

Mikro- und nanopartikelbasierte Technologien zur Effizienzsteigerung von organischen Leuchtdioden

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

an der Fakultät für

Elektrotechnik und Informationstechnik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

M.Sc. Jan Benedikt Preinfalk

geb. in Heilbronn

Tag der mündlichen Prüfung: 13.12.2017

Hauptreferent: Prof. Dr. Uli Lemmer

Korreferent: Prof. Dr. Wolfgang Brütting

Kurzfassung

Organische Leuchtdioden (OLEDs) bieten vielfältige Vorteile gegenüber anorganischen Lichtquellen bezüglich Bauteilarchitektur, Lichtqualität und Effizienz. Momentan erleben sie einen großen Aufschwung bei der Verwendung als Displaytechnologie. Auch als Leuchtmittel zur Allgemein- und Effektbeleuchtung bieten sie ein großes Potential. Von entscheidender Bedeutung ist dabei die Bauteileffizienz, die es zu maximieren gilt. Während die interne Quanteneffizienz der organischen Emitter bereits bis zu 100 % beträgt, ist ein Großteil des emittierten Lichts im Bauteil gefangen bzw. wird absorbiert, sodass nur etwa 20 % der emittierten Photonen das Bauteil verlassen können. Ein großer Teil der Verluste entsteht durch gebundene Wellenleitermoden in den organischen Schichten und der transparenten Elektrode. Diese Arbeit befasst sich mit mikro- und nanopartikelbasierten Ansätzen, welche die optischen Verluste durch diese Wellenleitermoden vermindern und die Auskoppelleffizienz verbessern sollen.

Hierzu werden drei verschiedene Ansätze untersucht: die Integration von gedruckten, internen Streuschichten; den Einbau von Nanopartikel in den elektrisch aktiven OLED-Schichtstapel, sowie die Strukturierung des OLED-Substrats mittels Mikropartikel-Lithographie.

Der erste Ansatz, den Druck von Streuschichten zur Auskopplung der Wellenleitermoden, untergliedert sich in zwei Teile. Zuerst wird eine hochviskose Tinte entwickelt, welche unter anderem aus einem vernetzbaren Monomer und optisch streuenden Titandioxid-Nanopartikeln besteht. Das Material wird so konzipiert, dass ein möglichst hoher Brechungsindex erreicht wird, um einen großen Überlapp dieser Schicht mit den Wellenleitermoden zu erreichen und um diese damit zu streuen und auszukoppeln. Mittels Siebdruck kann das Material auf großflächigen Substraten auf einem Bereich von $15 \times 15 \text{ cm}^2$ in einem einzelnen Druckschritt aufgetragen werden. Der Prozess wurde für ein möglichst homogenes Druckbild optimiert. Nach dem Druck des Materials wurden die Glasplatten zu einem industriellen Projektpartner transferiert, wo ein effizienter, weißer OLED-Stack aufgetragen wurde. Es zeigte sich eine signifikante Effizienzsteigerung von 56 % im Vergleich zu den Bauteilen ohne Streuschicht. Gleichzeitig wurde eine spektrale Winkelstabilität erreicht.

Im zweiten Teil wird das Material angepasst, sodass es sich für den Druck mittels Inkjet eignet. Dazu wird das hochviskose Material mittels eines niederviskosen Monomers verdünnt und die Nanopartikelkonzentration reduziert, sodass ein nahezu defektfreies Druckbild erreicht wird. Nach Integration dieser gedruckten Schichten in einen monochromatischen OLED-Stack konnte eine Effizienzsteigerung von bis zu 40 % erreicht werden. Ebenso zeigte sich eine verbesserte spektrale Winkelstabilität.

In einem weiteren Ansatz wird ein nicht-streuendes Polymer/Nanopartikel-Komposit aus Siliziumdioxid und PEDOT:PSS dazu verwendet, um die Mikrokavität einer OLED zu optimieren. Mittels eines dynamischen Rakelverfahrens und eines modifizierten OLED-Layouts kann die Schichtdicke des Komposits auf einem einzelnen Substrat variiert und optimiert werden. Durch optische Simulationen zeigt sich ein Zusammenhang zwischen der veränderten Schichtdicke und der resultierenden Lichtauskopplung. Dabei ergibt sich eine gute Übereinstimmung der Simulationen mit den experimentellen Ergebnissen. Weiterhin wird die anisotrope Leitfähigkeit der Komposite mit variierender Nanopartikelkonzentration untersucht. Es zeigt sich, dass die Integration der Nanopartikel zu einer verbesserten vertikalen Leitfähigkeit führt und die Leitfähigkeit damit isotroper wird. Das Komposit ist damit ein flexibles Werkzeug zur Einstellung der Mikrokavität und der elektro-optischen Eigenschaften der OLED.

Im letzten Ansatz werden Mikropartikel verschiedener Größe verwendet, um das OLED-Substrat zu strukturieren, wodurch eine verbesserte Lichtauskopplung durch Bragg-Streuung erreicht werden kann. Die Mikropartikel-Dispersionen werden als Monolage abgeschieden und als Maske für UV-Lithographie verwendet. Durch Fokussierung der kollimierten Strahlung wird eine Strukturierung des darunterliegenden Photolacks im Bereich von wenigen hundert Nanometern erreicht. Es werden neben monodispersen Dispersionen auch Gemische zweier Partikelgrößen verwendet, um den Grad der Unordnung der Monolagen zu beeinflussen. Nach der Strukturierung des Glassubstrats mittels Trockenätzen wurde ein monochromatischer OLED-Stack aufgetragen. Es zeigte sich eine Effizienzsteigerung von bis zu 40 % bei einer Periodizität von 830 nm im Vergleich zu einem planaren Substrat. In allen Strukturen wurde eine winkelstabile Emission erreicht.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
1 Einleitung	1
1.1 Motivation und Ziele dieser Arbeit	2
1.2 Gliederung der Arbeit	2
2 Grundlagen	3
2.1 Organische Halbleiter	3
2.2 Optische Übergänge	5
2.3 Ladungsträgertransport und -injektion	6
2.3.1 Energietransfer	9
2.4 Materialklassen	10
2.5 Organische Leuchtdioden	11
2.5.1 Aufbau und Funktionsweise	11
2.5.2 Erzeugung von Weißlicht	13
2.5.3 Effizienz einer OLED	14
2.6 Auskoppel-effizienz	15
2.7 Optische Mikrokavität	22
2.8 Optische Streuung	24
2.9 Lichttechnische Größen	25
3 Methoden, Materialien und Charakterisierung	30
3.1 Methoden	30
3.1.1 Spincoating	30
3.1.2 Rakeln	30
3.1.3 Siebdruck	32
3.1.4 Inkjet-Druck	33
3.1.5 Vakuumsublimation	34
3.1.6 Magnetronspütern	35
3.1.7 Nasschemisches Ätzen	36
3.1.8 Reaktives Ionenätzen	36
3.1.9 Photolithographie	36
3.2 OLED Layouts	36
3.3 Verwendete Materialien	38
3.4 Charakterisierungsmethoden	40
3.4.1 Rasterkraftmikroskopie	40
3.4.2 Photoelektronenspektroskopie	41
3.4.3 UV-VIS-NIR Spektrometrie	42

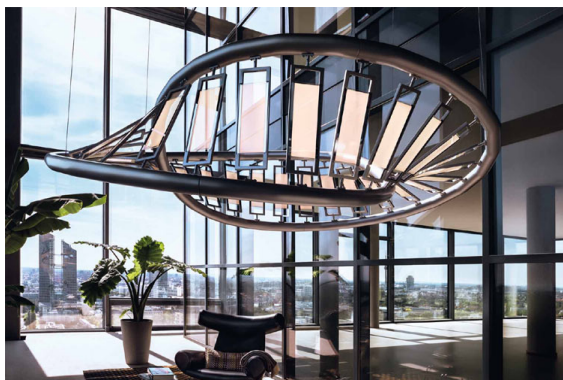
3.4.4	Elektronenmikroskopie	42
3.4.5	OLED-Charakterisierung: Ulbricht-Kugel	43
3.4.6	OLED-Charakterisierung: Goniometer	43
4	Gedruckte Streuschichten zur Auskopplung von Wellenleitermoden	46
4.1	Siebgedruckte Streuschichten	46
4.1.1	Materialkomposition	47
4.1.2	Optimierung des Druckbilds	48
4.1.3	Optische und morphologische Charakterisierung	53
4.1.4	Lösungsmittelstabilität und Planarisierung	55
4.1.5	OLED Messergebnisse	57
4.1.6	Winkelabhängige Spektren	59
4.1.7	Zusammenfassung	62
4.2	Inkjet-gedruckte Streuschichten	63
4.2.1	Materialkomposition	63
4.2.2	Material- und Schichtcharakterisierung	65
4.2.3	OLED Messergebnisse	69
4.2.4	Winkelabhängige Spektren	73
4.2.5	Zusammenfassung	73
5	Lochinjektionsschichten aus PEDOT:PSS:SiO₂	75
5.1	Verwendete Materialien	75
5.2	Optische Eigenschaften	76
5.3	Schichtdickegradient mittels Rakeln	78
5.4	Effizienzbetrachtung	81
5.5	Simulation der Auskoppelleffizienz	82
5.6	Elektrische Charakteristika	83
5.7	Anisotrope Leitfähigkeit	85
5.8	Winkelabhängige Spektren	91
5.9	Einfluss auf die Emissionszone	95
5.10	Integration in niedermolekulare Emittersysteme	99
5.11	Zusammenfassung	101
6	Mikropartikel-Lithographie zur Lichtauskopplung in korrigierten OLEDs	102
6.1	Prozessablauf	103
6.2	OLED Messergebnisse	106
6.3	Winkelabhängige Spektren	110
6.4	Zusammenfassung	110
7	Zusammenfassung und Ausblick	113

A Anhang	116
A.1 Prozessparameter - Siebdruck	116
A.2 Prozessparameter - Inkjet	117
A.3 Prozessparameter - HIL-Schichtdickegradient	118
A.4 Prozessparameter - SY-OLED Standard-Layout	118
A.5 Prozessparameter - Mikropartikel-Lithographie	119
A.6 Abkürzungsverzeichnis	120
B Literatur	122
C Publikationsliste	141
C.1 Publikationen in referierten Fachjournalen	141
C.2 Publikationen in Konferenzbänden	141
C.3 Konferenzbeiträge	142
C.4 Betreute studentische Arbeiten	143
D Danksagung	144

1 Einleitung

Die Entdeckung organischer Halbleiter hat ein neues Feld in der Elektrotechnik geschaffen, mit dem Bauteile erschaffen können, die bisher nur Zukunftsvisionen waren. Im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern können organische Materialien mit einfachen Prozessen wie Vakuumsublimation oder Flüssigprozessierung abgeschieden werden, sodass keine aufwendigen Technologien zum Kristallwachstum notwendig sind. Ein Vorteil liegt insbesondere darin, dass die Materialien großflächig prozessiert werden können. Dies ermöglicht eine potenziell kostengünstige Herstellung. Durch ihre chemische Struktur sind die Materialien mechanisch flexibel und optisch transparent und können auf nahezu jedem Substrat abgeschieden werden [1–3]. Semitransparente Solarzellen könnten beispielsweise zukünftig unsere Fensterscheiben abdunkeln und gleichzeitig Strom erzeugen [4]. Auch OLEDs bieten diese Möglichkeit, sodass diese als Displays bereits in den Consumer-Markt Einzug gefunden haben. Insbesondere der Smartphone-Hersteller Samsung bietet bereits gekrümmte Displays an und landete mit der Einführung des Samsung Galaxy Edge einen enormen Erfolg. Spätestens nachdem Apple das iPhone X mit OLED-Display ausgestattet hat, fand der Begriff „OLED“ Einzug in das Gedächtnis der Menschen. Da OLEDs in Displays als Pixel selbst leuchten, wird keine Hintergrundbeleuchtung benötigt, weshalb Flüssigkristalle überflüssig werden. Dies bietet enorme Vorteile bezüglich des Kontrasts und der Farbwiedergabe, insbesondere die Blickwinkelstabilität wird deutlich verbessert.

Ein weiterer Markt, in dem OLEDs zukünftig Fuß fassen können, liegt in der Anwendung als Leuchtmittel. Als Weißlicht-emittierende OLED konnten beachtliche Effizienzen erreicht werden [5], die bereits an konventionelle Leuchtmittel heranreichen. Durch die vielen Möglichkeiten im Bauteil-Design könnten OLEDs zudem beispielsweise als Leuchtfläche in semitransparenten Fenstern integriert werden, wie in einer Design-Studie von Osram gezeigt wurde, siehe Abbildung 1.1a. Auch im Automobilbereich bieten sich damit Möglichkeiten; erste Modelle haben es bereits in Serienmodellen geschafft, wie die Rückleuchte im BMW M4, siehe Abbildung 1.1b. Durch Prozessierung auf mechanisch flexible Substrate kann zudem eine Effektbeleuchtung ohne Sekundäroptiken erreicht werden, die in dieser Lichtqualität nicht mit anorganischen LEDs möglich wäre.



(a)



(b)

Abbildung 1.1 – Erste Studien für OLEDs als Leuchtquellen. (a) Semitransparente Glasscheiben, die zukünftig tagsüber transparent sind, und nachts als Leuchte dienen. (b) Integration von OLEDs in einer Rückleuchte des BMW M4. Durch die beliebige Formbarkeit und Freiheit im Layout können neuartige Effektbeleuchtungen erreicht werden. (Quelle: www.osram.com).

1.1 Motivation und Ziele dieser Arbeit

Ein Hindernis, OLEDs als Leuchtmittel einzusetzen, liegt in der limitierten Bauteileffizienz. Zwar konnten die Materialien in den letzten Jahren optimiert werden, sodass diese sowohl effizient sind, als auch eine hohe Lebensdauer aufweisen [6–9]. Allerdings sind die optischen Verluste weiterhin dominant, da sie zu etwa 80 % der Gesamtverluste beitragen [10]. Als Leuchtmittel ist die Effizienz jedoch von entscheidender Bedeutung, um Einzug in den Consumer-Bereich zu finden. Im Automobilbereich ist dieses Argument zwar tendenziell nebensächlich und es dominiert der Vorteil der Möglichkeiten im Design. Allerdings ist hier die Lebensdauer entscheidend, da hier „härtere“ Umweltbedingungen herrschen. Eine Minimierung der notwendigen elektrischen Leistung verlängert somit die Lebensdauer der Leuchte - je mehr Licht also ausgekoppelt wird, desto geringer die notwendige elektrische Leistung bei gleicher Helligkeit.

Verschiedene Ansätze wurden bereits diskutiert, um die Auskoppelleffizienz zu erhöhen. Viele der Ansätze haben jedoch eine geringe Relevanz in der industriellen Umsetzung, da sie nicht hochskalierbar sind und entsprechend mit hohen Kosten verbunden sind, oder das Abstrahlverhalten nachteilig beeinflussen. Mikro- und Nanopartikel bieten hierbei eine Möglichkeit zur Hochskalierung, da diese als Dispersion in einem Lösungsmittel oder Monomer großflächig aufgetragen werden können, was insbesondere durch Drucktechnologien erreicht werden kann. In dieser Arbeit werden Ansätze zur Verbesserung der optischen und elektrischen Eigenschaften von OLEDs diskutiert, die durch Flüssigprozessierung material-, kosten- und zeiteffizient abgeschieden werden können. Ein Teil der Arbeit beschäftigt sich mit Druckprozessen, um eine Hochskalierung der Materialien und Prozesse in Aussicht zu stellen. In einem weiteren Ansatz werden Komposite zur Verbesserung der elektrischen und optischen Eigenschaften vorgestellt. Zuletzt wird ein Ansatz vorgestellt, mit dem Nanostrukturen durch eine Monolage aus Partikel hergestellt werden, was ein konventionelles lithographisches Verfahren zur Strukturierung überflüssig macht. Insgesamt werden in dieser Arbeit somit Technologien vorgestellt, die Mikro- und Nanopartikel beinhalten und potenziell beliebig skalierbar sind.

1.2 Gliederung der Arbeit

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Effizienzverbesserung von OLEDs mit Hilfe von Mikro- und Nanopartikeln. Dazu werden zu Beginn in Kapitel 2 die physikalischen Grundlagen von organischen Halbleitern und der Anwendung in OLEDs erläutert. Dabei liegt ein besonderes Augenmerk auf den Verlustkanälen in OLEDs. Insbesondere die optischen Eigenschaften der OLED als Wellenleiter und Mikrokapazität werden näher erläutert. In Kapitel 3 werden die verwendeten experimentellen Methoden vorgestellt, sowie die Methoden zur Material- und Bauteilcharakterisierung.

Der erste Ergebnisteil der Arbeit beschäftigt sich mit gedruckten internen Auskoppelstrukturen, welche mittels Siebdruck (Kapitel 4.1) und Inkjet-Druck (Kapitel 4.2) hergestellt wurden. In Kapitel 5 wird ein Ansatz diskutiert, in dem Nanopartikel in eine elektrisch aktive Schicht der OLED eingebettet werden. Durch dieses Komposit können sowohl die optischen, als auch die elektrischen Eigenschaften der OLEDs signifikant beeinflusst und verbessert werden. In Kapitel 6 wird ein maskenloser lithographischer Ansatz zur Herstellung von Nanostrukturen mittels Mikropartikel untersucht, mit denen die Lichtauskopplung verbessert werden kann. Kapitel 7 bildet eine Zusammenfassung der Arbeit und gibt einen Ausblick auf weitere zukünftige Konzepte und Untersuchungen.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die physikalischen Grundlagen erläutert, die zum Verständnis dieser Arbeit erforderlich sind. Zunächst werden die grundlegenden optischen und elektrischen Eigenschaften von organischen Halbleitern erläutert, gefolgt von der Beschreibung der Funktionsweise einer OLED. In dieser Arbeit werden Technologien zur Verminderung der optischen Verluste diskutiert, daher werden diese zunächst ausführlich beschrieben. Zusätzlich wird ausgehend davon näher auf Dünnschicht- bzw. Mikrokavitäts effekte und die Mie-Theorie zur Lichtstreuung eingegangen. Zuletzt werden die lichttechnischen Grundgrößen erläutert.

2.1 Organische Halbleiter

Die Grundstruktur aller organischen Feststoffe besteht aus Kohlenstoffverbindungen. Alle Bausteine des Lebens bestehen daraus, sowie eine Vielzahl an weiteren Verbindungen, wie beispielsweise Plastik, welches aus sich wiederholenden Molekülketten, sogenannten Polymeren, besteht. In den 1950er Jahren wurden erstmals organische Moleküle durch Anlegen einer elektrischen Spannung zur Lichtemission, also zur Elektrolumineszenz, gebracht [11, 12]. Kurz darauf konnte dies auch an einem Polymer gezeigt werden [13], gefolgt von kleinen Molekülen, welche als Dünnschicht bereits hohe externe Quanteneffizienzen aufwiesen [14]. Seither wird intensiv an weiteren Materialien und Methoden geforscht und diese Materialklasse hat insbesondere in Displayanwendungen bereits Einzug in unser tägliches Leben gefunden. Organische Halbleiter zeichnen sich dadurch aus, dass sie ein konjugiertes π -Elektronensystem aufweisen, innerhalb dessen sich Ladungsträger frei bewegen können und dadurch (halb-) leitende Eigenschaften entstehen. Ein solches Elektronensystem liegt bei alternierenden Einfach- und Doppelbindungen bzw. alternierenden Doppel- und Dreifachbindungen entlang der Kohlenstoffkette vor [15].

Ein Kohlenstoffatom besitzt im Grundzustand sechs Elektronen, davon zwei im $1s$ Orbital, zwei im $2s$ Orbital und die restlichen beiden in zwei der $2p_x$, $2p_y$ oder $2p_z$ Orbitale. Die Konfiguration lautet also $1s^2 2s^2 p_x^1 p_y^1 p_z^0$. Durch Bindung mit einem weiteren Kohlenstoffatom kommt es aufgrund günstigerer energetischer Zustände zur Ausbildung von Hybridorbitalen, wie etwa dem sp^2 -Hybridorbital [16].

Bei einer C-C-Bindung, beispielsweise bei einem Ethenmolekül (C_2H_4), wie in Abbildung 2.1a dargestellt ist, entstehen aus den s , p_x - und p_y -Orbitalen drei entartete sp^2 -Hybridorbitale, welche sich trigonalplanar anordnen [17]. Zwei sp^2 -Hybridorbitale der angrenzenden Kohlenstoffatome überlappen zu einer σ -Bindung rotationssymmetrisch zur Bindungsachse, die übrigen Atome gehen jeweils eine σ -Bindung mit den Wasserstoffatomen ein. Senkrecht zu dieser Ebene stehen nicht-hybridisierte p_z -Orbitale, welche mit den Nachbarorbitalen eine π -Bindung eingehen. Es entsteht eine Doppelbindung aus einer σ - und einer π -Bindung. Diese bindenden Orbitale sind mit jeweils zwei Elektronen besetzt [18]. Die Elektronen können sich innerhalb des π -Orbitals frei bewegen, weshalb man von delokalisierten Elektronen spricht. Ein komplexeres Molekülbeispiel ist der Benzolring, welcher in Abbildung 2.1b dargestellt ist. Das Grundgerüst des Ringes sind die sechs C-Atome, welche über σ -Bindungen verknüpft sind, parallel zu dieser Ebene stehen die π -Orbitale, die sich ebenso über den gesamten Ring erstrecken [18].

Ein Molekülorbital kann durch Linearkombination der einzelnen Atomorbitale angenähert werden. Dabei können die Wellenfunktionen konstruktiv interferieren, was zu einer erhöhten Ladungsträgerdichte zwischen den Atomkernen führt, wodurch das Orbital *bindend* wirkt. Andererseits führt eine destruktive

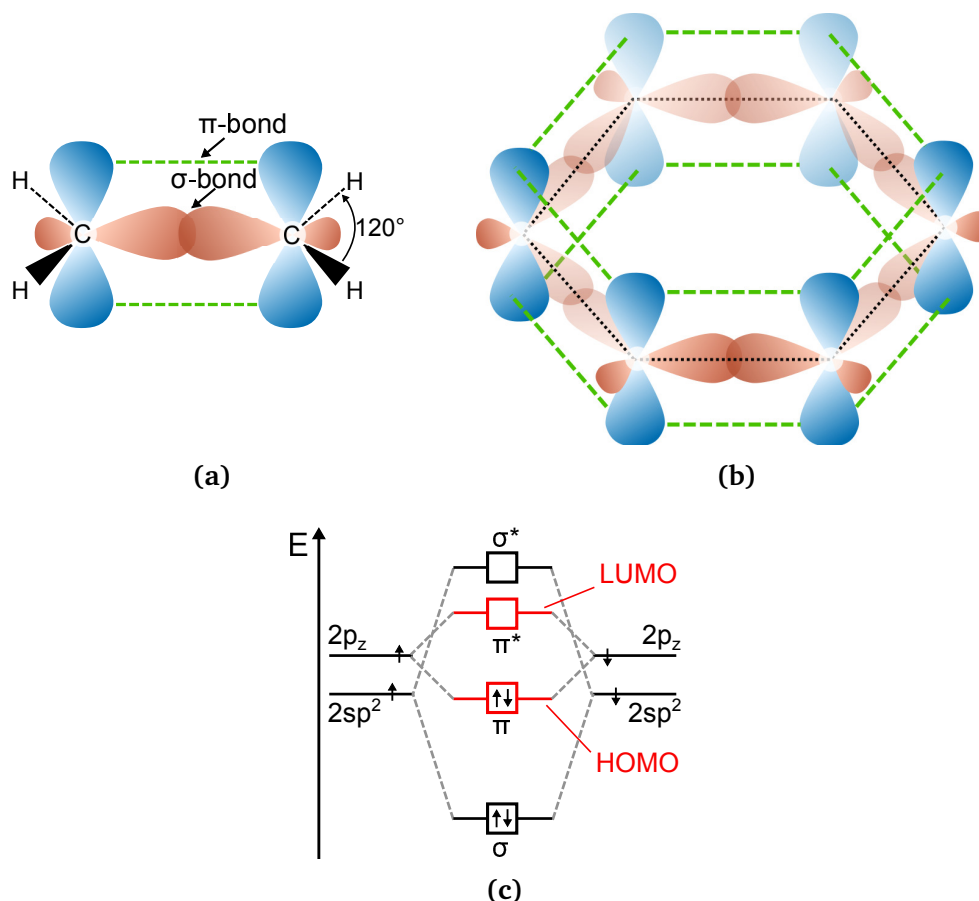


Abbildung 2.1 – (a) Räumliche Anordnung der π - und σ -Bindungen sowie der sp^2 -Hybridorbitale und der p_z -Orbitale am Beispiel eines Ethen-Moleküls (C_2H_4). (b) Bindungen und Orbitale am Beispiel des Benzolrings (C_6H_6). Die π -Bindungen überlappen und bilden ein π -Orbital, auf dem die Elektronen delokalisiert sind. (c) Energieniveauschema eines Ethenmoleküls mit konjugiertem π -Elektronensystem.

Interferenz der Wellenfunktionen zu einer geringeren Ladungsträgerdichte zwischen den Kernen, was wiederum zur Abstoßung führt, also *antibindend* wirkt. Das Energiediagramm der sp^2 und p_z Orbitale eines Ethen-Moleküls ist in Abbildung 2.1c dargestellt. Die sp^2 Hybridorbitale entlang der internuklearen C-C-Achse weisen einen großen Überlapp der Orbitale bzw. Elektronendichten auf, was zu einem großen Resonanzintegral führt und damit die bindenden σ - und antibindenden σ^* -Orbitale energetisch aufspaltet. Da die Interaktion der p_z Orbitale in größerer Entfernung vom Atomkern stattfindet, ist die energetische Aufspaltung der bindenden π - und antibindenden π^* -Orbitale etwas geringer. Daraus resultiert, dass die π -Bindungen schwächer als die σ -Bindungen sind, letztere halten somit das Molekül zusammen. Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung ist in der Abbildung zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Das energetisch höchste, bindende und besetzte π -Orbital wird als Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) bezeichnet, das niedrigste, antibindende und unbesetzte π^* -Orbital als Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO). Im nicht-angeregten Grundzustand wird sich daher ein Elektron im energetisch günstigeren π -Orbital, also im HOMO aufhalten. Durch Energiezufuhr kann ein Elektron vom π - ins π^* -Orbital, also vom HOMO ins LUMO, angeregt werden. Die Bandlücke, also die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO, beträgt zwischen 1,5 und 3 eV [18]. Damit sind elektronische Anregungen mit Licht im sichtbaren bzw. nahen UV-Wellenlängenbereich möglich.

Die HOMO und LUMO Niveaus werden in ähnlicher Weise wie das Valenz- und Leitungsband in anorganischen Halbleitern betrachtet, allerdings ist in organischen Halbleitern keine periodische Kristallstruktur vorhanden, sodass sich ein Ladungsträger im Material nicht frei bewegen kann, da die Anregungszustände auf einem einzelnen Molekül lokalisiert sind.

2.2 Optische Übergänge

Elektronen besitzen einen Eigendrehimpuls (Spin), dessen Summe innerhalb eines Orbitals stets Null sein muss, d.h. der Spin beider Elektronen muss antiparallel orientiert sein, wie bereits in Abbildung 2.1c dargestellt ist. Im Grundzustand befinden sich üblicherweise zwei Elektronen mit unterschiedlichem Spin im π -Orbital. Dieser Grundzustand wird als S_0 bezeichnet. In einem angeregten Zustand befindet sich üblicherweise ein Elektron im π^* -Orbital und eines im π -Orbital. Der Zustand dieser ungepaarten Elektronen wird in Singulett- und Triplett-Zustände unterschieden. Die magnetische Quantenzahl m_s des Drehimpulses bezeichnet dessen räumliche Orientierung in z-Richtung und kann die Werte $\pm 1/2$ annehmen. Dabei ergeben sich vier Möglichkeiten der Anordnung. Sind die Spins antiparallel angeordnet, ergibt sich ein Gesamtspin von $S = 0$. Dieser Zustand wird Singulett-Zustand genannt. Dagegen gibt es drei weitere Ausrichtungen, die alle im Gesamtspin $S = 1$ resultieren. Diese werden Triplett-Zustände genannt. Insgesamt ergeben sich vier Möglichkeiten zur Spinkombination, davon drei Triplett-Zustände. Entsprechend ist die Wahrscheinlichkeit zur Bildung eines Triplett-Zustands dreimal höher als eines Singulett-Zustands. Angeregte Singulett-Zustände werden S_n bezeichnet, Triplett-Zustände T_n .

Aus dem Grundzustand S_0 angeregte Moleküle (beispielsweise durch Absorption eines Photons) gehen zunächst in S_1 bzw. eines der vibronischen Sub-Niveaus von S_1 über. Die vibronischen Niveaus werden später in diesem Abschnitt erläutert. Direkte Übergänge in das T_1 -Niveau sind sehr unwahrscheinlich, da beim Übergang eine Spinumkehr notwendig wäre. Durch strahlungslose Desaktivierung (engl. internal conversion) erfolgt ein Übergang in das tiefste S_1 -Niveau. Von dort kann das Molekül strahlend auf S_0 zurück relaxieren. Dieser Prozess wird als Fluoreszenz bezeichnet. Weiterhin kann ein Molekül durch Interkombination (engl. inter system crossing) strahlungslos von S_1 in einen Triplett-Zustand T_1 übergehen, wobei sich der Spin umkehrt. Voraussetzung hierfür ist eine Spin-Bahn-Kopplung [19]. Durch Kopplung des Spins s mit dem Gesamtbahndrehimpuls l kann eine Änderung des Spins durch eine entgegengesetzte Änderung des Gesamtbahndrehimpulses stattfinden, sodass der Gesamtdrehimpuls $j = l + s$ beim optischen Übergang beibehalten wird [16]. Der Übergang geschieht aufgrund der geringen Energiedifferenz meist zwischen überlappenden vibronischen Niveaus. Eine strahlende Rekombination von T_1 nach S_0 wird als Phosphoreszenz bezeichnet. Hierbei ist eine erneute Spin-Umkehr notwendig, was den Übergang sehr unwahrscheinlich macht. Durch den Einbau von Atomen aus seltenen Erden oder Schwermetallen wie Iridium oder Platin kann jedoch eine starke Spin-Bahn-Kopplung erreicht werden, sodass dieser Übergang möglich wird [6–8, 20, 21].

Aufgrund der geringen Übergangswahrscheinlichkeit dauert dieser Prozess jedoch sehr lange (10^{-6} s im Vergleich zu 10^{-9} s bei der Fluoreszenz) [22, 23]. Eine schematische Übersicht der optischen Übergänge, ein sog. Jablonski-Diagramm, ist in Abbildung 2.2 dargestellt [24].

Bisher wurden die Atomkerne und Moleküle als statisch angenommen, was in der Realität jedoch nicht der Fall ist. Durch Rotation und Vibration des Atomkerns kann eine weitere Anregung stattfinden, wodurch zusätzliche, diskrete Energieniveaus entstehen. Der Verlauf der potentiellen Energie in Abhängigkeit vom Kernabstand am Beispiel eines zweiatomigen Moleküls ist in Abbildung 2.3a dargestellt. Die höherenergetischen Zustände werden vibronische Zustände genannt. Im angeregten Zustand befindet sich

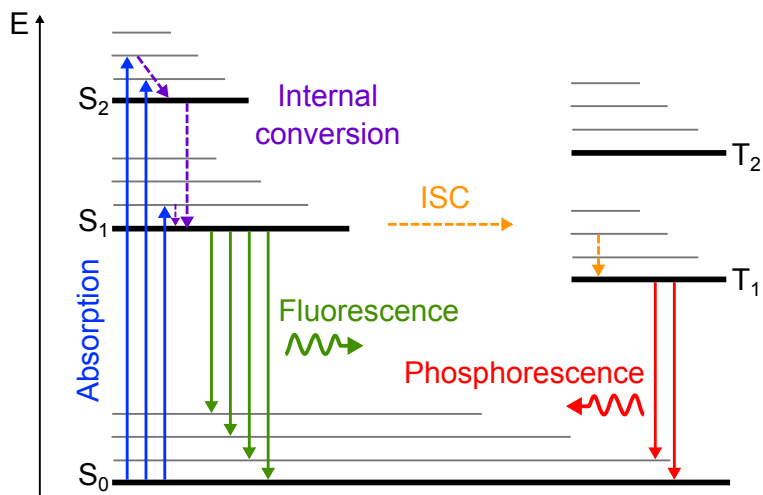


Abbildung 2.2 – Jablonski Diagramm: Durch Absorption eines Photons kann ein Molekül vom Grundzustand in einen höheren Singulett-Zustand angehoben werden (blaue Pfeile). Von dort kann es durch Fluoreszenz (grün) oder Phosphoreszenz (rot) strahlend in den Grundzustand relaxieren. Abbildung gemäß [24].

ein Elektron im antibindenden Orbital, wodurch die Elektronendichte zwischen den Atomkernen geringer wird, die Folge ist eine geringere Bindungsenergie und somit ein höherer Kernabstand. Die Absorption geschieht stets aus dem niedrigsten vibronischen Energieniveau $\nu = 0$ in eines der vibronischen Zustände ν' im angeregten Zustand. In welches vibronische Niveau angeregt wird, hängt von der Kompatibilität der vibronischen Wellenfunktionen ab. Senkrechte Übergänge sind dabei am wahrscheinlichsten, da sich der Kernabstand während dem Übergang nicht ändert. Dieser Übergang geschieht sehr schnell, sodass der träge Atomkern beim Übergang nicht auf das veränderte elektrische Feld reagieren kann. Das Molekül relaxiert anschließend thermisch auf das niedrigste Niveau des angeregten Zustands $\nu' = 0$, wobei sich dann auch der Kernabstand verändert.

Von dort relaxiert das Molekül auf die gleiche Weise in einen der vibronischen Zustände ν des Grundzustands unter Aussenden eines Photons. Da die Energiedifferenz bei der Emission dadurch kleiner als bei der Absorption ist, ist das Emissionsspektrum im Vergleich zum Absorptionsspektrum rotverschoben, was als Stokes-Shift bezeichnet wird. In der Form des Spektrums sind die vibronischen Moden deutlich als Seitenbanden erkennbar. Die Spektren sind schematisch in Abbildung 2.3b dargestellt. Dieser Prozess der Absorption und Emission mit Wellenlängenverschiebung wird als Franck-Condon-Prinzip bezeichnet [25, 26]. Durch den starken Einfluss der vibronischen Niveaus wird das Emissionsspektrum im Vergleich zu anorganischen LEDs deutlich breiter.

2.3 Ladungsträgertransport und -injektion

Neben der Generation von Ladungsträgern durch Absorption von Photonen ist auch die Ladungsträgerinjektion durch eine Elektrode möglich. Eine Kathode injiziert Elektronen, während Elektronen über die Anode extrahiert werden. Umgekehrt wird also eine Elektronenfehlstelle, ein sog. Loch, „injiziert“. Elektronen streben danach, energetisch hin zu niedrigeren Energieniveaus zu relaxieren, bei den Löchern ist es umgekehrt der Fall. Dies bedeutet, dass die Austrittsarbeit (engl. work function) $\Phi_{W,C}$ der Kathode gleich oder geringer sein sollte, als die Elektronenaffinität (bzw. das LUMO) des organischen Moleküls, um ein Elektron injizieren zu können. Umgekehrt sollte die Austrittsarbeit $\Phi_{W,A}$ der Anode höher sein als das Ionisationspotential (bzw. das HOMO) des Moleküls. Werden die Materialien in

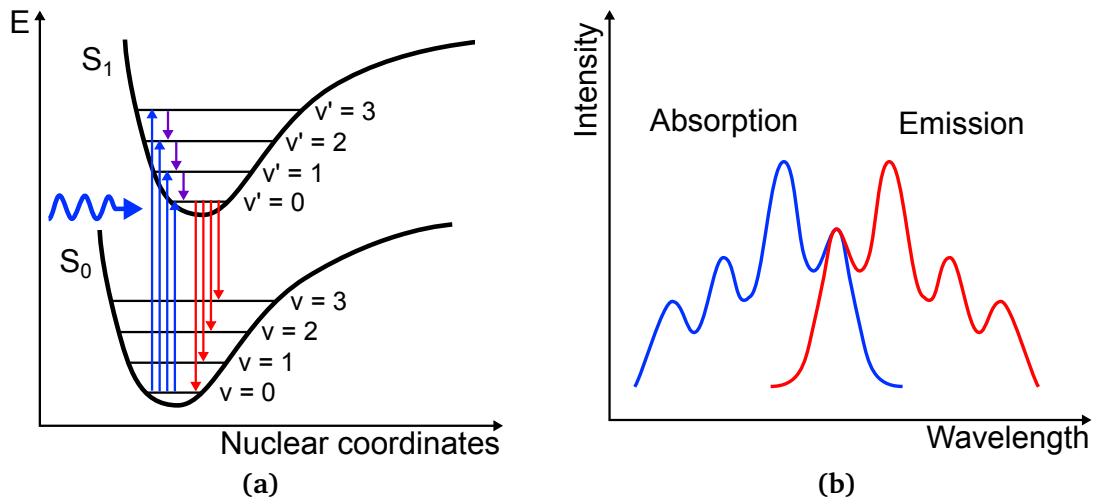


Abbildung 2.3 – (a) Durch Absorption eines Photons kann ein Molekül aus dem Grundzustand S_0 in einen der vibronischen Zustände v' des angeregten Zustands S_1 angehoben werden. Dort relaxiert es thermisch auf den niedrigsten vibronischen Zustand $v' = 0$. Anschließend kann es unter Aussenden eines Photons auf einen der vibronischen Zustände v des Grundzustands S_0 relaxieren. (b) Absorptions- und Emissionsspektren der optischen Übergänge. Die Emission zeigt eine Stokes-Verschiebung hin zu höheren Wellenlängen aufgrund der niedrigeren Energiedifferenz bei der Relaxation in den Grundzustand.

Kontakt gebracht, gleichen sich die Fermi-niveaus (bzw. die Austrittsarbeiten) beider Elektroden an und das interne Potential $\Delta\Phi_A$ wird ausgebildet, wie in Abbildung 2.4a dargestellt ist. Die Differenz der Austrittsarbeiten $U_{bi} = \Delta\Phi_A/e = (\Phi_{W,A} - \Phi_{W,C})/e$ beschreibt die Kontaktspannung. Wird eine externe Spannung mit $U = U_{bi}$ angelegt, wird das interne Potential ausgeglichen und es liegt kein elektrisches Feld vor (Flachbandfall), siehe Abbildung 2.4b. Wird eine Vorwärtsspannung $U > U_{bi}$ angelegt, folgt eine umgekehrte Bandverbiegung und es können Elektronen in das LUMO und Löcher in das HOMO injiziert werden, siehe Abbildung 2.4c.

In der Realität liegt selten ein Ohmscher Kontakt zwischen Elektrode und Halbleiter vor, sodass sich eine Schottky-Barriere Φ_s ausbildet [27], siehe Abbildung 2.4d. Diese Barriere kann überwunden werden, wenn die thermische Energie größer als die Energiebarriere ist [28, 29]. Dies wird als thermische Emission (TE) bezeichnet. Liegt eine signifikante Vorwärtsspannung vor, kommt es zur Bandverbiegung und die Ladungsträger haben eine gewisse Wahrscheinlichkeit, die Strecke gleicher Energie zwischen Elektrode und HOMO/LUMO zu durchtunneln, insbesondere, wenn die Strecke möglichst kurz ist. Dieser Prozess des Fowler-Nordheim-Tunnelns [30] wird auch als Feldemission (FE) bezeichnet. Durch das extern angelegte Potential wird zudem ein Bildpotential generiert, durch welches die Barriere zusätzlich herabgesetzt wird, was als Schottky-Effekt bezeichnet wird [31]. In der Realität tritt meist eine Kombination aus TE und FE auf. Ladungsträger werden thermisch angeregt und energetisch angehoben und können durch die verkürzte Barriere tunneln [32–34], was als thermionische Feldemission (TFE) bezeichnet wird. Der empirische Zusammenhang zwischen der injektionslimitierten Stromdichte J und dem angelegten Potential U folgt der Gleichung:

$$J \propto U^2 \exp\left(-\frac{b}{U}\right). \quad (1)$$

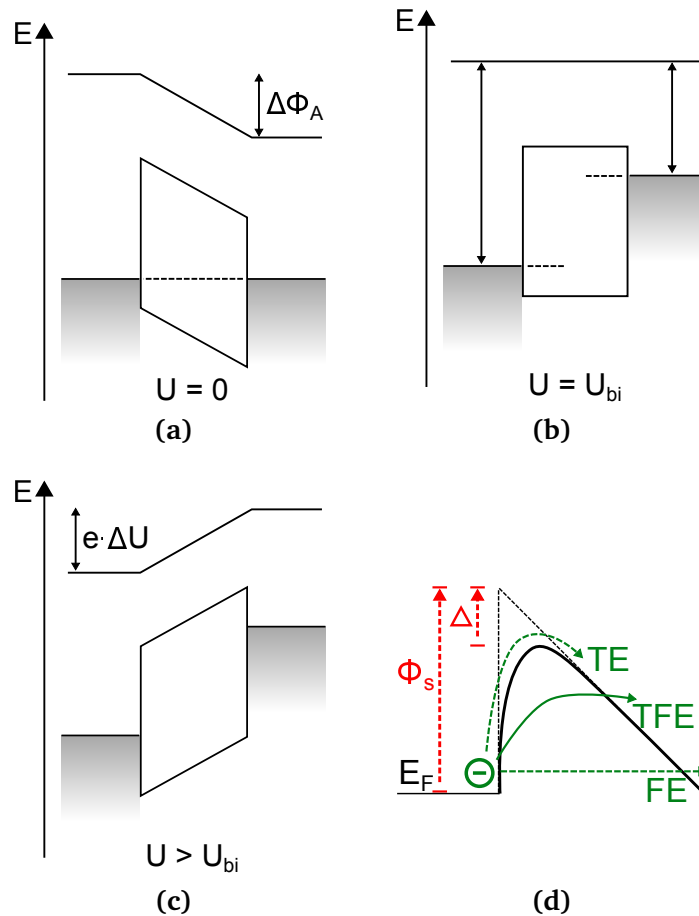


Abbildung 2.4 – Energieniveaus eines organischen Halbleiters zwischen zwei Elektroden mit unterschiedlicher Austrittsarbeit. (a) Ohne angelegte externe Spannung $U = 0$. (b) $U = U_{bi}$ (c) $U > U_{bi}$. (d) Prinzip der Ladungsträgerinjektion zwischen Elektrode und Halbleiter durch thermische Emission (TE), Feldemission (FE) und deren Kombination (thermionische Feldemission, TFE).

Während sich Ladungsträger in anorganischen Halbleitern aufgrund der Kristallinität frei bewegen können, ist dies in organischen Halbleitern nur innerhalb des π -Elektronensystems möglich [35], also meist nur innerhalb eines einzelnen Moleküls bzw. einer Polymerkette. Der intermolekulare Transport geschieht hierbei durch thermisch aktivierte Hüpfprozesse (engl. hopping transport) [36, 37]. Dieses Hopping geschieht zwischen den einzelnen lokalisierten Zuständen, wie in Abbildung 2.5a dargestellt ist. Dabei sind nicht alle Zustände auf dem selben Niveau, sondern sind um ein Maximum herum gaußverteilt. Die Verteilung der Zustandsdichte ist in Abbildung 2.5b dargestellt. Die Beweglichkeit durch den Hopping-Transport lässt sich mit Hilfe des Bässler-Modells beschreiben [38]:

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{2\bar{\sigma}}{kT}\right)^2 \quad (2)$$

Die Beweglichkeit μ ist abhängig von der Beweglichkeit in einem perfekt geordneten Halbleiter μ_0 , der Halbwertsbreite der Zustandsdichten $\bar{\sigma}$, der Boltzmannkonstanten k und der Temperatur T . Wie der Gleichung zu entnehmen ist, kann der Transport durch höhere Temperaturen verbessert werden. Dennoch bleibt der intermolekulare Hopping-Transport der limitierende Faktor für die Ladungsträgerbeweglichkeit in organischen Halbleitern. Während die intramolekulare Leitfähigkeit mit $\mu_i \approx 10^2 \frac{cm^2}{Vs}$ durchaus hoch ist [39–41], liegt die intermolekulare Leitfähigkeiten mit einer Größenordnung bis $\mu_{e,h} < 10^{-1} \frac{cm^2}{Vs}$

deutlich darunter [42, 43]. Der Transport wird zusätzlich durch Fallenzustände (engl. trap states) limitiert [44–46].

Eine begrenzte Ladungsträgerbeweglichkeit hat zur Folge, dass es nach der Injektion aus den Elektroden zu Überschussladungsträgern am Übergang kommt, da diese nicht schnell genug abtransportiert werden können. Es wird eine Raumladung erzeugt, die der externen Feldstärke entgegenwirkt und dieses Feld abschirmt. Dieser raumladungsbegrenzte Strom (engl. space charge limited current, SCLC) kann mit Hilfe der Mott-Gurney-Gleichung beschrieben werden [47].

$$J_{\text{SCLC}} = \frac{9}{8} \varepsilon_r \varepsilon_0 \mu \frac{U^2}{d^3} \quad (3)$$

ε_0 ist hierbei die Vakuumpermittivität, ε_r die relative Permittivität, d die Dicke des Halbleiters und U die angelegte Spannung. Hierbei ist anzumerken, dass mit der angelegten Spannung die Differenz aus externer Spannung und Kontaktspannung U_{bi} gemeint ist. Zudem berücksichtigt dieses Modell keine Trap-Zustände.

Im niedrigen Spannungsbereich tritt dieser Effekt noch nicht auf, der Strom ist damit nur injektionslimitiert und wird gemäß dem Ohmschen Gesetz beschrieben:

$$J_{\text{Ohm}} = e \mu(E) n(E) E. \quad (4)$$

e beschreibt die Elementarladung, $n(E)$ die Ladungsträgerdichte, μ die Mobilität und E die angelegte elektrische Feldstärke. In Abbildung 2.5c ist der typische Verlauf einer Stromdichte-Spannungs-Kennlinie dargestellt.

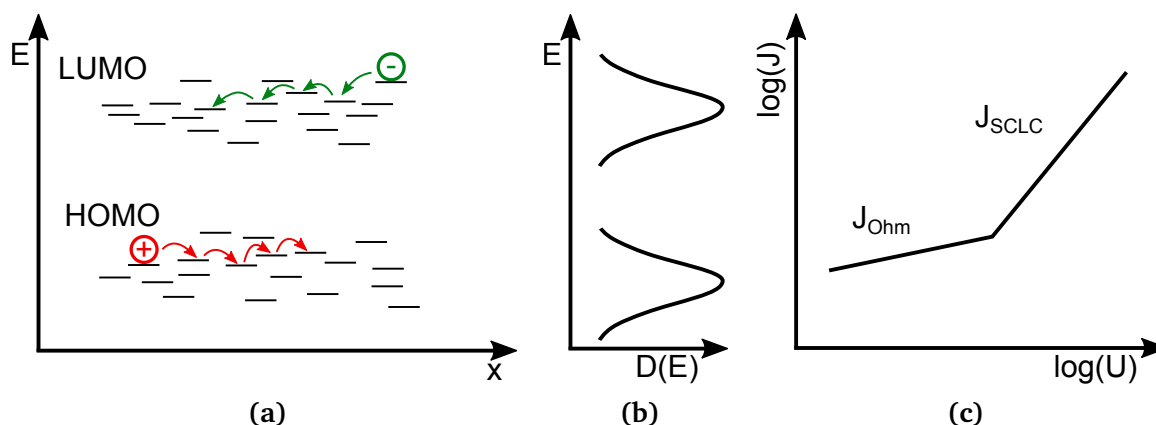
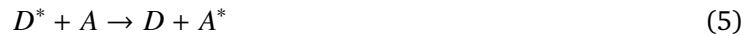


Abbildung 2.5 – (a) Die Zustände des HOMO und LUMO sind um ihr jeweiliges Maximum verteilt. Ladungsträger sind auf diesen Zuständen lokalisiert und können sich zwischen ihnen durch Hopping bewegen. (b) Die Zustandsdichten von HOMO und LUMO folgen einer Gaußverteilung. (c) Die Stromdichte teilt sich in zwei Bereiche auf: im niedrigen Spannungsbereich wird der Strom durch Injektion limitiert und steigt linear mit der Feldstärke, bei höheren Spannungen wird der Strom raumladungslimitiert und folgt der Feldstärke quadratisch.

2.3.1 Energietransfer

Neben Ladungsträgertransport und -injektion stellt der Energietransfer einen wichtigen Prozess dar. Die Emitterschichten von OLEDs bestehen häufig aus einem Gast-Wirt-System (engl. guest-host system)

aus einem Elektronen- bzw. Lochleiter, in den der emittierende Farbstoff dotiert ist. Insbesondere bei kleinen Molekülen (engl. small molecules) spielt das eine Rolle, wie in Abschnitt 2.4 näher erläutert wird. Hierbei muss die Energie des angeregten Zustands des Elektron/Lochleiters auf den Farbstoff übertragen werden. Es gibt zwei dominante Mechanismen, um die Energie strahlungslos von einem angeregten Donator D^* auf einen Akzeptor A im Grundzustand zu übertragen.



Ist die Distanz d zwischen D und A groß im Vergleich zum Ausmaß des Moleküls ($d \approx 10$ nm), kann es zur elektromagnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung kommen. Dieser Fall wird als Förster-Transfer bezeichnet. Die Transferrate hängt vom Abstand beider Moleküle R ab und lässt sich wie folgt berechnen [48]:

$$k_{\text{FRET}} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6. \quad (6)$$

Hierbei entspricht τ_D der mittleren Lebensdauer des angeregten Donator-Moleküls, R_0 ist der Förster-Radius und hängt unter anderem vom spektralen Überlapp der Donator-Emission und Akzeptor-Absorption ab.

Die zweite Möglichkeit zur Energieübertragung geschieht durch Austausch von Elektronen zwischen Donator und Akzeptor. Voraussetzung hierfür ist ein sehr geringer Molekülabstand von weniger als 1 nm. Die Transferrate folgt dem Zusammenhang [49]:

$$k_{\text{DET}} \propto J \exp\left(-\frac{2R}{L}\right). \quad (7)$$

Dabei entspricht J dem Integral der überlappenden Donatoremissions- bzw. Akzeptorabsorptionsspektren, R beschreibt den Molekülabstand, L ist der mittlere Orbitalradius (Van-der-Waals-Radius) von Donator und Akzeptor.

2.4 Materialklassen

Organische Halbleiter lassen sich in die Klassen der Polymere und der kleinen Moleküle (engl. small molecules) einteilen.

Polymere

Polymere bestehen aus einer Kette von wiederholenden Moleküleinheiten (Monomeren). Dabei kann sich entlang der Hauptkette (Backbone) ein durchgängiges π -Elektronensystem ausbilden, wenn es sich um ein konjugiertes Polymer handelt, was dem Polymer zudem seine halbleitende Eigenschaft verleiht. Die Länge der Polymerkette bzw. Konjugationslänge, also die Anzahl an Wiederholeinheiten, definiert zudem die elektro-optischen Eigenschaften, insbesondere die Bandlücke und damit die Emissionswellenlänge [50]. Ein bekanntes Beispiel ist Poly[2-Methoxy-5-(2-Ethylhexyloxy)-1,4-Phenylenevinyl] (Meh-PPV), welches in Abbildung 2.6a dargestellt ist. Komplexere Polymere sind Co-Polymere, in denen zwei oder mehr Monomersorten abwechselnd verkettet sind und dadurch die elektro-optischen Eigenschaften aller Monomere verknüpft wird. Es kann z.B. ein weißlichtemittierendes Polymer entstehen, welches sich beispielsweise aus einem blauen Emitter und einem rot/gelben Emitter zusammensetzt [51–55].

Ein großer Vorteil der Polymere ist, dass sie aus der Flüssigphase prozessiert werden können und dabei gute Filmbildungseigenschaften besitzen. Der Nachteil liegt jedoch darin, dass bei mehrlagigen Bauteilen ein Anlösen der unterliegenden Schichten vermieden werden muss. Eine Vakuumsublimation ist nicht möglich, da hierbei die Polymerketten aufbrechen würden.

Kleine Moleküle

Kleine Moleküle zeichnen sich im Gegensatz zu den Polymeren durch ihre geringe Molekülmasse aus und bestehen aus einem einzelnen Molekülkomplex. Durch die geringe Konjugationslänge (nur innerhalb des Moleküls) ist die Leitfähigkeit dieser Molekülklasse im Vergleich zu den Polymeren deutlich geringer. Andererseits bieten sie den Vorteil, dass sie durch Vakuumsublimation abgeschieden werden können. Dies ermöglicht die Abscheidung von beliebig vielen Schichten übereinander. Zudem können die Materialien durch Sublimation aufgereinigt werden, was eine höhere Reinheit, Reproduzierbarkeit und Effizienz verspricht [46]. Zwar ist eine Abscheidung aus der Flüssigphase prinzipiell auch möglich, allerdings ist die Filmbildung nicht optimal und die Moleküle neigen zur Agglomeration [56–59]. Ein bekanntes fluoreszentes Emittermolekül ist Aluminium-Tris(8-Hydroxychinolin) (Alq_3), welches in Abbildung 2.6b dargestellt ist. Ein weiterer niedermolekularer Emitter, der durch die Ausnutzung der Phosphoreszenz besonders hohe Effizienzen erreicht, ist Tris(2-Phenylpyridin)Iridium(III) ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$), welcher in Abbildung 2.6c dargestellt ist. Kommerziell erhältliche OLEDs (beispielsweise in Displays) verwenden heutzutage ausschließlich vakuumsublimierte, niedermolekulare Verbindungen.

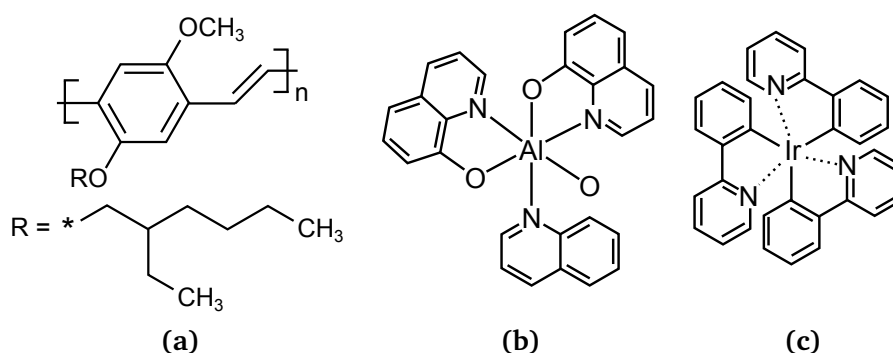


Abbildung 2.6 – Chemische Strukturformeln von (a) dem fluoreszenten Polymer-Emitter Meh-PPV, (b) dem fluoreszenten niedermolekularen Emitter Alq_3 und (c) dem phosphoreszenten niedermolekularen Emitter $\text{Ir}(\text{ppy})_3$.

2.5 Organische Leuchtdioden

In diesem Abschnitt wird der Anwendungsfall der organischen Halbleiter in organischen Leuchtdioden erläutert. Es werden Aufbau und Funktionsweise erklärt, sowie die Verlustmechanismen, welche in besonderem Fokus dieser Arbeit stehen.

2.5.1 Aufbau und Funktionsweise

Für den einfachsten Aufbau einer OLED wird ein Trägersubstrat, ein organischer Emitter und zwei Elektroden benötigt, wovon eine optisch transparent sein muss. Als Trägersubstrat können starre Glassubstrate verwendet werden, aber auch mechanisch flexible PET-Folien [3, 60], Stahlfolien [1], bis hin

zu extrem dünnen Plastiksubstraten [2]. Als Anodenmaterial wird ein transparentes, leitfähiges Material mit hoher Austrittsarbeit benötigt, in den meisten Fällen wird daher Indiumzinnoxid (engl. Indium tin oxide, ITO) verwendet. Als Indium-freie Alternative wird häufig aluminiumdotiertes Zinkoxid (AZO) verwendet [61–63], das allerdings eine etwas geringere Leitfähigkeit besitzt [64]. Ebenso können dünne Metallschichten [65, 66], leitfähige Polymere [67], Nanodrähte [68] oder Graphen [69] verwendet werden. Als Kathodenmaterial mit niedriger Austrittsarbeit kommen Metalle wie Aluminium, Calcium oder Silber zum Einsatz. Semitransparente Bauteile können hergestellt werden, indem für beide Elektroden ein transparentes Material verwendet wird [70–72].

Zur Verbesserung der Ladungsträgerinjektion werden zusätzliche Injektionsschichten (engl. hole/electron injection layers, HIL/EIL) eingefügt. Dies können dotierte organische Schichten mit sehr hohem (niedrigem) HOMO (LUMO)-Niveau [73], Metalloxide wie MoO_3 oder WO_3 mit hoher Austrittsarbeit [74, 75] oder selbstorganisierende Monolagen sein, die ein Dipolmoment induzieren [76]. Zwischen Organik und Kathode wird häufig eine dünne Schicht (1 nm) eines Alkalisalzes wie Lithiumfluorid (LiF) oder Cäsiumfluorid (CsF) thermisch aufgedampft. Dies bewirkt ein Absenken der Austrittsarbeit des anschließend aufgedampften Aluminiums, andererseits bewirkt es eine Dotierung des darunterliegenden organischen Materials [77–81].

Aufgrund der in Kapitel 2.3 beschriebenen Raumladungen, bedingt durch die geringe Ladungsträgermobilität, werden über den Injektionsschichten noch zusätzlich Transportschichten (engl. hole/electron transport layers, HTL/ETL) mit hoher Mobilität eingefügt, um die Ladungsträger effizient abzutransportieren. Dadurch kann zudem die Emissionszone, also der Ort der strahlenden Rekombination, verschoben werden. Insbesondere der Abstand der Emissionszone zur Kathode kann dadurch variiert werden, dessen Einfluss auf die Lichtauskopplung in Abschnitt 2.7 ausführlicher beschrieben wird. Die Transportschichten sollten idealerweise dieselben Energieniveaus wie die umliegenden Schichten haben, um weitere Injektionsbarrieren zu vermeiden. Um zu verhindern, dass ein Ladungsträgertyp an die gegenüberliegende Elektrode durchwandert und nichtstrahlend rekombiniert, werden zusätzliche Blockschichten (engl. hole/electron blocking layers, HBL/EBL) eingefügt. Diese zeichnen sich durch eine sehr hohe Energiebarriere für den gegenüberliegenden Ladungsträgertyp aus, wodurch die Ladungsträger stärker lokalisiert werden und die Wahrscheinlichkeit zur Ausbildung eines Exzitons erhöht werden kann.

Der prinzipielle Schichtaufbau einer solchen OLED ist in Abbildung 2.7a dargestellt, ein dazugehöriges, beispielhaftes Energiediagramm ist in Abbildung 2.7b dargestellt, wobei hier die HTL und EBL bzw. HBL und ETL zusammengefasst wurden, da eine Schicht oft mehrere Aufgaben übernimmt.

Nachdem Löcher von der Anode und Elektronen von der Kathode injiziert und in Richtung Emitter durch Hopping transportiert werden, können durch Coulomb-Kräfte gebundene Elektron-Loch-Paare entstehen. Dieser gebundene Zustand wird als Exziton bezeichnet, dessen Bindungsenergie berechnet wird durch:

$$W_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r d}. \quad (8)$$

Dabei ist e die Elementarladung, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, ϵ_r die relative Permittivität und d der Abstand beider Ladungsträger.

Das Exziton wird gebildet, sobald der Abstand d geringer als der Coulomb-Radius r_C wird:

$$r_C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0^2\epsilon_r k_B T}. \quad (9)$$

Dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur.

Da die beiden Ladungsträger auf dem gleichen Molekül lokalisiert sind und hohe Bindungsenergien im Bereich von 1 eV aufweisen, handelt es sich um Frenkel-Exzitonen [18]. In anorganischen Halbleitern dagegen ist die Bindungsenergie deutlich geringer und der Abstand der Ladungsträger deutlich größer, weshalb man dort von Wannier-Mott-Exzitonen spricht [17]. Gemäß der Spinstatistik aus Kapitel 2.2 werden Singulett-Exzitonen mit einer Wahrscheinlichkeit von 25 % gebildet und Triplett-Exzitonen mit einer Wahrscheinlichkeit von 75 %.

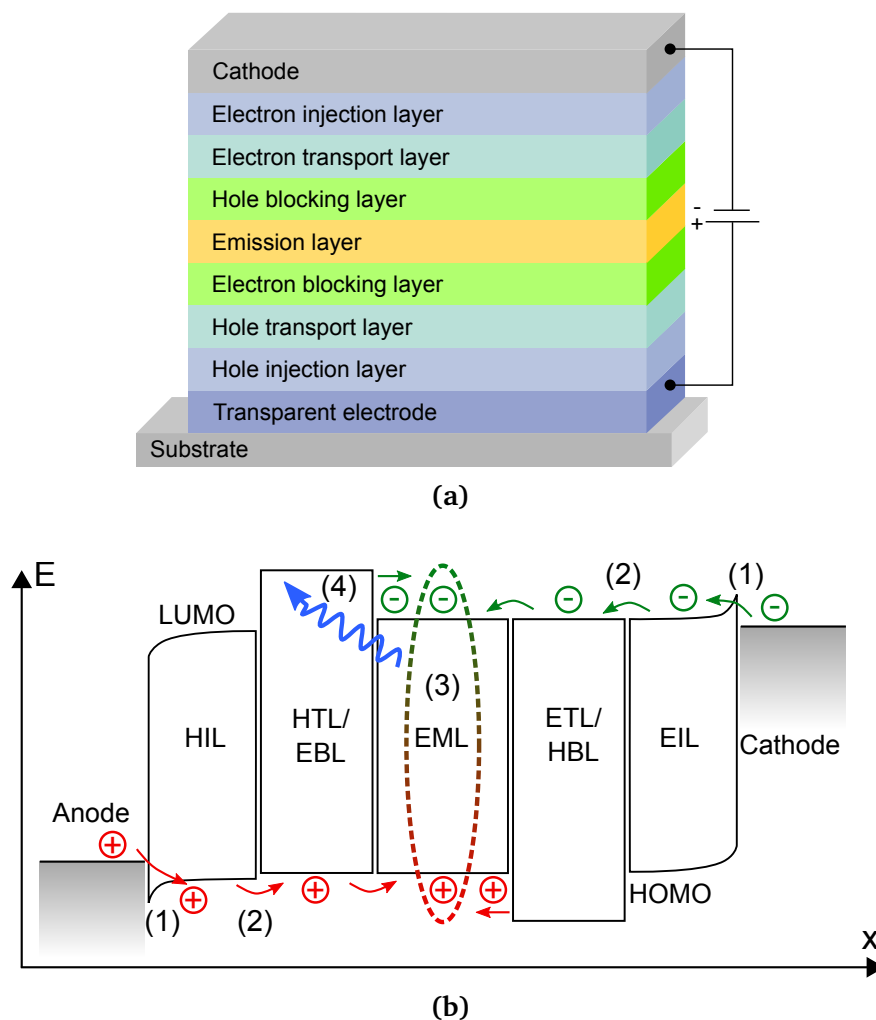


Abbildung 2.7 – (a) Schematischer Aufbau einer OLED bestehend aus Elektroden, Injektions-, Transport-, Block- und Emitterschichten. (b) Beispielhaftes Energiediagramm einer solchen OLED unter Vorwärtsspannung.

2.5.2 Erzeugung von Weißlicht

Eine Herausforderung bei der OLED-Architektur sowie den verwendeten Materialien liegt in der Erzeugung von weißem Licht. Es gibt verschiedene Ansätze, dies zu erreichen. Eine einfache Möglichkeit besteht darin, eine einzelne Schicht aus einem Co-Polymer zu prozessieren, das beispielsweise einen blau- und einen rot-emittierenden Anteil im Polymer aufweist, wie bereits in Kapitel 2.4 beschrieben wurde. Durch additive Farbmischung kann Weißlicht erreicht werden.

Eine weitere Möglichkeit ist das Dotieren von mehreren Emittlern in eine Host-Schicht. Hier reicht ebenso eine einzelne Schicht aus, um weißes Licht zu erzeugen [82]. Die Dotierkonzentration muss

sehr genau eingestellt werden, da jeder Emitter unterschiedliche HOMO/LUMO-Niveaus besitzt und es daher zu bevorzugten elektrischen Übergängen kommt. Alternativ dazu können mehrere Einzel-emissionsschichten übereinander gedampft werden [5], wobei auch hier keine effiziente Bandanpassung für alle Emitterschichten gewährleistet werden kann.

Für hohe Leuchtdichten werden in diesen Architekturen hohe Stromdichten benötigt, was die Lebensdauer der Bauteile limitiert [83]. Um dieses Problem zu umgehen, können Tandem-Architekturen verwendet werden. Diese bestehen aus zwei einzelnen gestapelten OLED-Stacks, die durch eine Ladungsträgergenerationsschicht (engl. charge generation layer, CGL) getrennt werden. Die CGL besteht aus einem hochdotierten pn-Übergang, aus denen in eine Richtung Löcher, in die andere Richtung Elektronen extrahiert werden. Durch diesen Ansatz kann eine hohe externe Quanteneffizienz erreicht werden, da jedes von der Kathode injizierte Elektron zur Emission von zwei Photonen (im Falle einer Tandem-Architektur mit zwei Emitterschichten) führt. Der Gesamtstrom bleibt damit gleich wie bei einer Einzel-OLED, jedoch ist die nötige Einsatzspannung als Summe der Einsatzspannungen der Einzel-OLEDs höher. Der Aufbau einer solchen Tandem-Architektur ist in Abbildung 2.8a dargestellt. Abbildung 2.8b zeigt das Funktionsprinzip der Ladungsträgergeneration anhand des Banddiagramms. Durch den pn-Übergang kommt es zur Bandverbiegung, sodass die Ladungsträger (in diesem Fall Elektronen) vom HOMO des p-dotierten Bereichs ins LUMO des n-dotierten Bereichs tunneln können. Durch Trap-Zustände kann dieser Prozess begünstigt werden [83, 84].

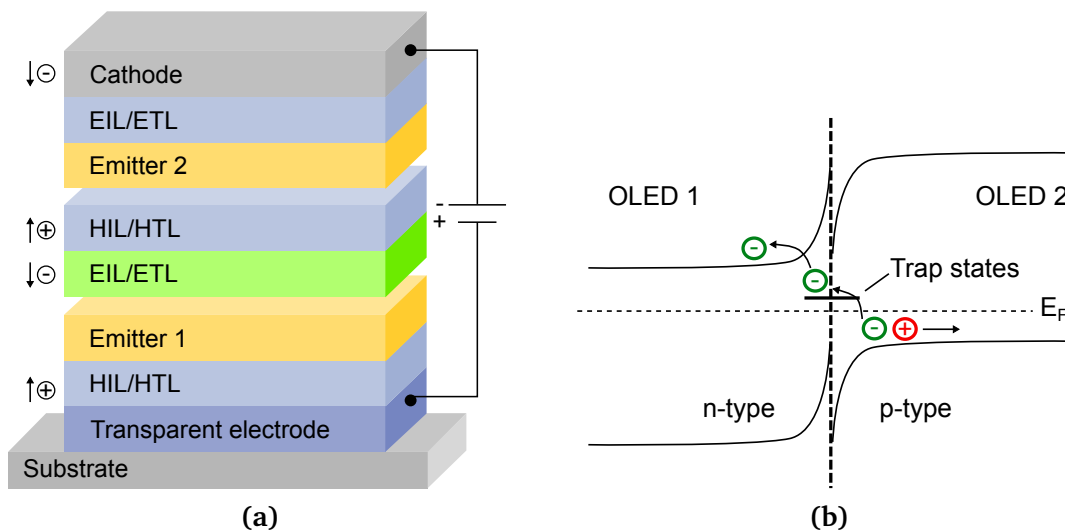


Abbildung 2.8 – (a) Aufbau der Tandem-Architektur zur Erzeugung von Weißlicht mittels zweier Emitterschichten. (b) Banddiagramm einer Tandem-OLED unter Vorwärtsspannung.

2.5.3 Effizienz einer OLED

Die Effizienz einer OLED wird maßgeblich durch die externe Quanteneffizienz (EQE) beschrieben, welche das Verhältnis aus der Anzahl emittierter Photonen n_{ph} zu der Anzahl injizierter Elektronen n_e widerspiegelt und in Gleichung 10 beschrieben wird [85]. Darin fließen verschiedene Verlustkanäle ein, die im Folgenden beschrieben werden sollen.

$$\eta_{ext} = \frac{n_{ph}}{n_e} = \eta_{S/T} \gamma \eta_{int} \eta_{out}, \quad 0 \leq \eta_{ext} \leq 1 \quad (10)$$

Die **Exzitonenrekombinationseffizienz** $\eta_{S/T}$ gibt gemäß Abschnitt 2.2 die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Exziton strahlend rekombiniert und kann bei Singulett-Emittern bis zu 25 % und bei Triplett-Emitter durch die Ausnutzung der Phosphoreszenz bis zu 100 % erreichen [6–8, 20, 86]. Mittels inverser Interkombination (engl. reverse inter system crossing) kann ein Elektron im Triplett-Zustand T_1 durch erneute Spinumkehr in den Singulett-Zustand S_1 übergehen, sofern die Energiedifferenz kleiner als die thermische Energie ist. Dieser Prozess wird als thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (engl. thermally activated delayed fluorescence, TADF) bezeichnet und kann ebenso sehr hohe Rekombinationseffizienzen von bis zu 100 % erreichen [9].

Weiterhin gibt der Faktor γ das **Ladungsträgergleichgewicht** an. Idealerweise erreicht dieses den Wert eins, wenn die Anzahl injizierter und zur Emissionszone transportierter Elektronen und Löcher gleich ist. In der Realität ist dieses Verhältnis jedoch aufgrund von Injektionsbarrieren und unterschiedlichen Ladungsträgermobilitäten ungleich eins und führt zu einem asymmetrischen Verhältnis beider Ladungsträgertypen [87]. Dies kann zusätzlich eine Verschiebung der Emissionszone zur Folge haben, was dann wiederum die strahlende Rekombinationsrate Γ_r und die Auskoppel-effizienz η_{out} beeinflusst [88–92]. Durch den Einbau von Blockschichten können die Ladungsträger in der gewünschten Emissionszone „eingesperrt“ und das Ladungsträgergleichgewicht verbessert werden. [93, 94].

Die **interne Quanteneffizienz** (IQE) beschreibt, wie viele Exzitonen strahlend rekombinieren im Verhältnis zur Gesamtzahl der Rekombinationsvorgänge. Die IQE wird gemäß Gleichung 11 durch das Verhältnis der strahlenden Rekombinationsrate Γ_r zur Summe der strahlenden und nichtstrahlenden Rekombinationsraten $\sum \Gamma_{nr}$ beschrieben. Die Gesamtrekombinationsrate $\Gamma_r + \sum \Gamma_{nr}$ ist die inverse Lebensdauer eines angeregten Zustands [95].

$$\eta_{int} = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \sum \Gamma_{nr}}, 0 < \eta_{int} < 1 \quad (11)$$

$$\frac{1}{\tau} = \Gamma_r + \sum \Gamma_{nr} \quad (12)$$

Ursprünge nichtstrahlender Prozesse sind insbesondere Auslöschungs-Mechanismen (engl. quenching) wie Fluoreszenz-Quenching [96, 97], Triplett-Polaron-Quenching [98] oder Triplett-Triplett-Quenching [99]. Weiterhin wird die strahlende Rekombinationsrate durch den Purcell-Effekt beeinflusst, was in Kapitel 2.7 näher beschrieben wird.

Zuletzt wird der Einfluss optischer Verluste durch die **Auskoppeleffizienz** η_{out} beschrieben. Diesen optischen Verlusten wird ein Großteil dieser Arbeit gewidmet und sie werden daher im nachfolgenden Kapitel ausführlich beschrieben.

2.6 Auskoppeleffizienz

Die Auskoppeleffizienz η_{out} beschreibt den Anteil der generierten Photonen, welche das Bauteil als nutzbares Licht verlassen, im Verhältnis zur Anzahl insgesamt generierter Photonen. Die Brechungsindizes der organischen Materialien liegen im sichtbaren Wellenlängenbereich bei $1,7 < n_{org} < 2,1$ [10]. Auch eine Anode aus ITO liegt mit einem Brechungsindex von $n_{ITO} = 1,82$ ($\lambda = 589$ nm) in diesem Bereich [100]. Typische Substratmaterialien weisen dagegen mit $n \approx 1,5$ einen niedrigeren Brechungsindex auf [101]. Die metallische Elektrode, beispielsweise aus Aluminium, besitzt einen stark wellenlängenabhängigen Brechungsindex, der bei $\lambda = 589$ nm einen komplexen Wert von $n_{Al} = 1,15 - 7,15i$ aufweist und durch den komplexen Anteil stark absorbiert und gleichzeitig reflektiert. Die elektrisch aktiven Schichten,

bestehend aus ITO und Organik werden üblicherweise im Schichtdickenbereich von wenigen hundert Nanometern prozessiert. Dadurch kommt es innerhalb dieser Schichten aufgrund der umgebenden Materialien (Substrat und Metall-Elektrode) zur Bildung von Wellenleitermoden und Oberflächenplasmonpolaritonen. Zusätzlich bilden sich, bedingt durch Totalreflexion am Substrat-Luft-Übergang, Substratmoden aus. Diese Moden propagieren parallel zur Oberfläche und werden absorbiert oder an den Kanten ausgekoppelt, wodurch sie nicht mehr nutzbar sind. Die optischen Verlustmechanismen sind in Abbildung 2.9 schematisch dargestellt. Für eine Bottom-emittierende OLED (d.h. einer OLED, bei der die Lichtemission durch das Substrat nach außen dringt) ergibt sich, dass nur etwa 20 % der generierten Photonen aus dem Bauteil ausgekoppelt werden, 20% propagieren als Substratmoden, die restlichen 60 % koppeln an Wellenleitermoden und Oberflächenplasmonpolaritonen [102]. Da die interne Quanteneffizienz einer OLED mittlerweile bis zu 100 % erreichen kann, sind die optischen Verluste heute die am meisten limitierenden Faktoren der Bauteileffizienz. Durch Optimierung des OLED-Stacks bezüglich Schichtdicken und Emissionszone kann der ausgekoppelte Anteil optimiert werden, jedoch dominieren die optischen Verluste ohne Integration von Auskoppelstrukturen weiterhin [103, 104]. Die einzelnen Verlustkanäle werden im nachfolgenden Kapitel ausführlicher beschrieben.

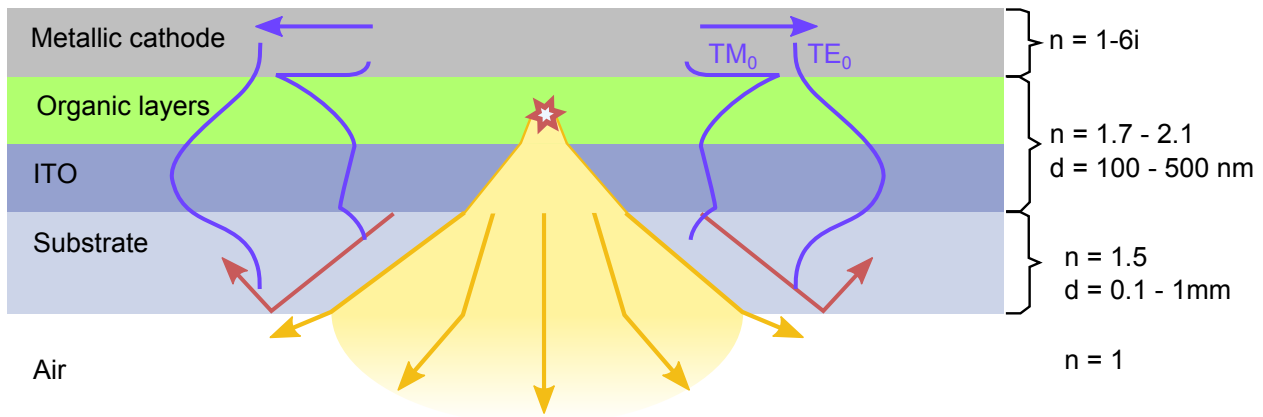


Abbildung 2.9 – Schematischer Schichtaufbau einer einfachen OLED bestehend aus ITO-Anode, Organik-Schichten und Metall-Elektrode. Zusätzlich sind die Größenordnungen der optischen Indizes und der Schichtdicken vermerkt. Die optischen Verluste durch Substratmoden, Wellenleitermoden und Oberflächenplasmonpolaritonen sind zusätzlich illustriert.

Substratmoden

Da die Ausdehnung des Substrats deutlich größer als die Wellenlänge des emittierten Lichts ist, können die im Substrat propagierenden Wellen strahlenoptisch betrachtet werden. Die Lichtbrechung am optischen Übergang zwischen Substrat und Luft kann damit gemäß des Snelliusschen Brechungsgesetzes beschrieben werden [105]:

$$n_1 \sin(\theta_1) = n_2 \sin(\theta_2). \quad (13)$$

Dabei sind n_1 und n_2 die Brechungsindizes von Luft bzw. Substrat, wobei ersteres den Wert $n_1 = 1$ annimmt. θ_1 und θ_2 sind die Winkel am Übergang des jeweiligen Materials relativ zum Lot. Beim Übergang vom optisch dichteren Medium ins optisch dünnere Medium wird der Strahl vom Lot weggebrochen, umgekehrt wird er zum Lot hin gebrochen, was in Abbildung 2.10a dargestellt ist.

Gemäß dieses Gesetzes gibt es beim Übergang vom optisch dichteren zum optisch dünneren Medium einen Grenzwinkel, ab dem der Strahl nicht weiter gebrochen werden kann. Ab diesem Winkel kommt es zur Totalreflexion, d.h. das Licht wird vollständig und unter gleichem Winkel reflektiert und berechnet sich zu:

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n_1}{n_2}\right), \quad n_1 < n_2. \quad (14)$$

Die Lichtstrahlen können auch über deren Wellenvektoren \vec{k} bzw. dessen x-Komponente k_x beschrieben werden, wobei folgende Zusammenhänge gelten:

$$k_{2,x} = k_x \begin{cases} < |\vec{k}_0| & \text{Licht kann Medium 2 verlassen} \\ = |\vec{k}_0| & \text{Grenzfall der Totalreflexion} \\ > |\vec{k}_0| & \text{Totalreflexion tritt ein.} \end{cases} \quad (15)$$

Für ein Substrat aus Glas mit $n_{\text{Glas}} \approx 1,5$ ergibt sich damit ein Totalreflexionswinkel von $\theta_c = 41,8^\circ$, siehe Abbildung 2.10b. Unter Annahme einer isotropen Emission wird damit ein signifikanter Anteil am Übergang in die OLED zurück reflektiert. Da die Kathode der OLED meist aus einem Metall wie Aluminium oder Silber besteht und einfallendes Licht reflektiert wird, entsteht zusammen mit der Totalreflexion am Substrat-Luft-Übergang ein Lichtwellenleiter, wie in Abbildung 2.10c dargestellt ist. Diese Substratmoden breiten sich entlang des Substrats aus und werden entweder absorbiert oder an den Kanten des Bauteils ausgekoppelt. Üblicherweise beträgt der Anteil der Verluste durch Substratmoden etwa 20 - 30 %.

Zusätzlich zu den genannten Verlusten durch Totalreflexion kommt es zu Verlusten durch Fresnel-Reflexionen. Diese entstehen bei jedem Übergang zweier Materialien mit unterschiedlichem Brechungsindex und die Reflektivität $R(\theta)$ wird winkel- und polarisationsabhängig durch folgende Gleichungen beschrieben:

$$R_{\theta=0^\circ} = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1}\right)^2 \quad (16)$$

$$R_{\text{TE}} = \left(\frac{\sin(\theta_1 - \theta_2)}{\sin(\theta_1 + \theta_2)}\right)^2 \quad (17)$$

$$R_{\text{TM}} = \left(\frac{\tan(\theta_1 - \theta_2)}{\tan(\theta_1 + \theta_2)}\right)^2 \quad (18)$$

Hierbei entspricht R_{TE} der Reflektivität transversal-elektrischer Wellen, R_{TM} der Reflektivität transversal-magnetischer Wellen. TE- bzw. TM-Polarisation wird in dieser Arbeit auch als s- bzw. p-Polarisation bezeichnet.

Es wird deutlich, dass auch Licht, welches nicht in den Grenzfall der Totalreflexion fällt, teilweise reflektiert wird. Insgesamt ergibt sich damit eine Absorption von:

$$A = 1 - T - R. \quad (19)$$

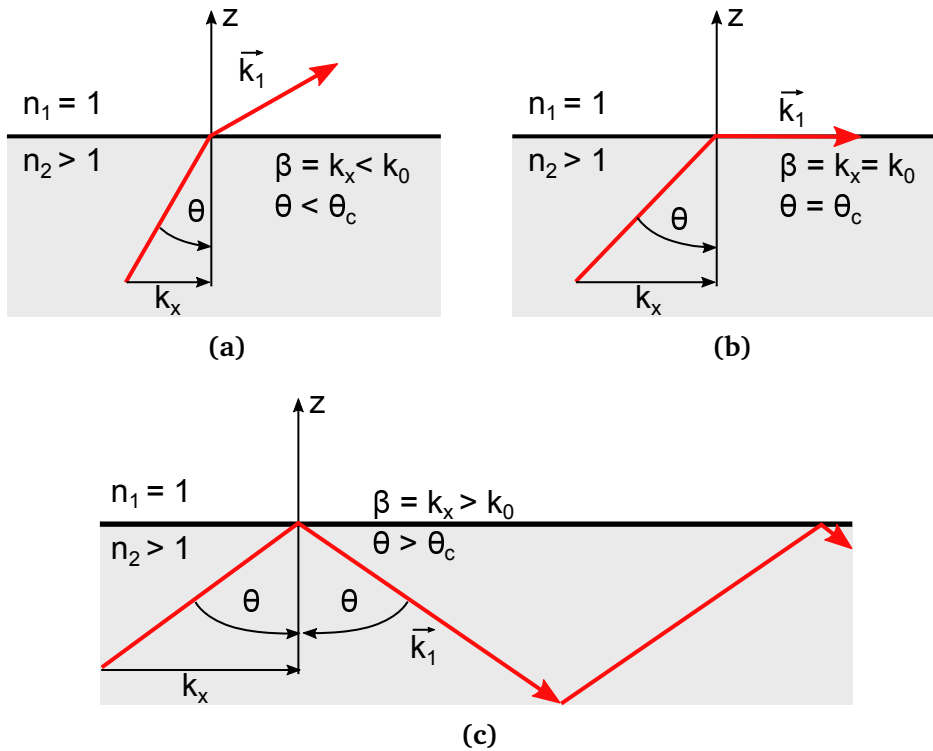


Abbildung 2.10 – Prinzip der Brechung und Totalreflexion. (a) Lichtbrechung beim Übergang vom optisch dichteren ins optisch dünnere Medium. (b) Grenzfall bei $\theta = \theta_c$. (c) Totalreflexion bei einem Übergangswinkel von $\theta > \theta_c$ und Ausbildung eines Wellenleiters durch Reflexion an der metallischen Rückseite.

Wellenleitermoden

Da die organischen Schichten und die transparente Anode aus ITO einen mit $1,7 < n_{ITO,Org} < 2,1$ im Vergleich zum Substrat hohen Brechungsindex aufweisen und Schichtdicken von wenigen hundert Nanometern verwendet werden, kommt es zur Ausbildung von Wellenleitermoden. Diese können nicht mehr mittels Strahlenoptik beschrieben werden, sondern müssen wellenoptisch betrachtet werden [106]. Ausgangspunkt sind die Maxwellgleichungen unter der Annahme, dass keine Ladungen und Ströme vorliegen.

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \stackrel{\text{Annahme}}{=} 0 \tag{20}$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \tag{21}$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \tag{22}$$

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \stackrel{\text{Annahme}}{=} \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \tag{23}$$

Aus Gleichungen 22 und 23 lässt sich die Wellengleichung herleiten:

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \vec{E}(\vec{r}, t) = 0, \quad c = \frac{c_0}{n} \quad (24)$$

mit dem elektrischen Feld E und der Lichtgeschwindigkeit c im Medium n .

Wird eine zeitharmonische Welle in die Gleichung eingesetzt, so folgt daraus die Dispersionsrelation, welche den Zusammenhang zwischen Frequenz und Ausbreitungskonstante beschreibt:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}) e^{j(\omega t - \vec{k}\vec{r})} \quad (25)$$

$$\omega = \frac{c_0}{n} \vec{k}. \quad (26)$$

Die x-Komponente des Wellenvektors \vec{k} wird als Ausbreitungskonstante β bezeichnet und ist über alle Schichten konstant. k_0 bezeichnet die Kreiswellenzahl. Daraus berechnet sich der effektive Brechungsindex zu:

$$n_{\text{eff}} = \frac{\beta}{k_0} = \frac{c}{\omega} \beta. \quad (27)$$

Ein schematischer Aufbau eines Dünnschichtstapels mit zwei TE-polarisierten Moden ist in Abbildung 2.11a dargestellt. Je nach Schichtdicke ergibt sich eine unterschiedliche Anzahl an Moden, die anteilig im entsprechenden Material durch Sinusfunktionen beschrieben werden und über den Modenindex TE_x angegeben werden. Die Berechnung des Magnetfelds $\vec{H}(\vec{r}, t)$ geschieht auf die selbe Weise.

Der Füllfaktor Γ_i beschreibt den Modenüberlapp mit der jeweiligen Schicht i und berechnet sich zu:

$$\Gamma_i = \frac{\int_{\text{Schicht}, i} |\vec{E}|^2 dz}{\int_{-\infty}^{+\infty} |\vec{E}|^2 dz}. \quad (28)$$

Entlang der Ausbreitungsrichtung wird die Mode in dieser Schicht absorbiert. Der Extinktionskoeffizient α wird über den komplexen Anteil des Brechungsindex n_i im jeweiligen Material bestimmt. Der Brechungsindex und die Permittivität eines Materials werden hierzu in ihrer komplexen Form angegeben:

$$\underline{n} = n - jn_i \quad (29)$$

$$\underline{\varepsilon} = \varepsilon - j\varepsilon_i. \quad (30)$$

Die Absorption folgt dem Lambert-Beerschen Gesetz:

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha x), \quad \alpha = \frac{4\pi}{\lambda} n_i. \quad (31)$$

Über die Füllfaktoren Γ_i der einzelnen Schichten i lässt sich die Modenabsorption näherungsweise aus den Absorptionskonstanten der einzelnen Schichten und den gewichteten Brechungsindizes berechnen [107, 108]:

$$\alpha_{\text{tot}} \approx \sum_{i=1}^n \Gamma_i \alpha_i \frac{n_i}{n_{\text{eff}}} \quad (32)$$

Durch die Kopplung der emittierten Photonen an diese Moden und die anschließende Absorption werden die Verluste auf ca. 50 % abgeschätzt [102].

Oberflächenplasmonpolaritonen

Als Oberflächenplasmon bezeichnet man longitudinale Ladungsträgerdichteschwankungen im Elektrogenas eines Metalls, dessen frei bewegliche Elektronen angeregt werden können. Die Kombination aus optischer Anregung und Elektronenschwingung wird als Oberflächenplasmonpolariton (engl. surface plasmon polariton, SPP) bezeichnet [109, 110].

Ein beispielhafter Anwendungsfall ist in Abbildung 2.11b dargestellt, in dem eine Organik-Schicht an ein Metall grenzt. Der imaginäre Anteil des Brechungsindex wird im Dielektrikum (d.h. der Organik) zu $n_{i,d} = 0$ gesetzt, während jener des Metalls $|n_{i,m}| > 0$ ist. Die SPPs sind elliptisch polarisiert, wobei das elektrische Feld im Dielektrikum senkrecht zur Grenzfläche steht, im Metall dagegen parallel. Daher können SPPs besonders stark angeregt werden, wenn der Emitter mit einem Dipolmoment abstrahlt, das senkrecht zur Grenzfläche orientiert ist [111, 112]. Aus diesem Grund werden Emitter bevorzugt, die eine zur Ebene parallele Orientierung aufweisen [113–116].

Die Propagationskonstante β_{SPP} von SPPs ist angegeben durch [117]:

$$\beta_{\text{SPP}} = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}} \quad (33)$$

Dabei entspricht ε_d dem Realteil der Permittivität des Dielektrikums und ε_m dem Realteil der Permittivität des Metalls. k_0 ist die Wellenzahl $k_0 = \frac{\omega}{c_0} = \frac{2\pi}{\lambda}$.

SPPs können sich nur für Metalle mit $\varepsilon_m < 0$ ausbilden:

$$\beta_{\text{SPP}} > k_0 \sqrt{\varepsilon_d} = k_0 n_d \quad (34)$$

Dabei ist n_d der Brechungsindex des Dielektrikums. Die Propagationskonstante der SPPs ist damit größer als der Wellenvektor im Dielektrikum. Dies ist in Abbildung 2.12 verdeutlicht. Die Dispersionsrelation für SPPs wird angegeben durch:

$$\omega_{\text{SPP}}^2 = k_{\text{SPP}}^2 c_0^2 \frac{\varepsilon_d + \varepsilon_m}{\varepsilon_d \varepsilon_m} \quad (35)$$

Dabei nähert sich die Kreisfrequenz mit zunehmendem Wellenvektor einer Grenzfrequenz an:

$$\omega_{\text{Grenz}} = \frac{\omega_{\text{Plasma}}}{\sqrt{1 + \varepsilon_d}} \quad (36)$$

Dabei ist ω_{Plasma} die Plasmafrequenz des Metalls, welche eine materialspezifische Konstante ist.

SPPs werden über eine Nahfeldwechselwirkung mit dem Emitter, durch evaneszente Kopplung oder durch Kopplung mit Hilfe eines Bragg-Gitters mit angepasster Periodizität, angeregt. Umgekehrt kann auch die Auskopplung nur durch evaneszente Kopplung, Streuung oder Gitterkopplung erfolgen.

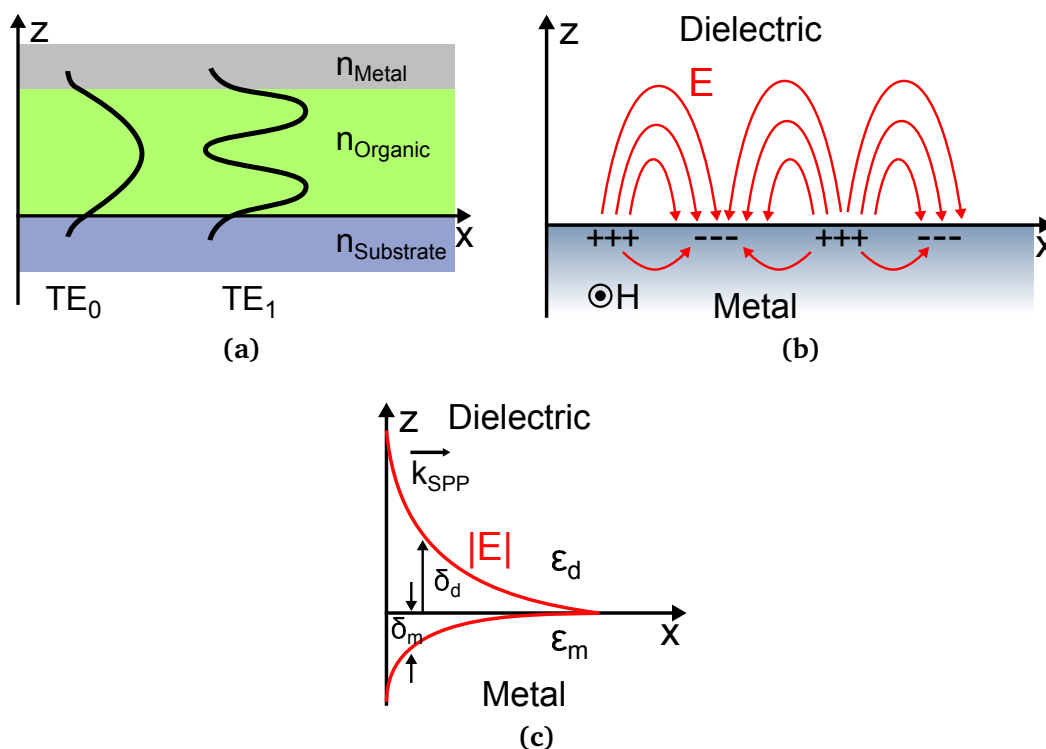


Abbildung 2.11 – (a) Intensitätsprofil von Wellenleitermoden in der Organik. (b) Feldlinienverlauf der SPPs in der Organik und im Metall. (c) Feldverteilung einer beispielhaften TM_0 -Mode.

Modenklassifikation

Die gesamte Verteilung der optischen (Verlust-) Kanäle einer OLED ist in Abbildung 2.12 anhand der Dispersionsrelation $\omega(\beta)$ verdeutlicht. Dabei wird die Kreisfrequenz ω über der x -Komponente des Wellenvektors $\beta = k_x$ dargestellt.

Es wird in mehrere Bereiche unterschieden: Die Lichtlinie mit $\omega = c_0 k_x$ begrenzt jenen Bereich der Moden, die das Bauteil verlassen können (engl. air modes). Bei höheren Wellenvektoren koppeln die Moden nur noch ins Substrat, was bis zur Substrat-Lichtlinie $\omega = \frac{c_0}{n_{\text{sub}}} k_x$ möglich ist. Durch Totalreflexion bleiben die Moden als Substratmoden gebunden (engl. substrate modes). Rechts der Substrat-Lichtlinie sind die Wellenleitermoden dargestellt, die im Dünnschichtstapel gebunden sind. Anders als die Luftmoden und Substratmoden bilden die Wellenleitermoden kein Kontinuum, sondern es existiert nur eine diskrete Anzahl an Moden, was auf die geringe Schichtdicke des Schichtstapels zurückzuführen ist. Im Diagramm sind diese als Punkte eingezeichnet. Hin zu höheren Wellenzahlen ist die SPP-Dispersionsrelation (blau) eingezeichnet, ab diesem Bereich tritt nur die SPP-Mode auf, die ebenfalls nur einen diskreten Wert annimmt und als blauer Punkt eingezeichnet ist.

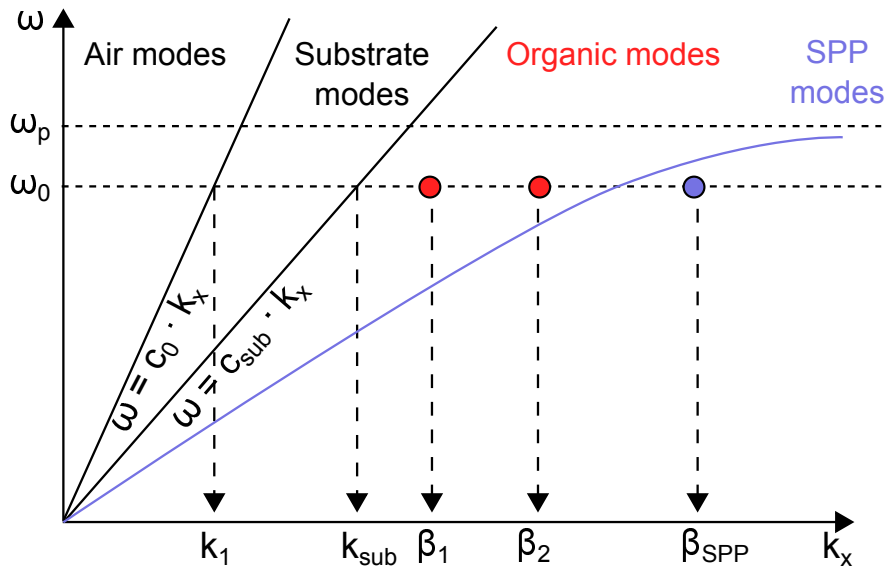


Abbildung 2.12 – Dispersionsrelation mit Substratmoden, Wellenleitermoden und Oberflächenplasmonpolaritonen.

2.7 Optische Mikrokavität

Die quantenmechanische Beschreibung der Kopplungsrate des Emitters an die im vorherigen Kapitel beschriebenen Moden erfolgt über Fermis Goldene Regel [118]:

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} |\vec{d} \cdot \vec{E}|^2 \rho(\omega). \quad (37)$$

Dabei entspricht \hbar dem planckschen Wirkungsquantum, \vec{d} dem Dipolmoment des Emitters, \vec{E} der Feldstärke an der Position des Emitters und $\rho(\omega)$ der Zustandsdichte. Dadurch wird der Anteil der vom Emitter abgestrahlten Leistung in die jeweiligen Moden bestimmt. Es ist daher sinnvoll, den OLED-Schichtstapel dahingehend zu konzipieren, dass eine hohe Kopplungsrate an die strahlenden Moden (air modes) erfolgt.

Die Beschreibung der Modenkopplung kann jedoch auch durch klassische Elektrodynamik erfolgen [119, 120]. Die strahlende Rekombination in einem angeregten Molekül verhält sich dabei wie eine Dipolantenne, die Emissionszone wird somit als Hertzscher Dipol betrachtet. Mit Hilfe des Transfermatrix-Algorithmus [121, 122] werden die Maxwellgleichungen für einen Dipolemitter in einem planaren Mehrschichtsystem gelöst. Eingabeparameter für diese Simulation sind die jeweiligen Schichtdicken der Einzelschichten, deren komplexe Brechungsindizes, die Position des Dipols innerhalb des Schichtsystems, dessen Orientierung und interne Quanteneffizienz. Mit Hilfe dieses Algorithmus' erhält man die Leistungsverteilung des Systems. Die abgestrahlte Leistung verteilt sich dabei über die x-Komponente des Wellenvektors k_x und variiert mit Emissionswellenlänge λ und Emitterposition z .

Die spontane Rekombinationsrate Γ_r eines Emitters in einem homogenen Medium ändert sich zu Γ_r^* , sobald dieser in einen planaren Schichtstapel bzw. eine Mikrokaivität eingebracht wird [123, 124], während die nichtstrahlenden Prozesse Γ_{nr} davon nicht betroffen sind. Die relative Rekombinationsrate ändert sich damit zu:

$$\Gamma_{\text{rel}} = \frac{\Gamma^*}{\Gamma} = \frac{\Gamma_r^* + \sum \Gamma_{\text{nr}}}{\Gamma_r + \sum \Gamma_{\text{nr}}}. \quad (38)$$

Die effektive interne Quanteneffizienz ändert sich damit zu:

$$\eta_{\text{int,eff}} = \frac{\Gamma_r^*}{\Gamma_r^* + \sum \Gamma_{\text{nr}}} = \frac{F\Gamma_r}{F\Gamma_r + \sum \Gamma_{\text{nr}}} \quad (39)$$

wobei F dem Purcell-Faktor entspricht. Die Änderung der Rekombinationsrate kann beispielsweise durch transiente Photolumineszenzmessungen bestimmt werden [124, 125].

Die gesamte Leistung des Systems Γ^* im Vergleich zum unendlich ausgedehnten Raum Γ berechnet sich damit zu:

$$p_{\text{tot,eff}} = \frac{\Gamma^*}{\Gamma} = (1 - \eta_{\text{int}}) + \eta_{\text{int}} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S(\lambda) \int_0^{\infty} p(k_x, \lambda) dk_x d\lambda. \quad (40)$$

Dabei entspricht $S(\lambda)$ dem intrinsischen Emissionsspektrum des Emitters im Wellenlängenbereich $\lambda_1 \dots \lambda_2$. Die Emissionszone z wird vereinfacht als δ -Funktion beschrieben. Die Position der Emissionszone relativ zur Metall-Kathode hat einen großen Einfluss auf die Kopplung an plasmonische Moden sowie Nahfeld-Absorption und kann durch Spacer-Schichten beeinflusst werden.

Die abgestrahlte Leistung in die verschiedenen Moden erfolgt durch Integration der Leistungsverteilung im jeweiligen k_x -Bereich, wie bereits in Abbildung 2.12 dargestellt wurde:

$$p_{\text{mode}} = \eta_{\text{int}} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S(\lambda) \int_{k_{x1}}^{k_{x2}} p(k_x, \lambda) dk_x d\lambda. \quad (41)$$

Die externe Quanteneffizienz kann somit durch das Integral über die an Luft gekoppelten Moden $0 \leq k_x \leq \frac{2\pi}{\lambda} n_{\text{air}}$ bestimmt werden:

$$\eta_{\text{ext}} = \eta_{\text{int}} \frac{p_{\text{air}}^{\text{out}}}{p_{\text{tot}}}. \quad (42)$$

Die weiteren Verlustkanäle durch Substrat-, Wellenleiter- und SPP-Moden erfolgen in gleicher Weise durch Wahl der Integrationsgrenzen entlang k_x .

Bei der Berechnung muss zwischen der Emitterorientierung in paralleler und senkrechter Orientierung bezüglich der Schichten unterschieden werden. Während Polymere häufig einen zur Schichtebene nahezu parallel orientierten Dipol besitzen, sind niedermolekulare Emitter meist isotrop. Da es zwei Möglichkeiten der parallelen Dipolorientierung gibt, aber nur eine Möglichkeit zur senkrechten Orientierung, wird die gesamte Leistung eines isotropen Emitters wie folgt bestimmt:

$$p_{\text{iso}} = \frac{2}{3} p_{\parallel} + \frac{1}{3} p_{\perp}. \quad (43)$$

Der Dünnschichtstapel einer OLED wird auch als optische Mikrokavität bezeichnet, im Falle einer nichtmetallischen Anode als schwache Kavität [126]. Zusätzlich hat diese einen starken Einfluss auf das winkelabhängige Abstrahlverhalten einer OLED aufgrund von Dünnschichtinterferenzen und führt üblicherweise zu einer Blauverschiebung des Spektrums bei höheren Winkeln [71, 127–131].

2.8 Optische Streuung

Trifft eine elektromagnetische Welle auf eine Kugel beliebiger Größe, wird sie absorbiert, reflektiert, transmittiert oder gestreut. Die Welle wird dabei in drei Teile unterteilt: die einlaufende Welle, die Welle innerhalb des Objekts, und die gestreute Welle. Die Beschreibung dieser Wellenfunktionen erfolgte erstmals durch Gustav Mie [132]. Die Theorie beschreibt Felder inner- und außerhalb der Kugel als Superposition von Partialwellen, die mit Streukoeffizienten gewichtet werden. Analog zur klassischen Mechanik wird zwischen elastischer und inelastischer Streuung unterschieden. Im Fall der elastischen Streuung findet keine Energieübertragung zwischen Licht und Materie statt, d.h. die Frequenz ändert sich während des Streuvorgangs nicht. In dieser Arbeit wird die Lichtstreuung an sphärischen Partikeln diskutiert.

Ein solcher Partikel kann als Aggregation von einer Vielzahl an freien elektrischen Ladungen (im Falle von metallischen Partikel) oder lokal gebundenen Dipolen (dielektrische Partikel) betrachtet werden. Durch das Einlaufen einer elektromagnetischen Welle werden die Ladungen zur Schwingung angeregt und emittieren als oszillierender Dipol somit selbst elektromagnetische Wellen. Die Superposition der Sekundärwellen ergibt das gestreute elektromagnetische Feld. Durch die Mie-Theorie können die Lösungen der Wellengleichungen gefunden werden, die den Grenzbedingungen genügen, d.h. die Tangentialkomponenten der Felder müssen am Übergang zwischen dem umgebenden Medium und dem der Kugel innerhalb und außerhalb stetig sein. Die Felder werden dabei mittels sphärischer Wellenfunktionen in Kugelkoordinaten beschrieben. Eine genaue Beschreibung der Herleitung ist in [133] zu finden. Die Welle innerhalb des Partikels und die Streuwelle werden durch Hertz-Debye-Potentiale ausgedrückt, welche eine Reihenentwicklung von Ricatti- und Besselfunktionen, sowie Legendre-Polynomen sind. Daraus folgen Streukoeffizienten a_n (TM-polarisiert) und b_n (TE-polarisiert) für die gestreute Welle. Diese sind vom Brechungsindexverhältnis $m = \frac{n_{\text{Kugel}}}{n_{\text{Umgebung}}}$ sowie vom Verhältnis des Partikeldurchmessers d und der Wellenlänge λ mit $x = \frac{\pi d}{\lambda} = \frac{2\pi r}{\lambda}$ abhängig. Der Streuquerschnitt berechnet sich unter Vernachlässigung der Absorption zu:

$$\sigma = \frac{2\pi}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \left\{ |a_n|^2 + |b_n|^2 \right\}. \quad (44)$$

Je nach Größe der Streupartikel unterscheidet man zwischen Mie- und Rayleigh-Streuung. Mie-Streuung tritt bei Partikelgrößen größer als bzw. im Bereich der Wellenlänge mit $x \gg 1$ auf und ist gering wellenlängenabhängig und größtenteils vorwärts gerichtet. Rayleigh-Streuung ist ein Grenzfall der Mie Theorie und beschreibt Streuvorgänge bei Partikelgrößen deutlich kleiner als der Wellenlänge mit $x \ll 1$. Der Streuquerschnitt ist in diesem Fall stark wellenlängenabhängig:

$$\sigma_{\text{Rayleigh}} \sim \frac{r^6}{\lambda^4}. \quad (45)$$

Die partikelgrößenabhängige Streurichtung ist schematisch in Abbildung 2.13 dargestellt [133].

Effektives Medium

Besonders kleine Partikel mit $d \ll \lambda$, wie im vorherigen Abschnitt erläutert, weisen einerseits einen stark wellenlängenabhängigen Streuquerschnitt auf, allerdings ist der Absolutwert des Streuquerschnittes im Vergleich zur Mie-Streuung deutlich geringer. Partikel im Bereich von $d < 30$ nm führen in der in dieser

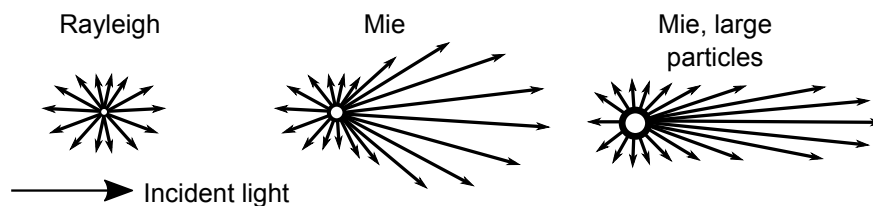


Abbildung 2.13 – Richtungsabhängigkeit der Streuung elektromagnetischer Wellen an sphärischen Partikeln verschiedener Größe.

Arbeit signifikanten Größenordnung zu einer kaum messbaren Streuung. Ein Komposit aus Partikeln, eingebettet in einem transparenten Medium, kann daher als homogenes Medium betrachtet werden, in dem sich die relativen Permittivitäten beider Materialien entsprechend ihrer Volumenanteile mischen. Es gibt mehrere Theorien zur näherungsweise Berechnung der effektiven Permittivität ε_{eff} ($\varepsilon_0, \varepsilon_1, \dots$), welche als Approximation effektiver Medien (engl. effective medium approximation) bezeichnet werden [134]. Insbesondere in der Ellipsometrie ist die Berechnung von großer Bedeutung. In dieser Arbeit dienen die Theorien zur einfachen Näherung des effektiven Brechungsindex von Kompositen aus einem Polymer (ε_1) und hochbrechenden Nanopartikeln (ε_2) durch Kenntnis der Brechungsindizes und der relativen Volumenanteile v beider Materialien. Unter der Annahme, dass die Partikel voneinander separiert und durch das umgebende Medium stets getrennt sind, kann die effektive Permittivität ε_{eff} und der effektive Brechungsindex n_{eff} mit Hilfe der Maxwell-Garnett-Gleichung bestimmt werden:

$$\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_1}{\varepsilon_{\text{eff}} + 2\varepsilon_1} = v_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} \quad (46)$$

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_1 \frac{2v_2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) + \varepsilon_2 + 2\varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + v_2 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \quad (47)$$

$$n_{\text{eff}} = \sqrt{\varepsilon_r \mu_r} \approx \sqrt{\varepsilon_r}. \quad (48)$$

Eine weitere Möglichkeit zur Berechnung ist die Bruggemann-Approximation. Hierbei wird eine aggregierte Struktur aus zwei Partikeltypen betrachtet, wobei die Umgebung als Partikel selbst betrachtet wird. Dieser Ansatz kann vorteilhaft sein, wenn keine klare strukturelle Trennung von Umgebung und Partikel gewährleistet wird, oder wenn der Volumenanteil der Partikel sehr hoch ist.

2.9 Lichttechnische Größen

Zur Bestimmung der Effizienz von OLEDs müssen sowohl elektrische, als auch optische Kenndaten der Bauteile erfasst werden. Während sich die elektrischen Kenndaten auf gemessene Ströme und Spannungen zurückführen lassen, gibt es zur Bestimmung der abgestrahlten optischen Leistung mehrere Größen, die je nach Anwendung auf unterschiedliche Weise gemessen und ineinander umgerechnet werden müssen. Die optischen Kenndaten unterscheiden sich in radiometrische und photometrische Größen. Während radiometrische Größen die rein physikalischen Kennzahlen (ausgehend von der optischen Leistung in Watt) widerspiegeln, wird bei den photometrischen Größen eine physiologische Gewichtung des gemessenen Spektrums mit der Hellempfindlichkeit des menschlichen Auges vorgenommen. Diese als $V(\lambda)$ bekannte Hellempfindlichkeitskurve ist in Abbildung 2.14 für photopisches Sehen (bei Tag) und skotopisches Sehen (bei Nacht) angegeben [135]. Daraus lässt sich ablesen, dass Wellenlängen

vom menschlichen Auge im Bereich von 380 nm bis 780 nm wahrgenommen werden können. Die höchste Empfindlichkeit liegt bei einer Wellenlänge von 555 nm und ist zwischen Tag und Nacht um etwa 50 nm verschoben. Dies verdeutlicht, dass radiometrische Werte von gleicher Größenordnung bei unterschiedlichen Wellenlängen zu unterschiedlichen photometrischen Messgrößen führen können.

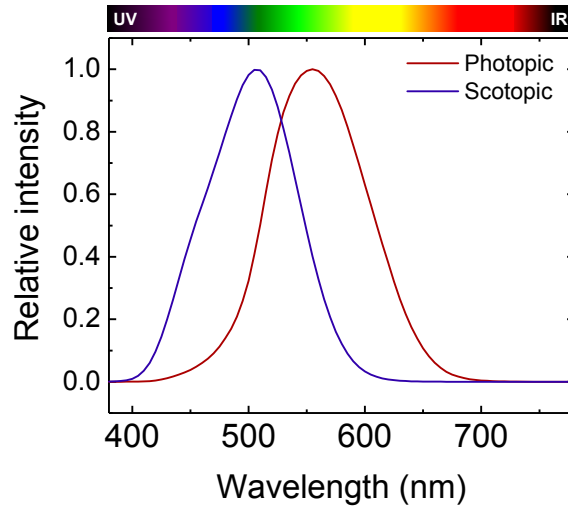


Abbildung 2.14 – Hellempfindlichkeitskurven $V(\lambda)$ für photopisches Sehen (bei Tag, rote Kurve) und $V'(\lambda)$ für skotopisches Sehen (bei Nacht, blaue Kurve).

Da der Fokus dieser Arbeit auf der Effizienzverbesserung von OLEDs zur Anwendung als Leuchtmittel liegt, werden im Folgenden nur die photometrischen Größen vorgestellt.

Der Strahlungsfluss einer Lichtquelle, also die in alle Raumwinkel abgestrahlte Leistung, wird photometrisch als Lichtstrom Φ (radiometrisches Äquivalent: Strahlungsfluss) mit der Einheit Lumen [lm] bezeichnet. Der Lichtstrom wird anhand folgender Gleichung berechnet [136]:

$$\Phi_v = K_m \int_{380 \text{ nm}}^{780 \text{ nm}} \Phi_{e\lambda}(\lambda) V(\lambda) d\lambda. \tag{49}$$

Dabei entspricht $\Phi_{e\lambda} \left[\frac{\text{W}}{\text{nm}} \right]$ dem radiometrischen Strahlungsfluss, K_m dem photometrischen Strahlungssäquivalent mit einem Wert von $683 \frac{\text{lm}}{\text{W}}$ (photopisches Sehen) und $V(\lambda)$ der oben beschriebenen Hellempfindlichkeit.

Normiert auf die vom Bauteil aufgenommene elektrische Leistung ergibt sich dadurch die Lichtausbeute (engl. luminous efficacy) in der Einheit $\left[\frac{\text{lm}}{\text{W}} \right]$ und wird als übliches Maß der Effizienz einer Lichtquelle verwendet.

Eine weitere photometrische Größe ist die Lichtstärke, welche sich aus der Ableitung des Lichtstroms nach dem Raumwinkel Ω berechnen lässt und wird in der Einheit Candela [cd] angegeben:

$$I = \frac{d\Phi_v}{d\Omega}. \tag{50}$$

Diese Größe wird deshalb wichtig, da eine Lichtquelle nicht notwendigerweise in jeden Raumwinkel die gleiche Leistung abstrahlt. Durch die Normierung dieser Größe auf die am Bauteil angelegte Stromstärke ergibt sich die Stromeffizienz (engl. current efficiency) mit der Einheit $\left[\frac{\text{cd}}{\text{A}} \right]$. Durch die reine Normierung auf die Stromstärke werden Injektionsbarrieren und Ohmsche Verluste im Bauteil vernachlässigt und

bietet damit eine mit der $V(\lambda)$ -Kurve gewichtetes Maß für die externe Quanteneffizienz. Hierbei wird die Lichtstärke üblicherweise in senkrechter Richtung zur OLED-Fläche gemessen.

Die Leuchtdichte einer Lichtquelle ist ein Maß für die vom Auge empfundene Helligkeit und wird über die Ableitung der abgestrahlten Lichtstärke I nach der leuchtenden Fläche A berechnet:

$$L = \frac{dI}{dA} \cdot \frac{1}{\cos(\epsilon)} = \frac{d^2\Phi}{d\Omega dA} \frac{1}{\cos(\epsilon)}. \quad (51)$$

Dabei entspricht ϵ dem Winkel zwischen der Flächennormalen und dem Betrachter. Die Einheit der Leuchtdichte ist $\left[\frac{\text{cd}}{\text{m}^2}\right]$.

Eine besondere Situation bezüglich der Leuchtdichte ist der Lambertsche Strahler. Dabei handelt es sich um eine Lichtquelle, die unter allen Betrachtungswinkeln gleich hell erscheint, also $L(\epsilon) = \text{konst.}$ gilt. Da die betrachtete Fläche mit $\cos(\epsilon)$ abfällt, muss für ein konstantes Verhältnis umgekehrt bei einem festen Azimutalwinkel für die Lichtstärke gelten:

$$I(\epsilon) = I_0 \cos(\epsilon). \quad (52)$$

Ist von einer Lichtquelle bekannt, dass diese Lambertsch emittiert, können Lichtstrom und Lichtstärke einfach wie folgt ineinander umgerechnet werden:

$$I_0 = \frac{\Phi_v}{\pi}. \quad (53)$$

Diese Annahme ist bei der Bestimmung der Bauteileffizienzen wichtig, da in dieser Arbeit stets nur der Lichtstrom gemessen wird, nicht aber die Lichtstärke selbst, wie in Abschnitt 3.4.5 beschrieben wird.

Die vierte lichttechnische Größe ist die Bestrahlungsstärke E , welche den auf ein Flächenelement dA einfallenden Lichtstrom $d\Phi_v$ beschreibt:

$$E = \frac{d\Phi_v}{dA}. \quad (54)$$

Dabei spielt es keine Rolle, unter welchem Winkel die Quelle auf die Fläche einstrahlt. Die Einheit der Beleuchtungsstärke ist [lux].

Die zuletzt vorgestellte Messgröße ist die externe Quanteneffizienz. Dabei handelt es sich um keine photometrische, sondern um eine radiometrische Größe. Wie bereits in Abschnitt 2.5.3 erläutert, beschreibt diese Größe das Verhältnis von emittierten Photonen zu den ins Bauteil injizierten Elektronen. [137–139]. Mit Hilfe der in Abschnitt 3.4.5 beschriebenen Methode lässt sich der spektrale Strahlungsfluss $\Phi_{e\lambda}(\lambda)$ bestimmen. Die externe Quanteneffizienz wird aus dem Verhältnis der abgestrahlten Energie (Einheit *Joule* bzw. eV) und die in die OLED injizierte Stromstärke berechnen. Durch Normierung der gesamt emittierten Photonenenergie auf die Energie eines einzelnen Photons, sowie der Normierung der Stromstärke auf die Elementarladung e lassen sich n_{ph} , n_e und folglich η_{ext} berechnen:

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{n_{\text{ph}}}{n_e} = \frac{E_{\text{ph}}/hc\lambda^{-1}}{I_{\text{OLED}}/q} = \frac{e \int \lambda I_{\text{Det}}(\lambda) d\lambda}{hc f I_{\text{OLED}} \int R(\lambda) d\lambda}. \quad (55)$$

I_{Det} entspricht zusätzlich der gemessenen Intensität am Detektor, welche über den Faktor R absolut kalibriert ist.

Farbkoordinaten

Zur technischen Beschreibung des Farbeindrucks einer Lichtquelle wird zumeist das Farbdreieck herangezogen, welches 1931 von der Commission internationale de l'Eclairage (CIE) [140] definiert wurde und in Abbildung 2.15a dargestellt ist. Das Farbdreieck deckt den gesamten vom menschlichen Auge wahrnehmbaren Farbraum ab. Entlang des parabelförmigen Kurvenzugs liegen alle Elementarwellenlängen, die Bereiche dazwischen entsprechen den durch Mischung der Wellenlängen erzeugten Farbeindrücken. Die schwarz eingezeichnete Linie ist der Plancksche Kurvenzug und entspricht den Farbeindrücken des Unbunt, also der Farbe Weiß. Im linken Bereich der Linie entsteht durch den hohen Blauanteil ein kaltweißer Eindruck (hohe Farbtemperatur); durch Zumischung eines höheren Anteils langwelliger Wellenlängen verschiebt sich die Farbe zu einem Warmweiß (niedrige Farbtemperatur). Der Farbeindruck wird quantitativ durch die x - und y -Koordinaten im Farbdreieck beschrieben. Diese Koordinaten können durch das von der Lichtquelle emittierte Spektrum anhand der Normfarbwerte X , Y und Z bestimmt werden:

$$X = k \int \phi(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad (56)$$

$$Y = k \int \phi(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (57)$$

$$Z = k \int \phi(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda. \quad (58)$$

Hierbei entspricht k einer geeigneten Normierungskonstanten, $\phi(\lambda)$ der relativen spektralen Strahlungsfunktion, also des Emissionsspektrums der OLED. \bar{x} , \bar{y} und \bar{z} entsprechen den Normspektralwertfunktionen (bzw. Tristimuluskurven), welche in Abbildung 2.15b dargestellt sind. Diese Funktionen wurden empirisch erfasst und stellen die Empfindlichkeiten der verschiedenen Rezeptoren im Auge dar. \bar{y} deckt sich mit der $V(\lambda)$ -Funktion und ist daher ein Maß für die Helligkeit der Farbe.

Die Koordinaten im Farbdreieck können anschließend durch Normierung erhalten werden:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (59)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}. \quad (60)$$

Zusätzlich zum Farbort ist die Farbwiedergabe bzw. der Farbwiedergabeindex (engl. color rendering index, CRI) eine wichtige Eigenschaft einer Lichtquelle bzw. des von ihr emittierten Spektrums. Der CRI gibt die Güte der Farbwiedergabe einer Lichtquelle (beispielsweise durch Reflexion einer farbigen Oberfläche) an und besitzt einen Wert von 0 bis 100. Glühlampen bzw. thermische/plancksche Strahler besitzen einen Farbwiedergabeindex von 100, monochromatische Quellen wie beispielsweise Laser oder Natriumdampflampen dagegen einen sehr geringen Wert. Der Farbwiedergabeindex errechnet sich nach der CIE Norm "15.3 Colorimetry".

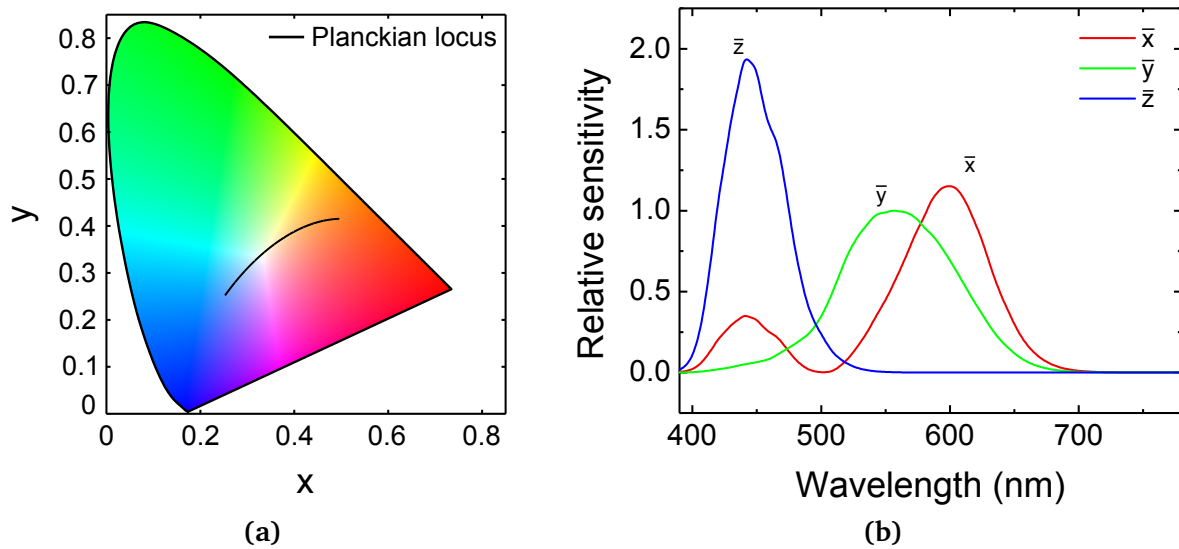


Abbildung 2.15 – (a) CIE1931 Normfarbtabel mit eingezeichnetem Planckschen Kurvenzug.
(b) Die drei Normspektralwertfunktionen nach CIE.

3 Methoden, Materialien und Charakterisierung

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die verwendeten Herstellungsverfahren von OLEDs, sowie den zusätzlichen funktionalen Schichten. Neben Methoden zur Dünnschichtabscheidung werden Verfahren zur großflächigen Flüssigprozessierung und insbesondere die verwendeten Druckverfahren erläutert. Zusätzlich werden Methoden zur Materialstrukturierung vorgestellt, ebenso wie eine Übersicht der verwendeten OLED-Layouts. Nähere Beschreibungen der individuellen Prozesse befinden sich in den entsprechenden Ergebniskapiteln. Weiterhin folgt eine Übersicht der wichtigsten in dieser Arbeit verwendeten Materialien.

Am Ende des Kapitels werden die Methoden zur Charakterisierung von OLEDs, sowie der optischen, morphologischen und elektrischen Eigenschaften funktioneller Schichten beschrieben. Einige Verfahren und Geräte werden aus Gründen des Umfangs hierbei nicht näher erläutert. Dazu zählen Lichtmikroskopie, Ellipsometrie, Weißlichtinterferometrie und taktile Profilometrie.

3.1 Methoden

3.1.1 Spincoating

Der Spincoating-Prozess (dt. Rotationsbeschichtung) ist eine Methode zur Herstellung von Dünnschichten aus der Flüssigphase. Dazu wird ein Substrat entweder mechanisch oder durch ein Vakuum im Zentrum einer Rotationsachse befestigt. Anschließend wird das Material auf das Substrat pipettiert und dieses wird mit hoher Drehzahl rotiert. Aufgrund der Trägheit der Flüssigkeit verteilt sich diese gleichmäßig über das Substrat, bis eine dünne, homogene Schicht erreicht ist. Die Schichtdicke des Materials wird maßgeblich durch die Drehzahl des Spincoaters und durch die Viskosität des Materials beeinflusst. Je nach verwendetem Lösungsmittel verdampft dieses bereits während des Drehvorgangs, alternativ wird die Probe anschließend auf einer Heizplatte erhitzt, um das restliche Lösungsmittel zu entfernen. Der Ablauf ist in Abbildung 3.5a dargestellt. Mit dieser Methode können Schichtdicken von wenigen Nanometern bis über hundert Mikrometer appliziert werden. Die Schichtdicke hängt von der Feststoffkonzentration c und der Drehgeschwindigkeit R ab:

$$d \propto \frac{c}{\sqrt{R}}. \quad (61)$$

3.1.2 Rakeln

Eine Möglichkeit zur materialeffizienten und großflächigen Beschichtung bietet der Rakel-Prozess. Im Gegensatz zum Spincoating wird dabei kaum Material verschwendet und eignet sich damit besser zur Hochskalierung von Prozessen. Das Prinzip beruht darauf, dass ein Applikator (Beschichtungsstab) in einer definierten Höhe über dem Substrat positioniert wird. Zwischen Applikator und Substrat wird die zu applizierende Flüssigkeit pipettiert und anschließend wird der Applikator entlang des Substrats bewegt. Durch die Kapillarwirkung der Flüssigkeit bildet sich am Stab ein Meniskus aus, der dem Stab nachgezogen wird, wie in Abbildung 3.1 dargestellt ist. Durch Beheizen der Trägerplatte kann die Trocknung des Nassfilms beschleunigt werden und je nach Material die Homogenität des Films

verbessern. Die Dicke des Nassfilms und damit auch später des Trockenfilms hängt insbesondere von der Kapillarzahl C_a der Lösung ab. Die Kapillarzahl setzt sich aus der dynamischen Viskosität μ , der Beschichtungsgeschwindigkeit v und der Oberflächenspannung σ zusammen:

$$C_a = \frac{\mu v}{\sigma}. \quad (62)$$

Für eine geringe Kapillarzahl $C_a \ll 1$ und der Annahme eines Newtonschen Fluids kann die Schichtdicke h des Trockenfilms nach Landau-Levich [141–143] abgeschätzt werden:

$$d_0 = 1,34 \left(\frac{\mu v}{\sigma} \right)^{2/3} R_d k \propto v^{2/3}. \quad (63)$$

Der Faktor k beschreibt das Verhältnis von Nass- und Trockenfilmdicke, R_d beschreibt den Radius des Meniskus, welcher sich wiederum aus dem Durchmesser D und dem Applikatorspalt d_0 ergibt. Unter der Annahme, dass sich der Meniskus entlang der Strecke nicht ändert, wird die Schichtdicke damit proportional zur Rakelgeschwindigkeit $v^{2/3}$.

Durch eine Beschleunigung der Beschichtungsstange erhält man eine zeit- und damit ortsabhängige Beschichtungsgeschwindigkeit und somit eine Schichtdickenvariation entlang der Beschleunigungsstrecke. Eine exponentielle Veränderung der Geschwindigkeit resultiert in einem linearen Schichtdickenverlauf. Eine leichte Beschleunigung kann auch dazu verwendet werden, den durch Materialverlust resultierenden Schichtdickenabfall zu kompensieren und somit eine konstante Schichtdicke entlang einer weiten Strecke zu gewährleisten. Umgekehrt kann durch Abbremsen ein linearer Abfall der Schichtdicke entlang der Strecke erreicht werden. In dieser Arbeit wurde das kommerziell erhältliche Filmziehgerät Zehntner ZAH2300 verwendet, welches eine externe Steuerung der Antriebsspannung erlaubt, welche mit einem LabView Programm eingestellt werden kann. Zusätzlich stand ein weiteres Gerät der gleichen Bauart zur Verfügung, die eine Abscheidung in Stickstoffatmosphäre in einer Glovebox erlaubt [91, 144, 145].

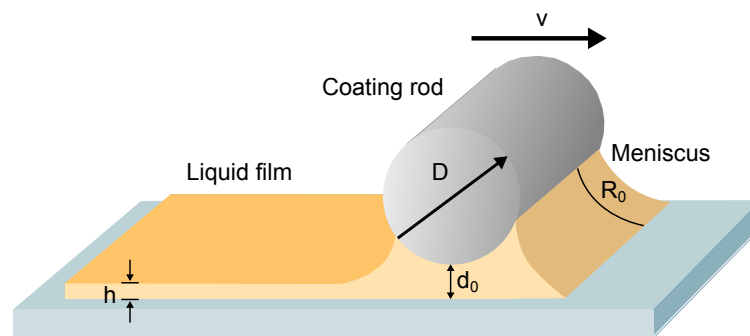


Abbildung 3.1 – Aufbau und Prinzip des Rakelprozesses. Ein Beschichtungsstab wird mit definierter Geschwindigkeit und Höhe entlang des Substrats bewegt.

Druckverfahren

Neben der einfachen, unstrukturierten Beschichtungsverfahren mittels Spincoating und Rakeln kommen in dieser Arbeit zwei weitere Beschichtungsverfahren zum Einsatz, die sonst im Bereich der organischen Elektronik bisher relativ neu sind. Dabei handelt es sich um Siebdruck und Inkjet-Druck.

3.1.3 Siebdruck

Ein Drucksystem für hochviskose (und somit insbesondere lösungsmittelfreie) Materialien mit Viskositäten über $\mu > 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ist das Siebdruckverfahren. Mit diesem Verfahren können starre, als auch flexible Substrate bedruckt werden. Das Prinzip beruht auf einem teildurchlässigen Sieb, das an den zu beschichtenden Stellen durchlässig, und an den nicht zu beschichtenden Stellen undurchlässig ist. Eine mikroskopische Aufnahme eines solchen Siebs ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Der Ablauf des Siebdruckvorgangs ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Das Sieb wird knapp über dem zu beschichtenden Substrat fixiert und das Druckfluid wird an den Druckanfang, sowie an das Druckende verteilt. Eine Flutrakel bewegt sich vom Druckanfang an das Druckende und drückt dabei mit minimalem Druck auf das Sieb, um das Fluid homogen über das Sieb zu verteilen. Im zweiten Schritt wird die Arbeitsrakel mit definiertem (stärkeren) Druck p auf das Sieb gedrückt und bewegt sich mit der Geschwindigkeit v vom Substratanfang zum Substratende, wobei das Material durch das Sieb auf das zu beschichtende Substrat übertragen wird.

Die kritischen Parameter sind einerseits die Geometrie des Siebs und die Druckgeschwindigkeit, und andererseits der Arbeitsrakeldruck, sowie die Neigung der Arbeitsrakel. Auch das Material der Arbeitsrakel bzw. dessen Härte hat einen Einfluss auf das Druckbild. Rakeldruck und -neigung beeinflussen insbesondere das qualitative Druckbild, bzw. dessen Homogenität. Eine nicht-optimale Neigung oder ein zu geringer Rakeldruck führt beispielsweise zu einer unvollständigen Materialübertragung. Ein zu hoher Rakeldruck führt dagegen zu „Stottern“ bei der Beschichtung und die Materialübertragung wird inhomogen.

Einen quantitativen Einfluss auf die Schichtdicke haben die Siebparameter:

$$w = \frac{1}{n} - d_w \quad (64)$$

$$V_{\text{th}} = D \cdot \left(\frac{w}{w + d_w} \right)^2 \quad (65)$$

$$d = V_{\text{th}} k_f \frac{c}{\rho} \quad (66)$$

Die Parameter sind hier die Gewebefeinheit n (Fasern/cm), Fadendicke d_w , Maschenweite w , Gewebedicke D , Feststoffkonzentration c , Materialdichte ρ , Fluidübertragparameter k_f .

Die Nassfilmschichtdicke d wird also größtenteils über die Siebgeometrie und die freie Siebfläche definiert. Die Siebparameter werden mittels der Codierung *Material-Feinheit-Fadendicke* angegeben, also beispielsweise PET-61-64, was einem PET-Sieb mit einer Feinheit von 61 Linien/cm und einer Fadendicke von $64 \mu\text{m}$ entspricht und zu einer theoretischen Nassfilmdicke von $30 \mu\text{m}$ führt. Hierbei muss bedacht werden, dass dies den Angaben im entspannten Zustand des Gewebes entsprechen. Wird das Sieb auf einen Rahmen gespannt, ändern sich Gewebefeinheit und entsprechend die Maschenweite um etwa 10 bis 15 %. Die Angaben des theoretischen Fluidvolumens sind in den Ergebnisteilen auf das gespannte Sieb bezogen. In dieser Arbeit wurde eine Kammann K15 Q-SL Siebdruckmaschine verwendet.

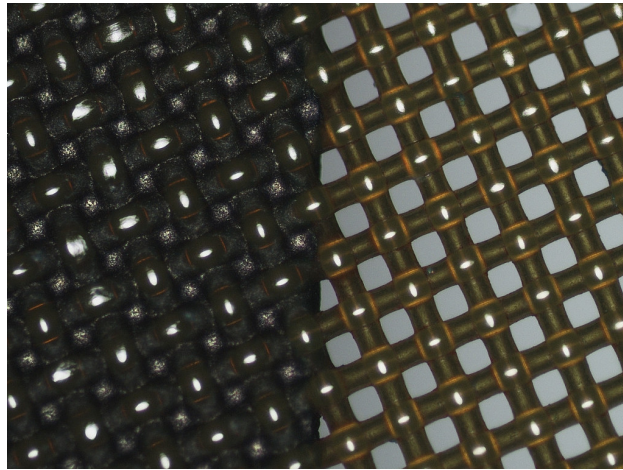


Abbildung 3.2 – Mikroskopische Aufnahme eines Siebs für den Siebdruck. Im linken Bereich ist das Sieb beschichtet, die rechte Seite ist unbeschichtet, sodass das Material durch das Sieb auf das Substrat übertragen werden kann.

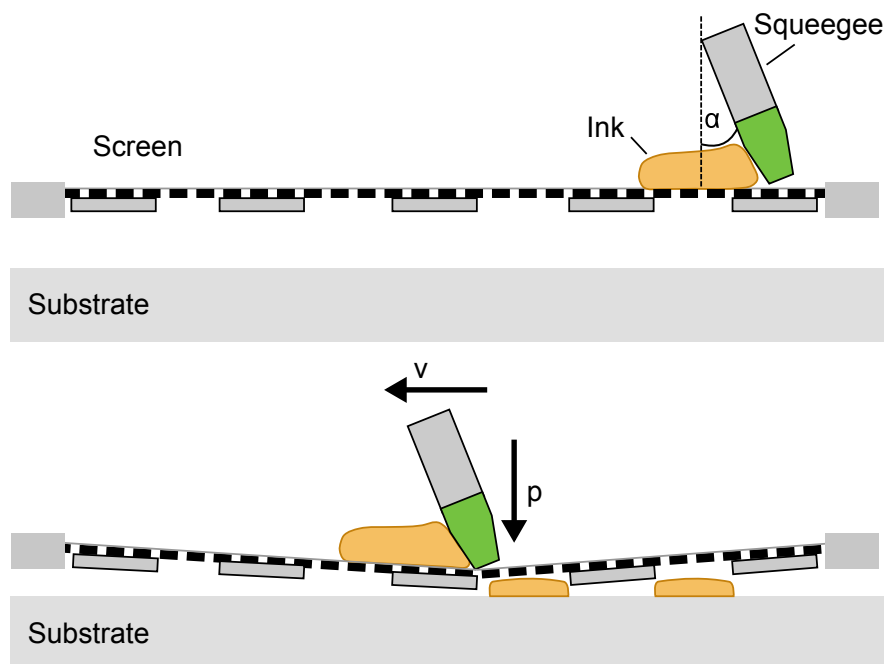


Abbildung 3.3 – Prinzip des Siebdrucks. (a) Das auf das Sieb aufgetragene Fluid wird am Druckanfang aufgetragen und verteilt und (b) anschließend entlang der Druckstrecke mit Hilfe des Applikators durch das Sieb gedrückt und auf das Substrat übertragen.

3.1.4 Inkjet-Druck

Das Tintenstrahldruckverfahren (engl. inkjet-printing) ist ein berührungsloses, digitales Druckverfahren. Es ist ein weit verbreitetes Druckverfahren für das Drucken von Pigment-basierten Tinten auf Papier und findet sich in vielen Haushalten wieder. Die Tinte befindet sich in einem Tank im Druckkopf, wie in Abbildung 3.4a dargestellt ist. Im Tank herrscht ein Unterdruck, sodass die Tinte nicht aus der Düse herausläuft. Wird ein Spannungsimpuls an der Piezokeramik (engl. piezoelectric transducer) angelegt, sorgt der kurzfristige Überdruck zum Ausstoß eines Tropfens aus der Düse, welcher auf das

darunterliegende Substrat fällt. Diese Form des Inkjet-Drucks wird als „Drop-on-demand“ bezeichnet. Die Tropfenform und -größe kann durch den Spannungsverlauf über der Piezokeramik eingestellt werden. Die Tropfenform ist entscheidend für die Qualität und Homogenität des Druckbilds und ist beispielhaft in Abbildung 3.4b dargestellt. Als Inkjet-Drucker wird ein Pixdro LP 50 verwendet. Dieser wurde umgerüstet, sodass Fujifilm Dimatix Druckköpfe verwendet werden können. Der Injet-Druck wurde am IMTEK Freiburg durchgeführt.

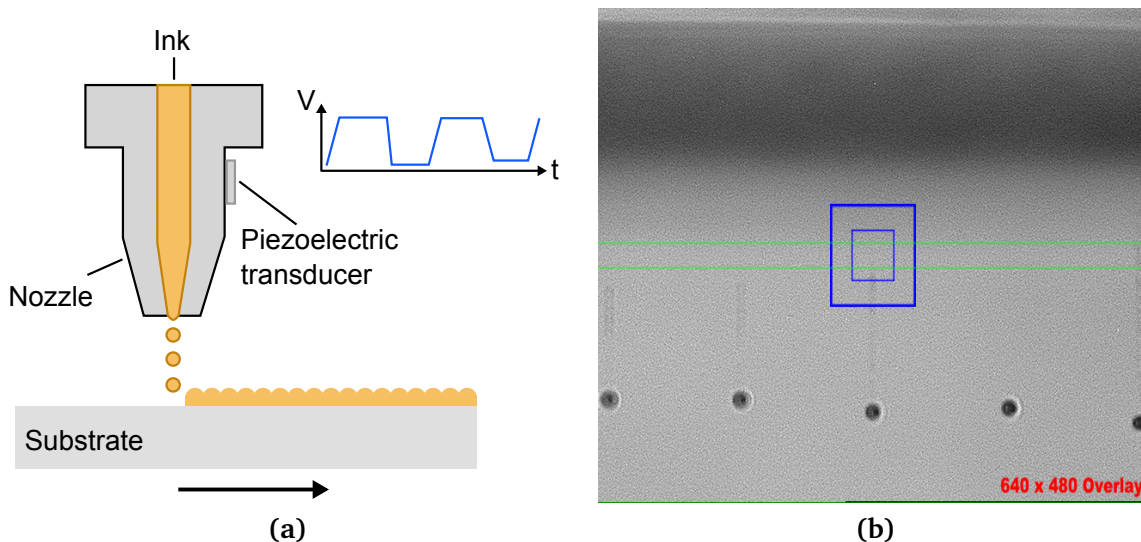


Abbildung 3.4 – (a) Prinzip und Aufbau des Inkjet-Druckverfahrens. (b) Tropfenform einer geeigneten Tinte.

3.1.5 Vakuumsublimation

In dieser Arbeit wurden die metallischen Elektroden thermisch verdampft. Dies geschah in einer Hochvakuum-Aufdampfanlage des Typs Spectros (Kurt J. Lesker). Das Prinzip ist in Abbildung 3.5b dargestellt. Die Anlage besteht aus einem Vakuumrezipienten, der mit einem dreistufigen Pumpensystem ausgestattet ist und damit Arbeitsdrücke von unter 10^{-6} mbar erreicht. Metalle und Dielektrika werden in Widerstandsverdampfern (sog. Tiegel) gegeben, welche durch sehr hohe Ströme bis zu 400 A erhitzt werden, bis das Material verdampft. Die zu beschichtenden Proben werden oberhalb des Tiegels positioniert und rotiert, sodass eine homogene Beschichtung gewährleistet wird. Die Strukturierung geschieht durch Schattenmasken. Mit Hilfe eines Schwingquarzes, welcher neben den zu beschichtenden Proben positioniert ist, kann die Abscheiderate ermittelt werden.

Neben Metallen können in dieser Anlage auch organische Materialien durch Sublimation aufgedampft werden. Dies geschieht durch Erhitzen eines Quarzglasrohrs mittels einer umliegenden Heizspirale. Im Quarzglas befindet sich das organische Material, welches meist bei geringeren Temperaturen von 100 bis 200 °C verdampft wird. Hierbei besteht die Möglichkeit, zwei der vier Quellen gleichzeitig zu betreiben, sodass ein Material in ein zweites Material hinein dotiert wird, wie es bei vielen phosphoreszenten Emittersystemen der Fall ist.

3.1.6 Magnetronsputtern

Neben dem thermischen Verdampfen ist Sputtern eine weitere Möglichkeit, Dünnschichten aufzutragen. Mit dieser Methode können insbesondere leitfähige Oxide wie Indiumzinnoxid (ITO) oder aluminiumdotiertes Zinkoxid (AZO) aufgetragen werden. Hierbei wird das abzuscheidende Material als "Target" in eine Vakuumkammer in ein Plasma gebracht. Ionen werden durch ein elektrisches bzw. magnetisches Feld beschleunigt und schlagen Atome aus diesem Target heraus, die sich dann auf der zu beschichtenden Probe abscheiden. Der Betrieb kann als DC- (Gleichspannung), HF- (Hochfrequenz) oder Magnetronsputtern erfolgen. Nachteil dieser Methode ist die stark isotrope Beschichtung und die sehr kurze Distanz zwischen Target und Probe, weshalb eine Strukturierung mittels Schattenmasken schwierig ist. Da die in dieser Arbeit verwendeten Substrate jedoch empfindlich gegenüber Säuren sind und somit nicht mittels Lithographie und Ätzen strukturierbar sind, werden dennoch Schattenmasken verwendet. Es ist daher sehr wichtig, dass die Maske möglichst nahe und planar über dem Substrat angebracht, um ausreichend scharfe Strukturkanten zu erhalten. Das Prinzip des Sputter-Prozesses ist in Abbildung 3.5c visualisiert.

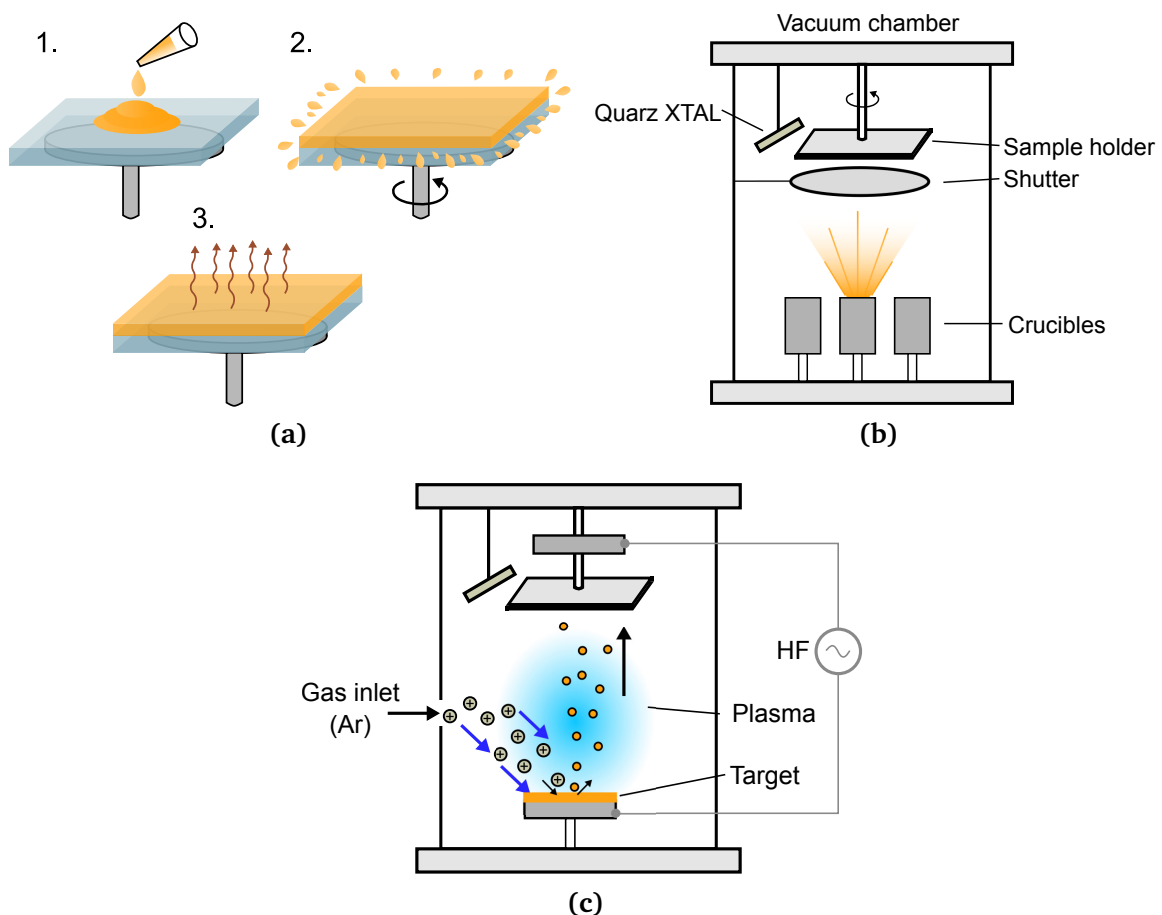


Abbildung 3.5 – (a) Spincoating-Prozess: (1) Die Flüssigkeit wird auf das Substrat pipettiert und (2) anschließend rotiert. (3) Während der Rotation bzw. im optionalen Ausheizschritt verdampft das Lösungsmittel. (b) Aufbau eines thermischen Verdampfers. (c) Aufbau einer Sputter-Anlage.

3.1.7 Nasschemisches Ätzen

Beim nasschemischen Ätzen können makroskopische Strukturen von einem Photolack auf ein darunterliegendes Material übertragen werden, beispielsweise zur Strukturierung von Anoden-Kontakten aus ITO mittels Salzsäure. Dazu wird die Probe mit dem bereits strukturierten Photolack in das Ätzbad gegeben. Das Ätzen erfolgt isotrop, weshalb dieses Verfahren nur für Strukturgrößen hilfreich ist, welche deutlich größer als die zu ätzende Schichttiefe sind. Das Verfahren zeichnet sich durch eine hohe Selektivität aus, da viele Photolacke kaum von Säuren angegriffen werden. Zur Strukturierung von ITO wird daher Salzsäure (rauchend, 37 vol.%) verwendet.

3.1.8 Reaktives Ionenätzen

Reaktives Ionenätzen (engl. reactive ion etching, RIE) ist ein Verfahren zum Trockenätzen und wird alternativ zum Nassätzen verwendet. Nassätzen bietet den Nachteil, dass der Ätzvorgang isotrop verläuft, weshalb insbesondere Nanostrukturen nicht korrekt übertragen werden und ein starkes Unterätzen stattfindet. Beim RIE wird in einer Vakuumkammer ein Plasma erzeugt, in dem Ionen wie beispielsweise Argonionen erzeugt und auf die Proben gelenkt werden. Durch die Kollision der ballistischen Ionen mit der Probe wird das Material an den unmaskierten Stellen abgetragen. Durch die Wahl reaktiver Ionen kann zudem die Ätzrate und die Selektivität gegenüber dem Photolack eingestellt werden.

3.1.9 Photolithographie

Photolithographie wird dafür genutzt, um Mikro- und Nanostrukturen aus einem photoreaktiven Lack herzustellen. Die Strukturen des Lacks werden dann üblicherweise in ein anderes Material übertragen, etwa durch Nass- oder Trockenätzen. Hierzu wird zunächst ein Substrat mit einem Photolack beschichtet und durch eine Schattenmaske in einem Maskenbelichter (engl. mask aligner) mit UV-Strahlung belichtet. Im Mask Aligner befindet sich eine Quecksilberlampe, die Belichtung erfolgt meist bei der i-Linie mit einer Wellenlänge von 365 nm. In dieser Arbeit wurde der Maskaligner Suss Microtech MJB3 verwendet. Dabei gibt es zwei mögliche Photolacktypen: Negativlacke und Positivlacke. Beim Positivlack werden die Polymerketten der belichteten Stellen aufgebrochen und für eine Entwicklerlösung löslich. Beim Negativlack ist es genau umgekehrt: erst durch Bestrahlung werden die Bereiche vernetzt und für den Entwickler unlöslich.

3.2 OLED Layouts

In dieser Arbeit wurden je nach Anwendungsfall verschiedene OLED-Layouts verwendet. Auf die verwendeten Materialien und OLED-Architekturen wird nicht näher eingegangen, diese werden stattdessen in den entsprechenden Ergebniskapiteln vorgestellt. Die wichtigsten in dieser Arbeit verwendeten Materialien werden in Kapitel 3.3 näher beschrieben. Das Standardsubstrat besteht aus einem $25 \times 25 \times 1,1 \text{ mm}^3$ großen Glasstück, welches mit 130 nm ITO beschichtet ist. Das ITO wird mittels Photolack und Salzsäurebad strukturiert, sodass eine Struktur wie in Abbildung 3.6a übrig bleibt. Die 4 Kontakte an den Ecken dienen zur Kontaktierung als Kathode, die inneren vier als Anodenkontakt und als aktive Leuchtfläche. Auf jedem Substrat befinden sich 4 Leuchtflächen von jeweils einer maximalen Größe von $5 \times 5 \text{ mm}^2$. Nach Auftragen der organischen Schichten im nachfolgenden Schritt, was durch Spincoaten oder Vakuumsublimation geschieht, müssen die Kontaktflächen freigelegt werden (Abbildung 3.6b).

Bei gespincoateten Schichten geschieht dies mechanisch durch “Freikratzen” mit einer Pinzette, bei der Vakuumsublimation durch ein entsprechendes Schattenmaskenlayout. Im letzten Schritt wird die Top-Elektrode mittels thermischem Verdampfen durch eine Schattenmaske aufgebracht. Dabei kamen zwei Masken zum Einsatz, einmal für eine aktive Leuchtfläche von $5 \times 5 \text{ mm}^2$, und einmal von $1 \times 5 \text{ mm}^2$. Das Layout ist so ausgelegt, dass sich Anode und Kathode kreuzen, wobei der Überlapp die aktive Leuchtfläche definiert. Das komplette Layout ist in Abbildung 3.6c dargestellt.

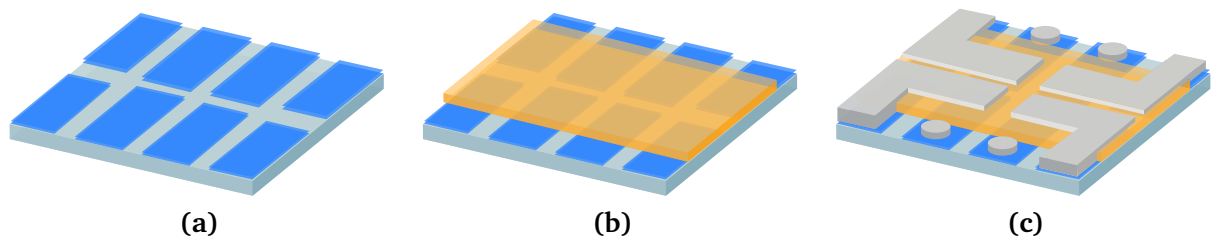


Abbildung 3.6 – Standard-OLED Layout für flüssigprozessierte und vakuumsublimierte Organik-Schichten. (a) ITO Layout. (b) Strukturierte Organik-Schichten. (c) Aufgedampfte Metall-Elektroden.

Ein weiteres Layout wurde verwendet, welches insbesondere für gerakelte Schichten ausgelegt ist. Dieses besteht aus einem rechteckigen, ITO-beschichteten Glassubstrat mit einer Größe von $25 \times 75 \times 1,1 \text{ mm}^3$. Durch Photolithographie und Ätzen wird das ITO so strukturiert, dass in der Mitte ein ITO-Streifen der Größe von $75 \times 15 \text{ mm}^2$ übrig bleibt (Abbildung 3.7a). Die organischen Materialien werden nun mittels Rakeln entlang des Rechtecks aufgetragen (Abbildung 3.7b). Zur späteren Kontaktierung wird der ITO-Streifen mittig durch Kratzen wieder freigelegt (Abbildung 3.7c). Anschließend wird die metallische Kathode thermisch aufgedampft. Die Schattenmaske ist so konzipiert, dass sich insgesamt 38 aktive Leuchtflächen auf einem Substrat befinden, immer zwei Kontakte gegenüber. Jede OLED hat eine aktive Fläche von $2 \times 4,5 \text{ mm}^2$. Das gesamte Layout ist in Abbildung 3.7d dargestellt.

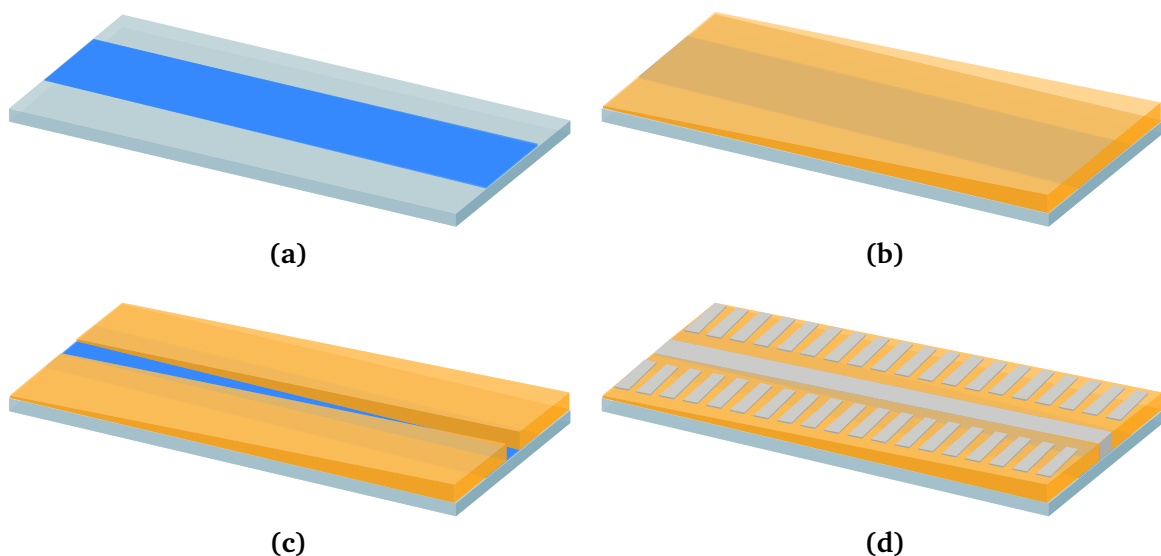


Abbildung 3.7 – OLED Layout für gerakelte Schichten mit 38 Pixeln. (a) ITO Layout. (b) Aufgerakelte Organik-Schicht mit Keil-Form. (c) Freilegen des ITO-Kontakts. (d) Aufgedampfte Metall-Elektroden.

Das dritte verwendete Layout basiert auf einem Glassubstrat der Größe $25 \times 25 \times 0,7 \text{ mm}^3$. Hierbei wird das ITO erst in einem späteren Schritt durch Sputtern aufgetragen, die Strukturierung erfolgt durch

eine Schattenmaske, siehe Abbildung 3.8a. Die aktive Leuchtfläche hat eine Größe von $14,3 \times 14,3 \text{ mm}^2$ und ist damit deutlich größer als in den bisher vorgestellten Layouts. Die Organik wird als Quadrat mittig aufgetragen, die Metall-Elektrode als Rechteck senkrecht zur ITO-Anode, sodass pro Elektrode zwei gegenüberliegende Kontakte entstehen, siehe Abbildung 3.8b und c. Dieses Layout wurde vom Projektpartner Osram prozessiert und wurde für die in Kapitel 4.1 vorgestellten, großflächig gedruckten Streuschichten verwendet.

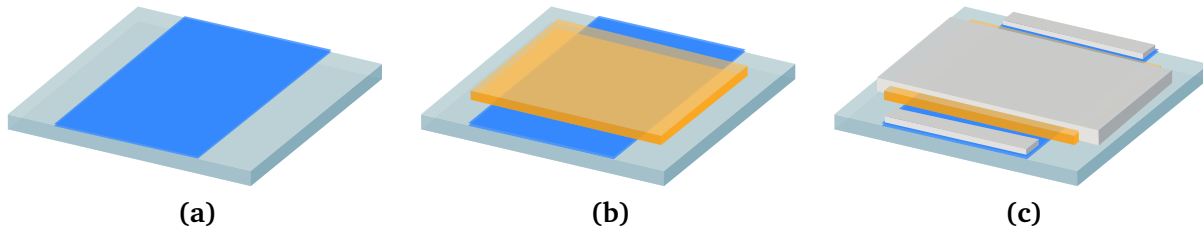


Abbildung 3.8 – OLED Layout für großflächige OLED Pixel. (a) ITO Layout. (b) Strukturierte Organik-Schichten. (c) Aufgedampfte Metall-Elektroden.

3.3 Verwendete Materialien

In diesem Kapitel werden einige der in dieser Arbeit verwendeten Materialien für OLEDs vorgestellt. Dies beinhaltet Elektroden-, Emitter- und Transportmaterialien.

ITO Indiumzinnoxid (engl. Indium tin oxide, ITO) ist das am weitesten verbreitete Anodenmaterial für Bottom-emittierende OLEDs. Es zeichnet sich durch eine im sichtbaren Wellenlängenbereich hohe Transparenz aus und besitzt gleichzeitig eine hohe Leitfähigkeit von $\sigma_{\text{ITO}} \approx 10^4 \text{ S/cm}$. Die Austrittsarbeit liegt im Bereich von $-4,7 < E_F < -5 \text{ eV}$ und eignet sich damit als Anodenmaterial zur Injektion von Löchern ins HOMO-Niveau der Organik. Der Brechungsindex liegt im Bereich von $1,7 < n_{\text{ITO}} < 2,1$ [100]. ITO wird üblicherweise durch Sputtern aufgetragen. In dieser Arbeit wurden bereits fertig prozessierte Platten kommerziell erworben und durch Lithographie strukturiert.

AZO Aluminiumdotiertes Zinkoxid (AZO) ist ein leitfähiges Metalloxid, das sich als Indium-freie Alternative zu ITO eignet. Es zeichnet sich ebenso durch eine hohe Transparenz im sichtbaren Wellenlängenbereich und eine hohe Leitfähigkeit aus. Die Leitfähigkeit ist allerdings mit $\sigma_{\text{AZO}} \approx 1,5 \cdot 10^3 \text{ S/cm}$ geringer als bei ITO, die Austrittsarbeit liegt mit $E_F \approx 4,4 \text{ eV}$ ebenfalls darunter [62]. Das in dieser Arbeit verwendete AZO wurde am Forschungszentrum Jülich gesputtert, das Target besteht zu 98 Gew.% aus Zinkoxid (ZnO) und 2 Gew.% Aluminium. Letzteres erhöht insbesondere die Leitfähigkeit des Materials. Dieser Prozess wurde verwendet, um eine Anode auf Auskoppelstrukturen abzuscheiden. Der Prozess hat sich als weniger destruktiv für thermisch empfindliche Materialien erwiesen.

PEDOT:PSS Ein weit verbreitetes, flüssigprozessierbares Lochinjektionsmaterial ist das Gemisch aus den beiden Ionomeren Poly-3,4-ethyldioxythiophen (PEDOT) und Polystyrolsulfonat (PSS). Die chemischen Strukturformeln sind in Abbildung 3.9 dargestellt. Das Gemisch ist als Partikel in Wasser dispergiert und kann mittels Spincoating, aber auch durch Druckverfahren abgeschieden werden und eignet sich damit zur Hochskalierung. Das Derivat VPAI4083 eignet sich insbesondere als Injektions- und Transportmaterial. Das HOMO-Niveau liegt im Bereich von $-5,1 \text{ eV}$, das LUMO liegt bei etwa $-2,5 \text{ eV}$ [146].

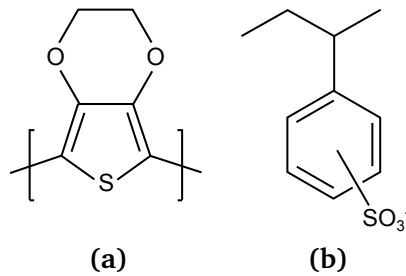


Abbildung 3.9 – Chemische Strukturformeln von (a) PEDOT und (b) PSS.

Emitter: SY Das Polymer mit dem Trivialnamen „Super Yellow“ (SY) ist ein phenylsubstituiertes PPV-Derivat mit einem Emissionsmaximum bei $\lambda = 555$ nm. Es wird unter dem Namen PDY132 von Merck KGaA bezogen. Das HOMO liegt bei $-5,4$ eV, das LUMO bei -3 eV [70]. Das Polymer wird in Toluol gelöst und kann durch Spincoating oder Rakeln aufgetragen werden. Es zeichnet sich durch eine einfache Prozessierbarkeit und eine für einen fluoreszenten Emitter hohe Effizienz aus.

Emitter: Ir(ppy)₃ Als phosphoreszenter niedermolekularer Emitter wurde in dieser Arbeit Tris-(2-Phenylpyridin)iridium(III) (Ir(ppy)₃) verwendet. Der Emitter erreicht eine interne Quanteneffizienz von bis zu 100 % und ist damit ein weit verbreiteter grüner Emitter mit einem Emissionsmaximum bei $\lambda = 512$ nm. Der Emitter wird üblicherweise durch Co-Verdampfung in ein Transportmaterial dotiert, allerdings ist auch eine Flüssigprozessierung möglich [147, 148]. Das Material wird von Lumtec Corp. bezogen.

Injektions- und Transportmaterialien Es gibt eine Vielzahl an Transportmaterialien, die sich durch ihre Energieniveaus, Mobilität und Prozessierbarkeit unterscheiden. Zudem können sie auch die Aufgabe als Elektron/Lochblockschicht übernehmen. In dieser Arbeit wurden niedermolekulare Transportmaterialien verwendet, die auch als Hostmaterial für Guest-Host-Emittersysteme verwendet wurden. Als Lochtransportmaterial wurde meist 4,4',4''-Tris[phenyl(m-tolyl)amino]triphenylamin (m-MTDATA) verwendet, als Elektrontransportmaterial 4,7-Diphenyl-1,10-phen-anthrolin (BPhen). Die Materialien wurden von Lumtec Corp. bezogen.

Als Lochinjektionsmaterial wurde alternativ zu PEDOT:PSS häufig Molybdänoxid (MoO₃) verwendet. MoO₃ ist ein Metalloxid, welches sich durch ein sehr hohes Fermi-niveau $E_F \approx 6$ eV auszeichnet und sich damit als Lochinjektionsmaterial eignet. Es wurde als sehr dünne Schicht von wenigen Nanometern thermisch verdampft. Alternativ lässt sich das Material als Präkursor auch flüssigprozessieren, erreicht dabei aber eine geringere Austrittsarbeit.

Als Elektroneninjektionsschicht wurde Lithiumfluorid (LiF) verwendet. Das Material wird sehr dünn (ca. 1 nm) thermisch aufgedampft und bewirkt eine Dotierung der Organik und senkt die Austrittsarbeit vom nachfolgend aufgetragenen Aluminium ab, wie bereits in Kapitel 2.5.1 erläutert wurde.

3.4 Charakterisierungsmethoden

3.4.1 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscopy, AFM) ist ein Verfahren zur Messung der Topographie einer Probe mit vertikalen Strukturgrößen im Nanometerbereich. Es lässt sich ein lateraler Ausschnitt von einigen zehn μm^2 topographisch messen, wobei die Messung rasterweise entlang von horizontalen Linien geschieht. Die laterale Auflösung wird durch die Anzahl an Messpunkten bestimmt, wobei eine höhere Auflösung mit einer längeren Messdauer einhergeht. Das zentrale Element ist eine Messspitze, welche an ihrer dünnsten Stelle nur aus wenigen Atomen besteht und damit die maximale Auflösung definiert. Die Messspitze ist auf einen Federbalken (engl. cantilever) montiert, der nahe seiner Resonanzfrequenz zur Schwingung angeregt wird. Während dieser Schwingung rastert die Spitze die Messstrecke ab und bewegt sich dabei sehr knapp über der Probenoberfläche. Während des Rastervorgangs wird ein Laserstrahl auf den Balken gerichtet, wo er reflektiert und auf einem Photodetektor gemessen wird, wodurch die Schwingung des Balkens gemessen wird. Während der Bewegung des Balkens entsteht durch atomare Kräfte zwischen Spitze und Probe (z.B. van der Waals-Kräfte, Kapillarkräfte oder Coulomb-Kräfte) eine Änderung der Auslenkung und Resonanzfrequenz, was mit Hilfe der Photodiode detektiert wird.

In dieser Arbeit wurde ein Bruker Dimension Icon verwendet, welches mehrere Betriebsmodi bietet, die nachfolgend beschrieben werden.

Soft Tapping

Dies stellt den klassischen AFM-Modus dar, in dem die Messspitze in der Nähe seiner Resonanzfrequenz über der Probe schwingt. Durch atomare Kräfte (beispielsweise Van-der-Waals-Kräfte oder elektrostatische Kräfte) entsteht eine Amplitudenmodulation, welche die Topographie widerspiegelt [149]. Rastert die Spitze über einen Materialübergang, kommt es bei der Schwingung zum Phasensprung, sodass zusätzlich zur Topographie eine qualitative Unterscheidung von Materialien möglich ist. Bei diesem Modus befindet sich die Spitze in einer definierten Höhe über der Probe und berührt diese nicht bzw. nur unter Umständen. Für diese Messmethode wurden Spitzen des Typs Bruker RTESPA verwendet. Der schematische Aufbau dieser Messmethode ist in Abbildung 3.10a dargestellt.

Peak Force Tapping (c-AFM)

Der Peak Force Tapping Modus unterscheidet sich zum Soft Tapping dadurch, dass die Spitze immer mit einer vorher definierten Kraft auf die Probenoberfläche drückt. Dazu wird die Betriebsfrequenz deutlich unterhalb der Resonanzfrequenz gesetzt, um laterale Scherkräfte während der Messung zu vermeiden. Neben der Topographie und Phase können in diesem Modus zusätzlich die nanomechanischen Eigenschaften der Proben gemessen werden, welche Deformation, Adhäsion, Dissipation und Elastizitätsmodul beinhalten. Zusätzlich können die Proben elektrisch charakterisiert werden, indem eine elektrische Spannung zwischen der Probe und der AFM Spitze angelegt wird. Dazu muss unterhalb der zu untersuchenden Probenschicht eine Elektrode vorhanden sein, beispielsweise Silizium, ITO oder ein Metall. Durch das Abrastern wird die lokale Stromdichte, die über die Spitze fließt, gemessen und es kann eine Leitfähigkeitskarte der Probe erstellt werden. Der Modus wird daher conductive-AFM (c-AFM) bezeichnet [150]. Es werden zu diesem Zweck speziell beschichtete AFM Spitzen des Typs Bruker PFTUNA verwendet. Der schematische Aufbau dieser Methode ist in Abbildung 3.10b dargestellt.

KPFM

Eine weitere Möglichkeit zur elektrischen Charakterisierung bietet der Kelvin-Sonden-Mikroskopie-Modus (engl. Kelvin probe force microscopy, KPFM). Mit dieser Methode kann die Austrittsarbeit eines Materials ortsaufgelöst bestimmt werden. Das Prinzip beruht darauf, dass über eine Kelvin-Sonde die Fermienergieebenen zweier Materialien bei Kontakt angeglichen werden, in diesem Fall also der Fermienergieebenen des Spitzenmaterials und des Probenmaterials. Spitze und Probe verhalten sich dabei wie ein Kondensator und durch Oszillation wird ein Strom induziert, der jedoch aufgrund der feinen Spitze sehr gering ist. Stattdessen wird die elektrostatische Kraft zwischen Spitze und Probe gemessen. Der Aufbau ist ähnlich wie bei der c-AFM-Methode aus Abbildung 3.10b, allerdings wird hierbei eine Wechselspannung zwischen Substratelektrode und Spitze angelegt. Durch Anlegen dieser externen Spannung zwischen Probe und Spitze kann die elektrostatische Kraft eliminiert werden, wobei die Spannung der Austrittsarbeit entspricht. Da diese Messung jedoch nur relativ zur Austrittsarbeit des Spitzenmaterials ist, muss immer eine Referenzmessung eines Materials mit bekannter Austrittsarbeit (beispielsweise Gold) durchgeführt werden [151]. In dieser Arbeit wurden Spitzen des Typs SCM-PIT verwendet.

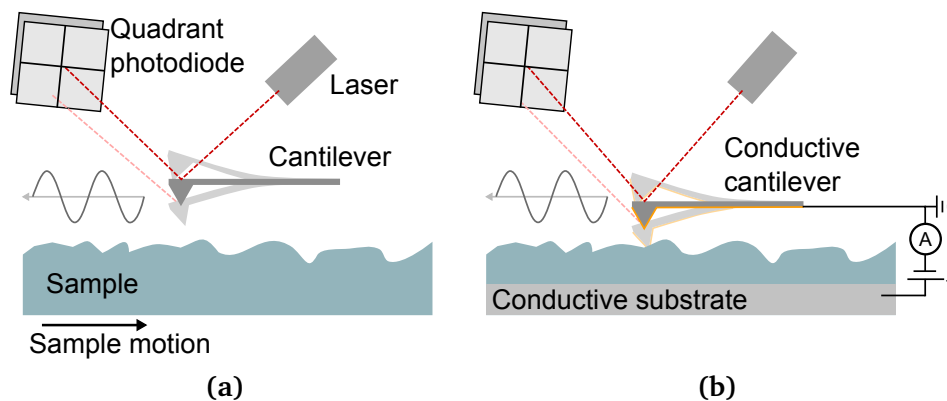


Abbildung 3.10 – Prinzipien der verschiedenen Betriebsmodi eines Rasterkraftmikroskops im (a) Soft Tapping-Modus, (b) Conductive-AFM-Modus.

3.4.2 Photoelektronenspektroskopie

Neben KPFM bietet die Photoelektronenspektroskopie die Möglichkeit, die Absolutwerte der Austrittsarbeit eines Materials zu bestimmen. Das Prinzip beruht auf dem äußeren Photoeffekt. Bei der Messung wird die Probe mit elektromagnetischer Strahlung bestrahlt, sodass Elektronen aus dem Festkörper herausgelöst werden. Voraussetzung ist, dass die Strahlungsenergie größer sein muss als die Bindungsenergie des Photoelektrons und dessen Austrittsarbeit. In dieser Arbeit wurde die Photoelektronenspektroskopie in Luft (engl. photo electron spectroscopy in air, PESa) angewandt, bei der UV-Strahlung als Anregungsquelle verwendet wird. Bei dieser Methode ist kein Vakuum notwendig, da anstatt der freien Elektronen nur ionisierte Sauerstoffmoleküle detektiert werden. Die Austrittsarbeit wird bestimmt, indem die dritte Wurzel des photoelektrischen Yields linear gefittet wird, der Schnittpunkt mit der x-Achse (Energie-Achse) definiert die Austrittsarbeit. In dieser Arbeit wurde ein Riken Keiki AC-2 verwendet.

3.4.3 UV-VIS-NIR Spektrometrie

Für alle optischen Materialien und Komponenten sind der Grad der Transmission, Reflexion und Absorption von entscheidender Bedeutung. Diese wurden in dieser Arbeit mit Hilfe eines UV-VIS-NIR Spektrometers (Lambda 1050, Perkin Elmer) bestimmt. Hierzu wird eine Lichtquelle (üblicherweise eine Halogenlampe) mittels optischem Gitter spektral selektiert und in zwei Teilstrahlen aufgespaltet. Dabei wird in einen der beiden Strahlen die zu untersuchende Probe positioniert, die Transmission wird durch das Verhältnis der gemessenen Intensitäten von Referenz- und Probenstrahl bestimmt, wie in Abbildung 3.11a angedeutet. Da in dieser Arbeit viele streuende Proben untersucht wurden, wird zusätzlich ein weiteres Detektormodul verwendet. Dabei handelt es sich um eine Ulbricht-Kugel, dessen optischer Ausgang an den Detektor angeschlossen ist. Durch die diffus reflektierende Innenwand kann das gesamte, direkt und diffus gestreute Licht eingesammelt und gemessen werden. Der Detektorausgang befindet sich hinter einer Abschirmung, um direkt abgestrahltes Licht zu vermeiden. Befindet sich die Probe am Kugeleingang, wird die Transmission gemessen. Befindet sich die Probe hinter dem Kugeleingang an der gegenüberliegenden Seite, wird die Reflexion gemessen. Das Prinzip ist in Abbildung 3.11b und c dargestellt. Die Absorption ergibt sich damit aus der Gesamttransmission und Gesamtreflexion zu:

$$A = 1 - T_{\text{total}} - R_{\text{total}}. \quad (67)$$

Ein Indikator für das Maß an Streuung ist der Streukoeffizient (engl. haze), welcher sich aus dem Verhältnis von diffus transmittierter und insgesamt transmittierter Strahlung ergibt:

$$h = \frac{T_{\text{diffuse}}}{T_{\text{total}}} = \frac{T_{\text{total}} - T_{\text{direct}}}{T_{\text{total}}}. \quad (68)$$

Der Haze kann somit Werte von 0 % (keine Streuung) bis 100 % (sämtliche Strahlung wird diffus gestreut, keine Intensität in Vorwärtsrichtung) annehmen.

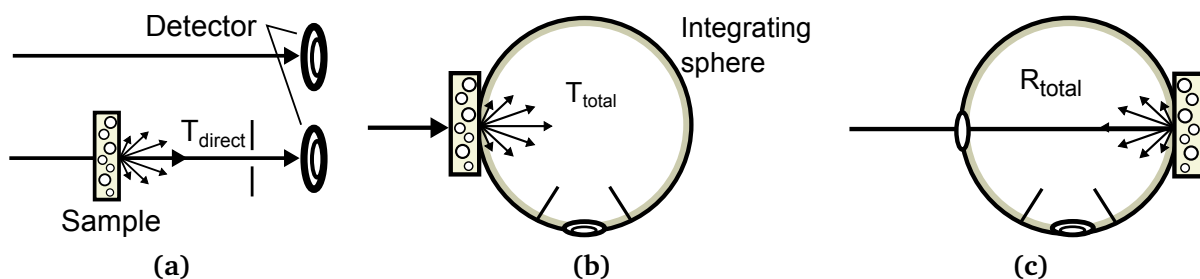


Abbildung 3.11 – Prinzip der Transmissions und Reflexionsmessungen mittels UV-VIS-NIR-Spektrometrie. (a) Direkte Transmission, (b) Gesamttransmission, (c) Gesamtreflexion.

3.4.4 Elektronenmikroskopie

Eine Ionenfeinstrahlanlage (engl. focus ion beam, FIB) wird dazu verwendet, um Querschnitte von Proben anzufertigen. Hierzu wird ein Ionenstrahl aus üblicherweise Gallium-Ionen auf die zu untersuchende Probe geleitet und Schichtweise abgerastert. Dabei wird das Material abgetragen und es entsteht nach und nach ein Loch mit glatter Schnittkante. Diese Kante kann nun durch Verkippen der Probe unter dem dazugehörigen Rasterelektronenmikroskop betrachtet werden. Dazu werden aus einer Glüh- oder Feldemissionskathode zunächst Primärelektronen emittiert, beschleunigt und auf die Probe fokussiert,

wo sie rückgestreut oder als Sekundärelektronen re-emittiert werden und an einem Detektor gemessen werden. Durch Abrastern der Probe entsteht ein komplettes Bild. Als FIB-REM wurde in dieser Arbeit ein Zeiss Crossbeam 1540 ESB verwendet, als REM zusätzlich ein Zeiss Supra VP55.

3.4.5 OLED-Charakterisierung: Ulbricht-Kugel

Die Messung des Lichtstroms von OLEDs wurde mit Hilfe einer Ulbricht-Kugel durchgeführt. Zwar bieten winkelabhängige Leuchtdichtemessungen genauere Ergebnisse, jedoch sind diese Messungen zu zeitaufwendig, um damit eine ausreichend große Anzahl an Bauteilen messen zu können, insbesondere in Anbetracht der Tatsache, dass OLEDs schnell degradieren können.

Bei der verwendeten Ulbricht-Kugel handelt es sich um eine Kugel mit einem Durchmesser von 20 cm, die innen mit Bariumsulfat (BaSO_4) beschichtet ist und damit in einem sehr weiten Wellenlängenbereich diffus reflektiert.

Da die OLEDs nur in den Halbraum emittieren, wird das Bauteil an einer Eingangsöffnung positioniert und elektrisch betrieben. Der emittierte Lichtstrom wird an der Kugelinnenfläche mehrfach diffus reflektiert, sodass verschiedene Abstrahlcharakteristika der OLEDs im näherungsweise gleichen indirekten Lichtstrom resultieren. Dazu wird der Kugelausgang zusätzlich mit einer ebenfalls diffus reflektierenden Abschattung (engl. baffle) blockiert, um die direkte Emission zu blockieren. Am Kugelausgang befindet sich ein ebenfalls mit Diffusor ausgestatteten Faserkoppler mit angeschlossener Glasfaser, die an ein externes Spektrometer (CAS140CT, Instrument Systems GmbH) angeschlossen ist. Der Aufbau ist in Abbildung 3.12 schematisch dargestellt. Der Absolutwert des Lichtstroms kann bestimmt werden, indem die Kugel mit einem Lichtstromnormal kalibriert wird. Zur Kalibration wurde in dieser Arbeit ein Lichtstromnormal mit 17,1 lm der Firma TechnoTeam GmbH verwendet, welches auf einer Halogenlampe basiert. Da das Spektrometer wellenlängenabhängige Intensitäten (Einheit W/nm) liefert, muss das photometrische Integral gemäß Kapitel 2.9 berechnet werden.

Um weiterhin die Lichtausbeute des Bauteils zu bestimmen, werden die elektrischen Charakterika mit Hilfe einer Source Measurement Unit (SMU, Keithley 2400) aufgenommen. Üblicherweise wird eine Spannungsrampe gefahren und pro Messschritt Strom, Spannung und Lichtstrom gemessen. Durch Normieren des Lichtstroms auf die aufgewandte elektrische Leistung ergibt sich gemäß Kapitel 2.9 die Lichtausbeute. Unter Annahme einer Lambertschen Abstrahlcharakteristik kann die Stromeffizienz durch Normierung auf den elektrischen Strom bestimmt werden. Hierzu muss der Lichtstrom durch π geteilt werden. Unter Vernachlässigung der Hellempfindlichkeit des menschlichen Auges können alternativ dazu die radiometrischen Größen bestimmt werden, wodurch sich in ähnlicher Weise die externe Quanteneffizienz berechnen lässt.

3.4.6 OLED-Charakterisierung: Goniometer

Um die winkelabhängige Abstrahlcharakteristik zu messen, wird ein Goniometer verwendet. Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 3.13 dargestellt. Dazu wird die OLED auf einen um 180° um die eigene Achse drehbaren Motor befestigt und bei einem festen Strom oder einer festen Spannung betrieben. Als Strom- bzw. Spannungsquelle dient eine SMU (Keithley 238). Wichtig bei der Positionierung ist, dass sich die OLED exakt in der Rotationsachse befindet. Um dies zu überprüfen, wird ein Positionierungslaser auf die OLED gerichtet und die Achse dabei gedreht. Durch Stellschrauben am Motor wird die Position korrigiert, bis die Rotationsachse erreicht ist. In einem Abstand von ca. 15 cm vor der OLED befindet sich eine Multimode-Glasfaser mit Einkoppeloptik. Der Abstand wird so gewählt, dass die numerische

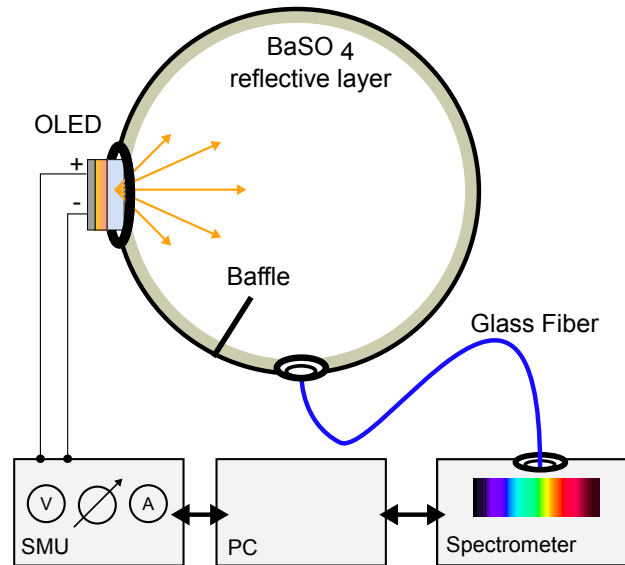


Abbildung 3.12 – Messaufbau zur Bestimmung des Lichtstroms einer Lichtquelle mittels Ulbricht-Kugel. Die Lichtausbeute wird bestimmt, indem gleichzeitig die elektrischen Charakteristika der Quelle aufgenommen werden.

Apertur der Glasfaser dem Winkelintervall der Rotation entspricht. Der Abstand ist damit groß genug, um Nahfeldeffekte der Emission zu vermeiden. Die Glasfaser ist an ein Spektrometer (Ocean Optics USB2000) angeschlossen. Während des Betriebs der OLED wird unter jedem gewählten Winkel im Bereich von 0° bis 90° das jeweilige Spektrum aufgenommen. Durch Integration des Spektrums im sichtbaren Bereich wird die winkelabhängige Strahlungsintensität berechnet, die zur Beurteilung der Abstrahlcharakteristik im Vergleich zu einem Lambertischen Strahler wichtig ist.

Polarisationsabhängige Messung mit Halbkugel

Da der Totalreflexionswinkel von Glas bei 42° liegt, gehen viele winkelabhängige Informationen über das Emissionsprofil verloren. Dies kann vermieden werden, indem eine makroskopische, sphärische Linse (Extraktorkugel) an der OLED angebracht wird. Die optische Kopplung erfolgt durch ein Indexanpassungsgel (engl. index matching gel). Durch die Linse wird erreicht, dass jeder von der OLED emittierte Lichtstrahl unter senkrechtem Einfallswinkel auf den Übergang der Linse zur Luft auftrifft. Dadurch werden alle Substratmoden ausgekoppelt, ohne die Winkelinformationen durch Lichtbrechung zu verfälschen. Mit dieser Methode kann also die winkelabhängige Emission innerhalb des Substrats untersucht werden, was insbesondere für Vergleiche mit Simulationen hilfreich ist. Die OLED inklusive Extraktorkugel wird auf den gleichen Rotationstisch wie im vorherigen Abschnitt beschriebenen Goniometer-Aufbau montiert. Zusätzlich wird vor den Faserkoppler ein linearer Polarisationsfilter angebracht, um zwischen s- und p-Polarisation unterscheiden zu können. Der Betrieb erfolgt anschließend ebenso unter Einprägen eines konstanten Stroms. Der Aufbau ist in Abbildung 3.13 dargestellt.

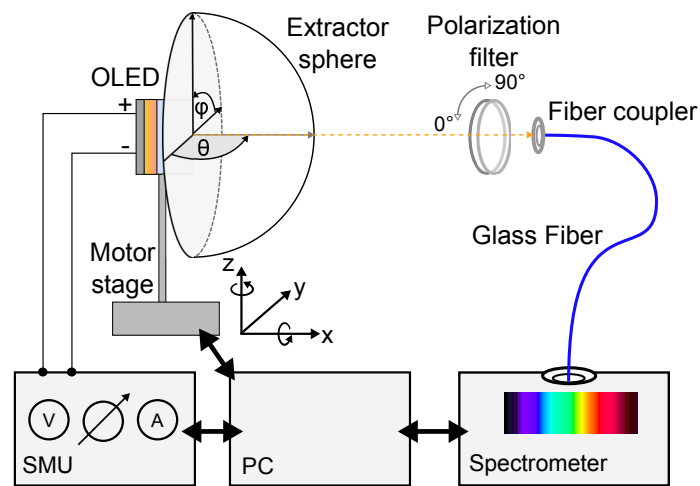


Abbildung 3.13 – Goniometer-Aufbau zur Messung der Abstrahlcharakteristik einer OLED mittels einer Extraktorkugel. Die Extraktorkugel und der Polarisationsfilter sind optional und werden nur benötigt, wenn die Substratmodenemission untersucht werden soll.

4 Gedruckte Streuschichten zur Auskopplung von Wellenleitermoden

In diesem Kapitel werden gedruckte interne Extraktionsschichten basierend auf Monomer/Nanopartikel-Kompositen vorgestellt. Das Kapitel gliedert sich in zwei Teile: zunächst werden siebgedruckte Streuschichten zur Lichtauskopplung in OLEDs vorgestellt. Ziel hierbei ist es, einen material-, zeit- und kosteneffizienten Prozess zu entwickeln. Das an den Siebdruck-Prozess angepasste Material soll auf großflächigen Glassubstraten beschichtet werden, welche anschließend zusammen mit dem Projektpartner Osram OLED weiter prozessiert werden. Zunächst wird die Materialkomposition und dessen rheologische Eigenschaften vorgestellt. Anschließend wird der Druckprozess an die Zielvorgaben angepasst und die gedruckten Schichten werden optisch und morphologisch charakterisiert. Zuletzt werden die elektro-optischen Eigenschaften der auf die Substrate prozessierten OLEDs vorgestellt und diskutiert. Teile dieses Kapitels wurden in [152] veröffentlicht. Im zweiten Teil dieses Kapitels werden die bisher verwendeten Materialien für Streuschichten in einem Inkjet-Druckprozess verwendet. Die Materialkomposition wird zunächst an die erforderlichen Voraussetzungen des Inkjet-Drucks angepasst, zudem werden zwei weitere Materialien auf deren Eignung untersucht. Nach der Untersuchung der rheologischen Eigenschaften der Tinten werden die Druckparameter erläutert. Es folgt eine optische und morphologische Charakterisierung der gedruckten Schichten. Nach Integration der Schichten in monochromatische OLEDs folgt deren elektro-optische Charakterisierung.

4.1 Siebgedruckte Streuschichten

Wie bereits in Kapitel 2.6 erläutert wurde, werden nur etwa 20 % der emittierten Photonen aus dem Bauteil ausgekoppelt, während 50 % der Photonen als Wellenleitermoden und SPPs gebunden sind. Eine effiziente Methode zur Auskopplung dieser Moden ist der Einbau eines Bragg-Gitters in den Wellenleiter [153–156]. Die Bragg-Streuung einer einlaufenden Welle erfolgt elastisch und kohärent. Durch Impuls- und Energieerhaltung folgt, dass sich die Ausbreitungskonstante der Mode um den Gittervektor ändert und somit unter einem anderen Winkel ausgekoppelt wird. Da dieser Prozess aber bei periodischen Strukturen wellenlängenselektiv ist, kommt es zu starken spektralen Verschiebungen unter verschiedenen Betrachtungswinkeln des Bauteils, was insbesondere für weiße OLEDs ungeeignet ist. Nur durch eine zusätzliche Streuschicht am Substrat-Luft-Übergang kann dieser Effekt ausgeglichen werden [153]. Durch multi-periodische Gitter [157–159] oder ungeordnete Nanostrukturen [160–164] kann jedoch eine effiziente Auskopplung ohne Winkelabhängigkeit erreicht werden. Der Nachteil dieser Konzepte liegt darin, dass die technische Umsetzung aufwendig und/oder kostenintensiv ist, oder eine Hochskalierung des Prozesses nur schwer möglich ist. Zudem müssen die Strukturen gegebenenfalls planarisiert werden, um einen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der OLED zu vermeiden, was den Aufwand zusätzlich erhöht.

Eine simple und effiziente Methode, Wellenleitermoden sowie Substratmoden auszukoppeln, ist die Integration von Streuschichten [5, 104, 165] zwischen Substrat und Anode. Solche bestehen beispielsweise aus einem Komposit aus einem transparenten Polymer und Nanopartikel mit einem Durchmesser, welcher im Größenordnungsbereich der Emissionswellenlänge der OLED liegt. Eine weitere Voraussetzung an

die Nanopartikel ist, dass diese einen ausreichend hohen Brechungsindexkontrast zum Matrix-Polymer aufweisen, um eine Volumenstreuung zu erreichen [166, 167]. Zwar wäre eine zusätzliche Oberflächenstreuung für die Auskopplung von Substratmoden ebenso förderlich; bei der Integration als interne Extraktionsschicht (engl. internal extraction layer, IEL) zur Auskopplung von Wellenleitermoden zwischen Glassubstrat und ITO allerdings würde eine raue Oberfläche einen starken Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften haben und möglicherweise zu elektrischen Defekten führen. Da die Partikel ebenso im sichtbaren Wellenlängenbereich transparent sein sollten, kommen als Material mit hohem Brechungsindex Titandioxid (TiO_2), Aluminiumoxid (Al_2O_3) oder Zirkonoxid (ZrO_2) in Frage [165, 168, 169]. Als niederbrechendes Material wäre Siliziumdioxid (SiO_2) geeignet, sofern der Brechungsindexkontrast zum Polymer noch hoch genug ist [170]. Einen noch größeren Kontrast erreichen gezielte Luftporen in gleicher Größenordnung [166].

Damit Wellenleitermoden möglichst effizient gestreut werden können, sollte der Modenüberlapp mit den Streuzentren möglichst groß sein [168, 171]. Da die transparente Elektrode aus ITO, sowie die nachfolgenden Organik-Schichten üblicherweise einen Brechungsindex im Bereich von $ca. 1,7 < n < 2,1$ aufweisen, ist der Modenüberlapp sehr begrenzt. Das Polymer sollte also einen möglichst an den OLED Stack angepassten Brechungsindex aufweisen, also einen Wert von mindestens $n > 1,7$ aufweisen. Die meisten verfügbaren transparenten Polymere weisen allerdings einen Brechungsindex im Bereich von 1,5 bis maximal 1,6 auf [172–174]. Intrinsisch höherbrechende Polymere sind zwar kommerziell erhältlich, allerdings sind diese sehr kostenintensiv oder eignen sich nicht für die Integration in industrielle Prozesse. Eine in der Forschung häufig verwendete Methode zur Flüssigprozessierung von Dünnschichten ist die Rotationsbeschichtung (engl. spincoating) [102]. Zwar lassen sich damit sehr homogene Schichten produzieren und die Schichtdicke leicht über Viskosität und Drehzahl einstellen, allerdings hat diese Methode kaum industrielle Relevanz, da die Materialausbeute sehr gering ist. Aufgrund der mitunter hohen Materialkosten ist daher ein effizientes Druckverfahren zu bevorzugen. Einfache Verfahren wie Schlitzguss (engl. slot-die-coating) [148] oder Rakeln [175] sind bereits sehr materialeffizient, bieten aber keine Möglichkeit zur zweidimensionalen Strukturierung. Methoden wie Tiefdruck bzw. Flexodruck sind materialeffizient und bieten die Möglichkeit zur Strukturierung, sind aber nur bedingt für starre Substrate geeignet und benötigen niedrige Viskositäten im Bereich von $\mu < 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ [176–178]. Da in dieser Arbeit, wie nachfolgend gezeigt, hochviskose Komposite auf Glasplatten prozessiert werden sollen, können diese Methoden nicht angewendet werden. Geeignete Druckverfahren zur Abscheidung auf starre Substrate sind Tintenstrahldruck oder Siebdruck. Tintenstrahldruck ist ein digitales Verfahren und weist damit die bestmögliche Flexibilität bezüglich des Drucklayouts auf, allerdings muss die Tinte niederviskos sein ($\mu < 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) [178, 179]. Dadurch muss das Materialsystem häufig stark mit Lösungsmitteln verdünnt werden, was zu Kaffee-Ring-Effekten führen kann [180], zudem besteht die Gefahr des Verstopfens der Düsen durch agglomerierte Nanopartikel. Der bevorzugte Prozess ist daher Siebdruck, da hiermit hochviskose Materialien ($\mu > 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) auf großflächigen, starren Substraten mit hohem Durchsatz gedruckt werden können.

4.1.1 Materialkomposition

Die in diesem Abschnitt verwendete Methode beruht auf einem Mehrkomponentensystem zur Anpassung des Brechungsindex des Polymers mittels chemischer Dotierung, sowie gleichzeitiger Integration von hochbrechenden Nanopartikeln, welche einen Durchmesser deutlich kleiner als dem sichtbaren Wellenlängenbereich $d \ll \lambda$ aufweisen. Als Ausgangsmaterial dient ein vernetzbares Monomer, das in flüssiger Phase vorliegt. Verwendet wird eine Mastermischung bestehend aus 80 wt.% ethoxyliertem

(2) Bisphenol A Dimethacrylat (Sartomer SR348), 10 wt.% Benzylmethacrylat (BMA, Sigma Aldrich), sowie 10 wt.% 1,3-Butandiol Dimethacrylat (BDDMA, Sigma Aldrich). Das BMA wird verwendet, um die Viskosität abzusenken, um später die Nanopartikel besser dispergieren zu können. BDDMA wird hinzugefügt, um die Quervernetzung der Polymerketten zu verbessern und damit eine verbesserte thermische und mechanische Stabilität zu erreichen [181, 182]. Zur Erhöhung des Brechungsindex der Mastermischung wird 9-Vinylcarbazol (Sigma Aldrich) hinzugegeben. Die aromatischen Ringe sorgen für einen hohen Brechungsindex, ein entsprechend hoher Anteil des Materials in der Gesamtmischung führt entsprechend zu einem hohen Brechungsindex, ohne die Absorption signifikant zu erhöhen [183, 184]. Um den Brechungsindex weiter zu erhöhen, sowie um eine optische Streuung zu erzielen, wird Titandioxid als Nanopartikel-Pulver hinzugegeben (P25, Evonik AG). Die Partikel haben einen nominellen durchschnittlichen Durchmesser von 21 nm und sollten theoretisch den Brechungsindex gemäß eines effektiven Mediums (siehe Kapitel 2.13) erhöhen, ohne zu streuen. Durch Ausbildung von Agglomeraten wird allerdings ebenso eine Streuung induziert, sodass ein einzelner Partikeltyp für beide Zwecke ausreicht. Zur Stabilisierung der Partikel und ebenso der später dispergierten Mischung wird [2-(2-Methoxyethoxy)Ethoxy]Essigsäure (Trioxadecansäure, TODS, Clariant AG) hinzugefügt. Die Polymerisation und Vernetzung wird durch Zugabe von Benzophenon (Sigma Aldrich) als UV-Vernetzer, sowie Lauroylperoxid (Sigma Aldrich) als thermischer Vernetzer erreicht. Die jeweiligen Anteile an der Gesamtmischung der entsprechenden Materialien ist in Tabelle 1 dargestellt.

Nach Mischung aller Komponenten wird die Gesamtmischung mit Hilfe eines Dispergiergeräts (IKA T10 basic Ultra Turrax) für 5 min bei 30.000 rpm behandelt, gefolgt von einer Behandlung mit einem Ultraschallstab (Branson Digital W450) für eine Gesamtdauer von 1 min bei 40 % Maximalleistung, 50 % Tastverhältnis, 1 s Repetitionszeit. Der berechnete Brechungsindex der Gesamtschicht liegt unter Annahme eines effektiven Mediums nach Maxwell-Garnett [185] bei $n = 1,655$.

Tabelle 1 – Materialkomposition der Monomer/Nanopartikelmischung für gedruckte Streuschichten.

Material	Anteil am Gesamtgewicht (Gew.%)
SR348, BMA, BDDMA	52,9
9-Vinylcarbazol	35,27
TiO ₂ Nanopartikel	8,82
TODS	0,88
Benzophenon	1,59
Lauroylperoxid	0,54

4.1.2 Optimierung des Druckbilds

Vor der Wahl eines geeigneten Siebs muss die Viskosität des Fluids bestimmt werden. Je grobmaschiger das Sieb ist, desto höher muss auch die Viskosität sein, um ein Durchtropfen des Fluids vor der Applikation mit der Arbeitsrakel zu vermeiden. Die rheologische Charakterisierung wurde mit Hilfe eines Rheometers (Bohlin CVO50, Malvern Systems) durchgeführt. Als Messkopf wird ein Zylinder mit 40 mm Durchmesser verwendet, Neigung 4°, Spaltgröße 150 µm. Die Scherrate wird im Bereich von 1 bis 200 s⁻¹ variiert und bei verschiedenen Temperaturen (20 °C, 40 °C, 60 °C) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.1a dargestellt. Es zeigt sich eine über die Scherrate nahezu konstante Viskosität von 20 Pa·s und nimmt erst bei hohen Scherraten leicht ab. Damit zeigt das Fluid ein Newtonsches Verhalten. Bei höheren Temperaturen sinkt die Viskosität auf 2 Pa·s bei 40 °C ab, bei 60 °C auf 0,3 bis 1 Pa·s und es zeigt sich ein

nicht-Newtonsches Verhalten mit Scherverdünnung. Durch Variation der Fluidtemperatur lassen sich somit die Viskosität und damit auch die Druckeigenschaften gezielt verändern.

Es wäre auch ein umgekehrter Ansatz möglich, in dem die Rheologie des Fluids an das Sieb angepasst wird. Da allerdings zur Vermeidung des Ausgasens keine Lösungsmittel zur Verdünnung zum Einsatz kommen sollen, wird dieser Weg nicht verfolgt.

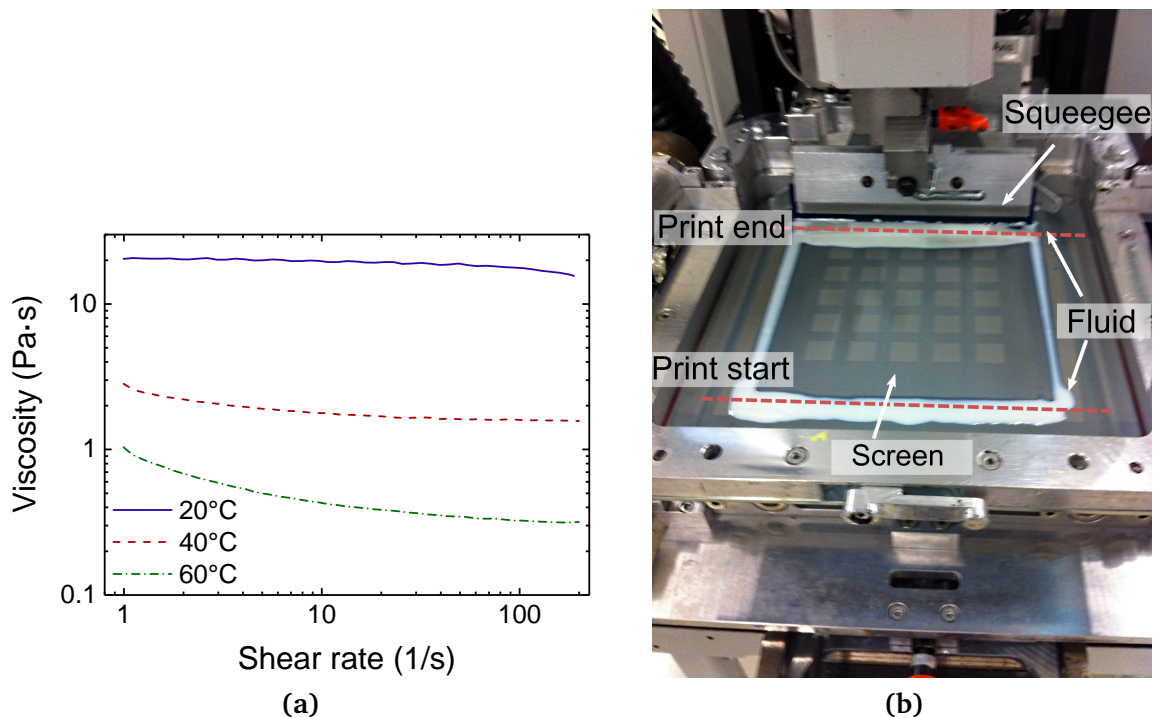


Abbildung 4.1 – (a) Gemessene Viskositäten des Fluids bei 20 °C, 40 °C und 60 °C. (b) Fotografische Aufnahme des Siebdruck-Aufbaus mit eingespanntem Sieb. Das Fluid wurde an den Druckanfang (unten) und Druckende (oben) verteilt.

In dieser Arbeit war es das Ziel, eine Schichtdicke von $d \leq 10 \mu\text{m}$ zu erreichen, da dies auf Erfahrungswerten [186] basierend einen guten Kompromiss aus Streueigenschaften (Haze), Transmission und Oberflächenrauheit darstellt. Da die Nassfilmdicke üblicherweise über der Trockenfilmdicke liegt, wurden drei Siebe mit einer theoretischen Nassfilmdicke von $14 \mu\text{m}$ bis $30 \mu\text{m}$ ausgewählt. Die ausgewählten Siebe und deren Parameter sind in Tabelle 2 dargestellt. Wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben wurde, lässt sich die theoretische aufgetragene Nassfilmdicke aus den geometrischen Parametern des Siebs, d.h. der Maschenzahl und dem Drahtdurchmesser, ableiten. Es wurden zwei PET-Siebe mit einer Maschenzahl von 61 /cm und 77 /cm, sowie ein Edelstahlsieb mit 200 /cm verwendet. Die Angaben beziehen sich auf das ungespannte Sieb, weshalb sich die Werte um etwa 10 bis 15 % ändern, wenn das Sieb auf den Rahmen gespannt wird. Da sich der Fluidauftrag insbesondere aus der Maschenweite ergibt, sind die korrigierten Maschenweiten in der Tabelle angegeben. Es wird auf einer Druckstrecke von ca. 15 cm gedruckt, entlang dieser befinden sich 5 Quadrate mit einer Größe von jeweils $15 \times 15 \text{ mm}^2$.

Zunächst wird die Absprunghöhe, d.h. der Abstand zwischen Sieb und Substrat, mit Hilfe von Metallplättchen eingestellt. Diese Plättchen werden zwischen Siebrahmen und Substrathalter aufgelegt. Es sollte ein Abstand von 2 mm eingestellt werden, höhere Abstände führen zu einer starken mechanischen Belastung des Siebs beim Druck mit der Arbeitsrakel, ein zu niedriger Abstand kann beim Druck dazu führen, dass sich Fluidreste an der Unterseite des Siebs am Substrat anlagern und ungewünschte Bereiche mit dem

Fluid bedeckt werden. Mit einer Substratdicke von 0,7 mm sollte also ein Gesamtabstand von 2,7 mm eingestellt werden.

Der Anpressdruck der Arbeitsrakel kann bei dem verwendeten Gerät nur relativ in einem Bereich von $-100 < p [\text{a.u.}] < 0$ angegeben werden. Der Druck muss bei jedem neuen Einrichten der Druckmaschine angepasst werden. Dies geschieht, indem ein Blatt Papier zwischen Sieb und Platte eingelegt wird und die Applikatorrakel angedrückt wird. Der Druck wird dabei so eingestellt, dass das Blatt Papier gerade nicht mehr herausziehbar ist, ohne zu reißen. Sinnvolle Werte bewegen sich in einem Bereich von $-50 < p < -30$. Vor dem eigentlichen Druck sollte ein Test-Druck vorgenommen werden, um die Parameter ggf. anzupassen. Ein zu hoher Druck kann beispielsweise zu einem „Stottern“ führen, was in einer inhomogenen Fluidübertragung resultiert. Ein zu geringer Druck hat dagegen eine unvollständige Fluidübertragung zur Folge.

Es wurde in allen Versuchen eine Arbeitsrakel aus einem Polyurethan mit rechteckigem Querschnitt und einer Härte von 85 shore verwendet, welche zudem um 15° senkrecht zum Substrat verkippt ist. Die Rakelhärte hat einen Einfluss auf die laterale Druckauflösung und die Homogenität. Dabei nimmt die Auflösung mit zunehmender Rakelhärte zu, gleichzeitig wird die Schichtdicke geringer [187, 188]. Ein niedriger Rakelwinkel (relativ zum Lot) führt zu einer verbesserten Strukturauflösung, da das Sieb stärker gespannt wird und ein schnellerer Absprung erreicht wird, die Kontaktzeit zwischen Sieb und Substrat also möglichst kurz ist.

Tabelle 2 – Verwendete Siebe, sowie deren Parameter, dem jeweiligen theoretischen Fluidauftrag und den gemessenen Trockenschichtdicken. Die Maschenzahl des VA-Siebs wird über Zoll umgerechnet. Zusätzlich sind die verwendeten Siebdruckeinstellungen zusammengefasst.

Sieb	PET 61-64	PET 77-55	VA 510-25
Material	Polyester	Polyester	Edelstahl
Maschen	61 /cm	77 /cm	200 /cm
Ø Draht	64 μm	55 μm	25 μm
Maschenweite	90 μm	67 μm	25 μm
Offene Fläche	30 %	27 %	25 %
Theoretischer Fluidauftrag	30 μm	23 μm	14 μm
Gemessener Fluidauftrag (100 mm/s)	14,2 μm	10,0 μm	6,5 μm
Gemessener Fluidauftrag (200 mm/s)	14,9 μm	11,2 μm	6,9 μm
Rahmenabstand zum Substrat	2,0 mm (+0,7 mm)		
Rakelanfang	150 mm		
Rakelende	0 mm		
Druckgeschwindigkeit	100 mm/s		
Applikatorwinkel	15°		
Applikatorhärte	85 shore		
Applikatorquerschnitt	Rechteck		

In Abbildung 4.1b ist der Siebdruck-Aufbau mit eingespanntem Sieb dargestellt. Es wird eine Fluidmenge von insgesamt ca. 4 bis 6 ml an den Druckanfang und das Druckende verteilt.

Die Polymerisation des Monomers geschieht durch UV-Behandlung mit einer Quecksilberlampe in Stickstoffatmosphäre oder Vakuum für eine Dauer von 5 min bei einer Leistungsdichte von 8 mW/cm^2 [189]. Eine UV-Behandlung unter normaler Atmosphäre führt zu einer unzureichenden Polymerisation, was auf Sauerstoffinhibierung zurückgeführt werden kann [189].

In Abbildungen 4.2a-c sind fotografische Aufnahmen der mit den verschiedenen Sieben gedruckten

Schichten gezeigt. Der Druck wurde mit einer Geschwindigkeit von 100 mm/s durchgeführt. Es zeigen sich geschlossene, jedoch inhomogene Schichten bei allen Sieben. Die Schichtdicken liegen im Bereich von $14,2\ \mu\text{m}$ (PET61-64) bis $6,5\ \mu\text{m}$ (VA510-25). Wird die Druckgeschwindigkeit auf 200 mm/s erhöht, erhöht sich ebenso die Schichtdicke leicht, siehe Tabelle 2. Die Schichtdicken wurden mittels Weißlichtinterferometrie bestimmt. Wird der Anteil der Titandioxid-Nanopartikel auf 12 Gew.% erhöht, ergeben sich Druckbilder, wie sie in 4.2d-f dargestellt sind. Es zeigt sich beim größten Sieb PET-61-64 eine starke Bläschenbildung direkt nach dem Druck, auch bei den anderen beiden Sieben PET-77-55 und VA-510-25 sind diese noch teilweise vorhanden, allerdings fällt deren Zahl und Größe mit engmaschigerem Sieb deutlich geringer aus. Bei dem Sieb VA510-25 sind keine makroskopischen Bläschen mehr erkennbar, stattdessen handelt es sich um lokale Materialansammlungen. Da eine möglichst hohe Partikelkonzentration zu bevorzugen ist, wird in den nachfolgenden Untersuchungen daher nur noch mit dem Edelstahlsieb VA510-25 gearbeitet. Zudem zeigte sich nur bei diesem Sieb eine Schichtdicke von $d \leq 10\ \mu\text{m}$. Aufgrund der besseren Homogenität wird jedoch weiterhin eine Partikelkonzentration von 8,82 Gew.% verwendet.

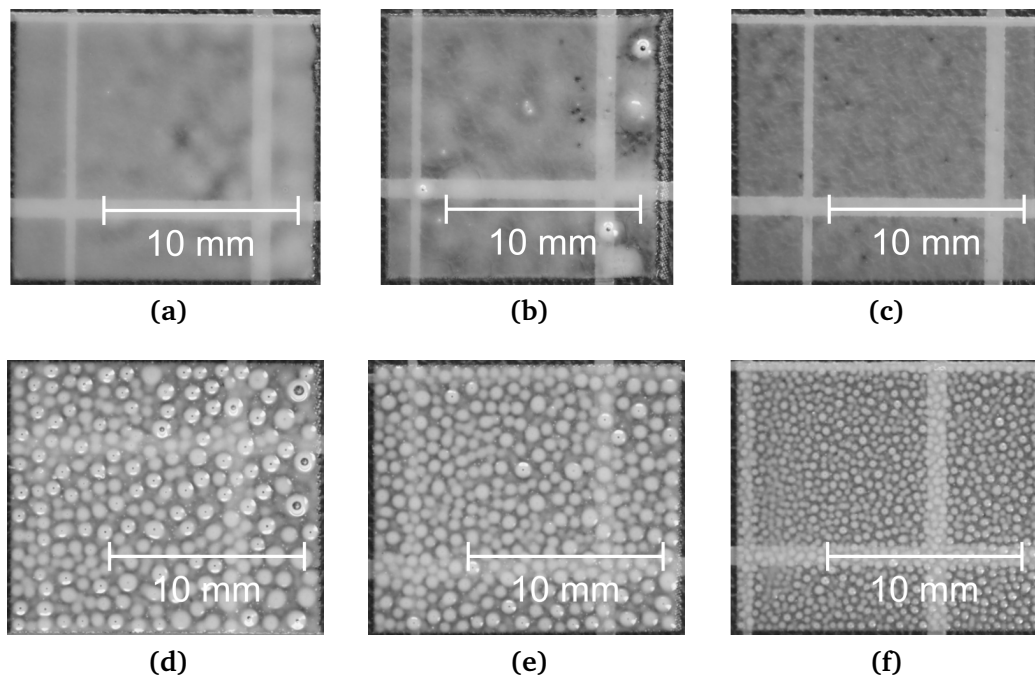


Abbildung 4.2 – Druckbilder mit verschiedenen Sieben. (a) PET 61-64, $d_{\text{th}} = 30\ \mu\text{m}$, 8,82 Gew.% TiO_2 , (b) PET 77-55, $d_{\text{th}} = 23\ \mu\text{m}$, 8,82 Gew.% TiO_2 , (c) VA510-25, $d_{\text{th}} = 14\ \mu\text{m}$, 8,82 Gew.% TiO_2 . (d) PET 61-64, $d_{\text{th}} = 30\ \mu\text{m}$, erhöhter Nanopartikelgehalt von 12 Gew.% TiO_2 , (e) PET 77-55, $d_{\text{th}} = 23\ \mu\text{m}$, 12 Gew.% TiO_2 , (f) VA510-25, $d_{\text{th}} = 14\ \mu\text{m}$, 12 Gew.% TiO_2 .

Die lokalen Materialansammlungen beim Druck mit VA510-25 können auf eine schlechte Benetzung auf dem Substrat zurückgeführt werden. Um die Benetzung zu verbessern wird eine Substratvorbehandlung mit Sauerstoffplasma durchgeführt und in der Zeit variiert. Ziel ist es, den Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Substrat zu verringern, was ein „Zusammenfließen“ der durch die offene Siebfläche gedruckten Stellen begünstigt. In Abbildung 4.3a-c sind die Druckbilder nach einer Behandlung ohne (a), sowie nach 1 min (b) und 5 min (c) dargestellt. Es zeigt sich ein mit zunehmender Dauer deutlich feineres Druckbild mit verbesserter Homogenität. Ab einer Dauer von 5 min zeigte sich keine Veränderung mehr. Wie bereits in Abbildung 4.1 diskutiert wurde, sinkt die Viskosität mit steigender Temperatur deutlich ab. Dieser Effekt lässt sich zu Nutze machen, um die Homogenität nach dem Druck weiterhin zu verbessern.

Hierzu wurden die Proben direkt nach dem Druck in einen Vakuumofen transferiert und bei 40 °C für unterschiedliche Dauer behandelt. Da der thermische Initiator im Material ab einer Temperatur von 60 °C zur Polymerisation und Vernetzung führt, sollte diese Temperatur nicht überschritten werden. In Abbildung 4.4 ist das Druckbild (a) ohne Behandlung, (b) nach 30 min und (c) 60 min dargestellt. Es zeigt sich eine verbesserte Homogenität bei 60 min Behandlung, danach ändert sich die Homogenität nicht mehr. Nach Anwendung aller Optimierungsschritte wird ein Druckbild erreicht, welches in Abbildung 4.5a dargestellt ist. Die resultierende Schichtdicke beträgt hierbei 10 µm und befindet sich damit im Bereich der Vorgaben. Es wird eine homogene Fläche ohne signifikante Defekte erreicht. In Abbildung 4.5b ist eine mittels Weißlichtinterferometrie gemessene Topographie der Strukturkante dargestellt. Es zeigt sich eine scharfe Kante ohne signifikante Druckschulter, sodass bei Trocknung bzw. Polymerisation kein Kaffee-Ring-Effekt auftritt.

Sämtliche Optimierungsschritte wurden auf ein vom Projektpartner Osram OLED GmbH bereitgestellten Layout angewendet und auf Glasplatten der Größe 20 x 20 cm² gedruckt. Die Gesamtdruckfläche beträgt 15 x 15 cm². Innerhalb dieser Fläche werden 5 x 5 Quadrate einer Größe von jeweils 15,8 x 15,8 mm² gedruckt, worauf später ein weißer OLED Stack von Osram OLED GmbH prozessiert wird. Die bedruckten Flächen sind etwas größer als die später zu prozessierenden OLEDs, um gegebenenfalls kleine Fehler in der Ausrichtung von Substrat und OLED-Aufdampfmaske zu kompensieren. Zusätzlich sind Alignment Marker (zwei Kreuze) sowohl im Drucksieb, als auch durch Laserung im Substrat eingefügt, um das Sieb vor dem Druck korrekt auf die Position des Substrats anzupassen. Fotografische Aufnahmen der gedruckten Platten sind Abbildungen 4.6a und b dargestellt.

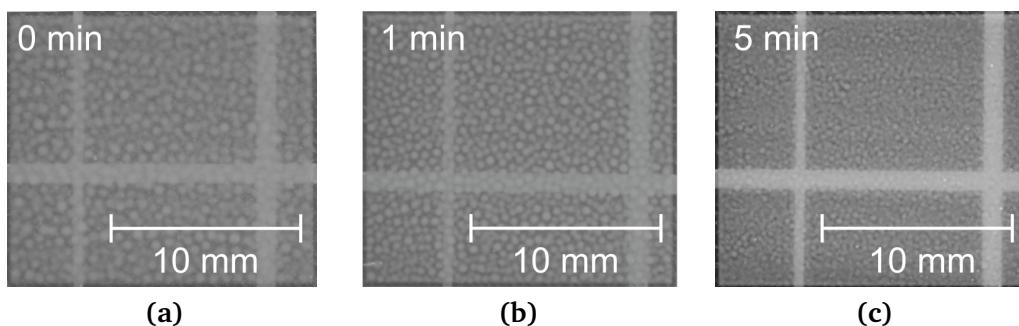


Abbildung 4.3 – Druckbilder nach Vorbehandlung des Substrats mit O₂-Plasma nach einer Dauer von (a) 0 min, (b) 1 min, (c) 5 min.

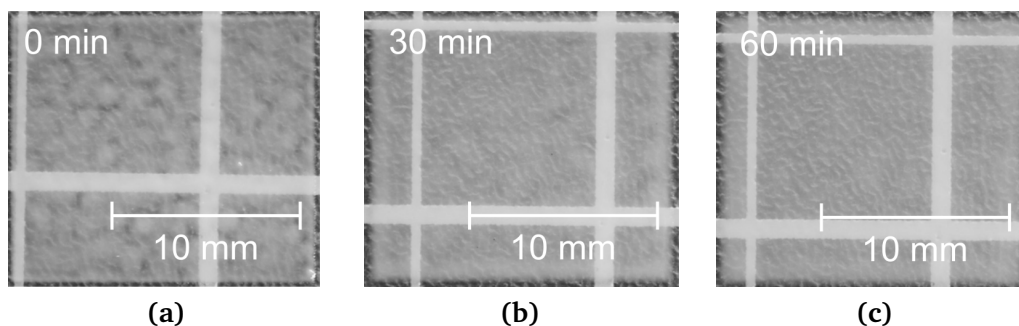


Abbildung 4.4 – Druckbilder nach der Nachbehandlung im Vakuumofen bei 40 °C nach einer Dauer von (a) 0 min, (b) 30 min, (c) 60 min.

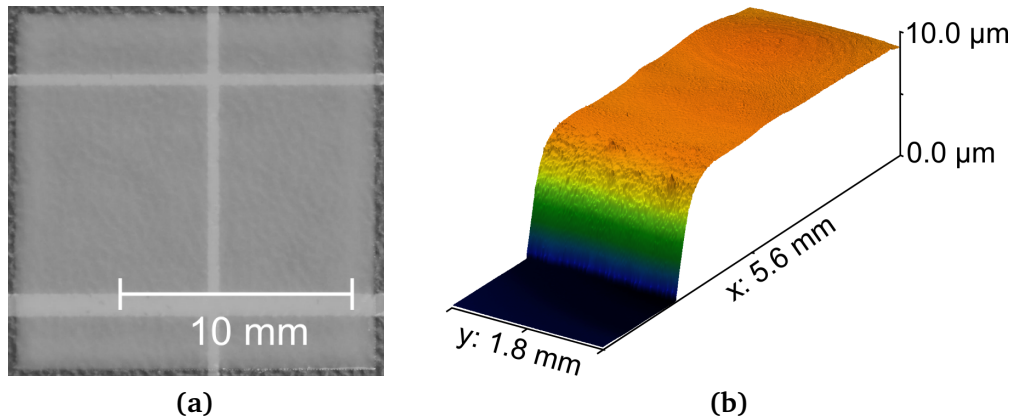


Abbildung 4.5 – (a) Foto einer gedruckten Schicht mit allen angewendeten Optimierungsschritten. (b) Topographie der gedruckten Schicht am Rand. Es zeigt sich eine steile Kante ohne signifikante Druckschulter.

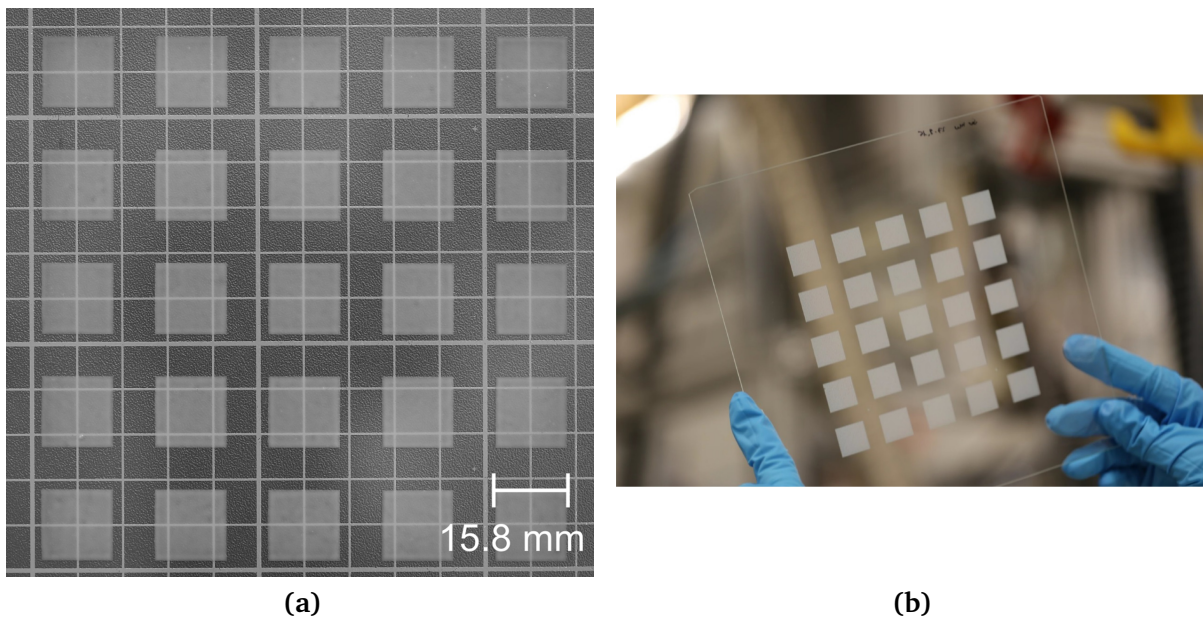


Abbildung 4.6 – Fotografische Aufnahmen einer bedruckten Platte. Es zeigt sich eine homogene Verteilung des Materials über der gesamten Platte.

4.1.3 Optische und morphologische Charakterisierung

In Abbildung 4.7 sind die optischen Eigenschaften der optimierten Streuschichten, welche mittels UV-VIS Spektrometrie aufgenommen wurden, dargestellt. Es zeigt sich in (a) eine Gesamttransmission, d.h. direkte und diffuse Transmission, von 50 bis 80% im relevanten Wellenlängenbereich von 400 bis 780 nm. Die direkte Transmission zeigt eine deutlich stärker abnehmende Tendenz, was auf eine stark wellenlängenabhängige Streuung hindeutet. Die Abnahme der Transmission im niedrigen Wellenlängenbereich ist neben der Streuung insbesondere auf die intrinsische Absorption der Polymere Bisphenol A Dimethacrylat und Benzylmethacrylat zurückzuführen, welche stark UV-absorbierende aromatische Anteile enthalten; andererseits absorbieren die Nanopartikel aus TiO_2 ebenfalls in diesem Wellenlängenbereich. Insgesamt bleibt die Absorption aber in einem weiten Bereich von etwa 450 nm bis 780 nm konstant bei unter

10% und steigt erst bei niedrigeren Wellenlängen deutlich an, wie in Abbildung 4.7b dargestellt ist. Die direkte Transmission fällt bei niedrigen Wellenlängen nochmals deutlich stärker ab als die diffuse Transmission, was auf die verstärkte Streuwirkung der Nanopartikel in diesem Bereich zurückzuführen ist. Dadurch ergibt sich ein stark wellenlängenabhängiger Haze, welcher von über 90% bei 400 nm auf 25% bei 780 nm abfällt. Dieser starke Abfall hin zu hohen Wellenlängen kann auf die geringe Partikelgröße von nominell 21 nm zurückgeführt werden. Die Reflektivität liegt im Bereich von 20 bis 40% und zeigt ein mit abnehmender Wellenlänge leicht ansteigendes Verhalten. Die diffuse Reflexion kann zur Mehrfachstreuung der Substratmoden führen, was vorteilhaft für deren Auskopplung sein kann.

In Abbildung 4.8 ist eine rasterkraftmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer Streuschicht dargestellt. Es wird ein Rauheitswert von 23 nm (rms) errechnet, womit sich die Strukturen tendenziell für die Integration in OLEDs eignen. Ein wichtiger Indikator ist ebenso der Peak-to-Valley-Wert, welcher bei 140 nm liegt. Damit liegt der Wert im Bereich der Schichtdicke des OLED-Stacks, sodass Leckströme verursacht werden könnten. Jedoch ist die Steilheit der Flanken der Agglomerate gering und liegt im Bereich von wenigen Mikrometern, sodass beim Bedampfen eine homogene Bedeckung erfolgen kann und ein Durchdringen der Struktur durch den OLED-Stack unwahrscheinlich ist.

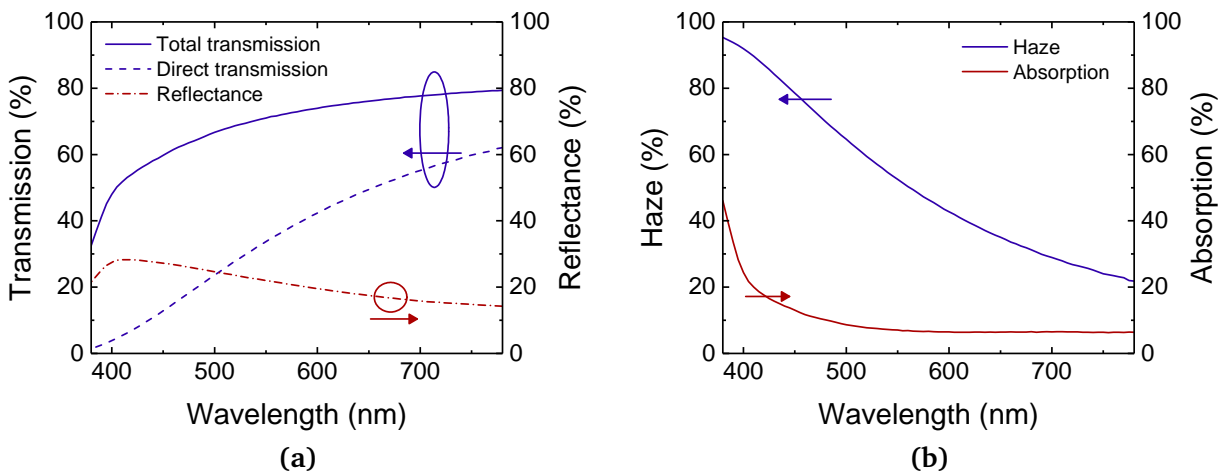


Abbildung 4.7 – Optische Eigenschaften der Streuschichten. (a) Gesamttransmission, direkte Transmission und Reflexion. (b) Haze und Absorption.

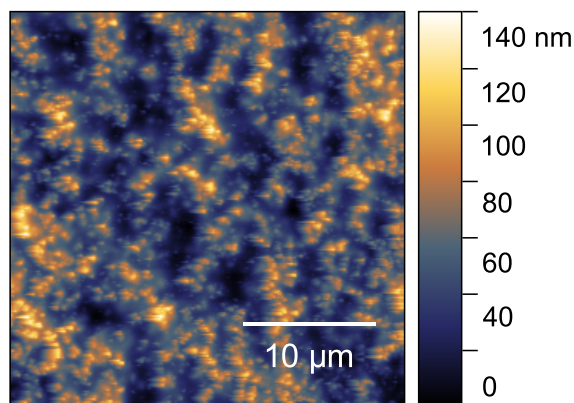


Abbildung 4.8 – Rasterkraftmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer Streuschicht.

4.1.4 Lösungsmittelstabilität und Planarisierung

Die im vorherigen Kapitel gezeigten Streuschichten weisen bereits eine ausreichend geringe Rauheit mit einem Wert von 23 nm auf, jedoch ist der Peak-to-Valley-Wert mit 140 nm noch relativ hoch. Insbesondere in Anbetracht der Möglichkeit zur Steigerung des Nanopartikelgehalts könnte dies zu Kurzschlüssen im Bauteil führen. Daher wird im Folgenden untersucht, wie die Schichten planarisiert werden können, um Rauheit und Peak-to-Valley-Wert zu reduzieren. Die Planarisierung wurde hierzu mit einem kommerziell erhältlichen, hochbrechenden und vernetzbaren Monomer/Nanopartikel-Gemisch durchgeführt. Das Material PCPN-80-BMT des Herstellers Pixelligent LLC. ist ein solches Monomer, basierend auf Bisphenol A Glycerolat Dimethacrylat. Darin sind 80 Gew.% Zirkonoxid (ZrO_2) Nanopartikel mit einem nominellen Durchmesser von 5 nm dispergiert. Es resultiert ein Brechungsindex von 1,73 ($\lambda = 589 \text{ nm}$), ohne dabei zu streuen. Das Material wird zu 50 Vol.% mit PGMEA verdünnt, da die Viskosität mit $\sim 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ zu hoch ist, um es großflächig zu rakeln oder zu spincoaten. Dies erfordert eine Lösungsmittelstabilität der Streuschicht. Die Polymerisation mittels UV-Strahlung reicht dafür jedoch nicht aus und die Schicht wird durch das Lösungsmittel angelöst. Mit Hilfe des thermischen Initiators Lauroylperoxid, sowie einer ausreichend hohen Temperatur, kann jedoch ein verbesserter Grad der Polymerisation und eine verbesserte Quervernetzung erreicht werden (engl. hard bake). Dies geschieht ebenso unter Stickstoffatmosphäre bzw. Vakuum bei 150°C für 20 min.

Anschließend wird das hochbrechende Komposit PCPN-80-BMT aufgerakelt. Es wird ein keilförmiger Applikator (Zehnter ZUA2000) mit einem Applikatorabstand von $150 \mu\text{m}$ verwendet. Für ein Substrat der Größe $20 \times 20 \text{ cm}^2$ wird eine Menge von $500 \mu\text{l}$ benötigt. Die Rakelgeschwindigkeit beträgt 50 mm/s . Nach der Beschichtung wurden die Substrate zunächst für 5 min bei 100°C getrocknet, um das Lösungsmittel zu entfernen. Anschließend erfolgte eine UV-Belichtung in Stickstoffatmosphäre für 15 min bei 8 mW/cm^2 . Da mit der verwendeten Rakel jedoch keine dynamische Geschwindigkeitsanpassung möglich war, kam es zu einem Schichtdickegradienten von 5350 nm (Rakelanfang) zu 593 nm (Rakelende).

In Abbildungen 4.9a und b sind die Topographien ohne (a) und mit (b) Planarisierung aufgezeigt. Die untersuchte Stelle befindet sich mittig auf dem Substrat. Ohne Planarisierung ergibt sich ein Rauheitswert von 21 nm (rms) und ein Peak-to-Valley-Wert von 172 nm , nach der Planarisierung eine Rauheit von 2 nm und ein Peak-to-Valley-Wert von 22 nm (rms).

Eine Behandlung bei 150°C für den Hardbake stellt eine starke thermische Belastung für das Polymer dar. Dies kann zu einer Verfärbung bzw. einer verstärkten Absorption führen. Dazu wurden die Proben vor und nach dem Hardbake, sowie nach der Planarisierung optisch mittels UV-VIS Spektrometrie untersucht. Die Gesamttransmission und die Absorption sind in Abbildung 4.9c dargestellt. Es zeigt sich ein leichtes Absinken der Transmission nach dem Hardbake. Nach der Planarisierung sinkt die Transmission aufgrund der zusätzlichen Absorption der Planarisierung erneut etwas ab. Bei der Absorption zeigt ein Anstieg nach dem Hardbake. Nach der Planarisierung sinkt die Absorption jedoch wieder etwas ab. Dies kann auf die Reduzierung der Oberflächenstreuung zurückgeführt werden, da diese bei der Messung eine zusätzliche Einkopplung in Substratmoden bewirken kann. Der Haze steigt nach dem Hardbake etwas an und sinkt nach der Planarisierung wieder ab. Der Anstieg könnte durch eine höhere Rauheit nach dem Hardbake erklärt werden. Jedoch zeigt sich dies in den AFM-Aufnahmen nicht. Der leichte Abfall wird erneut durch die verringerte Oberflächenstreuung erklärt.

Die planarisierten Platten wurden nicht für die Auswertung der nachfolgenden OLED-Ergebnisse verwendet. Die Planarisierung dient jedoch als Ausblick und kann ebenso auf nanostrukturierte Bauteile angewendet werden, wie sie beispielsweise in Kapitel 6 diskutiert werden.

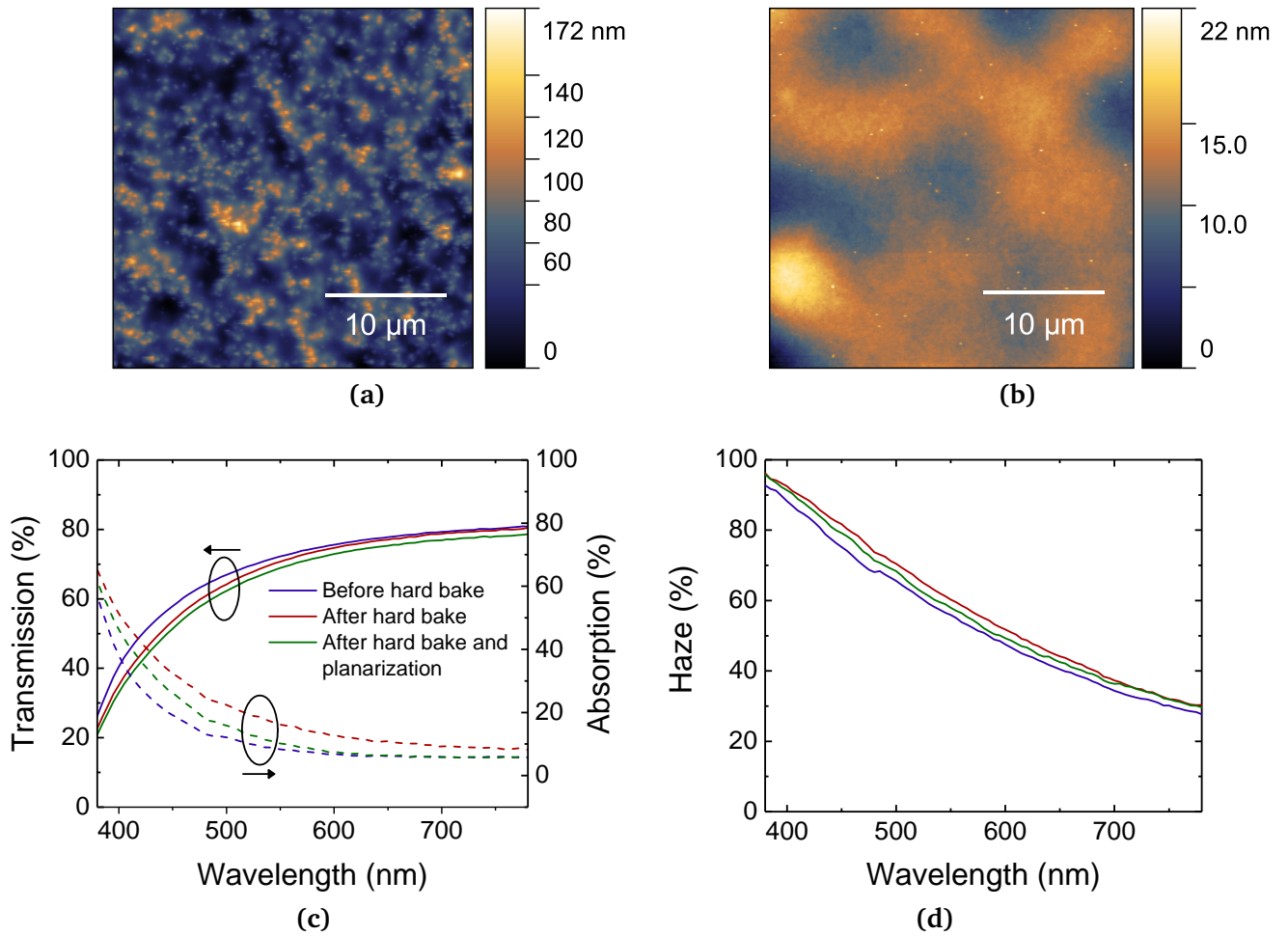


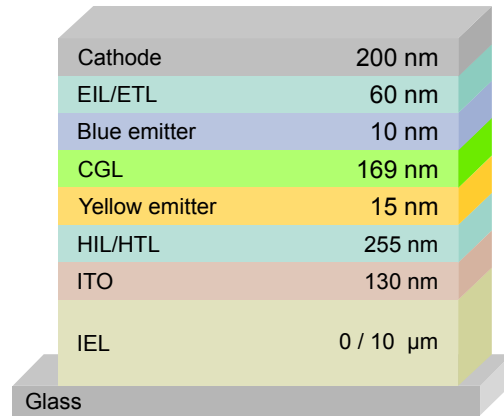
Abbildung 4.9 – (a) Topographie der Streuschicht nach dem Hardbake. (b) Topographie der Probe nach der Planarisierung. (c) Gesamttransmission und Absorption der siebgedruckten Streuschichten vor und nach einem Hardbake bei 150 °C, sowie nach der Planarisierung. (d) Haze-Werte der Proben.

4.1.5 OLED Messergebnisse

Nach dem Druck der Streuschichten auf die Glasplatten¹ wurden diese mit ITO besputtert, was in einer Sputteranlage mit Face-to-Face Targets bei Raumtemperatur durchgeführt wurde, um eine thermische Belastung der Polymere zu vermeiden und dennoch eine ausreichend hohe Transmission und Leitfähigkeit des ITO zu gewährleisten. Es wurde eine Schichtdicke von 130 nm aufgebracht, der resultierende Flächenwiderstand liegt bei ca. 50 Ohm/sq. Anschließend wurde ein weißer OLED Stack thermisch aufgedampft. Die Abscheidung geschah in einer Vakuumaufdampfanlage bei einem Druck von 10^{-7} mbar, die Abscheideraten lagen im Bereich von 0,01 bis 0,1 nm/s. Als Kathode wurde eine Silberschicht mit einer Dicke von 200 nm verwendet. Um Weißlicht zu erzeugen, wurde eine Tandemarchitektur [74, 186, 190] verwendet, welche aus einem gelben phosphoreszenten Guest-Host System, sowie einem blauen fluoreszenten Guest-Host-System besteht; beide Emittersysteme sind durch eine Ladungsträgergenerationsschicht [191] getrennt. Zur verbesserten Ladungsträgerinjektion- und Transport wurden EIL/ETL, sowie HIL/HTL an den Elektroden eingefügt. Der prinzipielle Schichtaufbau sowie die zugehörigen Schichtdicken sind in Abbildung 4.10a dargestellt. Die genauen Materialangaben sind aus Geheimhaltungsgründen nicht aufgeführt. Die aktive Leuchtfläche beträgt 13,4 x 13,4 mm².

Der emittierte Lichtstrom wurde mittels einer Ulbricht-Kugel gemessen, welche an ein kalibriertes Spektrometer (Instrument Systems CAS140) gekoppelt ist. Die elektrischen Charakteristika wurden mittels einer SMU (Keithley 2400) aufgenommen. Die Leuchtdichte, Lichtstärke und Stromeffizienz wurden unter der Annahme einer Lambertschen Emission bestimmt. In Abbildung 4.10b sind die Stromeffizienzen der Bauteile mit interner Extraktionsschicht, sowie der Referenzbauteile ohne Extraktionsschicht bei variierender Spannung dargestellt. Es zeigt sich eine Steigerung der maximalen Stromeffizienz von 68 cd/A ohne Extraktionsschicht auf 102 cd/A bei den Bauteilen mit Extraktionsschicht. Dies entspricht einer Effizienzsteigerung von 56 %. Auch bei der Betrachtung der Lichtausbeute in Abbildung 4.10c zeigt sich eine ähnliche Tendenz: die maximale Lichtausbeute steigt von 35 lm/W auf 57 lm/W, was ebenso einer Steigerung von 56 % entspricht. Die maximale Effizienzen treten bei einer Spannung von 5,75 V auf. Die Kennlinien der Bauteile mit Extraktionsschicht zeigen zudem keinen erhöhten Effizienz-Rolloff, also den Abfall der Effizienz mit steigender Spannung, sodass keine verstärkten Ohmschen Verluste im Bauteil auftreten, welche sonst beispielsweise durch erhöhte Rauheit verursacht würden. In Abbildung 4.10d ist die Leuchtdichte über der Spannung dargestellt, hier zeigt sich eine deutlich höhere Leuchtdichte bei gleicher Spannung, wobei die Einsatzspannung gleich bleibt. Auch hieraus lässt sich schließen, dass keine Veränderung des Ladungsträgertransports oder der -injektion stattfindet, sodass die erhöhte Leuchtdichte nur auf die Streuwirkung zurückzuführen ist. Letztlich zeigt sich auch in Abbildung 4.10e, dass die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien nahezu identisch sind. Lediglich eine minimale Erhöhung der Stromdichte bei den Bauteilen mit Extraktionsschicht ist zu erkennen, was auf die leicht erhöhte Oberflächenrauheit und die damit erhöhte Oberfläche zurückzuführen ist. In der logarithmischen Darstellung der Stromdichte zeigen sich unterhalb der Einsatzspannung im Vergleich zur Referenz keine erhöhten Leckströme, sodass kaum elektrische Defekte, insbesondere lokale Kurzschlüsse, auftreten. Die Ergebnisse wurden über jeweils 5 Bauteile pro Konfiguration gemittelt und deren Standardabweichungen zusätzlich dargestellt. Aufgrund der geringen Abweichungen lässt sich auf eine gute Stabilität der Ergebnisse schließen.

¹Hinweis: In den nachfolgenden OLED-Ergebnissen wurden die nicht-planarisierten Platten verwendet. Die Planarisierung dient jedoch als Ausblick und kann ebenso auf nanostrukturierte Bauteile angewendet werden, wie sie beispielsweise in Kapitel 6 diskutiert werden.



(a)

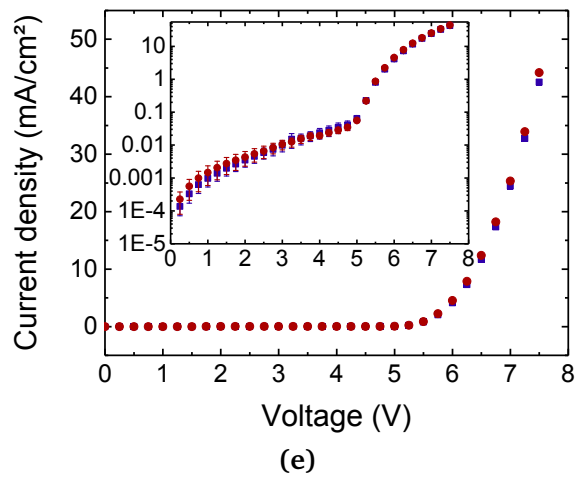
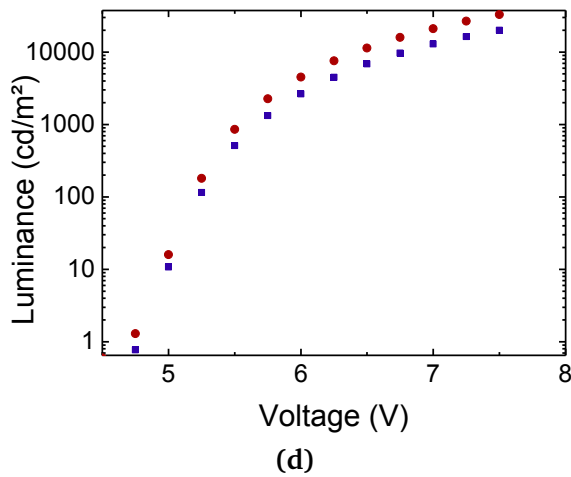
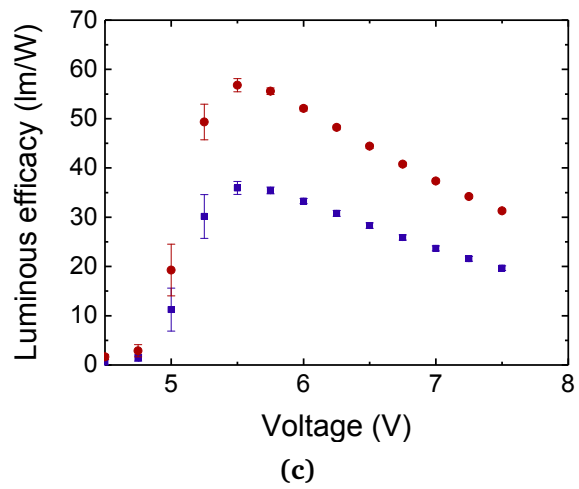
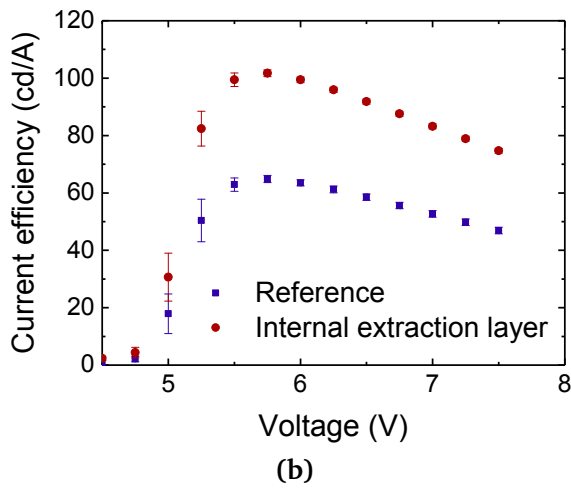


Abbildung 4.10 – (a) OLED-Schichtstapel mit entsprechenden Schichtdicken. Gemessene opto-elektronische Eigenschaften der OLEDs mit (rot) und ohne (blau) integrierte Streuschicht: (b) Stromeffizienz, (c) Lichtausbeute, (d) Leuchtdichte, (e) Stromdichte.

4.1.6 Winkelabhängige Spektren

Eine wichtige Voraussetzung weißer Lichtquellen für Beleuchtungszwecke ist, dass kein Farbverzug über unterschiedliche Betrachtungswinkel stattfindet. Aufgrund der Mikrokavität und den hohen Schichtdicken des Tandem-Stacks kommt es jedoch üblicherweise zu Dünnschichtinterferenzen, welche eine Blauverschiebung des Emissionsspektrums zur Folge haben [192]. Dies zeigt sich deutlich in den winkelabhängigen Emissionsspektren eines Referenzbauteils in Abbildung 4.11a. Alle Spektren wurden auf das jeweilige Maximum normiert. Es zeigt sich eine Blauverschiebung des Emissionsmaximums des phosphoreszenten gelben Emitters vom Emissionsmaximum bei 610 nm unter einem Winkel von 0° , hin zu 580 nm bei einem Winkel von 75° . Noch deutlicher wird dieser Effekt beim fluoreszenten blauen Emitter, welcher ein intrinsisches Emissionsmaximum von 480 nm aufweist. Unter 0° ist diese Emission durch destruktive Interferenz stark gedämpft. Unter höheren Winkeln steigt die Emission zwar wieder signifikant an, allerdings variiert die Wellenlänge des Emissionsmaximums des blauen Emitters stark. Insgesamt führt dies zu einer signifikanten Verschiebung des Farborts, wie im CIE1931-Farbdreieck in Abbildung 4.11c gezeigt ist. Unter 0° ergibt sich eine rötliche Emission ($x = 0,518, y = 0,39$), bei höheren Winkeln verschiebt sich der Farbort zu gelb ($x = 0,405, y = 0,426$). Durch Integration der internen Extraktionsschicht werden diese Effekte minimiert, wie in den Emissionsspektren in Abbildung 4.11b zu sehen ist. Die Blauverschiebung des Emissionsmaximums des gelben Emitters ist nur noch minimal. Dies zeigt sich auch beim blauen Emitter, auch hier bleibt das Emissionsmaximum nahezu identisch, nur eine leichte Variation in der Intensität ist bemerkbar. Im Farbdreieck in Abbildung 4.11d wird deutlich, dass die Emission nun unter allen Winkeln nahezu auf der Schwarzkörperlinie liegt und damit Weißlicht mit einer Farbtemperatur von 3065 K erzeugt wird. Der Farbort liegt nun nahezu konstant bei $x = 0,44$ und $y = 0,41$ und variiert nur noch in einem Bereich von $\Delta x, y < 0,013$. Die genauen Werte der CIE-Farbkoordinaten sind winkelabhängig in Abbildung 4.12a und b dargestellt. Die x-Koordinaten der Referenz fallen im Bereich von $x = 0,405$ bis $x = 0,518$ stetig ab, was zu einer starken Blauverschiebung führt. Die y-Koordinaten steigen im Bereich von $y = 0,391$ bis $y = 0,426$ stetig an, was in einer Verschiebung in Richtung grüner Emission resultiert. Zwar zeigt sich beim Bauteil mit integrierter IEL ein ähnlicher Anstieg bzw. Abfall, jedoch liegen die Werte quantitativ deutlich darunter und der Farbort wird damit stabiler. In Abbildung 4.11e sind die integrierten, winkelabhängigen Spektren von IEL und Referenz dargestellt. Dies stellt ein Maß für die Helligkeit bzw. Leuchtdichte dar. Zudem ist jeweils das berechnete Lambertsche Emissionsprofil eingezeichnet. Das Referenzbauteil zeigt bis 30° eine annähernd Lambertsche Emission, unter höheren 30° liegt die Intensität unterhalb derer. Beim Bauteil mit IEL zeigt sich im Winkelbereich um 30 bis 50° eine im Vergleich zur Lambertschen Emission leicht erhöhte Intensität. Unter allen anderen Winkeln liegt die Emission gleichauf. Insgesamt zeigt sich damit eine gute Übereinstimmung mit der Lambertschen Emission durch Integration der IEL, also eine gleichbleibende Leuchtdichte unter allen Betrachtungswinkeln.

Der spektrale Unterschied zwischen Referenz und Bauteil mit IEL wird ebenso deutlich in den fotografischen Aufnahmen der OLEDs in Abbildung 4.13. Im ausgeschalteten Zustand (a) ist zunächst ein deutlicher Unterschied zwischen der spiegelnden (links, ohne IEL) und diffusen (rechts, mit IEL) Reflexion der Metall-Kathode zu erkennen. Im eingeschalteten Zustand (b) zeigt sich beim Referenzbauteil (links) die rötliche Emission aufgrund der Dämpfung der blauen Emission, während das Bauteil mit Extraktionsschicht (rechts) eine warmweiße Emission und eine höhere Helligkeit aufweist. Die Auskopplung geschieht aufgrund der Streuung über die aktive Leuchtfläche hinaus, wie in der sichtbaren Emission unten und rechts der aktiven Leuchtfläche zu sehen ist. Die Aufnahmen entstanden unter einem Betrachtungswinkel von 0° .

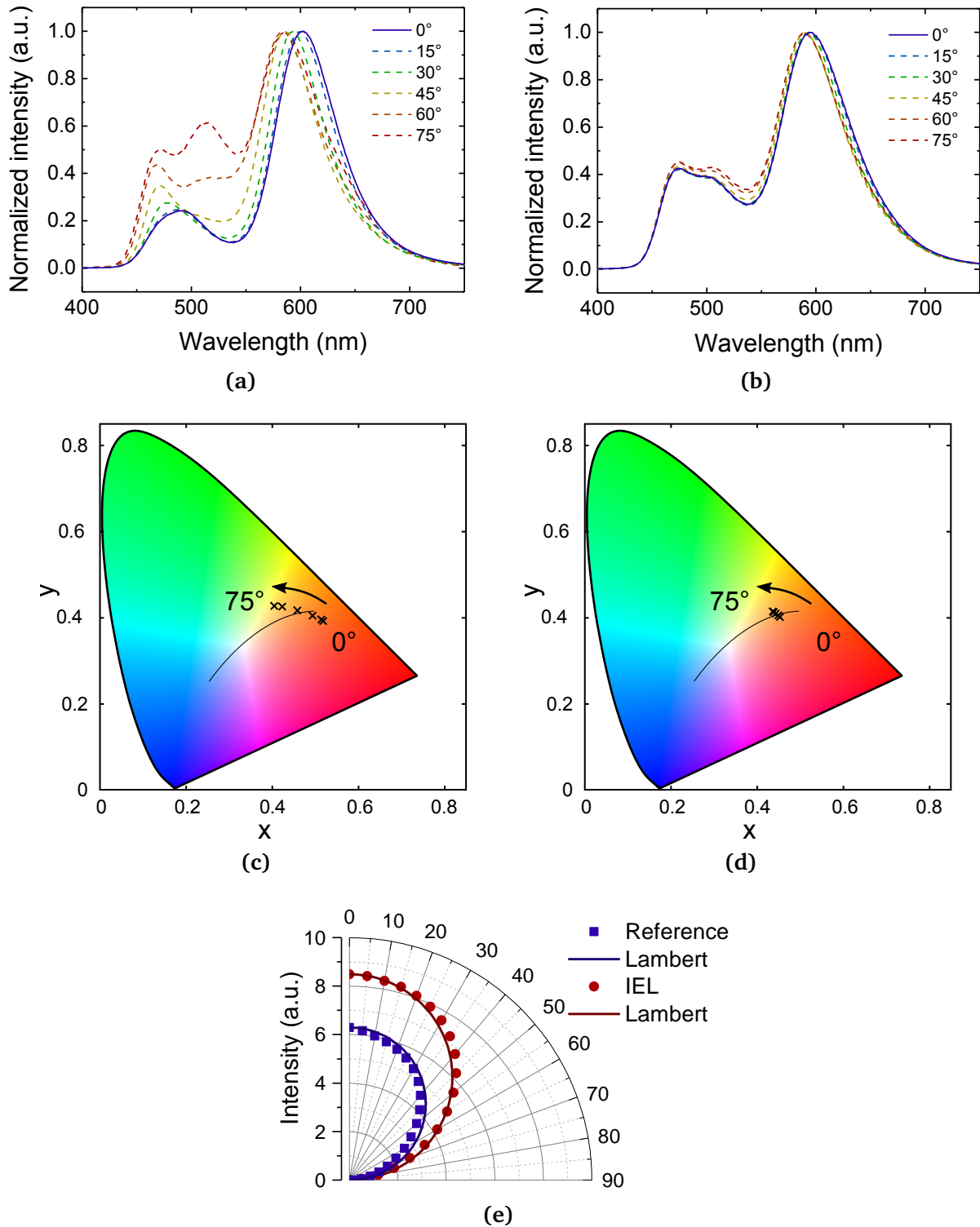


Abbildung 4.11 – Mittels Goniometer gemessene, winkelabhängige Spektren bei 0° bis 75° Betrachtungswinkel. (a) Normierte Spektren der Referenzbauteile ohne Streuschicht und (b) Bauteile mit integrierter Streuschicht (c) Farbdreieck mit eingezeichneten Farborten unter 0° bis 75° Betrachtungswinkel der Referenzbauteile ohne Streuschicht und (d) mit integrierter Streuschicht. (e) Winkelabhängige, integrierte Spektren von Bauteilen mit und ohne IEL, sowie Vergleich mit Lambertscher Emission.

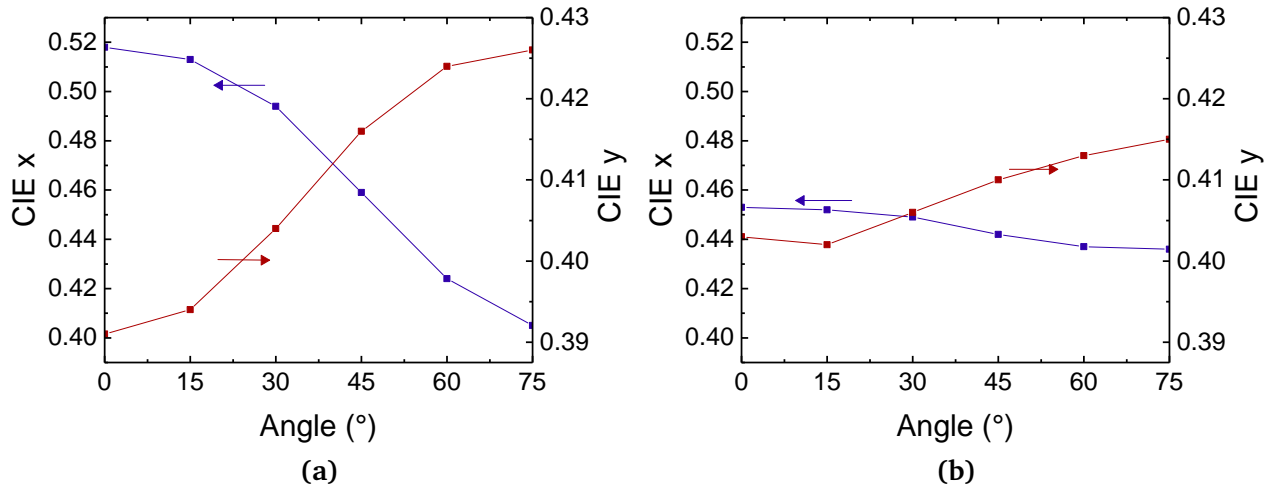


Abbildung 4.12 – CIE1931 x- und y-Koordinaten. (a) Referenzbauteil ohne IEL. (b) Mit IEL.

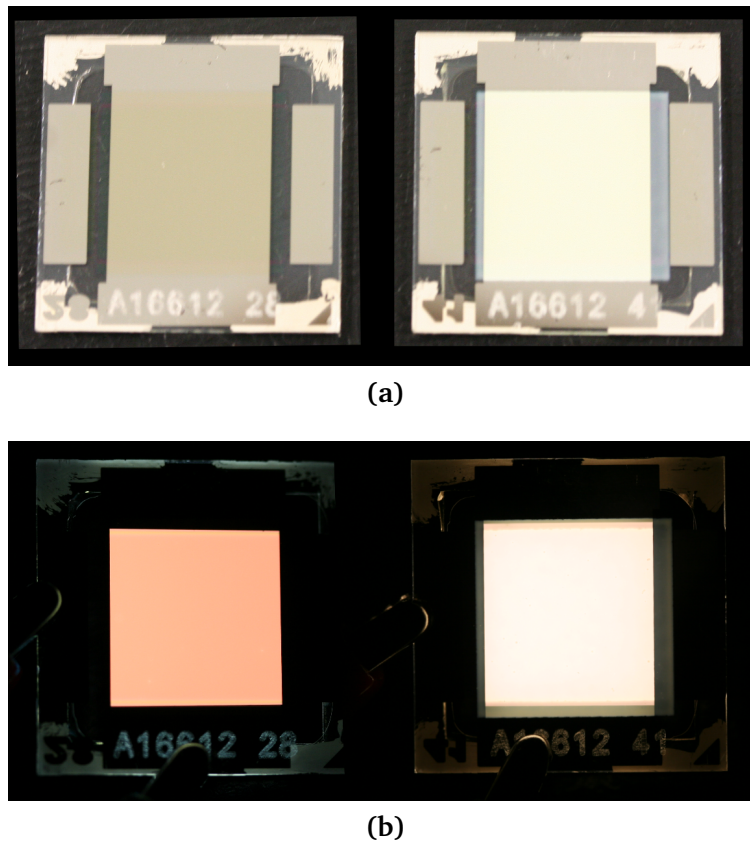


Abbildung 4.13 – (a) Fotografische Aufnahmen der OLEDs im ausgeschalteten Zustand ohne Streuschicht (links) und mit Streuschicht (rechts). (b) Aufnahmen der OLEDs im eingeschalteten Zustand ohne Streuschicht (links) und mit Streuschicht (rechts).

4.1.7 Zusammenfassung

Es wurde eine Materialkomposition für hochbrechende Streuschichten entwickelt, welche auf einem Monomer/Nanopartikel-Komposit basiert. Die hochbrechenden Eigenschaften wurden durch chemische Dotierung, sowie durch Integration eines hohen Anteils an Titandioxid-Nanopartikeln erreicht. Letztere erzielen zudem gleichzeitig eine optische Streuwirkung. Aufgrund der resultierenden, hohen Viskosität eignet sich das Material zur großflächigen Prozessierung mittels Siebdruck. Ein Siebdruck-Prozess wurde entwickelt, sodass eine Schichtdicke von $10\ \mu\text{m}$ erreicht wird. Der Prozess wurde dahingehend angepasst, dass ein möglichst homogenes Druckbild erreicht wird. Dies konnte durch geeignete Vor- und Nachbehandlung des Substrats erreicht werden. Das Material konnte auf einer Fläche von bis zu $15 \times 15\ \text{cm}^2$ gedruckt werden. Die Streuschichten wurden anschließend zwischen Glassubstrat und Anode eines Weißlicht-emittierenden OLED-Stacks eingebracht. Es konnte eine signifikante Effizienzsteigerung von 56 % erreicht werden, ohne die elektrischen Eigenschaften des Bauteils zu verändern. Durch die Streuwirkung wurden zudem die durch Dünnschichtinterferenzen hervorgerufenen, winkelabhängigen Variationen des Emissionsspektrum vermindert, sodass eine Lambertsche Emission und eine spektrale Stabilität erreicht werden konnte.

4.2 Inkjet-gedruckte Streuschichten

Neben dem in Kapitel 4.1 vorgestellten Siebdruck-Prozess zur Herstellung von Extraktionsschichten ist ein weiteres, digitales Druckverfahren von großer Bedeutung in der Industrie. Der Tintenstrahldruck ist ein weit verbreitetes Druckverfahren, das sich in nahezu jedem Haushalt findet. Es zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass ein digitales Druckbild am Computer erzeugt und direkt am Inkjet-Drucker umgesetzt werden kann.

Zwar findet dieses Verfahren bisher hauptsächlich im Tintendruck auf Papier Anwendung, allerdings hat das Verfahren im Bereich der gedruckten Elektronik in jüngster Zeit großes Interesse geweckt [180, 193–196]. Es zeichnet sich durch eine hohe Materialausbeute aus, da anders als beim Siebdruck oder Flexodruck nur die tatsächlich zu bedruckende Bereiche mit Material aufgefüllt werden [180]. Dadurch können bisher ineffiziente Strukturierungsverfahren wie Lithographie ersetzt werden, die ansonsten zeit- und kostenaufwendig sind und eine geringe Materialausbeute aufweisen.

Erste Anwendungen aus dem Hintergrund der (organischen) Elektronik liegen im Druck von Leiterbahnen aus Silbertinten [197, 198], Isolationsschichten zur Strukturierung bzw. Pixellierung von Bauteilen [199] und Dünnschichten wie Elektroden [200–202] und Transport- und Emitterschichten [178, 203–207]. Es wurde bereits über vollständig gedruckte OLEDs berichtet [208, 209]. Auch Sekundäroptiken, wie beispielsweise Mikrolinsenarrays, wurden bereits mit diesem Verfahren gedruckt [179, 210]. Da sich Polymer/Nanopartikel-basierte Streuschichten zur effizienten Lichtauskopplung eignen, werden in diesem Kapitel Materialkompositionen und angepasste Inkjet-Prozesse vorgestellt. Die gedruckten Schichten werden in monochromatische OLEDs als interne Extraktionsschicht integriert und charakterisiert. Die elektro-optischen Eigenschaften der Bauteile mit integrierten Streuschichten werden anschließend diskutiert.

4.2.1 Materialkomposition

Ausgangsmaterialien sind neben dem bereits in Kapitel 4.1 verwendeten Sartomer SR 348 L zwei weitere Monomere: Syntholux 291 EA (Synthopol Chemie) und Bisphenol A Glycerolat Dimethacrylat (Sigma Aldrich). Als Additive kommen erneut BMA zur Viskositätsanpassung, BDDMA zur verbesserten Quervernetzung der Polymerketten und Vinylcarbazol zur Brechungsindexerhöhung zum Einsatz. Als UV-Starter zur Initiierung der radikalischen Polymerisation wird Diphenyl(2,4,6-Trimethylbenzoyl)Phosphinoxid (D3358, TCI GmbH) verwendet. Zum Erreichen der optischen Streuung wird neben der Epoxy-Acrylat-basierten Mastermischung eine zweite Dispersion angesetzt, die später hinzugefügt wird. Diese besteht aus TiO_2 Nanopartikel (P25, Evonik, Durchmesser 21 nm), sowie 1,6 Hexandioldiacrylat (Sigma Aldrich) und TODS als Stabilisator. Das vernetzbare Monomer 1,6 Hexandioldiacrylat weist eine sehr geringe Viskosität auf, sodass dieses Material dazu verwendet werden kann, um die Gesamtviskosität der Inkjet-Tinte herabzusetzen. Die Nanopartikel werden zudem nur in geringer Konzentration im Monomer dispergiert, um eine Erhöhung der Viskosität, sowie ein Verstopfen der Düsen durch Agglomerate zu vermeiden. Die Verwendung eines niederviskosen Monomers hat zusätzlich den Vorteil, dass keine weiteren Lösungsmittel zu Viskositätsanpassung hinzugefügt werden müssen, was bei der Trocknung zu Kaffee-Ring-Effekten führen würde [180].

Die Zusammensetzung beider separierter Dispersionen ist in Tabelle 3 zusammengefasst. Der Gewichtsanteil der Epoxy-Acrylatmatrix bleibt für alle drei verwendeten Materialien gleich. Die Komponenten beider Dispersionen werden anschließend mit Hilfe eines Dispergierers (IKA T10 Ultra Turrax) für 5 min bei einer Geschwindigkeit von 30.000 rpm dispergiert.

In einem zweiten Schritt erfolgt die weitere Dispersion mit einem Ultraschallstab (Branson Digital W450) für 2 min bei 40 % Leistung, 50 % Tastverhältnis und 1 s Wiederholungszyklus.

Tabelle 3 – Materialkomposition der Inkjet-Tinten. Die Nanopartikel-basierte Dispersion wird separat hergestellt.

Dispersion	Material	Gewichtsanteil (Gew. %)
Epoxy-basiert	Epoxy Acrylat Matrix	23,6
	BMA	3,00
	BDDMA	3,00
	Vinylcarbazol	15,9
	D3358	4,55
Partikel-basiert	1,6 Hexandioldiacrylat	49,5
	TiO ₂ P25	0,5
	TODS	0,05

Die Partikelgrößenverteilung der Partikeldispersion wurde mittels dynamischer Lichtstreuung (Particle-Metrix NANOFlex) gemessen und ist in Abbildung 4.14 dargestellt. Der Großteil der Partikel weist eine Größe von 10 bis 20 nm auf, wie vom Hersteller angegeben. Ein kleiner Teil agglomeriert zu Clustern von einer Größe von ca. 200 nm. Letztere eignen sich insbesondere zur Lichtstreuung. Insgesamt bleibt die Partikelgröße unterhalb von 1 µm, sodass keine Verstopfung der Inkjet-Düsen auftreten sollte.

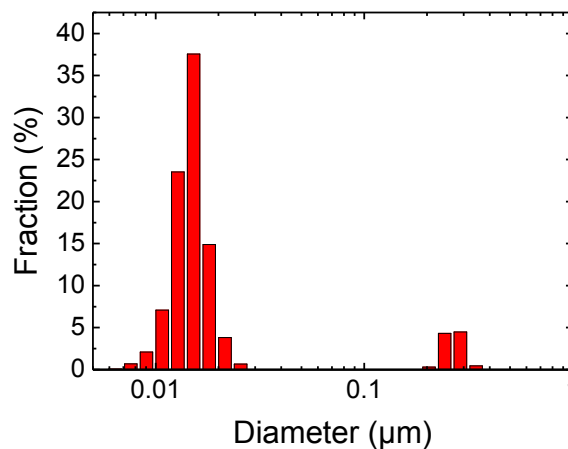


Abbildung 4.14 – Partikeldurchmesser-Verteilung der Streupartikel-Dispersion.

Da der Nanopartikelgehalt mit 0,5 % in der Gesamtmischung nur einen geringen Anteil ausmacht, ist die Gesamtviskosität insbesondere durch die Viskosität des Matrixmaterials vorgegeben. Die Viskositäten der einzelnen Dispersionen wurden mittels eines Rheometers in einem Bereich von 1 bis 200 s⁻¹ durchgeführt (Zylindermesskopf mit 40 mm Durchmesser, Neigung 4°, Spaltgröße 150 µm).

Als Substrate werden Glassubstrate mit einer Größe von 25 x 25 x 1 mm³ verwendet. Diese werden jeweils für 10 min in Aceton und Isopropanol gereinigt. Der Druck der Tinten erfolgt mittels eines Pixdro LP 50, welcher für Fujifilm Dimatix Druckköpfe umgerüstet wurde. Die Druckköpfe haben 16 Düsen mit einem Tropfenvolumen von 16 pl, die Druckauflösung beträgt 1000 dpi. Zur weiteren Reduzierung der Viskosität wurde die Tinte beim Druck auf 40 °C erhitzt.

Um eine gute Tropfenbildung und ein homogenes Druckbild zu erreichen, muss die Spannung an den Piezoelementen der Düsen für jedes Material angepasst werden. Die Spannungen für SAR liegen im Bereich von 1 - 22 V, für SYN 1 - 26 V und BPA 1 - 38 V.

Die gedruckten Proben wurden vom Projektpartner Thomas Eiselt (IMTEK, Freiburg) bereitgestellt.

Jeder Druckprozess wurde dreimal hintereinander durchgeführt, um eine genügende Materialmenge abzuscheiden und eine ausreichend hohe Streuwirkung zu erzielen. Zusätzlich wurde beim Drucken ein Qualitätsfaktor von 4 eingestellt, d.h. jede Pixelreihe wurde in 4 Schwaden gedruckt, um die Schichthomogenität zu verbessern, falls eine Düse durch Verstopfung ausfällt. Die Druckfläche beträgt $23 \times 23 \text{ mm}^2$ und wurde mittig auf das Substrat beschichtet.

Als Anodenmaterial wird aluminiumdotiertes Zinkoxid (AZO) verwendet, welches mittels eines RF-Magnetron-Sputter-Prozesses (Kurt J. Lesker) aufgetragen wurde. Als Target wurde eine Quelle aus $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ (98 gew% zu 2 gew%) verwendet. Das Target wurde auf 250°C erhitzt, bei einem Druck von $2,6 \cdot 10^{-3}$ mbar in Argon Atmosphäre. Es wurde eine Schichtdicke von 130 nm aufgetragen. Die Schichten auf reinen Glassubstraten weisen einen Flächenwiderstand von 65 Ohm/sq auf.

Die organischen Materialien wurden mittels thermischer Verdampfung (Kurt J. Lesker Spectros) aufgetragen. Es wurde ein Stack aus 5 nm MoO_3 (HTL), 15 nm MTDATA (HTL), 20 nm MTDATA:Ir(ppy)₃ (HTL:Emitter), 20 nm BPhen:Ir(ppy)₃ (ETL:Emitter), 25 nm BPhen (ETL), 1 nm LiF und 100 nm Al aufgedampft. Der Emitter ist zu jeweils 7 Gew.% in die HTL und ETL dotiert. Der gesamte Aufbau ist im Ergebnisteil in Abbildung 4.20a dargestellt, die Funktionen der einzelnen Materialien wurden in Kapitel 4.1.1 näher erläutert.

4.2.2 Material- und Schichtcharakterisierung

In den nachfolgenden Messergebnissen werden die drei Epoxy-basierten Mischungen jeweils mit SAR (Sartomer SR 348 SL), SYN (Syntholux 291 EA) und BPA (Bisphenol A Glycerolat Dimethacrylat) abgekürzt.

Die Viskosität einer Tinte ist ein entscheidender Parameter für deren Druckbarkeit, sowie der Filmbildung. Die gemessenen Viskositäten sind in Abbildung 4.15 dargestellt, dabei wurden die Scherraten im Bereich von 1 bis 200 s^{-1} variiert. Bei allen Tinten zeigt sich ein Newtonsches Verhalten. Die Viskositäten von SYN und BPA sind mit $16 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ bei 40°C vergleichbar, SAR liegt mit $11 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ etwas darunter. Die Viskositäten sind durch den Zusatz des niederviskosen 1,6 Hexandioldiacrylat im Vergleich zur reinen Epoxy-Acrylatmischung deutlich herabgesetzt. Reines Sartomer SR 348 SL weist mit $50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ einen fast fünfmal so hohen Wert auf (siehe Anhang in Kapitel A).

Mittels taktiler Profilometrie (Bruker Dektak XT) gemessene topographische Querschnitte der gedruckten Proben sind in Abbildung 4.16 dargestellt. Die Schichtdicke der SAR-Tinte liegt bei $15 \mu\text{m}$, SYN bei $23 \mu\text{m}$ und BPA bei $57 \mu\text{m}$. Die Schichtdicken wurden jeweils in der Probenmitte bestimmt, da hier später auch die OLEDs aufgedampft werden. Es zeigt sich bei SYN und BPA ein stetiger Anstieg der Schichtdicke bis zur Mitte hin, wobei die Schichtdicke entlang der Druckrichtung asymmetrisch ist und abnimmt. Die Topographie von SAR ist symmetrischer, zeigt aber deutliche Inhomogenitäten in der Probenmitte. BPA weist die höchste Schichtdicke auf, obwohl die Viskosität mit SYN vergleichbar ist. Dies kann auf die deutlich höhere, notwendige Nozzle-Spannung zurückgeführt werden, sodass pro Druckvorgang ein höherer Materialdurchsatz möglich ist. Dadurch, dass kein Lösungsmittel verwendet wird, werden Kaffee-Ring-Effekte zwar vermieden, jedoch auf Kosten des Brechungsindex, welcher mit $n = 1,55$ nur knapp über dem des Substrates liegt. Auch die Topographie ist mit dem flachen Anstieg nicht optimal.

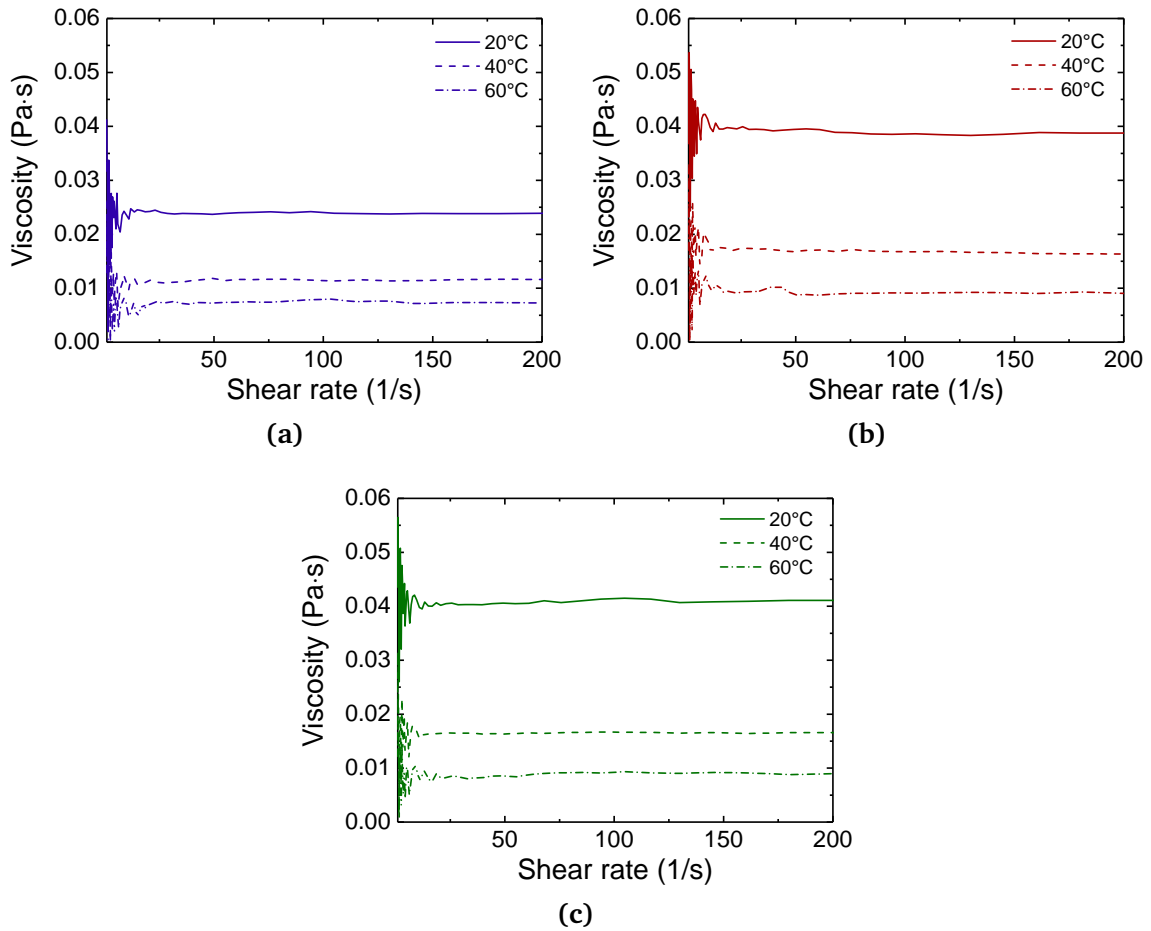


Abbildung 4.15 – Einfluss der Temperatur auf die Viskositäten der verschiedenen Tinten (a) SAR, (b) SYN, (c) BPA.

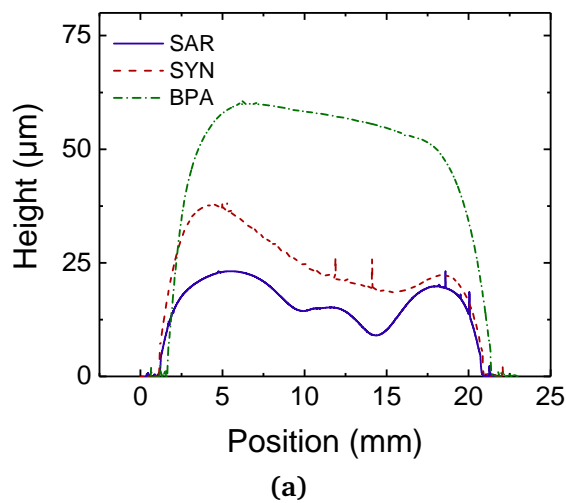


Abbildung 4.16 – Topographien der gedruckten Proben.

Dennoch wird ein defektfreies Druckbild erreicht, sodass im nächsten Schritt die Eignung zur Integration in OLEDs untersucht wird. In Abbildung 4.17 sind großflächige, mittels Weißlichtinterferometrie aufgenommene Topographien der gedruckten Schichten dargestellt. Die gemessene Fläche beträgt jeweils $84 \times 64 \mu\text{m}^2$. Bei SAR und BPA zeigt sich eine homogene Fläche mit kleineren Defekten, die durch Partikel-Agglomerate verursacht werden. SAR weist eine Rauheit (rms) von 20 nm, BPA einen Wert von 16 nm auf. Damit sind beide Schichten tendenziell für die Integration in OLEDs geeignet. SYN zeigt jedoch starke Defekte auf, die eine Größe von über $15 \mu\text{m}$ aufweisen. Der gemessene Bereich ist beispielhaft für die Schichten, da diese großen Defekte regelmäßig über dem gesamten Substrat auftreten. Die großen Defekte werden ebenso durch Partikelagglomerate verursacht, wobei diese aufgrund der Inkompatibilität mit dem Matrixmaterial deutlich größer sind. Es ergibt sich ein Rauheitswert von 64 nm, sodass diese Schichten nur bedingt für die Integration in OLEDs geeignet sind.

Weiterhin sind die optischen Eigenschaften der Schichten von großer Bedeutung. In Abbildung 4.18 sind die Gesamttransmissionskurven, sowie die jeweiligen Haze-Werte der gedruckten Schichten dargestellt. SAR und SYN weisen mit 87 % bzw. 84 % bei 500 nm die höchsten Transmissionswerte auf, BPA liegt mit 78 % etwas darunter. Die Transmission sinkt mit kürzeren Wellenlängen zunehmend ab, was durch die Absorption des Polymers und des Titandioxids verursacht wird, wie bereits in Kapitel 4.7 diskutiert wurde. Die höhere Transmission von SAR und SYN im Vergleich zu BPA kann durch die geringere Schichtdicke erklärt werden. Die direkte Transmission zeigt bei SYN einen mit 59 % insgesamt geringeren Wert als SAR (76 %), weist aber gleichzeitig einen etwas flacheren Abfall auf. Die direkte Transmission bei BPA liegt mit 46 % deutlich darunter und weist eine ähnlich starke Wellenlängenabhängigkeit wie SAR auf.

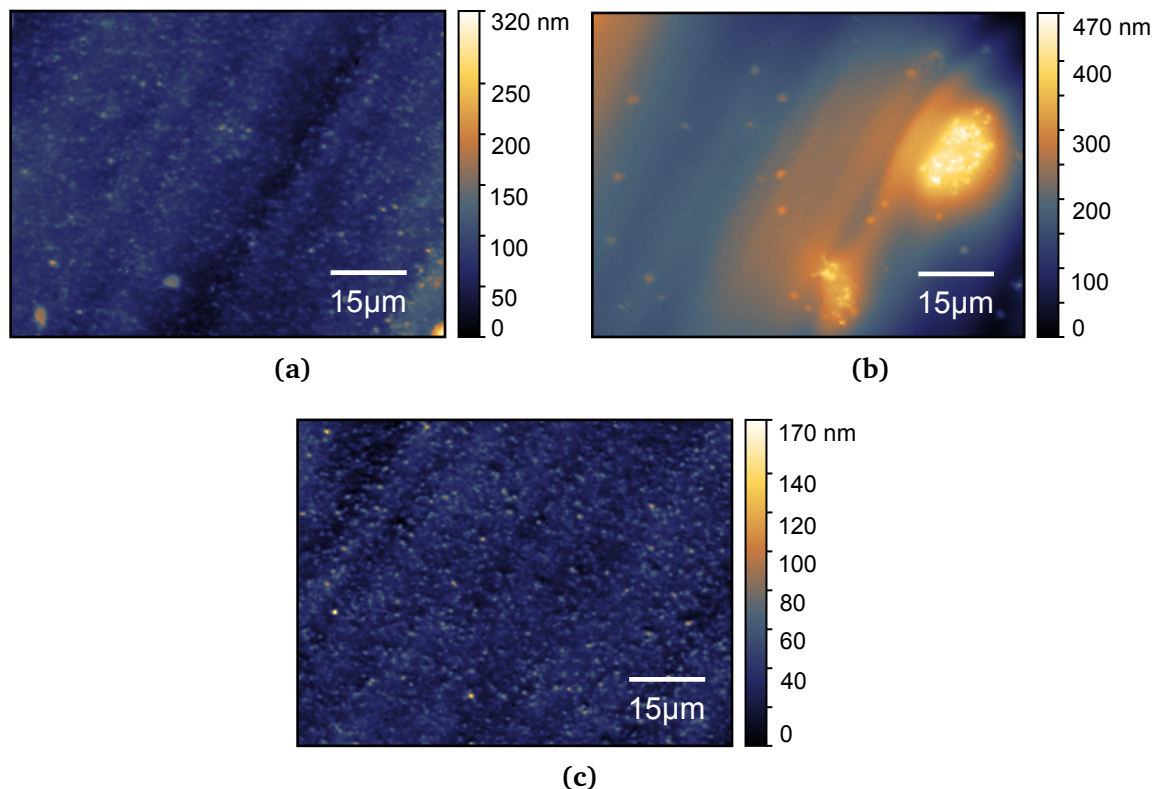


Abbildung 4.17 – Topographien der Oberflächen der gedruckten Streuschichten basierend auf (a) SAR, (b) SYN, (c) BPA.

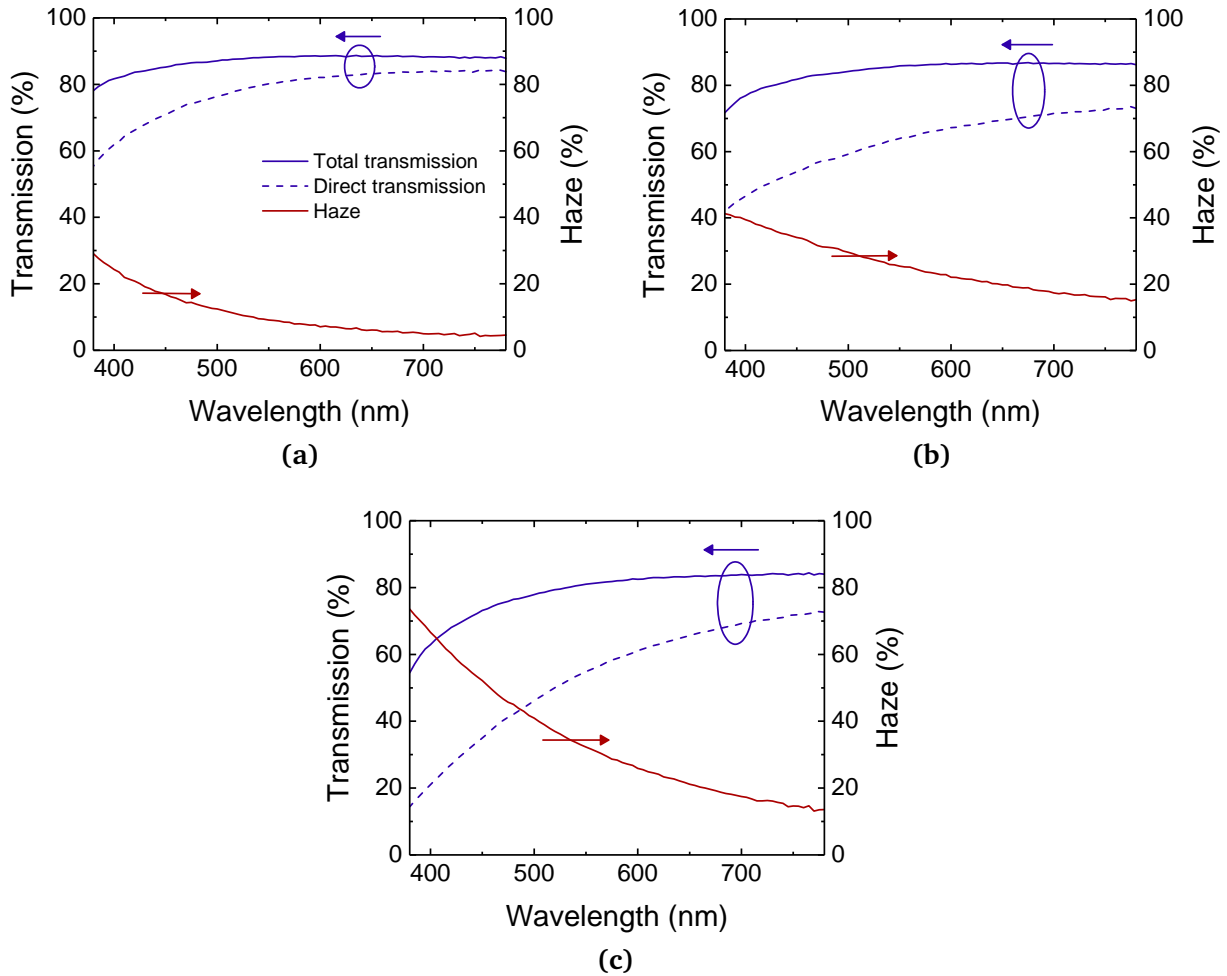


Abbildung 4.18 – Gesamttransmission, direkte Transmission und Haze der gedruckten Schichten. (a) SAR, (b) SYN, (c) BPA.

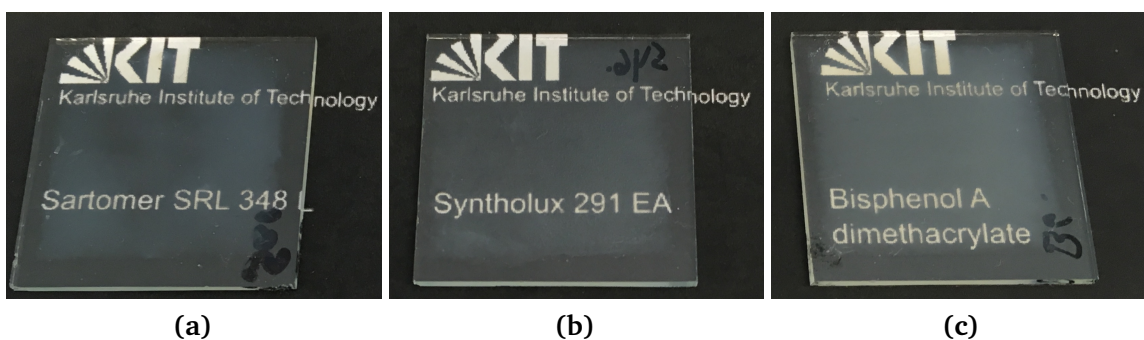


Abbildung 4.19 – Fotografische Aufnahmen der gedruckten Schichten. (a) SAR, (b) SYN, (c) BPA.

Neben einer hohen Transmission soll eine möglichst hohe Streuwirkung bzw. Haze erreicht werden. Da der Nanopartikelgehalt aufgrund des Inkjet-Prozesses sehr begrenzt ist, wird ein geringerer Haze im Vergleich zu den siebgedruckten Schichten aus Kapitel 4.7 erwartet. Aus diesem Grund werden drei Druckvorgänge direkt hintereinander durchgeführt, um einen ausreichend hohen Haze durch eine erhöhte Schichtdicke zu erreichen. SAR erreicht mit 12% bei einer Wellenlänge von 500 nm den geringsten Wert, gefolgt von SYN mit 30%, BPA erreicht mit 40% den höchsten Wert. Obwohl

SAR und SYN eine ähnliche Schichtdicke aufweisen, ist der Haze von SYN deutlich höher. Dies kann auf die Oberflächendefekte und -rauheit aus Abbildung 4.17b zurückgeführt werden, sodass hier die Oberflächenstreuung dominiert. Diese Annahme wird weiterhin unterstützt durch die verhältnismäßig geringe spektrale Abhängigkeit des Haze-Werts. Der hohe Haze-Wert von BPA wird dagegen auf die deutlich höhere Schichtdicke zurückgeführt, was wiederum durch einen höheren Materialdurchsatz beim Druck zurückzuführen ist. Die Wellenlängenabhängigkeit des Haze-Werts kann durch die geringe Partikelgröße erklärt werden.

Fotografische Aufnahmen der Schichten sind in Abbildung 4.19 dargestellt. SAR und SYN weisen eine geringe Streuwirkung auf, BPA dagegen eine deutlich sichtbare. Gleichzeitig ist eine hohe Transmission aller Proben gewährleistet.

4.2.3 OLED Messergebnisse

Auf die gedruckten Substrate, sowie auf blanke Referenzsubstrate, wurden zunächst strukturierte Anoden aus AZO und ein phosphoreszenter OLED-Stack abgeschieden. Anschließend wurden die OLEDs elektrooptisch charakterisiert. Die Messergebnisse sind in Abbildung 4.20 dargestellt. Wie in Abbildung 4.20b ersichtlich ist, weisen die Referenzbauteile ohne Streuschicht eine Stromeffizienz von 61 cd/A bei einer Leuchtdichte von 2000 cd/m² auf.

Alle Bauteile mit integrierter Streuschicht weisen eine im Vergleich zum Referenzbauteil erhöhte Stromeffizienz auf. BPA zeigt mit 80 cd/A die höchste Effizienz, was einer Verbesserung von 31 % im Vergleich zum Referenzbauteil entspricht. SYN liegt mit 76 cd/A leicht darunter, was einer Verbesserung von 25 % entspricht. SAR zeigt die geringste Effizienzverbesserung mit nur 10 % auf einen Wert von 67 cd/A.

In der Lichtausbeute zeigt sich eine ähnliche Tendenz. Das Referenzbauteil weist eine Lichtausbeute von 44 lm/W bei 2000 cd/m² auf. Die Bauteile mit integrierter Streuschicht weisen auch hier eine verbesserte Effizienz auf, wobei ebenso BPA mit 62 lm/W die beste Effizienz aufweist, was einer Verbesserung von 41 % entspricht. SAR und SYN weisen dagegen mit jeweils 52 lm/W eine um nur 18 % verbesserte Effizienz auf.

Damit zeigen sich zwei Veränderungen im Vergleich zur Stromeffizienz. Die Verbesserungen der Lichtausbeute durch Integration der Streuschichten sind im Vergleich zur Stromeffizienz leicht verändert. Zusätzlich zeigen SAR und SYN die gleiche Lichtausbeute auf. Zur Erklärung ist es notwendig, die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien aus Abbildung 4.20d zu betrachten.

SAR und BPA zeigen im Vergleich zur Referenz eine erhöhte Stromdichte. Dies kann einerseits dadurch erklärt werden, dass die Rauheit der Schichten mit einer effektiven Vergrößerung der Oberfläche einhergeht. Andererseits kann eine raue bzw. korrigierte Oberfläche zu Felderhöhungen im Dünnschichtstapel führen, was zur verbesserten Ladungsträgerinjektion bzw. -transport führen kann [162, 211]. Da die Leuchtdichte stark mit der Stromdichte korreliert, ist eine erhöhte Lichtausbeute die Folge. Eine verbesserte Injektion wirkt sich zudem ebenso positiv auf die Lichtausbeute aus. SYN hingegen zeigt eine im Vergleich zur Referenz verringerte Stromdichte. Dies könnte auf die starken Defekte bzw. Agglomerate an der Oberfläche zurückzuführen sein, was eine verschlechterte Filmbildung und damit einen erhöhten Flächenwiderstand zur Folge haben kann, wie in [61, 64] beschrieben wurde.

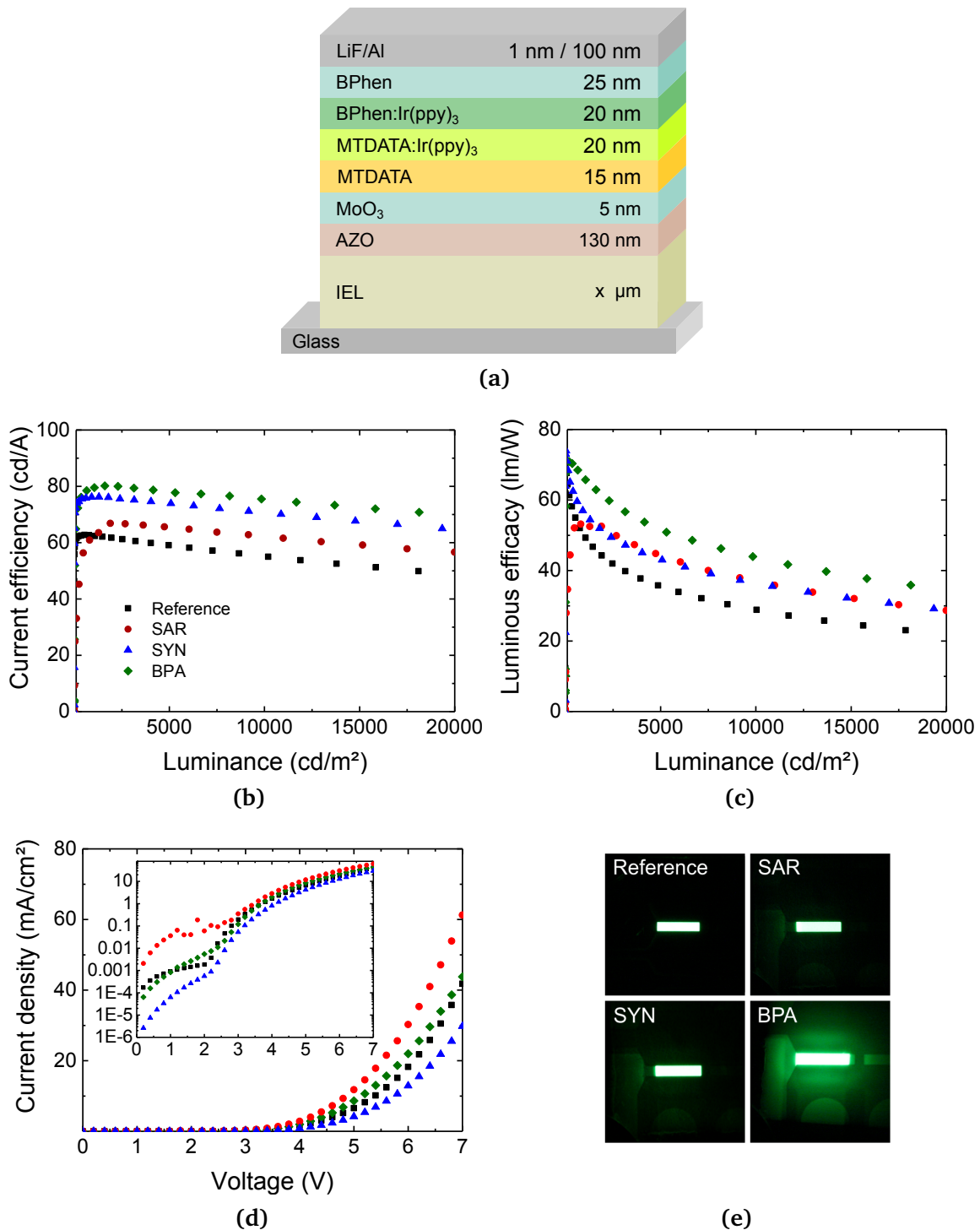


Abbildung 4.20 – (a) OLED-Schichtstapel mit entsprechenden Schichtdicken. Elektro-optische Charakteristika der OLEDs: (b) Stromeffizienz, (c) Lichtausbeute, (d) Stromdichte. (e) Fotografische Aufnahmen der OLEDs mit integrierten Streuschichten im Betrieb im Vergleich zu einer Referenz ohne Streuschicht.

Der Zusammenhang zwischen Auskoppel-effizienz und Material kann zunächst intuitiv über den Haze-Wert erläutert werden. Während SAR einen sehr geringen Haze-Wert aufweist, ist der Wert bei SYN aufgrund der Oberflächenstreuung signifikant höher, bei BPA zeigt sich der höchste Wert. Allerdings muss hier bedacht werden, dass alle Schichten eine unterschiedliche Dicke aufweisen, aber eine gleiche Nanopartikelkonzentration. Wellenleitermoden im Dünnschicht-Stack werden zunächst nur am Übergang

zwischen Anode und Streuschicht ausgekoppelt, die Auskopplung wird damit durch den Modenüberlapp (bedingt durch den Brechungsindexkontrast) und die Nanopartikelkonzentration definiert. Wird davon ausgegangen, dass die Agglomeratbildung in allen Materialien gleich ist, müsste die Auskopplung von Wellenleitermoden bei allen Konfigurationen gleich sein. Im Fall von SYN wird die Auskopplung zudem durch Oberflächenstreuung an der rauen Oberfläche begünstigt. Es muss jedoch bedacht werden, dass die Wellenleitermoden nicht zwangsläufig an Luft ausgekoppelt werden, sondern auch anteilig in das Substrat. Da sich hierbei weitere Substratmoden ausbilden, kann es zur Mehrfachstreuung der Substratmoden kommen, welche eine höhere Chance zur Auskopplung haben, je höher der Haze ist. Somit werden durch die Schichten sowohl Wellenleitermoden, als auch Substratmoden ausgekoppelt.

Die Verbesserung der Auskoppelleffizienz ist mit etwas mehr als 30 % vergleichsweise moderat, was sowohl am geringen Brechungsindex des Matrixmaterials mit $n = 1,55$ liegt, als auch an dem mit 0,5 Gew.% relativ geringen Anteil an Streupartikel und dem damit ebenfalls geringen Streuquerschnitt bzw. Haze. Durch Wahl eines höherbrechenden Materials, einem höheren Anteil an Nanopartikel, sowie Nanopartikel mit einem größeren Durchmesser, könnten die Effizienzen weiterhin verbessert werden [171, 186].

Fotografische Aufnahmen der OLEDs im Betrieb sind in Abbildung 4.20 dargestellt. Es zeigt sich deutlich die starke Streuwirkung bei BPA. Die Streuwirkung von SAR und SYN ist dagegen deutlich geringer und zeigt sich insbesondere durch die diffuse Reflexion an den Metall-Elektroden, welche bei der Referenz nicht sichtbar ist.

In Abbildung 4.21a sind die gemessenen Emissionsspektren der Bauteile in einer Ulbricht-Kugel bei einer Stromdichte von 15 mA/cm^2 dargestellt. Es zeigt sich ein Emissionsmaximum bei 514 nm, sowie eine Erhöhung der Intensitäten bei den Bauteilen mit interner Extraktionsschicht. Die Bauteile mit IEL zeigen ein etwas schmaleres Spektrum, was für eine wellenlängenselektive Auskopplung spricht. In Abbildung 4.21b sind einerseits die auf das Emissionsmaximum normierten Spektren, sowie die auf das Referenzspektrum normierten Spektren (engl. enhancement factor) der Bauteile mit Extraktionsschicht dargestellt. Hier wird deutlich, dass die Integration der IELs zu einem schmaleren Emissionsspektrum führt. Üblicherweise führt eine veränderte Mikrokavität zu einem schmaleren Emissionsspektrum, was in diesem Fall durch die integrierten Streuschichten jedoch nicht der Fall sein kann, da Dünnschichtinterferenzen nicht mehr bzw. nur stark vermindert auftreten. In den Verbesserungsfaktoren (enhancement factors) zeigt sich jedoch, dass die maximale Effizienzverbesserung bei einer Wellenlänge von 490 nm auftritt, was im Vergleich zum Emissionsmaximum etwas verschoben ist. Zusätzlich sinkt die Effizienzverbesserung hin zu höheren Wellenlängen ab. Um die wellenlängenabhängige Auskopplung zu untersuchen, wurde zunächst das Modenprofil im OLED-Stack bei einer Wellenlänge von 500 nm und einer Wellenlänge von 600 nm berechnet. Die Profile des Betragsquadrats des E-Feldes $|E|^2$ sind in Abbildungen 4.21c und d dargestellt. Es zeigt sich ein gewisser Überlapp der TE_0 -Mode mit dem Substrat, bzw. in diesem Falle der Streuschicht. Die Profile beider Wellenlängen unterscheiden sich darin, dass bei 500 nm eine weitere TM-polarisierte Mode auftritt, welche einen besonders starken Überlapp mit dem Substrat aufweist. Entsprechend stark kann die Mode aus dem Bauteil gestreut werden. Zusätzlich ist in Abbildung 4.21e das Dispersionsdiagramm des verwendeten OLED-Stacks dargestellt, in dem die Positionen aller Moden eingezeichnet sind. Dabei fällt auf, dass die TM_1 -Mode nur unterhalb von etwa 550 nm propagiert und zudem nahe an der Substratlinie verläuft. Die Auskopplung dieser TM_1 -Mode kann ein Indiz für die wellenlängenselektive Auskopplung sein.

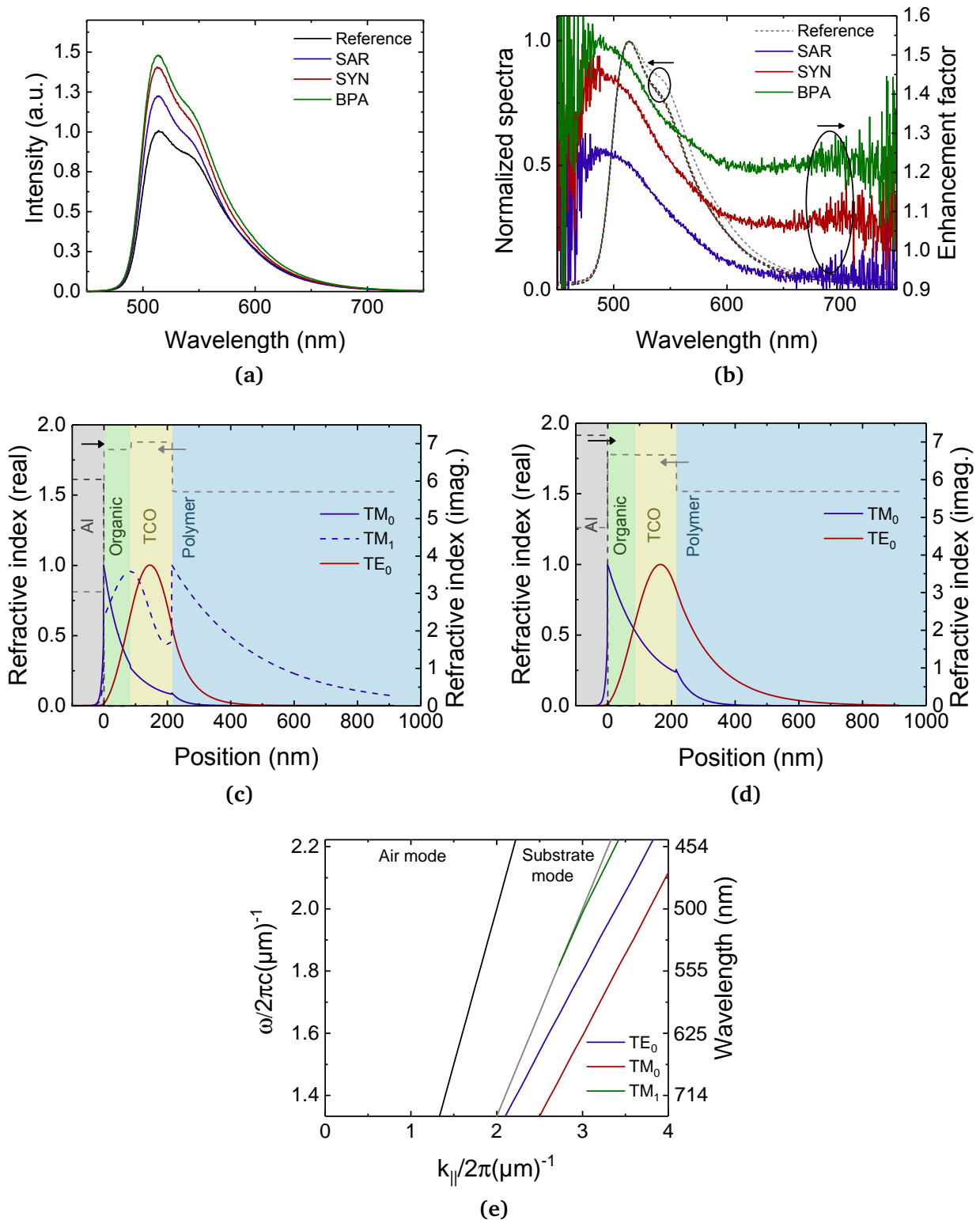


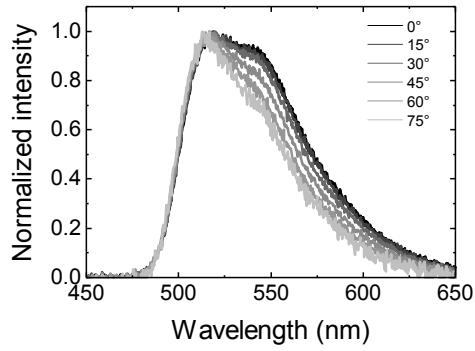
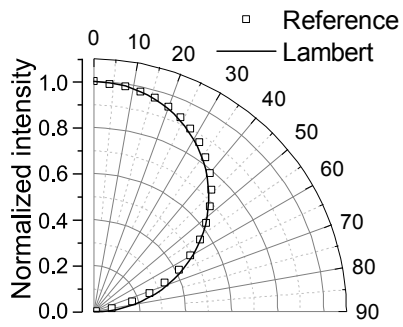
Abbildung 4.21 – (a) Emissionsspektren der untersuchten Konfigurationen bei 15 mA/cm^2 . (b) Auf das Emissionsmaximum normierte Spektren, sowie auf das Referenzspektrum normierte Spektren der Bauteile mit integrierter Streuschicht. (c) Modenprofil im OLED-Stack bei $\lambda = 500 \text{ nm}$. (d) Modenprofil im OLED-Stack bei $\lambda = 600 \text{ nm}$. (e) Gesamtes Dispersionsdiagramm des verwendeten OLED-Stacks.

4.2.4 Winkelabhängige Spektren

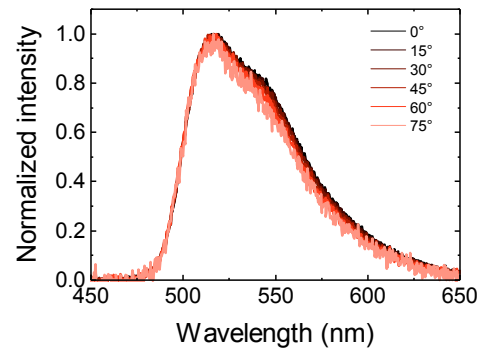
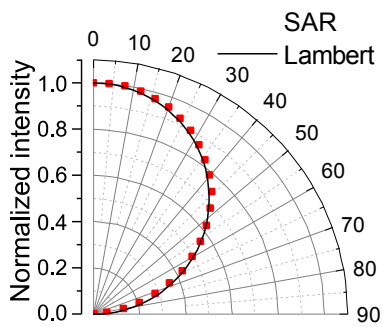
Zuletzt werden die winkelabhängigen Emissionsspektren der Bauteile untersucht. Diese wurden mit Hilfe eines Goniometers gemessen. Die integrierten Spektren, sowie die auf das Maximum normierte Emissionsspektren bei Betrachtungswinkeln von 0° bis 60° aller Bauteile sind in Abbildung 4.22 dargestellt. Bei allen Bauteilen zeigt sich eine gute Übereinstimmung der integrierten Spektren (jeweils links) mit dem Lambertschen Emissionsprofil. Die Bauteile weisen somit eine unter allen Winkeln gleichbleibende Leuchtdichte auf. Ebenso wichtig wie die Blickwinkelstabilität ist allerdings die spektrale Stabilität. Es zeigt sich beim Referenzbauteil ein schmaler werdendes Spektrum mit zunehmendem Betrachtungswinkel. Dies wird durch Dünnschichtinterferenzen in der Mikrokaivität verursacht. Nach Integration der Streuschichten verschwinden diese spektralen Veränderungen nahezu vollständig. Mit zunehmendem Haze der jeweiligen Konfiguration wird die spektrale Stabilität verbessert, wobei BPA entsprechend zur besten Stabilität führt.

4.2.5 Zusammenfassung

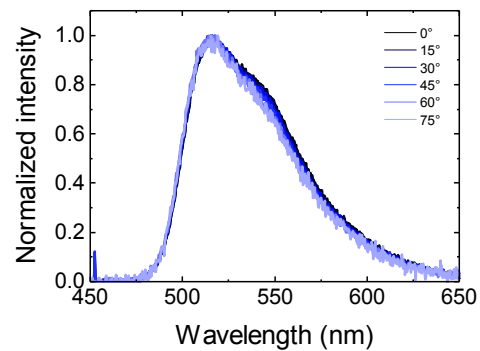
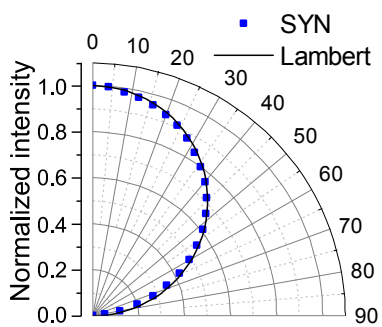
Das aus dem Siebdruck-Kapitel verwendete Monomer/Nanopartikel-Komposit wurde dahingehend angepasst, dass es sich für den Druck mittels Inkjet eignet. Dies konnte durch Verdünnung mittels eines niederviskosen Monomers erreicht werden. Es konnten Schichtdicken von mehreren zehn Mikrometern erreicht werden. Die gedruckten Streuschichten wurden anschließend zwischen Glassubstrat und Anode eines monochromatischen OLED-Stacks eingebracht. Es konnte eine Effizienzsteigerung von bis zu 40 % erreicht werden. Die höchste Effizienz wurde bei einer Tinte erreicht, die auf dem Monomer Bisphenol A Dimethacrylat basiert. Im Vergleich mit zwei weiteren Monomeren zeichnet sich das Material durch einen hohen Druckdurchsatz, eine entsprechend hohe Schichtdicke und einen hohen Haze aus. Es konnte festgestellt werden, dass die Effizienzsteigerung nicht nur durch Auskopplung von Wellenleitermoden, sondern insbesondere auch durch Auskopplung von Substratmoden erklärt wird. Die Integration der Streuschichten führte bei allen Bauteilen zu einer im Vergleich zum Referenzbauteil verbesserten Winkelstabilität der Emissionsspektren.



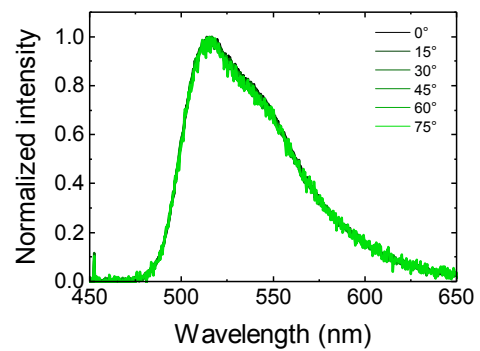
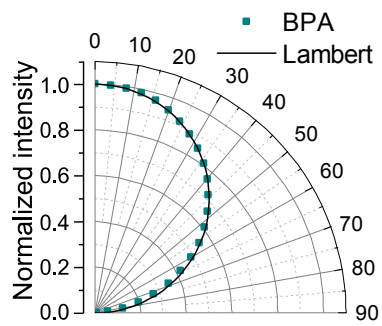
(a)



(b)



(c)



(d)

Abbildung 4.22 – Mittels Goniometer gemessene, winkelabhängige Intensitäten (links), sowie normierte Emissionsspektren der Bauteile (rechts). (a) Referenz ohne Streuschicht, (b) SAR, (c) SYN, (d) BPA.

5 Lochinjektionsschichten aus PEDOT:PSS:SiO₂

In diesem Kapitel wird ein Ansatz untersucht, in dem ein Komposit aus nichtleitenden Siliziumdioxid-Nanopartikeln und dem Lochinjektionsmaterial PEDOT:PSS in den aktiven Teil der OLED eingebracht wird. Anders als in den bisher gezeigten Ansätzen soll hierbei keine Streuwirkung erzielt werden, sondern der Einfluss der Kompositschicht auf die elektro-optischen Eigenschaften der OLED untersucht werden. Um den Einfluss der Komposite auf die Mikrokaivität zu untersuchen, wird ein Rakel-Prozess verwendet, in dem die Schichtdicke auf einem einzigen Bauteil optimiert wird. Neben optischen Simulationen des OLED-Stacks werden elektrische Messungen auf mikroskopischer Skala durchgeführt, um die optischen und elektrischen Einflüsse des Komposits auf die Bauteileffizienz zu separieren und den Einfluss der Nanopartikel auf das Lochinjektionsmaterial zu untersuchen. Teile dieses Kapitels wurden in [212] veröffentlicht.

In diesem Abschnitt wird der Einfluss von Kompositen bestehend aus Siliziumdioxid-Nanopartikeln und dem Lochinjektionsmaterial PEDOT:PSS auf die elektro-optischen Eigenschaften von OLEDs untersucht. Die Grundidee mehrerer Publikationen in der Vergangenheit besteht darin, die optischen Eigenschaften einer OLED gezielt durch Integration von Nanopartikel in die PEDOT:PSS-Schicht zu verändern [213–220]. Durch den Brechungsindexkontrast zwischen PEDOT:PSS und den Nanopartikeln kann eine Streuwirkung erreicht werden, um Wellenleitermoden verbessert auszukoppeln. Durch Wahl metallischer Nanopartikel kann andererseits die strahlende Emissionsrate des Dipols gezielt verbessert werden, um eine verbesserte interne Quanteneffizienz zu erreichen (vgl. Purcell-Effekt) [214]. Durch plasmonische Anregung und Streuung kann zudem eine verbesserte Auskoppelleffizienz erreicht werden [213, 221]. Häufig wird allerdings vernachlässigt, inwiefern die elektrischen Eigenschaften des Materials durch die veränderte Morphologie des Injektionsmaterials beeinflusst werden. Da die Schichtdicke meist nur im Bereich von wenigen hundert Nanometern liegen sollte, um einen effizienten Ladungsträgertransport zu gewährleisten, ist die Wahl der Partikelgröße und deren Füllfaktor begrenzt. Damit ist auch die Stärke der Streuwirkung und somit die Auskoppelleffizienz begrenzt.

In diesem Abschnitt sollen weitere Einflussfaktoren am Beispiel des Komposits aus Siliziumdioxid und PEDOT:PSS diskutiert werden. Dabei wird die Komposition gezielt so beeinflusst, dass keine Streuwirkung erzielt wird. Da SiO₂ zudem ein dielektrisches Material ist, können plasmonische Effekte wie bei metallischen Partikeln vernachlässigt werden, sodass untersucht werden kann, welchen Einfluss Schichtdicke und Füllfaktor auf die Bauteileffizienz haben.

5.1 Verwendete Materialien

Als Ausgangsmaterial für die Injektionsschicht wird das PEDOT:PSS-Derivat P VPAI 4083 *Special grade* (Heraeus Clevios GmbH) verwendet. Dabei handelt es sich um das handelsübliche PEDOT:PSS, welches allerdings in einem höheren Feststoffanteil von 2,85 Gew.% in H₂O vorliegt. Dadurch können im Vergleich zum handelsüblichen PEDOT:PSS (1,5 Gew.% in H₂O) deutlich höhere Schichtdicken erreicht werden. Zur Integration der SiO₂ Nanopartikel wird eine Dispersion von SiO₂ in H₂O verwendet. Hierbei werden zunächst zwei ähnliche Dispersionen verwendet, welche einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 7 nm (30 Gew.% in H₂O, W.R. Grace Ludox SM) aufweisen, sowie eine Dispersion mit einem Partikeldurchmesser von 30 nm (34 Gew.% in H₂O, W.R. Grace Ludox TMA). Die Partikel sind durch

Sauerstoffatome an der Oberfläche negativ geladen, um die Dispersion zu stabilisieren und Agglomerate zu vermeiden. Bei Partikeln des Typs Ludox SM ist die elektrische Neutralität durch Natriumionen gewährleistet [222], wodurch die Dispersion mit einem pH-Wert von 10 alkalisch ist. Ludox TMA benötigt kein Gegenion und ist damit pH-neutral. Der Gewichtsanteil der flüssigprozessierten und getrockneten Schicht wird durch die Gewichtsanteile der Dispersionen sowie der spezifischen Dichten berechnet. In den nachfolgenden Experimenten wird ein Gewichtsanteil von bis zu 72 Gew.% verwendet und in Bauteile integriert.

5.2 Optische Eigenschaften

Partikeldurchmesser von 7 nm, als auch 30 nm sind im Vergleich zur emittierten Wellenlänge der OLED sehr gering, sodass ohne Agglomeration keine Streuwirkung erwartet wird. In der Veröffentlichung von Riedel *et al.* [219] wurde allerdings eine Streuwirkung dieses Komposits nachgewiesen. Eine Streuwirkung kann nur erreicht werden, wenn der Brechungsindexkontrast der Partikel zum umgebenden Material ausreichend hoch ist, oder andererseits, wenn eine raue Schichtoberfläche erreicht wird.

In Abbildung 5.1 sind die Brechungsindizes von reinem PEDOT:PSS, reinem SiO₂, als auch deren Komposite dargestellt. Die Brechungsindizes wurden mittels Ellipsometrie (WVASE, J.A. Woollam Co. Inc.) bestimmt und durch ein effektives Medium (nach Bruggemann [185]) aus PEDOT:PSS und dem entsprechenden Volumenanteil von SiO₂ berechnet und angefügt. Für die Komposite wurden Partikel des Typs Ludox SM (Partikeldurchmesser 7 nm) verwendet. Das effektive Medium ist zunächst nur gültig, wenn keine signifikante Streuung stattfindet. PEDOT:PSS wurde mittels eines Lorentz- und eines Tauc-Lorentz-Oszillators in der parallelen Ebene und mittels zweier Gauss-Oszillatoren senkrecht zur Ebene modelliert, wodurch sich die Anisotropie des Materials widerspiegelt [223, 224]. Es zeigt sich eine Abnahme der n - und k -Werte mit zunehmendem Nanopartikelgehalt, insbesondere der parallele Anteil n_p nähert sich dem senkrechten Anteil n_s an, wodurch die Anisotropie geringer wird. Es zeigt sich, dass der Brechungsindexkontrast zwischen PEDOT:PSS und SiO₂ gering ist, sodass die Streuwirkung unabhängig von der Partikelgröße vernachlässigbar wird. Die Streuwirkung kann also nur durch eine raue Oberfläche oder eine nicht-geschlossene Schicht erzielt werden.

Um die Ursachen der Streuwirkung zu verdeutlichen, sind in Abbildung 5.2 rasterelektronische Aufnahmen der Querschnitte und Oberflächen für beide Partikelgrößen dargestellt. Die Partikelkonzentration der Proben in (a) und (b) beträgt ca. 50 Gew.%. Das Komposit mit einer Partikelgröße von 7 nm zeigt eine homogene und glatte Oberfläche. Die einzelnen Partikel sind dennoch deutlich zu erkennen. Aufgrund der homogenen Schicht wird keine Streuwirkung erwartet. Bei einer Partikelgröße von 30 nm zeigt sich dagegen eine inhomogene, raue Schicht. Es kann somit eine Streuwirkung des Komposits durch Oberflächenstreuung erwartet werden. Wird der Nanopartikelgehalt beider Konfigurationen auf bis zu 85 Gew.% erhöht, ergeben sich Morphologien, wie sie in Abbildungen 5.2c und d dargestellt sind. Bei einem Partikeldurchmesser von 7 nm wird weiterhin eine homogene Schichtbildung erreicht. Die Bruchkante liegt im unteren Drittel des Bildes, oberhalb davon ist die Schicht homogen. Bei einer Partikelgröße von 30 nm kommt es jedoch neben der Oberflächenrauheit zusätzlich zur Bildung von Rissen und Lufteinschlüssen in der Schicht. Dies kann Volumenstreuung hervorrufen. Messungen des Haze-Werts in Abbildung 5.3a und b bestätigen die Streuwirkungen beider Konfigurationen. Es wurde eine konstante Schichtdicke von 150 nm für alle Konfigurationen gewählt. Bei einem Partikeldurchmesser von 7 nm wird unabhängig von der Partikelkonzentration eine vernachlässigbare Streuung von unter 1 % erzielt. Bei einem Partikeldurchmesser von 30 nm Partikel wird je nach Partikelkonzentration eine signifikante Streuung von bis zu 4 % erreicht.

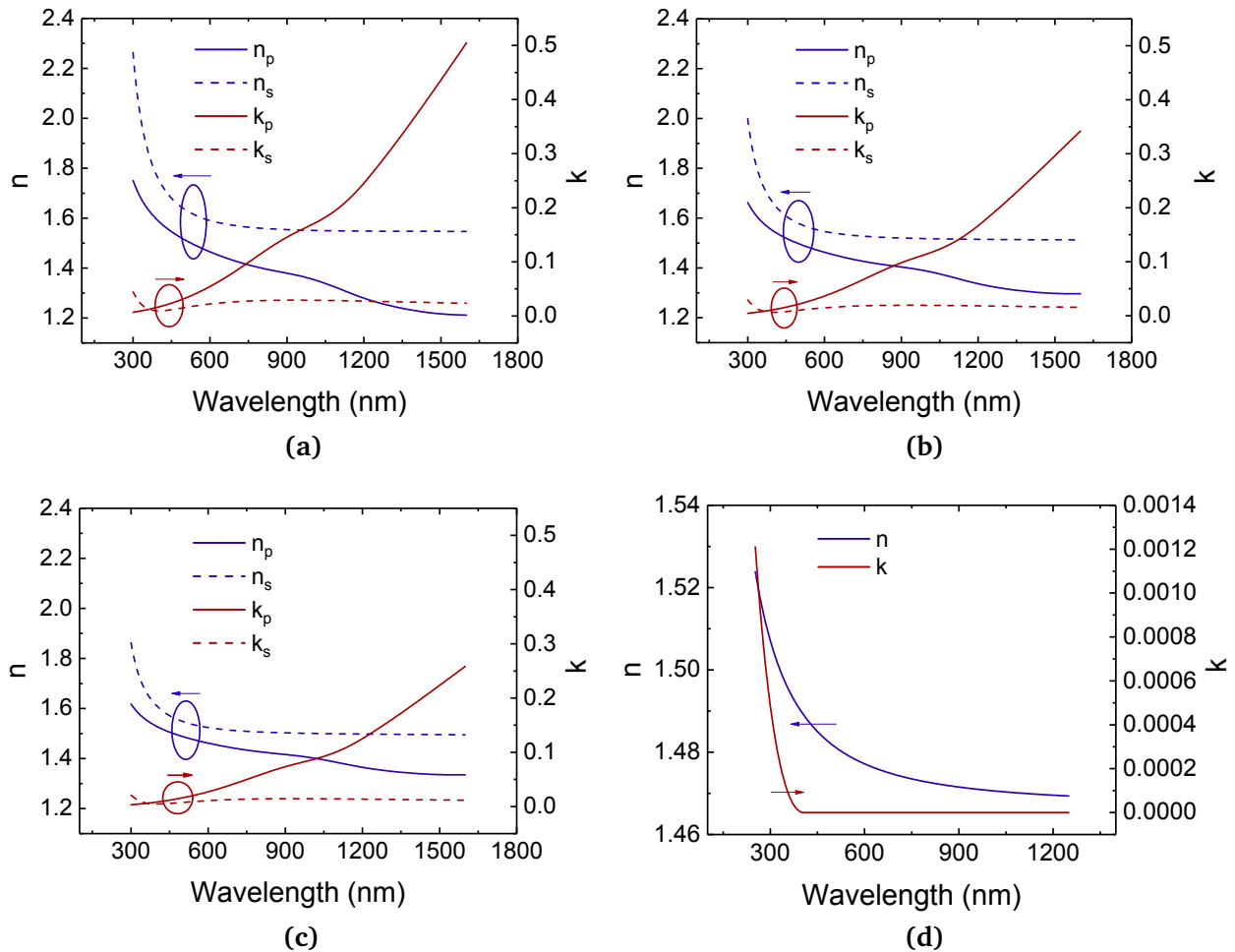


Abbildung 5.1 – Brechungsindizes von Kompositen aus PEDOT:PSS und SiO₂. (a) Pures PEDOT:PSS. (b) Komposit mit 56 Gew.%, 33 Vol.% SiO₂, (c) Komposit mit 72 gew.%, 50 Vol.% SiO₂. (d) Brechungsindex von SiO₂, nach Gao *et al.* [225]

Der Wert ist zwar im Vergleich mit denen aus Kapitel 4.1 und 4.2 sehr gering. Allerdings sind die Schichtdicken von 150 nm auch deutlich geringer; die Streuwirkung ist dennoch mit dem Auge erkennbar. Die Integration der SiO₂-Partikel bewirkt zudem eine geringere Absorption des Komposits aufgrund des geringen Extinktionskoeffizienten von SiO₂ (vgl. Abbildung 5.1d).

Zusätzlich wurde die Absorption des puren PEDOT:PSS sowie der Komposite mit verschiedenen Partikelkonzentrationen für beide Partikelgrößen bestimmt. Es wurde eine konstante Schichtdicke von 150 nm für alle Konfigurationen gewählt. Die Ergebnisse sind in Abbildungen 5.3c und d dargestellt. Alle Kurven beider Konzentrationen zeigen eine mit zunehmender Wellenlänge ansteigende Absorption. Diese Tendenz ist in Übereinstimmung mit den komplexen Brechungsindizes aus Abbildung 5.1. Die Absorption von purem PEDOT:PSS beträgt 5 % bei einer Wellenlänge von 500 nm. Mit zunehmender Partikelkonzentration sinkt die Absorption weiter ab. Die Absorption eines Komposits mit 72 Gew.% SiO₂ (7 nm) liegt damit in der Größenordnung einer sehr dünnen (20 nm) Schicht aus purem PEDOT:PSS. Das gleiche Verhalten zeigt sich für eine Partikelgröße von 30 nm.

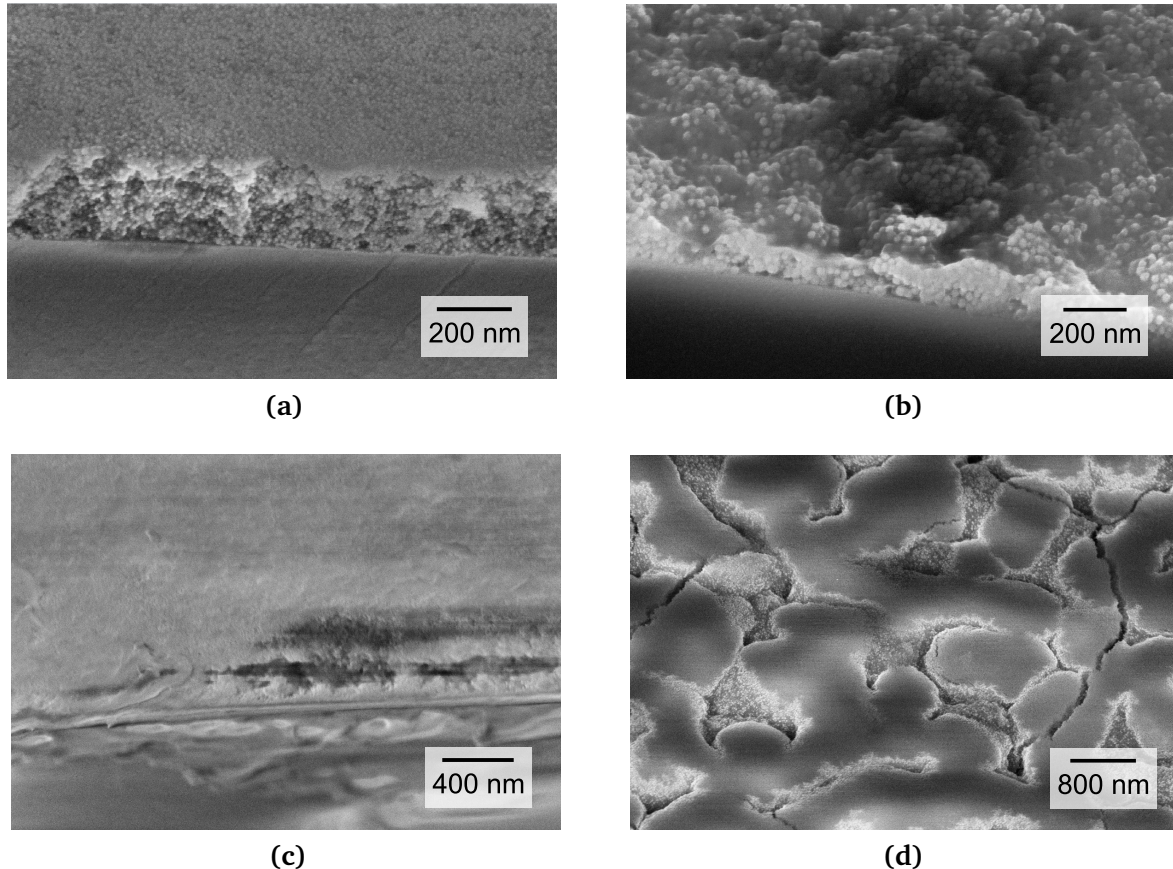


Abbildung 5.2 – REM-Aufnahmen des Querschnitts und der Oberfläche von Kompositsschichten mit einem SiO_2 -Anteil von jeweils ca. 50 Gew.%. (a) 7 nm Partikeldurchmesser und (b) 30 nm Partikeldurchmesser. (c) Kompositsschicht mit erhöhtem SiO_2 -Anteil von ca. 85 Gew.%, 7 nm Partikeldurchmesser, (d) 30 nm Partikeldurchmesser.

5.3 Schichtdickegradient mittels Rakeln

Da bei den Konfigurationen mit einem Partikeldurchmesser von 7 nm keine Streuwirkung vorliegt, wird diese Dispersion in den nachfolgenden Untersuchungen verwendet. Zunächst wird eine Schichtdickenoptimierung durchgeführt, um den Einfluss der Schichtdicken auf die Mikrokavität und somit auf die Auskoppelfizienz zu untersuchen. Dazu wird in diesem Kapitel das Herstellungsverfahren beschrieben. Dies geschieht durch Rakeln mit kontinuierlich variierender Geschwindigkeit, wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben. Dadurch kann ein Schichtdickenparameter bereits innerhalb eines Bauteils variiert werden. Es werden zwei Komposite mit einer SiO_2 -Konzentration von 56 Gew.% und 72 Gew.% gewählt. Als Referenzbauteil wird immer ein Bauteil mit einer Schichtdicke von 20 nm ohne Zusatz von SiO_2 verwendet. Bauteile mit Schichtdickegradienten aus purem PEDOT:PSS werden ebenso zum Vergleich hergestellt. Ein exponentieller Verlauf der Rakelgeschwindigkeit resultiert in einem nahezu linearen Schichtdickeverlauf [145], sodass die Schichten eine Keilform haben.

Die Keilschichten werden so aufgetragen, dass Gradienten im Schichtdickenbereich von 50 bis 400 nm erreicht werden. Dazu wird die Geschwindigkeit, am Substratanfang mit mehreren Millimetern pro Sekunde, auf die Mindestgeschwindigkeit von 0,2 mm/s am Substratende abgebremst. Zunächst werden rechteckige, strukturierte ITO-Substrate jeweils für 10 min in Aceton und Isopropanol gereinigt. Anschließend werden die Substrate für 2 min mit O_2 -Plasma bei einer Leistung von 100 W behandelt, um eine

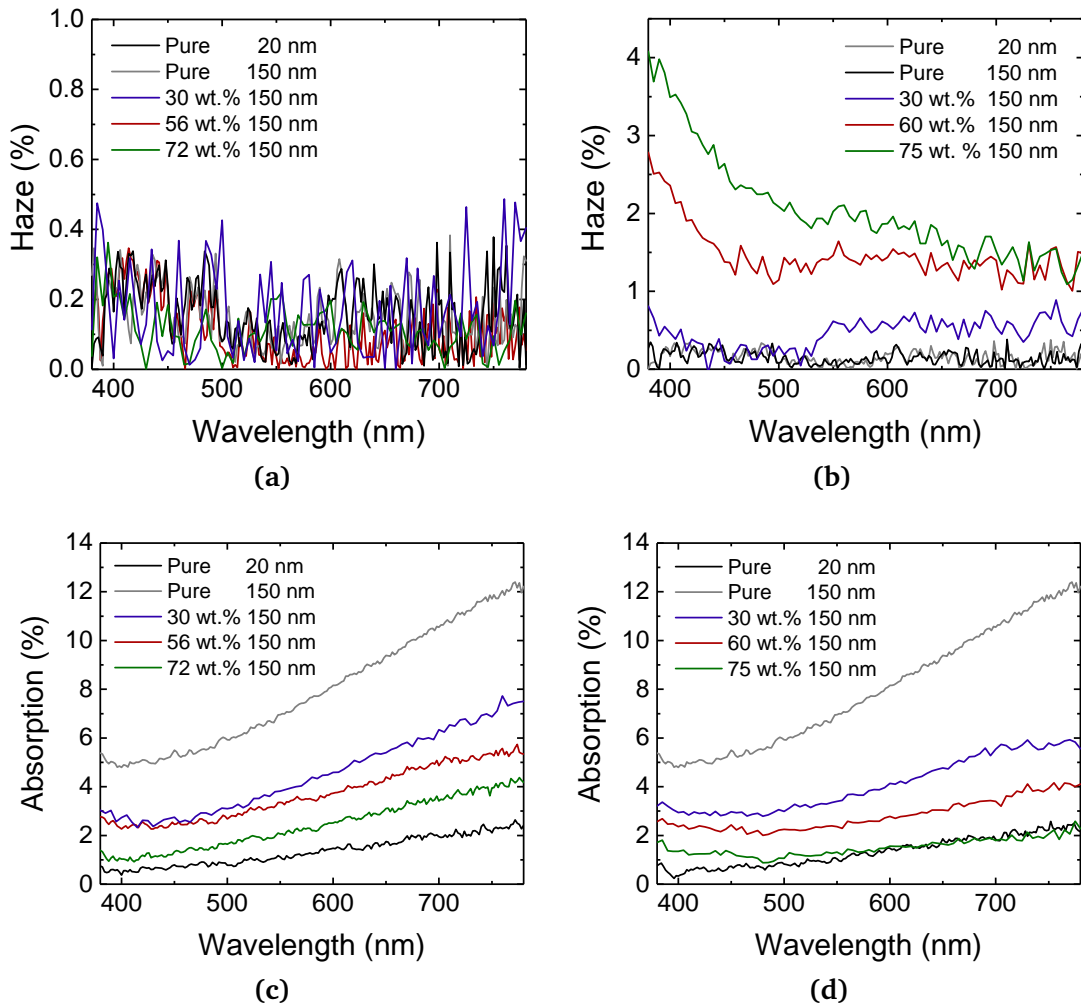


Abbildung 5.3 – (a) Haze-Werte der Kompositschichten mit 7 nm Partikeldurchmesser und (b) 30 nm Partikeldurchmesser. (c) Absorption der Komposite mit 7 nm Partikeldurchmesser und (d) 30 nm Partikeldurchmesser.

gute Benetzung der Komposite zu erreichen. Danach wird das Komposit bzw. PEDOT:PSS aufgerakelt. Die Rakelparameter sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Für die Komposite sind jeweils zwei Parameter angegeben, um mehrere Schichtdickenbereiche abzudecken. Die nach Trocknung erreichten Schichtdicken sind in Abbildung 5.5 für alle drei Konfigurationen dargestellt. Die maximale Schichtdicke für reines PEDOT:PSS liegt bei 275 nm, erst durch Zugabe von Nanopartikel wird die Viskosität erhöht, sodass Schichtdicken bis 400 nm erreicht werden. Durch die Zugabe der Partikel wird die minimal erreichbare Schichtdicke allerdings ebenso erhöht. Bei einer Konzentration von 72 Gew.% SiO₂ muss daher zusätzlich zur Gesamtmischung eine Menge von 20 Vol.% H₂O zugegeben werden, um eine Mindestschichtdicke von ca. 50 nm zu erreichen. Als Rakelapplikator wird ein zylindrischer Stab mit einem Radius von 6,5 mm und einem Spalt von 200 µm verwendet. Die Rakelplatte wird auf eine Temperatur von 65 °C erhitzt, um eine gleichmäßige Trocknung zu erreichen. Nach dem Rakeln werden die Proben in einem Vakuumofen bei 150 °C für 15 min ausgeheizt, um das Lösungsmittel vollständig zu entfernen. Da am Rakelanfang und -ende starke Schichtdickeninhomogenitäten auftreten, wird an beiden Enden ein Stück von ca. 8 mm Länge entfernt. In allen weiteren Schritten werden die Proben in Stickstoffatmosphäre prozessiert, um eine Degradation durch Sauerstoff und Wasser zu vermeiden.

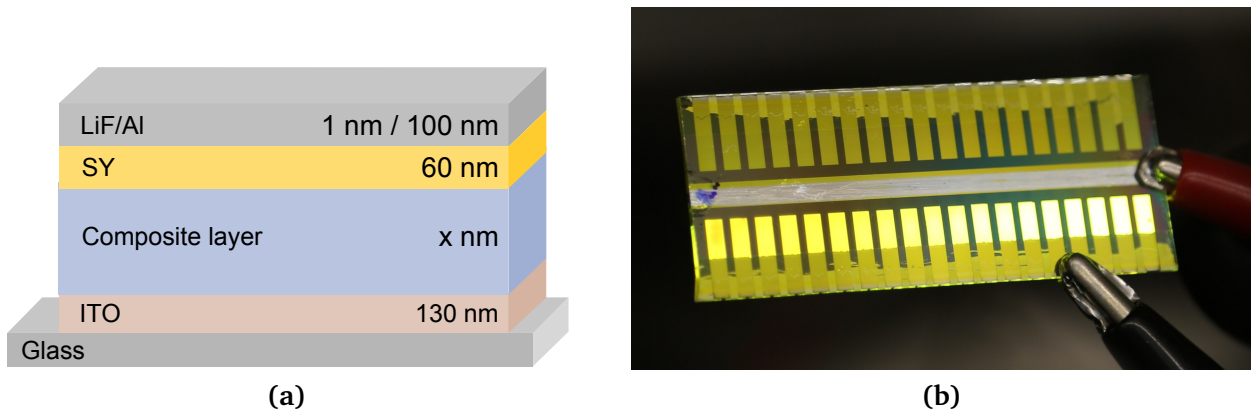


Abbildung 5.4 – (a) Verwendete OLED-Architektur zur Optimierung der Kompositschichtdicke mittels Rakeln. (b) Fotografische Aufnahme einer Keil-OLED im Betrieb. Es zeigt sich eine Variation der Helligkeit mit variierender Schichtdicke.

Tabelle 4 – Rakelparameter für Schichtdickegradienten bei verschiedenen Kompositen, sowie des Emittersmaterials.

	Einheit	Set 1	Set 2	Set 3	Set 4	Set 5	Emitter
SiO ₂ -Anteil	Gew.%	0	56	56	72	72	-
Startgeschwindigkeit	mm/s	20	14	4	8	8	35
Endgeschwindigkeit	mm/s	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	50
Volumen	μl	40	40	40	40	37	60
H ₂ O Zugabe	Vol.%	-	-	-	-	20	-
Applikatorradius	mm	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	14
Applikatorabstand	μm	200	200	200	200	200	400

Im anschließenden Schritt wird der Polymer-Emitter PDY132 („Super Yellow“, Merck KGaA) ebenso aufgerakelt. Aufgrund der rechteckigen Bauteilgeometrie kann das Substrat nicht gspincoatet werden. Da beim Rakeln eine konstante Schichtdicke erreicht werden soll, muss die Geschwindigkeit daher kontinuierlich erhöht werden. Zusätzlich wird ein mit 14 mm Radius größerer Applikator verwendet, der Applikatorspalt liegt bei 400 μm. Die Rakelplatte wird ebenso auf 65 °C geheizt, sodass eine gleichmäßige Trocknung erreicht wird. Die Parameter sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Das Polymer wird in einer Konzentration von 4 g/l in Toluol gelöst. Es wird eine konstante Schichtdicke von 60 nm erreicht. Das Referenzbauteil wird mit dem selben ITO-Layout prozessiert, allerdings wird hier nur ein Substrat der Größe von 25 x 25 mm² verwendet. Dabei werden PEDOT:PSS und Emitter durch Spincoating aufgebracht. PEDOT:PSS wird dazu in einem Volumenverhältnis von 1:1 mit H₂O verdünnt und bei 5000 rpm für 30 s gspincoatet, anschließend werden die Proben bei den selben Parametern wie die Keile erhitzt. Die Emitterschicht wird bei 1000 rpm für 45 s gspincoatet, es folgt keine weitere thermische Behandlung. Bevor die metallische Kathode aufgedampft wird, muss die mittlere ITO-Elektrode durch Kratzen freigelegt werden. Als Kathode wird 1 nm Lithiumfluorid als EIL und 100 nm Aluminium thermisch durch eine Schattenmaske aufgedampft. Die elektro-optische Charakterisierung geschieht analog zu Abschnitt 3.4.5 mit einem speziellen Probenhalter, dessen Kontakte mit einem Multiplexer durchgeschaltet werden können.

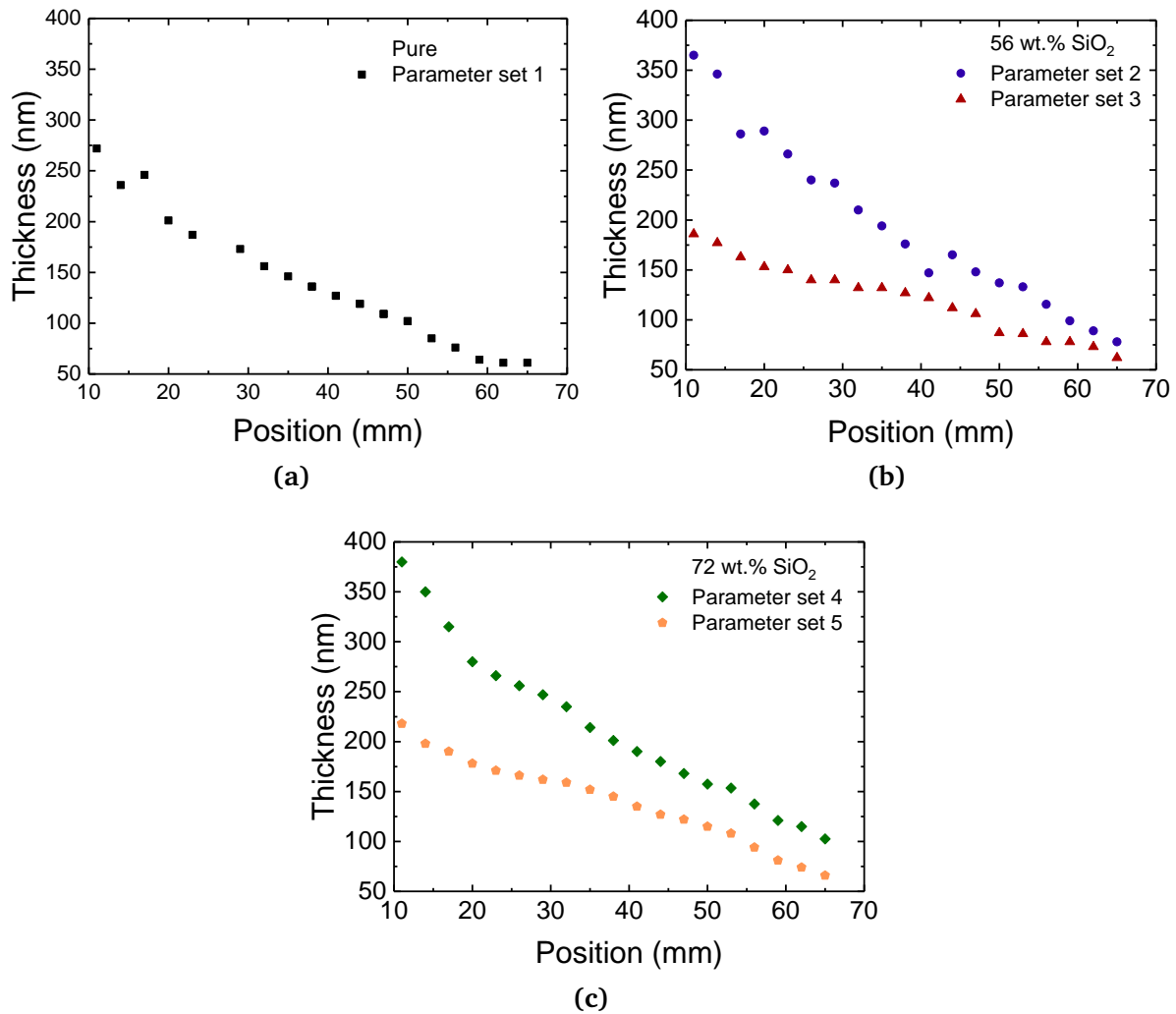


Abbildung 5.5 – Schichtdicken der jeweiligen Komposite in Abhängigkeit von der Substratposition. (a) Pures PEDOT:PSS ohne Nanopartikel, (b) 56 Gew.% SiO₂, (c) 72 Gew.% SiO₂.

5.4 Effizienzbetrachtung

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Bauteile diskutiert, welche einen Schichtdickegradienten aus einer Kompositenschicht als Lochinjektionsschicht beinhalten. Alle Bauteile wurden mit einer Spannung von 0 bis 7 V betrieben und elektro-optisch charakterisiert. In Abbildung 5.6 sind die Bauteileffizienzen bei einer jeweiligen Leuchtdichte von 1000 cd/m² dargestellt. Die gestrichelte Linie entspricht dabei einem Referenzbauteil aus reinem PEDOT:PSS mit einer minimalen Schichtdicke von 20 nm. Es zeigt sich sowohl in der Stromeffizienz in Abbildung 5.6a, als auch in der Lichtausbeute in Abbildung 5.6b ein oszillatorisches Verhalten der Effizienzen. Zwei deutliche Maxima bei ca. 100 nm und 325 nm, sowie ein Minimum bei 200 nm treten hervor. Im Vergleich mit einem Referenzbauteil mit 8,3 lm/W (10,5 cd/A) zeigen Komposite eine um bis zu 85 % verbesserte Lichtausbeute und eine um bis zu 40 % verbesserte Stromeffizienz im ersten Maximum bei einer SiO₂-Konzentration von 72 Gew.%. Die Effizienzen der Komposite mit 56 Gew.% SiO₂ zeigen eine bis zu 60 % verbesserte Lichtausbeute und bis zu 27 % verbesserte Stromeffizienz im ersten Maximum. Bei beiden Konzentrationen liegen die Lichtausbeuten deutlich überhalb der Referenz, selbst bei hohen Schichtdicken bis 400 nm. Auch die Stromeffizienz liegt im Bereich beider Maxima oberhalb des Wertes der Referenz.

Im Fall von reinem PEDOT:PSS mit gerakelter Schicht werden die Effizienzen insgesamt deutlich verringert; das oszillatorische Verhalten bleibt dennoch erhalten. Die Effizienzverbesserung der Komposite ist damit bei gleicher Schichtdicke im Vergleich zum reinen PEDOT:PSS noch einmal deutlich höher. Es fällt hier zudem auf, dass die Effizienzen des reinen PEDOT:PSS-Keils stets unterhalb der gespincoateten Referenz mit 20 nm PEDOT:PSS-Schichtdicke liegen und sich bei geringen Schichtdicken auch nicht an diesen Wert annähern. Eine mögliche Erklärung liegt in der veränderten Morphologie bei der Trocknung beim Rakelprozess und einem resultierenden, höheren Widerstand.

Durch Variation der Kompositschichtdicke wird das Modenprofil innerhalb des Schichtstapels verändert. Dies beeinflusst die Kopplungsrate des Emitters an die Moden und kann durch geeignete Wahl der Schichtdicke zur verbesserten Kopplung an strahlende Moden (Air Modes) führen. Dies wird im nachfolgenden Kapitel diskutiert. Durch konstruktive und destruktive Interferenz, bedingt durch die optischen Materialübergänge im OLED-Stack, kann dies ebenso einen Einfluss auf das Emissionsspektrum im Fernfeld haben, was in Kapitel 5.8 durch Messung der Abstrahlcharakteristik gezeigt wird.

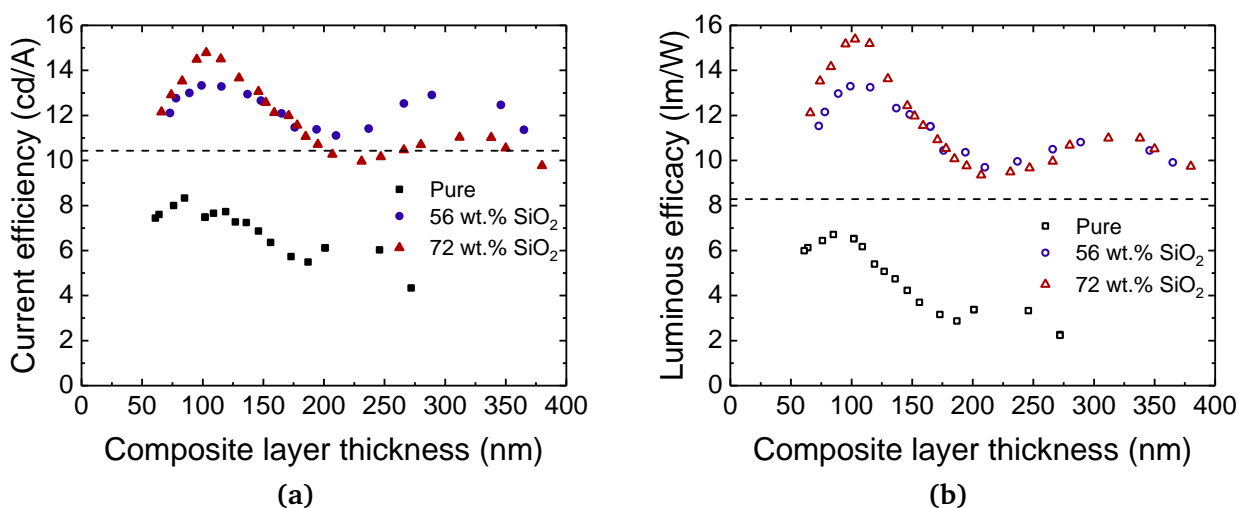


Abbildung 5.6 – Bauteileffizienzen der OLEDs bei 1000 cd/m^2 mit Schichtdickengradient in der Lochinjektionsschicht: (a) Stromeffizienz, (b) Lichtausbeute. Die gestrichelte Linie entspricht der Effizienz des Referenzbauteils mit reinem PEDOT:PSS und einer Schichtdicke von 20 nm.

5.5 Simulation der Auskoppelleffizienz

Das oszillatorische Verhalten der Stromeffizienz mit variierender Kompositschichtdicke ist ein für diesen OLED-Stapel typisches und zu erwartendes Verhalten [104]. Die unterschiedlichen Schichtdicken und die dadurch veränderten Dünnschichtinterferenzen führen zu einem veränderten Modenprofil und einer unterschiedlichen Kopplung des strahlenden Dipols an diese Moden, sodass bestimmte Schichtdicken eine Kopplung an Substratmoden oder ausgekoppelte Moden begünstigen. Zusätzlich führt die Kavität gemäß dem Purcell-Effekt zu einer veränderten strahlenden Emissionsrate, was die interne Quanteneffizienz beeinflussen kann. Mit Hilfe einer Transfermatrix-Simulation kann berechnet werden, welcher Anteil der emittierten Leistung an die (Verlust-) Kanäle koppelt. Durch Variation der Schichtdicke der Kompositschicht und Anpassung des Brechungsindex gemäß der SiO₂-Konzentration kann der Anteil der ausgekoppelten Leistung, der Leistung in den Substratmoden, die Absorption und der Anteil der Wellenleitermoden berechnet werden. Die Wellenleitermoden beinhalten sowohl die Moden in der

Organik, als auch die Oberflächenplasmonpolaritonen. Aufgrund der ähnlichen Größenordnung von Loch- und Elektronenmobilität in der Super Yellow Schicht [226] wurde der Dipol mittig in der Emitter-schicht positioniert und strahlt zu 90 % horizontal und zu 10 % vertikal ab [227, 228]. Die anisotropen Brechungsindizes der PEDOT:PSS bzw. Kompositschichten wurden nach der Methode von Penninck [229] implementiert.

In Abbildung 5.7a sind die jeweiligen Anteile über der Kompositschichtdicke für eine Konzentration von 56 Gew.% (33 Vol.%) dargestellt. Die Auskoppel-effizienz zeigt eine Oszillation ähnlich wie in den Experimenten und variiert im Bereich von 18 % und 23,7 % und nimmt zwei Maxima im Bereich bis 400 nm ein. Die Maxima liegen bei 100 nm und 306 nm, das Minimum bei 225 nm. Mit steigender Schichtdicke nehmen die Verluste durch Substratmoden und Wellenleitermoden deutlich ab, allerdings nehmen die Absorptionsverluste zu. Da die Absorption insbesondere durch ITO und PEDOT:PSS bestimmt wird, ist ein hoher SiO₂-Anteil mit niedriger Absorption von Vorteil. In Abbildung 5.7b ist der simulierte Anteil der ausgekoppelten Leistung für beide Konzentrationen der Kompositschichten dargestellt. Zusätzlich sind die Stromeffizienzen der Bauteile bei 1000 cd/m² eingezeichnet. Es zeigt sich, dass die Maxima und das Minimum der Effizienzen gut mit den berechneten Auskoppel-effizienzen übereinstimmen. Die Kavitätseffekte können also für das oszillatorische Verhalten der Effizienz verantwortlich sein. Allerdings zeigt sich insbesondere für die höhere Partikelkonzentration von 72 Gew.% eine deutliche Streckung der Effizienzen (in y-Richtung), sodass die veränderte Kavität alleine nicht für die deutliche Effizienzverbesserung verantwortlich sein kann. Es müssen daher die elektrischen Eigenschaften der Bauteile weiter analysiert werden.

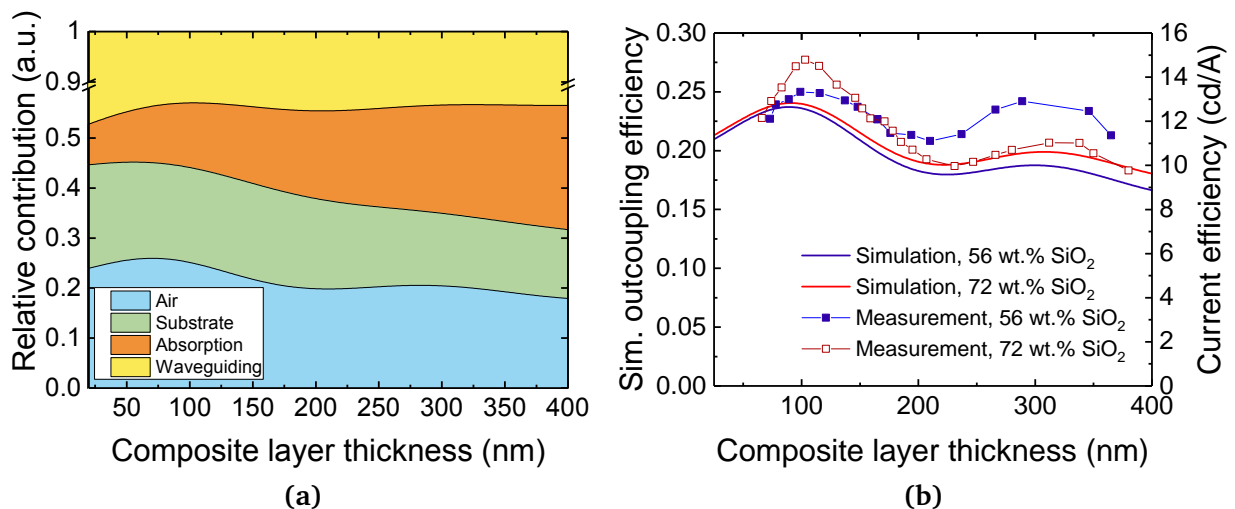


Abbildung 5.7 – (a) Simulierte Anteile der Kopplung des Emitters an verschiedene strahlende und verlustbehaftete Kanäle für PEDOT:PSS mit 56 Gew.% SiO₂. (b) Vergleich der simulierten Auskoppel-effizienz beider untersuchter Nanopartikelanteile, sowie den zugehörigen Messwerten der Stromeffizienz bei 1000 cd/m².

5.6 Elektrische Charakteristika

Um die Einflusskanäle auf die Bauteileffizienz zu separieren, werden anschließend die elektrischen Charakteristika untersucht. In Abbildung 5.8a-c sind die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien der verschiedenen Komposite dargestellt. Es sind jeweils die Kennlinien der Bauteile mit Schichtdicken von 100 nm, 150 nm und über 200 nm eingezeichnet. Zusätzlich ist zum Vergleich die Kennlinie des Referenzbauteils

mit 20 nm purem PEDOT:PSS eingezeichnet. In Abbildung 5.8a zeigt sich für pures PEDOT:PSS ein typisches Verhalten der Kennlinie für ansteigende Schichtdicken. Mit höheren Schichtdicken nimmt der Ohmsche Widerstand zu, sodass die Stromdichte abfällt. In der logarithmischen Darstellung (siehe Inset) steigen die Leckströme unterhalb der Einsatzspannung leicht an, was auf den geringeren lateralen Widerstand im Vergleich zur sehr dünnen (20 nm) Referenz zurückzuführen ist. Die Stromdichten der Kompositenschichten in Abbildungen 5.8b und c zeigen ein stark verändertes Bild. Hierbei steigen die Stromdichten aller Schichtdicken im Vergleich zur Referenz stark an. Die größte Erhöhung zeigt sich für eine Partikelkonzentration von 56 Gew.% mit einer Stromdichte von bis zu 1300 mA/cm² bei einer Spannung von 7 V, im Vergleich zu 300 mA/cm² beim Referenzbauteil. Auch bei 72 Gew.% ist die Stromdichte deutlich erhöht, wenn auch etwas geringer. Der erwartete Abfall der Stromdichte mit steigender Schichtdicke ist bei den Kompositen ebenso gegeben. In den logarithmischen Darstellungen der Stromdichten in den Insets zeigt sich, dass keine signifikante Erhöhung der Leckströme auftritt, sodass diese keinen Einfluss auf den Gesamtstrom haben. Die Einsatzspannung ist bei allen Bauteilen mit ca. 2 V gleich; die Komposite zeigen hier keine Veränderung.

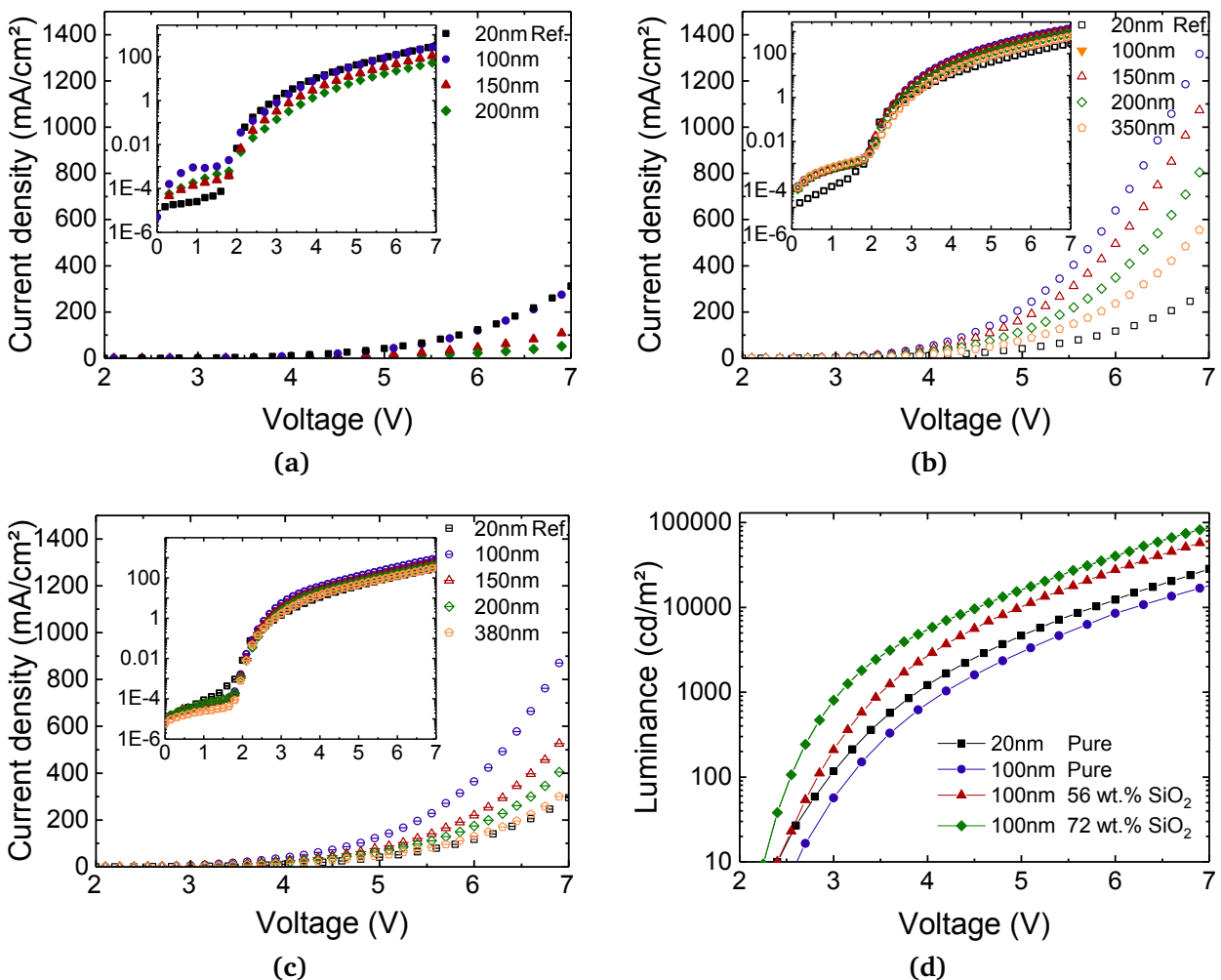


Abbildung 5.8 – Stromdichte-Spannungs-Kennlinien bei variierender Schichtdicke im Vergleich zum Referenzbauteil: (a) Pures PEDOT:PSS (b) 56 Gew.% SiO₂ (c) 72 Gew.% SiO₂. (d) Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinie im Effizienzmaximum bei Schichtdicken von 100 nm, sowie im Vergleich zum Referenzbauteil.

Zusätzlich ist in Abbildung 5.8d die Leuchtdichte über der Spannung der Bauteile mit 100 nm Schichtdicke, sowie des Referenzbauteils mit 20 nm Schichtdicke dargestellt. Die Leuchtdichten der Komposite sind im Vergleich zur Referenz erhöht, die der reinen PEDOT:PSS-Schicht mit einer Schichtdicke von 100 nm ist dagegen geringer. Die Einsatzspannung für die Elektrolumineszenz ist bei einer Partikelkonzentration von 72 Gew.% etwas niedriger als bei den restlichen Bauteilen. Dies deutet auf eine verbesserte Ladungsträgerinjektion durch eine verminderte Injektionsbarriere hin.

Die Integration der Nanopartikel hat also keinen negativen Einfluss auf den Ladungsträgertransport. Im Gegenteil, durch die Erhöhung der Stromdichte lässt sich sogar eine Verbesserung der Leitfähigkeit vermuten. Dies ist kontraintuitiv, da SiO₂ keine Leitfähigkeit besitzt. Dies deutet darauf hin, dass die Morphologie der veränderten PEDOT:PSS Schichten positiv beeinflusst wird. In der Literatur wurde gezeigt, dass PEDOT:PSS elektrisch und optisch anisotrop ist und lateral besser leitfähig ist, als vertikal [224, 230, 231]. Die hier gezeigten Ergebnisse deuten darauf hin, dass diese Anisotropie verändert wird. Da sich eine Erhöhung der Stromdichte ohne Erhöhung der Leckströme zeigt, deutet dies auf eine verbesserte vertikale Leitfähigkeit hin.

5.7 Anisotrope Leitfähigkeit

Im vorherigen Abschnitt wurde aus den Stromdichte-Spannungs-Kennlinien deutlich, dass eine veränderte Anisotropie der Leitfähigkeit vorliegen kann. Dieses Verhalten soll nachfolgend zunächst makroskopisch und anschließend nanoskopisch mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht werden.

Um die vertikale und laterale Leitfähigkeit quantitativ zu unterscheiden, werden zwei Bauteiltypen wie in Abbildung 5.9a dargestellt, hergestellt. Lateral kann der Flächenwiderstand vereinfacht durch Messung des Widerstands der Kompositschicht zwischen zwei nebeneinanderliegenden ITO-Kontakten angenähert werden. Dazu wird eine Spannungsrampe eingepreßt, der laterale Widerstand wird anschließend gemäß dem Ohmschen Gesetz über die gemessene Stromdichte bestimmt. In allen Konfigurationen wird eine Schichtdicke von 150 nm verwendet, die Schichten wurden mittels Spincoating aufgetragen. Die Proben wurden nach Prozessierung bei 150 °C für 15 min im Vakuumofen ausgeheizt und anschließend unter Stickstoffatmosphäre weiterverarbeitet.

Für die Bestimmung des vertikalen Widerstands wird ein Silberkontakt auf die Kompositschicht aufgedampft, sodass der Stromfluss bevorzugt vertikal stattfindet. Der Widerstand wird auf die gleiche Weise gemäß dem Ohmschen Gesetz berechnet. Es wird ebenso eine konstante Schichtdicke von 150 nm für alle Bauteile gewählt. Die gemessenen lateralen und vertikalen Widerstände, sowie die daraus berechneten Leitfähigkeiten gemäß der Bauteildimensionen sind in Abbildungen 5.9b und c dargestellt.² Beim lateralen Widerstand zeigt sich bei einer Partikelkonzentration von 33 Gew.% zunächst ein leichtes Absinken des Widerstands, die Leitfähigkeit steigt von einem Wert von $1,58 \cdot 10^{-3}$ S/cm (pures PEDOT:PSS) auf $1,8 \cdot 10^{-3}$ S/cm an. Mit höheren Partikelkonzentrationen steigt der Widerstand stark an, die Leitfähigkeit fällt entsprechend ab. Die Werte sind vergleichbar mit denen aus der Literatur [231].

Für den vertikalen Widerstand zeigt sich jedoch ein etwas anderes Bild: sowohl bei einer Partikelkonzentration von 30 Gew.%, als auch bei 56 Gew.% sinkt der vertikale Widerstand signifikant ab, die Leitfähigkeit steigt entsprechend. Erst bei 72 Gew.% SiO₂ sinkt die Leitfähigkeit wieder drastisch ab und fällt unterhalb des Wertes von purem PEDOT:PSS. Die Größenordnungen der Leitfähigkeiten sind ebenso vergleichbar mit denen aus der Literatur. Die höchste Leitfähigkeit wird bei einer Konzentration

²Hinweis: die Strom-Spannungs-Kennlinien zeigten einen linearen Verlauf (Ohmsch), weshalb hier von Leitfähigkeit statt Mobilität gesprochen wird [232].

von 56 Gew.% erreicht und weist einen Wert von $9,5 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ auf. Dieser Wert liegt somit um etwa eine Zehnerpotenz unterhalb der lateralen Leitfähigkeit. Dennoch wird die vertikale Leitfähigkeit durch Integration der Partikel im Vergleich zum reinen PEDOT:PSS um mehr als den doppelten Wert erhöht, während die laterale Leitfähigkeit absinkt. Die Anisotropie der Leitfähigkeit nimmt somit ab.

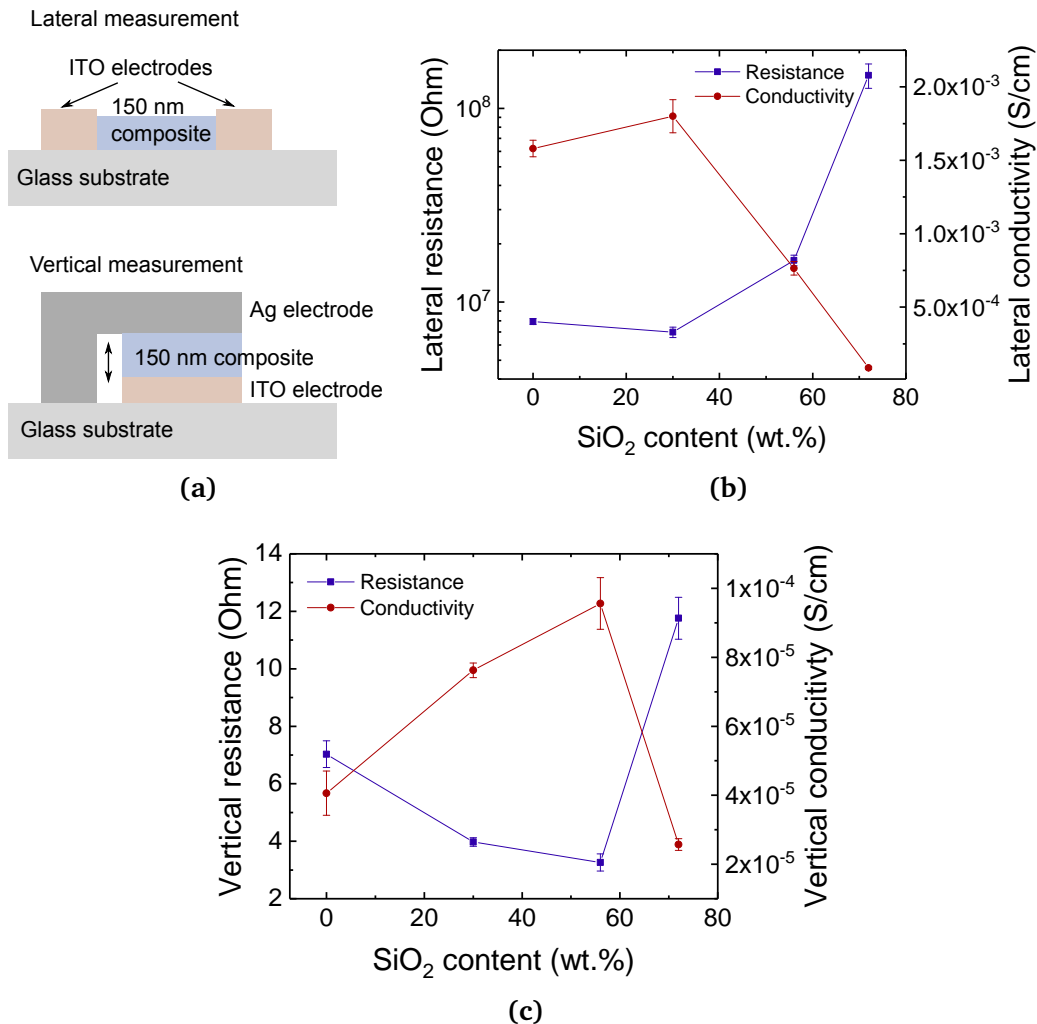


Abbildung 5.9 – (a) Aufbau der Bauteile zur Messung des lateralen und vertikalen Widerstandes. (b) Gemessene laterale Widerstände und spezifische Leitfähigkeiten. (c) Gemessene vertikale Widerstände und spezifische Leitfähigkeiten.

Die gemessenen Widerstände basieren jedoch auf makroskopischen Dimensionen von mehreren Millimetern. Um den vertikalen Widerstand mit besserer Ortsauflösung bestimmen zu können, muss der Messbereich deutlich verkleinert werden. Eine Möglichkeit bietet hierbei die Rasterkraftmikroskopie, wie in Abschnitt 3.4.1 beschrieben. Eine Erweiterung des Setups bietet die Möglichkeit, eine elektrische Spannung zwischen der Messspitze und einer externen Elektrode anzulegen und die resultierende Stromstärke zu messen. Da die Messspitze nur einen Durchmesser von wenigen Nanometern besitzt, ist die Ortsauflösung entsprechend hoch. Als externe Elektrode wird die ITO-Schicht unterhalb der Kompositenschicht verwendet. Auf diese ITO-Schichten werden Komposite im Partikelkonzentrationsbereich von von 30 bis 72 Gew.% mit einer konstanten Schichtdicke von 150 nm gspincoatet. Zwischen ITO und AFM-Spitze wird eine Spannung von 1 V angelegt, die Spitze dient dabei als Masse. Die AFM-Spitze rastert die Probe im „Peak Force Tapping“ Modus ab, d.h. es wird eine konstante Kraft von 10 nN auf die

Probe ausgeübt, sodass morphologische Variationen keinen Einfluss auf die gemessene Stromstärke haben. Die Sensitivität beträgt 1 nA/V. Es wird ein Messbereich von $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ mit einem Raster von 256×256 Punkten gewählt, was einer Ortsauflösung von 11,7 nm entspricht. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 5.10 dargestellt. Die hellen Punkte entsprechen dabei den stark leitfähigen Bereichen, die dunklen Bereiche sind nicht bzw. nur sehr gering leitfähig. Es wird deutlich, dass mit steigender Partikelkonzentration sowohl die Anzahl der leitfähigen Bereiche, als auch deren Intensität (also die Stromstärke) ansteigt. Die höchsten Werte zeigen sich bei einer Partikelkonzentration von 56 Gew.%, danach nimmt die Anzahl und Intensität wieder ab. Qualitativ betrachtet deckt sich dieses Erkenntnis mit den Ergebnissen der makroskopischen vertikalen Widerstandsmessungen aus Abbildung 5.9. Jedoch zeigen sich zwischen reinem PEDOT:PSS und einer Konzentration von 72 Gew.% nur leichte Unterschiede, wobei das Komposit eine lokal etwas höhere Intensität aufweist. Hierbei wird die verbesserte Leitfähigkeit durch den hohen Nanopartikelgehalt überkompensiert.

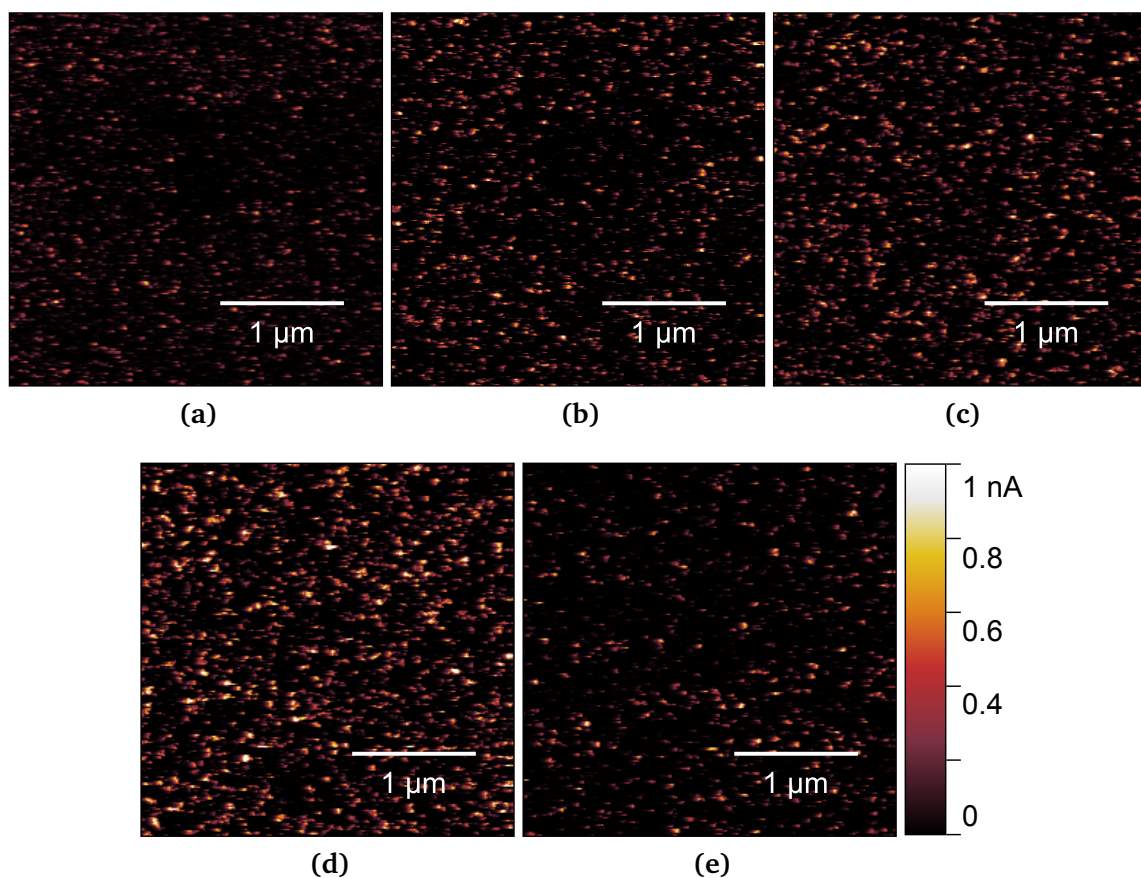


Abbildung 5.10 – Conductive-AFM Aufnahmen der Komposite mit verschiedenen SiO₂-Konzentrationen. Es wird bei allen Bauteilen eine Schichtdicke von 150 nm verwendet. (a) Pures PEDOT:PSS, (b) 30 Gew.% SiO₂, (c) 40 Gew.% SiO₂, (d) 56 Gew.% SiO₂, (e) 72 Gew.% SiO₂.

Der Peak-Force-Tapping-Modus des AFM erlaubt neben Messung der Topographie und der Stromstärke auch die Messung der mechanischen Eigenschaften der Probe. Durch die Messung der Adhäsionskräfte zwischen Spitze und Probe kann beispielsweise zwischen den starren SiO₂ Partikel und dem weichen Polymer unterschieden werden. Selbst bei einem Phasengemisch aus zwei Polymeren kann zwischen beiden unterschieden werden, sodass beispielsweise PEDOT- und PSS-reiche Domänen aufgelöst werden können. Im konventionellen Soft-Tapping-Modus des AFM ist dies auch über die Phasendarstellung möglich [231, 233, 234]. In Abbildungen 5.11a-f sind die Messungen der Topografie, Adhäsion und Stromstärke von purem PEDOT:PSS und einem Komposit mit einer Partikelkonzentration von 56 Gew.% dargestellt. Die gemessene Fläche beträgt $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. In der Topografie sind deutlich die Nanopartikel bei der Kompositschicht zu erkennen, welche die Rauheit leicht erhöhen (vgl. Abbildungen 5.11a und b). Insgesamt liegt die Rauheit mit 2,7 nm (rms) aber nur leicht über der Rauheit des puren PEDOT:PSS mit 1,3 nm (rms). In den Adhäsionsmessungen wird der Unterschied deutlicher. Bei purem PEDOT:PSS (Abbildung 5.11c) zeichnen sich Domänen mit geringer Adhäsion ab, die von länglich ausgedehnten Domänen mit hoher Adhäsion umrandet sind. Dies ist ein Indiz für die Phasenseparation von PEDOT- und PSS-reichen Domänen. Es wird vermutet, dass die runden Domänen das PEDOT widerspiegeln, während die länglichen Domänen das PSS darstellen [230, 231, 235, 236]. Bei den Adhäsionsmessungen des Komposits (Abbildung 5.11d) zeigt sich wie zu erwarten eine sehr geringe Adhäsion im Bereich der starren Nanopartikel. Die Adhäsion liegt hier im Bereich von $a < 2 \text{ nN}$ und liegt damit deutlich unterhalb aller PEDOT:PSS-Domänen. Zwischen den Partikel herrscht in vielen Bereichen ein starker Kontrast mit hoher Adhäsion. Diese Bereiche spiegeln das PEDOT:PSS wider. Allerdings kann, anders als bei purem PEDOT:PSS, keine orts aufgelöste Unterscheidung zwischen den Domänen gemacht werden, da der Kontrast zwischen SiO₂ und PEDOT:PSS zu groß ist. Zusätzlich sind die Bereiche mit PEDOT:PSS sehr klein. Vergleicht man die Adhäsionsmessungen des Komposits mit den Strommessungen (Abbildung 5.11d und f), so wird die Korrelation zwischen den PEDOT:PSS-Bereichen (also die Bereiche mit hoher Adhäsion) und den Bereichen mit hoher Stromstärke deutlich. Zur besseren Vergleichbarkeit sind einige signifikante Stellen markiert. Die Bereiche mit hoher Stromstärke des Komposits sind insgesamt deutlich größer als die des reinen PEDOT:PSS und weisen höhere Werte auf. Die Skala beider Strommessungen ist auf den gleichen Maximalwert normiert. Eine Korrelation zwischen Adhäsion und Stromstärke beim reinen PEDOT:PSS (vgl. 5.11c und e) ist jedoch kaum zu erkennen. Einzig zeigt sich, dass weder die Domänen mit besonders hoher Adhäsion, noch die Domänen mit besonders niedriger Adhäsion eine lokal hohe Stromstärke aufweisen. Scheinbar liegen die leitfähigen Bereiche meist dazwischen.

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten liefert die nanoskopische Morphologie des Polymergemischs aus PEDOT und PSS, wie sie in der Literatur beschrieben wurde [230, 231, 235, 236]. Dort wurde nachgewiesen, dass es bei der Trocknung der PEDOT:PSS-Dispersion zur lamellenartigen Anordnung von PEDOT-reichen und PSS-reichen Bereichen kommt, wie in Abbildung 5.12a schematisch dargestellt ist. Die langkettigen PSS-Moleküle ordnen sich bevorzugt horizontal zum Substrat an und separieren damit die horizontal elliptisch angeordneten PEDOT-reichen Bereiche. Eine ähnliche Tendenz zeigt sich in den Adhäsionsmessungen aus Abbildung 5.11c. Während die PEDOT-reichen Domänen hauptsächlich für den Ladungstransport verantwortlich sind, wirken die PSS-reichen Bereiche als Isolatoren, was den vertikalen Ladungsträgertransport behindert, da diese durchtunnelt werden müssen. Werden nun SiO₂-Nanopartikel hinzugefügt, wird diese horizontale Anordnung der PEDOT- und PSS-reichen Domänen gestört, sodass möglicherweise eine isotrope Anordnung erreicht werden kann. Dadurch befinden sich potenziell weniger isolierende PSS-reiche Ketten entlang der vertikalen Achse, sodass ein verstärkter Stromfluss stattfinden kann. Dieses Prinzip ist in Abbildung 5.12b schematisch dargestellt.

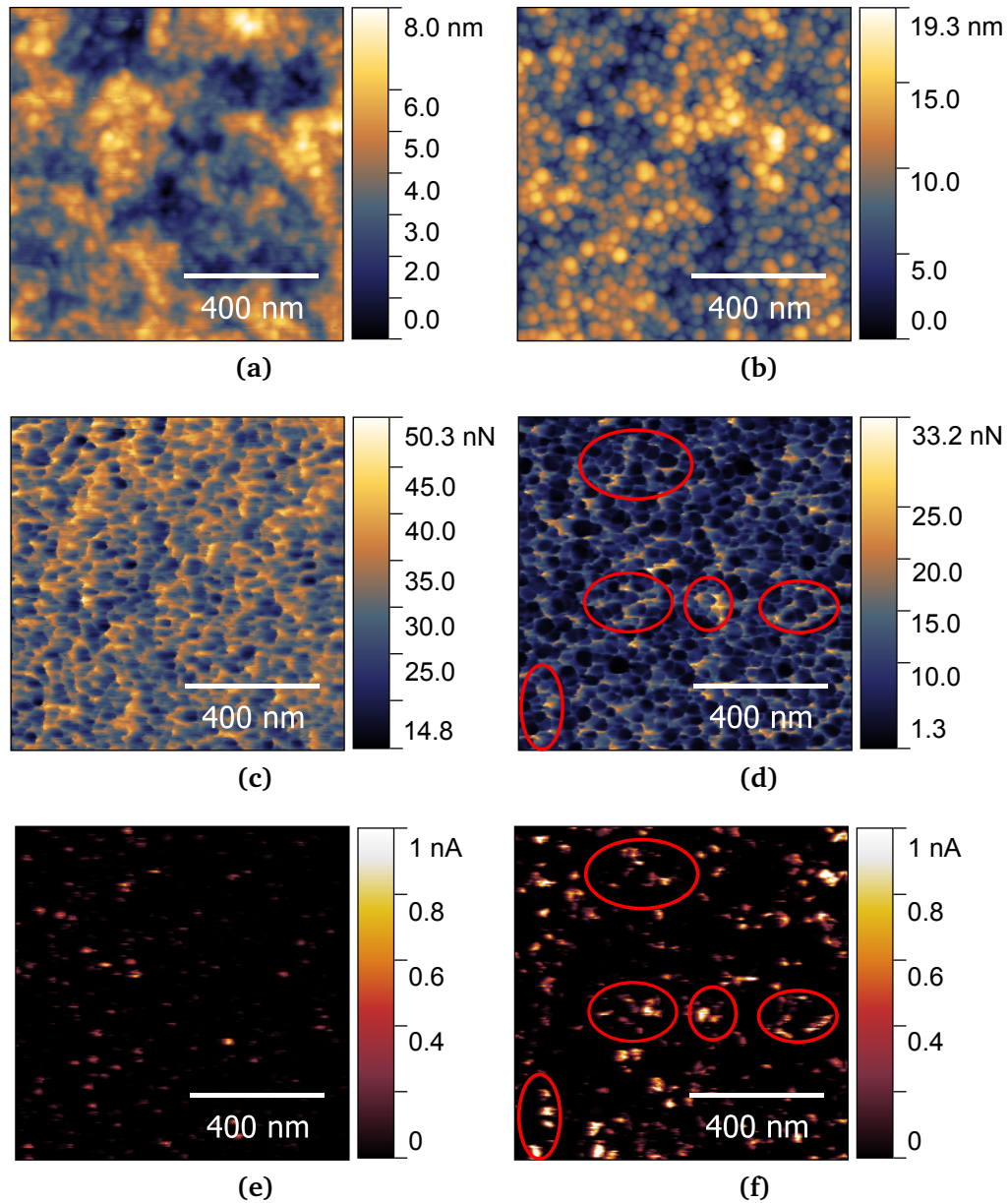


Abbildung 5.11 – Peak-Force-Tapping-Messungen an einer reinen PEDOT:PSS-Schicht mit einer Dicke von 150 nm: (a) Topografie, (c) Adhäsion, (e) Stromstärke.

Messungen an einer Kompositschicht mit einer Dicke von 150 nm und einer Nanopartikelkonzentration von 56 Gew.%: (b) Topografie, (d) Adhäsion, (f) Stromstärke.

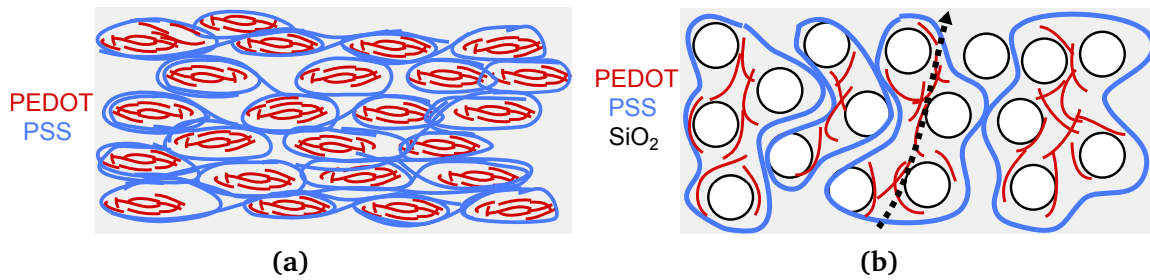


Abbildung 5.12 – Illustration der Morphologie einer PEDOT:PSS-Schicht (a) ohne Nanopartikel, (b) mit Nanopartikel.

Wie bereits in den Strom-Spannungs-Kennlinien vermutet, kann die erhöhte Stromdichte der Kompositbauteile auch durch eine verbesserte Ladungsträgerinjektion erklärt werden. Eine hohe Austrittsarbeit (engl. work function) der HIL begünstigt eine verbesserte Injektion der Ladungsträger durch thermionische Feldemission [75]. Um den Einfluss der Nanopartikel auf die Austrittsarbeit zu untersuchen, wurden Kelvinsonden-Messungen (KPFM) und zusätzlich Photoelektronen-spektroskopie-Messungen durchgeführt. Die PESA Messungen wurden mit einer UV-Leistung von 500 nW durchgeführt; die Austrittsarbeit wurde durch den Schnittpunkt der dritten Wurzel der Intensität (engl. photoelectric yield) mit der x-Achse bestimmt. Zusätzlich zu den PESA Messungen wurden die relativen Änderungen der Austrittsarbeiten mittels KPFM bestimmt. Es wurden SCM-PIT Spitzen für die Messungen verwendet, ein Potential von 1 V wurde angelegt. Die Absolutwerte der KPFM Messungen wurden durch Normierung auf den mittels PESA gemessenen Wert der reinen PEDOT:PSS Schicht bestimmt. Zur Kalibration der Austrittsarbeit wurde zwischen jeder Messung die Austrittsarbeit einer Goldprobe vorgenommen, um Abweichungen zwischen den Messungen zu vermeiden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.13 dargestellt und zeigen eine Austrittsarbeit von 5,13 eV für pures PEDOT:PSS. Durch Integration der Nanopartikel steigt die Austrittsarbeit kontinuierlich an und erreicht bei 72 Gew.% SiO₂ einen Wert von 5,38 eV. Auch bei den PESA Messungen zeigt sich hier eine Steigerung der Austrittsarbeit auf 5,25 eV. Diese Werte können eine verbesserte Ladungsträgerinjektion erklären. Die durch Stabilisierung negativ geladenen Nanopartikel könnten dabei am Übergang zwischen ITO-Anode und dem positiv geladenen PEDOT ein Dipolmoment bewirken, welches die Ladungsträger durch eine lokal erhöhte elektrische Feldstärke verstärkt injizieren kann, wie bereits in einem ähnlichen Fall von Bliznyuk *et al.* [237] beschrieben wurde.

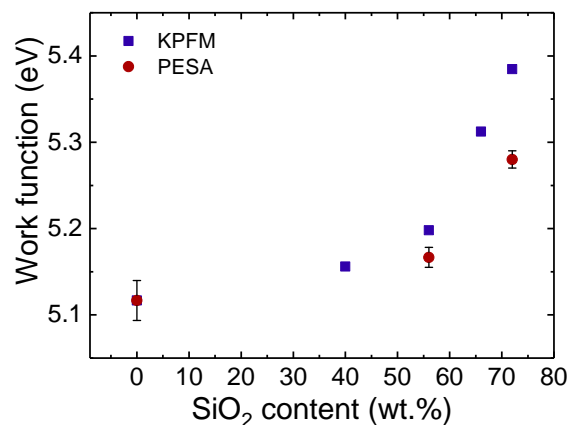


Abbildung 5.13 – Mittels PESA und KPFM gemessene Austrittsarbeiten der Kompositsschichten in Abhängigkeit der Nanopartikelkonzentration.

5.8 Winkelabhängige Spektren

Die winkelabhängige Emission einer OLED hängt maßgeblich von den Brechungsindizes und Schichtdicken der Materialien im OLED-Stack ab. Durch Dünnschichtinterferenzen kann das intrinsisch emittierte Spektrum verändert werden, was vor allem bei hohen Schichtdicken der Organik von mehreren hundert Nanometern immer mehr ins Gewicht fällt bzw. insbesondere auch in dem Fall, wenn beide Elektroden aus hochreflektiven Metallen bestehen [238]. Dabei kommt es meist zur Blauverschiebung des Spektrums, was insbesondere für weiße OLEDs ein Problem darstellt, wenn ein konstanter Farbort gewünscht ist, wie bereits in Kapitel 4.1 diskutiert wurde.

Durch Einfügen einer Kompositschicht mit hoher Schichtdicke von teils deutlich mehr als 100 nm werden daher spektrale Verschiebungen erwartet. Mittels eines Goniometer-Aufbaus, wie in Abschnitt 3.4.6 beschrieben, können diese winkelabhängigen Spektren gemessen werden. Da der Totalreflexionswinkel beim Glas-Luft-Übergang bei ca. 42° liegt, gehen für spätere Simulationszwecke wichtige Winkelinformationen verloren. Durch Kopplung der OLED an eine makroskopische Halbkugel mittels eines Brechungsindexanpassungsgels können jedoch alle Winkelspektren der emittierten Substratmoden gemessen werden. In Abbildung 5.14 ist ein solcher Aufbau mit einer OLED im Betrieb bei verschiedenen Betrachtungswinkeln gezeigt. Dabei wurde ein Komposit mit 72 Gew.% SiO₂ und einer Schichtdicke von 300 nm verwendet. Es zeigt sich deutlich eine Farbverschiebung des Bauteils von gelb, über grün zu orange mit zunehmendem Betrachtungswinkel.

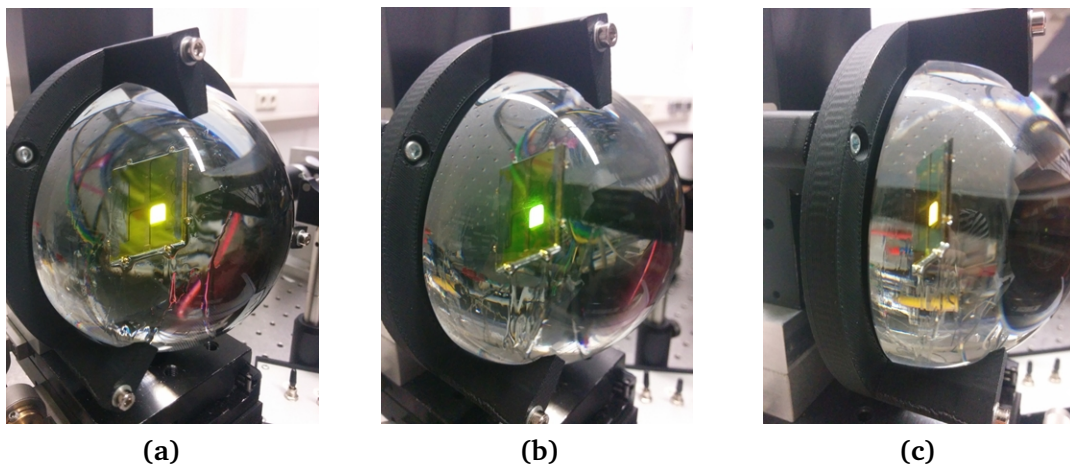


Abbildung 5.14 – Farbeindruck der Emission einer OLED mit einer Kompositschichtdicke von 300 nm, 72 Gew.% SiO₂, mit Extraktorkugel unter verschiedenen Betrachtungswinkeln. Die Emission ändert sich von (a) gelb zu einem (b) grünen Farbeindruck unter höheren Winkeln bis hin zu (c) einem orangenen Farbeindruck unter sehr hohen Winkeln.

Quantitativ gemessen und mittels Polarisationsfilter zwischen s- und p-Polarisation unterschieden, ergeben sich die in Abbildung 5.15a-f dargestellten Spektren. Bei einem Referenzbauteil mit 20 nm reiner PEDOT:PSS Schicht zeigt sich ein cosinusförmiger Abfall der Intensität mit steigendem Winkel sowohl für s-, wie auch für p-Polarisation. Bei einer Kompositschichtdicke von 130 nm verschiebt sich das Intensitätsmaximum der s-Polarisation zu einem Emissionswinkel von etwa 40°. Die p-Polarisation ist davon nicht betroffen, das Spektrum ändert sich im Vergleich zur Referenz nicht. Bei noch höheren Schichtdicken von 300 nm verschiebt sich das Maximum der s-Polarisation weiter zu einem höheren Winkel von etwa 50°, zusätzlich entsteht ein Minimum bei einem Winkel von 40°. Erneut ist die p-Polarisation davon

nicht betroffen. Da das Polymer bevorzugt anisotrop mit einem parallelen Dipol abstrahlt, ist der Einfluss auf die p-polarisierte Winkelemission eher gering.

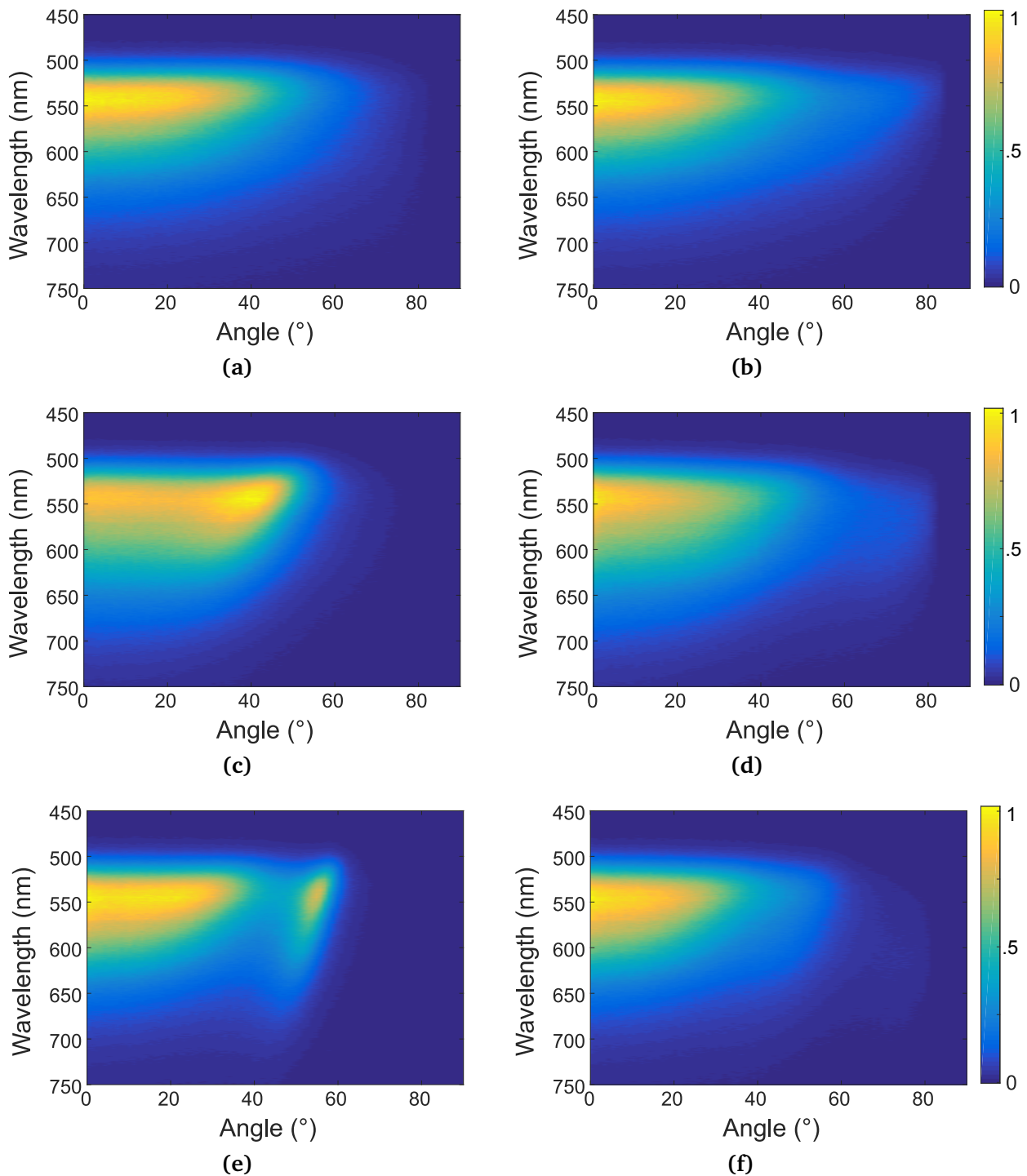


Abbildung 5.15 – Winkelabhängige Emissionsspektren der OLEDs mit Extraktorkugel zur Messung der Substratmission. (a) 20 nm PEDOT:PSS, s-polarisiert. (b) 20 nm PEDOT:PSS, p-polarisiert. (c) 130 nm Komposit, s-polarisiert. (d) 130 nm Komposit, p-polarisiert. (e) 300 nm Komposit, s-polarisiert. (f) 300 nm Komposit, p-polarisiert. Die Komposite haben einen Nanopartikelanteil von 72 Gew.%.

In Abbildungen 5.16a-f sind die zugehörigen gemessenen und normierten Intensitäten bei 550 nm zusammen mit einer Transfermatrix-Simulation dargestellt. Qualitativ betrachtet ergibt sich eine gute Übereinstimmung der gemessenen mit den simulierten winkelabhängigen Intensitäten. Insbesondere die Referenz und das Bauteil mit einer Kompositschichtdicke von 130 nm liegen gleichauf. Lediglich bei der Konfiguration mit einer Kompositschichtdicke von 300 nm zeigt sich im zweiten Maximum bei ca. 40° eine Abweichung der Simulation. Ein Grund hierfür können Ungenauigkeiten im durch Ellipsometrie bestimmten Brechungsindex sein. Insbesondere unter hohen Winkeln können leichte Abweichungen des Extinktionskoeffizienten zu starken Veränderungen im Abstrahlverhalten führen. Aber auch durch die veränderten elektronischen Eigenschaften der OLED kann es beispielsweise zur Verschiebung der Emissionszone kommen, was ebenso einen Einfluss auf die winkelabhängige Emission hat. Dieser Faktor wird in der Simulation nicht berücksichtigt. Einen Einfluss des Komposits auf die Emissionszone lässt sich durch das winkelabhängige Emissionsprofil nicht eindeutig klären. Das Auftreten definierter Nebenmaxima verdeutlicht jedoch, dass keine signifikante Streuwirkung vorliegt.

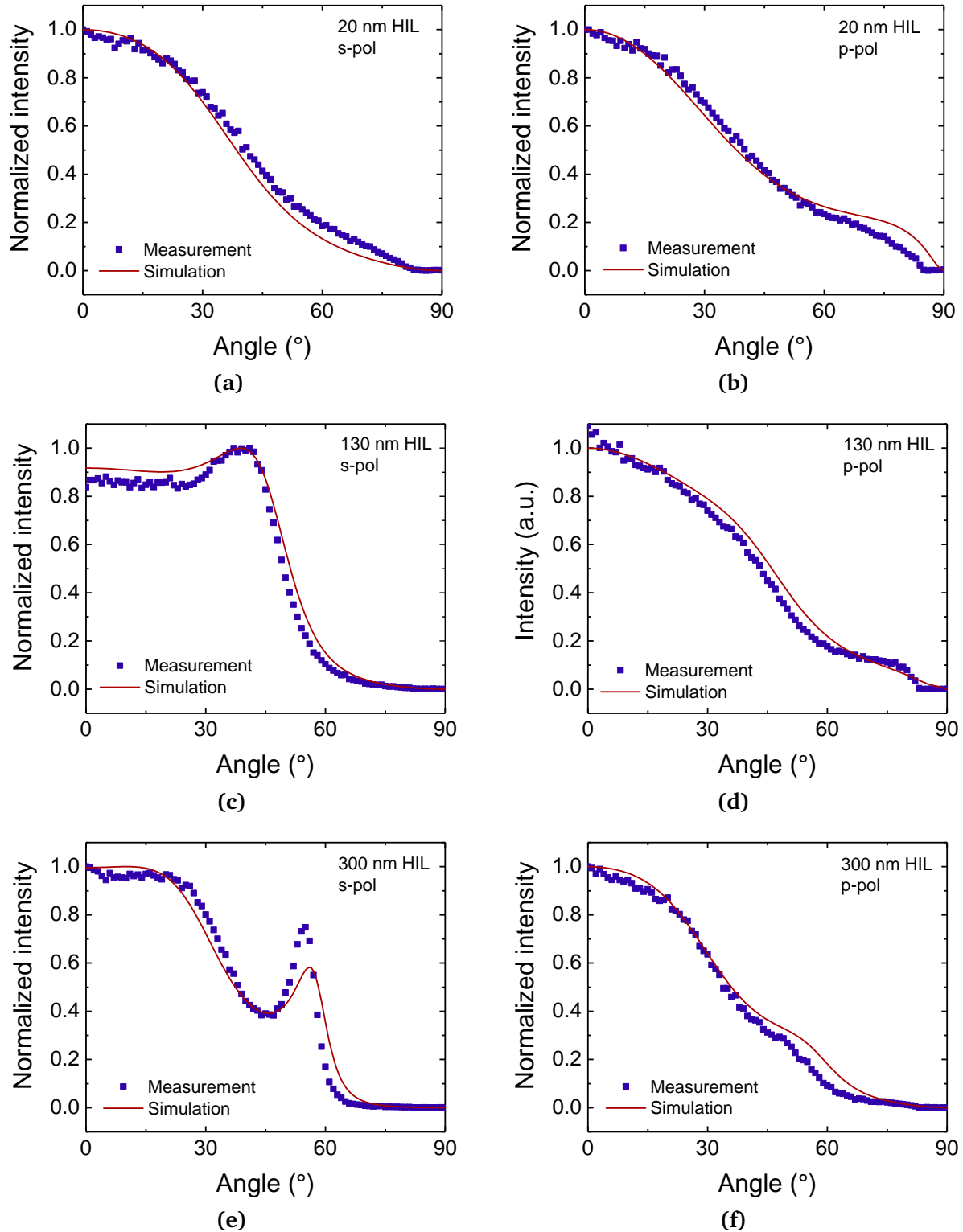


Abbildung 5.16 – Vergleich der gemessenen und simulierten winkelabhängigen Intensitäten bei $\lambda = 550$ nm im Substrat. (a) 20 nm PEDOT:PSS, s-polarisiert. (b) 20 nm PEDOT:PSS, p-polarisiert. (c) 130 nm Komposit, s-polarisiert. (d) 130 nm Komposit, p-polarisiert. (e) 300 nm Komposit, s-polarisiert. (f) 300 nm Komposit, p-polarisiert.

5.9 Einfluss auf die Emissionszone

Bisher wurde außer Acht gelassen, dass Veränderungen von Ladungsträgerinjektion -und transport und dem daraus resultierenden Ladungsträgergleichgewicht auch eine Verschiebung der Emissionszone zur Folge haben können. Die Position der Emissionszone relativ zur Metall-Elektrode hat einen großen Einfluss auf die Kopplung an SPPs, insbesondere wenn eine isotrope Emittororientierung vorherrscht [103, 109, 239]. Gleichzeitig kann es zum Quenching nahe des Metalls kommen [240]. In der Literatur wurden bereits verschiedene Möglichkeiten vorgestellt, die Emissionszone zu bestimmen. Diese basieren meist auf einem Abgleich vom winkelabhängigen Emissionsprofil mit deren Simulationen bei variierender Emissionszone [90, 241].

Die bisher verwendete OLED-Architektur eignet sich jedoch nicht für einen solchen Abgleich, da eine Verschiebung der Emissionszone nur zu geringfügigen Veränderungen im winkelabhängigen Emissionsprofil führt. Der Einfluss wird jedoch deutlich größer, wenn eine dickere Emitterschicht von 150 nm verwendet wird. Hierzu wurden Simulationen durchgeführt, um den Einfluss verschiedener optischer Parameter zu untersuchen. Die Kompositschichtdicke wurde auf 143 nm festgelegt. Dies stellt bei variierendem Nanopartikelgehalt einen Mittelwert mit einer Standardabweichung von 3 nm dar. In Abbildungen 5.17a-c sind die simulierten, s-polarisierten, winkelabhängigen Intensitäten im Substrat bei einer Wellenlänge von 550 nm dargestellt. Die Kurven wurden auf den jeweiligen Wert bei 0° normiert. Dabei wurde in (a) der Realteil des Brechungsindex von PEDOT:PSS bzw. dessen Komposit in einem Bereich von $1,48 < n < 1,6$ variiert. In (b) wurde der Imaginärteil des Brechungsindex in einem Bereich von $0 < k < 0,045$ variiert. Zusätzlich wurde in (c) die Emissionszone in einem Bereich von $0,4 < x < 0,7$ variiert. Letzterer wurde so festgelegt, dass ein Wert von $x = 0,5$ einer Emittorposition mittig in der Emitterschicht entspricht, geringere Werte nähern sich der Aluminiumschicht an. In (a) und (b) wurde der Emittor mittig positioniert. In allen Simulationen (a-c) zeigen sich zwei Maxima bei etwa 45° und 80°. Mit ansteigendem Brechungsindex (sowohl real als auch imaginär) sinkt die Intensität bei 80° deutlich ab. Die Intensität um 45° bei Variation von $k_{\text{PEDOT:PSS}}$ ist sehr gering, bei Variation von $n_{\text{PEDOT:PSS}}$ führt dies zu einer leichten Erhöhung der Intensität mit ansteigendem Brechungsindex. Wird also nur der Bereich unterhalb von 60° betrachtet, führt eine Variation im Brechungsindex des Komposits nur zu einer geringfügigen Veränderung. Viel deutlicher wird der Einfluss der Emissionszone: hier zeigt sich bereits bei geringen Winkeln unter 45° eine größere Steigung mit variierender Emittorposition. Die Steigung der Intensität erhöht sich mit zunehmendem x .

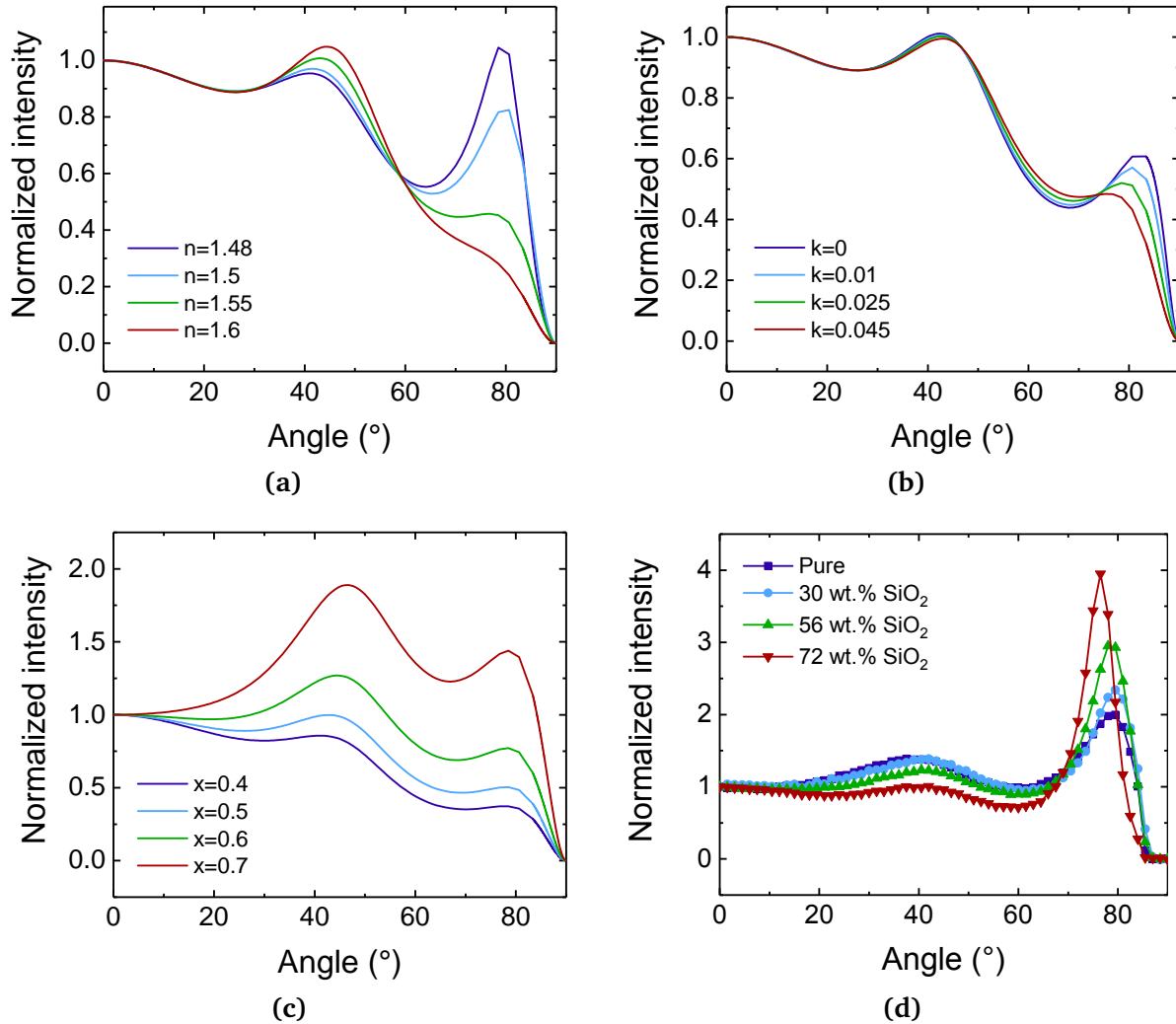


Abbildung 5.17 – Simulationen der winkelabhängigen Intensität (auf 0° normiert) im Substrat bei $\lambda = 550$ nm, s-polarisiert. Die PEDOT:PSS-Schichtdicke wurde auf 143 nm festgelegt. (a) Variation des Realteils des Brechungsindex von PEDOT:PSS im Bereich von $1,48 < n_{\text{PEDOT:PSS}} < 1,6$. (b) Variation des Imaginärteils des Brechungsindex von PEDOT:PSS im Bereich von $0 < k_{\text{PEDOT:PSS}} < 0,045$. (c) Variation der Emitterposition im Bereich von $0,4 < x < 0,7$. x-Werte können im Bereich von 0 (Übergang Organik-Metall) bis 1 (Übergang Organik-ITO) annehmen. (d) Gemessene Intensitäten bei variierender Nanopartikelkonzentration.

Experimentell können die Simulationen durch winkelabhängige, s-polarisierte Messungen mittels Makroextraktorkugel abgeglichen werden. Dazu wurden entsprechende Bauteile hergestellt und bei einem konstanten Strom von 8 mA/cm² betrieben. Es wurden Komposite mit einer Nanopartikelkonzentration von 30 Gew.%, 56 Gew.% und 72 Gew.% untersucht. Eine Übersicht der gemessenen winkelabhängigen Intensitäten ist in Abbildung 5.17d dargestellt. Hierbei zeigen sich zwei Tendenzen bei Winkeln um 40° und 80°. Bei 80° steigt die Intensität mit zunehmendem Nanopartikelanteil signifikant an. Da n und k mit zunehmendem Partikelgehalt abnehmen, deckt sich diese Tendenz mit den Simulationen. Bei 40° nehmen die Intensitäten mit zunehmendem Nanopartikelgehalt ab. Auch dies deckt sich mit den Simulationen. Allerdings zeigt sich auch eine Variation der Steigung von 0° bis 40°, was ein Indikator für die Emissionszone ist.

Dazu sind in Abbildung 5.18 die einzelnen Messungen zusammen mit den Simulationen des jeweiligen Komposits bei variierender Emissionszone dargestellt. Zusätzlich wurde ein Referenzbauteil mit purem PEDOT:PSS und einer Schichtdicke von 30 nm hergestellt, sowie ein Kompositbauteil mit 72 Gew.% SiO₂ und 100 nm Schichtdicke.

Für pures PEDOT:PSS (a) mit 30 nm Schichtdicke zeigt sich eine gute Übereinstimmung bei $x = 0,5$, zu höheren Winkeln hin verschiebt sich die Kurve zu $x \approx 0,55$. Damit ist die Emitterposition mittig und es kann von einem ausgeglichenen Ladungsträgergleichgewicht ausgegangen werden. Bei einer Schichtdicke von 143 nm purem PEDOT:PSS (b) zeigt sich dagegen eine Übereinstimmung mit $x = 0,7$ unterhalb von 30°, darüber nähert sich die Kurve $x = 0,6$ an. Dies deutet auf eine Verschiebung der Emissionszone in Richtung ITO hin. Die Messungen beim Komposit mit 30 Gew.% SiO₂ (c) liegen etwas unterhalb von $x = 0,7$ und das Maximum verschiebt sich hin zu höheren Winkeln. Wird die Nanopartikelkonzentration auf 56 Gew.% (d) erhöht, zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit $x = 0,6$, auch die Position des Maximums liegt gleichauf mit der Simulation. Bei einer Konzentration von 72 Gew.% (e) zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit $x = 0,5$. Wird die Schichtdicke bei 72 Gew.% SiO₂ auf 100 nm (f) reduziert, liegt die Kurve im Bereich von $x = 0,4$.

Die Kurven des puren PEDOT:PSS zeigen unter hohen Winkeln eine starke Abweichung von den Simulationen, mit steigendem Nanopartikelgehalt wird die Übereinstimmung dagegen deutlich besser. Da die Simulation mit isotropem Brechungsindex durchgeführt wurde, kann dies eine Abweichung erklären, insbesondere da der Unterschied zwischen $n_{||}$ und n_{\perp} bei purem PEDOT:PSS am größten ist. Andererseits wird die Emissionszone in der Simulation als δ -Funktion betrachtet, in der Realität kann sich die Emissionszone jedoch über einen weiteren Bereich erstrecken.

Die Ergebnisse zeigen insgesamt zwei Tendenzen: eine Erhöhung der Schichtdicke (insbesondere des puren PEDOT:PSS) führt zu einer Verschiebung der Emissionszone in Richtung des ITO. Andererseits führt die Erhöhung des SiO₂-Gehalts zu einer Verschiebung zurück in Richtung Metall-Elektrode. Die bisherigen Schlussfolgerungen über den positiven Einfluss der Nanopartikel auf Ladungsträgertransport und -injektion stimmen mit diesem Ergebnis überein: ein verbesserter Lochtransport führt zu einem Lochdominanten Bauteil, was die Emissionszone in Richtung Metall verschiebt [242]. Lediglich bei 72 Gew.% SiO₂ ist unklar, ob Lochtransport oder -injektion dominiert, da die anisotropen Leitfähigkeitsmessungen eine Verminderung der Leitfähigkeit zeigten.

Die Mikrokavität des Bauteils kann entsprechend für eine maximale Lichtauskopplung optimiert werden, ohne das Ladungsträgergleichgewicht negativ zu beeinflussen.

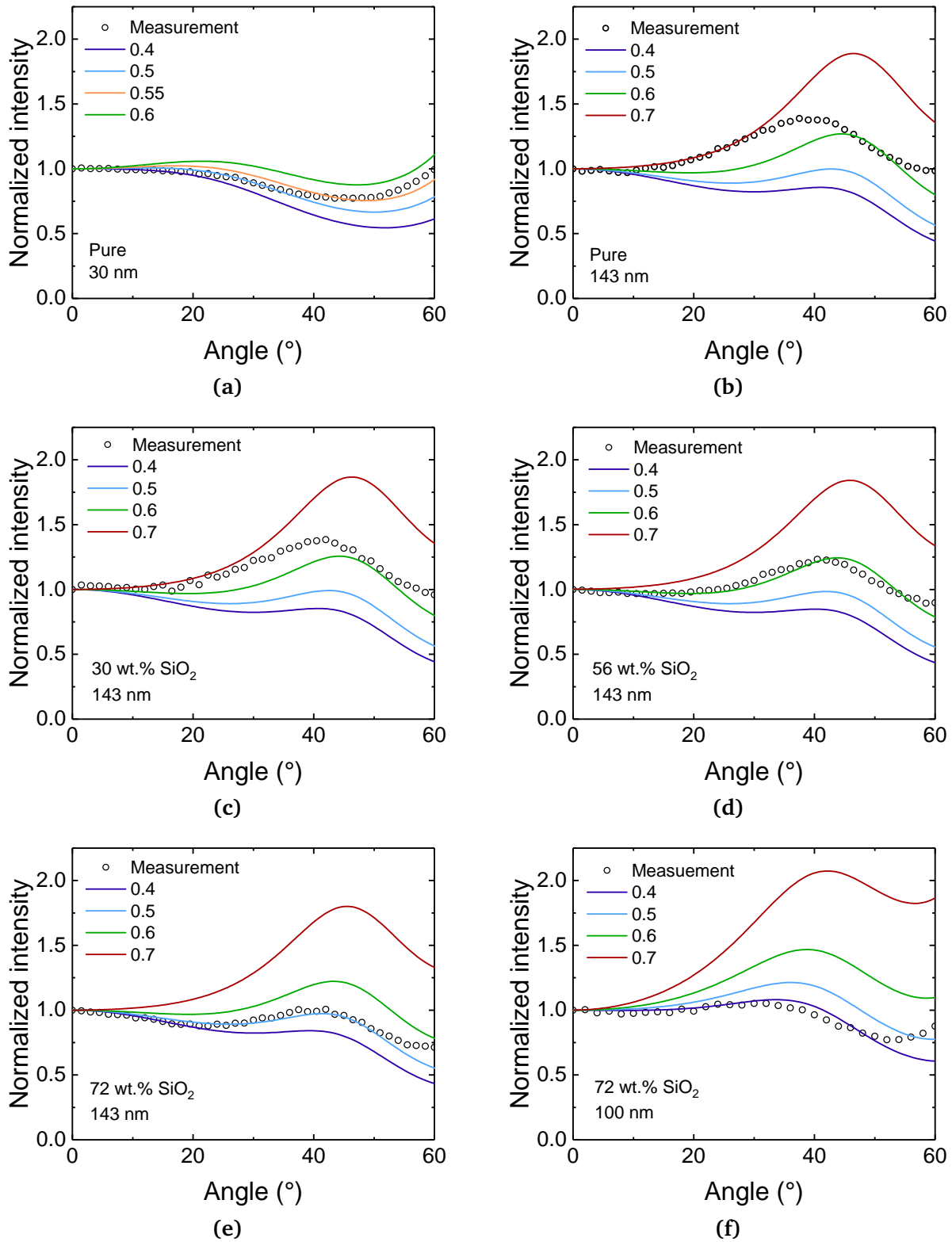


Abbildung 5.18 – Simulierte und gemessene winkelh abhängige Intensitäten (Substratmission) bei $\lambda = 550$ nm, s-polarisiert. (a) Pures PEDOT:PSS, 30 nm (b) Pures PEDOT:PSS, 143 nm (c) 30 Gew.% SiO₂, 143 nm (d) 56 Gew.% SiO₂, 143 nm (e) 72 Gew.% SiO₂, 143 nm (f) 72 Gew.% SiO₂, 100 nm.

5.10 Integration in niedermolekulare Emittersysteme

In den bisherigen Untersuchungen wurde ausschließlich der Polymer-Emitter Super Yellow verwendet, der als fluoreszenter Emitter jedoch eine begrenzte Effizienz aufweist. Zudem ist die OLED-Architektur durch das lösliche Polymer in der Anzahl an Schichten begrenzt. Nachfolgend soll daher untersucht werden, ob sich das Komposit auch als Lochinjektionsschicht in niedermolekularen OLEDs eignet. Daher wird im Folgenden eine OLED-Architektur mit dem phosphoreszenten Emitter Ir(ppy)₃ gewählt. Der Emitter wird in das Elektronentransportmaterial 2,2',2''-(1,3,5-Benzotriazolyl)-Tris(1-Phenyl-1-H-Benzimidazol) (TPBi) dotiert. Auf der EML/ETL-Seite besteht der Stack aus LiF/Al, TPBi (ETL), sowie TPBi:Ir(ppy)₃ (7 Gew.%, EML). Auf der Lochtransportseite wird PEDOT:PSS bzw. das Komposit aus PEDOT:PSS und 72 Gew.% SiO₂ als HIL/HTL mit einer Schichtdicke von 110 nm verwendet, da diese Schichtdicke in den bisherigen Ergebnissen zur besten Effizienz führte. Die Schicht wird durch Spincoating aufgetragen und bei 150 °C für 15 min unter Stickstoffatmosphäre ausgeheizt. Als Referenz dient eine reine PEDOT:PSS-Schicht mit einer Schichtdicke von 20 nm. Zwischen PEDOT:PSS/Komposit und EML wird optional eine Schicht aus 20 nm des Lochtransportmaterials N,N'-Bis(3-Methylphenyl)-N,N'-Diphenylbenzidin (TPD) eingefügt. Ohne Komposit/TPD als HTL besteht der Stack ausschließlich aus Elektronentransportmaterialien, sodass ein Elektronen-dominantes Ladungsträgergleichgewicht im Emitter erwartet wird. Dies soll den Einfluss von HIL/HTL verdeutlichen, da hierdurch eine Verschiebung der Emissionszone erwartet wird. Der gesamte Schichtaufbau mit den entsprechenden Schichtdicken ist in Abbildung 5.19a dargestellt. Die elektro-optischen Charakteristika sind in Abbildungen 5.19b-e dargestellt. Es zeigt sich für das Referenzbauteil mit reinem PEDOT:PSS ohne zusätzliche HTL eine sehr geringe Stromeffizienz und Lichtausbeute von deutlich unter 5 cd/A bzw. 5 lm/W. Durch Einfügen von TPD wird die Effizienz dagegen auf 40 cd/A bzw. 40 lm/W bei 100 cd/m² angehoben. Wird das Komposit als HIL verwendet, steigt die Effizienz im Vergleich zur Referenz ohne TPD auf einen Wert von 20 cd/A bzw. 10 lm/W deutlich an. Durch eine zusätzliche TPD-Schicht wird die Effizienz sogar auf 50 cd/A bzw. 50 lm/W bei 100 cd/m² angehoben und übersteigt damit die Effizienz des reinen PEDOT:PSS mit TPD. In der Stromdichte-Spannungs-Kennlinie und der Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinie können bereits erste Vermutungen über das Ladungsträgergleichgewicht angestellt werden: Bauteile mit purem PEDOT:PSS besitzen mit 2 V zwar die geringste Einsatzspannung, ab der ein signifikanter Stromfluss stattfindet. Gleichzeitig ist die Einsatzspannung der Elektrolumineszenz dagegen mit 4 V deutlich höher. Dies kann durch nichtstrahlende Rekombination erklärt werden, wenn sich die Anzahl an injizierten Elektronen und Löcher deutlich unterscheidet. Durch Austausch gegen die Kompositenschicht steigt zwar die Einsatzspannung für den Stromfluss etwas an, jedoch wird die Einsatzspannung für die Lumineszenz verringert, was für eine erhöhte Rate der strahlenden Emission spricht. Die Leuchtdichte ist zudem insgesamt deutlich erhöht. Wird bei beiden Konfigurationen noch eine TPD-Schicht eingefügt, liegt die Einsatzspannung für den Stromfluss gleichauf, die Einsatzspannung für die Lumineszenz wird jedoch auf 2,8 V weiter reduziert. Der Anstieg der Stromdichte und Leuchtdichte ist zudem deutlich steiler.

Es liegt daher nahe, dass sich die Integration des Komposits positiv auf das Ladungsträgergleichgewicht auswirkt. Daraus resultiert eine Verschiebung der Emissionszone, die sich weiter in die EML-Schicht verschiebt und zu einer besseren Effizienz führt.

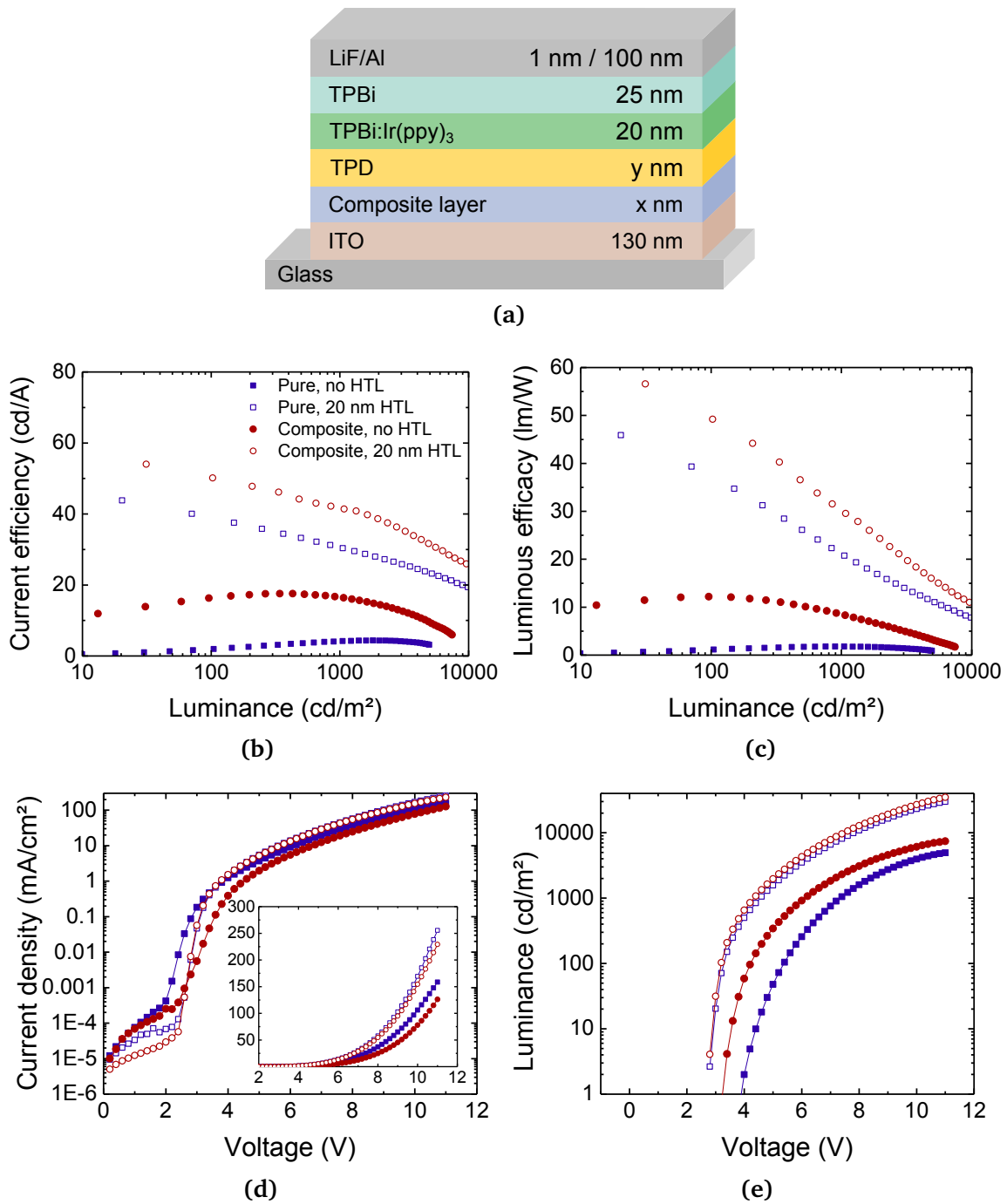


Abbildung 5.19 – (a) OLED Architektur mit phosphoreszentem Emittor aus Ir(ppy)₃. (b) Stromeffizienz, (c) Lichtausbeute, (d) Stromdichte, (e) Leuchtdichte.

5.11 Zusammenfassung

Das Komposit aus PEDOT:PSS und Siliziumdioxid-Nanopartikeln ist ein flexibles Werkzeug zur Anpassung der elektro-optischen Eigenschaften der Lochinjektionsschicht einer OLED. Die Streuwirkung des Komposits kann durch Wahl sehr kleiner Partikel mit einem Durchmesser von 7 nm minimiert werden, sodass die Komposit-HIL zur Einstellung und Optimierung der Mikrokavität der OLED verwendet werden kann. Dies ist insbesondere deshalb vorteilhaft, weil Schichtdicken von mehreren hundert Nanometern erreicht werden können, ohne die Stromdichte (und damit Effizienz) des Bauteils zu verringern. Es ergab sich eine Effizienzsteigerung von bis zu 85 % durch Integration des Komposits. Die Schichtdickenoptimierung wurde mit Hilfe eines dynamischen Rakelverfahrens durchgeführt. Elektrische Untersuchungen der Schichten ergaben, dass die vertikale Leitfähigkeit des Materials durch Integration der Partikel verbessert werden kann. Daraus lässt sich schließen, dass sich der Ladungsträgertransport im Bauteil verbessert, was wiederum einen Einfluss auf das Ladungsträgergleichgewicht und die Emissionszone hat.

6 Mikropartikel-Lithographie zur Lichtauskopplung in korrigierten OLEDs

In diesem Kapitel wird eine Möglichkeit zur Nanostrukturierung des OLED-Substrats mit Hilfe von Mikropartikeln vorgestellt. Die Partikel dienen hierbei nur als Maske zur Photolithographie, sodass nicht die Partikel selbst, sondern deren optisches Abbild zur Herstellung von quasi-periodischen Gittern verwendet wird, um Wellenleitermoden aus dem Bauteil auszukoppeln. Zunächst wird der Herstellungsprozess vorgestellt, gefolgt von den verwendeten Mikropartikel-Konfigurationen und der Morphologie der fertigen Strukturen. Nach Prozessierung von monochromatischen OLEDs auf diese Strukturen folgt die elektro-optische Charakterisierung der Bauteile und die Diskussion der Ergebnisse.

In den bisherigen Abschnitten wurde die Verwendung von Nanopartikeln einerseits als Streuelement selbst, und andererseits als funktionelle Komponente zur gezielten Veränderung der elektro-optischen Eigenschaften von OLEDs verwendet. Eine effiziente Methode zur Lichtauskopplung besteht ebenso durch nanoskalige Strukturierung des Substrats [102, 104]. Eine solche Strukturierung kann beispielsweise durch Lithographie mittels Photomasken geschehen [243, 244], wobei die minimale Strukturgröße limitiert ist und eine Nanostrukturierung entsprechend teuer und aufwendig wird. Alternativ dazu können ein- oder zweidimensionale Bragg-Gitter durch Laserinterferenzlithographie hergestellt werden und gleichzeitig Strukturgrößen von wenigen hundert Nanometern erreicht werden [153, 154, 156, 245]. Der Nachteil dieser Strukturen liegt darin, dass eine wellenlängenselektive Auskopplung erfolgt und damit eine winkelabhängige Veränderung des Emissionsspektrums auftritt, was eine Farbverschiebung zur Folge hat. Insbesondere für weiße OLEDs ist dies unerwünscht, da eine gleichförmige und spektral stabile Emission erzielt werden soll. Eine solche Farbverschiebung kann durch ungeordnete oder teilweise ungeordnete Strukturen vermieden werden [157, 246]. Solche Strukturen werden beispielsweise durch direktes Laserschreiben hergestellt [247], was jedoch sehr zeitaufwendig und teuer ist und daher nicht zur großflächigen Herstellung geeignet ist. Eine einfachere Alternative bieten daher selbstorganisierende Strukturen, wie zum Beispiel durch Phasenseparation zweier Polymere [163] oder die Entnetzung von Silberfilmen [164] und eine nachfolgende Strukturierung.

Eine weitere, nanopartikelbasierte Methode besteht darin, eine selbstorganisierende Monolage aus SiO_2 -Partikeln aus der Flüssigphase abzuscheiden [248–257]. Diese Monolage aus Partikel ordnet sich zu hexagonalen Clustern an, die eine maximale Packungsdichte der Partikel aufweisen und dadurch ein hohes Maß an Periodizität besitzen. Die Partikel können als Maske zur Bedampfung oder dem Ätzen der unterliegenden Schicht verwendet werden [248, 258]. Alternativ können die Partikel als Trägersubstrat zum Einsatz kommen, sodass eine Korrugation erreicht wird, die sich durch den nachfolgend aufgetragenen OLED Stapel durchsetzt und eine Vergrößerung der Leuchtfläche und damit der Leuchtdichte bewirkt [160, 259].

Anders als in den beschriebenen Techniken wird in diesem Abschnitt eine Strukturierungsmethode diskutiert, in der die Partikel als Fokussierungslinsen für kollimierte UV-Strahlung dienen und einen darunterliegenden Photolack belichten [260]. Durch die Fokussierung der einfallenden Strahlung wird der auf dem Photolack belichtete Spot deutlich verkleinert und es können Strukturen im Sub-Mikrometerbereich erreicht werden. Mit Hilfe dieser Maske kann die darunterliegende Schicht weiter strukturiert werden.

Ayenew *et al.* [261] nutzten diese Methode bereits, um die ITO-Schicht zu strukturieren, sodass eine Pixellierung der OLED erreicht wird. Durch den stark erhöhten Flächenwiderstand wurde allerdings die Bauteileffizienz der OLEDs deutlich verringert. In dieser Arbeit wird dagegen mit dieser Methode das Substrat selbst strukturiert und eine Anode aus aluminiumdotiertem Zinkoxid im nachfolgenden Schritt aufgesputtert, sodass keine signifikante Erhöhung des Flächenwiderstands erwartet wird. Zusätzlich wird auf eine Planarisierung verzichtet, sodass ein hoher Brechungsindexkontrast zwischen Glas und AZO erreicht wird, was eine hohe Streuwirkung zur Folge haben kann. Zudem bewirkt die Korrugation eine zusätzliche Strukturierung des OLED-Stacks, sowie der Kathode aus Aluminium, was in einer Streuung am Rückkontakt resultiert, sowie möglicherweise eine Auskopplung von SPPs.

In dieser Arbeit sollen zwei Partikelgrößen verwendet werden, um solche Strukturen herzustellen. Weiterhin soll die Periodizität gezielt durch Mischung mehrerer Partikelgrößen verringert werden, sodass der Grad an Unordnung erhöht wird. Zunächst wird der Prozessablauf erläutert, gefolgt von der Integration der Strukturen in monochromatische OLEDs, sowie der Diskussion deren elektro-optischen Charakteristika.

6.1 Prozessablauf

In diesem Kapitel wird das Herstellungsverfahren der strukturierten Glassubstrate beschrieben. Der gesamte Herstellungsprozess ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Zunächst werden Glassubstrate mit einer Größe von $25 \times 25 \text{ mm}^2$ für jeweils 10 min in Aceton und Isopropanol gereinigt. Anschließend wird der Photolack ar-P 3120 mittels Spincoating bei einer Drehzahl von 6500 rpm für 30 s gespincoated, gefolgt von der Trocknung des Lacks auf einer Hotplate bei 85°C für 10 min. Es wird eine Schichtdicke von 500 nm erreicht (Abb. 6.1a). Anschließend wird die Probe für 12 s bei einer Leistung von 30 W mit Sauerstoffplasma behandelt. Dadurch verbessert sich die Benetzung der im nächsten Schritt aufgetragenen Mikropartikel-Dispersion, ohne bereits eine zu starke Belichtung des Photolacks zu bewirken. Das Auftragen der Mikropartikel-Dispersionen geschieht mittels Spincoating in einem vakuumfreien Probenhalter. Das Substrat wird dabei von Metallstiften an den Kanten gehalten. Dadurch wird vermieden, dass eine inhomogene Verteilung der Mikropartikel durch ein Verbiegen des Substrats auftritt, was bei einem Vakuumprobenhalter der Fall wäre. Es werden drei verschiedene Konfigurationen hergestellt: eine Dispersion mit Partikel eines Durchmessers von $0,832 \mu\text{m}$ ($\text{SiO}_2\text{-F-0.85}$, Microparticles GmbH), einem Durchmesser von $1,55 \mu\text{m}$ ($\text{SiO}_2\text{-F-1.5}$, Microparticles GmbH), sowie einer Mischung aus den beiden Dispersionen in einem Volumenverhältnis von 1:3 ($0,832 \mu\text{m} : 1,55 \mu\text{m}$). Alle Dispersionen haben einen SiO_2 -Feststoffgehalt von 5 Gew.%. Es wird eine Menge von $200 \mu\text{l}$ pipettiert, anschließend wird das Substrat bei 70 rpm für 120 s rotiert. In einem zweiten, direkt nachfolgenden Spincoating-Schritt wird die Probe auf eine Geschwindigkeit von 1500 rpm beschleunigt und bei Erreichen der maximalen Drehzahl abrupt abgebremst. Durch diesen Zwei-Stufen Prozess wird eine Monolage mit nahezu vollständiger Bedeckung des Substrats erreicht (b). Eine solche Monolage ist in Abbildung 6.2a zu sehen. Es zeigen sich die Domänen, innerhalb derer eine Periodizität vorherrscht.

Die Probe wird anschließend auf einer Hotplate für 1 min bei 30°C getrocknet. Die nachfolgende Belichtung geschieht mit Hilfe eines Maskaligners (Suss Microtech MJB3) für eine Dauer von 3 s bei einer Leistungsdichte von $6,5 \text{ mW/cm}^2$ (c). Es sei hierbei angemerkt, dass die Belichtungsdauer aufgrund der Alterung der Quecksilberlampe ggf. angepasst werden muss. Nach der Belichtung werden die Mikropartikel entfernt, was in einem Ultraschallbad in H_2O für eine Dauer von 3 min geschieht. Der Photolack wird mit Hilfe des Entwicklers AR 300-35 (allresist GmbH) entwickelt, welcher in einem Volumenverhältnis von 1:1 mit H_2O verdünnt wird. Die Entwicklung wird für eine Dauer von 30 s

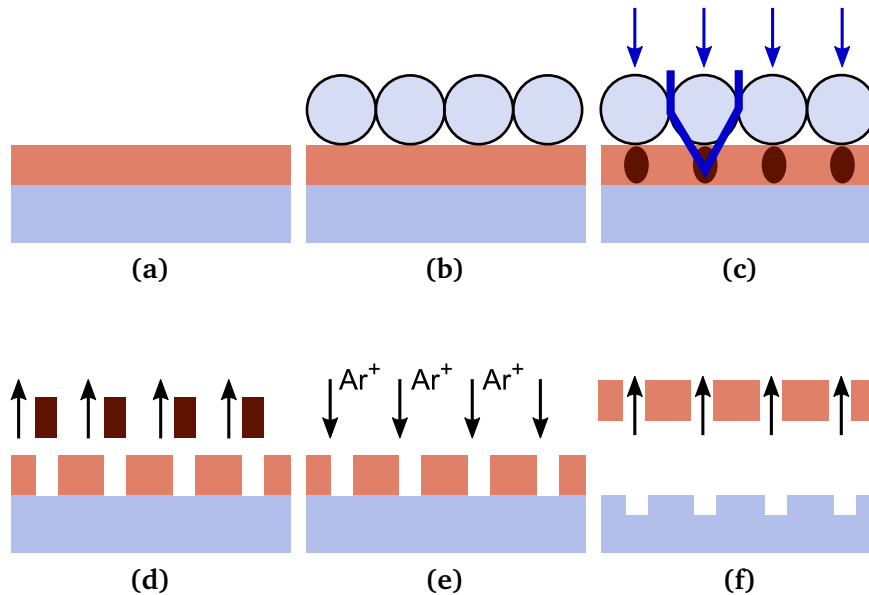


Abbildung 6.1 – Herstellungsprozess des strukturierten Substrats mittels Mikropartikel-Lithographie. (a) Auftragen und Ausheizen des Photolacks ar-P 3120. (b) Spincoaten der Mikropartikel-Dispersion als Monolage und anschließendes Trocknen. (c) Belichtung mit UV-Strahlung. (d) Entfernen der Partikel in einem Ultraschallbad und Entwickeln des Photolacks. (e) Strukturierung des Glassubstrats mittels RIE. (f) Entfernen des Photolacks.

durchgeführt, anschließend wird die Probe mit Stickstoff getrocknet und erneut für eine Dauer von 15 s entwickelt und anschließend getrocknet (d).

Die Übertragung der Struktur auf das Glassubstrat geschieht mittels reaktivem Ionenätzen in einem Plasmalab 80plus System (Oxford Instruments). Die Proben werden für 7 min mit einem Plasma aus Argon (25 sccm) und CHF₃ (25 sccm) bei einem Druck von 30 mTorr und einer Leistung von 200 W behandelt (e). Nach dem Ätzen werden die übrigen Lackreste mit Aceton entfernt.

Es wird eine Ätztiefe von 70 nm erreicht, wie in den AFM-Aufnahmen aus Abbildungen 6.2b-d zu sehen ist. Die Löcher besitzen einen Durchmesser von 500 bis 600 nm (f). Die monodispersen Partikel (b) und (c) zeigen eine signifikante Periodizität auf, während die Partikelmischung zu einer ungeordneten Struktur führt (d). Zwar ist in letzterem Fall noch ein gleichbleibender Abstand der Löcher zu erkennen, allerdings wird diese Periodizität nur über wenige Partikel fortgeführt und deckt den Messausschnitt nicht komplett ab. Der Lochdurchmesser variiert bei allen Konfigurationen leicht über dem kompletten Substrat.

Nachfolgend wird eine Anode aus aluminiumdotiertem Zinkoxid (AZO) durch RF-Magnetronspütern aufgetragen. Es wird ein Target aus ZnO:Al₂O₃ (98 Gew.% zu 2 Gew.%) verwendet. Die planaren Schichten weisen einen Flächenwiderstand von 65 Ohm/sq bei einer Schichtdicke von 130 nm auf.

Im letzten Herstellungsschritt werden die OLED-Materialien durch thermisches Verdampfen aufgetragen. Der OLED Stack besteht aus 5 nm MoO₃, 15 nm m-MTDATA, 20 nm m-MTDATA:Ir(ppy)₃, 20 nm BPhen:Ir(ppy)₃, 25 nm BPhen, 1 nm LiF, sowie 100 nm Al. Der Emitter Ir(ppy)₃ ist zu jeweils 7 Gew.% in die HTL und ETL dotiert. Der OLED-Stack und die entsprechenden Schichtdicken sind in Abbildung 6.3a schematisch dargestellt. Ein mittels FIB angefertigter Querschnitt einer strukturierten OLED mit 832 nm Partikeldurchmesser ist in Abbildung 6.3b dargestellt. Es wird deutlich, dass sich die Struktur durch den kompletten OLED-Stapel hindurchzieht.

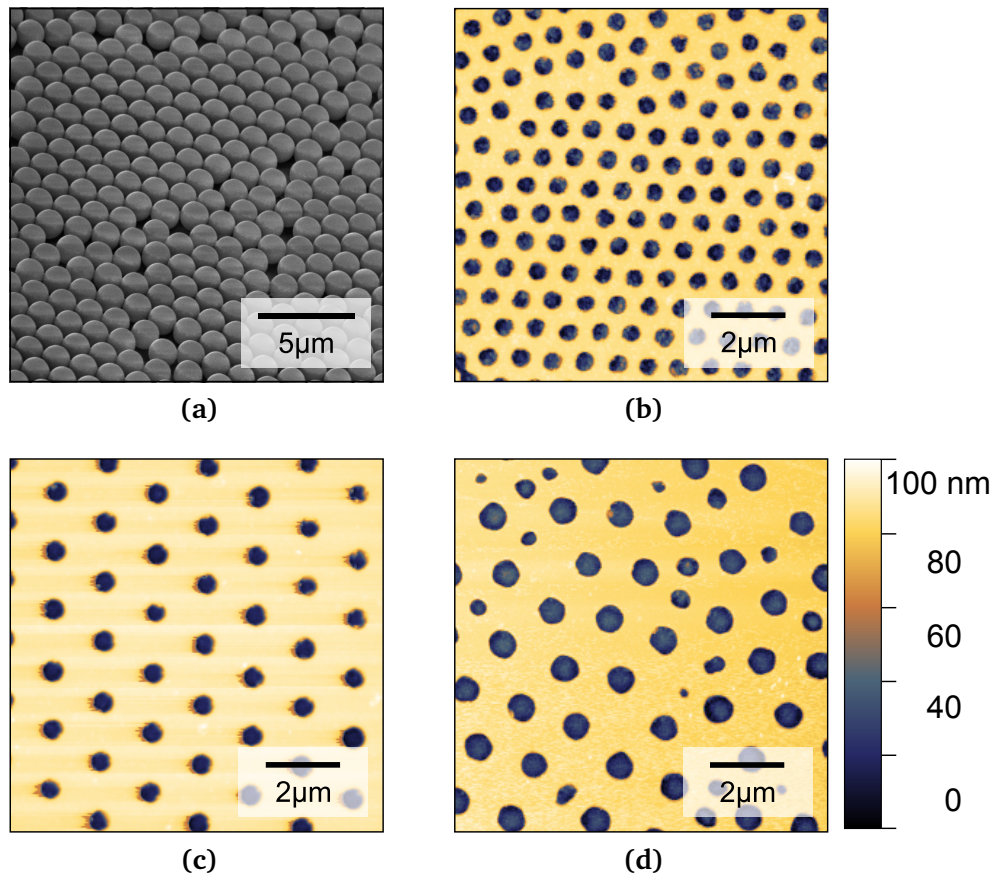


Abbildung 6.2 – (a) REM-Aufnahme einer Monolage aus Mikropartikel mit einem Durchmesser von 1,55 µm. (b) AFM-Aufnahme eines strukturierten Glassubstrats mit 0,832 µm Partikeldurchmesser, (c) 1,55 µm Partikeldurchmesser, (d) Partikelmischung aus einem Volumenanteil der Dispersionen mit 0,832 µm und 3 Teilen 1,55 µm Partikeldurchmesser.

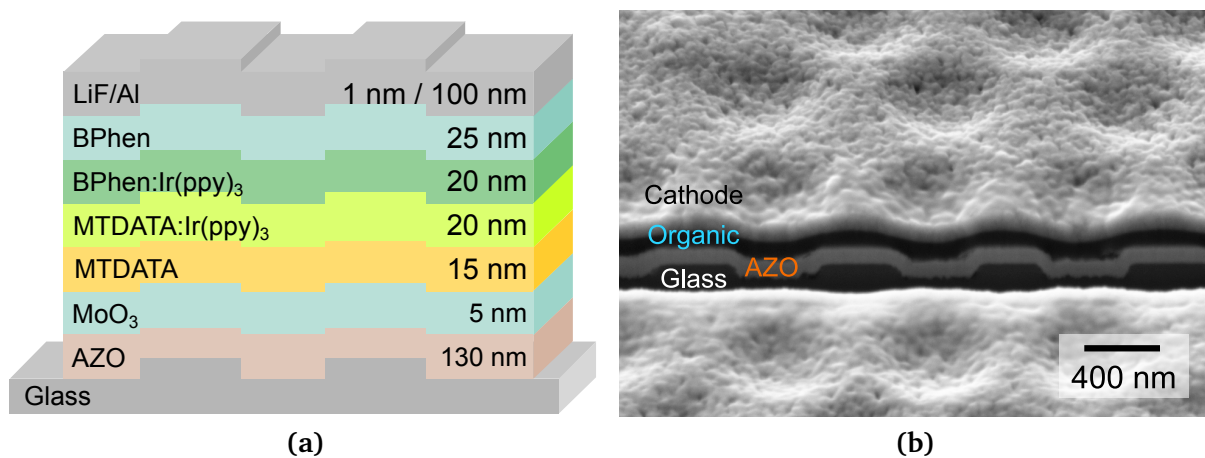


Abbildung 6.3 – (a) Verwendeter OLED-Schichtstapel mit den jeweiligen Schichtdicken. (b) FIB-Schnitt durch die strukturierte OLED mit 832 nm Partikeldurchmesser. Es wird deutlich, dass sich die Struktur durch den kompletten OLED-Stapel hindurchzieht.

6.2 OLED Messergebnisse

Nachfolgend werden die elektro-optischen Messergebnisse der Bauteile mit den Strukturen durch Konfiguration A (832 nm Partikeldurchmesser), Konfiguration B (1,55 μm Partikeldurchmesser) und Konfiguration C (Partikelmischung) abgekürzt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Bei der Stromeffizienz in Abbildung 6.4a zeigt sich für das Referenzbauteil ein Wert von 62 cd/A bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m². Das Bauteil mit einer Periodizität von 0,832 μm (Konfig. A) erreicht dagegen einen Wert von 82 cd/A bei derselben Leuchtdichte, was einer Effizienzsteigerung von 32 % entspricht. Das Bauteil mit einer Periodizität von 1,55 μm (Konfig. B) liegt leicht darunter und erreicht einen Wert von 78 cd/A, was einer Verbesserung von 25 % entspricht. Die Strukturierung mittels eines Partikelgemisches (Konfig. C) erreicht dagegen nur eine deutlich weniger erhöhte Effizienz von 68 cd/A, was nur 10 % über dem Referenzbauteil liegt. In der Lichtausbeute in Abbildung 6.4b zeigt sich ein ähnliches Ergebnis. Mit 68 lm/W bei 1000 cd/m² erreicht Konfig. A die beste Effizienz, was im Vergleich zum Referenzbauteil mit 48 lm/W einer Steigerung von 40 % entspricht. Konfig. B liegt erneut mit 62 lm/W etwas darunter, entsprechend einer Verbesserung von 29 %. Die Partikelmischung erreicht auch hier nur eine leichte Verbesserung von 10 % auf einen Wert von 53 lm/W. Sämtliche Bauteile weisen keine signifikanten Leckströme auf, wie in der logarithmischen Darstellung der Stromdichte in Abbildung 6.4c gezeigt ist. Oberhalb der Einsatzspannung liegen die Größenordnungen der Stromdichten der strukturierten Bauteile leicht unterhalb der Referenzbauteile. Mögliche Gründe können Defekte und Risse in der Schicht aufgrund der Strukturierung sein, aber auch ein nicht-optimales Schichtwachstum beim Sputtern aufgrund der nicht-planaren Oberfläche.

Der Einfluss der Struktur auf die Auskoppel-effizienz kann über die Bragg-Streuung erklärt werden [262]. Der Wellenvektor ist mit $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ proportional zum Impuls der gestreuten Photonen. Propagiert eine Mode entlang eines Bragg-Gitters, ist der Raum in x-Richtung mit der Periode Λ_x moduliert. Dies führt dazu, dass der Impuls der Photonen nur noch bis auf ein Vielfaches von $\hbar\vec{G} = \hbar G_x \cdot \vec{e}_x$ erhalten ist. Dabei ist \vec{G} der reziproke Gittervektor mit:

$$G_x = \frac{2\pi}{\Lambda_x}. \quad (69)$$

Die Wellenvektorkomponente in x-Richtung lässt sich damit nach der Bragg-Formel zu

$$k'_x = \beta \pm m \cdot G_x, \quad m \in \mathbb{Z} \quad (70)$$

berechnen. Dabei entspricht β der Ausbreitungskonstanten der Welle, was in diesem Fall der x-Komponente des Wellenvektors k_x entspricht. Bei einem eindimensionalen Gitter erfolgt in y-Richtung keine Modulation, wodurch $k'_y = k_y$ gilt. Das Prinzip der Bragg-Streuung ist in Abbildung 6.5a verdeutlicht. Aufgrund der Impuls- und Energieerhaltung $|\vec{k}'| = |\vec{k}|$ muss somit gelten, dass der Anteil des Wellenvektors in z-Richtung k_z erhöht wird. Ist dieser Anteil ausreichend hoch, kann die Mode aus dem Wellenleiter (und ggf. aus dem Substrat) ausgekoppelt werden.

Dieses Prinzip ist im Dispersionsdiagramm in Abbildung 6.5b verdeutlicht, in dem die TE- und TM-polarisierten Moden, sowie die Grenzlinien für die Kopplung an Substratmoden und an Luft eingezeichnet sind. Das Dispersionsdiagramm folgt aus der Lösung der charakteristischen Gleichungen der Wellenleitermoden des in diesem Kapitel verwendeten OLED-Stacks. Aufgrund der geringeren Periodizität lässt sich erklären, warum Konfiguration A ($\Lambda_x = 0,832 \mu\text{m}$, graue Pfeile) im Vergleich zu Konfiguration B ($\Lambda_x = 1,55 \mu\text{m}$, schwarze Pfeile) eine bessere Effizienz aufweist. Durch die geringere Periodizität

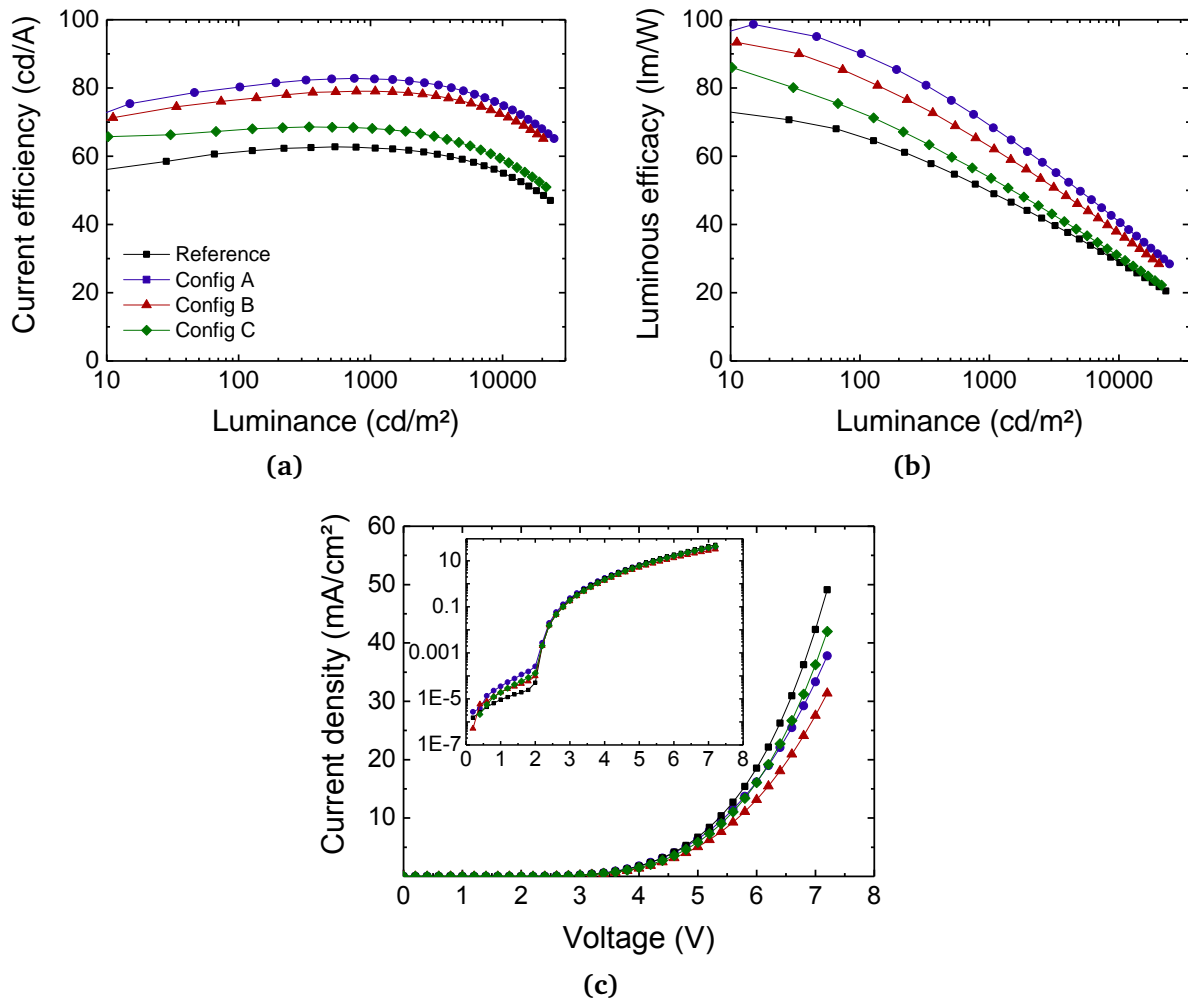


Abbildung 6.4 – Gemessene elektro-optische Charakteristika der OLEDs: (a) Stromeffizienz, (b) Lichtausbeute, (c) Stromdichte.

von Konfiguration A kann die TM_1 -Mode in Beugung erster Ordnung bereits an Luft gekoppelt werden. Die TE_0 -Mode wird in erster Ordnung in Konfigurationen A und B dagegen nur ins Substrat gekoppelt. Um diese Mode an Luft zu koppeln, werden jedoch geringere Periodizitäten erforderlich, als die Partikel ermöglichen. Durch die korrigierte Struktur der OLED kommt es insbesondere an der metallischen Kathode zur Streuung, sodass die Substratmoden durch Mehrfachstreuung an der Kathode eine erneute Möglichkeit zur Auskopplung an Luft bekommen. Eine weitere Möglichkeit, die Wellenleitermoden an Luft zu koppeln, ist die Beugung zweiter Ordnung ($m = 2$). Durch den Gittervektor $2G_x$ kann auch die TE_0 -Mode für Konfigurationen A und B an Luft gekoppelt werden. Um die Bragg-Streuung auszunutzen, ist jedoch eine periodische Ausdehnung über ein Vielfaches der Periodizität Λ_x notwendig, was bei der Partikelmischung aus Konfiguration C nicht mehr der Fall ist, stattdessen tritt hier eine stochastische Streuung auf.

Die Periodizität der verschiedenen Konfigurationen wird in den REM-Aufnahmen in Abbildung 6.6 verdeutlicht. Die Strukturen sind hier über einer größeren Fläche dargestellt, zusätzlich ist jeweils die Fouriertransformierte der Struktur als Inset eingezeichnet, welche mittels Fast-Fourier-Transformation (FFT) berechnet wurden. Damit können periodisch auftretende Muster in allen Richtungen verdeutlicht werden. So zeigt sich in der FFT von Konfiguration A ein hexagonales Muster, das jedoch leicht ver-

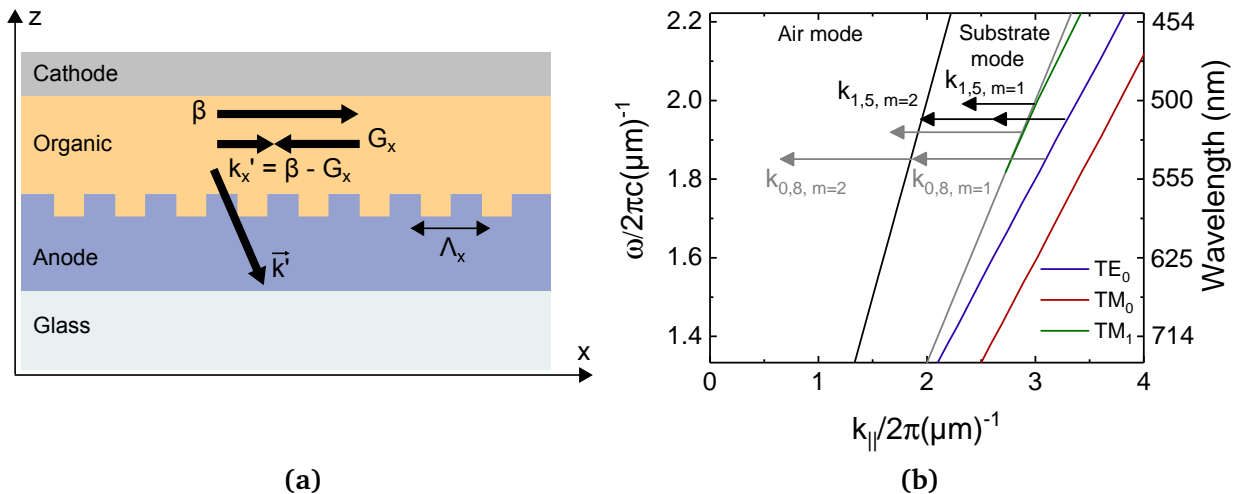


Abbildung 6.5 – (a) Prinzip der Bragg-Streuung in einem OLED-Stack. (b) Dispersionsdiagramm des verwendeten OLED-Stacks mit schematisch eingezeichneten Gittervektoren der periodischen Strukturen.

waschen ist und in einen Kreis übergeht. Das hexagonale Muster verdeutlicht die Struktur und deren Vorzugsrichtung. Das Verwaschen der FFT kann durch die Korngrenzen erklärt werden, an denen die Domänen (innerhalb derer eine Periodizität vorherrscht) verschoben sind und die Vorzugsrichtung über eine lange Distanz gestört wird. In Konfiguration B ist dieser Effekt deutlich geringer und das hexagonale Muster ist in der FFT deutlich als diskrete Punkte abgebildet. Bedingt durch den größeren Partikeldurchmesser (d.h. die höhere Periodizität) sind die Bereiche innerhalb der Korngrenzen größer, sodass die FFT innerhalb des gleich großen Bildausschnitts klarer hervortritt. In Konfiguration C zeigt sich dagegen keine Vorzugsrichtung der Struktur mehr, die Periodizität ist durch die Partikelmischung gestört, sodass auch keine Nahordnung mehr herrscht. Die Ringe in der FFT zeigen jedoch, dass weiterhin ein spezifischer Abstand der Partikel vorhanden ist.

In Abbildung 6.7a sind die Emissionsspektren, welche in der Ulbricht-Kugel gemessen wurden, bei einer Stromdichte von 10 mA/cm^2 für alle Konfigurationen dargestellt. Alle Spektren weisen alle einen ähnlichen Verlauf auf, das Emissionsmaximum von $\lambda_{\text{max}} = 515 \text{ nm}$ ist für alle Konfigurationen gleich. Werden die Spektren der Konfigurationen A bis C auf das Referenzspektrum normiert, ergeben sich wellenlängenabhängige Verbesserungsfaktoren, welche in Abbildung 6.7 dargestellt sind. Es zeigt sich, dass alle Konfigurationen ein Maximum um $\lambda = 505 \text{ nm}$ annehmen und in beide Richtungen hin abfallen. Dies kann durch die Auskopplung der TM_1 -Mode erklärt werden, welche nur unterhalb von 550 nm existiert und entsprechend unterhalb dieses Bereichs zu einer starken Effizienzverbesserung führt. Die Effizienzverbesserung fällt zu höheren Wellenlängen bei Konfigurationen A und B deutlich schneller ab als bei Konfiguration C, was ein Indikator für die geringere Wellenlängenselektivität der Streuung und Auskopplung von Konfiguration C ist.

Der Brechungsindexkontrast der Materialien innerhalb des OLED-Stacks ist sehr gering. Der höchste Kontrast wird zwischen Organik und Metall, bzw. zwischen AZO und Glas erzielt. Entsprechend können Moden, deren Intensität in diesen Bereichen hoch ist, tendenziell stärker ausgekoppelt werden. Dies spricht wiederum für die Auskopplung der TM_1 -Mode. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits bei den Inkjet-gedruckten Streuschichten in Kapitel 4.2 gezeigt.

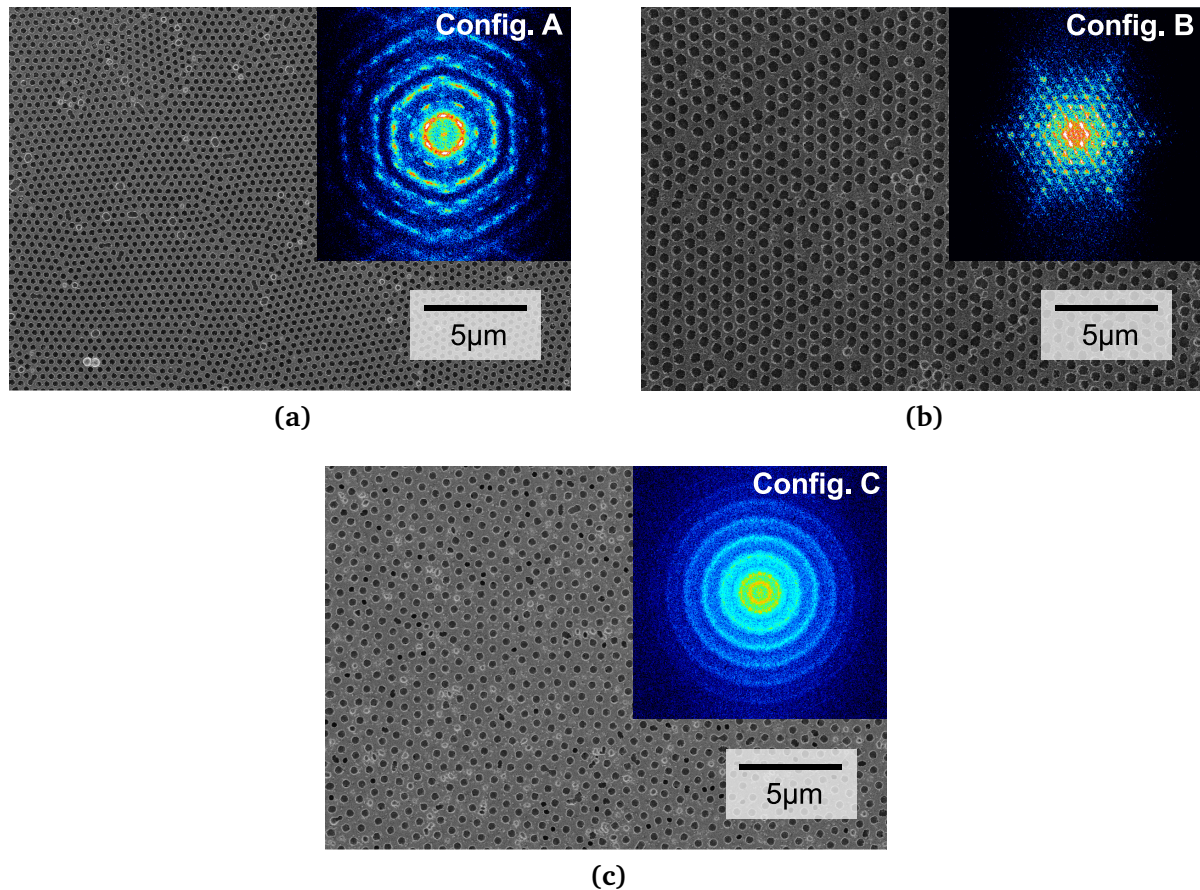


Abbildung 6.6 – REM-Aufnahmen der Strukturen mit FFT der Aufnahme als Inset. (a) Konfig. A: $0,832\ \mu\text{m}$ Partikel, (b) Konfig. B: $1,55\ \mu\text{m}$ Partikel, (c) Konfig. C: Partikelmischung aus einem Teil $0,832\ \mu\text{m}$ Partikel und 3 Teilen $1,55\ \mu\text{m}$ Partikel.

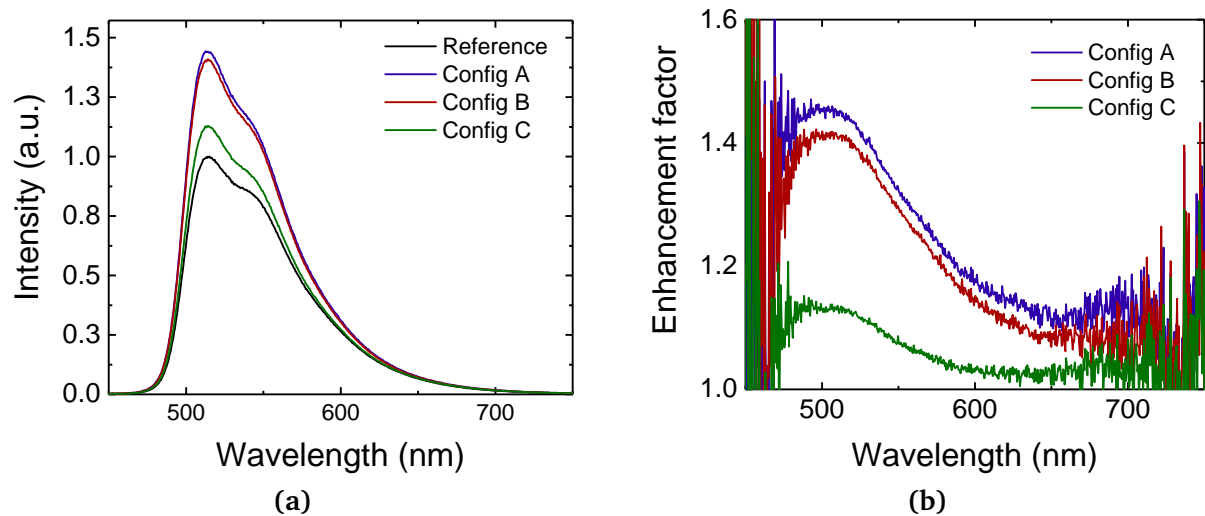


Abbildung 6.7 – (a) Emissionsspektren der untersuchten Bauteile bei $10\ \text{mA}/\text{cm}^2$. (b) Auf die Referenz normierte Emissionsspektren bei $10\ \text{mA}/\text{cm}^2$.

6.3 Winkelabhängige Spektren

Da die Abstrahlcharakteristik aufgrund der Bragg-Streuung stark winkelabhängig sein kann, werden im Folgenden die winkelabhängigen Spektren der OLEDs untersucht. Um die Winkelinformationen um die Substratmission zu erweitern, wurden die Messungen mit Hilfe einer Extraktorkugel, wie in Kapitel 3.4.6 beschrieben, durchgeführt. Wie in Abbildung 6.5b angedeutet, werden die Moden zu einem gewissen Teil ins Substrat ausgekoppelt. Erstreckt sich die Periodizität über eine ausreichend große Fläche, können die ausgekoppelten Moden im Spektrum als Linien sichtbar werden. In Abbildung 6.8 sind die winkelabhängigen Spektren dargestellt. Es zeigt sich keine signifikante Abweichung der Bauteile mit Nanostrukturierung im Vergleich zum unstrukturierten Referenzbauteil. Ein periodisches 1D- oder 2D-Gitter hätte zur Folge, dass ein scharfes, signifikantes Maximum auftreten würde, das in den Graphen als gerade Linie sichtbar wäre. Winkelspektren bei periodischen Gittern wurden beispielsweise in der Arbeit von J. Hauß [263] ausführlich untersucht. Derartige Merkmale treten hier jedoch nicht auf. Dies kann durch die räumliche Durchmischung der Strukturen aufgrund der Korn Grenzen erklärt werden.

In Abbildung 6.9 sind zusätzlich die winkelabhängigen, integrierten Spektren, sowie die dazugehörigen normierten Spektren bei Winkeln von 0° bis 60° dargestellt. Das Referenzbauteil zeigt bis 40° eine gute Übereinstimmung mit dem Lambertschen Profil, sinkt danach aber stärker ab. Dies ist ein für ein monochromatisches Emittersystem übliches Verhalten, was bereits in Kapitel 5.15 gezeigt wurde. Die zugehörigen normierten Spektren zeigen bei Wellenlängen oberhalb des Emissionsmaximums eine starke Variation auf und werden mit zunehmendem Winkel schmalbandiger. Aufgrund der planaren Architektur ist dies auf Mikrokavitäts effekte zurückzuführen. Durch Einfügen der Nanostrukturen von Konfiguration A bleibt das integrierte Spektrum nahezu gleich wie die Referenz und weist eine leichte Abweichung vom Lambertschen Emitter oberhalb von 50° auf. Die normierten Spektren zeigen jedoch eine im Vergleich zur Referenz verbesserte Winkelstabilität. Konfiguration B zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Lambertschen Emission, ebenso werden die Spektren im Vergleich zu Konfiguration A nochmals stabiler. In Konfiguration C zeigen die integrierten Spektren eine im Vergleich zum Lambertschen Strahler erhöhte Emission oberhalb von 40° auf. Dies kann darauf hindeuten, dass eine verbesserte Auskopplung in die Substratmoden stattfindet, diese jedoch nicht weiter an Luft ausgekoppelt werden. Andererseits zeigen die normierten Spektren im Vergleich zu allen anderen Bauteilen die beste spektrale Stabilität auf.

6.4 Zusammenfassung

Mit Hilfe der Mikropartikel-Lithographie konnten quasi-periodische Nanostrukturen hergestellt werden, die ein hohes Maß an Nahordnung aufweisen, aber nur eine geringe Fernordnung. Es entsteht ein zwei-dimensionales Gitter, das zwar eine gleichbleibende Periode, aber aufgrund der Verschiebung der Strukturen um die Korn Grenzen eine variierende Orientierung aufweist. Durch Mischung zweier Partikelgrößen kann die Nahordnung zudem gezielt gestört werden, sodass eine quasi-zufällig angeordnete Struktur entsteht. Die Integration der quasi-periodischen Strukturen führte zu einer verbesserten Lichtauskopplung durch Bragg-Streuung. Es konnte damit eine Effizienzsteigerung von bis zu 40 % im Vergleich zu einem unstrukturierten Bauteil erreicht werden. Die Integration der ungeordneten Struktur führte dagegen nur zu einer geringfügigen Verbesserung. In allen Bauteilen wurde ein winkelstabiles Spektrum erreicht.

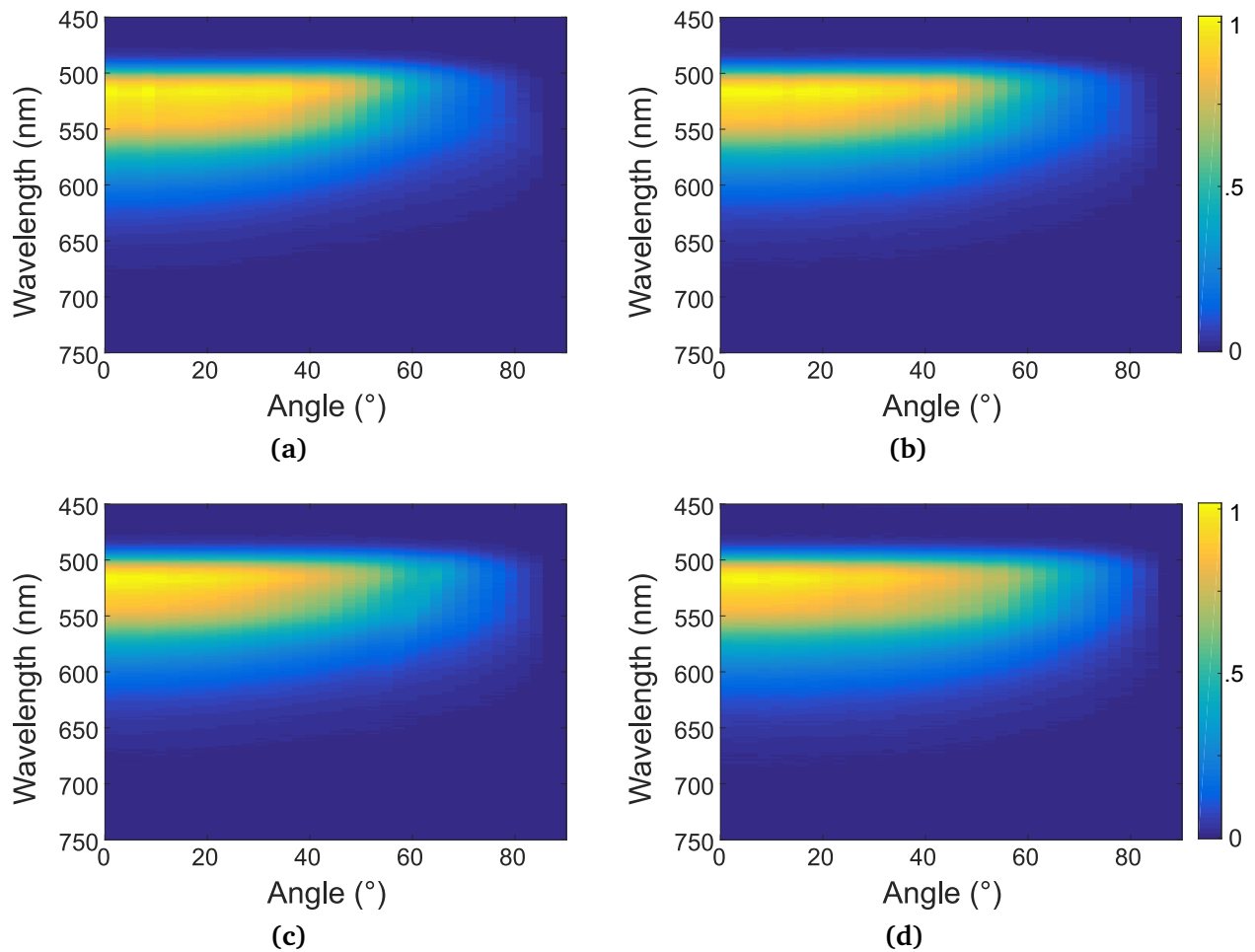


Abbildung 6.8 – Winkelabhängige Spektren der Substratmission, gemessen mittels Extraktorkugel. (a) Referenzbauteil ohne Strukturierung, (b) Konfig. A: $0,832\ \mu\text{m}$ Periodizität, (c) Konfig. B: $1,55\ \mu\text{m}$ Periodizität, (d) Konfig. C: Mischung aus beiden Dispersionen.

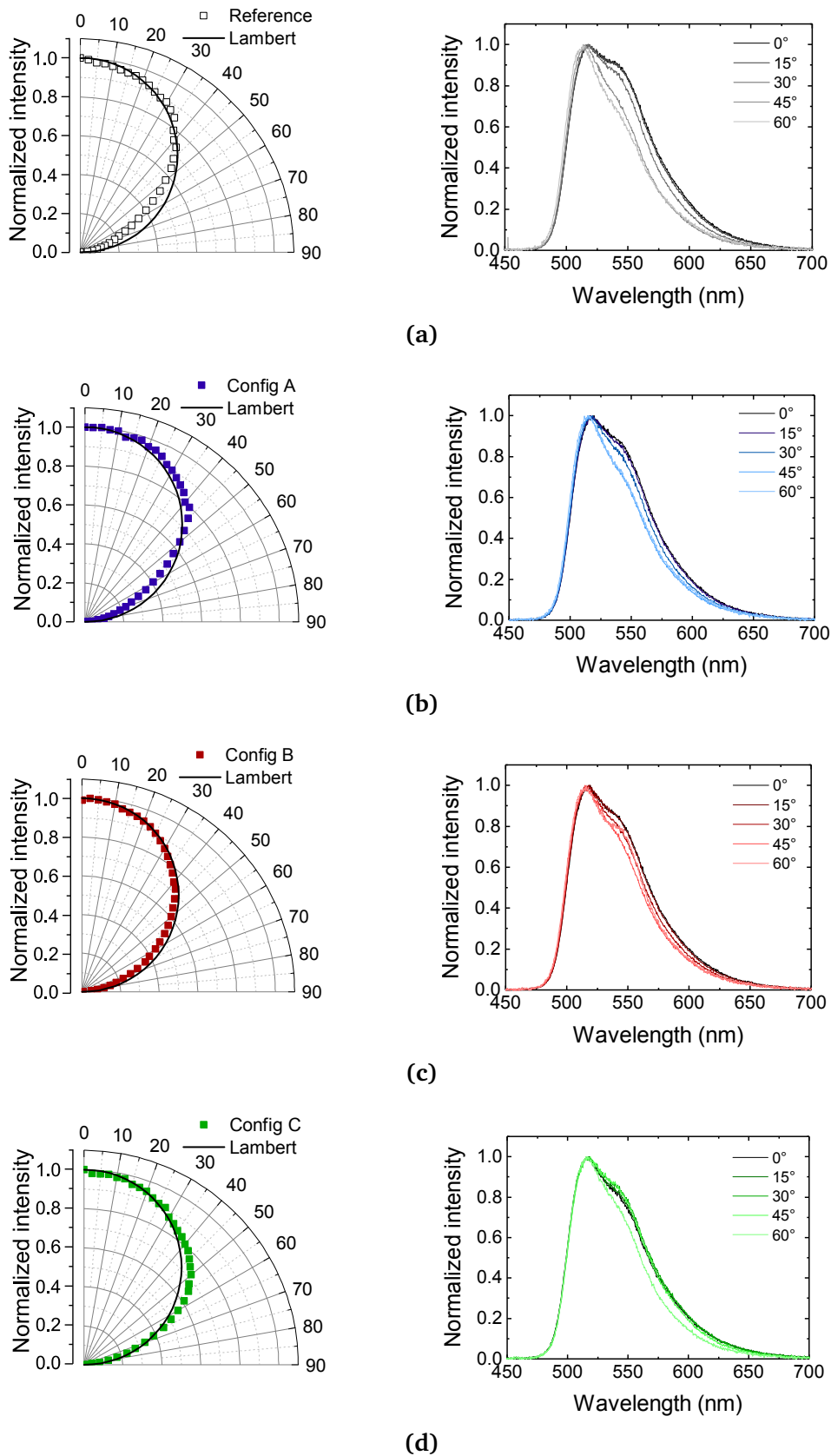


Abbildung 6.9 – Winkelabhängige Intensitäten durch Messung mit Hilfe eines Makroextraktors und jeweils Vergleich mit Lambertscher Emission (links). Rechts sind die jeweiligen normierten Spektren bei verschiedenen Winkeln eingezeichnet. (a) Referenzbauteil ohne Strukturierung, (b) Konfig. A: 0,832 μm Periodizität, (c) Konfig. B: 1,55 μm Periodizität, (d) Konfig. C: Mischung aus beiden Dispersionen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, wie die Effizienz von OLEDs mit Hilfe von flüssigprozessierten und kostengünstigen Mikro- und Nanopartikel-basierten Dispersionen verbessert werden kann. Hierzu wurden drei verschiedene Anwendungsmöglichkeiten untersucht.

Zunächst wurden optisch streuende Polymer/Nanopartikel-Schichten entwickelt, die als interne Extraktionsschicht zur Auskopplung von Wellenleitermoden im Bauteil dienen. Hierzu wurden hochbrechende Nanopartikel aus Titandioxid in ein vernetzbares Monomer dispergiert. Durch Zugabe weiterer Materialien wurden die mechanischen, rheologischen und optischen Eigenschaften gezielt verändert. Die Herausforderung bestand zunächst darin, einen an den OLED-Stack angepassten Brechungsindex des Materials zu erreichen. Dies wurde sowohl durch chemische Dotierung, als auch durch einen hohen Anteil an hochbrechenden Nanopartikeln erreicht. Da die Integration der Nanopartikel in einer hohen Viskosität resultiert, musste ein geeignetes Druckverfahren für das Material gefunden werden. Mittels Siebdruck konnten diese hochviskosen Komposite gedruckt werden, ohne Lösungsmittel hinzuzufügen. Durch die gleichzeitige Streuwirkung der Partikel-Agglomerate konnte dieses Komposit zur effizienten Lichtauskopplung genutzt werden, indem die Schichten zwischen Substrat und Anode eingebracht wurden. Nachdem die großflächigen Substrate mit einer Größe von bis zu 20 x 20 cm² an den industriellen Projektpartner transferiert wurden und ein effizienter, Weißlicht-emittierender OLED-Stack aufgebracht wurde, konnten Effizienzsteigerungen von 56 % im Vergleich zu unstrukturierten Bauteilen erreicht werden. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die Streuschichten zu einer verbesserten Blickwinkelstabilität bezüglich Leuchtdichte und Spektrum führen.

Eine Weiterführung dieses Ansatzes könnte darin bestehen, dass das Material dahingehend weiter optimiert wird, dass kein Nachbehandlungsschritt nach dem Druck notwendig ist, um die Schichthomogenität zu verbessern. In Anbetracht des Durchsatzes ist dies weiterhin ein limitierender Faktor, da die Behandlung im Vakuumofen eine im Vergleich zum Druckprozess enorme Zeit in Anspruch nimmt. Weiterhin kann die Auskoppelleffizienz verbessert werden, indem der Brechungsindex weiter erhöht wird. Dies kann durch einen höheren Nanopartikelanteil erreicht werden, was aber Schwierigkeiten bezüglich Viskosität und Oberflächenrauheit mit sich bringt. Dies gilt es in zukünftigen Arbeiten zu optimieren.

Durch Anpassung der Materialkomposition konnte weiterhin im kleinen Maßstab gezeigt werden, dass auch ein Druck mittels eines Inkjet-Prozesses möglich ist. Hierbei ist es notwendig, die Viskosität des Materials auf den Druckprozess anzupassen, da der Inkjet-Prozess eine vergleichsweise geringe Viskosität erfordert. Da ein lösungsmittelfreies Material erreicht werden sollte, erforderte es, die Viskosität mittels eines niederviskosen Monomers anzupassen. Insgesamt wurden drei verschiedene Basismischungen untersucht und der Inkjet-Prozess für jedes Material angepasst. Die gedruckten Schichten wurden optisch und morphologisch charakterisiert. Dabei zeigte sich, dass die Basismischung basierend auf Bisphenol A Dimethacrylat die höchsten Schichtdicken und ebenso die höchste Streuwirkung erzielt. Nach dem Druck aller Basismischungen wurden die Streuschichten in monochromatische OLEDs als interne Extraktionsschicht integriert. Durch die verbesserte Lichtauskopplung konnten die Bauteileffizienzen um bis zu 40 % verbessert werden. Die beste Effizienz wurde mit Bisphenol A Dimethacrylat erreicht. Dies konnte durch die hohe Schichtdicke und die damit verbundene hohe Streuwirkung erklärt werden. Der Materialdurchsatz ist mit dieser Basismischung zudem am höchsten, was insbesondere in der industriellen Umsetzung relevant ist.

Ein entscheidender Nachteil der Basismischungen ist der geringe Brechungsindex von $n = 1,55$, welcher nur knapp über dem Wert von Glas liegt. Die Absenkung der Viskosität durch ein vernetzbares, niederviskoses Monomer geht auf Kosten des Brechungsindex, da zur Viskositätsabsenkung ein Gewichtsanteil von 50 % benötigt wird. Der geringe Nanopartikelgehalt führt zudem nur zu einer geringen Streuwirkung und auch der Brechungsindex wird dadurch kaum beeinflusst. Um einen höheren Brechungsindex zu erhalten, sollte die Viskositätsanpassung daher über Lösungsmittel geschehen. Dies ermöglicht zudem eine höhere Nanopartikelkonzentration, um auch die Streuwirkung zu erhöhen. Dies bringt zwar Nachteile bei der Filmbildung mit sich (Kaffee-Ring-Effekt); durch geschickte Wahl der Lösungsmittelkomposition können diese Nachteile jedoch minimiert werden.

Neben optisch streuenden Kompositen wurde in einem anderen Ansatz untersucht, inwieweit sich die Integration von nichtleitenden Nanopartikeln in die aktive OLED-Schichten auf deren elektro-optischen Eigenschaften auswirkt. Hierzu wurden Nanopartikel aus Siliziumdioxid gewählt, da in vorherigen Untersuchungen gezeigt wurde, dass eine verbesserte Auskoppelleffizienz durch Streuung verursacht wird. Durch die geringe Größe der SiO_2 Nanopartikel, welche in die Lochinjektionsschicht aus PEDOT:PSS integriert wurden, ist die Streuwirkung jedoch stark begrenzt, weshalb hier andere Effekte für die Effizienzsteigerung verantwortlich sind. Diese Effekte wurden in dieser Arbeit näher untersucht. Zunächst konnte mit Hilfe des Komposits eine Optimierung der optischen Mikrokapazität erreicht werden, da die Integration der Nanopartikel keine Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften zur Folge hat und die Bauteile auch bei hohen Schichtdicken effizient sind. Durch ein dynamisches Rakelverfahren konnte die Schichtdicke bereits an einem einzelnen Substrat optimiert werden, indem die Schichtdicke graduell variiert wurde und die Effizienz an diskreten Positionen gemessen wurde. Simulativ zeigte sich zudem eine gute Übereinstimmung mit den Experimenten. Auch eine Veränderung der Emissionszone konnte durch simulative und experimentelle Vergleiche nachgewiesen werden. Zugleich wurde jedoch deutlich, dass die Nanopartikel sogar einen verbesserten Ladungsträgertransport und eine verbesserte Injektion bewirken. Diese kontraintuitive Feststellung wurde weiter untersucht, indem elektrische Rasterkraftmikroskopie an den Kompositen durchgeführt wurde. Es zeigte sich, dass die Partikel, obwohl selbst nicht leitfähig, zu einer lokal erhöhten vertikalen Stromdichte führen. Durch weitere Messungen der anisotropen Leitfähigkeit konnte gezeigt werden, dass sich die vertikale und horizontale Leitfähigkeit angleicht und zu einer isotropen Leitfähigkeit führt. Eine mögliche Erklärung liegt in der veränderten Phasenseparation und der daraus resultierenden Morphologie nach der Trocknung, welche eine verbesserte vertikale Leitfähigkeit begünstigt.

Das Komposit ist damit ein flexibles, flüssigprozessierbares Werkzeug zur Einstellung der Mikrokapazität und der elektrischen Eigenschaften der OLED. Um eine tiefgreifendere Erklärung der elektrischen Effekte zu erhalten, müssten komplexere Messverfahren wie beispielsweise GIWAXS³ eingesetzt werden. Eine Fortsetzung der Arbeit kann auch in der Variation des Partikelmaterials, sowie deren Oberflächenchemie bestehen, um die morphologischen, optischen und elektrischen Eigenschaften gezielt zu beeinflussen.

Im letzten Ansatz wurden Partikel mit größerem Durchmesser von 800 nm bis 1500 nm dazu verwendet, das OLED-Substrat zu strukturieren, wodurch eine verbesserte Lichtauskopplung durch Bragg-Streuung erreicht werden konnte. Hierzu wurde zunächst eine Monolage der Partikel auf dem Substrat abgeschieden. Die Partikel bewirken eine Fokussierung der einfallenden, kollimierten UV-Strahlung, die zu einer Strukturierung des darunterliegenden Photolacks führt. Der Vorteil der UV-Lithographie besteht darin, dass mehrere Partikelgrößen gemischt werden können, um den Grad der Unordnung in der Monolage zu steuern. Während monodisperse Partikel zu einer starken Nahordnung führten, die lediglich durch

³Grazing-Incidence Wide-Angle X-ray Scattering [264]

Korngrenzen gestört ist, wurde durch Partikelmischungen eine starke Unordnung erzielt. Der Photolack diente anschließend als Ätzmaske zur Strukturierung des Glassubstrats. Nach Integration eines OLED-Stacks auf diese durch Nanostrukturen korrigierte Oberfläche konnte die Bauteileffizienz um bis zu 40 % bei einer Periodizität von 830 nm gesteigert werden. Es zeigte sich, dass eine Partikelmischung und damit resultierend eine ungeordnete Struktur zwar zu einer leicht verbesserten Bauteileffizienz führt, allerdings ist die Verbesserung deutlich geringer als beim Verwenden einer monodispersen Partikeldispersion. In den winkelabhängigen Spektren zeigten sich keine signifikanten "Features" durch Bragg-Streuung. Dies kann durch die Verschiebung der Periodizität an den Korngrenzen erklärt werden, sodass das Verwenden einer monodispersen Dispersion bereits ausreicht, um ein winkelstabiles Abstrahlverhalten zu erreichen. Der Prozess der Mikropartikel-Lithographie kann dahingehend optimiert werden, dass weniger Prozessschritte notwendig sind, um eine großflächige Strukturierung des Substrats zu erreichen. Dies kann beispielsweise durch Abformung der Struktur mit Hilfe eines Stempels erreicht werden. Durch die Verwendung von kleineren Nanopartikeln können zudem geringere Periodizitäten erreicht werden, was die Lichtauskopplung weiter begünstigen sollte.

A Anhang

A.1 Prozessparameter - Siebdruck

Materialkomposition

	Gewichtsanteil (Gew.%)
Sartomer SR348	42,32
BMA	5,29
BDDMA	5,29
Vinylcarbazol	35,27
TiO ₂	8,82
TODS	0,88
Benzophenon	1,59
Lauroylperoxid	0,54

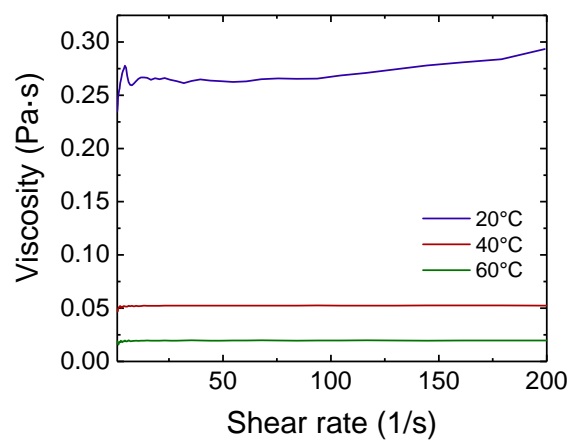


Abbildung A.1 – Viskosität der Monomer-Mischung basierend auf Sartomer SR 348 ohne Titandioxid-Nanopartikel.

Druckprozess

Substratreinigung	Aceton und Ultraschall	10 min
	Isopropanol und Ultraschall	10 min
Plasmabehandlung	O ₂ -Plasma	5 min
Druckparameter	Rahmenabstand zum Substrat	2,7 mm
	Rakelanfang	150 mm
	Rakelende	0 mm
	Druckgeschwindigkeit	0,1 m/s
	Applikatorwinkel	15°
	Applikatorhärte	85 shore
	Applikatorquerschnitt	Rechteck
	Fluidmenge	4 - 6 ml
Siebparameter	Typ	Koenen VA-510-25
	Bezeichnung	25/25
	Maschen/Zoll	510
	Drahtdurchmesser	0,025 mm
	Maschenweite	25 µm
	Offene Siebfläche	25 %
	Theor. Fluidauftrag	14 µm
Nachbehandlung	Vakuumofen	60 min
	Temperatur	40 °C
	Druck	100 mbar
Vernetzung	UV-Behandlung in N ₂	5 min, 8 mW/cm ²
	Hardbake in N ₂ oder Vakuum	150 °C, 20 min

A.2 Prozessparameter - Inkjet

Dispersion	Material	Gewichtsanteil (Gew. %)
Epoxy-basiert	Epoxy Acrylat Matrix	23,6
	BMA	3,00
	BDDMA	3,00
	Vinylcarbazol	15,9
	D3358	4,55
Partikel-basiert	1,6 Hexandioldiacrylat	49,5
	TiO ₂ P25	0,5
	TODS	0,05

A.3 Prozessparameter - HIL-Schichtdickegradient

	Einheit	Set 1	Set 2	Set 3	Set 4	Set 5	Emitter
SiO ₂ -Anteil	Gew.%	0	56	56	72	72	-
Startgeschwindigkeit	mm/s	20	14	4	8	8	35
Endgeschwindigkeit	mm/s	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	50
Volumen	μl	40	40	40	40	37	60
H ₂ O Zugabe	vol.%	-	-	-	-	20	-
Applikatorradius	mm	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	14
Applikatorabstand	μm	200	200	200	200	200	400

A.4 Prozessparameter - SY-OLED Standard-Layout

Substratreinigung	Aceton und Ultraschall	10 min
	Isopropanol und Ultraschall	10 min
Plasmabehandlung	O ₂ -Plasma	2 min, 100 W
PEDOT:PSS (pur)	1:1 nach Vol. mit H ₂ O verdünnen (20 nm)	5000 rpm, 30 s
	Unverdünnt (150 nm)	1700 rpm, 30 s
Komposit 30 Gew.% SiO ₂	30:1 nach Vol. mit Ludox SM mischen	
	Ultraschallbad 150 nm	5min, 100 V 2500 rpm, 30 s
Komposit 56 Gew.% SiO ₂	10:1 nach Vol. mit Ludox SM mischen	
	Ultraschallbad 150 nm	5min, 100 V 4800 rpm, 30 s
Komposit 72 Gew.% SiO ₂	5:1:1 nach Vol. mit Ludox SM und H ₂ O mischen	
	Ultraschallbad 150 nm	5min, 100 V 5300 rpm, 30 s
	5:1:5 nach Vol. mit Ludox SM und H ₂ O mischen	
	Ultraschallbad 100 nm	5min, 100 V 3500 rpm, 30 s
Trocknung	Vakuumofen	15 min, 150 °C
Emitter	PDY132 (Super Yellow) 4 g/l in Toluol (60 nm)	1000 rpm, 45 s
	PDY132 (Super Yellow) 8 g/l in Toluol (150 nm)	3000 rpm, 45s
Kathode	1 nm LiF	
	100 nm Al	

A.5 Prozessparameter - Mikropartikel-Lithographie

Substratreinigung	Aceton und Ultraschall	10 min
	Isopropanol und Ultraschall	10 min
Plasmabehandlung	O ₂ -Plasma	2 min, 100 W
Photolack	Ar-P 3120 (500 nm)	6000 rpm, 30 s
Trocknung		85 °C, 10 min
Plasmabehandlung	O ₂ -Plasma	12 s, 30 W
Mikropartikel	SiO ₂ -F-0.85, SiO ₂ -F-1.5 im Ultraschallbad	5 min
	Schritt 1	70 s, 120 s
	Schritt 2	1500 rpm, 1 s
Trocknung		30 °C, 2 min
UV-Belichtung		3 s (je nach Lampenzustand)
Partikel entfernen	In H ₂ O im Ultraschallbad	5 min
Entwicklung	AR-300-35 1:1 nach Vol. in H ₂ O verdünnt	Schritt 1: 30 s
	Trocknung mit Stickstoffpistole	
		Schritt 2: 15 s
	Trocknung mit Stickstoffpistole	
Trockenätzen	Argon (25 sccm) und CHF ₃ (25 ccm)	
	30 mTorr, 200 W	7 min
Lackentfernung	Mechanische Entfernung mit Aceton	
	Ultraschallbad in Aceton	15 min

A.6 Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskop (engl. atomic force microscope)
Ag	Silber
Al	Aluminium
Ar	Argon
a.u.	Willkürliche Einheit (engl. arbitrary unit)
AZO	Aluminiumdotiertes Zinkoxid
BPhen	4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin
CGL	Ladungsträgergenerationsschicht (engl. charge generation layer)
CRI	Farbwiedergabeindex (engl. color rendering index)
EBL	Elektronenblockschicht (engl. electron blocking layer)
EIL	Elektroneninjektionsschicht (engl. electron injection layer)
ETL	Elektronentransportschicht (engl. electron transport layer)
EQE	Externe Quanteneffizienz
FFT	Fast Fourier Transformation
FIB	Fokussierter Ionenstrahl (engl. focused ion beam)
Gew.%	Gewichtsprozent
HLB	Lochblockschicht (engl. hole blocking layer)
HF	Hochfrequenz
HIL	Lochinjektionsschicht (engl. hole injection layer)
HTL	Lochtransportschicht (engl. hole transport layer)
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (engl. highest occupied molecular orbital)
IEL	Interne Extraktionsschicht (engl. internal extraction layer)
Ir(ppy) ₃	Tris(2-phenylpyridin)iridium
ITO	Indiumzinnoxid (engl. Indium tin oxide)
IQE	Interne Quanteneffizienz
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
KPFM	Kelvinsondenmikroskop (engl. Kelvin probe force microscope)
LED	Leuchtdiode (engl. light emitting diode)
LiF	Lithiumfluorid
LTI	Lichttechnisches Institut
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl. lowest unoccupied molecular orbital)
MoO ₃	Molybdänoxid
MTDATA	4,4,4-Tris[phenyl(m-tolyl)amino]-triphenylamin
OLED	Organische Leuchtdiode (engl. organic light emitting diode)
PEDOT	Poly-3,4-ethylendioxythiophen
PESA	Photoelektronenspektroskopie an Luft (engl. photo electron spectroscopy in air)
PSS	Polystyrolsulfonat
REM	Rasterelektronenmikroskop
SiO ₂	Siliziumdioxid
SMU	Quellen- und Messeinheit (engl. source measurement unit)
SPP	Oberflächenplasmonpolariton (engl. surface plasmon polariton)
SY	Super Yellow

TE	Transveral-elektrisch
TiO ₂	Titandioxid
TM	Transveral-magnetisch
TPBi	2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-Tris(1-Phenyl-1-H-Benzimidazol)
TPD	N,N'-Bis(3-Methylphenyl)-N,N'-Diphenylbenzidin
UV	Ultraviolett
Vol.%	Volumenprozent
wt.%	Gewichtsprozent (engl. weight percent)

B Literatur

- [1] J. H. Cheon, J. H. Choi, J. H. Hur, J. Jang, H. S. Shin, J. K. Jeong, Y. G. Mo, and H. K. Chung, "Active-matrix OLED on bendable metal foil," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 53, no. 5, pp. 1273–1276, 2006.
- [2] H. Lifka, C. Tanase, D. McCulloch, P. Van de Weijer, and I. French, "53.4: Ultra-Thin Flexible OLED Device," *Journal of the Society for Information Display*, vol. 38, no. 1, pp. 1599–1602, 2007.
- [3] S. M. Lee, J. H. Kwon, S. Kwon, and K. C. Choi, "A Review of Flexible OLEDs Toward Highly Durable Unusual Displays," *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 64, no. 5, pp. 1922–1931, 2017.
- [4] D. Landerer, D. Bahro, H. Röhm, M. Koppitz, A. Mertens, F. Manger, F. Denk, M. Heidinger, T. Windmann, and A. Colsmann, "Solar Glasses: A Case Study on Semitransparent Organic Solar Cells for Self-Powered, Smart, Wearable Devices," *Energy Technology*, pp. 1–11, 2017.
- [5] S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lüssem, and K. Leo, "White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency," *Nature*, vol. 459, no. 7244, pp. 234–8, 2009.
- [6] M. Baldo, M. Thompson, and S. Forrest, "High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer," *Nature*, vol. 403, no. 6771, pp. 750–3, 2000.
- [7] S. R. Forrest, M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, and M. E. Thompson, "Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices," *Nature*, vol. 395, pp. 151–154, sep 1998.
- [8] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, "Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device," *Journal of Applied Physics*, vol. 90, pp. 5048–5051, nov 2001.
- [9] D. Volz, Y. Chen, M. Wallesch, R. Liu, C. Fléchon, D. M. Zink, J. Friedrichs, H. Flügge, R. Steininger, J. Göttlicher, C. Heske, L. Weinhardt, S. Bräse, F. So, and T. Baumann, "Bridging the Efficiency Gap: Fully Bridged Dinuclear Cu(I)-Complexes for Singlet Harvesting in High-Efficiency OLEDs," *Advanced Materials*, vol. 27, pp. 2538–2543, 2015.
- [10] K. Saxena, V. Jain, and D. S. Mehta, "A review on the light extraction techniques in organic electroluminescent devices," *Optical Materials*, vol. 32, pp. 221–233, nov 2009.
- [11] A. Bernanose, M. Comte, and P. Vouaux, "A new method of emission of light by certain organic compounds," *J. Chim. Phys.*, 1953.
- [12] M. Pope, H. P. Kallmann, and P. Magnante, "Electroluminescence in Organic Crystals," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 38, pp. 2042–2043, apr 1963.
- [13] W. A. Hartman and H. L. Armstrong, "Electroluminescence in Organic Polymers," *Journal of Applied Physics*, vol. 38, pp. 2393–2395, apr 1967.
- [14] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes," *Applied Physics Letters*, vol. 51, pp. 913–915, sep 1987.

- [15] J. Shinar, *Organic Light-Emitting Devices*. AIP Press, 2004.
- [16] A. Köhler and H. Bassler, *Electronic Processes in Organic Semiconductors: An Introduction*. Wiley-VCH, 2015.
- [17] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3. Atome, Moleküle und Festkörper*. Berlin/Heidelberg: Springer, 2000.
- [18] W. Brütting and C. Adachi, *Physics of Organic Semiconductors*. Wiley-VCH, 2012.
- [19] H. Haken and H. C. Wolf, *Atom- und Quantenphysik. Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. Berlin: Springer, 2004.
- [20] Y. Kawamura, K. Goushi, J. Brooks, J. J. Brown, H. Sasabe, and C. Adachi, "100% phosphorescence quantum efficiency of Ir (III) complexes in organic semiconductor films," *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 7, pp. 1–3, 2005.
- [21] R. C. Kwong, S. Sibley, T. Dubovoy, M. Baldo, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, "Efficient, saturated red organic light emitting devices based on phosphorescent platinum(II) porphyrins," *Chemistry Of Materials*, vol. 11, no. 12, pp. 3709–3713, 1999.
- [22] H. Yersin, *Triplet Emitters for OLED Applications. Mechanisms of Exciton Trapping and Control of Emission Properties*. Berlin: Springer, 2004.
- [23] R. A. Lampert, L. A. Chewter, D. Phillips, D. V. O'Connor, A. J. Roberts, and S. R. Meech, "Standards for Nanosecond Fluorescence Decay Time Measurements," *Analytical Chemistry*, vol. 55, no. 1, pp. 68–73, 1983.
- [24] A. JABŁOŃSKI, "Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes," *Nature*, vol. 131, pp. 839–840, jun 1933.
- [25] J. Franck and E. G. Dymond, "Elementary processes of photochemical reactions," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 21, no. February, p. 536, 1926.
- [26] E. Condon, "A Theory of Intensity Distribution in Band Systems," *Physical Review*, vol. 28, pp. 1182–1201, dec 1926.
- [27] J. C. Scott, "Metal-organic interface and charge injection in organic electronic devices," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 21, no. 3, pp. 521–531, 2003.
- [28] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley-VCH, 2006.
- [29] S. Dushman, "Electron Emission from Metals as a Function of Temperature," *Phys. Rev.*, vol. 21, no. 6, 1923.
- [30] R. Fowler and L. Nordheim, "Electron Emission in Intense Electric Fields," *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1928.
- [31] K. Murphy and R. Goon, "Thermionic Emission, Field Emission and the Transition Region," *Physical Review*, vol. 102, no. 6, pp. 1464–1473, 1956.
- [32] M. Schwoerer, *Organic Molecular Solids*. Wiley-VCH, 2005.

-
- [33] J. Scott and G. G. Malliaras, "Charge injection and recombination at the metal-organic interface," *Chemical Physics Letters*, vol. 299, no. 2, pp. 115–119, 1999.
- [34] I. Mitsumasa, Y.-S. Kwon, and T. Lee, *Nanoscale Interface for Organic Electronics*. World Scientific Publishing, 2010.
- [35] H. Thejo Kalyani, N. Hendrik Swart and S. J. Dhoble, *Principles and Applications of Organic Light Emitting Diodes*. Woodhead Publishing, 2017.
- [36] G. Pfister, "Hopping transport in a molecularly doped organic polymer," *Physical Review B*, vol. 16, no. 8, pp. 3676–3687, 1977.
- [37] N. Karl, "Charge carrier transport in organic semiconductors," *Synthetic Metals*, vol. 133-134, pp. 649–657, mar 2003.
- [38] H. Bässler, "Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors," *Physica Status Solidi (B)*, vol. 175, p. 15, 1993.
- [39] P. Prins, F. C. Grozema, F. Galbrecht, U. Scherf, and L. D. A. Siebbeles, "Charge transport along coiled conjugated polymer chains," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 29, pp. 11104–11112, 2007.
- [40] P. Prins, F. C. Grozema, J. M. Schins, S. Patil, U. Scherf, and L. D. A. Siebbeles, "High intrachain hole mobility on molecular wires of ladder-type poly(p-phenylenes)," *Physical Review Letters*, vol. 96, no. 14, pp. 1–4, 2006.
- [41] J. Terao, A. Wadahama, A. Matono, T. Tada, S. Watanabe, S. Seki, T. Fujihara, and Y. Tsuji, "Design principle for increasing charge mobility of π -conjugated polymers using regularly localized molecular orbitals," *Nature Communications*, vol. 4, no. 47, p. 1691, 2013.
- [42] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, and J. L. Brédas, "Charge transport in organic semiconductors," *Chemical Reviews*, vol. 107, no. 4, pp. 926–952, 2007.
- [43] A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, and S. A. Jenekhe, "Electron transport materials for organic light-emitting diodes," *Chemistry of Materials*, vol. 16, no. 23, pp. 4556–4573, 2004.
- [44] P. E. Burrows and S. R. Forrest, "Electroluminescence from trap-limited current transport in vacuum deposited organic light emitting devices," *Applied Physics Letters*, vol. 64, no. 17, pp. 2285–2287, 1994.
- [45] P. E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D. M. McCarty, S. R. Forrest, J. A. Cronin, and M. E. Thompson, "Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light-emitting devices," *Journal of Applied Physics*, vol. 79, no. 10, pp. 7991–8006, 1996.
- [46] F. So and D. Kondakov, "Degradation mechanisms in small-molecule and polymer organic light-emitting diodes," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 34, pp. 3762–3777, 2010.
- [47] M. A. Lampert and M. Peter, *Current injection in solids*. NY: Academic Press, 1970.
- [48] T. Förster, "Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz," *Annalen der Physik*, vol. 437, no. 1-2, pp. 55–75, 1948.

- [49] D. L. Dexter, "A Theory of Sensitized Luminescence in Solids," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 21, pp. 836–850, may 1953.
- [50] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, and W. P. Su, "Solitons in conducting polymers," *Reviews of Modern Physics*, vol. 60, pp. 781–850, jul 1988.
- [51] K. T. Kamtekar, A. P. Monkman, and M. R. Bryce, "Recent advances in white organic light-emitting materials and devices (WOLEDs)," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 5, pp. 572–582, 2010.
- [52] G. M. Farinola and R. Ragni, "Electroluminescent materials for white organic light emitting diodes," *Chemical Society Reviews*, vol. 40, no. 7, p. 3467, 2011.
- [53] H. A. Al Attar, A. P. Monkman, M. Tavasli, S. Bettington, and M. R. Bryce, "White polymeric light-emitting diode based on a fluorene polymer/Ir complex blend system," *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 12, pp. 1–3, 2005.
- [54] R. Abbel, C. Grenier, M. J. Pouderoijen, J. W. Stouwdam, P. E. L. G. Leclère, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, and A. P. H. J. Schenning, "White-Light Emitting Hydrogen-Bonded Supramolecular Copolymers Based on π -Conjugated Oligomers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, pp. 833–843, jan 2009.
- [55] J. Luo, X. Li, Q. Hou, J. Peng, W. Yang, and Y. Cao, "High-efficiency white-light emission from a single copolymer: Fluorescent blue, green, and red chromophores on a conjugated polymer backbone," *Advanced Materials*, vol. 19, no. 8, pp. 1113–1117, 2007.
- [56] S. Höfle, M. Pfaff, H. Do, C. Bernhard, D. Gerthsen, U. Lemmer, and A. Colmann, "Suppressing molecular aggregation in solution processed small molecule organic light emitting diodes," *Organic Electronics: physics, materials, applications*, vol. 15, no. 1, pp. 337–341, 2014.
- [57] M. Cai, T. Xiao, E. Hellerich, Y. Chen, R. Shinar, and J. Shinar, "High-efficiency solution-processed small molecule electrophosphorescent organic light-emitting diodes," *Advanced Materials*, vol. 23, no. 31, pp. 3590–3596, 2011.
- [58] C. D. Müller, A. Falcou, N. Reckefuss, M. Rojahn, V. Wiederhirn, P. Rudati, H. Frohne, O. Nuyken, H. Becker, and K. Meerholz, "Multi-colour organic light-emitting displays by solution processing," *Nature*, vol. 421, no. 6925, pp. 829–833, 2003.
- [59] N. Rehm, D. Hertel, K. Meerholz, H. Becker, and S. Heun, "Highly efficient solution-processed phosphorescent multilayer organic light-emitting diodes based on small-molecule hosts," *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 10, pp. 2005–2008, 2007.
- [60] J.-S. Park, H. Chae, H. K. Chung, and S. I. Lee, "Thin film encapsulation for flexible AM-OLED: a review," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 26, no. 3, p. 034001, 2011.
- [61] H.-l. Shen, H. Zhang, L.-f. Lu, F. Jiang, and C. Yang, "Preparation and properties of AZO thin films on different substrates," *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 20, pp. 44–48, nov 2010.
- [62] X. Jiang, F. L. Wong, M. K. Fung, and S. T. Lee, "Aluminum-doped zinc oxide films as transparent conductive electrode for organic light-emitting devices," *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 9, pp. 1875–1877, 2003.

-
- [63] H. Kim, C. M. Gilmore, J. S. Horwitz, A. Piqué, H. Murata, G. P. Kushto, R. Schlaf, Z. H. Kafafi, and D. B. Crisley, "Transparent conducting aluminum-doped zinc oxide thin films for organic light-emitting devices," *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 3, pp. 259–261, 2000.
- [64] N. Sommer, S. Götzendörfer, F. Köhler, M. Ziegner, and J. Hüpkes, "Influence of deposition conditions and substrate morphology on the electrical properties of sputtered ZnO:Al grown on texture-etched glass," *Thin Solid Films*, vol. 568, no. 1, pp. 25–30, 2014.
- [65] H. Cho, C. Yun, J.-W. Park, and S. Yoo, "Highly flexible organic light-emitting diodes based on ZnS/Ag/WO₃ multilayer transparent electrodes," *Organic Electronics*, vol. 10, no. 6, pp. 1163–1169, 2009.
- [66] B. O'Connor, C. Haughn, K. H. An, K. P. Pipe, and M. Shtein, "Transparent and conductive electrodes based on unpatterned, thin metal films," *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 22, pp. 1–4, 2008.
- [67] X. Crispin, F. L. E. Jakobsson, A. Crispin, P. C. M. Grim, P. Andersson, A. Volodin, C. van Haesendonck, M. Van der Auweraer, W. R. Salaneck, and M. Berggren, "The origin of the high conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT- PSS) plastic electrodes," *Chemistry of Materials*, vol. 18, no. 4, pp. 4354–4360, 2006.
- [68] L. Hu, H. S. Kim, J.-y. Lee, P. Peumans, and Y. Cui, "Scalable Coating and Properties of Transparent, Flexible, Silver Nanowire Electrodes," *ACS Nano*, vol. 4, pp. 2955–2963, may 2010.
- [69] K. Ellmer, "Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes," *Nature Photonics*, vol. 6, no. 12, pp. 809–817, 2012.
- [70] M. Zhang, S. Höfle, J. Czolk, A. Mertens, and A. Colmann, "All-solution processed transparent organic light emitting diodes," *Nanoscale*, pp. 20009–20014, 2015.
- [71] X. Liu, D. Poitras, Y. Tao, and C. Py, "Microcavity organic light emitting diodes with double sided light emission of different colors," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 22, no. 3, p. 764, 2004.
- [72] P. E. Burrows, G. Gu, S. R. Forrest, E. P. Vicenzi, and T. X. Zhou, "Semitransparent cathodes for organic light emitting devices," *Journal of Applied Physics*, vol. 87, no. 2000, p. 3080, 2000.
- [73] K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, and K. Leo, "Highly Efficient Organic Devices Based on Electrically Doped Transport Layers," *Chemical Reviews*, vol. 107, pp. 1233–1271, apr 2007.
- [74] S. Höfle, A. Schienle, C. Bernhard, M. Bruns, U. Lemmer, and A. Colmann, "Solution processed, white emitting tandem organic light-emitting diodes with inverted device architecture," *Advanced Materials*, vol. 26, no. 30, pp. 5155–5159, 2014.
- [75] M. T. Greiner, M. G. Helander, W.-M. Tang, Z.-B. Wang, J. Qiu, and Z.-H. Lu, "Universal energy-level alignment of molecules on metal oxides," *Nature Materials*, vol. 11, no. 1, pp. 76–81, 2011.
- [76] S. Stolz, M. Scherer, E. Mankel, R. Lovrinčić, J. Schinke, W. Kowalsky, W. Jaegermann, U. Lemmer, N. Mechau, and G. Hernandez-Sosa, "Investigation of solution-processed Ultrathin electron injection layers for organic light-emitting diodes," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 6, no. 9, pp. 6616–6622, 2014.

- [77] Y. Zhao, S. Liu, and J. Hou, "Effect of LiF buffer layer on the performance of organic electroluminescent devices," *Thin Solid Films*, vol. 397, no. 1-2, pp. 208–210, 2001.
- [78] C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, N. S. Sariciftci, and P. Denk, "Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 7, pp. 1288–1290, 2002.
- [79] D. Grozea, A. Turak, X. D. Feng, Z. H. Lu, D. Johnson, and R. Wood, "Chemical structure of Al/LiF/Alq interfaces in organic light-emitting diodes," *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 17, pp. 3173–3175, 2002.
- [80] G. E. Jabbour, B. Kippelen, N. R. Armstrong, and N. Peyghambarian, "Aluminum based cathode structure for enhanced electron injection in electroluminescent organic devices," *Applied Physics Letters*, vol. 73, no. 9, pp. 1185–1187, 1998.
- [81] W. Song, S. K. So, K. W. Wong, W. K. Choi, and L. Cao, "Study of lithium fluoride/tris(8-hydroxyquinolino)-aluminum interfacial chemistry using XPS and ToF-SIMS," *Applied Surface Science*, vol. 228, no. 1-4, pp. 373–377, 2004.
- [82] S. Reineke, M. Thomschke, B. Lüssem, and K. Leo, "White organic light-emitting diodes: Status and perspective," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 85, p. 1245, 2013.
- [83] H. Kanno, R. J. Holmes, Y. Sun, S. Kena-Cohen, and S. R. Forrest, "White stacked electrophosphorescent organic light-emitting devices employing MoO₃ as a charge-generation layer," *Advanced Materials*, vol. 18, no. 3, pp. 339–342, 2006.
- [84] L. S. Liao, K. P. Klubek, and C. W. Tang, "High-efficiency tandem organic light-emitting diodes," *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 2, pp. 167–169, 2004.
- [85] T. Tsutsui, E. Aminaka, C. P. Lin, and D. U. Kim, "Extended molecular design concept of molecular materials for electroluminescence: sublimed-dye films, molecularly doped polymers and polymers with chromophores," *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 355, no. 1725, pp. 801–814, 1997.
- [86] V. Cleave, G. Yahiolu, P. L. Barny, R. H. Friend, and N. Tessler, "Harvesting Singlet and Triplet Energy in Polymer LEDs," *Advanced Materials*, vol. 11, pp. 285–288, mar 1999.
- [87] R. Meerheim, S. Scholz, S. Olthof, G. Schwartz, S. Reineke, K. Walzer, and K. Leo, "Influence of charge balance and exciton distribution on efficiency and lifetime of phosphorescent organic light-emitting devices," *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 1, 2008.
- [88] T. D. Schmidt, B. J. Scholz, C. Mayr, and W. Brütting, "Efficiency Analysis of Organic Light-Emitting Diodes Based on Optical Simulations," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 19, pp. 1–12, sep 2013.
- [89] M. Flämmich, D. Michaelis, and N. Danz, "Accessing OLED emitter properties by radiation pattern analyses," *Organic Electronics: physics, materials, applications*, vol. 12, no. 1, pp. 83–91, 2011.
- [90] M. C. Gather, M. Flämmich, N. Danz, D. Michaelis, and K. Meerholz, "Measuring the profile of the emission zone in polymeric organic light-emitting diodes," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 26, 2009.

-
- [91] S. Höfle, T. Lutz, A. Egel, F. Nickel, S. W. Kettlitz, G. Gomard, U. Lemmer, and A. Colsmann, "Influence of the Emission Layer Thickness on the Optoelectronic Properties of Solution Processed Organic Light-Emitting Diodes," *ACS Photonics*, vol. 1, no. 10, pp. 968–973, 2014.
- [92] N. Danz, R. MacCiarnain, D. Michaelis, T. Wehler, A. F. Rausch, C. A. Wächter, and T. C. G. Reusch, "OLED emission zone measurement with high accuracy," in *Proceedings of SPIE* (F. So and C. Adachi, eds.), p. 882923, sep 2013.
- [93] M. Pfeiffer, K. Leo, X. Zhou, J. S. Huang, M. Hofmann, A. Werner, and J. Blochwitz-Nimoth, "Doped organic semiconductors: Physics and application in light emitting diodes," *Organic Electronics: physics, materials, applications*, vol. 4, no. 2-3, pp. 89–103, 2003.
- [94] V. I. Adamovich, S. R. Cordero, P. I. Djurovich, A. Tamayo, M. E. Thompson, B. W. D'Andrade, and S. R. Forrest, "New charge-carrier blocking materials for high efficiency OLEDs," *Organic Electronics: physics, materials, applications*, vol. 4, no. 2-3, pp. 77–87, 2003.
- [95] S. Mladenovski, S. Reineke, and K. Neyts, "Measurement and simulation of exciton decay times in organic light-emitting devices with different layer structures," *Optics Letters*, vol. 34, no. 9, p. 1375, 2009.
- [96] R. H. Young, C. W. Tang, and A. P. Marchetti, "Current-induced fluorescence quenching in organic light-emitting diodes," *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 5, pp. 874–876, 2002.
- [97] Z. D. Popovic, H. Aziz, A. Ioannidis, N.-X. Hu, and P. N. M. dos Anjos, "Time-resolved Fluorescence studies of degradation in Alq3-based organic light emitting devices (OLEDs)," *Synthetic Metals*, vol. 123, pp. 179–181, 2001.
- [98] D. Hertel and K. Meerholz, "Triplet-polaron quenching in conjugated polymers," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, no. 42, pp. 12075–12080, 2007.
- [99] M. Baldo, C. Adachi, and S. R. Forrest, "Transient analysis of organic electrophosphorescence.II. Transient analysis of triplet-triplet annihilation," *Physical Review B*, vol. 62, no. 16, pp. 10967–10977, 2000.
- [100] H. Kim, C. M. Gilmore, A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey, "Electrical, optical, and structural properties of indium-tin-oxide thin films for organic light-emitting devices," *Journal of Applied Physics*, vol. 86, no. 11, pp. 6451–6461, 1999.
- [101] S. Mladenovski, K. Neyts, D. Pavicic, A. Werner, and C. Rothe, "Exceptionally efficient organic light emitting devices using high refractive index substrates," *Optics Express*, vol. 17, no. 9, p. 7562, 2009.
- [102] G. Gomard, J. B. Preinfalk, A. Egel, and U. Lemmer, "Photon management in solution-processed organic light-emitting diodes: a review of light outcoupling micro- and nanostructures," *Journal of Photonics for Energy*, vol. 6, p. 030901, aug 2016.
- [103] W. Brütting, J. Frischeisen, T. D. Schmidt, B. J. Scholz, and C. Mayr, "Device efficiency of organic light-emitting diodes: Progress by improved light outcoupling," *Physica Status Solidi (a)*, vol. 210, pp. 44–65, jan 2013.

- [104] M. C. Gather and S. Reineke, "Recent advances in light outcoupling from white organic light-emitting diodes," *Journal of Photonics for Energy*, vol. 5, p. 057607, may 2015.
- [105] E. Hecht and A. Schleitner, *Optik*. Oldenbourg, 2001.
- [106] P. Yeh, *Optical Waves in Layered Media*. Wiley, 2005.
- [107] J. Haes, B. Demeulenaere, R. Baets, D. Lenstra, T. Visser, and H. Blok, "Difference between TE and TM modal gain in amplifying waveguides: analysis and assessment of two perturbation approaches," *Optical and Quantum Electronics*, vol. 29, no. 2, pp. 263–273, 1997.
- [108] S. Asada, "Waveguiding effect on modal gain in optical waveguide devices," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 27, no. 4, pp. 884–885, 1991.
- [109] P. Hobson, J. Wasey, I. Sage, and W. Barnes, "The role of surface plasmons in organic light-emitting diodes," *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 8, no. 2, pp. 378–386, 2002.
- [110] A. V. Zayats and I. I. Smolyaninov, "Near-field photonics: surface plasmon polaritons and localized surface plasmons," *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, vol. 16, pp. S16–50, 2003.
- [111] W. L. Barnes, "Electromagnetic Crysts for SPP and the Extraction of Light from Emissive Devices.pdf," *Journal of Lightwave technology*, vol. 17, no. 11, pp. 2170–2182, 1999.
- [112] S. Wedge, J. Wasey, I. Sage, and W. Barnes, "Surface plasmon mediated emission from organic materials," *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, vol. 4642, no. 19, pp. 1393–1396, 2002.
- [113] M. J. Jurow, C. Mayr, T. D. Schmidt, T. Lampe, P. I. Djurovich, W. Brütting, and M. E. Thompson, "Understanding and predicting the orientation of heteroleptic phosphors in organic light-emitting materials," *Nature Materials*, vol. 15, no. January, pp. 85–91, 2016.
- [114] T. Lampe, T. D. Schmidt, M. J. Jurow, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, and W. Brütting, "Dependence of Phosphorescent Emitter Orientation on Deposition Technique in Doped Organic Films," *Chemistry of Materials*, vol. 28, no. 3, pp. 712–715, 2016.
- [115] M. Flämmich, J. Frischeisen, D. S. Setz, D. Michaelis, B. C. Krummacher, T. D. Schmidt, W. Brütting, and N. Danz, "Oriented phosphorescent emitters boost OLED efficiency," vol. 12, pp. 1663–1668, 2011.
- [116] M. Flämmich, M. C. Gather, N. Danz, D. Michaelis, A. H. Bräuer, K. Meerholz, and A. Tünnermann, "Orientation of emissive dipoles in OLEDs: Quantitative in situ analysis," *Organic Electronics: physics, materials, applications*, vol. 11, no. 6, pp. 1039–1046, 2010.
- [117] W. L. Barnes, "Surface plasmon-polariton length scales: a route to sub-wavelength optics," *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, vol. 8, no. 4, pp. S87–S93, 2006.
- [118] G. Björk, S. Machida, Y. Yamamoto, and K. Igeta, "Modification of spontaneous emission rate in planar dielectric microcavity structures," *Physical Review A*, vol. 44, pp. 669–681, jul 1991.
- [119] R. R. Chance, A. H. Miller, A. Prock, and R. Silbey, "Fluorescence and energy transfer near interfaces: The complete and quantitative description of the Eu+3/mirror systems," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 63, no. 4, pp. 1589–1595, 1975.

-
- [120] R. R. Chance, A. Prock, and R. Silbey, "Frequency shifts of an electric-dipole transition near a partially reflecting surface," *Physical Review A*, vol. 12, no. 4, pp. 1448–1452, 1975.
- [121] J. A. E. Wasey and W. L. Barnes, "Efficiency of spontaneous emission from planar microcavities," *J. Mod. Opt.*, vol. 47, no. 4, pp. 725–741, 2000.
- [122] N. Danz, R. Waldhäusl, A. Bräuer, and R. Kowarschik, "Dipole lifetime in stratified media," *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 20, no. 8, p. 1788, 2003.
- [123] E. Purcell, "Spontaneous Emission Probabilities at Radio Frequencies," *Physical Review*, vol. 69, no. 11-12, 1946.
- [124] U. Lemmer, R. Hennig, W. Guss, A. Ochse, J. Pommerehne, R. Sander, A. Greiner, R. F. Mahrt, H. Baessler, J. Feldmann, and E. O. Goebel, "Microcavity effects in a spin-coated polymer two-layer system," *Applied Physics Letters*, vol. 66, no. 11, pp. 1301–1303, 1995.
- [125] T. D. Schmidt, D. S. Setz, M. Flämmich, B. J. Scholz, A. Jaeger, C. Diez, D. Michaelis, N. Danz, and W. Brütting, "Degradation induced decrease of the radiative quantum efficiency in organic light-emitting diodes," *Applied Physics Letters*, vol. 101, no. 10, pp. 2–6, 2012.
- [126] V. Bulović, V. B. Khalfin, G. Gu, P. E. Burrows, D. Z. Garbuzov, and S. R. Forrest, "Weak microcavity effects in organic light-emitting devices," *Physical Review B*, vol. 58, no. 7, pp. 3730–3740, 1998.
- [127] C. Xiang, W. Koo, F. So, H. Sasabe, and J. Kido, "A systematic study on efficiency enhancements in phosphorescent green, red and blue microcavity organic light emitting devices," *Light: Science & Applications*, vol. 2, no. 6, p. e74, 2013.
- [128] K. Neyts, P. De Visschere, D. K. Fork, and G. B. Anderson, "Semitransparent metal or distributed Bragg reflector for wide-viewing-angle organic light-emitting-diode microcavities," *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 17, no. 1, p. 114, 2000.
- [129] A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, R. H. Jordan, T. M. Miller, R. E. Slusher, and J. M. Phillips, "Physics and applications of organic microcavity light emitting diodes," *Journal of Applied Physics*, vol. 80, pp. 6954–6964, dec 1996.
- [130] K. A. Neyts, "Simulation of light emission from thin-film microcavities," *Journal of the Optical Society of America A*, vol. 15, no. 4, p. 962, 1998.
- [131] S.-H. Cho, Y.-W. Song, J.-g. Lee, Y.-C. Kim, J. H. Lee, J. Ha, J.-S. Oh, S. Y. Lee, S. Y. Lee, K. H. Hwang, D.-S. Zang, and Y.-H. Lee, "Weak-microcavity organic light-emitting diodes with improved light out-coupling.," *Optics express*, vol. 16, no. 17, pp. 12632–12639, 2008.
- [132] G. Mie, "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen," *Annalen der Physik*, vol. 330, no. 3, pp. 377–445, 1908.
- [133] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. New York: Wiley VCH, 1998.
- [134] G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, and O. Hunderi, "Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous materials," *Applied Optics*, vol. 20, no. 1, p. 26, 1981.
- [135] M. Bukshtab, *Applied Photometry, Radiometry, and Measurements of Optical Losses*. Springer, 2012.

- [136] W. R. McCluney, "Chap 8: Radiometry and Photometry," *American Journal of Physics*, vol. 36, no. 11, pp. 977–979, 1968.
- [137] S. R. Forrest, D. D. C. Bradley, and M. E. Thompson, "Measuring the efficiency of organic light-emitting devices," *Advanced Materials*, vol. 15, no. 13, pp. 1043–1048, 2003.
- [138] M. Shukla, N. Brahme, R. S. Kher, and M. S. K. Khokhar, "Elementary approach to calculate quantum efficiency of polymer light emitting diodes," *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, vol. 49, no. February, pp. 142–145, 2011.
- [139] S. Okamoto, K. Tanaka, Y. Izumi, H. Adachi, T. Yamaji, and T. Suzuki, "Simple Measurement of Quantum Efficiency in Organic Electroluminescent Devices," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 40, no. Part 2, No. 7B, pp. L783–L784, 2001.
- [140] Commission Internationale de l'Éclairage, "<http://cie.co.at/>," 2017.
- [141] M. Maleki, M. Reyssat, F. Restagno, D. Quéré, and C. Clanet, "Landau-Levich menisci," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 354, no. 1, pp. 359–363, 2011.
- [142] H. N. Dixit and G. M. Homsy, "The elastic Landau-Levich problem," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 732, pp. 5–28, 2013.
- [143] M. Le Berre, Y. Chen, and D. Baigl, "From convective assembly to landau - Levich deposition of multilayered phospholipid films of controlled thickness," *Langmuir*, vol. 25, no. 5, pp. 2554–2557, 2009.
- [144] F. Nickel, C. Sprau, M. F. G. Klein, P. Kapetana, N. Christ, X. Liu, S. Klinkhammer, U. Lemmer, and A. Colmann, "Spatial mapping of photocurrents in organic solar cells comprising wedge-shaped absorber layers for an efficient material screening," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 104, pp. 18–22, 2012.
- [145] S. Klinkhammer, X. Liu, K. Huska, Y. Shen, S. Vanderheiden, S. Valouch, C. Vannahme, S. Bräse, T. Mappes, and U. Lemmer, "Continuously tunable solution-processed organic semiconductor DFB lasers pumped by laser diode," *Optics Express*, vol. 20, no. 6, p. 6357, 2012.
- [146] Y. Yang, T. Nakamichi, H. Yoshioka, M. Yahiro, M. Era, H. Watanabe, Y. Cui, Y. Oki, and G. Qian, "Spectral-resolving capable and integratable multilayered conductive films via an inkjet method," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 1, no. 9, p. 1739, 2013.
- [147] S. Höfle, M. Pfaff, H. Do, C. Bernhard, D. Gerthsen, U. Lemmer, and A. Colmann, "Suppressing molecular aggregation in solution processed small molecule organic light emitting diodes," *Organic Electronics*, vol. 15, pp. 337–341, jan 2014.
- [148] S. Raupp, D. Daume, S. Tekoglu, L. Merklein, U. Lemmer, G. Hernandez-Sosa, H. M. Sauer, E. Dörsam, P. Scharfer, and W. Schabel, "Slot Die Coated and Flexo Printed Highly Efficient SMOLEDs," *Advanced Materials Technologies*, p. 1600230, 2016.
- [149] C. Binnig, G. Quate, C.F. Gerber, "Atomic Force Microscope," *Physical Review Letters*, vol. 56, no. 9, 1986.

-
- [150] A. Alexeev, J. Loos, and M. M. Koetse, "Nanoscale electrical characterization of semiconducting polymer blends by conductive atomic force microscopy (C-AFM)," *Ultramicroscopy*, vol. 106, no. 3, pp. 191–199, 2006.
- [151] W. Melitz, J. Shen, A. C. Kummel, and S. Lee, "Kelvin probe force microscopy and its application," *Surface Science Reports*, vol. 66, no. 1, pp. 1–27, 2011.
- [152] J. B. Preinfalk, T. Eiselt, T. Wehlius, V. Rohnacher, T. Hanemann, G. Gomard, and U. Lemmer, "Large-Area Screen-Printed Internal Extraction Layers for Organic Light-Emitting Diodes," *ACS Photonics*, vol. 4, pp. 928–933, apr 2017.
- [153] T. Bocksrocker, J. B. Preinfalk, J. Asche-Tauscher, A. Pargner, C. Eschenbaum, F. Maier-Flaig, and U. Lemmer, "White organic light emitting diodes with enhanced internal and external outcoupling for ultra-efficient light extraction and Lambertian emission.," *Optics express*, vol. 20, pp. A932–40, nov 2012.
- [154] J. Hauss, B. Riedel, T. Bocksrocker, S. Gleiss, K. Huska, U. Geyer, U. Lemmer, and M. Gerken, "Periodic Nanostructures Fabricated by Laser Interference Lithography for Guided Mode Extraction in OLEDs," *Advanced Photonics and Renewable Energy*, p. S0ThB2, 2010.
- [155] J. Hauss, T. Bocksrocker, B. Riedel, U. Lemmer, and M. Gerken, "On the interplay of waveguide modes and leaky modes in corrugated OLEDs.," *Optics express*, vol. 19 Suppl 4, pp. A851–8, jul 2011.
- [156] T. Schwab, C. Fuchs, R. Scholz, A. Zakhidov, K. Leo, and M. C. Gather, "Coherent mode coupling in highly efficient top-emitting OLEDs on periodically corrugated substrates," *Optics Express*, vol. 22, p. 7524, apr 2014.
- [157] C. Kluge, M. Rädler, A. Pradana, M. Bremer, P.-J. Jakobs, N. Barié, M. Guttman, and M. Gerken, "Extraction of guided modes from organic emission layers by compound binary gratings," *Optics Letters*, vol. 37, no. 13, p. 2646, 2012.
- [158] M. Bremer, N. Beck, H. Lüder, and M. Gerken, "Organic Light-Emitting Diodes with Multi-Periodic Extraction Gratings.," in *Light Energy and the Environment Congress - SOLED, Suzhou, China*, (Washington, D.C.), pp. 4–6, OSA, 2015.
- [159] R. Wang, L. H. Xu, Y. Q. Li, L. Zhou, C. Li, Q. D. Ou, J. D. Chen, S. Shen, and J. X. Tang, "Broadband light out-coupling enhancement of flexible organic light-emitting diodes using biomimetic quasirandom nanostructures," *Advanced Optical Materials*, vol. 3, no. 2, pp. 203–210, 2015.
- [160] W. H. Koo, W. Youn, P. Zhu, X. H. Li, N. Tansu, and F. So, "Light extraction of organic light emitting diodes by defective hexagonal-close-packed array," *Advanced Functional Materials*, vol. 22, no. 16, pp. 3454–3459, 2012.
- [161] W. Youn, J. Lee, M. Xu, R. Singh, and F. So, "Corrugated Sapphire Substrates for Organic Light-Emitting Diode Light Extraction," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, no. 17, pp. 8974–8978, 2015.
- [162] W. H. Koo, S. M. Jeong, F. Araoka, K. Ishikawa, S. Nishimura, T. Toyooka, and H. Takezoe, "Light extraction from organic light-emitting diodes enhanced by spontaneously formed buckles," *Nature Photonics*, vol. 4, no. April, pp. 222–226, 2010.

- [163] C. Lee and J.-J. Kim, "Enhanced light out-coupling of OLEDs with low haze by inserting randomly dispersed nanopillar arrays formed by lateral phase separation of polymer blends.," *Small*, vol. 9, pp. 3858–63, dec 2013.
- [164] J.-W. Shin, D.-H. Cho, J. Moon, C. W. Joo, S. K. Park, J. Lee, J.-H. Han, N. S. Cho, J. Hwang, J. W. Huh, H. Y. Chu, and J.-I. Lee, "Random nano-structures as light extraction functionals for organic light-emitting diode applications," *Organic Electronics*, vol. 15, pp. 196–202, jan 2014.
- [165] J. Shiang, T. Faircloth, and A. Duggal, "Light extraction from OLEDs using volumetric light scattering," *Proc. of SPIE*, vol. 5214, pp. 268–276, feb 2004.
- [166] T. W. Koh, J. A. Spechler, K. M. Lee, C. B. Arnold, and B. P. Rand, "Enhanced Outcoupling in Organic Light-Emitting Diodes via a High-Index Contrast Scattering Layer," *ACS Photonics*, vol. 2, no. 9, pp. 1366–1372, 2015.
- [167] K. H. Kim and S. Y. Park, "Enhancing light-extraction efficiency of OLEDs with high- and low-refractive-index organic-inorganic hybrid materials," *Organic Electronics: physics, materials, applications*, vol. 36, pp. 103–112, 2016.
- [168] H. W. Chang, J. Lee, S. Hofmann, Y. Hyun Kim, L. Müller-Meskamp, B. Lüssem, C. C. Wu, K. Leo, and M. C. Gather, "Nano-particle based scattering layers for optical efficiency enhancement of organic light-emitting diodes and organic solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, 2013.
- [169] C.-H. Shin, E. Y. Shin, M.-H. Kim, J.-H. Lee, and Y. Choi, "Nanoparticle scattering layer for improving light extraction efficiency of organic light emitting diodes," *Optics Express*, vol. 23, no. 3, p. A133, 2015.
- [170] J. Lee, Y. Y. Kwon, E.-H. Choi, J. Park, H. Yoon, and H. Kim, "Enhancement of light-extraction efficiency of organic light-emitting diodes using silica nanoparticles embedded in TiO₂ matrices.," *Optics express*, vol. 22 Suppl 3, pp. A705–14, may 2014.
- [171] C.-H. Chang, K.-Y. Chang, Y.-J. Lo, S.-J. Chang, and H.-H. Chang, "Fourfold power efficiency improvement in organic light-emitting devices using an embedded nanocomposite scattering layer," *Organic Electronics*, vol. 13, no. 6, pp. 1073–1080, 2012.
- [172] Y. Zhou, N. Tran, Y. C. Lin, Y. He, and F. G. Shi, "One-component, low-temperature, and fast cure epoxy encapsulant with high refractive index for LED applications," *IEEE Transactions on Advanced Packaging*, vol. 31, no. 3, pp. 484–489, 2008.
- [173] E. M. Barrall, M. J. R. Cantow, and J. F. Johnson, "Variation of refractive index of polystyrene with molecular weight: Effect on the determination of molecular weight distributions," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 12, no. 6, pp. 1373–1377, 1968.
- [174] J. M. Cariou, J. Dugas, L. Martin, and P. Michel, "Refractive-index variations with temperature of PMMA and polycarbonate.," *Applied optics*, vol. 25, no. 3, pp. 334–336, 1986.
- [175] J. Xu, Y. Wang, H. Shan, Y. Lin, Q. Chen, V. A. L. Roy, and Z. Xu, "Ultrasound-Induced Organogel Formation Followed by Thin Film Fabrication via Simple Doctor Blading Technique for Field-Effect Transistor Applications," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 8, no. 29, pp. 18991–18997, 2016.

-
- [176] M. K. Choi, J. Yang, K. Kang, D. C. Kim, C. Choi, C. Park, S. J. Kim, S. I. Chae, T.-H. Kim, J. H. Kim, T. Hyeon, and D.-H. Kim, "Wearable red-green-blue quantum dot light-emitting diode array using high-resolution intaglio transfer printing," *Nature Communications*, vol. 6, no. May, p. 7149, 2015.
- [177] M. Wegener, D. Spiehl, H. M. Sauer, F. Mikschl, X. Liu, N. Kölpin, M. Schmidt, M. P. M. Jank, E. Dörsam, and A. Roosen, "Flexographic printing of nanoparticulate tin-doped indium oxide inks on PET foils and glass substrates," *Journal of Materials Science*, vol. 51, pp. 4588–4600, may 2016.
- [178] F. C. Krebs, "Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 4, pp. 394–412, 2009.
- [179] D. Xie, H. H. Zhang, X. Y. Shu, and J. F. Xiao, "Fabrication of polymer micro-lens array with pneumatically diaphragm-driven drop-on-demand inkjet technology," *Optics Express*, vol. 20, no. 14, p. 15186, 2012.
- [180] M. Singh, H. M. Haverinen, P. Dhagat, and G. E. Jabbour, "Inkjet printing-process and its applications," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 6, pp. 673–685, 2010.
- [181] T. Eiselt, G. Gomard, J. Preinfalk, U. Gleißner, U. Lemmer, and T. Hanemann, "Development and characterization of high refractive index and high scattering acrylate polymer layers," *Optical Engineering*, vol. 55, no. 11, p. 117106, 2016.
- [182] BASF, "1,3-Butanediol Dimethacrylate Technical Data Sheet," Tech. Rep. February, 2012.
- [183] T. Hanemann, J. Boehm, C. Müller, and E. Ritzhaupt-Kleissl, "Refractive index modification of polymers using nanosized dopants," *Proc. of SPIE*, vol. 6992, p. 69920D, apr 2008.
- [184] U. Gleissner, S. Bonaus, C. Megnin, and T. Hanemann, "Refractive index increase of acrylate-based polymers by adding soluble aromatic guest-molecules," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 28, no. 4, pp. 506–510, 2017.
- [185] T. C. Choy, *Effective Medium Theory: Principles and Applications*. Oxford Science Publications, 1999.
- [186] D. Riedel, T. Wehlius, T. C. G. Reusch, and C. J. Brabec, "Polymer-based scattering layers for internal light extraction from organic light emitting diodes," *Organic Electronics*, vol. 32, pp. 27–33, 2016.
- [187] K. Gilleo, *Coatings Technology*. CRC Press, 2006.
- [188] J. Hoornstra, A. W. Weeber, H. H. D. Moor, and W. C. Sinke, "The importance of paste rheology in improving fine line, thick film screen printing of front side metallization," *14th European photovoltaic solar energy conference and exhibition*, p. 4, 1997.
- [189] C. Decker and A. D. Jenkins, "Kinetic Approach of o₂ Inhibition in Ultraviolet and Laser-Induced Polymerizations," *Macromolecules*, vol. 18, no. 6, pp. 1241–1244, 1985.
- [190] N. Ide, H. Tsuji, N. Ito, Y. Matsuhisa, S. Houzumi, and T. Nishimori, "White OLED devices and processes for lighting applications," *Proceedings of SPIE*, vol. 7722, no. March, pp. 772202–772202–8, 2010.

- [191] M. K. Fung, K. M. Lau, S. L. Lai, C. W. Law, M. Y. Chan, C. S. Lee, and S. T. Lee, "Charge generation layer in stacked organic light-emitting devices," *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 3, pp. 1–6, 2008.
- [192] A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, R. H. Jordan, T. M. Miller, R. E. Slusher, and J. M. Phillips, "Physics and applications of organic microcavity light emitting diodes," *Journal of Applied Physics*, vol. 80, no. 12, p. 6954, 1996.
- [193] A. Kamyshny and S. Magdassi, "Conductive nanomaterials for printed electronics," *Small*, vol. 10, no. 17, pp. 3515–3535, 2014.
- [194] G. Cummins and M. P. Desmulliez, "Inkjet printing of conductive materials: a review," *Circuit World*, vol. 38, no. 4, pp. 193–213, 2012.
- [195] A. Teichler, J. Perelaer, and U. S. Schubert, "Inkjet printing of organic electronics - comparison of deposition techniques and state-of-the-art developments," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 1, no. 10, p. 1910, 2013.
- [196] B. Derby, "Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution," *Annual Review of Materials Research*, vol. 40, no. 1, pp. 395–414, 2010.
- [197] L. Kinner, S. Nau, K. Popovic, S. Sax, I. Burgués-Ceballos, F. Hermerschmidt, A. Lange, C. Boeffel, S. A. Choulis, and E. J. List-Kratochvil, "Inkjet-printed embedded Ag-PEDOT:PSS electrodes with improved light out coupling effects for highly efficient ITO-free blue polymer light emitting diodes," *Applied Physics Letters*, vol. 110, no. 10, 2017.
- [198] G. Vandevenne, W. Marchal, I. Verboven, J. Drijkoningen, J. D'Haen, M. K. Van Bael, A. Hardy, and W. Deferme, "A study on the thermal sintering process of silver nanoparticle inkjet inks to achieve smooth and highly conducting silver layers," *physica status solidi (a)*, vol. 213, pp. 1403–1409, jun 2016.
- [199] J. Wang, C. Song, Z. Zhong, Z. Hu, S. Han, W. Xu, J. Peng, L. Ying, J. Wang, and Y. Cao, "In situ patterning microgrooves via inkjet etching for solution-processed OLED display," *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, pp. 5005–5009, 2017.
- [200] P. Maisch, K. C. Tam, L. Lucera, F. W. Fecher, H.-J. Egelhaaf, H. Scheiber, E. Maier, and C. J. Brabec, "Inkjet printing of semitransparent electrodes for photovoltaic applications," in *Proceedings of SPIE*, vol. 9942, p. 99420R, 2016.
- [201] Z. Xiong and C. Liu, "Optimization of inkjet printed PEDOT:PSS thin films through annealing processes," *Organic Electronics: physics, materials, applications*, vol. 13, no. 9, pp. 1532–1540, 2012.
- [202] T. Mustonen, K. Kordás, S. Saukko, G. Tóth, J. S. Penttilä, P. Helistö, H. Seppä, and H. Jantunen, "Inkjet printing of transparent and conductive patterns of single-walled carbon nanotubes and PEDOT-PSS composites," *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, vol. 244, no. 11, pp. 4336–4340, 2007.

-
- [203] A. Verma, D. M. Zink, C. Fléchon, J. Leganés Carballo, H. Flügge, J. M. Navarro, T. Baumann, and D. Volz, "Efficient, inkjet-printed TADF-OLEDs with an ultra-soluble NHetPHOS complex," *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, vol. 122, no. 3, pp. 1–5, 2016.
- [204] A. Teichler, Z. Shu, A. Wild, C. Bader, J. Nowotny, G. Kirchner, S. Harkema, J. Perelaer, and U. S. Schubert, "Inkjet printing of chemically tailored light-emitting polymers," *European Polymer Journal*, vol. 49, no. 8, pp. 2186–2195, 2013.
- [205] S.-H. Jung, J.-J. Kim, and H.-J. Kim, "High performance inkjet printed phosphorescent organic light emitting diodes based on small molecules commonly used in vacuum processes," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 23, pp. 6954–6958, 2012.
- [206] H. Gorter, M. J. J. Coenen, M. W. L. Slaats, M. Ren, W. Lu, C. J. Kuijpers, and W. A. Groen, "Toward inkjet printing of small molecule organic light emitting diodes," *Thin Solid Films*, vol. 532, pp. 11–15, 2013.
- [207] S. Olivier, L. Derue, B. Geffroy, E. Ishow, and T. Maindron, "Inkjet printing of photopolymerizable small molecules for OLED applications," in *Proceedings of SPIE*, vol. 9566, p. 95661N, 2015.
- [208] Z. Shu, O. Pabst, E. Beckert, R. Eberhardt, and A. Tünnermann, "Fully solution-processed organic light-emitting electrochemical cells (OLEC) with inkjet-printed micro-lenses for disposable lab-on-chip applications at ambient conditions," *SPIE 9745, Organic Photonic Materials and Devices XVIII*, vol. 9745, p. 97450W, 2016.
- [209] C. Zhong, C. Duan, F. Huang, H. Wu, and Y. Cao, "Materials and devices toward fully solution processable organic light-emitting diodes," *Chemistry of Materials*, vol. 23, no. 3, pp. 326–340, 2011.
- [210] V. Fakhfour, N. Cantale, G. Mermoud, J. Y. Kim, D. Boiko, E. Charbon, A. Martinoli, and J. Brugger, "Inkjet printing of SU-8 for polymer-based mems a case study for microlenses," *Proceedings of the IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, pp. 407–410, 2008.
- [211] M. Fujita, T. Ueno, K. Ishihara, T. Asano, S. Noda, H. Ohata, T. Tsuji, H. Nakada, and N. Shimoji, "Reduction of operating voltage in organic light-emitting diode by corrugated photonic crystal structure," *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 23, pp. 5769–5771, 2004.
- [212] J. B. Preinfalk, F. R. Schackmar, T. Lampe, A. Egel, T. D. Schmidt, W. Brütting, G. Gomard, and U. Lemmer, "Tuning the Microcavity of Organic Light Emitting Diodes by Solution Processable Polymer-Nanoparticle Composite Layers," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 8, no. 4, pp. 2666–2672, 2016.
- [213] T. Kim, H. Kang, S. Jeong, D. J. Kang, C. Lee, C.-H. Lee, M.-k. Seo, J.-y. Lee, and B. J. Kim, "Au@Polymer Core-Shell Nanoparticles for Simultaneously Enhancing Efficiency and Ambient Stability of Organic Optoelectronic Devices," *ACS Applied Materials & Interfaces*, p. 140901053614009, 2014.
- [214] S. H. Kim, T.-S. Bae, W. Heo, T. Joo, K.-D. Song, H.-G. Park, and S. Y. Ryu, "Effects of Gold-Nanoparticle Surface and Vertical Coverage by Conducting Polymer between Indium Tin Oxide and the Hole Transport Layer on Organic Light-Emitting Diodes," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, no. 27, pp. 15031–15041, 2015.

- [215] J.-W. Park, M. H. Ullah, S. S. Park, and C.-S. Ha, "Organic electroluminescent devices using quantum-size silver nanoparticles," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 18, pp. 393–397, mar 2007.
- [216] S. P. Mucur, T. A. Tumay, S. E. San, and E. Tekin, "Enhancing effects of nanoparticles on polymer-OLED performances," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 14, p. 1214, sep 2012.
- [217] Y. Xiao, J. P. Yang, P. P. Cheng, J. J. Zhu, Z. Q. Xu, Y. H. Deng, S. T. Lee, Y. Q. Li, and J. X. Tang, "Surface plasmon-enhanced electroluminescence in organic light-emitting diodes incorporating Au nanoparticles," *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 1, 2012.
- [218] S. A. Choulis, M. K. Mathai, and V.-E. Choong, "Influence of metallic nanoparticles on the performance of organic electrophosphorescence devices," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 21, p. 213503, 2006.
- [219] B. Riedel, Y. Shen, J. Hauss, M. Aichholz, X. Tang, U. Lemmer, and M. Gerken, "Tailored highly transparent composite hole-injection layer consisting of PEDOT:PSS and SiO₂ nanoparticles for efficient polymer light-emitting diodes," *Advanced Materials*, vol. 23, no. 6, pp. 740–745, 2011.
- [220] D. Song, M. Li, Y. Li, X. Zhao, B. Jiang, and Y. Jiang, "Highly Transparent and Efficient Counter Electrode Using SiO₂/PEDOT:PSS Composite for Bifacial Dye-Sensitized Solar Cells.," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 6, no. 10, pp. 7126–32, 2014.
- [221] B. Munkhbat, H. Pöhl, P. Denk, T. A. Klar, M. C. Scharber, and C. Hrelescu, "Performance Boost of Organic Light-Emitting Diodes with Plasmonic Nanostars," *Advanced Optical Materials*, vol. 4, no. 5, pp. 772–781, 2016.
- [222] W. Grace, "Ludox Colloidal Silica Datasheet," 2012.
- [223] L. A. Pettersson, F. Carlsson, O. Inganäs, and H. Arwin, "Spectroscopic ellipsometry studies of the optical properties of doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene): an anisotropic metal," *Thin Solid Films*, vol. 313-314, pp. 356–361, 1998.
- [224] L. A. Pettersson, S. Ghosh, and O. Inganäs, "Optical anisotropy in thin films of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)-poly (4-styrenesulfonate)," *Organic electronics*, vol. 3, no. 3, pp. 143–148, 2002.
- [225] L. Gao and F. Lemarchand, "Refractive index determination of SiO₂ layer in the UV / Vis / NIR range : spectrophotometric reverse engineering on single and bi-layer designs," *J. Europ. Opt. Soc. Rap. Public.*, vol. 13010, pp. 1–8, 2013.
- [226] S. R. Tseng, Y. S. Chen, H. F. Meng, H. C. Lai, C. H. Yeh, S. F. Horng, H. H. Liao, and C. S. Hsu, "Electron transport and electroluminescent efficiency of conjugated polymers," *Synthetic Metals*, vol. 159, no. 1-2, pp. 137–141, 2009.
- [227] H. Becker, S. E. Burns, and R. H. Friend, "Effect of metal films on the photoluminescence and electroluminescence of conjugated polymers," *Physical Review B*, vol. 56, pp. 1893–1905, jul 1997.
- [228] J. A. E. Wasey, A. Safonov, I. D. W. Samuel, and W. L. Barnes, "Effects of dipole orientation and birefringence on the optical emission from thin films," *Optics Communications*, vol. 183, no. 1, pp. 109–121, 2000.

-
- [229] L. Penninck, P. De Visschere, J. Beeckman, and K. Neyts, "Dipole radiation within one-dimensional anisotropic microcavities: a simulation method," *Optics Express*, vol. 19, no. 19, p. 18558, 2011.
- [230] A. M. Nardes, M. Kemerink, and R. A. J. Janssen, "Anisotropic hopping conduction in spin-coated PEDOT:PSS thin films," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 76, no. 8, pp. 1–7, 2007.
- [231] A. M. Nardes, M. Kemerink, R. a. J. Janssen, J. a. M. Bastiaansen, N. M. M. Kikken, B. M. W. Langeveld, A. J. J. M. Van Breemen, and M. M. De Kok, "Microscopic understanding of the anisotropic conductivity of PEDOT:PSS thin films," *Advanced Materials*, vol. 19, pp. 1196–1200, 2007.
- [232] B. P. Rand, J. Xue, S. Uchida, and S. R. Forrest, "Mixed donor-acceptor molecular heterojunctions for photovoltaic applications. I. Material properties," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 12, 2005.
- [233] J. E. McCarthy, C. A. Hanley, L. J. Brennan, V. G. Lambertini, and Y. K. Gun'ko, "Fabrication of highly transparent and conducting PEDOT:PSS films using a formic acid treatment," *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 4, pp. 764–770, 2014.
- [234] N. Massonnet, A. Carella, A. de Geyer, J. Faure-Vincent, and J.-P. Simonato, "Metallic behaviour of acid doped highly conductive polymers," *Chem. Sci.*, vol. 6, no. 1, pp. 412–417, 2015.
- [235] C. Ionescu-Zanetti, A. Mechler, S. Carter, and R. Lal, "Semiconductive Polymer Blends: Correlating Structure with Transport Properties at the Nanoscale," *Advanced Materials*, vol. 16, no. 5, pp. 385–389, 2004.
- [236] C. M. Palumbiny, C. Heller, C. J. Scha, V. Ko, G. Santoro, S. V. Roth, and P. Mu, "Molecular Reorientation and Structural Changes in Cosolvent- Treated Highly Conductive PEDOT : PSS Electrodes for Flexible Indium Tin Oxide-Free Organic Electronics," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, pp. 13598–13606, 2014.
- [237] V. Bliznyuk, B. Ruhstaller, P. J. Brock, U. Scherf, and S. A. Carter, "Self-Assembled Nanocomposite Polymer Light-Emitting Diodes with Improved Efficiency and Luminance," *Advanced Materials*, vol. 11, pp. 1257–1261, oct 1999.
- [238] T. Schaefer, T. Schwab, S. Lenk, and M. C. Gather, "White top-emitting organic light-emitting diodes with solution-processed nano-particle scattering layers," *Applied Physics Letters*, vol. 107, no. 23, 2015.
- [239] M. Flämmich, *Optical Characterization of OLED Emitter Properties by Radiation Pattern Analyses*. PhD thesis, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2011.
- [240] A. L. Burin and M. A. Ratner, "Exciton Migration and Cathode Quenching in Organic Light Emitting Diodes," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 104, no. 20, pp. 4704–4710, 2000.
- [241] M. Flämmich, D. Michaelis, and N. Danz, "Assessing OLED emitter properties by radiation pattern analyses," *Organic Electronics: physics, materials, applications*, vol. 12, no. 1, pp. 83–91, 2011.
- [242] E. Polikarpov, J. S. Swensen, L. Cosimbescu, P. K. Koech, J. E. Rainbolt, and A. B. Padmaperuma, "Emission zone control in blue organic electrophosphorescent devices through chemical modification of host materials," *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 5, pp. 10–13, 2010.

- [243] Y. Sun and S. R. Forrest, "Enhanced light out-coupling of organic light-emitting devices using embedded low-index grids," *Nature Photonics*, vol. 2, pp. 483–487, jul 2008.
- [244] T. Bocksrocker, F. Maier-Flaig, C. Eschenbaum, and U. Lemmer, "Efficient waveguide mode extraction in white organic light emitting diodes using ITO-anodes with integrated MgF₂-columns," *Optics express*, vol. 20, pp. 6170–4, mar 2012.
- [245] J. Hauss, T. Bocksrocker, B. Riedel, U. Geyer, U. Lemmer, and M. Gerken, "Metallic Bragg-gratings for light management in organic light-emitting devices," *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 10, p. 103303, 2011.
- [246] T.-B. Lim, K. H. Cho, Y.-H. Kim, and Y.-C. Jeong, "Enhanced light extraction efficiency of OLEDs with quasiperiodic diffraction grating layer," *Optics express*, vol. 24, no. 16, pp. 159–165, 2016.
- [247] D. Kuang, X. Zhang, M. Gui, and Z. Fang, "Hexagonal microlens array fabricated by direct laser writing and inductively coupled plasma etching on organic light emitting devices to enhance the outcoupling efficiency," *Applied optics*, vol. 48, no. 5, pp. 974–8, 2009.
- [248] T. Gao, B. Wang, B. Ding, J. K. Lee, and P. W. Leu, "Uniform and ordered copper nanomeshes by microsphere lithography for transparent electrodes," *Nano Letters*, vol. 14, no. 4, pp. 2105–2110, 2014.
- [249] E. N. Miller, D. C. Palm, D. De Silva, A. Parbatani, A. R. Meyers, D. L. Williams, and D. E. Thompson, "Microsphere lithography on hydrophobic surfaces for generating gold films that exhibit infrared localized surface plasmon resonances," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 117, no. 49, pp. 15313–15318, 2013.
- [250] T. Wang, J. Zhang, X. Zhang, P. Xue, H. Chen, X. Li, Y. Yu, and B. Yang, "Morphology-controlled fabrication of elliptical nanoring arrays based on facile colloidal lithography," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 1, no. 6, p. 1122, 2013.
- [251] J. Y. Kim, C. S. Choi, W. H. Kim, D. Y. Kim, D. H. Kim, and K. C. Choi, "Extracting optical modes of organic light-emitting diodes using quasi-periodic WO₃ nanoislands," *Optics express*, vol. 21, no. 5, pp. 5424–31, 2013.
- [252] H. S. Kim, C. K. Kim, and H. W. Jang, "Fabrication of a microball lens array for OLEDs fabricated using a monolayer microsphere template," *Electronic Materials Letters*, vol. 9, pp. 39–42, oct 2013.
- [253] J. C. Hulteen, "Nanosphere lithography: A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 13, no. 3, p. 1553, 1995.
- [254] W. Wu, D. Dey, O. G. Memis, A. Katsnelson, and H. Mohseni, "A novel self-aligned and maskless process for formation of highly uniform arrays of nanoholes and nanopillars," *Nanoscale Research Letters*, vol. 3, no. 3, pp. 123–127, 2008.
- [255] X.-B. Shi, M. Qian, D.-Y. Zhou, Z.-K. Wang, and L.-S. Liao, "Origin of light manipulation in nano-honeycomb structured organic light-emitting diodes," *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 8, pp. 1666–1671, 2015.

- [256] C. Acikgoz, M. A. Hempenius, J. Huskens, and G. J. Vancso, "Polymers in conventional and alternative lithography for the fabrication of nanostructures," *European Polymer Journal*, vol. 47, no. 11, pp. 2033–2052, 2011.
- [257] C.-R. Lin, M.-C. Liu, Y.-C. Chiu, and C.-H. Chan, "Output power enhancement of white organic light-emitting diodes via a nanopatterned substrate generated by a monolayer of nanospheres," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, no. 101, 2017.
- [258] W. N. Ng, K. N. Hui, X. H. Wang, C. H. Leung, P. T. Lai, and H. W. Choi, "Nanostructures on GaN by Microsphere Lithography," *Microscopy of Semiconducting Materials 2007*, vol. 120, pp. 81–84, 2008.
- [259] T. Bocksrocker, J. Hoffmann, C. Eschenbaum, A. Pargner, J. Preinfalk, F. Maier-Flaig, and U. Lemmer, "Micro-spherically textured organic light emitting diodes: A simple way towards highly increased light extraction," *Organic Electronics: physics, materials, applications*, vol. 14, no. 1, pp. 396–401, 2013.
- [260] Z. Zhang, C. Geng, Z. Hao, T. Wei, and Q. Yan, "Recent advancement on micro-/nano-spherical lens photolithography based on monolayer colloidal crystals," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 228, no. December 2015, pp. 105–122, 2016.
- [261] G. T. Ayenew, A. P. A. Fischer, C.-H. Chan, C.-C. Chen, M. Chakaroun, J. Solard, L.-H. Peng, and A. Boudrioua, "Self-organized nanoparticle photolithography for two-dimensional patterning of organic light emitting diodes," *Optics Express*, vol. 22, no. S6, p. A1619, 2014.
- [262] J. M. Lupton, B. J. Matterson, I. D. W. Samuel, M. J. Jory, and W. L. Barnes, "Bragg scattering from periodically microstructured light emitting diodes," *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 21, pp. 3340–3342, 2000.
- [263] J. Hauss, *Bragg-Gitter für das Lichtmanagement in organischen Leuchtdioden*. Phd thesis, Karlsruhe Institute of Technology, 2014.
- [264] C. M. Palumbiny, F. Liu, T. P. Russell, A. Hexemer, C. Wang, and P. Müller-Buschbaum, "The crystallization of PEDOT:PSS polymeric electrodes probed in situ during printing," *Advanced Materials*, vol. 27, pp. 3391–3397, jun 2015.

C Publikationsliste

C.1 Publikationen in referierten Fachjournalen

- T. Eiselt, **J. B. Preinfalk**^{*}, J. Hüpkes, K. Bittkau, G. Gomard, T. Hanemann, U. Lemmer, "Inkjet-Printed Internal Light Extraction Layers for Organic Light Emitting Diodes", accepted⁴
- **J. B. Preinfalk**, T. Eiselt, T. Wehlius, V. Rohnacher, T. Hanemann, G. Gomard, and U. Lemmer, "Large-Area Screen-Printed Internal Extraction Layers for Organic Light-Emitting Diodes," *ACS Photonics*, 4, 928–933, 2017.
- T. Eiselt, **J. Preinfalk**, U. Gleißner, U. Lemmer, and T. Hanemann, "Development and characterization of adjustable refractive index scattering epoxy acrylate polymer layers," *Opt. Eng.*, 56, 37105, 2017.
- **J. B. Preinfalk**, F. R. Schackmar, T. Lampe, A. Egel, T.D. Schmidt, W. Brütting, G. Gomard, U. Lemmer, "Tuning the Microcavity of Organic Light Emitting Diodes by Solution Processable Polymer-Nanoparticle Composite Layers", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 2666–2672, 2016.
- G. Gomard, **J. B. Preinfalk**, A. Egel, and U. Lemmer, "Photon management in solution-processed organic light-emitting diodes: a review of light outcoupling micro- and nanostructures," *J. Photonics Energy*, 6, 30901, 2016.
- T. Eiselt, G. Gomard, **J. Preinfalk**, U. Gleißner, U. Lemmer, and T. Hanemann, "Development and characterization of high refractive index and high scattering acrylate polymer layers," *Opt. Eng.*, 55, 117106, 2016.
- F. Vüllers, G. Gomard, **J. B. Preinfalk**, E. Klampaftis, M. Worgull, B. Richards, H. Hölscher, and M. N. Kavalenka, "Bioinspired Superhydrophobic Highly Transmissive Films for Optical Applications," *Small*, 12, 6144–6152, 2016.
- F. Mayer, R. Schittny, A. Egel, A. Niemeyer, **J. Preinfalk**, U. Lemmer, and M. Wegener, "Cloaking Contacts on Large-Area Organic Light-Emitting Diodes," *Adv. Opt. Mater.*, 4, 740–745, 2016.

C.2 Publikationen in Konferenzbänden

- T. Eiselt, **J. Preinfalk**, U. Gleißner, U. Lemmer, and T. Hanemann, "Development and characterization of adjustable refractive index scattering epoxy acrylate polymer layers," *Proc. SPIE*, 9939, 1–7, 2016.
- T. Eiselt, G. Gomard, **J. Preinfalk**, U. Gleißner, U. Lemmer, and T. Hanemann, "Development and characterization of high refractive index and high scattering acrylate polymer layers," *Proc. SPIE*, 9888, 98880Q, 2016.

⁴ *Gleichberechtigter Erstautor

C.3 Konferenzbeiträge

- **J. B. Preinfalk**, T. Eiselt, T. Wehlus, V. Rohnacher, T. Hanemann, G. Gomard, and U. Lemmer, “Screen-Printed Internal Extraction Layers based on Scattering Polymer/Nanoparticle Composites for OLEDs”, *OSA Light, Energy and the Environment Congress*, Boulder, USA, **2017** (Vortrag).
- **J. B. Preinfalk**, Y. Donie, A. Egel, M. Hecht, J. Hüpkes, K. Bittkau, U. Lemmer, G. Gomard, “On the fabrication of disordered nanostructures for light extraction in corrugated OLEDs“, *OSA Light, Energy and the Environment Congress*, Boulder, USA, **2017** (Poster).
- T. Eiselt, **J. B. Preinfalk**, G. Gomard, D. Graf, U. Lemmer, T. Hanemann, “Development and Characterization of Ink-Jet Printed Optical Scattering Layers”, *Mikrosystemkongress*, München, **2017** (Poster).
- F. Vuellers, G. Gomard, **J. B. Preinfalk**, E. Klampaftis, M. Worgull, B. S. Richards, H. Hölscher, M. N. Kavalenka, „Biomimetic Hairy Surfaces as Superhydrophobic Highly Transmissive Films for Optical Applications“, *SPIE Photonics West*, San Francisco, USA, **2017** (Vortrag).
- **J. B. Preinfalk**, T. Eiselt, A. Egel, G. Gomard, U. Lemmer, “Tunable Photonic Layers Based on Nanoparticles for Improved Light Management in Organic Light Emitting Diodes”, *Organic Electronics Symposium*, Stuttgart, **2016** (Vortrag).
- **J. B. Preinfalk**, F. R. Schackmar, T. Lampe, A. Egel, T.D. Schmidt, W. Brütting, G. Gomard, U. Lemmer, “PEDOT:PSS with embedded silica nanoparticles for improved optoelectronic properties in OLEDs”, *SPIE Optics+Photonics*, San Diego, USA, **2016** (Vortrag).
- T. Eiselt, **J. Preinfalk**, U. Gleißner, U. Lemmer, and T. Hanemann, "Development and characterization of adjustable refractive index scattering epoxy acrylate polymer layers," , *SPIE Optics+Photonics*, San Diego, USA, **2016** (Poster).
- T. Eiselt, G. Gomard, **J. Preinfalk**, U. Gleissner, U. Lemmer, T. Hanemann, “Development and characterization of high refractive index and high scattering acrylate polymer layers“, *SPIE Photonics Europe*, Bruxelles, **2016** (Poster).
- A. Egel, D. Theobald, Y. J. Donie, **J. B. Preinfalk**, G. Gomard, and U. Lemmer, "Accurate Modeling of Outcoupling from OLEDs: Volumetric versus Flat Internal Scattering Layers", *Light, Energy and the Environment (OSA)*, Leipzig, **2016** (Vortrag).
- Y. J. Donie, M. Smeets, V. Smirnov, **J. B. Preinfalk**, A. Egel, U. Lemmer, K. Bittkau, and G. Gomard, "Light Management in Thin Film Solar Cells using Internal Scattering Layers made by Polymer Blend Lithography," *Light, Energy and the Environment (OSA)*, Leipzig, **2016** (Vortrag).

C.4 Betreute studentische Arbeiten

- Christina Graf, “Quasi-Random Nanostructures for Light Extraction in Organic Light Emitting Diodes”, **2016**.
- Julian Straub, “Untersuchung der Eignung von selbstorganisierten Polymermischungen für die Lichtauskopplung in organischen Leuchtdioden”, **2015**.
- Fabian R. Schackmar, “Polymer:Nanopartikel Kompositschichten für das Lichtmanagement im Wellenleiter von organischen Leuchtdioden”, **2015**.
- Qing Sun, “Fabrication and Modeling of Highly Efficient Excitation Sources Based on Organic LEDs”, **2014**.

Publikationen außerhalb der Promotion

- T. Bocksrocker, J. Hoffmann, C. Eschenbaum, A. Pargner, **J. Preinfalk**, F. Maier-Flaig, U. Lemmer, “Micro-spherically textured organic light emitting diodes: A simple way towards highly increased light extraction”, *Org. Electron*, 14, 396–401, **2013**.
- T. Bocksrocker, **J.B. Preinfalk**, J. Asche-Tauscher, A. Pargner, C. Eschenbaum, F. Maier-Flaig, U. Lemmer, “White organic light emitting diodes with enhanced internal and external outcoupling for ultra-efficient light extraction and Lambertian emission”, *Opt. Express*, 20, A932-40, **2012**.

D Danksagung

Das Durchführen einer Promotion und Anfertigen einer Dissertation ist ein Vorhaben, das viel Zeit, Motivation und Mühe benötigt. Ohne die Hilfe und Unterstützung meiner Mitmenschen wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen. Daher möchte ich diesen Menschen an dieser Stelle herzlichst danken. Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Uli Lemmer für die ausgezeichnete fachliche Betreuung und das entgegengebrachte Vertrauen. Ich danke ihm für die großartige Unterstützung, die zahlreichen Diskussionen und die viele Geduld.

Prof. Dr. Wolfgang Brütting möchte ich für die freundliche Übernahme des Korreferats dieser Arbeit und den damit verbundenen Zeitaufwand danken.

Großer Dank gebührt Dr. Guillaume Gomard für die unzähligen fachlichen Diskussionen, Ideen, die Motivation und die außerordentliche Bereitschaft, meine Manuskripte bis zum letzten Wort zu verbessern. Für die intensive und erfolgreiche Zusammenarbeit bedanke ich mich bei Thomas Eiselt und Prof. Thomas Hanemann vom IMTEK an der Uni Freiburg. Ein großer Teil dieser Arbeit entstand durch die Zusammenarbeit. Erst durch den interdisziplinären Austausch von Ideen, Materialien und Ergebnissen konnten einige der in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse erzielt werden.

Den Projektpartnern von Osram OLED möchte ich für die finanzielle Unterstützung innerhalb des "OLYMP"-Projekts danken. Besonders bedanke ich mich bei Dr. Thomas Wehler für die vielen Diskussionen und die Möglichkeit, gemeinsame Projekte durchzuführen. Weiterhin bedanke ich mich bei Daniel Riedel und Armin Heinrichsdobler für die fachlichen Diskussionen. Bei Johannes Rosenberger bedanke ich mich für die Möglichkeit, ITO zu sputtern.

Bei Dr. Tobias D. Schmidt und Thomas Lampe von der Universität Augsburg bedanke ich mich für die vielen fachlichen Diskussionen und die Simulationen.

Meinen Studenten, Qing Sun, Fabian Schackmar, Julian Straub, Roland Roed, Valentina Rohnacher, Christina Graf und Felix Laufer danke ich für die viele Unterstützung bei der Durchführung der Experimente. Meinen Bürokollegen Andreas Arndt, Diana Rueda, Ruben Hünig, Aina Quintilla, Guillaume Gomard, Henning Mescher, Christian Kayser und Nathan Shewmon bedanke ich mich für die tolle Zeit und die entspannte Arbeitsatmosphäre.

Meinen OLED-Kollegen Stefan Höfle, Amos Egel und Min Zhang bedanke ich mich für die zahlreichen Diskussionen rund um das Thema OLED.

Für die Hilfe bei der Durchführung und Auswertung der Ellipsometrie bedanke ich mich bei Adrian Mertens und Jurana Hetterich.

Karsten Bittkau und Jürgen Hüpkes vom Forschungszentrum Jülich danke ich für die Möglichkeit, Proben mit AZO zu besputtern.

Christian Kayser danke ich für die technische Unterstützung im Reinraum.

Dem Werkstattteam Mario Sütsch, Hans Vögele und Klaus Ochs danke ich für das Anfertigen diverser mechanischer Halterungen.

Felix Geislhöringer danke ich für das Zusammenlöten diverser Messhalterungen.

Unseren Sekretärinnen Astrid Henne und Claudia Holeisen danke ich für die hervorragende Organisation und die viele Hilfe bei der Organisation von Arbeitsverträgen, Dienstreisen und finanziellen Mitteln.

Für die Unterstützung im Laserlabor bedanke ich mich bei Philipp Brenner.

Für die Anfertigung von FIB-Schnitten danke ich Patrice Brenner vom CFN.

Meinen Kollegen vom InnovationLab, Gerardo Hernandez-Sosa, Ralph Eckstein, Thomas Peissig und Sebastian Valouch danke ich für die Möglichkeit der Arbeit am InnovationLab, sowie die fachliche und technische Unterstützung.

Der Karlsruhe School of Optics & Photonics (KSOP) danke ich für die finanzielle Unterstützung, als auch für die zahlreichen angebotenen Module. Für die Betreuung und Organisation möchte ich hierbei besonders Danays Kunka und Stefanie Peer danken.

Benjamin Fritz, Adrian Mertens, Dominik Theobald Amos Egel und Birgit Preinfalk danke ich für das Korrekturlesen der Arbeit.

Zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern Birgit und Hans Preinfalk für ihre Unterstützung und den Rückhalt während des Studiums und der Promotion bedanken.