

УТВЕРЖДАЮ

Исполнительный директор,
председатель Научно-технического совета
АО «Научно-исследовательский институт
«Платан» с заводом при НИИ»,
к.э.н. Ковалёв Пётр Петрович


«Платан» с заводом при НИИ» 2016 г.


О Т З Ы В

ведущей организации на диссертационную работу **Чердниченко Александра Генриховича** «Синтез, свойства и практическое использование материалов для органических светоизлучающих устройств», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 05.27.06 - «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники».

Актуальность темы исследования. Применение органических материалов для создания светоизлучающих устройств (ОСИД или OLED) является очень интересным и перспективным направлением развития современной электроники. ОСИД устройства обладают малым энергопотреблением и высокими техническими характеристиками, из которых наиболее важными являются: цветовое разрешение, быстродействие, широкие углы обзора и рабочий температурный интервал. По этим показателям ОСИД изделия превосходят аналогичную продукцию, изготовленную по жидкокристаллической или плазменной технологии. Поэтому разработка новых методов синтеза и аналитического контроля органических электролюминесцентных материалов, изучение их свойств и возможностей практического использования в ОСИД-технологии, а также разработка технологических решений в области создания соответствующих

промышленных производств, представленные в диссертационной работе, являются актуальной задачей.

Структура и оценка содержания диссертации. Содержание диссертации представлено на 485 страницах, содержит 244 рисунка и 67 таблиц, список цитируемой литературы, который включает 325 ссылок. Материалы исследования грамотно и последовательно изложены, содержание таблиц и рисунков информативно.

Во введении диссертации приведено обоснование актуальности исследования, сформулированы цель и задачи работы, раскрыта научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также их соответствие паспорту специальности, приведены сведения об апробации работы и имеющихся публикациях.

В первом разделе (главе) диссертации рассмотрены особенности процесса электролюминесценции органических и координационных соединений. Проведен анализ имеющихся данных по синтезу органических электролюминесцентных материалов различного химического строения и функционального назначения. Определены перспективы развития этого научного направления.

Во втором разделе (главе) представлены результаты разработки новых критериев оценки и методик анализа качественных показателей порошков электролюминесцентных полупроводниковых материалов. Для определения неорганических примесей был предложен и усовершенствован метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), а для определения содержания нелюминесцирующих примесей органического и неорганического происхождения в порошках электролюминесцентных материалов разработана методика анализа при помощи оптической люминесцентной микроскопии (патент РФ № 2544047). Большой интерес представляет представленная в диссертации методика определения люминесцентных характеристик с использованием новой оригинальной конструкции кюветы (патент РФ № 154433), которая позволила обеспечить высокую воспроизводимость результатов при регистрации эмиссионных спектров порошков синтезированных материалов. Разработанные в диссертационной работе методики были внедрены на опытных производствах органических электролюминофоров в ОАО «ЦНИИ «Циклон» г. Москва и АО «ВНИИХТ» г. Москва.

В третьем разделе (главе) были изучены условия синтеза и разработана технология получения электролюминесцентных материалов на основе

координационных соединений металлов I-III группы с органическими лигандами. На примере получения три-(8-оксихинолята) алюминия (Alq_3) показана возможность синтеза электролюминесцентного материала с рекордным для отечественных люминофоров этого класса содержанием основного вещества (более 99,998 % масс). Разработанная для изучения полиморфизма Alq_3 методика позволила провести регистрацию спектров КРС и люминесценции в интервале температур от комнатной до температуры плавления этого материала и впервые получить обобщенную картину полиморфных переходов для всех изученных координационных соединений металлов III группы: $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \delta \rightarrow \gamma \rightarrow \epsilon$.

Впервые была показана возможность получения новых перспективных гибридных материалов, обладающих люминесцентными свойствами при добавлении в состав боратной матрицы координационных соединений металлов III группы.

В четвертом разделе (главе) диссертации представлены исследования по разработке методов получения и очистки координационных соединений европия, самария (РЗМ) и иридия (РМ) с различными органическими лигандами и приведены характеристики ОСИД-структур, изготовленных на их основе. Проведенные исследования влияния свойств реакционной среды, температуры, строения реагентов на ход реакции привели к значительному увеличению технологического выхода и качества синтезированных электролюминесцентных материалов. Выявленные закономерности позволили разработать новый способ получения координационных соединений европия (патент РФ № 2584208С1). Проведенные климатические испытания синтезированных люминофоров, впервые показали негативное влияние окислительной атмосферы и освещения на их стабильность. Для синтеза разнолигандных координационных соединений иридия были подробно изучены процессы образования промежуточного димера и его превращения в конечное координационное соединение с использованием трифлата или тетрафторбората серебра, а также влияние строения органических лигандов на ход реакции. Использование в синтезе микроволнового инициирования позволило в несколько раз сократить время прохождения каждой стадии реакции. В ходе исследований впервые был зарегистрирован экстремальный характер влияния микроволнового излучения на выход продуктов синтеза. Использование безводного хлорида иридия позволило впервые получить смесь *mer*- и *fac*-изомеров три-(2-фенилпиридината) иридия без выделения промежуточного продукта при

микроволновом иницировании. По разработанной в диссертации технологии получения электролюминесцентных материалов на основе координационных соединений европия и иридия была изготовлена необходимая конструкторская, технологическая документация и осуществлен выпуск опытно-промышленных партий люминофорной продукции.

В пятом разделе (главе) диссертации разработаны методы синтеза электролюминесцентных органических материалов различного функционального назначения для изготовления флуоресцентных ОСИД-устройств. На примере синтеза N,N'-ди-(1-нафтил)-N,N'-дифенилбензидина (ДНФБ) и N,N'-ди-(3-метилфенил)-N,N'-дифенилбензидина (ДМФБ) рассмотрены особенности получения дырочно-транспортных материалов. В качестве эмиттера синего цвета свечения был синтезирован 4-ди-(4-толиламино)-4'-[ди-(4-толиламино)стирил]стильбен (ДТАСС), а для получения красного свечения - новый электролюминесцентный материал N,N,N',N'-тетракис-(4-метилфенил)-4,11-дифенилрубицен-7,14-диамин (ТДРД). В качестве матричных материалов с выходом от 47,2 до 93,3 % были получены различные производные 9,10-дифенилантрацена и изучены их люминесцентные свойства. Впервые было отмечено, что независимо от электронной природы заместителя наблюдается сдвиг эмиссионной полосы на 15 нм в коротковолновую область по сравнению с исходным 9,10-дифенилантраценом.

На основании результатов проведенных исследований была изготовлена конструкторская и технологическая документация (КД и ТД), разработаны технические условия (ТУ266290-001-11473569-2014) и осуществлен выпуск опытно-промышленной партии электролюминофоров.

В шестом разделе (главе) диссертации представлены результаты применения синтезированных электролюминесцентных материалов в конструкции и производстве отечественных органических микродисплеев серии МДО 01ПЦ и МДО 01МБ.

Седьмой раздел (глава) и Приложение содержат сведения об использованных материалах, методиках синтеза, очистки и анализа, а также акты о практическом использовании результатов диссертационной работы, данные первичных экспериментов, список имеющихся по результатам диссертации публикаций.

Научная новизна результатов диссертационного исследования.

Следует отметить, что диссертация содержит значительное количество результатов обладающих научной новизной. Например, были разработаны оригинальные аналитические методики (патенты РФ № 2544047 и № 154433) для определения параметров чистоты и люминесцентных характеристик органических электролюминесцентных материалов. Для органических и координационных соединений различных классов подробно изучены закономерности синтеза и люминесцентные свойства, при этом часть соединений получена впервые. Для координационных соединений металлов III группы впервые установлены общие закономерности полиморфных переходов в интервале температур от комнатной до температуры плавления данного соединения. По результатам исследований разработан новый способ получения 1,10-фенантролин-три-(теноилтрифторацетоната) европия (патент РФ № 2584208 С1) и впервые исследованы поверхностные свойства синтезированных соединений европия. При синтезе координационных соединений иридия впервые подробно исследовано влияние микроволнового инициирования на скорость химических превращений, выход промежуточных и конечных продуктов реакции и состав получаемых продуктов. В результате, впервые установлены условия одновременного получения фронтальных и меридианальных изомеров без выделения промежуточного интермедиата. Результаты исследования влияния условий окружающей среды на стабильность синтезированных координационных и органических соединений также обладают научной новизной и имеют практическую значимость при организации их хранения и эксплуатации.

Практическая значимость результатов диссертационного исследования.

Использование экспериментальных результатов диссертационного исследования в конструкторской и технологической документации, в созданных на их основе технологиях и опытных производствах органических электролюминесцентных материалов (ОАО «ЦНИИ «Циклон» г. Москва и АО «ВНИИХТ» г. Москва), а также их применение при разработке отечественных микродисплеев МДО 01ПЦ и МДО 01МБ, в полной мере отражают большую практическую значимость работы. Все данные по практическому использованию результатов диссертационного исследования подтверждены соответствующими актами.

Обоснованность научных положений и достоверность полученных результатов. Достоверность полученных результатов, обоснованность

научных положений и сделанных выводов подтверждаются высоким техническим уровнем и воспроизводимостью экспериментальных данных, использованием современных методов синтеза и физико-химического анализа: масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, термического элементного анализа, рентгеновской дифракции, жидкостной хромато-масс-спектрометрии, электронной и оптической микроскопии, люминесцентной спектроскопии.

Полученные в диссертации Чередниченко А.Г. результаты представляют большой интерес для ученых и специалистов, занимающихся исследованиями в области электронного материаловедения, а также создания светодиодной и дисплейной техники. Эти результаты уже используются в производстве органических электролюминесцентных материалов в ОАО «ЦНИИ «Циклон» и АО «ВНИИХТ» г. Москва; а также будут интересны при проведении исследований в АО «НИИ «Платан» с заводом при НИИ» г. Фрязино Московской области; ФГУП ГНЦ РФ «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» г. Москва; ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского» РАН; ОАО «НИИ особо чистых материалов» г. Зеленоград; ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова» РАН; ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина» РАН; ФГУ «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН; ФГБОУ ВО МГУ им. М.В.Ломоносова; ФГБУН Физический Институт им. П.Н.Лебедева РАН; ФГБУН «Институт химии высокочистых веществ» РАН г. Нижний Новгород; ФГБУН «Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов» РАН г. Черноголовка Московской области.

По материалам диссертации имеются следующие замечания:

1. В материалах диссертации описаны синтезы и изучены свойства около сотни электролюминесцентных соединений различных классов. При этом электролюминесцентные свойства изучены только для части из них.

2. При одновременном получении фронтальных и меридианальных изомеров координационных соединений иридия необходимо было попытаться выделить каждый из изомеров для его более полного описания.

3. Несмотря на то, что диссертация очень аккуратно оформлена, в ней имеются отдельные (немногочисленные) опечатки.

Все высказанные замечания не являются принципиальными и не оказывают влияния на общую положительную оценку результатов диссертационного исследования Чередниченко А.Г.

По материалам автореферата диссертации замечаний нет.

Соответствие диссертационной работы требованиям, предъявляемым к диссертациям.

Диссертационная работа Чередниченко Александра Генриховича представляет собой последовательно изложенное, законченное научное исследование, имеющее теоретическую и большую практическую значимость. Основные полученные автором результаты опубликованы в 63 печатных работах, в том числе: 42 статьях в журналах (21 статья из перечня ВАК РФ); 3 патентах РФ, а также 15 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях. Сформулированные в работе основные положения и выводы полностью соответствуют полученным результатам. Автореферат аккуратно оформлен, достаточно проиллюстрирован, в полной мере и точно освещает содержание диссертации.

Заключение.

Диссертационная работа Чередниченко А.Г. выполнена на современном научно-техническом уровне и характеризуется большим объемом проведенных экспериментальных исследований, научной новизной и большой практической значимостью полученных результатов. Она является законченным научным исследованием, которое можно квалифицировать как новое крупное достижение в области химии, технологии и производства органических полупроводниковых материалов и электронных устройств на их основе.

На основании вышеизложенного можно сделать заключение, что по своей актуальности, объему экспериментальных данных, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов диссертационная работа «Синтез, свойства и практическое использование материалов для органических светоизлучающих устройств» соответствует паспорту специальности 05.27.06 (Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники) и полностью отвечает требованиям пунктов 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» от 24 сентября 2013 года (с изменениями на 2 августа 2016 г.), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор Чередниченко Александр Генрихович, заслуживает присуждения ученой

степени доктор химических наук по специальности 05.27.06 - «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники».

Отзыв на диссертацию рассмотрен, одобрен и утвержден на расширенном заседании научно-технического совета АО «НИИ «Платан» с заводом при НИИ» «28» ноября 2016 г., протокол №15.

Главный научный консультант,
доктор физ.-мат. наук

Уласюк Владимир Николаевич

Научный консультант,
доктор технических наук

Куклев Владимир Петрович

Руководитель научно-
технологической службы,
кандидат технических наук

Олихов Игорь Михайлович

Начальник лаборатории
ЖК индикаторов

Горбась Виталий Георгиевич

Учёный секретарь НТС,
кандидат технических наук

Кернов Юрий Павлович

Подписи д.ф.-м.н. Уласюка В.Н., д.т.н. Куклева В.П., к.т.н. Олихова И.М., Горбася В.Г. и к.т.н. Кернова Ю.П. заверяю:

Ученый секретарь НТС АО «НИИ «Платан» с заводом при НИИ» г. Фрязино МО, к.т.н.

Кернов Ю.П.

Почтовый адрес: 141190, Московская область, г. Фрязино, Заводской проезд, д. 2.

Телефон: 8 (495) 660-17-15; 8 (496) 556-90-17

Адрес электронной почты: platan-1@mail.ru

Организация – место работы: АО «НИИ «Платан» с заводом при НИИ» г. Фрязино МО.