

# Small Molecules for Solution Processed Organic Light-Emitting Diodes

INAUGURAL-DISSERTATION  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität zu Köln

vorgelegt von

NINA REHMANN  
aus Ma Po / Seoul

Digitaldruck Köln.Online

2009

# Abstract

For a long time, the fabrication of multilayer small molecule based OLEDs (organic light-emitting diodes) yielding very high efficiencies was restricted to the use of organic vapor deposition (OVD). The main focus of this thesis is set on completely solution processed phosphorescent devices based on small molecules, which combines the simple, fast and effective fabrication process with an easier synthesis and purification. Multilayer devices are realized by conversion of a soluble monomer into an insoluble polymer network by crosslinking. Therefore, semiconductive materials with oxetanes as reactive units are used. These materials can be crosslinked by cationic ring-opening polymerization (CROP).

The chapter on **the quest for suitable host materials** covers the investigation on several low-molecular weight materials in terms of their general applicability for solution processed devices. Completely solution processed phosphorescent devices are fabricated and characterized. A systematic device optimization is demonstrated, that results in highly efficient green-emitting phosphorescent OLEDs (PHOLEDs).

The chapter on **new emissive materials** starts with a detailed investigation of a new class of **deep blue fluorescent polycyclic aromatic compounds**. The origin of an observed bathochromic color-shift is investigated and explained. A greatly improved color-stability can be achieved by device engineering. The second part of this chapter is focused on the **copolymerization of phosphorescent dopants** with a crosslinkable matrix. Several crosslinking strategies are investigated and discussed. First devices with a crosslinkable phosphorescent EML are fabricated and characterized. Highly efficient orange-emitting devices are obtained with an advanced device architecture. Furthermore, **white-emitting phosphorescent OLEDs** are fabricated by combination of the orange and green emitting crosslinkable Ir(III) complexes with a phosphorescent blue emitter. Completely solution processed white-emitting OLEDs (WOLEDs) based on two or three separate emitter layers are fabricated and characterized.

The chapter on **hybrid SMOLEDs** (small molecule based OLEDs) demonstrates the incorporation of our crosslinkable hole-conductors in standard device stacks used for OVD. The influence of working conditions and different fabrication processes on the overall device performance are investigated. Furthermore, devices with a thin metal film (Au, Ni/ NiO) as anode instead of ITO are fabricated and characterized.

The last chapter on **cold plasma-initiated crosslinking (CPX)** introduces a new cross-linking method for the oxetane-functionalized materials: The protons that are needed to start the cationic ring-opening polymerization are generated through a non-thermal hydrogen plasma. The general applicability of this method is investigated and first devices are fabricated and characterized.

# Kurzzusammenfassung

Lange Zeit war die Herstellung von mehrschichtigen und hocheffizienten OLEDs (organische lichtemittierende Leuchtdioden) mit niedermolekularen Materialien nur über Aufdampfverfahren möglich. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf phosphoreszenten Bauteilen mit kleinen Molekülen, die vollständig aus Lösung prozessiert werden. Dieser Ansatz kombiniert den schnellen und effektiven Herstellungsprozess mit einer einfacheren Synthese und Aufreinigung. Mehrschichtige Bauteile sind durch Vernetzung, d.h. durch Umwandlung eines löslichen Monomers in ein unlösliches Polymernetzwerk möglich. Dafür werden halbleitende Materialien mit Oxetanen als reaktive Einheiten verwendet. Diese Materialien können über eine kationische ringöffnende Polymerisation (CROP) vernetzt werden.

Das Kapitel über **die Suche nach geeigneten Matrixmaterialien** umfasst die Untersuchungen von verschiedenen niedermolekularen Materialien im Hinblick auf ihre generelle Anwendbarkeit für lösungsprozessierte Verfahren. Phosphoreszente OLEDs (PHOLEDs), die vollständig auf Lösungsprozessierung basieren, werden hergestellt und charakterisiert. Eine systematische Optimierung der Bauteile, ermöglicht der Herstellung hocheffizienter grün-emittierender PHOLEDs.

Das Kapitel über **neue Emittiermaterialien** beginnt mit der detaillierten Untersuchung einer neuen Klasse **tiefblau fluoreszierender, polyzyklischer, aromatischer Verbindungen**. Der Ursprung der beobachteten bathochromen Farbverschiebung wird untersucht und geklärt. Durch eine Weiterentwicklung des Bauteils kann eine deutlich verbesserte Farbstabilität erreicht werden. Der zweite Teil dieses Kapitels konzentriert sich auf die **Co-Polymerisation von phosphoreszierenden Komplexen** mit einer vernetzbaren Matrix. Verschiedene Vernetzungs-Strategien werden untersucht und diskutiert. Erste Bauteile mit einer vernetzbaren und phosphoreszenten Emitterschicht werden hergestellt und charakterisiert. Durch eine Weiterentwicklung des OLED Aufbaus werden hocheffiziente orange-emittierende Bauteile erhalten. Des Weiteren können **phosphoreszente weisse OLEDs** durch die Kombination der orange und grün emittierenden

vernetzbaaren Ir(III)-Komplexe mit einem phosphoreszierenden, blauen Emitter hergestellt werden. Diese Bauteile werden vollständig aus Lösung prozessiert und basieren auf zwei oder drei getrennten Emitterschichten.

Das Kapitel über **Hybrid-SMOLEDs** (small molecule based OLEDs) zeigt die Kombination unserer vernetzbaren Lochleiter mit Standardaufbauten sublimierter OLEDs. Der Einfluss der Arbeitsbedingungen und von verschiedenen Herstellungsverfahren auf die allgemeine Leistung des Bauteils werden untersucht. Darüber hinaus werden Bauteile mit einer dünnen Metallschicht (Au, Ni / NiO) als Anode, anstelle von ITO, hergestellt und charakterisiert.

Im letzten Kapitel über die **Plasma initiierte Vernetzung (CPX)** wird eine neue Methode der Vernetzung für die oxetan-funktionalisierten Materialien vorgestellt: Die Protonen, die erforderlich sind, um die kationische ring-öffnende Polymerisation zu starten, werden mit einem nicht thermischen Wasserstoffplasma hergestellt. Die generelle Anwendbarkeit dieser Methode wird untersucht und erste Bauteile werden hergestellt und charakterisiert.