалов электродов положениям НОМО и LUMO вещества активного слоя. Поэтому положения этих уровней принято показывать на энергетической схеме ОСИД (рисунок 1.5).

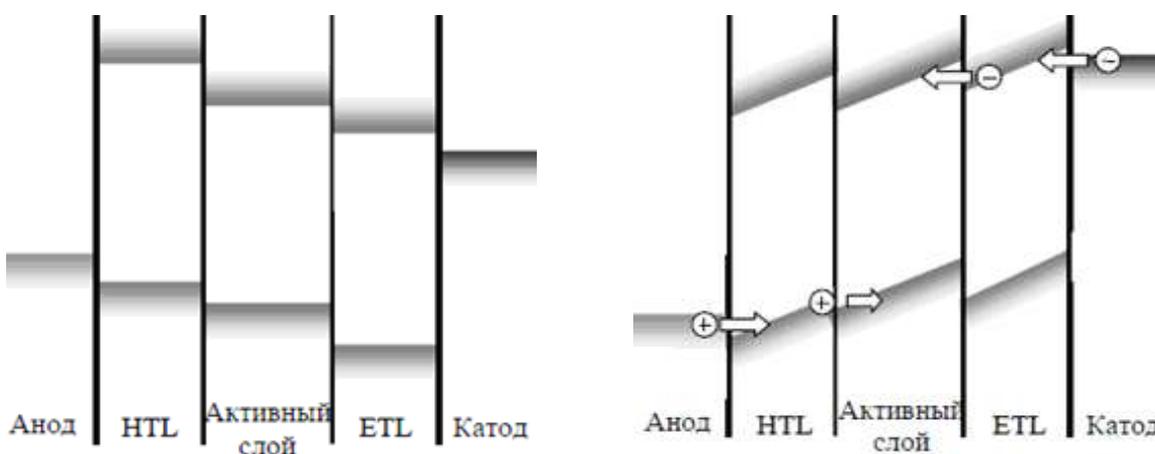


а) идеальная энергетическая схема

б) пример неоптимальной структуры

Рисунок 1.5 – Энергетическая схема слоев ОСИД

На рисунке 1.5 (а) показан случай идеально подобранных по положению энергетических уровней материалов. В таком ОСИД, как правило, величины текущих токов и квантовая эффективность определяются величинами подвижности носителей в активном слое и значением квантового выхода люминесценции рабочего вещества. Вид энергетических схем такого ОСИД в рабочем режиме показан на рисунке 1.6 (а).



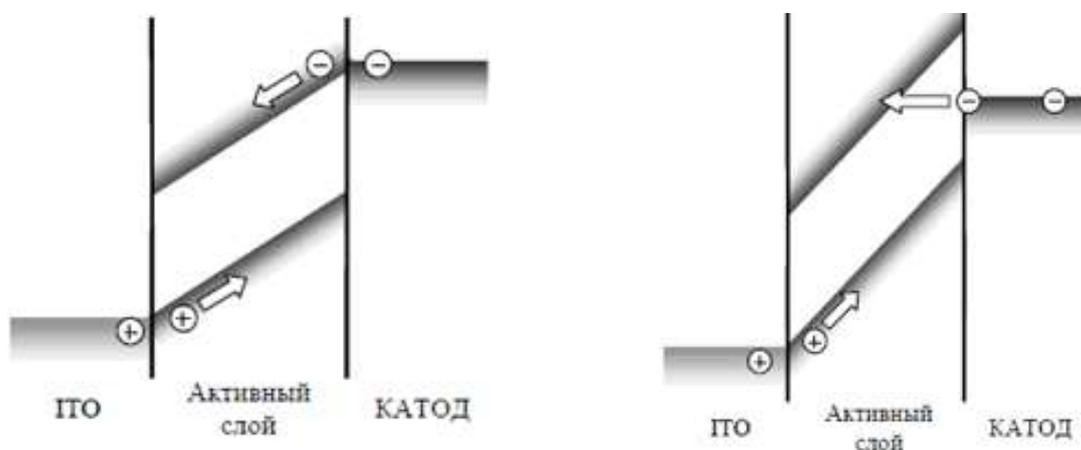
а) в выключенном режиме

б) в рабочем режиме

Рисунок 1.6 – Энергетическая схема слоев многослойного ОСИД

Однако полноценно удовлетворить всем перечисленным выше требованиям в однослойных ОСИД не представляется возможным. И первую трудность представляет, как правило, именно подбор электродов с работами выхода, соответствующими положениям НОМО и LUMO вещества активного слоя. Пример схемы однослойного ОСИД, у которого существует большой барьер для инжекции электронов в рабочее вещество, показан на рисунке 1.6 (б). В такой схеме электроны для попадания на LUMO

должны туннелировать через этот барьер (рисунок 1.6 (б)), что сильно понижает электронный ток и повышает рабочее напряжение устройства. Кроме того, у большинства подходящих в качестве активного слоя веществ сильно отличаются значения подвижности электронов и дырок. Текущие через ОСИД электронный и дырочный токи оказываются несбалансированными. Как следствие, квантовая эффективность ОСИД, т.е. отношение числа испускаемых фотонов к числу проходящих через структуру от катода к аноду электронов, оказывается низкой, т.к. она определяется в данном случае именно меньшим из токов носителей. Избавить устройство от этого недостатка призваны дополнительные слои, используемые в многослойном ОСИД (рисунок 1.7).



а) идеальная энергетическая схема в рабочем режиме

б) с большим барьером для инжекции электронов в рабочем режиме

Рисунок 1.7 – Энергетическая схема ОСИД

Наиболее часто используются слои с дырочной проводимостью (hole transporting layer, HTL) и электрон транспортные (electron transporting layer, ETL) слои. Их назначение состоит, во-первых, в создании промежуточной “ступени” в энергетической схеме ОСИД между электродом и активным слоем, что облегчает инжекцию носителей в случае большого барьера, и, во-вторых, в препятствовании сквозному протеканию носителей сквозь структуру, т.е. улучшению баланса между электронным и дырочным токами.

HTL помещается между анодом и активным слоем (рисунок 1.6 (а)). В качестве материала для HTL выбирается вещество с НОМО, занимающим промежуточное (лучше всего, среднее) положение между значением работы выхода материала анода и глубиной НОМО рабочего вещества. Положение LUMO у вещества HTL должно быть высоким, подвижность дырок большой, подвижность же электронов – наоборот, маленькой. Кроме

того, желательно, чтобы расстояние между НОМО и LUMO было больше, чем у вещества активного слоя. Это сделает невозможным перенос энергии возбуждения от рабочего вещества на вещество НТЛ, а также обеспечит автоматическое выполнение условия высокого положения LUMO.

ETL помещается между активным слоем и катодом, и обладает относительно электронов свойствами, аналогичными свойствам НТЛ относительно дырок (рисунок 1.6 (а)). На рисунке 1.6 (б) показана энергетическая схема многослойного ОСИД в рабочем режиме. Видно, что введение дополнительных слоев приводит к замене одного высокого потенциального барьера двумя низкими. Так как вероятность туннелирования падает с уменьшением высоты барьера экспоненциально, то вероятность последовательного туннелирования через два низких барьера оказывается значительно выше, чем через один высокий, что и ведет к облегчению инжекции носителей в активную среду.

### 1.2.1 Катодные материалы на основе лантаноидов

Проведено сравнение рабочих характеристик ОСИД конфигурации ИТО/TPD/Alq<sub>3</sub>/cathode с монометаллическими (Al, Sm, Tm, Yb) и биметаллическими (Eu:Yb, Tm:Yb) катодами. Установлено, что наилучшими рабочими параметрами среди устройств с монометаллическими катодами (включая стандартный Al) обладает ОСИД с Tm электродом. Имеющий самое низкое значение работы выхода электрона Yb катод несколько ему уступает (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Рабочие характеристики ОСИД ИТО/TPD/Alq<sub>3</sub>/M. (M=Al, Sm, Tm, Yb, Eu:Yb, Tm:Yb)

Катод	Al	Sm	Tm	Yb	Eu:Yb	Tm:Yb
Напряжение включения, В	5,8	5,7	4,5	4,8	4,6	3,8
Рабочее напряжение при яркости 150 кд/м <sup>2</sup> , В	10,2	9	5,4	6,2	5,5	4,5
Эффективность по мощности, лм/Вт	0,11	0,14	2,9	1,37	2,17	3,48
Работа выхода электрона, эВ	4,3	2,7	3,12	2,6	2,5 (Eu)	2,6 (Yb)

Исследование длительности функционирования ОСИД-устройств с монометаллическими катодами в условиях окружающей среды при заданной начальной яркости  $200 \text{ кд/м}^2$  выявило значительное превосходство лантаноидов над алюминием.

### 1.2.2 Модификация поверхности анода ИТО халькогенами

Известна модификация поверхности ИТО ультратонким (2 нм) слоем халькогенов (S, Se, Te) методом испарения и осаждения из газовой фазы. Проведено сравнение вольт-амперных и вольт-яркостных характеристик ОСИД-устройств конфигурации anode/TPD/Alq3/Yb, где анодом служили как обработанные халькогенами подложки ИТО, так и немодифицированное ИТО.

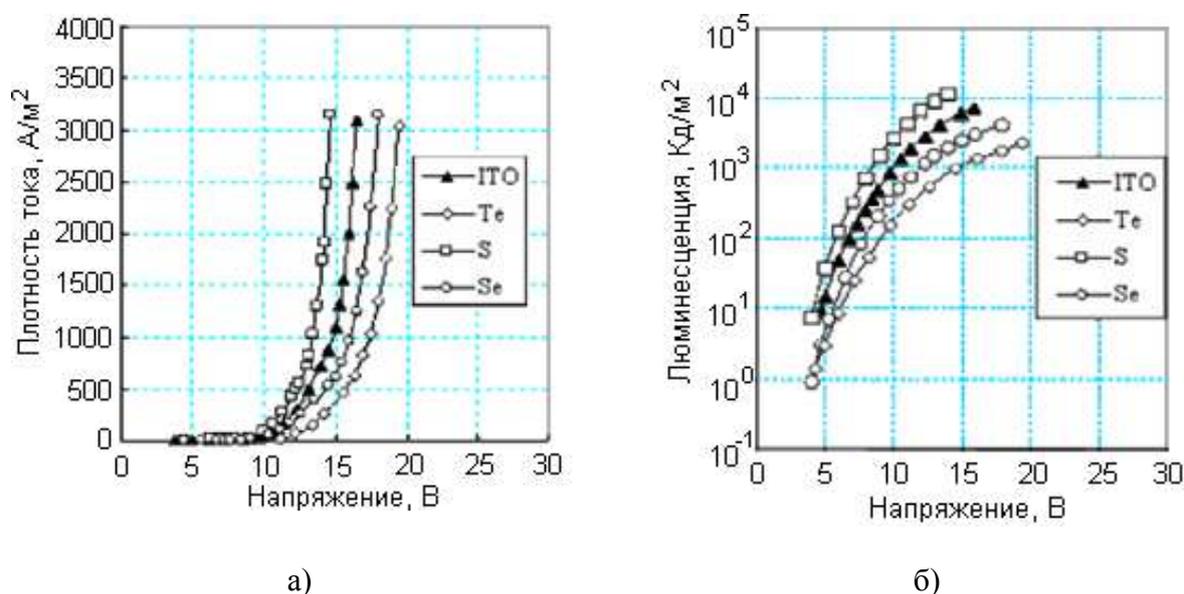


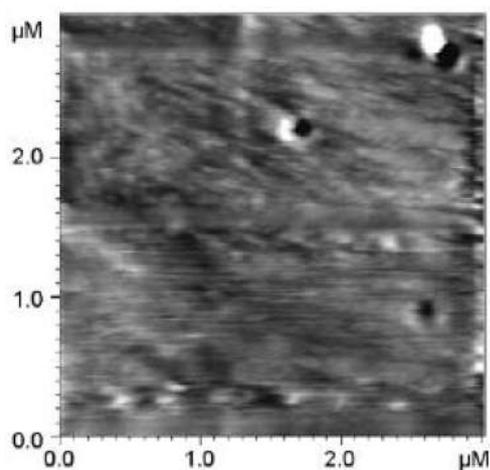
Рисунок 1.8 – Вольт-амперные (а) и вольт-яркостные (б) характеристики ОСИД конфигурации ИТО/X/TPD/Alq3/Yb. X = S, Se, Te

Как видно из представленных зависимостей (рисунок 1.8), только модификация анода серой привела к увеличению эффективности устройства, в то время как слой теллура и селена понизили максимальную яркость и повысили рабочее напряжение и напряжение включения. В отличие от Se и Te, обладающих выраженными полупроводниковыми свойствами, сера является диэлектриком (таблица 1.2), поэтому причина увеличения эффективности дырочной инжекции, очевидно, та же, что и в случае других ультратонких диэлектрических слоев – понижение эффективного барьера для дырочной инжекции.

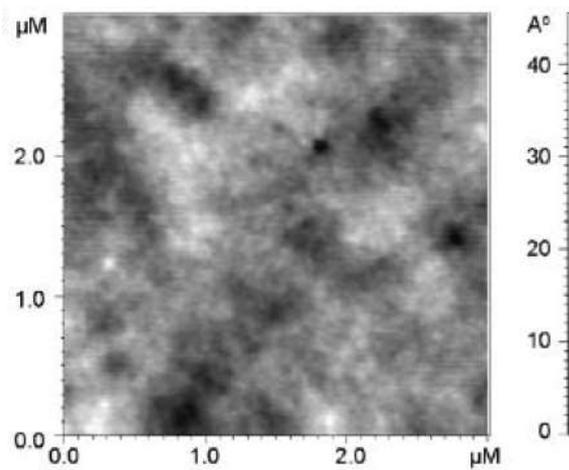
Таблица 1.2 – Работа выхода и ширина запрещенной зоны халькогенов

	$\phi$ , эВ	$\Delta E$ , эВ
S	-	2.8
Se	5.9	1.7
Te	4.8	0.36

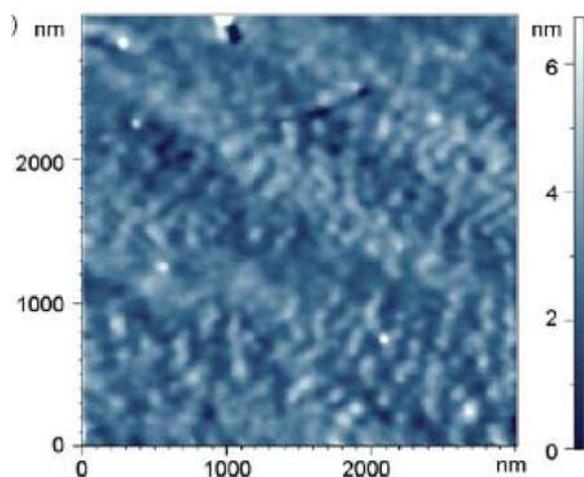
Кроме возросшей яркости и эффективности по сравнению с устройством, содержащим немодифицированный анод, ОСИД ITO/S/TPD/Alq3/Yb обладает и увеличенным временем функционирования.



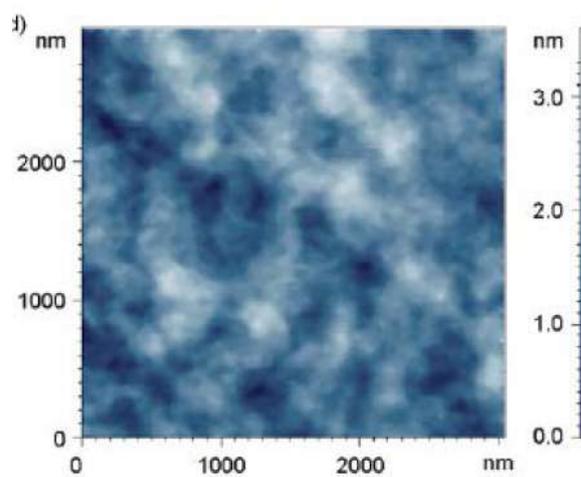
а)



б)



в)



г)

Рисунок 1.9 – AFM-изображения пленок TPD на поверхностях:

(а)ITO, (б)ITO+S, (в)ITO+Se, (г)ITO+Te

Такое повышение стабильности устройства может достигаться не только вследствие увеличения эффективности преобразования электрической энергии в

световую, но и за счет увеличения адгезии слоя TPD к поверхности ИТО. Как показывают AFM-снимки поверхности пленок TPD на чистом и модифицированном халькогенами ИТО, более ровное распределение молекул органического материала по поверхности наблюдается при модификации всеми халькогенами (рисунок 1.9). Однако улучшение характеристик устройств наблюдается лишь в случае использования серы, что, как упоминалось выше, связано с ее диэлектрическими свойствами.

Полученные результаты по материалу катода являются важными, однако, физического толкования полученных результатов автором не приведено. Без объяснения физических причин достижения неплохих результатов по ОСИД – диодам в диссертации Ильичев В.А.[1.2], трудно целенаправленно вести поиск столь экзотических материалов для катода, как использовал автор (Tm, Yb). Важнейшим результатом диссертационной работы надо считать результат по модификации поверхности анода из ИТО халькогенами, приводящее к существенному улучшению характеристик диодов в случае халькогенизации серой. Толкование свойств дано с позицией диэлектрических свойств покрытия в случае использования серы. На наш взгляд самое главное замечается в том, что процесс халькогенизации серой приводит к формированию микрорельефной поверхности на слое ИТО, что очень хорошо видно на рисунок 1.9 (б).

Проблемам материала катодов ОСИД посвящены многие работы, в которых, представлены результаты по использованию в качестве катодов Al, Mg, LiF/Al, Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al, обсуждается влияние слоев Mg и LiF как инжектирующего электроны электрода и использование этих слоев для покрытия ИТО в зависимости от толщины слоя Mg, когда роль катода выполняет ИТО.

### 1.2.3 Электролюминесцентные материалы для органических светоизлучающих структур

К строению рабочего вещества (электролюминесцентных материалов) ОСИД предъявляются следующие требования.

1. Оно должно обеспечивать возможность слияния электрона и дырки с образованием возбужденного состояния.

2. Это возбужденное состояние должно с большой вероятностью высветиться, т.е. его дезактивация должна осуществляться в результате излучательного процесса. Как правило, на практике требование высокой вероятности высвечивания равносильно требованию высокого квантового выхода фотолюминесценции вещества. Поэтому в

качестве светоизлучающих веществ для ОСИД обычно используют соединения с высоким квантовым выходом фотолюминесценции в кристаллическом состоянии, поскольку все процессы в ОСИД протекают в твердой фазе.

3. Рабочее вещество должно обладать хорошей электронной и дырочной проводимостью, поскольку подвижность обоих зарядовых потоков в светоизлучаемом слое оказывает большое влияние на квантовую эффективность ОСИД. Для балансировки электронного и дырочного токов в светоизлучаемом слое вводятся дополнительные HTL- и ETL-слои, повышающие соответственно дырочную и электронную проводимость рабочего вещества.

4. Одним из основных требований, предъявляемых к органическому полупроводнику в ОСИД, является соответствие работ выхода электродов положениям НОМО и LUMO светоизлучающего вещества активного слоя.

Однако “подстроиться” электролюминесцентному соединению к электродам или подобрать их с работами выхода, соответствующими положениям НОМО и LUMO рабочего вещества, достаточно трудно. Эта проблема решается путем введения дополнительных слоев (HTL и ETL) в органические светодиоды. Они облегчают инжекцию носителей зарядов в случае большого энергетического барьера между электродом и активным слоем, а также препятствуют сквозному протеканию электронов и дырок сквозь ОСИД, что способствует улучшению баланса между электронным и дырочным токами и тем самым – повышению квантовой эффективности светодиодов. Дополнительный слой с дырочной проводимостью (HTL) помещают между анодом и светоизлучающим веществом. Для HTL выбирают соединение с НОМО, занимающее промежуточное (лучше всего среднее) положение между величиной работы выхода анода и глубиной НОМО электролюминесцентного вещества. Положение LUMO у вещества HTL должно быть высоким, подвижность дырок большой, в то время как подвижность электронов должна быть незначительной. Кроме того, желательно, чтобы расстояние между НОМО и LUMO было больше, чем у вещества активного слоя, что предотвращает перенос энергии возбуждения от рабочего соединения на вещество HTL. Электропроводящий слой (ETL) помещают между светоизлучающим веществом и катодом, и он обладает относительно электронов свойствами, аналогичными свойствам HTL относительно дырок.

Таким образом, одним из основных элементов ОСИД является светоизлучающее (электролюминесцентное) соединение, к спектральным, рабочим и эксплуатационным характеристикам которого предъявляются весьма строгие требования. В связи с этим молекулярный дизайн и синтез высокоэффективных электролюминесцентных соединений

для ОСИД остается одной из актуальных задач, решение которой позволит внедрить в широкую практическую деятельность органические светоизлучающие диоды и разнообразные изделия на их основе.

Электролюминесцентные сопряженные полимеры такие как, полиацетилен поли(*n*-фенилен) (PPP); поли (*n*-фениленвинилен) (PPV); поли ((2-метокси-5-2'-этилгексилокси) - 1,4-фениленвинилен) (МЕН-PPV) - содержат в основной цепи гетероциклические соединения, а в боковой – полиэфирные заместители. Такая модификация полимеров позволяет:

- существенно улучшить их спектральные характеристики и механические свойства;
- наличие у этих электролюминесцентных сопряженных полимеров в боковой цепи алкильных и полиэфирных заместителей существенно повышает их растворимость в органических средах, что позволяет при производстве ОСИД на их основе использовать современные высокопроизводительные печатные технологии.

Однако используемые в настоящее время электролюминесцентные полимеры имеют ряд существенных недостатков, ограничивающих их широкое использование при производстве ОСИД:

- склонны к окислению, неустойчивы к воздействию кислорода и влаги воздуха;
- в ряде случаев обладают низкой термической и фотохимической стабильностью;
- имеют широкую полосу в спектре люминесценции (до 200 нм и выше);
- при синтезе электролюминесцентных полимеров трудно контролировать их степень полимеризации, от которой зависят спектральные и механические свойства светоизлучающего материала;
- они обладают низкой квантовой эффективностью люминесценции, которая не может превышать 25%.

Использование координационных соединений *s*-, *p*- и *d*-элементов также позволяет решить некоторые из этих проблем.

Поскольку люминесценция металлокомплексов, за исключением некоторых комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ), так же как и в случае сопряженных полимеров, обусловлена флуоресценцией органического лиганда, поэтому их спектры излучения также содержат широкий пик, а эффективность люминесценции тоже ограничена 25%.

Перспективным классом веществ для использования в качестве светоизлучающих материалов в ОСИД являются координационные соединения редкоземельных элементов (РЗЭ).

Их принципиальным отличием от рассмотренных выше люминофоров является то, что в них люминесцирует ион редкоземельного элемента, а не органический лиганд, что имеет место в флуоресцентных металлокомплексах. Один из механизмов люминесценции координационных соединений РЗЭ состоит в поглощении света органическим лигандом и передаче энергии возбуждения через свой триплетный уровень иону лантанида, который излучает её в виде электромагнитной волны.

Следовательно, при выборе подходящей пары “лантанид – лиганд” должны быть рассмотрены два важных фактора.

1. Энергия резонансного уровня лантанида должна быть близкой, но несколько ниже, чем энергия триплетного уровня лиганда, чтобы вероятность перехода с триплетного уровня лиганда на резонансный уровень РЗЭ была высока.

2. Вероятность безизлучательной дезактивации резонансного уровня лантанида должна быть мала по сравнению с вероятностью его излучательного перехода.

На основании этих факторов для использования в ОСИД может быть выбрана следующая группа ионов лантанидов. Эта группа состоит из катионов самария, европия, тербия и диспрозия ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ). Комплексы этих ионов обнаруживают сильную ионную флуоресценцию со слабой молекулярной флуоресценцией и фосфоресценцией. Эти характеристики указывают на:

1. эффективный перенос энергии с триплетного уровня органического лиганда на резонансный уровень иона лантанида;

2. менее выраженную безизлучательную дезактивацию.

Обычно для каждого иона РЗЭ один или два подуровня основного состояния являются предпочтительнее всех других. Таким образом, в спектре излучения существует обычно полоса, которая значительно превышает все другие по интенсивности, а так как полосы в спектрах РЗЭ очень узкие (они слабо подвержены уширению по причине экранирования  $4f$ -оболочки внешними электронами), то получаемый цвет излучения близок к монохроматическому.

Другим важным преимуществом комплексов лантанидов является принципиальная достижимость квантового выхода, равного 100 %. Действительно, обычно принципиальным ограничением на этом пути является переход молекулы в триплетное состояние, в котором всегда высока вероятность безизлучательной релаксации, в то время

как в комплексах РЗЭ переход в триплетное состояние необходим, поскольку через него осуществляется перенос энергии возбуждения на ион лантанида.

Задача создания полноцветных ОСИД в настоящее время в основном решается следующими двумя путями.

1. В ОСИД вводят три хромофора, каждый из которых производит один основной цвет, а именно красный, зеленый и синий, которые при наложении друг на друга воспроизводят всю оставшуюся цветовую гамму. Однако в этом случае при конструировании подобных светодиодов возникает ряд серьезных проблем.

Во-первых, приходится трижды проводить напыление светоизлучающих слоев. При этом к каждому из этих слоев предъявляются очень высокие требования. Они должны иметь равномерную толщину и очень гладкую поверхность. В технологии производства монохромных ОСИД это осуществляется с помощью специальных дозаторов, которые прекрасно выполняют свои функции при получении одноцветных светодиодов, но поскольку при производстве полноцветных ОСИД тонкое регулирование процесса напыления с помощью таких дозаторов должно быть выполнено трижды, то возникают серьезные технические трудности и получение полноцветных светодиодов становится достаточно дорогим. Этот сложный технологический процесс также ограничивает и размер дисплея, который может быть сделан по данной технологии. Кроме того, в настоящее время красных и зеленых хромофоров с высоким сроком службы имеется достаточно, а материалы, отвечающие за синие свечения, дефицитны, и они менее долговечны. Это приводит к тому, что в процессе эксплуатации таких ОСИД из-за неравномерного старения его светоизлучающих слоев происходит искажение цветопередачи. В настоящее время основные усилия химиков направлены на разработку эффективных и долговечных синих источников излучения.

2. Использованием хромофора, который излучает по всей видимой области спектра, т.е. обладает белым свечением, а все остальные цвета получают из него с помощью светофильтров.

Такие хромофоры существуют (например, бензотиазолат цинка), но их немного, срок их работы существенно уступает хромофорам красного и зеленого свечения и, к сожалению, они не дают чисто белый цвет. Почти всегда в их излучении присутствуют различные оттенки другого цвета, поэтому как минимум два излучателя обычно требуется для реализации чисто белого свечения. В связи с этим получение флуоресцентных хромофоров белого свечения является одной из самых актуальных задач при производстве полноцветных органических светоизлучающих диодов.

Перспектива коммерческого использования ОСИД и электролюминесцентных устройств на их основе зависит от их квантовой люминесцентной эффективности, цветопередачи, яркости, мобильности переноса зарядов, термической и операционной (рабочей) стабильности и ряда других факторов. Поэтому одним из основных элементов ОСИД является светоизлучающее (электролюминесцентное) соединение, от которого в большой степени зависят спектральные, рабочие и эксплуатационные характеристики органических светоизлучающих диодов и изделия на их основе.

Современное производство ОСИД прежде всего нуждается:

- в высокоэффективных электролюминесцентных соединениях, излучающих белый и синий цвета;
- в хорошо растворимых в органических средах светоизлучающих материалах, позволяющих использовать высокоэкономичные жидкофазные печатные нанотехнологии при получении нужных изделий из них;
- в гибридных электролюминесцентных соединениях, с помощью которых можно перейти от сложных в изготовлении и эксплуатации многослойных ОСИД к простым и надежным однослойным электролюминесцентным устройствам.

#### 1.2.4 Материалы для полимерных светоизлучающих диодов (PLED-materials)

Светоизлучающие диоды, использующие в технологии производства полимер органические материалы, имеют ряд преимуществ над традиционными неорганическими электролюминесцентными устройствами, а именно: низкое напряжение возбуждения, простое изготовление, широкий диапазон излучаемого света, а также способность использоваться в широкоформатных дисплеях. В частности, производству электролюминесцентных устройств с использованием полимеров способствует механическая и термическая стабильность полимеров.

В настоящее время известны и описаны в литературе светоизлучающие устройства на основе соединений поли(1,4-фениленвинилена) – PPV. Однако, светоизлучающие устройства на основе существующих PPV материалов могут иметь ряд недостатков, которые включают сложные многоступенчатые процессы производства, такие как процесс обработки веществ, при котором полимеризация происходит в самом устройстве, что может привести к дефектам в готовом устройстве. Такие дефекты могут привести к короткому сроку их службы. Одним из других недостатков таких полимеров является

отсутствие соответствующих материалов, имеющих диапазон излучения света всей ширины видимого спектра, что необходимо для создания полноцветных дисплеев.

PLED (Polymer Light Emitting Diode) – полимерный светодиод представляет собой слоистую структуру, состоящую из: подложки (пластиковой, стеклянной (рисунок 1.10)); прозрачного анода, который при прохождении тока инжектирует дырки (ITO); слоев органических материалов, один из которых проводит дырки (материал с дырочной проводимостью – hole injection layer), инжектируемые анодом, а второй – электроны (электрон-транспортный материал – light emitting polymer), инжектируемые катодом (в них происходит излучательная рекомбинация носителей заряда); катода (Ca и Al), инжектирующего электроны в излучающий слой при прохождении тока.

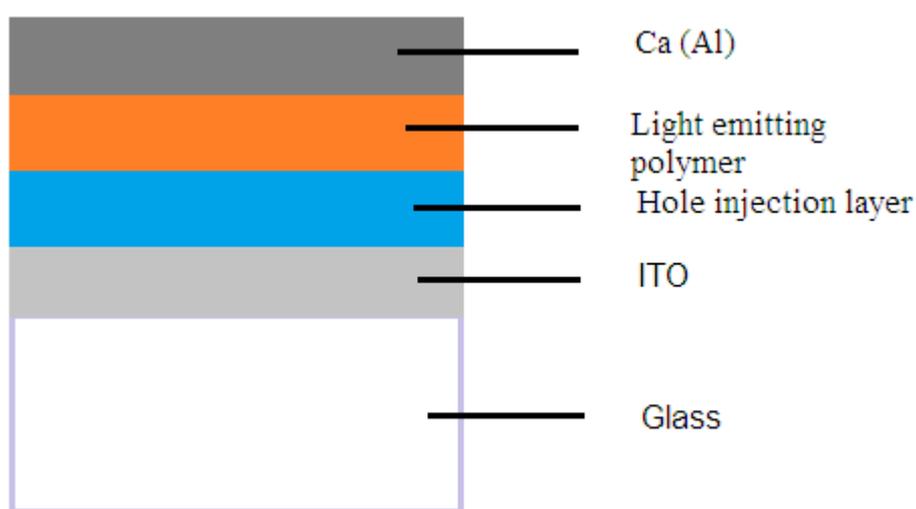


Рисунок 1.10 – Схема строения полимерного светодиода

В полимер органических светоизлучающих диодах электроны и дырки, инжектированные из электродов, мигрируют навстречу друг другу под действием электрического поля и могут с некоторой вероятностью встретиться на одном молекулярном центре. При этом возникает возбужденное молекулярное состояние с электроном на нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО) и дыркой на верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО), аналогичное тому, которое образуется при возбуждении фотолюминесценции квантом света. При излучательной рекомбинации электрон переходит с НСМО на ВЗМО с испусканием кванта света. Таким образом, в процессах электролюминесценции (ЭЛ) и фотолюминесценции (ФЛ) участвуют одни и те же квантовые уровни, что приводит к сходству спектров ЭЛ и спектров ФЛ молекул, составляющих PLED.

В некоторых светоизлучающих диодах взаимодействие молекул на поверхности

раздела дырочно-транспортного и излучающего слоев приводит к образованию эксиплексного состояния. Эксиплекс – разновидность возбужденного комплекса, образованного между донорной и акцепторной молекулами, когда одна из них находится в возбужденном состоянии, а другая – в основном состоянии. В случае двухслойных PLED происходит взаимодействие молекулы излучающего слоя, содержащей электрон на НСМО и молекулы дырочно-транспортного слоя, содержащей дырку на ВЗМО.

Важным параметром полимерного светодиода является срок службы [1.3]. Одной из причин изнашивания устройства считается аккумуляция электронных дыр в светоизлучающем слое [1.4-1.7]. Считается, что если избавиться от аккумуляции, то возможно сдержать изнашивание светоизлучающего диода. Также считается, что решающее значение в отношении того, легко ли электроны инжектируются со стороны анода во время таких периодов, имеет уровень НСМО. Если уровень НСМО высок, в течение тех периодов, в течение которых смещение подается в направлении, противоположном направлению во время эмиссии, то вероятно, что электроны легко инжектируются, и, соответственно, электронные дыры, аккумулярованные в светоиспускающем слое должны высвободиться. Если значение НСМО мало в течение этих периодов, электроны инжектируются с трудом, и электронные дыры, аккумулярованные в светоиспускающем слое, высвобождаются с трудом.

При значении НСМО 2.1 эВ полагается, что износ светоизлучающего слоя эффективно сдерживается. Такое значение обычно используется в промышленной области органических ЭЛ устройств, которое рассчитывается как значение, полученное вычитанием значения запрещенной зоны из значения ВЗМО, где ВЗМО является работой выхода, измеряемой фотоэлектронной спектроскопией в атмосфере, и значение запрещенной зоны является энергией в спектре ультрафиолетового поглощения [5.8-5.9].

Для дальнейшего усиления таких эффектов и уменьшения изнашивания, эффективно использование материала, имеющего превосходящие свойства переноса положительного заряда над свойством основного вещества как примеси, в комбинации с основой, с целью уменьшения аккумуляции носителя (заряда) в светоизлучающем слое. Также важно принять во внимание сопротивление примеси, т.к. она служит для переноса заряда, и предпочтительно использовать вещество с высокой термостойкостью. Для того чтобы уменьшить сохранение и аккумуляцию носителя в основном веществе, нежелательно чтобы оно испускало свет, и также нежелательно чтобы примесь сама испускала свет, так как примесь предназначена для переноса носителя.

Т.о. предпочтительно использовать отдельный светоизлучающий материал в соединении. В качестве такого светоизлучающего материала используют

светоизлучающий материал, имеющий запрещенную зону меньше, чем запрещенная зона основного вещества, в качестве второй примеси, посредством этого подавить излучение основного вещества или вышеупомянутой примеси (первой примеси). В дальнейшем, вышеупомянутое основное вещество будет иногда называться основным веществом (А), вышеупомянутая первая примесь – примесью (В), и вторая примесь – примесью (С).

Вышеупомянутая предпочитаемая конструкция светоизлучающего слоя полимерного светоизлучающего диода используется в сочетании со слоем тонкой пленки с дырочной проводимостью, благодаря чему могут быть получены превосходные характеристики при активной работе и высоких температурах.

Полимерный светоизлучающий диод включает в себя, анодный слой, катодный слой, светоизлучающий слой между анодным и катодным слоями, слой тонкой пленки с дырочной проводимостью, находящийся между светоизлучающим слоем и анодным слоем. Слой тонкой пленки с дырочной проводимостью является слоем тонкой пленки в контакте со слоем анода. В случае конструкции, где слой тонкой пленки находится в контакте со слоем анода, он служит слоем с дырочной проводимостью, и в случае конструкции, где присутствуют слой с дырочной проводимостью и промежуточный слой анода находится в контакте со слоем анода, слой тонкой пленки служит промежуточным слоем анода.

В полимерном светоизлучающем диоде могут присутствовать также другие слои, кроме вышеупомянутых. Например, слой переноса электронов может находиться между светоизлучающим слоем и слоем катода, и промежуточный слой катода может присутствовать между слоем переноса электронов и слоем катода.

Слой с дырочной проводимостью кроме содержания полимерного соединения, может включать в себя низкомолекулярные органические соединения и комплексы. В случае, когда полимерное соединение является полимерным соединениям с дырочной проводимостью, слой с дырочной проводимостью может быть сделан исключительно из полимерного соединения с дырочной проводимостью. В таком случае, верхний предел содержания соединения с дырочной проводимостью в слое с дырочной проводимостью равен 100% (т.е. слой целиком). В случае, когда полимерное соединение является соединением, не имеющим или имеющим свойство дырочной проводимости в малой степени, слой с дырочной проводимостью содержит данное полимерное соединение и низкомолекулярное соединение с дырочной проводимостью.

Содержание полимерного соединения в таком слое с дырочной проводимостью должно равняться примерно 25%. Даже в случае, когда полимерное соединение является соединением с дырочной проводимостью, слой с дырочной проводимостью может

содержать низкомолекулярное соединение с дырочной проводимостью, отличающееся от полимерного соединения. В случае, когда полимерное соединение является соединением с дырочной проводимостью не имеющим или имеющим свойства дырочной проводимости в малой степени, полимерное соединение является соединением с дырочной проводимостью и может содержать от 10 до 75 масс%, низкомолекулярного соединения.

Если необходимо достигнуть значения НСМО слоя с дырочной проводимостью равное 2.1 эВ, где верхний предел не ограничен, но равен около 3.5 эВ в случае, когда слой содержит материалы, которые уже доступны в настоящее время, значение НСМО слоя с дырочной проводимостью может по-разному изменяться подбором вышеупомянутого полимерного соединения или подбором соответствующих типов сочетания соединения с дырочной проводимостью и низкомолекулярного соединения.

Толщина слоя с дырочной проводимостью находится в пределах от 1 до 200 нм. В случае, когда слой с дырочной проводимостью является промежуточным слоем анода, его толщина находится в пределах от 1 до 40 нм, и в случае, когда слой с дырочной проводимостью является слоем с дырочной проводимостью, его толщина находится в пределах от 20 до 200 нм.

Вышеупомянутое полимерное соединение или низкомолекулярное соединение с дырочной проводимостью в слое с дырочной проводимостью является соединением, имеющим высокую термостойкость, и является соединением, имеющим высокую температуру стеклования. Предпочтительно использовать соединение, которое имеет температуру стеклования около 100-130 °С. Использование соединения, имеющего высокую термостойкость возможно получить полимерный светоизлучающий диод, имеющий высокую термостойкость [1.10-1.12].

Соединение примеси (С) – соединение, имеющее запрещенную зону, которая является меньшей, чем запрещенная зона основы и является люминесцентным красителем, который испускает свет, когда сочетается с вышеупомянутым соединением основы (А) и соединением примеси (В). Соединение примеси (С) особенно не ограничено, пока это соединение имеет такие характеристики, но это выбрано из соединений, известных как соединения примесей для светоизлучающих слоев полимерных светоизлучающих диодов [1.13-1.16].

При изготовлении светоизлучающего слоя предпочтительными являются соединения, включающие соединение основы (А), соединение примеси (В) и соединение примеси (С), и в светоизлучающем слое, эти соединения обычно однородно смешаны. Светоизлучающий слой может содержать соединения отличные от этих соединений, но это обычно делается отдельно от этих соединений (при условии, что каждое соединение

может содержать два или больше компонента). В этом светоизлучающем слое, количество соединений примеси (В) - предпочтительно от 3 до 50 масс%, основанной на общем количестве соединений основы (А), соединения примеси (В) и соединения примеси (С). Самое предпочтительное количество соединения примеси (В) - от 10 до 40 масс%. В этом светоизлучающем слое, количество соединений примеси (С) - предпочтительно от 0.001 до 40 масс%.

Светоизлучающий слой, включающий в себя соединение основы (А), соединение примеси (В) и соединение примеси (С) может быть сформирован из смеси, имеющей эти соединения, предварительно смешанные, или может быть сформирован, смешиванием этих соединений во время формирования светоизлучающего слоя. Например, в случае, когда светоизлучающий слой должен быть сформирован методом центрифугирования, светоизлучающий слой может быть сформирован при использовании раствора, содержащего соединение основы (А), соединение примеси (В) и соединение примеси (С). Например, в случае, где светоизлучающий слой сформирован вакуумным осаждением, светоизлучающий слой, включающий эти соединения, может быть сформирован при сублимации соединения основы (А), соединения примеси (В) и соединения примеси (С), соответственно, из трех лодочек, содержащих соответствующие соединения, или светоизлучающий слой может быть сформирован, при сублимировании эти соединений из одной лодочки, содержащей смесь этих соединений. Также возможно сформировать светоизлучающий слой из смеси двух соединений среди этих трех соединений, и остающегося соединения.

### 1.2.5 Печатные технологии изготовления ОСИД

Технология ОСИД (OLED (Organic Light Emitting Diode)) начала своё развитие с публикации двумя учёными из исследовательской лаборатории Eastman Kodak статьи об органических люминофорах в 1987 году. Позже в 1989 году в Кавендишской лаборатории Кембриджского университета были получены органические полимерные люминофоры. С этого времени начали независимо развиваться два направления OLED: SMOLED (микромолекулярное) и POLED (полимерное). Ключевые параметры, определяющие оптические



Рисунок 1.11 – ОСИД дисплей

свойства ОСИД экранов – долговечность и эффективность светоотдачи. В настоящее время обе технологии достигли определённых успехов в совершенствовании этих параметров.

Таблица 1.2– Сравнительные характеристики POLED и SMOLED органических экранов

Цвет	POLED		SMOLED	
	Эффективность Кд/А	Долговечность, часы (яркость 1500 Кд/м <sup>2</sup> )	Эффективность Кд/А	Долговечность, часы (яркость 1500 Кд/м <sup>2</sup> )
Красный	1-2	>20000	4-5	>40000
Зелёный	8-10	15000	8-9	>40000
Синий	4	3000	3	10000
Жёлтый	8-10	>30000	8	>30000
Белый	2-4	5000	6-8	20000

Таким образом, технология ОСИД является бурно развивающимся и перспективным направлением в секторе дисплейных технологий.

Рост параметров яркости лабораторных образцов ОСИД – структур и срока службы иллюстрируется рисунком 1.12 [1.17] .

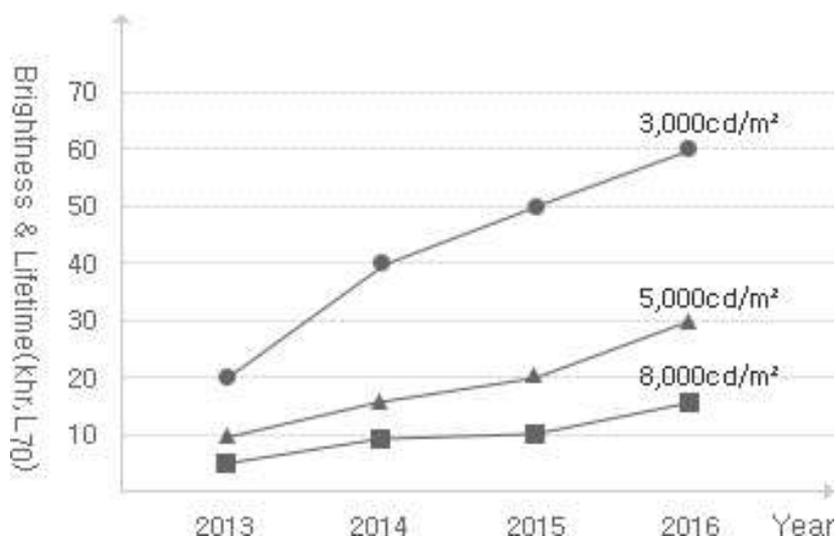


Рисунок 1.12 – Повышение эффективности и долговечности ОСИД устройств

Технологии изготовления ОСИД совершенствуются. Некоторые из разновидностей технологий, каждая из которых предоставляет оригинальные преимущества, приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Разновидности ОСИД технологий

Название технологии	Описание
SMOLED	Органические светодиоды на малых молекулах. Стартовая технология была разработана для придания свойства излучения света некоторым органическим веществам. В своё время она являлась основой большинства коммерческой продукции, но её недостатком является сложность и высокая стоимость производственных методов (например, вакуумного осаждения).
POLED/LEP/LEP-OLED/P-OLED/PLED/P-LED/P-Light/PolyLED	Полимерные органические светоизлучающие диоды. Бурно развивающаяся в настоящее время технология. Данная технология разработана после SMOLED.
TOLED	Прозрачные органические светодиоды. При производстве TOLED используются прозрачные контакты с целью создания экрана, который поддерживает различные варианты распространения

	света: только через анод, только через катод, через оба электрода.
SOLED	Сложенные органические светодиоды. При производстве SOLED используется новая архитектура организации пикселя, разработанная корпорацией Universal Display. Её отличительной её особенностью является расположение RGB подпикселей друг над другом, а не рядом друг с другом, что улучшает разрешающую способность экрана в три раза и повышает качество цветопередачи

Основное достоинство POLED заключается в применении более доступных простых и дешёвых технологий для их производства. Одна из самых привлекательных технологий нанесения слоя органического материала на подложку является технология струйной печати, разработанную компаниями Seiko Epson и CDT.

#### 1.2.6 Управление элементами ОСИД - дисплея

Цветное изображение представляет собой интегральную матрицу, представленную RGB элементами. Также у органического светодиода есть пороговое напряжение, ниже которого свечение отсутствует и значение которого зависит от типа органического материала. Для адекватного управления яркостью каждого пикселя ОСИД экрана требуется дозировать ток. Это можно сделать двумя способами. В первом при выборке строки используется фиксированное время для активной подачи тока, а на выходе драйвера столбца используется программируемый видеосигналом генератор тока. Во втором методе применяется генератор тока фиксированного максимального значения и используется устройство для модуляции этого тока. Первый способ обеспечивает более щадящие режимы для возбуждения светодиода, поскольку регулируется величина самого тока, но этот способ более дорогой в реализации и более капризный в работе. Второй способ более простой и надёжный, однако, в нём приходится использовать максимальные амплитудные токовые значения. Перегрузка по току приводит к стрессу органической структуры и к уменьшению срока службы дисплея.

В системах с пассивной адресацией каждая строка и каждый столбец дисплея имеет собственный драйвер, и для создания изображения выполняется быстрое сканирование с включением и выключением необходимых пикселей. В связи с возрастающими требованиями по увеличению яркости пикселей и размеров дисплеев данный метод становится затруднительным, поскольку через линии управления необходимо пропускать

повышенные токи. Кроме того при включении светодиода в линии управления протекает максимальный ток, что предъявляет повышенные требования по сечению проводников этих линий. Как следствие экраны с пассивной адресацией используются при производстве недорогих и небольших СОИ.

Экраны с активной матрицей решают проблему эффективной адресации каждого пикселя за счёт интегрирования тонкоплёночного транзистора (ТФТ) последовательно с каждым пикселем. Задачей этого транзистора является управление током через светодиод, а, следовательно, и яркостью каждого пикселя. В данном случае через линии управления могут протекать и пониженные токи, если требуется снижение яркости пикселя, поскольку величина тока задаётся программируемым ТФТ драйвером. Таким образом, сечение проводников строк и столбцов в данном случае может быть меньше и регулировочный транзистор может длительно удерживать установленную величину тока вплоть до получения следующего управляющего сигнала.

В современных драйверах ОСИД экранов кроме функции управления развёрткой по строкам и столбцам интегрированы и некоторые функции графического контроллера. Благодаря этому имеется возможность построения примитивных графических объектов, таких как отрезок прямой, прямоугольная область, круг. С помощью команд можно производить аппаратный скроллинг, стирание, перенос и копирование объектов на экране. Поддерживается также формирование курсоров нескольких типов. В большинстве драйверов-контроллеров имеется встроенный DC/DC-конвертор для формирования напряжений питания выходных каскадов схем управления строками и столбцами ОСИД. У драйверов-контроллеров, предназначенных для использования в цветных ОСИД дисплеях сотовых телефонов, имеется интерфейс для встроенной камеры. Видеосигнал изображения с камеры поступает непосредственно на ОСИД дисплей. Для предотвращения «прожигания» экрана в современных контроллерах-драйверах уже заложена функция скрин-сейвера. Программно можно выбрать режим этой функции, реализуемой посредством управляемой миграции рабочего изображения в поле всего экрана в пределах нескольких пикселей. Период смещения картинка составляет несколько минут, поэтому действие скрин-сейвера практически незаметно для глаз.

На сегодняшний день ни одна корпорация не выпускает серийных моделей полноцветных широкоформатных ОСИД дисплеев, активно ведутся поиски новых решений для совершенствования и удешевления технологии. За последние годы удалось достичь несомненного прогресса в области технологии ОСИД экранов. Расширяется рынок, растёт объём продаж изделий с ОСИД экранами. ОСИД технология впитывает не

только все достоинства предшественников (например, обзорные характеристики ЭЛТ дисплеев, безопасность ЖК дисплеев), но и наследует технологические наработки (например, активная матрица на TFT транзисторах), да ещё и порождает новые качества дисплеев, такие как послойное составление полноцветных пикселей, экономичность, гибкость, двухсторонний обзор и т.д. Это позволяет производить оригинальные отображающие устройства, например, дисплеи на поверхности автомобильного стекла, дисплеи-наклейки, рулонные дисплеи.

### **1.3 Технология изготовления ОСИД методом принтерной печати**

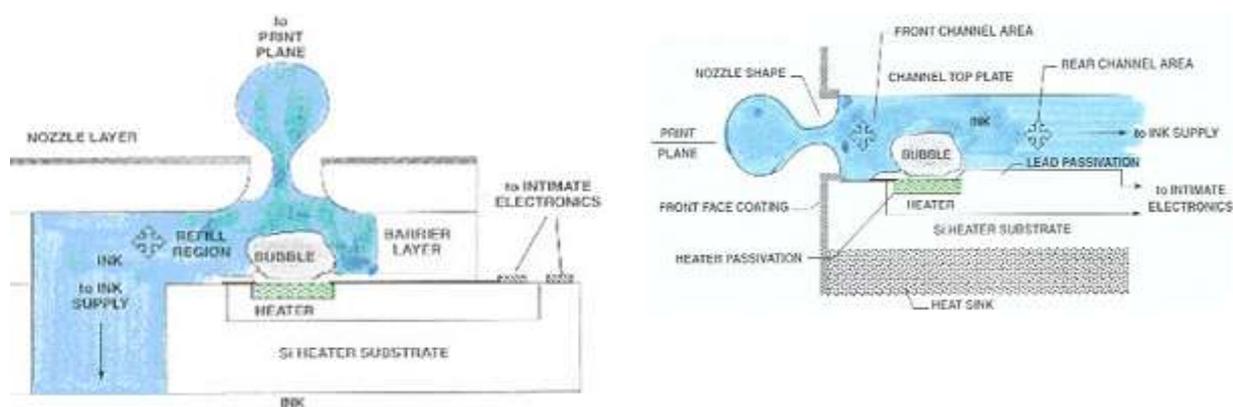
Все современные методы струйной печати построены по сходному принципу. Печатающая головка содержит в себе определенное количество микроскопических камер для чернил, каждая из которых соединена с собственной форсункой и одновременно с основным резервуаром чернил (картриджем). Сам процесс печати происходит достаточно просто: в требуемой камере создается избыточное давление, выталкивающее чернила через форсунку наружу, после чего камера заполняется новой порцией чернил, затем процедура повторяется вновь и вновь. Каждый цикл приводит к образованию точки на поверхности, соответственно, тысячи и тысячи таких точек формируют заветное изображение. Собственно, различие в технологиях струйной печати в первую очередь заключается в способе создания избыточного давления и в способе подкачки в камеру следующей дозы чернил.

Наиболее распространенными методами струйной печати являются термальный, пузырьковый и пьезоэлектрический.

Гиганты производства струйных принтеров, Hewlett-Packard Co, Canon Ink, Lexmark International, Ink, Seiko, Epson, Canon, используют разные технологии печати. Первые три производителя, из выше перечисленных, используют так называемый термоструйный метод печати. Термические печатающие головки таких принтеров, работают примерно по одному и тому же принципу: около сопла печатающей головки внизу чернильного канала находится нагреватель-резистор. На резистор подаются короткие электрические импульсы, нагревая его до температуры 400-600 °С, при этом чернила мгновенно нагреваются до температуры кипения. Процесс перехода чернил из жидкого состояния в парообразное создает давление, заставляя каплю вырываться из сопла. Фирмы HP и Lexmark используют именно эту технологию чернильной струи (ink jet).

Специалисты из Canon, разработали свою уникальную так называемую пузырьковую систему (bubble jet). Отличия этой системы заключается в том, что нагревательный элемент находится за пределами чернильной трубки. Удлиненный путь выброса чернил в этом варианте приводит к менее точному повторению выброса, но из-за более простой конструкции и меньшей цене производства, она популярна до сих пор.

Термальный и пузырьковый методы печати имеют несколько отличий от пьезоэлектрической струйной печати. В первую очередь, нагревательная система и по размеру меньше, и намного дешевле. Однако постоянные воздействия высоких температур не самым лучшим образом сказываются на сроке службы печатающей головки: оказывается, что она может продержаться немногим дольше нескольких картриджей.



а)

б)

Рисунок 1.13 – Термическая печатающая головка Ink Jet (HP, Lexmark) (а);  
пузырьковая система Bubble Jet (Canon, Xerox) (б)

Хотя на выручку приходит тот факт, что ее себестоимость настолько мала, что печатающую головку можно просто встроить в картридж и выкидывать вместе с ним по окончании чернил.

Компания Epson предложила изготовить микропьеzoпринтерная головку на основе пьезотехнологии (рисунок 5.14). Созданная на базе электромеханического устройства и доведена до коммерческой готовности компанией Epson Микропьеzoпринтерная головка использует свойство пьезокристаллов деформироваться под действием электрического тока. Это физическое свойство позволяет использовать некоторые материалы для создания миниатюрного "чернильного насоса". При этом размер капли будет определяется физическими характеристиками эжекционной камеры (firing chamber) и давлением, создаваемым в этой камере за счет деформации пьезокристалла.

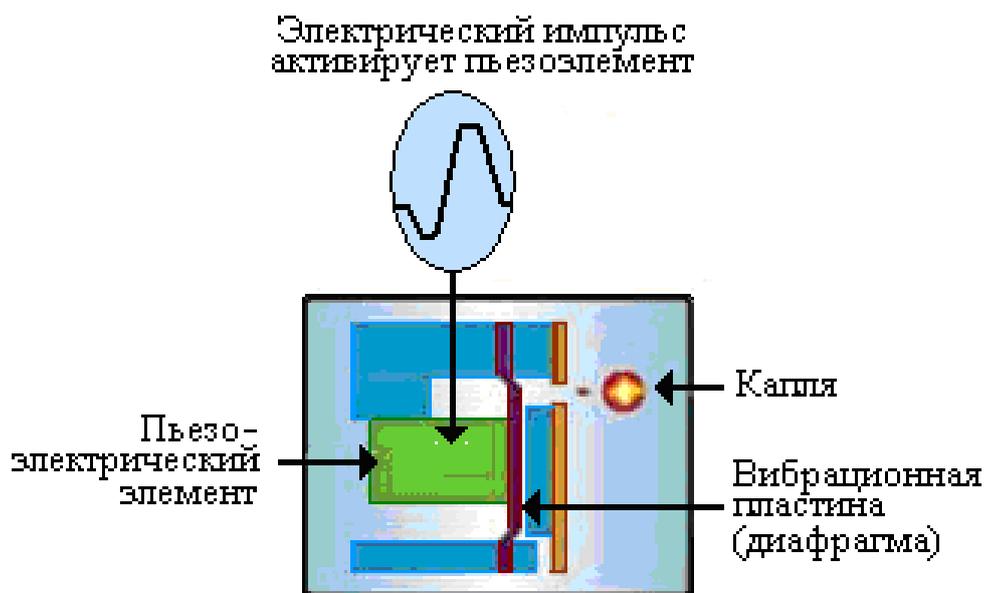


Рисунок 1.14 – Микропьезопринтерная головка;  
процесс активации пьезоэлемента

Пьезотехнология отличается высокой надежностью, что очень важно, потому что печатающая головка, по экономическим причинам, не может быть частью сменного картриджа с чернилами, как в термических системах, а обязательно должна быть жестко соединена с принтером и на нее также должны распространяться гарантийные обязательства.

Привлекательность пьезоэлектрической технологии обусловлена отсутствием нагрева органических «чернил» в пьезоэлектрической печатающей головке.

При термопечати, происходит нагрев чернил до 400 - 500 °С, в то время как температура плавления органолюминофоров составляет 250-300 °С).

Модуляция, т. е. изменение размера капли, осуществляется путем изменения величины тока, протекающего через эжекционный механизм. Частота выброса капли чернил под действием пьезоэффекта зависит от потенциальной частоты электрических импульсов, которая, в свою очередь, определяется временем возвращения камеры в "спокойное" состояние, когда она заполнена чернилами и готова к следующему рабочему циклу.

Преимуществом пьезоэлектрических головок является возможность изменения размеров капли чернил (до 6-и размеров), для сравнения, современные струйно-пузырьковые принтеры печатают каплями трех-четырёх размеров.

Число горизонтальных позиций, так называемое число капель на дюйм (dpi), является функцией от частоты, с которой выбрасываются капли, и скорости, с которой

печатающая головка перемещается по горизонтальной оси. Современные струйные принтеры при минимальном объеме капли 2 пл (размер точки 25 мкм) имеют разрешение печати 1440 dpi.

Основное преимущество пьезоэлектрического метода - более высокое качество печати. Качество печати очень сильно зависит от качества наносимых точек. Точки могут быть одинаковыми или разными по размеру, правильной круглой формы или неровными, с более или менее равномерным распределением чернил от центра точки к краям, а в худшем случае вокруг наносимой точки образуется несколько более мелких "спутников".

Если сравнить паспортные характеристики современных струйных принтеров и тех, которые предлагались 5-6 лет назад, то окажется, что разрешение печати возросло с 300 x 600 dpi (точек на дюйм) до 1200 x 4800 или даже 1440 x 5760 dpi.

Капля чернил, попавшая на бумагу, расплывается и образует точку, диаметр которой зависит от размера капли. Минимальный объем капли, достигаемый в современных принтерах Canon и Epson, составляет 2 пиколитра (пл). Объем самых крупных капель достигает 60-80 пл. Зависимость размера точки от объема чернильной капли показана на рисунках 5.15 и 5.16.

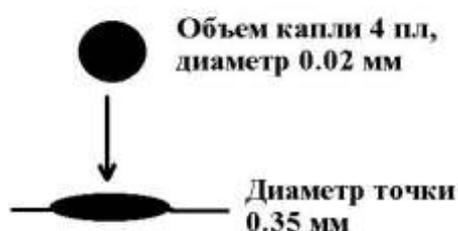


Рисунок 1.15 – Объем капли и площадь точки

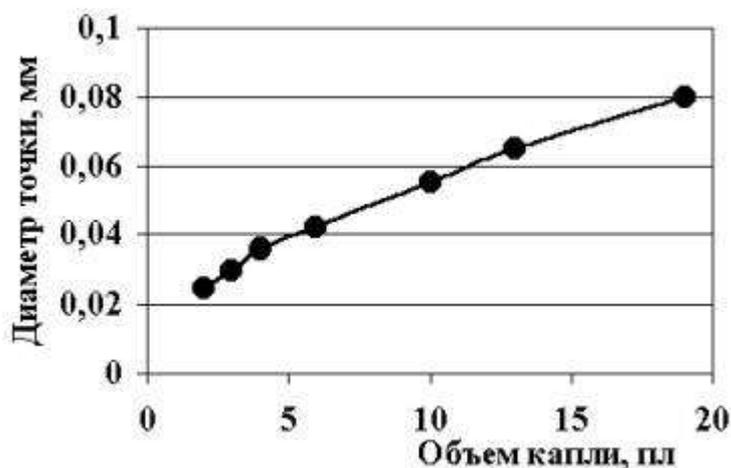


Рисунок 1.16 – Зависимость размера точки изображения от объема капли

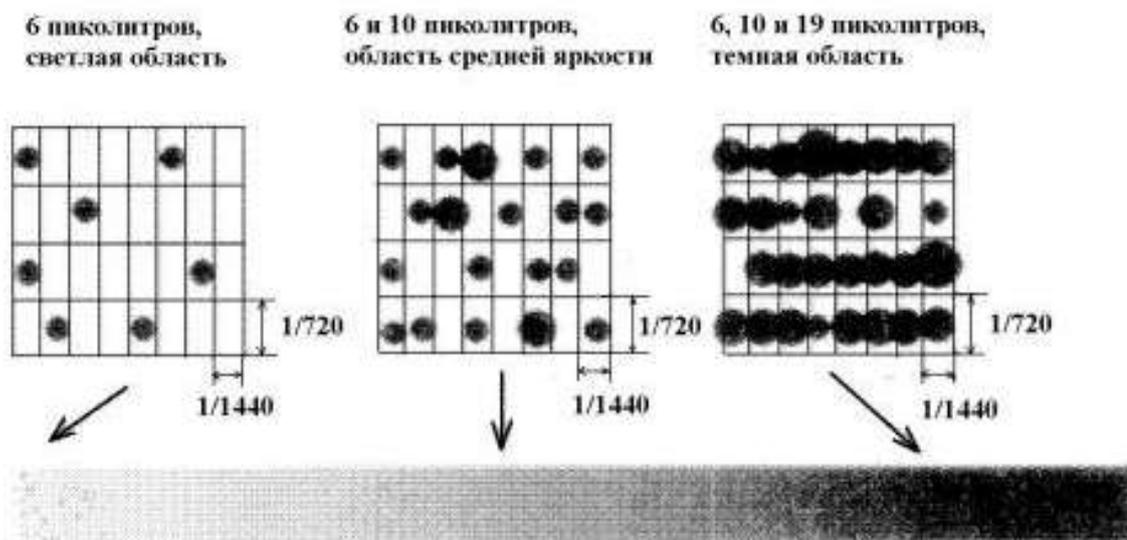


Рисунок 1.17 – Зависимость размера точки изображения от объема капли

Если принять минимальный объем капли за 2 пл, то размер точки составит 25 мкм, то есть 1/40 мм. Поскольку 1 дюйм содержит 25,4 мм, максимальное разрешение печати струйного принтера составит 1010 dpi, а не 1440 и не 5760. Современные струйно-пузырьковые принтеры печатают каплями трех-четырёх размеров. При печати по пьезоэлектрическому методу можно достичь даже шести.

С целью упрощения технологии и её удешевления нанесение металлических покрытий (анода и катода) можно проводить методом химического осаждения. Активные слои (полимерные) наносить методом пьезоэлектрической печати. Таким образом, технологическая схема базовых операций изготовления ОСИД-дисплеев имеет вид, показанный на (рисунок 1.18).

На предварительно очищенную подложку наносится слой ИТО (анод), затем проводится фотолитография и травление пленки анода.

Для формирования TFT-матрицы используются несколько вакуумных процессов. С помощью установок вакуумного напыления производится осаждение пленок a-Si, слоя подзатворного диэлектрика для транзисторов матрицы, а также напыление металлических шин проводников адресации.

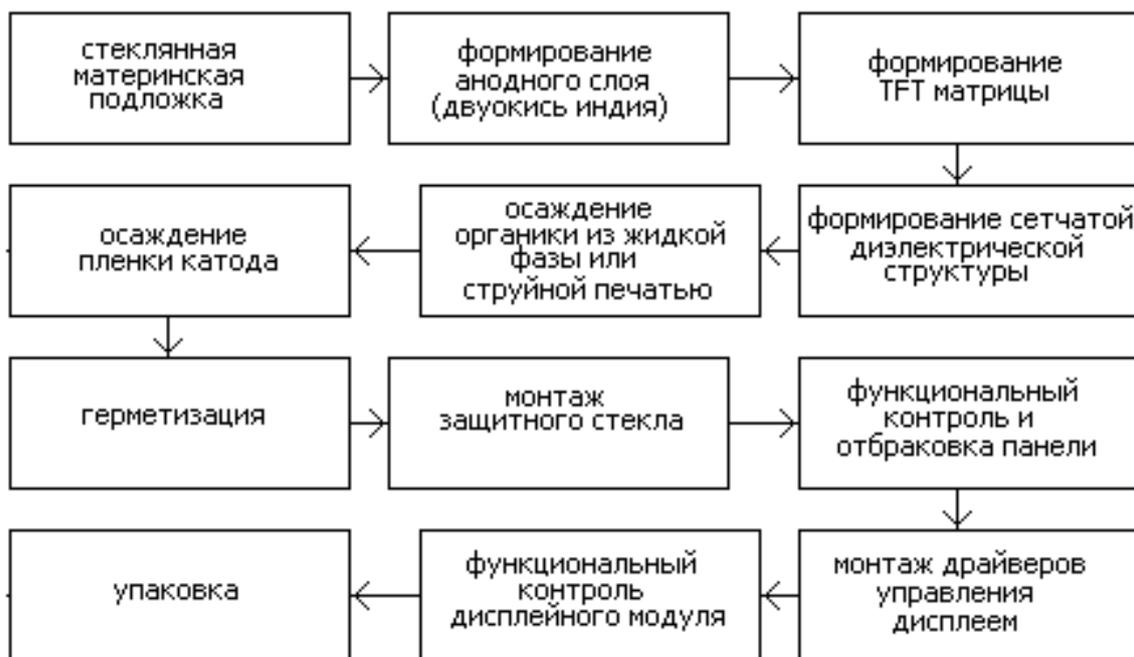


Рисунок 1.18 – Технологическая схема изготовления ОСИД -дисплея с активной матрицей и с отдельными цветными эмиттерами

Типовой процесс: осаждение металлической пленки для формирования шин строк (Ta, Al, MoTa), фотолитография, анодное распыление пленки Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, осаждение нитрида кремния, фотолитография, осаждение пленки a-Si, фотолитография, осаждение пленок столбцовых и строчных электродов (Ti, Al), фотолитография, осаждение пленки электрода пикселя (ITO), фотолитография.

После формирования TFT матрицы, наносится пленка SiO<sub>2</sub>, необходимая для формирования сетки с апертурой равной площади субпикселя. Затем последовательно методом пьезоэлектрической струйной печати наносятся органические слои.

После чего, в соответствии с технологической схемой, осаждают катод, проводят герметизацию, монтаж защитного стекла, монтаж устройства управления, контрольные процедуры и упаковку.

#### Список литературы к разделу 1

- 1.1 Huang L.S., Tang C.W., Mason M.G. Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode // Applied Physics Letters. – 1997. – Volume 70.– P. 152-154.
- 1.2 Ильичев В.А. Комплексы редкоземельных металлов с гетероциклическими лигандами для органических светоизлучающих диодов: Диссертация на соискание учетной степени кандидата химических наук // Нижний Новгород: НГУ. – 2011. – 178 с.
- 1.3 C. W. Tang and S. A. Van Slike. Organic electroluminescent diodes // Appl. Phys. Lett. –

1987. – 51. – P. 913.

1.4 Ванников А. В., Гришина А. Д., Новиков С. В. Электронный транспорт и электролюминесценция в полимерных слоях. Успехи химии. – 1994. – 63, 107. – С.103-123.

1.5 Rothberg L, Lovinger J. Mater. Status of and prospects for organic electroluminescence // Journal of Materials Res. – 1996. – 11. – P. 3174-3187.

1.6 Mitschke U, Bauerle P. The electroluminescence of organic materials // Journal of Materials Chem. – 2000. – 10. – P. 1471-1507.

1.7 Braun D. Semiconducting polymer LEDs // Materials Today. – 2002. – Volume 5. – P. 32-39.

1.8 T. Sano, Y. Nishio, Y. Hamada, H. Takahashi, T. Uzuki, and K. Shibata, J. Design of conjugated molecular materials for optoelectronics // Mater. Chem. – 2000. – 10. – P.157-161.

1.9 Пивоваров А. П., Каплунов М. Г., Якущенко И. К., Белов М. Ю., Николаева Г. В., Ефимов О. Н. // Изв. АН. Сер. хим., 2002, 65.

1.10 G. Giro, M. Cocchi, P. Di Marco, V. Fattori, P. Dembeck, and S. Rizzoli, Synth. Met., 2001, 123, 529.

1.11 Burrows P., Shen Z., Bulovic V., McCarty D., Forrest S., Cronin J. Thompson M.E. Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light-emitting devices // J. Appl. Phys. – 1996. – V. 79. – P. 7991-8006.

1.12 Burrows P., Sapochak L., McCarty D., Forrest S., Thompson M. Metal ion dependent luminescence effects in metal tris-quinolate organic heterojunction light emitting devices // Appl. Phys. Lett. – 1994. – V. 64. – P. 2718-2720.

1.13 Tang C., VanSlyke S. Organic electroluminescent diodes // Appl. Phys. Lett. – 1987. – V. 51. – P. 913-915.

1.14 Hamada Y., Sano T., Fujita M., Fujii T., Nishio Y., Shibata K. Organic Electroluminescent Devices with 8-Hydroxyquinoline Derivative-Metal Complexes as an Emitter // Jpn. J. Appl. Phys. – 1993. – V. 32. – P.514-515.

1.15 Su W.M., Li W.L., Xin Q., Su Z.S., Chu B., Bi D.F., He H., Niu J.H. Effect of acceptor on efficiencies of exciplex-type organic light emitting diodes // Appl. Phys. Lett. – 2007. – V. 91. – P. 043508.

1.16 Liao S.-H., Shiu J.-R., Liu S.-W., Yeh S.-J., Chen Y.-H., Chen C.-T., Chow T.J., Wu C.-I. Hydroxynaphthyridine-Derived Group III Metal Chelates: Wide Band Gap and Deep Blue Analogues of Green Alq3 (Tris(8-hydroxyquinolate) aluminum) and Their Versatile Applications for Organic Light-Emitting Diodes // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – V. 131. – P. 763-777.

1.17 Эффективность осветительных панелей OLED достигла 100 люмен на ватт [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://3dnews.ru/901776>, (дата обращения: 01.01.2017).