



K A T H A R I N A
P E T E R S

FLÜSSIGPROZESSIERUNG
VON MULTISCHICHT-OLEDs
AUS KLEINEN MOLEKÜLEN

 Scientific
Publishing

Katharina Peters

Flüssigprozessierung von Multischicht-OLEDs
aus kleinen Molekülen

Flüssigprozessierung von Multischicht- OLEDs aus kleinen Molekülen

von
Katharina Peters

Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Dezember 2015
Referenten: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Wilhelm Schabel
Prof. Dr. Paul W. M. Blom

Impressum



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
KIT Scientific Publishing
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark of Karlsruhe
Institute of Technology. Reprint using the book cover is not allowed.

www.ksp.kit.edu



*This document – excluding the cover, pictures and graphs – is licensed
under the Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 DE License
(CC BY-SA 3.0 DE): <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/de/>*



*The cover page is licensed under the Creative Commons
Attribution-No Derivatives 3.0 DE License (CC BY-ND 3.0 DE):
<http://creativecommons.org/licenses/by-nd/3.0/de/>*

Print on Demand 2016

ISBN 978-3-7315-0469-6
DOI 10.5445/KSP/1000051513

Flüssigprozessierung von Multischicht-OLEDs aus kleinen Molekülen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik
des Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
genehmigte

DISSERTATION

von Dipl.-Ing. Katharina Peters
aus Neuss

Referent: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Wilhelm Schabel

Korreferent: Prof. Dr. Paul W. M. Blom

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Dezember 2015

Für meine Eltern

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Arbeitsgruppe „Technologie dünner Schichten“ am Institut für Thermische Verfahrenstechnik des Karlsruher Instituts für Technologie zwischen 2009 und 2013. An dieser Stelle möchte ich mich bei den vielen Menschen bedanken, die mich beim Erstellen dieser Arbeit unterstützt haben.

Ich möchte mich sehr herzlich bei meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Wilhelm Schabel für die besondere Förderung und die Freiheiten bedanken, die er mir bei der Durchführung meiner Arbeit gewährt hat. Durch die zahlreichen Möglichkeiten, an nationalen und internationalen Tagungen teilzunehmen und mit unterschiedlichen Forschungsgruppen zusammenzuarbeiten, konnte ich mich fachlich und persönlich weiterentwickeln. Mein besonderer Dank gilt auch Dr.-Ing. Philip Scharfer für die exzellente Betreuung, die stete Unterstützung und Hilfe in jeglicher Hinsicht sowie für die fachlichen Diskussionen und Impulse. Die freundschaftliche Zusammenarbeit wird mir stets in bester Erinnerung bleiben. Prof. Dr. Paul Blom danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Für die ausgezeichnete Zusammenarbeit möchte ich den Kollegen Lukas Wengeler, Marcel Schmitt, Sibylle Kachel, Benjamin Schmidt-Hansberg, Felix Buss und David Siebel danken. Meinem Kollegen und thematischen Nachfolger Sebastian Raupp danke ich für sein außerordentliches Engagement. Margit Morvay danke ich für die hervorragende Unterstützung bei jeglicher Verwaltungstätigkeit. Gerne werde ich mich an die gemeinsamen Diskussionen und Arbeitsstunden sowie Reisen und Feiern erinnern.

Bei allen Kollegen in der Arbeitsgruppe und am Institut möchte ich mich herzlich für die Unterstützung und die freundliche Arbeitsatmosphäre bedanken; insbesondere bei Prof. Dr.-Ing. Matthias Kind und Prof. Dr.-Ing. Thomas Wetzel sowie bei Gisela Schimana, Anette Schucker, Michael Wachter, Markus Keller und Steffen Haury für die Unterstützung bei Administration, im Labor und bei der Fertigung verschiedener Anlagenteile.

Für die Kreativität und das Engagement danke ich meinen Diplomanden Sebastian Raupp, Tommy Mathieu und Ulrich Berner, meinen Studienarbeitern Alexander Heneka, Andreas Schleich, Christian Hotz, Oliver Jung, Tina Fromm, Daniel Griese, Gudrun Rosenstengel, Konrad Döring und Julia Braun, meinen Bachelorarbeitern Benedikt Reiling, Ulli Hammann, Jochen Eser und Tobias Egle, und meinen wissenschaftlichen Hilfskräften Tim Böltken, Kim Mohr und Fabian Opitz ganz herzlich.

Ich bedanke mich bei den verschiedenen Partnern, mit denen ich in den Projekten zusammenarbeiten durfte, und bei allen Forschern, die mich mit ihrem Wissen und Messtechniken unterstützt haben: Dr. Dietrich Bertram der Philips Technologie GmbH für sein Vertrauen, das uns den Einstieg in dieses spannende Thema ermöglicht hat, Dr. Sören Hartmann und Dr. Helga Hummel der Philips Technologie GmbH, Dr. Ingo Münster, Dr. Christian Schildknecht, Dr. Stefan Metz, Dr. Ute Heinemeyer und Christian Bonsignore der BASF SE, Dr. Nina Traut, Christoph Leonhard und Edgar Kluge der Merck KGaA, Ike de Vries vom Holst Centre, Dr. Michaela Agari und Andreas Rupprecht der Heidelberger Druckmaschinen AG, Dr. Norman Mechau, Robert Tone und den Mitarbeitern der InnovationLab GmbH, Dr. Thomas Baumann, Dr. Tobias Grab, Dr. Andreas Jacob, Daniel Volz und Stefanie Maurer der Cynora GmbH, Kilian Schuller vom MPI Mainz, Martin Pfannmöller vom BioQuant an der Universität Heidelberg, Prof. Dr. Uli Lemmer vom LTI am KIT für seine Unterstützung beim Einstieg in das

Thema der organischen Elektronik, Dr. Alexander Colsmann und Dr. Hung Do vom LTI am KIT, Dr. Michael Bruns vom IAM-ESS am KIT, Dr. Hendrik Hölscher vom IMT am KIT, Dr. Gisela Guthausen vom MVM am KIT, Patrick Pionneau vom MAB am KIT sowie Dr. Erich Müller und Volker Zibat vom LEM am KIT.

Für die finanzielle Förderung gebührt der Dank dem Bundesministerium für Bildung und Forschung, der AiF Projekt GmbH, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Philips Technologie GmbH und dem Holst Centre.

Für das Lektorat bedanke ich mich bei Theresia Riesenhuber und Dr.-Ing. Thomas Peters.

Von ganzem Herzen möchte ich meinen Eltern und Geschwistern Silvia, Thomas, Theresia, Maximilian, Barbara, Karl und Heribert danken – für alles.

Berlin im August 2015

Katharina Peters

Zusammenfassung

Die Entwicklung effizienter Leuchtmittel, wie der organischen LEDs (Licht emittierende Dioden), ist eines der wichtigen Forschungsziele der Zukunft. OLEDs sind Flächenstrahler und bestehen aus mehreren nanometerdünnen Schichten organischer Moleküle. Sie könnten zukünftig in einem kostengünstigen Rolle-zu-Rolle-Prozess großflächig auf flexiblen Substraten hergestellt werden. Für die industrielle Umstellung des Produktionsprozesses von der teuren Vakuumabscheidung auf diese skalierbare Flüssigprozessierung sind verfahrenstechnische Untersuchungen der Prozessparameter für die Beschichtung und Trocknung sowie der Einflussgrößen auf die Trennung der einzelnen Schichten in Mehrschichtsystemen nötig. Während bislang mehrheitlich gelöste polymere Substanzen aus der Flüssigphase beschichtet werden, liegt der Fokus im Rahmen der hier beschriebenen Arbeiten auf sublimierbaren kleinen Molekülen. Ihr Verhalten in Lösemitteln und ihre Prozessierung sind bisher wenig erforscht. Zu untersuchen sind Aspekte bezüglich der Löslichkeit und Beschichtbarkeit, der Bildung von homogenen trockenen Schichten und der diffusiven Vermischung dieser Materialien.

Da in der Literatur nur wenige Stoffdaten dokumentiert sind, wurden die niedrig konzentrierten Lösungen der kleinen Moleküle mit geeigneten Messgeräten charakterisiert. Die Eigenschaften entsprechen nahezu denen der reinen Lösemittel, woraus sich hohe Anforderungen an die Beschichtungsprozesse ergeben. Speziell für die Beschichtung von organischer Elektronik wurde ein neuer Versuchsaufbau zur reproduzierbaren Erzeugung homogener Filme entwickelt. Für das Verarbeiten der OLED-Lösungen wurden für einen geringen Materialverbrauch ausgelegte Einzel- und Doppelschicht-Schlitzgießer in Betrieb genommen. Es wurden optimale Prozessparameter für die Beschichtung mit Rakel und Schlitzgießer zur Erzeugung von Einzel- und Multischichten

ausgearbeitet. Dabei wurden die Stabilität des Prozesses und die Möglichkeit der Einstellung der Schichtdicke analysiert.

Die Versuche zeigten, dass die Lösungen mit kleinen Molekülen während der Trocknung zur Entnetzung sowie einer möglichen folgenden Agglomeration oder Kristallisation tendieren. Diese konnten durch eine gezielte schnelle Trocknung, nicht aber durch die Wahl des Lösemittels unterdrückt werden. Die mit einer Dicke im Bereich von ca. 10 bis 100 nm beliebig einstellbaren amorphen Schichten unterschiedlicher Materialien zeigen dann keine Inhomogenitäten oder Aggregate an der Oberfläche und eine geringe Rauigkeit. Unterschiedliche Lösemittel bewirkten keine Änderung der Photolumineszenz-Quantenausbeute, zeigten aber einen Einfluss auf die über den Brechungsindex ermittelte Dichte der Schicht. Diese wiederum kann die elektrischen Eigenschaften des Bauteils beeinflussen. Es konnten funktionierende Bauteile mit mehreren flüssigprozessierten Schichten erzeugt werden. Jedoch waren deren Effizienz und Lebensdauer geringer als die der vakuumprozessierten Referenzen.

Bei der Herstellung mehrschichtiger OLEDs ist das Anlösen der unteren Schicht durch das Lösemittel der darauf aufgetragenen Schicht ein noch nicht gelöstes Problem. Um Möglichkeiten zur Verhinderung der dadurch zwischen den Schichten auftretenden Vermischung zu untersuchen, wurde die Funktionsfähigkeit verschiedener Konzepte experimentell und mittels theoretischer Betrachtung der Stofftransportvorgänge überprüft.

Dabei wurden verschiedene übliche Methoden zur Charakterisierung von flüssigphasenapplizierten Doppelschichten getestet und die Anwendbarkeit für die Schichten aus kleinen Molekülen bewertet. Die Sensitivität der für die hier verwendeten organischen Materialien bisher kontrovers diskutierten Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie Tiefenprofile konnte nachgewiesen werden. Die Ergebnisse dieser XPS-

Analysen haben es erst ermöglicht, diverse Einflüsse auf die Bildung von getrennten Schichten zu bewerten. Zusätzlich wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei schnellere und weniger aufwendige Evaluierungsmethoden erarbeitet; es handelt sich dabei um die optische Beurteilung des Mitschleppens von Material unter UV-Licht und die Messung der CIE-Farbkoordinaten der Doppelschicht.

Es konnte gezeigt werden, dass bei beiden Beschichtungsverfahren nur das Konzept eines orthogonalen Lösemittels mit einer geringen Löslichkeit für die kleinen Moleküle der unterliegenden Schicht zu getrennten flüssigprozessierten Schichten führt. Untersucht wurde hier eine Materialkombination mit einer Löslichkeit von 0,1 mg/ml bzw. 0,013 Ma.-%. Ein maximaler Grenzwert konnte bislang nicht bestimmt werden, da keine weiteren geeigneten Materialien zur Verfügung standen. Ein Wert von ca. 1 mg/ml erwies sich in Experimenten als nicht ausreichend gering. Die diffusive Vermischung kann bei nicht-orthogonalen Lösemitteln (Löslichkeit ca. 10 mg/ml bzw. 1,16 Ma.-%) durch die Prozessbedingungen oder die Wahl von polymeren Materialien mit niedrigerem Diffusionskoeffizienten nicht verhindert werden. Die theoretische Betrachtung zeigt, dass eine Vermischung der OLED-Materialien auch bei hohen Trocknungsgeschwindigkeiten nicht unterbunden werden kann, da die Diffusion zu schnell abläuft.

Beim zweiten betrachteten Konzept, der Vernetzung, wird ein trockener Film aus speziellen synthetisierten Materialien über eine Polymerisationsreaktion in ein unlösliches Netzwerk umgewandelt. Bei den hier verwendeten Materialien reichte die thermisch induzierte Vernetzungsreaktion nicht aus, um eine diffusive Vermischung mit den kleinen Molekülen der darauf aus nicht-orthogonalem Lösemittel aufgetragenen Schicht vollständig zu verhindern.

Beim dritten analysierten Konzept soll eine temporäre Flüssigkeitszwischen-schicht den Kontakt des Lösemittels der simultan darauf

prozessierten Lösung mit der darunter liegenden Materialschicht verhindern und anschließend rückstandslos trocknen. Im Rahmen dieser Arbeit wird entgegen anderweitiger Auffassung als Ursache für die Prävention der Vermischung die Ausbildung einer Mischungslücke vermutet, theoretisch mit verfahrenstechnischen Konzepten beschrieben und mit Rakel und einem Doppelschicht-Schlitzgießer getestet. Die Trennung der Schichten konnte bei den hier bisher verwendeten Materialkombinationen noch nicht eindeutig nachgewiesen werden. Wenn aber die Durchmischung tatsächlich verhindert werden könnte, kann dieses Konzept universell auf die Beschichtung von beliebigen OLED-Materialien und beliebig vielen Schichten ausgeweitet werden.

Abstract

Developing efficient illuminants, such as those based on organic LEDs (light-emitting diodes), is an important goal for future research. OLEDs are flat light sources that consist of several layers of organic molecules just a few nanometers thick. In future, it may become possible to manufacture them at large scale on flexible substrates, using a cost-effective roll-to-roll process. But to change the manufacturing process from expensive vacuum deposition to such scalable liquid processing we need a better understanding of the underlying processes, in particular coating and drying, as well as the factors influencing the separation of individual layers in multilayer systems. Whereas to date most coatings rely on depositing dissolved polymeric substances from the liquid phase, the focus of the research presented here lies on small molecules that can be sublimated. The behavior of such molecules in solvents and methods for processing them have so far received little attention in research. This investigation focuses on aspects relating to the solubility and suitability for producing coatings, as well as the formation of homogenous dry layers and the diffusive intermixing of small molecules.

As the literature documents few physical properties, suitable measuring devices were used to characterize the highly dilute solutions of small molecules. The properties correspond almost exactly to those of the pure solvents, placing high demands on the coating processes. A new experimental setup for reproducibly generating homogenous films was designed especially for coating organic electronics. Single- and double-layer slot-die coaters designed for low material consumption were used to process the OLED solutions. Optimum process parameters were developed for blade and slot-die coating to generate single and multiple layers, in the course of which process stability and methods for tuning the thickness of the layers were analyzed.

The experiments showed that solutions with small molecules tend to a strong dewetting of the coated homogeneous layers during drying, leading to possible agglomeration or crystallization. It was possible to suppress this by targeted rapid drying, but not by choosing a different solvent. The amorphous layers of diverse materials, with a tunable thickness of around 10-100 nm, then display a smooth surface with no inhomogeneity or aggregates and a low roughness. Different solvents did not change the photoluminescence quantum yield, but did have an effect on the density of the layers measured by means of the refractive index. This in turn may influence the electrical properties of the OLED device. It was possible to generate functioning devices with several liquid-processed layers. However, their efficiency and lifetime were lower than those of their vacuum-processed references.

When producing multilayer OLEDs, a layer's solvent may start dissolving the layer onto which it is applied. This is a problem for which there is currently no solution. In searching for ways to prevent the resulting intermixing between layers, several concepts were tested experimentally and by analyzing the mass transfer processes from a theoretical perspective.

Various common methods for characterizing liquid-processed double layers were tested and assessed regarding their applicability for layers consisting of small molecules. The sensitivity of X-ray photoelectron spectroscopy sputter depth profiling for the organic materials used – up to now, a matter of considerable debate – was confirmed. It was the results of these XPS analyses that made it possible to assess diverse influences on the formation of separate layers. In addition, two quicker and less laborious evaluation methods were developed in the course of this research: the optical evaluation of material entrainment under UV light, and measuring the CIE color coordinates of the double layer.

It was found that in the case of both coating methods, only the concept of an orthogonal solvent with a low solubility for the underlying small molecules led to separated, liquid-processed layers. A material combination with a solubility of 0.1 mg/ml or 0.013 wt.-% was investigated. So far it has not been possible to determine an exact value for the solubility threshold as no other suitable material was available. A value of about 1 mg/ml proved insufficiently low in experiments. It is not possible to prevent diffusive intermixing with non-orthogonal solvents (solubility approximately 10 mg/ml or 1.16 wt.-%) by adjusting the process conditions or by choosing polymeric materials with a lower diffusion coefficient. The theoretical analysis shows that mixing of the OLED materials cannot be avoided even under conditions of fast drying because diffusion takes place too rapidly.

In the case of the second concept assessed, crosslinking, a dry film of specially synthesized material is transformed into an insoluble network by means of a polymerization reaction. With the materials used in this analysis, the thermally induced reaction was not sufficient to completely prevent diffusive intermixing with small molecules of the layer applied on top using a non-orthogonal solvent.

In the third concept, a temporary liquid buffer layer is meant to prevent the solvent used for the simultaneously processed second solution from making contact with the underlying dry material layer before drying without leaving a residue. In this study, contrary to other interpretations, it is assumed that what prevents the intermixing is the formation of a miscibility gap, which is described from a theoretical perspective using process engineering concepts and tested with a blade and double-layer slot-die coater. So far, it has not been possible to conclusively prove layer separation for the material combinations used in this research. But should it turn out to be possible to prevent intermixing, this concept

could be universally extended to coating any OLED material and any number of layers.

Inhalt

1. Einleitung.....	1
1.1 Organische Licht emittierende Dioden	5
1.2 Zielsetzung dieser Arbeit	11
2. Stand des Wissens	13
2.1 Beschichtung	13
2.2 Trocknung	14
2.3 Vermischung von Multischichten	16
3. Bereitstellung der Materialien.....	21
3.1 Materialien	21
3.2 Beschichtungslösungen	22
3.3 Substrate	24
4. Beschichtung und Trocknung von OLED-Lösungen aus kleinen Molekülen	29
4.1 Prozessierung	29
4.1.1 Selbstdosierendes Beschichtungsverfahren	30
4.1.2 Vordosiertes Beschichtungsverfahren	32
4.1.3 Beschreibung der Versuchsaufbauten	34
4.2 Analyse des Rakelprozesses zur Beschichtung von kleinen Molekülen.....	38
4.2.1 Theoretische Betrachtung der Rakelbeschichtung	38
4.2.2 Stabilität und Schichtdicke	43
4.2.3 Herstellung einer zweiten organischen Schicht durch Rakelbeschichtung.....	48
4.3 Analyse des Schlitzgussverfahrens zur Beschichtung von kleinen Molekülen.....	50

4.3.1	Theoretische Betrachtung des Einzelschicht-Schlitzgießers	50
4.3.2	Stabilität und Schichtdicke.....	55
4.4	Trocknung der Nassfilme aus kleinen Molekülen	65
4.4.1	Modellhafte Beschreibung der Trocknung	65
4.4.2	Eigenschaften der Trockenfilme	75
5.	Flüssigprozessierte OLED-Multischichten aus kleinen Molekülen	87
5.1	Konzept und These 1: Löslichkeit und Kinetik.....	93
5.1.1	Theoretische Betrachtung und Vergleich der Löslichkeit und Diffusionskinetik	93
5.1.2	Experimente zum Einfluss der Löslichkeit in Abhängigkeit des Beschichtungsprozesses.....	99
5.2	Weitere Nachweismethoden für getrennte flüssigprozessierte Doppelschichten	112
5.2.1	Optische Beurteilung des Mitschleppens unter UV-Licht	112
5.2.2	CIE-Farbkoordinaten der Doppelschicht	117
5.2.3	OLED-Bauteile	122
5.2.4	Weitere Methoden.....	125
5.3	Konzept und These 2: Vernetzung der unterliegenden organischen Schicht.....	127
5.4	Konzept und These 3: Temporäre Zwischenschicht	130
5.4.1	Kriterien der Prozessierung.....	132
5.4.2	Experimente mit verdunstender Zwischenschicht	144
5.4.3	Doppelschicht-Schlitzgießer	151
6.	Zusammenfassung der Ergebnisse	159
6.1	Ausblick.....	161
7.	Symbolverzeichnis.....	163

8. Literaturverzeichnis	169
8.1 Literatur	169
8.2 Betreute studentische Arbeiten	183
8.3 Veröffentlichungen	185
8.4 Projektberichte	186
8.5 Konferenzbeiträge	187
8.6 Eingeladene Vorträge	194
9. Anhang	195
9.1 Verwendete Materialien	195
9.2 Stoffdaten	196
9.3 Raketbeschichtung: Kalibrierung	215
9.4 Doppelschicht-Schlitzgießer: Vorversuche	218
9.5 Weitere Herstellungsverfahren	218
9.6 Weitere Charakterisierungsmethoden	222
9.7 Temporäre Zwischenschichtflüssigkeit	226

1. Einleitung

Die Entwicklung effizienter Leuchtmittel ist eines der wichtigen Forschungsziele der Zukunft.

Im Jahr 2005 trug die Beleuchtung mit ca. 6,5 % zum weltweiten Primär-Energieverbrauch und dadurch mit ca. 16 % (Tsao, Saunders et al. 2010) bzw. 19 % (Brown 2011) zum weltweiten Elektrizitätsverbrauch bei. Um den Stromverbrauch zu senken, schreibt die EU in der Verordnung (EG) 244/2009 die Effizienz von Leuchtmitteln vor. Die Leuchtstofflampe, als möglicher Ersatz der Glühlampe, ist jedoch aufgrund des enthaltenen giftigen Quecksilbers keine dauerhafte Lösung (Umweltbundesamt 2011). Als ökologisch und ökonomisch sinnvollere Alternative der Zukunft werden Licht emittierende Dioden (LED), darunter besonders die organischen LEDs (OLED), betrachtet. In Tabelle 1.1 ist ein Vergleich der Effizienz und Kosten verschiedener Leuchtmittel gegeben. Die kristalline LED besitzt neben dem teuren Produktionsprozess Nachteile durch ein begrenztes Farbspektrum und einen begrenzten Abstrahlwinkel. OLEDs sind Flächenstrahler und bestehen aus nanometerdünnen Schichten organischer Moleküle, die zukünftig in einem kostengünstigen Rolle-zu-Rolle-Prozess großflächig auf flexiblen Substraten hergestellt werden könnten.

Die OLED-Technologie fand ihre erste kommerzielle Anwendung im Jahr 1997 durch Pioneer Corporation in Autoradios und wird heute bereits für das breite Publikum in den Massenmedien vorgestellt (WDR Fernsehen 2011). Für das Jahr 2027 sagt das Marktanalyse-Unternehmen IDTechEx für OLEDs in Beleuchtungsanwendungen ein Marktvolumen von ca. 36 Mrd. US\$ voraus. Insgesamt werden Bauelemente auf Basis organischer Halbleiter, zu denen weiterhin OLED-Displays, organische Solarzellen und organische Transistoren gehören, laut ihrer Diagnose einen Anteil von 330 Mrd. US\$ erreichen.

Tabelle 1.1: Übersicht Leuchtmittel.

Lampentyp	Lichtausbeute ² [lm ¹ /W]	Farbwiedergabe- Index ²	Lebensdauer ² [h]	Kosten ³ [US\$/ Kilolumen]
Glühlampe	10-15	>90	1.000	2,5
Leuchtstofflampe	40-80	70	10.000	4
Natriumdampf-Hochdrucklampe	140	<10	10.000	
LED	>80	80	>10.000	30
OLED	65	>90	10.000	1.700

2: So, Kido et al. 2008. 3: DOE 2012.

OLEDs bieten neben ihrer Effizienz viele weitere Vorteile gegenüber herkömmlicher Beleuchtungstechnik. Dazu zählen diffus ausgestrahltes Licht und ein hoher Farbwiedergabeindex, ein großes Emissionsspektrum, ein flacher Aufbau und geringes Gewicht, Großflächigkeit, die Wandelbarkeit von Farbe und Form sowie eine mögliche Transparenz und Flexibilität des Bauteils. Nachteile sind derzeit die hohen Kosten, die Sensitivität der organischen Materialien gegenüber Wasser und Sauerstoff sowie die dadurch reduzierte Lebensdauer. Neben den speziellen Materialien sind Effizienz und Kosten auch stark vom Produktionsprozess abhängig. Die Bauteile werden heute fast ausschließlich in einem teuren Vakuumprozess produziert. Erste Lampen werden kommerziell beispielsweise von Philips (Lumiblade), Osram (ORBEOS) oder Konica Minolta (Musterset) angeboten. Der Preis einer Lumiblade-

¹ Die Lichtausbeute ist der Quotient aus erzeugtem Lichtstrom und aufgenommener Leistung. Der Lichtstrom (Einheit Lumen, lm) gibt die von einer Emissionsquelle in alle Raumrichtungen ausgesendete Lichtmenge an.

OLED mit einer aktiven Fläche von ca. $0,004 \text{ m}^2$ liegt bei 121 € (ca. 32.500 €/m^2 oder $45.200 \text{ US\$/m}^2$, www.lumiblade-shop.com, 2014). Marktprognosen geben für 2015 für die Herstellung eines OLED-Panels im Vakuumprozess Kosten von ca. $300 \text{ US\$/m}^2$ an, die sich aus Material ($150 \text{ US\$/m}^2$, siehe Tabelle 1.3), Personal und Anlagen zusammensetzen (DOE 2012). Bei einer angenommenen Beleuchtungsstärke von 10 klm/m^2 ergibt dies einen Wert von $30 \text{ US\$/klm}$ pro Panel. Für eine OLED-Lampe wird bei zusätzlichen Kosten für Treiber und Produktion ein Endpreis von $50 \text{ US\$/klm}$ vorhergesagt. Demgegenüber verspricht ein Rolle-zu-Rolle-Prozess aus der Flüssigphase Vorteile durch die effizientere Nutzung der OLED-Materialien und geringe Anlagenkosten. So wird von Kosten für das Material von $130 \text{ US\$/m}^2$ und für die Herstellung des Panels von $240 \text{ US\$/m}^2$ ausgegangen (DOE 2012).

Jedoch liegt die Beleuchtungsstärke der flüssigprozessierten Bauteile noch deutlich unter der der vakuumprozessierten. Ein Vergleich der bisher im Labormaßstab erreichten Effizienz-Spitzenwerte beider Herstellungsverfahren mit publizierten Werten und Firmenangaben ist in Tabelle 1.2 aufgeführt. Zu beachten ist, dass es sich bei den publizierten Beispielen der Flüssigprozessierung um einen nicht skalierbaren Laborprozess, die Schleuderbeschichtung (engl. spin coating, siehe Anhang 9.5.2), handelt.

Die Umstellung auf skalierbare Beschichtungs- oder Druckverfahren ist Gegenstand der aktuellen Forschung. Weitere Literaturstellen geben einen Überblick über die Entwicklung von Materialien und Bauteilen (Sasabe und Kido 2013; Thejo Kalyani und Dhoble 2012; Logothetidis 2008; Forrest 2004).

Tabelle 1.2: Übersicht über im Labormaßstab hergestellte OLED-Prototypen.

Quelle	Prozess	Jahr	Lichtausbeute [lm/W]
NEC Lighting Ltd. „Messe Lighting Fair 2013“	Thermisches Aufdampfen (weiße OLED)	2013	156
Panasonic Corporation (Tsuji, Yamae et al. 2013)	Thermisches Aufdampfen (weiße OLED)	2013	114
TU Dresden (Reineke, Lindner et al. 2009)	Thermisches Aufdampfen (weiße OLED)	2009	90
Hitachi Research Laboratory „Messe Lighting Fair 2013“	Flüssigprozessierung durch Phasenseparation (weiße OLED)	2013	72
National Tsing Hua University (Jou, Li et al. 2013)	Flüssigprozessierung der Emitterschicht (grün), Spin coating	2013	60,8
Iowa State University (Cai, Xiao et al. 2011)	Flüssigprozessierung der Emitterschicht (grün), Spin coating	2011	60
Konika Minolta „Messe Printed Electronics Europe 2012“	Flüssigprozessierung von vier Schichten (weiße OLED)	2010	52

Für die industrielle Umstellung des Produktionsprozesses von der Vakuumabscheidung hin zur skalierbaren Rolle-zu-Rolle-Flüssigprozessierung sind eine verfahrenstechnische Untersuchung stabiler Prozessparameter für die Beschichtung und Trocknung sowie eine Analyse der Prozesseinflüsse auf die Funktionalität des Bauteils unabdingbar. Nur so kann die Effizienz der Bauteile gezielt gesteigert werden.

1.1 Organische Licht emittierende Dioden

Nachfolgend wird eine Einführung über die Funktionsweise und den Aufbau von OLEDs gegeben. Für weitere Details wird auf Kalinowski (Kalinowski 2005), Kafafi (Kafafi 2005), Müllen (Müllen und Scherf 2006) und Li (Li 2006) verwiesen.

Funktionsweise

Die einfachste mögliche Struktur einer OLED besteht aus einer organischen Funktionsschicht, einer Licht emittierenden Schicht (engl. emitting layer, EML), die sich zwischen einer Anode und einer Kathode befindet. Elektronen werden von der Kathode und Löcher² von der Anode in die organische Schicht injiziert, wandern durch das Material und rekombinieren unter Bildung eines Elektron-Loch-Paares, eines sogenannten Exzitons, in der Emissionsschicht, wodurch die organischen Moleküle in einen angeregten Zustand versetzt werden. Bei der Relaxation des angeregten Zustandes in den Grundzustand werden Photonen emittiert. Im Gegensatz zu dieser Elektrolumineszenz wird die Lichtemission aufgrund von Lichteinstrahlung als Photolumineszenz bezeichnet.

In amorphen Schichten sind die einzelnen Moleküle untereinander nur schwach über Van-der-Waals-Kräfte gebunden und die physikalischen Eigenschaften daher hauptsächlich durch die einzelnen Moleküle gegeben. Eine Grundvoraussetzung der organischen Halbleiter ist das Vorhandensein eines molekülübergreifenden delokalisierten π -Elektronensystems. Vergleichbar mit den Energiebändern in anorganischen Halbleitern, ist für die elektronischen Eigenschaften der Moleküle die

² Die Elektronen gehen von dem organischen Material in die Anode über und hinterlassen eine Elektronenfehlstelle oder ein Loch.

Energiedifferenz zwischen dem HOMO (Höchstes besetztes Molekülorbital, engl. highest occupied molecular orbital) und LUMO (Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital, engl. lowest unoccupied molecular orbital) entscheidend. Der Ladungstransport zwischen Molekülen findet durch einen „Hüpfprozess“ statt. Elektronen bewegen sich dabei zwischen den LUMOs der benachbarten Moleküle und Löcher zwischen den HOMOs. Die Rekombination findet in der Emitterschicht statt, die meist in einem sogenannten Host-Guest-System vorliegt, in dem der Emitter (guest) einem für den Ladungstransport zuständigen Wirtsmaterial (host) in einer definierten Dotierung zugegeben wird. Die organischen Materialien lassen sich in kleine Moleküle (engl. small molecule, SM) mit geringen Molmassen und in konjugierte Polymere einteilen. Vorteile gegenüber den Polymeren zeigen kleine Moleküle durch eine höhere Effizienz, höhere Reinheit und Reproduzierbarkeit in der Synthese (Robinson, Wang et al. 2000; Thejo Kalyani und Dhoble 2012). Neben den elektronischen Eigenschaften der Moleküle hat auch die Reinheit der Materialien einen Einfluss auf die Elektronenmobilität und so Funktionsfähigkeit des Bauteils (Tseng, Chen et al. 2009).

Die Anfänge der organischen Leuchtdioden liegen in der Entdeckung der Lumineszenz in organischen Einkristallen durch Pope (Pope, Magnante et al. 1963) und Helfrich (Helfrich und Schneider 1965). Durch Verwendung amorpher Materialschichten und einer Doppelschicht zwischen den Elektroden konnten Tang und van Slyke eine Steigerung der Quanteneffizienzen erreichen (Tang und VanSlyke 1987). Die Entwicklung zu den heute hergestellten OLED-Multischichten ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Um eine höhere Leistung der Dioden zu erzielen, werden mehrere funktionelle organische Schichten in einem Stack zwischen den Elektroden kombiniert. Die einzelnen Schichten haben definierte Funktionen. Injektions-, Transport- und Blockschichten verringern die Betriebsspannung, erhöhen den Ladungstransport und begrenzen die Rekombination der Ladungsträger und somit auch die

Existenz der Exzitonen auf die Emitterschicht. Eine Vermischung der Materialien des Stacks führt zu einem Verlust der Funktion des gesamten an Energiezustände und Ladungsträgermobilität angepassten Schichtstapels. Daher muss bei der Fertigung der OLEDs streng auf die Einhaltung der Schichtdicke und Zusammensetzung geachtet werden (Eritt, May et al. 2010).

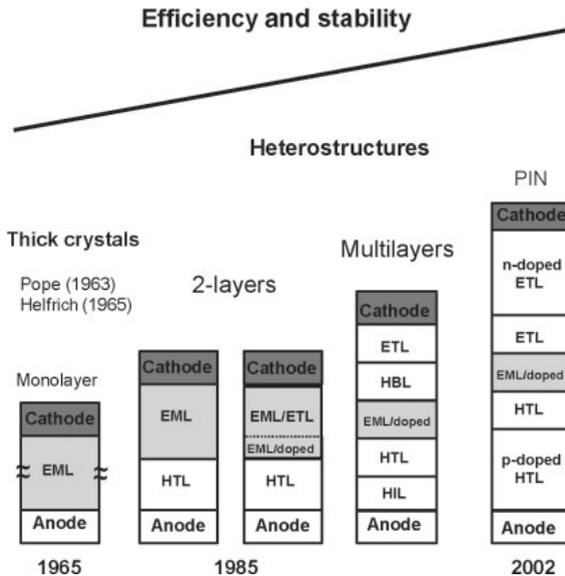


Abbildung 1.1: Entwicklungen im Bauteildesign organischer Leuchtdioden. (Geffroy, Le Roy et al. 2006). EML: Emissionsschicht (engl. emitting layer), HTL/ETL: Loch-/Elektronenleiter (engl. hole/electron transport layer), HIL: Lochinjektion (engl. hole injection layer), HBL: Lochblocker (engl. hole blocking layer).

Neben den OLED- und Elektrodenmaterialien (siehe Anhang 9.1) werden weitere Komponenten bei der Herstellung eines OLED-Panels benötigt. Eine Übersicht zusammen mit dem Kostenbeitrag und der Möglichkeit der Kostenreduktion ist in Tabelle 1.3 gegeben. Substrat

und Verkapselung müssen so gewählt werden, dass die für die Organik benötigte geringe Wasserdampfdurchlässigkeit (engl. water vapor transmission rate, WVTR) von weniger als 10^{-6} g/m²/Tag erzielt wird (Park, Chae et al. 2011). Als Substrat bieten sich auch polymere Folien an, welche jedoch eine höhere WVTR als Glas besitzen. Weiterhin werden Komponenten zur Erhöhung der Licht-Auskopplung eingesetzt.

Tabelle 1.3: Komponenten und Materialkosten eines OLED-Panels (DOE 2013).

Komponente	2012 [US\$/m ²]	Ziele [US\$/m ²]	Möglichkeit der Kostenreduktion
OLED-Material	300-500	30-40	Effizientere Nutzung
Elektroden	50-300	20-30	Keine Fotolithografie
Substrat	35	6-10	Kalknatron- statt Borosilikatglas
Verkapselung	250-400	10-20	Nutzung von Glasloten
Licht-Auskopplung	10-100	20	
Weitere Materialien		15-20	
Summe (100 % Ausbeute)	650-1.350	100-150	

Die Effizienz der Licht-Auskopplung η_{ph} und die interne Quanteneffizienz η_{int} ergeben bei der Bauteil-Charakterisierung die externe Quanteneffizienz η_{ext} (siehe Gleichung 1.1). Die interne Quanteneffizienz wird gebildet aus dem Verhältnis injizierter Ladungsträger γ (Elektronen zu Löchern), dem Anteil der gebildeten Exzitonen η_{ex} und der intrinsischen Quanteneffizienz für strahlenden Zerfall Φ_p (Friend, Gymer et al. 1999; Adachi, Baldo et al. 2001; Hong und Lee 2011).

$$\eta_{ext} = \eta_{int} \cdot \eta_{ph} = \gamma \cdot \eta_{ex} \cdot \Phi_p \cdot \eta_{ph} \quad \text{Gl. 1.1}$$

Eine gute Ladungsträger-Balance γ kann über die Stack-Architektur erzielt werden. Die gebildeten Exzitonen treten entweder als Singulett- oder Triplettexzitonen auf, welche sich durch ihren Quantenzustand voneinander unterscheiden. Das Verhältnis wurde experimentell auf 1:3 bestimmt, also 25 % Singulett- und 75 % Triplett- (Brown, Pichler et al. 1993). Während in Phosphoreszenzemittern Singulett- und Triplettexzitonen zur Emission beitragen ($\eta_{ex} = 1$), beteiligen sich in Fluoreszenzemittern lediglich die Singulettexzitonen an der Lichtemission ($\eta_{ex} = 0,25$). Verantwortlich für Verluste innerhalb des Bauteils sind unter anderem Quenching-Prozesse (nichtstrahlende Rekombination oder die Umwandlung der Energie in Wärme) und die reduzierte Auskopplung des Lichts durch Streuung und Reflexion. Für ein Glassubstrat wird die Effizienz der Lichtauskopplung η_{ph} mit einem Brechungsindex von 1,5 mit ca. 20 % angegeben (Adachi, Baldo et al. 2001).

Neben der Forschung und Synthese neuer Moleküle mit verbesserten Materialeigenschaften, die beispielsweise von Sasabe (Sasabe und Kido 2011) vorgestellt wird, hat der Herstellungsprozess einen wesentlichen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften und damit auf den Wirkungsgrad des fertigen Bauteils.

Prozessierung

Im Vakuumprozess werden effiziente OLEDs durch die Abscheidung der funktionellen sublimierbaren Moleküle aus der Gasphase in einzelnen Schichten hergestellt (siehe Anhang 0.1). Mit diesem Verfahren lassen sich keine Polymere verarbeiten. Ein Vorteil ist aber die Möglichkeit zur Erzeugung von Multischichten mit definierten Grenzflächen zur Funktionstrennung. Somit werden Stacks mit mehreren Injektions-, Transport- und Blockschichten eingesetzt. Zur Erzeugung von weißen OLEDs mit hohem Farbwiedergabeindex (engl. color rendering index, CRI) werden auch mehrere unterschiedliche Emitterschichten gewählt. Nachteile zeigen sich bei der Co-Dotierung unterschiedlicher

Materialien in derselben Schicht, welche schwierig einzustellen und aufwendig ist (Cai, Xiao et al. 2011). Der Flüssigphasenprozess könnte durch eine homogenere Verteilung der Moleküle einen Vorteil gegenüber dem Vakuumprozess bieten. Dies wird beispielsweise mit einer Leistungsverbesserung durch die homogene Verteilung von Emittermolekülen im Host-Material gezeigt (Ge, Hayakawa et al. 2008).

Die Herstellung der Bauteile durch Flüssigphasenprozesse verspricht enorme Vorteile hinsichtlich Herstellungskosten, Materialverbrauch, Durchsatz, Kontinuität und Großflächigkeit der Beschichtung. Bei der Prozessierung aus der Flüssigphase wird das Material in einem Lösemittel gelöst und auf ein Substrat aufgebracht. Bei einer anschließenden Trocknung verdampft das Lösemittel und das OLED-Material bleibt auf der Oberfläche zurück. Während die Flüssigprozessierung von polymeren Substanzen üblich ist, treten bei der Verarbeitung der effizienteren kleinen Moleküle neue Herausforderungen auf, wie etwa die Löslichkeit und Beschichtbarkeit der Materialien und die Bildung von homogenen dünnen Schichten während der Trocknung. Die Bauteile mit flüssigprozessierten organischen Schichten weisen derzeit noch einen deutlich einfacheren Stack mit weniger Schichten auf. Grund dafür sind Probleme bei der Prozessierung von Multischichten. Im Gegensatz zur Aufteilung der Funktionen in viele einzelne Schichten, geht der Trend bei der Flüssigprozessierung zu wenigen Schichten mit Materialien, die verschiedene Funktionen beinhalten. Die Effizienzen der flüssigprozessierten Bauteile liegen daher noch unter den Werten der aufgedampften (siehe Tabelle 1.2). Es ist zu klären, wie die Prozessparameter der Beschichtung und Trocknung die homogene Filmbildung und die Vermischung der einzelnen Schichten in Mehrschichtsystemen steuern.

Für eine zukünftige industrielle Produktion von Multilagen-SMOLEDs aus der Flüssigphase ist neben der Kenntnis der elektronischen Eigen-

schaften der OLED-Materialien im Mehrschichtaufbau insbesondere das verfahrenstechnische Prozessverständnis notwendig.

1.2 Zielsetzung dieser Arbeit

Um die Limitierungen der flüssigphasenprozessierten mehrschichtigen OLED-Strukturen besser zu verstehen, wird in der vorliegenden Arbeit die Vermischung von aufeinander folgenden Schichten während der Beschichtung und Trocknung mittels experimenteller Konzepte und einer theoretischen Beschreibung der Stofftransportvorgänge untersucht. Während bislang mehrheitlich polymere Substanzen aus der Flüssigphase beschichtet werden, liegt der Fokus im Rahmen der hier beschriebenen Arbeiten auf sublimierbaren kleinen Molekülen, deren Verhalten in Lösung und deren Prozessierung wenig erforscht sind. Zur Herstellung der OLED-Schichten wird das jeweilige, im Lösemittel gelöste OLED-Material durch ein Beschichtungsverfahren in einer Versuchsanlage auf ein geeignetes Substrat oder eine bereits prozessierte organische Schicht aufgebracht und getrocknet.

Ziel dieser Arbeit ist es, stabile Prozessparameter für zwei verschiedene skalierbare Beschichtungsverfahren zu beschreiben. Ebenso sollen Einflussfaktoren der Beschichtung und Trocknung auf die Filmbildung der OLED-Schichten durch geeignete Charakterisierungstechniken beschrieben werden. Besonderer Fokus liegt auf der Erzeugung und Charakterisierung der Grenzflächen in Multischichtsystemen. Die Möglichkeit der Erzeugung von getrennten Schichten durch einen skalierbaren Beschichtungsprozess wird mit verschiedenen Konzepten evaluiert. Dabei wird der Einfluss von Material und Lösemittel, also Löslichkeit und Diffusionsneigung, auf die Vermischung der Schichten betrachtet. Ein Einfluss der verschiedenen Beschichtungswerkzeuge ist möglich und wird parallel getestet. Als zusätzliche Konzepte werden der Einsatz von vernetzbaren Materialien und die Verwendung einer temporären

Zwischenschicht betrachtet. Die Experimente visualisieren den Grad der Vermischung der organischen Schichten und zeigen zusammen mit theoretischen Überlegungen die Limitierungen der verschiedenen untersuchten Konzepte auf.

In dieser Arbeit werden verschiedene Methoden zur Charakterisierung von flüssigphasenapplizierten Doppelschichten getestet und die Anwendbarkeit für die Schichten aus kleinen Molekülen bewertet. Die Möglichkeit der Visualisierung von getrennten Schichten durch die im Vorfeld kontrovers diskutierte Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie wird durch Experimente bewiesen. Neben dieser aufwendigen Methode werden weitere, im Rahmen der Arbeit erarbeitete Schnelltests vorgestellt.

Aufbau der Arbeit

Nach einer Einführung der in der Literatur diskutierten Ergebnisse (Kapitel 2) werden die Charakterisierung der Beschichtungslösungen der kleinen Moleküle (Kapitel 3) und die Einflüsse der Flüssigprozessierung in den im Rahmen der Arbeit genutzten und entwickelten Versuchsaufbauten erläutert und experimentell untersucht (Kapitel 4). Abschließend wird die Möglichkeit der Herstellung und Charakterisierung von OLED-Multischichten diskutiert (Kapitel 5). Im Anhang sind die Stoffdaten der verwendeten Materialien gelistet. Auf zusätzliche, im Anhang geführte Informationen wird an betreffender Stelle im Text hingewiesen.

2. Stand des Wissens

Die in der Literatur diskutierten Untersuchungen und Ergebnisse werden in den kommenden Abschnitten erläutert und sind gegliedert in die Themen Beschichtung, Trocknung und Multischichten.

2.1 Beschichtung

Im **Labormaßstab** können bereits flüssigprozessierte OLEDs mit hoher Effizienz durch die Schleuderbeschichtung hergestellt werden (siehe Tabelle 1.2). In den folgenden Literaturstellen wurden **skalierbare Beschichtungsmethoden** genutzt, die im Rahmen dieser Arbeit detailliert analysiert werden.

Durch die skalierbare selbstdosierende Beschichtungsmethode Rakeln konnten unter Inertgas Schichten prozessiert und Bauteile mit hohen Effizienzen hergestellt werden (Tseng, Meng et al. 2008; You, Tseng et al. 2009; Chao, Huang et al. 2011; Chen, Chang et al. 2011; Chang, Chiu et al. 2012; Yeh, Meng et al. 2012). Bei diesen Arbeiten wurden die Prozessparameter jedoch nicht kontrolliert eingestellt und für eine Skalierung nicht ausreichend beschrieben. Beispielsweise wurde die Rakel per Hand mit einer ungefähr konstanten Geschwindigkeit bewegt, wie bei Chen, Chang und Yeh (Chen, Chang et al. 2011; Chang, Chiu et al. 2012; Yeh, Meng et al. 2012), oder es wurde eine Kalibrierung der Schichtdicke über die Konzentration der Lösung oder den Beschichtungsspalt durchgeführt (You, Tseng et al. 2009; Chen, Chang et al. 2011). Zusätzlich wurde eine Kombination von Rakeln und Schleuderbeschichtung genutzt, bei der die Schichtdicke hauptsächlich durch die Prozessparameter der Schleuderbeschichtung eingestellt wurde (You, Tseng et al. 2009; Chao, Huang et al. 2011). Mit der skalierbaren vordosierten Beschichtungsmethode Schlitzgießen wurden OLED-Schichten

mit einer hohen Homogenität hergestellt (Faircloth, Innocenzo et al. 2008; van den Hoonaard, Harkema et al. 2009; Chesterfield, Johnson et al. 2011). Zusätzlich konnte die Anwendung eines Doppelschicht-Schlitzgießers im Bereich der organischen Elektronik erfolgreich für organische Solarzellen mit zwei wässrigen Dispersionen gezeigt werden (Larsen-Olsen, Andreasen et al. 2012). Prozessparameter für einen stabilen Prozess, ein sogenanntes Beschichtungsfenster, wurden jedoch nicht veröffentlicht.

2.2 Trocknung

In der Literatur wird beschrieben, dass sich die Ketten von Polymeren während der Trocknung wie in Abbildung 2.1 dargestellt, verknäulen und deren Bewegung noch nach der Verdunstung des Lösemittels möglich ist (Duan, Hou et al. 2010). Bei polymeren Materialien für organische Solarzellen führt eine gezielt eingestellte längere Trocknungszeit zu einer höheren Anordnung oder Kristallisation (Ruderer, Guo et al. 2011; Schmidt-Hansberg 2012). In Abbildung 2.1 wird modellhaft gezeigt, dass sich bei **kleinen Molekülen** während der Trocknung lediglich die Packungsdichte ändert. Die gewünschten amorphen, nicht kristallisierten Schichten entstehen, wenn die intermolekulare Aggregation der kleinen Moleküle verhindert wird, beispielsweise durch die Form oder Seitengruppen der Materialien, wie bei Cheng beschrieben (Cheng, Chen et al. 2004), oder über eine schnelle Trocknung (Duan, Hou et al. 2010). Ein generelles Modell zur Beschreibung der Anordnung der Moleküle, bzw. der daraus entstehenden Schichteigenschaften, in Abhängigkeit der Prozessbedingungen ist nicht bekannt.

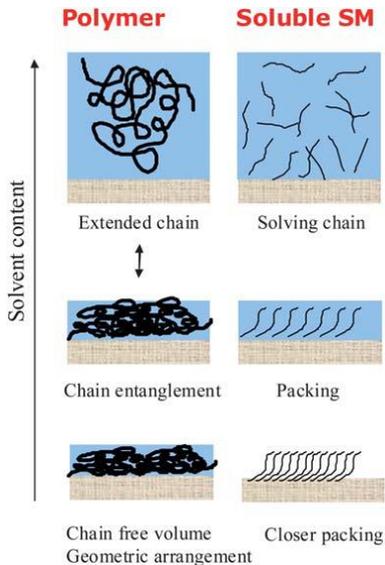


Abbildung 2.1: Skizze zur Trocknung der Lösung eines Polymeren oder von kleinen Molekülen (engl. small molecules) (Duan, Hou et al. 2010).

Verschiedene Einflüsse werden in der Literatur mit verschiedenen Materialien getestet. Beispielsweise wird der Einfluss der Substrattemperatur auf die Molekülorientierung an aufgedampften amorphen OLED-Schichten untersucht. Statt einer ungeordneten Struktur bei 110°C, kann hier bei 25°C eine horizontale Anordnung erreicht werden. Diese verbessert die elektrischen Eigenschaften durch einen verbesserten Ladungstransport, und die optischen Eigenschaften durch eine bessere Lichtauskopplung. Es wird jedoch darauf hingewiesen, dass dies nicht für flüssigprozessierte Filme (spin coating) gemessen wurde (Yokoyama 2011). Weiterhin wird gezeigt, dass eine thermische Nachbehandlung flüssigprozessierter Emitterschichten die Packungsdichte erhöht. Bauteile mit dieser Emitterschicht, prozessiert aus den Lösemitteln Toluol oder Chlorbenzol, zeigen erst nach dem Tempern (Ausheizen, hier 20 Minuten bei 140°C) ähnliche Kennzahlen wie die aufgedampfte

Referenz. Beim Tempern weit über der Glasübergangstemperatur des Materials (180°C bei T_G von ca. 99°C) werden von Mao jedoch auch Kristallisation und Rissbildung beobachtet (Mao, Wu et al. 2011). Weitere Untersuchungen zeigen zusätzlich einen Einfluss des Lösemittels auf die Packungsdichte oder Photolumineszenz. Diese Untersuchungen werden ausführlicher in Kapitel 4.4 vorgestellt.

Die Auswirkung des Zusammenspiels von Material, Lösemittel und Trocknungsparametern auf die Schichteigenschaften ist bislang nicht modellhaft beschrieben und es existiert keine allgemeine Vorgabe von Parametern zur Erzeugung der für die Funktion besten Anordnung der Moleküle. Im Rahmen dieser Arbeit soll gezeigt werden, dass auch mit den skalierbaren Beschichtungsmethoden großflächig prozessierte Schichten eine vergleichbare Anordnung der Moleküle aufweisen. Insbesondere im Hinblick auf die Prozessierung von Multischichten soll für die verwendeten Materialien der Einfluss des Lösemittels untersucht werden.

2.3 Vermischung von Multischichten

Für Multischicht-OLEDs zeigt der Gasphasenprozess den Vorteil, scharfe Grenzflächen zwischen den einzelnen Schichten unterschiedlicher elektronischer Funktion zu erzeugen. Jedoch kann während des Betriebs eine erhöhte Temperatur zu einer diffusiven Vermischung der Moleküle dieser einzelnen Schichten führen (Smith, Lee et al. 2012). Durch diese Vorgänge geht die Funktionstrennung der einzelnen Schichten verloren. Die Rekombinationszone der Ladungsträger wird verschoben und die Effizienz des Bauteiles verringert. Bei der Flüssigprozessierung kann eine solche diffusive Durchmischung der nicht-flüchtigen Materialien der verschiedenen Schichten bereits während der Prozessierung auftreten. Bei der Abscheidung einer zweiten Lösung auf eine bereits getrocknete Einzelschicht entstehen Probleme wegen des Anlösens und der

Mobilisierung der Moleküle der ersten Schicht durch das Lösemittel der zweiten Schicht. Im Falle einer simultanen Beschichtung mehrerer Lösungsschichten kann neben dieser diffusiven auch eine konvektive Vermischung auftreten.

Obwohl die Prozessierung von Multischichten aus der Flüssigphase in der industriellen Anwendung üblich ist und eine Vermischung der Einzelschichten in vielen Fällen verhindert werden kann, stellen bei den OLEDs im Speziellen die hohe Mobilität der kleinen organischen Moleküle und die geringen Schichtdicken von wenigen Nanometern große Herausforderungen dar. Um die Durchmischung bei der Prozessierung von Multischichten aus der Flüssigphase zu kontrollieren, werden industriell verschiedene Ansätze verfolgt. Die Strömungsbedingungen der Beschichtungsmethoden sind meist laminar und bei den dabei geringen vorherrschenden Reynolds-Zahlen³ im Bereich von ca. 0,1-100 ist nicht von einer **konvektiven** Vermischung aufgrund von Turbulenzen auszugehen (Kistler und Schweizer 1979). Verwirbelungen aufgrund von Marangoni-Konvektion können auftreten, lassen sich aber z. B. durch eine Anpassung der Oberflächenspannungen der Materialien unterdrücken. Die **diffusive** Vermischung wird beispielsweise mithilfe von blockierenden festen Zwischenschichten (siehe Beispiel in Abbildung 2.2) ohne Funktion für das Bauteil, zur Erhöhung des Diffusionswegs und Limitierung der Diffusionsgeschwindigkeit im Medium, reduziert. Ebenso wird die Diffusionszeit durch eine schnelle Trocknung verringert. **Chemisch** könnten die Moleküle so angepasst werden, dass eine Phasenseparation zur Trennung der Materialschichten führt.

³ Reynolds-Zahl: $Re = \rho \cdot u \cdot D / \eta$

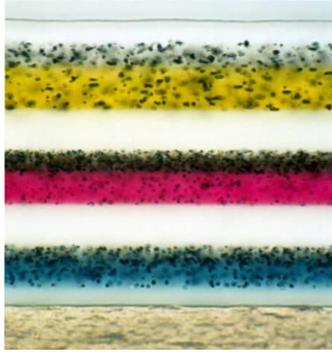


Abbildung 2.2: Multilagen-Beispiel aus der Fotoindustrie. Die zehn Schichten mit einer Trockenfilmdicke von ca. 23 μm werden simultan flüssigprozessiert. Es wird unter anderem das Konzept der permanenten Zwischenschichten angewandt. Ilfochrome CPA.1K, ILFORD Imaging Switzerland GmbH (Schweizer 2009).

Speziell für OLED-Systeme sind in der Literatur verschiedene Lösungsansätze beschrieben. Es finden sich Angaben, dass eine Vermischung verhindert werden kann, wenn das zweite Material aus einem Lösemittel aufgebracht wird, welches ein **orthogonales Lösemittel** für das Material der ersten Schicht ist, dieses also nicht löst (Elschner, Heuer et al. 2001). Die organischen Lösemittel verhalten sich jedoch meist nur quasi-orthogonal zu den verwendeten kleinen Molekülen, das heißt, dass sie zu einem geringen Anteil in den Lösemitteln löslich sind. Gorter vermutet bereits bei einer geringen Löslichkeit von ca. 0,1 mg/ml, wie im Beispiel des kleinen Moleküls NPB und Ethanol, ein Anlösen der trockenen Schicht durch das Lösemittel (Gorter, Coenen et al. 2013). Umgerechnet über die Dichte des Lösemittels entspricht dies einer Löslichkeit von nur ca. 0,013 Ma.-%⁴.

⁴ Zum Vergleich liegt die Löslichkeit von Wasser in Öl bei ca. 0,1-0,3 Ma.-%.

Park (Park, Park et al. 2009) und Kim (Kim, Lee et al. 2010) stellen bei der Schleuderbeschichtung von mehreren OLED-Schichten aus nicht-orthogonalen Lösemitteln fest, dass die Schichtdicke durch den Kontakt der trockenen Schicht mit dem Lösemittel der zweiten Lösung um bis zu ca. 20 nm verringert wird. Eine mögliche Vermischung der Materialien wird hier nicht berücksichtigt. Dahingegen finden sich Untersuchungen zur organischen Photovoltaik, bei denen ein nicht-orthogonales Lösemittel gezielt eingesetzt wird, um eine Diffusion kleiner Moleküle in eine Polymerschicht und so eine Vermischung zu ermöglichen (Moon, Takacs et al. 2011). Weiterhin wird die Möglichkeit eines selektiven Herauslösens einzelner Materialien bei der Schleuderbeschichtung eines nicht-orthogonalen Lösemittels über eine Schicht aus mehreren Komponenten beschrieben (Xu, Yang et al. 2009). Die Löslichkeit der Halbleitermoleküle ist über ihre Struktur vorgegeben und lässt sich nur über eine chemische Modifikation verändern. Für Polymere zeigt Tanase beispielsweise, dass eine chemische Anpassung zu einer Verringerung der Löslichkeit von 1 Ma.-% auf weniger als 0,1 Ma.-% (siehe Fußnote 4) in Toluol führt, wodurch darauf eine weitere polymere Lösung aus Toluol aufgetragen werden kann (Tanase, Wildeman et al. 2005). Es ist zu klären, ob eine Vermischung der Materialien verhindert werden kann, wenn für die Prozessierung der zweiten Schicht ein für das Material der ersten Schicht quasi- oder nicht-orthogonales Lösemittel verwendet wird, welche Löslichkeitsgrenze erforderlich ist und ob eine Beeinflussung des Beschichtungsprozesses möglich ist. Als weiteres Mittel zur Unterdrückung der Vermischung wird von Chen und Yeh eine schnelle **Trocknung** nach der Beschichtung beschrieben (Chen, Chang et al. 2011; Yeh, Meng et al. 2012), wobei diese nicht im Detail erklärt oder gezielt gesteuert wird. Eine andere zielführende Vorgehensweise stellt die Umwandlung des unteren löslichen Trockenfilms durch **Vernetzung** in eine unlösliche Schicht dar (Rehmann, Hertel et al. 2007). Durch die Vernetzung wird die Schicht stabilisiert und unlöslich, die

Effizienz der Bauteile wird jedoch häufig verringert. Es ist zu klären, ob eine Diffusion der kleinen Moleküle aus der Lösung der zweiten Schicht in das unlösliche Netzwerk ausgeschlossen ist. Mit sehr speziellen Materialien kann auch eine Phasenseparation nach dem Auftrag der Lösung erreicht werden (Kohnen, Riegel et al. 2011). Weiterhin werden **permanente Zwischenschichten** aus Polymeren als Pufferschicht für Anodenmaterialien eingesetzt, um deren Diffusion in die organischen Schichten zu verhindern und die Langzeitstabilität der Bauteile zu steigern (Zhao, Duan et al. 2012; Yang und Suh 2009). Eventuell könnten Polymere mit langsamerer Diffusionsgeschwindigkeit zur Trennung von zwei Schichten kleiner Moleküle eingesetzt werden. Zur Herstellung von Multischicht-Bauteilen wird auch die Verwendung eines Stempels, mit dem Kim separat hergestellte Einzelschichten zusammenführt (Kim, Huh et al. 2008), oder von Liu oder Duggal eine Laminierung vorgeschlagen (Liu, Lewis et al. 2006; Duggal, Heller et al. 2007). Ein anderer Ansatz beinhaltet **temporäre Zwischenschichten** (engl. buffer layer) aus hochviskosen Fluiden, die vor der zweiten Beschichtung mit dem spin coater als Schutzfilm auf die untere Schicht aufgebracht und am Ende verdampft werden (Tseng, Lin et al. 2006; Tseng, Meng et al. 2008; Suzuri, Saito et al. 2004). Der Mechanismus des Schutzes durch die temporäre Zwischenschicht ist bislang nicht konkret geklärt. In dieser Arbeit wird ein Mechanismus vorgeschlagen und das Konzept mit ersten Machbarkeitsstudien für die skalierbaren Beschichtungsmethoden getestet, um zu prüfen, ob dieses Konzept generell und unabhängig von Material und Lösemittel angewandt und eine technische Realisierung des Produktionsprozesses ermöglicht werden könnten.

Die hier zur Prozessierung von OLED-Einzel- und Multischichten verwendeten Lösungen und Substrate werden im folgenden Kapitel charakterisiert.

3. Bereitstellung der Materialien⁵

Bei der Flüssigprozessierung wird das OLED-Material in einem Lösemittel gelöst und diese Beschichtungslösung auf ein geeignetes Substrat aufgebracht.

3.1 Materialien

Es werden kommerziell erhältliche kleine Moleküle, die ursprünglich für die Prozessierung in der Gasphase synthetisiert wurden, sowie als Vergleich Polymere genutzt. Die genutzten OLED-Materialien sind in Anhang 9.1 aufgelistet. Die Lösemittel werden entsprechend der Löslichkeit (Anhang 9.2.3) ausgewählt.

Als erste Schicht werden hauptsächlich der Lochleiter **Spiro-MeO-TAD** (2,2',7,7'-Tetrakis (N,N-p-Dimethoxy-Phenylamino) -9,9'-Spirobifluorene), aufgrund der hohen Löslichkeit (meist gelöst in Toluol) und geringen Kristallisationsneigung, und **NPB** (N,N'-Di(Naphthalen-1-yl)-N,N'-Diphenyl-Benzidin), meist gelöst in Chloroform oder Toluol, aufgrund der guten Funktionalität und der Eignung zum Emitter-Host, gewählt. Für die zweite Schicht wird als Emitter ein roter **Emitter** des Herstellers BASF in einer NPB-Matrix (gelöst in Chloroform oder Toluol) aufgebracht. Alternativ wird als zweite Schicht der Elektronenleiter **BAIq** (Bis(2-methyl-8-quinolinolate)-4-(phenylphenolato)aluminium), aufgrund der vielseitigen Löslichkeit in sowohl nicht-polaren (z. B. Toluol oder Chloroform) als auch polaren Lösemitteln (z. B. Ethanol), beschichtet. Ethanol löst die verwendeten Lochleiter nur geringfügig und ist demnach ein quasi-orthogonales Lösemittel. Als nicht-orthogonal

⁵ Die Forschung an den aufgeführten Ergebnissen begleiteten D. Griese und O. Jung während der Durchführung ihrer betreuten studentischen Arbeiten.

wird eine Flüssigkeit bezeichnet, die ein gutes Lösemittel für das Material ist. Eine orthogonale Flüssigkeit löst das Material nicht.

Als Standardmaterialsystem werden NPB und BALq gewählt und zu Vergleichszwecken Referenzen von Doppelschichten definierter Schichtdicke und Zusammensetzung aufgedampft.

Weitere genutzte Materialien zur Prozessierung von Multischichten durch spezielle Konzepte werden im jeweiligen Zusammenhang beschrieben.

3.2 Beschichtungslösungen

Damit die verwendeten Materialien mit den aufgedampften Referenzen vergleichbar bleiben, dürfen sie nicht durch weitere Synthese verändert werden. Die Formulierung der Beschichtungslösung besteht deshalb im Wesentlichen aus der Wahl der Konzentration der Moleküle in einem zu wählenden Lösemittel. In anderen Bereichen übliche Zusätze zur Veränderung von Viskosität, Oberflächenspannung oder Filmbildungseigenschaften sind nicht erwünscht. Die kleinen Moleküle sind nur in geringen Mengen in den Lösemitteln löslich. Im Rahmen der Versuche hat sich ein minimaler Grenzwert von ca. 2 mg/ml⁶ ergeben, da sich mit noch geringeren Konzentrationen nach der Trocknung keine zusammenhängenden Schichten erzielen lassen. Um bei der Beschichtung und Trocknung von Lösungen aus kleinen Molekülen homogene flächige Schichten zu erhalten, muss die Lösung stabil und partikelfrei sein, da die Materialien zur Agglomeration an Keimen neigen.

Für die modellhafte Beschreibung der Beschichtung und Trocknung von OLED-Material-Lösungen müssen verschiedene physikalische Eigen-

⁶ 2 mg/ml entsprechen für das Lösemittel Toluol 0,23 Ma.-%. Bei einem Nassfilm aus Spiro-MeO-TAD gelöst in Toluol von ca. 15 µm ergibt dies eine Trockenfilmdicke von ca. 16 nm.

schaften bestimmt werden. Da in der Literatur nur wenige Stoffdaten dokumentiert sind, wurden die verschiedenen Lösungen mit geeigneten Messgeräten charakterisiert. Wichtige Kenngrößen für den Beschichtungsprozess sind die scherratenabhängige Viskosität und die Oberflächenspannung der Ausgangslösung. Für die Trocknung sind vor allem das Phasengleichgewicht und der Diffusionskoeffizient des Lösemittels in der Lösung in Abhängigkeit von der Lösungszusammensetzung ausschlaggebend. Weiterhin sind allgemeine Stoffkenngrößen wie die Dichte und der Brechungsindex relevant. Diese gemessenen Stoffdaten sind in Anhang 9.2 aufgelistet. Die Eigenschaften der niedrig konzentrierten Lösungen der kleinen Moleküle entsprechen nahezu den Eigenschaften der reinen Lösemittel, was eine Herausforderung für die Beschichtungsprozesse darstellt. Dies ist ein entscheidender Unterschied zu Polymerlösungen, wo die Viskosität der Lösungen schon bei geringen Polymerkonzentrationen erhöht wird. Die **Viskosität** der Lösungen der kleinen Moleküle zeigt wie erwartet ein Newton'sches Verhalten und sinkt mit einer Erhöhung der Temperatur.

Die gemessene **Oberflächenspannung** nimmt mit zunehmender Feststoffkonzentration leicht ab, was in Abbildung 3.1 exemplarisch für das Stoffsystem Toluol/Spiro-MeO-TAD veranschaulicht ist. Während der Trocknung kann es so aufgrund von Zonen unterschiedlicher Stoffeigenschaften durch die unterschiedlichen Lösemittelanteile in der Schicht zu Gradienten und Konvektionszellen kommen, die zu einer Entnetzung der Schicht führen können.

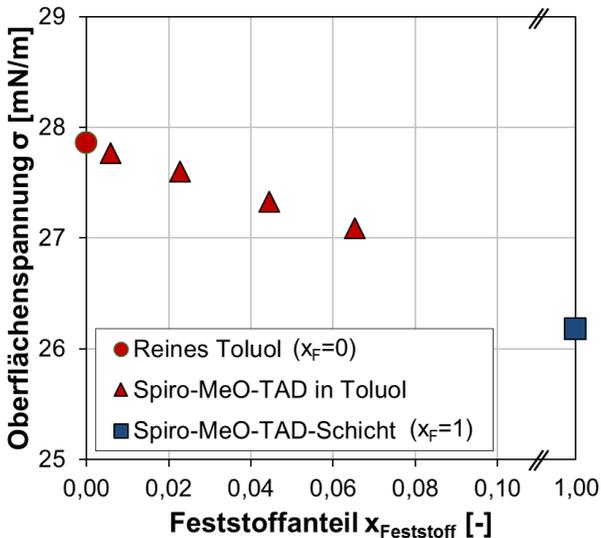


Abbildung 3.1: Oberflächenspannung des reinen Lösemittels, verschiedener Spiro-MeO-TAD-Lösungen und Oberflächenenergie der reinen Spiro-MeO-TAD-Feststoffschicht.

3.3 Substrate

Neben Glas (gewählte Größe meist 60 mm x 30 mm x 1 mm) wurden in den Versuchen ITO-beschichtetes Glas mit und ohne metallische Vorstrukturierung oder PET (Polyethylenterephthalat)-Folie in verschiedenen Größen verwendet. Falls für die Messtechnik eine kleinere Probengröße erforderlich war, wurden die Substrate nach der Beschichtung zugeschnitten.

Eine saubere Oberfläche ist von großer Bedeutung, da Schmutzablagerungen oder Staubkörner zu Nukleationen, also Entnetzungen, Löchern und zur Agglomeration der kleinen Moleküle führen können. Deshalb müssen die Substrate gründlich gereinigt werden. Nach der

Reinigung mit destilliertem Wasser wurden die Substrate für jeweils 15 Minuten in Toluol, Aceton und Isopropanol im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurde die Oberfläche mit Sauerstoffplasma für 2 Minuten bei 160 W in der Plasmaanlage *Pico UHP* der Firma *Diener Electronics* gereinigt. Dabei werden die restlichen organischen Verunreinigungen durch Reaktionen mit den bei der Plasmabehandlung gebildeten Sauerstoffionen entfernt. Zusätzlich werden Mikrostrukturen weggeätzt und Sauerstoffgruppen eingebaut, wodurch die Oberfläche polar oder hydrophil wird und die Benetzbarkeit durch Flüssigkeiten gesteigert wird.

Letztere ist entscheidend für den Beschichtungsprozess und kann quantitativ durch die Messung der **Oberflächenenergie** beschrieben werden (Wolf und Sparavigna 2010). Die Oberflächenspannung und die Oberflächenenergie bestimmen den Benetzungsgrad der Flüssigkeit auf dem Substrat. Ausführlich werden der theoretische Hintergrund, die Experimente und die Ergebnisse in Anhang 9.2.9 erläutert. Vermessen wurden die verwendeten Lösemittel und OLED-Lösungen sowie OLED-Feststoffschichten und verschiedene Substrate. Eine anschauliche Beurteilung des Benetzungsverhaltens ist mithilfe sogenannter Wetting Envelopes möglich. Aufgetragen ist dabei der polare Anteil der Oberflächenspannung über dem dispersen Anteil. Eine beliebige Flüssigkeit kann als Punkt in das Diagramm eingetragen werden. Aus den Eigenschaften des Feststoffs wird der Bereich der vollständigen Benetzbarkeit als einhüllende Kurve dargestellt. Bei den verwendeten Flüssigkeiten liegt der Wert der Oberflächenspannung, außer bei dem verwendeten hochreinen Wasser, unter dem Wert der Oberflächenenergie der festen Substrate, sodass eine gute Benetzbarkeit gewährleistet ist. Aus den Messergebnissen in Abbildung 3.2 kann beispielsweise geschlossen werden, dass Wasser mit hoher Oberflächenspannung erst auf den festen Substraten Glas und ITO benetzt, wenn diese durch eine Sauerstoff-Plasmabehandlung aktiviert werden.

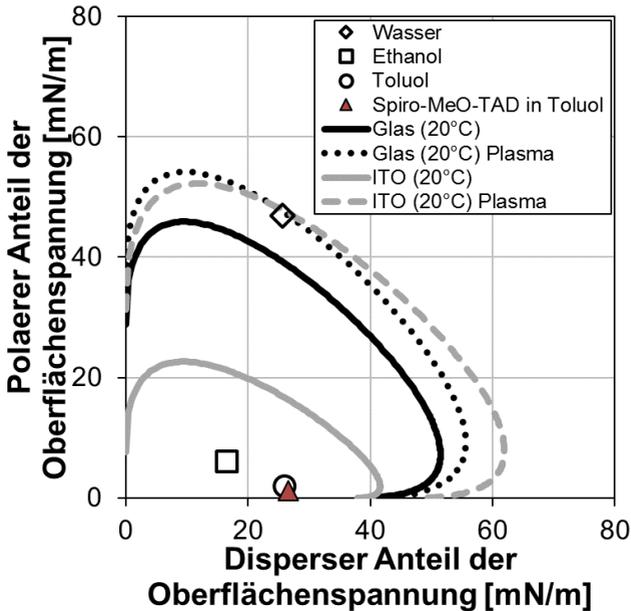


Abbildung 3.2: Wetting Envelopes von Glas und ITO mit und ohne Plasmabehandlung. Eingetragen ist eine Auswahl der verwendeten Flüssigkeiten.

Um dieses Vorhersage-Modell zu testen, wurde das Benetzungsverhalten reiner Lösemittel auf Glassubstraten direkt nach der Beschichtung beobachtet. So konnte ohne eine Berücksichtigung der Trocknung, die auch einen Einfluss auf die Benetzung der Nassfilme haben kann (siehe Kapitel 4.4.2), die Tendenz dieser Vorhersage bestätigt werden.

Bei der Herstellung von Multilagen-OLEDs muss die eingesetzte Lösung auf der vorangegangenen, schon getrockneten organischen Schicht benetzen. Die Oberflächenenergie des organischen Feststoffs liegt teilweise unterhalb der Oberflächenspannung der verwendeten Lösungen für die zweite Schicht, was eine Entnetzung hervorrufen kann. Die aus den Messwerten bestimmten Wetting Envelopes der untersuchten orga-

nischen Materialschichten sind in Abbildung 3.3 mit ausgewählten verwendeten Lösungen aufgetragen. Die hier gezeigte Vorhersage konnte in Experimenten bei der Prozessierung von Multischichten (siehe Kapitel 5) nur teilweise bestätigt werden.

Bei der Beschichtung von Doppelschichten wurde auf eine NPB oder Spiro-MeO-TAD-Schicht beispielweise das Lösemittel Ethanol aufgebracht, das die Schichten gut benetzt. Eine Propandiol-Schicht entnetzte auf den organischen Schichten und zog sich vollständig zu Tropfen zusammen. Anders als mit dem Modell beschrieben, entnetzte das Lösemittel Toluol nicht auf den Schichten, was durch eine Anlösung der organischen Schichten und folgende Änderung der Benetzungseigenschaften erklärt werden kann.

Eine bessere Benetzung der Flüssigkeiten kann durch eine kurze Plasma-behandlung der organischen Materialschicht erreicht werden, jedoch wird dabei auch Material abgetragen und die Oberfläche aufgeraut (siehe auch Kapitel 5.4.2). Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Benetzung könnte die Mischung der zu beschichtenden Flüssigkeit mit einem Tensid sein, um so die Oberflächenspannung zu verringern und an das Substrat anzupassen (Voigt, Mackenzie et al. 2011). Beispielsweise setzt das nicht-ionische Tensid Triton X-100 die Oberflächenspannung von Wasser deutlich herab (siehe Anhang 9.2.9), zeigt aber erwartungsgemäß keinen Einfluss auf die Oberflächenspannung von aprotischen Lösemitteln wie Toluol und Chloroform.

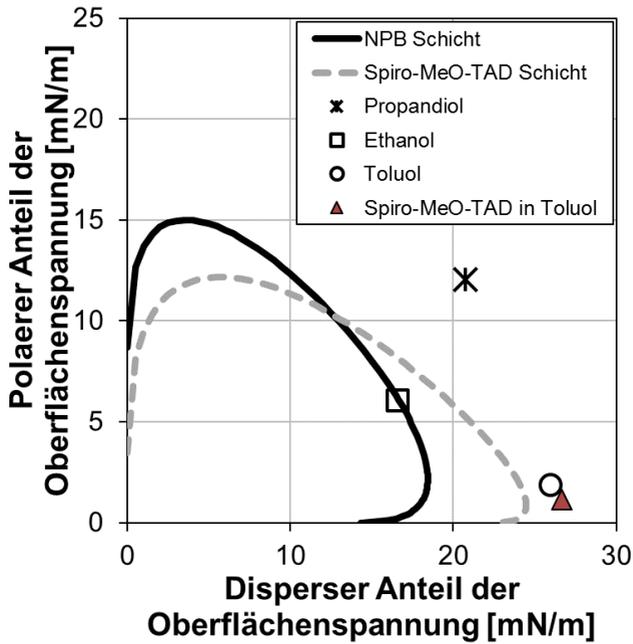


Abbildung 3.3: Wetting Envelopes der organischen Materialschichten NPB und Spiro-MeO-TAD. Eingezeichnet sind Flüssigkeiten, die bei der Prozessierung von Multischichten verwendet werden.

Die Beschichtung und Trocknung dieser Lösungen werden im Folgenden theoretisch betrachtet und experimentell untersucht.

4. Beschichtung und Trocknung von OLED-Lösungen aus kleinen Molekülen⁷

Zunächst wird die Möglichkeit der Erzeugung homogener Filme durch skalierbare Beschichtungsverfahren für die speziellen OLED-Lösungen evaluiert. Dabei werden die Stabilität des Prozesses und die Möglichkeit der Einstellung der Schichtdicke in Abhängigkeit der Prozessparameter analysiert. Durch die anschließende Charakterisierung der organischen Schichten wird ein möglicher Einfluss der Trocknung untersucht. Bei Wahl der gleichen Trocknungsbedingungen wird auch ein Einfluss der vorangegangenen Beschichtungsmethode geprüft. Neben den Prozessparametern ist ein Einfluss des für den Prozess gewählten Lösemittels auf die Funktionsfähigkeit der trockenen Schicht möglich und sollte insbesondere im Hinblick auf die Herstellung von Multischichten beachtet werden.

4.1 Prozessierung

Um die Lösung homogen flächig auf dem Substrat zu verteilen, wurden verschiedene Verfahren angewandt. Nachfolgend werden das Rakeln als selbstdosierende (siehe Kapitel 4.1.1) und das Schlitzgießen als vordosierte (siehe Kapitel 4.1.2) Methode vorgestellt und der für die Beschichtung und anschließende Trocknung entwickelte Versuchsaufbau beschrieben. Bei allen Verfahren sind Trocken- und Nassfilmdicke D mit Gleichung 4.1 über die Dichten ρ des Lösemittels (LM) und des

⁷ Die Forschung an den aufgeführten Ergebnissen begleiteten U. Berner, T. Egle, T. Fromm, A. Heneka, C. Hotz und T. Mathieu während der Durchführung ihrer betreuten studentischen Arbeiten. Auszüge sind in (Peters, et al. 2013) publiziert.

Feststoffs (S) und die Konzentration der Lösung (Beladung X oder Massenbruch x) verknüpft.

$$\begin{aligned} \frac{D_{nass}}{D_{trocken}} &= \frac{1}{\varphi_S^{1/n}} = \frac{\rho_{LM} + X_{LM} \rho_s}{\rho_{LM}} = 1 + \frac{x_{LM}}{1 - x_{LM}} \cdot \frac{\rho_s}{\rho_{LM}} \\ &= 1 + \frac{1 - x_s}{x_s} \cdot \frac{\rho_s}{\rho_{LM}} \end{aligned} \quad \text{Gl. 4.1}$$

Der Parameter n als Exponent des Volumenbruchs des Feststoffs φ beschreibt die Isotropie der Volumenänderung bei der Trocknung. Es wird angenommen, dass der Film eindimensional schrumpft ($n = 1$). Das bedeutet, dass sich die laterale Ausdehnung der Schicht nicht ändert. Als Grenzwert für gleiche Dichten gilt der einfache Zusammenhang $D_{trocken}/D_{nass} = x_s$.

4.1.1 Selbstdosierendes Beschichtungsverfahren

Bei selbstdosierenden Beschichtungsverfahren, wie z. B. Rakeln, Tiefdruck, Walzen-, Gravur- oder Rollenbeschichtungen, ergibt sich die Schichtdicke in Abhängigkeit der Beschichtungsströmung zwischen Substrat und Auftragssystem, wobei die Beschichtungsströmung maßgeblich von der Viskosität und Oberflächenspannung der zu beschichtenden Lösung beeinflusst wird (siehe Kapitel 4.2.1). Daraus ergibt sich eine nötige Kalibrierung der Schichtdicke in Abhängigkeit von Prozessparametern. Durch die einfache verfahrenstechnische Ausführung und das geringe benötigte Lösungsvolumen eignet sich das Rakeln vor allem für den Labormaßstab.

Beim Rakeln (engl. blade/knife coating) wird bei einer konstanten **Temperatur** T ein **Überschuss an Lösung** vor ein Rakelmesser einer bestimmten Geometrie mit vorgegebenem **Spalt** G gegeben und durch eine **Relativbewegung** u des Substrats oder der Rakel auf der Substrat-

oberfläche verteilt (siehe Abbildung 4.1). Bei fester Rakelgeometrie ergeben sich daraus neben den Stoffeigenschaften die oben genannten Einflussfaktoren auf die Nassfilmdicke. Verschiedene Geometrien und Materialien können als Rakelmesser verwendet werden, wie beispielsweise Streifrakeln mit veränderlichem Winkel, Schneidrakeln, Kammerrakeln, Profilrakeln oder Rakeln aus flexiblem Material. In dieser Arbeit wurden eloxierte Aluminiumrakeln *ZUA 2000* der Firma *Zehntner* mit abgestumpftem V-förmigen Profil und einer Breite von 60 bzw. 100 mm verwendet, wobei die Spalthöhe im Bereich von 0 bis 3000 μm einstellbar ist.

Für einen diskontinuierlichen Versuch wird das zu beschichtende Substrat auf einer temperierten Substratauflage befestigt. Die Lösung wird vor der Rakel aufgegeben und die Geschwindigkeit der Relativbewegung mit der verwendeten Anlage eingestellt.

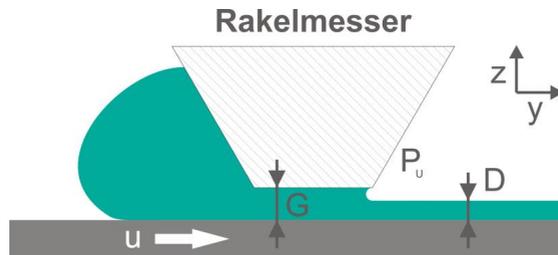


Abbildung 4.1: Zweidimensionale Schemazeichnung einer Rakel im Schnitt entlang der Beschichtungsrichtung mit links aufgegebenem Flüssigkeitsüberschuss und sich rechts ausbildendem Film.

Bei der Herstellung von Multischichten ist der Überschuss an vor der Rakelkante aufgebrachtener Lösung ein wesentlicher Nachteil des Rakelprozesses. Sind die Moleküle der unterliegenden organischen Schicht in der zweiten Lösung löslich, können sie in diesen Flüssigkeitsüberschuss hinein diffundieren. Dadurch wird zum einen Material der unteren

Schicht wegtransportiert und zum anderen darauffolgend eine Mischung der Materialien mit dem Flüssigkeitsüberschuss aufgebracht.

Um zwei Schichten nass-auf-nass zu rakeln, wird das Substrat mit dem ersten Nassfilm bis zu einer zweiten Rakel bewegt. Dort wird die zweite Lösung vor der bestehenden ersten Schicht aufgegeben und durch die weitere Bewegung des Substrats nass-auf-nass darüber beschichtet.

4.1.2 Vordosiertes Beschichtungsverfahren

Beim Schlitzgießen (engl. slot-die coating) handelt es sich um ein vordosiertes Beschichtungsverfahren, das eine Vorausberechnung der Nassfilmdicke, und folglich auch der Trockenfilmdicke, ermöglicht. Es können unterschiedliche Materialien mit einer Viskosität zwischen ca. 1 mPa s und 10 Pa s beschichtet werden.

Um Beschichtungen bei geringem Materialverbrauch zu ermöglichen, wurde ein in der Arbeitsgruppe von Wengeler ausgelegter Schlitzgießer (mini slot-die) für die speziellen Lösungen in Betrieb genommen und experimentell validiert (Wengeler, Schmidt-Hansberg, Peters et al. 2011). Gemeinsam mit der Firma *TSE Troller* wurde ein weiterer hochpräziser Einzelschicht-Schlitzgießer mit einer Breite von 35 mm und Lippendicken L von 0,5 mm entwickelt. Dies ermöglicht Experimente mit einem Probevolumen von nur wenigen Millilitern anstelle von mehreren Litern.

Die Lösung wird durch einen Schlitz zwischen zwei Gießerbacken gefördert und tritt, wie in Abbildung 4.2 dargestellt, an den Gießerlippen an der Unterseite aus. Über Verteilkammern auf der Innenseite der Gießerbacken wird ein gleichmäßiges Strömungsprofil für eine homogene Verteilung der Beschichtungslösung über die Breite erzeugt (Weinstein und Ruschak 2004). Hier werden halbkreis- oder tropfenförmige Kavitäten genutzt. Die Seite des Schlitzgießers, die in Richtung

des beschichteten Substrats zeigt, wird Downstream- und die andere Upstream-Seite genannt. Die sich ausbildenden Menisken setzen sich abhängig von der Stabilität der gewählten Betriebsparameter an der äußeren Upstream- und Downstream-Ecke der Gießerlippen fest.

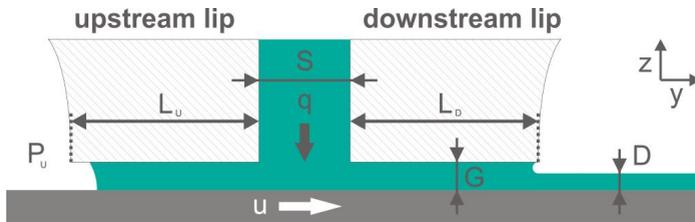


Abbildung 4.2: Zweidimensionale Schemazeichnung des Schlitzgießers im Schnitt entlang der Beschichtungsrichtung (Schmitt, Baunach et al. 2013).

Durch den **Schlitz** S wird die Lösung mit konstantem **Volumenstrom** \dot{V} in den konstanten **Spalt** G zwischen Düse und Substrat befördert und bei einer vorgegebenen **Geschwindigkeit** u über die feste **Breite** b der Düse auf dem temperierten Substrat verteilt.

Die Schlitzweite kann durch Abstandshalter (engl. shims) eingestellt werden. Zur Beschichtung wird der Schlitzgießer senkrecht in einer speziellen Aufhängung montiert. Die Spalthöhe zwischen Düse und Substrat wird unter Verwendung von Mikrometerschrauben durch präzise Abstandsfolien definierter Dicke eingestellt. Die Nassfilmdicke lässt sich nach Gleichung 4.2 aus der Breite b des Schlitzgießers, dem Volumenstrom \dot{V} und der Beschichtungsgeschwindigkeit u errechnen. Die Geschwindigkeit wird mit der verwendeten Anlage eingestellt und der Volumenstrom über eine Spritzenpumpe (*Nexus 6000* von *Chemyx* und *Fusion 200* von *KR Analytics*) variiert.

$$D_{Nass} = \frac{\dot{V}}{u \cdot b} \quad \text{Gl. 4.2}$$

Bei der Herstellung von Multischichten mit dem Schlitzgießprozess wird der Flüssigkeitsfilm der zweiten Schicht im idealen Fall nur auf die untere trockene Materialschicht aufgelegt. So entfällt im Vergleich zur Rakelbeschichtung der nachteilige Lösungsüberschuss vor dem Beschichtungswerkzeug.

Zur Herstellung von OLED-Einzel- und -Multischichten aus der flüssigen Phase wurde ein neuer Versuchsaufbau entworfen und in Betrieb genommen, außerdem wurden einige bestehende Anlagen genutzt und weiterentwickelt. Diese werden im folgenden Abschnitt beschrieben.

4.1.3 Beschreibung der Versuchsaufbauten

Zusammen mit meinem Kollegen Dr.-Ing. Lukas Wengeler (Wengeler 2014) wurde eine speziell für die Anforderungen der Beschichtung von organischer Elektronik ausgelegte Batch-Anlage, der *Batch-Coater*, entworfen. Die diskontinuierliche Beschichtung wurde mit den beschriebenen Beschichtungswerkzeugen untersucht und die einzelnen Substrate wurden nacheinander verarbeitet. Als Machbarkeitsstudie wurden Schichten kontinuierlich auf einer *Rolle-zu-Rolle-Anlage* auf flexiblem Substrat mit dem Schlitzgießer hergestellt. Zusätzlich wurde ein kommerziell erhältlicher beheizbarer Rakeltisch *Coatmaster 510* der Firma *Erichsen* im Reinraum der InnovationLab GmbH in Heidelberg für Rakelversuche genutzt.

Beschreibung des „Batch-Coaters“

Die Versuchsanlage besteht aus einem Grundgerüst aus ITEM[®]-Profilen, in das Scheiben aus Polycarbonat eingepasst sind. Der Beschichtungstisch wird mit einem Linear-Positioniersystem (*TR24x5, ELT60, Linear-technik Korb*) über einen Schrittmotor (*ST8918S4508, Nanotec*) mit einem maximalen Verfahrweg von 2,2 m und Geschwindigkeiten bis ca. 30 m/min (500 mm/s) bewegt. Angesteuert wird der Motor über ein

Computerprogramm (*Nanotec Pro*), mit dem eine konstante Geschwindigkeit oder eine Geschwindigkeits-Rampe in Beschichtungsrichtung eingestellt werden kann. Schwingungen werden durch Einstellen des Phasenstroms minimiert. Der Beschichtungstisch besteht aus einer temperierbaren Aluminiumplatte, auf der eine Glasplatte (260 mm x 950 mm) aufgelegt ist. Die Aluminiumplatte wird mit Wasser durchströmt und mit einem Kryostat *ProLine RP 855* der Firma *Lauda* temperiert. Die Überströmung der Proben wird mit einem Runddüsen- oder Schlitzdüsentrockner eingestellt.⁸ Die lösemittelhaltige Luft wird über eine Kühlfalle sowie einen nachgeschalteten Aktivkohlefilter geleitet. Die Beschichtungswerkzeuge werden durch eine Anschlagkante fixiert und die Lösung durch die Substratbewegung verteilt. Die mit der Rakel oder dem Schlitzgießer aufgetragenen Lösungen trocknen anschließend auf der temperierten Platte und gegebenenfalls unter dem Düsenfeld. Abbildung 4.3 zeigt ein Foto der Versuchsanlage und des Schlitzgießers auf dem temperierten Beschichtungstisch.

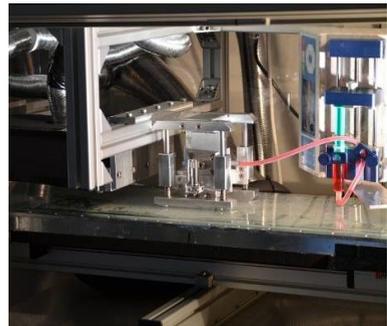


Abbildung 4.3: Foto des TFT-Batch-Coaters und des Schlitzgießers in der Aufhängung auf dem temperierten Beschichtungstisch (Wengeler 2014).

⁸ Genauere Details zur Konstruktion des Trockners sind bei Wengeler (Wengeler 2014) zu finden.

Die verwendeten Materialien sind empfindlich gegenüber oxidativem Sauerstoff und Partikeln als Keimstellen, weshalb die organischen Schichten der Bauteile unter Schutzatmosphäre hergestellt werden sollten. Der geschlossene Verfahrensraum der Anlage kann mit Stickstoff geflutet und inertisiert werden. Dabei wird der Stickstoffstrom von oben durch ein Filtervlies (Polyesterfiltermatte F5(EU5)V300S-weiß für Feinstaub) geleitet. Es ist nicht zu erwarten, dass der Sauerstoffanteil wie in einer geschlossenen Glovebox mit Luftreinigung bis auf wenige ppm abnimmt. Quantifiziert wird deshalb die Inertisierung durch die Messung der Abnahme der Luftfeuchte φ oder des Wasserdampfanteils (Messgerät: *Airflow TH 3121*), unter der Annahme, dass der Sauerstoffanteil in der Anlage linear proportional dazu abnimmt. Es gilt mit dem Molenbruch \tilde{y}_i in der Gasphase, dem Partialdruck p_i und dem Sättigungsdampfdruck p_i^* :

$$\Delta\tilde{y}_{O_2} \propto \Delta\tilde{y}_{H_2O} = \frac{\Delta p_{H_2O}}{p_{ges}} = \frac{\Delta\varphi \cdot p_{H_2O}^*}{p_{ges}} \quad \text{Gl. 4.3}$$

Wie in Abbildung 4.4 links dargestellt, wird die gemessene Luftfeuchte durch die Stickstofffflutung deutlich verringert.

Durch die Abwärtsströmung über den Querschnitt werden im Verfahrensraum vorhandene Partikeln nach unten ausgespült. Die zeitliche Veränderung der mit dem Handgerät *Arti HHPC-2* gemessenen Partikelkonzentration ist in Abbildung 4.4 rechts aufgetragen. Nach ca. 12 Minuten wird die ISO-Reinraumklasse⁹ von 8 auf 6 verbessert, was für eine Partikelgröße von 0,3 μm einer Anzahl unter 102.000 und für 0,5 μm unter 35.200 Partikeln je m^3 entspricht.

⁹ Reinraumklassen nach ISO 14644-1: ISO 8 - 0,5 μm : 3.520.000; ISO 7 - 0,5 μm : 352.000; ISO 6 - 0,3 μm : 102.000 und 0,5 μm : 35.200; ISO 5 - 0,3 μm : 10.200 und 0,5 μm : 3.520

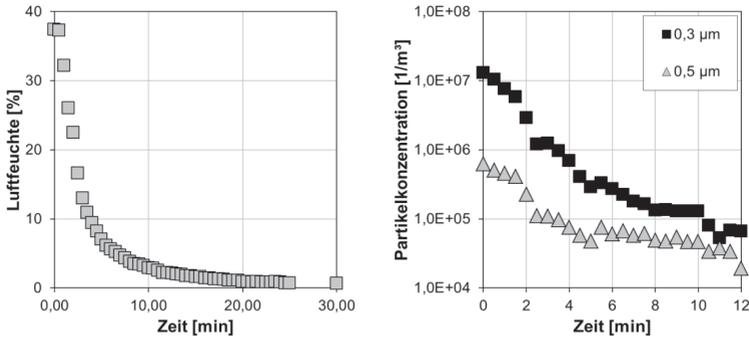


Abbildung 4.4: Links: Gemessene Luftfeuchte über der Zeit bei Inertisierung des Batch-Coaters bei gemessener Temperatur von 26°C. Rechts: Gemessene Konzentration von Partikeln der Größe 0,3 und 0,5 µm im Batch-Coater über der Zeit.

Versuche zur kontinuierlichen Beschichtung wurden an der Pilotanlage (Rolle-zu-Rolle-Anlage) vom *Typ BC 43* der Firma *Coatema Machinery GmbH* durchgeführt.

Beschreibung der Rolle-zu-Rolle-Anlage

Diese besteht aus einer Bandab- und -aufwicklung, Coronareinigung, einer Beschichtungskammer und einer anschließenden Trockereinheit mit einer Länge von 2 m. Auf der Pilotanlage können Beschichtungsgeschwindigkeiten zwischen 0,2 m/min und 20 m/min eingestellt werden. Beim elektrisch beheizten Heißlufttrockner erfolgt die Luftzufuhr an der Ober- und Unterseite des Substrats über Schlitzdüsen. Details zur Anlage finden sich im Handbuch (Coatema GmbH 2010) und Erweiterungen für die Beschichtung von organischer Elektronik bei Wengeler (Wengeler 2014).

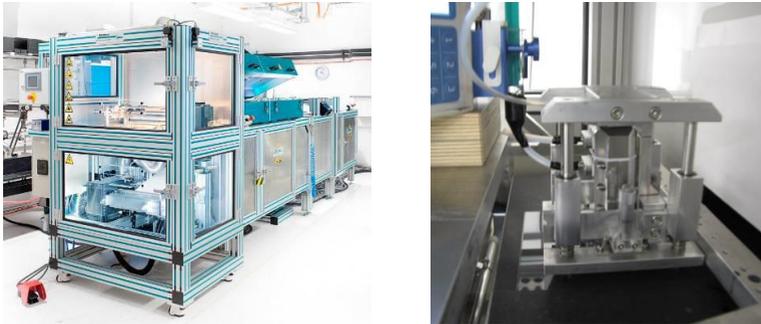


Abbildung 4.5: Foto der Pilotanlage und des Schlitzgießers in der Aufhängung in der Beschichtungskammer.

Wie in Abbildung 4.5 gezeigt, wird der Nassfilm in der Beschichtungskammer mit dem senkrecht in einer speziellen Aufhängung justierten Schlitzgießer auf das flexible Substrat aufgebracht und anschließend getrocknet.

Die in diesen Anlagen verwendeten Beschichtungsmethoden werden in den folgenden Kapiteln theoretisch betrachtet und die Prozessstabilität für die OLED-Lösungen wird experimentell untersucht.

4.2 Analyse des Rakelprozesses zur Beschichtung von kleinen Molekülen

Der Rakelprozess wird theoretisch beschrieben und Gleichungen zur Bestimmung der Nassfilmdicke werden hergeleitet. Für den experimentellen Aufbau und die verwendeten Lösungen wird eine Kalibrierung der Prozessparameter durchgeführt.

4.2.1 Theoretische Betrachtung der Rakelbeschichtung

Aus der Navier-Stockes-Gleichung ergibt sich für den zweidimensionalen isothermen Fall bei stationärem Strömungsfeld bei der Rakelbe-

schichtung der Druckgradient in Beschichtungsrichtung y mit dem Druck p , der Schubspannung τ , der Ortskoordinate z , der Viskosität η und der Geschwindigkeit u zu:

$$\frac{\partial p}{\partial y} = \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\eta \cdot \frac{\partial u}{\partial z} \right) \quad \text{Gl. 4.4}$$

Die Integration der Geschwindigkeit senkrecht zur Beschichtungsströmung bei den Randbedingungen $u(z=0)=u_0$ und $u(z=G)=u_G$ mit dem Spalt G ergibt:

$$u = \frac{1}{2\eta} \cdot \frac{\partial p}{\partial y} (z^2 - G \cdot z) + \frac{u_G - u_0}{G} \cdot z + u_0 \quad \text{Gl. 4.5}$$

Die volumetrische Flussrate Q (bezogen auf die Beschichtungsbreite, Einheit m^2/s) ist gemäß Massenerhaltungssatz gegeben durch die Geschwindigkeit und die Nassfilmdicke D oder durch Integration der Geschwindigkeitsgleichung über die Spaltweite G .

$$Q = u_0 \cdot D = \int_0^G u(z) dz = \frac{u_G + u_0}{2} \cdot G - \frac{1}{12\eta} \cdot \frac{\partial p}{\partial y} \cdot G^3 \quad \text{Gl. 4.6}$$

Für den Druckgradienten folgt mit $u(z=G)=u_G=0$:

$$\frac{\partial p}{\partial y} = -\frac{12\eta}{G^3} \cdot \left(Q - \frac{u_G + u_0}{2} \cdot G \right) = \frac{12\eta \cdot u_0}{G^3} \cdot \left(\frac{G}{2} - D \right) \quad \text{Gl. 4.7}$$

Und durch Integration über die Länge L folgt:

$$\Delta p = 12\eta \cdot u_0 \cdot \int_0^L \left(\frac{1}{2G^2(y)} - \frac{D}{G^3(y)} \right) dy \quad \text{Gl. 4.8}$$

Daraus kann die Bestimmungsgleichung der Nassfilmdicke in Abhängigkeit von der vorliegenden Druckdifferenz bei einer Rakel mit konstantem Spalt angegeben werden mit:

$$D = \frac{Q}{u_0} = \frac{G}{2} - \frac{G^3}{12\eta \cdot u_0} \cdot \frac{\partial p}{\partial y} \quad \text{Gl. 4.9}$$

Für den Fall eines Newton'schen Fluids und einer voll ausgebildeten, idealen und laminaren Couette-Strömung im konstanten Rakelspalt ohne Druckgradient ergibt sich aus Gleichung 4.9, dass der prozessierte nasse Film halb so hoch ist wie die eingestellte Rakelspalthöhe und unabhängig von Stoffeigenschaften sowie Beschichtungsgeschwindigkeit.

$$D = \frac{G}{2} \quad \text{Gl. 4.10}$$

Ist die Druckdifferenz nicht null, liegt eine Couette-Poiseuille-Strömung (Druck-Schleppströmung) vor, die je nach Druckdifferenz zu Filmen mit einer Dicke größer oder kleiner als der halben Spaltweite führt. Für Letzteres gilt:

$$\frac{\partial p}{\partial y} > 0 \quad p_{\text{Außen}} > p_{\text{Fluid}} \quad D < \frac{G}{2} \quad \text{Gl. 4.11}$$

Druckdifferenzen können durch hydrostatische, dynamische oder kapillare Kräfte verursacht werden oder z. B. durch eine Pumpe (Kistler und Schweizer 1979; Benkreira, Patel et al. 1994). Für den Kapillardruck finden sich verschiedene Ausdrücke in der Literatur, welche die Oberflächenspannung σ und den Radius des Meniskus enthalten (Hwang 1979; Benkreira, Patel et al. 1994). Beispielsweise kann für den Radius eine Gleichung abhängig von der Spaltweite G und der Nassfilmdicke D angenommen werden, die von Benkreira (Benkreira, Patel et al. 1994) vorgeschlagen wird.

$$\Delta p = 0 - \left(-\frac{\sigma}{G-D} \right) = \frac{\sigma}{G-D} \quad \text{Gl. 4.12}$$

Ist G konstant über die Länge L folgt daraus mit Gleichung 4.8:

$$\frac{\sigma}{G-D} = \frac{12\eta \cdot u_0}{G^3} \cdot \left(\frac{G}{2} - D \right) \cdot L \quad \text{Gl. 4.13}$$

$$\frac{G^3 \cdot \sigma}{12\eta \cdot u_0 \cdot L} - \frac{G^2}{2} = D^2 - \frac{3G \cdot D}{2} \quad \text{Gl. 4.14}$$

Und es kann bei konstantem Spalt die folgende Gleichung für die Nassfilmdicke hergeleitet werden:

$$D = \frac{3}{4}G \pm \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{4}G^2 + \left(\frac{G^3 \cdot \sigma}{3\eta \cdot u_0 \cdot L} \right)} \quad \text{Gl. 4.15}$$

Für die Stoffdaten der hier untersuchten Lösungen mit sehr geringer Viskosität ergeben sich aus Gleichung 4.15 Werte für die Nassfilmdicke in Abhängigkeit der variablen Geschwindigkeit, die stark von der Realität abweichen.

Eine andere Bestimmungsgleichung für die Nassfilmdicke folgt aus der Herleitung und Beschreibung des Tauchverfahrens (engl. dip coating) durch die verschiedenen Autoren Landau, Wilson, Kistler und Britten (Landau und Levich 1942; Wilson 1982; Kistler und Schweizer 1979; Britten 1993) mit der Konstanten C und der Gravitationskonstanten g .

$$D = C \cdot \frac{(\eta \cdot u_0)^{2/3}}{\sigma^{1/6} \cdot (\rho \cdot g)^{1/2}} \quad \text{Gl. 4.16}$$

Für die Konstante C finden sich in der Literatur unterschiedliche Angaben, die in Tabelle 4.1 aufgeführt sind.

Tabelle 4.1: Konstante C der Gleichung 4.16.

Quelle	Konstante C [-]	Bemerkung
Landau 1942	2,29	
Kistler 1979	0,94	Für Newton'sche Fluide
Britten 1993	$\frac{1,34}{C_0} \rightarrow 0,67$	C_0 winkelabhängig: Horizontale Platte $C_0 = 2$

Neben der Bestimmung der sich einstellenden Schichtdicke ist die Stabilität der Beschichtungsströmung wichtig. Diese kann dadurch gewährleistet werden, dass keine Rückströmung unter der Rakel auftritt. Dafür gilt das folgende Kriterium für die Geschwindigkeit, welches mit Gleichung 4.5 und 4.9 umgeformt werden kann:

$$\begin{aligned}
 u/u_0 &\geq 0 \\
 &= \frac{1}{u_0} \cdot \left(\frac{1}{2\eta} \cdot \frac{\partial p}{\partial y} (z^2 - G \cdot z) + \frac{u_G - u_0}{G} \cdot z + u_0 \right) \\
 &= \frac{1}{u_0} \cdot \left(\frac{1}{2\eta} \cdot \frac{12\eta \cdot u_0}{G^3} \left(\frac{G}{2} - D \right) (z^2 - G \cdot z) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{u_G - u_0}{G} \cdot z + u_0 \right) \qquad \text{Gl. 4.17} \\
 &= \frac{6}{G^3} \cdot \left(\frac{G}{2} - D \right) \cdot (z^2 - G \cdot z) - \frac{z}{G} + 1 \\
 &= \left(1 - \frac{z}{G} \right) \cdot \left[1 - 3 \frac{z}{G} \cdot \left(1 - \frac{2D}{G} \right) \right]
 \end{aligned}$$

Bei diesem Produkt ist der erste Faktor immer positiv und für den zweiten Faktor ergibt sich:

$$D \geq \frac{G}{2} - \frac{1}{6z/G} G \geq \frac{G}{3} \quad \text{Es gilt: } \frac{G}{D} \leq 3 \qquad \text{Gl. 4.18}$$

Bei einem Verhältnis der Spaltweite G zur Nassfilmdicke D kleiner als drei sollte nach Gleichung 4.18 keine Rückströmung auftreten. Durch diese Rückströmung entstehen Verwirbelungen und Totvolumina, welche zu einem inhomogenen Nassfilm führen können.

Davard (Davard und Dupuis 2000) zeigt mit Versuchen zur Visualisierung der Strömung verschiedener Medien unter einer Streif rakel den Einfluss eines variierenden Anstellwinkels auf. In der Literatur werden auch Modelle für nicht-Newton'sche Fluide von Hwang und Greener (Hwang 1979; Greener und Middlemann 1974) sowie von Tallmadge für weitere Rakelgeometrien aufgestellt (Tallmadge und Tuntiblarphol 1984). Im Rahmen dieser Arbeit werden diese Teilaspekte jedoch nicht weiter betrachtet, da sie im vorliegenden Aufbau und bei den vorliegenden Lösungen eine untergeordnete Rolle spielen.

4.2.2 Stabilität und Schichtdicke

Für den verwendeten experimentellen Aufbau (Batch-Coater) und die verwendeten OLED-Lösungen wurde eine Kalibrierung der Beschichtungsparameter durchgeführt. Als Stoffsysteme wurden NPB in Chloroform und Spiro-MeO-TAD in Toluol genutzt. Die Trockenfilmdicken der Proben wurden mittels Profilometer¹⁰ mittig auf dem Substrat gemessen. Dabei wurde die Oberfläche mit einer Spitze bei konstantem Druck abgetastet und Rauigkeit und Schichtdicke wurden detektiert. Wie am Anfang des Kapitels erläutert, kann daraus mit den bekannten Dichten (siehe Anhang 9.2.8) die Nassfilmdicke berechnet werden. Es wird der Einfluss der Feststoffkonzentration, des Aufgabevolumens der Lösung, der Beschichtungstemperatur, des Rakelspalts und der Beschichtungsgeschwindigkeit auf die Schichtdicke diskutiert und die übrigen

¹⁰ In dieser Arbeit wurden das Dektak 8 der Firma Veeco am Institut für Nanotechnologie am KIT sowie das DektakXT der Firma Bruker verwendet.

Parameter werden jeweils konstant gehalten. Die Daten sind im Einzelnen in Anhang 9.3 aufgeführt.

Die Trockenfilmdicke steigt bei gleichbleibenden Bedingungen mit der **Feststoffkonzentration**, während die daraus berechnete Nassfilmdicke konstant bleibt. Dies ist zu erwarten, da sich die Stoffeigenschaften der Lösungen mit steigender Feststoffkonzentration kaum ändern. Mit steigendem **Aufgabevolumen** wird die Nassfilmdicke erhöht. Da sich die Menge an Lösung während der Prozessierung vor dem Rakelspalt ändert, ist beim Rakeln von diesen Materialien von einem leichten Schichtdickengradienten in Beschichtungsrichtung auszugehen. Eine Erhöhung der **Temperatur** führt zur Verringerung der Viskosität. Für eine sinkende Viskosität wird eine Tendenz zu einer sinkenden Nassfilmdicke gemessen. Eine zu hohe Temperatur von ca. 80°C kann zur Bildung von Lochdefekten führen, während eine zu niedrige Temperatur von ca. 20°C die Trocknung verlangsamt, wodurch inhomogene Schichtdickenverteilungen und Entnetzung (siehe Kapitel 4.4.2) entstehen. Die Versuchsreihe mit variierten **Rakelspalthöhen** in Abbildung 4.6 zeigt, dass diese für die gewählten Versuchsbedingungen keinen Einfluss auf die Schichtdicke haben. Die Strömung im Rakelspalt weicht überraschenderweise stark von der Vorstellung einer idealen Couette-Strömung ab.

Für diesen experimentellen Aufbau und die vorliegenden OLED-Lösungen ergibt sich ein positiver Druckgradient aus Gleichung 4.9, da die Schichtdicken geringer sind als die halbe Spaltweite. Es wird eine hohe rückwirkende Kapillarkraft erzeugt, die sich mit der hohen Oberflächenspannung, der geringen Spaltweite und der niedrigen Viskosität der verwendeten Lösungen erklären lässt. Die mit der Bestimmungsgleichung 4.16 für die Stoffdaten der OLED-Lösung berechnete Nassfilmdicke mit dem Faktor nach Britten liegt nur geringfügig über den

Messdaten. Eine Anpassung an die Messdaten ergibt einen Wert der Konstante C von 0,57.

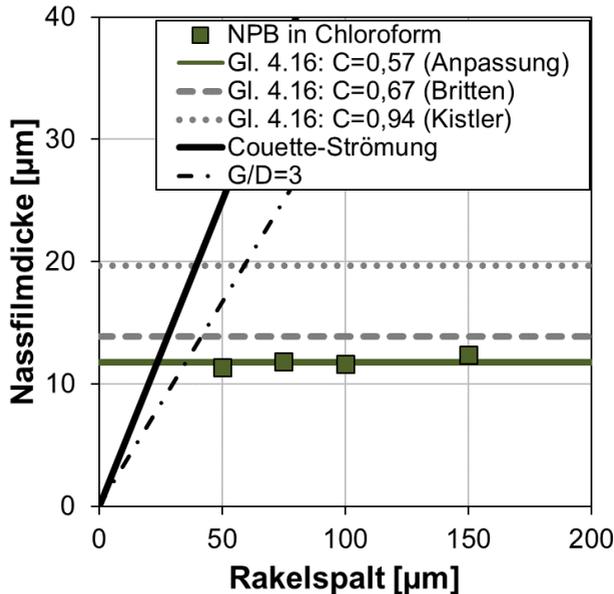


Abbildung 4.6: Berechnete Nassfilmdicken aus vermessenen Trockenfilmen aus NPB gelöst in Chloroform bei verschiedenen Rakelspalthöhen (konstant: $c = 10 \text{ mg/ml}$, $V = 35 \text{ µl}$, $T = 40^\circ\text{C}$, $u = 100 \text{ mm/s}$) und Vergleich mit Berechnungen nach Gleichung 4.16 (verschiedene Werte der Konstanten C), unter Annahme einer Couette-Strömung und für den Grenzfall $G/D = 3$ (Daten für Gleichung 4.16: $\eta = 0,5 \text{ mPas}$, $\sigma = 27 \text{ mN/m}$, $\rho = 1,4 \text{ g/cm}^3$, $g = 9,81 \text{ m/s}^2$).

Der Einfluss von **Geschwindigkeit** und Viskosität wirkt entsprechend der theoretischen Betrachtungen in die gleiche Richtung. Wie an den Messpunkten in Abbildung 4.7 zu sehen ist, kann durch hohe Beschichtungsgeschwindigkeiten eine deutliche Zunahme der Filmhöhe erreicht werden. Aus den Versuchswerten ist bei hohen Geschwindigkeiten eine

Tendenz zu einem maximalen Schichtdickengrenzwert erkennbar. Da jedoch die Homogenität der Filme stark abnimmt, waren oberhalb von Geschwindigkeiten von 150 mm/s keine Messungen mehr möglich. Die Messdaten liegen unterhalb der theoretischen Nassfilmdicke bei idealer Couette-Strömung.

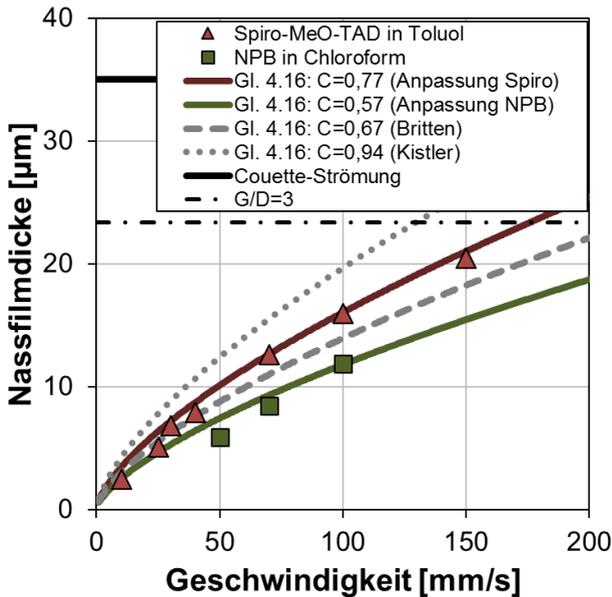


Abbildung 4.7: Berechnete Nassfilmdicken aus vermessenen Trockenfilmen aus NPB gelöst in Chloroform ($c = 10 \text{ mg/ml}$) und Spiro-MeO-TAD gelöst in Toluol ($c = 20 \text{ mg/ml}$) bei verschiedenen Geschwindigkeiten (konstant: $G = 70 \text{ } \mu\text{m}$, $V = 35 \text{ } \mu\text{l}$, $T = 40^\circ\text{C}$) und Vergleich mit Berechnungen nach Gleichung 4.16 (verschiedene Werte der Konstanten C), unter Annahme einer Couette-Strömung und für den Grenzfall $G/D = 3$.

Mit der Bestimmungsgleichung 4.16 und den Stoffdaten der OLED-Lösung berechnete Nassfilmdicken in Abhängigkeit der Geschwindig-

keit sind für unterschiedliche Faktoren C dargestellt, wobei der Faktor nach Britten die Messdaten im betrachteten Bereich im Mittel gut wiedergibt. Die Unterschiede zwischen den verwendeten Materialien könnten auf Abweichungen der für die Berechnung der Nassfilmdicke benötigten Dichten oder geringe Messgenauigkeiten zurückzuführen sein.

Um homogene OLED-Nassfilme zu erzeugen, werden die in Tabelle 4.2 aufgeführten Standardbedingungen gewählt. Es stellen sich ein Nassfilm von ca. $15 \mu\text{m}$ und eine Trockenfilmdicke abhängig von der Konzentration ein.

Tabelle 4.2: Gewählte Standardrakelparameter für Lösungen kleiner Moleküle.

Schicht	G [μm]	T [$^{\circ}\text{C}$]	u [mm/s]	V [μl]
1	70	60	100	40

Theoretisch tritt eine Rückströmung des Fluids unter das Rakelmesser auf, sofern die Nassfilmdicke bei dem hier verwendeten Spalt von $70 \mu\text{m}$ kleiner ist als $23,3 \mu\text{m}$ ($70/3$, Gleichung 4.18), und es können sich Totzonen des Fluids bilden. Obwohl dieses Kriterium bei den betrachteten Versuchen erfüllt ist, können homogene Nassfilme erzeugt werden. Bei einer Skalierung zu einem kontinuierlichen stationären Rakelprozess ist gegebenenfalls der Aspekt der Rezirkulation genauer zu betrachten. Durch Wirbelbildung könnte sich die Konzentration unter der Rakel nach einer Weile ändern oder Material aufgrund der Löslichkeit ausfallen.

4.2.3 Herstellung einer zweiten organischen Schicht durch Rakelbeschichtung

Wird eine Flüssigkeit auf eine trockene Materialschicht aufgebracht, die sich orthogonal zu dem Material der trockenen Schicht verhält, das heißt, kein Lösemittel ist, so sollte die unterliegende Schicht nicht angelöst und abgetragen werden. Die hier verwendeten kleinen Moleküle sind in den verwendeten organischen Lösemitteln für die zweite Materialschicht nicht vollständig unlöslich. Während des Rakelns kommt es abhängig von Beschichtungsparametern zu einer Abtragung des untersuchten unterliegenden Materials.

Für die Homogenität der Doppelschicht und Abtragung der ersten Schicht durch das Lösemittel oder die Lösung der zweiten Schicht sind die folgenden Abhängigkeiten von den Rakel-Beschichtungsbedingungen gefunden worden. Gemessen wurde die Abnahme der Schichtdicke.

Keinen Einfluss hat die **Konzentration** der Lösung der zweiten Schicht. Trotz möglicher Sättigung des Lösemittels mit dem Material der zweiten Schicht kann Material der ersten Schicht abhängig vom Löslichkeitsverhalten abgelöst und abgetragen werden. Die **Temperatur** zeigt einen starken Einfluss auf die Homogenität der Schicht, jedoch kann kein Einfluss auf den Materialabtrag festgestellt werden. Mit hoher **Rakelgeschwindigkeit** und kurzer Verweilzeit der Lösung auf der unteren Schicht kann der Materialverlust reduziert werden. Zu hohe Geschwindigkeiten führen jedoch zu inhomogenen Beschichtungen. Ein niedriges **Aufgabevolumen** reduziert den Materialabtrag, jedoch kann ein zu geringes Aufgabevolumen zu einer starken Änderung der aufgetragenen Lösung über der Substratlänge und einem Schichtdickengradienten führen.

Im Vergleich zu den Standardrakelbedingungen der ersten Schicht wird für die zweite Schicht nur das Aufgabevolumen reduziert, da Temperatur

und Geschwindigkeit bereits für eine homogene Filmbildung ausgewählt wurden (Tabelle 4.3). Es stellen sich ein Nassfilm von ca. 10 μm und eine Trockenfilmdicke abhängig von der Konzentration ein.

Tabelle 4.3: Gewählte Standardrakelparameter bei der Prozessierung einer zweiten Lösung kleiner Moleküle auf eine erste Schicht.

Schicht	G [μm]	T [$^{\circ}\text{C}$]	u [mm/s]	V [μl]
2	70	60	100	20

Die Fotos unter UV-Licht in Tabelle 4.4 zeigen für das gewählte Materialsystem NPB/BAIq die geringe Abtragung der ersten NPB-Schicht bei diesen optimierten Rakelparametern. Der erste NPB-Film wurde dabei teilweise entfernt (weggelöster Schriftzug) und anschließend BAIq aus dem Lösemittel Toluol aufgetragen. Mit anderen Prozessbedingungen würde das nicht-orthogonale Lösemittel die erste Materialschicht deutlich ablösen. Hier ist nach dem Auftragen der zweiten Schicht der Schriftzug („KIT“) der ersten Schicht noch zu erkennen.

Tabelle 4.4: Optische Beurteilung unter UV-Licht: NPB-Einzelschicht mit weggelöstem „KIT“-Schriftzug und Doppelschicht aus NPB/BAIq. BAIq ist auf dem für NPB nicht-orthogonalen Lösemittel Toluol aufgetragen.

Foto unter UV-Licht	NPB-Einzelschicht mit weggelöstem Schriftzug („KIT“)	Doppelschicht aus NPB (mit Schriftzug) und BAIq (aufgetragen aus Toluol)
		

Eine weitere Aussage über die Vermischung der Schichten ist über diese Methode nicht möglich. In der Literatur wird diese Methode von Tseng

und Chen vorgestellt und das Vorhandensein des darunterliegenden Schriftzugs als Indiz für eine nicht vermischte Doppelschicht herangezogen (Tseng, Meng et al. 2008; Chen, Chang et al. 2011). Diese Behauptung wird im Laufe der Untersuchungen dieser Arbeit (siehe Kapitel 5) widerlegt. Es kann gezeigt werden, dass die Materialien der dargestellten Doppelschicht trotz klaren Schriftzugs vermischt sind.

Als weiteres Verfahren wird der Schlitzguss als eine Methode untersucht, die eine Vordosierung des Nassfilms erlaubt.

4.3 Analyse des Schlitzgussverfahrens zur Beschichtung von kleinen Molekülen

Für den Schlitzguss wird in diesem Unterkapitel ein Prozessfenster für defektfreie Beschichtung theoretisch entwickelt und für den hier verwendeten experimentellen Aufbau und die verwendeten Lösungen vermessen und verglichen.

4.3.1 Theoretische Betrachtung des Einzelschicht-Schlitzgießers

Zur Erzeugung homogener Filme bei der Verwendung eines Schlitzgießers ist eine stabile Flüssigkeitsbrücke zwischen Gießerlippe und Substrat entscheidend. Um einen stabilen Betriebspunkt zu erhalten, muss der Druckverlust durch viskose Kräfte über den Kapillardruck an der Phasengrenze der Flüssigkeit ausgeglichen werden (Kistler und Schweizer 1979). Die Beschichtungsparameter **Geschwindigkeit**, **Volumenstrom** und **Spalthöhe** können nicht beliebig gewählt werden. Innerhalb eines Parameterbereichs, oder Beschichtungsfensters in Abhängigkeit dieser Größen, können charakteristische strömungsbedingte Fehler verhindert werden.

Wird die Geschwindigkeit für den eingesetzten Volumenstrom zu niedrig gewählt, so kann es zu einer Benetzung der Upstream-Gießlippe (engl. swelling) kommen. Bei zu hohen Geschwindigkeiten können Luft-einschlüsse am Upstream-Meniskus entstehen (engl. air entrainment). Dies kann zu einem bewegten, nicht fest gepinnten Upstream-Meniskus führen, wodurch aufgrund von Volumenfluktuation Streifen quer zur Beschichtungsrichtung (engl. barring) entstehen. Am Downstream-Meniskus wird bei zu hohen Geschwindigkeiten als Grenze eine Mindestnassfilmdicke (engl. low-flow limit) erreicht, unter welcher in Beschichtungsrichtung Streifen im Film (engl. ribbing) bis hin zu Streifen mit unbeschichteten Bereichen (engl. rivulets) oder Einschnürungen des Films auftreten. Ausführlich ist dies von Kistler bzw. Guttoff beschrieben (Kistler und Schweizer 1979; Guttoff und Cohen 2006).

Es gibt verschiedene Ansätze, um Stabilitätsfenster von Schlitzgussbeschichtungen zu beschreiben. Durch das theoretische Viskokapillarmodell kann die Mindestnassfilmdicke bei einer bestimmten Geschwindigkeit dargestellt werden. Die durch die Bewegung des Substrats unter der Gießlippe vorliegende Couette-Strömung wird von einer entgegengesetzten Poiseuille-Strömung überlagert. Wenn die Nassfilmdicke sinkt, steigt der Anteil der Poiseuille-Strömung. Eine minimale Nassfilmdicke wird erreicht, wenn die Druckdifferenz zwischen Punkt 2 (p_0) und 1 (p_1) in Abbildung 4.8 am Downstream-Meniskus ein Maximum erreicht.

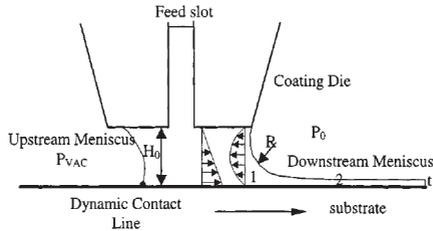


Abbildung 4.8: Zweidimensionale Schemazeichnung mit Druckverteilung im Schlitzzieher im Schnitt entlang der Beschichtungsrichtung (Carvalho und Kheshgi 2000).

Dieser Druckunterschied ändert die Krümmung des Downstream-Meniskus, welche in Abhängigkeit des Radius R angenähert werden kann:

$$p_0 - p_1 = \frac{\sigma}{R} \quad \text{Gl. 4.19}$$

Bei minimalem Radius besteht gerade noch eine stabile Flüssigkeitsbrücke zwischen Gießlippe und Substrat. Wenn die freie Oberfläche als zylindrisch angenommen wird, kann der Radius im Grenzfall vereinfacht mit der Spaltweite G und der minimalen Nassfilmdicke D beschrieben werden:

$$R = \frac{G - D_{\min}}{2} \quad \text{Gl. 4.20}$$

Von Landau und Ruschak wird ein Zusammenhang für die Druckdifferenz in Abhängigkeit von der Nassfilmdicke, den Stoffdaten und der Geschwindigkeit aufgestellt (Landau und Levich 1942; Ruschak 1976):

$$p_0 - p_1 = 1,34 \left(\frac{\eta \cdot u}{\sigma} \right)^{2/3} \cdot \frac{\sigma}{D} \quad \text{Gl. 4.21}$$

Zusammengefügt ergeben diese Gleichungen:

$$\frac{\eta \cdot u}{\sigma} = \left(\frac{1}{1,34} \cdot \frac{2}{G/D-1} \right)^{\frac{3}{2}} = 0,65 \cdot \left(\frac{2}{G/D-1} \right)^{\frac{3}{2}} \quad \text{Gl. 4.22}$$

Mit dimensionslosen Kennzahlen kann Gleichung 4.22 entdimensioniert dargestellt werden. Die Kapillarzahl Ca enthält die Stoffdaten Viskosität η und Oberflächenspannung σ sowie den Betriebsparameter der Substratgeschwindigkeit u . Sie stellt das Verhältnis von viskosen zu Oberflächenspannungskräften dar. Der dimensionslose Spalt enthält den Betriebsparameter Beschichtungsspalt G und die Nassfilmdicke D , die durch den Volumenstrom verändert werden können.

$$Ca = \frac{\eta \cdot u}{\sigma} \quad G^* = \frac{G}{D} \quad \text{Gl. 4.23}$$

Damit ergibt sich die Gleichung für das Viskokapillarmodell bei Kistler bzw. Carvalho (Kistler und Schweizer 1979; Carvalho und Khesghi 2000). In einem dimensionslosen Diagramm kann das Betriebsfenster dargestellt werden. Wird die dimensionslose Kapillarzahl Ca als Funktion der dimensionslosen Spaltweite G^* aufgetragen, so ergibt sich oberhalb des Graphen ein Parameterbereich, in dem Beschichtungsfehler wie Ribbing, Rivulets und Einschnürung auftreten können.

$$Ca = 0,65 \cdot \left(\frac{2}{G^* - 1} \right)^{\frac{3}{2}} \quad \text{Gl. 4.24}$$

Eine weitere Gleichung entwickelten Higgins und Scriven (Higgins und Scriven 1980) in Abhängigkeit eines gefüllten Upstream-Spalts bei zusätzlicher Berücksichtigung von viskosen Kräften. Für einen fest gepinnnten Upstream-Meniskus gilt mit dem Kontaktwinkel θ zwischen Fluid und Substrat:

$$D = 1,34Ca^{2/3} \cdot \frac{G}{1 + \cos(\Theta)} \quad \text{Gl. 4.25}$$

Daraus ergibt sich eine veränderte Gleichung für die kritische Kapillarzahl.

$$Ca = 0,65 \cdot \left(\frac{1 + \cos(\Theta)}{G^*} \right)^{\frac{3}{2}} \quad \text{Gl. 4.26}$$

Zusätzlich wird in dem dimensionslosen Diagramm von Lee mit experimentellen Daten eine Abhängigkeit der dimensionslosen minimalen Nassfilmdicke t (Verhältnis der Nassfilmdicke zum Spalt) vom Beschichtungsspalt G aufgezeigt (Lee, Liu et al. 1992). Der Parameter t entspricht der reziproken, vorher verwendeten dimensionslosen Spaltweite G^* . Mit zunehmender Spaltweite G (unterschiedliche Symbole im Diagramm) sinkt der Wert von t in Abbildung 4.9, entsprechend steigt der Wert von G^* und das Beschichtungsfenster vergrößert sich.

Wie beim Rakelprozess treten bei Verhältnis der Spaltweite G zur Nassfilmdicke D größer als drei Rückströmungen des Fluids auf, welche zu Instabilitäten des Nassfilms führen können.

Durch eine Vakuumkammer an der Upstream-Seite kann zusätzlich eine Druckdifferenz aufgebaut werden und das Beschichtungsfenster dadurch erweitert werden. An dieser Stelle wird auf weiterführende Literatur von Higgins oder Durst verwiesen (Higgins und Scriven 1980; Durst, Dongari et al. 2007).

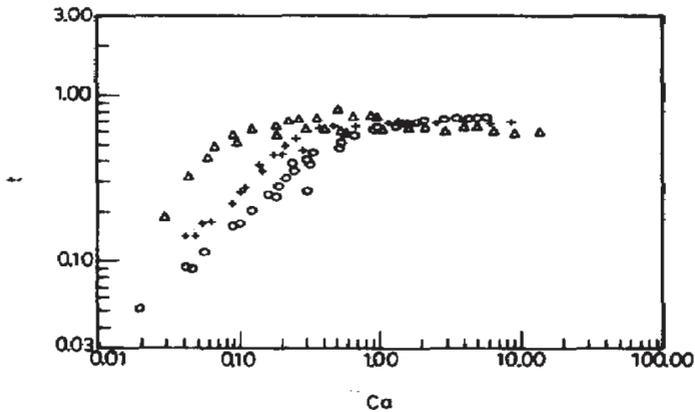


Abbildung 4.9: Dimensionsloses Beschichtungsfenster nach Lee (Lee, Liu et al. 1992). Aufgetragen ist die dimensionslose Nassfilmdicke t (reziproke dimensionslose Spaltweite) über der Kapillarzahl. Die Symbole zeigen die Mindestfilmdicke für unterschiedliche Spaltweiten: (Δ) $G = 0,2$ mm, (+) $G = 0,5$ mm, ($^{\circ}$) $G = 1$ mm.

Für Untersuchungen zum Prozessfenster der Schlitzguss-Beschichtung wurde ein „*Development Coater*“ von der Firma *TSE Troller* verwendet, der in Abbildung 4.10 abgebildet ist und nachfolgend erläutert wird. Trockene Filme zur Vermessung der Schichtdicke wurden mit dem *Batch-Coater* hergestellt.

4.3.2 Stabilität und Schichtdicke

Der *Development Coater* besteht aus einer rotierenden Stahlwalze mit einem Durchmesser von 350 mm. Bei der Einstellung des Spalts zwischen Lippen und Rolle ist die Rundlaufgenauigkeit der Rolle von ca. 10 μm zu berücksichtigen. Details zur Anlage finden sich in der technischen Dokumentation (Döll 2009). Über die Drehzahl der Rolle kann die Beschichtungsgeschwindigkeit in einem großen Bereich von 2 m/min (33,3 mm/s) bis 600 m/min (10.000 mm/s) vorgegeben werden.

Damit bietet sich die Möglichkeit, Beschichtungsparameter über einen weiten Bereich an Geschwindigkeiten zu untersuchen und insbesondere auch Beschichtungsfenster für industrierelevante Produktionsgeschwindigkeiten zu bestimmen. Die Temperatur der Rolle kann nicht verändert werden, alle Beschichtungsversuche erfolgen daher bei Raumtemperatur von ca. 21°C in einer temperierten Laborumgebung.

Die Stabilität des Nassfilms kann direkt nach der Beschichtung untersucht werden. Mit einer speziellen Vorrichtung wird der Schlitzgießer wie in Abbildung 4.10 skizziert in 30° Position angestellt.¹¹ Die Entlüftung des Schlitzgießers muss vor Beginn der Versuche sichergestellt werden. Der Nassfilm wird direkt auf die Stahlwalze ohne weiteres Substrat beschichtet und auf der Rückseite wieder abgerakelt. Zusätzlich wird mit einer Kamera direkt das Fluid im Spalt zwischen Schlitzdüsenlippe und Rolle visualisiert.

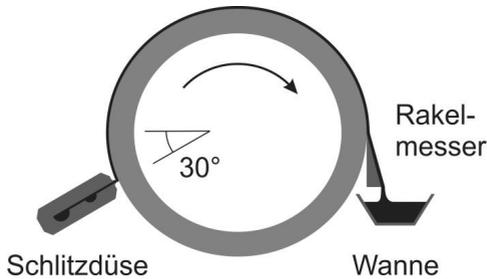


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus (Schmitt, Baunach et al. 2013).

Um ein geeignetes Beschichtungsfenster zu ermitteln, wurden reine Lösemittel als Modellsystem für Lösungen aus kleinen Molekülen sowie verschiedene Lösungen kleiner Moleküle und Polymere mit den be-

¹¹ Die Aufbauten wurden von Dipl.-Ing. M. Schmitt im Rahmen seiner Promotion gefertigt und angebracht.

schriebenen neu entwickelten Schlitzgießern unter Variation der Spalthöhe, der Beschichtungsgeschwindigkeit und des Volumenstroms beschichtet. Die Beurteilung der Filme erfolgte optisch durch Beobachtung der Homogenität der Nassfilme bzw. der beim Viskokapillarmodell beschriebenen Beschichtungsfehler, die hier als Rivulets oder Einschnürung auftreten. Da die verwendeten OLED-Materialien bei Raumbelichtung kaum sichtbar sind, wurde die Stabilität der Nassfilme, wie in Abbildung 4.11 gezeigt, teilweise durch UV-Licht (365 nm Wellenlänge) besser visualisiert.

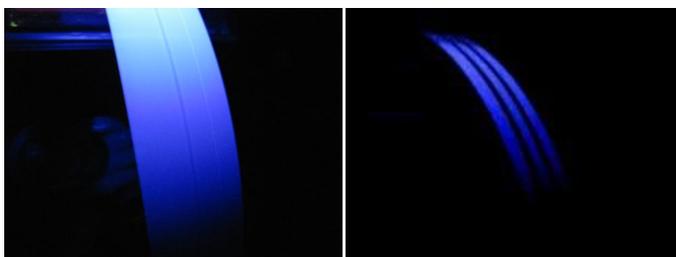


Abbildung 4.11: Visualisierung von Homogenität (links) und Beschichtungsfehlern (rechts) der OLED-Nassfilme (hier Spiro-MeO TAD gelöst in Toluol). Beschichtet auf eine Stahlwalze und beobachtet unter UV-Licht (365 nm Wellenlänge).

Zu Beginn der Versuche wurde aus analytischer Vorbetrachtung eine Limitierung bis zu einem Wert der dimensionslosen Spaltweite von drei erwartet, da darüber eine Rückströmung des Fluids vorhergesagt wird. Dies wurde hier nicht bestätigt und es konnten homogene Filme bis zu einer maximalen dimensionslosen Spaltweite von ca. 50 erzeugt werden. Es wurde eine minimale Nassfilmdicke von 1-2 μm erreicht.

Die Symbole in Abbildung 4.12 zeigen die experimentell ermittelten Stabilitätsgrenzen für unterschiedliche Spaltweiten bei Variation der Geschwindigkeiten, d. h. der Ca-Zahl, und Volumenströme, d. h. der Nassfilmdicke. Bei diesen Parametern wird jeweils der dünnstmögliche

Film erzeugt. Die geringe Viskosität führt zu sehr geringen Kapillarzahlen.

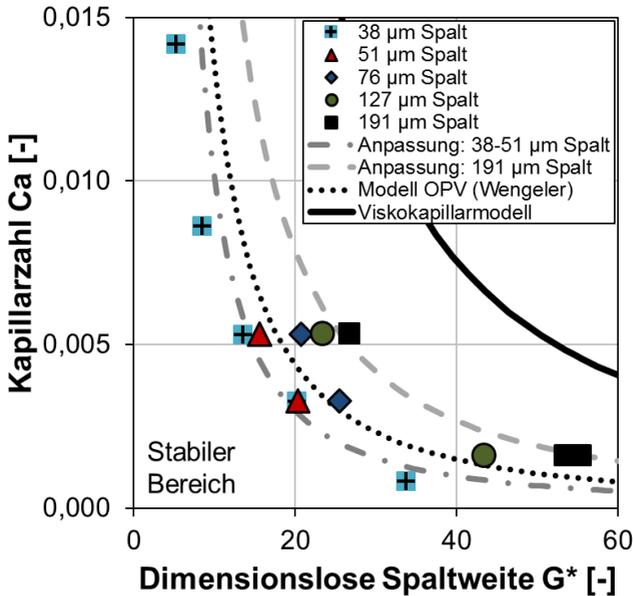


Abbildung 4.12: Dimensionsloses Beschichtungsfenster für das Schlitzgießen von SMOLED-Lösungen. Die Symbole zeigen die experimentell ermittelten Stabilitätsgrenzen für fünf unterschiedliche Spaltweiten bei Variation der Geschwindigkeit und des Volumenstroms. Die Linien geben die Stabilitätsgrenzen nach eigener Anpassung und von Modellen aus der Literatur (Viskokapillarmodell und OPV-Modell nach Wengeler (Wengeler 2014)) wieder (siehe Tabelle 4.6).

Bei gleichbleibendem Spalt kann eine stabile Beschichtung bei steigender Geschwindigkeit und damit steigender Kapillarzahl nur bei geringerem dimensionslosen Spalt G^* und damit einer höheren Nassfilmstärke realisiert werden (siehe Spalte 1 & 2 in Tabelle 4.5). Bei den Versuchsergebnissen gemäß Abbildung 4.12 zeigt sich zusätzlich die

von Lee beschriebene Vergrößerung des Beschichtungsfensters mit größerer Spaltweite (Lee, Liu et al. 1992). Mit zunehmender Spaltweite steigt die maximal einstellbare dimensionslose Spaltweite an. Zwar erhöht sich die minimal einstellbare Nassfilmdicke, jedoch kann ein größerer Abstand der Düse vom Substrat gewählt werden (siehe Spalte 1 & 3 in Tabelle 4.5).

Tabelle 4.5: Stabile Beschichtungsparameter für das Schlitzgießen von SMOLED-Lösungen.

Beschichtungsgeschwindigkeit [m/min]	4,4	14,8	4,4	14,8
Kapillarzahl Ca [-]	0,002	0,005	0,002	0,005
Spaltweite G [μm]	38	38	191	191
Dimensionsloser Spalt G^* [-]	22,5	13,5	53,5	26,7
Minimale Nassfilmdicke D_{\min} [μm]	1,7	2,8	3,6	7,1

Im Vergleich liegen die experimentellen Daten deutlich unter dem Viskokapillarmodell nach Kistler. Die niedrige Viskosität der SMOLED-Lösungen und die geringen Spaltweiten führen zu einer weniger stabilen Flüssigkeitsbrücke im Beschichtungsspalt oder zu Entnetzungseffekten an der Düsenlippe. Abweichungen können durch Schwankungen der Geschwindigkeit und des Spalts aufgrund von Variation der Anlage und des Rollenradius entstehen, insbesondere bei diesen geringen Spaltweiten. Das Modell aus Gleichung 4.24 wurde in dieser Arbeit, analog zu Arbeiten von L. Wengeler (Wengeler 2014) und auf Vorschlag von W. Schabel in 2012, mithilfe eines variablen Vorfaktors n angepasst, welcher in Tabelle 4.6 aufgelistet ist.

$$Ca = n \cdot \left(\frac{2}{G^* - 1} \right)^{\frac{3}{2}} \quad \text{Gl. 4.27}$$

Dabei stimmen die Werte gut mit Messungen von OPV-Materialien bei Spaltweiten von 38-51 μm überein.

Tabelle 4.6: Werte für den Parameter in Gleichung 4.27 zur Beschreibung des Beschichtungsfensters für das Schlitzgießen von SMOLED-Lösungen.

Spaltweite G [μm]	Faktor n [-]	Quelle
	0,65	Viskokapillarmodell (Kistler 1979; Carvalho 2000)
	0,13	OPV-Modell (Wengeler 2014)
38-51	0,08	Spaltabhängige Anpassung an Messdaten
191	0,23	

Wird mit diesen Faktoren eine dimensionslose Spaltweite für eine höhere Geschwindigkeit wie 100 m/min, was industriellen Verfahren entspricht, vorausberechnet, so ergibt sich, wie in Tabelle 4.7 angegeben, für eine Spaltweite von 38 (bzw. 191) μm eine minimale Nassfilmdicke von ca. 9 (bzw. 24) μm . Bei einer damit ausreichenden Distanz der Schlitzdüse vom Substrat kann die Trockenfilmdicke über die Konzentration im benötigten Bereich von ca. 20-100 nm gewählt werden.

Tabelle 4.7: Beispiele für stabile Beschichtungsparameter für das Schlitzgießen von SMOLED-Lösungen.

Beschichtungsgeschwindigkeit [m/min]	100	
Kapillarzahl Ca [-]	0,04	
Spaltweite G [μm]	38	191
Dimensionsloser Spalt G* [-] berechnet nach Tabelle 4.6	4,4	7,9
Minimale Nassfilmdicke D_{min} [μm]	8,6	24,2

Zur Bestimmung des Stabilitätsfensters des zweiten vorgestellten Modells nach Higging in Gleichung 4.26 wird der Kontaktwinkel am Upstream-Meniskus benötigt.

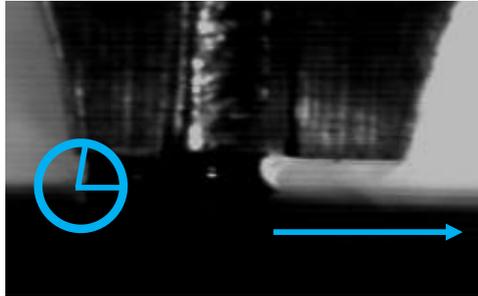


Abbildung 4.13: Kameraaufnahmen der Beschichtungslösung im Spalt zwischen Düsenlippen und Substrat (Stahlwalze) bei der Beschichtung einer Toluol-Einzelschicht bei einem Spalt von 191 μm .

In dem verwendeten experimentellen Aufbau ist es möglich, den Kontaktwinkel der Beschichtungslösung auf dem Substrat aus Kameraaufnahmen des Beschichtungsspalts abzuschätzen. Die Aufnahme bei der Beschichtung einer Toluol-Einzelschicht auf die Stahlwalze ist für einen Spalt von 191 μm in Abbildung 4.13 gezeigt. Der Winkel zwischen Fluid und Substrat liegt bei ca. 80-90°. Für diesen Wert gibt das Modell die experimentell ermittelten Daten in Abbildung 4.14 gut wieder. Jedoch müssen weitere Daten des Kontaktwinkels gesammelt werden, um diese Aussage auch für die weiteren Spaltweiten zu bestätigen. Das Modell sagt für größere Kontaktwinkel, wie die hier beispielhaft eingesetzten 120°, ein kleineres Beschichtungsfenster voraus.

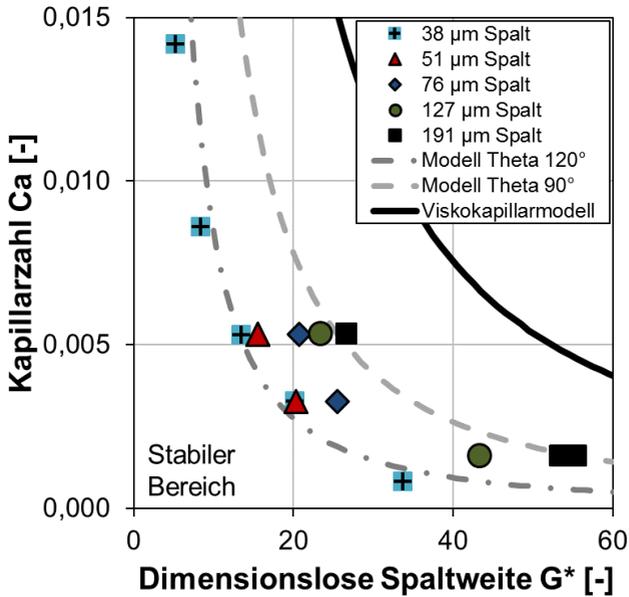


Abbildung 4.14: Dimensionsloses Beschichtungsfenster für das Schlitzgießen von SMOLED-Lösungen. Die Symbole zeigen die experimentell ermittelten Stabilitätsgrenzen für fünf unterschiedliche Spaltweiten bei Variation der Geschwindigkeit und des Volumenstroms. Die Linien geben die Stabilitätsgrenzen nach Gl. 4.26 mit gewähltem Kontaktwinkel und nach Gl. 4.24 (Viskokapillarmodell) wieder.

Innerhalb dieses Prozessfensters können stabile Nassfilme erzeugt werden. Für den Batchprozess zeigte die Wahl eines größeren Beschichtungsspalts einen positiven Effekt auf die Stabilität der Filme. Es werden die in Tabelle 4.8 aufgeführten Standardbedingungen gewählt. Da der Flüssigkeitsfilm beim Schlitzgießprozess nur auf die unterliegende Materialschicht aufgelegt wird und so kein Parametereinfluss auf die Abtragung des Materials zu erwarten ist, wird nicht unterschieden nach Parametern für die erste oder zweite Schicht.

Tabelle 4.8: Standardparameter für Lösungen kleiner Moleküle.

Schicht	G [μm]	T [$^{\circ}\text{C}$]	u [mm/s]	V [ml/min]
1	191	60	15	0,5

Mit diesen Bedingungen wird eine Nassfilmdicke von ca. 15 μm vorgegeben, mit der über die Dichte eine Trockenschichtdicke berechnet wird.

Im Batch-Coater beschichtete und getrocknete Filme zeigten nicht immer eine gute Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Trockenschichtdicken. Neben Ungenauigkeiten bei der Wahl der Stoffdaten, wie der Feststoffdichte, kann diese Diskrepanz auch aus Beschichtungsfehlern, Entnetzung oder Randüberhöhungen resultieren. Das Randprofil einer ca. 100 nm dicken Schicht eines polymeren Modellstoffsystems ist in Abbildung 4.15 über eine Profilmessung visualisiert. Der äußere Rand der Schicht wird bei einer Messstrecke von ca. 0,5 mm detektiert. Die Dicke nimmt nach weiteren 0,5 mm bis zu einem Maximum und Vielfachen der eingestellten Schichtdicke zu. Die anschließend konstante Schichtdicke wird bei ca. 2,5 mm durch einen eingebrachten Kratzer unterbrochen, der genutzt wird, um eine Basis-Nulllinie zu setzen. Das Material der Randüberhöhung der einen Seite, welches hier mit einer Höhe von 500 nm auf ca. 0,1 mm verteilt ist, würde nach einer einfachen Abschätzung homogen verteilt über eine Filmbreite von 35 mm einer zusätzlichen Schichtdicke von ca. 1,5 nm entsprechen.

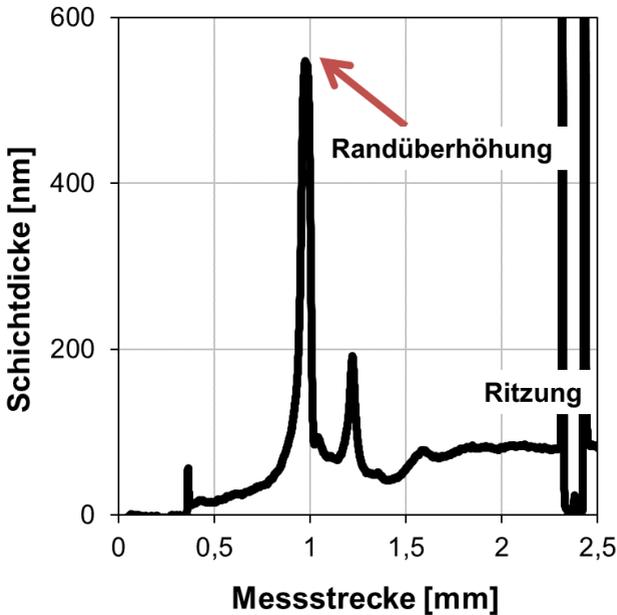


Abbildung 4.15: Randprofil einer ca. 100 nm dicken Schicht eines polymeren Modellstoffsystems. Aufgetragen ist die Schichthöhe über der Messlänge. Im rechten Bereich ist die Ritzung in die Schicht zur Ermittlung der Basislinie zu erkennen.

Es konnte kein Zusammenhang zwischen der Höhe und Breite der Randüberhöhung und Prozessparametern oder unterschiedlichen Schlitzdüsen gefunden werden. Die inhomogene Randbreite der Filme liegt im Bereich von 1-3 mm und die maximale Randüberhöhung zwischen 500-1500 nm bei einer mittleren Schichtdicke von ca. 100 nm. In anknüpfenden Arbeiten werden weitere Untersuchungen in der Arbeitsgruppe durchgeführt, um diese Einflüsse zu klären und die Trockenfilmdicke einzustellen.

Unter den ermittelten Bedingungen können mit Rakel und Schlitzgießer stabile homogene OLED-Nassfilme hergestellt werden. Es folgt die

Trocknung der Einzelschicht, bevor die nächste Lösungsschicht für den Multischichtaufbau aufgebracht wird.

4.4 Trocknung der Nassfilme aus kleinen Molekülen

Im folgenden Kapitel wird die Trocknung der OLED-Lösungen modellhaft beschrieben und exemplarisch bei experimentellen Prozessbedingungen berechnet.

4.4.1 Modellhafte Beschreibung der Trocknung

Der Trocknungsvorgang kann in zwei Abschnitte unterteilt werden. Der erste wird nur durch den Stoffübergang in der Gasphase sowie das Phasengleichgewicht kontrolliert und der zweite Abschnitt durch den diffusiven Stofftransport im Film.

Es können in dieser Arbeit aufgrund der geringen Schichtdicken ($\sim 10 \mu\text{m}$ nass, $\sim 100 \text{ nm}$ trocken), der Temperaturkontrolle des Substrats sowie der Vortemperierung der Lösungen und Substrate weitgehend ideal isotherme Bedingungen angenommen und eingestellt werden.

Stofftransport in der Gasphase

Während der Trocknung findet ein Stofftransport der Lösemittelmoleküle von der Phasengrenzfläche in die Gasphase statt. Allgemein kann für die Berechnung der Kinetik des gaseitigen Stofftransports der Stefan-Maxwell-Ansatz für n-Komponentensysteme angewendet werden mit dem Molenbruch \tilde{y}_i der Komponente i in der Gasphase, der Ortskoordinate z , der molaren Dichte $\tilde{\rho}_g$ in der Gasphase, dem Stefan-Maxwell-Diffusionskoeffizienten δ_{ij} und dem flächenspezifischen Stoffstrom \dot{n}_i der Komponente i (Bird, Stewart und Lightfoot 1976):

$$\frac{\partial \tilde{y}_i}{\partial z} = \sum_{j=1}^n \frac{1}{\tilde{\rho}_g \cdot \delta_{ij}} \cdot (\tilde{y}_i \cdot \dot{n}_j - \tilde{y}_j \cdot \dot{n}_i) \quad \text{Gl. 4.28}$$

Für binäre Systeme mit einer flüchtigen Komponente und einseitiger Diffusion gilt mit dem Molenbruch \tilde{y}_i in der Umgebung (∞) bzw. an der Phasengrenze (Ph), dem Stoffübergangskoeffizienten β_{ig} und der Grenzschichtdicke s (Schlünder 1996):

$$\dot{n}_i = \beta_{ig} \cdot \tilde{\rho}_g \cdot \ln \left(\frac{1 - \tilde{y}_{i,\infty}}{1 - \tilde{y}_{i,Ph}} \right) \quad \text{mit} \quad \beta_{ig} = \frac{\delta_{ig}}{s} \quad \text{Gl. 4.29}$$

Dieser logarithmische Ansatz kann mittels Stefan-Korrektur K_S in den linearen Ansatz überführt werden:

$$\dot{n}_i = \beta_{ig} \cdot \tilde{\rho}_g \cdot (\tilde{y}_{i,Ph} - \tilde{y}_{i,\infty}) \cdot K_S \quad \text{mit} \quad K_S = \frac{\ln \left(\frac{1 - \tilde{y}_{i,\infty}}{1 - \tilde{y}_{i,Ph}} \right)}{\tilde{y}_{i,Ph} - \tilde{y}_{i,\infty}} \quad \text{Gl. 4.30}$$

Für eine geringe Zusammensetzung an der Phasengrenze und niedrige Temperaturen bzw. kleine Stoffströme kann die Stefan-Korrektur K_S zu eins gesetzt werden (Schlünder 1996). Beispielhaft sind Werte für K_S in Tabelle 4.9 berechnet.

Der Stoffübergangskoeffizient lässt sich nach VDI Wärmeatlas (VDI-Wärmeatlas 2006) bei unbekannter Grenzschichtdicke für verschiedene Fälle über Sherwood-Korrelationen berechnen. Für den dimensionslosen Stoffübergangskoeffizienten, die Sherwood-Zahl Sh , gilt allgemein der folgende Zusammenhang mit der charakteristischen Länge L_c :

$$Sh = \frac{\beta_{ig} \cdot L_c}{\delta_{ig}} \quad \text{Gl. 4.31}$$

Die Diffusionskoeffizienten werden mit der Fuller-Gleichung bestimmt, in die das Diffusionsvolumen eingeht (Werte siehe Anhang 9.2). Es gilt mit dem Druck p [bar], der Temperatur T [K], der molaren Masse \tilde{M}_i [g/mol] und dem Diffusionsvolumen ν_i [-]:

$$\delta_{ij} = \frac{1,013 \cdot 10^{-7} \cdot T^{1,75} \cdot \left(\frac{\tilde{M}_i + \tilde{M}_j}{\tilde{M}_i \cdot \tilde{M}_j} \right)^{\frac{1}{2}}}{p \cdot \left[(\sum \nu_i)^{\frac{1}{3}} + (\sum \nu_j)^{\frac{1}{3}} \right]^2} \quad \text{Gl. 4.32}$$

Zur besseren Vergleichbarkeit kann anstelle des stoffabhängigen Stoffübergangskoeffizienten β_{ig} der Wärmeübergangskoeffizient α_g verwendet werden. Die Koeffizienten sind über das Lewis'sche Gesetz verbunden mit der Lewis-Zahl Le , der molaren Wärmekapazität \tilde{c}_p und der Wärmeleitfähigkeit λ . Der Exponent n nimmt bei laminarer Strömung den Wert 0,33 an. In die Lewis-Zahl geht dabei der Diffusionskoeffizient nach Fuller ein:

$$\alpha_g = \frac{\lambda}{s}, \quad \frac{\alpha_g}{\beta_{i,g}} = \tilde{\rho} \cdot \tilde{c}_p \cdot Le^{1-n} \quad \text{mit} \quad Le = \frac{\lambda}{\tilde{\rho} \cdot \tilde{c}_p \cdot \delta_{ij}} \quad \text{Gl. 4.33}$$

Der Wärmeübergangskoeffizient kann analog über Nusselt-Korrelationen bestimmt werden. Ausführlich sind die verschiedenen Korrelationen im VDI Wärmeatlas aufgelistet. In dieser Arbeit werden die Versuche hauptsächlich im Batch-Coater ohne erzwungene Strömung durchgeführt. Unter Berücksichtigung freier Konvektion wird ein Wert für den Wärmeübergangskoeffizienten von $\alpha \approx 10 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ abgeschätzt und angenommen. Diese Vereinfachung ist gerechtfertigt, wenn es das Ziel ist, Filme zu vergleichen, die bei gleichen Trocknungsbedingungen hergestellt werden, und nicht, die Trocknungszeit selbst nachzubilden.

Bei lösemittelfreier Umgebung ($\tilde{y}_{i,\infty} = 0$) und mit $K_S = 1$ gilt:

$$\dot{n}_i = \beta_{ig} \cdot \tilde{\rho}_g \cdot \tilde{y}_{i,Ph} = \frac{\alpha}{\tilde{c}_p \cdot Le^{1-n}} \cdot \tilde{y}_{i,Ph} \quad \text{Gl. 4.34}$$

Für die Berechnung der Stoffübertragung wird angenommen, dass sich das Stoffsystem an der Grenzfläche im Gleichgewicht befindet.

Thermodynamisches Gleichgewicht an der Phasengrenze

Der Dampfdruck des Lösemittels an der Phasengrenze wird aus der Zusammensetzung in der Flüssigphase berechnet. Das thermodynamische Gleichgewicht an der Phasengrenze lässt sich bei mäßigen Drücken unter der Annahme einer idealen Gasphase durch das Gesetz von Raoult-Dalton gemäß Gleichung 4.35 beschreiben mit dem Molenbruch \tilde{y}_i in der Gasphase, dem Molenbruch \tilde{x}_i in der Flüssigphase, dem Aktivitätskoeffizienten γ_i und der Aktivität a_i , dem Partialdruck p_i , dem Sättigungsdampfdruck p_i^* bei der Temperatur T und dem Gesamtdruck p_{ges} in der Gasphase.

$$\tilde{y}_{i,Ph} = \frac{p_{i,Ph}}{p_{ges}} = \gamma_i \cdot \tilde{x}_{i,Ph} \cdot \frac{p_i^*(T)}{p_{ges}} = a_i \cdot \frac{p_i^*(T)}{p_{ges}} \quad \text{Gl. 4.35}$$

Der Sättigungsdampfdruck $p_i^*(T)$ folgt aus der Antoine-Gleichung (Werte siehe Anhang 9.2).

$$\log p^*/mbar = A - \frac{B}{T/^\circ C + C} \quad \text{Gl. 4.36}$$

Der Aktivitätskoeffizient γ_i berücksichtigt die Abweichung des Real- vom Idealverhalten und hat für eine ideale Lösung den Wert eins. Je kleiner die Aktivität, desto größer sind die Wechselwirkungen zwischen Molekül und Lösemittel, und desto schwächer sind die

Wechselwirkungen der gleichartigen Moleküle untereinander. Der Aktivitätskoeffizient wird über die Gibb'sche Exzessenthalpie G^E berechnet, welche sich aus der Exzessenthalpie H^E und Exzessentropie S^E bei einer vorliegenden Temperatur T ergibt (Stephan, Schaber et al. 2010). Mit der allgemeinen Gaskonstante \tilde{R} gilt:

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{\tilde{R} \cdot T} \cdot \left(\frac{\partial G^E}{\partial N_i} \right)_{p, T, N_{j \neq i}} \quad \text{mit} \quad \text{Gl. 4.37}$$

$$G^E = H^E - T \cdot S^E$$

In der Literatur werden für diese Größen verschiedene Ansätze angeführt. Bei dem Modell nach Flory-Huggins (Flory und Krigbaum 1951) wird ein Wechselwirkungsparameter an experimentelle Phasengleichgewichtsdaten angepasst. Weitere Modelle zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten sind beispielsweise UNIFAC (Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficients), NRTL (Non-Random-Two-Liquid-Modell) oder UNIQUAC (Universal Quasichemical). Diese werden ausführlicher im VDI Wärmetlas beschrieben.

Das Realverhalten der verwendeten Lochleiter-Lösungen durch die Wechselwirkungen der Moleküle mit den Lösemitteln wurde mit dem prädiktiven Modell UNIFAC berechnet (siehe Anhang 9.2.4). Die berechnete Aktivität für NPB-Lösungen ist in Abbildung 4.16 links dargestellt. Die Wechselwirkung des Lösemittels Chloroform mit dem Material ist stärker als die von Toluol, was sich unter anderem auch in der höheren Löslichkeit durch Chloroform zeigt.

Für das weniger zur Kristallisation neigende kleine Molekül Spiro-MeO-TAD wurde das Phasengleichgewicht durch Sorptionsmessungen (siehe Anhang 9.2.4) mit Toluol bestimmt. Es konnten nur Messwerte für geringe Lösemittelanteile erstellt werden, da die vermessenen Materialschichten durch Agglomeration zerstört wurden. Die Wechselwirkungen

der Moleküle mit dem Lösemittel werden mit UNIFAC stärker bewertet als es die Messwerte in Abbildung 4.16 rechts zeigen. Es zeigt sich fast ideales Verhalten. Eine weitere Messung mittels statischer Lichtstreuung im Zetasizer für hohe Lösemittelanteile lieferte stark fehlerbehaftete Daten. Diese Messtechnik wird normalerweise für größere Moleküle eingesetzt. Da sich eine experimentelle Absicherung der Modellansätze als sehr schwierig herausstellte und nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit war, wurden für alle folgenden Berechnungen nach dem UNIFAC-Modell bestimmte Phasengleichgewichte verwendet.

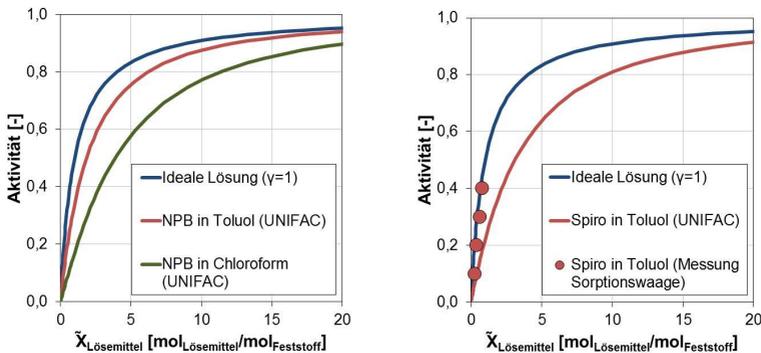


Abbildung 4.16: Aktivität über dem Lösemittelanteil (molare Beladung) bei 40°C. Links: Nach UNIFAC berechnete Werte für NPB in Toluol und Chloroform. Rechts: Nach UNIFAC berechnete und mit einer Sorptionswaage gemessene Werte für Spiro-MeO-TAD und Toluol.

Über das thermodynamische Gleichgewicht an der Phasengrenzfläche ist die Diffusion im Film mit dem Stofftransport in der Gasphase gekoppelt.

Stofftransport im Film

Während der Trocknung ändert sich durch das Verdampfen der Lösemittelmoleküle an der Filmoberfläche lokal die Zusammensetzung der Lösung. Dadurch stellt sich im Film ein Konzentrationsgradient ein. Durch

diesen Gradienten findet eine Diffusion der Lösemittelmoleküle zur Phasengrenze statt. Die Kinetik der Diffusion ist proportional zum Konzentrationsgradienten. Im volumenbezogenen Koordinatensystem lautet der Fick'sche Ansatz mit dem flächenbezogenen Diffusionsstrom j , dem volumenbezogenen Fick'schen Diffusionskoeffizienten, der Konzentration c und der Ortskoordinate z :

$$j_i^V = -D_{ii}^V \cdot \frac{\partial c_i^V}{\partial z} \quad \text{Gl. 4.38}$$

Der Diffusionskoeffizient als Proportionalitätskonstante ist stark von der Zusammensetzung abhängig und variiert je nach Lösemittelkonzentration und Stoffsystem in einem Bereich von ca. $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (Größenordnung für eine Flüssigkeit) bis hin zu $10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ (Größenordnung für einen Feststoff) (Schabel 2004). Es existieren Ansätze für die Berechnung von Diffusionskoeffizienten, wie der Freie-Volumen-Ansatz von Ventras und Duda (Vrentas und Duda 1977) oder ein Exponentialansatz von Müller (Müller 2012) sowie experimentelle Methoden zur Vermessung (siehe Anhang 9.2.5).

Kann bei der Diffusion im Film der Konzentrationsgradient nicht durch eine weitere Zufuhr an Lösemittelmolekülen aus dem Inneren des Films ausgeglichen werden, können Effekte wie Hautbildung auftreten. Durch die geringe Lösemittelkonzentration an dieser Stelle wird der Diffusionskoeffizient sehr klein, was eine Verlangsamung der Trocknung zur Folge hat. In diesem Fall spricht man vom zweiten diffusionskontrollierten Trocknungsabschnitt.

Dr.-Ing. Benjamin Schmidt-Hansberg hat gezeigt, dass für polymere Stoffsysteme der organischen Elektronik der zweite diffusionskontrollierte Trocknungsabschnitt frühestens ab einem geringen Restlösemittelanteil von ca. 10 Ma.-% berücksichtigt werden muss (Schmidt-Hansberg 2012).

Für die sehr dünnen Filme und den hohen Diffusionskoeffizienten der hier verwendeten kleinen Moleküle (siehe Anhang 9.2.5) kann ein filmseitiger Widerstand vernachlässigt werden.

Zur Untersuchung von OPV-Materialien hat Schmidt-Hansberg einen Trocknungskanal für interferometrische Messungen der Trocknungsverlaufskurven von gerakelten Schichten auf einer temperierbaren Platte in einem Stickstoffstrom unter definierten Bedingungen aufgebaut. Details sind in seiner Dissertation zu finden (Schmidt-Hansberg 2012). Für die dünnen OLED-Schichten aus kleinen Molekülen ist es nicht gelungen, Messsignale aufzunehmen und auszuwerten. Der Trocknungsverlauf wurde nicht näher untersucht.

1. Verdunstung von reinem Lösemittel:

Die Stefan-Korrektur K_S nimmt für verschiedene Lösemittel Werte deutlich größer eins an (siehe Tabelle 4.9), weshalb mit dem logarithmischen Ansatz gerechnet wird. Bei Annahme einer lösemittelfreien Umgebungsluft gilt für den molaren Verdunstungsstrom:

$$\dot{n}_i = \frac{\alpha}{\tilde{c}_p \cdot Le^{2/3}} \ln \left(\frac{1}{1 - p_i^*(T)/p_{ges}} \right) \quad \text{Gl. 4.39}$$

Die Filmschrumpfrate \dot{h}_i , bzw. Spiegelabsinkgeschwindigkeit, und die Trocknungszeit t ergeben sich zu:

$$\dot{h}_i = \frac{\dot{n}_i \cdot \tilde{M}}{\rho_i} \quad t = \frac{D_{Nass}}{\dot{h}_i} \quad \text{Gl. 4.40}$$

Die exemplarisch berechneten Trocknungszeiten der zur Lösung der Materialien hauptsächlich verwendeten Lösemittel Chloroform, Toluol und Ethanol in Tabelle 4.9 liegen für unter Standardbedingungen gerakelte Nassfilme bei wenigen Sekunden.

Tabelle 4.9: Berechnete Trocknungszeit ausgewählter Lösemittelfilme für $\alpha = 10 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$. Die Beschichtung ($G = 70 \text{ } \mu\text{m}$, $V = 20 \text{ } \mu\text{l}$, $u = 100 \text{ mm/s}$, $T = 60^\circ\text{C}$) führt zu Nassfilmen einer Dicke von $D_{\text{Nass}} \approx 10 \text{ } \mu\text{m}$.

Lösemittel	$h \text{ [}\mu\text{m/s]}$	$t \text{ [s]}$	$K_S \text{ [-]}$
Chloroform	51,9	0,2	3,4
Ethanol	8,7	1,1	1,3
Toluol	3,9	2,6	1,1

Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 4.17 die Verdunstungsrate unterschiedlicher verwendeter Lösemittelfilme als Funktion der Temperatur bei einem festen Wert von $\alpha = 10 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ aufgetragen.

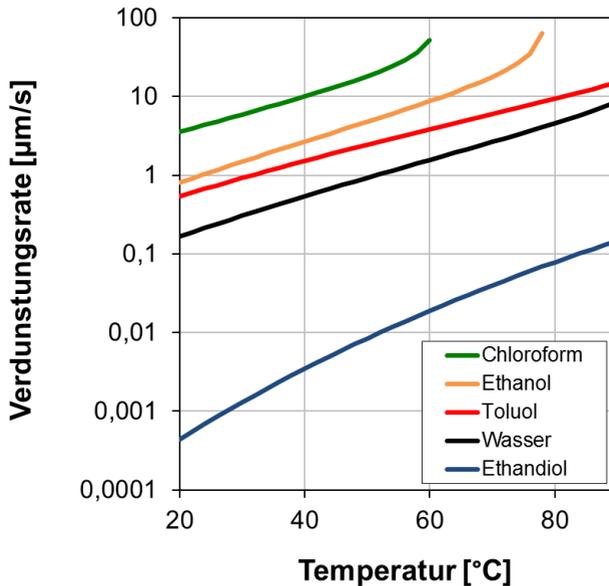


Abbildung 4.17: Rechnerisch ermittelte Verdunstungsraten verschiedener verwendeter Lösemittel bei konstantem $\alpha = 10 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ in trockener Luft.

Aus dem Diagramm ist beispielsweise abzulesen, dass bei 40°C ein Chloroform-Lösemittelfilm bei einer Verdunstungsrate von 10 µm/s und demnach bei einer Nassfilmdicke von 10 µm innerhalb von einer Sekunde verdunstet.

2. Verdunstung von Schichten aus OLED-Lösung:

Die Änderung der Verdunstungsrate durch die Wechselwirkungen wird über den Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt.

$$\dot{n}_i = \frac{\alpha}{\tilde{c}_p \cdot Le^{2/3}} \ln \left(\frac{1}{1 - \gamma_i \cdot \tilde{x}_i \cdot p_i^*(T) / p_{ges}} \right) \quad \text{Gl. 4.41}$$

Beispielhaft ist in Tabelle 4.10 die Trocknungszeit mit einem Ansatz für das Phasengleichgewicht für eine ideale Lösung nach Raoult-Dalton und eine reale Lösung für Nassfilme aus zwei NPB-Lösungen aufgeführt. Im Vergleich zur Betrachtung einer idealen Lösung führt die reale Dampfdruckerniedrigung nur zu geringen Abweichungen der Trocknungszeit.

Tabelle 4.10: Berechnete Trocknungszeit ausgewählter Lösungen für $\alpha = 10 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$.
Die Beschichtung ($G = 70 \text{ µm}$, $V = 20 \text{ µl}$, $u = 100 \text{ mm/s}$, $T = 60^\circ\text{C}$) führt zu Nassfilmen einer Dicke von $D_{\text{Nass}} \approx 10 \text{ µm}$.

Lösung	c [mg/ml]	x_{LM} [%]	Ideal: t [s]	Real: t [s]	Δt [s]
NPB in Toluol	5	99,4	2,60	2,63	0,03
NPB in Chloroform	10	99,3	0,21	0,28	0,07

Durch Untersuchungen der getrockneten Schichten soll die Frage geklärt werden, inwieweit eine homogene Filmbildung oder Schichteigenschaften der flüssigprozessierten kleinen Moleküle durch die Trocknung oder durch die Wahl des Lösemittels beeinflusst werden können.

4.4.2 Eigenschaften der Trockenfilme

In den Versuchen wurde festgestellt, dass die Lösungen mit kleinen Molekülen bei der Flüssigprozessierung zur **Entnetzung** oder Agglomeration tendieren. Jedoch können diese durch eine gezielte Trocknung unterdrückt werden. Bei den zwei trockenen NPB-Schichten auf Glas auf den Mikroskopaufnahmen in Abbildung 4.18 führt eine zu langsame Trocknung zur vollständigen Entnetzung, während durch eine schnelle Trocknung homogene flächige Filme erzeugt werden können. Ein reiner positiver oder negativer Einfluss eines Lösemittels auf die Filmbildung ohne Berücksichtigung der Trocknungszeiten konnte in verschiedenen Versuchsreihen nicht festgestellt werden.

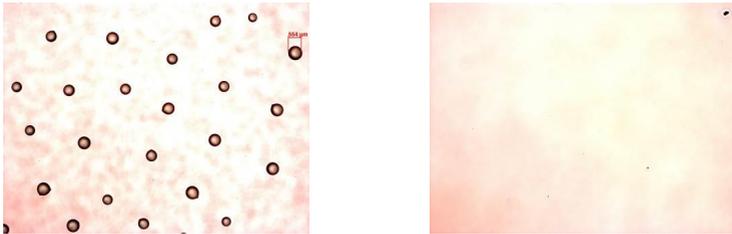


Abbildung 4.18: Mikroskopaufnahmen von NPB-Schichten. Links: Langsame Trocknung in Lösemittelatmosphäre von wenigen Minuten. Rechts: Schnelle Trocknung in lösemittelfreier Umgebung von wenigen Sekunden.

Zusätzlich wird durch geringe Verunreinigungen der Lösung nach Kontakt mit verschiedenen Laborinstrumenten, wie sie auch im großtechnischen Betrieb vorkommen, eine Entnetzung der Lösungen mit kleinen Molekülen verursacht.

Zur Beschreibung der Stabilität eines Films veröffentlichten Sharma und Ruckenstein 1990 eine Gleichung für die kritische Filmdicke D_{krit} in Abhängigkeit des Kontaktwinkels θ . Ab dieser Dicke ist ein

Flüssigkeitsfilm stabil und teilt sich ohne äußere Störung nicht wieder in Tropfen (Sharma und Ruckenstein 1990):

$$D_{krit} = 2 \sqrt{\frac{\sigma_L}{\rho \cdot g}} \cdot \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad \text{Gl. 4.42}$$

Dies ergibt für die verwendeten OLED-Lösungen erst einen stabilen Zustand ab einer kritischen Filmdicke im Bereich von Millimetern (siehe Tabelle 4.11). Bei den hier prozessierten Filmen mit einer Dicke von wenigen Mikrometern kann es demnach auch ohne äußere Störungen zu einer Aufteilung in Tropfen kommen. Auf eine weitere theoretische Analyse oder Simulation der zeitlich abhängigen Entnetzung wird im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter eingegangen.

Tabelle 4.11: Stoffdaten und nach Gleichung 4.42 berechnete kritische Filmdicke einer OLED-Lösung.

Lösung	c [mg/ml]	σ_L [mN/m]	Θ [°] auf Glas	D_{krit} [mm]
NPB in Chloroform	5	27,0	3,7	2,6

Wird die Entnetzung verhindert, kann in den homogenen flächigen Filmen während der Trocknung die Anordnung der Moleküle und damit beispielsweise eine Aggregation der Moleküle oder die **Packungsdichte** der organischen Schicht beeinflusst werden. Die Packungsdichte ist proportional zum Wert des Brechungsindex, welcher für die organischen Filme über die Ellipsometrie gemessen werden kann. Eine theoretisch begründete Beziehung zwischen Brechungsindex n und Dichte ρ mit der Molmasse \tilde{M} und der Molrefraktion R_{LL} stellten Lorentz und Lorenz mithilfe der Maxwell-Gleichungen auf (Lechner, Gehrke et al. 2009):

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{\rho}{\tilde{M}} \cdot R_{LL} \quad \text{Gl. 4.43}$$

In der Literatur beschrieben, werden Schichten aus verschiedenen kleinen Molekülen mit dem spin coater aus der Flüssigkeit hergestellt und über den Brechungsindex mit aufgedampften Referenzen verglichen. Die gemessenen Werte der aufgedampften und flüssigprozessierten Filme sind in Tabelle 4.12 zusammengestellt. Wang misst für flüssigprozessierte Schichten des kleinen Moleküls NPB aus Chlorbenzol einen geringeren Wert für den Brechungsindex als für vakuumprozessierte Schichten. Die Filme werden bei 80°C für 30 Minuten (unterhalb der Glasübergangstemperatur von NPB von 99°C) ausgeheizt (Wang, Wu et al. 2010). In der Veröffentlichung von Kim werden Emitterschichten aus kleinen Molekülen (NPB+TPBI mit Irpiq3 als Emitter) aus dem Lösemittel 1,2-Dichlorethan mit dem spin coater hergestellt und bei 80°C für 30 Minuten getempert. Diese zeigen ähnlich geringe Werte für die Rauigkeit der Oberfläche wie thermisch aufgedampfte Schichten. Der Brechungsindex weist einen geringeren Wert auf als die aufgedampfte Referenz. Die daraus resultierende geringere Packungsdichte könnte zu der geringen Ladungsträgermobilität führen, die für das Bauteil zu einer höheren Schaltspannung (turn-on-voltage) im Vergleich zur aufgedampfte Referenz führt (Kim, Byun et al. 2007). Weiterhin gibt es Untersuchungen von Lee zum Einfluss des Lösemittels auf den Brechungsindex der Schichten des Lochleiters TBADN. Die Schichten werden nach dem Aufschleudern bei 110°C für 5 Minuten (unterhalb von $T_G = 126^\circ\text{C}$) ausgeheizt. Schichten prozessiert aus Chlorbenzol zeigen einen ähnlichen Wert wie das aufgedampfte Material und sind dichter gepackt als Schichten aus Toluol. Die Bauteile mit einer Emitterschicht aus TBADN:DPAVBi prozessiert aus Toluol zeigen eine geringere Langzeitstabilität als die im Vergleich dichter gepackten Schichten aus Chlorbenzol, und diese wiederum als die aufgedampfte Referenz. Durch eine geringere Packungsdichte könnte es durch vermehrten Einschluss von Verunreinigungen oder Sauerstoff zu diesem negativen Einfluss kommen. Die Filme aus den unterschiedlichen Lösemitteln

zeigen homogene Oberflächen, jedoch wird bei den aus Toluol prozessierten Schichten mit AFM-Bildern eine lokale Aggregation festgestellt (Lee, Noh et al. 2009).

Tabelle 4.12: Brechungsindex verschiedener organischer Schichten aus der Literatur.

Material/Prozessierung	n (620 nm)	Quelle
NPB/aufgedampft	1,79*	Wang 2010
NPB/Chlorbenzol	1,76*	
NPB:TPBI:Irpiq3/aufgedampft	1,809	Kim 2007
NPB:TPBI:Irpiq3/Dichlorethan	1,718	
TBADN/aufgedampft	1,74*	Lee 2009
TBADN/Chlorbenzol	1,73*	
TBADN/Toluol	1,71*	

* Die Werte sind aus dem Diagramm der jeweiligen Veröffentlichung abgelesen.

Die im Rahmen dieser Arbeit **flüssigprozessierten flächigen amorphen Schichten** unterschiedlicher Materialien zeigen keine Inhomogenitäten oder Aggregate an der Oberfläche und eine geringe Rauigkeit von 1-2 nm. Aufnahmen der Oberfläche mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM) zeigen keine Unterschiede für Schichten aus verschiedenen Materialien oder Lösemitteln, prozessiert mit Rakel oder Schlitzgießer bei unterschiedlichen Trocknungsbedingungen. Auch mit Transmissionsmessungen durch die organischen Filme mit einem Rastertransmissionselektronenmikroskop (engl. scanning transmission electron microscope, STEM) konnten keine Strukturen in den mit unterschiedlichen Beschichtungsverfahren hergestellten Schichten detektiert werden.

Die Packungsdichte von mit der Rakel hergestellten NPB-Einzelschichten wurden mit dem Ellipsometer¹² vermessen und mit der aufge-

¹² Die Messungen wurden in Zusammenarbeit mit der BASF durchgeführt.

dampften Referenzschicht verglichen. Gewählt wurden die Standardrakelparameter für die zweite Schicht ($G = 70 \mu\text{m}$, $V = 20 \mu\text{l}$, $u = 100 \text{ mm/s}$, $T = 60^\circ\text{C}$), zum Vergleich eine weitere tiefere Temperatur von 40°C sowie NPB-Lösungen aus den zwei Lösemitteln Toluol und Chloroform. Die Werte des Brechungsindex der untersuchten Schichten sind zur besseren Vergleichbarkeit in Tabelle 4.13 für drei gewählte Wellenlängen gelistet und zeigen einen Unterschied der Verfahren auf. Die Schicht des aufgedampften NPB-Films ist, wie schon in der Literatur beschrieben, dichter gepackt. Die nicht-inert gerakelten und vermessenen Schichten zeigen einen geringeren Wert als die in der Literatur durch spin coating in Stickstoffatmosphäre hergestellten. Ein Lösemiteleinfluss zeigt sich über die geringeren Werte der aus Toluol statt aus Chloroform prozessierten Schichten. Zusätzlich führt die geringere Prozessierungstemperatur zu einem höheren Brechungsindex, wobei der Einfluss geringer ist als der durch das Lösemittel verursachte. Nach einer Nachbehandlung der aus Chloroform prozessierten Filme bei 70°C und 90°C (unterhalb von $T_G=99^\circ\text{C}$) für eine Stunde wird kein Unterschied gemessen. Ein Ausheizen bei einer wie bei Mao (Mao, Wu et al. 2011) angegebenen hohen Temperatur von 180°C führte hier zu zerstörten kristallisierten Schichten, welche nicht weiter vermessen werden konnten.

Temperatur und Lösemittel scheinen einen Einfluss zu haben, jedoch ist zu beachten, dass bei der Auswertung von Ellipsometermessungen eine Modellanpassung an die Messwerte nötig ist (siehe Anhang 9.6.2). Als Unbekannte werden Brechungsindex, Extinktionskoeffizient und die Schichtdicke angepasst. Dies kann zu falschen Ergebnissen und Ungenauigkeiten führen. Die Vermessung weiterer Materialien ist sinnvoll, jedoch ist bei der Diskussion der Ergebnisse diese Ungenauigkeit mit einer Abhängigkeit von mehreren Unbekannten zu beachten.

Tabelle 4.13: Brechungsindex der untersuchten Schichten bei drei gewählten Wellenlängen. Prozessierung: $G = 70 \mu\text{m}$, $V = 20 \mu\text{l}$, $u = 100 \text{mm/s}$.

Material/Prozessierung	T [°C]	n (500 nm)	n (620 nm)	n (800 nm)
NPB/aufgedampft		1,851	1,774	1,735
NPB/Chloroform	40	*	*	1,708
NPB/Chloroform	60	1,736	1,701	1,676
NPB/Toluol	40	1,673	1,643	1,631
NPB/Toluol	60	1,665	1,637	1,625

* Keine Messdaten verfügbar.

Neben der Packungsdichte kann die **Anordnung der Moleküle** während der Flüssigprozessierung auch die photophysikalischen Eigenschaften beeinflussen. In Lösung zeigen verschiedene kleine Moleküle eine Abhängigkeit des Absorptions- und Photolumineszenz-Spektrums von der Polarität des verwendeten Lösemittels (Thejo Kalyani und Dhoble 2012; Tao, Wang et al. 2008). Eine solche gemessene Solvatochromie wird für Emitter-Komplexe auch mit quantenchemischen Simulationen verglichen (Calus, Gondek et al. 2007). Es finden sich in diesen Literaturstellen aber keine Angaben zu Filmen aus kleinen Molekülen, die aus unterschiedlichen Lösemitteln getrocknet wurden.

Über die Änderung der Photolumineszenz-Quantenausbeute kann eine Aggregation der Emitter-Moleküle im Host-Material und auch eine mögliche Degradation des Materials in Lösung oder als feste Schicht detektiert werden. Die Photolumineszenz-Quantenausbeute gibt das Verhältnis von emittierten zu absorbierten Photonen an. Anders als bei der Elektrolumineszenz, wird hier die Emission aufgrund von Licht-einstrahlung gemessen. Die Signalstärke ist abhängig von der Absorption des Materials bei der eingestrahnten Wellenlänge. Jeong zeigt, dass es aufgrund von Grenzflächeneffekten zu einer Änderung der Quan-

tenausbeute durch die Schichtdicke kommen kann (Jeong, Kim et al. 2009).

Für die im Rahmen dieser Arbeit **flüssigprozessierten flächigen amorphen Schichten** wurden die Photolumineszenz-Quantenausbeute und die CIE-Farbkoordinaten¹³ der prozessierten Schichten in einer Ulbrichtkugel¹⁴ bei einer Wellenlänge von 370 nm vermessen und der Einfluss des Lösemittels und der Prozessierungstemperatur auf die getrockneten Schichten der kleinen Moleküle überprüft. Vermessen wurden mit der Rakel hergestellte NPB:Emitter-Einzelschichten aus den Lösemitteln Chloroform, Dichlormethan oder Toluol. Gewählt wurden die Standardrakelparameter für die zweite Schicht ($G = 70 \mu\text{m}$, $V = 20 \mu\text{l}$, $u = 100 \text{ mm/s}$, $T = 60^\circ\text{C}$), zum Vergleich eine weitere tiefere Temperatur von 40°C sowie weitere Geschwindigkeiten zur Einstellung unterschiedlicher Schichtdicken. Wie in Abbildung 4.19 gezeigt, steigt die Photolumineszenz-Quantenausbeute mit zunehmender Schichtdicke bis ca. 80 nm an. Der maximale Wert entspricht den Angaben des Herstellers für diesen Emitter. Die Prozessbedingungen im Labor der TFT führen zu denselben maximalen Werten für die Photolumineszenz-Quantenausbeute wie die der Referenz. Entlang dieses schichtdicken-abhängigen Verlaufs wird für die genutzten Lösemittel und die zwei Temperaturen kein weiterer Einfluss festgestellt. Die Emittermoleküle verteilen sich unabhängig von den Parametern homogen in der Matrix.

¹³ Die CIE Normfarbtafel wurde 1931 von der Commission Internationale de l'Eclairage eingeführt.

¹⁴ Die Analysen wurden am Messgerät der Cynora GmbH am KIT durchgeführt.

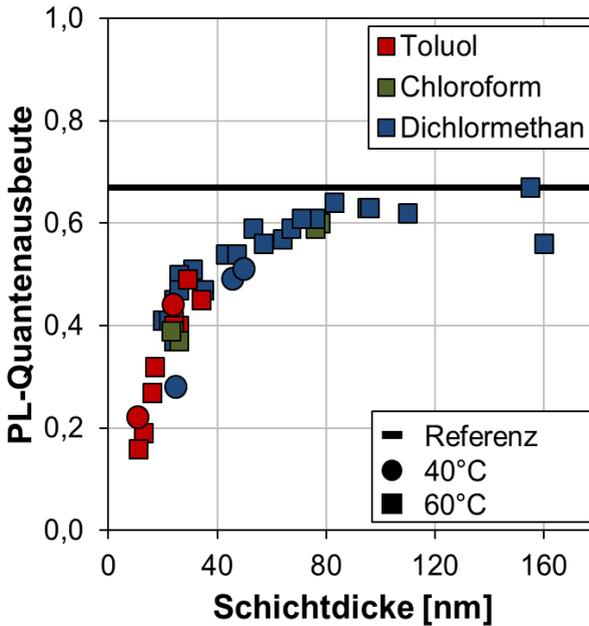


Abbildung 4.19: Gemessene Photolumineszenz-Quantenausbeute der NPB:Emitter-Einzel-schichten unterschiedlicher Schichtdicke im Vergleich zur Referenz des Herstellers. Variiert wurden das Lösemittel (Toluol (rot), Chloroform (grün) und Dichlormethan (blau)) und die Temperatur. Die unterschiedlichen Schichtdicken wurden zusätzlich durch unterschiedliche Konzentrationen und Rakelgeschwindigkeiten erzeugt.

Der Einfluss der Schichtdicke der Emitterschichten zeigt sich auch durch eine geringe Verschiebung der CIE-Farbkoordinaten in Abbildung 4.20 links. Die aus unterschiedlichen Lösemitteln prozessierten Schichten unterscheiden sich dabei nur geringfügig. Zur Einordnung dieses geringen Unterschieds sind die Messwerte zusätzlich in Abbildung 4.20 rechts in der gesamten CIE-Normfarbtafel dargestellt.

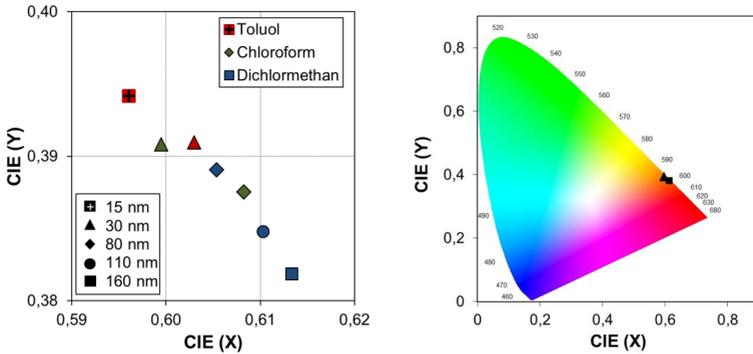


Abbildung 4.20: CIE-Koordinaten der NPB-Emitter-Einzelschichten unterschiedlicher Schichtdicke. Variiert wurde das Lösemittel (Toluol (rot), Chloroform (grün) und Dichlormethan (blau)). Links: Vergrößerter Ausschnitt.

In einer weiteren Messreihe zeigte sich, dass eine Lagerung des Materials im Lösemittel für zwei Stunden bei den chlorierten Lösemitteln zu einer Reduktion der Photolumineszenz-Quantenausbeute um ca. 30 % führt, während eine Alterung des Materials in Toluol kaum messbar ist. Die Degradation der trockenen, für zwei Stunden gelagerten Schichten ist unabhängig von den verwendeten Lösemitteln. Eine Lagerung im Dunkeln führt zu einer Abnahme der PL-Quantenausbeute von ca. 10 % und die Lagerung unter Laborlicht zu ca. 50 %. Eine Veränderung der OLED-Moleküle kann beispielsweise durch Dissoziation, Aggregation oder Reaktionen an Luft und durch UV-Strahlung erfolgen. Einen Überblick über Degradationsmechanismen der organischen Bauteile geben Grossiord (Grossiord, Kroon et al. 2012), So (So und Kondakov 2010) und Scholz (Scholz, Meerheim et al. 2008). Für polymere Filme der OPV konnte am Beispiel P3HT durch Fluoreszenz-Quenching-Messung die Stabilität des Materials im Vakuum und an Luft ohne Beleuchtung gezeigt werden (Cook, Furube et al. 2012). Die hier gemessene, reduzierte Degradation des OLED-Materials in der Schicht durch Lichtabschluss konnte durch Versuche an Bauteilen beim Kooperationspartner

bestätigt werden. Bauteile, deren aufgedampfte Emitterschicht im Dunkeln Sauerstoff ausgesetzt wurde, weisen nur geringe Effizienzverluste im Vergleich zu inert prozessierten auf. Jedoch sind Einflüsse auf die Lebensdauer zu erkennen.

Neben den Emitterschichten wurden NPB-Einzelschichten (blaue Emission) aus Chloroform und Toluol sowie BA1q-Einzelschichten (grüne Emission) aus Chloroform, Toluol oder Ethanol mit den Standardrakelparametern der zweiten Schicht prozessiert. In den Ausschnitten der CIE-Normfarbtafel in Abbildung 4.21 sind für die verschiedenen Lösemittel ebenfalls nur geringe Unterschiede für die CIE-Farbkoordinaten erkennbar. Für NPB zeigt sich ein geringer Trend für einen Einfluss der Schichtdicke.

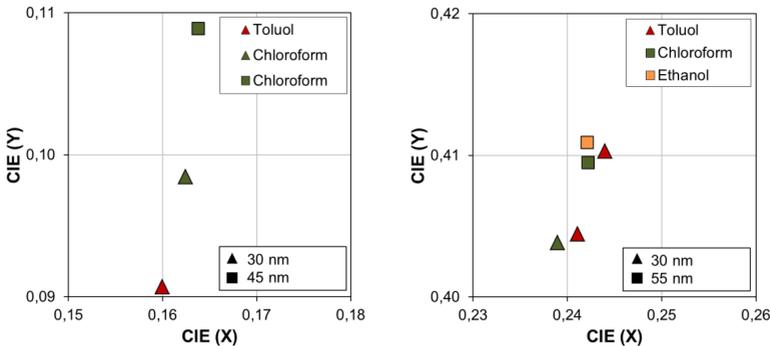


Abbildung 4.21: CIE-Koordinaten der Einzelschichten aus NPB (links) und BA1q (rechts) unterschiedlicher Schichtdicke und prozessiert aus unterschiedlichen Lösemitteln (Toluol (rot), Chloroform (grün) und Ethanol (orange)).

Mit diesen Ergebnissen ist nicht ausgeschlossen, dass mit anderen Methoden weitere Einflüsse gezeigt werden könnten. Die flüssig-prozessierten Schichten weisen Unterschiede zu aufgedampften Schichten auf, die bislang über die Prozessparameter nicht reduziert werden

konnten. Die in dieser Arbeit untersuchten Eigenschaften geben keinen eindeutigen Hinweis auf einen Einfluss der Trocknung. Die für eine homogene Nassfilmbildung gewählten Standardparameter werden somit beibehalten. Die Wahl des Lösemittels kann sich auf die Dichte der Schicht und damit eventuell auf die elektrischen Eigenschaften im Bauteil auswirken, bewirkt aber keine Farbverschiebung. Bei der Wahl des Lösemittels sollte auch der Aspekt der Degradation beachtet werden. Die Zeit der Materialien in Lösung muss reduziert werden, jedoch ist eine gewisse Zeit nötig, bis die Moleküle vollständig gelöst sind. Eventuell enthaltene Restkristalle in der Lösung können zu Inhomogenitäten im Film führen. Bei einem großtechnischen Prozess mit großen Probevolumina sollten Konzepte für eine kurze Aufbewahrungszeit bis zur Beschichtung gefunden werden. Da die Degradation der verwendeten Materialien in Toluol geringer ist, wird dieses vor den chlorierten Lösemitteln bevorzugt genutzt.

Im Weiteren wird diskutiert, welche Auswirkungen die verwendeten Lösemittel bei der Prozessierung von Multischichten haben.

5. Flüssigprozessierte OLED-Multischichten aus kleinen Molekülen¹⁵

Für die Untersuchungen von flüssigphasenprozessierten OLED-Multischichten wurde als Standardmaterialsystem eine Doppelschicht aus NPB und BAQ gewählt. Zu Vergleichszwecken wurden Referenzen definierter Schichtdicke und Zusammensetzung aufgedampft. Die Lösungen wurden im Batch-Coater mit den vorgestellten Standardparametern prozessiert. Auf eine trockene NPB-Schicht wurde als zweite Schicht BAQ aus Ethanol oder aus Toluol aufgebracht. Weiterhin wurde die zweite Schicht entweder mit der Rakel oder dem Schlitzgießer beschichtet. Eine Dicke von ca. 60 nm wurde als Standardtrockenschichtdicke¹⁶ eingestellt. Aufgedampft¹⁷ wurden Einzelschichten, eine Doppelschicht aus NPB (60 nm) und BAQ (60 nm), eine Dreifachschicht, die neben den Einzelkomponenten (je 40 nm) eine vermischte Zone in der Mitte (40 nm) enthält, und eine komplette Mischschicht der beiden Materialien (120 nm) auf Glas. Mit diesen Referenzen wird zunächst die Möglichkeit der Unterscheidung der Materialien und der Visualisierung der getrennten Schichten durch die im Vorfeld kontrovers diskutierte Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie gezeigt.

¹⁵ Die Forschung an den aufgeführten Ergebnissen begleiteten U. Berner, J. Braun, J. Eser, U. Hammann, A. Heneka, T. Mathieu, S. Raupp, B. Reiling und A. Schleich während der Durchführung ihrer betreuten studentischen Arbeiten. Auszüge sind in (Peters et al. 2016) publiziert.

¹⁶ Aufgedampfte Bauteile mit NPB:Emitter-Schichten dieser Dicke zeigen die höchste Effizienz.

¹⁷ Die Schichten wurden bei Philips und der BASF aufgedampft.

Charakterisierung der organischen Schichten mit XPS

Mit der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (engl. X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) wird die atomare Zusammensetzung im oberflächennahen Bereich einer zu untersuchenden Probe bestimmt. Das Verfahren beruht auf dem photoelektrischen Effekt. Durch eine energie-reiche elektromagnetische Strahlung können Photoelektronen aus der Atomhülle herausgelöst werden und bei anschließender Detektion einen Aufschluss über die Atom-Zusammensetzung des analysierten Proben-volumens geben (Göpel und Ziegler 1994). Die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung und folglich der vermessene Probenbereich beträgt ca. 5-10 nm bei einer lateralen Ausdehnung des Messpunkts von ca. 30-400 μm . Durch die Kombination der XPS-Analyse mit der stufenweisen Abtragung des Films (Sputtern: Herausschießen der Oberflächenatome) durch einen hochenergetischen Ionenstrahl können Tiefenprofile der atomaren Zusammensetzung der prozessierten Schichten aufgenommen werden. Durch die Eindringtiefe ist aber keine nano-meter-genaue Bestimmung der Grenzfläche oder des Übergangs zwischen einzelnen Schichten möglich. Ein Problem dieses Analyseverfahrens ist die Unbestimmtheit der Vorgänge während des Sputterns. Durch einen Argon-Ionenstrahl sind neben der gewollten Freilegung der unterliegenden Materiallage auch ungewollte Effekte wie die Zerstörung und Fragmentierung der Molekülstruktur oder eine mögliche Verschiebung der oberen Atome in tiefere Lagen möglich, die das Ergebnis der Messung verfälschen könnten. Bei der Verwendung von neu entwickelten Argon-Cluster-Quellen zur Abtragung des Materials soll diese Fragmentierung beim Sputtervorgang reduziert werden und die molekulare Information nicht verloren gehen (Smentkowski, Zorn et al. 2013; Cumpson, Portoles et al. 2013). Die Abtragung mithilfe anderer Spezies, wie C_6^0 -Ionen, wird von Chen diskutiert (Chen, Yu et al. 2008), führt bislang aber zu ähnlichen Problemen und zu einem Einbringen von Kohlenstoffatomen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Analysen mit einem *Thermo Fisher Scientific* K-Alpha XPS-Messgerät durchgeführt¹⁸, das eine mono-chromatische Al K α -Röntgenquelle besitzt. Das Material wird mit einem Argon-Ionenstrahl (3 keV, 30°) abgetragen. Es wurden Materialien mit charakteristischem Markeratom ausgewählt, um diese unterscheiden zu können, obwohl die Molekülstruktur eventuell zerstört werden könnte. Um die Nutzbarkeit des Verfahrens bei Verwendung eines Argon-Ionenstrahls zur Detektion einer Schichtentrennung der verwendeten organischen Materialien zu zeigen, wurden Messungen an den aufgedampften Referenzen mit definierter Schichtdicke und Zusammensetzung durchgeführt.

Referenzmessungen

Die gemessenen Konzentrationen des jeweiligen Atoms in Prozent werden über der Sputterzeit dargestellt. Jeder Messpunkt beschreibt die nächste tiefere analysierte Schicht nach einem abgeschlossenen Sputter-Vorgang. Es kann kein direkter Zusammenhang zwischen der Sputterzeit und der Filmdicke abgeleitet werden, da die Menge an abgesputterten Molekülen auch von Materialdichte und genutzter Energie abhängt. Im Fall einer erfolgreichen Beschichtung einer Doppelschicht sollten die charakteristischen Atom-Signale einen Sprung enthalten, während eine homogene Signalverteilung aller in den Molekülen vorkommenden Atome auf eine vollständige Durchmischung über der Probenhöhe hinweist.

In Abbildung 5.1 ist das durch die Abtragung mit einem Argon-Ionenstrahl erzeugte Tiefenprofil aufgetragen. Bei der aufgedampften **Referenz-Doppelschicht** mit der oberen Schicht BA1q (C₃₂H₂₅AlN₂O₃; C-84, N-5, Al-3, O-8) und der unteren Schicht NPB (C₄₄H₃₂N₂; C-96, N-4) auf

¹⁸ Die XPS-Analysen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Michael Bruns vom IAM-ESS am KIT durchgeführt. Details sind in (Peters, et al. 2015) aufgeführt.

Glas (O, Si) sind die Grenzen der einzelnen Bereiche klar zu erkennen. Die BA1q-Schicht liegt bei Sputterzeiten zwischen 0-300 s. Danach fallen die Al- und O-Konzentration komplett und die N-Konzentration auf den Wert für reines NPB ab. Für Sputterzeiten zwischen 300-700 Sekunden ist das Profil für NPB zu erkennen, bevor die O-Konzentration des Glassubstrats detektiert wird.

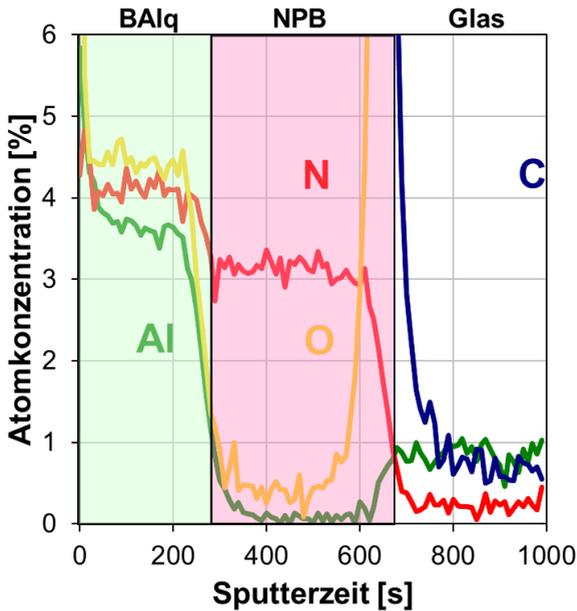


Abbildung 5.1: XPS-Tiefenprofil (Atomkonzentration über der Sputterzeit) einer aufgedampften Doppelschicht aus BA1q und NPB. Das Profil zeigt den Unterschied in den Konzentrationen von Stickstoff, Aluminium und Sauerstoff.

Für die aufgedampfte **Referenz-Mischschicht** ergibt sich wie erwartet und in Abbildung 5.2 dargestellt eine homogene Signalverteilung der vorkommenden Atome bis zu einer Sputterzeit von ca. 700 Sekunden.

Resultierend aus der Vermischung mit NPB sind die Al- und O-Konzentration gegenüber der reinen BAQ-Schicht reduziert.

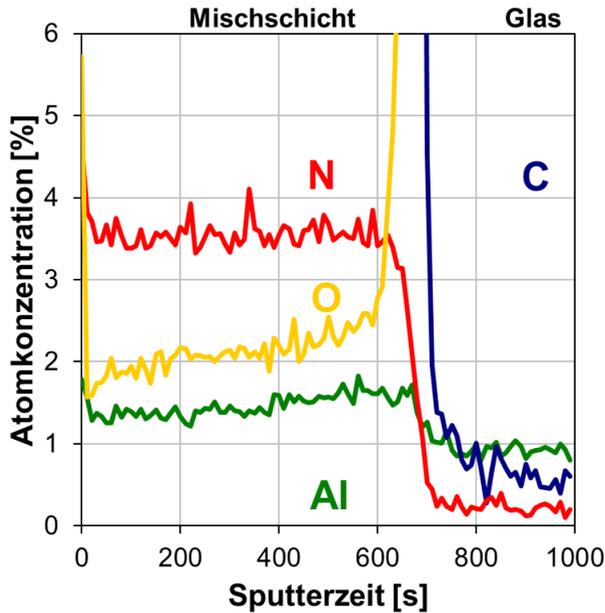


Abbildung 5.2: XPS-Tiefenprofil (Atomkonzentration über der Sputterzeit) einer aufgedampften Mischschicht aus BAQ und NPB. Es wird kein Unterschied in den gemessenen Konzentrationen sichtbar.

In Abbildung 5.3 werden die drei Bereiche einer **Dreifachschicht** mit vermischter Zone in der Mitte deutlich. Reines BAQ liegt für Sputterzeiten zwischen 0-200 Sekunden vor. Die Al- und O-Konzentration ist in der anschließenden Mischschicht reduziert und wird ab einer Sputterzeit von 400 Sekunden für die reine NPB-Schicht nicht mehr detektiert. Ab 600 Sekunden folgt die Messung des Glassubstrats.

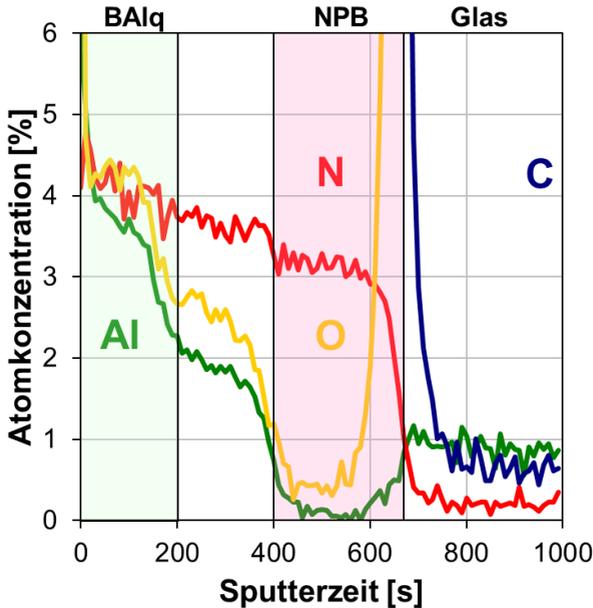


Abbildung 5.3: XPS-Tiefenprofil (Atomkonzentration über der Sputterzeit) des aufgedampften Schichtaufbaus mit Vermischungszone aus BA1q und NPB. Das Profil zeigt den Unterschied in den Konzentrationen von Stickstoff, Aluminium und Sauerstoff.

Damit steht fest, dass die Sensitivität der XPS-Analyse für die dünnen organischen Filme und diese speziellen Materialien ausreicht und damit eine Untersuchung der flüssigprozessierten Proben möglich ist.

Bei Verwendung einer Argon-Cluster-Quelle könnten eventuell auch weitere Materialien ohne Markeratom analysiert werden. Durch die stark limitierte Verfügbarkeit des Messgeräts war es nur möglich, erste Vorversuche mit den Referenzen durchzuführen (engl. monoatomic and gas cluster ion source, MAGCIS, 6 keV, Cluster-Größe 2.000 Atome), bei denen sich zeigt, dass die Information zur Molekülstruktur (Verhältnis

C-C zu C-N,O) beim Sputtervorgang erhalten bleibt. Mit einer Argon-Cluster-Quelle konnten auch in ersten Vorversuchen Tiefenprofile über die Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (engl. time-of-flight secondary ion mass spectroscopy, ToF-SIMS) vermessen werden, welche die charakteristischen Verläufe der Referenzproben zeigen. Diese Ergebnisse sollten in weiterführenden Arbeiten reproduziert und genauer untersucht werden.

Im Folgenden wird mit der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie mit Argon-Ionenstrahl untersucht, mit welchen Konzepten bei der Flüssigprozessierung getrennte Schichten hergestellt werden können und welchen Einfluss die Prozessparameter haben.

5.1 Konzept und These 1: Löslichkeit und Kinetik

Wird auf eine trockene organische Feststoffschicht Lösemittel oder eine Lösung beschichtet, so wird das Lösemittel in die untere Schicht eindiffundieren und das Material anlösen. Die darauf folgende Mobilisierung der Feststoffmoleküle der unteren Schicht ermöglicht abhängig von der Diffusionskinetik und der zur Verfügung stehenden Zeit bis zur vollständigen Trocknung eine Vermischung mit der oberen Folgeschicht.

Um die Stofftransportvorgänge zu beschreiben, werden nachkommend die Löslichkeit, Kinetik der Diffusion und der Trocknung theoretisch betrachtet.

5.1.1 Theoretische Betrachtung und Vergleich der Löslichkeit und Diffusionskinetik

Über die **Löslichkeit** kann die Menge der sich lösenden und damit mobilisierten Feststoffmoleküle bestimmt werden. Die maximale Löslichkeit

der Moleküle wurde bei dem Kooperationspartner BASF durch Verdünnungsreihen bestimmt. Eine Auflistung der ermittelten Löslichkeitsdaten ist in Anhang 9.2.3 zu finden. Es stehen keine temperaturabhängigen Daten zur Verfügung. Für NPB liegt eine hohe Löslichkeit in Toluol von ca. 10 mg/ml (entspricht 1,16 Ma.-%) und eine geringe Löslichkeit in Ethanol von ca. 0,1 mg/ml (entspricht 0,013 Ma.-%) vor. Ethanol ist demnach ein quasi-orthogonales und Toluol ein nicht-orthogonales Lösemittel in Bezug auf NPB. Mit diesen Werten kann berechnet werden, welche Feststoffmenge der unterliegenden organischen Schicht durch einen darauf prozessierten Nassfilm bestimmter Höhe maximal gelöst werden kann. In den Experimenten wurde als zweite Schicht eine BALq-Lösung mit einer Höhe von ca. 10 μm auf eine trockene 60 nm NPB-Schicht aufgetragen. Durch Ethanol kann dadurch nur ca. 0,83 nm von der NPB-Feststoffschicht gelöst werden. Ein 10 μm Toluol-Nassfilm hingegen löst die gesamte Feststoffschicht (maximal 83 nm) und mobilisiert das NPB für eine Vermischung mit dem Material BALq der zweiten Schicht. Anders betrachtet, würde die in den Experimenten vorliegende 60 nm NPB-Schicht bereits vollständig durch einen Toluolfilm mit einer Höhe von nur ca. 7,2 μm gelöst werden. Dafür wäre ein Ethanolfilm von ca. 720 μm nötig. Für den Lochleiter Spiro-MeO-TAD mit höherer Dichte zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Zur vollständigen Lösung einer trockenen 60 nm Schicht werden ein Toluolfilm von ca. 1,4 μm (Löslichkeit 80 mg/ml) oder ein Ethanolfilm von ca. 1090 μm (Löslichkeit 0,1 mg/ml) benötigt. Nur bei sehr geringer Löslichkeit, wie im Falle der Lochleiter in Ethanol, wird durch den für die zweite Schicht benötigten 10 μm Nassfilm nur bis zu ca. 1 nm des Materials gelöst. Es wird angenommen, dass das in der zweiten Schicht gelöste BALq dadurch auch nicht in die darunterliegende trockene Schicht eindringen kann. Dies ist in Experimenten zu zeigen.

Es stellt sich die Frage, ob die **diffusive Vermischung** der gelösten Feststoffmoleküle unabhängig von der Löslichkeit kinetisch durch eine

schnelle Trocknung verhindert werden kann. Die Diffusion der Feststoffmoleküle wird durch Konzentrationsgradienten getrieben. Solange die Feststoffkonzentration nicht an allen Stellen in der Lösung gleich ist, wird ein Stoffaustausch stattfinden. Die Kinetik des Austauschs ist durch die Diffusionskoeffizienten der Molekülklassen gesteuert. Parallel zu diesen Vorgängen verdunstet bei der Trocknung Lösemittel an der Oberfläche. Durch die Lösemittelabnahme werden der Diffusionskoeffizient reduziert und der Konzentrationsgradient beeinflusst. Eine schnelle Trocknung könnte somit zu einer Limitierung der Vermischung führen.

Nachfolgend wird abgeschätzt, wie schnell die kleinen Moleküle der unterliegenden Feststoffschicht in den darüber prozessierten Nassfilm diffundieren und die Oberseite der Doppelschicht erreichen. Da die genutzten OLED-Lösungen einen sehr geringen Feststoffanteil aufweisen, wird als Grenzfall eine reine Lösemittelschicht angenommen. An der Phasengrenze zwischen Feststoff und Lösemittel stellt sich unmittelbar die Gleichgewichtsbeladung gemäß der Löslichkeit des Materials im Lösemittel ein. Für den Diffusionskoeffizienten des Feststoffs wird als konservative Abschätzung der Wert bei hoher Lösemittelkonzentration angenommen. Die Diffusionskoeffizienten der kleinen Moleküle wurden mittels Kernspinresonanzspektroskopie (engl. nuclear magnetic resonance, NMR) gemessen und zeigen hohe Werte, wie beispielsweise ca. $6 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ für NPB und ca. $3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ für Spiro-Meo-TAD (siehe Anhang 9.2.5). Es wird zunächst keine Trocknung des Nassfilms und dementsprechend keine Änderung der Filmhöhe berücksichtigt.

Die Differentialgleichung wird über eine Massenbilanz um ein infinitesimales Volumenelement im volumenbezogenen Koordinatensystem erhalten. Die Konzentration C an der Stelle z im Film zum Zeitpunkt t kann für einen eindimensionalen Diffusionsprozess mit der

folgenden Differenzialgleichung mit dem Diffusionskoeffizienten D beschrieben werden:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} \left(-D_{ii} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) = D \cdot \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \quad \text{Gl. 5.1}$$

Diese Differentialgleichung wird mithilfe der numerischen Finite-Differenzen-Methode (FDM) gelöst. Bei der FDM werden Ableitungen in der Differentialgleichung durch Differenzenquotienten angenähert. Die Lösung wird so an diskreten Stellen approximiert:

$$\frac{C_{z,t+1} - C_{z,t}}{\Delta t} = D \cdot \frac{C_{z+1,t} + C_{z-1,t} - 2C_{z,t}}{\Delta z^2} \quad \text{Gl. 5.2}$$

Basierend auf der bekannten Konzentration in den Schichten z , $(z+1)$ und $(z-1)$ zum Zeitpunkt t , kann die Konzentration zum Zeitpunkt $(t+1)$ berechnet werden.

$$C_{z,t+1} = M \cdot C_{z-1,t} + M \cdot C_{z+1,t} + (1-2M) \cdot C_{z,t} \quad \text{Gl. 5.3}$$

Das Stabilitätskriterium, der sogenannte Modul M , verknüpft den maximal möglichen Zeitschritt mit dem Wegschritt.

$$M = \frac{D \cdot \Delta t}{\Delta z^2} \leq \frac{1}{2} \quad \text{Gl. 5.4}$$

Der Diffusionskoeffizient und der Wegschritt werden vorgegeben und der Zeitschritt angepasst. Bei Baehr und im VDI Wärmeatlas wird angegeben, dass das Differenzenverfahren bei einem gewählten Wert für M von 0,5 stabil ist (VDI-Wärmeatlas 2006; Baehr und Stephan 2010). Dadurch führen die hohen Diffusionskoeffizienten ($\sim 5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) und geringen Diffusionswege (10 nm) zu einem geringen maximal zulässigen Zeitschritt ($\sim 10^{-4} \text{ ms}$). Für $M = 0,5$ folgt aus Gleichung 5.3:

$$C_{z,t+1} = 0,5 \cdot (C_{z-1,t} + C_{z+1,t}) \quad \text{Gl. 5.5}$$

Damit wurde beispielhaft eine 60 nm dicke trockene Spiro-MeO-TAD-Schicht mit einem darüber liegenden 3 μm dicken Lösemittelfilm aus Toluol beziehungsweise Ethanol betrachtet. Durch Ethanol werden nur geringe Mengen an Feststoff im Lösemittelfilm gelöst. Nach ca. 22 Sekunden sind hier ca. 0,013 Ma.-% der Feststoffschicht gelöst und das Lösemittel ist nahezu abgesättigt, sodass kein weiterer Feststoff zur Diffusion mobilisiert werden kann. Nach wenigen Sekunden ist der Feststoff an der Oberseite des Lösemittelfilms angekommen. Für das nicht-orthogonale Lösemittel Toluol zeigt die Rechnung, dass der gesamte Feststoff nach 6 ms gelöst und die Lösung anschließend noch nicht durch den Feststoff gesättigt ist. Bereits nach wenigen Millisekunden steigt die Feststoffkonzentration an der Oberfläche des Lösemittelfilms an. Bei den hier gewählten Versuchsbedingungen liegen die Trocknungszeiten der Nassfilme aus den Lösemitteln Ethanol und Toluol, wie in Kapitel 4.4.1 erläutert, im Bereich von wenigen Sekunden. Da die konvektive Trocknung auch bei schärferen Trocknungsbedingungen nicht in Millisekunden abläuft, kann die Vermischung bei einer hohen Löslichkeit allein durch den Prozess nicht verhindert werden. Aufgrund des Unterschieds in der zeitlichen Dimension, ist die Vernachlässigung der Trocknung bei dieser ersten einfachen Abschätzung der Diffusionskinetik gerechtfertigt. Um allgemeinere Erkenntnisse für weitere Versuchsbedingungen zu erhalten, wäre eine Bestimmung der Penetrationszeit, als die Zeit, nach der das Material der unteren Schicht die Oberseite der Doppelschicht erreicht, in Abhängigkeit der Löslichkeit, der Filmstärke und des Diffusionskoeffizienten in weiterführenden Arbeiten von Interesse.

Zur zusätzlichen Berücksichtigung der Trocknung wurde eine neue Simulation für die Vermischung von zwei Feststoffen in Anwesenheit

eines Lösemittels aufgesetzt und in die Simulationsumgebung COMSOL Multiphysics[®] implementiert. Die Grundlagen und Ergebnisse sind mit genauen Angaben zur Implementierung in der im Rahmen dieser Arbeit betreuten Diplomarbeit von Dipl.-Ing. Sebastian Raupp (Raupp 2012) aufgeführt. Im ersten Schritt wurde eine Parameterstudie mit einem polymeren Modellstoffsystem mit bekannten Stoffdaten und niedrigen Diffusionskoeffizienten bei 20°C durchgeführt. Auf einen Trockenfilm aus reinem Polymer von 5 µm wurde virtuell eine Lösung (Polymer und ein für beide Materialien nicht-orthogonales Lösemittel) von 5 µm aufgebracht. Ohne Trocknung liegt die berechnete Zeit bis zum vollständigen Ausgleich der Konzentrationsprofile im Gesamtfilm bei 9,5 Sekunden. Wird die Doppelschicht getrocknet ($\alpha = 20$ bzw. 100 W/m²K), so verlangsamt sich der Konzentrationsausgleich. Für dieses gewählte Beispiel wird die Vermischung jedoch nicht verhindert. Die Zeit, bis die ersten Polymermoleküle der unterliegenden Schicht die Oberseite der Doppelschicht erreichen, liegt für alle Fälle im Bereich von Millisekunden. Eine Berechnung der Vermischung von OLED-Materialien mit dieser Simulation war noch nicht möglich, da zum einen nicht alle benötigten Stoffdaten, wie z. B. Phasengleichgewichtsdaten, bekannt waren, und zum anderen bei den geringen Trockenfilmdicken von ca. 100 nm numerische Instabilitäten aufgetreten sind. Diese Arbeiten werden in der Arbeitsgruppe weitergeführt. Es können die folgenden Rückschlüsse aus der an dicken Filmen durchgeführten Parameterstudie auf die OLED-Prozessierung gezogen werden. Es werden eher kürzere Vermischungszeiten erwartet, begründet durch deutlich geringere Filmdicken und höhere Diffusionskoeffizienten. Diese Tendenz und die zeitliche Dimension der Vermischungskinetik von wenigen Millisekunden stimmen mit den Ergebnissen der zuvor beschriebenen Abschätzung bei Annahme einer hohen Löslichkeit überein.

Bei der Wahl eines nicht-orthogonalen Lösemittels wird demnach eine komplette Vermischung erwartet. Für die Wahl eines Lösemittels mit

geringer Löslichkeit könnte diese verhindert werden, was in den nachstehenden Experimenten geprüft wird.

5.1.2 Experimente zum Einfluss der Löslichkeit in Abhängigkeit des Beschichtungsprozesses

Mithilfe der XPS-Analyse der **gerakelten Doppelschicht** aus NPB (C-96, N-4) und BA1q (C-84, N-5, Al-3, O-8) in Abbildung 5.4 kann erstmals gezeigt werden, dass bei der Verwendung von Ethanol, dem **quasi-orthogonalen Lösemittel** mit einer Löslichkeit von 0,013 Ma.-%, bei der Flüssigprozessierung tatsächlich zwei getrennte Einzelschichten hergestellt werden können. Die Al-Konzentration fällt bei einer Sputterzeit von ca. 300 Sekunden auf nahezu Null ab. Darauf folgt das charakteristische Profil einer NPB-Einzelschicht, bis nach ca. 800 Sekunden die O-Konzentration des Glassubstrats ansteigt.

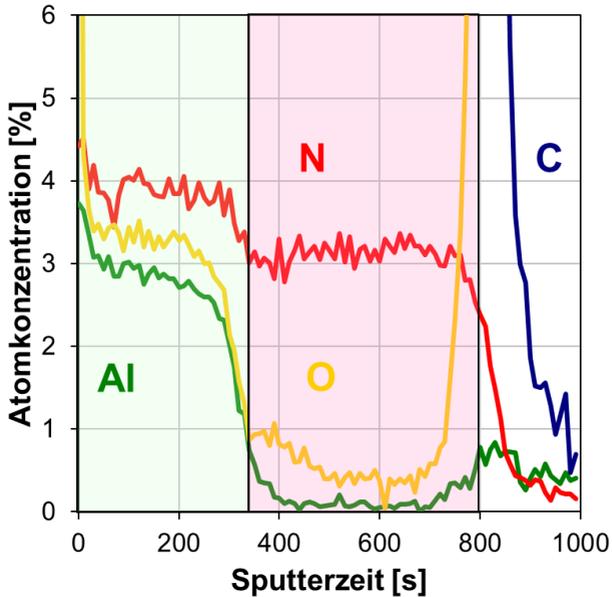


Abbildung 5.4: XPS-Tiefenprofile einer gerakelten Doppelschicht aus NPB und BA1q. BA1q wird gelöst in dem für NPB quasi-orthogonalen Lösemittel Ethanol aufgetragen.

Eine Verwendung des **nicht-orthogonalen Lösemittels** Toluol führt zur Vermischung der Materialien der nacheinander prozessierten Schichten, was an dem homogenen Signalverlauf der gemessenen Atomkonzentrationen bis zu einer Sputterzeit von ca. 600 Sekunden in Abbildung 5.5 zu erkennen ist.

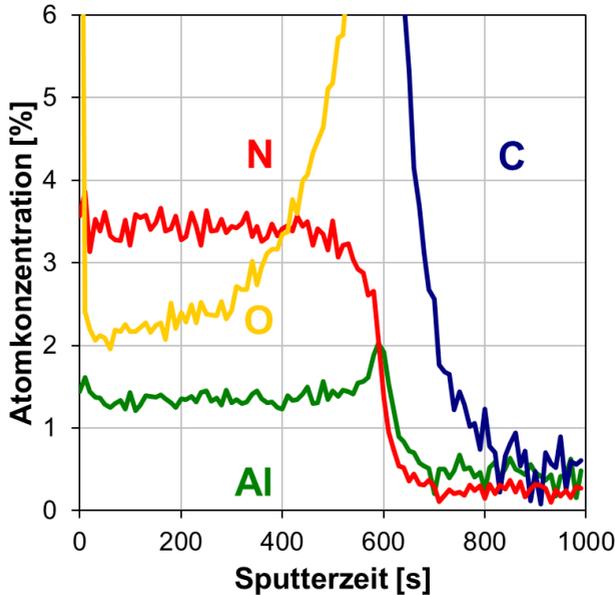


Abbildung 5.5: XPS-Tiefenprofile einer gerakelten Doppelschicht aus NPB und BA1q. BA1q wird gelöst in dem für NPB nicht-orthogonalen Lösemittel Toluol (Löslichkeit von 1,16 Ma.-%) aufgetragen.

Um den Einfluss des Beschichtungsprozesses zu testen, wurde die BA1q-Schicht im nächsten Schritt mit einem **Schlitzgießer** auf die erste gerakelte NPB-Schicht aufgebracht. Wie in Kapitel 4.3 beschrieben, wird beim Schlitzgießen – anders als beim Rakelprozess – kein Überschuss der zweiten Lösung genutzt, sondern nur die benötigte Menge an Flüssigkeit aufgelegt. Es soll geprüft werden, ob durch diese verbesserten Prozessbedingungen die Vermischung der zwei Materialien eventuell auch bei Verwendung des nicht-orthogonalen Lösemittels verhindert oder reduziert werden kann.

Zunächst kann gezeigt werden, dass auch für diesen skalierbaren Prozess bei Verwendung des **quasi-orthogonalen Lösemittels** Ethanol die beiden flüssigprozessierten Einzelschichten BA1q und NPB im XPS-Tiefenprofil getrennt vorliegen (siehe Abbildung 5.6).

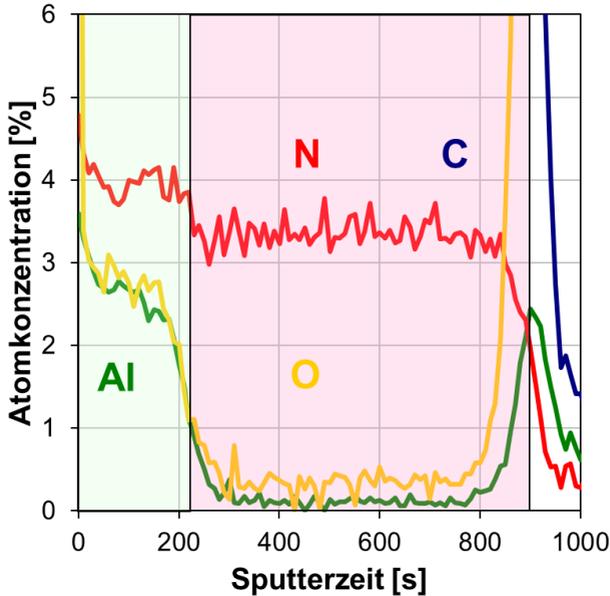


Abbildung 5.6: XPS-Tiefenprofile einer Doppelschicht aus NPB (Rakel) und BA1q (Schlitzgießer). BA1q wird gelöst in dem für NPB quasi-orthogonalen Lösemittel Ethanol aufgetragen.

Trotz veränderter Prozessbedingungen werden bei der Verwendung des **nicht-orthogonalen Lösemittels** Toluol in Abbildung 5.7 ausgeglichene Konzentrationsprofile gemessen. Die Vermischung während der Beschichtung kann auch hier nicht verhindert werden.

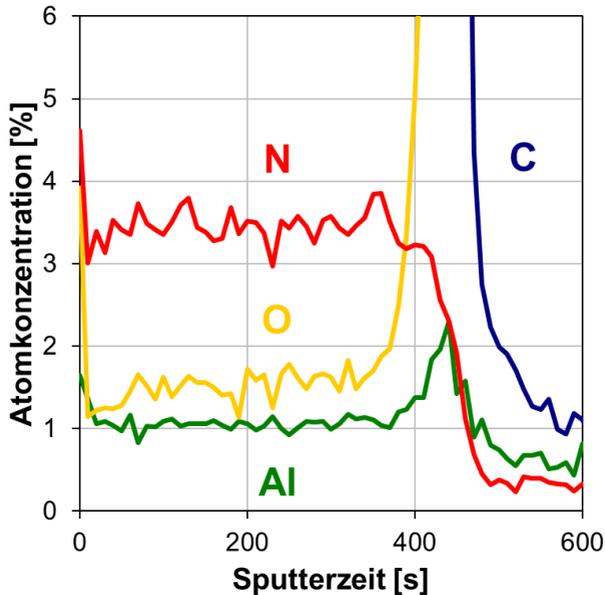


Abbildung 5.7: XPS-Tiefenprofile einer Doppelschicht aus NPB (Rakel) und BA1q (Schlitzgießer). BA1q wird gelöst in dem für NPB nicht-orthogonalen Lösemittel Toluol aufgetragen.

Auch weitere untersuchte Doppelschichten zeigten bei der Wahl eines nicht-orthogonalen Lösemittels für die zweite Schicht eine Mischschicht.

Löslichkeitsgrenze

Weiterhin wurde experimentell nach der Grenze der Löslichkeit gesucht, die das Lösemittel der zweiten Schicht maximal für das Material der ersten Schicht aufweisen darf. Für Polymere wird in der Literatur wie eingangs beschrieben ein Wert von ca. 0,1 Ma.-% als ausreichend geringe Löslichkeit für kein Anlösen der Schicht angegeben (Tanase, Wildeman et al. 2005).

Um dies zu klären, wurden XPS-Tiefenprofile weiterer Materialsysteme aufgenommen. Es wurde zusätzlich mit dem roten Emitter (Ir) und dem Lochleiter Spiro-MeO-TAD (C, N, O, H) gearbeitet, welche die für die XPS-Analyse charakteristischen Atome Iridium bzw. Stickstoff/Sauerstoff enthalten. Die Löslichkeit des in der NPB-Schicht eingebetteten roten Emitters in Ethanol liegt unter 1 mg/ml (entspricht 0,13 Ma.-%), ist bisher jedoch nicht exakt bekannt. Spiro-MeO-TAD ist ebenso schlecht wie NPB in Ethanol löslich. Das Material kann jedoch mit 8,5 mg/ml gut in Ethylacetat gelöst werden, während die Löslichkeit für NPB nur bei ca. 0,2 mg/ml (entspricht 0,02 Ma.-%) liegt.

Da diese Schichtung letztlich im fertigen Bauteil vorliegt, wurde eine mit rotem Emitter (Ir) dotierte NPB-Schicht mit einer zweiten Schicht BALq aus dem Lösemittel Ethanol beschichtet. Die Doppelschicht aus NPB:Emitter und BALq zeigt im Tiefenprofil in Abbildung 5.8 keine exakte Kante zwischen den flüssigprozessierten Schichten. Es ist eine Abgrenzung der BALq-Schicht für eine Sputterzeit von 0-200 Sekunden möglich, jedoch ist das Markeratom Iridium des Emitters im gesamten Bereich messbar. Da die **Löslichkeit des Emittermoleküls in Ethanol zu hoch** ist, finden Diffusionsvorgänge statt, die zu einer Schichtvermischung führen.

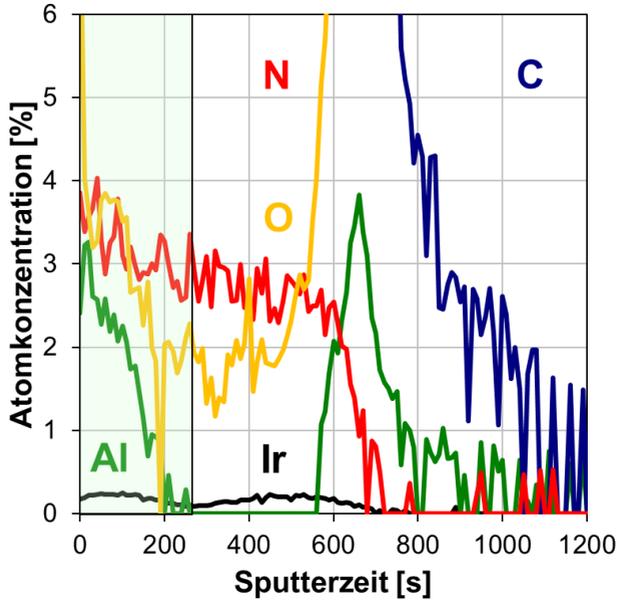


Abbildung 5.8: XPS-Tiefenprofil einer gerakelten Doppelschicht aus NPB:Emitter und BALq. BALq wird gelöst in dem für NPB, nicht jedoch für den Emitter, orthogonalen Lösemittel Ethanol aufgetragen.

Um die Auswirkung der höheren Löslichkeit von NPB im Lösemittel Ethylacetat zu testen, wurde auf die erste trockene Schicht NPB eine zweite Schicht Spiro-MeO-TAD aus Ethylacetat und darauf eine dritte Schicht BALq aus dem zu beiden vorherigen Materialien quasi-orthogonalen Lösemittel Ethanol gerakelt. Im XPS-Tiefenprofil in Abbildung 5.9 ist die BALq-Einzelschicht bis zu einer Sputterzeit von 200 Sekunden durch das Signal der Al-Konzentration klar abgegrenzt. Durch den Kontakt mit Ethanol werden die beiden unterliegenden Materialien NPB und Spiro-MeO-TAD also nicht gelöst und nicht mit BALq vermischt. Jedoch können die beiden Lochleiter nicht unterschieden

werden. Dies kann einerseits auf eine Vermischung der Materialien und eine zu hohe Löslichkeit von NPB in Ethylacetat hinweisen.

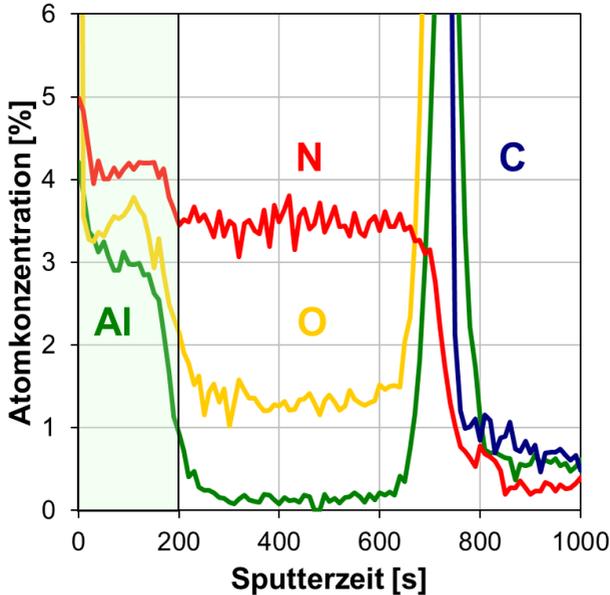


Abbildung 5.9: XPS-Tiefenprofil einer gerakelten Dreifachschicht aus NPB, Spiro-MeO-TAD und BA1q.

Andererseits ist jedoch nicht eindeutig nachvollziehbar, ob die Sauerstoffkonzentration allein als Unterscheidungsmerkmal verwendet werden kann, da Sauerstoff während der nicht inerten Prozessierung in die Schichten eindringen könnte.

Bislang konnte gezeigt werden, dass nur die Verwendung eines Lösemittels mit einer geringen Löslichkeit von 0,1 mg/ml (0,013 Ma.-%) zu getrennten flüssigprozessierten Schichten führt. Im Rahmen dieser

Arbeit konnten keine weiteren orthogonalen Lösemittel für die verschiedenen verwendeten kleinen Moleküle gefunden werden.

Diffusionsgeschwindigkeit

Die Vermischung der flüssigprozessierten OLED-Doppelschichten könnte durch die langsamere Diffusion größerer Moleküle wie Polymere, und die dadurch gehemmte Bewegung der kleinen Moleküle, reduziert werden.

Zur Überprüfung wurde auf eine trockene polymere Schicht (PEDOT:PSS, Rakelparameter: $G = 200 \mu\text{m}$, $V = 40 \mu\text{l}$, $u = 10 \text{ mm/s}$, $T = 60^\circ\text{C}$) das kleine Molekül Spiro-MeO-TAD aus Toluol bzw. ein neuer Cu-Emitter¹⁹ aus Ethanol mit den Standardparametern bei der Prozessierung einer zweiten Lösung gerakelt. Toluol löst das Polymer nicht, Ethanol nur geringfügig. Die XPS-Analyse der Doppelschicht aus PEDOT:PSS (C, O, S, H) und Spiro-MeO-TAD (C, N, O, H) auf Glas (O) in Abbildung 5.10 links zeigt zwei getrennte Schichten. Die N-Konzentration des kleinen Moleküls fällt bei einer Sputterzeit von ca. 1200 Sekunden ab und die S-Konzentration des Polymers wird detektiert. Bei Verwendung des Lösemittels Ethanol in Abbildung 5.10 rechts scheint der Emitter (Cu) in die Polymerschicht diffundieren zu können. Die S-Konzentration von PEDOT:PSS zeigt ein ausgeglichenes Profil über die Sputterzeit.

¹⁹ Emitter des Kooperationspartners Cynora GmbH. Angaben zur Struktur sind aufgrund Geheimhaltungsvereinbarungen nicht möglich.

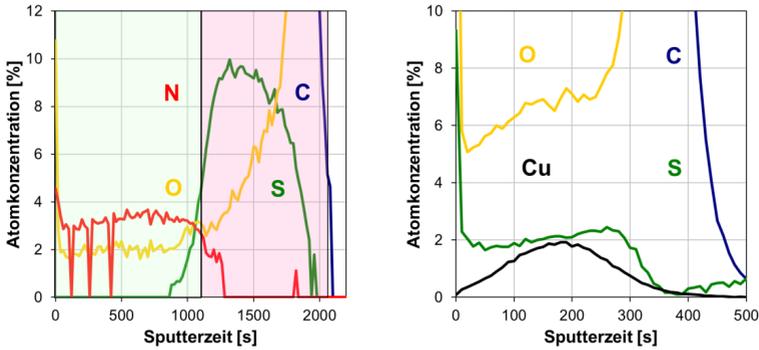


Abbildung 5.10: XPS-Tiefenprofile einer Doppelschicht aus dem Polymer PEDOT:PSS und Spiro-MeO-TAD (links) bzw. PEDOT:PSS und Emitter (rechts). Spiro-MeO-TAD wird gelöst in dem für das Polymer orthogonalen Lösemittel Toluol und der Emitter gelöst in Ethanol aufgetragen.

Das kleine Molekül Spiro-MeO-TAD (C, N, O, H) wurde zusätzlich auf eine Schicht Super Yellow (C, O, H; polymerer Emitter) aufgebracht. Toluol ist dabei ein nicht-orthogonales Lösemittel für das Polymer. Die gemessenen Spektren in Abbildung 5.11 zeigen eine homogene Verteilung der N-Konzentration, wodurch eine Vermischung der Schichten nachgewiesen wird.

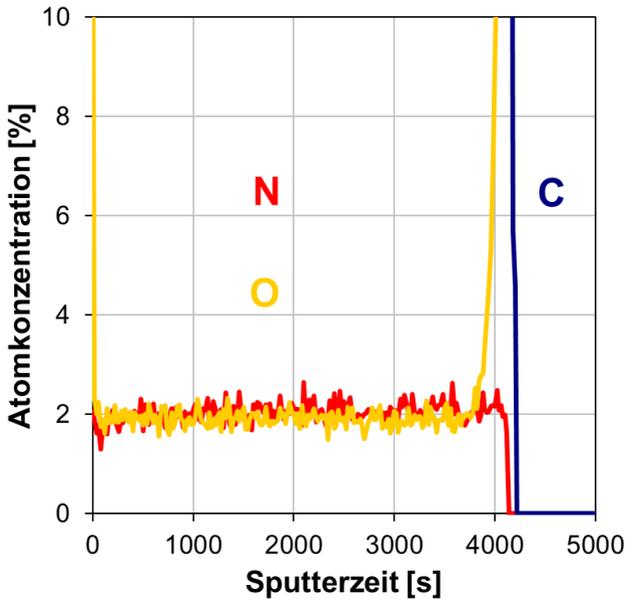


Abbildung 5.11: XPS-Tiefenprofile einer Doppelschicht aus dem Polymer Super Yellow und Spiro-MeO-TAD. Das kleine Molekül wird gelöst in dem für das Polymer nicht-orthogonalen Lösemittel Toluol aufgetragen.

Neben Polymerschichten, die im OLED-Bauteil eine Funktion erfüllen, könnten polymere Zwischenschichten eingebracht werden, die nur zur Trennung dienen. Somit befindet sich nach Beendigung des Trocknungsprozesses eine sehr dünne Polymerschicht zwischen den beiden zu trennenden Schichten aus kleinen Molekülen, die aufgrund ungeeigneter elektronischer Eigenschaften jedoch auch als Isolator fungieren könnte. Das Konzept wurde mit dem Polymer Polystyrol (C, H) zwischen den Standardsystemen NPB (C, N) und BA1q (C, N, Al, O) untersucht. Alle Schichten wurden aus Toluol aufgebracht. Der XPS-Tiefenscan in Abbildung 5.12 zeigt homogene Signalverläufe und damit einen komplett vermischten Schichtaufbau.

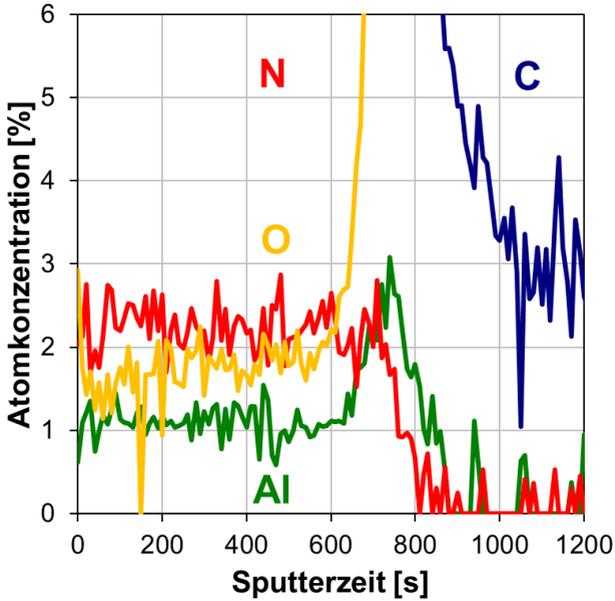


Abbildung 5.12: XPS-Tiefenprofile einer Doppelschicht aus NPB und BAQ mit einer polymeren Zwischenschicht aus Polystyrol. Alle Materialien werden gelöst in dem nicht-orthogonalen Lösemittel Toluol aufgetragen.

Durch das Einbringen einer dünnen Polymerzwischenschicht kann also eine Vermischung übereinander gerakelter Schichten nicht zuverlässig verhindert werden.

Zusammenfassung zum Konzept Löslichkeit und Kinetik

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass eine Vermischung zweier Schichten kleiner Moleküle bei **hoher Löslichkeit** des Materials der trockenen ersten Schicht im Lösemittel der zweiten Schicht unter den verwendeten Versuchsbedingungen nicht verhindert werden kann. Aufgrund der großen Menge an Feststoff, die durch den dünnen, für die zweite Schicht verwendeten Lösemittelfilm

gelöst werden kann, des dadurch entstehenden hohen Konzentrationsgradienten in der Schicht und der folgenden kurzen Zeit bis zum diffusiven Ausgleich, ist es nicht möglich, eine Durchmischung zu vermeiden. Die theoretische Betrachtung zeigt, dass eine Vermischung der OLED-Materialien auch mit scharfen Trocknungsbedingungen nicht komplett unterbunden werden kann, da die Diffusion zu schnell abläuft.

Die Beschränkung einer **geringen Löslichkeit** des Materials der ersten im Lösemittel der zweiten Schicht führt zu getrennten Schichten.

Es wird **kein Unterschied** bei der Prozessierung mit Rakel oder Schlitzgießer festgestellt.

Die hohe Beweglichkeit und Diffusion der kleinen Moleküle in die polymere Schicht scheinen nicht durch die geringere Diffusionsgeschwindigkeit eines **Polymers** reduziert zu werden. Nur bei Verwendung eines orthogonalen Lösemittels wird die Vermischung verhindert.

Um ein wirklich orthogonales Lösemittel für die kleinen Moleküle zu nutzen, könnten wässrige Lösungen für die zweite Schicht verwendet werden. Die in organischen Lösemitteln löslichen OLED-Materialien werden dabei durch Mini-Emulsionen in wässrige Dispersionen überführt. Gemeinsam mit Kilian Schuller vom MPI in Mainz wurde die Beschichtbarkeit von wässrigen Emitter-Polymer-Dispersionen in ersten Vorversuchen mit der Rakel getestet. Versuche mit wasserlöslichen OLED-Materialien sollten in weiterführenden Arbeiten durchgeführt werden.

Zum Nachweis einer getrennten Doppelschicht wurden für das Standardmaterialsystem weitere Charakterisierungsmethoden getestet.

5.2 Weitere Nachweismethoden für getrennte flüssigprozessierte Doppelschichten

Neben der vorgestellten aufwendigen Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Schnelltests zur Charakterisierung einer möglichen Vermischung von flüssigphasen-applizierten OLED-Multischichten identifiziert. Weitere übliche Methoden werden am Ende des Kapitels evaluiert.

5.2.1 Optische Beurteilung des Mitschleppens unter UV-Licht

Bei den Versuchen wird die erste Schicht in der Mitte des Substrats aufgebracht. Darüber wird die zweite Lösung vom Anfang des Substrats bis zum Ende beschichtet und es ergeben sich auf dem Substrat drei Bereiche. Im ersten Bereich ist lediglich Material 2 vorhanden und im zweiten eine Doppelschicht. Mit dem dritten Bereich kann eine Aussage darüber gemacht werden, ob Material 1 mitgeschleppt wird, und als Folge dessen, ob die Schichten vermischt sind. Dies ist durch den Vergleich der Farbe des Materials im Bereich III und im Bereich I unter UV-Licht (365 nm Wellenlänge) möglich.

In Abbildung 5.13 ist die Einteilung des Substrats in die Bereiche für den Idealfall bei keiner Vermischung dargestellt sowie für den Fall des Mitschleppens des Materials der ersten Schicht in den Bereich III.

- Bereich I: Material der Schicht 2
- Bereich II: Doppelschicht
- Bereich III: Keine Vermischung: Material der Schicht 2
- Vermischung: Bei Anlösung und Eindiffundieren des Materials 1 in die Lösung des Materials 2 kann hier eine Mischung entstehen.

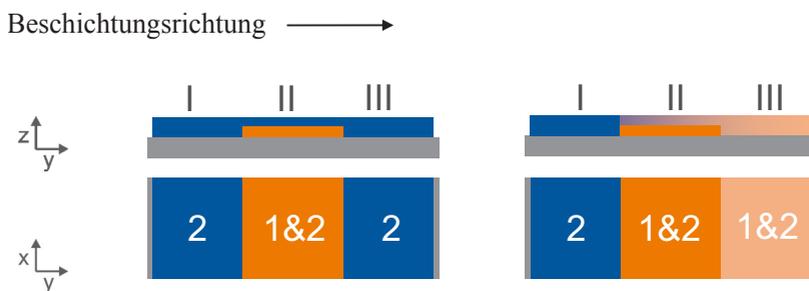
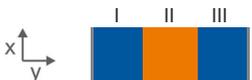
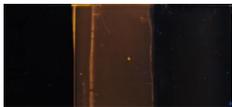


Abbildung 5.13: Skizze der Einteilung des Substrats in die Bereiche zur optischen Beurteilung des Mitschleppens unter UV-Licht. Links: Keine Vermischung, rechts: Mitschleppen von Material 1 in Bereich III.

Das Mitschleppen des Materials wird bei Nutzung des in die untere NPB-Schicht eingebetteten roten Emitters besonders deutlich. Auf eine **NPB:Emitter-Schicht** wurden die reinen Lösemittel Ethanol oder Toluol, BA1q aus Ethanol, oder NPB aus Toluol als zweite Schicht mit der Rakel beschichtet. Die Fotos der resultierenden Einzel- und Doppelschichten unter UV-Licht sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Bei der Beschichtung von reinem Ethanol über die NPB:Emitter-Schicht wird nur der rote Emitter aus der Matrix herausgelöst. Er ist in Bereich III schwach rot sichtbar. Wird über die NPB:Emitter-Schicht eine zweite Schicht aus BA1q gelöst in Ethanol beschichtet, so ist im Bereich III eine geringe rote Färbung im grünen BA1q zu erkennen. Anders verhält es sich, wenn als zweite Schicht das für beide Materialien nicht-ortho-

gonale Lösemittel Toluol oder eine Lösung von NPB in Toluol (blau) aufgebracht wird. Hier werden das Lösen der Materialien der unteren Schicht und das Mitschleppen in den Bereich III deutlich sichtbar.

Tabelle 5.1: Optische Beurteilung der Vermischung von Doppelschicht aus NPB:Emitter durch verschiedene Lösemittel und Lösungen.

Schicht 1	Schicht 2	 Foto unter UV-Licht
NPB:Emitter	Ethanol	
NPB:Emitter	BAIq gelöst in Ethanol	
NPB:Emitter	Toluol	
NPB:Emitter	NPB gelöst in Toluol	

Die bei der XPS-Analyse festgestellte Vermischung des roten Emitters bei Kontakt mit Ethanol sowie die Vermischung der Materialien bei Toluol können schon mit diesem schnellen Test erkannt werden.

Ähnlich auffällig ist die Farbunterscheidung bei der Verwendung des Lochleiters **Spiro-MeO-TAD**. Dieser emittiert unter UV-Licht in blau und die Mischung oder Doppelschicht mit BAIq in gelb. Um das Mischungsverhalten zu untersuchen, wurde auf Spiro-MeO-TAD eine zweite Schicht aus BAIq gelöst in Toluol oder Ethanol aufgetragen. Bei

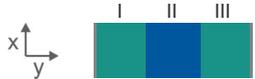
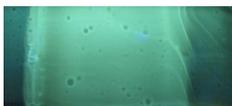
diesen Versuchen, ausgewertet in Tabelle 5.2, wird jedoch anders als in der vorherigen Erklärung die zweite Schicht beginnend an der linken gelben Kante von links nach rechts beschichtet.

Tabelle 5.2: Optische Beurteilung der Vermischung von Doppelschicht aus Spiro-MeO-TAD und BA1q. BA1q wird gelöst in dem für Spiro-MeO-TAD quasi-orthogonalen Lösemittel Ethanol oder dem nicht-orthogonalen Lösemittel Toluol aufgetragen.

Schicht 1	Schicht 2	 Foto unter UV-Licht
Spiro-MeO-TAD	BA1q gelöst in Ethanol	
Spiro-MeO-TAD	BA1q gelöst in Toluol	

Im Bereich I ist demnach nur Spiro-MeO-TAD statt des zweiten Materials vorhanden. Beim Übertakeln von BA1q in Ethanol ist in Bereich III nur die grüne Farbe von BA1q sichtbar. Beim nicht-orthogonalen Lösemittel Toluol wird Spiro-MeO-TAD mit in den Bereich III geschleppt, was deutlich an der gelben Färbung zu erkennen ist. Mit der vorgestellten XPS-Analyse konnte bestätigt werden, dass die Doppelschicht aus Spiro-MeO-TAD und BA1q bei Verwendung von Ethanol getrennte Einzelschichten aufweist.

Tabelle 5.3: Optische Beurteilung der Vermischung von Doppelschicht aus NPB (Rakel) und BA1q (Rakel oder Schlitzgießer). BA1q wird gelöst in dem für NPB quasi-orthogonalen Lösemittel Ethanol oder dem nicht-orthogonalen Lösemittel Toluol aufgetragen.

Schicht 1	Schicht 2	 Foto unter UV-Licht
NPB	BA1q gelöst in Ethanol (Rakel)	
NPB	BA1q gelöst in Toluol (Rakel)	
NPB	BA1q gelöst in Ethanol (Schlitzgießer)	
NPB	BA1q gelöst in Toluol (Schlitzgießer)	

Bei Verwendung des Standardmaterialsystems wurde **NPB** in der Mitte des Substrats aufgebracht und BA1q aus Ethanol oder Toluol als zweite Schicht mit der Rakel oder dem Schlitzgießer beschichtet. Die XPS-Tiefenprofile dieser Proben wurden ausführlich in Kapitel 5.1.2 beschrieben. Die Doppelschichten in Tabelle 5.3 zeigen für die zwei verschiedenen Beschichtungsverfahren das gleiche Verhalten. Die Farbe in Bereich III zeigt bei dieser Materialkombination keine eindeutige Änderung wie die vorherigen Beispiele auf. Die Proben aus den zwei Lösemitteln unterscheiden sich jedoch deutlich in Bereich II. Deshalb wurde

mit einer weiteren Methode getestet, ob die Farbe in Bereich II Aufschluss über eine vermischte oder getrennte Doppelschicht geben kann.

Die Messung der CIE-Farbkoordinaten der Doppelschichten wird in dieser Arbeit zusätzlich als schnelle Methode zur Charakterisierung diskutiert.

5.2.2 CIE-Farbkoordinaten der Doppelschicht

Eine Unterscheidung der vermischten oder getrennten Doppelschicht aufgrund der Farbkoordinaten wird zunächst anhand der aufgedampften Referenzen getestet. Die CIE-Daten in Abbildung 5.14 zeigen, dass sich die Farbwerte der aufgedampften Doppelschicht und der aufgedampften Mischschicht deutlich unterscheiden. Die Mischung aus beiden Stoffen emittiert grün und eine getrennte Doppelschicht blau. Sobald ein Mischbereich der beiden Materialien auftritt, wie bei der dritten aufgedampften Referenz, findet eine Farbverschiebung von blau zu grün statt. Mit dieser Messmethode scheint ein schneller und einfacher Vergleich mit Referenzen möglich.

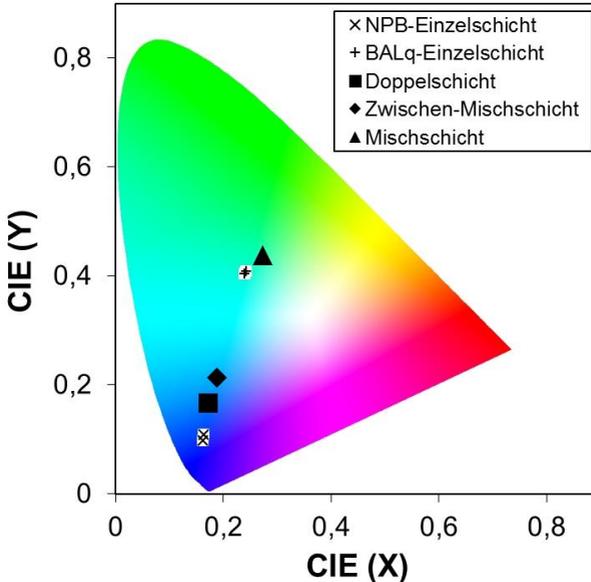


Abbildung 5.14: CIE-Koordinaten von NPB- und BALq-Einzelschichten und der drei aufgedampften Referenzen (Doppelschicht, Doppelschicht mit Zwischen-Mischschicht und Mischschicht der Materialien NPB/BALq).

In Abbildung 5.15 sind die Absorptions- und Emissionsspektren der verwendeten Materialien NPB (Tao, Jun-sheng et al. 2009: Kennzeichnung im Diagramm als Stern) und BALq (Yan-Qiong, Potscavage et al. 2014: Kennzeichnung im Diagramm in rot) dargestellt. Die Emissionsspektren beider Materialien zeigen nur eine geringfügige Überlappung mit dem Absorptionsspektrum des jeweils anderen Materials. Bei einer Kombination der Materialien wird demnach nicht von einer Absorption des emittierten Lichts ausgegangen.

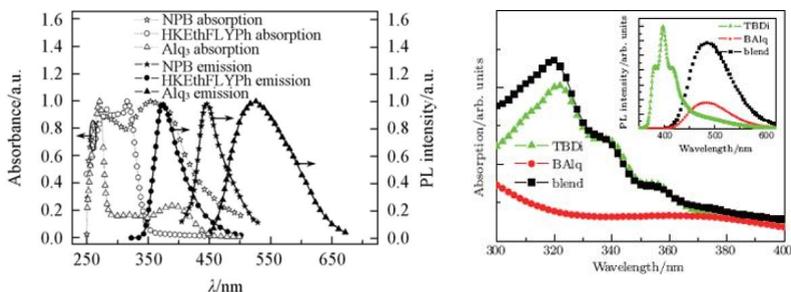


Abbildung 5.15: Wellenlängenabhängiges Absorptions- und Emissionsspektrum.
 Links: NPB-Einzelschicht (Tao, Jun-sheng et al. 2009).
 Rechts: BA1q-Einzelschicht (Yan-Qiong, Potscavage et al. 2014).

In Kapitel 4.4.2 wurde gezeigt, dass die Wahl des Lösemittels nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Farbkoordinaten der NPB- und BA1q-Einzelschichten hat, wodurch Vergleiche von flüssigprozessierten Doppelschichten des gleichen Materials aus unterschiedlichen Lösemitteln durchgeführt werden können. Ein geringer Einfluss der Schichtdicke der verschiedenen Materialien ist jedoch möglich. Zum Vergleich der Größenordnung der Änderung sind die Werte der Einzelschichten prozessiert aus Chloroform für zwei Schichtdicken in Abbildung 5.14 mit eingetragen.

In Abbildung 5.16 werden die CIE-Farbkoordinaten im Bereich II von aus Ethanol und Toluol gerakelten Doppelschichten aus NPB und BA1q aus Tabelle 5.3 mit den aufgedampften Referenzproben verglichen. Aus dem Diagramm geht hervor, dass die gerakelte Doppelschicht bei Verwendung des nicht-orthogonalen Lösemittels Toluol und die aufgedampfte Referenz-Mischschicht nahezu den gleichen Farbwert aufweisen. Die Farbwerte der aufgedampften Referenz-Doppelschicht und der gerakelten Doppelschicht bei Verwendung von Ethanol unterscheiden sich deutlich von der Mischschicht, weisen aber nicht den gleichen Wert auf. Die gerakelte Doppelschicht ist weiter in den grünen

Bereich verschoben als die aufgedampfte Referenz mit einer Mischzone. Der Grund hierfür könnte eine existierende Mischzone sein. Es wäre jedoch auch denkbar, dass diese Verschiebung durch einen Einfluss des Verhältnisses der Schichtdicken von NPB und BALq in der Doppelschicht verursacht wird, was in weiteren Arbeiten überprüft werden sollte.

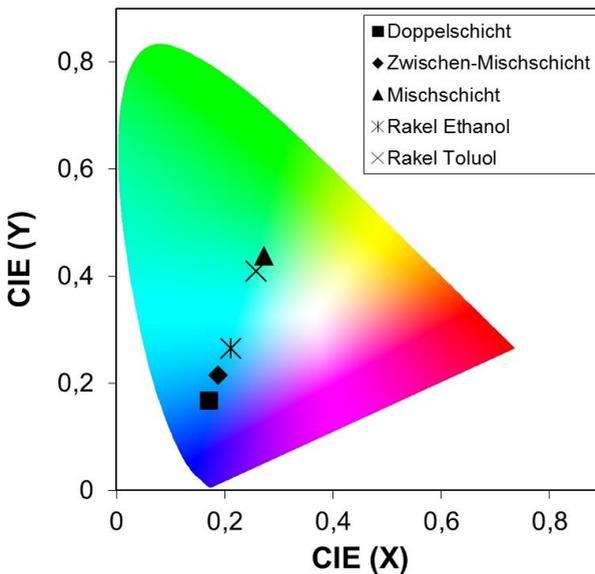


Abbildung 5.16: CIE-Koordinaten von gerakelten NPB/BALq-Doppelschichten aus Ethanol und Toluol und der drei aufgedampften Referenzen (Doppelschicht, Doppelschicht mit Zwischen-Mischschicht und Mischschicht der Materialien NPB/BALq).

Die CIE-Farbkoordinaten von mit dem Schlitzgießer flüssigprozessierten Doppelschichten sind in Abbildung 5.17 dargestellt. Die Schicht aus nicht-orthogonalem Lösemittel Toluol zeigt wieder nahezu den gleichen

Farbwert wie die aufgedampfte Referenz-Mischschicht. Ebenso ähneln sich die Farbwerte der aufgedampften Referenz-Doppelschicht und der Doppelschicht bei Verwendung von Ethanol. Die Farbwerte liegen im Vergleich zu den gerakelten Doppelschichten näher zusammen.

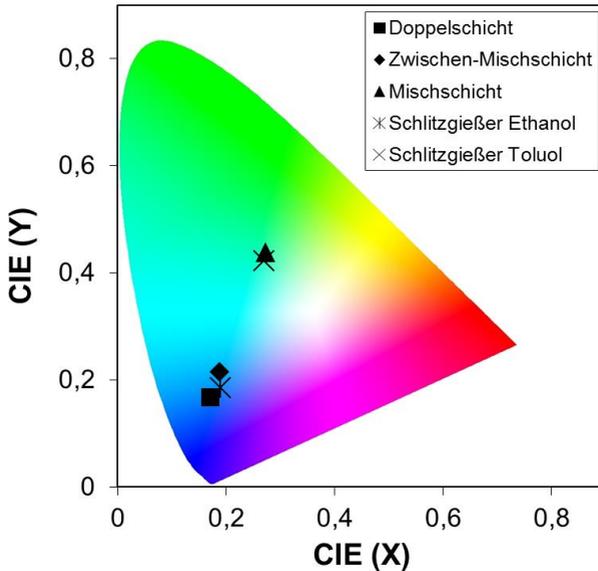


Abbildung 5.17: CIE-Koordinaten von mit Schlitzgießer hergestellten NPB/BAIq-Doppelschichten aus Ethanol und Toluol und der drei aufgedampften Referenzen (Doppelschicht, Doppelschicht mit Zwischen-Mischschicht und Mischschicht der Materialien NPB/BAIq).

Mithilfe dieser Methode können die Vermischung der flüssigprozessierten Schichten qualitativ eingeordnet und die Ergebnisse der XPS-Analyse bestätigt werden. Die Anwendbarkeit auf weitere Materialien, der Einfluss der Schichtdicke und die quantitative Aussagekraft

über Vermischungszonen müssen weiter untersucht werden. Als weitere Methode werden OLED-Bauteile charakterisiert.

5.2.3 OLED-Bauteile

Beim Kooperationspartner konnte an aufgedampften Bauteilen mit kontrolliert getrennten oder vermischten Schichten gezeigt werden, dass bereits ein kleiner Vermischungsbereich einen Einfluss auf die Farbemission und Effizienz hat. Aufgedampfte Referenz-Bauteile (ITO/NPB (60 nm)/BAIq (60 nm)/Lif/Al) weisen bei vollständig getrennten Doppelschichten aus NPB und BAIq eine blaue Emission auf. Wird eine Mischzone von nur 1 nm eingebracht, verschiebt sich die Farbe ins bläuliche. Ab einer Mischzone von 5 nm bis hin zu einer kompletten Mischschicht tritt eine grüne Emission auf.

Im Bauteil werden Elektronen von der Kathode (Al) in die organische Schicht injiziert und bewegen sich zwischen den LUMOs der benachbarten Moleküle, während Löcher von der Anode (ITO) injiziert werden und sich zwischen den HOMOs bewegen. Beispielhaft ist in Abbildung 5.18 ein Energiediagramm aus der Literatur gezeigt, das die hier verwendeten organischen Materialien NPB und BAIq enthält. An deren Grenzfläche werden Löcher von BAIq geblockt und Elektronen von NPB.

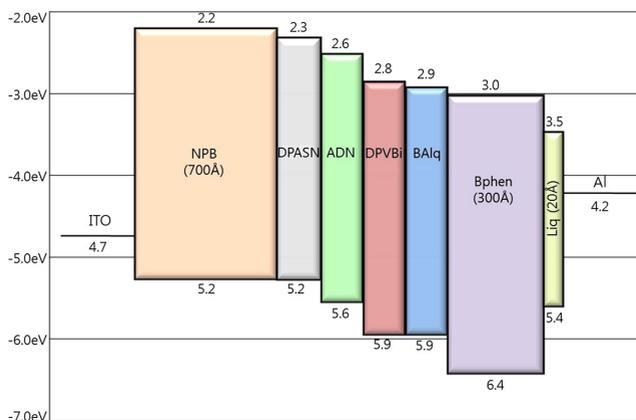


Abbildung 5.18: Beispielhaft dargestelltes Energiediagramm (Banddiagramm) einer aufgedampften SMOLED aus der Literatur (Yoon, Kim et al. 2014). Enthalten sind die HOMO/LUMO Werte der hier verwendeten Materialien NPB und BALq.

In der Literatur sind variierende HOMO/LUMO Werte aufgeführt (siehe Tabelle 5.4). Bei jeder möglichen Kombination der Quellen ist die Energiebarriere zwischen den HOMOs geringfügig größer als die Energiebarriere zwischen den LUMOs, außer bei Yoon, wo diese als gleich groß angegeben wird. Löcher werden demnach an der Grenzfläche zur BALq-Schicht eher geblockt und in der NPB-Schicht zurückgehalten, wodurch Exzitonen in dieser gebildet werden. Für den Fall getrennter Schichten findet die Emission hauptsächlich in der NPB-Schicht statt, wodurch die blaue Farbe zu erklären ist. Tritt ein Mischbereich auf, so werden die Löcher nicht mehr in der reinen NPB-Schicht zurückgehalten und es findet eine Emission beider Materialien statt. Der Farbwert verschiebt sich von blau nach grün. Diese Ergebnisse verifizieren die Ergebnisse der CIE-Messung.

Tabelle 5.4: Homo/Lumo Angaben für NPB und BA1q aus der Literatur.

Material	HOMO [eV]	LUMO [eV]	Bandlücke [eV]	Quelle
NPB	5,2	2,2	3,0	Yoon 2014
NPB	5,2	2,3	2,9	Chen 2006
NPB	5,52	2,6	2,92	Fehse 2007
BA1q	5,8	2,7	3,1	Chen 2006
BA1q	5,9	2,9	3,0	Yoon 2014

Allgemein gilt für flüssigprozessierte Bauteile, dass bei einem Vergleich der aus verschiedenen Lösemitteln hergestellten Bauteile neben dem hier gesuchten Einfluss der Vermischung der Schichten auch ein Einfluss der Schichtdicke, die durch den Materialabtrag vom Lösemittel verändert wird, auf Effizienz und Farbe möglich ist. Eine klare Aussage über einen Vermischungsbereich wie bei den aufgedampften Proben definierter Dicke ist nicht möglich. Mit den skalierbaren Beschichtungswerkzeugen konnten unter nicht inerten Laborbedingungen auf verschiedenen Substraten funktionierende Bauteile mit mehreren flüssigprozessierten Schichten erzeugt werden, jedoch sind Effizienz und Lebensdauer geringer als die der aufgedampften oder inert flüssigprozessierten Referenzen. In Abbildung 5.19 sind exemplarisch Fotos leuchtender OLEDs dargestellt. Um im nächsten Schritt eine Bewertung des Einflusses des Flüssigphasenprozesses, der Umgebung oder des anschließenden Aufdampfens weiterer Schichten auf die Effizienz durchführen zu können, muss die reproduzierbare Herstellung der Bauteile in weiterführenden Arbeiten optimiert werden.

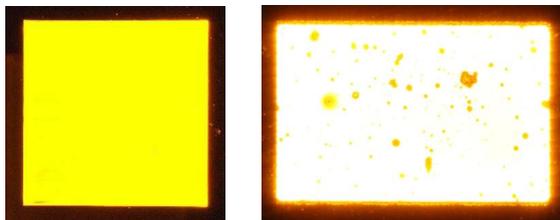


Abbildung 5.19: Fotos von leuchtenden OLEDs (ca. 25 mm²) mit gerakelten organischen Schichten. Links: NPB (Chloroform) + NPB:Emitter (Chloroform) + aufgedampfte Schichten – weitere organische Schichten und die Kathode wurden bei Philips aufgedampft. Rechts: PEDOT:PSS (Wasser) + NPB:Emitter (Chloroform) + BAIq (Ethanol) + Al – die organischen Schichten wurden im InnovationLab GmbH gerakelt und die Kathode aufgedampft.

5.2.4 Weitere Methoden

Vor- und Nachteile der bereits vorgestellten und weiterer getesteter Methoden sind in Tabelle 5.5 aufgeführt. Die Ergebnisse der bislang für die hier verwendeten Materialien oder prozessierten Schichten nicht zielführenden Methoden werden in Anhang 9.6 ausführlicher diskutiert.

In den folgenden Kapiteln werden zwei weitere Konzepte zur Verhinderung der Durchmischung von gerakelten Doppelschichten erläutert. Die Mobilisierung der Feststoffmoleküle könnte neben dem Aspekt der Löslichkeit durch eine Veränderung der unterliegenden Schicht reduziert werden, beispielsweise durch eine thermisch induzierte Vernetzungsreaktion.

Tabelle 5.5: Evaluierung verschiedener Charakterisierungsmethoden für flüssigprozessierte Doppelschichten der verwendeten OLED-Materialien.

Messmethode	Vorteil	Nachteil
XPS	Getrennte Schichten im Tiefenprofil nachweisbar	Messmethode aufwendig
Beurteilung des Mitschleppens unter UV-Licht	Schneller Test	Materialspezifisch
Messung der CIE-Daten	Schneller Test	Materialspezifisch
Messung der Schichtdicke	Schneller Test	Aussage über Materialabtragung, nicht über Vermischung möglich
Impedanz-Spektroskopie	Vermischungszone bei aufgedampften Referenzen quantitativ nachweisbar	Flüssigprozessierte Bauteile bislang nicht reproduzierbar vermessbar
Bauteil-Charakterisierung	Vermischungszone bei aufgedampften Referenzen nachweisbar	Flüssigprozessierte Bauteile bislang nicht reproduzierbar vermessbar
Ellipsometrie	Charakterisierung der optischen Eigenschaften und der Schichtdicke	Keine Aussage über Vermischung möglich: komplizierte Modellbildung
Rasterkraftmikroskopie	Charakterisierung von Oberflächenstrukturen	Kein Einfluss messbar: homogene Schichten
Kontaktwinkelmessung	Charakterisierung der Oberflächenenergie	Keine Aussage möglich: Anlösung des Materials
Elektronenmikroskopie	Übliche Methode zur Charakterisierung von Anorganik	Keine Aussage möglich: Materialien nicht unterscheidbar

5.3 Konzept und These 2: Vernetzung der unterliegenden organischen Schicht

Bei einer Vernetzungsreaktion wird der trockene Film aus speziellen Materialien über eine Polymerisationsreaktion in ein unlösliches Netzwerk umgewandelt. Dabei sollten das Volumen der trockenen Materialschicht konstant bleiben, keine Nebenprodukte auftreten und die elektrischen und optischen Eigenschaften des Bauteils nicht negativ beeinflusst werden. Dies wird ausführlicher von Nuyken, Müller oder Rehmann diskutiert (Nuyken, Jungermann et al. 2006; Müller, Falcou et al. 2003; Rehmann, Hertel et al. 2007).

Bei der thermisch induzierten Vernetzungsreaktion der hier verwendeten Materialien²⁰ führt eine Klick-Reaktion zu einer unlöslichen Emitterschicht (siehe Abbildung 5.20).

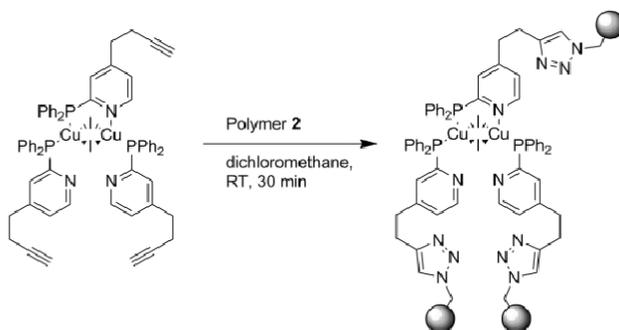


Abbildung 5.20: Schema der Vernetzungsreaktion (Volz, Baumann et al. 2012).

Die Reaktion kommt ohne Additive, wie z. B. eine Photosäure, aus, welche die Effektivität des Bauteils herabsetzen könnte. Das

²⁰ Bereitstellung durch den Kooperationspartner Cynora GmbH. Eine ausführliche Beschreibung der Materialien ist bei Volz aufgeführt (Volz, Baumann et al. 2012).

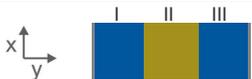
Copolymerisat setzt sich aus einem Emitter-Komplex mit drei Ankergruppen und einem Polymer zusammen.

Es ist zu beweisen, dass es bei vollständiger Vernetzungsreaktion zu keiner unerwünschten Vermischung der OLED-Materialien kommen kann und eine Diffusion der kleinen Moleküle der zweiten Schicht in das unlösliche Netzwerk ausgeschlossen ist. Diese These wird in Experimenten nachgeprüft.

Es wurden verschiedene Systeme mit der Rakel übereinander aufgetragen, wobei die Standardrakelparameter für Lösungen kleiner Moleküle gewählt wurden. Als erste Schicht wurde die Mischung aus Emitter und für die Vernetzungsreaktion benötigtem Linker-Polymer aufgetragen. Zum Vergleich des Einflusses der Vernetzungsreaktion wurde als Referenz eine Schicht nicht behandelt und eine zweite auf einer Heizplatte (100°C, 45 Minuten) ausgeheizt. Die Vollständigkeit der Vernetzungsreaktion bei diesen Temperbedingungen wurde über Extraktionsversuche (Überspülen der Beschichtung mit Lösemittel und anschließende Elementanalyse des Extraktionslösemittels) und Messung der charakteristischen Signale mittels IR-Spektroskopie geprüft. Über diese beiden Schichten wurde als zweite Schicht das kleine Molekül CBP (4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl) in dem zum Material nicht-orthogonalen Lösemittel Toluol aufgetragen.

Bei der Beurteilung des Mitschleppens des Materials unter UV-Licht in Tabelle 5.6 ist zu erkennen, dass sich der Emitter (gelb) aus der ungetemperten ersten Schicht in die Lösung des zweiten Materials CBP (blau) löst und bis in Bereich III mitgeschleppt wird. Das Material der getemperten Schicht wird nach vollständiger Vernetzungsreaktion nicht in den Bereich III mitgeschleppt. Inhomogenitäten in den Schichten müssen optimiert werden.

Tabelle 5.6: Optische Beurteilung der Vermischung von Doppelschicht ohne und mit Veränderung der ersten Emitterschicht durch eine Vernetzungsreaktion. CBP wird gelöst in dem für den Emmitter nicht-orthogonalen Lösemittel Toluol aufgetragen.

Schicht 1	Schicht 2	 Foto unter UV-Licht
Unvernetzter Emmitter-Komplex	CBP gelöst in Toluol	
Vernetzter Emmitter-Komplex	CBP gelöst in Toluol	

Die Durchmischung wurde zusätzlich mithilfe von XPS-Tiefenprofilen untersucht. Aus der Flüssigphase wurde auf die erste trockene unvernetzte oder vernetzte Emitterschicht (Cu) eine zweite Schicht BA1q (C, N, Al, O, H) mit dem Markeratom Aluminium aus Toluol gerakelt. Der Tiefenscan der Doppelschicht aus der unvernetzten Emitterschicht und BA1q in Abbildung 5.21 links zeigt einen homogenen Signalverlauf und damit die vollkommene Vermischung der Materialien. Durch die Vernetzungsreaktion in der ersten Schicht der zweiten Probe in Abbildung 5.21 rechts wird die Diffusion und somit die Vermischung der Materialien gehemmt. Die Probe enthält in der unteren Schicht für eine Sputterzeit zwischen ca. 150-450 Sekunden hauptsächlich den Emmitter. Die Kupferkonzentration steigt jedoch nicht sprunghaft an, sondern ist auch in der oberen Schicht leicht vorhanden, was auf eine leichte diffusive Vermischung schließen lässt.

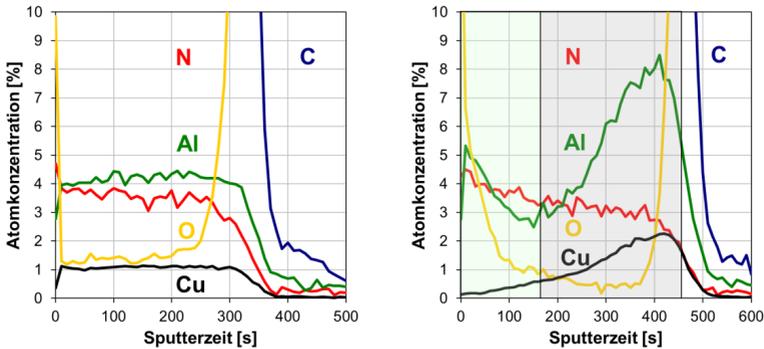


Abbildung 5.21: XPS-Tiefenprofile von Doppelschichten aus unverbundener (links) und vernetzter (rechts) Emitterschicht und BALq. Alle Materialien sind aus dem nicht-orthogonalen Lösemittel Toluol beschichtet.

Die thermisch induzierte Vernetzungsreaktion dieser speziellen Materialien führt zu geringerem Mitschleppen des Materials (UV-Nachweis), reicht jedoch nicht aus, um eine diffusive Vermischung vollständig zu verhindern. Weitere vernetzbare Materialien sollten in weiterführenden Arbeiten getestet werden.

Ein Tempern der nicht speziell für eine Vernetzung synthetisierten hier verwendeten kleinen Moleküle reduziert das Mitschleppen der Materialien durch nicht-orthogonale Lösemittel nicht.

Ein universelleres Konzept für die Herstellung von Multischichten aus beliebigen Materialien und beliebigen Lösemitteln könnte das Konzept einer temporären Zwischenschicht sein. Dieses Konzept wird im folgenden Kapitel näher erläutert.

5.4 Konzept und These 3: Temporäre Zwischenschicht

Bei dem Konzept einer **Flüssigkeitszwischenschicht (Temporäre Zwischenschicht)** wird auf die trockene unterliegende Materialschicht eine

Flüssigkeitszwischenschicht aufgebracht, über welche anschließend nass-auf-nass eine weitere Lösungsschicht beschichtet wird, die das organische Material und ein nicht-orthogonales Lösemittel enthält. Bei der anschließenden Trocknung bleiben nur die zwei Materialsichten zurück. Die Zwischenschicht verhindert den Kontakt und die Diffusion des Lösemittels der oberen Schicht in die unterliegende Materialschicht und somit ein Anlösen und Vermischen der Materialien.

Das Funktionsprinzip der Schichtentrennung wird in der Literatur dem Effekt der hohen Viskosität der Zwischenschicht zugeschrieben, wodurch die obere Schicht bei der Schleuderbeschichtung auf der Zwischenschicht fließt. Die Eignung unterschiedlicher Flüssigkeiten wird von Tseng in Abhängigkeit der Viskosität verglichen. Gemessen wird die Schichtdickenabnahme einer **Polymerschicht**, über die eine Zwischenschicht und als zweite Schicht ein Lösemittel (Xylol, Toluol bzw. Chloroform) aufgetragen wird (Tseng, Lin et al. 2006). Bei den Flüssigkeiten Propantriol und 1,2-Propandiol kann keine Dickenänderung festgestellt werden, während bei n-Oktan die Polymerschichtdicke abnimmt. Weiterhin wird die erfolgreiche Prozessierung von OLEDs von Tseng vorgestellt, bei der eine Zwischenschicht aus 1,2-Propandiol zwischen Lochleiter und die Lösung der Emitterschicht aus Xylol beschichtet wird. Mittels Schleuderbeschichtung werden dadurch die Polymere unvermischt aufeinander aufgetragen (Tseng, Meng et al. 2008).

Anders als in der Literatur angegeben, wird im Rahmen dieser Arbeit als Ursache für die Prävention der Vermischung statt der hohen Viskosität das Phänomen der Mischungslücke vermutet. Liegt keine Mischungslücke vor, wie bei dem Beispiel mit n-Oktan bei Tseng, findet eine Vermischung statt.

Auch im Patent von Suzuri wird das Trennprinzip einer Zwischenschicht beim simultanen Auftragen mit der Unmischbarkeit der Zwischenschicht mit den umliegenden Schichten erklärt (Suzuri, Saito et al. 2004). Als

mögliche Flüssigkeit wird hier Wasser als Zwischenschicht für organische Lösemittel genannt. Dazu sind mehrere Beispiele dargestellt, in denen funktionierende OLED-Bauteile mit Zwischenschichten aus Wasser zur Trennung von **polymeren** Schichten aus Dichlorbenzol durch Schlitzguss oder Kaskadenbeschichtung hergestellt werden konnten.

Es liegen keine Ergebnisse für Versuche mit Schichten aus **kleinen Molekülen** vor. Bei diesen Materialien wird basierend auf den Untersuchungen zur Prozessierung in Kapitel 4 ein negativer Einfluss auf die homogene Filmbildung erwartet. Zusätzlich wirken sich bei der Rakelbeschichtung Entnetzungserscheinungen stärker aus als bei der Schleuderbeschichtung, bei dem eine inhomogene Fluidverteilung schnell ausgeglichen wird (siehe Anhang 9.5).

Die Beschichtung und die Stoffeigenschaften der beiden nass übereinander zu rakelnden Flüssigkeiten müssen gewissen Kriterien genügen, die zunächst diskutiert werden.

5.4.1 Kriterien der Prozessierung

Die besondere Herausforderung bei diesem Konzept ist die Auswahl geeigneter Flüssigkeiten, da auch die Trocknung und die Oberflächenspannungen an den Schichtaufbau angepasst sein müssen, sodass es zu keiner Konvektion und Entnetzung kommt.

1. Orthogonale Systeme und Mischungslücke:

Die Flüssigkeit der Zwischenschicht darf zum einen keine der verwendeten organischen Materialien lösen. Zum anderen muss diese Flüssigkeit mit dem Lösemittel der oberen Schicht eine Mischungslücke bilden. So kann verhindert werden, dass das nicht-orthogonale Lösemittel durch die Zwischenschicht in die erste getrocknete Schicht eindringt.

2. **Homogene Benetzung:**

Die Oberflächenspannungen der Schichten müssen so aneinander angepasst sein, dass eine homogene Benetzung ermöglicht wird. Dies gilt für die Benetzung der Zwischenschicht auf der unteren trockenen Schicht sowie für die der oberen Lösung auf der flüssigen Zwischenschicht.

3. **Simultane Trocknung:**

Die Trocknungszeit des Lösemittels der oberen Materialschicht muss kürzer sein als die der Zwischenschicht, damit die Barriere gewährleistet ist. Eine zu lange Trocknungszeit der Zwischenschicht kann jedoch einen negativen Einfluss auf die Filmbildung haben.

Für die hier verwendeten und für OLED-Materialien üblichen Lösemittel Toluol und Chloroform wurden Flüssigkeiten gesucht, die eine Mischungslücke mit den Lösemitteln bilden und als Zwischenschicht verwendet werden können. Wegen Erwähnung in der Literatur wurden Wasser sowie 1,2-Propandiol und aufgrund weiterer theoretischer Überlegungen die Flüssigkeiten Ethandiol, Perfluordekalin und Perfluorhexan getestet. Für eine Veränderung der Oberflächenspannung wurden zusätzlich Tenside in der wässrigen Zwischenschicht verwendet. In der Literatur werden die Tenside Triton X-100 (Ummartyotin, Juntaro et al. 2011) und FC248 (Elschner, Lövenich et al. 2004) in Verbindung mit der OLED-Technologie (wässrige PEDOT:PSS-Lösungen) erwähnt.

Die Ergebnisse der Analyse der Kriterien zur Prozessierung nach dem Konzept der temporären Zwischenschicht sind für diese Flüssigkeiten in Tabelle 5.7 aufgelistet und werden im nachstehenden Abschnitt ausführlich erläutert.

Tabelle 5.7: Analyse der für das Konzept der temporären Zwischenschicht benötigten Kriterien für ausgewählte Materialkombinationen.

Zwischenschicht (ZS) - Lösemittel (LM)	Mischungslücke	Orthogonal zu OLED-Material	Benetzung ZS auf OLED-Material	Benetzung LM auf ZS	Trocknungszeiten der Flüssigkeiten
Perfluorhexan-Chloroform	Ja	Ja	Ja	Theorie: Nein, Experiment: Gering	Ähnlich
Perfluorhexan-Toluol	Ja	Ja	Ja	Nein	LM zu lang
Perfluordekalin-Chloroform	Ja	Ja	Ja	Nein	ZS zu lang
Wasser-Chloroform	Ja	Ja	Nein	Ja	ZS zu lang
Wasser/Tensid-Chloroform	Ja	Ja	Gering	Gering	
Ethandiol-Toluol	Ja	BAIq wird aus LM gelöst	Nein	Ja	ZS zu lang
1,2-Propandiol-Toluol	Ja	BAIq wird aus LM gelöst	Nein	Ja	ZS zu lang

Zu 1. Mischungslücke

Wenn die Wechselwirkungskräfte innerhalb eines Gemischs zwischen ungleichartigen Molekülen stark verschieden von jenen zwischen gleichartigen Molekülen sind, so zerfällt das Gemisch in zwei Phasen. Die Phasentrennung der realen Mischungen in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Konzentration wird als Mischungslücke bezeichnet. Diese liegt nur für bestimmte Zusammensetzungen der Mischung vor.

Innerhalb der Grenzen liegen zwei Phasen mit konstanter Zusammensetzung mit jeweils einem Hauptanteil an einer der beiden Komponenten vor. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 5.22 der Verlauf der Gleichgewichtszusammensetzung der Dampfphase in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Flüssigphase einer idealen Lösung sowie einer Lösung mit Mischungslücke mit waagrecht verlaufender Gleichgewichtslinie dargestellt.

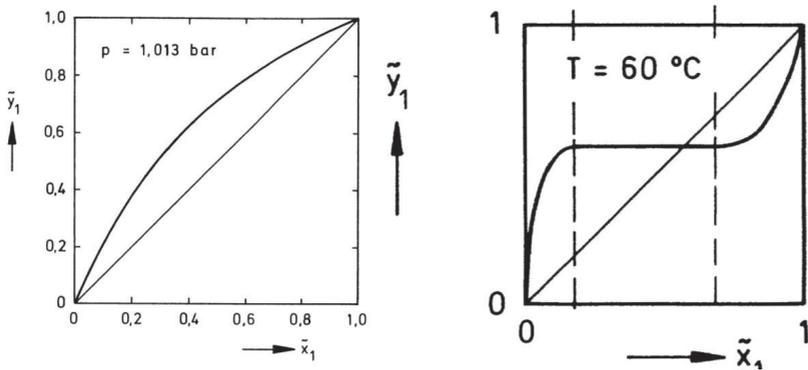


Abbildung 5.22: Zusammensetzungsdiagramm für ein ideales Zweistoffgemisch und ein Zweistoffgemisch mit Mischungslücke (Schlünder 1995).

Zur Bestimmung der Mischungslücke werden die Aktivitätskoeffizienten benötigt. Diese wurden mit Daten aus dem VDI Wärmeatlas (z. B. UNIFAC) im Programm Microsoft Excel berechnet oder mit Datensätzen (z. B. UNIFAC-LL, UNIQUAC oder NRTL) im Programm Aspen Plus 2006 bestimmt.

Nach der Berechnung in Excel weist das System Chloroform (1)-Wasser (2) bei 60 °C eine breite Mischungslücke auf ($\tilde{x}_1^{L2} = 0,002$, $\tilde{x}_1^{L1} = 0,989$). Für Toluol (1)-Ethandiol (2) liegt bei 60 °C eine weniger breite Mischungslücke vor ($\tilde{x}_1^{L2} = 0,089$, $\tilde{x}_1^{L1} = 0,992$) und der Bereich

sinkt mit steigender Temperatur (90°C: $\tilde{x}_1^{L2} = 0,098$, $\tilde{x}_1^{L1} = 0,987$). Bei der Gruppenbeitragsmethode UNIFAC werden nur die einzelnen vorhandenen Gruppen, aber nicht deren Position im Molekül berücksichtigt. Im Vergleich zu anderen Aktivitätskoeffizienten-Modellen wie NRTL kann es dadurch zu unterschiedlichen Ergebnissen kommen. Für Toluol (1)-Ethandiol (2) wird mit NRTL im Programm ASPEN beispielsweise ein abweichender Bereich von $\tilde{x}_1^{L2} = 0,025$ bis $\tilde{x}_1^{L1} = 0,989$ bestimmt. Eine Berechnung für die fluorierten Flüssigkeiten ist nicht möglich, da keine Wechselwirkungsparameter vorhanden sind. In der Literatur wird von Weiser (Weiser 2006) angegeben, dass Perfluorhexan und Toluol bei Temperaturen unterhalb von 80°C eine Mischungslücke aufweisen sowie Perfluordekalin und Toluol unterhalb von 110°C.

Auf der Suche nach weiteren Materialien, die eine Mischungslücke mit Toluol oder Chloroform bilden, kann als erste Abschätzung auch die Mischungsnummer (Godfrey's Miscibility Number (Godfrey 1972)) betrachtet werden. Auf Basis von Godfreys experimentellen Untersuchungen der Mischbarkeit von Flüssigkeiten werden diese in 31 Klassen oder Mischungsnummern eingeteilt. Bei der Kombination von zwei Flüssigkeiten wird die Differenz der Mischungsnummern betrachtet, wobei ein Wert unter 14 eine Mischbarkeit und über 17 eine Unmischbarkeit vorhersagt. Die Mischungsnummer von Toluol ist 23, von Chloroform 19, von Ethandiol 2, von 1,2-Propandiol 4. Für Wasser und die perfluorierten Flüssigkeiten gibt es keine Angaben (Huskey 2014). Mit den Daten für das NRTL-Modell im Programm ASPEN wird für Toluol mit Ethandiol eine breitere Mischungslücke berechnet als mit 1,2-Propandiol, was die Tendenz der Aussage der Mischungsnummer bestätigt.

Die Orthogonalität der Zwischenschichtflüssigkeit bezüglich der Lösemittel und vor allem der OLED-Materialien wurde experimentell über Schichtungsversuche der Flüssigkeiten in Laborgläsern bei 21°C Raum-

temperatur bestimmt. Diese Methode ermöglicht eine schnelle und zielführende Visualisierung, jedoch keine Ermittlung der genauen Konzentrationen in den einzelnen Phasen. In Tabelle 5.8 ist die Mischungslücke zwischen der Flüssigkeit Perfluorhexan und dem Lösemittel Chloroform dargestellt. Würde die Zwischenschichtflüssigkeit das OLED-Material lösen, würde dieses von der oberen Lösemittelschicht in die untere Flüssigkeit übergehen, was an einer Farbänderung zu erkennen wäre. Die Ergebnisse der weiteren Schichtungsversuche sind in Anhang 9.7.2 aufgeführt. Alle untersuchten Flüssigkeiten (Wasser, Ethandiol, 1,2-Propandiol, Perfluordekalin, Perfluorhexan) weisen eine deutliche Mischungslücke mit den zwei Lösemitteln auf. BA1q löst sich im Gegensatz zu den anderen Materialien in den Polyolen. Keines der hier untersuchten OLED-Materialien löst sich aus dem Lösemittel in eine potenzielle Zwischenschicht aus Wasser, Perfluordekalin oder Perfluorhexan. Die im Wasser verwendeten Tenside zeigen keinen Einfluss auf die Mischungslücke mit den Lösemitteln, jedoch kommt es in Verbindung mit Toluol zu einer starken Schaumbildung.

Tabelle 5.8: Mischungslücke der Zwischenschichtflüssigkeit Perfluorhexan mit einer OLED-Lösung aus Chloroform.

Funktion	Material	Foto der Schichtung im Laborglas
Lösung der zweiten Schicht	NPB:Emitter gelöst in Chloroform	
Zwischenschichtflüssigkeit	Perfluorhexan	

Als weitere experimentelle Methoden zur Bestimmung der Zusammensetzung der einzelnen Phasen wurden die Gaschromatografie und die

Raman-Spektroskopie getestet. Die Messung ergab qualitativ die Existenz beider Materialien in beiden Phasen, jedoch konnte keine quantitative Aussage getroffen werden. In erster Näherung wird bei der weiteren Betrachtung mit den Werten des Modells UNIFAC in Excel gerechnet.

Zu 2. Homogene Benetzung

Bei der Wahl der Flüssigkeiten ist die Benetzung des Substrats durch die erste Schicht und die Benetzung des unteren Nassfilms durch die zweite Schicht zu berücksichtigen. Um eine Entnetzung zu verhindern, sollte die Oberflächenspannung der oberen Schicht geringer sein als die der unterliegenden zu benetzenden Oberfläche, wobei von Ryntz ein Unterschied von 2-5 mN/m als ausreichend angegeben wird (Ryntz und Yaneff 2003). Das Benetzungsverhalten der Zwischenschichtflüssigkeit auf der trockenen OLED-Schicht sowie die Benetzung der OLED-Lösung auf der Zwischenschichtflüssigkeit können mithilfe der Oberflächenspannung (siehe Anhang 9.2.9) diskutiert werden.

Die niedrige Oberflächenenergie der hier verwendeten trockenen OLED-Materialien, wie beispielsweise $\sigma_s \approx 23$ mN/m mit einem dispersen Anteil von $\sigma_s^D \approx 14$ mN/m für NPB, erfordert eine niedrige Oberflächenspannung der Zwischenschicht. Die perfluorierten Flüssigkeiten Perfluorhexan ($\sigma = \sigma^D \approx 9$ mN/m bei 55°C) und Perfluordekalin ($\sigma = \sigma^D \approx 17$ mN/m bei 54°C) besitzen eine niedrige Oberflächenspannung und werden als vollkommen unpolar angenommen (Marquez und Nau 2001). Damit sollte nach dem OWRK-Modell für Perfluorhexan eine gute Benetzung gewährleistet sein, welche für Perfluordekalin aufgrund des größeren dispersen Anteils im Vergleich zu NPB verringert sein kann. In den Experimenten benetzen beide Flüssigkeiten auf den OLED-Schichten. Die Polyole (1,2-Propandiol: $\sigma \approx 33$ mN/m, $\sigma^D \approx 21$ mN/m; Ethandiol: $\sigma \approx 48$ mN/m, disperser Anteil konnte experimentell nicht bestimmt werden) weisen eine zu hohe Oberflächenspannung auf und

benetzen in den Experimenten die organischen Schichten nicht. Wasser ($\sigma \approx 73 \text{ mN/m}$, $\sigma^D \approx 26 \text{ mN/m}$) liegt deutlich außerhalb des Bereichs der vollständigen Benetzung, jedoch gelingt durch die Zugabe von Tensiden eine Annäherung. Bei der kritischen Mizellenbildungskonzentration (engl. critical micelle concentration, CMC) ergibt sich für Triton X-100 ein Wert von $\sigma \approx 31 \text{ mN/m}$ und bei FC 248 von $\sigma \approx 21 \text{ mN/m}$. Die Erwartung einer Verbesserung der Benetzung im Vergleich zu reinem Wasser wurde in den durchgeführten Experimenten bestätigt.

Weiterhin muss die OLED-Lösung der zweiten Schicht auf der Zwischenschicht homogen benetzen. Die verwendeten Lösemittel Chloroform ($\sigma \approx 27 \text{ mN/m}$, $\sigma^D \approx 26 \text{ mN/m}$) und Toluol ($\sigma \approx 28 \text{ mN/m}$, $\sigma^D \approx 26 \text{ mN/m}$) besitzen einen hohen dispersen Anteil. Für ein gutes Benetzungsverhalten sollten die Oberflächenspannung der oberen Lösemittelschicht sowie der disperse Anteil laut dem OWRK-Modell geringer sein als die der unterliegenden Flüssigkeit. Dies trifft für Wasser zu, aber nicht für ein Gemisch aus Wasser und Tensid oder die perfluorierten Flüssigkeiten. Für Perfluorhexan gelingt experimentell eine teilweise Beschichtung der Chloroform-Lösung. Die Oberflächenspannung der Polyole ist größer als die der Lösemittel. Obwohl der disperse Anteil von 1,2-Propandiol geringer als der disperse Anteil der Lösemittel ist, benetzen Toluol-Lösungen in den Experimenten homogen auf den Polyolen.

Weitere Effekte während der Prozessierung, wie eine schnelle Trocknung, könnten zu einer teilweise homogenen Benetzung der unterschiedlichen Flüssigkeiten führen. Jedoch wird erwartet, dass es mit den hier verwendeten Kombinationen bei der simultanen Beschichtung zu Problemen kommt und weitere Materialien gefunden werden müssen.

Zu 3. Trocknung

Verdunsten Lösemittel und Flüssigkeit aus der oberen Phase, findet ein Ausgleich mit der unteren lösemittelarmen Phase statt, sodass sich die

Zusammensetzungen nicht ändern. Solange die obere Schicht nicht vollständig verdunstet ist, bleibt ein Anteil des Lösemittels in der unteren Phase zurück und es besteht die Möglichkeit der Anlösung der unteren trockenen Materialschicht. Für eine kurze Kontaktzeit des Lösemittels mit dem Material sollte die Trocknungszeit der oberen Schicht so kurz wie möglich sein. Um Agglomeration zu vermeiden, sollte auch die verbleibende Zwischenschicht anschließend schnell trocknen.

Für die Berechnung der Trocknung müssen neben den Stoffdaten der beiden Flüssigkeiten die Prozessbedingungen und die Anfangsfilmhöhen der einzelnen Komponenten bekannt sein.

1. Stoffmengenanteile der zwei Phasen

Für die zwei simultan aufgetragenen Schichten wird zunächst rechnerisch eine Mischung angenommen und über die Höhe der zwei Nassfilme die Anfangszusammensetzung der beiden Komponenten im Gesamtsystem bestimmt. Liegt die Zusammensetzung innerhalb des Bereichs der Mischungslücke, wird die Gesamtstoffmenge des Systems rechnerisch aufgeteilt in die Phasen $L1$ und $L2$, deren Zusammensetzung durch die Mischungslücke fest vorgegeben und bekannt ist. Die Stoffmengenanteile der zwei Phasen können über die folgenden Gleichungen berechnet werden.

Für die Komponenten $i = 1,2$ und die beiden Phasen $L1$ und $L2$ gilt für die flächenspezifische Stoffmenge n :

$$n_i = n_i^{L1} + n_i^{L2} \quad \text{und} \quad n_i^{L1} = \tilde{x}_i^{L1} \cdot n^{L1} \quad \text{Gl. 5.6}$$

Damit ergibt sich für die flächenspezifischen Stoffmengenanteile:

$$\begin{aligned} n &= n_1 + n_2 = n_1^{L1} + n_1^{L2} + n_2^{L1} + n_2^{L2} \\ &= \tilde{x}_1^{L1} \cdot n^{L1} + \tilde{x}_1^{L2} \cdot n^{L2} + \tilde{x}_2^{L1} \cdot n^{L1} + \tilde{x}_2^{L2} \cdot n^{L2} = n^{L1} + n^{L2} \end{aligned} \quad \text{Gl. 5.7}$$

Mit dem Zusammenhang

$$n_1^{L2} / n_2^{L2} = \tilde{x}_1^{L2} / \tilde{x}_2^{L2} \quad \text{Gl. 5.8}$$

und den folgenden Umformungen

$$n_1 - n_1^{L1} = n_1^{L2} = \frac{\tilde{x}_1^{L2}}{\tilde{x}_2^{L2}} \cdot n_2^{L2} = \frac{\tilde{x}_1^{L2}}{\tilde{x}_2^{L2}} \cdot (n_2 - n_2^{L1}) \quad \text{Gl. 5.9}$$

$$n_1 \cdot \tilde{x}_2^{L2} - n_2 \cdot \tilde{x}_1^{L2} = (\tilde{x}_1^{L1} \cdot n^{L1}) \cdot \tilde{x}_2^{L2} - (\tilde{x}_2^{L1} \cdot n^{L1}) \cdot \tilde{x}_1^{L2} \quad \text{Gl. 5.10}$$

resultiert die Gleichung für den Anteil der Phase $L1$:

$$n^{L1} = \frac{n_1 \cdot \tilde{x}_2^{L2} - n_2 \cdot \tilde{x}_1^{L2}}{\tilde{x}_1^{L1} \cdot \tilde{x}_2^{L2} - \tilde{x}_2^{L1} \cdot \tilde{x}_1^{L2}} \quad \text{Gl. 5.11}$$

Über die Gesamtmenge ergibt sich entsprechend der Anteil der Phase $L2$. Daraus können die Dicken der zwei getrennten Phasen bestimmt werden.

2. Verdunstungsstrom

Für das Dampf-Flüssigkeit-Flüssigkeit-Gleichgewicht gilt für das Gesamtsystem:

$$\tilde{y}_i \cdot p_{ges} = \gamma_i^{L1} \cdot \tilde{x}_i^{L1} \cdot p_i^*(T) = \gamma_i^{L2} \cdot \tilde{x}_i^{L2} \cdot p_i^*(T) \quad \text{Gl. 5.12}$$

Der flächenspezifische Verdunstungsstrom der einzelnen Komponenten aus dem Gesamtsystem kann über die Daten aus $L1$ oder $L2$ berechnet werden.

$$\begin{aligned} \dot{n}_i &= \frac{\alpha}{\tilde{c}_p \cdot Le^{1-n}} \cdot \tilde{y}_{i,ph} \cdot K_S = \frac{\alpha}{\tilde{c}_p \cdot Le^{1-n}} \cdot \gamma_i^{L1} \cdot \tilde{x}_i^{L1} \cdot \frac{p_i^*(T)}{p_{ges}} \cdot K_S \\ &= \frac{\alpha}{\tilde{c}_p \cdot Le^{1-n}} \cdot \gamma_i^{L2} \cdot \tilde{x}_i^{L2} \cdot \frac{p_i^*(T)}{p_{ges}} \cdot K_S \end{aligned} \quad \text{Gl. 5.13}$$

Damit wird der Stoffmengenanteil der Komponenten am Gesamtsystem reduziert. Nach einem Rechenschritt ergibt sich summiert die neue Gesamtstoffmenge und Höhe der Doppelschicht. Anschließend wird bei noch vorhandener Mischungslücke die Gesamtstoffmenge wieder rechnerisch in die zwei Phasen aufgeteilt.

Für die Berechnung der Verdunstungsströme der Komponenten werden die Aktivitätskoeffizienten benötigt. Bei der Bestimmung in Excel werden zunächst die binären Aktivitätskoeffizienten mit der Berechnungsvorschrift nach UNIFAC ermittelt. Diese gelten für die Abschnitte, die nicht zur Mischungslücke gehören, weiterhin. Für den Bereich der Mischungslücke werden anschließend die insgesamt vier Unbekannten durch die im Anhang 9.7.1 aufgeführten Gleichungen bestimmt.

Beispielrechnung

Bei der Berechnung der Verdunstungszeiten wurden eine konstante Temperatur und ein konstanter Wärmeübergangskoeffizient angenommen ($\alpha = 10 \text{ W/m}^2\text{K}$). Die Höhe der Nassfilme wurde jeweils auf $10 \mu\text{m}$ festgelegt. Es wird angenommen, dass die Flüssigkeiten übereinander geschichtet sind und ein Stoffaustausch an der Phasengrenze zwischen den Flüssigkeiten und an der Oberseite mit der Umgebung stattfindet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.9 zusammengefasst.

Das System **Chloroform-Wasser** weist wie beschrieben bei 60°C eine breite Mischungslücke auf. Die obere lösemittelreiche Schicht (L1) verdunstet bei dieser Temperatur nach 0,21 Sekunden. Ebenfalls

0,21 Sekunden verbleibt das Lösemittel Chloroform in der unteren lösemittelarmen Schicht (L2). Anschließend bleibt nur die untere Schicht mit reinem Wasser zurück, die nach insgesamt 6,4 Sekunden verdunstet.

Bei dem System **Toluol-Ethandiol** liegt bei 60°C eine weniger breite Mischungslücke vor und der Anteil des Lösemittels in der Flüssigkeitsschicht ist höher. Die obere Schicht verdunstet nach 2,2 Sekunden. Der Anteil an Toluol in der unteren Schicht bleibt für diese 2,2 Sekunden konstant und trocknet anschließend nach insgesamt 4,2 Sekunden. Die Schicht aus reinem Ethandiol verdunstet nach 528 Sekunden. Eine Erhöhung der Temperatur auf 90°C führt zu kürzeren Trocknungszeiten, dennoch ist die Zeitspanne, bis das Lösemittel komplett aus der unteren Schicht verdunstet, 1,3 Sekunden lang. Solange hat das Lösemittel Zeit, in die unterliegende trockene Materialschicht hinein zu diffundieren und eine Schichtvermischung zu bewirken.

Tabelle 5.9: Berechnete Trocknungszeit ausgewählter Lösungen für $\alpha = 10 \text{ W/m}^2\text{K}$, $T = 60^\circ\text{C}$ und zwei Einzelschicht-Nassfilmdicken von $D_{\text{Nass}} = 10 \text{ }\mu\text{m}$.

Lösemittel/ Zwischenschicht	L1	L2	t_{L1} [s]	$t_{1,L2}$ [s]	t_{L2} [s]
Chloroform/Wasser	$\tilde{x}_1^{L1} = 0,989$	$\tilde{x}_1^{L2} = 0,002$	0,21	0,21	6,4
Toluol/Ethandiol	$\tilde{x}_1^{L1} = 0,992$	$\tilde{x}_1^{L2} = 0,089$	2,2	4,2	528

Eine Berechnung der Trocknung der Schichtung von Lösemittel und perfluorierten Flüssigkeiten mit Mischungslücke ist aufgrund von fehlenden Daten für die Aktivitätskoeffizienten nicht möglich. Bei 60°C liegt die Trocknungszeit eines Nassfilms von reinem Perfluorhexan der Höhe 10 μm bei ca. 0,1 Sekunden. In den Experimenten wurde ein dickerer Nassfilm von ca. 20 μm erzeugt, der ähnlich wie Chloroform in ca. 0,2 Sekunden trocknet. Ein 10 μm Nassfilm von reinem Perfluordekalin

trocknet in ca. 9 Sekunden. Die kurzen und ähnlichen Trocknungszeiten der Schichtungen aus Perfluorhexan/Chloroform und Wasser/Chloroform könnten ausreichen, um eine Schutzwirkung zu gewährleisten. Die lange Trocknung der Polyole kann zu Problemen wie Agglomeration führen.

Bei Einhaltung der Kriterien scheint ein Schutz der ersten Materialschicht durch eine flüssige Zwischenschicht theoretisch möglich. Diese These wird in den folgenden beschriebenen Experimenten nachgeprüft.

5.4.2 Experimente mit verdunstender Zwischenschicht

Die ausgewählten Flüssigkeiten und Lösungen wurden im Batch-Coater mit zwei Rakeln nass-auf-nass auf trockene Materialschichten beschichtet. Es ergibt sich der in Abbildung 5.23 dargestellte Schichtaufbau vor und nach der Trocknung.

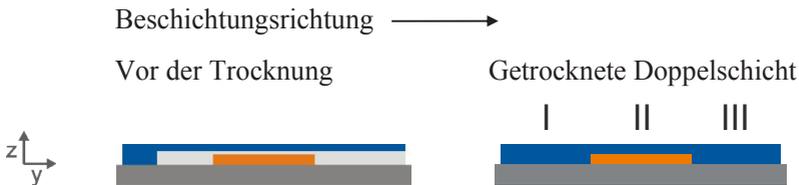


Abbildung 5.23: Links: Skizze der nass-auf-nass-Beschichtung einer OLED-Lösung (blau) auf eine Zwischenschichtflüssigkeit (grau) auf eine trockene Materialschicht (rot). Rechts: Einteilung des Substrats in die Bereiche zur optischen Beurteilung des Mitschleppens unter UV-Licht.

Näher beschrieben werden zunächst die Versuche mit **Perfluorhexan**, das die oben erläuterten Kriterien der Zwischenschichtflüssigkeit am besten erfüllt. Perfluorhexan bildet eine Mischungslücke mit Chloroform und löst die OLED-Materialien nicht. Die Trocknungszeit liegt im

Bereich von Chloroform, die Flüssigkeit benetzt die organische Schicht, wird jedoch von den Lösemitteln nicht homogen benetzt.

Wie in Kapitel 5.2.1 beschrieben wird das Mitschleppen des Materials bei Nutzung des in die untere NPB-Schicht eingebetteten roten Emitters besonders deutlich. Als zweite Schicht wurde eine Lösung aus NPB in Chloroform aufgebracht. Zum Vergleich wurden Versuche ohne und mit einer temporären Perfluorhexan-Zwischenschicht durchgeführt. Es wurden die Standardrakelparameter für die zweite Schicht verwendet. Für Perfluorhexan wurde das Aufgabevolumen auf 80 μl erhöht, um sicherzustellen, dass die Nassfilmdicke der Zwischenschicht trotz der sehr schnellen Trocknung ausreichend ist.

Tabelle 5.10: Optische Beurteilung der Vermischung von Doppelschicht aus NPB:Emitter und NPB durch das Konzept der temporären Zwischenschicht mit Perfluorhexan.

Schicht 1	Schicht 2	 Foto unter UV-Licht	Beobachtung
NPB:Emitter	NPB gelöst in Chloroform		Mitschleppen
NPB:Emitter	Perfluorhexan+ NPB gelöst in Chloroform		Mitschleppen

In Tabelle 5.10 ist bei der Beschichtung des nicht-orthogonalen Lösemittels Chloroform das aufgrund der hohen Löslichkeit erwartete Mitschleppen des Materials in den Bereich III zu erkennen. Bei Verwendung der Zwischenschichtflüssigkeit werden die eingangs diskutierten Benetzungsprobleme der Lösung auf Perfluorhexan (siehe auch Anhang 9.7.3) und die Auswirkungen auf Entnetzung und ein Zerreißen der

Schicht deutlich. Die Verwirbelung der instabilen Schichtung könnte zu einem Kontakt des Lösemittels mit der trockenen Schicht und diesem Mitschleppen führen.

Um das Benetzungsverhalten der Flüssigkeiten zu beeinflussen, wurden Versuche zur Behandlung der ersten trockenen Materialschicht mit **Sauerstoffplasma** durchgeführt. Die Sauerstoffplasmabehandlung kann neben einer Erhöhung der Oberflächenenergie auch zu einer Änderung der Morphologie führen. Dazu finden sich in der Literatur verschiedene Angaben für in der organischen Elektronik genutzte Materialien. Es wird die Reduzierung der Oberflächenrauigkeit einer polymeren P3HT:PCBM-Schicht bei gleichbleibender Schichtdicke von Voigt (Voigt, Mackenzie et al. 2012), aber auch die Erhöhung der Oberflächenrauigkeit und Dickenabnahme einer polymeren PEDOT:PSS-Oberfläche von Zhou (Zhou, Yuan et al. 2007) beschrieben. Bei einer anorganischen ITO-Anode führt die Plasmabehandlung zu einer Verringerung der Oberflächenrauigkeit, Erhöhung der Adhäsion der folgenden organischen Schichten bei Jang (Jang, Kim et al. 2009) und Steigerung der OLED-Bauteil-Effizienz bei Wu (Wu, Wu et al. 1997).

In den hier durchgeführten Experimenten zeigte sich, dass durch die Plasmabehandlung Material abgetragen und so die Oberfläche aufgeraut wird. Dies nimmt mit zunehmender Plasmabehandlungszeit und -stärke zu. In den Experimenten wurde festgestellt, dass in der plasmabehandelten Schicht durch Kontakt mit einem Lösemittel teilweise Agglomerate oder Risse entstehen. Abbildung 5.24 zeigt beispielhaft eine Mikroskopaufnahme einer zerstörten NPB:Emitter-Schicht, die nach der Plasmabehandlung (10 s, 80 W) mit reinem Chloroform beschichtet wurde. Die Schicht muss demnach vor Kontakt mit Lösemittel geschützt werden.

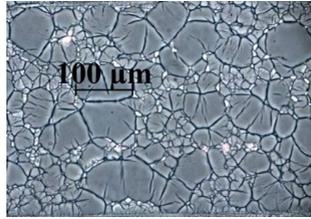
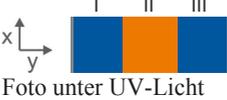
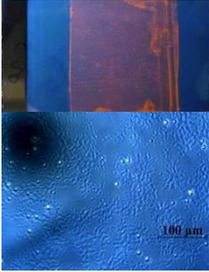
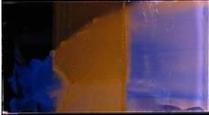
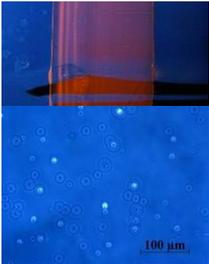


Abbildung 5.24: Mikroskopaufnahme einer plasmabehandelten (10 s, 80 W) NPB:Emitter-Schicht nach Kontakt mit Chloroform.

Es wurde der Einfluss der Plasmabehandlung mit und ohne anschließende Verwendung von Perfluorhexan für Doppelschichten aus NPB:Emitter und NPB getestet. Zusätzlich zur Betrachtung unter UV-Licht sind in Tabelle 5.11 Mikroskopaufnahmen zur Bewertung der Homogenität oder Agglomeration abgebildet.

Ohne Perfluorhexan führt die Plasmabehandlung der NPB:Emitter-Schicht zu einer Reduktion des Mitschleppens des Emitters durch die NPB-Chloroform-Lösung in den Bereich III in Tabelle 5.11. Der Kontakt der plasmabehandelten Schicht mit dem Lösemittel führt wie beschrieben zu Inhomogenitäten in der Doppelschicht, was im Mikroskopbild zu erkennen ist. Die Kombination von Sauerstoffplasma zur besseren Benetzbarkeit mit der Verwendung der Zwischenschicht aus Perfluorhexan führt zu keinem Mitschleppen und keiner Agglomeration der Schichten. Die Unregelmäßigkeiten im Mikroskopbild können durch kleine Staubpartikel entstehen. Die Schutzwirkung der Zwischenschicht zur Schichttrennung scheint erfolgreich. Wird die Plasmaleistung halbiert, wird mit oder ohne Zwischenschichtflüssigkeit Material mitgeschleppt.

Tabelle 5.11: Optische Beurteilung der Vermischung von Doppelschicht aus NPB:Emitter und NPB durch das Konzept der temporären Zwischenschicht mit Perfluorhexan und eine Sauerstoff-Plasmabehandlung.

Schicht 1	Schicht 2	 Foto unter UV-Licht	Beobachtung
NPB:Emitter + Plasmabehandlung (10 s, 80 W)	NPB gelöst in Chloroform		Kein Mitschleppen, aber Agglomeration durch Plasma- behandlung
NPB:Emitter + Plasmabehandlung (10 s, 40 W)	Perfluorhexan+ NPB gelöst in Chloroform		Mitschleppen
NPB:Emitter + Plasmabehandlung (10 s, 80 W)	Perfluorhexan+ NPB gelöst in Chloroform		Eventuell getrennte Doppelschicht: kein Mit- schleppen, keine Agglomeration

Jedoch zeigt die XPS-Analyse der Probe bei Verwendung von Zwischenschicht und Plasmabehandlung in Abbildung 5.25 links keine Trennung der Schichten und ein ausgeglichenes Konzentrationsprofil des Emitters über das Iridium-Signal.

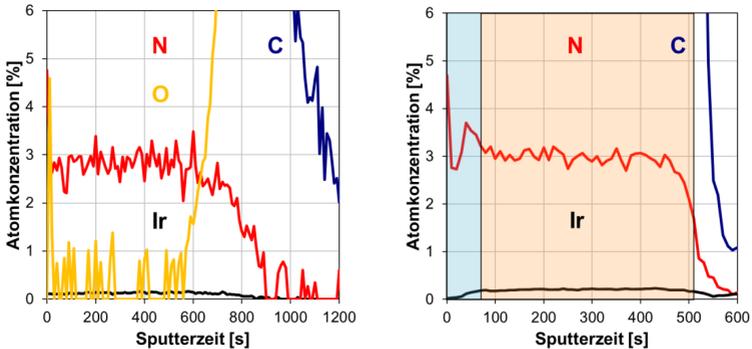


Abbildung 5.25: XPS-Tiefenprofil von gerakelten Doppelschichten aus NPB:Emitter und NPB (nicht-orthogonales Lösemittel Chloroform) mit einer temporären Zwischenschicht und Plasmabehandlung der NPB:Emitter-Schicht. Links: Perfluorhexan, Rechts: Wasser.

Versuche mit dem Standardmaterialsystem NPB/BAIq und **Perfluorhexan** zeigen ein identisches Verhalten (siehe Anhang 9.7.3). Die XPS-Analyse zeigt auch hier keine Trennung der Schichten, sondern nur einen leichten Gradienten der Konzentration von Aluminium.

Das hochreine **Wasser** bildet eine Mischungslücke mit Chloroform und löst die OLED-Materialien nicht. Das Lösemittel verdunstet schnell aus der Zwischenschicht und die verbleibende Trocknungszeit der Zwischenschicht liegt im Bereich von wenigen Sekunden. Das Lösemittel benetzt homogen auf der Flüssigkeit, jedoch benetzt das Wasser die organische Schicht nicht. Versuche mit der Zugabe von Tensiden (Triton X-100 oder FC248) in die Wasserzweischicht führten zu einer besseren Benetzung, jedoch auch zu einer Zerstörung der organischen Schichten. Bei der Verwendung von Wasser auf einer plasma-behandelten (10 s, 160 W) NPB:Emitter-Schicht und einer zweiten Lösung aus NPB-Chloroform wird kein Material mitgeschleppt. Details und Bilder zu den Versuchen sind in Anhang 9.7.3 aufgeführt. Dieses

Ergebnis konnte bislang im Labor nur in wenigen Fällen reproduziert werden. Die XPS-Analyse in Abbildung 5.25 rechts zeigt eine dünne iridiumarme Schicht (NPB) bis zu einer Sputterzeit von ca. 80 Sekunden und eine anschließende iridiumreiche (NPB:Emitter). Für einen eindeutigeren Beweis der Trennung dieser beiden Schichten, muss die Dicke der oberen Schicht und die Reproduzierbarkeit erhöht werden.

Polyole bilden eine Mischungslücke mit Toluol, lösen das kleine Molekül BA1q, aber lösen nicht die verwendeten Lochleiter. Das verwendete Lösemittel benetzt homogen auf den Polyolen, jedoch benetzen die Polyole die unterliegende organische Schicht nicht. Die Trocknungszeit der Polyole ist deutlich länger als die der Lösemittel. Die untersuchten Materialschichten weisen meist Agglomerationen nach der Trocknung auf. Für das Materialsystem NPB und Spiro-MeO-TAD ist es nicht gelungen getrennte Schichten nachzuweisen. Die experimentellen Untersuchungen (Optische Beurteilung unter UV-Licht und XPS) sind in Anhang 9.7.3 zusammengefasst.

Bislang kann für keine der verwendeten Materialkombinationen reproduzierbar eine homogene und getrennte Doppelschicht erzeugt werden. Im Gegensatz zu den Beispielen in der Literatur (spin coating von Polymeren) scheinen hier die Verwendung von kleinen Molekülen und die Entnetzung der Flüssigkeiten nach der Rakelbeschichtung eine Trennung bei homogenen Schichten zu verhindern. Für die höher viskosen Polyole, die in der Literatur als Zwischenschicht für funktionsfähige Bauteile eingesetzt werden, führt hier die langsame Trocknung zu einer Agglomeration der Schicht. Beim spin coating wird im Prozess viel Material abgeschleudert, wodurch die Trocknung beschleunigt und die Entnetzung unterdrückt werden könnten.

Eventuell können weitere Zwischenschichtflüssigkeiten gefunden werden, die eine komplette Unmischbarkeit mit dem Lösemittel aufweisen, damit das Lösemittel während der Trocknung nicht in die Zwi-

schenschicht diffundieren und das unterliegende Material aus kleinen Molekülen anlösen kann. Zusätzlich sollten Möglichkeiten zur Verbesserung der Benetzung gefunden werden, bei denen die trockene Schicht nicht negativ beeinflusst wird.

Es wird im letzten Schritt getestet, ob die laminare Beschichtungsströmung in einem Doppelschicht-Schlitzgießer bei der simultanen Beschichtung der Flüssigkeitszwischenschicht und der zweiten Beschichtungslösung zu einer homogeneren Schichtung und damit geringeren Vermischung führen könnte.

5.4.3 Doppelschicht-Schlitzgießer

Um diese Möglichkeit zu untersuchen, wurde ein Doppelschicht-Schlitzgießer mit einer Breite von 35 mm und Lippendicken von 0,5 mm angefertigt. Dieser besitzt zwei Schlitzze mit separaten Zuläufen, die durch eine Trennscheibe (hier 0,5 mm), den sogenannten Centerblock, voneinander getrennt sind. Die untere Schicht wird als Bottomlayer und die obere als Toplayer bezeichnet.

Zunächst wird die Stabilität der mit dem Doppelschicht-Schlitzgießer hergestellten Nassfilme in Abhängigkeit der Prozessparameter überprüft.

5.4.3.1 Stabilität der simultan prozessierten Doppelschicht

Über das Verhältnis der Volumenströme Z des geförderten Fluids lassen sich die Anteile von Top- und Bottomlayer an der Gesamtnassfilmdicke einstellen.

$$Z = \frac{D_{bottom}}{D_{top}} = \frac{\dot{V}_{bottom}}{\dot{V}_{top}} \quad \text{Gl. 5.14}$$

In der Literatur wird gezeigt, dass das stabile Beschichtungsfenster und damit die Mindestnassfilmdicke nicht vom Volumenstromverhältnis, welches von Yu im Bereich von 1-3 variiert wird, abhängen (Yu, Liu et al. 1995).

Um die Vermischung durch Konvektion zu vermeiden, muss eine Wirbelbildung im Spalt oder Schlitz verhindert werden. Der Trennbereich zwischen den simultan aufgetragenen Schichten liegt im Idealfall an der Downstream-Ecke des Centerblocks. Bei der sogenannten Midgap-Invasion findet eine Verlagerung an die Upstream-Ecke statt, wodurch Rückströmung und eventuell Wirbelbildung auftreten. Zur Verhinderung dieses Phänomens stellen Nam und Carvalho ein einfaches Kriterium auf, nach dem die dimensionslose Bottomlayer-Dicke D_{bottom}^* einen Wert von einem Drittel nicht unterschreiten darf (Nam und Carvalho 2008; Nam und Carvalho 2009). Midgap-Invasion tritt auf, wenn:

$$D_{bottom}^* = \frac{d_{bottom}}{G} < \frac{1}{3} \text{ bzw. } Z < \frac{1}{2} \quad \text{Gl. 5.15}$$

Da sich die Stoffeigenschaften der OLED-Lösungen kaum von den reinen Lösemitteln unterscheiden, wurde das Beschichtungsfenster für zwei simultan beschichtete Filme mit dem reinen Lösemittel Toluol aufgenommen. Für unterschiedliche Spaltweiten wurden Geschwindigkeit und Volumenstrom variiert. Das Volumenstromverhältnis Z wurde zunächst auf eins festgelegt. Wie in Abbildung 5.26 gezeigt, ergibt sich für diese Doppelschichten nahezu dieselbe minimale Nassfilmdicke wie für die in Kapitel 4.3 untersuchten Einzelschichten.

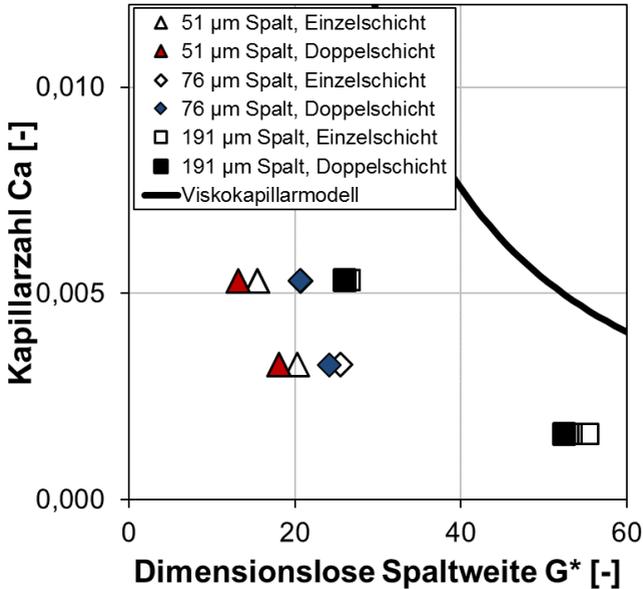


Abbildung 5.26: Dimensionsloses Beschichtungsfenster für das Schlitzgießen mit einem Doppelschicht-Schlitzgießer ($Z = 1$) von niedrigviskosen Lösemitteln. Die Symbole zeigen die experimentell ermittelten Stabilitätsgrenzen für drei unterschiedliche Spaltweiten im Vergleich zu Ergebnissen eines Einzelschicht-Schlitzgießers. Die Linie gibt die Stabilitätsgrenze nach dem Viskokapillarmodell wieder.

Weiterhin wurde der Einfluss des Verhältnisses Z der beiden Volumenströme auf die minimale Filmdicke und so den minimalen Volumenstrom detektiert. Die Variation der Volumenanteile der beiden Schichten in Abbildung 5.27 zeigt keinen Einfluss auf die Mindestnassfilmdicke des Gesamtfilms. Zusätzlich ist der Anteil des Bottomlayers über Z aufgetragen. Obwohl bei den gewählten Bedingungen ($Z < 0,5$) theoretisch eine Midgap-Invasion und Wirbelbildung auftreten, können homogene Filme erzeugt werden.

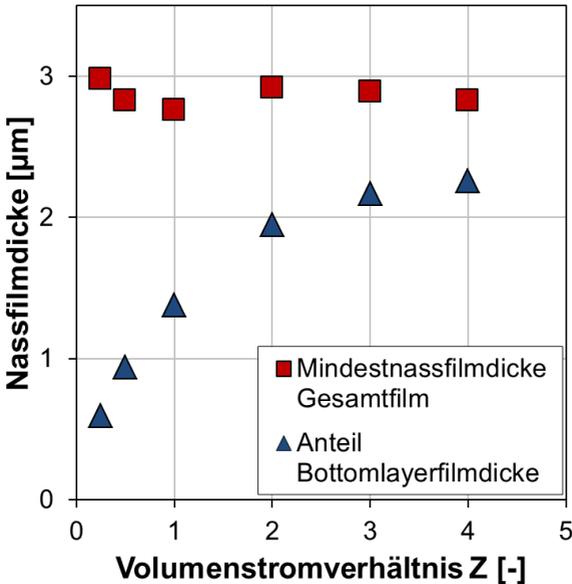


Abbildung 5.27: Minimale Nassfilmdicke des Gesamtfilms als Funktion von Z. Zusätzlich ist die eingestellte Bottomlayerfilmdicke eingetragen (konstant: $G = 76 \mu\text{m}$, $u = 9,1 \text{ m/min}$; Variation des Volumenstroms).

Unabhängig von den Prozessparametern müssen bei unterschiedlichen Lösemitteln die Stoffdaten der Materialien besondere Beachtung finden, denn durch falsche Paarungen können Konvektion und Entnetzung hervorgerufen werden. Wichtige Parameter für die Stabilität sind Viskosität und Oberflächenspannung, welche für die zwei Flüssigkeiten ähnlich sein sollten. Indem als untere Schicht ein Fluid mit geringerer Viskosität genutzt wird, kann das Beschichtungsfenster bei Yu vergrößert und damit die minimale Nassfilmdicke verringert werden (Yu, Liu et al. 1995). Ein zu großer Unterschied in der Viskosität führt bei Taylor und Nam zu einer Wirbelbildung (Taylor und Hrymak 1999; Nam und Carvalho 2010). Bei der Beschichtung von mischbaren Flüssigkeiten kann es zu

Vermischung an der Phasengrenze kommen. Nam und Carvalho geben für dicke Schichten (ca. 0,06 mm) und höher viskose Fluide an, dass die Dicke einer vermischten Zwischenschicht aufgrund von Diffusion bei den simultan prozessierten Doppelschichten als vernachlässigbar gering angesehen werden kann, da die Substratgeschwindigkeit im Vergleich zur Verweilzeit der Flüssigkeiten im Beschichtungsspalt hoch ist (Nam und Carvalho 2009).

Im Bereich der organischen Solarzellen konnten zwei wässrige Dispersionen mit einem Doppelschicht-Schlitzgießers simultan beschichtet werden (Larsen-Olsen, Andreasen et al. 2012). Die Möglichkeit zur Erzeugung stabiler OLED-Doppelschichten unter Verwendung von unterschiedlichen Lösemitteln und die Auswirkung auf die Vermischung der kleinen Moleküle sind noch zu prüfen.

5.4.3.2 Simultan prozessierte OLED-Doppelschichten

Zunächst wurde untersucht, ob zwei Lösungen mit OLED-Material durch die Verwendung eines Doppelschicht-Schlitzgießers getrennt übereinander beschichtet werden können. Dabei wurde BA1q gelöst in Ethanol über NPB gelöst in Toluol auf PET-Folie in der Rolle-zu-Rolle-Anlage aufgetragen ($G = 191 \mu\text{m}$, $u = 4,4 \text{ m/min}$, $V_{T,B} = 0,5 \text{ ml/min}$, $Z=1$, $D_{\text{ges}} = 6,5 \mu\text{m}$). Das NPB der unteren Schicht löst sich nicht im Lösemittel der zweiten Schicht. Das verwendete BA1q der oberen Schicht löst sich jedoch auch im Lösemittel der unteren Schicht (Toluol), sodass eine Diffusion des Moleküls möglich ist. Im Rahmen dieser Arbeit konnten keine anderen Materialien gefunden werden, die das Kriterium der Unlöslichkeit in der jeweils anderen Schicht erfüllen.

Eine simultane Beschichtung der reinen Lösemittel Toluol und Ethanol in Vorversuchen ergab teilweise homogene Nassfilme. Bei den OLED-Lösungen führte eine starke Entnetzung während der Trocknung jedoch

zu einer inhomogenen Doppelschicht, die auf dem Foto unter UV-Licht in Abbildung 5.28 links dargestellt ist. Die Homogenität könnte gegebenenfalls optimiert werden. Jedoch ist eine Vermischung der Materialien wahrscheinlich.

Deshalb wurden die weiteren Versuche nach dem Konzept der temporären Zwischenschicht durchgeführt. Als Flüssigkeit wurden Ethandiol und Wasser ausgewählt. Da für die Prozessierung mit dem Doppelschicht-Schlitzgießer eine größere Menge an Flüssigkeit benötigt wird, ist im Rahmen dieser Arbeit auf Versuche mit den gesundheitsschädlicheren perfluorierten Lösemitteln verzichtet worden. Neben Toluol wurde als Lösemittel Xylol verwendet, welches ähnliche Eigenschaften wie Toluol mit einer geringfügig höheren Oberflächenspannung besitzt und für die Prozessierung von OLEDs durch das Konzept der temporären Zwischenschicht bei Tseng (Tseng, Meng et al. 2008) verwendet wurde.

Eine Übersicht über die Vorversuche mit reinen Flüssigkeiten ist in Anhang 9.4 aufgeführt. Bei den untersuchten Parametern ($G = 191 \mu\text{m}$, $u = 4,4 \text{ m/min}$, $V = 1 \text{ ml/min}$, $Z = 1$, $D_{\text{ges}} = 13 \mu\text{m}$.) ist eine Beschichtung der reinen Lösemittel Toluol bzw. Xylol auf Ethandiol aufgrund von starker Entnetzung nicht möglich. Bei der Beschichtung von reinem Wasser als untere Schicht führte der große Unterschied in der Oberflächenspannung bei beiden Lösemitteln zur Entnetzung. Die Zugabe des Tensids Triton X-100 in die Wasser-Zwischenschicht führt aufgrund der an Xylol angepassten Oberflächenspannung zu besseren Ergebnissen und teilweise homogenen Doppelschichten mit dem Lösemittel.

Dieses System wurde für die Versuche mit dem OLED-Material ausgewählt. Auf eine gerakelte Schicht **BAIq** auf PET-Folie wurde mit dem Doppelschicht-Schlitzgießer eine Schicht Wasser:Triton X-100 und eine Lösung aus **NPB** in Xylol simultan aufgetragen. Dabei wurden auf die PET-Folie mit einer 60 mm breiten, trockenen BAIq-Schicht mittig die

Zwischenschicht mit einer Beschichtungsbreite von 15 mm und darauf die Lösung über eine Breite von 35 mm aufgetragen. So wird eine Doppelschicht aus OLED-Material erzeugt, die in der Mitte über 15 mm unvermischt und an den Rändern durch das nicht-orthogonale Lösemittel vermischt sein sollte.

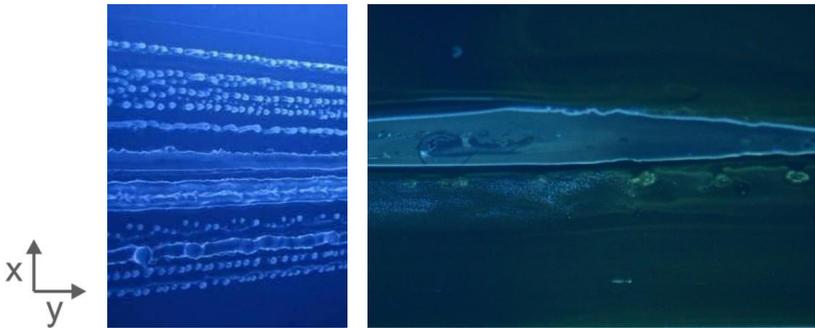


Abbildung 5.28: Fotos unter UV-Licht. Links: BALq in Ethanol ist simultan über NPB in Toluol auf eine PET-Folie aufgebracht. Rechts: NPB in Xylol ist simultan über die Zwischenschicht aus Wasser mit Tensid Triton X-100 auf eine getrocknete BALq-Schicht auf PET-Folie aufgebracht.

Die Homogenität dieser getrockneten Schichten muss deutlich gesteigert werden. Unter UV-Licht zeigten sich in Abbildung 5.28 rechts am oberen und unteren Rand die erwartete grüne Farbe der vermischten Doppelschicht und in der Mitte ein Bereich mit einer bläulichen Farbe (siehe Charakterisierung der Vermischung durch den Farbwert in Kapitel 5.2.2). Hier könnte eine getrennte Doppelschicht durch den Schutz der Zwischenschichtflüssigkeit erzeugt worden sein. Die XPS-Analyse der organischen Schichten auf Folie zeigte keinen erkennbaren Signalverlauf. An einem eindeutigen Nachweis getrennter Schichten sollte in weiterführenden Arbeiten geforscht werden.

6. Zusammenfassung der Ergebnisse

Um eine Umstellung des Produktionsprozesses der effizienten organischen Licht emittierenden Dioden von der teuren Vakuumabscheidung auf eine skalierbare Flüssigprozessierung zu ermöglichen, wurden in dieser Arbeit verfahrenstechnische Untersuchungen zur Beschichtung und Trocknung sowie der Einflussgrößen auf die Trennung der einzelnen Schichten in Mehrschichtsystemen durchgeführt.

Zur Herstellung von OLED-Einzel- und -Multischichten aus der flüssigen Phase wurde ein neuer **Versuchsaufbau entwickelt** und realisiert. Verschiedene in der Arbeitsgruppe ausgelegte Schlitzgießer wurden für die verwendeten OLED-Lösungen in Betrieb genommen. Zu Beginn des Projekts lagen keine Erfahrungen zur Flüssigprozessierung von niedermolekularen OLED-Materialien vor. Es wurden kontinuierlich Prozessverbesserungen vorgenommen und homogene OLED-Einzelschichten reproduzierbar hergestellt. Es wurden die **optimalen Prozessparameter für die Beschichtung von kleinen Molekülen mit Rakel und Schlitzgießer** zur Erzeugung von homogenen flächigen Einzelschichten ausgearbeitet. Die Funktionsweise wurde sowohl batchweise auf Glas als auch Rolle-zu-Rolle auf Folie nachgewiesen.

Gegen auftretende Entnetzungserscheinungen der kleinen Moleküle und für homogene Schichten muss die **Trocknung** geeignet eingestellt werden. Die flächigen amorphen, bis zu ca. 5 nm beliebig dünnen Schichten unterschiedlicher Materialien zeigen dann keine Inhomogenitäten oder Aggregate an der Oberfläche und eine geringe Rauigkeit. Mit diesen homogenen flüssigprozessierten Schichten konnten funktionierende Bauteile erzeugt werden, deren Effizienz jedoch unter der des Referenzbauteils liegt.

Mithilfe der dargestellten Gleichungen und der bestimmten Stoffdaten kann die Beschichtung und Trocknung der OLED-Lösungen modellhaft beschrieben werden. Aufbauend auf dem Prozessverständnis konnten durch die korrekte Wahl der Beschichtungs- und Trocknungsbedingungen mit Rakel und Schlitzgießer **homogene Doppelschichten** aus OLED-Materialien erzeugt und die Abtragung der ersten Schicht durch beliebige Lösemittel im Vergleich zu anderen Auftragsmethoden (wie spin coating oder Inkjet-Drucken, siehe Anhang 9.5) deutlich minimiert werden. Bei der Nutzung von Lösemitteln mit geringer Löslichkeit kommt es bei beiden Beschichtungsverfahren zu keiner Durchmischung der Materialien der beiden Einzelschichten. Die geringe Anlösung der ersten Schicht und Durchmischung der Materialien bei nicht-orthogonalen Lösemitteln kann durch die Prozessbedingungen oder die Wahl von polymeren Materialien nicht verhindert werden. Die theoretische Betrachtung der Vorgänge beim Prozessverlauf wird durch die experimentell ermittelten Daten wiedergegeben.

Die Auftragung weiterer Schichten ist prozesstechnisch möglich und es konnten homogene Multischichten erzeugt werden. Es standen jedoch keine weiteren orthogonalen Lösemittel und Materialkombinationen zur Verfügung, mit denen eine Vermischung des Materials der dritten Schicht verhindert werden könnte.

Durch eine **Vernetzungsreaktion** in der ersten Schicht der getesteten speziellen Materialien wird die Diffusion der kleinen Moleküle der zweiten Schicht in das Netzwerk gehemmt. Es ist nicht ausgeschlossen, dass andere vernetzbare Materialien eine Vermischung komplett verhindern können.

Ein Vorschlag zur Erklärung des Schutzprinzips einer temporären **Flüssigkeitszwischen-schicht** wurde theoretisch mit verfahrenstechnischen Konzepten beschrieben und für den Rakelprozess getestet. Der exakte Nachweis steht noch aus, doch wenn eine Durchmischung tatsächlich

verhindert werden könnte, kann dieses Prinzip auf die Beschichtung von beliebigen OLED-Materialien in Mehrschichtsystemen ausgeweitet werden. Für die Nass-in-nass-Deposition der OLED-Materialien in diesem Konzept wurden zusätzlich ein **Doppelschicht-Schlitzgießer** in Betrieb genommen und die Betriebsgrenzen untersucht, jedoch konnte bislang keine getrennte Doppelschicht erzeugt werden.

Zu Beginn der Untersuchungen stand keine **Standardmethode zur Charakterisierung von flüssigphasenapplizierten SMOLED-Doppelschichten** und insbesondere von der Grenzschicht zwischen den Einzelschichten fest, sodass verschiedene Methoden getestet und bewertet wurden. Die Sensitivität der XPS-Analyse für die verwendeten organischen Materialien und die flüssigprozessierten dünnen Filme wurde nachgewiesen. Die Ergebnisse der XPS-Analysen haben die Aufklärung der Vermischung erst möglich gemacht. Die Funktionsfähigkeit neuer schneller Evaluierungsmethoden über die Beurteilung des Mitschleppens und die Farbkoordinaten konnte gezeigt werden.

6.1 Ausblick

Der **Zusammenhang zwischen der Wahl des Lösemittels und der Effizienz** der Materialschicht im Bauteil muss weiter nachgewiesen werden. Mit den genutzten Charakterisierungsmethoden zeigt sich ein Einfluss des Lösemittels auf die Packungsdichte, der weiter untersucht werden sollte. Erste Versuche zeigen, dass die dichter gepackten Schichten im Bauteil zu besseren Leistungsdaten führen. Jedoch muss zunächst die Bauteilqualität an sich weiter verbessert werden, um Rückschlüsse ziehen zu können. Auch für das Konzept der orthogonalen Lösemittel ist die Kenntnis des genauen Einflusses des Lösemittels auf die Materialien nötig, da neben dem primären Ziel der Verhinderung der Materialvermischung auch eine optimale Morphologie der trockenen Schichten erzielt

werden sollte. Wünschenswert wäre die Möglichkeit, die entstehende Struktur zu simulieren.

Zur **Erzeugung von Doppelschichten** sollten die beschriebenen Konzepte weiter erforscht und simuliert werden. Die Funktionsfähigkeit des Konzepts der temporären Zwischenschicht muss detailliert nachgewiesen werden, genaue Prozessparameter für eine großtechnische Umsetzung sind zu definieren. Das Konzept der orthogonalen Lösemittel könnte auf wässrige Lösungen erweitert werden, wobei der Einfluss des Restgehalts an Wasser im Bauteil kritisch zu beurteilen ist. Aus Material-sicht könnte eine selbstinduzierte Phasenseparation der Materialien zielführend sein. Auf Prozessseite könnten eine sehr schnelle Trocknung, eine Gefriertrocknung oder weitere Beschichtungstechnologien, wie Kaskadenguss, getestet werden. XPS-Analysen mit Argon-Cluster-Quelle sowie weitere Vergleiche der CIE-Farbkoordinaten könnten die Beurteilung neuer Materialkombinationen ermöglichen.

7. Symbolverzeichnis

Lateinische Formelzeichen

A, B, C	Konstante	-
A	Fläche	m^2
a	Aktivität	-
b	Breite	m
C, c	Konzentration	kg/m^3
\tilde{c}_p	Molare Wärmekapazität	$\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
D_{nass}	Nassfilmdicke	m
$D_{trocken}$	Trockenfilmdicke	m
D	Diffusionskoeffizient	m^2/s
G	Spaltweite	m
G	Gibb'sche Enthalpie	J
g	Gravitationskonstante	m/s^2
g	Gradientenstärke	T/m
H	Enthalpie	J
\dot{h}	Verdunstungsrate, Filmschrumpfungsrage	m/s
h	Tropfenhöhe	m
I	Echointensität	-
j	Flächenspezifischer Diffusionsstrom	$\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$
K_s	Stefan-Korrektur	-
k	Absorptionskoeffizient	-
L	Länge	m
M	Modul	-
M	Masse	kg
\tilde{M}	Molmasse	kg/mol
n	Brechungsindex	-

n	Koeffizient im modifizierten Viskokapillarmodel	-
n	Exponent des Volumenbruchs	-
n	Flächenspezifische Stoffmenge	mol/m ²
\dot{n}	Flächenspezifischer Stoffstrom, Stoffstromdichte	mol/(m ² ·s)
p	Druck	Pa
p_i	Partialdruck	Pa
p_{ges}	Gesamtdruck	Pa
p^*	Sättigungsdampfdruck	Pa
Q	Volumetrische Flussrate pro Beschichtungsbreite	m ² /s
\tilde{R}	Universelle Gaskonstante (8,314)	J/(mol·K)
R, r	Radius	m
R	Molrefraktion	m ³ /mol
S	Schlitzweite	m
S	Entropie	J/K
s	Grenzschichtdicke	m
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
u	Geschwindigkeit	m/s
V	Volumen	m ³
\dot{V}	Volumenstrom	m ³ /s
W	Arbeit	J/m ²
X_i	Beladung	kg/kg
\tilde{X}_i	Molare Beladung	mol/mol
x_i	Massenbruch Flüssigphase	-
\tilde{x}_i	Molenbruch Flüssigphase	-
\tilde{y}_i	Molenbruch Gasphase	-
X, Y	Farbkoordinaten (CIE)	-
x, y, z	Ortskoordinate	m

Z	Volumenstromverhältnis	-
Griechische Formelzeichen		
α	Wärmeübergangskoeffizient	W/(m ² ·K)
β	Stoffübergangskoeffizient	m/s
χ	Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter	-
Δ	Diffusionszeit	s
δ_{ij}	Diffusionskoeffizient	m ² /s
δ	Dauer des Gradientenimpulses	s
Φ	Wechselwirkungsparameter	-
Φ	Assoziationsfaktor (Wilke-Chang)	-
Φ_p	Intrinsische Quanteneffizienz für strahlenden	-
ϕ	Volumenanteil	-
γ	Aktivitätskoeffizient	-
γ	Gyromagnetischen Verhältnis	-
γ	Verhältnis injizierter Ladungsträger	-
η	Viskosität	Pa s
η_{ext}	Externe Quanteneffizienz	-
η_{int}	Interne Quanteneffizienz	-
η_{ex}	Anteil der gebildeten Exzitonen	-
η_{ph}	Effizienz der Lichtauskopplung	-
φ	Volumenbruch	-
φ	Relative Feuchte	-
λ	Wärmeleitfähigkeit	W/(m·K)
ν	Diffusionsvolumen (Fuller)	-
\tilde{V}_i	Molares Volumen	m ³ /mol
Θ	Kontaktwinkel	Grad
ρ	Dichte	kg/m ³
$\tilde{\rho}$	Molare Dichte	mol/m ³

σ	Oberflächenspannung	N/m
τ	Schubspannung	Pa
Ω	Rotationsrate	1/s

Indizes

∞	In unendlicher Entfernung von der Phasengrenze
d	Dispers
g	Gas
i	Komponente i
L1	Phase 1 (Liquid 1)
L2	Phase 2 (Liquid 2)
LM	Lösemittel
min	Minimaler Wert
p	Polar
Ph	Phasengrenze
S	Feststoff (engl. solid)

Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscopy)
CIE	Commission Internationale de l'Eclairage
CMC	Kritische Mizellenbildungskonzentration (engl. critical micelle concentration)
dpi	Dots per inch
EBL	Elektronenblocker (engl. electron blocking layer)
EIL	Elektroneninjektion (engl. electron injection layer)
EML	Emissionsschicht (engl. emitting layer)
ETL	Elektronenleiter (engl. electron transport layer)
FDM	Finite-Differenzen-Methode

HBL	Lochblocker (engl. hole blocking layer)
HIL	Lochinjektion (engl. hole injection layer)
HTL	Lochleiter (engl. hole transport layer)
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (engl. highest occupied molecular orbital)
ITO	Indium Zinnoxid (engl. indium tin oxide)
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl. lowest unoccupied molecular orbital)
NMR	Kernspinresonanz (engl. nuclear magnetic resonance)
NRTL	Non-Random-Two-Liquid
OLED	Organische Licht emittierende Diode
OPV	Organische Photovoltaik
PL-QA	Photolumineszenz-Quantenausbeute
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SM	Small molecule
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskop (engl. scanning transmission electron microscope)
UNIFAC	Universal quasichemical functional group activity coefficients
UNIQUAC	Universal quasichemical
UV	Ultraviolett
VCM	Viskokapillarmodell (engl. visco capillary model)
WVTR	Water vapor transmission rate
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (engl. X-ray photoelectron spectroscopy)

Dimensionslose Kennzahlen

Bi	Biot-Zahl
Ca	Kapillarzahl
D*	Dimensionslose Nassfilmdicke
Fo	Fourier-Zahl
G*	Dimensionlose Spaltweite
Le	Lewis-Zahl
Re	Reynolds-Zahl
Sh	Sherwood-zahl
<i>t</i>	Dimensionslose Nassfilmdicke

8. Literaturverzeichnis

8.1 Literatur

- Adachi, C., M. A. Baldo, et al. (2001). "Nearly 100 % internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device." Journal of Applied Physics **90**(10): 5048-5051.
- Aguirre, C. M., S. Auvray, et al. (2006). "Carbon nanotube sheets as electrodes in organic light-emitting diodes." Applied Physics Letters **88**(18).
- Baehr, H. D. and K. Stephan (2010). Wärme- und Stoffübertragung. Springer.
- Benkreira, H., R. Patel, et al. (1994). "Classification and Analyses of Coating Flows." Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics **54**: 437-447.
- Binnig, G and C. F. Quate (1986). "Atomic force microscope". Physical Review Letters **56**(9): 930-934.
- Bird, R. B., W. E. Stewart and E. N. Lightfoot (1976). Transport phenomena. John Wiley & Sons.
- Britten, J. A. (1993). "A Simple Theory for the Entrained Film Thickness during Meniscus Coating." Chemical Engineering Communications **120**: 59-71.
- Brown, A. R., K. Pichler, et al. (1993). "Optical Spectroscopy of Triplet Excitons and Charged Excitations in Poly(P-Phenylenevinylene) Light-Emitting-Diodes." Chemical Physics Letters **210**(1-3): 61-66.
- Brown, L. R. (2011). World on the Edge: How to Prevent Environmental and Economic Collapse. W. W. Norton & Company.
- Burke, J. (1984). Solubility Parameters: Theory and Application. Oakland Museum of California.

- Cai, M., T. Xiao, et al. (2011). "High-Efficiency Solution-Processed Small Molecule Electrophosphorescent Organic Light-Emitting Diodes." Advanced Materials **23**(31): 3590-+.
- Callaghan, P. T. (1991). Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy. Clarendon Press, Oxford.
- Calus, S., E. Gondek, et al. (2007). "Photoluminescence of methoxy and carboethoxy derivatives of 1,3-diphenyl-1H-pyrazolo[3,4-b]quinoline: Experiment and quantum-chemical simulations." Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology **137**(1-3): 255-262.
- Carvalho, M. S. and H. S. Khesghi (2000). "Low-flow limit in slot coating: Theory and experiments." Aiche Journal **46**(10): 1907-1917.
- Chang, Y. F., Y. C. Chiu, et al. (2012). "Unmodified small-molecule organic light-emitting diodes by blade coating." Organic Electronics **13**(10): 2149-2155.
- Chao, Y. C., S. Y. Huang, et al. (2011). "Highly efficient solution-processed red organic light-emitting diodes with long-side-chained triplet emitter." Synthetic Metals **161**(1-2): 148-152.
- Chen, C. Y., H. W. Chang, et al. (2011). "Continuous blade coating for multi-layer large-area organic light-emitting diode and solar cell." Journal of Applied Physics **110**(9): 18.
- Chen, G.-T., S.-H. Su, et al. (2006). "Improving Electrical and Optical Characteristics of White Organic Light-Emitting Diodes by Using Double Buffer Layers." Journal of The Electrochemical Society **153**(4): 68-70.
- Chen, Y. Y., B. Y. Yu, et al. (2008). "X-ray photoelectron spectrometry depth profiling of organic thin films using C-60 sputtering." Analytical Chemistry **80**(2): 501-505.
- Cheng, J. A., C. H. Chen, et al. (2004). "Solution-processible small molecular organic light-emitting diode material and devices based on the substituted aluminum quinolate." Chemistry of Materials **16**(15): 2862-2868.

- Chesterfield, R., A. Johnson, et al. (2011). "Solution-Coating Technology for AMOLED Displays." Information Display **19**(1).
- Coatema-GmbH (2010). Base Coater - Manual - Volume 1 and 2. Dormagen
- Cook, S., A. Furube, et al. (2012). "Matter of minutes degradation of poly(3-hexylthiophene) under illumination in air." Journal of Materials Chemistry **22**(10): 4282-4289.
- Cumpson, P. J., J. F. Portoles, et al. (2013) "X-ray enhanced sputter rates in argon cluster ion sputter-depth profiling of polymers." Journal of Vacuum Science & Technology B **31**(2).
- Davard, F. and D. Dupuis (2000). "Flow visualisation experiments in a blade coating process." Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics **93**(1): 17-28.
- DDBST (Dortmund Data Bank Software & Separation Technology) GmbH: www.ddbst.com.
- Ding, I.-K., N. Tétreault, et al. (2009). "Pore-Filling of Spiro-OMeTAD in Solid-State Dye Sensitized Solar Cells: Quantification, Mechanism, and Consequences for Device Performance." Advanced Functional Materials **19**(15): 2431-2436.
- Do, H., M. Reinhard, et al. (2009). "Polymeric anodes from poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) for 3.5 % efficient organic solar cells." Thin Solid Films **517**(20): 5900-5902.
- DOE (2012). Solid-State Lighting Research and Development: Manufacturing Roadmap. U.S. Department of Energy.
- DOE (2013). Solid-State Lighting Research and Development: Manufacturing Roadmap. U.S. Department of Energy.
- Döll, H. (2009). Development Coater - Technical documentation. T.-T. Engineering. Murgenthal.
- Duan, L., L. Hou, et al. (2010). "Solution processable small molecules for organic light-emitting diodes." Journal of Materials Chemistry **20**(31): 6392-6407.

- Duggal, A. R., C. Heller, et al. (2007). "Solution-Processed Organic Light-Emitting Diodes for Lighting." Journal of Display Technology **3**(2): 184-192.
- Durst, F., N. Dongari, et al. (2007). "Slot Coaters operating in their Bead Coating Mode." Coating **11**.
- Elschner, A., H. W. Heuer, et al. (2001). "Gallium complexes in three-layer organic electroluminescent devices." Advanced Materials **13**(23): 1811-1814.
- Elschner, A., W. Lövenich, et al. (2004). Polythiophenformulierungen zur Verbesserung von fluorierten Leuchtdioden. DE 10 2004 006 583 A1.
- Eritt, M., C. May, et al. (2010). "OLED manufacturing for large area lighting applications." Thin Solid Films **518**(11): 3042-3045.
- Faircloth, T. J., J. G. Innocenzo, et al. (2008). "Slot-die coating for OLED displays." 2008 Sid International Symposium, Digest of Technical Papers, Vol Xxxix, Books I-Iii **39**: 645-647.
- Fehse, K. (2007). Organische Leuchtdioden mit Polymeranoden. Technische Universität Dresden. Dissertation.
- Flory, P. J. and W. R. Krigbaum (1951). "Thermodynamics of High Polymer Solutions." Annual Review of Physical Chemistry **2**: 383-402.
- Forrest, S. R. (2004). "The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic." Nature **428**(6986): 911-918.
- Friend, R. H., R. W. Gymer, et al. (1999). "Electroluminescence in conjugated polymers." Nature **397**(6715): 121-128.
- Fujiwara, H. (2007). Spectroscopic Ellipsometry-Principles and Applications. John Wiley & Sons.
- Galagan, Y., J.-E. J. M. Rubingh, et al. (2011). "ITO-free flexible organic solar cells with printed current collecting grids." Solar Energy Materials and Solar Cells **95**(5): 1339-1343.
- Ge, Z. Y., T. Hayakawa, et al. (2008). "Spin-coated highly efficient phosphorescent organic light-emitting diodes based on bipolar

- triphenylamine-benzimidazole derivatives." Advanced Functional Materials **18**(4): 584-590.
- Geffroy, B., P. Le Roy, et al. (2006). "Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies." Polymer International **55**(6): 572-582.
- Gmehling, J., U. Onken, et al. Vapour Liquid Equilibrium Data Collection. Dechema Chemistry Data Series Volume 1.
- Godfrey, N. B. (1972). "Solvent selection via miscibility number." Chem. Technol. **2**(6): 359-363.
- Göpel, W. and C. Ziegler (1994). Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie. Teubner.
- Gorter, H., M. J. J. Coenen, et al. (2013). "Toward inkjet printing of small molecule organic light emitting diodes." Thin Solid Films **532**: 11-15.
- Greener, Y. and S. Middleman (1974). "Blade-Coating of a Viscoelastic Fluid." Polymer Engineering and Science **14**(11): 791-796.
- Grossiord, N., J. M. Kroon, et al. (2012) "Degradation mechanisms in organic photovoltaic devices." Organic Electronics **13**(3): 432-456.
- Gutoff, E. B. and E. D. Cohen (2006). Coating and Drying Defects: Troubleshooting Operating Problems. John Wiley & Sons.
- Helfrich, W. and W. G. Schneider (1965). "Recombination Radiation in Anthracene Crystals." Physical Review Letters **14**(7): 229-&.
- Higgins, B. G. and L. E. Scriven (1980). "Capillary pressure and viscous pressure drop set bounds on coating bead operability." Chemical Engineering Science **35**(3): 673-682.
- Hong, K. and J. L. Lee (2011). "Review paper: Recent developments in light extraction technologies of organic light emitting diodes." Electronic Materials Letters **7**(2): 77-91.
- Huskey, J. (2014). The study of miscibility in the replacement of AK-225 in industrial cleaning applications. Sam Houston State University. Master Thesis.

- Hwang, S. S. (1979). "Hydrodynamic Analyses of Blade Coaters." Chemical Engineering Science **34**(2): 181-189.
- Jang, J. G., H. W. Kim, et al. (2009). "New White OLED Using Selective Doping in a Single Host." Molecular Crystals and Liquid Crystals **498**: 298-305.
- Jeong, W. I., S. Y. Kim, et al. (2009). "Thickness dependence of PL efficiency of organic thin films." Chemical Physics **355**(1): 25-30.
- Jou, J. H., C. J. Li, et al. (2013). "Highly efficient green organic light emitting diode with a novel solution processable iridium complex emitter." Journal of Materials Chemistry C **1**(27): 4201-4208.
- Kafafi, Z. H. (2005). Organic Electroluminescence. CRC Press.
- Kalinowski, J. (2005). Organic Light-Emitting Diodes: Principles, Characteristics & Processes. Marcel Dekker.
- Kim, H., Y. Byun, et al. (2007). "Small molecule based and solution processed highly efficient red electrophosphorescent organic light emitting devices." Applied Physics Letters **91**(9).
- Kim, K. H., S. Y. Huh, et al. (2008). "Solution-based formation of multilayers of small molecules for organic light emitting diodes." Applied Physics Letters **92**(9).
- Kim, K. H., J. Y. Lee, et al. (2010). "Small molecule host system for solution-processed red phosphorescent OLEDs." Synthetic Metals **160**(7-8): 631-635.
- Kistler, S. F. and P. M. Schweizer (1979). Liquid Film Coating. Chapman and Hall.
- Kohnen, A., N. Riegel, et al. (2011). "Surface-Initiated Phase Separation - Fabrication of Two-Layer Organic Light-Emitting Devices in a Single Processing Step." Advanced Materials **23**(37): 4301-4305.
- Landau, L. and B. Levich (1942). "Dragging of a Liquid by a Moving Plate." ACTA Physicochimica U.R.S.S. **17**: 42-54.
- Larsen-Olsen, T. T., B. Andreasen, et al. (2012). "Simultaneous multilayer formation of the polymer solar cell stack using roll-to-roll double slot-die coating from water." Solar Energy Materials and Solar Cells **97**: 22-27.

- Lechner, M. D., K. Gehrke, et al. (2009). Makromolekulare Chemie. Birkhäuser Verlag, Basel.
- Lee, K.-Y., L.-D. Liu, et al. (1992). "Minimum wet thickness in extrusion slot coating." Chemical Engineering Science **47**(7): 1703-1713.
- Lee, T.-W., T. Noh, et al. (2009). "Characteristics of Solution-Processed Small-Molecule Organic Films and Light-Emitting Diodes Compared with their Vacuum-Deposited Counterparts." Advanced Functional Materials **19**(10): 1625-1630.
- Li, Z., Z. R. Li, et al. (2006). Organic Light-Emitting Materials and Devices. CRC Press.
- Liu, J., L. N. Lewis, et al. (2006). "High performance organic light-emitting diodes fabricated via a vacuum-free lamination process." Applied Physics Letters **88**(22).
- Logothetidis, S. (2008). "Flexible organic electronic devices: Materials, process and applications." Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials **152**(1-3): 96-104.
- Mamaliga, L., W. Schabel, et al. (2004). "Measurements of sorption isotherms and diffusion coefficients by means of a magnetic suspension balance." Chemical Engineering and Processing **43**(6): 753-763.
- Mao, G. L., Z. X. Wu, et al. (2011). "Considerable improvement in the stability of solution processed small molecule OLED by annealing." Applied Surface Science **257**(17): 7394-7398.
- Marquez, C. and W. M. Nau (2001). "Polarisierbarkeiten im Inneren von molekularen Containern." Angewandte Chemie **113**(23): 4515-4518.
- Moon, J. S., C. J. Takacs, et al. (2011). "Spontaneous Formation of Bulk Heterojunction Nanostructures: Multiple Routes to Equivalent Morphologies." Nano Letters **11**(3): 1036-1039.
- Moore, W. J. and D. O. Hummel (1986). Physikalische Chemie. de Gruyter, Berlin.

- Müllen, K. and U. Scherf (2006). *Organic Light Emitting Devices: Synthesis, Properties and Applications*. Wiley-VCH, Weinheim.
- Müller, C. D., A. Falcou, et al. (2003). "Multi-colour organic light-emitting displays by solution processing." Nature **421**(6925): 829-833.
- Müller, M. (2012). *Zum Stofftransport schwer flüchtiger Additive in Polymerbeschichtungen – Untersuchungen mit Hilfe der konvokalen Mikro-Raman-Spektroskopie*. Karlsruher Institut für Technologie. KIT Scientific Publishing, Karlsruhe. Dissertation.
- Nam, J. and M. S. Carvalho (2008). "The instability in two-layer slot coating flows." 14th International Coating Science and Technology Symposium.
- Nam, J. and M. S. Carvalho (2009). "Mid-gap invasion in two-layer slot coating." Journal of Fluid Mechanics **631**: 397-417.
- Nam, J. and M. S. Carvalho (2010). "Linear Stability Analysis of Two-Layer Rectilinear Flow in Slot Coating." Aiche Journal **56**(10): 2503-2512.
- Nuyken, O., S. Jungermann, et al. (2006). "Modern trends in organic light-emitting devices (OLEDs)." Monatshefte Fur Chemie **137**(7): 811-824.
- Owens, D. K. and R. C. Wendt (1969). "Estimation of Surface Free Energy of Polymers." Journal of Applied Polymer Science **13**(8): 1741-1747.
- Park, J. J., T. J. Park, et al. (2009). "Small molecule interlayer for solution processed phosphorescent organic light emitting device." Organic Electronics **10**(1): 189-193.
- Park, J. S., H. Chae, et al. (2011). "Thin film encapsulation for flexible AM-OLED: a review." Semiconductor Science and Technology **26**(3).
- Peters, K., J. Braun, et al. (2011). "Phase equilibrium of water in different types of PEDOT:PSS." Chemical Engineering and Processing **50**(5-6): 555-557.

- Peters, K., L. Wengeler, et al. (2013). "Liquid film coating of small molecule OLEDs." Journal of Coatings Technology and Research: 1-7.
- Pope, M., P. Magnante, et al. (1963). "Electroluminescence in Organic Crystals." Journal of Chemical Physics **38**(8): 2042-&.
- Raupp, S. (2012). Diffusion in flüssigprozessierten organischen Mehrschichtsystemen. Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Bereich Technologie dünner Schichten, Karlsruher Institut für Technologie. Diplomarbeit.
- Rehmann, N., D. Hertel, et al. (2007). "Highly efficient solution-processed phosphorescent multilayer organic light-emitting diodes based on small-molecule hosts." Applied Physics Letters **91**(10).
- Reineke, S., F. Lindner, et al. (2009). "White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency." Nature **459**(7244): 234-U116.
- Robinson, M. R., S. J. Wang, et al. (2000). "Electroluminescence from well-defined tetrahedral oligophenylenevinylene tetramers." Advanced Materials **12**(22): 1701-+.
- Ruderer, M. A., S. Guo, et al. (2011). "Solvent-Induced Morphology in Polymer-Based Systems for Organic Photovoltaics." Advanced Functional Materials **21**(17): 3382-3391.
- Ruschak, K. J. (1976). "Limiting Flow in a Pre-Metered Coating Device." Chemical Engineering Science **31**(11): 1057-1060.
- Ryntz, R. A. and P. V. Yanoff (2003). Coatings Of Polymers And Plastics. CRC Press.
- Sasabe, H. and J. Kido (2011). "Multifunctional Materials in High-Performance OLEDs: Challenges for Solid-State Lighting." Chemistry of Materials **23**(3): 621-630.
- Sasabe, H. and J. Kido (2013). "Development of high performance OLEDs for general lighting." Journal of Materials Chemistry C **1**(9): 1699-1707.
- Schabel, W. (2004). Trocknung von Polymerfilmen: Messung von Konzentrationsprofilen mit der Inversen-Mikro-Raman-

- Spektroskopie. Universität Karlsruhe (TH). Shaker, Aachen. Dissertation.
- Schabel, W., P. Scharfer, et al. (2007). "Sorption and diffusion measurements in ternary polymer-solvent-solvent systems by means of a magnetic suspension balance – Experimental methods and correlations with a modified Flory-Huggins and free-volume theory." Chemical Engineering Science **62**(8): 2254-2266.
- Schlünder, E.-U. (1996). Einführung in die Stoffübertragung. Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden.
- Schlünder, E.-U. (1995). Destillation, Absorption, Extraktion. Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden.
- Schmidt-Hansberg, B. (2012). Process-structure-property relationship of polymer-fullerene bulk heterojunction films for organic solar cells – Drying process, film structure and optoelectronic properties. Karlsruher Institut für Technologie. Cuvillier, Göttingen. Dissertation.
- Schmitt, M., M. Baunach, et al. (2013). "Slot-die processing of lithium-ion battery electrodes-Coating window characterization." Chemical Engineering and Processing **68**: 32-37.
- Scholz, S., R. Meerheim, et al. (2008). "Chemical degradation mechanisms of organic semiconductor devices." Proc. of SPIE **6999**(1B-1).
- Schweizer, P. M. (2009). "Simultaneous multilayer curtain coating technology." 12th Tappi European Place Conference.
- Sharma, A. and E. Ruckenstein (1990). "Energetic Criteria for the Breakup of Liquid-Films on Nonwetting Solid-Surfaces." Journal of Colloid and Interface Science **137**(2): 433-445.
- Sirringhaus, H. and T. Shimoda (2003). "Inkjet printing of functional materials." Mrs Bulletin **28**(11): 802-803.
- Smentkowski, V. S., G. Zorn, et al. (2013) "ToF-SIMS depth profiling of organic solar cell layers using an Ar cluster ion source." Journal of Vacuum Science & Technology A **31**.

- Smith, A. R. G., K. H. Lee, et al. (2012). "Diffusion - the Hidden Menace in Organic Optoelectronic Devices." Advanced Materials **24**(6): 822-+.
- So, F. and D. Kondakov (2010). "Degradation Mechanisms in Small-Molecule and Polymer Organic Light-Emitting Diodes." Advanced Materials **22**(34): 3762-3777.
- Stephan, P., K. Schaber, et al. (2010). Thermodynamik - Band 2. Springer.
- Suzuri, Y., A. Saito, et al. (2004). Organic elektroluminiscent element and its manufacturing method. US 2004/0005404 A1.
- Tallmadge, J. A. and M. Tuntiblarphol (1984). "Blade-Coating Equations for a Knife Blade and a Round Obstruction." Aiche Journal **30**(4): 666-669.
- Tanase, C., J. Wildeman and P. W. M. Blom (2005). "Luminescent Poly(p-phenylenevinylene) Hole-Transport Layers with Adjustable Solubility." Advanced Functional Materials **15**(12): 2011-2015.
- Tang, C. W. and S. A. VanSlyke (1987). "Organic Electroluminescent Diodes." Applied Physics Letters **51**(12): 913-915.
- Tao, M. A., Y. U. Jun-sheng, et al. (2009). "Brigh White Organic Light-emitting Device Based on 1,2,3,4,5,6.Hexakis(9,9-diethyl-9H-fluoren-2yl)benzene." Chemical Research in Chinese Universities **25**(4): 590-594.
- Tao, Y. T., Q. Wang, et al. (2008). "Solution-processable highly efficient yellow- and red-emitting phosphorescent organic light emitting devices from a small molecule bipolar host and iridium complexes." Journal of Materials Chemistry **18**(34): 4091-4096.
- Taylor, S. D. and A. N. Hrymak (1999). "Visualization and flow simulation of a two-layer slot coater." Chemical Engineering Science **54**(7): 909-918.
- Thejo Kalyani, N. and S. J. Dhoble (2012). "Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology – A review." Renewable and Sustainable Energy Reviews **16**(5): 2696-2723.

- Tsao, J. Y., H. D. Saunders, et al. (2010). "Solid-state lighting: an energy-economics perspective." Journal of Physics D-Applied Physics **43**(35).
- Tseng, S. R., Y. S. Chen, et al. (2009). "Electron transport and electroluminescent efficiency of conjugated polymers." Synthetic Metals **159**(1-2): 137-141.
- Tseng, S. R., S. C. Lin, et al. (2006). "General method to solution-process multilayer polymer light-emitting diodes." Applied Physics Letters **88**(16).
- Tseng, S. R., H. F. Meng, et al. (2008). "Multilayer polymer light-emitting diodes by blade coating method." Applied Physics Letters **93**(15).
- Tseng, S. R., H. F. Meng, et al. (2008). "High-efficiency blue multilayer polymer light-emitting diode fabricated by a general liquid buffer method." Synthetic Metals **158**(3-4): 130-134.
- Tsuji, H., K. Yamae, et al. (2013). "High-efficiency Technology of White OLEDs." Journal of Photopolymer Science and Technology **26**(3): 415-419.
- Ummartyotin, S., J. Juntaro, et al. (2011). "Deposition of PEDOT:PSS Nanoparticles as a Conductive Microlayer Anode in OLEDs Device by Desktop Inkjet Printer." Journal of Nanomaterials **26**: 1-7.
- Umweltbundesamt (2011). *Energiesparlampen in der Diskussion*. Pressestelle Umweltbundesamt.
- van den Hoonard, K. R., S. Harkema, et al. (2009). "Towards all R2R printed SMOLED for Lighting, Signage and Display." The XVII International Display Workshop **200**: 1619-1622.
- VDI-Wärmeatlas (2006). Springer.
- Voigt, M. M., R. C. I. Mackenzie, et al. (2012). "Gravure printing inverted organic solar cells: The influence of ink properties on film quality and device performance." Solar Energy Materials and Solar Cells **105**: 77-85.

- Voigt, M. M., R. C. I. Mackenzie, et al. (2011). "Gravure printing for three subsequent solar cell layers of inverted structures on flexible substrates." Solar Energy Materials and Solar Cells **95**(2): 731-734.
- Volz, D., T. Baumann, et al. (2012). "Auto-catalysed crosslinking for next-generation OLED-design." Journal of Materials Chemistry **22**(38): 20786-20790.
- Vrentas, J. S. and J. L. Duda (1977). "Diffusion in Polymer - Solvent Systems .1. Re-Examination of Free-Volume Theory." Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics **15**(3): 403-416.
- Wang, D. D., Z. X. Wu, et al. (2010). "Solution-processed organic films of multiple small-molecules and white light-emitting diodes." Organic Electronics **11**(4): 641-648.
- WDR Fernsehen (2011). "Quarks&Co: Der Siegeszug der Kunststoffe – eine Zeitreise." Ausstrahlung 29.11.2011.
- Wedler, G. (2005). Lehrbuch der Physikalischen Chemie. Wiley-VCH.
- Weinstein, S. J. and K. J. Ruschak (2004). "Coating flows." Annual Review of Fluid Mechanics **36**: 29-53.
- Weiser, M.-S. (2006). Neue fluorhaltige und fluorophile Katalysatoren für die lebende Olefinpolymerisation, die radikalische Atomtransferpolymerisation und die Synthese von Blockcopolymeren. Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i.Br. Dissertation.
- Wengeler, L. (2014). Coating and drying processes for functional films in polymer solar cells-from laboratory to pilot scale. Karlsruher Institut für Technologie. KIT Scientific Publishing, Karlsruhe. Dissertation.
- Wengeler, L., B. Schmidt-Hansberg, K. Peters et al. (2011). "Investigations on knife and slot-die coating and processing of polymer nanoparticle films for hybrid polymer solar cells." Chemical Engineering and Processing **50**(5-6): 478-482.
- Wilson, S. D. R. (1982). "The Drag-out Problem in Film Coating Theory." Journal of Engineering Mathematics **16**(3): 209-221.

- Wohlfarth, C. and M. D. Lechner (2008). *Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures (Supplement to IV/16)*. Springer.
- Wolf, R. and A. C. Sparavigna (2010). "Role of Plasma Surface Treatments on Wetting and Adhesion." Engineering **2**(6): 397-402.
- Woollam, J. A. and P. G. Snyder (1990). "Fundamentals and Applications of Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry." Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology **5**(2): 279-283.
- Wu, C. C., C. I. Wu, et al. (1997). "Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices." Applied Physics Letters **70**(11): 1348-1350.
- Xu, Y. H., R. Q. Yang, et al. (2009). "Solvent Effects on the Architecture and Performance of Polymer White-Light-Emitting Diodes with Conjugated Oligoelectrolyte Electron-Transport Layers." Advanced Materials **21**(5): 584-+.
- Yan-Qiong, Z., W. J. Potscavage, et al. (2014). "Hole transporting material 5, 10, 15-tribenzyl-5H-diindolo[3, 2-a:3', 2'-c]-carbazole for efficient optoelectronic applications as an active layer." Chinese Physics B **24**(2): 027801.
- Yang, N. C. and M. C. Suh (2009). "Soluble polymer layers as an anode buffer for organic light-emitting diodes." Current Applied Physics **9**(2): 505-509.
- Yeh, H. C., H. F. Meng, et al. (2012). "All-small-molecule efficient white organic light-emitting diodes by multi-layer blade coating." Organic Electronics **13**(5): 914-918.
- Yokoyama, D. (2011). "Molecular orientation in small-molecule organic light-emitting diodes." Journal of Materials Chemistry **21**(48): 19187-19202.
- Yoon, J.-A., Y.-H. Kim, et al. (2014). "Highly efficient blue organic light-emitting diodes using quantum well-like multiple emissive layer structure" Nanoscale Research Letters **9**: 191.

- You, J. D., S. R. Tseng, et al. (2009). "All-solution-processed blue small molecular organic light-emitting diodes with multilayer device structure." Organic Electronics **10**(8): 1610-1614.
- Yu, W. J., T. J. Liu, et al. (1995). "Reduction of the Minimum Wet Thickness in Extrusion Slot Coating." Chemical Engineering Science **50**(6): 917-920.
- Zhao, Y., L. Duan, et al. (2012). "Small molecular phosphorescent organic light-emitting diodes using a spin-coated hole blocking layer." Applied Physics Letters **100**(8).
- Zhou, Y. F., Y. B. Yuan, et al. (2007). "Improved stability of OLEDs with mild oxygen plasma treated PEDOT : TSS." Journal of Luminescence **122**: 602-604.

8.2 Betreute studentische Arbeiten

Im Rahmen dieser Dissertation am Institut für Thermische Verfahrenstechnik initiierte und betreute Diplom- (3), Studien- (9), Bachelorarbeiten (4) und extern durchgeführte Arbeiten (3).

Diplomarbeiten:

1. Sebastian Raupp, Diffusion in flüssigprozessierten organischen Mehrschichtsystemen, 2012.
2. Thommy Mathieu, Untersuchung der Stofftransportvorgänge bei einem mehrschichtigen Schlitzgießverfahren zur Herstellung von organischen Leuchtdioden, 2011.
3. Ulrich Berner, Theoretische und experimentelle Untersuchung der Nassfilmabscheidung von Mehrschichtaufbauten für organische Leuchtdioden, 2011.

Studienarbeiten:

1. Tina Fromm, Charakterisierung und Kontrolle der Trocknungskinetik von flüssigphasenprozessierten Lochleiter-Schichten für organische Leuchtdioden, 2014.

2. Alexander Heneka, Inbetriebnahme eines Doppelschicht-Schlitzgießers zur Herstellung von organischen LEDs, 2013.
3. Oliver Jung, Theoretische und experimentelle Untersuchungen von Benetzungsphänomenen bei der Beschichtung von funktionalen Schichten für organische Leuchtdioden, 2013.
4. Andreas Schleich, Evaluierung unterschiedlicher Konzepte zur Verhinderung der Materialvermischung von flüssigphasenapplizierten Doppelschichten für organische Leuchtdioden, 2012.
5. Christian Hotz, Inbetriebnahme einer Batch-Anlage zur inerten Beschichtung von organische Leuchtdioden, 2011.
6. Daniel Griese, Untersuchung der Beschichtung von funktionalen Schichten für organische Leuchtdioden, 2011.
7. Konrad Döring, Untersuchung funktionaler Schichten für organische Leuchtdioden und Solarzellen bei unterschiedlichen Trocknungsbedingungen, 2011.
8. Gudrun Rosenstengel, Entwicklung eines Linearmoduls zur inerten Beschichtung organischer Halbleiterbauteile, 2011.
9. Julia Braun, Experimentelle Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in Polymersystemen, 2010.

Bachelorarbeiten:

1. Benedikt Reiling, Untersuchung verschiedener Zwischenschichten zur Erzeugung getrennter flüssigphasenapplizierter Doppelschichten. 2013.
2. Jochen Eser, Untersuchung verschiedener Zwischenschichten zur Erzeugung getrennter flüssigphasenapplizierter Doppelschichten, 2012.
3. Tobias Egle, Einfluss der Flüssigprozessierung auf die Effizienz neuer Emittermaterialien, 2012.
4. Ulli Hammann, Optimierung der Effizienz flüssigprozessierter Bauteile, 2012.

Extern betreute Arbeiten

1. Susanna Baesch, Influencing the Microstructure and Particle Distribution in Particle- Polymer Systems during the Solidification Process, 2012.
2. Tommy Mathieu, Untersuchung der Ausbildung einer Cobaltschicht an der Oberfläche von Hartmetallteilen beim Sinterprozess, 2011.
3. Felix Buss, Microstructure and Particle Distribution during the Solidification Process of Coatings, 2010.

8.3 Veröffentlichungen

1. **K. Peters**, S. Raupp, H. Hummel, M. Bruns, P. Scharfer, W. Schabel
Formation of blade and slot die coated small molecule multilayers for OLED applications studied theoretically and by XPS depth profiling
AIP Advances 6, 065108 (2016)
2. **K. Peters**, L. Wengeler, P. Scharfer, W. Schabel
Liquid film coating of small molecule OLEDs
Journal of Coatings Technology and Research (2013)
3. L. Wengeler, **K. Peters**, M. Schmitt, T. Wenz, P. Scharfer, W. Schabel
Fluid-dynamic properties and wetting behavior of coating inks for roll-to-roll production of polymer-based solar cells
Journal of Coatings Technology and Research (2013)
4. M. Schmitt, M. Baunach, L. Wengeler, **K. Peters**, P. Junges, P. Scharfer, W. Schabel
Slot-die processing of lithium-ion battery electrodes – Coating window characterization.
Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 68, 32-37 (2012)
5. L. Wengeler, M. Schmitt, **K. Peters** P. Scharfer, W. Schabel
Comparison of large scale coating techniques for organic and hybrid films in polymer based solar cells

- Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 68, 38-44 (2012)
6. F. Buss, C. C. Roberts, K. S. Crawford, **K. Peters**, L. F. Francis
Effect of soluble polymer binder on particle distribution in a drying particulate coating
Journal of Colloid and Interface Science 359, 112-120 (2011)
 7. L. Wengeler, B. Schmidt-Hansberg, **K. Peters**, P. Scharfer, W. Schabel
Investigations on knife and slot-die coating and processing of polymer nanoparticle films for hybrid polymer solar cells
Chemical Engineering and Processing 50, 478-482 (2011)
 8. **K. Peters**, J. Braun, B. Schmidt-Hansberg, P. Scharfer, W. Schabel
Phase equilibrium of water in different types of PEDOT:PSS
Chemical Engineering and Processing 50, 555-557 (2011)
 9. B. Schmidt-Hansberg, M. F. G. Klein, **K. Peters**, F. Buss, J. Pfeifer, S. Walheim, A. Colsmann, U. Lemmer, P. Scharfer, W. Schabel
In-situ monitoring the drying kinetics of knife coated polymer-fullerene films for organic solar cells
Journal of Applied Physics 106, 124501 (2009)
Feature article in
Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology 21, 1 (2010)

8.4 Projektberichte

Hauptverantwortliche Bearbeitung und Erstellung von Zwischen- und Abschlussberichten zu den folgenden Projekten:

Forschungsprojekt mit dem HOLST Centre

- Ergebnisbericht: 04.2013

Projekt mit der Cynora GmbH gefördert durch die AiF Projekt GmbH:

- Zwischenbericht zum Teilvorhaben „Entwicklung hochpräziser Beschichtungsprozesse mittels Schlitzguss und Rakelauftrag“ im Projekt „Entwicklung wasser- bzw. alkoholbasierter Emittersysteme und hochpräziser, kontinuierlicher Beschichtungsprozesse für groß-

formatige OLED-Applikationen“, Berichtszeitraum: 01.01.2012 - 31.12.2012

Kobalt im Unterauftrag von Philips im BMBF geförderten Projekt

- Zwischenbericht zum Unterauftrag von Philips im Verbundprojekt „Kosteneffiziente OLED-Bauelemente für Anwendungen im Lichtmarkt“, Berichtszeitraum: 01.08.2012 - 31.12.2012
- Zwischenbericht, Berichtszeitraum: 23.05.2013

PrintOLED II im BMBF Spitzencluster:

- Zwischenbericht zum Teilvorhaben „Hochpräzise Flüssigprozessierung von organischer Elektronik“ im Verbundprojekt „PrintOLED“, Berichtszeitraum: 01.05.2012 - 31.12.2012

NAMOBAL im Unterauftrag von Philips im BMBF Spitzencluster-Projekt Print-OLED

- Zwischenbericht zum Teilvorhaben „Nassfilmabscheidung von Multilageng-OLED Bauelementen für Anwendungen im Lichtmarkt“ im Unterauftrag von Philips im BMBF Spitzencluster-Projekt „Print-OLED“, Berichtszeitraum: 01.09.2009 - 30.11.2009
- Zwischenbericht, Berichtszeitraum: 30.11.2010
- Zwischenbericht, Berichtszeitraum: 30.11.2011
- Abschlussbericht, Berichtszeitraum: 31.08.2012
- Erfindungsmeldung: KIT Nr. EM12342, 2012

DFG gefördertes Projekt „Diffusion in Multi-Component Polymeric Systems: Diffusion of Non-Volatile Species“

- Abschlussbericht, Bearbeitungszeitraum: 01.01.2007 - 31.12.2009

8.5 Konferenzbeiträge

Anmerkung: Posterpreis ProcessNet-Jahrestagung 2010, Aachen

1. M. Bruns, **K. Peters**, T. Nunney, E. Tallarek, S. Kayser, H. Hummel, P. Scharfer, W. Lösemittelchabel, *XPS and ToF-SIMS sputter depth profiling of OLEDs using Ar cluster ion sources (Poster)*, AVS 60th

- International Symposium & Exhibition, 27.10.-01.11.2013, Long Beach, USA
2. **K. Peters**, P. Scharfer, W. Schabel, *Stofftransport in flüssig-prozessierten mehrschichtigen OLEDs aus kleinen Molekülen (Vortrag)*, Jahrestreffen der Fachgemeinschaft Fluidodynamik und Trenntechnik, 25.-27.09.2013, Würzburg, Germany
 3. **K. Peters**, S. Raupp, D. Siebel, P. Scharfer W. Schabel, *Stofftransport in flüssigprozessierten mehrschichtigen OLEDs aus kleinen Molekülen*, Chemie Ingenieur Technik 85, 1457-1458, 2013
 4. S. Raupp, **K. Peters**, L. Wengeler, M. Schmitt, F. Buss, P. Scharfer, W. Schabel, *Beschichtung und Trocknung von OPV- und OLED-Mehrlagensystemen*, Chemie Ingenieur Technik 85, 1462, 2013
 5. **K. Peters**, P. Scharfer, W. Schabel, *Evaluation of different concepts for defined interfaces in solution processed multilayer small molecule OLEDs (Vortrag)*, 9th European Coating Symposium, 11.-13.09.2013, Mons, Belgium
 6. **K. Peters**, P. Scharfer, W. Schabel, *Processing aspects of solvent based multilayer small molecule OLEDs (Vortrag)*, 1st International Symposium on Flexible Electronics, 19.-21.06.2013, Erlangen, Germany
 7. S. Raupp, **K. Peters**, L. Wengeler, M. Schmitt, F. Buss, P. Scharfer, W. Schabel, *Coating and drying aspects of organic electronics (Vortrag)*, 2nd International Conference on Materials for Energy, 12.-16.05.2013, Karlsruhe, Germany
 8. **K. Peters**, S. Raupp, D. Siebel, P. Scharfer und W. Schabel, *Diffusive Vermischung in flüssigprozessierten OLED-Mehrschichtsystemen (Poster)*, Jahrestreffen der Fachgruppen Fluidverfahrenstechnik und Wärme und Stoffübertragung, 20.-21.03.2013, Baden-Baden, Germany
 9. S. Raupp, **K. Peters**, P. Scharfer, W. Schabel, *Flüssigprozessierung von Multilagen-OLEDs (Poster)*, InnovationLab Clusterkonferenz, 14.03.2013, Heidelberg, Germany
 10. **K. Peters**, P. Scharfer, W. Schabel, *Influence of large scale coating techniques on interfaces and electronic properties of multilayer oleds*

- (**Vortrag**), Materials Science Engineering (MSE 2012), 25.-27.09.2012, Darmstadt, Germany
11. L. Wengeler, M. Schmitt, **K. Peters**, P. Scharfer, W. Schabel, *Coating and wetting of semiconducting organic and hybrid films: Fluid-dynamic properties, process parameters, and wetting behavior* (**Vortrag**), Materials Science Engineering (MSE 2012), 25.-27.09.2012, Darmstadt, Germany
12. D. Siebel, **K. Peters**, S. Raupp, P. Scharfer, W. Schabel, *Diffusion in flüssigprozessierten organischen Mehrschichtsystemen* (**Poster**), ProcessNet-Jahrestagung und 30. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen 2014, 10.-13.09.2012, Karlsruhe, Germany
13. **K. Peters**, P. Scharfer, W. Schabel, *Development of solution processed multilayer Oleds* (**Vortrag**), 16th International Coating Science and Technology (ISCST) Symposium, 9.-12.09.2012, Atlanta GA, USA
14. **K. Peters**, D. Siebel, S. Raupp, P. Scharfer, W. Schabel, *Diffusion in Solution Processed Organic Multilayers* (**Poster**), 16th International Coating Science and Technology (ISCST) Symposium, 9.-12.09.2012, Atlanta GA, USA
15. L. Wengeler, M. Schmitt, **K. Peters**, P. Scharfer, W. Schabel, *Coating and Wetting of Semiconducting Organic and Hybrid Films: Fluid-dynamic Properties, Process Parameters, and Wetting Behavior* (**Vortrag**), 16th International Coating Science and Technology (ISCST) Symposium, 9.-12.09.2012, Atlanta GA, USA
16. **K. Peters**, L. Wengeler, P. Scharfer, W. Schabel, *Coating and drying aspects of organic electronics* (**Vortrag**), International Conference on Flexible and Printed Electronics, 6.-8.09.2012, Tokyo, Japan
17. **K. Peters**, P. Scharfer, W. Schabel, *Large scale coating techniques for small molecule OLEDs with multilayer device structure* (**Vortrag**), EMRS Spring Meeting, 14.-18.05.2012, Strasbourg, France
18. **K. Peters**, P. Scharfer, W. Schabel, *Nassfilmausscheidung von Multilageng-OLED Bauelementen für Anwendungen im Lichtmarkt*

- (**Poster**), InnovationLab Clusterkonferenz, 20.10.2011, Heidelberg, Germany
19. M. Schmitt, **K. Peters**, L. Wengeler, P. Scharfer, W. Schabel, *Wissenschaftliche Untersuchungen hochpräziser Beschichtungen im Forschungsfeld der organischen Elektronik (Poster)*, InnovationLab Clusterkonferenz, 20.10.2011, Heidelberg, Germany
20. **K. Peters**, S. Hartmann, D. Bertram, P. Scharfer, W. Schabel, *Solution processed multilayer small molecule based OLEDs (Vortrag)*, 8th European Congress of Chemical Engineering together with ProcessNet-Annual Meeting 2011, 25.-29.09.2011, Berlin, Germany
21. M. Baunach, M. Schmitt, **K. Peters**, S. Indris, J. Tübke, P. Scharfer, W. Schabel, *Investigation on process induced morphology changes of lithium-ion battery electrodes (Poster)*, 8th European Congress of Chemical Engineering together with ProcessNet-Annual Meeting 2011, 25.-29.09.2011, Berlin, Germany
22. M. Schmitt, L. Wengeler, P. Darmstädter, C. Kroner, **K. Peters**, K. Köhler, P. Niyamakom, P. Scharfer and W. Schabel, *Comparison of large scale coating techniques for polymer particle films in hybrid solar cells (Poster)*, 8th European Congress of Chemical Engineering, 26.-29.09.2011, Berlin, Germany
23. **K. Peters**, U. Berner, S. Hartmann, D. Bertram, P. Scharfer, W. Schabel, *Liquid film coating of small molecule OLEDs (SMOLEDs) with multilayer device structure (Vortrag)*, 9th European Coating Symposium, 08.-10.06.2011, Turku, Finland
24. P. Scharfer, **K. Peters**, W. Schabel, *Determination of mutual diffusion coefficients in polymer-solvent systems – a critical review of the scientific landscape (Poster)*, 9th European Coating Symposium, 08.-10.06.2011, Turku, Finland
25. L. Wengeler, M. Schmitt, P. Darmstädter, C. Kroner, **K. Peters**, K. Köhler, P. Niyamakom, P. Scharfer, W. Schabel, *Comparison of large scale coating techniques for polymer particle films in hybrid solar cells (Vortrag)* 9th European Coating Symposium, 08.-10.06.2011, Turku, Finland

26. M. Baunach, **K. Peters**, S. Indris, J. Tübke, P. Scharfer, W. Schabel, *Investigation on process induced morphology changes of lithiumion battery electrodes – initial results (Poster)*, 9th European Coating Symposium, 08.-10.06.2011, Turku, Finland
27. F. Buss, K. Crawford, **K. Peters**, P. Scharfer, W. Schabel and L.F. Francis, *Particle distribution in a drying particulate coating under the influence of soluble polymer binder (Poster)*, 9th European Coating Symposium, 08.-10.06.2011, Turku, Finland
28. **K. Peters**, D. Griese, S. Hartmann, D. Bertram, P. Scharfer, W. Schabel, *Untersuchung der Nassfilmabscheidung von Multischicht-OLED Bauelementen (Poster)*, ProcessNet-Fachausschuss Wärme- und Stofftransport, 21.-22.03.2011, Frankfurt, Germany
29. **K. Peters**, P. Scharfer, W. Schabel, *Diffusionskoeffizienten in Polymerlösungen – ein kritischer Beitrag zu etablierten Messmethoden (Poster)*, ProcessNet-Fachausschuss Wärme- und Stofftransport, 21.-22.03.2011, Frankfurt, Germany
30. **K. Peters**, P. Scharfer, W. Schabel, *Coating and drying of small molecule based OLEDs (Poster)*, Winter School of Organic Electronics, 9.-12.12.2010, Heidelberg, Germany
31. **K. Peters**, L. Wengeler, S. Hartmann, D. Bertram, P. Scharfer, W. Schabel, *Beschichtung und Trocknung von SM-OLEDs (Poster)*, 28. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen und ProcessNet-Jahrestagung 2010, 21.-23.09.2010, Aachen, Germany
32. **K. Peters**, P. Scharfer, W. Schabel, *Messung von Diffusionskoeffizienten in Polymerlösungen (Poster)*, 28. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen und ProcessNet-Jahrestagung 2010, 21.-23.09.2010, Aachen, Germany
33. L. Wengeler, B. Schmidt-Hansberg, **K. Peters**, F. Brunner, K. Döring, F. Rauscher, P. Nyamakom, P. Scharfer, W. Schabel, *Beschichten und Trocknen hybrider Solarzellen (Vortrag)*, 28. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen und ProcessNet-Jahrestagung 2010, 21.-23.09.2010, Aachen

34. **K. Peters**, L. Wengeler, S. Hartmann, D. Bertram, P. Scharfer, W. Schabel, *Beschichtung und Trocknung von SM-OLEDs*, Chemie Ingenieur Technik 82, 1450, 2010
35. **K. Peters**, P. Scharfer, W. Schabel, *Messung von Diffusionskoeffizienten in Polymerlösungen*, Chemie Ingenieur Technik 82, 1450, 2010
36. L. Wengeler, B. Schmidt-Hansberg, **K. Peters**, F. Rauscher, P. Scharfer, W. Schabel, *Beschichten und Trocknen hybrider Polymer-solarzellen*, Chemie Ingenieur Technik 82, 1461, 2010
37. **K. Peters**, L. Wengeler, S. Hartmann, D. Bertram, P. Scharfer, W. Schabel, *Coating and drying of SM-OLEDs (Poster)*, 15th International Coating Science and Technology (ISCST) Symposium, 13.-15.09.2010, St. Paul, USA
38. **K. Peters**, M. Müller, P. Scharfer, W. Schabel, *A critical comparison of diffusion coefficient measurements in polymer-solvent systems measured by means of gravimetric sorption experiments and spectroscopic methods (Vortrag)*, 15th International Coating Science and Technology (ISCST) Symposium, 13.-15.09.2010, St. Paul, USA
39. L. Wengeler, B. Schmidt-Hansberg, **K. Peters**, P. Scharfer, W. Schabel, *Investigations on slot-die coating and processing of polymer nanoparticle films for hybrid polymer solar cells (Vortrag)*, 15th International Coating Science and Technology (ISCST) Symposium, 13.-15.09.2010, St. Paul, USA
40. **K. Peters**, L. Wengeler, B. Schmidt-Hansberg, P. Scharfer, W. Schabel, *Coating and drying of SM-OLEDs (Poster)*, 1st International Conference on Materials for Energy, 04.-08.07.2010, Karlsruhe, Germany
41. M. Müller, **K. Peters**, P. Scharfer, W. Schabel, *A critical review on diffusion coefficients in polymer-solvent systems measured by means of gravimetric sorption experiments and spectroscopic methods (Poster)*, 8th European Coating Symposium, 07.-09.09.2009, Karlsruhe, Germany
42. **K. Peters**, B. Schmidt-Hansberg, L. Wengeler, P. Scharfer, W. Schabel, *Feasibility Studies on Solution-processed Hole Injection*

- Layers for Organic LEDs (Poster)*, 8th European Coating Symposium, 07.-09.09.2009, Karlsruhe, Germany
43. W. Schabel, P. Scharfer, M. Müller, J. Krenn, B. Schmidt-Hansberg, L. Wengeler, **K. Peters**, *Drying Issues and Process Scale up of Solvent Casted Films for Flat Panel Displays and Organic Electronics (Vortrag)*, 8th European Coating Symposium, 07.-09.09.2009, Karlsruhe, Germany
44. B. Schmidt-Hansberg, F. Buss, **K. Peters**, J. Pfeifer, S. Walheim, M.F.G. Klein, A. Colsmann, U. Lemmer, M. Sanyal, E. Barrena, P. Scharfer and W. Schabel, *Morphology formation during drying of solution cast polymer-fullerene blends for solar cell applications (Vortrag)*, 8th European Coating Symposium, 07.-09.09.2009, Karlsruhe, Germany
45. M. Müller, P. Scharfer, **K. Peters**, W. Schabel, *Diffusion of non-volatile species in thin polymeric coatings (Vortrag)*, 8th European Coating Symposium, 07.-09.09.2009, Karlsruhe, Germany
46. **K. Peters**, M. Müller, P. Scharfer, W. Schabel, *Determining mutual Diffusion coefficients of Non-Volatile Species in thin Polymeric Coatings (Poster)*, *Frontiers in Polymer Science*, 07.-09.06.2009, Mainz, Germany
47. B. Schmidt-Hansberg, N. Schnabel, **K. Peters**, P. Scharfer, W. Schabel, *Phasenseparation von Polymer-Fulleren-Lösungen photoaktiver Schichten organischer Polymersolarzellen (Poster)*, *ProcessNet-Fachausschuss Kristallisation*, 12.-13.03.2009, Dortmund, Germany
48. B. Schmidt-Hansberg, N. Schnabel, **K. Peters**, P. Scharfer, U. Lemmer, M. Kind, W. Schabel, *Phase separation during the drying process of the photoactive layer in polymer solar cells (Vortrag)*, 14th International Coating Science and Technology Symposium, 07.-10.09.2008, Los Angeles, USA

8.6 Eingeladene Vorträge

1. TFT Hochschulkurs: Kurzlehrgang Beschichtung und Trocknung von dünnen Schichten, Karlsruhe, 2011, 2012, 2013:
K. Peters, P. Scharfer, W. Schabel, *Beschichtung von Multilagen-OLEDs*; **K. Peters**, L. Wengeler, P. Scharfer, W. Schabel, *Selbstdosierende Beschichtungsverfahren*
2. **K. Peters**, P. Scharfer, W. Schabel, *Flächige Beschichtung und Trocknung von Schichten für die organische Elektronik*, Cynora GmbH, Kolloquium, Karlsruhe, 11.04.2012
3. **K. Peters**, L. Wengeler, M. Schmitt, F. Buss, P. Scharfer, W. Schabel, *Flächige Beschichtung und Trocknung von Schichten für die organische Elektronik*, InnovationLab GmbH, Kolloquium, Heidelberg, 02.03.2012
4. **K. Peters**, S. Hartmann, D. Bertram, P. Scharfer, W. Schabel, *Solution processed multilayer small molecule based OLEDs*, Heidelberger Druckmaschinen AG, Kolloquium, Heidelberg, 19.10.2011
5. **K. Peters**, S. Hartmann, D. Bertram, P. Scharfer, W. Schabel, *Solution processed multilayer small molecule based OLEDs*, Philips Technologie GmbH, Kolloquium, Aachen, 7.10.2011
6. **K. Peters**, P. Scharfer, W. Schabel, *Liquid film coating of small molecule OLEDs with multilayer device structure*, BASF, TFT-Workshop, Ludwigshafen, 16.9.2011
7. **K. Peters**, P. Scharfer, W. Schabel, *Liquid film coating of small molecule OLEDs with multilayer device structure*, Bayer Technology Services GmbH, TFT-Workshop, Leverkusen, 30.5.2011

9. Anhang

9.1 Verwendete Materialien

Als Standardmaterialsystem wurden NPB und BA1q gewählt. Zusätzlich wurden die in Tabelle 9.1 aufgeführten OLED-Materialien und Polystyrol (ArtN.: 9151.1, Carl Roth) genutzt.

Tabelle 9.1: Übersicht über die verwendeten OLED-Materialien.

Material	Name	Chemische Formel
BA1q	Bis(2-methyl-8-quinolinolate)-4-(phenylphenolato)aluminium	$C_{32}H_{25}AlN_2O_3$
CBP	4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl	$C_{36}H_{24}N_2$
Emitter BASF		
NPB	N,N'-Di(Naphthalen-1-yl)-N,N'-Diphenyl-Benzidin	$C_{44}H_{32}N_2$
PEDOT:PSS (HC Starck, AL4083)	Poly(Ethylene-Dioxythiophen):Poly(Styrol-Sulfonsäure)	$(C_6H_6O_2S)_n$: $(C_8H_8O_3S)_m$
Spiro-MeO-TAD	2,2',7,7'-Tetrakis(N,N-p-Dimethoxy-Phenylamino)-9,9'-Spirobifluorene	$C_{81}H_{68}N_4O_8$
Super Yellow	Poly-Pehnylene Vinylene	

Elektroden

Das Anodenmaterial sollte eine hohe elektrische Leitfähigkeit, eine große Austrittsarbeit sowie gute Benetzungseigenschaften besitzen und im sichtbaren Wellenlängenbereich transparent sein. Üblicherweise wird Indium Zinnoxid (ITO) verwendet. Durch die hohen Beschaffungskosten

des Indiums wird derzeit vermehrt an Alternativen wie dem polymeren Lochleiter PEDOT:PSS (Do, Reinhard et al. 2009), einer Kombination von PEDOT:PSS mit einem Silber-Gitter (engl. grid) (Galagan, Rubingh et al. 2011) oder Schichten aus Kohlenstoff-Nanoröhren (Aguirre, Auvray et al. 2006) geforscht. Die Kathode sollte eine möglichst geringe Austrittsarbeit für die Injektion von Elektronen besitzen. Verwendet werden beispielsweise Magnesium, Calcium, Aluminium oder Silber.

9.2 Stoffdaten

Für die verwendeten Lösemittel und Lösungen genutzte und ermittelte Stoffdaten sind in den Kapiteln 9.2.1-9.2.9 zusammengestellt.

9.2.1 Antoine Parameter der verwendeten Lösemittel

Tabelle 9.2: Antoine Parameter der verwendeten Lösemittel (Gmehling, Onken et al.; DDBST).

Lösemittel	A	B	C
Toluol	7,08	1344,80	219,48
Chloroform	7,08	1170,97	226,23
Ethanol	8,24	1592,86	226,18
Wasser	8,20	1730,63	233,43
Ethandiol	7,51	1606,85	159,49
Perfluorhexan	6,07	1113,72	-56,46

9.2.2 Diffusionskoeffizient nach Fuller

Tabelle 9.3: Parameter zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten der verwendeten Lösemittel in Luft nach Fuller (Wärmeatlas).

Lösemittel (60°C, 1atm)	Molmasse [g/mol]	Diffusionsvolumen [-]	Diffusionskoeffizient [m ² /s]
Luft	28,96	20,10	
Toluol	92,14	111,14	9,76E-06
Chloroform	119,38	76,98	1,11E-05
Ethanol	46,07	50,36	1,50E-05
Wasser	18,02	9,44	3,34E-05
Ethandiol	62,07	55,84	1,37E-05
Perfluorhexan	338,04	304,8	5,63E-06

9.2.3 Löslichkeit

Tabelle 9.4: Löslichkeit der verwendeten Moleküle in einer Auswahl an getesteten Lösemitteln in mg/ml. Diese sind mit steigender Polarität von links nach rechts aufgelistet.

Material \ LM	Toluol	Chloroform	Ethylacetat	Ethanol	Ethandiol
NPB	~ 10	21	0,2	0,1	0
Spiro-MeO-TAD	~ 80		8,5	0,1	0
BAlq	5	5		< 5	> 0
Emitter (BASF)	< 1	10		< 1	0

Die Löslichkeit der Materialien wurde experimentell von den Projektpartnern BASF und Merck ermittelt und bereitgestellt oder im TFT-Labor bestimmt, da prädiktive Modelle, wie z. B. Hansen Löslichkeitsparameter (Burke 1984), bislang keine gute Übereinstimmung zeigten. Eine Auswahl ist in Tabelle 9.4 für Lösemittel verschiedener Polarität

gezeigt. Vereinfacht lässt sich für die hier verwendeten Feststoffe sagen, dass sich Lochleiter und Emitter meist besser in aprotisch-unpolaren Lösemitteln und Elektronenleiter zusätzlich in protisch-polaren Lösemitteln lösen.

Moleküle mit elektrischem Dipol lösen sich in polaren Lösemitteln, während Moleküle ohne elektrischen Dipol über Van-der-Waals-Kräfte wechselwirken und sich in unpolaren Lösemitteln lösen. Ein elektrischer Dipol entsteht im Molekül bei benachbarten Atomen mit signifikant abweichender Elektronegativität. Lösemittel, die über eine funktionelle Gruppe verfügen, aus der Wasserstoffatome abgespalten werden können, bezeichnet man als protische Lösemittel. Zu der polar protischen Gruppe gehören beispielsweise Wasser und Alkohole. Dem gegenüber stehen die aprotischen Lösemittel. Polar-aprotisch sind beispielsweise Ketone und unpolar-aprotisch Alkane, Aromaten, Carbonsäureester, Ether und halogenierte Kohlenwasserstoffe. Ethylacetat enthält die polare Carbonylgruppe, wird aber aufgrund des Lösevermögens in die Gruppe aprotisch-unpolar eingeteilt.

9.2.4 Phasengleichgewicht

Die Wechselwirkungen zwischen den kleinen Molekülen Spiro-MeO-TAD und NPB und verschiedenen Lösemitteln wurde mit UNIFAC berechnet und für das Modellsystem Spiro-MeO-TAD mit Toluol durch Sorptionsmessungen experimentell bestimmt.

Berechnungsmodell: UNIFAC

Bei dieser Gruppenbeitragsmethode werden die beteiligten Moleküle in ihre funktionellen Gruppen aufgeteilt. Die Interaktionen zwischen diesen Molekülteilen untereinander sind in der Literatur tabelliert und lassen sich zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten aufsummieren. Die UNIFAC-Methode nach Fredenslund, Jones und Prausnitz ist im Tempe-

raturbereich von 275 bis 425 K und für Drücke bis maximal 15 bar gültig und basiert auf der UNIQUAC-Gleichung.

Das kleine Molekül NPB kann in 3 Gruppen aufgeteilt werden: AC (aromatisches C-Atom), ACH, N-C. Das Molekül Spiro-MeO-TAD kann in 5 Gruppen aufgeteilt werden: AC, ACH, N-C, C, OCH₃. In der Literatur liegen jedoch nicht für alle Gruppen der Moleküle die benötigten Daten, also Volumenanteil, Oberflächenanteil und Wechselwirkungsparameter, vor. Für die N-C Gruppe wird die N-CH₂ Gruppe als Annäherung genutzt.

Tabelle 9.5: Für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten nach UNIFAC verwendete Strukturgruppen.

Strukturgruppe	Toluol	Chloroform	NPB	Spiro
C				1
AC			10	24
ACH	5		32	44
ACCH ₃	1			
CHCl ₃		1		
OCH ₃				8
CH ₂ N			2	4

Sorptionswaage

In der Regel können sowohl das Sorptionsgleichgewicht als auch die Diffusionskoeffizienten von Lösemitteln in organische Materialien mithilfe einer Sorptionswaage bestimmt werden, wobei die Diffusionskoeffizienten aus der Kinetik zu Beginn des Versuchs und je ein Punkt der Sorptionsisothermen nach Einstellung des Gleichgewichts erhalten werden (Mamaliga, Schabel et al. 2004; Peters, Braun et al. 2011).

Die Sorptionsapparatur in Abbildung 9.1 besteht aus einer Sorptionszelle, Magnetschwebekupplung, einem Verdampfer und einer Messwert-erfassung. Gemessen werden die zeitlichen Verläufe der Masse sowie der Temperaturen und Drücke in Sorptionszelle und Verdampfer.

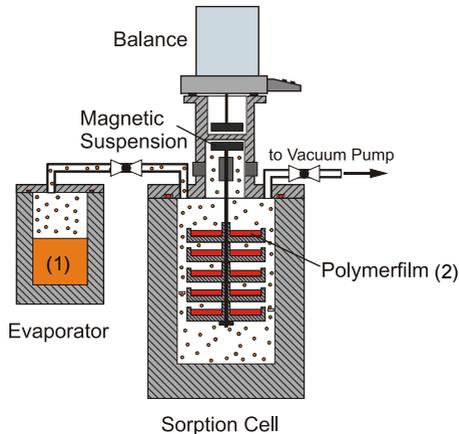


Abbildung 9.1: Prinzipskizze der Sorptionszelle (Schabel, Scharfer et al. 2007).

Über die Temperatur in der Sorptionszelle und im Verdampfer können unterschiedliche Lösemittelpartialdrücke und dadurch unterschiedliche Aktivitäten eingestellt werden.

$$a_1 = \frac{p_1^*(T_{\text{Verdampfer}})}{p_1^*(T_{\text{Sorptionszelle}})} \quad \text{Gl. 9.1}$$

Teller mit getrockneten Feststoffschichten werden in einer Vorrichtung übereinander gestapelt und in der Sorptionszelle befestigt. Nach Evakuierung der Anlage wird das Ventil zwischen Verdampfer und Sorptionszelle geöffnet und das Lösemittel kann einströmen. Durch Aufnahme der Massenvariation wird die Beladung des organischen Materials mit dem Lösemittel bestimmt. Die zu messende Kraft wird berührungsfrei aus

dem Messraum auf die außerhalb angeordnete Mikrowaage übertragen. In die Auswertung der Einzelversuche gehen die Stoffdaten Dichte und Dampfdruck ein.

9.2.5 Diffusionskoeffizient der kleinen Moleküle in Lösung

Der Diffusionskoeffizient ist ein wichtiger Parameter zur Beschreibung des Stofftransports während der Trocknung und ist abhängig von der Temperatur, dem Aggregatzustand und der Konzentration der beteiligten Komponenten. Die Kinetik des Ausgleichs von Konzentrationsgradienten ist durch den Fick'schen Diffusionskoeffizienten gesteuert. Dahingegen ist der Selbstdiffusionskoeffizient ein Maß für die Eigenbeweglichkeit der Moleküle.

Der Diffusionskoeffizient von reinem Lösemittel in Lösungen unendlicher Verdünnung kann als grobe Näherung nach der Gleichung von Wilke-Chang berechnet werden (VDI-Wärmeatlas 2006). Enthalten sind der Assoziations-Faktor Φ , der für die Diffusion in reinem Medium den Wert 1 annimmt, die Molmasse \tilde{M} , die Viskosität η und das molare Volumen des Lösemittels \tilde{v} . Bei 20°C liegt der Wert für Toluol bei ca. $2,2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

$$D = 7,4 \cdot 10^{-8} \cdot T \frac{\sqrt{\Phi \cdot \tilde{M}}}{\eta \cdot \tilde{v}^{0,6}} \quad \text{Gl. 9.2}$$

Der Fick'sche Diffusionskoeffizient kann aus der Kinetik zu Beginn des Sorptionsversuchs in der Sorptionswaage bestimmt werden. Für Spiro-MeO-TAD konnten die Sorptionsversuche nicht korrekt ausgewertet werden, da das Material während der Experimente aggregiert ist.

Der Selbstdiffusionskoeffizient kann über folgende Gleichung 9.3 aus Kernspinresonanzspektroskopie-Messungen ermittelt werden (Callaghan 1991). Es gilt mit der absoluten Echointensität I und der maximalen

Intensität I_0 bei einem Gradientenimpuls der Stärke null, dem gyromagnetischen Verhältnis γ , der Dauer des Gradientenimpulses δ , der Gradientenstärke g , dem Diffusionskoeffizienten D und der Diffusionszeit Δ :

$$I = I_0 \cdot \exp(-\gamma^2 \cdot \delta^2 \cdot g^2 \cdot D \cdot \Delta) \quad \text{Gl. 9.3}$$

Für niedrige Feststoffanteile wurden die Selbstdiffusionskoeffizienten der kleinen Moleküle Spiro-MeO-TAD in Toluol und NPB in Chloroform mittels Kernspinresonanzspektroskopie (engl. nuclear magnetic resonance, NMR) bestimmt. Die Messungen wurden am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik am KIT an einem Bruker DRX-200 Spektrometer mit dem Probenkopf Diff30 für verschiedene Lösemittelanteile und Temperaturen durchgeführt. Mit Werten zwischen 10^{-10} und 10^{-9} m^2/s liegen die Selbstdiffusionskoeffizienten in einem typischen Bereich für die Diffusion in verdünnten Lösungen.

Tabelle 9.6: Mittels NMR bestimmte Diffusionskoeffizienten bei 23°C.

Material	x_S [-]	x_{LM} [-]	D_S [m^2/s]
Spiro-MeO-TAD in Toluol	0,085	0,915	3,35E-10
NPB in Chloroform	0,012	0,988	6,16E-10
NPB in Chloroform	0,007	0,993	6,37E-10

9.2.6 Brechungsindex

Der Brechungsindex ist eine wichtige Kenngröße für die Charakterisierung von Schichten. Mit dem Refraktometer *ABBEMAT* von *Dr. Kernchen/Anton Paar* wird der Grenzwinkels der Totalreflexion zwischen dem Prisma des Geräts und der zu untersuchenden Probe gemessen.

Beispielhaft wurde der Verlauf des Brechungsindex der im Messgerät (589,3 nm) bei 20°C trocknenden Lösungen von PEDOT:PSS in Wasser

und NPB in Dioxan gemessen. Der Wert der Lösungen ist im Vergleich zum reinen Lösemittel nur leicht erhöht und ändert sich bis zum Wert des Feststoffs, wie in Abbildung 9.2 gezeigt. Das kleine Molekül aggregiert unter den undefinierten Trocknungsbedingungen im Messgerät, sodass nur eine Tendenz messbar ist. Der Brechungsindex verschiedener getrockneter OLED-Schichten wurde mit Ellipsometermessungen bestimmt.

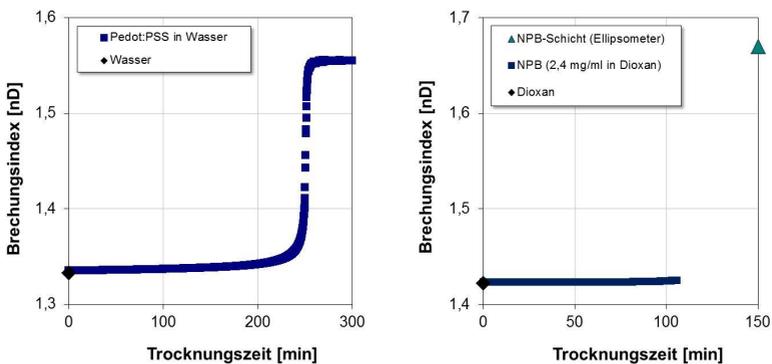


Abbildung 9.2: Zeitlicher Verlauf des Brechungsindex während der Trocknung einer PEDOT:PSS-Lösung (links) und einer NPB-Lösung (rechts) bei 20°C.

9.2.7 Viskosität

Ein Rheometer *MCR 101* von *Anton Paar* wurde mit einer Lösemittelfalle ausgestattet und in Betrieb genommen. Die Viskosität der Lösungen der kleinen Moleküle Spiro-MeO-TAD und NPB zeigen bei 20°C das gleiche Newton'sche Verhalten wie die reinen Lösemittel. Die Viskosität liegt für Scherraten von 1-1000 1/s bei ca. 0,001 Pas. Das Polymer Super Yellow erhöht die Viskosität des Lösemittels zu ca. 0,02 Pas. Eine Erhöhung der Temperatur führt zum Absinken der Viskosität.

9.2.8 Dichte

In Tabelle 9.7 ist die mit einem Dichteschwinger gemessene temperaturabhängige Dichte der Lösungen verschiedener OLED-Materialien im Vergleich zu den Werten der reinen Lösemittel aufgetragen. Die Dichte der Feststoffe ist in der Literatur angegeben.

Tabelle 9.7: Dichte der verwendeten Feststoffe, Lösemittel und Lösungen in g/cm³.

Material			20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
	Feststoff		1,21 ¹				
NPB	Lösemittel	Dioxan	1,0343	1,0230	1,0117	1,0003	0,9888
	Lösung	2,4 mg/ml	1,0339	1,0226	1,0113	0,9999	0,9884
	Feststoff		1,82 ²				
Spiro-MeO-TAD	Lösemittel	Toluol ³	0,8698			0,8427	
	Lösung	50 mg/ml	0,8819	0,8727	0,8633	0,8540	0,8445
	Feststoff						
Alq3	Lösemittel	Chloroform	1,4811	1,4621	1,4428	1,4234	1,4036
	Lösung	5 mg/ml					1,4087

1: Online Datenbank (www.guidechem.com). 2: Ding, Tétreault et al. 2009. 3: Wärmeatlas.

9.2.9 Oberflächenspannung und Oberflächenenergie

9.2.9.1 Theoretische Betrachtung

Die Oberflächenspannung ist definiert als die Änderung der freien Enthalpie in Abhängigkeit der Größe der Grenzfläche bei konstantem Druck und konstanter Temperatur (Wedler 2005).

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T} \quad \text{Gl. 9.4}$$

Im Inneren einer Flüssigkeit wirken die Kohäsionskräfte zwischen den Molekülen in alle Raumrichtungen gleichermaßen. An der Grenzfläche wirken diese nur in Richtung des Kontinuums. Daraus resultieren eine anziehende Kraft ins Innere der Flüssigkeit und ein Energiegewinn bei Verkleinerung der Oberfläche.

Nach dem Modell von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK-Modell) lässt sich die Oberflächenspannung bzw. -energie in einen polaren und einen dispersen Anteil aufspalten (Owens und Wendt 1969). Die polare Wechselwirkung basiert auf permanenten Dipolen und die disperse Wechselwirkung auf induzierten Dipolen aufgrund von Ladungsfluktuation (Van-der-Waals-Kräfte).

$$\sigma = \sigma^P + \sigma^D \quad \text{Gl. 9.5}$$

Bei der Beschichtung wird eine fest-flüssig-Grenzfläche zwischen Substrat und Lösung in einem gasförmigen Umgebungsmediums erzeugt. Die Gleichung nach Young stellt einen Zusammenhang zwischen dem Kontaktwinkel Θ eines ruhenden Flüssigkeitstropfens auf einer festen Oberfläche, der Oberflächenspannung der Flüssigkeit σ_L und der Oberflächenenergie des Substrats σ_S gegenüber dem umgebenden Medium sowie der Grenzflächenspannung $\sigma_{S,L}$ zwischen Substrat und Flüssigkeit her.

$$\sigma_S = \sigma_{S,L} + \sigma_L \cdot \cos \Theta \quad \text{Gl. 9.6}$$

Die Gleichung gibt das Kräftegleichgewicht im Dreiphasenkontakt wieder. Die Oberflächenenergie stellt die vom Feststoff zur Erzeugung neuer Grenzfläche (fest-flüssig) zur Verfügung gestellte Arbeit dar und führt zur Spreitung des Flüssigkeitstropfens. Die Oberflächenspannung der

Flüssigkeit bedingt eine Minimierung der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Umgebungsmedium und eine Krümmung der Tropfenoberfläche. Mit dem OWRK-Modell gilt für die Grenzflächenspannung:

$$\sigma_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - 2\left(\sqrt{\sigma_S^D \cdot \sigma_L^D} + \sqrt{\sigma_S^P \cdot \sigma_L^P}\right) \quad \text{Gl. 9.7}$$

Eingesetzt in die Young'sche Gleichung resultiert die **Grundgleichung**:

$$\sigma_L \cdot (1 + \cos(\Theta)) = 2\left(\sqrt{\sigma_S^D \cdot \sigma_L^D} + \sqrt{\sigma_S^P \cdot \sigma_L^P}\right) \quad \text{Gl. 9.8}$$

Um die Energie des Systems zu minimieren werden Materialien hoher Oberflächenenergie von Materialien geringerer Oberflächenenergie benetzt. Zusätzlich finden die Wechselwirkungen zwischen den Materialien größtenteils zwischen den gleichartigen Anteilen der Oberflächenenergie statt.

Die **Oberflächenspannung** sowie der **Kontaktwinkel** auf einem Feststoff sind zwei messtechnisch zugängliche Größen. Bei der Kontaktwinkelmessung wird die Tropfenkontur nach verschiedenen Methoden angepasst und der Winkel erhalten. Die Anpassung erfolgt beispielsweise mithilfe einer Kreisfunktion. Bei der Methode des hängenden Tropfens wird die Oberflächenspannung aus der sich ausbildenden Form eines frei hängenden Tropfens bestimmt. Die Young-Laplace-Gleichung (Gleichung 9.9) beschreibt die Druckdifferenz zwischen der Innen- und Außenseite des Tropfens mit den Krümmungsradien r_1 und r_2 . Über das hydrodynamische Gleichgewicht kann mit der Dichte der Medien und der Höhe des Tropfens h die Oberflächenspannung berechnet werden.

$$\Delta p = \sigma \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad \Delta p = \Delta \rho \cdot g \cdot h \quad \text{Gl. 9.9}$$

Durch Umformung der **Grundgleichung** 9.8 können unbekannte **Substrate** über Kontaktwinkelmessungen mit mindestens zwei bekannten

Flüssigkeiten (x und y) über den Achsenabschnitt (d) und die Steigung (k) charakterisiert werden:

$$\underbrace{\frac{(1 + \cos \Theta) \cdot \sigma_L}{2\sqrt{\sigma_L^D}}}_y = \underbrace{\sqrt{\sigma_S^P}}_k \cdot \underbrace{\frac{\sqrt{\sigma_L^P}}{\sqrt{\sigma_L^D}}}_x + \underbrace{\frac{\sqrt{\sigma_S^D}}{d}}_d \quad \text{Gl. 9.10}$$

Zur Charakterisierung unbekannter **Flüssigkeiten** sind Kontaktwinkelmessungen auf mindestens zwei bekannten Substraten (k und d) nötig.

$$\underbrace{\frac{\sigma_L}{\sqrt{\sigma_L^D}}}_y = \underbrace{\frac{2}{1 + \cos \Theta}}_k \cdot \underbrace{\sqrt{\sigma_S^P}}_x \cdot \underbrace{\frac{\sqrt{\sigma_L^P}}{\sqrt{\sigma_L^D}}}_x + \underbrace{\frac{2}{1 + \cos \Theta}}_d \cdot \underbrace{\sqrt{\sigma_S^D}}_d \quad \text{Gl. 9.11}$$

Aus dem Schnittpunkt (x und y) der resultierenden zwei Geraden

$$y = \frac{d_1 \cdot k_2 - d_2 \cdot k_1}{k_2 - k_1} \quad \text{und} \quad x = \frac{d_1 - d_2}{k_2 - k_1} \quad \text{Gl. 9.12}$$

kann der polare und disperse Anteil der Flüssigkeit bestimmt werden:

$$\sigma_L^D = \frac{y^2}{(x^2 + 1)^2} \quad \text{und} \quad \sigma_L^P = \sigma_L^D \cdot x^2 \quad \text{Gl. 9.13}$$

Die Summe ergibt die Gesamtoberflächenspannung und kann durch unabhängige Messung (Hängender Tropfen) überprüft werden.

Eine mathematische explizite Umformung der Grundgleichung 9.8 ergibt zwei mögliche Lösungen für den dispersen Anteil der Oberflächenspannung:

$$\sigma_L^D = \frac{\sigma_L}{\sigma_S^D + \sigma_S^P} \cdot \left(\begin{array}{l} \sigma_S^P + (0,5 \cdot (1 + \cos \theta))^2 \cdot \sigma_L \\ - \frac{(1 + \cos \theta) \cdot (\sigma_L \cdot \sigma_S^P \cdot 0,5 \cdot (1 + \cos \theta))}{\sigma_S^D + \sigma_S^P} \\ \pm \frac{(1 + \cos \theta) \cdot \sqrt{\sigma_L \cdot \sigma_S^{D^2} \cdot \sigma_S^P - \sigma_S^D \cdot \sigma_S^P \cdot \sigma_L^2 \cdot (0,5 \cdot (1 + \cos \theta))^2 + \sigma_L \cdot \sigma_S^D \cdot \sigma_S^{P^2}}}{\sigma_S^D + \sigma_S^P} \end{array} \right) \quad \text{Gl. 9.14}$$

Aus den Eigenschaften des Substrats kann der Bereich der vollständigen Benetzbarkeit als einhüllende Kurve (**Wetting Envelope**) dargestellt werden, außerhalb derer eine partielle Benetzung bzw. Entnetzung auftreten wird. Aus der Grundgleichung folgt mit der Bedingung für vollständige Benetzung ($\Theta = 0$, $\cos(0) = 1$):

$$\sigma_L = \sigma_L^D + \sigma_L^P = \sqrt{\sigma_S^D \cdot \sigma_L^D} + \sqrt{\sigma_S^P \cdot \sigma_L^P} \quad \text{Gl. 9.15}$$

Als Bestimmungsgleichung für die Einhüllende ergeben sich daraus die beiden Funktionen:

$$\begin{aligned} \sigma_L^P &= 0,5 \cdot \sigma_S^P + \sqrt{\sigma_S^D \cdot \sigma_L^D} - \sigma_L^D + 0,5 \cdot \sqrt{\sigma_S^{P^2} + 4\sigma_S^P \sqrt{\sigma_S^D \cdot \sigma_L^D} - 4\sigma_S^P \cdot \sigma_L^D} \\ \sigma_L^D &= 0,5 \cdot \sigma_S^D + \sqrt{\sigma_S^P \cdot \sigma_L^P} - \sigma_L^P + 0,5 \cdot \sqrt{\sigma_S^{D^2} + 4\sigma_S^D \sqrt{\sigma_S^P \cdot \sigma_L^P} - 4\sigma_S^D \cdot \sigma_L^P} \end{aligned} \quad \text{Gl. 9.16}$$

Die Kontaktwinkelmessung kann lediglich die statische Benetzung charakterisieren. Zusätzlich haben die Trocknung, das Beschichtungswerkzeug sowie die Beschichtungsparameter einen Einfluss.

9.2.9.2 Charakterisierung der genutzten Flüssigkeiten und Substrate

Die Oberflächenspannung der reinen Lösemittel und der Lösungen der kleinen Moleküle wurde mittels hängendem Tropfen (engl. pending-drop) in Luft mit einem *KRÜSS Easy Drop DSA 20* charakterisiert. Der polare bzw. disperse Anteil wurde mit Kontaktwinkelmessungen (engl. sessile-drop) auf einem Referenzsubstrat an Luft bestimmt. Dieses muss zuvor mit bekannten Flüssigkeiten charakterisiert werden. Aufgrund dieser iterativen Bestimmung der Unbekannten ergibt sich eine gewisse Ungenauigkeit der Ergebnisse.

Es wurde ein Teflonsubstrat mit geringem polaren Anteil und insgesamt geringer Oberflächenenergie gewählt. Dieses wurde vor der Messung auf Reinraumpapier poliert, mit Druckluft überströmt und mit einem Deionisator entladen. Die Oberflächenenergie des Substrats wird über Kontaktwinkelmessungen mit bekannten Flüssigkeiten bestimmt (Tabelle 9.8).

Tabelle 9.8: Oberflächenenergie des verwendeten Teflon-Substrats.

Material	σ_s^P [mN/m]	σ_s^D [mN/m]	σ_s [mN/m]
Teflon	0,001	18,607	18,608

Die Werte der perfluorierten Lösemittel in Tabelle 9.9 sind der Literatur entnommen.

Die Ergebnisse der eigenen Messungen zur Charakterisierung der reinen Lösemittel sind in den folgenden Tabellen gelistet. Die Literaturdaten stammen dabei aus der Datenbank des Herstellers *Krüßs*. Die Lösemittel sind in Tabelle 9.10 entsprechend der Größe der Gesamtoberflächenspannung sortiert. Mit der expliziten Gleichung 9.14 können die polaren und dispersen Anteile der Oberflächenspannung berechnet werden.

Tabelle 9.9: Polare und disperse Anteile der Oberflächenspannung der ausgewählten perfluorierten Lösemittel (Wohlfarth und Lechner 2008).

Material	σ_L^P [mN/m]	σ_L^D [mN/m]	σ_L [mN/m]
Perfluorhexan (25°C)	0	11,2	11,2
Perfluorhexan (55°C)	0	8,6	8,6
Perfluordekalin (25°C)	0	19,4	19,4
Perfluordekalin (54°C)	0	16,8	16,8

Tabelle 9.10: Polare und disperse Anteile der Oberflächenspannung ausgewählter Lösemittel (*Krüss-Datenbank).

Material	σ_L [mN/m]	* σ_L [mN/m]	σ_L^P [mN/m]	* σ_L^P [mN/m]	σ_L^D [mN/m]	* σ_L^D [mN/m]
Wasser	72,6	72,8	46,9	46,8	25,7	26,0
Diod- methan	49,7	50,0-50,8		0,0/2,6		50,8/47,4
Ethandiol		47,5-48,2				
Propandiol	32,8		12,0	-	20,8	-
Dioxan	31,5	33,0	6,6	5,6	24,9	27,4
o-Xylol	29,0	30,1	1,8	-	27,2	-
Toluol	27,9	28,4	1,9	2,3	26,0	26,1
Chloroform	27,0	27,5	0,9	1,6	26,1	25,9
Methanol	22,9	22,5-23,9	5,9	-	17,0	-
Ethanol	22,6	22,1	6,0	4,6	16,6	17,5

In der Literatur werden verschiedene Tenside in Verbindung mit der OLED-Technologie erwähnt. Beispielsweise wird die Oberflächenspannung einer wässrigen PEDOT:PSS-Lösung mit dem Tensid Triton X-100 auf 48 mN/m reduziert, um die Benetzung auf einem flexiblen Substrat zu ermöglichen (Ummartyotin, Juntaro et al. 2011). Zusätzlich wird das Fluortensid FC 248 der Firma Bayer AG erwähnt, mit dem

niedrigere Oberflächenspannungen von wässrigen Lösungen erreicht werden können (Elschner, Lövenich et al. 2004).

Die hydrophile Gruppe des Tensids zeigt in Richtung der Wasserphase und der hydrophobe in die andere. Mit steigender Konzentration reichern sich die Tensidmoleküle an der Grenzfläche an, bedecken diese dann vollkommen und agglomerieren anschließend zu sogenannte Mizellen. Die maximale Grenzflächenkonzentration oder kritische Mizellenbildungskonzentration (engl. critical micelle concentration, CMC), führt zum Minimum der Oberflächenspannung.

Tabelle 9.11: Oberflächenspannung wässriger Lösungen mit Tensid.

Material	c [mol/l]	σ [mN/m]	Bemerkung
Wasser	-	72,6	-
Triton in Wasser	0,00001	65,2	
Triton in Wasser	0,00006	47,0	
Triton in Wasser	0,0002	33,9	-
Triton in Wasser	0,0004	30,7	CMC
Triton in Wasser	0,005	31,2	-
FC248 in Wasser	0,00006	59,4	-
FC248 in Wasser	0,0003	37,1	
FC248 in Wasser	0,0007	23,8	-
FC248 in Wasser	0,002	20,8	CMC
FC248 in Wasser	0,008	21,0	-

Die gemessene Oberflächenspannung von Wasser mit Triton X-100 oder FC 248 sinkt mit zunehmender Tensidkonzentration bis zur CMC und bleibt anschließend konstant auf einem minimalen Wert (siehe Tabelle 9.11). Die gemessenen Werte für organische Lösemittel, wie Toluol und

Chloroform, ändern sich durch Zugabe von Triton X-100 erwartungsgemäß nicht.

Die OLED-Lösungen weisen nur geringe Abweichungen in der Oberflächenspannung im Vergleich zu den Werten der reinen Lösemittel auf. Die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von unterschiedlichen Feststoffanteilen wurde für das gut lösliche Spiro-MeO-TAD in Toluol bestimmt. Mit zunehmender Feststoffkonzentration nimmt die Oberflächenspannung der Spiro-MeO-TAD Lösungen leicht ab. Der weitere Verlauf während der Trocknung kann mit dieser Methode nicht bestimmt werden, da die Löslichkeitsgrenze des Materials im Lösemittel erreicht wird.

Tabelle 9.12: Polare und disperse Anteile der Oberflächenspannung der ausgewählten OLED-Lösungen.

Material	c [mg/ml]	σ_L [mN/m]	σ_L^P [mN/m]	σ_L^D [mN/m]
Spiro in Toluol	5	27,8	1,1	26,6
Spiro in Toluol	20	27,6	0,6	27,0
Spiro in Toluol	40	27,3	1,3	26,0
Spiro in Toluol	60	27,1	1,9	25,2
NPB in Chloroform	5	27,0		
Super Yellow in Toluol	5	27,4		

Die Suche nach Flüssigkeiten zur Charakterisierung der organischen Feststoffe erweist sich als äußerst schwierig, da diese die organische Materialschicht anlösen oder beschädigen. Das Foto in Abbildung 9.3 zeigt das Verhalten eines Wassertropfens auf der Oberfläche einer Spiro-MeO-TAD Schicht. Das Material wird nach wenigen Sekunden ange-

griffen und es folgt eine Spreitung des Tropfens. Die Messung muss demnach sehr schnell erfolgen und ist stark fehlerbehaftet.

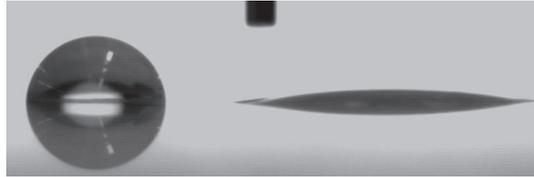


Abbildung 9.3: Wassertropfen zur Kontaktwinkelmessung auf einer Spiro-MeO-TAD Schicht; links nach 3 Sekunden und rechts nach 90 Sekunden Kontakt.

Die Oberflächenenergie von Spiro-MeO-TAD, NPB und Super-Yellow-Schichten wurde über Kontaktwinkelmessungen der Flüssigkeiten Wasser, Ethanol und Propandiol bestimmt (Tabelle 9.13).

Tabelle 9.13: Kontaktwinkel bekannter Flüssigkeiten auf ausgewählten OLED-Materialschichten.

Material \ LM	Wasser	Ethanol	Propandiol
Spiro-MeO-TAD	89,0	0	44,1
NPB	85,1	0	47,5
Super-Yellow	92,7	29,1	-

Damit können die Anteile der Oberflächenenergie und damit als Summe die Gesamtoberflächenenergie berechnet werden. Die resultierende Näherungslösung für Spiro-MeO-TAD zeigt einen um ca. 1,5 mN/m geringeren Wert für die Oberflächenenergie im Vergleich zur Oberflächenspannung der Lösung. In Experimenten kann gezeigt werden, dass die Beschichtung der Materialschichten mit Ethanol ($\sigma_L \approx 23$ mN/m) zu einer Benetzung bei Spiro-MeO-TAD und zu einer Entnetzung bei Super Yellow führt. Dies bestätigt die Tendenz der Ergebnisse.

Tabelle 9.14: Polare und disperse Anteile der Oberflächenenergie ausgewählter OLED-Materialien auf Glas.

Material	σ_s^P [mN/m]	σ_s^D [mN/m]	σ_s [mN/m]
Spiro-MeO-TAD	3,5	22,7	26,2
NPB	8,7	14,3	23,0
Super-Yellow	4,7	15,2	19,9

Zur Charakterisierung der festen unlöslichen Substrate wurden die üblichen Flüssigkeiten Wasser (als polare Flüssigkeit) und Diiodmethan (als disperse Flüssigkeit) verwendet. Die Substrate wurden in Aceton und Isopropanol 10 Minuten im Ultraschallbad gereinigt und mit Druckluft überströmt. Für die Vermessung einer Temperaturabhängigkeit wurden die Substrate mit einer beheizbaren Platte auf 20 und 40°C temperiert.

Es ist ein geringer Einfluss der Temperatur und ein deutlicher Einfluss einer Sauerstoff-Plasmabehandlung feststellbar (Tabelle 9.15). Bei Letzterer wird der polare Anteil der freien Oberflächenenergie der Substrate erhöht, während sich der disperse Anteil im Vergleich nur leicht ändert. In dem gewählten Bereich zeigen Plasmadauer und Plasmaleistung (0.1-1 min, 40-160 W) keinen Einfluss auf den erzielten Wert der Oberflächenenergie. Es wurde eine lineare Deaktivierung der plasmabehandelten Substrate über der Zeit festgestellt, was bei einem nicht-kontinuierlichen Prozess zu beachten ist.

Tabelle 9.15: Polare und disperse Anteile der Oberflächenenergie der genutzten festen Substrate.

Material	Bedingung	σ_s^P [mN/m]	σ_s^D [mN/m]	σ_s [mN/m]
Glas	20°C	37,4	25,4	62,8
Glas	40°C	21,2	29,8	51,0
Glas	20°C Plasma 12 s, 160 W	48,3	23,9	72,2
Glas	20°C Plasma 120 s, 160 W	48,1	24,4	72,5
ITO	20°C	8,4	32,3	40,7
ITO	40°C	11,3	31,5	42,8
ITO	20°C Plasma 12 s, 160 W	40,0	32,8	72,8

9.3 Rakelbeschichtung: Kalibrierung

Die Ergebnisse der Kalibrierung werden ausführlich in Kapitel 4.2.2 diskutiert. Folgend sind die zugrundeliegenden Daten aufgelistet.

Konzentration

Um den Einfluss der Feststoffkonzentration auf die Trockenfilmdicke zu bestimmen wurde eine Messreihe mit verschiedenen NPB/Chloroform-Lösungen durchgeführt. Die Trockenschichtdicke steigt mit zunehmender Konzentration. Die berechnete Nassfilmdicke bleibt erwartungsgemäß konstant.

Aufgabevolumen

Für eine vollständige Beschichtung eines 30 x 60 mm großen Glassubstrats (genutzte Standardsubstrate) ist für eine Nassfilmhöhe von 10 μm theoretisch ein Aufgabevolumen von ca. 18 μl Lösung notwendig.

Mit steigendem Volumen in Tabelle 9.16 nimmt auch die Nassfilmdicke zu. Da sich die Menge des vor dem Rakelspalt aufgegebenen Flüssigkeitsüberschusses während eines diskontinuierlichen Versuchs ändert, ist von einem leicht sinkendem Schichtdickengradienten in Beschichtungsrichtung auszugehen.

Tabelle 9.16: NPB gelöst in Chloroform, $c = 10 \text{ mg/ml}$, $x_s = 0,007$, $G = 70 \mu\text{m}$, $T = 35^\circ\text{C}$, $u = 70 \text{ mm/s}$.

Aufgabevolumen [μl]	Trockenfilmdicke [nm]	Nassfilmdicke [μm]
20	95	11,6
30	115,5	14,1
50	188	23

Temperatur

Eine Erhöhung der Temperatur führt zur Verringerung der Viskosität. Für eine sinkende Viskosität wird eine Abnahme der Schichtdicke gemessen.

Tabelle 9.17: NPB gelöst in Chloroform, $c = 20 \text{ mg/ml}$, $x_s = 0,014$, $G = 70 \mu\text{m}$, $V = 20 \mu\text{l}$, $u = 70 \text{ mm/s}$.

Temperatur [$^\circ\text{C}$]	Trockenfilmdicke [nm]	Nassfilmdicke [μm]
10	208	12,8
20	163	10,1
30	191	11,8
40	190,3	11,7
50	157,5	9,7

Spalthöhe

Diese Ergebnisse werden ausführlich in Kapitel 4.2.2 diskutiert.

Tabelle 9.18: NPB gelöst in Chloroform, $c = 10 \text{ mg/ml}$, $x_S = 0,007$, $V = 35 \text{ }\mu\text{l}$, $T = 40^\circ\text{C}$,
 $u = 100 \text{ mm/s}$.

Spalthöhe [μm]	Trockenfilmdicke [nm]	Nassfilmdicke [μm]
50	93	11,4
75	96,5	11,8
100	95	11,6
150	101	12,4

Geschwindigkeit

Diese Ergebnisse werden ausführlich in Kapitel 4.2.2 diskutiert.

Tabelle 9.19: NPB gelöst in Chloroform $c = 10 \text{ mg/ml}$, $x_S = 0,007$, $G = 70\mu\text{m}$, $V = 35 \text{ }\mu\text{l}$,
 $T=40^\circ\text{C}$.

Geschwindigkeit [mm/s]	Trockenfilmdicke [nm]	Nassfilmdicke [μm]
50	48	5,9
70	69	8,4
100	97	11,9

Tabelle 9.20: Spiro-MeO-TAD gelöst in Toluol $c = 20 \text{ mg/ml}$, $x_S = 0,0231$, $G = 70\mu\text{m}$,
 $V = 35 \text{ }\mu\text{l}$, $T=40^\circ\text{C}$.

Geschwindigkeit [mm/s]	Trockenfilmdicke [nm]	Nassfilmdicke [μm]
10	27	2,5
25	55	2,1
30	74	6,8
40	86	7,9
70	137	12,6
100	173	15,9
150	222	20,4

9.4 Doppelschicht-Schlitzgießer: Vorversuche

Die Variation der Versuche und die Beobachtungen bei der Beschichtung unterschiedlicher Flüssigkeiten mit dem Doppelschicht-Schlitzgießer sind in Tabelle 9.21 dargestellt.

Die chemisch ähnlichen Materialien Xylol und Toluol können homogen übereinander beschichtet werden. Eine Verschlechterung ist bei den Alkoholen festzustellen. Die Beschichtung der reinen Flüssigkeiten Toluol oder Xylol auf Ethandiol erweist sich bei den untersuchten Parametern aufgrund von starker Entnetzung als nicht möglich.

Tabelle 9.21: Beschichtung unterschiedlicher Flüssigkeiten mit dem Doppelschicht-Schlitzgießer.

1. Schicht	Oberflächen- spannung [mN/m]	Viskosität [mPa s]	2. Schicht	Beobachtung
Xylol	29,0	0,8	Xylol	Homogen
Toluol	27,9	0,6	Xylol	Homogen
Ethanol	22,6	1,1	Toluol, Xylol	Teilweise homogen
Ethandiol	48,0	16,1	Toluol, Xylol	Entnetzung
Wasser	72,6	1,0	Toluol, Xylol	Entnetzung
Wasser + Triton X-100, ±30 CMC			Xylol	Teilweise homogen

Bei der Beschichtung von reinem Wasser als untere Schicht führt der große Unterschied in den Oberflächenspannungen zur Entnetzung. Die

Zugabe des Tensids Triton X-100 in die Wasser-Zwischenschicht führt zu besseren Ergebnissen und teilweise homogenen Doppelschichten.

9.5 Weitere Herstellungsverfahren

Neben den vorgestellten Beschichtungsmethoden wurden im Rahmen dieser Arbeit weitere im OLED-Bereich eingesetzte Herstellungsverfahren verwendet, die in den folgenden Kapiteln erläutert werden.

9.5.1 Thermisches Aufdampfen (Vapour Deposition)

Ein Vorteil des Aufdampfens liegt in der reproduzierbaren Herstellung von unvermischten Multischichten. Nachteile zeigen sich in der Prozessierung großer Flächen und den Kosten.

Das in einer Vakuumkammer aufsteigende Material resublimiert auf einem rotierenden Substrat. Dafür wird das Material in einem Tiegel am Boden der Anlage bei geringem Druck elektrisch aufgeheizt und sublimiert. Da sich das Material nicht ausschließlich auf dem gewünschten Substrat absetzt, ergibt sich ein Materialverlust von ca. 80 % (Kim, Byun et al. 2007). Die Aufdampfrate wird in Å/s angegeben und über die Stromleistung eingestellt. Die Dicke der sich ablagernden Schicht wird über eine Referenzmessung mit einem Schwingquarz gemessen. Durch paralleles Verdampfen mehrere Materialien können dotierte Schichten hergestellt werden. Über Masken lassen sich Strukturierungen erzeugen und neben Organik werden auch Elektrodenmaterialien aufgedampft.

9.5.2 Schleuderbeschichtung (spin coating)

Schleuderbeschichtung ist eine vor allem in der Forschung weit verbreitete Methode um organische Materialien aus Lösung gleichmäßig aufzubringen. Eine zu beschichtende Lösung wird mittig auf ein Substrat

gegeben und durch eine Rotationsbewegung des Substrats gleichmäßig darauf verteilt, wobei überschüssiges Material nach außen abgetragen wird. Simultan zur Beschichtung findet die Trocknung statt. Eine verfahrenstechnische Skalierung und Optimierung ist schwer möglich.

Die Strömung kann mit der Rotationsrate Ω und dem Radius R über die folgenden Gleichungen beschrieben werden:

$$\eta \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = \rho \cdot \Omega^2 \cdot R \quad \text{Gl. 9.17}$$

Mit der Integration wird ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil,

$$u = \frac{\rho \cdot \Omega^2 \cdot R}{\eta} \left(D \cdot z - \frac{z^2}{2} \right) \quad \text{Gl. 9.18}$$

die volumetrische Flussrate Q pro Beschichtungsbreite

$$Q = \int_0^D u(z) dz = \frac{\rho \cdot \Omega^2 \cdot R \cdot D^3}{3\eta} \quad \text{Gl. 9.19}$$

und die Schichtdicke erhalten:

$$\frac{\partial D}{\partial t} = -\frac{1}{R} \cdot \frac{\partial(RQ)}{\partial R} = -\frac{\rho \cdot \Omega^2}{3\eta} \cdot \frac{1}{R} \cdot \frac{\partial(R^2 \cdot D^3)}{\partial R} \quad \text{Gl. 9.20}$$

Die Filmdicke ist abhängig von Stoffdaten und Rotationsgeschwindigkeit. Eine inhomogene Fluidverteilung, beispielsweise durch Entnetzung, wird schnell ausgeglichen. Die Flussrate Q steigt mit der Schichtdicke in dritter Potenz und führt zu dem „Levelling“ der Fluidschicht (Kistler und Schweizer 1979).

Experimente

Als Vergleich zu den skalierbaren Beschichtungsmethoden wurden OLED-Schichten am Lichttechnischen Institut am KIT mit einem spin coater hergestellt. Es können homogene fehlerfreie Einzelschichten von NPB aus Chloroform erzeugt werden. Eine Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit führt zur Verringerung der Schichtdicke. Um das Verhalten bei der Beschichtung einer zweiten Schicht aus nicht-orthogonalem Lösemittel zu untersuchen, wurde auf 80 nm trockene NPB-Filme reines Lösemittel oder eine NPB-Chloroform-Lösung aufgebracht. Das Aufschleudern von reinem Lösemittel führt zu einer kompletten Ablösung des unteren Films. Bei der zweiten Beschichtung mit NPB-Lösung verändert sich die Schichtdicke im Vergleich zur Einzelschicht nicht. Das Material wird vollständig gelöst und eine Einzelschicht produziert. Die Herstellung von Doppelschichten aus nicht-orthogonalen Stoffsystemen ist nicht möglich.

9.5.3 Inkjet-Drucken

Das Inkjet-Drucken ist eine übliche Technik zur kontrollierten strukturierten Beschichtung aus Lösung. Durch gezielte Verteilung von separat generierten Tropfen mit präzisiertem Volumen lassen sich komplexe Geometrien und die für Farbdisplays interessanten RGB-Raster aufbringen, wobei auf nachfolgende Bearbeitungsschritte zur Strukturierung verzichtet werden kann. Nachteile zeigen sich bei großflächigen Strukturen, bei denen sich aus den Einzeltröpfchen flächige homogene Filme bilden müssen.

Einfluss auf einen optimalen Druckprozess haben der Druckerkopf, das Substrat, die Eigenschaften der Beschichtungslösung und die Trocknung (Sirringhaus und Shimoda 2003). Bei der drop-on-demand Technologie nach dem piezoelektrischen Prinzip sorgt eine Druckwelle, welche durch

eine Verformung der Kammer durch einen Spannungsimpuls entsteht, für die Tropfenerzeugung. Die gewählte Spannung hat einen direkten Einfluss auf Tropfenbildung und Geschwindigkeit. Geringere Spannungen führen zu geringeren Tropfengrößen und einem geringerem Schweif hinter dem Tropfen. Die Dichte der Tropfen wird durch das Dropspacing bestimmt, welches in die Einheit Dpi (Dots per Inch) umgerechnet werden kann. Dies ist ein Maß für den Abstand der Mittelpunkte der Tropfen. Am Gerät können verschiedene Einstellungen, wie Temperatur, Piezo-Spannung, Spannungsverlauf und Dropspacing individuell gewählt werden.

Experimente

Für die Versuche wurde das Gerät *Dimatix* der Firma *Fujifilm* im Reinraum der InnovationLab GmbH in Heidelberg verwendet. Es verfügt über eine temperierbare Auflagefläche und austauschbare Patronenbehälter. Für die Untersuchung des Einflusses der Beschichtung einer zweiten Schicht wurde Spiro-MeO-TAD gelöst in Toluol auf eine trockene NPB-Schicht gedruckt. Die NPB-Schicht wird dabei von der zweiten Schicht zerstört. Die Herstellung von Doppelschichten aus nicht-orthogonalen Stoffsystemen ist nicht möglich.

9.6 Weitere Charakterisierungsmethoden

Die Ergebnisse der bislang für die hier verwendeten Materialien oder prozessierten Schichten nicht zielführenden Methoden werden im Folgenden diskutiert.

9.6.1 Impedanz-Spektroskopie

Um einen Rückschluss von den Prozessbedingungen nicht nur auf die qualitative Aussage einer Vermischung, sondern auch auf die quantita-

tive Dicke der Vermischungszone ziehen zu können, wurde als weitere Methode die Impedanz-Spektroskopie untersucht. Mithilfe von aufgedampften Referenz-Bauteilen konnte bei dem Kooperationspartner erstmals die Eignung der Impedanzmessungen zur Unterscheidung von Multischichtaufbauten gezeigt werden. Vermessen wurde eine aufgedampfte Doppelschicht aus NPB und BA1q, eine komplette Mischschicht und Dreifachschichten mit unterschiedlich dickem Mischbereich der beiden Materialien in der Mitte. Bereits eine Mischschicht von 1 nm führt zu einem Unterschied in der Impedanz.

Aus der Flüssigphase wurden NPB aus Chloroform und als zweite Schicht BA1q aus Ethanol oder Toluol auf ITO-Substrate gerakelt. Die hergestellten Bauteile zeigen in Ansätzen das entsprechend der aufgedampften Referenzen für getrennte bzw. vermischte Doppelschichten erwartete Verhalten. Jedoch erweist sich die Vermessung von flüssigprozessierten Schichten als nicht trivial, da die Schichtdicken nicht exakt einstellbar sind, die Morphologie der Schichten sich von den aufgedampften Referenzen unterscheiden und die Bauteile deutliche Effizienzbußen aufweisen. Bisher ist aufgrund der schlechten Effizienz und Reproduzierbarkeit sowie der Abweichungen bezüglich der aufgedampften Referenzschichten kein exakter Rückschluss auf die Vermischungszone von flüssigprozessierten Schichten möglich.

9.6.2 Ellipsometrie

Mit der Ellipsometrie lassen sich sowohl die optischen Eigenschaften (Brechungsindex n und Absorptionskoeffizient k) als auch die Schichtdicke von dünnen Filmen zerstörungsfrei bestimmen (Fujiwara 2007; Woollam und Snyder 1990). Polarisiertes Licht wird an der Oberfläche der Probe reflektiert und die Verschiebung zu einem elliptischen Polarisationszustand aufgrund der Wechselwirkung mit dem Material von einem Analysator gemessen. Mithilfe der gemessenen Amplituden und

Phasensignale der Polarisationsellipse werden die Unbekannten bestimmt.

Für Mehrschichtsysteme wird zur Bestimmung der voneinander abhängigen Variablen der einzelnen Materialien des Schichtaufbaus ein iteratives Berechnungsmodell benötigt, das die Messparameter (Einfallswinkel, Wellenlänge), die Anzahl und die Dicke der Schichten sowie die optischen Eigenschaften der zu untersuchenden Materialien und des Substrats beinhaltet.

Es konnten flüssigprozessierte OLED-Einzelschichten charakterisiert und mit aufgedampften Referenzen verglichen werden. Jedoch ist für gerakelte OLED-Doppelschichten bislang aufgrund der zur Auswertung benötigten komplizierten Modellbildung keine Aussage bezüglich einer Vermischung möglich.

9.6.3 Rasterkraftmikroskopie

Bei der Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscopy, AFM) wird die Probenoberfläche mit einer feinen Messspitze (Blattfeder bzw. Cantilever) abgerastert (Binnig und Quate 1986). Die Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche führt zu einer messbaren Veränderung des schwingenden Cantilevers. Die Oberflächentopographie kann mithilfe der Änderung der Schwingungsamplitude und morphologische Veränderungen innerhalb einer Probe können anhand des Phasenkontrasts detektiert werden. Die Phasenverschiebung ist von physikalischen Eigenschaften des Materials und weiteren Einflussgrößen, wie dem verwendeten Cantilever, abhängig, wodurch sich Proben von unterschiedlichen Messungen nicht miteinander vergleichen lassen.

Die AFM-Scans wurden am Institut für Mikrostrukturtechnik am KIT mit dem Gerät AFM Dimension Icon der Firma Veeco angefertigt. Exemplarisch dargestellt sind in Abbildung 9.4 die Oberflächenprofile

von Spiro-MeO-TAD-Einzelschichten prozessiert aus Toluol-Lösung. Die gerakelte Probe zeigt auf dem Ausschnitt von $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}$ und die mit dem Schlitzgießer prozessierte Probe auf dem Ausschnitt von $1 \times 1 \mu\text{m}$ eine homogene Oberfläche mit geringer Rauheit von wenigen nm. Über eine Vermischung kleiner Moleküle in Multischichten kann keine Aussage getroffen werden, da sich weder Einzelschichten unterschiedlicher Materialien noch erzeugte Mischschichten signifikant voneinander unterscheiden.

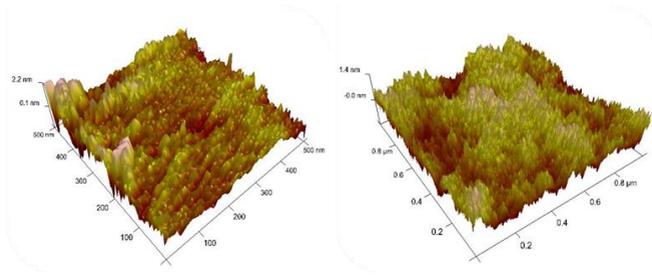


Abbildung 9.4: AFM-Aufnahme von Spiro-MeO-TAD-Einzelschichten ($c = 10 \text{ mg/ml}$ in Toluol) prozessiert bei $T = 60^\circ\text{C}$ mit der Rakel (links, $G = 70 \mu\text{m}$, $V = 80 \mu\text{l}$, $u = 20 \text{ mm/s}$) bzw. dem Schlitzgießer (rechts, $G = 38 \mu\text{m}$, $V = 0,2 \text{ ml/min}$, $u = 4 \text{ mm/s}$).

9.6.4 Bestimmung der Oberflächenenergie

Die Oberflächenenergie der trockenen organischen Schichten könnte einen Rückschluss auf die Materialschichtung und Konzentration an der Oberfläche geben. Jedoch ist die Bestimmung der Oberflächenenergie der organischen Materialien über Kontaktwinkelmessungen messtechnisch schwer zugänglich und fehlerbehaftet (siehe Anhang 9.2.9), sodass eine belastbare Aussage nicht möglich ist.

9.6.5 Elektronenmikroskopie

Messungen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) oder Rastertransmissionselektronenmikroskop (STEM) wurden am Laboratorium für Elektronenmikroskopie am KIT durchgeführt. Zusätzliche wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Martin Pfannmöller vom Bioquant in Heidelberg Schichten mit dem hochauflösenden Elektronenmikroskop der Gruppe von Herrn Prof. Dr. Rasmus Schröder untersucht und Energieverlustbilder aufgenommen. Als Probenpräparation wird das Glassubstrat mit der darauf prozessierten Doppelschicht in der Mitte angeritzt, auf tiefe Temperaturen heruntergekühlt und anschließend Bruchstücke erzeugt. Die zu untersuchenden Schichten können auch mit Wasser von einer wasserlöslichen Schicht abgetragen und auf den Probenhalter übertragen werden. Zusätzlich kann mit einem fokussierten Ionenstrahl (engl. focused ion beam, FIB) ein Loch in die Schicht geschnitten werden, um so den Querschnitt der Schicht sichtbar zu machen.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Materialien sind chemisch zu ähnlich, sodass in verschiedenen Versuchsreihen keine Unterscheidung der Materialien im Film möglich war. Es kann kein Rückschluss auf eine mögliche getrennte Doppelschicht gezogen werden.

9.7 Temporäre Zwischenschichtflüssigkeit

9.7.1 Beschreibung der Mischungslücke

Die minimale Mischungsenthalpie ist das nötige und hinreichende Kriterium für den Gleichgewichtszustand. Treten wie in Abbildung 9.5 gezeigt, zwei Minima auf, so existiert eine Mischungslücke zwischen diesen Punkten. Das System zerfällt bei einer Zusammensetzung innerhalb der Grenzen in zwei flüssige Phasen mit konstanten Zusammenset-

zungen. Die Mischungsenthalpie liegt auf der Tangente zwischen den Grenz-Zusammensetzungen.

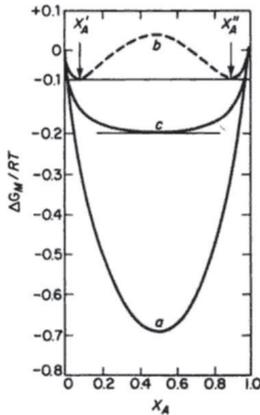


Abb. 7.14 Freie Mischungsenthalpie.
 (a) Eine flüssige Phase.
 (b) Zwei flüssige Phasen.
 (c) System im kritischen Punkt.

Abbildung 9.5: Gibb'sche Mischungsenthalpie aufgetragen über der Zusammensetzung. Fall (b) stellt ein binäres System mit Mischungslücke dar (Moore und Hummel 1986).

Für ein binäres System mit zwei flüssigen Phasen $L1$ und $L2$ im Gleichgewicht gilt die molare Gibb'sche Mischungsenthalpie:

$$(n^{L1} + n^{L2}) \cdot \Delta G = n^{L1} \cdot \Delta G^{L1} + n^{L2} \cdot \Delta G^{L2} \quad \text{Gl. 9.21}$$

Mit der freien molaren Mischungsenthalpie werden die Zusammensetzung und die Aktivitätskoeffizienten der Mischungslücke berechnet. Es gilt für beide Phasen $L1$ und $L2$:

$$\Delta G = \Delta G_{id} + G^E = \tilde{R} \cdot T \cdot (\sum \tilde{x}_i \cdot \ln \tilde{x}_i + \sum \tilde{x}_i \cdot \ln \gamma_i) \quad \text{Gl. 9.22}$$

Und für das binäre Gemisch:

$$\Delta G \propto \tilde{x}_1 \cdot \ln(\tilde{x}_1 \cdot \gamma_1) + \tilde{x}_2 \cdot \ln(\tilde{x}_2 \cdot \gamma_2) \quad \text{Gl. 9.23}$$

Für die Minima A und B gilt entsprechend für die zwei Phasen $L1$ und $L2$:

$$A = \tilde{x}_1^{L1} \cdot \ln(\tilde{x}_1^{L1} \cdot \gamma_1^{L1}) + \tilde{x}_2^{L1} \cdot \ln(\tilde{x}_2^{L1} \cdot \gamma_2^{L1}) \quad \text{Gl. 9.24}$$

$$B = \tilde{x}_1^{L2} \cdot \ln(\tilde{x}_1^{L2} \cdot \gamma_1^{L2}) + \tilde{x}_2^{L2} \cdot \ln(\tilde{x}_2^{L2} \cdot \gamma_2^{L2}) \quad \text{Gl. 9.25}$$

Die Zusammensetzung der Minima gibt die **Zusammensetzung** \tilde{x}_1^{Lj} in den zwei Phasen ($j = 1,2$) über die gesamte Mischungslücke an. Es gilt:

$$\tilde{x}_2^{Lj} = 1 - \tilde{x}_1^{Lj} \quad \text{Gl. 9.26}$$

Die 4 unbekanntenen **Aktivitätskoeffizienten** können über die folgenden Gleichungen berechnet werden.

Für beide Phasen $L1$ und $L2$ gilt für die Aktivität:

$$\gamma_i^{L1} \cdot \tilde{x}_i^{L1} = a_i^{L1} = \gamma_i^{L2} \cdot \tilde{x}_i^{L2} = a_i^{L2} \quad \text{Gl. 9.27}$$

Die Aktivitätskoeffizienten der Phase $L1$ können demnach in Abhängigkeit der aus Phase $L2$ bestimmt werden. Für die Komponenten $i = 1, 2$ gilt:

$$\gamma_i^{L1} = \frac{\tilde{x}_i^{L2} \cdot \gamma_i^{L2}}{\tilde{x}_i^{L1}} \quad \text{Gl. 9.28}$$

Mit Gleichung 9.25 gilt für den Aktivitätskoeffizienten der Komponente 2 in Phase $L2$:

$$\gamma_2^{L2} = \exp\left(\frac{B - \tilde{x}_1^{L2} \cdot \ln(\tilde{x}_1^{L2} \cdot \gamma_1^{L2})}{\tilde{x}_2^{L2}}\right) / \tilde{x}_2^{L2} \quad \text{Gl. 9.29}$$

Die Umformung der Gleichung 9.24 führt zu:

$$\begin{aligned}
A &= \tilde{x}_1^{L1} \cdot \ln(\tilde{x}_1^{L1} \cdot (\tilde{x}_1^{L2} \cdot \gamma_1^{L2} / \tilde{x}_1^{L1})) + \tilde{x}_2^{L1} \cdot \ln(\tilde{x}_2^{L1} \cdot (\tilde{x}_2^{L2} \cdot \gamma_2^{L2} / \tilde{x}_2^{L1})) \\
&= \tilde{x}_1^{L1} \cdot \ln(\tilde{x}_1^{L2} \cdot \gamma_1^{L2}) + \tilde{x}_2^{L1} \cdot \ln(\tilde{x}_2^{L2} \cdot \gamma_2^{L2}) \\
&= \tilde{x}_1^{L1} \cdot \ln(\tilde{x}_1^{L2} \cdot \gamma_1^{L2}) + \tilde{x}_2^{L1} \cdot \frac{B - \tilde{x}_1^{L2} \cdot \ln(\tilde{x}_1^{L2} \cdot \gamma_1^{L2})}{\tilde{x}_2^{L2}}
\end{aligned} \tag{Gl. 9.30}$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned}
A - B \cdot \frac{\tilde{x}_2^{L1}}{\tilde{x}_2^{L2}} &= \tilde{x}_1^{L1} \cdot \ln \tilde{x}_1^{L2} \cdot \gamma_1^{L2} - \frac{\tilde{x}_2^{L1} \cdot \tilde{x}_1^{L2}}{\tilde{x}_2^{L2}} \ln \tilde{x}_1^{L2} \cdot \gamma_1^{L2} \\
&= \left(\tilde{x}_1^{L1} - \frac{\tilde{x}_2^{L1} \cdot \tilde{x}_1^{L2}}{\tilde{x}_2^{L2}} \right) \ln \tilde{x}_1^{L2} \cdot \gamma_1^{L2}
\end{aligned} \tag{Gl. 9.31}$$

Damit gilt die Berechnungsvorschrift für den Aktivitätskoeffizienten der Komponente 1 in Phase L2:

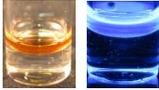
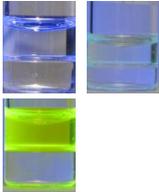
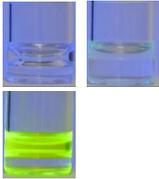
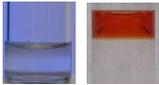
$$\gamma_1^{L2} = \frac{1}{\tilde{x}_1^{L2}} \cdot \exp \left(\left(A - B \cdot \frac{\tilde{x}_2^{L1}}{\tilde{x}_2^{L2}} \right) / \left(\tilde{x}_1^{L1} - \frac{\tilde{x}_2^{L1} \cdot \tilde{x}_1^{L2}}{\tilde{x}_2^{L2}} \right) \right) \tag{Gl. 9.32}$$

Über γ_1^{L2} kann γ_2^{L2} mit Gleichung 9.29 und damit die Aktivitätskoeffizienten der Phase L1 mit Gleichung 9.28 bestimmt werden.

9.7.2 Mischungslücke: Schichtungsversuche

Die Orthogonalität der Zwischenschichtflüssigkeit bezüglich der Lösemittel und OLED-Materialien wurde experimentell über Schichtungsversuche in Laborgläsern bei 21°C Raumtemperatur bestimmt. BA1q löst sich im Gegensatz zu den anderen Materialien in den Polyolen, was in Tabelle 9.22 daran zu erkennen ist, dass das Material von der Toluol- in die Propandiolphase übergeht. Kein OLED Materialien löst sich aus dem Lösemittel in eine potentielle Zwischenschicht aus Wasser, Perfluordecalin, oder Perfluorhexan.

Tabelle 9.22: Mischungslücken der Polyole, Wasser und fluorierten Flüssigkeiten mit ausgewählten Lösemitteln und OLED-Materialien.

Zwischenschicht	Lösemittel der zweiten Schicht	Material in zweitem Lösemittel	Fotos
Propandiol	Toluol	BAIq	 Material gelöst in Zwischenschicht
Ethandiol	Toluol	1: NPB:Emitter; 2: Spiro-MeO-TAD	
Wasser	Chloroform	NPB:Emitter	
Perfluordekalin	Toluol	1: NPB; 2: BAIq; 3: Super Yellow	
Perfluordekalin	Chloroform	NPB	
Perfluorhexan	Toluol	1: NPB; 2: BAIq; 3: Super Yellow	
Perfluorhexan	Chloroform	1: NPB; 2: NPB:Emitter	

Teilweise ist eine schnelle Alterung des OLED-Materials zu erkennen, wie beispielsweise an der Verfärbung der NPB-Chloroform Lösung in Verbindung mit den fluorierten Flüssigkeiten (von rot zu grau).

Die im Wasser verwendeten Tenside zeigen keinen Einfluss auf die Mischungslücke, jedoch kommt es in Verbindung mit Toluol zu einer starken Schaumbildung, die in Tabelle 9.23 dargestellt ist.

Tabelle 9.23: Mischungslücken von Gemischen aus Wasser und Tensid mit den ausgewählten Lösemitteln.

Zwischenschicht	Lösemittel der zweiten Schicht	Fotos
Wasser + Triton X100	Chloroform bzw. Toluol	

9.7.3 Rakelversuche mit dem Konzept der temporären Zwischenschicht

Für die folgenden Materialkombinationen wurden Beschichtungsversuche mit Zwischenschichtflüssigkeit mit der Rakel durchgeführt.

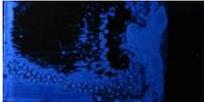
Tabelle 9.24: Verwendete Materialkombinationen für das Konzept der temporären Zwischenschicht.

Schicht 1	Zwischenschicht	Schicht 2		Nachweis
NPB	Perfluorhexan	BAIq	Chloroform	UV, XPS
NPB:Emitter	Perfluorhexan	NPB	Chloroform	UV, XPS
NPB	Ethandiol	Spiro	Toluol	UV, XPS
NPB:Emitter	Wasser	NPB	Chloroform	UV, XPS
NPB:Emitter	Wasser+Tensid	NPB	Chloroform	UV

9.7.3.1 Perfluorierte Flüssigkeiten

Perfluorhexan und Perfluordekalin benetzen auf den OLED-Materialien homogen und trocken rückstandslos sowie ohne Bildung von Rissen. Die OLED-Chloroform-Lösung benetzt eine Perfluordekalin-Schicht schlecht (siehe Tabelle 9.25). Auf einer Perfluorhexan-Schicht benetzt und trocknet die Lösung teilweise homogen. Die instabile Schichtung der Nassfilme ist an Entnetzungen an den Rändern zu erkennen.

Tabelle 9.25: Vorversuche zur Benetzung für das Konzept der verdunstenden Zwischenschicht mit perfluorierten Flüssigkeiten.

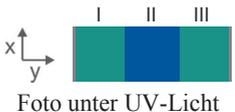
Schicht 1	Schicht 2	 Foto unter UV-Licht
Perfluordekalin	NPB gelöst in Chloroform	
Perfluorhexan	NPB gelöst in Chloroform	

Bei der Verwendung von **Perfluordekalin** als Zwischenschicht bilden sich keine homogenen Doppelschichten aus. Die Kombination von **Perfluorhexan** und Toluol ist nicht geeignet, da das Material der unteren Schicht mitgeschleppt wird, die Lösung entnetzt und sich die Trocknungszeiten der Materialien stark unterscheiden.

Mit **Perfluorhexan** wurden Versuche mit dem Standardmaterialsystem NPB/BAIq durchgeführt (siehe Tabelle 9.26). Es wurden die Standardrakelparameter für die zweite Schicht verwendet. Für Perfluorhexan wurde das Aufgabevolumen auf 80 μl erhöht. NPB wurde wie bei allen Versuchen als erste Schicht aufgetragen. Darauf wurde die zweite

Lösung BA1q aus Chloroform aufgebracht, während die vier verschiedenen Kombinationen der Vorbehandlung und Verwendung der Zwischenschicht getestet wurden. Liegt bei diesem Stoffsystem eine getrennte Doppelschicht vor, so ist die Farbe im Bereich II blau statt grün.

Tabelle 9.26: Optische Beurteilung der Vermischung von Doppelschicht aus NPB und BA1q durch das Konzept der temporären Zwischenschicht mit Perfluorhexan.

Schicht 1	Schicht 2		Beobachtung
NPB	BA1q gelöst in Chloroform		Mitschleppen
NPB + Plasmabehandlung (10 s, 80 W)	BA1q gelöst in Chloroform		Veränderung durch Plasma
NPB	Perfluorhexan + BA1q gelöst in Chloroform		Mitschleppen
NPB + Plasmabehandlung (10 s, 80 W)	Perfluorhexan + BA1q gelöst in Chloroform		Eventuell getrennte Doppelschicht

Nur die Kombination von Sauerstoffplasma (10 s, 80 W) mit der Verwendung der Zwischenschicht aus Perfluorhexan scheint zu der gewünschten Schichtentrennung in Bereich II zu führen.

Die XPS-Analyse in Abbildung 9.6 zeigt keine Trennung der Schichten, sondern nur einen leichten Gradienten der Konzentration von Aluminium.

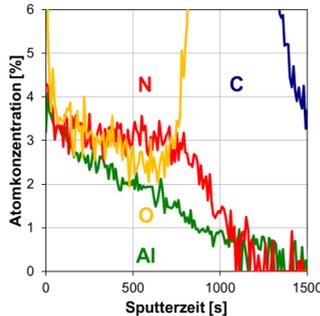


Abbildung 9.6: XPS-Tiefenprofil einer gerakelten Doppelschichten aus NPB und BAQ (nicht-orthogonales Lösemittel Chloroform) mit einer temporären Perfluorhexan-Zwischenschicht und Plasmabehandlung der NPB-Schicht.

9.7.3.2 Polyole

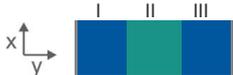
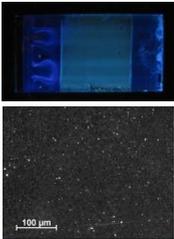
Die lange Trocknungszeit der Polyole kann zu einer Agglomeration der Schichten führen. Ethandiol und Propandiol benetzen die OLED-Materialien erst nach einer Plasmabehandlung (10 s, 160 W) der Organik. Toluol-Lösungen bilden auf der Flüssigkeitsschicht homogene Filme aus. Das Material BAQ ist nicht verwendbar, da es sich in der Zwischenschichtflüssigkeit löst.

Auf eine gerakelte NPB-Schicht (C, N, H) auf Glas wurde nach der Plasmabehandlung als Zwischenschicht **Ethandiol** und darauf Spiro-MeO-TAD (C, N, O, H) in dem zu NPB nicht-orthogonalen Lösemittel Toluol beschichtet. Basierend auf Vorversuchen mit Ethandiol wurden als Rakelparameter für dieses Stoffsystem eine Temperatur von 90°C, eine Geschwindigkeit von 25 mm/s, ein Spalt von 10/70 μm (Ethandiol/Toluol) und das Standardvolumen von 20 μl gewählt.

In Tabelle 9.27 sind die Ränder der ersten Schicht noch klar sichtbar und sowohl im Bereich I und III ist nur Spiro-MeO-TAD (blaue Farbe unter UV-Licht) zu erkennen. Das Material der ersten Schicht scheint nicht

gelöst und mitgeschleppt worden zu sein. Verunreinigungen des Anfangs- und Endbereichs sind dem Batch-Betrieb geschuldet. Das Mikroskopbild zeigt Agglomerationen in der organischen Schicht.

Tabelle 9.27: Optische Beurteilung der Vermischung von Doppelschicht aus NPB und Spiro-MeO-TAD durch das Konzept der temporären Zwischenschicht mit Ethandiol.

Schicht 1	Schicht 2	 Foto unter UV-Licht	Beobachtung
NPB + Plasmabehandlung (10 s, 160 W)	Ethandiol + Spiro-MeO- TAD gelöst in Toluol		Kein Mitschleppen, Agglomeration in Bereich II

Für agglomerierte Schichten können mit der XPS-Analyse keine klaren Profile ermittelt werden (Abbildung 9.7 links). Schlecht reproduzierbar war es möglich homogene amorphe Schichten herzustellen. Das XPS-Tiefenprofil in Abbildung 9.7 rechts zeigt gleichbleibende Konzentrationen von Stickstoff und Sauerstoff über die gesamte Schichtdicke. Entweder sind die Schichten vermischt oder Sauerstoff ist nicht als Unterscheidungsmerkmal verwendbar.

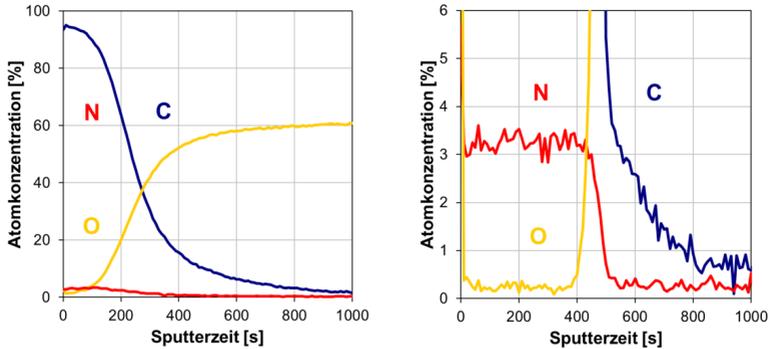
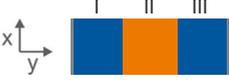
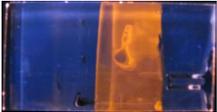
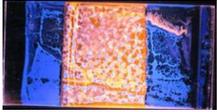


Abbildung 9.7: XPS-Tiefenprofil von gerakelten Doppelschichten aus NPB und Spiro-MeO-TAD (nicht-orthogonales Lösemittel Toluol) mit einer temporären Zwischenschicht aus Ethandiol und Plasmabehandlung der NPB-Schicht. Agglomerierte (links) und homogene (rechts) Schicht.

9.7.3.3 Wasser

Die Verwendung von Wasser als Zwischenschicht führte bei Versuchen mit Doppelschichten aus NPB:Emitter und NPB aus Chloroform zu Entzersetzung und Mitschleppen des Materials in Bereich III. Durch eine Plasmabehandlung (10 s, 160 W) der unterliegenden Schicht kann schlecht reproduzierbar ein Mitschleppen verhindert werden. Es wurden die Standardrakelparameter für die zweite Schicht verwendet, wobei für den Spalt der Wasserschicht eine Weite von 20 bzw. 70 μm getestet wurde. Eine Zugabe von Tensiden (Triton X-100 oder FC248) verringert die Oberflächenspannung und führt zu einer besseren Benetzung, jedoch werden die unterliegenden organischen Schichten zerstört.

Tabelle 9.28: Optische Beurteilung der Vermischung von Doppelschicht aus NPB:Emitter und NPB durch das Konzept der temporären Zwischenschicht mit Wasser.

Schicht 1	Schicht 2	 Foto unter UV-Licht	Beobachtung
NPB:Emitter	Wasser+ NPB gelöst in Chloroform		Mitschleppen, Entnetzung von Wasser
NPB:Emitter + Plasmabehandlung (10 s, 160 W)	Wasser (Spalt 20 μm)+ NPB gelöst in Chloroform		Veränderung durch Plasma
NPB:Emitter	Wasser/Triton X-100 (CMC) + NPB gelöst in Chloroform		Zerstörte Schicht
NPB:Emitter + Plasmabehandlung (10 s, 160 W)	Wasser/Triton X-100 (CMC) + NPB gelöst in Chloroform		Zerstörte Schicht
NPB:Emitter + Plasmabehandlung (10 s, 80 W)	Wasser/FC248 + NPB gelöst in Chloroform		Zerstörte Schicht

DIE HERSTELLUNG EFFIZIENTER LEUCHTMITTEL, WIE DER ORGANISCHEN LICHT EMITTIERENDE DIODEN, IST EIN WICHTIGES ENTWICKLUNGSZIEL. OLEDs BESTEHEN AUS MEHREREN NANOMETERDÜNNEN SCHICHTEN ORGANISCHER MOLEKÜLE UND KÖNNTEN ZUKÜNFTIG STATT DURCH VAKUUMABSCHIEDUNG IN EINEM KOSTENGÜNSTIGEN FLÜSSIGPHASENPROZESS HERGESTELLT WERDEN. GEGENSTAND DIESER ARBEIT SIND THEORETISCHE UND PRAKTISCHE VERFAHRENSTECHNISCHE UNTERSUCHUNGEN DER PROZESSPARAMETER FÜR DIE BESCHICHTUNG UND TROCKNUNG SUBLIMIERBARER KLEINER MOLEKÜLE SOWIE DER EINFLUSSGRÖSSEN AUF DIE TRENNUNG DER EINZELNEN SCHICHTEN IN MEHRSCHICHTSYSTEMEN.

