



<http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2019-125-7-67-73>

Оригинальная статья
Original paper

УДК 621.3

СТРУКТУРЫ МИКРОДИСПЛЕЕВ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СВЕТОДИОДОВ ЗЕЛЕННОГО ЦВЕТА СВЕЧЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТЕРИАЛОВ ТЕРМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ ЗАМЕДЛЕННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

ГРАЧЁВ О.А., КУДРЯШОВА Е.Ф., УСОВ Н.Н.

*Акционерное общество «Центральный научно-исследовательский институт «Циклон»,
г. Москва, Российская Федерация*

Поступила в редакцию 31 октября 2019

© Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 2019

Аннотация. Целью работы является разработка новой высокоэффективной светоизлучающей структуры (СИС) микродисплеев на основе органических светодиодов (ОСИД, OLED) для модернизации находящихся в серийном производстве микродисплеев МДО 02. Предполагается также использовать новую СИС в последующих разработках новых серий микродисплеев, включая зеленого цвета свечения. СИС, которая представляет набор слоев низкомолекулярных органических материалов, является частью светоизлучающей матрицы, конструктивно законченного элемента микродисплеев. Светоизлучающая матрица микродисплея МДО 02 содержит $800 \times 3(\text{RGB}) \times 600$ пикселей для полноцветного варианта и 800×600 пикселей для монохромного варианта. Микродисплей МДО 02 имеет следующие характеристики: номинальная яркость полноцветного свечения – 140 кд/м^2 , монохромного свечения – 560 кд/м^2 , неравномерность яркости – не более 15 %, контраст в относительных единицах не менее 100:1, потребляемая мощность – не более 450 мВт, наработка на отказ – не менее 5000 ч. Для улучшения этих характеристик предлагается использовать СИС, включающие материалы с термо-активированной замедленной флуоресценцией (ТАЗФ). Материалы с ТАЗФ имеют гораздо более простую схему синтеза, расширенный выбор исходных компонентов и не нуждаются в дорогостоящих редких и редкоземельных металлах, которые используются для синтеза фосфоресцентных материалов. Из ряда СИС была выбрана структура с высокими световыми (внешний квантовый выход до 26,2 %) и электрическими параметрами, с описанным процессом синтеза допанта. Эта структура состоит из четырех органических слоев: дырочно-инжекционного, дырочно-транспортного, эмиссионного и электроно-транспортного. В качестве допанта для эмиссионного слоя использован материал aICTRZs на основе производных индокарбозола. Допант aICTRZs был синтезирован по предложенному методу синтеза. Характеристики такой структуры были оценены с помощью светодиода ITO / TAPC (30 нм) / TCTA (10 нм) / CBP (25 нм) / Vphen (30 нм) / LiF (0,5 нм) / Al (150 нм). Оптические характеристики такого светодиода хотя и не достигли заявленных значений, но показали вполне высокие результаты. В результате, такая СИС может быть использована в качестве начальной, и при ее дальнейшей доработке можно рассчитывать на стабильные и высокие результаты оптических и электрических характеристик микродисплеев.

Ключевые слова: микродисплей, термически активированная замедленная флуоресценция, органические светодиоды, электролюминесцентные материалы, флуоресценция.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Для цитирования. Грачёв О.А., Кудряшова Е.Ф., Усов Н.Н. Структуры микродисплеев на основе органических светодиодов зеленого цвета свечения с использованием материалов термически активированной замедленной флуоресценции. Доклады БГУИР. 2019; 7(125): 67-73.

MICRODISPLAY STRUCTURES BASED ON ORGANIC GREEN LIGHT EMITTING DIODES USING THERMALLY ACTIVATED DELAYED FLUORESCENCE MATERIALS

OLEG A. GRACHEV, ELENA F. KUDRYASHOVA, NIKOLAY N. USOV

Joint Stock Company "Central Research Institute "Cyclone", Moscow, Russian Federation

Submitted 31 October 2019

© Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 2019

Abstract. The aim of the work is to develop a new highly efficient light-emitting structure of microdisplays based on organic light-emitting diodes (OLED) for the modernization of the microdisplayes MDO 02 of the mass production. It is also intended to use the new OLED structure in subsequent developments of new series of microdisplays, including a green glow. Complete microdisplay element consists of a active matrix and OLED structure, which is a set of layers of low molecular weight organic materials. The active matrix of the microdisplay MDO 02 contains $800 \times 3(\text{RGB}) \times 600$ pixels for the full-color version and 800×600 pixels for the monochrome version. Microdisplay MDO 02 has the following characteristics: the nominal brightness of the full-color glow is 140 cd/m^2 , the monochrome glow is 560 cd/m^2 , the unevenness of the brightness is not more than 15 %, the contrast in relative units is not less than 100:1, the power consumption is not more than 450 mW, the operating time on refusal not less than 5000 hours. To improve these characteristics, it is proposed to use OLED structure, including materials with thermally activated delayed fluorescence (TADF). Materials with TADF have a much simpler synthesis scheme, an expanded selection of starting components and do not need expensive rare and rare-earth metals, which are used for the synthesis of phosphorescent materials. A structure with high light (external quantum yield up to 26.2 %) and electrical parameters with the described dopant synthesis process was selected from a number of OLED structure. This structure consists of four organic layers: hole-injection, hole-transport, emission and electron-transport. As a dopant for the emission layer, material aICTRZs based on indocarbol derivatives was used. The dopant aICTRZs was synthesized by us according to the proposed synthesis method. The characteristics of this structure were evaluated using an ITO / TAPC (30 nm) / TCTA (10 nm) / CBP (25 nm) / Bphen (30 nm) / LiF (0.5 nm) / Al (150 nm). Although the optical characteristics of such an LED did not reach the declared values, they showed quite good results. As a result, such an OLED structure can be used as an initial one and, with its further development, one can count on stable and high results of the optical and electrical characteristics of MDs.

Keywords: microdisplay, thermally activated delayed fluorescence, organic light emitting diodes, electroluminescent materials

Conflict of interests. The authors declare no conflict of interest.

For citation. Grachev O.A., Kudryashova E.F., Usov N.N. Microdisplay structures based on organic green light emitting diodes using thermally activated delayed fluorescence materials Доклады БГУИР. 2019; 7(125): 67-73.

Введение

В конце прошлого столетия возникла и интенсивно развивается новая область электронной техники, связанная с устройствами отображения информации на основе органических светоизлучающих диодов (ОСИД) – дисплеями и микродисплеями (МД) [1–3]. АО «ЦНИИ «Циклон» несколько лет занимается разработкой и производством таких микродисплеев. Использование органических светодиодов для создания МД позволяет повысить качество изображения, снизить потребляемую мощность, улучшить массогабаритные характеристики аппаратуры, расширить диапазон рабочих температур [4].

Органическая светоизлучающая структура микродисплея

Основным элементом МД является светоизлучающая ОСИД структура. Эта структура подбирается по основным параметрам таким образом, чтобы обеспечивать высокую инжекцию носителей заряда, при этом максимально уменьшить нагревание от омических потерь, максимальную яркость излучения в заданном интервале спектра и наименьший обратный ток. Основными параметрами при выборе материалов функциональных слоев являются значения их энергетических уровней НОМО и LUMO, подвижность носителей заряда, их концентрации, температура стеклования.

На рис. 1 приведена зонная диаграмма светоизлучающей ОСИД структуры, разработанной для МД МДО 01.

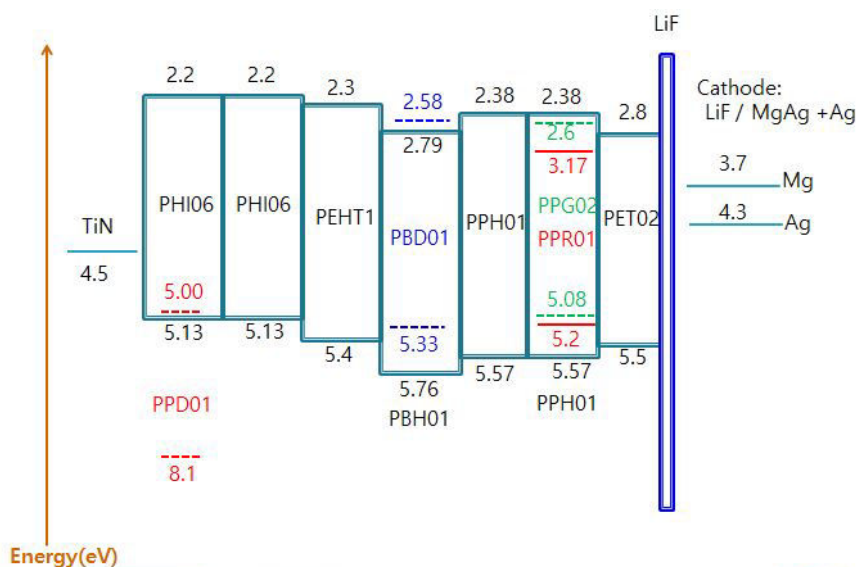


Рис. 1. ОСИД структура микродисплея МДО 01
Fig. 1. OLED microdisplay structure of MDO 01

Органическая светоизлучающая структура МД одинакова для полноцветного и монохромного вариантов. Светоизлучающая матрица состоит из $800 \times 3(\text{RGB}) \times 600$ пикселей для полноцветного варианта и 800×600 пикселей для монохромного варианта МД, область отображения $9,0 \times 12,0$ мм. Светоизлучающая структура формируется на поверхности кремниевого чипа с активно-матричной схемой управления и является однородной по всей поверхности светоизлучающей матрицы. Полноцветная светоизлучающая матрица формируется на основе ОСИД структуры белого цвета с использованием цветных фильтров. Цветные фильтры формируются на стеклянной подложке, которая в дальнейшем используется как крышка для герметизации МД. Монохромная (черно-белая) светоизлучающая матрица выполнена на основе ОСИД структуры белого цвета без использования цветных фильтров.

В дальнейшем МД МДО 01 был доработан до уровня МДО 02 с характеристиками: номинальная яркость полноцветного свечения – 140 кд/м^2 , монохромного свечения – 560 кд/м^2 , неравномерность яркости – не более 15 %, контраст в относительных единицах – не менее 100:1, потребляемая мощность – не более 450 мВт, наработка на отказ – не менее 5000 ч. В настоящее время МД МДО 02 находится в серийном производстве.

Основными эксплуатационными требованиями к МД на основе органических светодиодов являются: увеличение световой эффективности, повышение яркости, повышение надежности и снижение себестоимости. Повышение эффективности и увеличение яркости связаны, прежде всего, с использованием новых более эффективных и органических электролюминесцентных материалов и оптимизацией светоизлучающей структуры.

Материалы ТАЗФ в ОСИД структуре

Задача сохранить высокую эффективность устройства при высокой яркости была решена использованием фосфоресцентных материалов в ОСИД структуре, реализующих максимальную внешнюю квантовую эффективность (EQEmax) до 30 % при крайне низком спаде эффективности в зависимости от времени работы. Однако при этом необходимо использовать дорогие редкие и редкоземельные металлы. Необходимо также отметить сложность процесса синтеза фосфоресцентных материалов [5, 6]. Альтернативный подход, предложенный недавно, предлагает использовать чистые органические ароматические соединения с термически активированной замедленной флуоресценцией (ТАЗФ, TADF), открывая новые представления об эмиссионных слоях следующего поколения для ОСИД МД [7, 8]. Несмотря на то, что использование ТАЗФ является новой технологией, были получены показатели эффективности на уровне фосфоресцентных ОСИД МД со значениями EQEmax более 30 % и максимальной энергетической эффективностью (PEmax) более 100 лм/Вт.

Материалы ТАЗФ имеют гораздо более простую схему синтеза, расширенный выбор исходных компонентов и не нуждаются в дорогостоящих редких и редкоземельных металлах, которые используются для синтеза фосфоресцентных материалов [9].

Структура ОСИД на основе материалов ТАЗФ

Из описанных ТАЗФ ОСИД структур для получения зеленого цвета свечения была выбрана структура с высокими световыми и электрическими параметрами с описанным процессом синтеза допанта. На рис. 2 приведена простая высокоэффективная структура, состоящая из 4 органических слоев: дырочно-инжекционного, дырочно-транспортного, эмиссионного и электроно-транспортного.

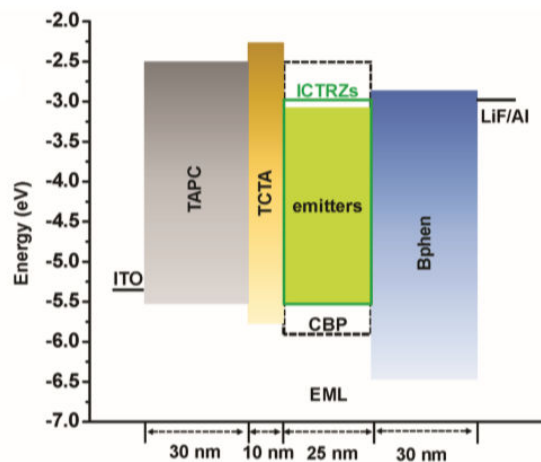


Рис. 2. «Зеленая» структура ОСИД на основе материалов ТАЗФ

Fig. 2. The "green" structure of OLED based on TADF materials

В табл. 1 приведены основные параметры светодиодов с этой структурой. Следует отметить высокие значения EQE (26,2 % и 24,8 %, при соответствующих уровнях яркости) и световой отдачи при высокой яркости и низких уровнях рабочего напряжения. Это одни из лучших значений для зеленого ТАЗФ МД, сравнимых с последними результатами фосфоресцентного МД с достигнутой яркостью [10].

Таблица. 1. Основные параметры «зеленого» ТАЗФ–ОСИД при яркости 5000 и 10000 кд/м²
Table. 1. The main parameters of the “green” TADF–OLED at a brightness of 5000 and 10000 cd/m²

Яркость (кд/м ²) Brightness (cd/m ²)	Напряжение (В) Voltage (V)	EQE (%)	PE (lm/W)	CIE _{x,y}
5000	3,74	26,2	69,7	0,37; 0,057
10 000	4,14	24,8	50,4	0,37; 0,057

В качестве допанта в эмиссионном слое были выбраны производные индолокарбазола – соединение 12-(4-(4,6-дифенил-1,3,5-триазин-2-ил)фенил)-5-фенил-5,12-дигидроиндоло (3, 2-а) карбазол (alCTRZ, рис. 3), разрабатываемые как эмиссионные слои с высокой эффективностью и одними из лучших прекурсоров для ТАЗФ МД.

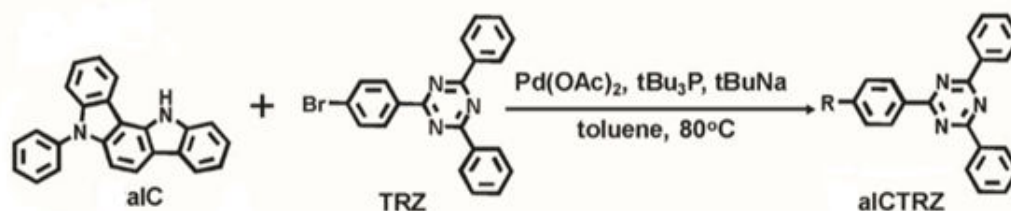


Рис. 3. Синтез производного индолокарбазола alCTRZ
Fig. 3. Synthesis of the indolecarbazole derivative alCTRZ

Фотофизические и электронные свойства этих соединений могут быть хорошо смоделированы путем изменения изомеров индолокарбазола. Квантовый выход фотолуминесценции (η_{PL}), приближающийся к 100 %, и максимальный внешний квантовый выход (EQEmax) 25,1 % получены для излучателя с индолокарбазолильной субъединицей (3, 2-а).

Характеристики производных индолокарбазола в качестве эмиссионных материалов, как представлено на рис. 3, были оценены с помощью светодиода ITO / TAPC (30 нм) / TCTA (10 нм) / CBP (25 нм) / Vphen (30 нм) / LiF (0,5 нм) / Al (150 нм), где TAPC, TCTA, CBP и Vphen представляют собой ди [4-(N, N-дитолиламино) фенил] циклогексан, трис (4-(9H-карбазол-9-ил)фенил) амин, 4,4'-бис(N-карбазолил)-1,1'-бифени В результате оптические характеристики такого светодиода хотя и не достигли заявленных значений, но показали вполне высокие результаты.

Рассматриваемая ОСИД структура на основе материалов ТАЗФ (рис. 3) была выбрана в качестве начальной структуры для разработки ОСИД МД зеленого цвета свечения. Допант alCTRZs был синтезирован по предложенному процессу синтеза.

Оптические параметры такого светодиода не только указывают на значительный потенциал элементов производных индолокарбазола в высокоэффективных эмиссионных слоях ТАЗФ благодаря продуманной конструкции молекул, но также свидетельствуют о важной роли заместителя изомера в эмиссионных материалах ТАЗФ, модулирующие молекулярные электронные свойства и, следовательно, характеристики эмиссионного слоя.

Заключение

Результаты работы дают основание полагать, что при модернизации данной структуры можно рассчитывать на стабильные и высокие результаты оптических и электрических характеристик микродисплеев при их производстве. АО «ЦНИИ «Циклон» планирует продолжить разработку и производство ОСИД МД на основе материалов с ТАЗФ не только зеленого цвета свечения, но и разработку ОСИД структур белого цвета свечения, которые являются более привлекательными и востребованными для широкого спектра оптоэлектронных устройств.

Список литературы

1. Peng D.Z., Hsu H.L., Nishikawa R. Challenges for. Small- and Medium- Sized AMOLED Displays. *Information Display*. 2007; 23(2): 12-18.
2. Ghosh A., Van Slyke S. The Challenges Ahead. *Information Display*. 2006; 22(2): 26-31.
3. Самарин А.В. *Электронные компоненты*. 2005; 2: 7-11; 2005, 3: 4-8.
4. Усов Н., Грачев О., Кондрацкий Б., Ковский О., Новичков А., Нуриев А., Чередниченко А. Микродисплеи на основе органических светодиодов МДО 01. *Современная электроника*. 2016; 1: 2-5.
5. Kim K.-H., Liao J.-L., Lee S. W., Si B., Moon C.-K., Lee G.-H., Kim H. J, Chi Y., Kim J.-J. Crystal Organic Light-Emitting Diodes with Perfectly Oriented Non-Doped Pt-Based Emitting Layer. *Adv. Mater*. 2016; 28: 25-26.

6. Qu Y., Slootsky M., Forrest S.R. Enhanced light extraction from organic light-emitting devices using a sub-anode grid. *Nat. Photonics*. 2015; 9: 758.
7. Goushi K., Yoshida K., Sato K., Adachi C. Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion. *Nat. Photonics*. 2012; 6: 253.
8. Attar H.A., Monkman A.P. Electric Field Induce Blue Shift and Intensity Enhancement in 2D Exciplex Organic Light Emitting Diodes; Controlling Electron-Hole Separation. *Adv. Mater.* 2016; 28, 8014.
9. Kim H.-G., Kim K.-H., Moon C.-K., Kim J.-J. Harnessing Triplet Excited States by Fluorescent Dopant Utilizing Codoped Phosphorescent Dopant in Exciplex Host for Efficient Fluorescent Organic Light Emitting Diodes. *Adv. Opt. Mater.* 2017; 5: 1600749.
10. Zhang D.D., Qiao J., Zhang D.Q., Duan L. Ultrahigh-Efficiency Green PHOLEDs with a Voltage under 3 V and a Power Efficiency of Nearly 110 lm W⁻¹ at Luminance of 10 000 cd m⁻². *Adv. Mater.* 2017; 29: 1702847.

References

1. Peng D.Z., Hsu H.L., Nishikawa R. Challenges for. Small- and Medium- Sized AMOLED Displays. *Information Display*. 2007; 23(2): 12-18.
2. Ghosh A., Van Slyke S. The Challenges Ahead. *Information Display*. 2006; 22(2): 26-31.
3. Samarin A.V. *Electronic components*. 2005; 2: 7-11; 2005; 3: 4-8.
4. Usov N., Grachev O., Kondratskiy B., Kotovskiy O., Novichkov A., Nuriev A., Cherednichenko A. Microdisplays based on organic emitting diodes MDO 01. *Sovremennaja Jelektronika=Modern Electronics*. 2016, 1, 2-5.
5. Kim K.-H., Liao J.-L., Lee S. W., Si B., Moon C.-K., Lee G.-H., Kim H. J, Chi Y., Kim J.-J. Crystal Organic Light-Emitting Diodes with Perfectly Oriented Non-Doped Pt-Based Emitting Layer. *Adv. Mater.* 2016; 28: 25-26.
6. Qu Y., Slootsky M., Forrest S.R. Enhanced light extraction from organic light-emitting devices using a sub-anode grid. *Nat. Photonics*. 2015; 9: 758.
7. Goushi K., Yoshida K., Sato K., Adachi C. Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion. *Nat. Photonics*. 2012; 6: 253.
8. Attar H.A., Monkman A.P. Electric Field Induce Blue Shift and Intensity Enhancement in 2D Exciplex Organic Light Emitting Diodes; Controlling Electron-Hole Separation. *Adv. Mater.* 2016; 28, 8014.
9. Kim H.-G., Kim K.-H., Moon C.-K., Kim J.-J. Harnessing Triplet Excited States by Fluorescent Dopant Utilizing Codoped Phosphorescent Dopant in Exciplex Host for Efficient Fluorescent Organic Light Emitting Diodes. *Adv. Opt. Mater.* 2017; 5: 1600749.
10. Zhang D.D., Qiao J., Zhang D.Q., Duan L. Ultrahigh-Efficiency Green PHOLEDs with a Voltage under 3 V and a Power Efficiency of Nearly 110 lm W⁻¹ at Luminance of 10 000 cd m⁻². *Adv. Mater.* 2017; 29: 1702847.

Вклад авторов

Грачёв О.А. определил требования к микродисплею на основе органических светодиодов с использованием материала-допанта с термически активированной замедленной флуоресценцией для эмиссионного слоя, обосновал оптические и электрические характеристики светоизлучающей структуры.

Кудряшова Е.Ф. произвела анализ данных по вопросу термически активированной замедленной флуоресценции для электролюминесцентных материалов, подготовила методику синтеза и произвела синтез производного индолокарбазола a1CTRZ, являющегося допантом матричного эмиссионного слоя структуры ОСИД зеленого цвета свечения.

Усов Н.Н. определил задачи, которые необходимо решить в ходе проведения исследований, а также принимал участие в интерпретации их результатов.

Authors contribution

Grachev O.A. defined the microdisplay requirements based on organic light emitting diodes using a dopant material with thermally activated delayed fluorescence for the emitting layer, substantiated the optical and electrical characteristics of the light emitting structure.

Kudryashova E.F. analyzed data on the issue of thermally activated delayed fluorescence for electroluminescent materials, prepared a synthesis procedure, and synthesized the aCTRZ derivative of indolocarbazole, which is a dopant of the matrix emitting layer of the green OLED structure.

Usov N.N. has identified the tasks that needed to be solved during the research, and also participated in the interpretation of the research results.

Сведения об авторах

Грачёв О.А., начальник отдела разработки технологий устройств органической и печатной электроники АО «ЦНИИ «Циклон».

Кудряшова Е.Ф., инженер отдела разработки технологий устройств органической и печатной электроники АО «ЦНИИ «Циклон».

Усов Н.Н., д.т.н., профессор, начальник отделения средств визуализации АО «ЦНИИ «Циклон».

Адрес для корреспонденции

107207, Российская Федерация,
г. Москва, Щелковское шоссе, д. 77,
АО «ЦНИИ «Циклон»
e-mail: nanosee@yandex.ru
Грачев Олег Алексеевич

Information about the authors

Grachev O.A., head of the Department of Development of Technologies for Organic and Printed Electronics Devices of JSC “CRI “Cyclone”.

Kudryashova E.F., engineer of the Department of Development of Organic and Printed Electronics Devices Technologies of JSC “CRI “Cyclone”.

Usov N.N., D. Sci., professor, head of the Department of Visualization Tools of JSC “CRI “Cyclone”.

Address for correspondence

107207, Russian Federation,
Moscow, Shchelkovo highway, 77,
JSC “CRI “Cyclone”
e-mail: nanosee@yandex.ru
Grachev Oleg Alekseevich