

Kurzzusammenfassung

Organische Leuchtdioden (OLEDs) sind eines der Gebiete mit intensiver Forschung, sowohl in der Industrie als auch in universitären Forschungsgruppen. In den letzten zehn Jahren wurden deutliche Fortschritte erzielt; erste Produkte mit OLED-basierten Displays sind auf den Markt gekommen.

Der große Vorteil von OLEDs gegenüber herkömmlichen Technologien im Displaymarkt wie Flüssigkristallen besteht darin, dass OLEDs selbst emittieren; sie benötigen keine Hintergrundbeleuchtung. Damit einher gehen brillante Farben, Betrachtungswinkel von bis zu 180° und exzellente Energieeffizienz. Im Bereich Spezialbeleuchtung können OLEDs Anwendung finden als Hintergrundbeleuchtung für Flachbildschirme. In Hinblick auf großflächige Beleuchtung ist das Interesse der Beleuchtungsindustrie an OLEDs mit verbesserter Lebensdauer und Effizienz stetig gestiegen, denkbar sind Anwendungen wie „leuchtende Tapeten“.

Die OLED-Technologie steht an der Schwelle zur Massenanwendung, sowohl bei Displays als auch für Beleuchtungsanwendungen. Bisher steht jedoch nicht fest, ob tatsächlich alle Anforderungen der Industrie erfüllt werden können, besonders was die Produktionskosten und die Lebensdauer der Bauteile betrifft.

Generell besteht eine OLED aus einer oder mehreren organischen Schichten, die zwischen zwei Elektroden eingebettet sind. Durch eine dieser Elektroden tritt das generierte Licht aus. Als transparente Anode wird üblicherweise Indium-Zinn-Oxid (ITO) verwendet, da es eine geeignete Austrittsarbeit aufweist und im sichtbaren Teil des Spektrums transparent ist. Als Kathodenmaterialien kommen Metalle mit niedriger Austrittsarbeit, wie Barium oder Calcium zum Einsatz.

Traditionell teilt sich die Forschung an OLEDs in zwei Felder: Vakuumsublimation kleiner Moleküle („small molecules“) und lösungsprozessierte Verfahren, mit denen Polymere verarbeitet werden. Für beide gibt es für und wider:

Der größte Vorteil von „small molecules“ besteht darin, dass definierte Schichtstrukturen durch sukzessives Aufdampfen realisiert werden können. Komplizierte Bauteilstrukturen mit individuell optimierten Schichten können hergestellt werden. Nachteilig sind unter anderem die hohen apparativen Kosten. Beschichtungen großer Flächen sind schwierig zu realisieren und erfordern sehr teure, große Verdampfungsanlagen. Niedrige Herstellungskosten, hoher Durchsatz, z.B. bei Rolle-zu-Rolle Verfahren, und relativ einfache Realisation großflächiger Beschichtungen sind die größten Vorteile lösungsprozessierter Verfahren. Dagegen ist eine Pixelierung für Displayanwendungen ebenso schwierig umzusetzen wie Mehrschicht-Strukturen.

In der Gruppe von Prof. Meerholz wurde eine Klasse vernetzbarer organischer Halbleiter entwickelt, die sowohl Pixelierung als auch den Aufbau von Multischicht-Strukturen ermöglichen. Diese verbinden die Vorteile beider Methoden – optimierte Bauteilstrukturen und kostengünstige Verarbeitung aus Lösung. Die Materialien werden aus Lösung aufgetragen und in Film vernetzt, so dass weitere Schichten aufgebracht werden können, ohne dass die darunter liegenden Schichten angelöst werden.

Für ein derartiges Verfahren wird eine (photo-)vernetzbar Gruppe im Material benötigt, die bestimmte Eigenschaften aufweist. Dazu gehört u. a. ein geringer Volumenschwund bei der Vernetzung, um mechanische Spannungen und Mikrorisse im Bauteil zu vermeiden. Außerdem sollen die elektrischen und optischen Eigenschaften der Halbleiter durch die

Einführung der vernetzbaren Gruppe nicht beeinflusst werden. Die Oxetangruppe verbindet diese Vorteile, sie ist kationisch oder radikalisch vernetzbar, es können sowohl Photoinitiatoren als auch Ein-Elektronen-Oxidationsmittel aber auch Säuren für die Initiierung der Polymerisation zum Einsatz kommen. Vor allen aber sind Oxetane inert gegen basische Bedingungen, wie sie bei Übergangsmetallkatalysierten Kupplungsreaktionen auftreten. Derartige Kupplungsreaktionen sind zur Herstellung elektrolumineszierender Polymere üblich. Eine konvergente Synthese ist möglich – Oxetane können in „State-of-the-Art“ Polymere implementiert werden. Somit bilden oxetan-funktionalisierte organische Halbleiter die Basis für die Herstellung anspruchsvoller OLED-Strukturen, wie sie von small-molecule OLEDs bekannt sind

Das Ziel dieser Arbeit war es nun, optimierte Bauteil-Strukturen, wie sie von „small-molecule“ OLEDs bekannt sind, auf lösungsprozessierte OLEDs zu übertragen. Zu optimierende Zielgrößen sind dabei die Arbeitsspannung, die Effizienz und die Lebensdauer der Bauteile. Mit Hilfe vernetzbarer Emittiermaterialien werden auch Mischfarben zugänglich, die Herstellung eines weiß emittierenden Bauteils ist hierbei ein weiteres Ziel.

Die Optimierung von OLEDs beinhaltet üblicherweise die Verbesserung der Arbeitsspannung, der Effizienz und der Lebensdauer.

Arbeitsspannung und Effizienz werden wesentlich von den Injektionsbarrieren für Ladungsträger („Elektronen“ und „Löcher“) beeinflusst. Zur Optimierung dieser Zielgrößen gilt es folglich, die Ladungsträgerinjektion zu verbessern. Dies wurde anhand des bereits optimierten PPV-Polymers Super Yellow demonstriert. Für verbesserte Lochinjektion wurde ein oxetan-vernetzbarer Lochleiter eingesetzt, mit Hilfe einer Kathode mit niedriger Austrittsarbeit (Alkalifluoride kommen hier zum Einsatz) konnte die Elektroneninjektion verbessert werden, die Arbeitsspannung konnte erniedrigt werden. Aus der verbesserten Injektion folgt bei entsprechender Materialwahl eine verbesserte Ladungsträgerbalance im Bauteil, die Effizienz und die Lebensdauer werden deutlich verbessert.

Üblicherweise wird Poly(ethylen 3,4-dioxy-thiophen) (PEDOT) als Lochinjektionsschicht in OLEDs verwendet. PEDOT ist üblicherweise mit Polystyrolsulfonsäure (HPSS) dotiert und weist eine hohe Leitfähigkeit auf. Es verbessert die Lochinjektion, seine Eigenschaften sind besser zu kontrollieren als die der ITO-Anode. Allerdings wurde darüber spekuliert, dass PEDOT – neben anderen Schwierigkeiten – einer der limitierenden Faktoren für die Lebensdauer von OLEDs ist (z.B. durch aus dem Material herausdiffundierende Ionen, die die Emittiermaterialien negativ beeinflussen können). Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, wurde eine alternative Lochinjektion anhand einer blau emittierenden OLED untersucht. Durch eine vernetzte Lochinjektionsschicht konnte PEDOT ersetzt werden. Während des Betriebs einer OLED erwärmt sich das Bauteil. Bauteile mit einer Lochinjektionsschicht sind unempfindlich gegen Wärmebehandlung, während Bauteile auf PEDOT einen Effizienzverlust erleiden.

In früheren Arbeiten wurden generelle Mechanismen für die Vernetzung der Oxetane in der Polymerschicht erarbeitet.

Bei der photosensibilisierten Vernetzung mittels einer Photosäure dienen die Halbleitermaterialien als Sensibilisator für die eingesetzte Photosäure. Bei UV-Belichtung kommt es zu einem Ein-Elektronen-Transfer vom Halbleiter zur Photosäure. Das gebildete Radikal der Photosäure zerfällt, es wird ein Phenylradikal gebildet, das mit dem Radikalkation des Halbleiters weiterreagieren kann. Kommt es zu einer Kombination des Radikalkations mit dem Phenylradikal, so wird ein Proton freigesetzt, das die Oxetanpolymerisation starten kann (Reaktion A). Alternativ kann es zu einer CH-Abstraktion am Halbleiter durch das

hochreaktive Phenylradikal kommen (Reaktion **B**). Diese Reaktion ist „unproduktiv“, außerdem verbleibt das Radikalkation im Film.

Bei der oxidativen Vernetzung wird ein starkes Ein-Elektronen-Oxidationsmittel dem Halbleiter zugesetzt. Der Halbleiter wird zum Radikalkation oxidiert. Vermittels einer konzertierten Reaktion kommt es zur Initiierung der Oxetanpolymerisation (Reaktion **C**). Eine Oxetangruppe lagert sich aufgrund ihres Dipolmomentes an das Radikalkation an und ist somit aktiviert für einen Angriff einer weiteren Oxetangruppe, womit eine Kette gestartet wird. Bei Anwesenheit eines weiteren Radikalkations findet (vermutlich parallel zur Anlagerung der Oxetangruppe) eine Disproportionierung statt, es werden ein Neutalmolekül und ein Kation gebildet, das Kation kann sich unter Abspaltung eines Protons rearomatisieren. Dieses Proton kann eine weitere Oxetankette starten.

Bei beiden Vernetzungsmethoden, photosensibilisiert und oxidativ, kommt es zur Bildung von Radikalkationen. Diese quenchen die Fluoreszenz der Halbleitermaterialien. Mit Hilfe von Fluoreszenzspektroskopie kann die Anzahl der Radikalkationen im Film, die während der Vernetzung generiert werden, abgeschätzt werden. Somit konnten die Mechanismen quantifiziert und ein tieferes mechanistisches Verständnis gewonnen werden. Für weiterführende Experimente ist dieses Verständnis elementar, da somit die Menge an Radikalkationen in einer bestimmten Schicht definiert eingestellt werden kann. Ein gezielter Einsatz von Radikalkationen, aber auch das gezielte Entfernen gebildeter Radikalkationen kann mit Hilfe der Ergebnisse aus den Fluoreszenzquenching-Experimenten erfolgen.

In vernetzten Emitterschichten ist das Entfernen der Radikalkationen entscheidend für die Wiederherstellung der Effizienz des Bauteils. Anhand von blau emittierenden OLEDs wird sowohl chemisches als auch thermisches Entfernen von Radikalkationen erfolgreich demonstriert.

Radikalkationen sind jedoch auch intrinsische Dotierungsstellen. Mit Hilfe der Ergebnisse aus den Fluoreszenzquenching-Experimenten konnten OLEDs mit definierter Dotierung in der Lochleiterschicht hergestellt werden. Die Einführung einer zweiten, undotierten Lochleiterschicht zwischen der dotierten und dem Emitter führt zu verbesserten Effizienzen bei geringer Einsatzspannung in blau emittierenden OLEDs. Weiterhin können „dicke“ Lochleiterschichten (bis zu 200 nm) mit Hilfe dotierter Schichten hergestellt werden. Diese Bauteile zeigen nur geringfügig schlechtere Effizienzen und nur unwesentlich erhöhte Arbeitsspannung. Solche dicken Lochleiterschichten erlauben den Einsatz günstigerer ITO-Schichten auf der Anodenseite.

Eine weitere Möglichkeit, die Oxetanvernetzung zu starten, besteht im Zusatz von Säure. Anstatt jedoch Säure zum Halbleiter zuzugeben, werden die sauren Eigenschaften von der Lochinjektionsschicht PEDOT ausgenutzt, auf die die vernetzbaren Halbleiter aufgetragen werden. Dies ist eine neue Methode zur Vernetzung oxetanfunktionalisierter Halbleitermaterialien, die erstmals in dieser Arbeit vorgestellt wird. Der Einfluss verschiedener Parameter wie Temperatur, Zusammensetzung von PEDOT und dessen Schichtdicke, wird anhand zweier vernetzbarer polymerer Lochleiter untersucht.

Mit Hilfe von Hole-Only-Bauteilen wurde die Anwendbarkeit dieser neuen Methode in Halbleiterbauteilen überprüft: Die lochleitenden Eigenschaften der Materialien bleiben unbeeinflusst von der „sauren“ Vernetzung. Vom PEDOT vernetzte Lochleiterschichten wurden erfolgreich in Zweischicht-OLEDs mit einem blauen Emitter eingesetzt. Für den untersuchten blauen Emitter kann die Effizienz durch die Einführung der Lochleiterschicht verdreifacht werden, die Lebensdauer wird sogar verzehnfacht. Hierbei erweist sich die

Optimierung der Schichtdicken von Emitter und Lochleiter als wichtiger Parameter für die Verbesserung von Effizienz und Lebensdauer. Für die verwendeten Materialien kann eine Lebensdauer von extrapolierten 10 000 h bei einer Anfangshelligkeit von 100 Cd erzielt werden.

Die neue, von PEDOT ausgehende Vernetzungsmethode bildet die Grundlage für oberflächengesteuerte Phasenseparation (SDPS). Diese neue Präparationsmethode führt zu einer Phasenseparation zwei Materialien, von denen eine oxetan-funktionalisiert ist. Die Mischung wird auf PEDOT aufgetragen, bei Erwärmung des Substrates wird die Vernetzung der oxetanfunktionalisierten Komponente von der PEDOT-Grenzfläche initialisiert. Die zweite Komponente wird an die Oberfläche verdrängt, so dass eine Phasenseparation stattfindet. Eine Schichtstruktur resultiert, bei der die vernetzbare Komponente unter der unvernetzbareren angeordnet ist. Es wird also eine Mischung appliziert und eine Schichtstruktur resultiert. Diese neue Methode wird auf zwei verschiedene Mischungen von vernetzbaren Lochleitern und unvernetzbareren blauen Emittern angewendet.

Neue Emissionsfarben können durch einen Schichtaufbau aus verschiedenfarbigen Emittermaterialien realisiert werden. Ein Schichtaufbau, bestehend aus einem rot und einem blau emittierenden Polymer, führt z.B. zu magenta-farbener Emission. Intensive Untersuchungen an diesem System lieferten Hinweise auf die der gemischten Emissionsfarbe zugrunde liegenden Mechanismen. Neben anderen Faktoren determiniert das Schichtdickenverhältnis der beiden emittierenden Polymere die Emissionsfarbe des Bauteils. Bei relativ hoher Schichtdicke des roten Emitters werden rot emittierende Bauteile mit deutlich gesteigerter Effizienz erhalten, verglichen mit einem Einschicht-Bauteil mit nur einem roten Emitter. Dies wird auf einen sehr effizienten Energietransfer aus der blau emittierenden Schicht auf den roten Emitter zurückgeführt, der offenbar zu höheren Effizienzen führt als direkte Emission aus der rot emittierenden Schicht.

Bauteile mit einer blauen Schicht auf der roten zeigten Farbstabilität über einen großen Spannungsbereich, während invertierte Bauteile, mit einer roten auf der blauen Schicht, eine deutliche Farbverschiebung mit steigender Spannung aufwiesen. Dieses Verhalten wurde unterschiedlichen Fallentiefen für Elektronen und Löcher im roten Emitter zugeschrieben. Mögliche Anwendungen für invertierte Bauteile sind Bereiche, in denen einer Durchstimmpbarkeit der Emissionsfarbe gewünscht ist, z.B. bei Temperaturindikatoren.

Der Schichtaufbau aus verschiedenen Emitterpolymeren wird bei der Herstellung weiß emittierender Bauteile erfolgreich angewendet. Ein Bauteil bestehend aus einer 30 nm Schicht des roten Emitters unter einer 50:1 von blau und grün emittierenden Polymeren zeigt weiße Emission, die Emissionsfarbe ist über einen weiten Spannungsbereich stabil. Die Effizienz dieses Bauteils ist mit 4.5 Cd/A verhältnismäßig hoch, die Emissionsfarbe liegt mit CIE-Farbkoordinaten von $x = 0.31$ und $y = 0.34$ sehr nah am Weißpunkt, die Farbtonung liegt nah an dem Bereich, der für Beleuchtungsanwendungen gefordert ist.

Die verschiedenen Anwendungen vernetzbarer Halbleiter in dieser Arbeit verdeutlicht eindrucksvoll die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten dieser Materialklassen. Anspruchsvolle Bauteil-Strukturen sind somit mittels lösungsbasierter Verfahren umsetzbar.