

## Kurzzusammenfassung

Organische Leuchtdioden (OLEDs) , als selbst emittierende Materialien, sind wegen ihres möglichen Einsatzes in Display- und Beleuchtungsanwendungen eine neue, viel versprechende Technologie mit sehr hohem Profitabilitätspotential auf dem momentan von der Flüssigkristall (LCD)-Technologie dominierten Markt. Dabei zeichnen sich OLEDs durch besonders niedrige Betriebsspannungen (energiesparend), uneingeschränkten Betrachtungswinkel, Farbbrillanz, leichtes Gewicht, extrem kleine Schichtdicken ( $d \sim 10^{-7}$  m) und niedrige Produktionskosten aus. Durch die mechanische Verformbarkeit der Materialien lassen sich OLEDs auf flexible Substrate aufbringen. Bereits heute finden OLEDs Einsatz in einer Vielzahl von Geräten (PDAs, mp3 Player, Handys, Navigationssysteme). Generell können zwei Materialklassen bei der Herstellung von OLEDs unterschieden werden: OLEDs auf Basis von kleinen Molekülen, die durch thermische Verdampfung auf dem Substrat abgeschieden werden, und polymere OLEDs, deren kostengünstigere und schnellere Herstellung aus Lösung erfolgt. Zunächst waren organische polymere Multischicht-OLEDs schwer realisierbar, da man beim Aufbringen der Schichten die zuvor aufgetragenen Schichten wieder ablöste. Neben anderen photovernetzbaren Polymeren haben sich die im Arbeitskreis entwickelten photovernetzbaren, oxetan-funktionalisierten Polymere, die nach Zugabe eines kationischen Photoinitiators und anschließender Belichtung unlöslich Netzwerke ausbilden (Direktlithographie), besonders ausgezeichnet, so dass nun auch kostengünstige polymere Multischicht-OLEDs zugänglich sind.

Trotz der intensiven Forschung der letzten Jahre sind auf dem Gebiet der OLED-Lebensdauer und der OLED-Lichtauskopplungseffizienz noch Verbesserungen zu leisten. Die Einschränkung der Lichtauskopplung ist durch die Differenz der hohen Brechungsindizes der OLED-Schichten und dem niedrigen Brechungsindex des Substrats bedingt. Eine einfache Abschätzung unter der Verwendung einfacher Strahlenoptik und Standardbedingungen ergibt, dass ca. 80 % des Lichts im Bauteil aufgrund von Totalreflektion verbleiben und nur 20 % ausgekoppelt werden. Gelänge es, mehr Licht auszukoppeln, so könnten energiesparsamere OLEDs mit helleren Leuchtdichten bei niedrigerer Betriebsspannung gefertigt werden. Zur Erhöhung der Auskopplungseffizienz können zum einen Modifikationen an der äußeren OLED-Architektur (z.B. durch Linsensysteme, Aufrauung des Substrats usw.) und zum anderen interne Modifikationen der Schichten getätigt werden. Bei Letzteren haben sich besonders periodische Beugungsstrukturen ausgezeichnet. Diese wurden bisher durch die Strukturierung

---

---

einer der Emitterschicht unterliegenden Schichten mittels interferometrischer Photolithographie in das Bauteil eingeführt. Von Effizienzverdoppelungen und Leuchtdichtesteigerungen bis zu einem Faktor 5 relativ zum flachen Referenz wird in der Literatur berichtet, jedoch leider nur in Kombination mit geringen Gesamteffizienzen und Bauteilleistungen im Vergleich zu unmodifizierten konventionellen OLED-Stacks.

Ziel der Arbeit war die direkte Strukturierung organischer Polymere und deren Anwendung in elektro-optischen Bauteilen. Zur Generierung der periodischen Strukturen sollte die bereits bewährte nasschemische Direktlithographie (DL) eingesetzt werden. Zusätzlich sollten Strukturierungen oxetan-funktionalisierten Emitterschichten guter Performance mittels Photoembossings (PE) erzielt werden, bei dem eine Massendiffusion eines Monomers in einer Polymermatrix eine Ausbildung eines Oberflächenreliefs bewirkt ohne einen zusätzlichen nasschemischen Entwicklungsschritt. Als dritte Methode konnte eine Kombination aus DL und PE, die kombinierte DL-PE, zur Strukturierung verwendet werden. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit periodisch strukturierter organischer Halbleiter ist der Einsatz in organischen Lasern, wenn die strukturierten Materialien unter optischer Anregung verstärkte spontane Emission (Amplified Spontaneous Emission (ASE)) zeigen. Die periodische Struktur erzeugt hierbei in der Schicht des Gainmediums eine räumliche Rückkopplung (Distributed Feedback (DFB)), so dass bei ausreichend hoher optischer Anregung Laseremission zu beobachten ist.

Zunächst wurden die Strukturierungsmethoden untersucht und auf die Beugungsanwendungen hin optimiert werden. Dabei wurde versucht, Strukturen möglichst hoher Modulation („Berg“ zu „Tal“-Abstand) und kleiner Gitterperiode ( $\Lambda < 400$  nm) zu erzielen. Die Direktlithographie oxetan-funktionalisierter, polymerer Halbleiter wurde sowohl interferometrisch als auch unter Verwendung von Schattenmasken untersucht. Die resultierenden Gitterdimensionen hingen dabei in komplexer Weise von der Intensität, der Belichtungszeit, der Initiatorkonzentration, der Temperatur, der Atmosphäre und der Art der unterliegenden Schicht ab. Je nachdem, ob sich bestimmte Parameter inhibierend oder fördernd auf den Polymerisationsprozess auswirkten, änderte sich die Lage und Größe des „Parameter-Fensters“, in dem Korrugationen erzielt werden können. Als weiterer entscheidender Faktor stellte sich die nasschemische Entwicklung heraus. In ersten OLED-Anwendungen konnten jedoch schon strukturierte Polymeremitter erfolgreich eingesetzt werden: starke Veränderungen der spektralen Abstrahlcharakteristika der Bauteile konnte gezeigt werden. Da

---

bei den untersuchten Gitterstrukturen Schichtdicke und Gitterperiode in der Größenordnung der Wellenlängen des generierten Lichts liegen, treten neben den Beugungen erster Ordnung Beugungen (Bragg-Beugung) höhere Ordnungen auf, die mit der Raman-Nath-Theorie erklären werden können.

Auch das Photoembossing konnte erfolgreich zur Strukturierung eingesetzt werden, so dass strukturierte oxetan-funktionalisierte organische OLED-Polymere mit Oberflächen- und Brechungsindexmodulationen gefertigt werden können. Durch die Wahl des vernetzenden Monomers lässt sich Einfluss auf den Brechungsindexkontrast und auf die elektrischen Eigenschaften der Struktur nehmen. Die Prozessparameter des Photoembossings wurden sorgfältig untersucht. Maskenbelichtungsexperimente unter Verwendung eines flüssigen Monomers konnten zeigen, dass der Wirkungsbereich der massendifusionsgetriebenen Methode im Millimeterbereich liegt. Echtzeit-Beugungsexperimente zeigten, dass die Beugungseffizienz entscheidend von der Form des Oberflächenreliefs und der Gittertiefe abhängig ist. Weiterhin konnte beobachtet werden, dass die optimalen Belichtungsparameter entscheidend vom Monomer beeinflusst.

Mit dem Einsatz der Beugungsstrukturen in OLED-Bauteilen wurde in allen Fällen eine Erhöhung der Auskopplungseffizienz erzielt. Die Effizienzerhöhungen lagen bei Faktoren zwischen 1.2 und 2.0 bezogen auf das entsprechende ebene Referenz-Bauteil. Bei Bauteilen gleicher chemischer Zusammensetzung konnten so 1.15-fache Erhöhungen der Auskopplungseffizienz detektiert werden können. Emitterschichten zwischen 180-200 nm waren in den gewählten OLED-Schichtfolgen notwendig, um einen größtmöglichen Gittereinfluss zu erhalten. Es zeigte sich, dass die strukturierten OLEDs parallele Polarisation der Emission relativ zu den Gitterstreben besaßen. In winkelabhängigen Emissionsmessungen wurde der Einfluss des Gitters sowohl auf die im OLED-Stack geführten TE- als auch auf die TM-Moden bestimmt. Welche Moden dabei eine stärkere Auskopplung erfuhren, hing stark von der Beugungswirkung des Gitters und der Orientierung der Dipole relativ zur Substratebene ab. Die Polarisation der Emission hängt von der relativen Orientierung des Dipols zur Substratebene ab. Dabei führt Licht von parallel zum Substrat orientierten Dipolen überwiegend zu TM-Moden. TE-Moden werden durch senkrecht zur Substratebene orientierte Dipole erzeugt. Wie gut eine Beugungseffizienz ist, hängt von der Ankopplung der Moden an das Gitter und damit von dessen Dimensionen ab. Die Periode sollte im günstigen Fall so gewählt sein, dass die verlustreichste Wellenlänge des ebenen Bauteils senkrecht aus dem Substrat gebeugt wird, um größtmögliche Auskopplungsverbesserungen zu erzielen.

---

---

Die Bauteile erfahren auch elektrische Modifikationen durch Einführen der Strukturen. So bewirkt eine Oberflächenkorrugation eine Modulation des angelegten E-Feldes bei einer betriebenen OLED. Dies führt zu einer Erhöhung der Leuchtdichte in den „Tälern“ durch erhöhte Ladungsträgerinjektionen. Der Anteil einer Effizienzerhöhung durch diesen E-Feld-Effekt konnte auf einen Faktor 1.058 (5.8 %) abgeschätzt werden und trägt damit nicht signifikant zur Auskopplungseffizienzerhöhung (maximaler Faktor: 2) bei. Zusätzlich vergrößert sich die Kathodenoberfläche durch Einführung einer Oberflächenstruktur. Auch dieser Einfluss wurde als vernachlässigbar eingestuft.

Entscheidende elektrische Modifikationen ergeben sich durch die Materialumverteilungen des Photoembossings bzw. der kombinierten DL-PE Strukturierung. Hierdurch reichert sich periodisch Material in den „Bergen“ des Gitters an und zieht so eine Verarmung dieses Materials in anderen Regionen, den Talregionen, nach sich. Es folgt eine Modulation der elektrischen Eigenschaften, wie z.B. Leitfähigkeit und Mobilität, die den Eigenschaften des eingesetzten Monomers entsprechen. Hierdurch können Modulationen der Rekombinationszone entstehen, die wiederum veränderte Strahlenoptiken im Bauteil bewirken. Besitzen Monomer und Polymer unterschiedliche Brechungsindizes, folgt eine Brechungsindexmodulation zwischen den „Bergen“ und „Tälern“ des Gitters. Je größer die Differenz der eingesetzten Brechungsindizes desto stärker ist der im Gitter resultierende Kontrast und auch die Beugungseffizienz der Gitterstruktur.

Die Gesamtheit der Interaktionen aller elektrischen und optischen Effekte charakterisiert die außerhalb des Bauteils beobachtbare Emission. Erste theoretische Rechnungen des Instituts für Optik und Feinmechanik (IOF) in Jena bestätigen die Interpretationsansätze.

Weiterhin wurde der Einsatz periodisch strukturierter organischer Polymere in organischen Lasern getestet. Erstmals wurden so selbst emittierende DFB-Resonatoren realisiert. Durch die Verwendung der ausgezeichneten OLED-Materialien, wird der elektrische Betrieb der Laser-Resonatoren potentiell zugänglicher. Zwei Laser-Systeme wurden untersucht: ein photoembosses und durch Direktlithographie strukturiertes System. Die Laser zeigten sehr niedrige Anregungsschwellen, die eine Grundvoraussetzung für elektrisches Pumpen sind. Anhand des Stopbands der photoembosses Laser konnte diesen eine gemischte Gain- und Brechungsindex-Kopplung der Lasermode an den DFB-Resonator zugeordnet werden. Hier wurden niedrigste Anregungsschwellen von  $1.45 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  erzielt. Bei den direkt-strukturierten Lasern konnte kein Stopband detektiert werden, so dass diese auf einem Brechungsindex-

---

Feedback-Mechanismus basieren und daher höhere Anregungsschwellen ( $5.5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ) benötigen. Beim Einsatz des photoembosssten Lasersystems in elektrischen Anwendungen muss jedoch beachtet werden, dass das nicht-leitende, niedrig-brechende Monomer eine Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften bewirkt. Für den elektrischen Betrieb eignen sich daher die direkt-strukturierten Resonatoren trotz der leicht höheren Schwellen deutlich besser.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten somit die gesetzten Ziele erfolgreich umgesetzt werden. Es konnte gezeigt werden, dass polymere Materialien unter Erhalt der elektro-optischen Eigenschaften strukturiert werden können. Die Anwendung dieser strukturierten Schichten führte zur Erhöhungen der Auskopplungseffizienz in OLED-Bauteilen und erlaubte die Realisierung elektrisch-leitfähiger organischer Polymerlaser mit den bislang niedrigsten bekannten Laserschwellen. Es wurden detaillierte Kenntnisse über die Bauteil-Strahlenoptik und die Wechselwirkungen geführter Moden in Gitterstrukturen erhalten.

Für die Zukunft ist der Einsatz von 2-dimensionalen periodischen Strukturen in OLED- und Laserbauteilen geplant. Wir erwarten sowohl weitere Steigerungen der OLED-Auskopplungseffizienzen als auch weitere Absenkungen der Laser-Schwellen. Bei photoembosssten Gittern stelle sich als entscheidender Faktor für die OLED- und Laser-Performance die Wahl der Monomere mit ihren Materialeigenschaften heraus. Diese sollten nach Möglichkeit optimal auf die jeweiligen gewünschten elektrischen und optischen Eigenschaften in den gewählten Schichtfolgen abgestimmt sein. Interessant ist auch die Implementierung periodischer Strukturen in aktive Solarzellenschichten zum verstärkten Einkoppeln von Sonnenlicht. Beide Anwendungen werden zurzeit im Arbeitskreis untersucht.

---