



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

Fakulta elektrotechnická

Katedra mikroelektroniky

Zdroje záření na bázi organických materiálů

Bakalářská práce

Vypracoval: Martin Murárik

Vedoucí práce: prof. Ing. Pavel Hazdra, CSc.

Praha, 2018

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Murárik** Jméno: **Martin** Osobní číslo: **435017**
Fakulta/ústav: **Fakulta elektrotechnická**
Zadávací katedra/ústav: **Katedra mikroelektroniky**
Studijní program: **Komunikace, multimédia a elektronika**
Studijní obor: **Aplikovaná elektronika**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Zdroje záření na bázi organických materiálů

Název bakalářské práce anglicky:

Organic Light Emitting Diodes

Pokyny pro vypracování:

1. Seznamte se s principy činnosti a postupem realizace organických svítivek (OLED).
2. Vyberte vhodný postup výroby OLED a použijte jej pro jejich realizaci.
3. Realizované OLED charakterizujte, analyzujte dosažené výsledky a optimalizujte proces vytváření diod.

Seznam doporučené literatury:

- [1] A. Buckley, Organic light-emitting diodes (OLEDs), Elsevier 2013, ISBN 9780857094254
- [2] T. Takatoshi, OLED Display Fundamentals and Applications, Wiley 2012, ISBN 9781118140512

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

prof. Ing. Pavel Hazdra, CSc., katedra mikroelektroniky FEL

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

Datum zadání bakalářské práce: **09.02.2017**

Termín odevzdání bakalářské práce: **09.01.2018**

Platnost zadání bakalářské práce: **10.09.2018**

prof. Ing. Pavel Hazdra, CSc.
podpis vedoucí(ho) práce

podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

prof. Ing. Pavel Ripka, CSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Student bere na vědomí, že je povinen vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

Datum převzetí zadání

Podpis studenta

Čestné prohlášení

„Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací.“

V Praze dne

Martin Murárik

Poděkování

Rád bych zde poděkoval vedoucímu práce prof. Ing. Pavlu Hazdrovi, CSc. za odborné vedení, materiální podporu, věcné připomínky a konzultace, které umožnily vznik této práce. Také bych rád poděkoval Ing. Alexandru Laposovi za všechny čas, který se mnou strávil v laboratořích a spousty užitečných rad, které mi po celou dobu realizace OLED poskytoval. Rovněž Ing. Josefu Náhlíkovi za cennou pomoc v laboratoři při měření tloušťky tenkých vrstev. A v neposlední radě bych rád poděkoval svým blízkým za podporu a trpělivost.

ABSTRACT

Tato práce se zabývá základními principy, postupy výroby a výrobou elektroluminiscenčních organických diod (OLED) a přináší poznatky získané při jejich výrobě v laboratořích ČVUT FEL. Podle výrobního postupu od společnosti Ossila byly realizovány OLED za použití polymerů PEDOT:PSS a F8BT. Poněvadž se mi pomocí tohoto postupu dlouho nedařilo realizovat funkční OLED, se tato práce především zabývá úpravami procesu realizace OLED a možnými příčinami četných neúspěchů, jako je znečištění, nehomogenita či nesprávná tloušťka nanesených vrstev. K tomuto účelu jsem využil optické mikroskopie a mikroskopie atomárních sil. Na závěr této práce byla příčina četných neúspěchů odhalena, a to degradace používaných polymerů pro tvorbu tenkých vrstev. V poslední sérii, realizované pomocí nově zakoupených polymerů, se realizace OLED podařila a realizované OLED byly úspěšně charakterizovány s typickými OLED VA charakteristikami, prahovým napětím v okolí 7V a vyzařující na vlnové délce 530 nm.

KLÍČOVÁ SLOVA

Organické elektroluminiscenční diody, princip OLED, metody nanášení tenkých vrstev, rotační nanášení

ABSTRACT

This work is dealing with basic principles, fabrication proces and fabrication of organic electro-luminescent diodes (OLED) and brings knowledge obtained during their fabrication in laboratories of ČVUT FEL. According to the fabrication proces from the Ossila company were OLEDs implemented using polymers PEDOT:PSS and F8BT. Because i was long time unsuccessful in realizing functional OLED using this procedure, the work is dealing with modification fabrication proces OLED and possible causes of failure, as contamination, inhomogeneity or wrong thickness of applied layers is. For this purpose we have used optical microscopy and microscopy of atomic powers. In the last serie, realized by newly purchased polymers, the realization of OLED secceded and realized OLED were succesfully characterized with typical OLED IV characteristics, threshold voltage around 7V and radiating at a wavelength of 530 nm.

KEY WORDS

Organic light-emitting diode, OLED principal, methods of fabrication thin layers, spin coating

Seznam použitých symbolů a zkratek

AFM – mikroskopie atomárních sil (Atomic Force Microscopy)

AMOLED – OLED displej s aktivní matricí (Active- Matrix Organic Light - Emitting Diode)

CVD - chemické depozice vrstev (Chemical Vapor Deposition)

DI voda - deionizovaná voda

ETL – vrstva zadržující elektrony (Electron Transport Layer)

F8BT - poly(9,9-dioctylfluoren-alt-benzothiadiazol)

HOMO - nejvyšší obsazený molekulární orbital (Highest Occupied Molecular Orbital)

HTL – vrstva podporující pohyb děr (Hole Transport Layer)

ITO – oxid india a cínu (Indium Tin Oxide)

LUMO - nejnižší neobsazený molekulární orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

MDMO-PPV - poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene]

NaOH – hydroxid sodný

OFC – organický Fotovoltaický Článek

OLED - organické elektroluminiscenční diody (Organic Light Emitting Diode)

PEDOT:PSS - poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)

PVD - fyzikální depozice vrstev (Physical Vapour Deposition)

R2R - metoda Roll to Roll

D_1 a D_2 - ideální dioda

f – frekvence otáček [Hz]

h – tloušťka vrstvy [m]

I_f - vstupní proud [A]

R_{bi} - sériový odpor [Ω]

R_e - odpor elektrod [Ω]

R_p - paralelní odpor [Ω]

R_s - parazitní sériový odpor [Ω]

V_{bi} - zdroj napětí

V_f - napětí na OLED [V]

V_0 – zdroj napětí, představující prahové napětí OLED

ω - úhlová rychlost [$\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$]

OBSAH

1. Úvod	1
2. Organické elektroluminiscenční diody (OLED)	2
2.1. Princip činnosti	2
2.2. Způsoby realizace OLED	5
2.2.1. Rotační nanášení	5
2.2.2. Fyzikální depozice vrstev (PVD)	9
2.2.3. Chemická depozice vrstev (CVD)	13
2.2.4. Sítotisk	14
2.2.5. Inkoustový tisk	16
2.2.6. Metoda Roll to Roll	17
2.2.7. Srovnání výrobních postupů	18
2.3. Charakteristiky	19
3. Realizace OLED rotačním nanášením	22
3.1. Realizace	22
3.1.1. Výběr postupu realizace	22
3.1.2. Postup realizace	22
3.1.3. Použité přístroje a materiály	24
3.1.4. Realizované vzorky	27
3.2. Charakterizace realizovaných OLED	36
3.2.1. Metodika měření	36
3.2.2. Struktura povrchu	38
3.2.3. Tloušťky nanesených vrstev	42
3.2.4. Elektrické a optické parametry	44
3.3. Zhodnocení naměřených dat	50
3.4. Možnosti optimalizace	51
4. Závěr	53
5. Seznam použité literatury	54
Přílohy	56
A. Postup realizace	56
B. Fotografie z AFM mikroskopu	60
C. Fotografie Použitých přístrojů	63

1. Úvod

Organická elektroluminiscenční dioda anglicky Organic Light – Emitting Diode (OLED) je součástka, která zažívá velký rozmach. Začala se uplatňovat především v zobrazovací technice. Displeje založené na technologii OLED se v současné době uplatňují napříč celým spektrem zařízení. Od mobilních telefonů, velkých televizorů až po veřejné osvětlení. Některé její nejnovější aplikace jako například ohebné displeje nebo zcela průhledné displeje integrované do skla jsou ohromující a mají do budoucna široké využití. Je to technologie, která se stále vyvíjí a má před sebou velkou budoucnost.

Cílem této práce je seznámit se s principy činnosti OLED a vybrat a realizovat výrobní postup OLED v laboratořích ČVUT FEL. Realizované OLED charakterizovat, analyzovat dosažené výsledky a pokusit se optimalizovat výrobní proces.

Toto téma jsem si vybral, protože mě tato problematika zajímá, má zářnou budoucnost a je to směr, kterým bych se chtěl zabývat ve svém dalším studiu. Při tvorbě této práce jsem vycházel z bakalářské práce Ing. Tomáše Havelky s názvem Detektory a zdroje záření na bázi organických látek, ve které se také mimo jiné zabýval výrobou OLED v laboratořích ČVUT FEL.

Bakalářská práce je rozdělena na teoretickou část (kapitola 2) a praktickou část (kapitola 3). V kapitole 2 je popsán princip činnosti OLED, jejich základní parametry a charakteristiky, a také jsou zde popsány různé metody výroby OLED.

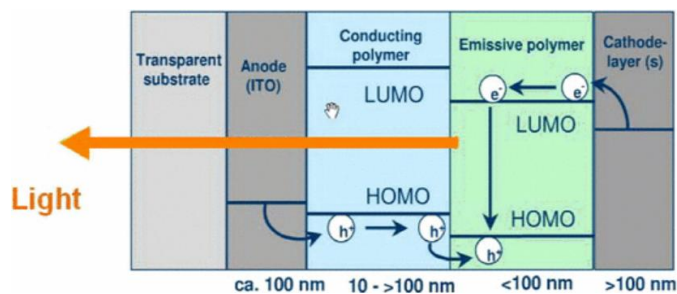
V kapitole 3, která je nejvýznamnější částí práce, je popsána samotná realizace OLED, jejich měření, charakterizace a použité materiály.

2. Organické elektroluminiscenční diody (OLED)

2.1. Princip činnosti

OLED pracuje na principu elektroluminiscence. Její nejdůležitější částí je organický materiál uložený mezi dvěma elektrodami, který obsahuje molekulární strukturu, známou jako luminofor, ve které elektrony přecházejí z energetické hladiny LUMO (excitovaný stav) do volného stavu na HOMO hladině (základní stav). Energii, kterou během tohoto procesu ztrácejí, vyzáří ve formě fotonu. Vodivost těchto materiálů dosahuje hodnot mezi vodivostmi izolantů a kovů, a proto jsou tyto materiály považovány za organické polovodiče. Nejvyšší obsazené a nejnižší neobsazené molekulární orbitály organických polovodičů, které se nazývají HOMO a LUMO, jsou analogické k valenčnímu a vodivostnímu pásu anorganických polovodičů. Nejjednodušší OLED se skládaly pouze z jedné vrstvy. Dnešní OLED jsou však výhradně vícevrstvé. Kromě vodivých materiálů mohou být zvoleny různé další, které napomáhají transportu elektronů a děr tím, že poskytují pozvolnější elektrický profil, nebo naopak transportu elektronů a děr zabraňují, aby rekombinace probíhala pouze v určeném místě [1,2,3,4].

K emisi světla z OLED dochází při propustné polarizaci diody, kdy je na anodu připojen vyšší potenciál oproti katodě. Anody se vybírají na základě optické průhlednosti, elektrické vodivosti a chemické stability. Proud OLED je tvořen tokem elektronů injektovaných z katody do LUMO orbitalů a tokem děr injektovaných z anody do orbitalů HOMO. Elektrony a díry pak spolu zářivě rekombinují v emisní vrstvě. Energie vyzářeného fotonu odpovídá rozdílu energií orbitalů LUMO a HOMO. Volbou vhodné organické látky pro emisní vrstvu lze vlnovou délku fotonu posunout do viditelného spektra záření. Přeměna elektrické energie na světlo se nazývá elektroluminiscence. Vlnová délka emitovaného záření závisí na rozdílu energie mezi HOMO a LUMO vrstvou [1,2,3,4].



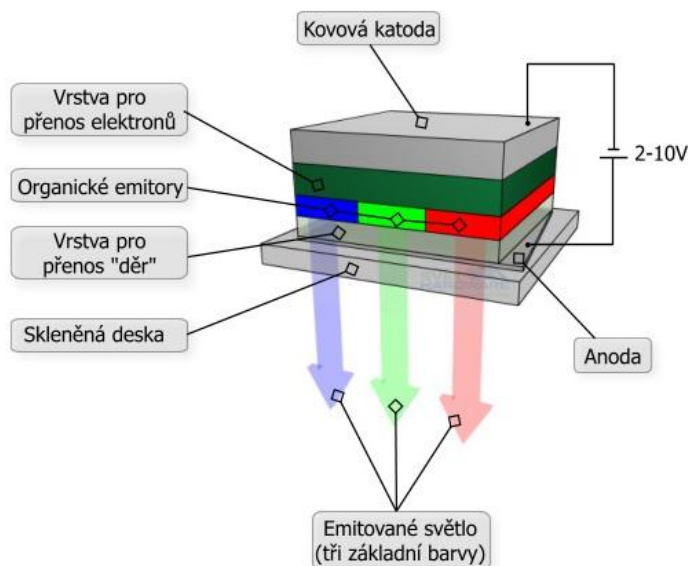
Obrázek 1: Princip OLED s přidáním vrstviček conducting polymer (vrstva podporující pohyb děr) a emissive polymer (emisní vrstva) s popisky

Zdroj: <http://ieeexplore.ieee.org/telx5/6329165/6338451/6338465/html/img/6338465-fig-2-small.gif>

Pro výrobu anody se nejčastěji používá materiál zvaný ITO (indium tin oxide). Tento materiál je průhledný pro viditelné světlo a podporuje vstřikování děr do organické vrstvy HOMO. Pro vodivou vrstvu se typicky používá PEDOT:PSS, protože hladina HOMO tohoto organického materiálu leží mezi výstupní prací ITO a HOMO jiných běžně používaných polymerů, což snižuje energetické bariéry nutné pro vstřikování děr (Obr.1). Pro realizaci katody se využívají kovy jako hliník, baryum a vápník s nízkou výstupní prací, což podporuje injekci elektronů na hladinu LUMO v emisní vrstvě. Tyto kovy jsou však reaktivní, a proto vyžadují krycí vrstvu z hliníku, aby se zabránilo degradaci katody [1,2,3,4].

Experimentální výzkum prokázal, že vlastnosti anody, především topografie rozhraní anoda / (HTL = Hole Transport Layer), mají nejvyšší vliv na účinnost, výkon a životnost OLED. Poruchy na povrchu zvyšují elektrický odpor a umožňují častější tvorbu neemisních tmavých skvrn ve struktuře OLED, což nepříznivě ovlivňuje jejich životnost [1,2,3,4].

Mezi anodu a emisní vrstvu i katodu a emisní vrstvu se vkládají materiály podporující pohyb děr (HTL) nebo zadržující elektrony (ETL- Electron Transport Layer). Tím se dosahuje vyšší účinnosti rekombinace, a tím i větší účinnosti generace světla [1,2,3,4].



Obrázek 2: Struktura OLED s popisky

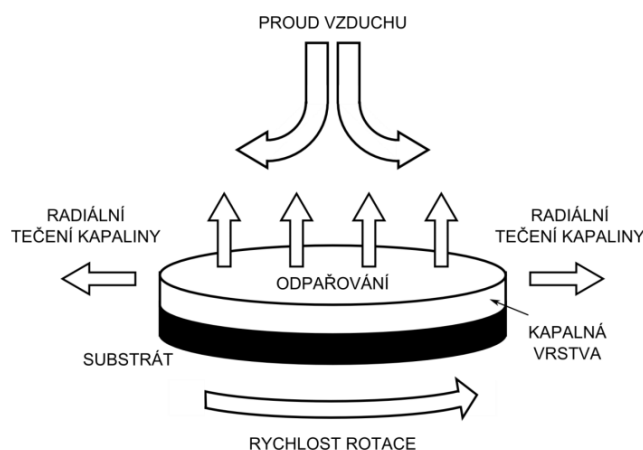
Zdroj: <http://noel.feld.cvut.cz/vyu/a2b31hpm/images/a/a0/Princip.jpg>

Výše popsaná struktura je pak uzavřena mezi dvě vrstvy skla, jako u LCD nebo v budoucnu častěji implementováno na plastovou či kovovou podložku (substrát). Lze tak vytvořit velmi tenký displej, který může být i pružný, a tedy odolný proti pádu nebo působení mechanického napětí [1,2,3,4].

2.2. Způsoby realizace OLED

Pro realizaci OLED je nejdůležitější částí výroby nanesení několika tenkých vrstev kovů a polymerů: ITO vrstvy (v našem případě dodána výrobcem – Ossila), vodivé vrstvy (PEDOT:PSS), emisní vrstvy (F8BT) a katody (hliník). V této kapitole jsou popsány základní metody, kterými lze tyto vrstvy vytvořit.

2.2.1. Rotační nanášení



Obrázek 3: Schéma dějů při rotačním nanášení s popisky

Zdroj: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/SC.pdf?redirected>

Princip

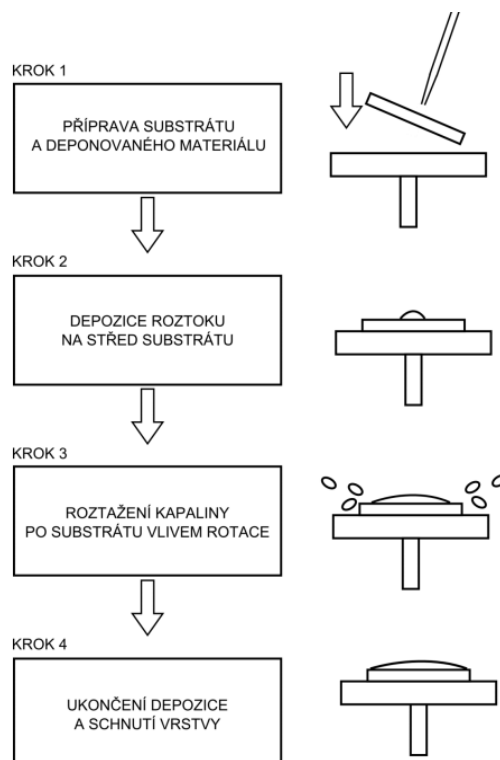
Rotační nanášení je jedna z nejrozšířenějších metod nanášení tenkých vrstev na ploché substráty. Používá se v nejrůznějších průmyslových a technologických odvětvích. Tato metoda je oblíbená kvůli jejímu širokému využití. Dají se s ní nanášet organické, anorganické i smíšené vrstvy materiálů. Patří mezi metody nanášení kapalných vrstev, protože je nanášený materiál nejdříve rozpuštěn v rozpouštědle. Obvykle se používá na substráty o rozměrech v řádech jednotek centimetrů. Princip rotačního nanášení je poměrně jednoduchý. Nejdříve je třeba pomocí pipety nanést určené množství deponovaného materiálu co nejpřesněji na střed uchyceného substrátu. Po roztočení začínají vznikat odstředivé síly, které působí na materiál deponovaný na substrátu, ten se jejich vlivem rovnoměrně rozprostře po povrchu substrátu a vytvoří tenkou vrstvu. Vlastnosti této vrstvy jsou závislé na řadě parametrů jako například rychlost otáčení, akcelerace rychlosti otáčení, viskozita, koncentrace deponovaného materiálu a těkavost rozpouštědla. Tloušťka deponované vrstvy se pohybuje od řádu nanometrů po několik mikrometrů [5,6,7].

Výhody a nevýhody rotačního nanášení

Výhodou této metody je její relativně snadná příprava, rychlost provedení a lze s ní dosáhnout rovnoměrných tenkých vrstev. Mezi její nevýhody patří, že může být použita vždy pouze na jeden substrát, což z ní dělá nevhodnou metodu pro hromadnou výrobu. Její vlastnost rychlého schnutí může vést k nižšímu výkonu některých nanotechnologií například u krystalů. A její nízké využití použitého materiálu, které se pohybuje okolo 10%. To příliš nevádí při výzkumu, ale je nevhodné pro výrobu [5,6,7].

Depoziční proces

Proces se skládá z několika kroků. V prvním kroku je připraven roztok deponovaného materiálu a substrát je vložen do spin coateru (rotačního nanášeče). Druhý krok je depozice určeného množství viskózního roztoku materiálu na střed substrátu. Ten je ve třetím kroku vlivem odstředivých sil rozprostřen po povrchu substrátu. Během procesu odstředování dochází k postupnému odpařování rozpouštědla. Tímto procesem vrstva zvyšuje svoji viskozitu, usychá a získává finální podobu [5,6,7].



Obrázek 4: Popis kroků při nanášení tenkých vrstev na substrát metodou rotačního nanášení

Zdroj: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/SC.pdf?redirected>

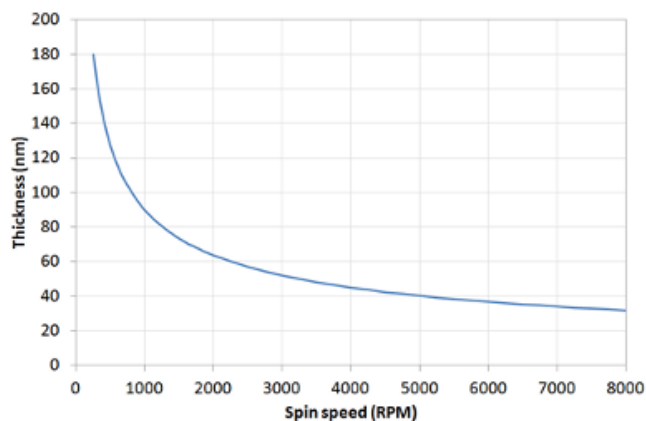
Tloušťka vrstvy v závislosti na rychlosti odstředování

Rychlost odstředování je jedním z nejdůležitějších parametrů rotačního nanášení [5]. Uvádí se v počtu otáček za minutu (ot. /min) a v zahraniční literatuře má označení rpm (rounds per minute). Tato rychlost ovlivňuje velikost odstředivých sil, které působí na nanesený roztok a zároveň ovlivňuje charakter proudění vzduchu nad povrchem vrstvy [5].

Obecně platí, že tloušťka vrstvy je úměrná převrácené hodnotě rychlosti odstředování. Kde h je tloušťka vrstvy, ω je úhlová rychlost a f je frekvence otáček [5,6,7].

$$h = \frac{1}{\sqrt{\omega}} \quad \omega = 2\pi f$$

To v praxi znamená, že vrstva, na kterou byla použita čtyřnásobná rychlost odstředování, bude o polovinu tenčí. Tato závislost druhé mocniny má své výhody i nevýhody. Mezi nevýhody patří, že i při výrazném zvýšení nebo snížení otáček máme relativně nízký rozsah tloušťky vrstvy, které můžeme dosáhnout. Na druhé straně se v tomto omezeném rozsahu můžeme pohybovat s velkou přesností. Pokud bychom chtěli zvětšit rozsah tloušťky vrstvy, kterou můžeme vytvořit, je k tomu zapotřebí použít jinou viskozitu roztoku. Té dosáhneme změnou poměru materiálu a rozpouštědla [5,6,7].



Obrázek 5: Graf obecné závislosti tloušťky vrstvy na rychlosti rotace při rotačním nanášením

Zdroj: <https://www.ossila.com/pages/spin-coating>

Zcela přesná tloušťka vrstvy závisí také na koncentraci materiálu, rychlosti odpařování rozpouštědla, což závisí na viskozitě rozpouštědla, tlaku par, teplotě a místní vlhkosti. Velký vliv má i konkrétní použitý spin coater, jelikož již při změně otáček v řádech několika stovek otáček za minutu může dojít ke změně tloušťky vrstvy až o 10% [5,6,7].

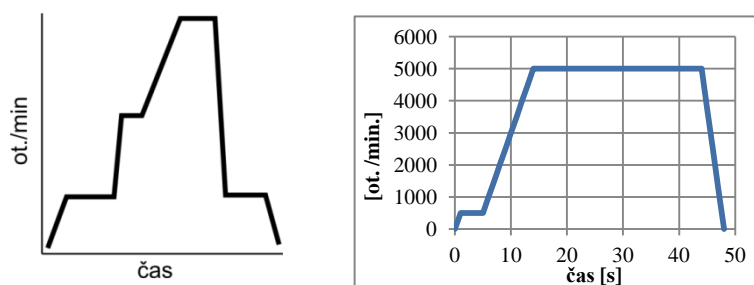
Výběr metody nanášení

Rozlišujeme dvě základní metody nanášení roztoku materiálu na substrát a to metodu dynamickou a statickou [5,6,7].

Ve většině případů je doporučováno používat dynamickou metodu, jelikož jedním z nejdůležitějších faktorů při rotačním nanášení je odpařování rozpouštědla. To je při statickém nanášení hůře kontrolovatelné. Rozpouštědlo se začíná odpařovat okamžitě po depozici. Uvádí se, že se až 50% rozpouštědla odpaří během prvních několika sekund, což dramaticky ovlivňuje viskozitu roztoku, a tím výslednou vrstvu. Statická metoda je doporučena používat v případech, kde na nanesení potřebujeme využít velmi nízkých otáček většinou do 1000 otáček za minutu. V těchto případech statická metoda dosahuje kvalitnějších výsledků než dynamická. Nebo ji použijeme v případech, kde dynamická metoda z různých důvodů selhává. Další výhodou dynamické metody je použití menšího množství deponovaného roztoku materiálu. Ať už je zvolena jakákoliv metoda nanášení, je nezbytné, aby se při nanášení pipeta nedotkla substrátu, aby byl deponovaný roztok materiálu vystříknut najednou a aby na nanášeném roztoku nebyly bublinky vzduchu. Pouze při takovém nanášení je možné očekávat kvalitní výsledek [5,6,7].

Akcelerace rychlosti odstředění

Akcelerace rychlosti odstředění je další důležitý parametr, který ovlivňuje finální výsledek [8]. Rozpouštědlo z deponovaného roztoku se začíná velmi rychle odpařovat, jak již bylo zmíněno výše. Správný průběh akcelerace, respektive nižší počáteční rychlost, příznivě ovlivňuje homogenitu vrstvy při nanášení na členitý povrch substrátu. V opačném případě by některé části mohly být výrazně zastíněny [5,6,7].



Obrázek 6a a 6b: Obr. 6a: Možný průběh akcelerace rychlosti, Obr. 6b: Můj průběh akcelerace rychlosti nanášení při nanášení PEDOT:PSS (500 ot. /min. a 5000 ot. /min.)

Zdroj: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/SC.pdf?redirected>

2.2.2. Fyzikální depozice vrstev (PVD)

Fyzikální depozice vrstev (Physical Vapour Deposition) nebo také fyzikální depozice z plynné fáze spočívá v nanášení tenké vrstvy na povrch substrátu. Při této metodě je materiál v pevném skupenství. Při tomto procesu mají hlavní vliv fyzikální procesy před chemickými reakcemi. Při tomto procesu je pevný materiál, který chceme nanést, převeden do plynného stavu a poté kondenzuje na substrát. K tomu je zapotřebí vytvořit vakuum. Tlak tohoto vakua se pohybuje od 100 do 10^{-8} Pa a závisí na zvolené technologii [8]. Při nanášení se teplota substrátu pohybuje přibližně od 150 do 500 °C. Díky tomu je možné PVD metodou nanášet tenké vrstvy z velkého množství materiálů (ocel, hliník, plasty i těžkovitělné materiály) [8]. Tato metoda patří z ekologického hlediska k nejšetrnějším, jelikož nevyužívá žádné nebezpečné materiály, ani se během depozice neuvolňují toxické látky [8,9,10].

Princip PVD

Fyzikální depozice je založena na třech procesech. Ty se mohou lišit na základě použité technologie. Jedná se o přeměnu materiálu z pevné do plynné fáze, jeho přivedení na substrát a následné zkapalnění materiálu na substrát [8].

1. Vytváření plynné fáze

Materiál může být přeměněn na plyn odpařením, odprášením, bombardováním svazkem elektronů nebo ozářením laserovým svazkem [8].

2. Přenesení ze zdroje na substrát

Přenesení se uskuteční tepelným rozptylováním, přímočaře nebo za podmínek molekulárního toku, což znamená bez kolize mezi molekulami a atomy [8].

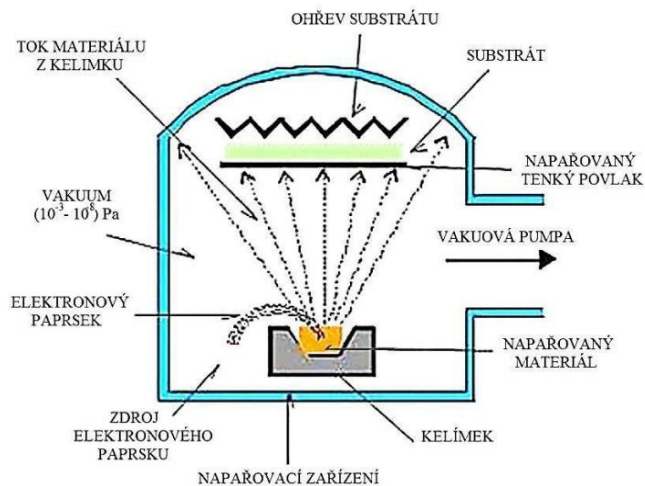
3. Nanášení filmu na substrát

V okamžik kdy se atomy nebo molekuly plynné fáze dostanou na substrát, který má mnohem nižší teplotu, začnou kondenzovat a vytvoří na substrátu film, který se postupně zvětšuje [8].

Mezi základní technologie PVD patří především technologie napařování a naprašování.

Napařování

Napařování je metoda, při které se materiál, který je určený na nanášení, přemění do plynného stavu pomocí dodaného tepla. Celý proces probíhá ve vakuu, odpařovaný materiál je umístěn přímo pod substrátem, odtud se molekuly plynu pomocí přímočaré metody dostanou na povrch substrátu a tam kondenzují a vytvářejí tenkou vrstvu. K dodání tepla můžeme použít indukční nebo odporový ohřev obloukovým výbojem, laserovým svazkem nebo elektronovým dělem. Napařováním můžeme upravit výrobky z kovů, polovodiče a některá dielektrika [8,10,11].



Obrázek 7: Princip procesu napařování s popisky

Zdroj: https://theses.cz/id/dywy01/Diplomov_prce.pdf

Princip napařování

K napařování se využívá ohřev košíčku, do kterého je umístěn materiál, elektrickým proudem. Košíček je nejčastěji vyroben z molybdenu, wolframu, tantalu nebo uhlíku. Průchodem proudu se košíček silně zahřívá, a tím se zahřívá i materiál, který se následně odpařuje. Celý proces probíhá ve vakuu. Metoda je vhodná pro materiály s nižší teplotou odpařování. Nelze však zcela vyloučit znečištění vrstev materiálem košíčku, přestože jsou na jeho výrobu použity vodivé, ale těžko tavitelné kovy. Abychom dosáhli napaření rovnoměrné vrstvy, zaplníme celý prostor pracovním plynem například argonem. Tím jsou odpařené molekuly vystaveny mnoha srážkám s molekulami pracovního plynu, a proto z přímočarého pohybu molekul vznikne křivočarý pohyb. Díky tomu začnou molekuly dopadat rovnoměrně po celém

substrátu. Za tímto účelem se také využívají rotační podstavce, které vylepšují rovnoměrné nanesení vrstvy. Dalším možným vylepšením je zahřívání substrátu. To zvětšuje jeho povrchovou energii, a tím i rychlost migrace atomů napařované vrstvy [8,10,11].

Důležitou součástí této metody je zjistit, jak tlustá vrstva je nanesena. K tomuto účelu je nejpoužívanější metoda, která využívá změny vlastní frekvence křemenného krystalu umístěného ve vakuové komoře během napařování. Odpařovaný materiál rovnoměrně kondenzuje jak na substrát, tak i na křemenný krystal. Vrstva, která je nanesena na krystal ovlivňuje jeho vlastní frekvenci a z této změny frekvence lze vypočítat přesnou tloušťku vrstvy na krystalu, která přesně odpovídá tloušťce vrstvy na substrátu. K tomuto účelu se používají stříbřené nebo zlacené krystaly rovinné nebo plankonvexní, nejčastěji s vlastní frekvencí 5 MHz – 6MHz. Pokud potřebujeme napařit větší množství tenkých vrstev, můžeme použít krystal i několikrát, než dojde k jeho vyčerpání. Rychlost změny vlastní frekvence krystalu můžeme použít pro zjištění rychlosti růstu vrstev. Díky tomu je tato napařovací metoda velmi přesná. Její hlavní nevýhodou je malá účinnost využití materiálu, protože se materiál nenanese pouze na substrát, ale i na křemenný krystal a celý povrch válce, ve kterém se napaření provádí [8,10,11].

Rychlost napaření vrstev

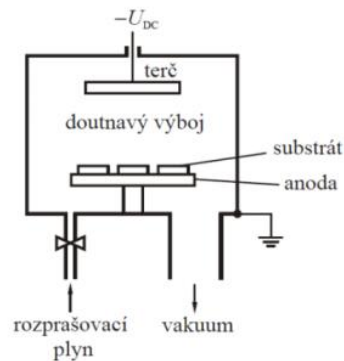
Tento parametr má důležitou roli v kvalitě i vlastnostech výsledné napařené vrstvy. Pokud bude teplota odpařovacího zdroje příliš vysoká, bude vysoká i napařovací rychlost. To vede k příliš rychlé tvorbě par, díky které se neuvolňují pouze jednotlivé molekuly, ale i jejich shluky. Tyto shluky, které dopadají na substrát, vytvářejí ve vznikající vrstvě nehomogenity. Pokud bychom naopak zvolili příliš nízkou teplotu, tak především u organických vrstev hrozí, že dojde k jejich poškození v důsledku dlouhodobé tepelné expozice. Proto je nezbytné rychlost nanášení, a tím i čas potřebný k vytvoření dané vrstvy, vždy upravit s přihlédnutím ke konkrétním podmínkám [8,10,11].

Naprašování

Metoda naprašování se využívá především, pokud chceme nanést tenkou vrstvu materiálu, který má vysokou teplotu tání. K nanášení totiž není potřeba, aby nanášený materiál dosahoval vysokých teplot. Naprašovací zařízení se skládá z katody, tu tvoří materiál určený pro nanášení, vakuové komory, odprašovacího pracovního plynu, zdroje energie a substrátu. Existuje několik druhů technologie naprašování, dělíme je podle toho, za jakých podmínek a jakým způsobem dochází k samotnému naprašování [8,10].

DC naprašování

Tato metoda stejnosměrného (DC) naprašování je také známá jako diodové nebo katodové naprašování. Jde o naprašování pomocí doutnavého výboje. K buzení doutnavého výboje plazmy je použito stejnosměrné napětí o velikosti stovek až tisíců voltů [8]. Katodu tvoří terč, ten je z pravidla vytvořen z vodivého materiálu a anoda je obvykle tvořena substrátem [8].



Obrázek 8: Princip procesu DC naprašování s popisky

Zdroj: https://theses.cz/id/dywyw1/Diplomov_prce.pdf

Princip DC naprašování

Přivedeme záporné stejnosměrné napětí na vodivý terč. Ventilem přivedeme inertní pracovní plyn. K tomuto účelu se obvykle používá argon. Při zapálení doutnavého výboje začnou kladné ionty pracovního plynu bombardovat terč (katodu), a tím z něj vyrážejí atomy. Ty vstupují do výboje a dopadají na substrát (anodu). Na něm se tímto způsobem začne vytvářet tenká vrstva [8].

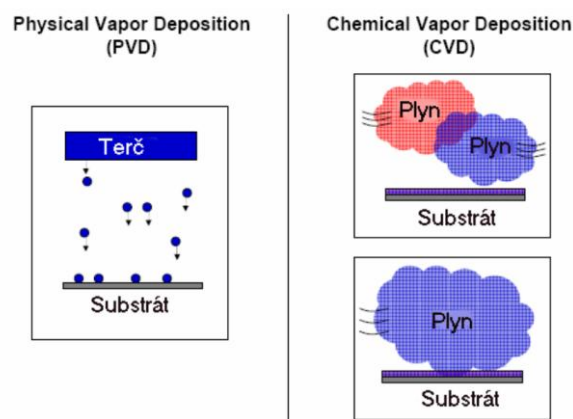
Výhody a nevýhody PVD

Výhodou PVD metod je jejich velká šetrnost, protože nevyužívá žádné toxické nebo nebezpečné látky. Vrstvy nanesené touto metodou obvykle mají velkou homogenitu, nízký koeficient tření, vysokou odolnost a možnost přesného určení tloušťky nanesené vrstvy. Nanášení probíhá za použití relativně nízkých teplot do 500 °C a obvykle za využití vysokého vakua [8,9,10].

Nejzásadnější nevýhodou těchto metod je jejich velká spotřeba nanášeného materiálu. Nanášený materiál není nanesen pouze na substrát, ale i na celé okolí. Tím dochází k velkým ztrátám a malé účinnosti využití použitého materiálu [8,9,10].

2.2.3. Chemická depozice vrstev (CVD)

Chemické depozice vrstev (Chemical Vapor Deposition) jsou metody založené na chemických procesech plynů, s jejichž pomocí při vysokých teplotách (950 až 1050 °C) vytváříme tenké vrstvy na substrátu. Používané plyny, které obsahují sloučeniny, které se dále rozkládají při nanášecím procesu, musí být stabilní [8]. Činidla, která jsou v blízkosti substrátu, se po přijetí dostatečné energie aktivují a dochází k heterogenním chemickým reakcím v přítomném plazmatu. Poté je výsledek těchto reakcí uložen na substrát. Pro dodání energie činidlům se využívá ohřev laserem nebo plazmovým obloukovým výbojem. Během nanášení je také přítomný reaktivní plyn [8,10].



Obrázek 9: Schéma principu PVD a CVD metod

Zdroj: https://theses.cz/id/dywy01/Diplomov_prce.pdf

Na obrázku je vidět rozdíl mezi PVD a CVD metodami nanášení. Hlavním rozdílem je skupenství nanášeného materiálu. Při PVD je to pevný materiál a při CVD jsou použity plyny, jejichž reakcemi vznikají nanášené sloučeniny [8,10].

CVD procesy probíhají buď v horkých, nebo studených reaktorech. Studené reaktory se využívají k nanášení s endotermickými chemickými reakcemi. Během tohoto procesu je zahříván jen substrát, to vede k tomu, že chemické reakce probíhají pouze na substrátu. Díky tomu nedochází ke znečištění plynů při reakci se stěnami. Horký reaktor je z vnějšku celý ohříván, a proto chemické reakce probíhají nejen na substrátu, ale i na horkých stěnách. Horký reaktor se využívá pro exotermické reakce, aby vysoká teplota omezovala chemické reakce na stěnách [8,10].

Pomocí CVD technologie jsou nanášeny tenké vrstvy z polovodičů, různých kovů a různých chemických sloučenin o vysoké čistotě [8].

Výhody a nevýhody CVD

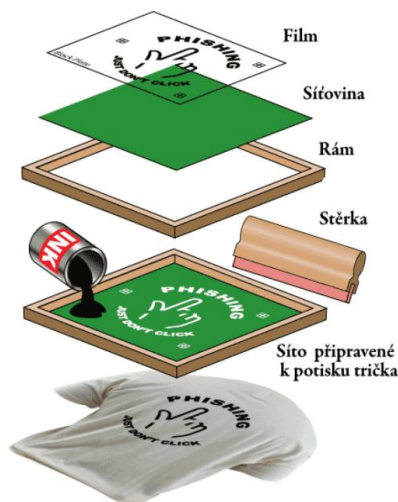
Metoda CVD má dobrou adhezi, vysokou teplotní stabilitu, vysokou odolnost vůči opotřebení, komerční dostupnost, vytváření složitých vrstev a nanášení tenkých vrstev na těžko přístupná místa tvarově složitých substrátů.

Mezi nevýhody patří velká energetická náročnost, dlouhá doba nanášení (okolo 10 hodin), vysoká teplota během nanášení, zaoblování hran v důvodu velké tloušťky deponované vrstvy, velké pnutí ve výsledné vrstvě, které je způsobené různou teplotní roztažností a z ekologického hlediska používání nebezpečných a toxických plynů [8,10].

2.2.4. Sítotisk

Sítotisk je běžně používaná technika pro rychlé a nenákladné nanášení barevných filmů na velké plochy. Navíc sítotisk umožňuje vzorování pro snadné určení, na které části podkladu má být film nanesený a na které ne. Používá se především průmyslově. Podstatné součásti sítotiskového procesu se skládají z tkaniny z protnutých nití. Tkanina se pevně natáhne na rám. Na natažené látce je připravena maska. Inkoust se nalije na horní plochu látky. Podklad, na který má být inkoust nanesen, je umístěn pod rám s látkou tak, aby nedošlo k přímému kontaktu. Stírací lišta rozetře inkoust způsobem, který neumožní jeho průnik na

podklad. Poté je látka na podklad položena a inkoust je stírací lištou rozetřen, ale pouze na místa dle vzoru masky, pak se rám s látkou opět zvedne a inkoust na podkladu nechá určený vzor. Ten je ovšem mokrý, a tak musí být vysušen. Tím je proces dokončen a může se mnohokrát opakovat na další substráty [9,12].



Obrázek 10: Schéma výrobního procesu sítotisku s popisky

Zdroj: http://geo3.fsv.cvut.cz/vyuka/kapr/sp/2012/mikova/koci_koci_sp.pdf

Typy používaných látek

K dispozici je řada typů látek. K nejběžnějším patří polyester, nylonová tkanina a kovová tkanina. Nylonová a kovová tkanina má velmi podobné vlastnosti. Počet ok je roven počtu vláken v látce na jeden palec. Teoretickým objemem inkoustu se rozumí objem inkoustu ve všech otvorech ok na jednotku plochy podkladu. Tento objem je tloušťka vrstvy inkoustu, jakou by inkoust pokryl celý podklad jako rovnoměrnou spojitou vrstvu. Látka v rámu je udržována vysoce napnutá, aby nedošlo k jejímu prověšení. Vyšší počet ok sítě poskytuje vyšší rozlišení tisku a nižší teoretický objem inkoustu, ale procenta otevřené plochy se snižují [9,12].

Výhody a nevýhody sítotisku

Výhodami sítotisku jsou jeho všestrannost, jednoduchost a rychlý a nákladově efektivní způsob nanášení. Nevyžaduje drahou vakuovou technologii, jakou má PVD a CVD. Může být také aplikován na univerzální tvary a velikosti [9,12].

Hlavní nevýhodou sítotisku byl předpoklad, že sítotisk není vhodný pro nanášení tenkých vrstev o tloušťce menší než 100 nm. Ale tento předpoklad se již povedlo vyvrátit. Pomocí sítotisku byla nanесena organická aktivní vrstva o tloušťce několika desítek nanometrů, a tím se tato metoda stala využitelnou v OLED technologii [9].

2.2.5. Inkoustový tisk

Inkoustový tisk je další způsob, jak nanášet organické vrstvy, zejména organické polymery. Při této metodě potřebujeme pouze inkoustovou tiskárnu. Organické vrstvy jsou stříkány na podklad úplně stejně, jako je inkoust stříkán na papír během běžného kancelářského tisku. Mohou například existovat tři inkoustové kazety a tři trysky, které tiskárně umožňují současně tisknout tři různé barvy. Jedinou úpravou inkoustové tiskárny pro tisk OLED je výměna inkoustové kazety za kazetu s roztoky polymerů. Různé barvy jsou tvořeny různými vrstvami materiálů. Například, je-li požadována zelená, je běžné použít kombinaci Mq3, kde M je kov ze skupiny III a q3 je 8-hydroxychinolát. Modrá barva je dosažena použitím Alq2OPh a červená se nanáší s deriváty perylenu. Zde používané organické roztoky jsou roztoky pro podporu pohybu děr (HTL) a emisní vrstva [7,9].

Inkoustová technologie se běžně používá při použití polymerů. Pro lepší účinnost OLED můžeme použít vrstvu na podporu pohybu elektronů (ETL) [7,9].



Obrázek 11: Ukázka reálné inkoustové tiskárny pro tisk OLED

Zdroj: <http://www.rozhlas.cz/leonardo/technologie/zprava/tisk-displeju-a-monitoru-typu-oled--1285078>

Výhody a nevýhody inkoustového tisku

Jednou z hlavních výhod inkoustového tisku je, že se jedná o metodu s bezkontaktní depozicí, což znamená, že je minimalizována kontaminace. Tato metoda umožňuje tisk OLED na velmi velký film za nízkou cenu. Také je vhodná k tisku na flexibilní substráty pro flexibilní displeje [7,9].

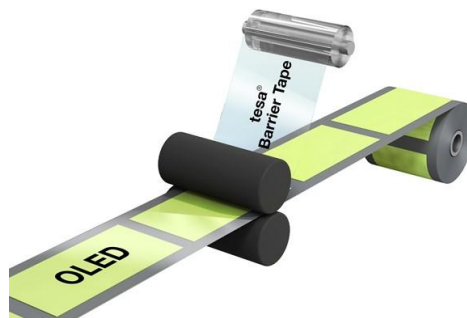
Emisní vrstva bývá obvykle tlustá jen několik desítek nanometrů, proto je obvykle velmi choulostivá na prachové částice a vlhkost. Nejnovější technologie tisku OLED se tomu snaží předcházet. Jsou bezprašné a celý tisk je umístěný v ochranné dusíkové atmosféře [7,9].

2.2.6. Metoda Roll to Roll

Metoda Roll to Roll (R2R) je proces vytváření elektronických součástí na role plastu nebo kovové folie. Metoda R2R by mohla způsobit převrat ve výrobě flexibilních plochých OLED panelů. Předpokladem pro tuto metodu je, aby byl podklad ohebný, a tak mohl být válcován [13]. Tato metoda se dá rozdělit na tři části [9].

1. Nanášení
2. Vzorování (měkká litografie, inkoustový tisk)
3. Zapouzdření

Tato technologie je pro výrobu polovodičových součástí stále ve vývoji. Pokud bude možné tímto způsobem vyrábět polovodičové součástky na velké podklady, budou vyráběny za zlomek nákladů tradičních výrobních metod [9].



Obrázek 12: Ukázka tisku pomocí Roll to Roll metody

Zdroj: <http://www.schott.com/czechia/czech/news/press.html>

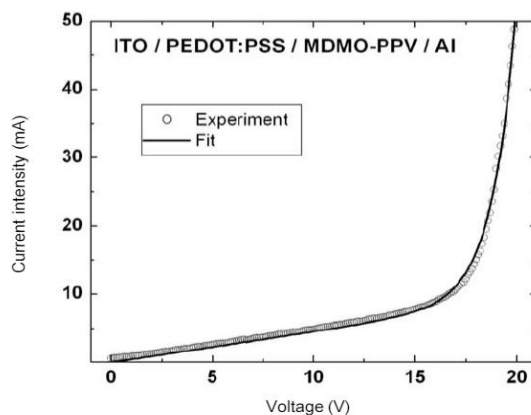
2.2.7. Srovnání výrobních postupů

Ze všech výše popsaných výrobních metod pro výrobu OLED se nedá jednoznačně určit, která z nich je nejlepší. V praxi to záleží na velké řadě faktorů jako kvalita tisku, množství výroby, jaké mají být použity materiály a další. Nejzákladnější metoda je metoda PVD. Alternativou této metody může být sítotisk. Je to úsporná a všestranná výrobní metoda, ale tenčí vrstvy než 100 nm je sítotiskem stále obtížné nanést, a tak pro velmi tenké vrstvy raději použijeme bezkontaktní nanášení inkoustového tisku, které je vhodné i na flexibilní podklady. Ale v blízké budoucnosti se nejkompaktnější metodou pro výrobu OLED stane metoda Roll to Roll, především co se týká flexibilních podkladů.

V nedávné minulosti technologie OLED překonala technologii LCD kvůli výhodám, jako je nižší spotřeba, nižší pracovní napětí, širší pozorovací úhel a vyšší kontrast. Další výhodou OLED je, že může být velice tenká a flexibilní. To je vynikající vlastnost pro jakékoliv přenosné zařízení. OLED technologie má v budoucnu velmi široké využití, čehož si jsou výrobci dobře vědomi a do nových OLED technologií investují nemalé prostředky, a díky tomu jsou výrobní metody a používané materiály každý den vylepšovány a zdokonalovány.

2.3. Charakteristiky

Voltampérová charakteristika OLED

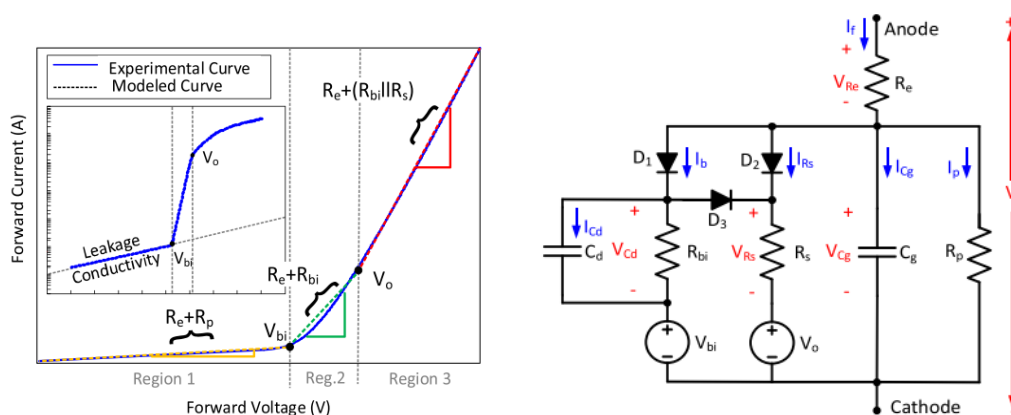


Obrázek 13: AV charakteristika OLED pomocí materiálů ITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV/Al

Zdroj: https://www.researchgate.net/publication/262752835_Analysis_of_the_current-voltage_characteristics_of_polymer-based_organic_light-emitting_diodes_OLEDs_deposited_by_spin_coating

Typická VA charakteristika OLED je znázorněna na Obr. 13. Tato konkrétní charakteristika OLED vznikla pomocí polymerů PEDOT:PSS a MDMO-PPV s hliníkovou katodou. K nanesení organických vrstev byla použita metoda rotačního nanášení s rotační rychlostí 6000 otáček za minutu [14].

Analýza mechanismů vedení proudu v OLED uvádí práce [15]. Na Obr. 14a je uvedena typická VA charakteristika a na Obr. 14b náhradní elektrický model OLED, na jehož základě je možné popsat základní mechanismy transportu náboje v OLED struktuře.



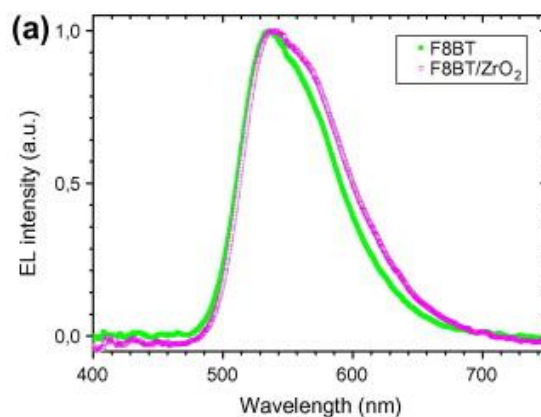
Obrázek 14a a 14b: Obr. 14a: Teoretická AV charakteristika OLED, Obr. 14b: náhradní elektrický model OLED

Zdroj: <http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?arnumber=7222420>

Na Obr. 14a oblast 1 (Region 1) znázorňuje průběh na OLED, kde vstupní napětí není dostatečně velké, aby překonalo prahovou bariéru a přes OLED téměř neteče proud, v oblasti 2 (Region 2) je již vstupní napětí dost velké, aby překonalo první přechod, a začíná docházet k vstřikování náboje do organické vrstvy a v oblasti 3 (Region 3) již vstupní napětí překonává i prahové napětí OLED, ta začíná svítit a proud prudce růst.

Na Obr. 14b je model, který je tvořen odporem elektrod (R_e) a paralelním odporem (R_p), který představuje vodivou cestu, kudy prochází proud. Ten je podstatně větší, pokud jsou ideální diody D_1 a D_2 uzavřeny. R_e a R_p ovlivňují provoz zařízení především v oblasti 1 (Region 1, Obr 14a). V oblasti 1 je napětí V_f nižší než napětí V_{bi} , proud I_f je relativně malý a OLED má téměř ohmické chování. V levé polovině Obr. 14b vidíme dvě větve s diodami. První větev je tvořena ideální diodou D_1 , sériovým odporem R_{bi} a zdrojem napětí V_{bi} . Pokud je V_f větší než V_{bi} , začíná vstřikování nábojů do organické vrstvy a odpory R_e a R_{bi} začíná protékat malý proud I_f . Obvykle je odpor R_p mnohem větší než R_e a R_{bi} , a proto ho můžeme v oblast 2 a 3 (Region 2 a 3, Obr. 14a) zanedbat. Druhá větev je aktivní v oblasti 3 (Region 3, Obr. 14a). Je tvořena ideální diodou D_2 , odporem R_s a zdrojem napětí V_o . Zdroj V_o představuje prahové napětí OLED diody, R_s představuje parazitní sériový odpor a D_2 jednosměrné proudové chování OLED. [15].

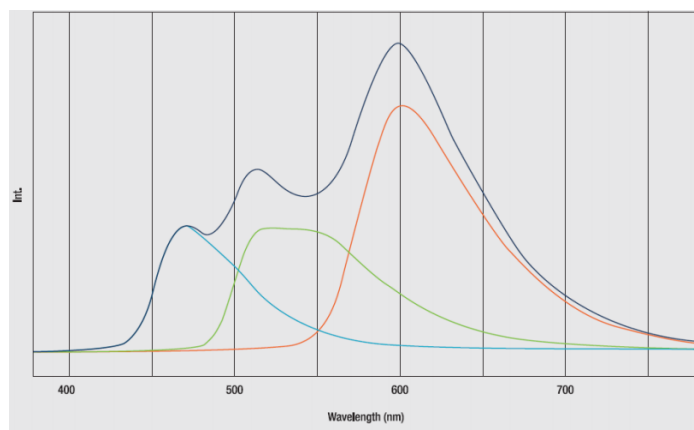
Spektrální vyzářovací charakteristika



Obrázek 15: Spektrální charakteristika monochromatické OLED (F8BT)

Zdroj: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566119912004727>

Na Obr. 15 je znázorněna spektrální vyzařovací charakteristika. Ta byla změřena na monochromatické OLED s emisní vrstvou F8BT a hliníkovou katodou [16]. Z této charakteristiky je vidět, že zeleně svítící polymer F8BT vyzařuje na vlnové délce v okolí 530 nm.



Obrázek 16: Spektrální charakteristika vícevrstvé OLED vyzařující bílé světlo

Zdroj: <https://www.osram-oled.com/knowledge/05-microsite-oled-knowledge/index.jsp>

Spektrální charakteristika OLED je nejvíce ovlivněna typem luminoforu (emisní vrstva). Na Obr. 16 je spektrální vyzařovací charakteristika vícevrstvé OLED vyzařující bílé světlo. Bílé světlo vzniklo z kombinace tří emisních vrstev, která by každá samostatně vyzařovala červeně, zeleně a modře. Velkou výhodou organických vrstev je, že jsou velmi tenké, téměř průhledné, a pokud je vhodně zkombinujeme, lze vytvořit OLED vyzařující téměř jakoukoliv barvu [17].

Úhlová závislost

Tenká struktura OLED vrstev v kombinaci s kovovou katodou, která působí jako zrcadlo, vytváří optický rezonátor z jedné strany uzavřený katodovým zrcadlem. To způsobuje, že jsou některé fotony vyzářeny s rozdílnou vlnovou délkou v závislosti na tloušťce vrstev a jejich indexu lomu, a proto může vyzářená barva vykazovat velkou úhlovou závislost. Tento jev jde minimalizovat správně zvolenými tloušťkami vrstev, polohou emitorů vzhledem k odrazům fotonů od katody nebo přidáním difuzní folie. Ta zvyšuje úhel na ní dopadajících fotonů, to vede k vyšší účinnosti, většímu celkovému výkonu OLED, a také vylepšuje promíchání různých barev kvůli lepšímu statistickému rozptylu. Jedinou nevýhodou použití difuzní folie je ztráta zrcadlového vzhledu po vypnutí zařízení [17].

3. Realizace OLED rotačním nanášením

3.1. Realizace

3.1.1. Výběr postupu realizace

Hlavním cílem této práce bylo realizovat OLED v laboratořích ČVUT FEL. Jak již bylo zmíněno v úvodu, tato práce vychází z bakalářské práce Ing. Tomáše Havelky s názvem Detektory a zdroje záření na bázi organických látek, ve které byly učiněny pokusy vyrobit OLED. Po zvážení byl vybrán stejný způsob realizace, jaký byl zvolen ve výše zmíněné práci, poněvadž s ním již byly praktické zkušenosti, a protože v laboratořích ČVUT FEL byly všechny potřebné materiály a přístroje již k dispozici. Je to výrobní postup firmy Ossila (spin-off Sheffieldské univerzity), která dodává i certifikované chemikálie a přístroje potřebné k výrobě, včetně velmi podrobných návodů jak postupovat při výrobě nebo jak pracovat s laboratorním vybavením.

3.1.2. Postup realizace

V této kapitole je přeložen a doplněn výše zmíněný postup od firmy Ossila, kterým jsem nejdříve v přesném znění a později s úpravami realizoval OLED. Zde je uveden pouze zkrácený postup, jeho plné znění je k dispozici v příloze.

Výroba OLED se skládá z šesti základních kroků:

1. Čištění substrátu
2. Nanesení vodivé vrstvy (PEDOT:PSS)
3. Nanesení aktivní vrstvy (F8BT)
4. Napaření katody
5. Zapouzdření
6. Kontaktování

Čištění substrátu s již nanesenou ITO anodou je relativně snadný krok, při kterém nehrozí žádné větší nebezpečí. Pouze je při něm zapotřebí dávat pozor při manipulaci se substrá-

tem, pokud by nám spadl na zem nebo byl poškozen neopatrnou manipulací s pinzetou, byl by nenávratně poškozen [18].

Nanášení PEDOT:PSS je z mého pohledu nejdůležitějším krokem, se kterým jsem měl po celou dobu realizace největší problémy. Je nutné dodržet tloušťku vrstvy co nejbližší k 40 nm. Tomu odpovídá rychlost otáčení 5000 ot. /min.. Před nanášením je potřeba přefiltrovat PEDOT:PSS PVDF filtrem. Tloušťku vrstvy ovlivňuje viskozita polymeru a počet prachových částic [18].

Nanášení emisní vrstvy rotačním nanášením se od předchozího kroku příliš neliší. Emisní vrstvu tvoří polymer F8BT, ten je potřeba ve správném poměru smíchat s rozpouštědlem v tomto případě s toluenem. Tento krok je u F8BT obtížný, protože je těžké správně určit jeho hmotnost. Je totiž dodáván ve formě jemného prášku, který se velmi špatně váží. Výsledný roztok je třeba přefiltrovat PTFE filtrem. Nanesená vrstva by měla mít tloušťku přibližně 80nm. Té dosáhneme při rychlosti otáčení 2000 ot. /min.. [18].

Napaření katody je rizikový krok, pokud je při napařování použita příliš vysoká teplota, může být vzorek zničen. Pro katodu je nejčastěji používán hliník. Tloušťka této vrstvy by se měla pohybovat od 50 – 100 nm, a spíše blíže ke spodní hranici (50 nm) [18].

Zapouzdření je důležité pro ochranu vzorku před vlivem okolního prostředí a mechanickým poškozením. Pro zapouzdření se používá speciální krycí epoxid rovněž dodávaný firmou Ossila, ten se překryje krycím sklíčkem. Poté je vzorek s naneseným epoxidem vytvrzován UV lampou s nízkým výkonem [18].

Posledním krokem je osazení vzorku kontaktními „nožičkami“, ty jsou nezbytné pro následné elektrické měření [18].



Obrázek 17: Zobrazení ideálních tlouštěk vrstev při námi zvoleném výrobním postupu (F8BT 70nm > 80nm)

Zdroj: <https://www.ossila.com/products/f8bt>

3.1.3. Použité přístroje a materiály

Použité přístroje

V Tab. 1 jsou uvedeny přístroje, které jsem využil při realizaci OLED.

x	Přístroj:	Označení:	Výrobce:
1	Sonikátor	Digital ultrasonic cleaner PS-204	Jeken
2	Spin coater - odstředivka	MCD 200	Polos
3	Vakuová napařovačka	Q15PT E	Quorum
4	Vakuový a UV osvit	Vacuum-UV-Exposure Box 2	Gie-Tec GmbH
5	Třepačka	Heidolph	Verkon s.r.o
6	Plotna	SD 300	Stuart
7	Váha	Model AX224	Ohaus

Tabulka 1: Seznam přístrojů použitých při realizaci OLED

PEDOT:PSS (Al 4083)

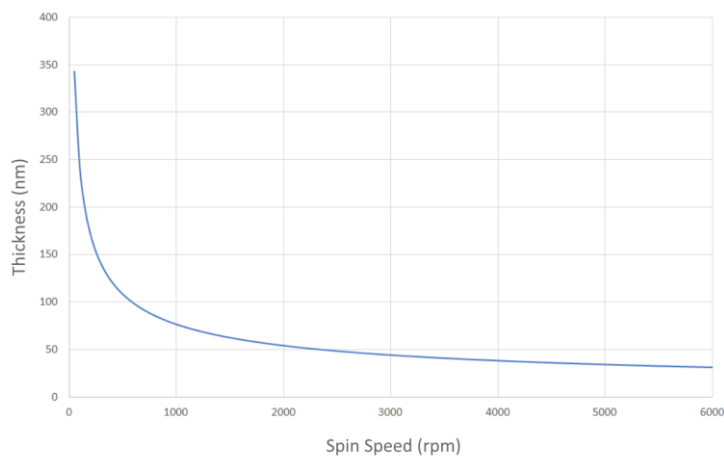
Celý název je Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (AI4803). Je to polymerní materiál obsahující směs dvou různých ionomerů, a to (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) a polystyrensulfonát (PSS). Tento druh PEDOT:PSS (Al 4083) je jedním z nejpoužívanějších a je obvykle dodáván jako emulze na bázi vody. Ta se vytváří polymerací monomerů EDOT v roztoku polystyrensulfonové kyseliny, kde se EDOT během polymerační reakce oxiduje polystyrensulfátem, čímž vzniká emulze, kde přítomný PSS stabilizuje radikální stavy na PEDOT. PEDOT:PSS je v OLED používán již přes deset let. Díky své jedinečné kombinaci vodivosti, průhlednosti, tvárnosti a snadnému zpracování, se stal referenčním materiálem v mikroelektronické výrobě. Jeho výstupní práce se často používá pro přizpůsobení mezifázových energetických hladin v elektronických zařízeních s tenkými vrstvami. Jeho výstupní práce je nastavena výsledným poměrem mezi PEDOT a PSS. PSS má výrazně nižší výstupní práci než PEDOT, a proto vyšší podíl PSS vede k nižší pracovní funkci. Směsí PEDOT:PSS s různými poměry je celá řada a každá má specifické využití. Pro výrobu OLED je nejvhodnější poměr PEDOT:PSS 1:6. Pro nanesení co nejkvalitnější a nehomogennější vrstvy je potřeba zvolený substrát důsledně očistit. Substrát by měl být co nejhladší. Pro další zlepšení nanášecích vlastností můžeme vytvořit roztok

PEDOT:PSS a isopropanolu, kde bude přibližně 10% isopropanolu. PEDOT:PSS se také využívá v aplikacích, kde je použitý flexibilní substrát [19].

Rezistivita	500-5000 Ω .cm
Obsah pevných látek	1.3 to 1.7 wt.% (ve vodě)
Viskozita	5-12 mPa.s
Poměr PEDOT:PSS	1:6
Velikost částic	$D_{90} = 100\text{nm}$; $D_{50} = 80\text{nm}$
Pracovní funkce	5.0 - 5.2 eV

Tabulka 2: Parametry PEDOT:PSS (AI 4083)

Zdroj: <https://www.ossila.com/products/pedot-pss>




Obrázek 18: Graf závislosti tloušťky vrstvy na rychlosti rotace metodou rotačního nanášení, materiálu PEDOT:PSS (AI 4083)

Zdroj: https://cdn.shopify.com/s/files/1/0823/0287/files/Spin_Speed_Thickness_Curve_AI4083.png?1894523997120142493

F8BT

F8BT je široce používaný polymer vyzařující zelené světlo. Využívá se v celé řadě aplikací včetně OLED. Díky jeho nízké úrovni HOMO a LUMO (5,9 / 3,3 eV) je stabilní na vzduchu. To z něj dělá výborný materiál pro výzkumné a laboratorní pokusy [20].

Celé jméno	Poly (9,9-dioctylfluoren-alt-benzothiadiazol)
Synonyma	<ul style="list-style-type: none">• F8BT• PF8BT
Chemický vzorec	$(C_{35}H_{42}N_2S)_n$
HOMO / LUMO	HOMO = -5,9 eV, LUMO = -3,3 eV
Čistota	> 99,9%
Mw	> 240 000 g / mol
Podoba	Oranžový prášek
Barva	Zelená 
Max. EQE	5,1%
Max. efektivita	17,9 cd / A
Max. energetická účinnost	16,6 lm W - 1

Tabulka 3: Parametry F8BT

Zdroj: <https://www.ossila.com/products/f8bt>

Tento roztok může být použit v rukávovém boxu i bez něj na vzduchu s velmi podobným výsledkem, důvod byl zmíněn výše. Pro co nejvyšší efektivitu zelené OLED je doporučeno smíchat F8 s F8BT v poměru 19:1 a jako rozpouštědlo použít toluen. Celková koncentrace by měla být 10 mg/ml. Pro další zlepšení vlastností roztoku je vhodné roztok přefiltrovat přes 0,45 μm PTFE filtr [20].

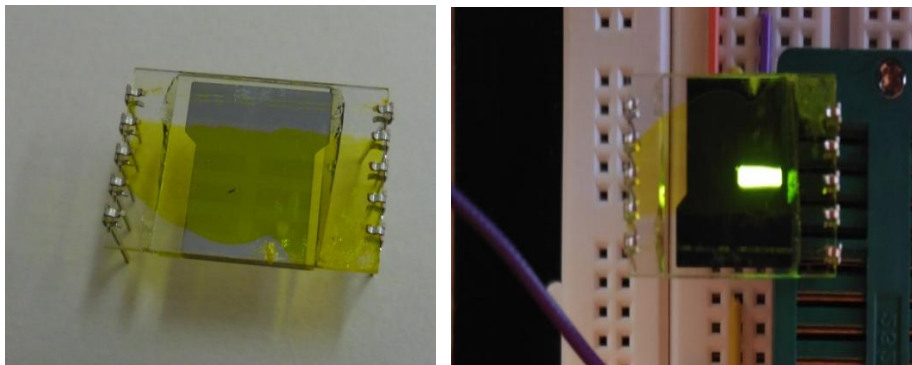
3.1.4. Realizované vzorky

Během řešení bakalářské práce bylo postupně realizováno 32 OLED v 7 sériích. V této kapitole jsou uvedeny nejdůležitější parametry realizace, data a poznámky k výrobě.

Práce probíhala v laboratoři ČVUT FEL, ve které nebylo provedeno měření čistoty, ale předpokládá se, že to jsou prostory s třídou čistoty 10 000 (US normy FED STD 209E).

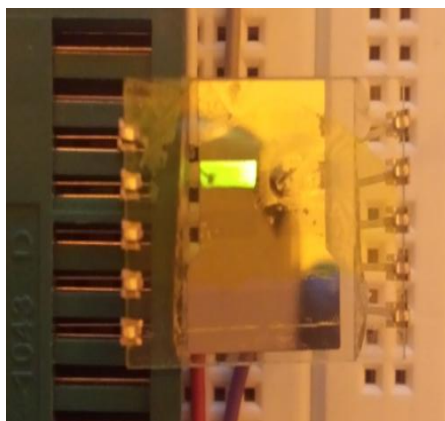
První OLED

Pro vyzkoušení realizačních procesů jsem se rozhodl vyrobit první zkušební OLED (vzorek 1). Během realizace jsem vytvářel vlastní postup realizace s vlastními nabytými poznatky, díky tomu byl celý proces často přerušován a časový harmonogram z návodu Ossila jsem prakticky nedodržel. Tato první výroba se velice povedla, a tím velmi nešťastně ovlivnila mé myšlenkové pochody a předpoklady ve všech následujících sériích.



Obrázek 19a a 19b: Obr. 19a: První vyrobená OLED (vzorek 1), Obr. 19b: OLED připojená na zdroj pixel při 9,5V a 40 mA (vzorek 1 A5)

Na Obr. 19b je vidět, jak OLED rovnoměrně svítila v celé oblasti pixelu A5 při hodnotách 9,5 V a 40 mA. Během měření nedošlo k žádnému jiskření nebo propalování. Takový výsledek byl velmi překvapivý s přihlédnutím k nedodržení výrobního procesu (viz výše). Charakterizaci OLED jsem musel z časových důvodů přesunout až na další návštěvu laboratoře. Podle dostupných teoretických informací měla OLED vydržet funkční až několik měsíců, proto jsem v tom neviděl žádný problém. Charakterizace proběhla po šesti dnech. Hned po připojení OLED ke zdroji jsem zjistil, že je OLED degradovaná. Pouze pixel A2 svítil, všechny ostatní pouze jiskřily a propalovaly se.



Obrázek 20: OLED připojená ke zdroji po šesti dnech pixel při 13 V a 25,6 mA (vzorek 1 A2)

První emise světla z první OLED (vzorek 1 A2) byla patrná při hodnotách 9V a 13,4 mA, zcela se rozsvítila při hodnotě 13V a 25,6 mA (Obr. 20), ale při této hodnotě se již začala výrazně propalovat. Její VA charakteristika se teoretickým hodnotám nepodobá (3.2.4. Elektrické a optické parametry). Při zkoušce měření po deseti dnech od výroby už také nesvítila a pouze se propálila.

Optimalizace výrobního procesu

Výše popsany úspěch s první OLED se při dalším pokusu realizace nepovedlo zopakovat. Na to jsem se rozhodl reagovat úpravami procesu realizace. Náměty k úpravám a optimalizacím procesu realizace jsem hledal v odborných diskuzích (www.reaserchgate.com), v odborných publikacích zabývajících se touto problematikou a na stránkách Ossila.com, kde byla doporučena celá řada optimalizačních úprav realizačního procesu. Pro zjednodušení popisu optimalizačních úprav zde uvádím procesy, které mají pro všechny vzorky stejné parametry, a proto jsou uvedeny zde pohromadě a dále již nebudou zmiňovány:

1. Pro očištění vzorků od ochranné fólie je použit 10% roztok NaOH s DI vodou.
2. Rychlost rotace zůstává konstantní pro PEDOT:PSS 5000 ot. /min. po dobu 30s a pro F8BT 2000 ot. /min. po dobu 30s. Mění se pouze počáteční rychlost, která poté u všech sérií akceleruje 500 otáček za sekundu až do maximální rychlosti (2000/5000 ot. /min).
3. Po nanesení polymeru F8BT jsou vzorky vypékány na plotně při teplotě 80 °C po dobu 10 minut. Žihání v tabulce znázorňuje vypékání po nanesení vrstvy tvořené PEDOT:PSS.

První série (30. 3. 2017)

Použit PEDOT:PSS i F8BT od Ossila zakoupený a otevřený v roce 2015.

Počáteční rychlost pro celou sérii byla 500 ot. /min. po dobu 5s (PEDOT:PSS i F8BT).

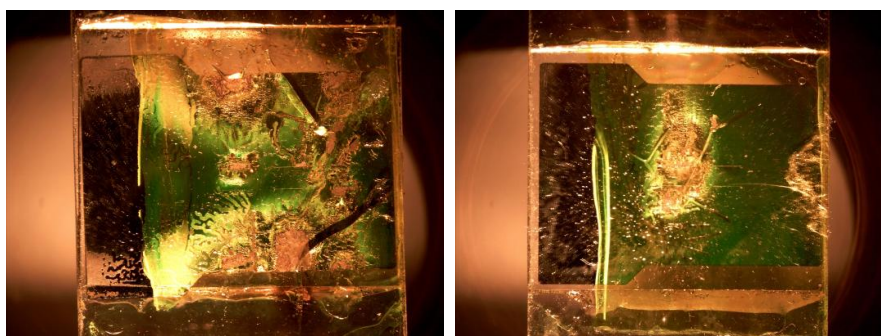
Vzorek:	PEDOT:PSS:	Nanesení:	Žihání:	F8BT:	Nanesení:	Napaření:
1	5:1, 40 μ l	dynamicky	150°C/5m	20 μ l	dynamicky	79,6 nm
2	5:1, 40 μ l	rozprostřeno	150°C/5m	25 μ l	rozprostřeno	70 nm
3	5:1, 40 μ l	dynamicky	150°C/5m	25 μ l	dynamicky	70 nm
4	3:1, 40 μ l	rozprostřeno	150°C/5m	25 μ l	rozprostřeno	70 nm
5	3:1, 40 μ l	rozprostřeno	150°C/5m	25 μ l	dynamicky	70 nm
6	100%, 40 μ l	rozprostřeno	150°C/5m	25 μ l	rozprostřeno	70 nm
7	100%, 40 μ l	rozprostřeno	150°C/5m	25 μ l	rozprostřeno	70 nm

Tabulka 4: Přehled první vyrobené série OLED

Do první série jsem zařadil i první zkušební OLED jako vzorek 1. Po prvotním úspěchu jsem postup neměnil, pouze jsem zkoušel jiné způsoby nanášení, protože špatné rozprostření PEDOT:PSS bylo problematická i u vzorku 1. Při kontrole nanesených vrstev metodou rozprostírání jsem zjistil, že vrstva po rozprostření není homogenní, proto tento způsob nanášení nebudu dále zkoušet.

Nastal problém s vakuem spin coateru, každý přibližně čtvrtý substrát byl při rotačním nanášení vymrštěn pryč z držáku a zcela znehodnocen. Tento problém jsem ze začátku řešil použitím oboustranné izolepy pro přidržení substrátu. To se však ukázalo jako nevhodné řešení, protože s jejím použitím nebyl substrát přesně vodorovně a polymer nemohl být nanesen rovnoměrně, také se substrát poškozoval při pokusech ho z izolepy sundat.

Výsledkem první série byly pouze nereagující nebo propalující se OLED a přetrvávající problémy s nanášením PEDOT:PSS. Pouze vzorek 6 pixel A5 chvíli slabě svítil, a pak se zcela propálil (Obr. 21a). Na Obr. 21b je ukázka propálené OLED (vzorek 3).



Obrázek 21a a 21b: Obr. 21a: Propálená OLED (vzorek 6), Obr.21b: Propálená OLED (vzorek 3)

Druhá série (27. 4. 2017)

Použity polymery z první série, ale oba přefiltrovány.

Počáteční rychlost pro celou sérii byla 120 ot. /min. po dobu 5s (PEDOT:PSS i F8BT).

Vzorek:	PEDOT:PSS:	Nanesení:	Žihání:	F8BT:	Nanesení:	Napaření:
8	100%, 50 μ l	staticky	120°C/10m	x	x	x
9	100%, 50 μ l	dynamicky	120°C/10m	x	x	x
10	100%, 50 μ l	rozprostřeno	120°C/10m	x	x	x
11	100%, 50 μ l	staticky	120°C/10m	x	x	x
12	100%, 90 μ l	staticky	120°C/10m	x	x	x
13	100%, 50 μ l	staticky	120°C/10m	x	x	x
14	100%, 50 μ l	staticky	120°C/10m	120 μ l	staticky	76,3 nm
15	100%, 120 μ l	staticky	120°C/10m	100 μ l	staticky	76,3 nm
16	100%, 120 μ l	dynamicky	120°C/10m	100 μ l	staticky	76,3 nm

Tabulka 5: Přehled druhé vyrobené série OLED

Druhá série byla zaměřena na řešení problému nanášení PEDOT:PSS. Snížil jsem počáteční rychlost, protože se mi zdálo, že se celý PEDOT:PSS ihned po nanesení rozstříkne jedním směrem a nemá čas se rozprostřít. Vyzkoušel jsem devět nanesení PEDOT:PSS, každý s jinými parametry a z třech vizuálně nejlépe nanesených jsem realizoval OLED. Začal jsem používat statické nanášení, které s použitím velkého množství materiálu nanaslo vrstvu na daleko větší plochu substrátu než dynamické nanášení, přestože dle teoretických předpokladů není pro tak vysoké otáčky vhodné.

Realizované vzorky vypadaly kvalitativně dobře nanesené, ale ani jeden nefungoval (vůbec nereagovaly na připojené napětí). Nanášení ale vypadalo lépe než v první sérii.

Třetí série (4. 5. 2017)

Použity polymery z druhé série.

Počáteční rychlost pro celou sérii byla 120 ot. /min. po dobu 5s (PEDOT:PSS i F8BT).

Vzorek:	PEDOT:PSS:	Nanesení:	Žihání:	F8BT:	Nanesení:	Napaření:
17	Substrát spadl na zem	x	x	x	x	x
18	100%, 100 μ l	dynamicky	120°C/10m	100 μ l	staticky	89 nm
19	100%, 100 μ l	staticky	120°C/10m	100 μ l	staticky	89 nm
20	100%, 100 μ l	staticky	120°C/10m	100 μ l	staticky	89 nm

Tabulka 6: Přehled třetí vyrobené série OLED

Třetí série je realizována stejným postupem jako série druhá, pouze je sníženo množství nanášeného materiálu, jelikož jeho velké množství mohlo v druhé sérii vytvořit příliš tlustou vrstvu, a možná proto OLED nefungovaly.

Polymery se nanesly opět všude, ale nehomogenně, a proto OLED opět nefungovaly a pouze se propalovaly a prorážely i zcela mimo zkoušený pixel. Největší problém se zdá být v prošlém a tedy pravděpodobně degradovaném PEDOT:PSS. F8BT je také po doporučené době užití, ale s ním nanesené vrstvy vypadají řádově lépe. V další sérii musím tento PEDOT:PSS nahradit.

Čtvrtá série (11. 5. 2017)

Použité materiály:

Původní F8BT z první série, Alq3 (Sigma-Aldrich – 697737, otevřeno 2016), N-10 (Sigma-Aldrich – 793361, otevřeno 2016), P10 (Sigma-Aldrich – 793353, otevřeno 2016)

Všechny materiály byly naneseny v množství 50 μ l.

Počáteční rychlost pro celou sérii byla 120 ot. /min. po dobu 5s.

Vzorek:	PEDOT:PSS:	Nanesení:	Žihání:	Nanesení:	Napaření:
21	JEN F8BT	staticky	120°C/10m	staticky	82,3 nm
22	JEN Alq3	staticky	120°C/10m	staticky	82,3 nm
23	N-10+F8Bt+P10	staticky	120°C/10m	staticky	82,3 nm
24	N-10+Alq3+P10	staticky	120°C/10m	staticky	82,3 nm

Tabulka 7: Přehled čtvrté vyrobené série OLED

Čtvrtá série byla realizována pomocí polymerů od firmy Sigma-Aldrich, abych mohl vynechat prošlý PEDOT:PSS. Polymer Aq3 byl náhradou za F8BT jako emisní vrstva a kombinace materiálů N-10 a P10 měla nahradit nefunkční PEDOT:PSS.

Vzorek 21 a 22 měly téměř totožný výsledek, do přibližně 8V si drželi diodovou charakteristiku s téměř nulovým proudem, a pak se oba vzorky prorazily a zničily, což bylo pravděpodobně způsobeno tím, že byly oba pouze jednovrstvé. Vzorek 23 se složením N-10+F8BT+P10 se pouze propaloval. Vzorek 24 vůbec nereagoval na vstupní napětí. Pokus o nahrazení PEDOT:PSS se nepovedl, nejspíš z důvodu, že náhradní polymery otevřené již v roce 2016 byly také degradované.

Pátá série (14. 6. 2017)

Použit dosud neotevřený PEDOT:PSS (Sigma-Aldrich – 655201) a původní F8BT (jiný nebyl k dispozici)

Počáteční rychlost pro celou sérii byla 120 ot. /min. po dobu 5s (PEDOT:PSS i F8BT).

Vzorek:	PEDOT:PSS:	Nanesení:	Žihání:	F8BT:	Nanesení:	Napaření:
25	100%, 20 μ l	dynamicky	120°C/10m	30 μ l	dynamicky	72,4 nm
26	100%, 40 μ l	staticky	120°C/10m	40 μ l	staticky	72,4 nm

Tabulka 8: Přehled páté vyrobené série OLED

Nový PEDOT:PSS bohužel neměl úplně totožné složení s původním PEDOT:PSS a nebyl pro výrobu OLED zcela vhodný, ale i tak jsem se ho rozhodl vyzkoušet, protože použití původní prošlý PEDOT:PSS se mi zdálo bezpředmětné. Během výrobního procesu došlo k zásadnímu problému, při napařování katody se přetavil košíček a naneštěstí zapadl do útrobu napařovačky, tu bylo nutné celou rozebrat, což zabralo téměř hodinu a mohlo vést k zoxidování vzorků, ještě před napařením. Ani jeden ze vzorků 25 a 26 na připojené napětí nijak nereagoval, což mohlo být způsobeno zoxidováním při problémech s napařovačkou nebo také kvůli nevhodnému složení nového PEDOT:PSS.

Šestá série (21. 12. 2017)

Použitý PEDOT:PSS z páté série a původní F8BT (jiný nebyl dispozici)

Počáteční rychlost pro celou sérii byla 120 ot. /min. po dobu 5s (PEDOT:PSS i F8BT).

Vzorek:	PEDOT:PSS:	Nanesení:	Žihání:	F8BT:	Nanesení:	Napaření:
27	100%, 30 μ l	dynamicky	150°C/10m	30 μ l	dynamicky	59,3 nm
28	100%, 60 μ l	dynamicky	150°C/10m	30 μ l	staticky	59,3 nm
29	9:1, 40 μ l	dynamicky	150°C/10m	30 μ l	dynamicky	59,3 nm
30	9:1, 60 μ l	dynamicky	150°C/10m	30 μ l	staticky	59,3 nm

Tabulka 9: Přehled šesté vyrobené série OLED

Nanesení novějšího PEDOT:PSS také není ideální, také se nenanesl na celý substrát, ale vrstva působí homogennějším dojmem. Poprvé jsem k charakterizaci vzorků použil programovatelný proudový zdroj (KEITHLEY SourceMeter 2400), který měří impulzně. Měření bylo nastaveno na omezení proudu 10 mA, na maximální napětí 15V a měřeno od 0V s krokem 200 mV (75 kroků).

Vzorky 28, 29 a 30 vůbec nereagovaly, vzorek 27 pixel A6 alespoň trochu svítil. Nejlépe svítil při hodnotách 15V a 48 mA (Obr. 22), ne v celém pixelu, ale i tak to byl úspěch.



Obrázek 22: Svítící OLED při hodnotách 15V a 48 mA (vzorek 27 A6)

Sedmá série (4. 1. 2018)

Použité materiály (nové materiály od Ossila):

M121 PEDOT:PSS (AI 4083) – dorazil a byl otevřen 4. 1. 2018

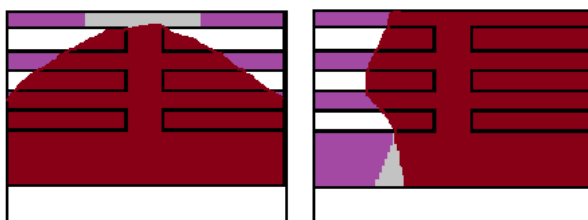
M231 F8BT – dorazil a byl otevřen 4. 1. 2018

Počáteční rychlost pro celou sérii byla 500 ot. /min. po dobu 5s (PEDOT:PSS i F8BT).

Vzorek:	PEDOT:PSS:	Nanesení:	Žihání:	F8BT:	Nanesení:	Napaření:
31	100%, 30 μ l	dynamicky	150°C/5m	20 μ l	dynamicky	72,4 nm
32	100%, 30 μ l	dynamicky	150°C/5m	30 μ l	staticky	72,4 nm

Tabulka 10: Přehled sedmé vyrobené série OLED

Při tomto závěrečném pokusu jsem vyrobil dva vzorky podle původního postupu realizace OLED, pouze s upraveným čistícím procesem substrátu. Kromě standardního čištění dle postupu Ossily jsem ho umístil na 5 minut do kádinky s vroucí DI vodou a poté ještě na 10 minut do přístroje UV ozon cleaner od firmy Ossila. Již během výrobního procesu bylo zřejmé, že největším problémem všech předchozích sérii byl prošlý (zoxidovaný) nebo chemicky nevhodný materiál. Nový PEDOT:PSS se sice také nenanesl na úplně celý substrát, ale jednoznačně pokryl celou aktivní oblast dokonale homogenní a rovnoměrnou vrstvou bez jediné viditelné vady. Na Obr. 23 jsou nákresy nanesení PEDOT:PSS. Nový polymer F8BT neměl svítivě žlutou barvu jako původně používaný, ale o poznání méně výraznou a průhlednější šedavou barvu, to poměrně výrazně zhoršilo optickou kontrolu po jeho nanesení, ale při správném úhlu se dalo rozpoznat, že i tato vrstva je nanesena téměř všude a že je zcela homogenní. Při napařování katody, zapouzdřování ani osazování kontaktních nožiček nenastal žádný závažný problém, který by mohl zhoršit kvalitu výsledných vzorků.



Obrázek 23a a 23b: Obr. 23a: Nákres nanesení PEDOT:PSS (vzorek 31), Obr. 23b: Nákres nanesení PEDOT:PSS (vzorek 32)

Realizované vzorky jsem opět charakterizoval metodou impulzního měření pomocí programovatelného proudového zdroje. Měření bylo nastaveno na omezení proudu 20 mA, na maximální napětí 10V a měřeno od 0V s krokem 100 mV (100 kroků).

Z dvanácti testovaných pixelů jeden pixel vůbec nereagoval (vzorek 31 A4), dva pixely pouze problikly a propálily se (vzorek 31 A1 a vzorek 32 A4) a ostatní pixely výrazně a stabilně svítily po celé ploše pixelu. Zde příkládám pouze vizuální ukázky (Obr. 24), charakteristiky vzorků jsou uvedeny v kapitole 3.2.4. Elektrické a optické parametry. Oba vzorky začaly svítit po překročení prahového napětí v okolí 7V, ale bohužel jsem nedokázal přesně určit, při jakých přesných hodnotách byly snímky pořízeny, vzhledem k impulzní povaze měření. Nicméně výsledky potvrdily můj dlouhodobý předpoklad, že se výroba nedařila zejména kvůli použití prošlých nebo nevhodných polymerů. Kladný přínos měl také důkladnější čistící proces.

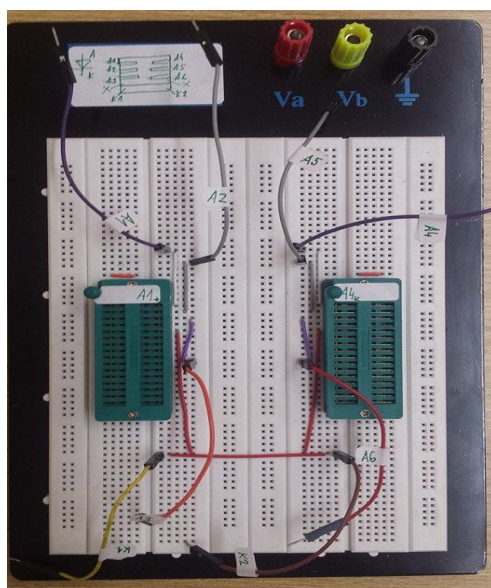


Obrázek 24a a 24b: Obr. 24a: Ukázka svítící OLED (vzorek 31 A2), Obr. 24b: Ukázka svítící OLED (vzorek 32 A3)

3.2. Charakterizace realizovaných OLED

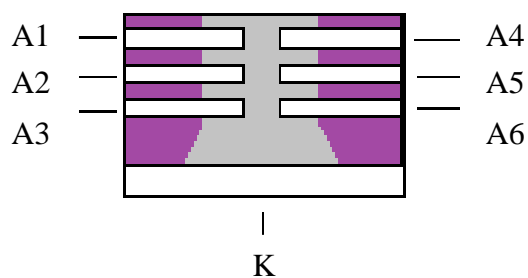
3.2.1. Metodika měření

Cílem práce po úspěšné realizaci OLED bylo změřit jejich charakteristiky. K tomuto účelu jsem vytvořil primitivní měřicí soustavu na nepájivém poli (Obr. 25), která usnadnila připojování přístrojů a omezila nutnost manipulovat s měřenými vzorky, jejichž kontaktní nožičky měly tendenci při jakékoliv manipulaci odpadávat.



Obrázek 25: Primitivní měřicí soustava na nepájivém poli pro měření OLED

Pro měření a následné katalogizování změřených dat jsem potřeboval jednoznačně identifikovat a standardizovat označení jednotlivých pixelů (Obr. 26).



Obrázek 26: Schématické zobrazení OLED se standardizovaným označením pixelů

V Tab. 11 jsou uvedeny přístroje použité pro měření vzorků OLED.

x	Přístroj:	Označení:	Výrobce:
1	DC zdroj	Triple channel DC power supply 2230G-30-1	KEITHLEY
2	Multimetr	Digit Multimeter 34465A	KEITHLEY
3	SourceMeter	SourceMeter 2400	KEITHLEY
4	Spektrometr	USB2000	Ocean Optics int.
5	Mikroskop	U - TV1X	Olympus
6	AFM mikroskop	NTegra Prima	NT - MDT

Tabulka 11: Přehled přístrojů použitých pro charakterizace OLED

Prvních pět sérií OLED bylo měřeno pomocí DC zdroje a multimetru. Při měření VA charakteristik bylo vždy základní měření nastaveno na omezení proudu 10 mA, na maximální napětí 15V a měřeno od 0V s krokem 0,5V. Po provedení základního měření bez získání relevantních dat nebo rozsvícení pixelu, jsem zvedl proudové omezení na 20 mA a dále až na 50 mA, zkrátka dokud se vzorek nerozsvítil nebo nepropálil, abych měl alespoň nějaká data k analýze. Tato metoda není pro měření OLED příliš vhodná, protože měření s kontinuálně připojeným napětím OLED jednoznačně poškozovalo.

Šestá a sedmá série byla měřena pomocí programovatelného proudového zdroje impulzním měřením, které je k měřenému vzorku daleko šetrnější. V šesté sérii bylo měření nastaveno na omezení proudu 10 mA, na maximální napětí 15V a měřeno od 0V s krokem 200 mV (75 kroků).

V sedmé sérii bylo měření nastaveno na omezení proudu 20 mA, na maximální napětí 10V a měřeno od 0V s krokem 100 mV (100 kroků).

Pro kvalitativní zkoumání nanosených tenkých vrstev jsem použil mikroskop Olympus U - TV1X a pro měření tloušťky vrstev AFM mikroskop NTegra Prima.

3.2.2. Struktura povrchu

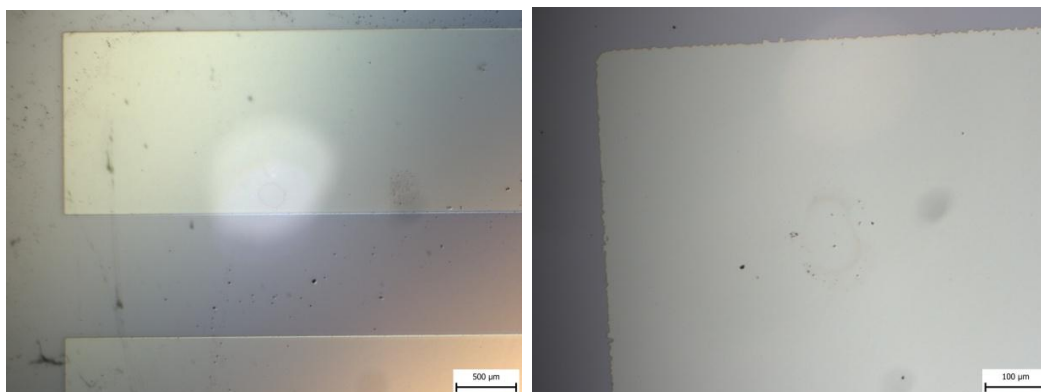
Cílem kvalitativního zkoumání nanosených vrstev bylo zdokumentovat znečištění substrátů a kvalitu nanesení a znečištění jednotlivých vrstev. Pro kvalitativní zkoumání struktur povrchu jsem využíval substráty OFC, kterých bylo v laboratoři k dispozici několikanásobně více než OLED substrátů a mají téměř identické vlastnosti se substráty OLED. Skleněný substrát s již od výrobce nanesenou ITO vrstvou a krycí vrstvou, jediný rozdíl je ve tvaru nanesené ITO vrstvy. K mikroskopickému pozorování jsem používal mikroskop Olympus U-TV1X. Všechny vzorky byly nanесeny s počáteční rychlostí 500 ot. /min. s výjimkou vzorku G ten byl nanášet při počáteční rychlosti 120 ot. /min..

Vzorek:	Složení vrstvy:	Nanесení:	Typ substrátu:
A	jen substrát	x	OLED
B	jen substrát	x	OLED
C	F8BT	30 μ l, dyn.,	OFT
D	PEDOT:PSS	100%, 30 μ l, dyn.	OFT
E	PEDOT:PSS	100%, 60 μ l, dyn.	OFT
F	PEDOT:PSS	100%, 90 μ l, dyn.	OFT
G	PEDOT:PSS	100%, 30 μ l, dyn.	OFT
H	PEDOT:PSS	100%, 30 μ l, stat.	OFT
CH	PEDOT:PSS	100%, 40 μ l, stat.	OFT
I	PEDOT:PSS	100%, 60 μ l, stat.	OFT
J	PEDOT:PSS	100%, 30 μ l, dyn.	OFT
K	PEDOT:PSS	100%, 30 μ l, dyn.	OFT

Tabulka 12: Přehled vytvořených vzorků pro zkoumání struktury vrstev

Kvalitativní zkoumání mělo zásadní nedostatek, substráty jsou totiž příliš malé a nedaly se do mikroskopu umístit jinak než na podkladovém sklíčku. OFT i OLED substrát je průhledný stejně jako nanesené organické vrstvy, a proto se při zkoumání nedalo přesně odlišit, které nečistoty jsou skutečně na zkoumaném substrátu, a které jsou na podkladovém sklíčku. Podkladové sklíčko jsem se pokusil vyčistit, ale bez viditelného zlepšení situace. Všechny vzorky jsou vytvořené pomocí původních prošlých polymerů, ke zkoumání struktury vrstev zcela nových polymerů jsem se bohužel z časových důvodů před odevzdáním této práce nedostal.

Substrát



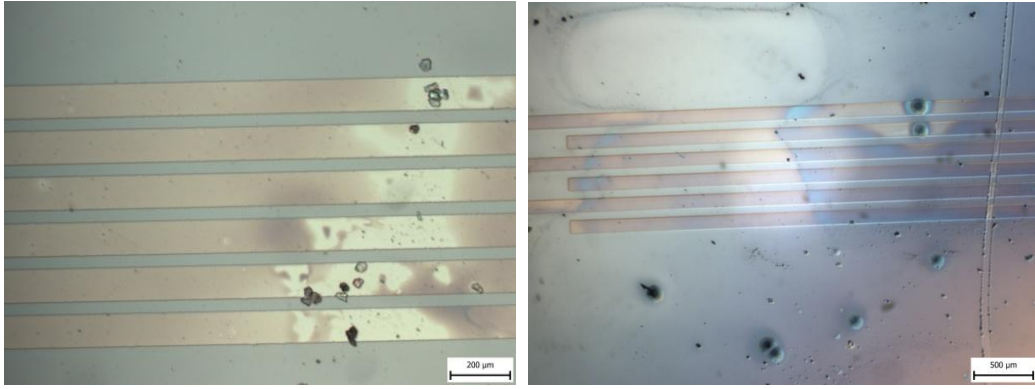
Obrázek 27a a 27b: Obr. 27a: Záběr mezi dvě anody, zvětšeno 20x (vzorek A), Obr. 27b: Záběr detail anody, zvětšeno 100x (vzorek A)

Na Obr. 27a je záběr mezi dvě anody (vzorek A), který vypadá, že je poměrně výrazně znečištěn, ale po bližším zkoumání a posouvání substrátu po podkladovém sklíčku se prokázalo, že většina nečistot je na podkladovém sklíčku a ne na substrátu. To je zřejmé, při větším přiblížení (Obr. 27b), ale i zde jsou patrné malé skvrny a drobné prachové částice.

Vrstva PEDOT:PSS

Vrstva PEDOT:PSS má ve struktuře OLED několik zásadních funkcí. Slouží jako elektronový blokátor, vyrovnává povrch mezi substrátem a ITO (anodami) a sladuje energetické přechody (HOMO) mezi ITO a emisní vrstvou.

S vrstvou PEDOT:PSS jsem měl během všech částí výrobního procesu největší problémy, velmi pravděpodobně způsobené jeho stářím. Jeho největším nedostatkem ovšem bylo, že se nikdy nanesl na celý povrch substrátu, a proto nebyl hlavní problém nehomogenita a znečištění nanesené vrstvy, ale spíš jeho nenanesení na aktivní oblast substrátu. Přesto je na snímcích patrné, že i na místech kam se nanesl, tvoří nehomogenní vrstvy připomínající olejové mapy a také jak výrazně nanesenou vrstvu poškozují dopadající prachové částice (Obr. 28).

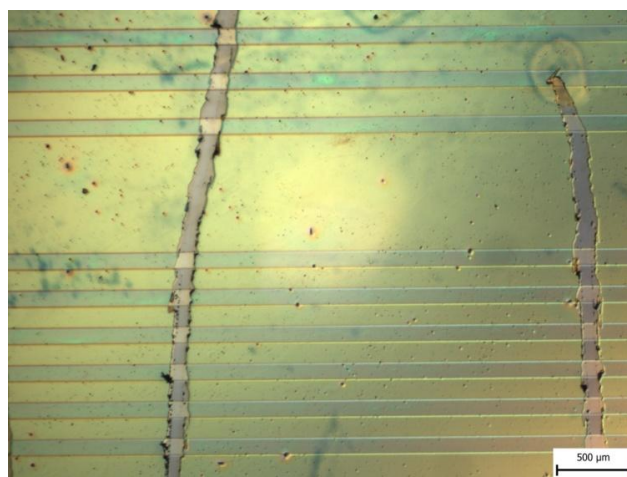


Obrázek 28a a 28b: **Obr. 28a:** Snímek vrstvy PEDOT:PSS, zvětšeno 50x (vzorek D), **Obr. 28b:** Snímek vrstvy PEDOT:PSS, zvětšeno 20x, škrábanec z měření tloušťky vrstev (vzorek E)

Emisní vrstva (F8BT)

Emisní vrstvou tvořenou polymerem F8BT jsem se téměř nezabýval. Zatímco PEDOT:PSS se nikdy nanesl správně, se polymer F8BT téměř vždy nanesl zcela správně, přestože PEDOT:PSS povrch substrátu vůbec nevyrovnal, možná spíše naopak. Také charakteristika OLED s použitím pouze této vrstvy vykazovala lepší vlastnosti než s pomocí tak zvané podpůrné PEDOT:PSS vrstvy.

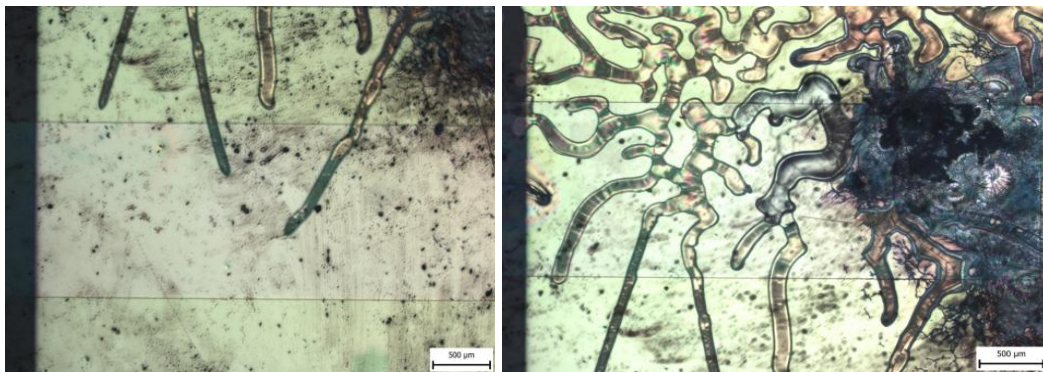
Z Obr. 29 je patrné, že je tato vrstva homogenní bez viditelných nedostatků s výjimkou všude přítomných prachových částic. Ostatní nedostatky pouze prosvítají z předchozích vrstev a vrypy pochází z měření tloušťky vrstev.



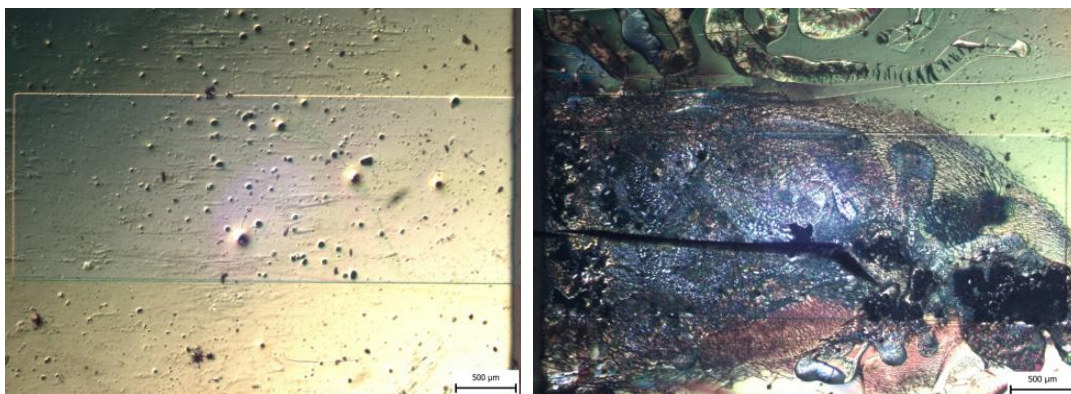
Obr. 29: Snímek vrstvy F8BT, zvětšeno 20x, škrábance z měření tloušťky vrstev (vzorek C)

Vrstvy po zkouškách svítivosti

V této kapitole jsou zobrazeny vždy dva pixely ze stejné OLED, přičemž jeden nebyl testován a druhý ano. Je na nich dobře vidět, kde a jakým způsobem se vrstvy propalovaly. Do určité hodnoty napětí (většinou kolem 10V) vzorky vůbec nereagovaly, po překročení tohoto napětí začalo mírné probleskování a propalování drobných cestiček, které jsou nejlépe patrné na Obr. 30b. Po tomto procesu měřený pixel přestává zcela reagovat a je zničen. Z toho je zřejmé, že jev probleskávání a propalování způsobují průrazy v nehomogenní nebo znečištěné vrstvě.



Obrázek 30a a 30b: Obr. 30a: Záběr pixelu, který nebyl testován, zvětšeno 20x (vzorek 4 A2), Obr. 30b: Záběr pixelu po testu svítivosti, zvětšeno 20x (vzorek 4 A1)



Obrázek 31a a 31b: Obr. 31a: Záběr pixelu, který nebyl testován, zvětšeno 20x (vzorek 6 A4), Obr. 31b: Záběr pixelu po testu svítivosti, zvětšeno 20x (vzorek 6 A1)

3.2.3 Tloušťky nanesených vrstev

K tomuto měření byl použit AFM mikroskop NT – MDT NTegra Prima. Měření probíhalo v tapping módu a provedl ho Ing. Josef Náhlík.

K měření tloušťky vrstev jsem také použil OFC substráty a používané původní prošlé polymery. Měření probíhalo tak, že se do vzorku provedl vryp, který se poté použil jako referenční úroveň pro změření tloušťky nanesené vrstvy. U tohoto typu měření se bohužel nedá se stoprocentní jistotou říci, jestli byl vryp skutečně proveden až na substrát, nebo jestli naopak nebyl vryp hlubší a nepoškrábal ho. To může mít při měření s výslednými hodnotami v řádech jednotek nanometrů naprosto rozhodující vliv.

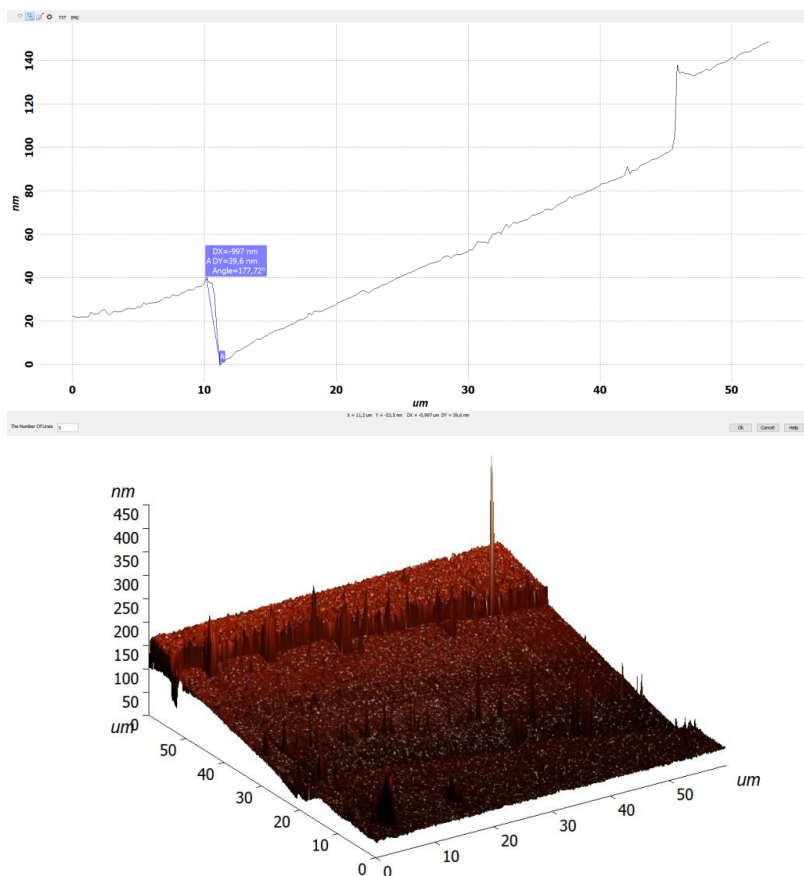
Všechny vzorky byly nanесeny s počáteční rychlostí 500 ot. /min., kromě vzorku O, který byl nanесen s počáteční rychlostí 120 ot. /min.. Vzorky R a S byly nanесeny roztokem (PEDOT:PSS):IPA v poměru 9:1. Přehled naměřených hodnot je v Tab. 13.

Vzorek:	Složení vrstvy:	Nanesení:	Zamýšlená tloušťka:	Změřená tloušťka:	Rozdíl:
L	PEDOT:PSS	100%, 30 μ l, dyn.	40 nm	40 nm	0
M	PEDOT:PSS	100%, 60 μ l, dyn.	40 nm	60 nm	+20 nm
N	PEDOT:PSS	100%, 90 μ l, dyn.	40 nm	40 nm	0
O	PEDOT:PSS	100%, 30 μ l, dyn.	40 nm	45 nm	+5 nm
P	PEDOT:PSS	100%, 30 μ l, stat.	40 nm	50 nm	+10 nm
Q	PEDOT:PSS	100%, 60 μ l, stat.	40 nm	55 nm	+15 nm
R	PEDOT:PSS	9:1, 30 μ l, dyn.	40 nm	45 nm	+5 nm
S	PEDOT:PSS	9:1, 60 μ l, dyn.	40 nm	80 nm	+40 nm
T	F8BT	30 μ l, dyn.	80 nm	115 nm	+35 nm

Tabulka 13: Přehled vzorků pro zkoumání tloušťky vrstev a jejich naměřené hodnoty

Měření, za předpokladu že nedošlo k chybě měření, mělo zajímavé výsledky. Ukázalo se, že je skutečně lepší používat dynamické nanášení, protože vytváří přesnější tloušťky vrstev, to je pravděpodobně způsobeno tím, že se nanесený polymer stihne rozprostřít dříve, než vyschne a změní se jeho vlastnosti, což je hlavní nedostatek statického nanášení. Také se ukázalo, že pravděpodobně příliš nezáleží na množství nanášeného materiálu. To je velmi důležitá informace, protože vrstvy PEDOT:PSS s využitím dynamického nanášení vytvářejí relativně přesné tloušťky vrstev, ale nanесly se jako obvykle pouze na přibližně 50% substrátu, což by mohlo znamenat, že nanесení většího množství materiálu dosáhne lepšího pokrytí substrátu a přitom neovlivní tloušťku vrstvy. Také je k zamyšlení, že všechny vrstvy mají buď přesnou teoretickou hodnotu, nebo jsou širší. Lze předpokládat, že podobné hodnoty měly i vrstvy

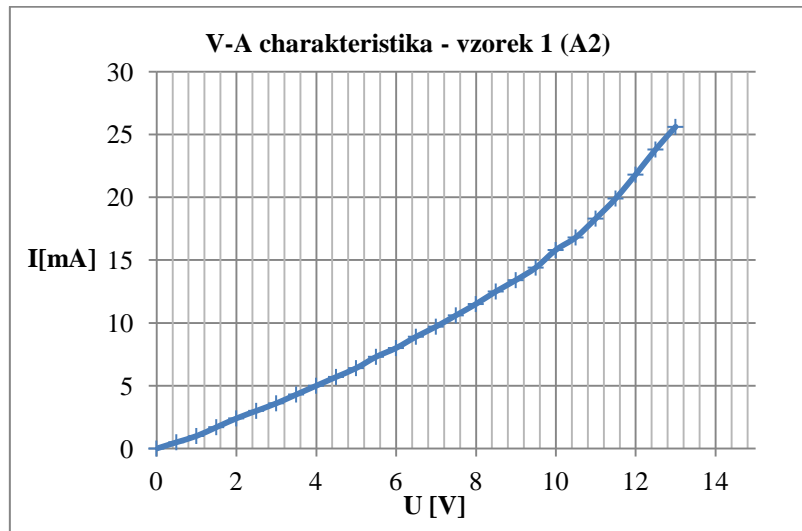
nanesené na funkčních vzorcích, což by vedlo k jejich zhoršeným vlastnostem, jelikož tlustší vrstvy prodlužují cestu nositelů náboje k elektrodě, a tím se zvyšuje pravděpodobnost jejich rekombinací mimo emisní vrstvu. Nejvíce mě překvapil vzorek T, nanesený polymerem F8BT a jeho velká odchylka od ideální tloušťky, do této chvíle jsem měl nanášení emisní vrstvy (F8BT) za bezproblémovou část realizace OLED, bohužel byl tento vzorek měřen pouze jeden, a tak není možné posoudit, jestli nedošlo k chybě měření. Tloušťku této vrstvy mohlo také ovlivnit, že F8BT má být nanášen na vrstvu PEDOT:PSS a ne přímo na substrát. Na Obr. 32 je ukázka vyhodnocení měření tloušťky vrstvy u vzorku N, ostatní ukázky z tohoto měření jsou v přílohách.



Obr. 32: Ukázka vyhodnocení měření tloušťky vrstvy, změřený profil a 3D zobrazení měřeného místa (vzorek N)

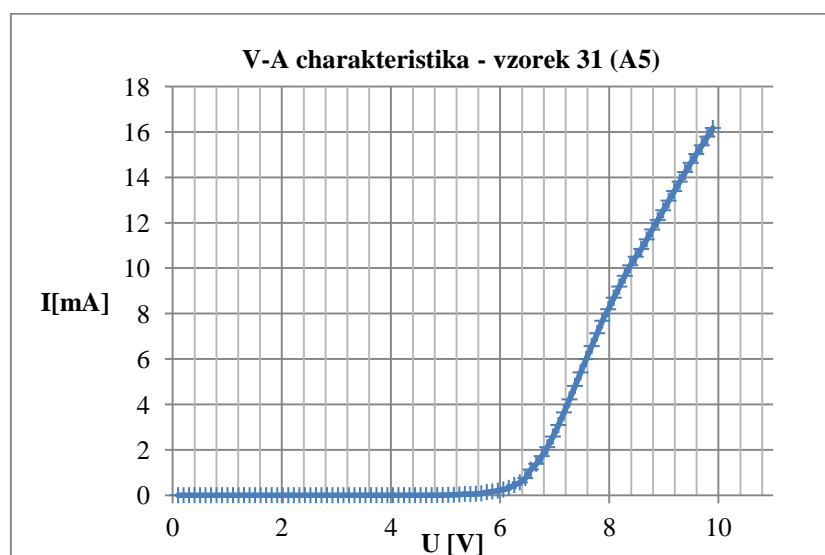
3.2.4. Elektrické a optické parametry

VA charakteristiky



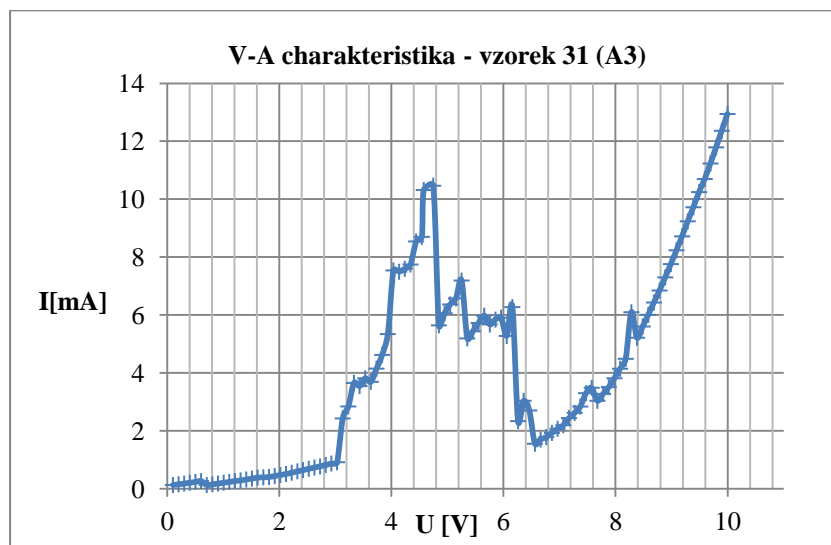
Obrázek 33: V-A charakteristika první OLED nejlépe svítí při 13 V a 25,6 mA (vzorek 1 A2)

Na Obr. 33 je znázorněna VA charakteristika první realizované OLED (vzorek 1 A2), která nejlépe svítí při hodnotách 13V a 25,6 mA. V grafu je vidět strmý růst proudu hned po připojení minimálního napětí. Charakteristika je téměř lineární až do 10V, kde se projevuje malý zlom. Tento průběh je způsobem velkým svodem.



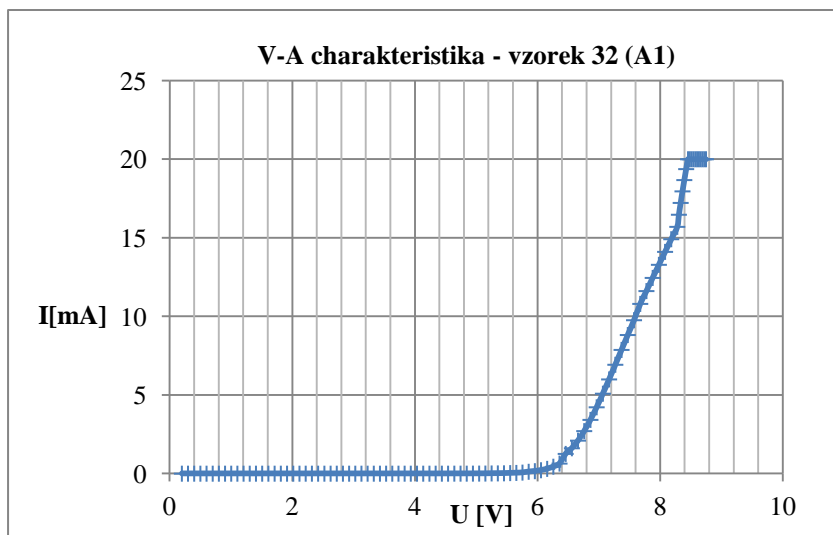
Obrázek 34: V-A charakteristika (vzorek 31 A5)

Na Obr. 34 je zobrazená VA charakteristika OLED (vzorek 31 A5). Byla změřena pomocí impulzního měření s programovatelným proudovým zdrojem. Měření bylo nastaveno na omezení proudu 20 mA, na maximální napětí 10V a měřeno od 0V s krokem 100 mV (100 kroků). Změřená VA charakteristika má diodový průběh a je dokonce výrazně lepší než OLED z experimentu uvedeného v teoretické části (kapitola 2.3. Charakteristiky [14]). Přes OLED neteče téměř žádný proud, dokud nedosáhne prahového napětí kolem hodnoty 7V, a poté roste lineárně vzhůru, kde ale můžeme vidět mírné zvětšení odporu OLED, to znázorňuje lehké zalomení křivky. Tento jev je pravděpodobně způsoben zahřáním OLED.



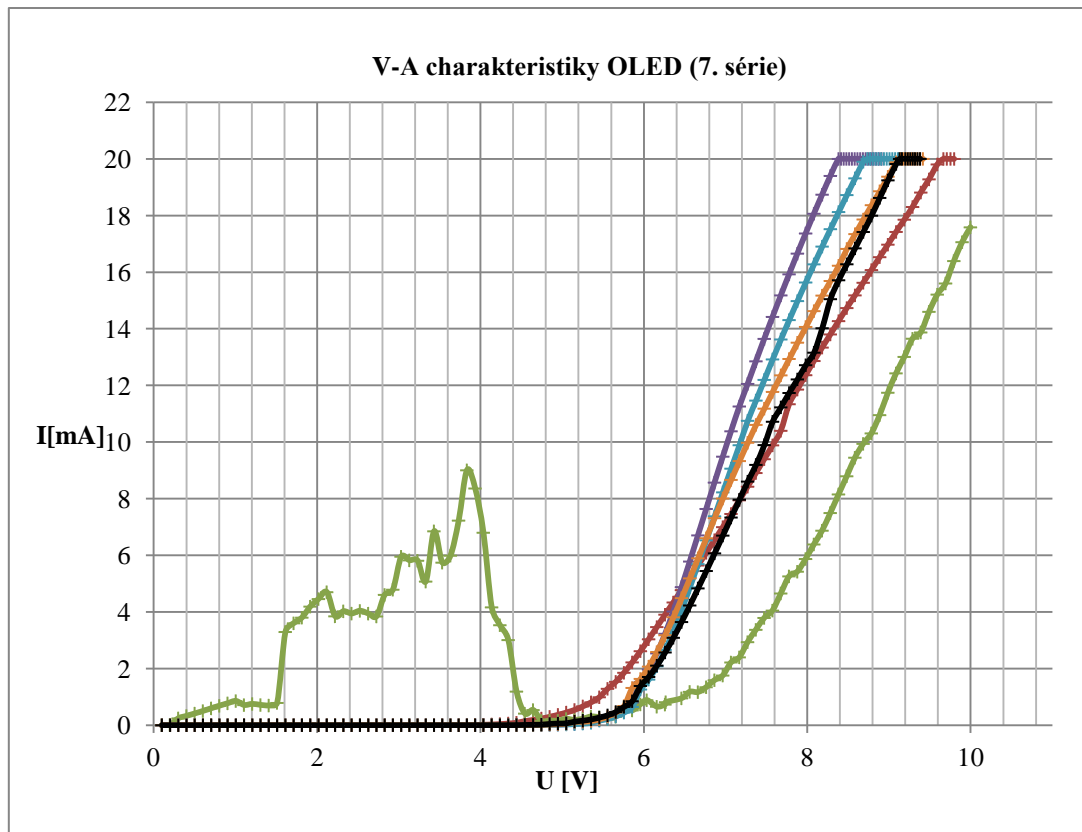
Obrázek 35: V-A charakteristika (vzorek 31 A3)

Na Obr. 35 je zobrazena VA charakteristika vzorku 31 A3. Měřena stejným způsobem jako vzorek v předchozí ukázkce (Obr. 34), jde o stejný vzorek a jiný pixel. V grafu vidíme, jak se od 3V začíná výrazně zvětšovat proud, který po vrcholu v okolí 5V strmě klesne zpět, i když už ne zcela na minimum, a poté se charakteristika chová téměř jako typická správně fungující OLED po dosažení prahového napětí a proud se opět zvětšuje. Tento skok je způsoben nedestruktivním průrazem. Při měření se pixel krátce rozsvítil (spíš problikl), poté zhasl a pak se opět rozsvítil a zůstal konstantně svítit. Měření jsem provedl vícekrát za sebou s totožným probliknutím i VA charakteristikou. Tento jev byl způsobený lokální vodivou cestou, což ukazuje na nehomogenitu vrstvy v měřené oblasti.



Obrázek 36: V-A charakteristika (vzorek 32 A1)

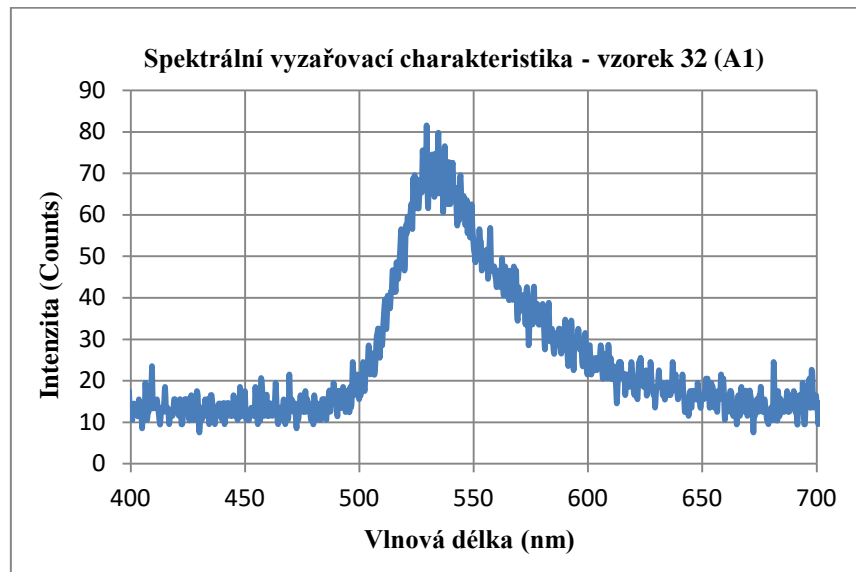
Na Obr. 36 je vidět obdobná charakteristika jako na Obr. 34, také je měřena stejným způsobem. Tato VA charakteristika dosahuje ještě mírně lepších hodnot, než předchozí ukázka. Má typický OLED průběh a podobné prahové napětí, ale dosahuje maximálního omezení proudu (20 mA) při výrazně nižším napětí (8,2V). Z grafu je vidět, že bez proudového omezení by proud stoupal téměř lineárně dál, to jsem však již nezkoušel, abych OLED nezničil. Také zde je vidět mírně se zvětšující odpor pravděpodobně způsobený zahříváním OLED. Toto mírné zlepšení vlastností OLED (vzorek 32 oproti vzorku 31) bylo pravděpodobně způsobeno nanesením většího množství materiálu při nanášení emisní vrstvy. Na vzorek 31 bylo nanášeno doporučené množství F8BT (20 um), které ovšem nepokrylo celý substrát, a proto jsem pro vzorek 32 zvýšil nanášené množství polymeru F8BT na 30 um a substrát byl pokryt výrazně lépe. Kromě této změny byly vzorky realizovány za zcela stejných podmínek a postupů.



Obrázek 37: V-A charakteristiky OLED (7. série), zelená-vzorek 31 A2, červená-31 A6, fialová-32 A2, modrá-32 A3, oranžová-32 A5, černá-32 A6

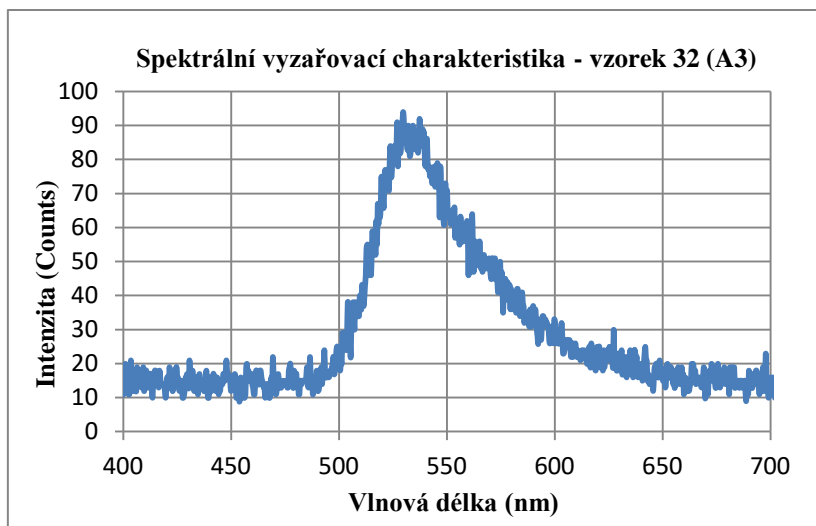
Na Obr. 37 jsou znázorněny další VA charakteristiky OLED, které byly naměřeny v sedmé sérii. Zelená křivka (vzorek 31 A2) má obdobnou VA charakteristiku jako vzorek 31 A3 (Obr. 35) a i ze stejných důvodů. Pět ostatních VA charakteristik je obdobných s VA charakteristikou vzorku 32 A1 (Obr. 36). Z grafu je také patrné, že po zelené křivce, je jednoznačně nejdále od ideální VA charakteristiky OLED červená křivka (vzorek 31 A6), která je rovněž ze vzorku 31, tím se potvrdilo, že se nejlépe povedl realizovat vzorek 32.

Spektrální vyzařovací charakteristiky



Obrázek 38: Spektrální vyzařovací charakteristika (vzorek 32 A1)

Na Obr. 38 je zobrazena spektrální vyzařovací charakteristika OLED (vzorek 32 A1) s emisní vrstvou tvořenou polymerem F8BT, který vyzařuje zelené světlo. Tato charakteristika byla změřena při měření OLED pomocí impulzního měření programovatelným proudovým zdrojem s omezením proudu na 20 mA, maximálním napětí 10V a měřeno od 0V s krokem 100 mV (100 kroků). Z grafu je patrné, že OLED nejintenzivněji vyzařuje na vlnové délce okolo 530 nm, což odpovídá teoretickým hodnotám i hodnotám z jiných experimentů (kapitola 2.3. Charakteristiky [16]). Měření probíhalo za vypnutého osvětlení a zataženými roletami. Změřit spektrální vyzařovací charakteristiky nebyl snadný úkol, poněvadž intenzita vyzařovaného světla byla relativně malá a spektrometr ji měl občas problémy zaznamenat. Při měření při rozsvícené zářivce na stropě se výrazně projevoval odraz světla zářivky od OLED a způsoboval chyby měření.



Obrázek 39: Spektrální vyzařovací charakteristika (vzorek 32 A3)

Na Obr. 39 je zobrazena spektrální vyzařovací charakteristika OLED (vzorek 32 A3) s emisní vrstvou tvořenou polymerem F8BT, který vyzařuje zelené světlo. Tato charakteristika byla změřena při zcela stejných podmínkách jako předchozí vzorek 32 A1 na Obr. 38. Z grafu je patrné, že spektrální vyzařovací charakteristika je obdobná jako u předchozího měření, pouze má mírně větší intenzitu o zhruba 10 counts, což je ale způsobeno nedokonalou metodou měření, protože i opakované měření stejného pixelu udávalo pokaždé stejný tvar křivky s vrcholem okolo 530 nm, ale pokaždé s odlišnou intenzitou v závislosti na přiblížení a náklonu spektrometru.

3.3. Zhodnocení naměřených dat

Jak již řečeno v teoretické části, výkonnost jednotlivých OLED je kromě konstrukce, metody výroby a použitých materiálů významně ovlivněna kvalitou provedení a působením celé řady vnějších vlivů, především se to týká znečištění prachovými částicemi a působením vzdušné vlhkosti obsažené v kyslíku.

Na mou práci měly jednoznačně největší dopad používané polymery pro tvorbu tenkých organických vrstev, zejména původní zjevně degradovaný PEDOT:PSS vyrobený a používaný od roku 2015. Zvláštní je, že s ním první vyrobená OLED (vzorek 1) fungovala a další OLED již nikoliv. Došel jsem k závěru, že jeho znovuootevřením po dvou letech, ve kterých se nepoužíval a pouze ležel v lednici, se odstartoval degradační proces, který výrazně ovlivnil jeho chemické vlastnosti v dalších sériích, je to pouze můj předpoklad, ale jiný důvod proč PEDOT:PSS u vzorku 1 fungoval a později již ne, jsem nevymyslel. Polymer F8BT se po celou dobu realizace OLED jevil jako bezproblémový, co se týkalo nanášení na celou plochu substrátu a jeho homogenity pod mikroskopem, ale při měření tloušťky jím nanesené vrstvy se ukázalo, že měl největší odchylku od zamýšlených hodnot, což byl nečekaný šok, ale mohlo jít o chybu měření, jelikož byl změřen pouze jednou (celé měření tloušťky vrstev bylo zaměřeno na degradovaný PEDOT:PSS s výrazně horšími nanášecími vlastnostmi), nebo o to že polymer F8BT není určen pro nanášení na substrát s ITO povrchem, ale má se nanést až po zarovnání a přizpůsobení povrchu vrstvou z polymeru PEDOT:PSS.

Především kvůli kvalitativním problémům původních degradovaných polymerů a odlišných chemických složením dalších zkoušených polymerů je prvních šest sérií takřka nepoužitelných k porovnání s teoretickými hodnotami nebo jinými experimenty.

V sedmé sérii (vzorek 31 a 32), která byla realizována 4 dny před odevzdáním této práce, jsou již použity zcela nové polymery, které dorazily přesně v den realizace poslední série. Změřená data z této série definitivně potvrdila můj předpoklad, že důvodem, proč se mi realizace OLED nedařila úspěšně provést, jsou degradované polymery, ale ještě je nutné ověřit, jak výrazný vliv na výsledek mělo důslednější očištění substrátu. To bude zkoumáno v následující sérii. Výsledné VA charakteristiky a vyzařovací spektrální charakteristiky odpovídají předpokládaným hodnotám, a dokonce mají výrazně lepší vlastnosti než uvedený experiment v teoretické části (kapitola 2.3. Charakteristiky [14]). Ale hned při druhém měření, které jsem provedl následující den, jsem zjistil, že i zde je patrná částečná degradace a zhoršení

vlastností obou vyrobených OLED. V menší míře, ale jinak velmi připomínající degradaci první OLED (vzorek 1), která byla v den výroby funkční a při měření po šesti dnech téměř kompletně degradována. To názorně ukazuje, jak velký devastační vliv má na OLED vzdušná vlhkost a dopadající prach, a to i přesto, že realizace OLED probíhala ve specializované čisté laboratoři.

3.4. Možnosti optimalizace

Různými možnostmi optimalizace jsem se zabýval po celou dobu tvorby této práce a s jejichž pomocí jsem se pokoušel realizovat OLED i přes problémy s používáním degradovaných polymerů. To se týkalo především samotného nanášení vrstev, zejména abych docílil co nejlepšího pokrytí substrátu vrstvou tvořenou polymerem PEDOT:PSS. Při této činnosti a následném vyhodnocování provedených úprav realizace jsem dosáhl rozsáhlých poznatků zejména, co se týká výše zmíněného nanášení vrstev metodou rotačního nanášení. Především se jednoznačně potvrdilo, že nanášet vrstvy při rychlosti otáčení nad 2000 ot. /min. se může provádět pouze pomocí dynamického nanášení, všechny jiné zkoušené postupy dosahovaly horších faktických výsledků, přestože statické nanášení se při vizuálním zkoumání jevílo jako účinnější, tak vytvářelo nesprávné tloušťky vrstev a nanesené vrstvy byly i méně homogenní.

Na nanesení vrstev, ale zejména na nanesení PEDOT:PSS, je potřeba zaměřit velkou pozornost, jelikož i při použití zcela nového PEDOT:PSS nedošlo k nanesení na celý substrát a v místech kde tento polymer nebyl nanesený v aktivní oblasti OLED, svítily pixely pouze v té části, kde nanesený byl, a tím se potvrdilo, že je jeho vliv pro správné fungování OLED nezanedbatelný.

Mezi další optimalizaci procesu realizace OLED patří zamyšlení se nad procesem čištění substrátu. Ten se i po předepsaném procesu čištění stále jevil jako lehce znečištěný. Je potřeba prozkoumat, jestli jsou na jeho povrchu pouze prachové částice, nebo jestli není možné, že to jsou zbytky původní krycí fólie, která byla nedokonale očištěna a pokusit se toto znečištění odstranit. Takový pokus již byl učiněn v sedmé sérii, ale ještě je třeba pokračovat ve výzkumu a zjistit, jak velký vliv na výsledek této série měl nový čistící proces vůči použitým novým polymerům. To zjistím tak, že následující sérii vyrobím pouze pomocí standardního čištění a s novými polymery a poté výsledky těchto dvou sérií porovnám.

Nejzávažnějším problémem v celém procesu realizace OLED, když opominu problémy s materiály, jednoznačně byla realizace výroby v pouze čistých prostorách s předpokládanou třídou čistoty 10 000 (podle US normy FED STD 209E, Ossila pro výrobu OLED doporučuje třídu čistoty 1000) a s tím spojené znečištění OLED struktury od prachových částic a degradace vzdušnou vlhkostí. S tímto problémem bohužel není v mých silách nic udělat, pouze se mohu pokusit celý proces realizace OLED časově zefektivnit, aby bylo vystavení těmto vlivům co nejmenší.

4. Závěr

Cílem této práce bylo seznámit se s principy činnosti a postupem realizace OLED, zvolit vhodný realizační postup, provést realizaci OLED a poté realizované OLED charakterizovat. Po prostudování problematiky byl pro realizaci OLED vybrán postup od firmy Ossila, pro který byly k dispozici všechny potřebné přístroje a materiály. Během této práce bylo pomocí tohoto nebo lehce modifikovaného postupu realizováno sedm sérií OLED. Prvních šest sérií nebylo úspěšných, kvůli používání degradovaných nebo jiných chemicky ne zcela vhodných polymerů. V poslední sedmé sérii, realizované pár dní před odevzdáním této práce, jsem použil nově zakoupené a chemicky zcela vhodné polymery od firmy Ossila. Série byla úspěšná a to jednoznačně potvrdilo správnost předpokladů o degradaci původně používaných polymerů. Změřené charakteristiky předčily očekávání, a dokonce jsem dosáhl lepších výsledků, než měl experiment, ze kterého jsem vycházel [14], jejichž OLED měly prahové napětí přibližně okolo 17V, zatímco u mnou realizovaných OLED ze sedmé série bylo prahové napětí přibližně 7V. Jelikož nové materiály, které byly kvůli mému pochybení objednány příliš pozdě, dorazily až těsně před odevzdáním této práce, tak jsem bohužel nestihl realizovat větší množství funkčních OLED a ani funkční OLED ze sedmé série podrobit podrobnějšímu zkoumání. Poznatky z dalších realizací OLED a jejich analýz by měly být k dispozici k obhajobě této bakalářské práce.

5. Seznam použité literatury

- [1] Y. Karzazi, *Organic Light Emitting Diodes: Devices and applications*, J. Mater. Environ. Sci. 5 (1) (2014) 1-12, ISSN: 2028-2508
- [2] N.Thejo Kalyani, S. J. Dhoble, *Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology-A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 16 (2012) 2696 – 2723
- [3] Antonín Vojáček, *Přehled typů displejů OLED a jejich nové variaty*, 17. Srpen 2006 [online] Dostupné z: <https://automatizace.hw.cz/clanek/2006081701>
- [4] Tsujimura Thakatoshi, *Oled Display: Fundamentals and Applications*, Wiley 2012, ISBN 9781118140512
- [5] Ing. Dušan Kopecký, Ph.D., *Spin coating*, [online] Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/SC.pdf?redirected>
- [6] *Spin Coating: A Guide to Theory and Techniques*, [online] Dostupné z: <https://www.ossila.com/pages/spin-coating>
- [7] A. Buckley et al., *Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs): Materials, Devices and Applications*, Elsevier Science, Elsevier 2013, ISBN 9780857094254
- [8] Martin Günzel, *Metody depozice tenkých vrstev pomocí nízkoteplotního plazmatu*, České Budějovice 2013, [online] Dostupné z: https://theses.cz/id/dywyo1/Diplomov_prce.pdf
- [9] A. Islam, M. Rabbani, M. H. Bappy, M. A. R. Miah and N. Sakib, *A review on fabrication process of organic light emitting diodes*, International Conference on Informatics, Electronics and Vision (ICIEV), Dhaka, 2013, pp. 1-5
- [10] Jaromír Křepelka, *Přehled použití tenkých vrstev*, Olomouc 2014, [online] Dostupné z: ftp://afnet.upol.cz/Public/AFNET/literatura/01-prehled_pouziti.pdf
- [11] *VYTVÁŘENÍ TENKÝCH VRSTEV VE VAKUU*, [online] Dostupné z: http://martin.feld.cvut.cz/~koblizek/AIB13VST-lab_soubory/uloha_6.pdf

- [12] Ondřej Kočí, *Sítotisk*, Praha 30. 4. 2012, [online]
Dostupné z: http://geo3.fsv.cvut.cz/vyuka/kapr/sp/2012/mikova/koci_koci_sp.pdf
- [13] Sung Il Kim, Kyo Woong Lee, Bibhuti Bhusan Sahu and Jeon Geon Han, *Flexible OLED fabrication with ITO thin film on polymer substrate*, Jpn. J. Appl. Phys. 54 090301
- [14] Méndez Pinzón, Henry & Rocío Pardo-Pardo, Diana & Pablo Cuéllar-Alvarado, Juan & Salcedo, Juan & Vera, Ricardo & Paez-Sierra, Beynor, *Analysis of the current-voltage characteristics of polymer-based organic light-emitting diodes (OLEDs) deposited by spin coating*, Universitas Scientiarum 2010, 15. 68-76
- [15] Vitor C. Bender, Nórton D. Barth, Fernanda B. Mendes, Rafael A. Pinto, J. Marcos Alonso and Tiago B. Marchesan, *Modeling and Characterization of Organic Light-Emitting Diodes Including Capacitance Effect*, IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES, VOL. 62, NO. 10, OCTOBER 2015
- [16] Maria Vasilopoulou, Stella Kennou, Spyridon Ladas, Stavroula N. Georga, Martha Botzakaki, Dimitrios Skarlatos, Christoforos A. Krontiras, Nikolaos A. Stathopoulos, Panagiotis Argitis, Leonidas C. Palilis, *Atomic layer deposited zirconium oxide electron injection layer for efficient organic light emitting diodes*, In Organic Electronics, Volume 14, Issue 1, 2013, Pages 312-319, ISSN 1566-1199
- [17] OSRAM, *Introduction to OLED technology*, [online] Dostupné z: <https://www.osramoled.com/knowledge/05-microsite-oled-knowledge/index.jsp>
- [18] www.ossila.com
- [19] *PEDOT:PSS*, [online] Dostupné z: <https://www.ossila.com/products/pedot-pss>
- [20] *F8BT*, [online] Dostupné z: <https://www.ossila.com/products/f8bt>

Přílohy

A. Postup realizace

Obvykle platí, že OLED mají být vyráběny v čisté místnosti třídy 1000 (US normy FED STD 209E) pro dosažení co nejvyšší kvality výroby. Znečištění, zejména prachem, může mít fatální důsledky ve funkčnosti, účinnosti a životnosti OLED. K výrobě od základního substrátu až po výsledný výrobek je potřeba vykonat šest základních kroků [18].

1. Čištění substrátu
2. Nanesení vodivé vrstvy (PEDOT:PSS)
3. Nanesení aktivní vrstvy (F8BT)
4. Napaření katody
5. Zapouzdření
6. Kontaktování

1. Čištění substrátu

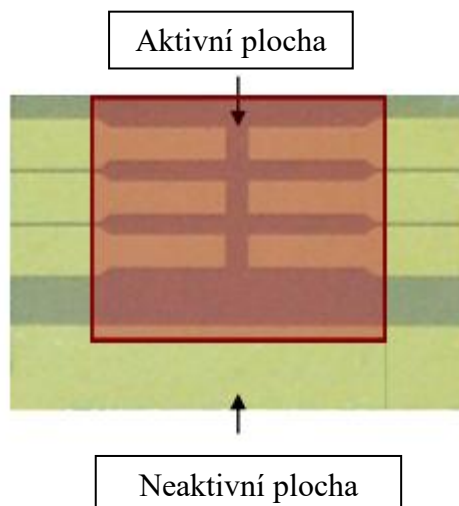
Příprava povrchu ITO substrátu pro nanášení dalších vrstev se skládá z dvou kroků. První krok je ponoření substrátu do roztoku hydroxidu sodného (NaOH) a umístění do sonikátoru, aby se odstranila fotorezistní vrstva, která chrání substrát před poškozením nebo znečištěním před jeho použitím. Druhý krok je opláchnutí substrátu v deionizované (DI) vodě a důkladné osušení [18].

Jako první vložíme substráty do stojanu tak, aby všechny měly stejnou orientaci a později se již nemusela zjišťovat. Tento krok je obtížný, protože je substrát zcela průhledný stejně jako ITO vrstva, a pokud dojde k chybě a substrát je umístěn obráceně, je celý následný postup zbytečný. Poté se stojan se substráty umístí do kádinky a ponoří se do 10 % roztoku NaOH rozpuštěného ve vodě. Kádinka s roztokem a substráty se umístí do sonikátoru, který sonicky odstraní fotorezistní vrstvu. V závislosti na výkonu a teplotě sonikátoru se fotorezistní vrstva buď rozpustí nebo se delaminuje jako list. Čas potřebný k tomuto procesu je závislý na teplotě a ultrazvukové lázni, v našem případě byla zvolen čas 20 minut. Po tomto procesu se musí substráty důkladně opláchnuty v DI vodě, aby se fotorezistní vrstva omyla. Pro úplnou jistotu, že jsme se fotorezistní vrstvy zbavili, je třeba celý proces ještě jednou zopakovat, a to za použití nového NaOH roztoku a s obdobným časem v sonikátoru. Poté následuje opět

opláchnutí DI vodou a ponoření do kádinky s DI vodou, dokud nebudeme mít připravený další krok, protože po osušení je třeba ihned pokračovat, aby se zabránilo kontaminaci prachem. Pokud jsme již připraveni na další krok, osušíme substráty stlačeným dusíkem. Je nutné postupovat naprosto precizně, protože jakákoliv mikroskopická kapička vody nebo nerovné místo se ihned projeví na dalších vrstvách [18].

2. Nanesení vodivé vrstvy (PEDOT:PSS)

PEDOT:PSS je obvyklá vrstva pro podporu přenosu děr. Před nanášením je ho potřeba přefiltrovat 0.45 μm PVDF filtrem. Získat kvalitní PEDOT:PSS vrstvu je zásadní pro efektivní výkon zařízení a často je to nejobtížnější část celého výrobního procesu. PEDOT:PSS je velmi reaktivní se vzduchem a velice rychle oxiduje. Také vyžaduje čistý a hydrofilní povrch, aby se správně nanese, což má zajistit první krok s názvem Čištění podkladu. Je také potřeba zajistit, aby se aktivní oblasti nedotkly žádného jiného povrchu, což by ho znečistilo a nanášení by se velmi pravděpodobně nepovedlo. Jako obvyklý proces při výrobě OLED je nanášení PEDOT:PSS za pomoci rotačního nanášení. Nanášení by mělo být přibližně rychlostí 5000 otáček za minutu po dobu 30 sekund, čímž vznikne tloušťka filmu přibližně 40 nm. Aby se minimalizovalo použití materiálu, může být provedeno pipetováním 20 až 30 μl do středu rotujícího substrátu. Po dokončení nanášení je třeba vizuálně zkontrolovat PEDOT:PSS film, jestli je správně nanesený a odstranit všechny substráty, kde má PEDOT:PSS film nedokonalosti v blízkosti aktivních pixelů. Po vybrání správně nanesených substrátů by se měl PEDOT:PSS očistit z katody pomocí bavlněné tyčinky navlhčené v DI vodě, ale je třeba dávat pozor, jelikož pokud bude tyčinka příliš vlhká, může DI voda natéct i mimo katodu a celý vzorek znehodnotit. Poté substrát umístíme na plotýnku při teplotě 150 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 10 minut. Substrát necháme na plotýnce, dokud nebudeme připraveni na další krok, ale před nanášením aktivní vrstvy ho musíme nechat vychladnout [18].



Obrázek P01: Zobrazení aktivní a neaktivní plochy substrátu OLED

Zdroj: <https://www.ossila.com/pages/organic-photovoltaic-opv-and-organic-light-emitting-diode-oled-fabrication-manual>

3. Nanosení aktivní vrstvy (F8BT)

Aktivní vrstva má oproti nanosení PEDOT:PSS velkou výhodou, protože není tak moc reaktivní se vzduchem. Pokud ji nanese na vzduchu, výsledek by měl být obdobný jako při nanosení v rukávovém boxu s dusíkovou atmosférou [18].

Depoziční podmínky aktivní vrstvy, závisí na typu řešení, ale jako standardní referen-
ce se obvykle používá níže uvedené řešení.

OLED reference s typickým jasem 100 cd/m^2 :

F8 s F8BT

Poměr směsi 19: 1 (F8: F8BT) v toluenu

Celková koncentrace 10 mg/ml

Přefiltrováno 0,45 μm PTFE filtr

Odstředovány při 2000 otáčkách za minutu (80 nm tloušťka)

[18]

Nanášení se provádí stejně jako v předchozím kroku, pouze s upravenými parametry, a to s rychlostí 2000 otáček za minutu po dobu 30 sekund, přičemž pipetou má být nanášeno 20 μl roztoku. Po odstředění je třeba opět očistit katodu a pak umístit substrát na varnou desku s teplotou $80 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 10 minut. Na závěr tohoto kroku musí být substráty umístěny lícem dolů do odpařovací masky s katodou na širokém konci otvoru [18].

4. Napaření katody

Obvykle se hliník o tloušťce 50 - 100 nm napařuje rychlostí přibližně 1.5 A/s. Také je možnost použít odpařování vápníku, protože se odpařuje již při nízkých teplotách, ale může být použito pouze v rukávovém boxu s dusíkovou atmosférou, jinak dojde k degradaci [18].

Po depozici katody může být v případě potřeby provedeno tepelné žíhání. Při teplotě 150 °C po dobu 15 minut [18].

5. Zapouzdření

Zapouzdření chrání OLED proti degradaci kyslíkem a vlhkostí po vyjmutí z rukávového boxu. Společnost Ossila vyvinula rychlý a účinný způsob zapouzdření součástky, které při použití specializovaného epoxidu a za běžných podmínek vydrží několik týdnů nebo i měsíců [18].

Doprostřed katody kápneme pipetou kapku epoxidu, poté ji překryjeme krycím sklíčkem a rovnoměrně rozprostřeme epoxid. Pokud jsme ho tam kápli příliš mnoho, můžeme přebytečný opatrně setřít. Poté vzorek umístíme do zařízení pro zapouzdření vzorků s UV lampou po dobu 30 minut [18].

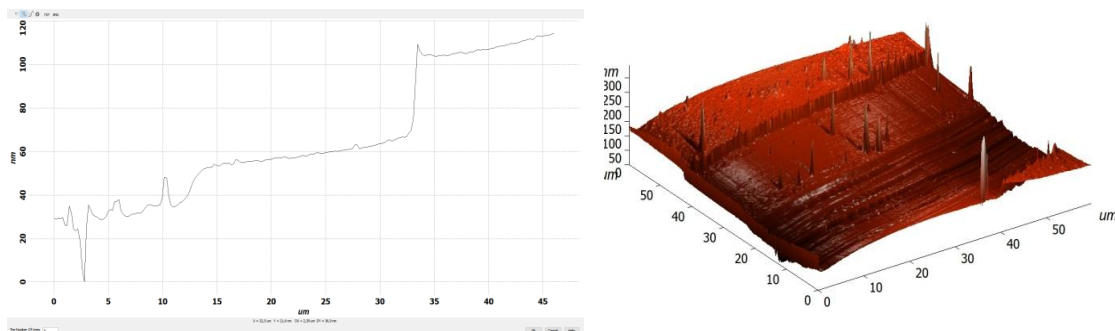
6. Kontaktování

Kontaktní „nožičky“ položíme na tvrdý podklad, umístíme do nich substrát a opatrně tlačíme, dokud se nezacvaknou. V praxi se nejlépe osvědčilo netlačit na celou hranu substrátu najednou, ale začít od jednoho rohu k druhému a „zacvakávat“ nožičky po jedné. Je nutné dávat velký pozor a volit přiměřenou sílu, jelikož jsou nožičky velmi chatrné a často se lámou nebo po čase odpadávají [18].

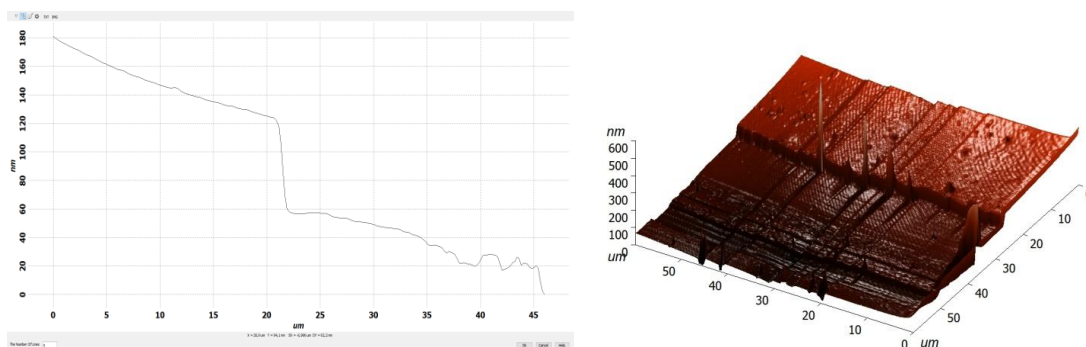
Připojení kontaktních nožiček na součástku umožňuje snadné a opakovatelné měření. Při kontaktování je také třeba dávat pozor, abychom „nožičky“ zacvakli na správná místa v souladu s ITO podkladem. Po připevnění je potřeba je vizuálně zkontrolovat. Jejich vychýlení totiž může způsobit chyby měření [18].

Tímto krokem je OLED kompletní a následuje měření jejích vlastností.

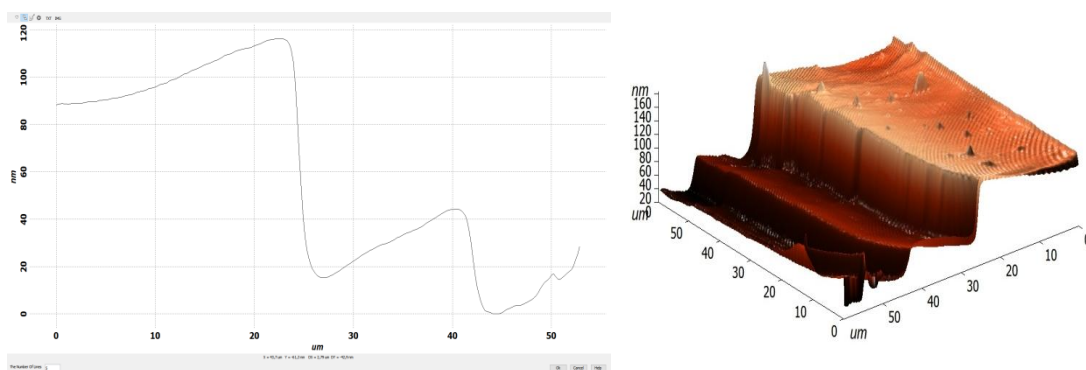
B. Fotografie z AFM mikroskopu



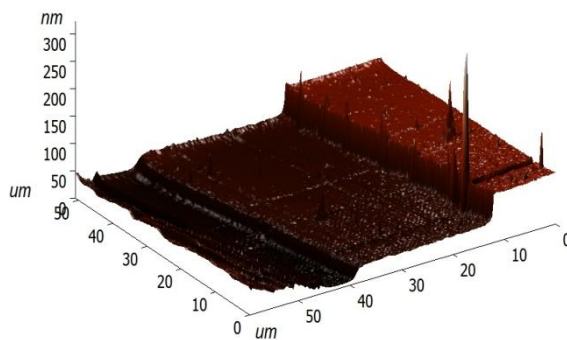
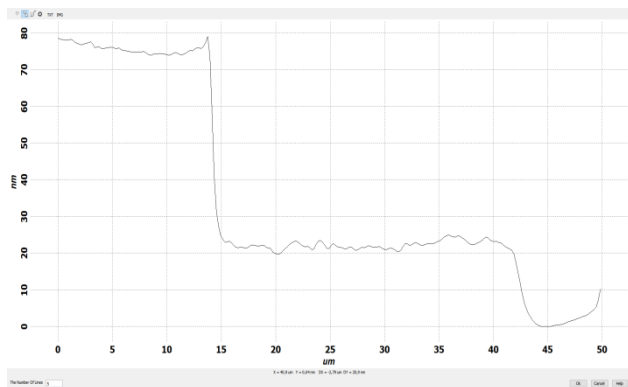
Obrázek P02a a P02b: Obr. P02a: Změřený profil tloušťky vrstvy – 40nm (vzorek L), Obr. P02b: 3D zobrazení měřeného místa (vzorek L)



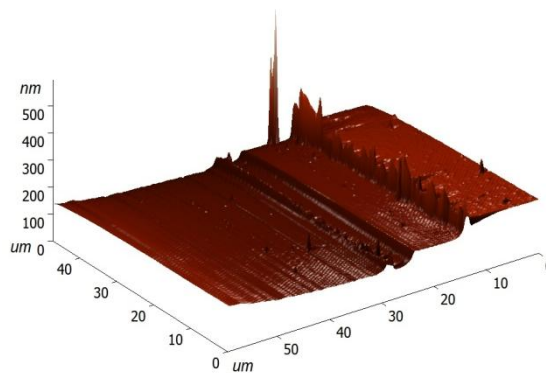
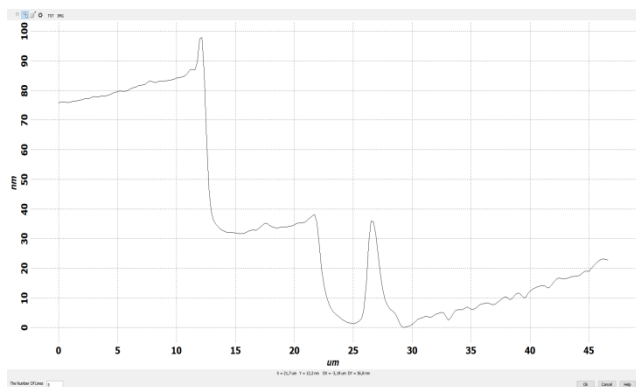
Obrázek P03a a P03b: Obr. P03a: Změřený profil tloušťky vrstvy – 60nm (vzorek M), Obr. P03b: 3D zobrazení měřeného místa (vzorek M)



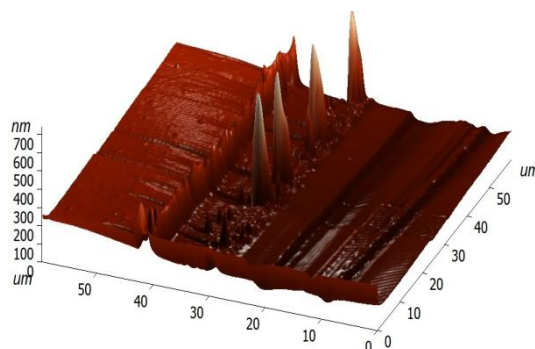
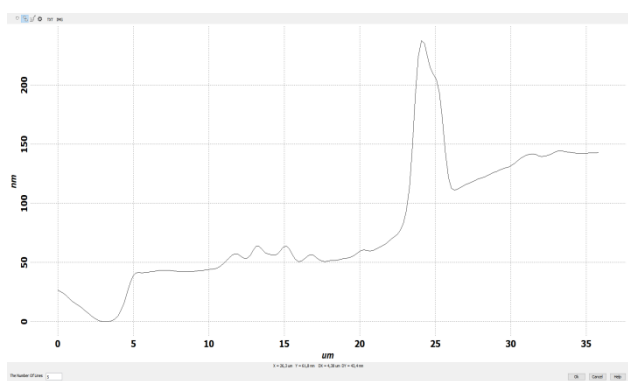
Obrázek P04a a P04b: Obr. P04a: Změřený profil tloušťky vrstvy – 45nm (vzorek O), Obr. P04b: 3D zobrazení měřeného místa (vzorek O)



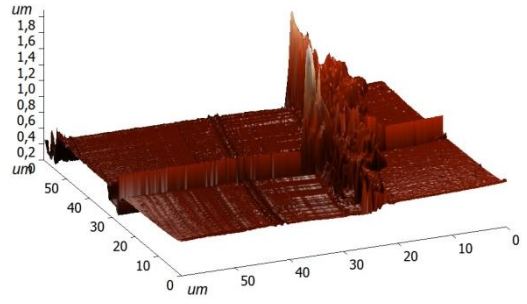
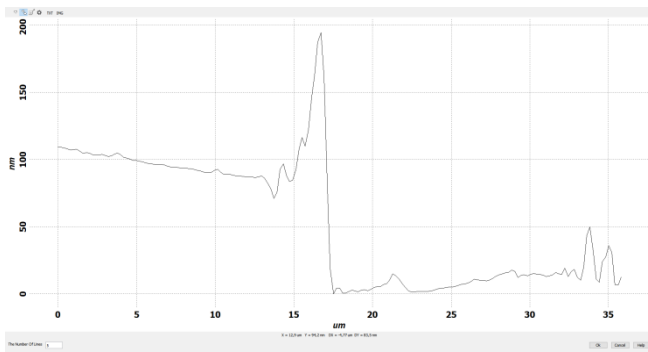
Obrázek P05a a P05b: Obr. P05a: Změřený profil tloušťky vrstvy – 50nm (vzorek P), **Obr. P05b:** 3D zobrazení měřeného místa (vzorek P)



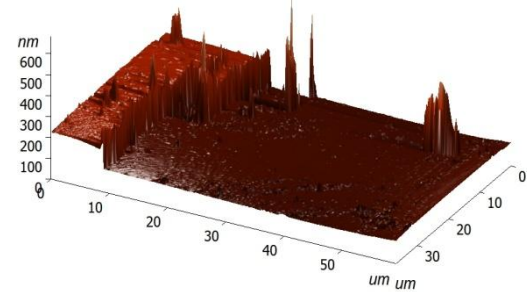
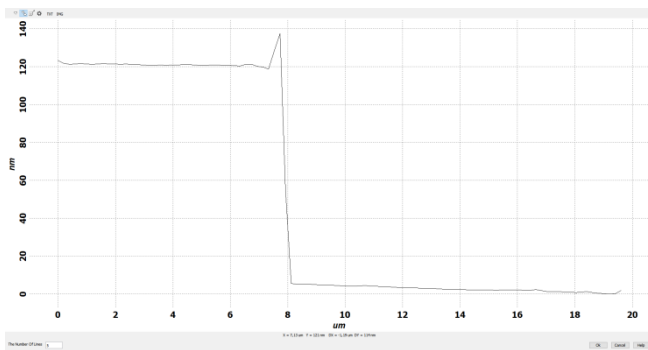
Obrázek P06a a P06b: Obr. P06a: Změřený profil tloušťky vrstvy – 55nm (vzorek Q), **Obr. P06b:** 3D zobrazení měřeného místa (vzorek Q)



Obrázek P07a a P07b: Obr. P07a: Změřený profil tloušťky vrstvy – 45nm (vzorek R), **Obr. P07b:** 3D zobrazení měřeného místa (vzorek R)



Obrázek P08a a P08b: Obr. P08a: Změřený profil tloušťky vrstvy – 80nm (vzorek S), Obr. P08b: 3D zobrazení měřeného místa (vzorek S)

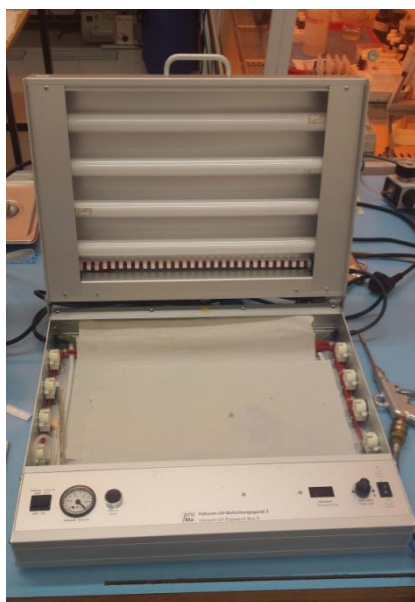


Obrázek P09a a P09b: Obr. P09a: Změřený profil tloušťky vrstvy – 115nm (vzorek T), Obr. P09b: 3D zobrazení měřeného místa (vzorek T)

C. Fotografie Použitých přístrojů



Obrázek P10a a P10b: Obr. P10a: Spin coater, Obr. P10b: Rotační část spin coateru s upevněným substrátem



Obrázek P11a a P11b: Obr. P11a: Vakuový a UV osvit, Obr. P11b: Sonikátor



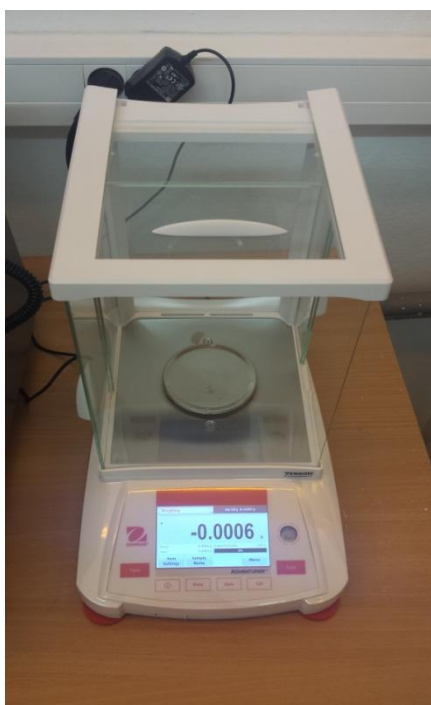
Obrázek P12a a P12b: Obr. P12a: Vakuová napařovačka, Obr. P12b: Stlačený dusík



Obrázek P13a a P13b: Obr. P13a: AFM mikroskop, Obr. P13b: Mikroskop Olympus



Obrázek P14a a P14b: Obr. P14a: Spektrometr, Obr. P14b: Třepačka



Obrázek P15a a P15b: Obr. P15a: Digitální váha, Obr. P15b: SourceMeter – programovatelný proudový zdroj