

**Biologisch abbaubare Materialien
für flexible organische Leuchtmittel
und für die Optimierung von Druckprozessen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTOR-INGENIEURS

von der KIT-Fakultät für

Elektrotechnik und Informationstechnik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

M.Sc., Nils Jürgensen

geb. in: Aachen

Tag der mündlichen Prüfung:	19.06.2019
Hauptreferent:	Dr. Gerardo Hernandez-Sosa
Korreferent:	Prof. Dr. Uli Lemmer
Korreferent:	Prof. Dr. Wolfgang Kowalsky



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung -
Keine Bearbeitungen 4.0 International Lizenz (CC BY-ND 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/deed.de>

„Wir müssen die Natur nicht als unseren Feind betrachten, den es zu beherrschen und überwinden gilt, sondern wieder lernen, mit der Natur zu kooperieren. Sie hat eine viereinhalb Milliarden lange Erfahrung. Unsere ist wesentlich kürzer.“

Hans-Peter Dürr

Kurzfassung

Die wachsende Nachfrage nach kurzlebigen Elektronikprodukten trägt dazu bei, dass die bereits großen Massen an Elektroschrott auch zukünftig rapide zunehmen werden. Bei einem unausgearbeiteten Recyclingmanagement bergen jedoch giftige Inhaltsstoffe bleibende Schäden für Mensch und Umwelt. Der Einsatz biologisch abbaubarer Materialien könnte Produkte generieren, die eine umweltfreundliche und nachhaltige Entsorgung ermöglichen. Außerdem können neue Märkte im Bereich der bioresorbierbaren, transienten Elektronik für biomedizinische Zwecke erschlossen werden. Gerade die Optoelektronik bietet mit organischen Leuchtmitteln beste Voraussetzungen, da all ihre Komponenten, von Aktivmaterial, über Elektroden, bis hin zum Substrat, aufgrund ihrer organischen Zusammensetzung potentiell durch biologisch abbaubare Materialien ersetzt werden könnten. Zusätzlich ermöglichen sie eine individuelle und kostengünstige Herstellung anhand moderner, industrieller Druckverfahren. Das Ziel dieser Arbeit liegt daher auf der Implementierung von biologisch abbaubaren Materialien in allen Bestandteilen organischer Leuchtmittel mit Hinblick auf die Herstellung durch Drucktechniken. Beginnend mit dem Aktivmaterial wurde in Kooperation mit dem *Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg* ein natürlicher Fluorophor, Riboflavin (Vitamin B₂), mit Butyratestergruppen versehen und als Emittermaterial identifiziert. Die Seitengruppen verbesserten die Löslichkeit, sowie die Filmbildung und verminderten die Fluoreszenzauslöschung. Hierdurch war es möglich Riboflavintetrabutyrat als Emitter in flüssigprozessierten organischen Leuchtdioden mit einer maximalen Leuchtdichte von $\sim 10 \text{ cd/m}^2$ und einem breiten Elektrolumineszenzspektrum mit einem Maximum bei 640 nm zu etablieren. Die externe Quanteneffizienz erreichte 0,02 % und konnte somit für natürliche Emittermaterialien um fünf Größenordnungen gesteigert werden. Weiter wurde die Aktivschicht von lichtemittierenden elektrochemischen Zellen untersucht, welche Druckprozesse durch ihren simpleren Aufbau gegenüber organischen Leuchtdioden vereinfachen. Biologisch abbaubares Polycaprolacton konnte, gemischt mit Emitter und Salz, die Ionenlöslichkeit der Aktivschicht verbessern. Dies wurde durch die Steigerung der ionischen Leitfähigkeit um vier Größenordnungen und die Auflösung der Salzagglomerate nachgewiesen. So konnten die Grenzflächen mit den Elektroden durch das Salz effizienter dotiert und Ladungsträger besser injiziert und transportiert werden. Die Einsatzzeiten der Zellen wurden von 16 min auf 20 s reduziert und Effizienzen von 3,2 cd/A und 1,5 lm/W, sowie Lebenszeiten von 30 h erreicht. Im Rahmen eines Forschungsaufenthalts am *Massachusetts Institute of Technology, USA*, wurde zudem die Idee entwickelt, die Substratmodenextraktion durch einen direkten Prägeprozess von Mikrolinsen in Biosubstrate aus Cellulosediacetat zu gestalten. Anhand der hierdurch verbesserten Lichtauskopplung der Leuchtmittel konnte so eine typische Effizienzsteigerung von 1,45 erreicht werden. Die Herstellung von flexiblen Substraten mit Mikrolinsen vereinfacht sich somit auf einen Prozessschritt, der in industrielle Rolle zu Rolle Verfahren integriert werden kann. Außerdem wurde der biologisch abbaubare Anteil der Leuchtmittel auf 99,94 % gesteigert. Zuletzt konnte durch ein biologisch abbaubares sekundäres Alkohol-Ethoxylat der Inkjet- und Rakeldruck nichtzytotoxischer transparenter Elektroden auf Cellulosediacetat-Substraten ermöglicht werden. Als Biotensid reduzierte es die Oberflächenspannung wässriger Tinten auf 30 mN/m und zeigte mit einem Massenanteil von bereits 0,1 % hervorragende Druckeigenschaften. Die elektronische Leitfähigkeit der Elektroden auf Cellulosediacetat übertraf mit 286 S/cm kommerzielle Referenztinten um fast das Dreifache, wodurch eine fast doppelt so hohe Leuchtdichte in organischen Leuchtdioden erreicht wurde. In dieser Arbeit konnten somit biologisch abbaubare Materialien in allen Komponenten organischer Leuchtmittel verwendet und ihre Eigenschaften für die Herstellung mit modernen Druckprozessen optimiert werden.

Abstract

The growing demand for short-lived electronic products ensures that the already large volumes of electronic waste will continue to increase rapidly in the future. However, if the individual recycling management is not developed to its optimum, toxic substances can cause permanent damage to people and the environment. The use of biodegradable materials could create products that enable environmentally friendly and sustainable disposal. In addition, new markets in the field of bioresorbable, transient electronics for biomedical purposes could be explored. Optoelectronics, organic light-emitting devices in particular, offer the best conditions as all their components, from active material and electrodes to substrates, can potentially be replaced by biodegradable materials due to their organic composition. In addition, they enable individual and cost-effective production using modern, industrial printing processes. Therefore the aim of this work is to implement biodegradable materials in all components of organic light-emitting devices with respect to printing techniques. Starting with the active material, the natural fluorophore riboflavin (vitamin B₂), was provided with butyrate ester groups and identified as emitter material in cooperation with the *Institute of Organic Chemistry* at the *University of Heidelberg*. The side groups improved solubility and film formation and reduced fluorescence quenching. This permitted the establishment of riboflavin tetrabutryrate as an emitter in solution-processed organic light-emitting diodes with a maximum luminance of ~ 10 cd/m² and a broad electroluminescence spectrum with a maximum at 640 nm. It is of great importance to mention, that the external quantum efficiency for natural emitter-materials was increased by five orders of magnitude to 0.02 %. Furthermore, the active layer of light-emitting electrochemical cells was investigated. Light-emitting electrochemical cells simplify printing processes due to their single layer approach compared to organic light-emitting diodes. Biodegradable polycaprolactone, mixed with emitter and salt, improved the ion solubility of the active layer. This was demonstrated by increasing the ionic conductivity by four orders of magnitude and dissolving the salt agglomerates. Thus, the salt doped the interfaces with the electrodes more efficiently and charge carrier injection and transport were enhanced. The turn-on times of the cells were reduced from 16 min to 20 s and efficiencies of 3.2 cd/A and 1.5 lm/W as well as lifetimes of 30 h were achieved. During a research stay at the *Massachusetts Institute of Technology*, USA, the idea was developed to design the extraction of substrate-modes by a direct embossing process of microlenses into biosubstrates made of cellulose diacetate. The improved light extraction of the light-emitting devices resulted in a typical increase in efficiency of 1.45. The production of flexible substrates with microlenses is thus simplified to a single step process that can be integrated into industrial roll-to-roll procedures. In addition, the biodegradable proportion of the light-emitting devices has been increased to 99.94 %. Finally, a biodegradable secondary alcohol ethoxylate enabled printing of non-cytotoxic transparent electrodes on cellulose diacetate substrates by inkjet and doctor blade. The biosurfactant reduced the surface tension of the aqueous ink to 30 mN/m and showed excellent printing properties with a mass fraction of 0.1 %. With 286 S/cm, the electronic conductivity of the electrodes on cellulose diacetate almost tripled those of commercial reference inks, resulting in almost twice the luminance in organic light-emitting diodes. In this work biodegradable materials could be used in all components of organic light-emitting devices and their properties could be optimized for the production with modern printing processes.

Veröffentlichungen

Begutachtete wissenschaftliche Arbeiten

- **Jürgensen N**, Kretzschmar A, Höfle S, Freudenberg J, Bunz UHF, Hernandez-Sosa G. Sulfone-Based Deep Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters: Solution-Processed Organic Light-Emitting Diodes with High Efficiency and Brightness. *Chemistry of Materials* 2017; 29: 9154-9161.
- Rivera Tito HA, Zimmermann J, **Jürgensen N**, Hernandez-Sosa G, Caceda MEQ. Simple Light-Emitting Electrochemical Cell using reduced Grapene Oxide and a Ruthenium (II) Complex. *Applied Optics* 2017; 56: 6476-6484.
- **Jürgensen N**, Ackermann M, Marszalek T, Zimmermann J, Morfa AJ, Pisula W, Bunz UHF, Hinkel F, Hernandez-Sosa G. Solution-Processed Bio-OLEDs with a Vitamin-Derived Riboflavin Tetrabutryrate Emission Layer. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2017; 5: 5368-5372.
- Schneider T, Limberg F, Yao K, Armin A, **Jürgensen N**, Czolk J, Ebenhoch B, Friederich P, Wenzel W, Behrends J, Krüger H, Colsmann A. P-Doping of Polystyrene Polymers with Attached Functional Side-Groups from Solution. *Journal of Materials Chemistry C* 2017; 5: 770-776.
- Morfa A, Rödlmeier T, **Jürgensen N**, Stolz S, Hernandez-Sosa G. Comparison of Biodegradable Substrates for Printed Organic Electronic Devices. *Cellulose* 2016; 23: 3809-3817.
- **Jürgensen N**, Zimmermann J, Morfa AJ, Hernandez-Sosa G. Biodegradable Polycaprolactone as Ion Solvating Polymer for Solution-Processed Light-Emitting Electrochemical Cells. *Scientific reports* 2016; 6: 36643.
- Zimmermann J, **Jürgensen N**, Morfa AJ, Wang B, Tekoglu S, Hernandez-Sosa G. Poly (lactic-Co-Glycolic acid) (PLGA) as Ion-Conducting Polymer for Biodegradable Light-Emitting Electrochemical Cells. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2016; 4: 7050-7055.
- Bender M, Schelkle KM, **Jürgensen N**, Schmid S, Hernandez-Sosa G, Bunz UHF. Photo-Cross-Linkable Polyfluorene-Triarylamine (PF-PTAA) Copolymer Based on the [2+2] Cycloaddition Reaction and Its Use as Hole-Transport Layer in OLEDs. *Macromolecules* 2016; 49: 2957-2961.

Buchbeiträge

- Hernandez-Sosa G, Morfa AJ, **Jürgensen N**, Tekoglu S, Zimmermann J. Morphology Engineering and Industrial Relevant Device Processing of Light-Emitting Electrochemical Cells. In: *Light-Emitting Electro-chemical Cells*, pp. 139-163, (Ed. R. Costa) Springer, (2017)

Konferenzbeiträge

- Jürgensen N, Zimmermann J, Morfa AJ, Ackermann M, Marszalek T, Hinkel F, Kolle M, Hernandez-Sosa G. *Solution-Processed Biological Materials as Electronic and Optical Components for Organic Light-Emitting Devices*. KSOP PhD-Seminar, Karlsruhe 2018 (Vortrag)
- Jürgensen N, Zimmermann J, Morfa AJ, Ackermann M, Marszalek T, Hinkel F, Kolle M, Hernandez-Sosa G. *Solution-Processed Biological Materials as Electronic and Optical Components for Organic Light-Emitting Devices*. E-MRS Spring Meeting and Exhibit, Straßburg/Frankreich 2018 (Vortrag)
- Jürgensen N, Zimmermann J, Morfa AJ, Ackermann M, Marszalek T, Hinkel F, Kolle M, Hernandez-Sosa G. *Solution-Processed Biological Materials as Electronic and Optical Components for Organic Light-Emitting Devices*. MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston/USA 2017 (Vortrag)
- Jürgensen N. *Solution-Processed Biodegradable Materials as Electronic Components for Organic Light-Emitting Devices*. Karlsruhe Days of Optics & Photonics, Karlsruhe 2017 (Poster)
- Jürgensen N, Zimmermann J, Morfa AJ, Hernandez-Sosa G. *Biodegradable Solid Polymer Electrolytes for Light-Emitting Electrochemical Cells*. European Hengstberger Symposium, Heidelberg 2017 (Poster)
- Jürgensen N, Zimmermann J, Ackermann M, Morfa A, Marszalek T, Hinkel F, Hernandez-Sosa G. *Bioresorbable Active Materials for Organic Light-Emitting Devices*. MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston/USA 2016 (Vortrag)
- Jürgensen N, Zimmermann J, Ackermann M, Morfa AJ, Marszalek T, Hinkel F, Hernandez-Sosa G. *Bioresorbable Active Materials for Organic Light-Emitting Devices*. Engineering and Life, Hannover 2016 (Poster)
- Jürgensen N, Zimmermann J, Ackermann M, Morfa A, Marszalek T, Hinkel F, Hernandez-Sosa G. *Improving a Light-Emitting Electrochemical Cell by Polycaprolactone as a Biodegradable Ion-Solvating Polymer*. BioEl2016 International Winterschool on Bioelectronics, Kirchberg in Tirol/Österreich 2016 (Poster)
- Jürgensen N, Zimmermann J, Morfa AJ, Tekoglu S, Hernandez-Sosa G. *Sustainable Fabrication of Printed Organic Light-Emitting Devices*. IONS, Karlsruhe 2015 (Poster)

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract	iii
Veröffentlichungen	v
Inhaltsverzeichnis	vii
Vorwort	xi
1 Einleitung	1
1.1 Motivation.....	1
1.2 Zielsetzung der Arbeit	4
1.3 Aufbau der Arbeit.....	6
2 Theoretische Grundlagen	7
2.1 Organische Halbleiter.....	7
2.1.1 Organische Materialien.....	8
2.1.2 Molekülorbitale.....	9
2.1.3 Erzeugung und Rekombination von Exzitonen	10
2.1.4 Ladungstransport und Dotierung.....	14
2.1.5 Grenzflächen und Kontakte	15
2.2 Organische Leuchtmittel	18
2.2.1 Organische Leuchtdioden	18
2.2.2 Organische lichtemittierende elektrochemische Zellen	20
2.2.3 Photometrische Einheiten und Kenngrößen.....	24
2.2.4 Lichtmanagement	28
2.3 Kontakt von Tinte und Substrat	31
2.3.1 Benetzbarkeit.....	31
2.3.2 Tenside.....	33
3 Methoden	35
3.1 Probenerzeugung.....	35
3.1.1 Thermisches Verdampfen	36
3.1.2 Rotationsbeschichtung	37
3.1.3 Inkjet-Druck.....	38
3.1.4 Rakel.....	39
3.1.5 Nanoprägelithografie.....	40
3.2 Materialcharakterisierung.....	41
3.2.1 Kontaktwinkelmessplatz	41
3.2.2 Tensiometer	41
3.2.3 Profilometer	42
3.2.4 Rasterkraftmikroskopie.....	43
3.2.5 Rasterelektronenmikroskopie.....	44
3.2.6 UV-Vis-Spektroskopie	45
3.2.7 Lichtmikroskop.....	46

3.2.8	Weitwinkel-Röntgenstreuung unter streifendem Einfall	47
3.3	Elektrochemische und optoelektronische Charakterisierung	48
3.3.1	Cyclovoltammetrie	48
3.3.2	Impedanzspektroskopie	50
3.3.3	Leuchtdichte-Strom-Spannung Messung	52
3.3.4	Lebensdauermessung	53
3.3.5	Winkelabhängige Messungen	54
4	Natürliche Fluorophore als Emittermaterialien in OLEDs	55
4.1	Einleitung	55
4.2	Natürliche Fluorophore	57
4.3	Filmcharakterisierung von Riboflavintetrabutyrat	62
4.4	Elektronische Eigenschaften	66
4.5	Vitamin-OLED	68
4.6	Zusammenfassung	73
5	Polycaprolacton als Festkörperelektrolyt in LECs	75
5.1	Einleitung	75
5.2	elektrochemische Stabilität von Polycaprolacton	77
5.3	Einstellung der Salzkonzentration	78
5.4	Steigerung der ionischen Leitfähigkeit	81
5.5	Auswirkungen auf die Morphologie	85
5.6	Verbesserung der Lebensdauer und Effizienz	87
5.7	Zusammenfassung	90
6	Integration von Mikrolinsen auf flexiblen Biopolymersubstraten	91
6.1	Einleitung	91
6.2	Geprägte Mikrolinsen auf Biopolymeren	93
6.3	Mikrolinsen aus Cellulosediacetat	99
6.4	Lichtauskopplung anhand laminiertes CA-Mikrolinsen bei OLEDs mit Glassubstraten	102
6.5	Lichtauskopplung von LECs auf CA-Substraten mit integrierten Mikrolinsen	107
6.6	Zusammenfassung	114
7	Druck von transparenten Elektroden durch Bio-Tenside	115
7.1	Einleitung	115
7.2	Reduzierung der SFT von PH1000	117
7.3	Benetzung auf CA-Substraten im Druckprozess	120
7.4	Elektrische Leitfähigkeit in Relation zur Lichtabsorption	122
7.5	Morphologie der Oberfläche	126
7.6	Gedruckte transparente Elektroden in OLEDs und LECs	128
7.7	Zusammenfassung	132
8	Zusammenfassung und Ausblick	135
	Literaturverzeichnis	139
	Anhang	153
A.1	Materialien	153
A.2	Herstellungsprozesse und Ergänzungen Kapitel 4	153
A.3	Herstellungsprozesse Kapitel 5	156

A.4	Herstellungsprozesse und Ergänzungen Kapitel 6	156
A.5	Herstellungsprozesse Kapitel 7	157
	Abbildungsverzeichnis	159
	Tabellenverzeichnis	167
	Abkürzungsverzeichnis	169
	Danksagungen	173
	Erklärung	175

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des „*BioLicht*“ Projekts (FKZ: 3X5526) unter der Leitung von Herrn Dr. Gerardo Hernandez-Sosa, Nachwuchsgruppenleiter und Associate Fellow des KITs, mit Beginn im Januar 2015 ausgearbeitet. Die Projektmittel wurden durch das *Bundesministerium für Bildung und Forschung* genehmigt und bereitgestellt. Dr. Gerardo Hernandez-Sosa beantragte die Mittel für einen Zeitraum vom 1. November 2014 bis zum 31. Oktober 2018 und erreichte mit der *BioLicht*-Gruppe aufgrund der fristgerechten Erfüllung der projektbedingten Meilensteine und der erlangten wissenschaftlichen Ergebnisse eine Verlängerung der Finanzierung bis zum 31. Oktober 2020.

Die *BioLicht*-Gruppe ist Teil des *Lichttechnischen Instituts* (LTI) der *KIT-Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik* und forscht in den Räumlichkeiten der *InnovationLab GmbH* in Heidelberg. Die *InnovationLab GmbH* bildet seit 2008 eine Plattform für Forschung und Entwicklung auf dem Feld der gedruckten organischen Elektronik für Universitäten und Industriepartner. Bei Abschluss dieser Arbeit gehörten neben dem KIT außerdem die *BASF SE*, *Heidelberger Druckmaschinen AG*, *SAP SE* und die *Universität Heidelberg* zu ihren Gesellschaftern. Alle Messungen, die an einem anderen Standort durchgeführt wurden, sind in der Arbeit gekennzeichnet.

Beiträge von Kooperationspartnern zu den erlangten Forschungsergebnissen dieser Arbeit werden in den relevanten Passagen gekennzeichnet. Die Synthese und Auswahl der modifizierten natürlichen Fluorophore wurden durch Dr. Felix Hinkel und Maximilian Ackermann vom *Organisch-Chemischen Institut* (OCI) der *Universität Heidelberg* durchgeführt. Die Messungen und die Interpretation der Weitwinkel-Röntgenstreuung unter streifendem Einfall wurden von Dr. habil. Wojciech Pisula und Dr. Tomasz Marszalek vom *Max Planck Institut für Polymerforschung* (MPI) in Mainz getätigt. Während eines Forschungsaufenthalts bei Prof. Mathias Kolle im *Laboratory for Biologically Inspired Photonic Engineering* (engl.: Labor für biologisch inspirierte Photonikforschung) am *Massachusetts Institute of Technology* (MIT), USA, wurde in Zusammenarbeit mit Prof. Mathias Kolle die Idee der integrierten Mikrolinsen entwickelt. Die Aufnahmen der Rasterelektronenmikroskopie wurden mit Unterstützung von Dr. Jean-Nicolas Tisserant von der *Technischen Universität Braunschweig* durchgeführt. Die optischen Simulationen zur Lichtauskopplung mit Mikrolinsen wurden von Dr. Guillaume Gomard, Dr. Adrian Mertens und Benjamin Fritz vom LTI erstellt.

Begleitend wurde diese Arbeit in einem Doktorandenprogramm der Graduiertenschule *Karlsruhe School of Optics & Photonics* (KSOP) durch Weiterbildungen in den Bereichen Wissenschaft, Technik und Management, sowie finanzielle Mittel unterstützt. Der *Research Travel Grant* des *Karlsruhe House of Young Scientists* (KHYS) ermöglichte den dreimonatigen Aufenthalt bei Prof. Mathias Kolle am MIT.

Heidelberg, 18.03.2019

Nils Jürgensen

1 Einleitung

1.1 Motivation

Elektroschrott, sowie die generelle Abfallentsorgung haben sich zu einem der größten Probleme des 21. Jahrhunderts entwickelt. Abfall von Elektro- und Elektronikgeräten (WEEE, engl.: waste of electrical and electronic equipment) umfasst alle Komponenten und Verbrauchsmaterialien, die zum Zeitpunkt der Entsorgung, Teil des Produkts sind. Rapide technologische Fortschritte und Innovationen, die Veränderung der Informations- und Kommunikationstechnologien und sinkende Preise haben in den letzten Jahrzehnten das schnelle Wachstum von WEEE beeinflusst. Geplante Obsoleszenz von Seiten der Produzenten, als auch unachtsames Konsumentenverhalten sorgten dafür, dass beispielsweise die Nutzungsdauer eines Computers von durchschnittlich viereinhalb Jahren in 1992, bereits in 2005 auf zwei Jahre reduziert wurde [1] und Smartphones heutzutage als Wegwerfprodukte eingestuft werden. Die durchschnittliche Erzeugung von WEEE wird von 2,3 kg/Kopf/Jahr in Afrika bis hin zu 21,3 kg/Kopf/Jahr in Nordamerika geschätzt [2]. Mit einer Gesamtmenge von 45 Millionen Tonnen weltweit in 2016 [3], davon ca. 10 Millionen Tonnen alleine in Europa werden Wachstumsraten von 5 – 10 % vorausgesagt [4], welche durch die stark aufstrebenden Märkte in Asien voraussichtlich weiter steigen werden.

Gerade von giftigen Inhaltsstoffen, wie Schwermetallen und halogenierten Polymeren, geht eine große Gefahr für Mensch und Umwelt aus [5, 6]. Jedoch beeinflusst auch die Gewinnung wertvoller Rohstoffe wie seltener Erden durch Bergbau die Umwelt und die Herstellung elementarer Metalle ist besonders energieaufwendig. Daher ist es von grundlegender Bedeutung, weltweit ein geordnetes und nachhaltig geführtes Recyclingsystem zu etablieren, um wertvolle Sekundärrohstoffe zu gewinnen, den Energieverbrauch zu reduzieren und Mensch und Umwelt zu schützen. Obwohl in der Europäischen Union die WEEE-Richtlinie 2012/19/EU gewisse Mindestnormen für die Behandlung von WEEE festlegt, gibt es in vielen Ländern keine strukturierten Recyclingansätze [7]. Es wird geschätzt, dass ein Großteil (~75 %) des weltweit generierten WEEE in Entwicklungsländer transportiert wird [5], meist als Gebrauchtware deklariert, die nicht auf ihre Funktionalität getestet wurde [2]. Dort endet WEEE auf unkontrollierten Müllhalden, wo er durch rudimentäre Methoden, wie Verbrennung, weiterverarbeitet wird, um geringe Mengen an beispielsweise Metallen zurückzugewinnen [8].



Abbildung 1.1: Übersicht über die Begriffsdefinition der Biomaterialien. Die Herstellung kann aus fossilen oder nachwachsenden Rohstoffen erfolgen, lediglich die Bioanwendung ist entscheidend. Biokompatibilität bedeutet eine Verträglichkeit mit dem Körper, wie bei Implantaten (Herzschrittmacher oder künstliche Hüftgelenke). Materialien, die vom Körper aufgenommen oder verstoffwechselt werden, sind bioresorbierbar (Lebensmittel oder Medikamente). Biologisch abbaubare Materialien zersetzen sich umweltfreundlich in der Natur (Naturprodukte). Biokompostierbare Materialien benötigen kommerzielle Kompostieranlagen.

Neben der Reduzierung von WEEE und einem strikten Recyclingkreislaufs besteht die Möglichkeit, Elektro- und Elektronikgeräte aus umweltfreundlichen Materialien herzustellen. Die Verwendung von biologisch abbaubaren Materialien könnte hierfür eine Lösung des Problems sein. So werden Produkte erschaffen, die nach ihrem Gebrauch in der Umgebung, besser jedoch im Bioabfall, entsorgt werden können [9–11]. Während anorganische Materialien lediglich zu Stoffen mineralisiert werden, die im besten Fall inert und nicht toxisch sind, können gewisse organische Materialien biologisch abgebaut werden. In der Literatur wird dafür gerne der Begriff, Biomaterial, verwendet. Da dieser Begriff in diversen Forschungsgebieten mit deutlich unterschiedlichen Materialeigenschaften eingesetzt wird, ist in Abbildung 1.1 eine Übersicht zur Begriffserklärung dargestellt. Biomaterialien können klassisch aus fossilen Rohstoffen synthetisiert oder gleich aus der Natur gewonnen werden. Letztendlich entscheidet jedoch ihre Anwendung über die Bio-Klassifizierung. Biokompatible

Materialien werden für Implantate oder medizinische Instrumente verwendet. Sie sollten keinerlei Interaktion mit oder toxische Wirkung auf den menschlichen Organismus aufweisen und bestehen in der Regel auch aus anorganischen Komponenten [12, 13]. Bioresorbierbare Materialien hingegen sind bioaktiv und werden vom Körper aufgenommen oder verstoffwechselt ohne diesem zu schaden. Dies kann von der gezielten Aufnahme von Medikamenten bis hin zu Gewebeträgern, Fasern für Nähte und Stents reichen, die nach der Anwendung selbstständig abgebaut werden und dem Patienten weitere chirurgische Eingriffe ersparen [14, 15]. Bei biologisch abbaubaren Materialien sind natürlich vorkommende Mikroorganismen in der Lage, das Material in Kohlenstoffdioxid, Wasser oder Ammoniak umzuwandeln. Am Ende des Prozesses würden Stoffe entstehen, die unschädlich für Mensch und Natur sind und sich ungehindert in den biologischen Kreislauf einfügen [16]. Biokompostierbare Materialien hingegen müssen diesen Prozess in kommerziellen Kompostieranlagen durchschreiten. In diesen werden spezielle Bakterien und Enzyme eingesetzt um materialspezifische Kompostierumgebungen zu schaffen [17].

Gerade die elektrische Erzeugung von Licht birgt großes Potential für die Implementierung von biologisch abbaubaren Materialien. Allein der Beleuchtungsmarkt von Leuchtdioden besaß in 2016 eine Größe von ca. USD 30 Milliarden und soll auf ca. USD 109 Milliarden bis 2025 wachsen [18]. Der globale Displaymarkt lag 2017 bei ca. USD 116 Milliarden und soll bis 2025 auf ca. USD 206 Milliarden ansteigen [19]. Neue Technologien aus organischen Leuchtmitteln wie die organische Leuchtdiode (OLED, engl.: organic light-emitting diode) ermöglichen einen höheren Kontrast, größeren Betrachtungswinkel und eine verbesserte Helligkeit gegenüber herkömmlichen LCDs (engl.: liquid crystal display). Außerdem gewinnen flexible Technologien bei Produkten wie Fernsehern, Smartphones oder *Wearables* (engl.: tragbar, am Körper getragene Geräte) an Bedeutung, weswegen der OLED-Markt bis 2025 auf USD 58 Milliarden wachsen soll [18]. Aufgrund ihrer organischen Komponenten, optoelektronisch aktiv wie passiv, sind organische Leuchtmittel daher ideal für den Einsatz von biologisch abbaubaren Materialien geeignet. Anwendungsgebiete könnten beispielsweise im Bereich der Werbe- und Verpackungsindustrie liegen. Simple Plakate oder Aufkleber mit integrierten Displays könnten die Neugierde der Kunden wecken oder zur Kontrolle von Produkten, wie Haltbarkeit oder Einhaltung der Kühlkette bei Lebensmitteln, dienen. Durch ihre Flexibilität sind außerdem *Wearables* äußerst attraktiv. Ob als modisches Accessoire oder sicherheitsrelevante Markierungen mit Signalwirkung im Straßenverkehr können organische Leuchtmittel auch in Kleidungsstücke eingearbeitet werden.

Der fließende Übergang zwischen den Teilgebieten der Biomaterialien stellt zudem die Anwendung von biologisch abbaubaren Leuchtmitteln auch zur Sensorik und Therapie in der Biomedizin in Aussicht. Beispielsweise wird die patientennahe Labordiagnostik (engl.: point-of-care-testing) mit einem Markt von USD 14 Milliarden die Gesundheitsüberwachung in Echtzeit und die Patientenzufriedenheit verbessern [20]. Organische Leuchtmittel könnten beispielsweise zur

Phototherapie in der Dermatologie [21] oder zum Monitoring von Sensoren [22] individuell für Patienten als hygienische Einwegprodukte angefertigt werden. Zusätzlich könnte implantierbare Bioelektronik zukünftig als Schnittstelle gegenseitiger Interaktion zwischen biologischen und elektronischen Systemen als sogenannte transiente Elektronik [23–26] dienen, die vom Körper resorbiert wird. Im Feld der Optogenetik beispielsweise könnten organische Leuchtmittel genutzt werden, um genetisch modifizierte Neuronen *in vivo* durch Lichtimpulse zu steuern [27, 28].

Die steigende Nachfrage für moderne Beleuchtungs-, Display- oder Biomedizintechnologien erfordert nicht nur neue Materialien sondern auch großflächige Abscheidungstechniken. Unterschiedliche Druckverfahren ermöglichen es, optoelektronische Komponenten aus leitfähigen, halbleitenden oder dielektrischen Materialien auf unterschiedliche Substrate zu drucken. Anhand Flexo-, Tief-, Sieb- und Inkjet-Druck kann die Herstellung von dünner, leichter und flexibler Elektronik in industrielle Druckprozesse modular und kostengünstig integriert werden [29, 30]. Daher planen unter anderen Konzerne, wie LG oder Samsung, OLED-Displays mit Inkjet-Druck zu produzieren [31–33].

Zusammenfassend besteht mit der Erforschung von biologisch abbaubaren Materialien für organische Leuchtmittel im Zusammenspiel moderner Drucktechnologien die Chance, stetig wachsende Märkte zu bedienen und neue Märkte im Bereich der Biomedizin und transienten Elektronik zu erschließen. Des Weiteren können nachhaltige Herstellungsmethoden und Produkte entwickelt werden, die die weltweite Erzeugung von WEEE reduzieren und Mensch und Umwelt schonen.

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Die Umsetzung biologisch abbaubarer oder transientser Elektronik erlebt seit Anfang des einundzwanzigsten Jahrhunderts ihren Aufschwung [9–11, 24, 34]. Die Erforschung elektronischer Bauteile reicht bereits von einfachen elektronischen Komponenten, wie Leiterbahnen oder Widerständen [23], über energiespeichernde Bauteile, wie Batterien [35] und Superkondensatoren [36, 37] bis hin zu Logikelementen, wie organischen Feldeffekttransistoren (OFET) [38, 39]. Auch in der Optoelektronik konnten biologisch abbaubare Materialien in organischen Solarzellen [40, 41], organischen Photodioden [42, 43] und organischen Leuchtmitteln integriert werden [10]. Nichtsdestotrotz sind nur wenige Anwendungen wirklich vollständig biologisch abbaubar.

Um eine vollständig biologische Abbaubarkeit zu gewähren, muss die Verwendung biologisch abbaubarer Materialien in allen Komponenten organischer Leuchtmittel untersucht werden. Aus diesem Grund werden diese bezüglich organischen Leuchtmitteln in den einzelnen Unterkapiteln ausführlich diskutiert. Die Hauptbestandteile bestehen aus dem optoelektronischen Aktivmaterial

zur Lichtemission, zweier Elektroden, zwischen denen das Aktivmaterial eingebracht wird, und dem Trägersubstrat. Hierfür wird die Implementierung in OLEDs [44, 45], als auch in lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (LEC, engl.: light-emitting electrochemical cell) [46, 47] gründlich untersucht. Das Aktivmaterial der LEC besteht aus einer Mischung von Emitter, Salz und ionenlösendem Polymer (IP). Bei Anlegen einer externen Spannung driften die Salzionen zu den Grenzflächen mit den Elektroden und dotieren diese Bereiche, sodass Ladungsträger injiziert und transportiert werden können. Obwohl LECs in ihrer Effizienz OLEDs nachstehen, benötigen sie lediglich eine aktive Schicht, keine sauerstoffreaktiven Materialien und sind deutlich unsensibler gegenüber Schwankungen der Schichtdicke. Dieser einfache Aufbau ist demnach äußerst vorteilhaft für die Herstellung mit Drucktechnologien [48, 49]. Im Detail gilt es, die optoelektronischen Materialien der Aktivschicht (in dieser Arbeit der Emitter und das IP), aber auch das Lichtmanagement zur effizienten Lichtauskopplung (in dieser Arbeit die Auskopplung der Substratmoden) zu realisieren. Somit besteht die erste Zielsetzung dieser Arbeit, natürliche oder zertifizierte biologisch abbaubare Materialien, die optoelektronische und optische Komponenten in organischen Leuchtmitteln einnehmen können, zu identifizieren und zu optimieren.

Neben der Implementierung soll auch die Herstellung und Optimierung der Leuchtmittel mit Hinblick auf moderne Drucktechnologien geschehen. Dies sind Materialien, die keine essentielle Rolle in den optoelektronischen Komponenten einnehmen, sondern hauptsächlich den Druckprozess verbessern. Ein Hauptargument der Forschung an optoelektronischen Materialien, die aus der Flüssigphase hergestellt werden, ist die potentielle Herstellung mit industriellen Drucktechnologien. Dieser Übergang ist jedoch aus diversen Gründen nicht vernachlässigbar. Drucktechnologien erfordern Tinten mit spezifischen viskoelastischen Eigenschaften, damit die Tinten von den Druckmaschinen verarbeitet werden können. Außerdem müssen der Siedepunkt des Lösungsmittels, sowie die Löslichkeit und die Oberflächenenergien von Tinte und Substrat aufeinander angepasst sein, um eine kontrollierte Applizierung und Trocknung auf dem Substrat zu gewährleisten. Anhand einer sorgfältigen Auswahl des Lösungsmittels und einer gezielten Wahl an Additiven kann somit eine spezifische Tintenformulierung erfolgen, die für die jeweiligen Drucktechnologien geeignet ist. Außerdem müssen die morphologischen Eigenschaften des aufzutragenden Materials eine homogene Filmbildung gewähren, um für dünnschichttechnologische Anwendungen geeignet zu sein. Das zweite Ziel dieser Arbeit ist demnach, biologisch abbaubare Materialien zu identifizieren und zu optimieren, die den Druckprozess von optoelektronischen Komponenten in organischen Leuchtmitteln verbessern.

1.3 Aufbau der Arbeit

Die Arbeit beginnt in Kapitel 2 mit der Einführung in die theoretischen Grundlagen organischer Materialien und Halbleiter. Darauf basierend wird die Physik organischer Leuchtmittel, ihre Kennzahlen und Lichtmanagement erklärt. Schließlich werden wichtige Prozesse für den Druckprozess von Tinten und der Einfluss von Tensiden beschrieben. Weiter werden in Kapitel 3 die Techniken zur Probenherstellung und die Methoden zur Charakterisierung dieser eingeführt. Hier werden Prozesstechniken im Labormaßstab, wie thermisches Verdampfen oder Rotationsbeschichtung, bis hin zu modernen Druckprozessen erklärt. Außerdem wird zwischen der grundlegenden Materialcharakterisierung der Tinten, Substrate und Filme und den elektrochemischen und optoelektronischen Methoden differenziert.

Mit Kapitel 4 beginnen die Forschungsergebnisse. Zuerst wird der Fokus auf die Verwendung eines biologisch abbaubaren Emittermaterials in einer OLED gelegt. Unterschiedliche natürliche Fluorophore werden auf ihre Fluoreszenz und Filmbildung untersucht und ein Vitamin identifiziert, welches in einer Kooperation mit dem OCI der *Universität Heidelberg* chemisch modifiziert wurde. Die Filmbildung und Morphologie beider Materialien werden miteinander verglichen und die elektronischen Eigenschaften des modifizierten Vitamins werden erfasst. Dieses konnte schließlich erfolgreich als Emittermaterial in einer OLED etabliert werden. In Kapitel 5 wird ein biologisch abbaubares IP in der Aktivschicht einer LEC verwendet. Die elektrochemische Stabilität und die positive Auswirkung des IPs auf die Löslichkeit des Salzes werden nachgewiesen, wodurch die LECs optimiert werden konnten. Zuletzt wird die optoelektronische Charakterisierung der Bauteile in Betrieb gezeigt. Nach der Betrachtung der Aktivmaterialien wird in Kapitel 6 das Lichtmanagement anhand Mikrolinsen, die direkt auf Biosubstrate geprägt wurden, für organische Leuchtmittel untersucht. Der Prägeprozess wird für unterschiedliche Biopolymere getestet und die Funktionalität der Mikrolinsen diskutiert. Die Lichtauskopplung und Effizienzsteigerung wird einerseits auf OLEDs mit Glassubstraten und integriert in Biosubstraten mit LECs bestimmt. Zuletzt werden in Kapitel 7 anhand eines Biotensids die Druckeigenschaften wässriger Tinten verbessert. Mit diesen Tinten werden schließlich nicht zytotoxische transparente Elektroden für organische Leuchtmittel gedruckt.

Die Arbeit endet mit einer Zusammenfassung, sowie Ausblick in Kapitel 8. Die Ergebnisse der einzelnen Kapitel werden untereinander verknüpft und im Kontext der Bioelektronik eingeordnet. Außerdem wird die Umsetzung der erreichten Ziele mit Bezug auf die Motivation und ein Ausblick für interdisziplinäre Anwendungsgebiete dargelegt.

2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel erklärt die theoretischen Grundlagen, die zum Verständnis von organischen Leuchtmitteln, im speziellen der organischen lichtemittierenden Diode und der lichtemittierenden elektrochemischen Zelle, notwendig, sind. Hierfür wird in Abschnitt 2.1 die Materialklasse der Organik mit Bezug auf die Morphologie vorgestellt, da dies für die spätere Prozessierung von Bedeutung ist. Weiter werden die wichtigsten elektronischen Eigenschaften organischer Halbleiter mit Hinblick auf das Verständnis von organischen Leuchtmitteln erklärt. In Abschnitt 2.2 werden die Leuchtmittel, sowie ihre Kennzahlen vorgestellt und wie ein gezieltes Lichtmanagement diese verbessern kann. Zuletzt werden grundlegende Materialeigenschaften mit Hinblick auf moderne Druckverfahren eingeführt. In Abschnitt 2.3 wird daher das Verhalten von Tinten in Kontakt mit Substraten erklärt und Tenside werden vorgestellt. Wenn nicht im Detail erwähnt, beruft sich dieses Kapitel auf bekannte Grundlagenliteratur [50–53].

2.1 Organische Halbleiter

Organische Halbleiter verbinden die Vorteile von Halbleitermaterialien mit den chemischen und mechanischen Vorteilen von organischen Verbindungen wie Kunststoffen. Dies umfasst kleine Moleküle, sowie Polymere, welche große Moleküleverbindungen oder Makromoleküle sind, die aus vielen, sich wiederholenden Untereinheiten bestehen. Das Feld der Organik beinhaltet Materialien, die hauptsächlich aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen bestehen, wobei einige Heteroatome, wie unter anderem Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, enthalten sind. Die halbleitenden Eigenschaften, wie die Absorption von Licht, die elektrische Leitfähigkeit und die Lichtemission, sind an die materielle Struktur gebunden, die durch chemische Synthese individuell modifiziert werden kann.

Anorganische Halbleiter, wie Silizium oder Galliumarsenid, weisen meist eine kristalline Struktur auf, deren Bestandteile entweder kovalent oder durch Coulombkräfte stark gebunden sind. Aufgrund der Periodizität des effektiven Potentials, das auf die Elektronen wirkt, bilden sich Valenz- und Leitungsbänder mit Bandlücken von mehreren Elektronenvolt, in denen sich die Elektronen als Bloch-Wellen kohärent bewegen. In organischen Halbleitern hingegen sind die Atome in polaren oder unpolaren Molekülen kovalent gebunden, welche durch schwächere Kräfte, wie Van-der-Waals-Wechselwirkungen, zu einer Flüssigkeit oder einem Festkörper zusammengehalten werden. Die intramolekularen Kräfte entscheiden daher über die molekulare und elektronische Struktur des individuellen Moleküls, in Verbindung mit intermolekularen Kräften entsteht die Gesamtstruktur des Ensembles der Moleküle im Festkörper.

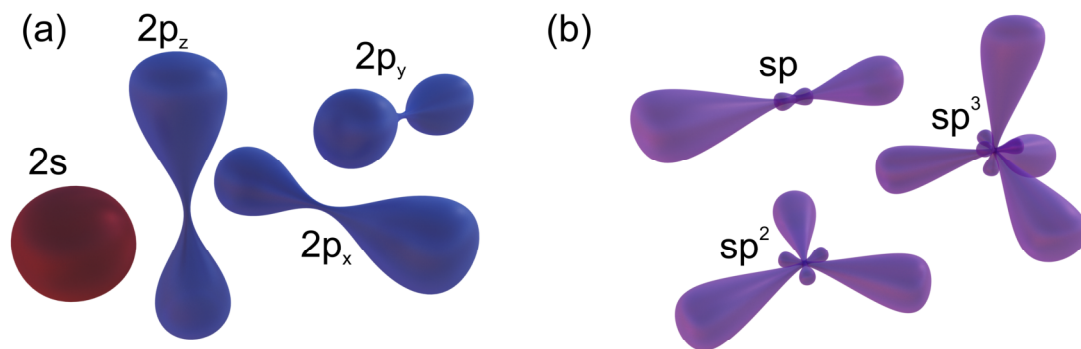


Abbildung 2.1: Darstellung der kugelförmigen 2s- und hantelförmigen 2p-Atomorbitale (a), sowie der keulenförmigen sp-, sp²- und sp³-Hybridorbitale.

2.1.1 Organische Materialien

Die stärkste der schwachen intermolekularen Bindungen ist die Wasserstoffbrückenbindung, die im Molekül stark elektronegativ teilgeladene Atome, wie Sauerstoff, an stark positiv teilgeladene Wasserstoffatome binden kann. Zwischen polaren Molekülen mit permanentem elektrischem Dipolmoment herrschen schwächere Dipol-Dipol-Kräfte, die von der Entfernung und der relativen Orientierung der Dipole abhängt. Die weitaus schwächste intermolekulare Kraft ist die Van-der-Waals-Wechselwirkung, die zwischen Molekülen wirkt, die kein permanentes Dipolmoment besitzen. Die Ladungsverteilung in Molekülen ist jedoch beweglich. Zeitliche Schwankungen implizieren ein damit verbundenes temporär schwankendes Dipolmoment. Dadurch wird ein entsprechend schwankender Dipol in angrenzenden Molekülen induziert, welcher zur Anziehung der Moleküle führt. Die Van-der-Waals-Wechselwirkung hängt stark vom Abstand r zwischen den Molekülen und ihrer Polarisierbarkeit α ab, weswegen ihre potentielle Energie mit $V_{vdW} \sim \alpha^2 / r^6$ angegeben wird. Daraus resultiert, dass die Kraft proportional zu r^{-7} ist.

Für die Verarbeitung von organischen Materialien wird zwischen Molekülen, die durch Verdampfung im Vakuum abgeschieden werden und thermisch stabil sein müssen, und solchen, die in Lösungsmitteln aufgelöst werden und flüssig weiterprozessiert werden, unterschieden. Für letzteres ist es entscheidend, dass die Moleküle eine hohe Löslichkeit in den gewünschten Lösungsmitteln haben, d.h. dass das Lösungsmittel die intermolekularen Bindungskräfte überwindet und die einzelnen Moleküle räumlich trennt. Seitengruppen können die Löslichkeit anpassen, indem die Polarität des Moleküls oder die sterische Hinderung verändert wird.

Im ungelösten Zustand liegen organische Halbleiter in flüssiger oder fester Form vor. Bei flüssigen Materialien reicht die thermische Energie aus, um eine feste intermolekulare Bindung zu lösen. Materialien hingegen, die als Festkörper vorliegen, können kristalline bis amorphe Strukturen bilden. Gerade flache und unpolare kleine Moleküle und ebensolche Untereinheiten von Polymeren neigen dazu, sich zu sehr dichten, geschlossenen Kristallen zu stapeln. Kristalline Verbindungen zeichnen sich meist durch hohe Ladungsträgermobilitäten aus. Unkontrollierte Agglomeration und Kristallisation erschweren jedoch die Herstellung von flüssigprozessierten optoelektronischen Dünnschichtbauteilen, zudem sind die optischen Eigenschaften von kristallinen Materialien, wie erhöhtes Streuvermögen und hohe nichtstrahlende Rekombinationsverluste, eher ungeeignet für Leuchtmittelanwendungen. Aus diesem Grund werden die besonderen Eigenschaften organischer Kristalle in dieser Arbeit nicht näher diskutiert.

Nicht planare kleine Moleküle und Polymere hingegen neigen dazu amorphe Schichten zu bilden. Sterische Hindernisse, wie sperrige Seitengruppen, aber auch eine gestörte molekulare Konformation und intermolekulare Interaktionen hindern eine geordnete Ausrichtung der Moleküle und die Ausbildung einer Langstreckenordnung während der Materialabscheidung. Amorphe Systeme besitzen im Vergleich zu Kristallen eher geringe Ladungsträgermobilitäten, zeichnen sich aber durch hervorragende optische Eigenschaften, wie hoher Fluoreszenz, aus.

2.1.2 Molekülorbitale

Die elektronische Struktur von Kohlenstoff ist ausschlaggebend für die Entstehung der Halbleitereigenschaften. Im Grundzustand kann Kohlenstoff mit seinen sechs Elektronen theoretisch nur zwei kovalente Bindungen eingehen, da sich zwei Elektronen im 1s, zwei im 2s und die restlichen zwei Elektronen in zwei der drei $2p_x$, $2p_y$ - und $2p_z$ -Orbitale befinden (Abbildung 2.1 a). Bei der Herstellung von vier Bindungen kann jedoch genügend Bindungsenergie gewonnen werden, um eines der 2s-Elektronen in ein leeres 2p-Orbital zu bewegen. In Anwesenheit von Bindungspartnern degenerieren die 2s- und 2p-Orbitale zu Hybridorbitalen. Diese Linearkombinationen der 2s und 2p-Orbitale können mit unterschiedlichen Anteilen, wie in Abbildung 2.1 (b) dargestellt, zu $2sp$ -, $2sp^2$ - und $2sp^3$ -Hybridorbitalen gemischt werden, wodurch dem Kohlenstoffatom vier Elektronen für Bindungen zur Verfügung stehen.

Bei kovalenten Bindungen teilen sich zwei Atome ein Elektronenpaar, das sich nun in einem Molekülorbital befindet. In Abbildung 2.2 (a) ist ein Benzolring dargestellt, dessen Kohlenstoff in der $2sp^2$ -Hybridisierung vorliegt. Die $2sp^2$ -Hybridorbitale überlappen mit den $2sp^2$ -Hybridorbitalen der benachbarten Kohlenstoffatome und zudem mit dem 1s-Orbital des in Rot dargestellten Wasserstoffatoms. Die resultierende Bindung wird als σ -Bindung und das resultierende Molekülorbital als σ -Orbital bezeichnet. Der schwächere Überlapp zwischen den benachbarten $2p_z$ -

Orbitalen ist anhand der gestrichelten Linien dargestellt und wird als π -Bindung mit entsprechendem π -Molekülorbital bezeichnet. Wechselnde Einfach- und Doppelbindungen werden als konjugierte Bindungen bezeichnet und bilden mesomere Systeme, deren Elektronen über den gesamten konjugierten Bereich delokalisiert sind.

Die Energie der Molekülorbitale kann anhand einer Linearkombination der Atomorbitale angenähert werden. Aufgrund konstruktiver Interferenz der Elektronenwellenfunktion und somit erhöhter Ladungsdichte zwischen den Atomkernen entstehen bindende Molekülorbitale. Bei destruktiver Interferenz und somit reduzierter Ladungsdichte zwischen den Kernen, kann die Abstoßung dieser nicht durch die Elektronen abgeschirmt werden, weswegen sich anti-bindende Molekülorbitale, geschrieben σ^* - und π^* -Orbital, ausbilden. In Abbildung 2.2 (b) sind die Energieniveaus der Molekülorbitale skizziert. Das Überlappintegral gibt an, in wie weit die separaten Atomorbitale überlappen und ist ausschlaggebend für den energetischen Abstand zwischen bindenden und anti-bindenden Molekülorbitalen. Dementsprechend zeigen die σ - und σ^* -Molekülorbitale durch den hohen Überlapp der zwei sp^2 -Orbitale die größte Aufspaltung, währenddessen die Aufspaltung der $1s$ -Orbitale, die nahe am Kern liegen und nur gering interagieren, deutlich geringer ist. Die elektronische Besetzung der Molekülorbitale erfolgt nach dem Pauli-Prinzip. Das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO, engl.: highest occupied molecular orbital) ist im Falle dieses Beispiels ein π -Orbital. Das nächst höhere und somit das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO, engl.: lowest unoccupied molecular orbital) ist das π^* -Orbital. Die Energielücke zwischen HOMO und LUMO ist entfernt mit der Energielücke zwischen Valenzband und Leitungsband der anorganischen Halbleiter zu vergleichen, weswegen sich zwischen organischen und anorganischen Halbleitern viele Parallelen finden.

2.1.3 Erzeugung und Rekombination von Exzitonen

Bei organischen Halbleitern ist es wichtig, zwischen Orbitalen, der Konfiguration und Zuständen zu unterscheiden. Orbitale wurden bereits ausgiebig im vorigen Kapitel erklärt. Die Konfiguration gibt an, wie viele Elektronen in welchen Molekülorbitalen enthalten sind. Die Zustände eines Moleküls hingegen geben Aufschluss über die unterschiedlichen Energien und die Gesamtwellenfunktion. Für ein besseres Verständnis wird die Situation betrachtet, in der Ladungsträger in einen organischen Halbleiter injiziert werden oder Elektronen durch Absorption von Photonen in energetisch höhere Molekülorbitale angeregt werden. Nähern sich Elektronen und Löcher an, können sich aus ihnen miteinander interagierende Quasiteilchen, sogenannte Exzitonen, aufgrund der Coulomb-Kraft bilden. Organische Halbleiter haben im Vergleich zu anorganischen Halbleitern eine kleinere Dielektrizitätskonstante ϵ . Diese spielt eine entscheidende Rolle in der Coulomb-Kraft welche mit

$F_{Coul} \sim 1/\epsilon r^2$ gegeben ist. Für organische Halbleiter, mit einer Dielektrizitätskonstante von ungefähr drei, ist die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen und Löchern deutlich stärker als die in anorganischen Halbleitern. Typische Bindungsenergien von 1 eV sind weitaus größer als die thermische Energie bei Raumtemperatur, weswegen in organischen Halbleitern bevorzugt Frenkel-Exzitonen mit einem Radius von ca. 10 Å auftreten.

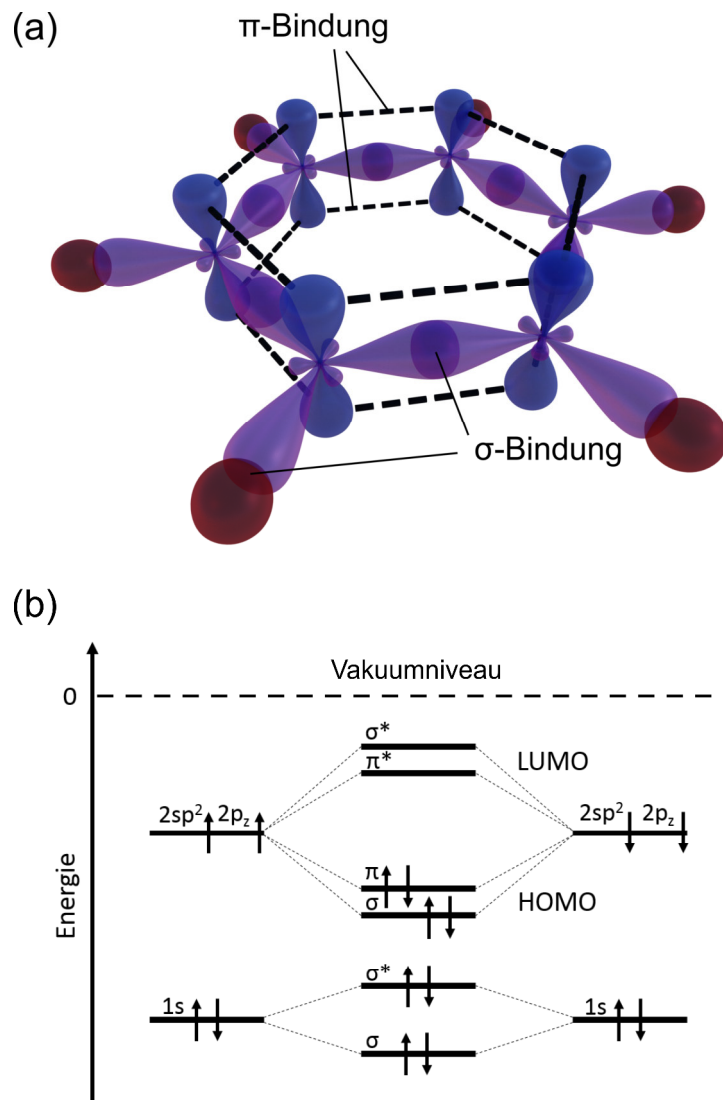


Abbildung 2.2: Verteilung der Orbitale in einem Benzolring. In den Zentren der violetten sp^2 -Orbitale befinden sich die Kohlenstoffatome, die jeweils zwei σ - und zwei π -Bindungen mit den benachbarten Kohlenstoffatomen, sowie eine σ -Bindung mit den in Rot dargestellten Wasserstoffatomen eingehen (a). Energiediagramm der Aufspaltung der Atomorbitale zu bindenden σ -, π - und anti-bindenden σ^* -, π^* -Molekülorbitalen und die Besetzung dieser (b).

Exzitonen können sich im Halbleiter bewegen und transportieren Energie, jedoch keine Ladung. Für die Betrachtung der Energie werden Zustände definiert, in denen sich das Exziton befinden kann. Hierfür wird der Gesamtspin S aller Elektronen in allen Orbitalen betrachtet, wobei Elektronen in gefüllten Orbitalen mit antiparallelen Spins nicht zum Gesamtspin beitragen. Entscheidend sind die ungepaarten, angeregten Elektronen. Wenn der Spin eines angeregten Elektrons im π^* -Orbital antiparallel zum übrigen Elektron im π -Orbital ist und sich der Gesamtspin zu $0 \hbar$ addiert, wird dies als Singulett-Zustand mit S_0 als Grundzustand und S_1, S_2 usw. für angeregte Zustände bezeichnet. Im parallelen Fall, mit Gesamtspin $1 \hbar$, wird der Zustand als Triplett mit T_0, T_1, T_2 usw. bezeichnet. Die unterschiedlichen Energien sind in Abbildung 2.3 (a) dargestellt. Anhand der Spinmultiplizität, die den Entartungsgrad anhand $2S + 1$ angibt, entstehen bei Anregung eines Elektrons Singulett und Triplett Zustände im Verhältnis von eins zu drei.

An dieser Stelle wird der Unterscheid zwischen Konfiguration und Zustand deutlich. In derselben Konfiguration können unterschiedliche Singulett und Triplett Zustände entstehen, die sich in ihrer Energie um die Austauschenergie unterscheiden. Die Größe der Austauschenergie hängt in erster Näherung von der Überlappung der Elektronen- und Lochwellenfunktion ab. Desto größer der Überlapp, desto stärker ist die Interaktion und umso höher die Austauschenergie. Im Triplett Zustand ist die Abstoßung der parallelen Spins aufgrund des Pauli-Prinzips erhöht, weswegen das Energieniveau der Triplett-Zustände gegenüber dem Singulett-Zustand um die Austauschenergie stabilisiert wird und energetisch niedriger liegt.

Exzitonen können strahlend und nichtstrahlend rekombinieren. Aufgrund der Spinerhaltung sind nur Singulett-Singulett oder Triplett-Triplett-Übergänge erlaubt. Singulett-Zustände haben eine Lebenszeit von wenigen Nanosekunden. Ein strahlender Singulett-Übergang, wie von S_1 zu S_0 , nennt sich Fluoreszenz. Übergänge von Triplett zu Singulett-Zuständen wie T_1 zu S_0 sind aufgrund der Spinerhaltung verboten. Dennoch können auch diese Übergänge strahlend rekombinieren, was als Phosphoreszenz bezeichnet wird. Die Lebenszeiten von Triplett-Zuständen können jedoch die Mikrosekunden bei weitem übersteigen. Der Überbegriff der strahlenden Rekombination wird bei photogenerierten Exzitonen Photolumineszenz (PL) und bei elektrisch generierten Exzitonen Elektrolumineszenz (EL) genannt. Nichtstrahlende Rekombinationsprozesse hingegen lassen sich in der Regel auf thermische Relaxationen zurückführen, die auf Elektron-Phonon-Kopplungen basieren und über vibronische Übergänge zwischen den elektronischen Zuständen des Moleküls ablaufen. Die einzelnen Übergänge sind in Abbildung 2.3 (a) aufgezeigt.

Die EL ist die Grundlage für organische Leuchtmittel, bei der Elektronen und Löcher in Emittermaterialien injiziert werden und dort Exzitonen bilden, die strahlend rekombinieren. Bei fluoreszierenden Emittern kann jedoch nur ein Viertel aller Exzitonen, die Singulett-Exzitonen, strahlend rekombinieren. Die Triplett-Exzitonen relaxieren thermisch und heizen das Bauteil auf, was zu erheblicher Degradation führen kann. Neue Generationen von Emittern können bereits bis zu

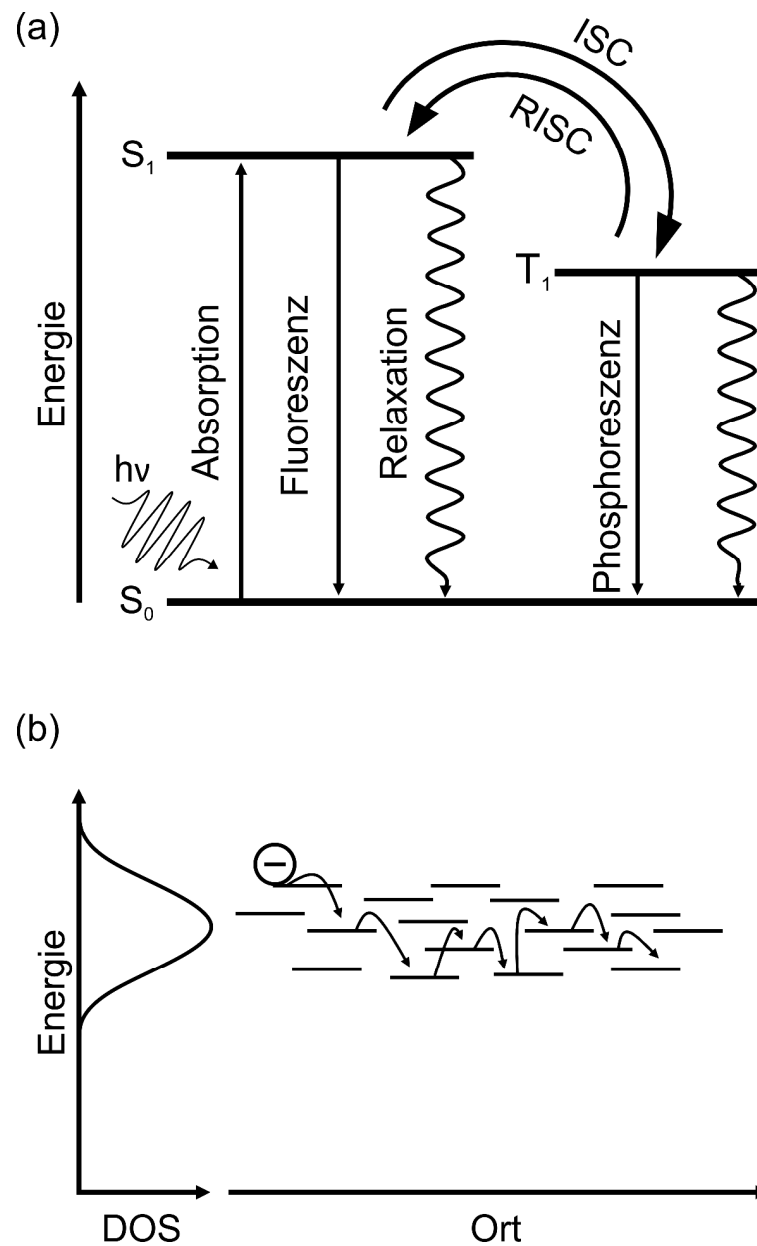


Abbildung 2.3: Skizzierung der Energien des Grundzustands S_0 und der ersten angeregten Zustände des Singulett-Zustands S_1 und Triplett-Zustands T_1 mit den strahlenden und nichtstrahlenden Übergängen (a). Darstellung der gaußförmigen DOS der Energieniveaus, zwischen denen die Ladungsträger hüpfen und somit zum Ladungstransport beitragen (b).

100 % aller erzeugten Exzitonen strahlend rekombinieren lassen. Dazu gehören phosphoreszierende Emittoren [54, 55], welche unter anderem auf Komplexen schwerer Metalle basieren, die eine starke Spin-Bahn-Kopplung erzeugen. Die Spin-Bahn-Kopplung führt zu Interkombination (ISC, engl.: intersystem crossing), bei der angeregte Singulett-Zustände durch Veränderung der Spinmultiplizität nichtstrahlend in Triplett-Zustände wechseln, welche wiederum

mit kurzen Lebenszeiten strahlend rekombinieren. Weiter gibt es Emitter mit thermisch angeregter verzögerter Fluoreszenz (TADF, engl.: thermally activated delayed fluorescence) [56–58]. Hier werden Moleküle so entworfen, dass der Überlapp der Elektronen- und Lochwellenfunktion und somit die Austauschenergie gering ist. Die Energiedifferenz zwischen S_1 und T_1 wird so klein, dass die thermische Energie ausreicht, damit die ISC rückwärts abläuft (RISC, engl.: reverse intersystem crossing) und die Triplett-Exzitonen in den Singulett-Zustand übergehen, um dann strahlend zu rekombinieren.

2.1.4 Ladungstransport und Dotierung

Je nach Struktur der Materialien und der daraus folgenden elektronischen Kopplung zwischen den Molekülen wurden unterschiedliche Transportmodelle entwickelt, wie beispielsweise der Bandtransport, der in anorganischen Halbleitern stattfindet. In organischen Verbindungen sind Ladungsträger innerhalb ihres Moleküls oder ihres konjugierten Segments delokalisiert. In amorphen organischen Halbleitern als Gesamtsystem betrachtet kann sich jedoch durch statistische Unordnung und großen Abständen zwischen den Molekülen keine weitreichende Delokalisierung ausbilden. Der Ladungstransport in organischen Halbleitern wird durch Transfer von Elektronen im LUMO eines Moleküls zum leeren LUMO eines anderen Moleküls gesteuert. Ebenso kann ein Loch über das HOMO-Niveau übertragen werden.

Aus diesem Grund sind Ladungsträger auf ihren einzelnen Standorten lokalisiert. In amorphen organischen Halbleitern dominiert daher der *Hopping*-Transport (aus dem Englischen: hüpfen). Der *Hopping*-Transport ist in Abbildung 2.3 (b) am Beispiel eines Elektrons dargestellt. Im Fall von ungeordneten organischen Festkörpern wird die Zustandsdichte (DOS, engl.: density of states) anhand einer Gaußverteilung beschrieben. Der Transport basiert darauf, dass die Ladungsträger zwischen einer Vielzahl von Standorten mit einer gaußschen Energie- und Abstandsverteilung durch Überwinden eines Potentials hüpfen. Aus diesem Grund haben undotierte organische Halbleiter nur geringe Leitfähigkeiten von meist weniger als 10^{-6} S/cm.

Es gibt jedoch unterschiedliche Möglichkeiten, die Anzahl der freien Ladungsträger und somit die Leitfähigkeit zu erhöhen. Dies geschieht durch Hinzufügen geringer Mengen eines anderen Materials, einem Dotanden, der Ladungsträger aufnimmt oder abgibt. Wird ein Elektron von einem Dotiermolekül auf ein neutrales Molekül des Wirtsmaterials übertragen, so sind beide Moleküle danach ionisiert. Das Hinzufügen von Elektronen nennt sich n-Dotierung und entspricht der elektrochemischen Reduktion des Wirtsmoleküls. Der umgekehrte Prozess, das Entfernen eines Elektrons vom Wirtsmaterial, nennt sich p-Dotierung und entspricht der Oxidation. Beispielsweise sollte bei der p-Dotierung das LUMO-Niveau des Dotanden energetisch niedriger als das HOMO-Niveau des Wirtsmaterials liegen, um den Transfer des Elektrons in einen energetisch günstigeren

Zustand zu ermöglichen. Sowohl die Geometrie, als auch die Energie der Ionen unterscheiden sich zu denen des neutralen Moleküls. Wenn diese neuen Zustände weit in die Bandlücke hineinragen, werden sie als Fallenzustände bezeichnet, die wiederum Ladungsträger an sich binden und die Leitfähigkeit verringern. Für optisch aktive Schichten, in denen Exzitonen erzeugt werden sollen, bilden freie Ladungsträger und Fallenzustände ungewollte Rekombinationszentren, die die Effizienz der Bauteile drastisch schmälern.

Ein weiterer Dotiermechanismus ist der *Charge-Transfer-Komplex* (aus dem Englischen: Ladungsträgertransfer-Komplex), der aus den Zuständen des Wirts- und Dotiermoleküls neue, optisch aktive Zustände erzeugt. Der Prozess des neutralen Dopings beschreibt hingegen das Einbringen von Dotiermolekülen, die keine Ladungsträger aufnehmen oder abgeben. Anhand der entstandenen Fallenzustände kann jedoch die Leitfähigkeit, wenn gewünscht, reduziert werden. Die für diese Arbeit signifikante Dotiermethode ist die Dotierung mit organischen Salzen. Werden Salze im Wirtsmaterial dissoziiert und räumlich nach dem jeweiligen Ion aufgeteilt, so können die positiv geladenen Kationen Elektronen und die negativ geladenen Anionen Löcher anziehen. Dies kann zu einer Ladungsverschiebung im Gesamtmaterial führen, die ausreicht, um die Region mit den Kationen negativ und die Region mit den Anionen positiv zu dotieren. Hierbei können jedoch hochreaktive Ionen entstehen, die das Halbleitermaterial degradieren, weswegen eine sorgfältige Auswahl der organischen Salze erfolgen muss.

2.1.5 Grenzflächen und Kontakte

Die Injektion der Ladungsträger in organische Halbleiter erfolgt über elektronische Kontakte, die eine Grenzfläche zwischen einer gut leitenden Elektrode und dem Halbleiter bilden. In Bauteilen mit mehreren Halbleiterschichten entstehen zudem Organik-Organik-Grenzflächen. Elektronen werden dafür auf das nächste freie Orbital mit der geringsten Energie transferiert, dem LUMO, Löcher werden entsprechend durch die Entnahme von Elektronen auf das nächste HOMO transferiert. Im thermischen Gleichgewicht ordnen sich Elektronen so an, dass sie sich an einem Ort mit geringster Energie befinden, Löcher hingegen wandern auf der Energieskala nach oben.

In Abbildung 2.4 (a) ist die Elektroneninjektion am Beispiel eines Übergangs zwischen Metall und ungeordnetem Halbleiter gezeigt. Die Differenz zwischen Fermi-Energie E_F , die die höchste Energie der Elektronen im Metall darstellt, und dem Vakuumniveau nennt sich Austrittsarbeit Φ . Die Austrittsarbeit ist die Energie, die benötigt wird, um Elektronen aus einem Festkörper zu lösen. In organischen Halbleitern entspricht die Austrittsarbeit näherungsweise der Differenz zwischen HOMO- und Vakuumniveau, wird dort jedoch als Ionisierungsenergie bezeichnet. Weiter ist die Elektronenaffinität E_A , die Energie, die benötigt wird, um ein Elektron aus einem einfach negativ

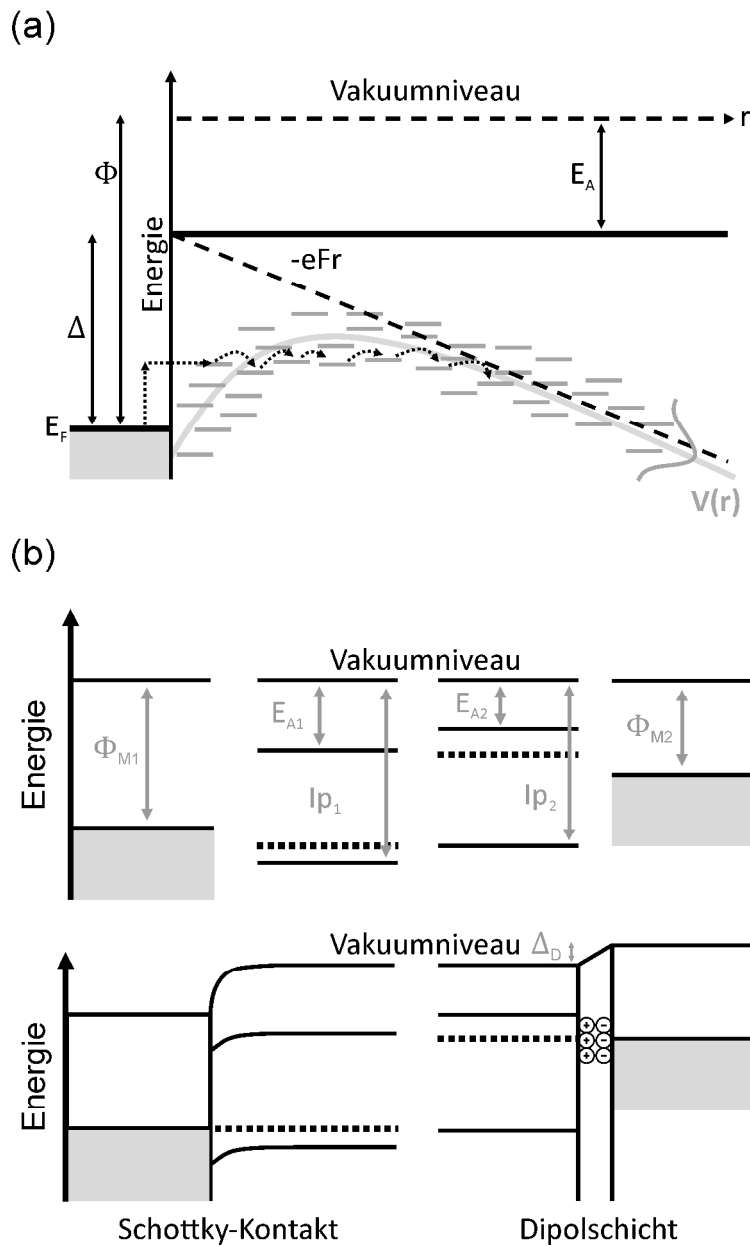


Abbildung 2.4: Richardson-Schottky thermionische Injektion von Elektronen aus einem Metall in einen ungeordneten Halbleiter. Aufgrund von Spiegelladungen wird die Potentialbarriere Δ reduziert und fällt im Halbleiter mit dem elektrischen Feld F ab. Aufgrund der gaußverteilten Energieniveaus im Halbleiter können die Elektronen thermisch angeregt anhand von *Hopping*-Transport in den Halbleiter gelangen (a). Schottky-Kontakt und Dipolschicht zwischen Metall und Halbleiter. Beim Schottky-Kontakt diffundieren Elektronen aus dem Metall in den Halbleiter und es kommt zu einer Bandverschiebung. Durch Grenzflächeneffekte kann sich jedoch auch eine Dipolschicht bilden, in der sich das Potential um Δ_D ändert (b).

geladenen Ion zu lösen, dargestellt. Im Fall der organischen Halbleiter wäre dies ein Molekül mit einem angeregten Elektron im LUMO. Aus diesem Grund wird die Elektronenaffinität näherungsweise als Differenz zwischen LUMO- und Vakuumniveau beschrieben. Am Beispiel der Elektroneninjektion besteht in der Regel die Problematik, dass das LUMO des Halbleiters energetisch höher als die Fermi-Energie des Metalls liegt. In erster Betrachtung bildet diese Differenz eine Potentialbarriere mit $\Delta = \Phi - E_A$. Wird ein Elektron thermisch angeregt und in den Halbleiter übertragen, so bildet es eine Spiegelladung im Metall, die aufgrund der Coulomb-Anziehung das Potential verringert. Dieser Prozess wird als Richardson-Schottky thermionische Injektion bezeichnet. Das zu überwindende Potential wird demnach als

$$V(r) = \Delta - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon r} - eFr \quad (2.1)$$

beschrieben. Der mittlere Term umfasst das Potential der Spiegelladung mit der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 , der Elementarladung e und dem Abstand r . Der dritte Term beschreibt das elektrostatische Potential der von außen angelegten Spannung mit der Kraft des elektrischen Feldes F . Die Injektion in ungeordneten Halbleitern wurde 1995 von Garstein und Conwell [59] erstmals beschrieben. Die Elektronen können mit thermisch angeregten Sprüngen auf die energetisch niedrigsten Ausläufer der DOS gelangen und daraufhin anhand des *Hopping*-Transports auf energetisch gleichen oder niedrigeren Niveaus in den Halbleiter driften.

Die Höhe der Potentialbarriere hängt davon ab, wie die Energieniveaus der beiden Materialien zueinander liegen und welche Grenzflächenzustände vorhanden sind. Wenn die Barriere sehr gering ist und Ladungsträger in beide Richtungen leicht transferiert werden, wird dies als ohmscher Kontakt bezeichnet. Dies geschieht in der Regel bei Übergängen von Metallen zu intrinsischen Halbleitern, wenn die zu injizierende Ladungsträgerdichte im Metall größer als im Halbleiter ist. Die Ladungsträger diffundieren vom Metall in energetisch günstigere Zustände im Halbleiter und reduzieren somit das Potential an der Grenzfläche.

In der Regel können die Energieniveaus des Halbleiters nicht ideal zu der Austrittsarbeit des Metalls gewählt werden oder umgekehrt. Liegt der Fall vor, in dem die zu injizierenden Ladungsträger aus dem Halbleiter in das Metall diffundieren, so bildet sich ein Schottky-Kontakt aus, welcher gleichrichtend wirkt. Dieser ist in Abbildung 2.4 (b) am Beispiel eines p-dotierten Halbleiters gezeigt. Löcher diffundieren aus dem Halbleiter in das Metall, bis das thermische Gleichgewicht erreicht ist und sich die Fermi-Energie angleicht. Der Halbleiter hat nun zusätzliche negative Ladung, die sich an der Grenzfläche angesammelt hat. Damit verbunden sind ein eingebautes Feld und Potentialanstieg im Halbleiter. Durch den Überfluss an Elektronen wird die Fermi-Energie am Übergang erhöht, nimmt jedoch bei steigendem Abstand ihren ursprünglichen Wert ein. Die Veränderung des Transportniveaus im Halbleiter nennt sich Bandverschiebung, angelehnt an das Bändermodell der

anorganischen Halbleiter, auch wenn sich in ungeordneten organischen Halbleitern keine Bänder ausbilden. Die entstandene Schottky-Barriere kann jedoch durch angepasste Dotierung der Halbleiter in ihrer Höhe und Länge reduziert werden.

Die Austrittsarbeit der Elektroden kann zudem durch spezifische Grenzflächeneffekte erheblich von ihrem Literaturwert abweichen. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Elektronenwellenfunktion im Metall einen kleinen Anteil besitzt, der sich bis ins Vakuum erstreckt. Abhängig von der Art der Oberfläche können daher Oberflächendipole entstehen, da diese negativ geladene Elektronenwolke durch positive Gegenladungen im inneren des Festkörpers kompensiert werden muss. Die Injektionsbarrieren für die entsprechenden Ladungsträger müssen daher um das Oberflächenpotential der Dipolschicht Δ_D korrigiert werden, was in Abbildung 2.4 (b) skizziert wird. Weitere Gründe für Oberflächendipole können Ladungstransfer, Spiegelladungen, eine Reorganisation der Oberfläche durch den Materialkontakt, chemische Wechselwirkungen, Oberflächenzustände und permanente Dipole sein [60]. Entsprechend dieser langen Liste ist die Wahrscheinlichkeit, dass Dipoleffekte bei der Kontaktbildung beitragen, recht groß und sie können gezielt dazu genutzt werden, um die Potentialbarriere zu ändern.

2.2 Organische Leuchtmittel

Organische Leuchtmittel bestehen aus organischen Halbleitern, die zwischen zwei Elektroden positioniert werden. Durch die geringe Leitfähigkeit der organischen Halbleiter ähnelt der Aufbau einem Plattenkondensator, zwischen dem ein Dielektrikum eingebracht ist. Über die Elektroden werden Ladungsträger in den Halbleiter injiziert, die dort Exzitonen bilden, welche strahlend rekombinieren. Die Leuchtmittel werden in der Regel auf Glassubstraten hergestellt, können jedoch, je nach Herstellungsweise, auf einer Vielzahl an unterschiedlichen Materialien aufgebracht werden, wie z.B. flexiblen und elastischen Folien, sowie Stoffen [61–63]. Damit das Licht die Leuchtmittel verlassen kann, sollte mindestens eine der Elektroden semitransparent sein. Wird das Licht durch das Substrat hindurch emittiert, wird von *bottom*-Emission (aus dem Englischen: unten), im umgekehrten Fall, vom Substrat weg, von *top*-Emission (aus dem Englischen: oben) gesprochen.

2.2.1 Organische Leuchtdioden

Die wohl bekannteste Art der organischen Leuchtmittel ist die OLED [44, 45]. Wenn die Austrittsarbeit Φ_A der lochinjizierenden Elektrode, der Anode (Index *A*), im Bereich des HOMO-Niveaus der emittierenden Halbleiterschicht (EML, engl.: emissive layer) liegt und die Austrittsarbeit Φ_K der elektroneninjizierenden Elektrode, der Kathode (Index *K*), im Bereich des LUMO-Niveaus liegt, können bei ohmschen Kontakten Ladungsträger injiziert werden, die in der EML Exzitonen bilden, welche strahlend rekombinieren.

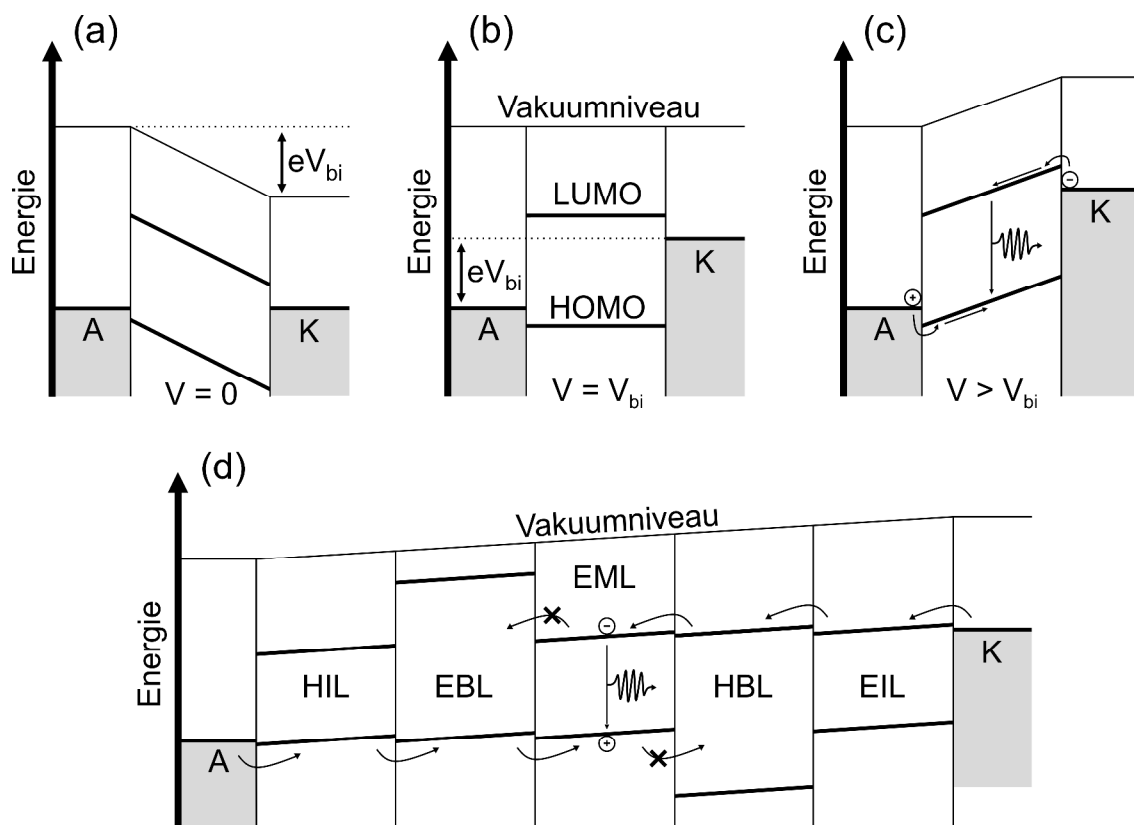


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung eines Anode (A)/Halbleiter/Kathode (K) Übergangs bei Kurzschluss, wenn sich die Fermi-Energie anpasst (a). Leerlaufbetrieb, wenn die angelegte Spannung der inneren Spannung V_{bi} entspricht (b). Übergang bei vorwärts angelegter Spannung, die die innere Spannung übersteigt und Ladungsträger in den Halbleiter injiziert werden können, dort Exzitonen bilden und strahlend rekombinieren (c). Mehrschicht OLED mit Lochinjektionsschicht (HIL), Elektronenblockschicht (EBL), Emissionsschicht (EML), Lochblockschicht (HBL) sowie einer Elektroneninjektionsschicht (EIL) (d).

In Abbildung 2.5 (a-c) sind Anode-Halbleiter-Kathode Übergänge für unterschiedliche Spannungen schematisch dargestellt. Werden Anode, Halbleiter und Kathode zusammengeführt, so bildet sich ein internes Potential

$$V_{bi} = \frac{1}{e}(\Phi_K - \Phi_A), \quad (2.2)$$

welches über die organische Schicht abfällt, da sich die Fermi-Niveaus der Elektroden anpassen. In Leerlaufbetrieb, wenn die externe Spannung der internen entspricht, gleicht sich das Vakuumniveau an und das Bauteil ist Potentialfrei. Wird die Spannung weiter erhöht, so können injizierte Ladungsträger in die Mitte des Halbleiters driften.

Wie in 2.1.5 beschrieben, liegen in der Regel nicht-ohmsche Kontakte vor. Durch spezielle Loch- und Elektroneninjectionsschichten (HIL bzw. EIL, engl.: hole/electron injection layer) können die Energieniveaus entsprechend der Austrittsarbeit der Elektroden angepasst werden, um ohmsche Kontakte zu erreichen. In Abbildung 2.5 (d) sind die unterschiedlichen Einheiten einer Mehrschicht-OLED dargestellt. Die Injektionsschichten verringern somit die Potentialbarrieren zur EML und tragen dazu bei, dass die Betriebsspannung der OLED reduziert werden kann. Dies geschieht durch hochdotierte Halbleiter oder, im Falle der EIL, anhand Materialien mit sehr geringer Austrittsarbeit, wie Kalzium oder Magnesium. Weiter sollten alle injizierten Ladungsträger Exzitonen bilden und zur strahlenden Rekombination beitragen. Wenn ein Ladungsträger die EML erreicht, kann er durch diese hindurch zur gegenüberliegenden Elektrode driften und dort nichtstrahlend rekombinieren. Aus diesem Grund werden Elektronen- und Lochblockschichten (EBL bzw. HBL, engl.: electron/hole blocking layer) eingeführt. Diese weisen sich im Falle der EBL durch ein hohes LUMO und im Falle der HBL durch ein niedriges HOMO aus. Beide Ladungsträgerarten sammeln sich somit in der EML, wodurch die Bildung von Exzitonen deutlich erhöht wird. Außerdem kann die Rekombinationszone von den Elektroden entfernt werden, an denen die Fluoreszenz durch Oberflächenplasmonpolaritonen (SPP, engl.: surface plasmon polariton) erlöschen kann. SPPs sind Schwankungen von Elektronenladungen an der Grenzfläche von leitenden und dielektrischen Schichten.

Für aufgedampfte OLEDs stellen Mehrschichtstrukturen in der Regel kein Hindernis dar [55]. Für flüssigprozessierte OLEDs hingegen dürfen die verwendeten Lösungsmittel die unteren Schichten nicht auflösen. Aus diesem Grund wird mit orthogonalen Lösungsmitteln und mit quervernetzbaaren Schichten gearbeitet [64–66]. Weiter müssen OLEDs durch die meist geringe Austrittsarbeit der EIL-Materialien vor Oxidation durch Sauerstoff geschützt werden. Daher werden OLEDs für die Verwendung an Luft zusätzlich verkapselt [67].

2.2.2 Organische lichtemittierende elektrochemische Zellen

Schon in den ersten Jahren der OLED wurde ein neuartiges organisches Leuchtmittel entwickelt, das sich durch Einbindung mobiler Ionen im organischen Halbleiter in seinen Eigenschaften von der OLED unterschied. Bestehend aus nur einer Schicht zwischen zwei Elektroden, konnte die LEC [46, 47] Licht aus Elektrizität erzeugen, obwohl sie sich nicht wie eine Diode verhielt und keinen Strom in Sperrrichtung blockierte. Die LEC zeichnet sich durch eine einfache Bauteilstruktur und effizienten und robusten Betrieb aus. Die Erklärungen dieses Kapitels stammen, wenn nicht genauer erwähnt, aus Grundlagenliteratur über LECs und können dort genauer nachgelesen werden [68].

Die Struktur der LEC besteht aus zwei luftstabilen Elektroden, deren Austrittsarbeiten sich nicht zwingend unterscheiden müssen. Dazwischen wird eine Mischung aus lichtemittierendem Halbleiter, meist konjugierte Polymere, einem Salz und einem IP eingebracht. Die Mischung aus Salz und IP wird als Festkörper-Polymer-Elektrolyt (SPE, engl.: solid polymer electrolyte) bezeichnet, da das IP die Salze dissoziiert, aber gleichzeitig als Festkörper vorliegt. In Abbildung 2.6 ist der Aufbau einer LEC dargestellt. Bei Anlegen einer Spannung driften die Salze zu den jeweiligen Elektroden und dotieren den Halbleiter wie bereits in 2.1.4 beschrieben. Durch die Dotierung können die großen Injektionsbarrieren auch bei niedrigen Spannungen überwunden werden, wodurch die Betriebsspannung schon im Bereich der Bandlücke des Halbleiters beobachtet werden kann. Durch Umpolung der LEC wird der gleiche Effekt beobachtet, weswegen die LEC in beide Richtungen eine ähnliche Effizienz aufweisen kann.

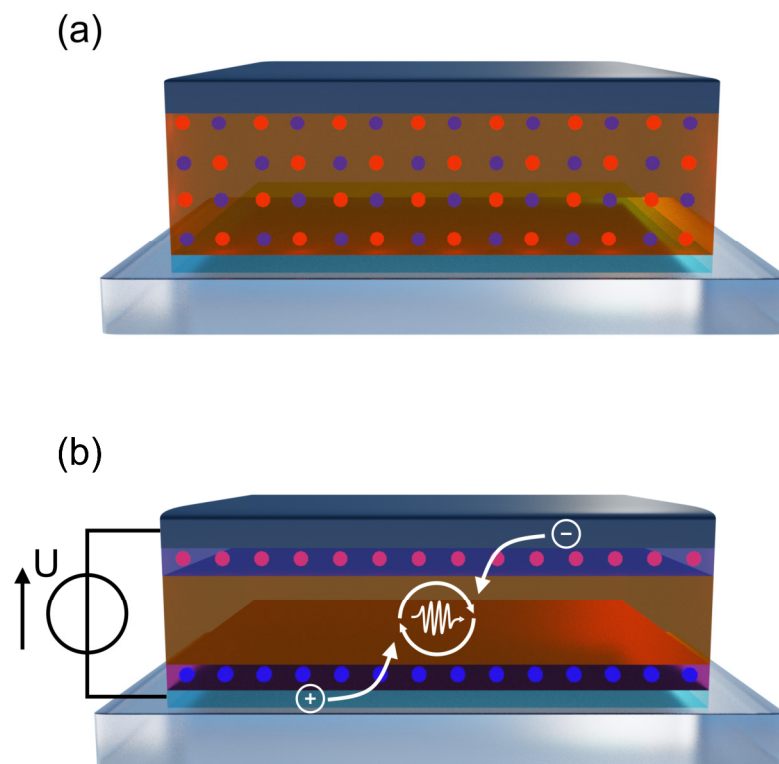


Abbildung 2.6: Skizzierung einer gestapelten LEC (a), bestehend von unten nach oben aus Substrat, transparenter Anode, Emitterschicht und Kathode. Die Emitterschicht besteht aus emittierendem Halbleiter, einem Salz und einem ionenlösenden Polymer. Bei angelegter Spannung (b) driften die Ionen zu den entsprechenden Elektroden und ermöglichen Ladungsträgerinjektion durch elektrische Doppelschichten und Dotierung des Halbleiters. Die Ladungsträger bilden Exzitonen, welche strahlend rekombinieren.

Die Elektroden können wie in einer OLED gestapelt vorliegen oder lateral mit Elektrodenabständen von mehreren Mikrometern Abstand angeordnet sein [69]. Der laterale Aufbau eignet sich hervorragend, um die aktive Schicht in Betrieb zu untersuchen, ist jedoch für praktische Anwendungen durch die drastische verringerte Effizienz ungeeignet. Der gestapelte Aufbau hingegen zeichnet sich im Sinne der Herstellung durch die Verwendung von nur einer aktiven Schicht und dem einhergehenden Verzicht von sauerstoffaktiven EIL und der großen Toleranz für Schichtdickenschwankungen gegenüber aufwändigeren Mehrschicht-OLEDs aus. Aus diesem Grund wurden LECs bereits auf einer Vielzahl außergewöhnlicher Substrate, wie Fasern [70], Papier [71] oder sogar kompliziert geformten Gegenständen, beispielsweise Küchengabeln [72], gefertigt.

Der kombinierte Einsatz von Ionen und Halbleiter ist jedoch nicht auf konjugierte Polymere beschränkt. Alternative Materialien, wie ionische Metallkomplexe [73–75], welche lumineszierende ionische Moleküle sind, die sich aus einem Metallzentrum und organischen Liganden zusammensetzen, werden vielfach verwendet. Außerdem sind phosphoreszierende Emitter [76–78], TADF-Materialien [79–81] und Quantenpunkt Nanopartikel [82] führende Beispiele in der Forschung, die jedoch hier für diese Arbeit nicht weiter diskutiert werden sollen.

2.2.2.1 Modellbeschreibung

Die Komplexität der Bauteilphysik und die große Vielfalt an verwendeten Materialkombinationen führten dazu, dass sich während der frühen Entwicklungsphase der LEC verschiedene Modelle zur Beschreibung der operativen Mechanismen in der LEC ausgebildet haben. Im Folgenden werden die wichtigsten Modelle zusammengefasst.

In Abbildung 2.7 (a) ist der innere Aufbau und das Potential der LEC im Fall des elektrodynamischen Modells (EDM) skizziert [83–85]. Wenn eine Spannung angelegt wird, driften die Anionen a^- zur Anode und die Kationen k^+ zur Kathode und erzeugen dort durch ihre hohe Dichte große elektrische Grenzfelder. So ein Grenzfeld gleicht der in 2.1.5 beschriebenen Dipolschicht und wird elektrische Doppelschicht genannt. Die Mitte des Halbleiters wird somit feldfrei und das Potential fällt gänzlich über den elektrischen Doppelschichten ab. Die Grenzfelder führen dazu, dass die Injektionsbarrieren reduziert und Ladungsträger injiziert werden. Da die Mitte des Halbleiters feldfrei ist, diffundieren die Ladungsträger aufeinander zu und bilden Exzitonen. In der Regel wird das EDM bei schlechter Ladungsträgerinjektion angewendet.

Bei guter Ladungsträgerinjektion, wenn sich ohmsche Kontakte ausbilden, wird das Modell der elektrochemischen Dotierung (ECDM) [86] gebraucht, welches in Abbildung 2.7 (b) dargestellt ist. Dieses Modell stützt sich hauptsächlich auf die elektrochemische Dotierung des Halbleiters durch Ionen. Die Injektion der Löcher und Elektronen durch geringe elektrische Doppelschichten führt zu einer p- bzw. n-Dotierung an den Grenzflächen zwischen Elektroden und Halbleiter. Die elektrische

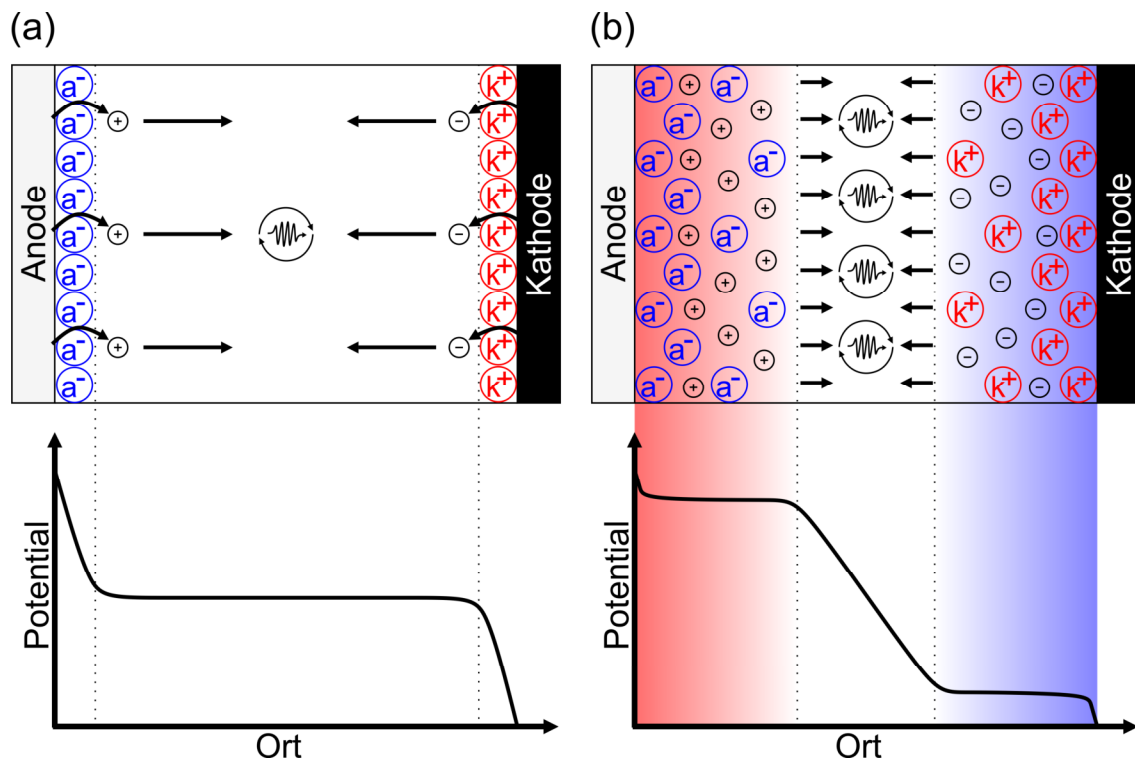


Abbildung 2.7: Skizzierung des elektrodynamischen Modells (EDM) (a) und des Modells der elektrochemischen Dotierung (ECDM) (b) anhand ihrer Anordnung innerhalb der LEC und dem entsprechenden Potentialverlauf. Im EDM bilden bei angelegter Spannung die Anionen a^- in blau und die Kationen k^+ in rot elektronische Doppelschichten am entsprechenden Elektrode-Halbleiter Übergang. Das Potential fällt über diese Doppelschichten ab und die Ladungsträger diffundieren im Feldfreien Inneren aufeinander zu (a). Im ECDM werden Ladungsträger über eine schmale elektronische Doppelschicht injiziert. Diese dotieren den Halbleiter, dargestellt als roter (p-Dotierung) und blauer (n-Dotierung) Bereich und werden durch die entsprechenden Ionen elektrostatisch kompensiert. In der Mitte bildet sich ein intrinsischer Bereich mit hohem elektrischem Feld, in dem die Ladungsträger aufeinander zu driften (b).

Ladung des p-dotierten Halbleiters wird durch die Anionen, die Ladung des n-dotierten Halbleiters durch die Kationen elektrostatisch kompensiert. Dies führt dazu, dass die Mitte des Halbleiters intrinsisch bleibt und sich eine p-i-n Struktur *in situ* bildet. Im intrinsischen Bereich ist somit ein relativ großes elektrisches Feld vorhanden, das durch die Raumladung der Ladungsträger entsteht. Die Ladungsträger driften daher im intrinsischen Bereich aufeinander zu und bilden Exzitonen. Durch die effiziente Dotierung und der einhergehenden guten Ladungsträgerinjektion, wird das ECDM bei ohmschen Kontakten verwendet.

In der Anwendung zeigt sich, dass EDM und ECDM nebeneinander existieren [87–89]. Dies hängt von der Fähigkeit ab, ob ohmsche Kontakte gebildet werden können, welche wiederum von der Höhe der Barrieren abhängt. Liegt nur ein ohmscher Kontakt vor, so tritt in der aktiven Schicht nur eine Art

von Dotierung auf [90], weswegen die Rekombinationszone in die Nähe der Elektrode verschoben wird, die den nicht ohmschen Kontakt bildet.

2.2.2.2 Elektrochemische Stabilität

Durch die Vielzahl an Materialien, die in der LEC Verwendung finden, gibt es unterschiedliche irreversible Prozesse, die zu einer verminderten Leistungsfähigkeit der Bauteile führen. Unter anderem kann die EL schwarze Flecken im Emissionsbild der LEC zeigen. Schwarze Flecken sind auf elektrochemische Reaktionen mit den Elektroden und den Salzen während der Lagerung zurückzuführen. Weiter können sie auch in Betrieb der LEC auftreten, wobei hochdotierte Bereiche im Halbleiter entstehen, die die Fluoreszenz auslöschen. Irreversible elektrochemische Reaktionen des Halbleiters und der Elektrode werden dabei von Feuchtigkeit und Sauerstoff unterstützt [91, 92].

Ein weiterer Grund können elektrochemische Seitenreaktionen mit dem IP sein [91, 93–95]. Der Transfer von Ladungsträgern auf das Halbleitermolekül kann als Oxidation, ein Elektron wird entnommen, und Reduktion, ein Elektron wird hinzugefügt, beschrieben werden. Wenn das IP jedoch eher als der Halbleiter eine Redoxreaktion eingeht, so wird der Ladungstransfer auf das IP bevorzugt. Dies hindert einerseits den Ladungstransfer in den Halbleiter, weswegen eine einseitige Ladungsträgerinjektion zu dotierten Regionen führt, die vollständig zur gegenüberliegenden Elektrode wachsen. Solche Ungleichgewichte können schließlich zu Mikrokurzschlüssen führen [96]. Zudem können hochreaktive Ionen der ionenlöslichen Polymere vorliegen, die ungewünschte Seitenreaktionen mit den in der LEC enthaltenen Materialien eingehen können, welche effektiv die aktive Schicht degradieren. Dies gilt im gleichen Fall für die Salze, die keine höheren Oxidations- und Reduktionsstufen ausbilden sollten. Aus diesem Grund ist es von großer Bedeutung, einen SPE zu finden, der ein weites elektrochemisches Stabilitätsfenster (ESW, engl.: electrochemical stability window) besitzt [93, 97, 98].

Im Vergleich zu OLEDs besitzen LECs durch ihre transienten Eigenschaften auch reversible Degradationsprozesse, durch die eine Relaxation der Zelle außerhalb des Betriebs möglich ist. Ohne angelegtes Potential diffundieren die Ionen zurück in den Gleichgewichtszustand. Hochdotierte Bereiche im Halbleiter reduzieren oder oxidieren zu ihrem ungeladenen Zustand und Zentren mit Lumineszenzlöschung verschwinden [92, 99].

2.2.3 Photometrische Einheiten und Kenngrößen

Die Messung von elektromagnetischer Strahlung erfolgt in den Naturwissenschaften durch radiometrische Größen, wie der Strahlungsenergie, die die Energie einer gewissen Anzahl von Photonen beschreibt oder dem Strahlungsfluss ϕ_e , der die Strahlungsenergie pro Zeit angibt. Wenn der Empfänger des Lichts jedoch kein technischer Detektor ist, sondern Lichtquellen für das

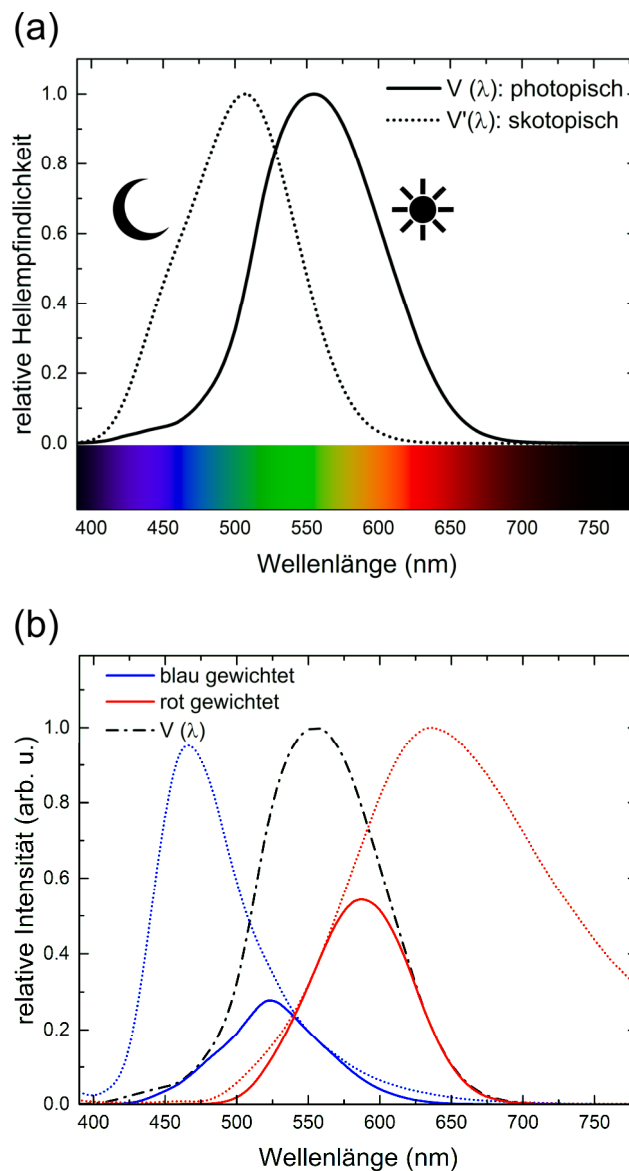


Abbildung 2.8: Relative Lichtempfindlichkeit des menschlichen Auges bei Tagessicht $V(\lambda)$ und bei Nachtsicht $V'(\lambda)$ (a). Darstellung der unterschiedlichen Gewichtung eines blauen und roten Spektrums mit $V(\lambda)$ (b).

menschliche Auge konzipiert sind, werden photometrische Einheiten benutzt. Der Grund dafür ist, dass die Rezeptoren im menschlichen Auge für unterschiedliche Wellenlängen verschiedene Empfindlichkeiten aufweisen. Die Umrechnung von radiometrischen zu photometrischen Einheiten erfolgt anhand einer Gewichtung mit der Hellempfindlichkeitskurve, auch V-Lambda-Kurve $V(\lambda)$, welche gemäß der internationalen Beleuchtungskommission (CIE, franz.: commission internationale de l'éclairage) die Lichtempfindlichkeit des menschlichen Auges bei Tageslicht darstellt. Bei schwachen Lichtverhältnissen ändert sich die Empfindlichkeit zur Nachtsicht $V'(\lambda)$. Die photopische Kurve, Tagsicht, und die skotopische Kurve, Nachtsicht, sind in Abbildung 2.8 (a) dargestellt. Wenn

zwei Lichtquellen unterschiedlicher Farbe mit derselben Anzahl an emittierten Photonen pro Zeiteinheit vom Auge wahrgenommen werden, so erscheint die Lichtquelle heller, deren Wellenlänge näher am Zentrum der V-Lambda-Kurve ist. Dies ist am Beispiel eines blauen und roten Spektrums in Abbildung 2.8 (b) dargestellt. Daher werden radiometrische Größen bei fester Wellenlänge mit $V(\lambda)$ und einem Faktor $K = 683 \text{ lm W}^{-1}$ multipliziert, wenn in SI-Einheiten gerechnet wird. Aus dem radiometrischen Strahlungsfluss lässt sich somit das photometrische Äquivalent, der Lichtstrom ϕ_v , anhand

$$\phi_v = K \int V(\lambda) \phi_e(\lambda) d\lambda \quad (2.3)$$

mit der Einheit Lumen (lm) berechnen. Der differentielle Lichtstrom $d\phi_v$, der in einen differentiellen Raumwinkel $d\Omega$ abgegeben wird, wird als Lichtstärke I_v in Candela ($\text{lm/sr} = \text{cd}$) bemessen und ist definiert als

$$I_v = \frac{d\phi_v}{d\Omega}. \quad (2.4)$$

Die Leuchtdichte L_v ist die relevante Größe, wenn die Strahlung von einem ebenen Flächenelement $\cos(\theta) dA$, typisch für OLEDs und LECs, in einem bestimmten Austrittswinkel θ aus ihrer normalen Richtung durch eine Öffnung mit dem Raumwinkel $d\Omega$ emittiert wird. Die Leuchtdichte mit der Einheit cd/m^2 wird anhand

$$L_v = \frac{dI_v}{\cos(\theta) dA} \quad (2.5)$$

berechnet. Im Rahmen dieser Arbeit werden, wenn nicht ausdrücklich erwähnt, nur photometrische Größen verwendet, weswegen im Folgenden die Indizes e und v vernachlässigt werden.

Die optoelektronische Charakterisierung organsicher Leuchtmittel erfolgt, indem die photometrischen Größen in Relation zu Strom und Spannung gesetzt werden, die für den Betrieb der Bauteile erforderlich sind. Hierdurch werden spezifische Kenngrößen ermittelt, wodurch ein genauer Vergleich zwischen verschiedenen Leuchtmitteln ermöglicht wird. Der Begriff Effizienz wird unterschiedlich ausgelegt. Die Stromeffizienz η gibt anhand

$$\eta = \frac{L}{J} \quad (2.6)$$

das Verhältnis aus Leuchtdichte und Stromdichte J in cd/A an. Zum Vergleich des Energieverbrauchs der Bauteile wird die Lichtausbeute η_p verwendet, welche den vorwärts emittierten Lichtstrom in Relation zur benötigten elektrischen Leistung P setzt.

Die Lichtausbeute wird in lm/W angegeben und berechnet sich anhand

$$\eta_p = \frac{\phi}{P}. \quad (2.7)$$

Um den gesamten Lichtstrom aus einem Bauteil zu messen, wird in der Regel eine Ulbricht-Kugel [100] verwendet, die leider im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Verfügung stand. Wenn nicht anders erwähnt, wurde die Lichtausbeute daher vereinfacht unter der Annahme gemessen, dass sich die organischen Leuchtmittel wie Lambertsche Emittoren mit $L = \text{const}$ verhalten [101, 102]. In diesem Fall kann Gleichung 2.5 über die Fläche und den Raumwinkel einfach zu

$$\phi = \pi AL \quad (2.8)$$

integriert werden und Gleichung 2.7 vereinfacht sich zu

$$\eta_p = \frac{\pi AL}{UI} = \frac{\pi \eta}{U}. \quad (2.9)$$

Dies soll jedoch nur eine einfache Näherung sein, da organische Leuchtmittel, wie später gezeigt, Lichtverluste für große Austrittswinkel θ aufweisen können.

Die externe Quanteneffizienz (EQE) gibt an, wie viele Photonen n_{photo} pro injizierte Elektronen n_e emittiert werden. Sie setzt sich aus der Wahrscheinlichkeit, dass Ladungsträger im Halbleiter rekombinieren η_{rek} , dem Anteil der Rekombinationspartner die in einem emittierenden Zustand sind (Singulett, Triplett) $\eta_{S/T}$, der Quantenausbeute des emittierenden Moleküls η_{PL} und der Effizienz der Lichtauskopplung der erzeugten Photonen η_{aus} mit

$$EQE = \frac{n_{photo}}{n_e} = \eta_{rek} \eta_{S/T} \eta_{PL} \eta_{aus} = IQE \eta_{aus} \quad (2.10)$$

zusammen. Die interne Quanteneffizienz (IQE) gibt demnach die Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon erzeugt wird, an. Die Elektronenanzahl lässt sich aus dem Strom anhand $n_e = I/e$ ermitteln. Die Anzahl der Photonen wird, wenn nicht anders erwähnt, mit der Annahme eines Lambertschen Emittors über die Leuchtdichte und das Spektrum $I(\lambda)$ bestimmt [101, 102]

$$n_{photo} = B_L \pi A C_L \int_{390}^{780} \frac{I(\lambda) \cdot \lambda}{K \cdot hc} d\lambda \quad (2.11)$$

$$C_L = \frac{L}{\int_{380}^{780} I(\lambda) V(\lambda) d\lambda}. \quad (2.12)$$

Der Faktor B_L dient zur Korrektur, falls die Lichtemission nicht der eines Lambertischen Emitters folgt. In diesem Fall ist die Leuchtdichte abhängig vom Austrittswinkel und der Lichtstrom eines nicht Lambertischen Emitters wird mit

$$\phi_{NL} = 2\pi A \int_0^{\frac{\pi}{2}} L_0 f(\theta) \sin \theta d\theta \quad (2.13)$$

beschrieben. Hierbei ist L_0 die Leuchtdichte bei einem Austrittswinkel von null Grad und $f(\theta)$ eine vom Austrittswinkel abhängige Funktion.

Aus dem Verhältnis der Leuchtdichte eines nicht Lambertischen Emitters und eines Lambertischen Emitters kann nun der Faktor B_L mit

$$B_L = \frac{\phi_{NL}}{\phi} = 2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} f(\theta) \sin \theta d\theta \quad (2.14)$$

bestimmt werden, der für Lambertische Emitter 1 wird.

Sowohl bei OLEDs als auch bei LECs ist die Einsatzspannung V_{on} als der Wert der Spannung definiert, der benötigt wird um 1 cd/m^2 zu erreichen. Anhand der Einsatzspannung lassen sich somit die Injektionsbarrieren einschätzen. Die Lebensdauer (OLT, engl.: operational lifetime) der Bauteile wird in der Regel durch t_{50} angegeben und ist die Zeit, nach der die Leuchtdichte auf die Hälfte des Maximums gesunken ist. Für das transiente Verhalten von LECs gibt es zusätzlich die Einsatzzeit t_{on} . Die Einsatzzeit ist definiert durch die Zeit zwischen dem Einschalten der Zelle und dem Zeitpunkt, zu dem die Leuchtdichte einen bestimmten vorgegebenen Wert erreicht. Typischerweise ist dieser gleich oder nahe der maximalen Leuchtdichte. Das transiente Verhalten der LECs macht ihre Leistung jedoch stark von der Messzeit und den Betriebsparametern abhängig. Der Aufbau eines standardisierten Charakterisierungsprotokolls fehlt und ist aufgrund des mehrdimensionalen Parameterraums von LECs nicht einfach. Es ist daher sehr schwer, die literaturbekannten Kenngrößen untereinander zu vergleichen.

2.2.4 Lichtmanagement

Eine ineffiziente Auskopplung der EL ist ein wesentlicher Verlustfaktor in organischen Leuchtmitteln. In konventionellen OLEDs kann die Auskoppel-effizienz bei nur ca. 20% liegen [103]. In Abbildung 2.9 (a) sind die wichtigsten optischen Verlustmechanismen dargestellt. SPP-Moden sind aufgrund longitudinaler Ladungsträgerdichteschwankungen am Halbleiter-Metall-Übergang für

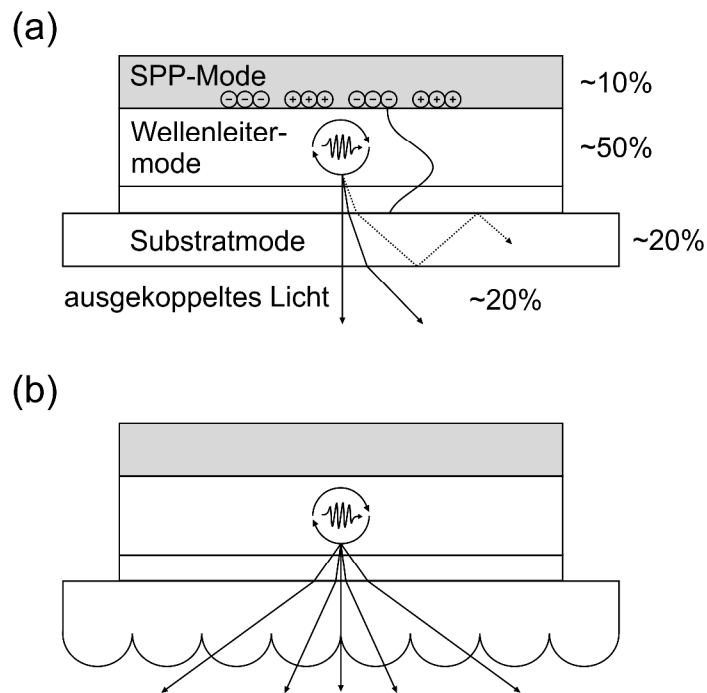


Abbildung 2.9: Verlustmechanismen in organischen Leuchtmitteln (a). Reduzierung der Substratmoden durch Oberflächenmodifikation des Substrats anhand Mikrolinsen (b).

ca. 10% des Verlustes verantwortlich [104, 105]. Ein Großteil mit ca. 50% des Verlustes geschieht durch Wellenleitermoden, die in den organischen Schichten und der transparenten Elektrode entstehen, da diese Materialien meist höhere Brechungsindizes als das Substrat aufweisen und somit viele Photonen innerhalb dieser Wellenleitermoden bleiben. Da sich die Schichtdicken im Bereich der Wellenlänge befinden, muss eine genauere Untersuchung anhand einer wellenoptischen Betrachtung erfolgen [106]. Zuletzt werden bei *bottom*-Emission ca. 20% der Photonen in Substratmoden gefangen. Da Substrate in der Regel deutlich größer als die Wellenlänge sind, kann eine strahlenoptische Betrachtung erfolgen. Da der Brechungsindex des Substrats n_{Sub} in der Regel höher ist als der der umgebenen Luft n_{Luft} , wird austretendes Licht von der Oberflächennormale weggebrochen. Dies kann nur bis zu einem Austrittswinkel von 90° erfolgen, wenn austretendes Licht parallel zur Substratoberfläche verlaufen würde. Für größere Eintrittswinkel entsteht Totalreflexion und das Licht kann das Substrat nicht verlassen. Der Winkel ab dem Totalreflexion vorliegt lässt sich aus den Fresnelschen-Formel ermitteln und schreibt sich als

$$\theta_{tot} = \arcsin\left(\frac{n_{Luft}}{n_{Sub}}\right), n_{Luft} < n_{Sub}. \quad (2.15)$$

Aus diesem Grund wurden unterschiedliche Lösungen entwickelt, anhand derer das Lichtmanagement in organischen Leuchtmitteln verbessert werden kann. Durch Erzeugung einer

Mikrokavität in der Emitterschicht kann die spontane Emissionrate erhöht werden [107, 108]. SPPs haben einen gut definierten Wellenvektor, weshalb periodische Mikrostrukturen zur Bragg-Streuung solcher Moden genutzt werden können [109, 110]. Auch Wellenleitermoden lassen sich durch Bragg-Streuung [111], aber auch durch photonische Kristalle [112] reduzieren. Vielversprechend sind Methoden, die Substratmoden unterdrücken, da hier nur die optische Komponente beachtet werden muss. Anhand von Streupartikeln im Substrat kann im Substrat gefangenes Licht durch Streuung an den Partikeln in günstigeren Winkeln zum Substrat-Luft Übergang abgelenkt werden [113]. Durch die Verwendung von Substratmaterialien, meist Aerogelen, deren Brechungsindizes sich denen von Luft annähern, kann der aus Gleichung 2.15 bekannte Winkel der Totalreflexion θ_{tot} erhöht werden, was in Kombination mit Streueffekten zu einer verbesserten Lichtauskopplung führt [114]. Umgekehrt werden auch Substrate mit hohem Brechungsindex verwendet, um die Auskopplung aus der aktiven Schicht in das Substrat zu verbessern [115]. Generell reicht es jedoch aus, die Substratoberfläche aufzurauen [116, 117] oder zu strukturieren. Die Strukturierung erfolgt durch das Aufbringen von Mikrokugeln auf das Substrat [113], die zur Lichtstreuung führen oder durch Mesa Strukturen [118], die das emittierte Licht bündeln. Die am meist verbreiteten Variante ist der Gebrauch von Mikrolinsen [119–121], welche in Abbildung 2.9 (b) skizziert sind. Durch ihre halbkugelförmige Struktur an der Substrat-Luft-Grenzfläche können Mikrolinsen auch einen Teil der Strahlung mit hohem Winkel auskoppeln, wodurch sich die Effizienz der Leuchtmittel erhöht. Selbst wenn das Licht von einer Linse in das Substrat reflektiert wird, kann es nach erneuter Reflexion von der Metallkathode extrahiert werden.

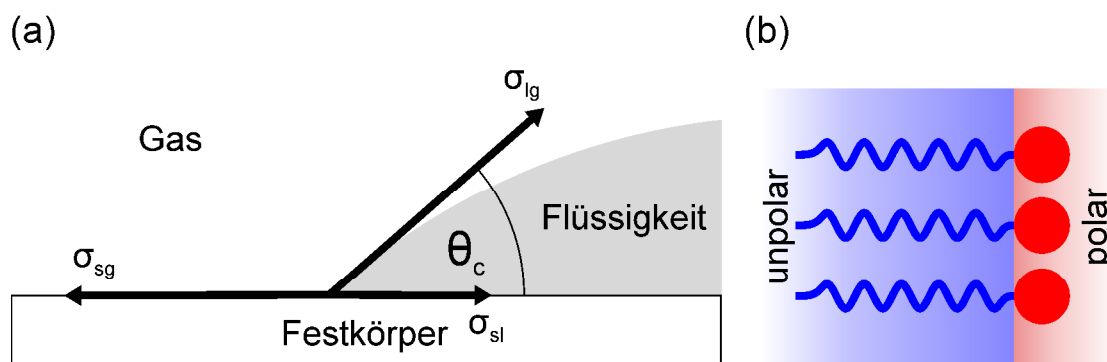


Abbildung 2.10: Darstellung eines Dreiphasen-Punktes mit dem Kontaktwinkel θ_c zwischen Festkörper und Flüssigkeit und der freien Oberflächenenergie σ_{sg} , der Grenzflächenspannung σ_{sl} und der Oberflächenspannung σ_{lg} (a). Skizzierung von Tensiden, deren unpolarer hydrophober Anteil (blau) in unpolare Lösungsmittel und polarer hydrophiler Anteil (rot) in polare Lösungsmittel ragen (b).

2.3 Kontakt von Tinte und Substrat

Anhand moderner Druckprozesse kann ein Material auf ein Substrat in einer gewünschten Struktur, sei es eine gleichmäßige Fläche oder ein feines Muster, transferiert werden. In der Regel handelt es sich um flüssige Tinten, die daraufhin auf dem Substrat trocknen und die applizierte Struktur abbilden. Während der Trocknung kann die Tinte jedoch von dieser Struktur abweichen, weswegen sich das Druckbild verändert. So können akkurate Kanten verlaufen oder die Tinte zieht sich im Extremfall wie beim Lotos-Effekt zu einem Tropfen zusammen, der vom Substrat abperlt. Im Folgenden wird daher erklärt, welche Eigenschaften von Tinte und Substrat für dieses Verhalten ausschlaggebend sind und wie sie beeinflusst werden können.

2.3.1 Benetzbarkeit

Die Ausbildung der Grenzfläche zwischen einer Flüssigkeit und einem Festkörper wird durch die Benetzbarkeit beschrieben. Breitet sich die Flüssigkeit beliebig weit aus, im Extremfall zu einer monomolekularen Schicht auf dem Festkörper, so wird die Grenzfläche maximiert und es wird von vollständiger Benetzung gesprochen. Das andere Extrem ist, wie bereits erwähnt, die Minimierung der Grenzfläche, wenn sich die Flüssigkeit zu einer Kugel formt. In diesem Fall liegt keine Benetzung vor. Die Benetzung wird anhand des Kontaktwinkels θ_c zwischen Festkörper und Flüssigkeit bemessen, welcher in Abbildung 2.10 (a) dargestellt ist. Zwischen 0° und 180° gilt ein Festkörper als benetzbar. Anhand der Young'schen Gleichung

$$\sigma_{sg} = \sigma_{sl} + \sigma_{lg} \cos(\theta_c) \quad (2.16)$$

Kann der Kontaktwinkel mit der freien Oberflächenenergie (SFE, engl.: surface free energy) des Festkörpers σ_{sg} , der Grenzflächenspannung σ_{sl} zwischen Festkörper und Flüssigkeit und der Oberflächenspannung (ST, engl.: surface tension) der Flüssigkeit σ_{lg} verbunden werden. Diese beschreiben die Arbeit in mN/m, die benötigt wird, um die Grenzfläche zwischen den jeweiligen Phasen zu vergrößern. Die Indizes geben jeweils die entsprechende Grenzfläche zwischen den Phasen, fest *s* (engl.: solid), flüssig *l* (engl.: liquid) und gasförmig *g*, an. Moleküle, die sich in derselben Phase befinden, können mehr attraktive Wechselwirkungen erfahren als Moleküle, die sich an der Phasengrenze befinden. Daher ist es für sie energetisch günstiger, die Grenzfläche zu minimieren.

Die SFE eines Substrats kann nun anhand der Kontaktwinkel mit unterschiedlichen Flüssigkeiten mit bekannter ST nach der Methode von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble ermittelt werden. Die SFE und die ST werden hierfür in einen dispersen und polaren Anteil aufgeteilt (Indizes D und P entsprechend) und die Grenzflächenspannung kann als

$$\sigma_{sl} = \sigma_{sg} + \sigma_{lg} - 2(\sqrt{\sigma_{sg}^D \sigma_{lg}^D} + \sqrt{\sigma_{sg}^P \sigma_{lg}^P}) \quad (2.17)$$

geschrieben werden. Die Grenzflächenspannung ist demnach davon abhängig, ob die dispersen und polaren Anteile der festen Phase mit den entsprechenden Anteilen der flüssigen Phase wechselwirken können [122–124]. Durch die Kombination aus Gleichung 2.16 und 2.17 kann eine lineare Gleichung der Form $y = m \cdot x + n$ aufgestellt werden

$$\frac{\sigma_{lg}(1 + \cos(\theta_c))}{2\sqrt{\sigma_{lg}^D}} = \sqrt{\sigma_{sg}^P} \cdot \sqrt{\frac{\sigma_{lg}^P}{\sigma_{lg}^D}} + \sqrt{\sigma_{sg}^D} \quad (2.18)$$

aus deren Steigung m und y -Achsenabschnitt n der polare und disperse Anteil der SFE entsprechend ermittelt werden können. Auf gleiche Weise können bei bekannter SFE von unterschiedlichen Substraten der polare und disperse Anteil der ST einer Tinte nach

$$\frac{\sigma_{lg}(1 + \cos(\theta_c))}{2\sqrt{\sigma_{sg}^P}} = \sqrt{\sigma_{lg}^D} \cdot \sqrt{\frac{\sigma_{sg}^D}{\sigma_{sg}^P}} + \sqrt{\sigma_{lg}^P} \quad (2.19)$$

ermittelt werden.

Diese Werte lassen sich in einer Benetzungskurve darstellen, in der der polare Anteil $y = \sigma_{lg}^P$ über dem dispersen Anteil $x = \sigma_{lg}^D$ aufgetragen wird. Hierfür wird angenommen, dass eine sehr gute Benetzung für Kontaktwinkel gegen 0° stattfindet. Gleichung 2.18 lässt sich demnach als

$$x + y = \sqrt{y\sigma_{sg}^P} + \sqrt{x\sigma_{sg}^D} \quad (2.20)$$

schreiben, mit den zwei Lösungen

$$y_{1,2} = \frac{1}{2} \left(\sigma_{sg}^P \pm \sqrt{\sigma_{sg}^P{}^2 + 4\sigma_{sg}^P \sqrt{x\sigma_{sg}^D} - 4x\sigma_{sg}^P + 2\sqrt{x\sigma_{sg}^D} - 2x} \right). \quad (2.21)$$

Lösungsmittel, die sich innerhalb der Benetzungskurve des jeweiligen Substrats aufhalten, benetzen das Substrat, Lösungsmittel, die sich außerhalb befinden, benetzen es nicht.

Durch Behandlung der Substrate mit Gasplasmen, wie Sauerstoff- oder Argonplasma oder selbstorganisierten Monoschichten, kann die SFE vergrößert werden, was zu einer größeren Fläche unter der Benetzungskurve führt [125, 126]. Weiter kann auch die ST der Tinte durch Tenside reduziert werden, was im Folgenden beschrieben wird.

2.3.2 Tenside

Anhand oberflächenaktiver Substanzen, sogenannter Tenside (engl.: surface activating agents, kurz surfactants) kann die ST von Flüssigkeiten reduziert werden. Tenside bestehen aus einem unpolaren hydrophoben Teil und einem polaren hydrophilen Teil. Wird beispielsweise unpolares Öl in Wasser geträufelt, so ziehen sich die Öltröpfchen zusammen und bilden eine möglichst geringe Grenzfläche zu Wasser. Wird ein Tensid hinzugegeben, so wird die Oberfläche vollständig mit Tensidmolekülen überzogen. Der hydrophile Teil des Tensids ragt ins Wasser und der hydrophobe Teil ins Öl. Dies ist in Abbildung 2.10 (b) dargestellt. Somit bestreben die Grenzflächenmoleküle von Öl und Wasser nicht mehr die Oberfläche zu reduzieren, da sie durch das Tensid stabilisiert sind. Aus diesem Grund werden Tenside in Spülmitteln eingesetzt, da sie Fette und Öle im Wasser binden können. Selbiger Effekt ist demnach auch für die typische Seifenblasenbildung an der Flüssigkeit-Gas-Grenzfläche verantwortlich. In der Anwendung in Tinten wird somit die ST reduziert, die Grenzfläche zwischen Tinte und Substrat wird vergrößert, die Tinte benetzt das Substrat und der Kontaktwinkel wird kleiner. Die Veränderung der ST und somit der Einfluss der Tenside kann anhand eines Tensiometers untersucht werden, bei dem die Zugkraft der Tinte auf einen in ihr eingetauchten Messkörper ermittelt wird. Tenside werden nach ihrer hydrophilen Gruppe sortiert, weswegen es anionische, kationische und zwitterionische Tenside in Form von Salzen, aber auch nichtionische Tenside gibt. Neben der Reinigung und Benetzung finden sie weiter Verwendung zur Stabilisierung von Emulsionen und Dispersionen.

3 Methoden

In diesem Kapitel werden unterschiedliche Prozesstechnologien zur Probenerzeugung und Messmethoden zur Charakterisierung vorgestellt. In Abschnitt 3.1 wird die Probenerzeugung mit Hinblick auf den Übergang von Labormaßstab zu Druckprozessen beschrieben. In Abschnitt 3.2 werden die unterschiedlichen Methoden zur Charakterisierung beschrieben, anhand derer die Tinte, die Substrate, sowie die aktiven Schichten untersucht wurden. In Abschnitt 3.3 wird erklärt, wie die Materialien, hauptsächlich im fertigen Leuchtmittel, elektrochemisch oder optoelektronisch charakterisiert wurden.

3.1 Probenerzeugung

In der frühen Entwicklungsphase einer Technologie konzentrieren sich die Arbeiten in der Regel auf das Verständnis grundlegender Funktionsprinzipien und die Verbesserung der Bauteile. Hierfür wurden konventionelle Fertigungsprozesse entwickelt, die im Labormaßstab schnelle, variable und reproduzierbare Ergebnisse liefern, wie thermisches Verdampfen oder Rotationsbeschichtung. Die Idee einer lösungsmittelbasierten Materialprozessierung fußt jedoch auf dem Hauptkonzept der kostengünstigen und großtechnischen Fertigung auf starren oder flexiblen Substraten. Aus diesem Grund wurden skalierbare Prozesstechnologien, wie der Inkjet-Druck, das Rakeln und die Nanoprägelithografie (NIL, engl.: nanoimprint-lithography), in dieser Arbeit verwendet, die im Folgenden vorgestellt werden. Generell wird zwischen Kontaktdruck und kontaktlosem Druck unterschieden. Weiter werden Druckprozesse zwischen digitalen, bei denen die Strukturierung des Druckbilds am Computer relativ schnell variiert werden kann, und analogen Drucktechnologien sondiert. Für eine detaillierte Beschreibung aller Drucktechnologien sei an dieser Stelle auf Grundlagenliteratur verwiesen [127].

Die gesamte Probenerzeugung erfolgte in einem Reinraum der ISO-Klassen 6 - 8, um die Konzentration von luftgetragenen Teilchen auf ein Minimum zu reduzieren. Kleinste Staubpartikel im Mikrometerbereich übersteigen die Schichtdicken der Bauteile um mehrere Größenordnungen und können beispielsweise zu Kurzschlüssen und Trocknungsartefakten führen, die bei Druckprozessen unerwünscht sind. Teile der Arbeiten wurden innerhalb mit Stickstoff gefüllter Handschuhkästen durchgeführt. Empfindliche Materialien und Prozesse können so vor ungewollten Reaktionen mit Sauerstoff oder Wasser geschützt werden.

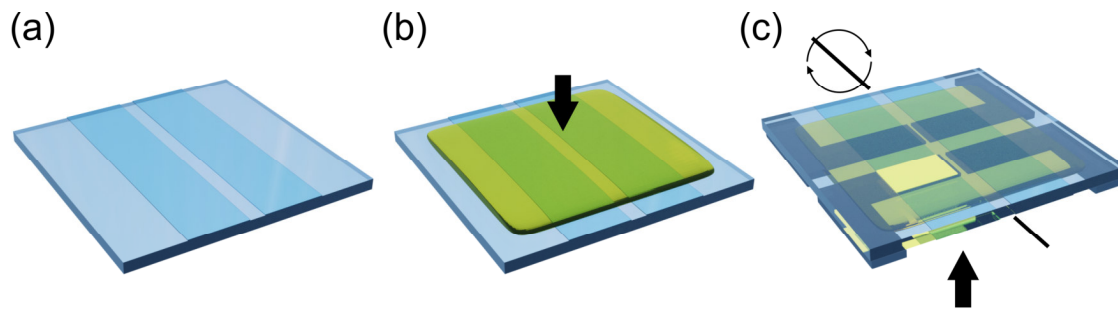


Abbildung 3.1: Standard Leuchtmittel Layout (SLL). Transparentes 2,5 cm auf 2,5 cm Substrat mit zwei transparenten *Bottom*-Elektroden mit der Breite von 0,6 cm (a). Aufbringen der aktiven Schicht (b). Aufbringen der *Top*-Elektroden mit einer Breite von 0,4 cm, Ansicht um 180° gedreht (c). Bei Kontaktierung der beiden Elektroden links vorne leuchtet der hellgelb eingezeichnete Pixel. Die schwarzen Pfeile geben die Richtung der Materialaufbringung vor.

Wenn nicht anders erwähnt, wurden Proben im Standard-Leuchtmittel-Layout (SLL) hergestellt, welches in Abbildung 3.1 dargestellt ist. Zwischen einer transparenten *Bottom*-Elektrode mit der Breite 0,6 cm und einer *Top*-Elektrode der Breite 0,4 cm wird die aktive Schicht eingebracht. Ein aktiver Pixel mit einer Fläche von 0,24 cm² ist in hellgelb bei *Bottom*-Emission eingezeichnet. Alle verwendeten Materialien und die detaillierten Herstellungsprozesse können im Anhang A.1-5 nachgelesen werden.

3.1.1 Thermisches Verdampfen

Thermisches Verdampfen gehört zu den Methoden der physikalischen Gasphasenabscheidung und ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Materialien, die aufgetragen werden sollen, werden in Spindeln oder Booten aus Wolfram oder Molybdän (Metall, anorganische Materialien) oder in Quarztiegeln in Wolfram-Heizkörben (organische Materialien), den sogenannten Quellen, platziert. Die Quellen werden an Kupferheizarmen in der Verdampferkammer befestigt. Die Substrate werden mit einer Schattenmaske bedeckt, die zur Strukturierung dient und an einem drehbaren Halter angebracht ist. Anschließend wird die Kammer geschlossen und auf einen Druck von $< 10^{-6}$ mbar gebracht. Der Verdampfungsprozess beginnt, indem Strom durch die Quelle geleitet und sie resistiv auf ihre Verdampfungstemperatur aufgeheizt wird. Das Material verdampft und strahlt radial in alle Richtungen, die nicht abgeschirmt sind, in die Verdampferkammer ab. Mit einer Blende kann der direkte Weg zwischen Quelle und Substrat abgedeckt werden. Auf den kälteren Substraten kondensiert der Dampf und bildet einen kontinuierlich wachsenden Film. Die Schichtdicke kann über die Abscheidungsrate eingestellt werden, welche anhand einer Quarzwaage gemessen wird. Die Quarzwaage überwacht die Änderung ihrer Eigenfrequenz, die sich aufgrund des Massenanstiegs

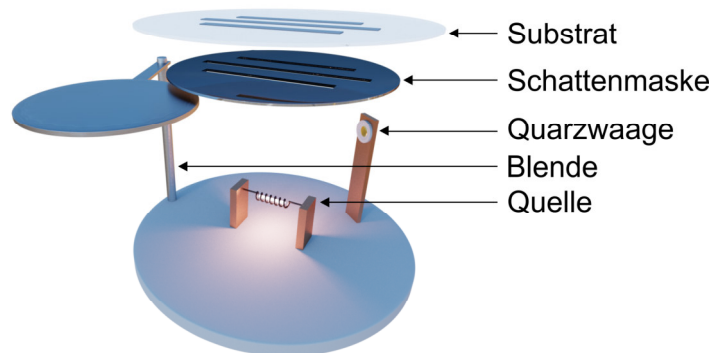


Abbildung 3.2: Aufbau eines thermischen Verdampfers innerhalb einer Vakuumkammer (nicht dargestellt). In der Quelle wird das Material verdampft, welches in alle Richtungen abstrahlt. Das Material kondensiert auf dem Substrat und bildet einen Film. Anhand der Schattenmaske kann der Film strukturiert werden, dessen Schichtdicke über eine Quarzwaage kontrolliert wird. Die Blende kann zwischen Quelle und Substrat geschoben werden, um die Materialabscheidung zu unterbrechen.

durch abgeschiedenes Material verschiebt. Die Verdampfung erfolgt im Hochvakuum, damit das verdampfte Material auf seinem Weg zum Substrat keine Kollisionen erleidet und das abgeschiedene Material so nicht verunreinigt wird. Durch das Erzeugen des Vakuums ist dieser Prozess sehr langsam. Weiter wird ein Großteil des Materials auf den Wänden der Kammer und auf der Schattenmaske aufgebracht und nur ein Bruchteil landet auf dem Substrat. In dieser Arbeit wurde eine *MB-ProVap 3G* Aufdampfanlage von *M. Braun* verwendet.

3.1.2 Rotationsbeschichtung

Rotationsbeschichtung wird hauptsächlich im Labormaßstab eingesetzt und ist für die Massenanfertigung durch die langsame Prozessgeschwindigkeit und einen hohen Materialverbrauch eher ungeeignet. Ein kommerzieller Rotationsbeschichter besteht aus einem Substrathalter, der sich mit einer gewünschten Rotationsgeschwindigkeit für eine bestimmte Zeit drehen kann. Der Prozess ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Anhand Mikropipetten wird die Tinte auf das Substrat aufgebracht. Das Substrat wird danach mit typischen Frequenzen von 500 - 5000 Umdrehungen pro Minute (rpm, engl.: revolutions per minute) für ca. 30 - 120 s gedreht. Zusätzlich lässt sich die Beschleunigung anpassen, um mögliche Scherkräfte anzupassen. Die Rotation wirft überschüssige Lösung ab und es

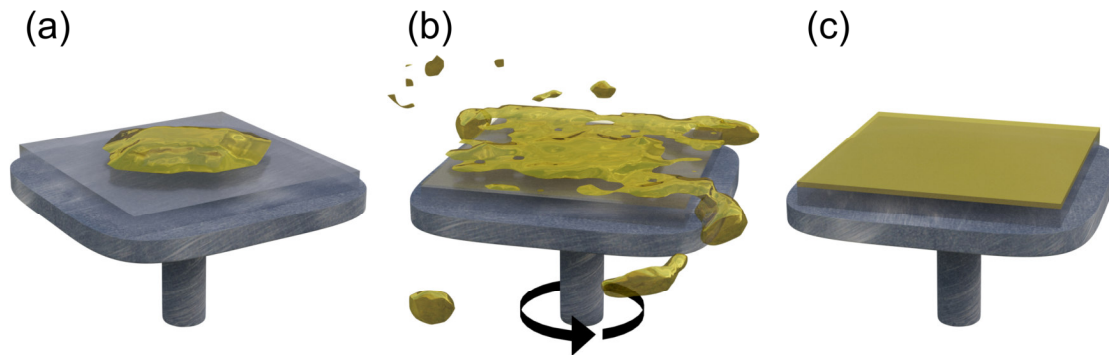


Abbildung 3.3: Rotationsbeschichtung in drei Schritten. Auf ein Substrat im Substrathalter wird Tinte aufgebracht (a). Durch Rotation wird überschüssige Tinte abgeschleudert (b) und es bildet sich ein sehr ebener Nassfilm, der noch während der Rotation trocknet (c).

bildet sich ein ebener Nassfilm der zu einer Schicht im Nanometerbereich trocknet. Die Schichtdicke ist abhängig von der Lösungskonzentration, Viskosität und Schleudergeschwindigkeit und kann über diese Parameter angepasst werden. In dieser Arbeit wurden Rotationsbeschichter aus der Reihe *SPIN* von *SPS-Europe (ATM)* verwendet.

3.1.3 Inkjet-Druck

Der Inkjet-Druck oder auch Tintenstrahldruck ist ein berührungsloses Abscheidungsverfahren und wird in Abbildung 3.4 gezeigt. Tinte wird in Form von kleinen Tröpfchen von definiertem Volumen aus einem Druckkopf mit Düsen gezielt auf ein Substrat ausgestoßen [128, 129]. Die Schichtdicke der Filme wird über die Anzahl der auf eine bestimmte Fläche abgegebenen Tröpfchen und die Konzentration der Tinte eingestellt. So können hochaufgelöste Muster mit einer Punktdichte bis um die 1200 Punkte pro Zoll (dpi, engl.: dots per inch) direkt aus einem digitalen Quellbild erzeugt werden. Es gibt zwei Hauptbetriebsarten, der kontinuierliche Tintenstrahldruck, bei dem kontinuierlich Tröpfchen erzeugt werden, von denen nur ein Teil auf dem Substrat landet, und der *Drop-on-Demand-Druck* (aus dem Englischen.: Tropfen bei Bedarf). Der *Drop-on-Demand-Druck* erzeugt nur gezielt an den Stellen Tropfen, an denen sie benötigt werden. Die Tröpfchenbildung im Druckkopf erfolgt thermisch, piezoelektrisch, elektrostatisch oder akustisch. In piezoelektrischen Druckköpfen befindet sich ein piezoelektrischer Kristall, der mit einer gewünschten Spannungswellenform seine Form verändert. Durch rasches Zusammenziehen und Ausdehnen des Kristalls kann erst Tinte aus dem Tintenbehälter gezogen werden, um danach durch schnellen

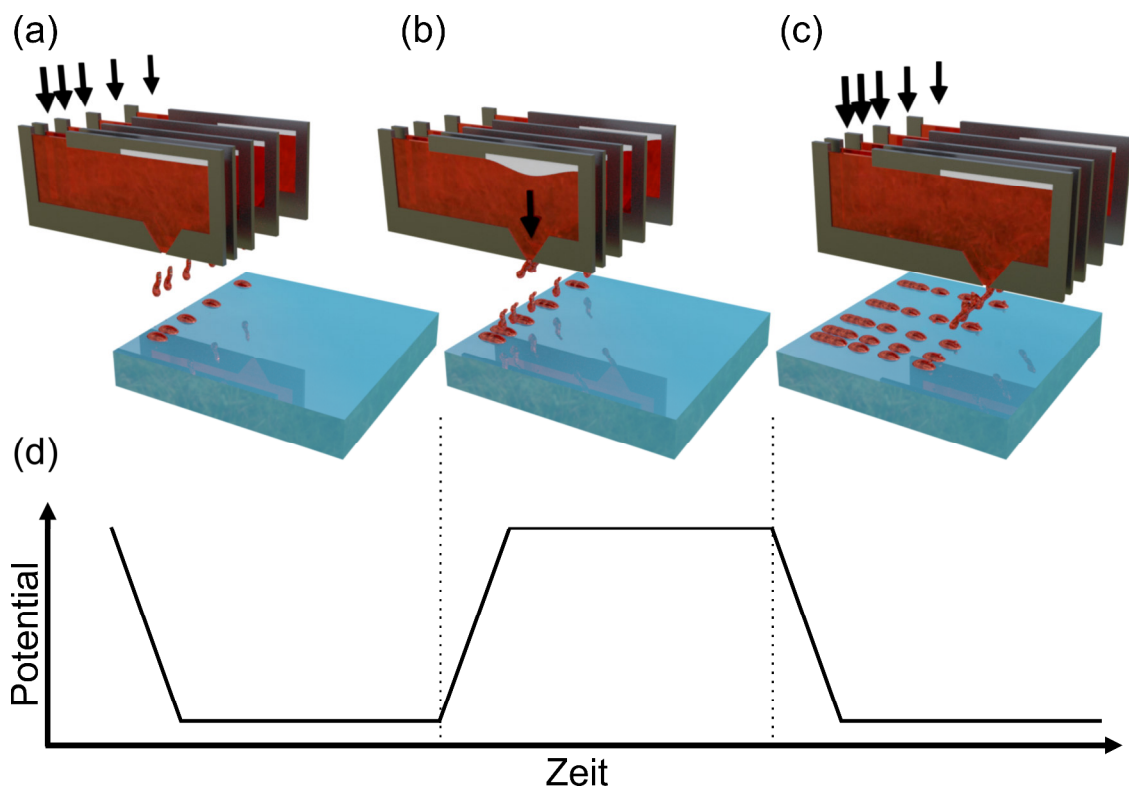


Abbildung 3.4: Prinzip des Inkjet-Drucks anhand des *Drop-on-Demand*-Drucks. Der Druckkopf wird mit Tinte versorgt, angedeutet durch die schwarzen Pfeile (a). Durch Erhöhung des Drucks durch ein Piezoelement (grau) werden kleine Tröpfchen aus der Düse ausgeschieden (b). Durch Reduzierung des Drucks wird Tinte in den Druckkopf nachgezogen (c). Das Piezoelement wird durch individuelle und tintenbedingte Wellenformen gesteuert (d). Die Tropfen landen gezielt auf dem Substrat und können mit unterschiedlichen Abständen zu Mustern strukturiert werden.

Druckanstieg aus der Düse ausgestoßen zu werden. Je nach Methode muss jedoch die Tintenformulierung angepasst werden. Generell sollten Tinten eine niedrige Viskosität und eine hohe *ST* aufweisen, um die Tröpfchenbildung zu erleichtern. In dieser Arbeit wurden ein *PIXDRO LP50* von *Meyer Burger* und ein *Dimatix Materials Printer DMP-2850* Inkjet Drucker von *Fujifilm* mit 10 pl *Dimatix Materials Cartridge* Druckköpfen von *Fujifilm* verwendet.

3.1.4 Rakel

Der Rakelprozess ist eine Beschichtungstechnik zur Herstellung von dünnen Schichten auf großflächigen Substraten. Der Grundaufbau ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Zwischen einer scharfen Klinge, der Rakel, und dem Substrat wird die Tinte appliziert und es bildet sich ein Meniskus. Die Rakel wird bei einem festen Abstand zum Substrat d und einer festen Geschwindigkeit v über das

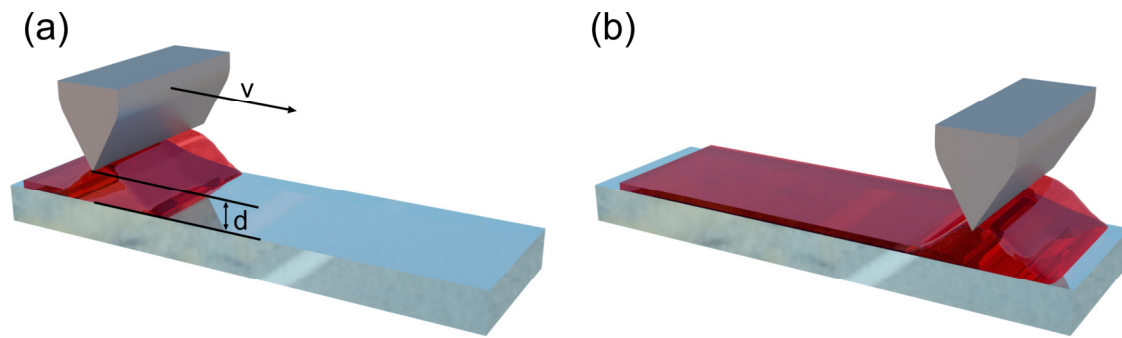


Abbildung 3.5: Rakelprozess in zwei Schritten. Tinte wird zwischen einer spitzen Klinge, der Rakel, und dem Substrat mit dem Abstand d aufgebracht und es bildet sich ein Meniskus (a). Die Rakel wird mit einer Geschwindigkeit v über das Substrat gezogen und hinterlässt einen Nassfilm, der danach trocknet (b).

Substrat gezogen und es formt sich ein Nassfilm hinter der Klinge, der danach trocknet. Die Schichtdicke des Films hängt von den Tinteneigenschaften, sowie von d und v ab. Das zugrundeliegende physikalische Prinzip ähnelt dessen der Tauchbeschichtung nach Landau und Levich [130, 131]. Der Rakelprozess gilt als sehr materialsparsam, da im Gegensatz zur Rotationsbeschichtung nur geringe Tintenverluste auftreten und das gesamte Material auf dem Substrat verbleibt. Das Einstellen passender Prozessparameter ist jedoch sehr aufwändig, wodurch bei der Prozessentwicklung viel Material aufgewendet werden muss. Durch Rakeln lassen sich jedoch auch höhere Schichtdicken im Mikrometerbereich herstellen, zudem kann der Rakelprozess leicht auf industrielle Rolle-zu-Rolle Druckprozesse übertragen werden. In dieser Arbeit wurde ein automatisches ZAA 2300 Filmziehgerät von *Zehntner* verwendet.

3.1.5 Nanoprägelithografie

Durch NIL können Mikro- und Nanometerstrukturen in einem industriell relevanten Prozess zuverlässig, kostengünstig und mit hohem Durchsatz hergestellt werden [132, 133]. Das Funktionsprinzip der NIL ist in Abbildung 3.6 veranschaulicht. Die NIL beruht auf der Reproduktion einer Form mit Oberflächenstrukturen, dem Master. Der Master wird mit kontrolliertem Druck auf ein thermoplastisches Substrat gepresst. Das Substrat wird dabei auf eine Temperatur aufgeheizt, bei der es verformbar ist, in der Regel der Glasübergangstemperatur. Aus der Kombination von Druck und Temperatur wird das Substrat deformiert und es bildet sich ein Negativ des Masters im Substrat. Damit das Negativ erhalten bleibt, wird das Substrat bei gleichem Druck auf Raumtemperatur gekühlt. Sobald das Substrat wieder fest ist, kann der Druck reduziert und der Master entfernt werden. In dieser Arbeit wurde ein *CNI* Nanoimprinter von *NIL Technology* verwendet.

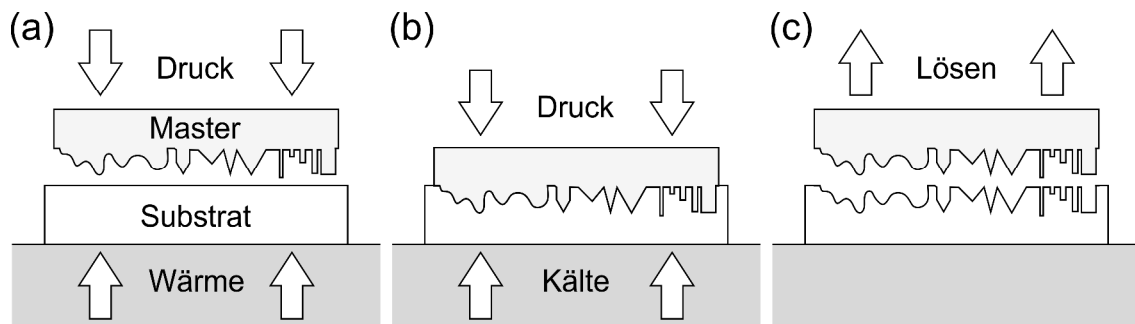


Abbildung 3.6: Prägeverfahren von Substraten in drei Schritten. Ein thermoplastisches Substrat wird erhitzt, bis es verformbar ist und ein Master wird in das Substrat gepresst (a). Der Druck wird beibehalten und das Substrat wird heruntergekühlt, bis das Substrat wieder fest ist (b). Der Master kann vom Substrat gelöst werden und das Negativ des Masters wurde im Substrat abgebildet (c).

3.2 Materialcharakterisierung

Sowohl die ST der Tinte, als auch die SFE der Substrate müssen ermittelt und aufeinander abgestimmt werden, damit der Druckprozess und die Trocknung der Tinte in die gewünschte Struktur gelingt. Außerdem muss die Morphologie der getrockneten Materialien und der Substrate bekannt sein, um Rückschlüsse auf die Eigenschaften der organischen Leuchtmittel schließen zu können und diese anzupassen. Aus diesem Grund werden im Folgenden die Methoden zur Materialcharakterisierung vorgestellt.

3.2.1 Kontaktwinkelmessplatz

Anhand des Kontaktwinkelmessplatzes kann der Kontaktwinkel zwischen Tinte und Substrat ermittelt werden, um die SFE des Substrats oder die ST der Tinte zu berechnen. Hierfür werden wenige Mikroliter der Tinte mit einer Auflösung von $0.1 \mu\text{l}$ auf das Substrat dosiert und der Kontaktwinkel wird hochaufgelöst von der Seite abgefilmt. Anhand einer automatischen Bilderkennungssoftware kann der Kontaktwinkel schnell und präzise ausgelesen werden. In dieser Arbeit wurde ein *Drop Shape Analyzer – DSA100* von Krüss mit einer Auflösung von 0.01° verwendet.

3.2.2 Tensiometer

Um die ST einer Tinte zu ermitteln, werden Tensiometer verwendet. In dieser Arbeit wurde ein Kraft-Tensiometer verwendet, bei dem eine Platte senkrecht in die zu untersuchende Tinte eingetaucht wird. Dies ist in Abbildung 3.7 veranschaulicht. Das Tensiometer misst die Zugkraft F der Tinte auf die Platte in Bezug auf die benetzte Länge L , welche die Länge der Grenzlinie zwischen Festkörper, Flüssigkeit und Gas darstellt.

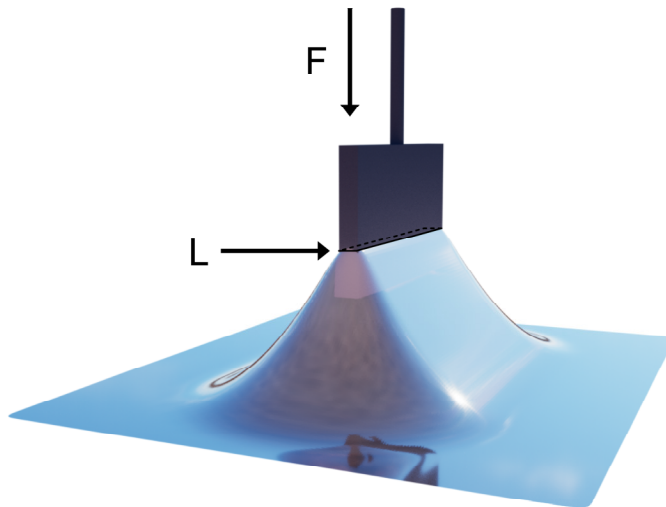


Abbildung 3.7: Prinzip eines Krafttensiometers. Eine in Flüssigkeit getauchte Platte erfährt durch diese eine Kraft F . Für verschwindend kleine Kontaktwinkel und der Länge der Benetzungskante L wird die ST nach Wilhelmy ermittelt [134].

Die ST σ_{lg} kann nach Wilhelmy [134] somit als

$$\sigma_{lg} = \frac{F}{L \cos(\theta_c)} \quad (3.1)$$

mit dem Kontaktwinkel θ_c geschrieben werden. Da die Platte aus Platin besteht, welches sie chemisch inert macht und sie leicht reinigen lässt, besitzt sie eine sehr hohe SFE. Flüssigkeiten benetzen das Platin dementsprechend gut und es bildet sich ein Kontaktwinkel von nahezu 0° . Der Kosinus im Nenner vereinfacht sich somit auf 1 und die ST kann direkt aus der Ziehkraft und der benetzten Länge ermittelt werden. In dieser Arbeit wurde ein *Force Tensiometer - K100* von *Krüss* mit einer Auflösung von $10 \mu\text{g}$ verwendet.

3.2.3 Profilometer

Die Schichtdickenbestimmung wurde durch ein taktiles Profilometer durchgeführt, dessen Prinzip in Abbildung 3.8 veranschaulicht ist. Bei der taktilen Profilometrie wird eine kleine Diamantnadel über die Oberfläche des Materials gezogen, um ein zweidimensionales, digitales Abbild der Topographie zu erhalten. Wird im rechten Winkel über einen Kratzer gemessen, so gibt die Höhendifferenz Aufschluss über die Schichtdicke. Selbst kleine Schichtdicken von unter 10 nm können somit gut ermittelt werden. Die Messungen wurden mit einem *Dektak 150 Surface Profiler* von *Bruker* durchgeführt. Es wurde eine Diamantnadel mit einem Durchmesser von $12,5 \mu\text{m}$ und einem Anpressgewicht von $1\text{-}3 \text{ mg}$ verwendet.

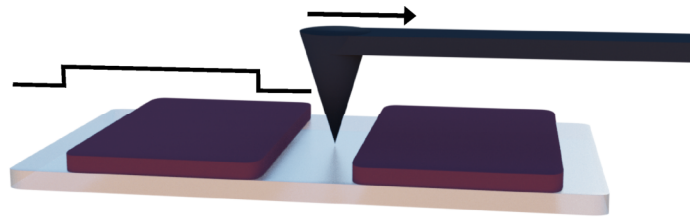


Abbildung 3.8: Prinzip der taktilen Profilometrie. Eine Nadel wird über eine Struktur gezogen und bildet das Höhenprofil der Oberfläche ab.

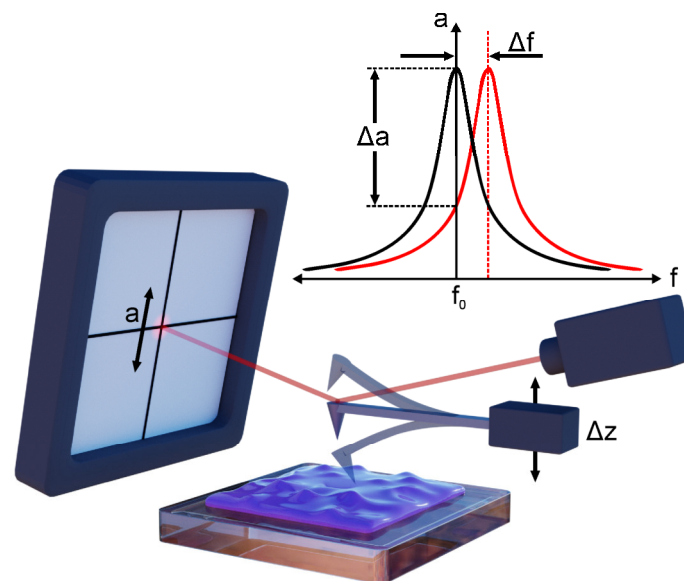


Abbildung 3.9: Prinzip der Rasterkraftmikroskopie im intermittierenden-Modus. Ein Cantilever schwingt mit seiner Eigenfrequenz f_0 über die Probenoberfläche. Die Probe übt Kräfte auf den Cantilever aus, sodass dessen Frequenz um Δf verändert wird. Dies äußert sich in einer Veränderung der Schwingamplitude Δa des Cantilevers, die mit einem Laser auf einer Viersegment-Photodiode gemessen wird. Daraufhin wird die Höhe des Cantilevers um Δz verstellt, um den Sollwert f_0 wieder einzustellen.

3.2.4 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM, engl.: atomic force microscopy) ist eine sehr hochauflösende Mikroskopietechnik mit Auflösungen in der Größenordnung von Bruchteilen eines Nanometers und somit mehr als 1000-mal besser als die optische Beugungsgrenze. Ihr Funktionsprinzip ist in Abbildung 3.9 dargestellt. Beim Rastern einer feinen Nadel an einer Blattfeder, dem Cantilever, über die Probe können die Kräfte, die die Probe auf sie ausübt, genutzt werden, um ein Bild in dreidimensionaler Form der Probenoberfläche zu erzeugen. Im verwendeten intermittierenden-Modus (tapping mode, engl.: Abklopfen) wird der Cantilever mit seiner Eigenfrequenz f_0 auf und ab

bewegt. Die Frequenz und Amplitude des Betriebsignals werden konstant gehalten, was zu einer konstanten Amplitude a der Cantilever-Schwingung mit der Frequenz f führt. Die Wechselwirkung von Kräften, wie Van der Waals-Kräfte, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, elektrostatische Kräfte etc., die auf den Cantilever wirken, wenn die Spitze nahe der Oberfläche ist, bewirken, dass sich die Frequenz der Schwingung des Cantilevers um Δf und somit seine Amplitude um Δa ändert. Die Amplitude wird mit einem Laser auf einer Viersegment-Photodiode abgebildet und als Parameter verwendet, der die Höhe des Cantilevers über der Probe um Δz verändert und somit steuert. Durch die Abbildung der Kraft von der Probenoberfläche wird somit ein AFM-Bild erzeugt. Die Messungen wurden anhand eines *DualScope™ 95* der Firma *Danish Micro Engineering A/S* mit Messspitzen, deren Durchmesser kleiner 10 nm ist, durchgeführt.

3.2.5 Rasterelektronenmikroskopie

Mit der Rasterelektronenmikroskopie (REM) werden beschleunigte Elektronen zur Oberflächenabbildung genutzt. Da die de Broglie Wellenlänge von beschleunigten Elektronen deutlich kleiner als die von optischen Photonen ist, können die Grenzen der optischen Mikroskopie überwunden werden. Die Elektronen können in einem Ultrahochvakuum auf Energien von 1 – 30 keV beschleunigt und zu einem Punkt mit einem Durchmesser ≤ 1 nm fokussiert werden. Mit diesem Punkt, an dem die Elektronen mit dem Probenmaterial wechselwirken, wird die Probenoberfläche in x- und y-Richtung abgefahren. Durch die Wechselwirkung entstehen Sekundärelektronen mit einer geringen Energie von wenigen eV, die aus den Atomen an der Probenoberfläche herausgelöst werden. Diese Sekundärelektronen können daraufhin von einem Detektor erfasst werden. Die Energie der Sekundärelektronen hängt dabei von ihrem Material und ihrer Ursprungsumgebung ab. Sekundärelektronen, die weiter vom Detektor entfernt oder aus Tälern herausgelöst werden, haben eine geringere Energie als Sekundärelektronen, die näher am Detektor oder an Kanten herausgelöst werden. In Abhängigkeit von der Energie können somit die einzelnen gerasterten Punkte durch Graustufung genutzt werden, um eine Abbildung der Oberfläche zu erstellen [135]. Durch die Wechselwirkung mit den Elektronen kann es dazu kommen, dass die Probenoberfläche bis zu einem Punkt aufgeladen wird, an dem das Probenmaterial degradiert. Aus diesem Grund sind leitfähige Proben leichter zu vermessen. Im Rahmen dieser Arbeit hingegen wurden nichtleitende Polymersubstrate untersucht. In diesem Fall wurde eine geringe Schicht von 100 nm Silber auf die Probe aufgedampft, die mit Kupferklebeband mit dem Probenhalter kontaktiert wurde. Hierdurch konnte eine Aufladung und somit die Degradation der Probe vermieden werden. Die im Rahmen dieser Arbeit gezeigten REM-Aufnahmen wurden mit einem *Auriga* REM von *Zeiss* und der Unterstützung von Dr. Jean-Nicolas Tisserant von der *Technischen Universität Braunschweig* aufgenommen.

3.2.6 UV-Vis-Spektroskopie

Optoelektronische Bauteile sind für das menschliche Auge konzipiert, weswegen besonders der ultraviolette Anteil (UV) und der sichtbare Anteil (Vis, engl.: visible) des Lichts von Bedeutung sind. Dementsprechend sind die Absorption und die Lumineszenz optoelektronischer Halbleiter auf diesen Wellenlängenbereich ausgelegt. Wird Licht einer Intensität I_{in} durch eine Probe gelenkt, so können die Photonen optische Übergänge entsprechend ihrer Energie erzeugen. Daraus resultiert ein wellenlängenabhängiger Intensitätsverlust, der in der Intensität des austretenden Lichts I_{aus} detektiert werden kann. Die entsprechenden Spektren und der Versuchsaufbau sind in Abbildung 3.10 dargestellt. Aus diesen Transmissionsmessungen können Absorptionskanten und somit die optische Bandlücke der Halbleiter ermittelt werden. Verluste durch Reflektion und Streuung wurden in dieser Arbeit vernachlässigt, weswegen die Abschwächung des Lichts durch das dekadische Absorptionsmaß oder auch Absorbanz ermittelt wurde:

$$Abs = \log \frac{I_{in}}{I_{aus}} \quad (3.2)$$

Die UV-Vis-Transmissionsmessungen wurden mit einer Deuterium-Halogen-Lichtquelle *AVALIGHT DH-S BAL* und einem Gitterspektrometer *AVASPEC-ULS3648* von *Avantes* durchgeführt. Die EL der organischen Leuchtmittel wurde durch ein *USB2000+* Gitterspektrometer von *Ocean Optics* gemessen.

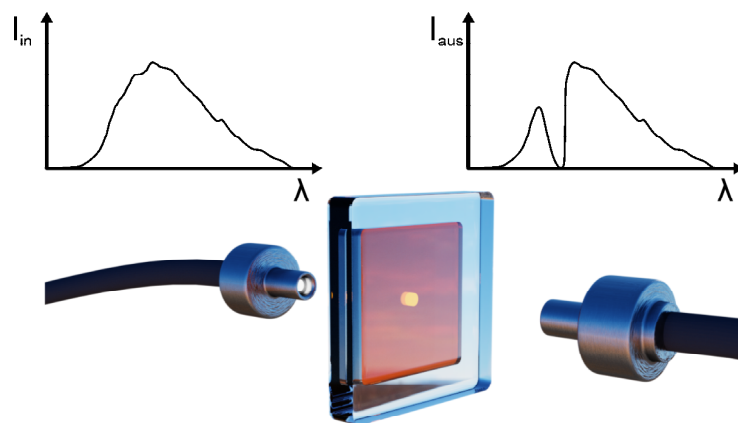


Abbildung 3.10: Unterschied zwischen der einfallenden Intensität I_{in} und der ausfallenden Intensität I_{aus} nach Transmission durch eine Probe, die im Bereich des Spektrums Licht absorbiert, mit Darstellung der Probe und der Lichtleiter.

3.2.7 Lichtmikroskop

Die optische Charakterisierung der Filme erfolgte über ein Lichtmikroskop, welches in unterschiedlichen Modi verwendet wurde. Bei der Hellfeldmikroskopie (BF, engl.: bright-field) wird die Probe von oben mit Licht beleuchtet und das reflektierte Licht kann beobachtet werden [136]. In der Dunkelfeldmikroskopie (DF, engl.: dark-field), welche in Abbildung 3.11 (a) dargestellt ist, wird Licht, welches von der Probe nicht gestreut wird, von der Beobachtung ausgeschlossen. Hierfür wird durch eine Ringblende ein ringförmiger Strahl erzeugt, der von der Seite auf die Probe gelenkt wird. Ungestreutes Licht, ob transmittiert oder reflektiert, koppelt nicht wieder in das Objektiv ein und wird somit nicht betrachtet. Enthält eine Probe Streuzentren, wie Streupartikel oder Kanten, an denen sich der Brechungsindex ändert, so kann das dort gestreute Licht vom Objektiv aufgenommen werden. Eine reine glasartige Probe würde somit schwarz erscheinen. In Abbildung 3.11 (b) wird die PL-Mikroskopie vorgestellt, bei der die Ortsinformation der Probe nicht durch Reflektion oder Streuung, sondern über die PL der Probe ermittelt wird. Im verwendeten Aufbau wird Licht im Bereich von 380 bis 600 nm aus einer UV-Lichtquelle auf einen dichroitischen Spiegel geworfen, der den UV- und Blauanteil des Lichts auf die

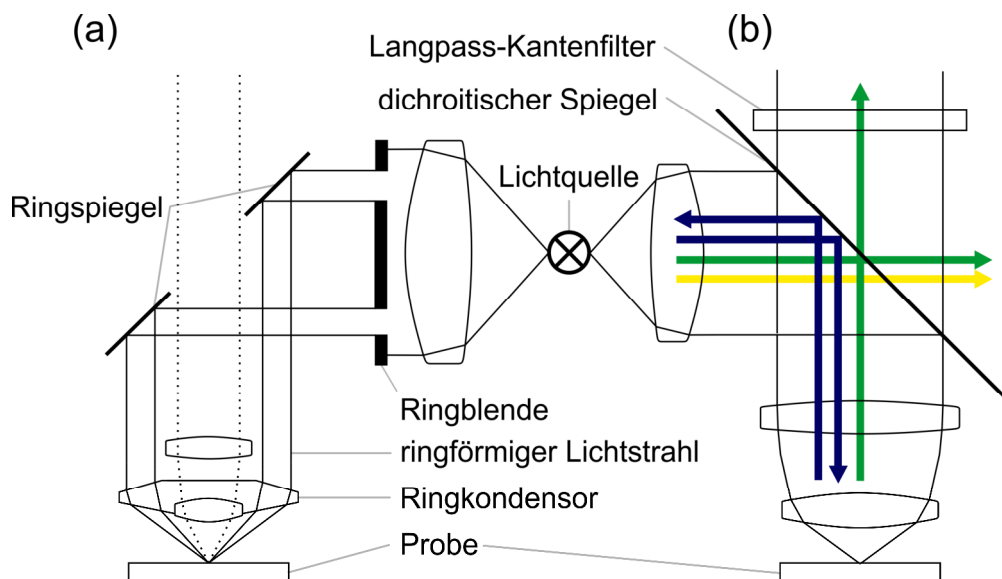


Abbildung 3.11: Funktionsweise der Dunkelfeld- (a) und PL-Mikroskopie (b). Bei der Dunkelfeld-Mikroskopie wird ein ringförmiger Lichtstrahl erzeugt, der von der Seite auf die Probe trifft und dessen Reflektion nicht vom Objektiv erfasst wird. Gestreutes Licht hingegen, kann beobachtet werden (a). Bei der PL-Mikroskopie wird die Probe mit UV bis blauem Licht angeregt. Fluorophore in der Probe emittieren daraufhin durch PL Licht längerer Wellenlänge, welches um das Licht zur Anregung und Störlicht bereinigt wird (b).

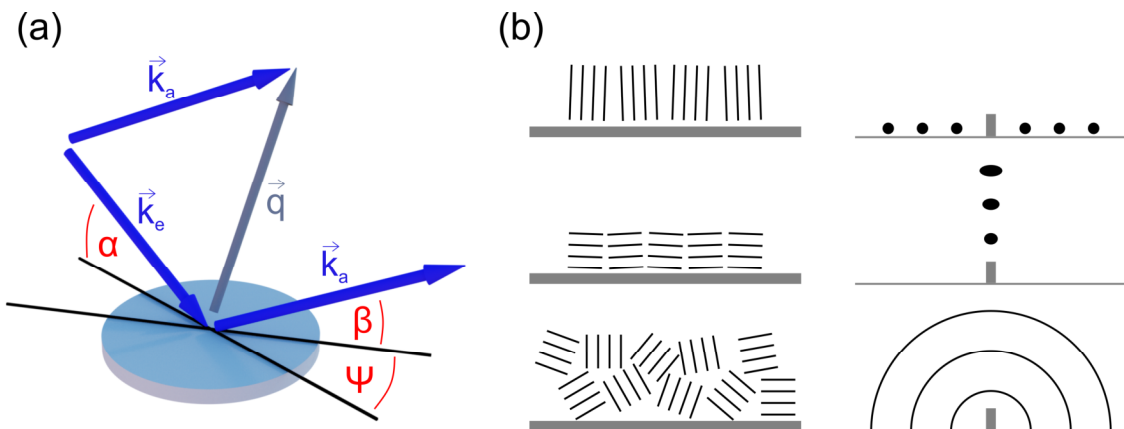


Abbildung 3.12: Elastische Röntgenstreuung an einer Probe mit einfallendem \vec{k}_e und ausfallendem Wellenvektor \vec{k}_a , sowie dem Streuvektor \vec{q} und den entsprechenden Winkeln. Danach trifft \vec{k}_a auf einen 2D-Detektor, wodurch \vec{q} ermittelt wird (a). Skizzen von Streuschichten in unterschiedlichen Anordnungen und die entsprechenden 2D-Abbildungen für die GIWAXS Methode (b).

Probe lenkt. In der Probe können so Fluorophore angeregt werden, die daraufhin durch PL Licht längerer Wellenlänge emittieren. Durch einen Langpass-Kantenfilter kann das Anregungslicht und Störlicht herausgefiltert werden, wodurch die PL der Fluorophore in der Probe gezielt beobachtet werden kann. In dieser Arbeit wurde ein *ECLIPSE 80i* Mikroskop von *Nikon* mit einer vorzentrierten *Intensilight C HGFI* UV-Lichtquelle und einem *EPI-FL B 2E/C* Langpass-Kantenfilter verwendet.

3.2.8 Weitwinkel-Röntgenstreuung unter streifendem Einfall

Neben Messungen im realen Raum, wie AFM und REM, wird die Streuung von Röntgenstrahlen eingesetzt, um die innere Morphologie der Proben mit einer Auflösung von wenigen Nanometern zu charakterisieren [137, 138]. Bei dünnen Schichten ist das Streusignal in herkömmlichen Transmissionsexperimenten recht gering, da sich nur sehr wenig Material im Strahlengang befindet. Um dies zu kompensieren wird der Einfallswinkel α zwischen 0 und 45° gewählt, wodurch eine große Grundfläche auf der Probe entsteht. Dementsprechend wird diese Methode Weitwinkel-Röntgenstreuung unter streifendem Einfall (GIWAXS, engl.: grazing-incidence wide-angle X-ray scattering) genannt. Die Funktionsweise ist in Abbildung 3.12 (a) dargestellt. Die einfallende Röntgenstrahlung mit dem Wellenvektor \vec{k}_e trifft mit einem Winkel α auf die Probe und wird elastisch gestreut. Die ausfallende Röntgenstrahlung mit dem Wellenvektor \vec{k}_a , dem Ausfallswinkel β und dem Azimutwinkel Ψ wird auf einem 2D-Detektor gemessen. Der Streuvektor ergibt sich somit aus

$$\vec{q} = \vec{k}_a - \vec{k}_e. \quad (3.3)$$

Da bei GIWAXS die Streuung elastisch erfolgt, ändert sich nicht die Energie, sondern nur die Richtung der Röntgenstrahlung. Mit $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ergibt sich für die einzelnen Komponenten des Streuwellenvektors

$$q_x = \frac{2\pi}{\lambda} (\cos(\beta) \cos(\Psi) - \cos(\alpha)), \quad (3.4)$$

$$q_y = \frac{2\pi}{\lambda} (\cos(\beta) \sin(\Psi)), \quad (3.5)$$

$$q_z = \frac{2\pi}{\lambda} (\sin(\beta) + \sin(\alpha)). \quad (3.6)$$

$$q_{xy} = \sqrt{q_x^2 + q_y^2} \quad (3.7)$$

Die Informationen aus dem reziproken Raum lassen sich somit anhand $d = 2\pi/q$ in den realen Raum übertragen, wodurch der Abstand möglicher Streuebenen ermittelt werden kann. Für eine einfachere Veranschaulichung sind in Abbildung 3.12 (b) unterschiedliche Anordnungen von Streuebenen und die entsprechenden 2D-GIWAXS Daten dargestellt. Die GIWAXS Messungen wurden von Kooperationspartnern am MPI in Mainz durchgeführt. Mit einer *Kristalloflex* Röntgenröhre mit Kupferanode von *Siemens* wurde bei 35 kV und 50 mA gemessen. Dazu wurden *Confocal Max-Flux Optics* von *Osmic* und ein *MAR345* 2D-Detektor verwendet. Die Größe des Strahls betrug $0,5 \text{ mm} \cdot 0,5 \text{ mm}$ und beleuchtete die Probe bei ca. $0,18^\circ$.

3.3 Elektrochemische und optoelektronische Charakterisierung

Neben der Morphologie müssen die elektronischen Eigenschaften der Materialien untersucht werden. Dies beinhaltet eine elektrochemische Betrachtung, bei der der Einfluss eines äußeren Potentials auf die chemische Struktur betrachtet wird, und eine optoelektronische Untersuchung, welche die eigentliche Kenngrößenermittlung der organischen Leuchtmittel beinhaltet. Im Folgenden werden die unterschiedlichen Methoden hierfür beschrieben.

3.3.1 Cyclovoltammetrie

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Cyclovoltammetrie-Messplatz (CV) zur Bestimmung der Redoxpotentiale der verwendeten Materialien eingerichtet. Die Technik besteht darin, ein kontrolliertes externes Potential an eine CV-Zelle anzulegen und den resultierenden Durchflussstrom zu messen. Der Aufbau einer CV-Zelle ist in Abbildung 3.13 (a) dargestellt und besteht aus drei Elektroden, die in eine Elektrolytlösung mit dem Analyten getaucht werden. Das angelegte Potential wird zwischen Arbeitselektrode (AE) und Bezugslektrode (BE) geregelt. Die Redoxreaktion findet an der Oberfläche der AE statt und der Strom fließt zwischen AE und

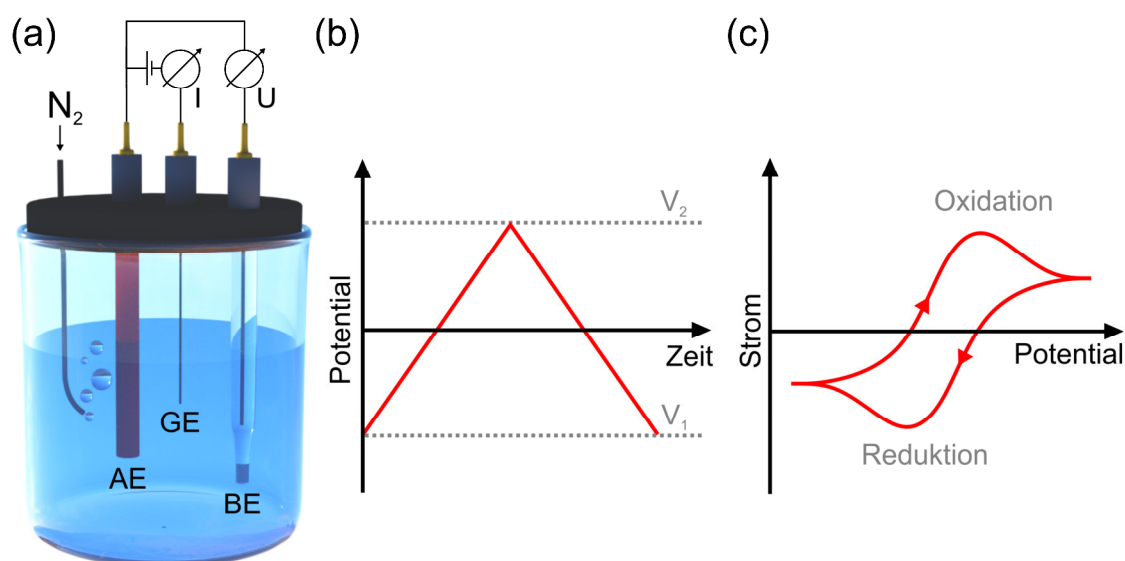


Abbildung 3.13: Aufbau einer Cyclovoltammetrie-Zelle mit Arbeitselektrode (AE), Gegenelektrode (GE) und Bezugelektrode (BE) in Elektrolytlösung, die mit Stickstoff von Sauerstoff bereinigt wird (a). Angelegtes Dreieckspotential, das zwischen AE und BE gemessen wird (b). Typische Strommessung zwischen AE und GE mit Oxidationsmaximum und Reduktionsminimum (c).

Gegenelektrode (GE). Durch einen Schlauch kann die Lösung mit Stickstoff gespült und somit von Sauerstoff befreit werden. Bei der CV wird das Potential, wie in Abbildung 3.13 (b) gezeigt, linear zwischen zwei Spannungen hin und her gefahren. Bei Auftreten einer Redoxreaktion an der AE werden dem Material entweder Elektronen entnommen (Oxidation), der Strom steigt an, oder Elektronen hinzugefügt (Reduktion), der Strom sinkt. Dementsprechend bilden sich im Strom Maxima und Minima, welche den einzelnen Prozessen zugeordnet werden können und in Abbildung 3.13 (c) dargestellt sind. Die Redoxpotentiale des Analyten müssen sich zudem innerhalb des ESW der Elektrolytlösung befinden, damit sie gemessen werden können. Aus den gemessenen Redoxpotentialen V_{ox} und V_{red} können schließlich anhand

$$E_{HOMO} = -e(V_{ox} + V_{BE}) \quad (3.8)$$

$$E_{LUMO} = -e(V_{red} + V_{BE}) \quad (3.9)$$

die HOMO- und LUMO-Niveaus der Materialien mit dem absoluten BE-Potential V_{BE} abgeschätzt werden [139–141]. In dieser Arbeit wurde Ferrocen als Referenzsubstanz verwendet, dessen reversibles Oxidationspotential Fc/Fc^+ in Acetonitril um $V_{Fer} = 0,69$ V [141] gegenüber der Standard-Wasserstoffelektrode (SHE, engl.: standard hydrogen electrode) mit ihrem absoluten Potential von $V_{SHE} = 4,44$ V [140] verschoben ist. Für Ferrocen resultiert dementsprechend ein BE-Potential von $V_{BE} = 5,13$ V. Die CV-Messungen wurden mit einer AE und GE aus Platin in

Kombination mit einer Silber Ag/Ag^+ BE von *ALS-Japan* in Acetonitril mit 0,1 mol/l Tetrabutylammonium Hexafluorophosphat (TBAPF₆, ≥99,0%) unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Strom-Spannungs-Messung erfolgte anhand eines *PGSTAT302N* Potentiometers von *Autolab*.

3.3.2 Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie (IS) ist eine leistungsfähige Methode zur Charakterisierung vieler elektrischer Eigenschaften von Materialien und deren Grenzflächen. Sie kann verwendet werden, um die Dynamik von gebundenen oder mobilen Ladungen im inneren des Materials, aber auch an Grenzflächenbereichen von festen oder flüssigen Materialien aller Art, wie ionische, halbleitende, gemischt elektronisch-ionische und sogar dielektrischen Substanzen zu untersuchen. In Abbildung 3.14 (a) ist der Messaufbau der IS dargestellt. Durch das Anlegen einer Wechselspannung an das zu untersuchende Bauteil, kann die Phasenverschiebung θ_p und die Amplitude für unterschiedliche Frequenzen gemessen werden. Die gemessenen Signale

$$V = V_{max} \sin(\omega t) \quad (3.10)$$

$$I = I_{max} \sin(\omega t + \theta_p) \quad (3.11)$$

mit den maximalen Amplituden von Spannung V_{max} und Strom I_{max} , und der Winkelgeschwindigkeit ω können durch eine komplexe Behandlung dieser Systeme vereinfacht werden. In der komplexen Schreibweise wird das Verhältnis aus Spannung und Strom als Impedanz oder Wechselstromwiderstand

$$Z = \frac{V}{I} = |Z| \exp(i\theta_p) = Z' + iZ'' \quad (3.12)$$

mit der imaginären Zahl i und

$$\theta_p = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad (3.13)$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (3.14)$$

definiert. Der Realteil Z' ist der Wirkwiderstand oder auch Resistanz und der Imaginärteil Z'' ist der Blindwiderstand oder Reaktanz. Besteht die Impedanz nur aus einem Realteil, so handelt es sich um einen Widerstand R . Bei positivem Imaginärteil liegt eine Induktivität L , bei negativem Imaginärteil

eine Kapazität C vor. Die Admittanz ist der komplexe Leitwert und wird als der Kehrwert der Impedanz gesetzt:

$$Y = Z^{-1} \quad (3.15)$$

In der IS hat es sich ergeben, $-Z''$ über Z' als sogenanntes Nyquist-Diagramm aufzutragen. In Abbildung 3.14 (b) sind Beispiele von Nyquist-Diagrammen für einen Kondensator C , einen Widerstand R und einer RC-Parallelschaltung dargestellt.

In Tabelle 3.1 sind die Impedanz und die Admittanz für unterschiedliche Bauteile aufgeführt. Da mikroskopische Materialeigenschaften meist nicht präzise definiert werden können, weil Grenzschichten nicht ideal glatt und Ladungsträger inhomogen verteilt sind, Materialien unterschiedlicher Phase auftreten oder Doppelschichten an den Elektroden gebildet werden, wird das *Constant Phase Element* (CPE, aus dem Englischen: Element mit konstanter Phase) eingeführt. Das CPE beschreibt unvollständige Kondensatoren mit den frequenzunabhängigen Konstanten Q_0 und $n \leq 1$. Bei $n = 1$ entspräche dies demnach einer Kapazität, bei $n = 0$ einem Widerstand. Die Impedanz eines Schaltkreises mit mehreren Elementen kann somit einfach errechnet werden. Für

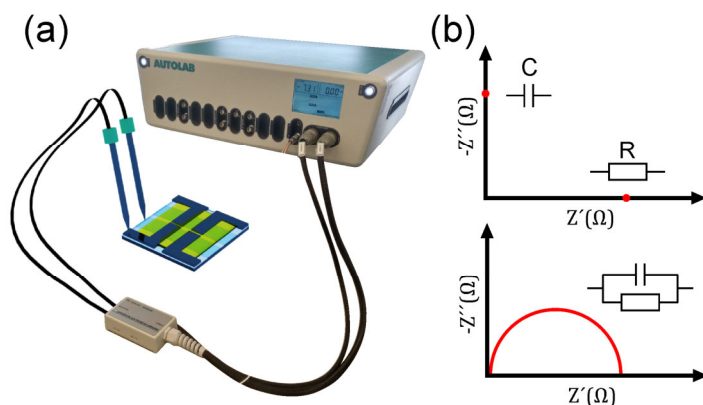


Abbildung 3.14: Messaufbau der Impedanzspektroskopie mit Potentiostat und Probenkontaktierung (a). Nyquist-Diagramme eines Kondensators C , Widerstands R und einer Parallelschaltung von C und R (b).

Tabelle 3.1: Impedanz und Admittanz für unterschiedliche Bauteile

Bauteil	Impedanz Z	Admittanz Y
R	R	$1/R$
C	$-i/\omega C$	$i\omega C$
L	$i\omega L$	$-i/\omega L$
CPE	$(i\omega)^{-n}/Q_0$	$(i\omega)^n Q_0$

Bei Elementen, die seriell miteinander verschaltet sind, wird die Impedanz der Elemente aufaddiert. Bei Elementen, die parallel zueinander geschaltet sind, wird die Admittanz der einzelnen Elemente zu einer Gesamtadmittanz aufaddiert, welche wiederum anhand Gleichung 3.15 in die Impedanz umgewandelt werden kann. Die IS-Messungen wurden mit einem *PGSTAT302N* Potentiostat und der *Nova* Software von *Autolab* mit einer Wechselspannung von 50 mV in einem Frequenzbereich von 10^4 bis 0.05 Hz durchgeführt.

3.3.3 Leuchtdichte-Strom-Spannung Messung

Leuchtdichte-Strom-Spannung Charakteristiken (LIV, engl.: luminance-current-voltage) wurden durch ein LIV-System durchgeführt, welches in Abbildung 3.15 dargestellt ist. Mit einer SMU (engl.: source measure unit) wird der Strom oder die Spannung durchgeführt und der entsprechend andere Parameter, sowie die Leuchtdichte werden gemessen. Die Leuchtmittel werden auf einen Probenhalter mit Elektroden gespannt, der für *bottom*-Emission ausgelegt ist. Im Probendeckel befindet sich eine Photodiode, die den Photostrom misst. Anhand des Emissionsspektrums der Leuchtmittel und der spektralen Empfindlichkeit der Photodiode wird ein spektraler Korrekturfaktor ermittelt. Anhand eines Spot-Leuchtdichtemessgeräts von *Konika Minolta* kann ein geometrischer Korrekturfaktor bestimmt werden, der die Pixelgröße, den Abstand zu Photodiode und den Austrittswinkel berücksichtigt. Anhand beider Korrekturfaktoren wird die Photodiode kalibriert und die Leuchtdichte errechnet. In dieser Arbeit wurde ein *LIV Functionality Test System* von *Botest* verwendet mit dem eine Spannung von -20 bis 40 V angelegt werden kann. Die Ströme werden mit unterschiedlichen Begrenzungen von 1 mA bis 1 A mit Genauigkeiten von ± 20 nA bis ± 20 μ A gemessen.



Abbildung 3.15: LIV-Messsystem der Firma *Botest* bestehend aus Probendeckel mit integrierter Photodiode und Probenhalter mit Probenkontaktierung.

3.3.4 Lebensdauerermessung

Die Messung der OLT wurde an einem OLT-Messplatz durchgeführt, bei dem die zeitliche Entwicklung der Leuchtdichte und der Spannung bei konstantem Strom gemessen wird. Umgekehrt kann auch die Spannung konstant gehalten werden und der Strom wird ermittelt. Zusätzlich kann der Strom oder die Spannung mit einer minimalen Impulsdauer von 200 μs gepulst werden. Die höchste Frequenz, die erreicht werden kann, ist somit 2500 Hz bei einem Tastgrad von 50%. Der Aufbau des OLT-Messplatzes ähnelt dem LIV-System. Ein Probenhaltermodul ist in Abbildung 3.16 gezeigt. Zwei Basiseinheiten betreiben jeweils 16 Probenhalter. In den Probendeckeln befinden sich auf das Auge kalibrierte Rot-Grün-Blau-Sensoren, die zwischen den einzelnen Pixeln abgeschirmt sind, wodurch die Leuchtdichten von zwei Pixeln gleichzeitig gemessen werden können. Zusätzlich befindet sich im Probenhalter Peltier-Elemente, die die Temperatur auf bis zu 80 °C regeln können. Verwendet wurde ein *OLT Lifetime Test System* von *Botest*. Es können Ströme von 0.01 bis 100 mA und Spannungen von -18 bis 18 V angelegt werden.



Abbildung 3.16: OLT-Messplatz der Firma *Botest*. Modul mit acht Probenhaltern, Probendeckeln mit Rot-Grün-Blau-Sensoren und Probenkontaktierung mit integriertem Peltier-Element.

3.3.5 Winkelabhängige Messungen

Zur Untersuchung der Lichtauskopplung wurde ein XYZ θ -Messplatz verwendet, welcher in Abbildung 3.17 dargestellt ist. Dieser ähnelt einem LIV-System, das auf einem beweglichen Gestell im rechten Winkel zu einer Glasfaser mit UV-Vis-Spektrometer angebracht ist. Über das Gestell kann das LIV-System im XYZ-Raum so verschoben werden, dass sich die Glasfaser genau über dem zu untersuchenden Pixel und der Pixel über der Drehachse befindet. In Betrieb kann nun das LIV-System um seine Querachse von 0 bis 80° gedreht werden, sodass sich der Austrittswinkel θ von Probe zur Glasfaser ändert. Durch das UV-Vis-Spektrometer wird dementsprechend das ausgekoppelte Spektrum winkelabhängig gemessen. Für die Messungen wurde eine XYZ θ -Rotational Stage von Botest verwendet.

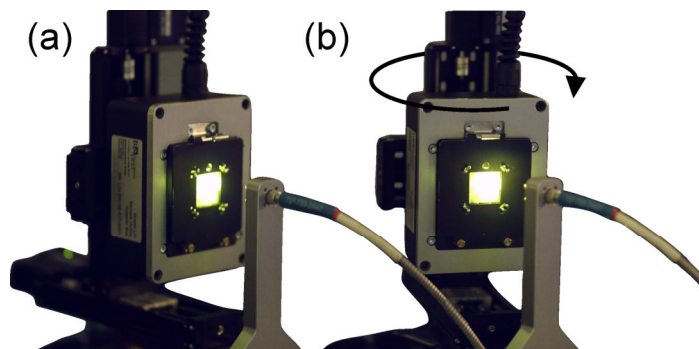


Abbildung 3.17: XYZ θ -Messplatz zur Bestimmung der Lichtauskopplung von organischen Leuchtmitteln für Austrittswinkel θ von 0° (a) und größer (b) bis 80°. Der Probenhalter wird um die Mittelachse der Leuchtfläche gedreht und das emittierte Licht wird mit einer Glasfaser aufgenommen und zu einem UV-Vis-Spektrometer geleitet.

4 Natürliche Fluorophore als Emittermaterialien in OLEDs

Mit der Zielsetzung eines vollständig biologisch abbaubaren Leuchtmittels wird der Fokus zuerst auf das optoelektronische Aktivmaterial, in diesem Kapitel der Emitter, gelegt. In Abschnitt 4.2 werden daher eine Vielzahl an natürlichen Fluorophoren auf ihre Fluoreszenz und Filmbildung untersucht. Auf dieser Basis wurde ein Vitamin ausgesucht, das in Kooperation mit dem OCI der Universität Heidelberg chemisch modifiziert wurde. In Abschnitt 4.3 wird die Filmbildung und Morphologie des chemisch modifizierten Moleküls mit dem ursprünglichen Vitamin verglichen. Unter anderen werden auch GIWAXS-Messungen gezeigt, die von Kooperationspartnern des MPI in Mainz durchgeführt wurden. Daraufhin werden in Abschnitt 4.4 die Energieniveaus und die elektrische Leitfähigkeit gemessen. Auf dieser Grundlage wird in Abschnitt 4.5 das modifizierte Vitamin als Emittermaterial in einer OLED charakterisiert. Die genauen Herstellungsprozesse können in Anhang A.2 nachgelesen werden. Teile dieses Kapitels wurden bereits publiziert [142].

4.1 Einleitung

Das Emittermaterial ist für jedes organische Leuchtmittel die charakteristische Kernkomponente, wodurch die Lichtemission erst ermöglicht wird. Um vollständig biologisch abbaubare Leuchtmittel herzustellen, ist es daher von elementarer Bedeutung, Bioemitter zu verwenden, die den Ansprüchen der Dünnschichttechnologien von OLEDs oder LECs genügen.

In den letzten Jahren wurden natürliche Materialien als Aktivmaterial beispielsweise für die Herstellung von vollständig biologisch abbaubaren OFETs ausgiebig untersucht. Die halbleitenden Eigenschaften von natürlichen Farbstoffen wie Indigo oder Purpur sind nachgewiesen und haben in organischen Transistoren vielversprechende Ergebnisse gezeigt [9]. Außerdem wurden dielektrische Biomaterialien auf unterschiedlichste Funktionalitäten bei der Herstellung von elektronischen Bauelementen wie Substratmaterialien und Planarisierungsschichten untersucht [9, 61, 143]. Es existieren jedoch nur wenige Beispiele in denen biologisch abbaubare optoelektronische Materialien in OLEDs verwendet wurden. Nicht als Emittermaterial jedoch als Zwischenschicht zur Injektion oder Blockierung von Ladungsträgern konnten Desoxyribonukleinsäure-Derivate und ihre Nucleoside erfolgreich realisiert werden [144]. Tanaka *et al.* verwendeten 2008 Insulin-Amyloid-Fasern [145] und Richter *et al.* implementierten 2013 Bovines Serumalbumin, welches ein Protein aus dem Blutserum des Hausrindes ist [146], um kommerzielle Emittermaterialien morphologisch zu stabilisieren.

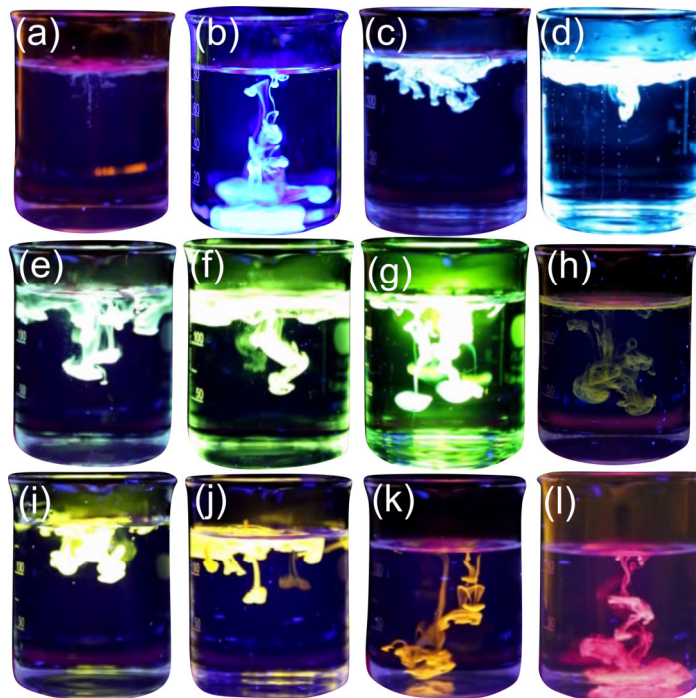


Abbildung 4.1: PL der natürlichen Fluorophore Uracil (a), Kaffeesäure (b), Sinapinsäure (c), Umbelliferon (d), p -Cumarsäure (e), 3-Hydroxyflavon (f), Fluorescein (g), Crocin (h), Riboflavin (i), Purpurin (j), Aureomycin (k) und Chlorophyll (l) in Lösung.

Biologisch abbaubare Emitter hingegen zeigten eher mäßige Ergebnisse. Durch das Einbringen des Fluorophors eines modifizierten grün fluoreszierenden Proteins in ein kommerzielles Hostmaterial wurden von Hsu *et al.* 2014 OLEDs gestaltet [147], die eine EQE von 1,9 % erreichten. Jedoch steht für diesen Fluorophor noch kein biologisch abbaubares halbleitendes Hostmaterial zur Verfügung. 2005 veröffentlichte die Arbeitsgruppe um Akiyama erstmals biomolekulare OLEDs, deren EML aus Cytochrom c, Chlorophyll a, Myoglobin, Häm in oder Vitamin B₁₂ bestanden und somit vollständig biologisch abbaubare EMLs besaßen [148]. Die EQE dieser Proteine und Farbstoffe konnte jedoch nur Werte um die 10⁻⁷ % aufweisen. Dennoch ist dieser Ansatz vielversprechend, da keine toxikologisch unbekanntes oder nicht biologisch abbaubaren Materialien verwendet werden müssen.

Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit natürliche Fluorophore auf ihre Filmbildung für die Verwendung als Emittermaterial in OLEDs untersucht. Um Kristallisation und Agglomeration der Moleküle zu unterdrücken wurden in Kooperation mit dem OCI der *Universität Heidelberg* Derivate dieser natürlichen Fluorophore entwickelt. So konnte die Morphologie und Löslichkeit der natürlichen Fluorophore eingestellt werden, um ideale Schichten für OLEDs zu erhalten.

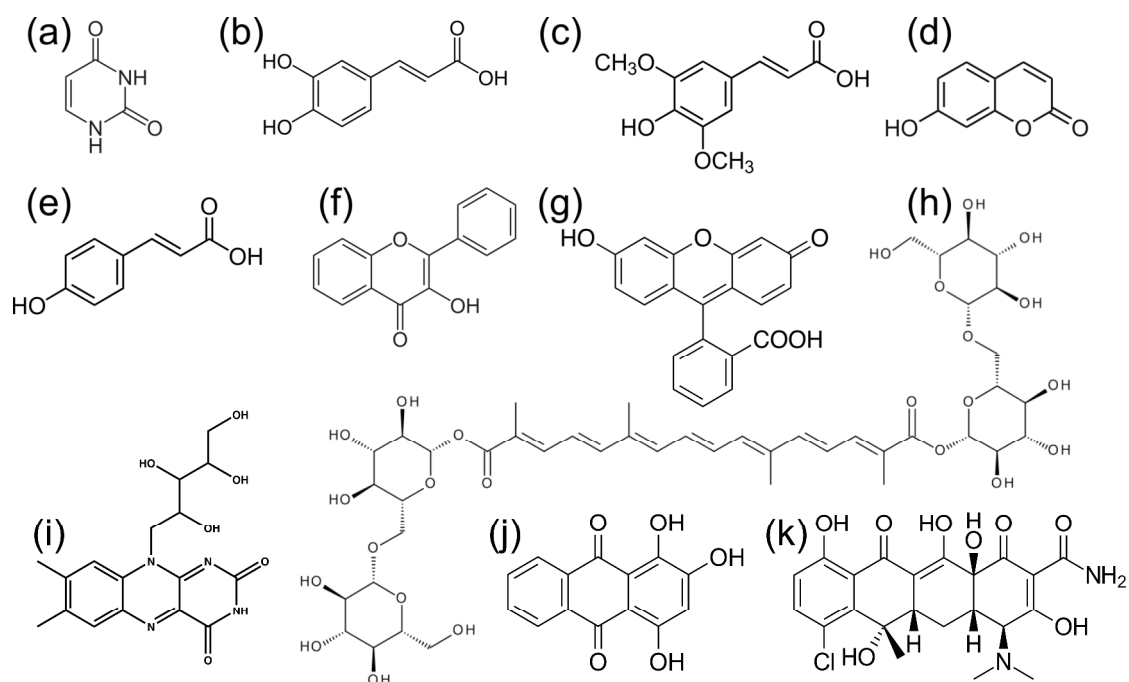


Abbildung 4.2: Strukturformeln der Moleküle Uracil (a), Kaffeesäure (b), Sinapinsäure (c), Umbelliferon (d), ρ -Cumarsäure (e), 3-Hydroxyflavon (f), Fluorescein (g), Crocin (h), Riboflavin (i), Purpurin (j), Aureomycin (k).

4.2 Natürliche Fluorophore

Ein Blick in die Natur eröffnet eine Vielzahl unterschiedlicher Moleküle, die zur PL fähig sind. In Abbildung 4.1 ist eine Reihe gelöster natürlicher Fluorophore unter UV-Licht dargestellt. So fluoreszierten Uracil (Nukleinbase, a), Kaffeesäure (Zimtsäure-Derivat aus Kaffee, b), Sinapinsäure (Zimtsäure-Derivat aus Rapssamen, c) und Umbelliferon (Cumarin-Derivat aus Liebstöckel, d) blau. Die Stoffe ρ -Cumarsäure (Zimtsäure-Derivat aus Wiesen-Klee, e), 3-Hydroxyflavon (Grundstruktur aller Flavonole aus Früchten und Gemüse, f) und Crocin (Carotinoid aus Krokussen, h) fluoreszierten grün und Riboflavin (Vitamin B₂, i), Purpurin (Alizarinfarbstoff aus Färberkrapp, j), Aureomycin (Antibiotikum der Bakterien *Streptomyces aureofaciens*, k) und Chlorophyll (Blattfarbstoff, l) gelb bis rot. Außerdem ist Fluorescein (g) dargestellt, welches als biologisch abbaubarer, jedoch synthetischer hochfluoreszierender Farbstoff [149, 150] zur Referenz diente. Die Fluoreszenz der Stoffe über die gesamte Breite des visuellen Spektrums verdeutlicht die Vielfalt der im Laufe der Evolution entwickelten organischen Verbindungen [151–153] und ihr Potential für die Optoelektronik.

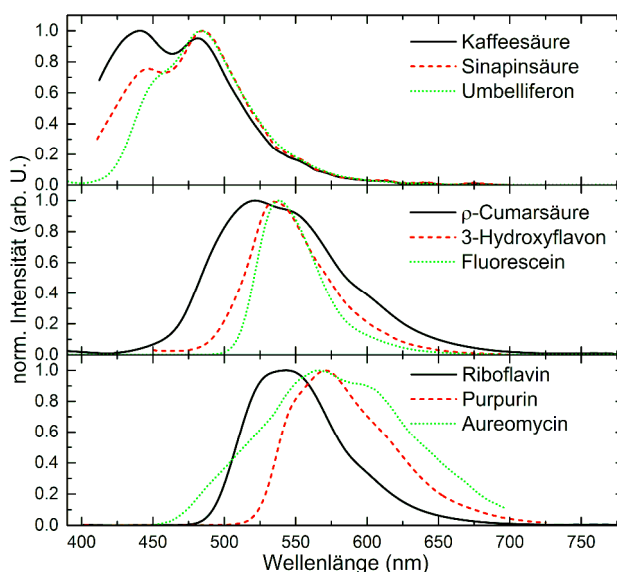


Abbildung 4.3: PL-Spektren der natürlichen Fluorophore in Lösung separiert nach ihrer Emission im blauen, grünen und gelben Spektralbereich.

Die Strukturformeln der einzelnen Fluorophore sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Gemeinsamkeiten zeigen sich in der unterschiedlichen Ausprägung der konjugierten Doppelbindungen, welche den organischen Molekülen ihre optischen Eigenschaften im sichtbaren Bereich des Spektrums geben. Die Moleküle der Kaffeesäure, Sinapinsäure und p -Cumarsäure stammen vom selben Ausgangsstoff, der Zimtsäure, ab und zeigen die Variabilität organischer Verbindungen. Durch kleine Veränderungen, wie das Anheften oder Austauschen von Seitengruppen, können neue Moleküle erschaffen werden, deren physikalischen Eigenschaften somit gezielt angepasst werden können. Des Weiteren wurde auf eine weitere Untersuchung von Chlorophyll verzichtet, da es bereits Ausgiebig in der Literatur umschrieben wurde [148].

Die entsprechenden PL-Spektren in Lösung sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Sowohl Uracil und Crocin weisen nur eine sehr schwache PL auf, weswegen sie für die weitere Betrachtung vernachlässigt wurden. Es zeigt sich, dass Kaffeesäure, Sinapinsäure und Umbelliferon ein Maximum um 490 nm aufweisen, was auf ihre ähnliche Strukturform zurückzuführen ist. Mit steigender Ausdehnung des konjugierten Bereiches tritt eine Rotverschiebung der PL auf, weswegen 3-Hydroxyflavon und Fluorescein grünlich erscheinen. Bei p -Cumarsäure hingegen verursacht die unterschiedliche Seitengruppe die deutliche Rotverschiebung der PL im Vergleich zur Kaffee- und Sinapinsäure. Riboflavin, Purpurin und Aureomycin zeigen schließlich eine gelbe bis orange Emission.

Neben der einfachen Tatsache, dass diese Moleküle in Lösungsmitteln PL aufweisen, bedarf es jedoch weiterer Aspekte, um einen natürlichen Fluorophor als Emitttermaterial für organische Leuchtmittel zu identifizieren. Da Moleküle im Festkörper andere energetische Eigenschaften aufweisen als in gelöster Form, kann es zu Fluoreszenzlöschung durch angrenzende Moleküle kommen. Bei entsprechend großer Dichte der angrenzenden Moleküle und ihrer Molekülorbitale kann die Energiedifferenz zwischen HOMO- und LUMO-Niveau im Festkörper reduziert werden. Dies verschiebt das PL-Spektrum in den IR-Bereich, wodurch es visuell nicht mehr zu erfassen ist. Außerdem erhöht sich die Wahrscheinlichkeit von nichtstrahlenden Rekombinationsprozessen, was für die Auswahl der Moleküle berücksichtigt werden sollte.

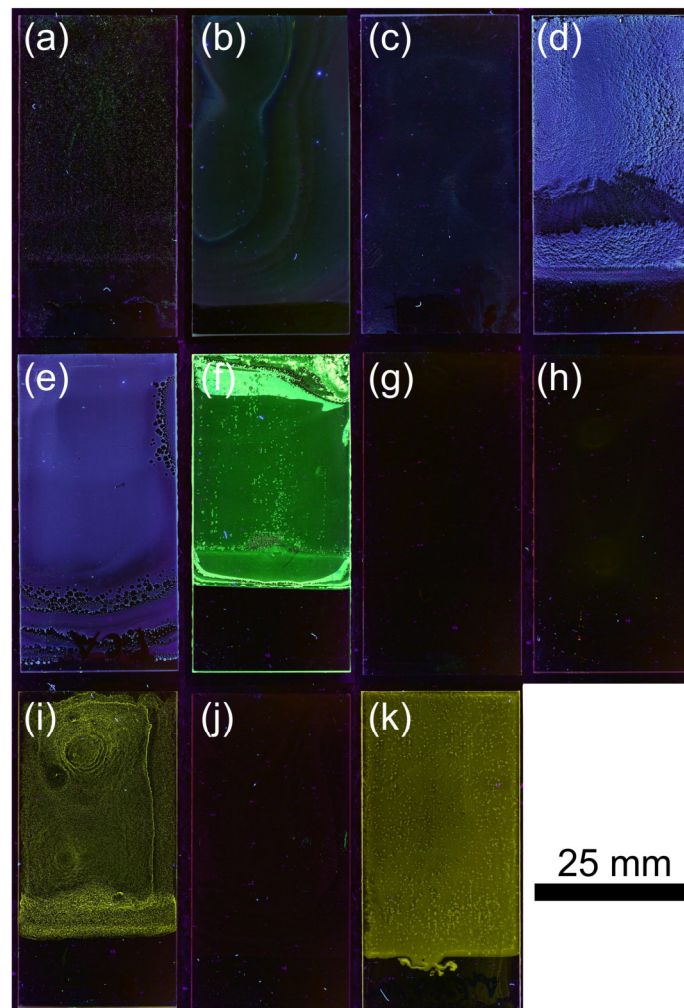


Abbildung 4.4: PL der natürlichen Fluorophore Uracil (a), Kaffeesäure (b), Sinapinsäure (c), Umbelliferon (d), ρ -Cumarsäure (e), 3-Hydroxyflavon (f), Fluorescein (g), Crocin (h), Riboflavin (i), Purpurin (j) und Aureomycin (k) in fester Form in gerakelten Filmen.

Aus diesem Grund wurden die Lösungen der natürlichen Fluorophore durch den Rakelprozess auf Glas aufgetragen und zu Filmen getrocknet. In Abbildung 4.4 ist die entsprechende PL der einzelnen Filme dargestellt. Es zeigt sich, dass lediglich Umbelliferon, ρ -Cumarsäure, 3-Hydroxyflavon, Riboflavin und Aureomycin weiter PL aufweisen, welche vom Auge wahrgenommen werden konnte. Uracil, Kaffeesäure, Sinapinsäure, Fluorescein, Crocin und Purpurin verlieren hingegen gänzlich ihre PL, was auf die oben genannten Gründe zurückzuführen ist. Sie sind somit für die Verwendung als Emitterschicht in organischen Leuchtmitteln ungeeignet.

Materialien, die aufgrund ihrer optoelektronischen Eigenschaften für den Einsatz in Dünnschichtgeräten vorgesehen sind, müssen zudem morphologische Anforderungen erfüllen. Glatte und geschlossene Filme mit homogener Schichtdicke sind wünschenswert, um Kurzschlüsse oder Gradienten im elektrischen Feld aufgrund von Dickenschwankungen zu vermeiden. Dies umfasst zudem eine gute Löslichkeit der Materialien in Lösungsmitteln, die für Drucktechniken geeignet sind, um die Applizierung zu gewährleisten. Daher sollte die Filmbildung der Moleküle kontrollierbar sein, um die Agglomeration oder Kristallisation der Moleküle zu rauen Strukturen zu vermeiden.

Die Filmbildung von Umbelliferon, ρ -Cumarsäure, 3-Hydroxyflavon, Riboflavin und Aureomycin wurde mit dem PL-Mikroskop untersucht. Die entsprechenden Aufnahmen sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Die Mikrofotografien zeigen den direkten Vergleich zwischen den Filmen im BF und ihrer PL. Alle Materialien weisen unterschiedliche Formen der Kristallisation auf. Während Umbelliferon ein federartiges Muster zeigt, weisen ρ -Cumarsäure und 3-Hydroxyflavon lückenhafte Inseln auf. Riboflavin formt Stäbchen, wohingegen Aureomycin sogar einen amorphen Film bildet, der von großen Agglomeraten geprägt ist. Nichtsdestotrotz sind es lediglich die Kristallisationen, die PL zeigen und gleichzeitig aber zu ungeschlossenen Schichten führen. Somit sind auch diese Materialien zur direkten Verwendung in organischen Leuchtmitteln ungeeignet.

Aufgrund dieser Problematik, wurde ein Lösungsansatz durch chemische Modifikation der Moleküle unternommen. Im Folgenden wurde daher die Herstellung von flüssigprozessierten OLEDs anhand von Derivaten von Riboflavin (RFL) untersucht. RFL, bekannt als Vitamin B₂, kommt in Milchprodukten, Gemüse, Vollkornprodukten, Fleisch, Eiern und Fisch vor und ist für den menschlichen Stoffwechsel von großer Bedeutung. Ein Derivat von RFL, Flavinmononukleotid, wurde bereits in gelöster Form als laseraktives Medium in Biolasern verwendet [154], zeigte jedoch Fluoreszenzlöschung im Festkörper, wodurch es für die Verwendung in OLEDs ungeeignet ist (Abbildung A.1). Riboflavintetrabutyrat (RFLT) hingegen erwies sich als vielversprechend. RFLT ist eine Verbindung aus RFL und Estern der Buttersäure, welche beispielsweise für den charakteristischen Geruch bestimmter Früchte wie Ananas oder Aprikose verantwortlich sind. Die Ester der Buttersäure dienen als funktionelle Gruppen und sind genauso wie RFL biologisch abbaubar. RFLT wurde bisher für die Enzymologie und die medizinische Verwendung als

Antioxidans, aber nicht für elektronische Geräte untersucht [155, 156]. RFLT wurde nach einer literaturbekannten Vorgehensweise von Kooperationspartnern des OCI der *Universität Heidelberg* synthetisiert und aufgereinigt [155, 157]. Im Folgenden wird gezeigt, wie die Butyratestergruppen die Löslichkeit und die filmbildenden Eigenschaften des Materials verbessern und die Fluoreszenzlöschung unterdrücken.

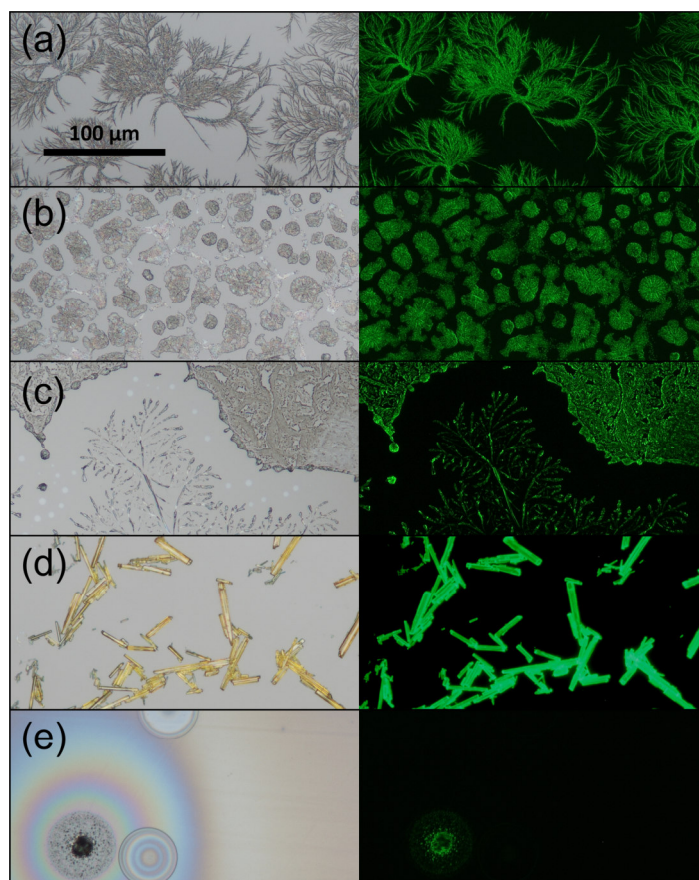


Abbildung 4.5: Mikrofotografien der Kristallisation von Umbelliferon (a), p -Cumarsäure (b), 3-Hydroxyflavon (c), Riboflavin (d) und Aureomycin (e). Die linke Spalte zeigt die Kristallisationsstrukturen im BF und die rechte Spalte die entsprechende PL. Lediglich die Kristallstrukturen wiesen eine signifikante PL auf.

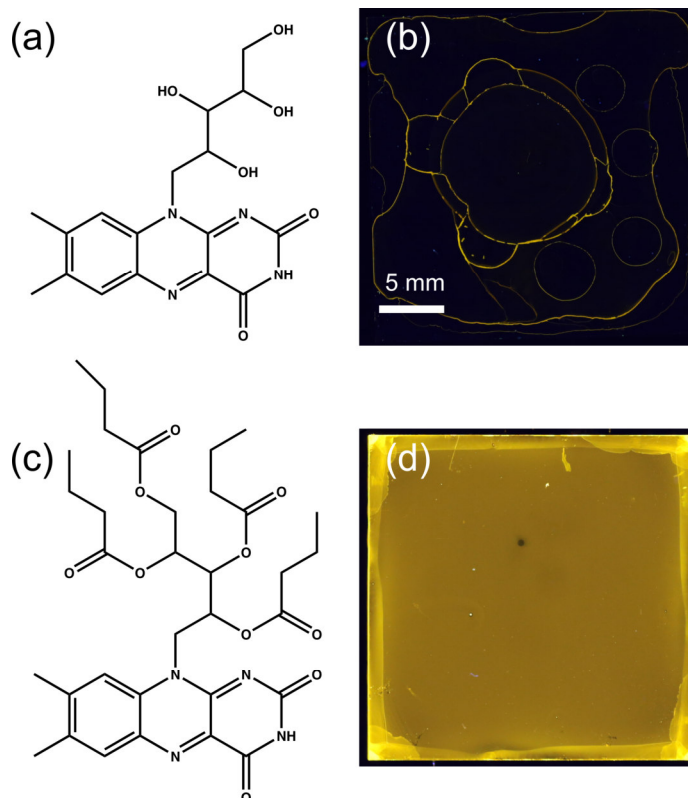


Abbildung 4.6: Chemische Struktur von RFL (a). Inhomogenes Trocknungsbild von RFL aus wässriger Lösung unter UV-Licht auf Glas (b). Chemische Struktur von RFLT (c), synthetisiert von Maximilian Ackermann vom OCI der *Universität Heidelberg* [155, 157]. Homogener Film von RFLT aus Aceton unter UV-Licht auf Glas (d).

4.3 Filmcharakterisierung von Riboflavintetrabutrat

Für die morphologische Untersuchung wurden RFL und RFLT direkt verglichen. In Abbildung 4.6 (a) ist die chemische Struktur von RFL dargestellt, welches nur leicht in Wasser löslich war. Aus gesättigter wässriger Lösung konnten durch Rotationsbeschichtung lediglich inhomogene Schichten <10 nm hergestellt werden. Daher wurde die RFL-Lösung auf Glas getropft, um die Filmbildung zu untersuchen. In Abbildung 4.6 (b) sind die inhomogenen, gelb-fluoreszierenden Agglomerate von RFL unter UV-Beleuchtung zu erkennen. Aufgrund des durch die Auftragungsmethode geschuldeten Kaffeeing-Effekts sammelte sich das Material hauptsächlich an den Rändern der Tropfen. In Abbildung 4.6 (c) ist die chemische Struktur von RFLT dargestellt, die sich um vier Butyratestergruppen von RFL unterscheidet. Durch diese Seitengruppen veränderte sich die Löslichkeit und RFLT war in unterschiedlichen polaren Lösungsmitteln wie Alkoholen und Aceton löslich. Aus Aceton konnten Filme auf Glas rotationsbeschichtet werden, deren gleichmäßige Auftragung in Abbildung 4.6 (d) unter UV-Licht gelb fluoresziert.

In Abbildung 4.7 (a) und (b) sind Mikrofotografien der RFL Strukturen, entsprechend im DF- und PL-Modus, zu sehen. DF- und PL-Mikroskopie sind in Kapitel 3.2.7 genauer erklärt. Im DF sind viele Streuzentren zu erkennen, die auf eine inhomogene Agglomeration hinweisen. Die hellen Linien zeigen die Regionen, in denen sich am meisten RFL ansammelte. In der PL-Mikrofotografie ist nur eine schwache, ungleichmäßige Fluoreszenz zu erkennen. Lediglich die Bereiche mit hohem Anteil an RFL zeigen eine etwas deutlichere Restfluoreszenz, da durch die Agglomeration ein Großteil der Fluoreszenz ausgelöscht wird. Sowohl durch die inhomogene Agglomeration, als auch durch die Fluoreszenzlöschung ist RFL daher nicht für optoelektronische Dünnschichtbauelemente geeignet. Die entsprechenden DF- und PL-Mikrofotografien von RFLT sind in Abbildung 4.7 (c) und (d) entsprechend dargestellt. Nur einzelne Punkte zeigen im DF kleine Streuzentren, was auf einen homogenen und geschlossenen Film hinweist, in dem die Agglomeration fast vollständig unterdrückt wird. Auch in der PL ist eindeutig eine gleichmäßige und lückenlose Fluoreszenz von RFLT zu erkennen, die durch die Reduzierung der Agglomeration besser ausgeprägt ist.

Die Bildung von fluoreszierenden, homogenen Schichten aus nichtwässrigen Lösungsmitteln macht RFLT somit zu einem potentiellen Kandidaten für die Verwendung als EML in einer OLED. Daher

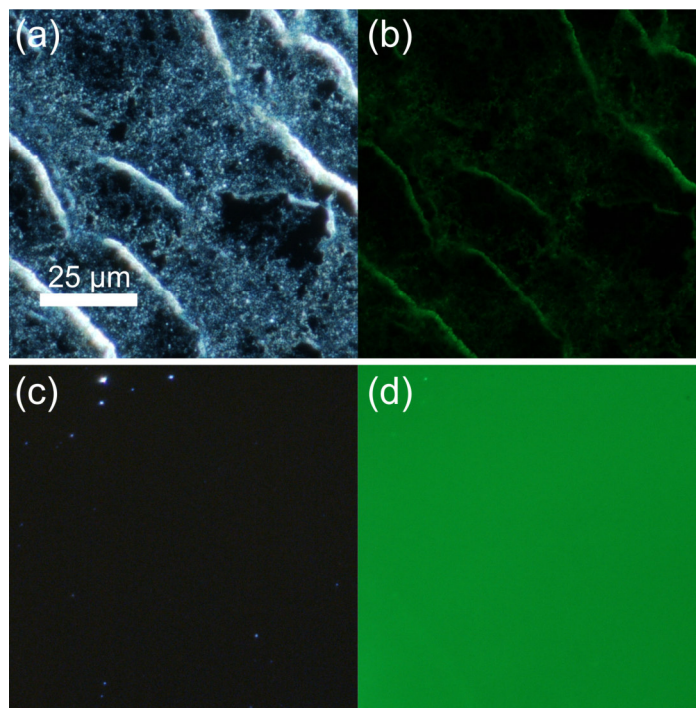


Abbildung 4.7: DF- (a) und PL- (b) Mikrofotografien von RFL die auf starke Agglomeration und Fluoreszenzlöschung hinweisen. Die DF- (c) und PL- (d) Mikrofotografien von RFLT zeigen hingegen die eindeutige Reduzierung der Agglomerate und die Steigerung der Fluoreszenz.

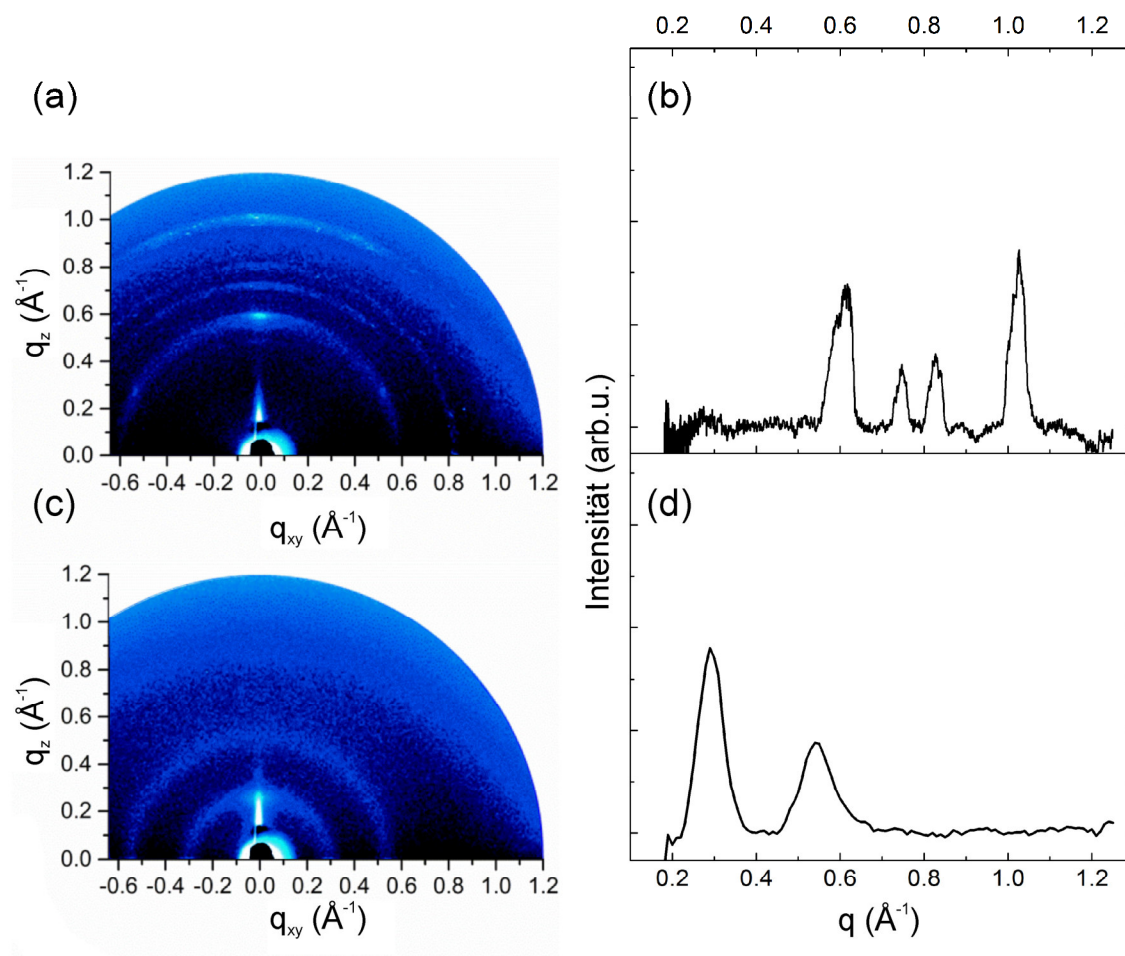


Abbildung 4.8: GIWAXS Streumuster (a) und dessen radiale Integration (b) von RFL mit vier Streubändern. Die Anzahl der Streubänder wird im Streumuster (c) und dessen radialer Integration (d) von RFLT auf zwei reduziert. Gemessen von Kooperationspartnern am MPI in Mainz.

wurde zusätzlich die supramolekulare Ordnung der RFLT-Filme untersucht, um die genaue Auswirkung der Seitenketten auf die Morphologie zu klären. Hierfür wurden die Filme anhand GIWAXS, welches genauer in Kapitel 3.2.8 erklärt wird, von Kooperationspartnern des MPI in Mainz genauer analysiert. Die GIWAXS Streumuster und die entsprechende radiale Integration dieser sind in Abbildung 4.8 (a) und (b) für RFL und in (c) und (d) für RFLT dargestellt. In der radialen Integration des GIWAXS-Musters von RFLT in Abbildung 4.8 (d) sind im Vergleich zu RFL (b) nur noch zwei scharfe Streubänder, anstatt vier, zu erkennen, welche den d -Abständen von 2,1 und 1,1 nm entsprechen. Ähnliche Abstände wurden von Ebitani *et al.* aus Lösungsmitteln beobachtet, die die Wasserstoffbrückenbindungen und die Wechselwirkung der π - π -Stapelung zwischen den Molekülen stören [157]. Die Kristallstruktur der aus Aceton hergestellten Filme deutet daher auf eine blätterartige Struktur und auf eine Verringerung der Kristallinität im Vergleich zu RFL hin. Aceton ist somit ein für die Dünnschichtbildung geeignetes Lösungsmittel. Die

Wasserstoffbrückenbindungen werden unterdrückt und die Fluoreszenz des Materials durch die Reduktion der π - π -Stapelung verbessert. Letzteres bestätigt die Ergebnisse aus der PL-Messung in Abbildung 4.7.

Die Oberflächenmorphologie wurde mittels AFM untersucht, welche genauer in Kapitel 3.2.4 beschrieben ist. Durch die äußerst raue Oberfläche der RFL-Agglomerate wurde auf eine Messung dieser verzichtet. In Abbildung 4.9 ist das AFM-Bild des aus Aceton flüssigprozessierten RFLT-Films zu sehen. Die mittlere quadratische Rauheit (RMS, engl.: root-mean-squared) beträgt lediglich 0,6 nm bei einer maximalen Profilhöhe von $Z_0 = 5$ nm. Die Filme weisen eine glatte Oberfläche ohne sichtbare Strukturen oder Korngrenzen unter $5 \mu\text{m}$ auf. Die Oberflächenmessung, zusammen mit der Reduzierung der GIWAXS-Streumuster im Vergleich zu RFL weisen darauf hin, dass die Einführung von Butyratestergruppen die Prozessierung von glatten fluoreszierenden Filmen ohne beobachtbare Agglomeration oder weitreichender Ordnung aus selbst unüblichen Lösungsmitteln wie Aceton ermöglicht.

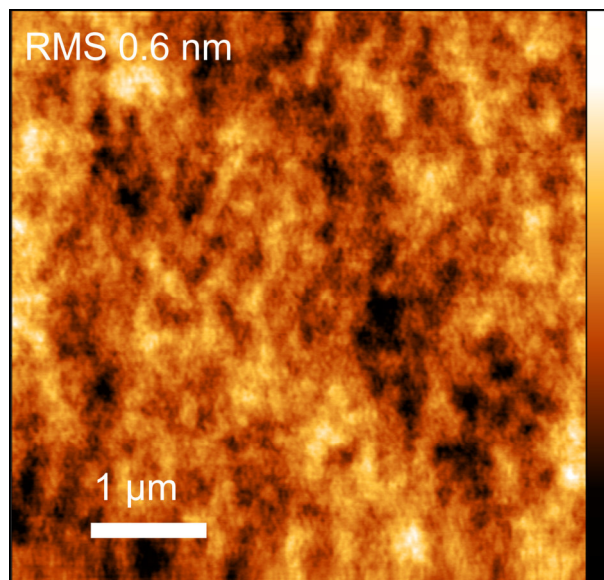


Abbildung 4.9: AFM-Bild eines RFLT-Films, der aus Aceton auf Glas rotationsbeschichtet wurde. Die maximale Profilhöhe Z_0 beträgt 5 nm.

4.4 Elektronische Eigenschaften

Nachdem RFLT hervorragende filmbildende Eigenschaften gezeigt hat, wurden die elektronischen Eigenschaften von RFLT untersucht. Für die Entwicklung einer effizienten OLED werden die HOMO- und LUMO-Niveaus eines Materials benötigt, um die Energieniveaus der einzelnen Schichten gezielt aufeinander anzupassen. Während die Werte für kommerzielle Materialien durchaus bekannt sind, mussten die Energieniveaus für RFLT erst bestimmt werden. Dafür wurde RFLT durch eine CV-Messung, deren Methodik in Kapitel 3.3.1 genauer erklärt ist, untersucht. RFLT wurde mit dem Leitelektrolyten TBAPF₆ in Acetonitril gelöst und auf seine Redoxpotentiale abgetastet. Das entsprechende Cyclovoltammogramm ist in Abbildung 4.10 zu sehen. Bei 1,4 V ist deutlich eine irreversible Oxidation zu erkennen, welche einer p-Dotierung von RFLT entspricht. Bei -1,2 V ist eine reversible Reduktion (n-Dotierung), gefolgt von einer weiteren reversiblen Reduktion bei -2,1 V zu sehen. Die elektrochemische Bandlücke von gelöstem RFLT beträgt demnach ~2,6 eV. Im Festkörper muss jedoch davon ausgegangen werden, dass sich die Bandlücke durch die Wechselwirkungen mit den angrenzenden Molekülen ein wenig verringert. Dennoch kann davon ausgegangen werden, dass diese Reduzierung nicht zu groß ist, da die PL erhalten bleibt. Anhand der Gleichungen 3.8 und 3.9 wurde das HOMO-Niveau von RFLT auf -6,5 eV und das LUMO-Niveau auf -3,9 eV abgeschätzt.

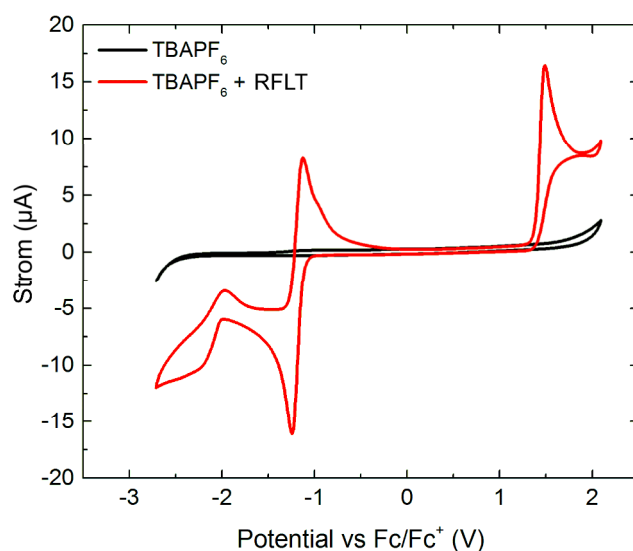


Abbildung 4.10: Cyclovoltammogramm von RFLT. Bei 1,4 V tritt eine irreversible Oxidation auf. Bei -1,2 V erscheint eine reversible Reduktion, gefolgt von einer weiteren reversiblen Reduktion bei -2,1 V.

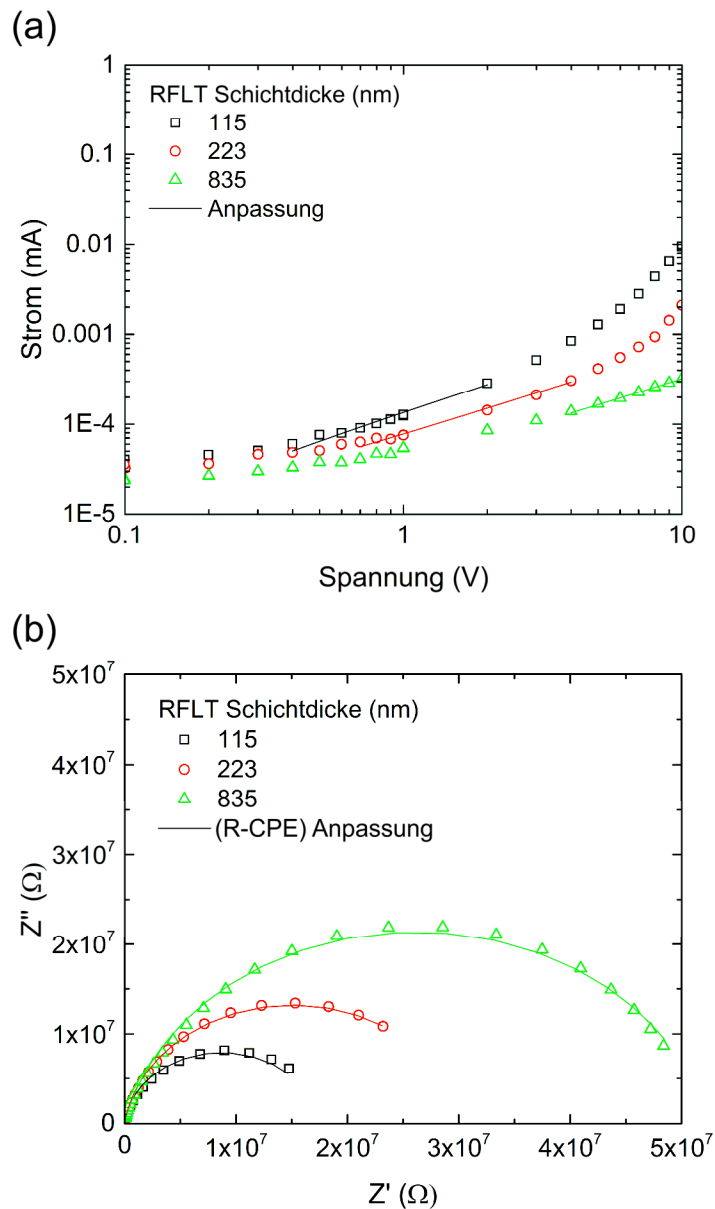


Abbildung 4.11: IV-Charakteristik (a) und Nyquist-Graph (b) samt Anpassungen zur Leitfähigkeitsberechnung eines nur lochleitenden Bauteils aus ITO/PEDOT:PSS/RFLT/MoO₃/Ag.

Daraufhin wurde die elektrische Leitfähigkeit von RFLT bestimmt. Hierfür wurden nur lochleitende Bauteile entworfen, die eine einfache Lochinjektion und Lochextraktion und eine hohe Injektionsbarriere für Elektronen an einer Indiumzinnoxid-Elektrode (ITO, engl.: indium tin oxide) und an einer Ag-Elektrode gewährleisten. Dies wurde durch die Lochinjektionsmaterialien Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)-poly(styrenesulfonat) (PEDOT:PSS, P VP AI 4083.) und Molybdän(VI)-oxid (MoO₃) in einem ITO/PEDOT:PSS/RFLT/MoO₃/Ag Aufbau erreicht. Durch die Austrittsarbeit von

PEDOT:PSS mit 5,2 eV und die Austrittsarbeit von MoO₃ mit 5,7 eV [158] kann die Injektionsbarriere zum HOMO von RFLT verringert werden.

Die Leitfähigkeit wurde anhand zweier unterschiedlicher Methoden gemessen. In Abbildung 4.11 (a) sind die IV-Kurven für nur lochleitende Bauteile mit unterschiedlicher RFLT Schichtdicke d dargestellt. Die Ag-Elektrode wurde als Anode ausgewählt, da die Austrittsarbeit von MoO₃ die von PEDOT:PSS übersteigt und somit durch MoO₃ eine bessere Lochinjektion gewährleistet wurde. Im Graphen sind die linearen Anpassungen im ohmschen Bereich der IV-Kurven zu erkennen, durch die der Widerstand R der Bauteile ermittelt wurde. Weiter wurde der Widerstand anhand IS ermittelt. Dementsprechend wurden die Proben wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben bei 50 mV Wechselspannung für unterschiedliche Frequenzen vermessen. In Abbildung 4.11 (b) sind die Nyquist-Graphen derselben Bauteile zu sehen. Zur Bestimmung des Widerstandes wurde ein Ersatzschaltbild, bestehend aus einem Widerstand R_{RFLT} parallel zu einer geometrischen Kapazität der Elektroden CPE_{geom} , zur Anpassung der Nyquist-Graphen angenommen. Aus der Admittanz und Impedanz der Elemente in Tabelle 3.1 kann mit

$$Y_{ges} = Y(R_{RFLT}) + Y(CPE_{geom}) \quad (4.1)$$

der Widerstand R_{RFLT} aus der Gesamtadmittanz Y_{ges} ermittelt werden. Aus dem Widerstand und der aktiven Fläche A von 0,24 cm² lässt sich die elektrische Leitfähigkeit σ anhand

$$\sigma = \frac{d}{AR} \quad (4.2)$$

bestimmen. Aus den Messungen der IV-Kurven und der IS ergaben sich Leitfähigkeiten für Löcher von $2,1 \pm 0,8 \cdot 10^{-11}$ S/cm und $1,3 \pm 0,8 \cdot 10^{-11}$ S/cm entsprechend. Diese Leitfähigkeiten sind für organische Materialien äußerst gering und zeigen, dass trotz guter Lochinjektionsmaterialien die Injektionsbarriere für Löcher sehr hoch ist und RFLT schlechte Transporteigenschaften für Löcher aufweist.

4.5 Vitamin-OLED

Anhand der ermittelten Energieniveaus und Leitfähigkeit von RFLT wurde eine OLED zusammengestellt, um RFLT als EML zu etablieren. In Abbildung 4.12 (a) sind die einzelnen Schichten mit ihren entsprechenden Energieniveaus dargestellt, mit ITO als Anode und Ag als Kathode. Aufgrund der hohen Energiedifferenz zwischen der Austrittsarbeit von PEDOT:PSS und dem HOMO-Niveau von RFLT wurde eine 10 nm Schicht eines kommerziellen HTL- und EBL-Materials Poly(9-vinylcarbazol) (PVK) hinzugefügt, um die Lochinjektion in RFLT zu verbessern. Durch das tiefe LUMO-Niveau von RFLT konnte weiter auf eine EIL verzichtet werden.

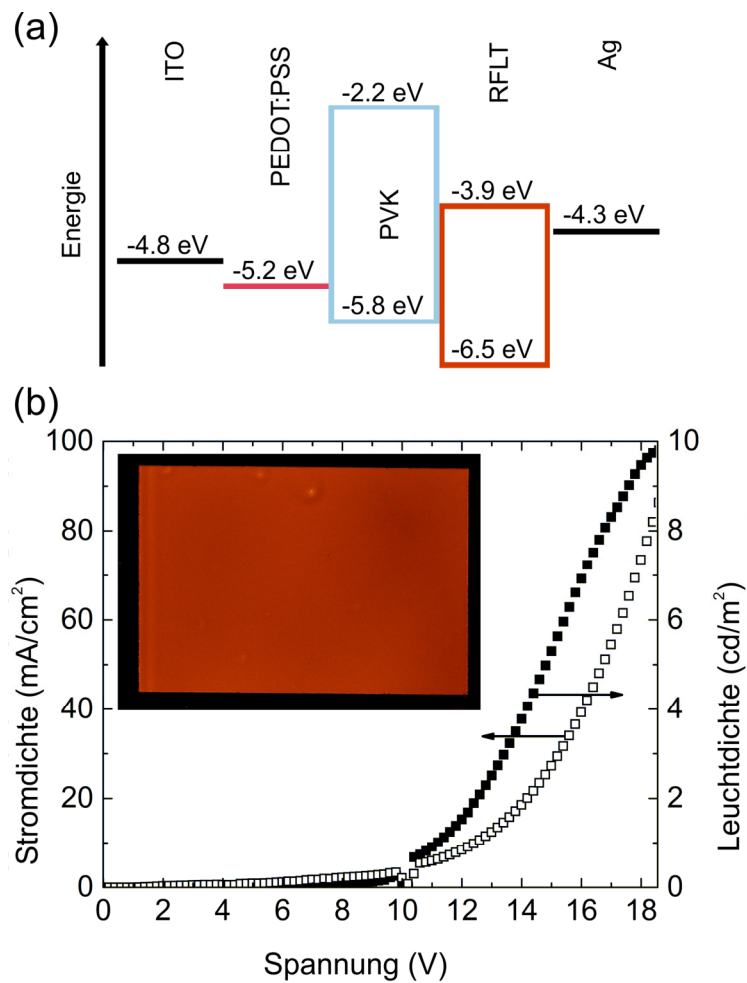


Abbildung 4.12: Aufbau der OLEDs mit Energieniveaus der einzelnen Schichten (a). LIV-Charakterisierung der OLED mit Foto eines 4 mm auf 6 mm großen Pixels in Betrieb.

In Abbildung 4.12 (b) sind die LIV-Kennlinien dargestellt. Die RFLT-OLEDs zeigen eine Einsatzspannung von 11 V und eine maximale Leuchtdichte von ~ 10 cd/m². Die hohe Einsatzspannung ist den großen Potentialbarrieren zwischen den einzelnen Schichten geschuldet. Die maximale Stromeffizienz betrug 0,02 cd/A und die EQE erreichte 0,02 %. Im Einsatz von Abbildung 4.12 (b) ist ein Foto eines betriebenen Pixels im SLL gezeigt, der die rot-orangene EL veranschaulicht. Das homogene Emissionsbild ist auf die gleichmäßigen morphologischen Eigenschaften von RFLT zurückzuführen. Weiter wurde das EL-Spektrum gemessen, welches neben dem PL-Spektrum und der Absorbanz von RFLT in Abbildung 4.13 (a) dargestellt ist. Aus der Absorbanz ließ sich durch einen linearen Fit an der Absorptionskante die optische Bandlücke von RFLT im Festkörper bestimmen, welche durch Wechselwirkungen mit angrenzenden Molekülen erwartungsgemäß mit 2,4 eV leicht geringer als die elektrochemische Bandlücke mit 2,6 eV ist.

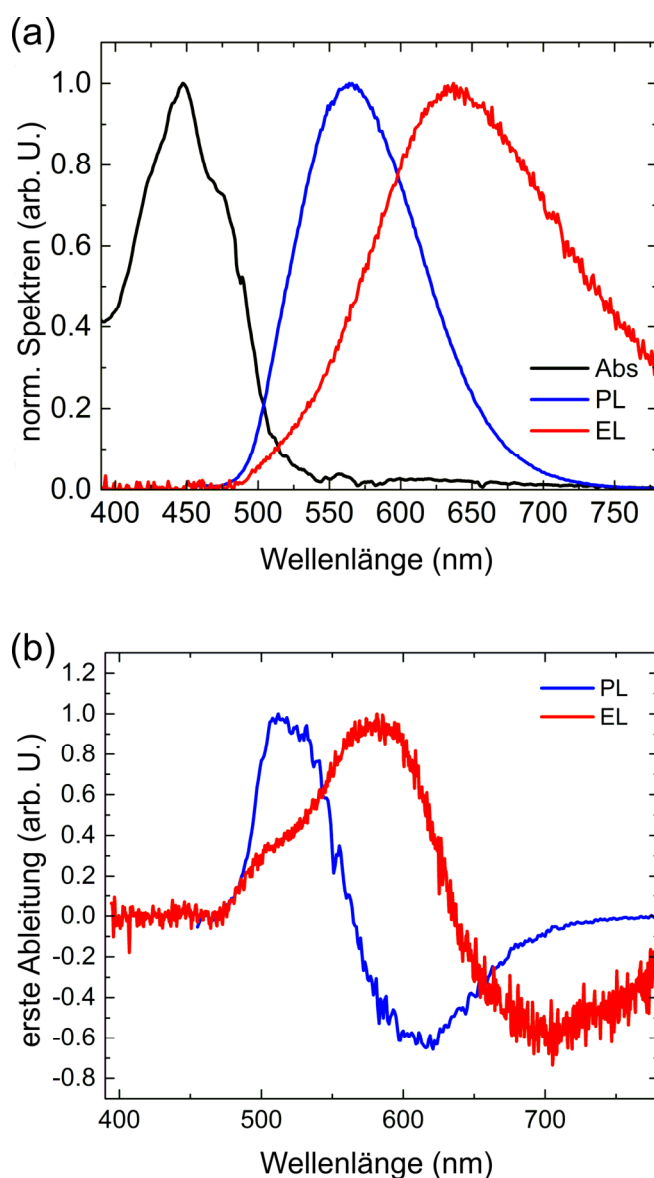


Abbildung 4.13: Absorbanz (Abs), PL und EL von RFLT im Film (a). Die erste Ableitung der PL und EL zeigt, dass die EL einen kleinen Anteil besitzt, der der PL ähnelt (b).

Das EL-Spektrum ist im Vergleich zum PL-Spektrum rot verschoben und zeigt ein Maximum bei 640 nm. Diese Wellenlänge entspricht einer Photonenenergie von 1,9 eV, der die energetische Differenz zwischen dem LUMO-Niveau von RFLT bei -3,9 eV und dem HOMO-Niveau von PVK bei -5,8 eV zugeordnet werden kann. Dies deutet darauf hin, dass das EL-Spektrum hauptsächlich aus einem direkten HOMO-LUMO-Übergang einer PVK-RFLT-Exciplexrekombination besteht [159, 160]. Ein Exciplex (engl.: excited complex) ist ein Exziton, bei dem sich das angeregte Elektron auf einem anderen Molekül als das Loch befindet und beide Moleküle unterschiedlich sind. In Abbildung 4.13 (b) ist die erste Ableitung der PL- und EL-Spektren gezeigt. Durch die unterschiedlichen

Steigungen in der Ableitung des EL-Spektrums wird deutlich, dass sich die EL aus einem geringen Anteil der Exzitonrekombination, die der PL-Emission entspricht und einem großen Anteil aus der Exciplexrekombination zusammensetzt. Durch die hohe Potentialdifferenz zwischen dem HOMO-Niveau von PVK und dem HOMO-Niveau von RFLT sammeln sich Löcher im PVK an der Grenzfläche zu RFLT an. Umgekehrt sammeln sich durch die hohe Potentialdifferenz zwischen dem LUMO-Niveau von RFLT und dem LUMO-Niveau von PVK Elektronen im RFLT an der Grenzfläche zu PVK an. Die Trennung der Ladungsträger auf PVK und RFLT und die große Dichte an der Grenzfläche können die Exciplexbildung dementsprechend fördern.

Thermisches Ausheizen der RFLT-Schicht führte zu einer drastischen Reduzierung der OLED-Effizienz und zu einer Blauverschiebung des EL-Spektrums. Diese Verschiebung deutet auf eine Veränderung der Filmmorphologie hin, wodurch die Exzitonrekombination auf den RFLT-Molekülen dominanter wird (Abbildung A.2). Die Tatsache, dass eine Exciplexrekombination zwischen PVK und RFLT stattfindet, macht den Betrieb der OLEDs sehr empfindlich gegenüber morphologischen Veränderungen im Film. Neben der irreversiblen Oxidation von RFLT kann dies zu einer verringerten Stabilität der OLEDs führen. Dennoch ist es von großer Bedeutung, darauf hinzuweisen, dass die erreichte EQE von 0,02% die bisherigen Ergebnisse von biologischen EMLs, welche nur Größenordnungen um die 10^{-7} % erreichten [148], bei weiten übertreffen.

Zuletzt wurde ein ähnlicher Aufbau in Sperrrichtung, also mit umgekehrter Polung im Vergleich zur OLED, wie eine Photodiode vermessen, um die Exciplexbildung genauer zu untersuchen. Durch Bestrahlung der Photodiode mit Licht werden Exzitonen erzeugt, die dissoziieren und durch die Spannung in Sperrrichtung aus der Photodiode extrahiert werden. Es galt festzustellen, ob das Maximum im EL-Spektrum bei 640 nm, also der Exciplexübergang, auch durch Photogeneration zu beobachten ist. Anstelle der Ag-Elektrode wurde eine Ca/AL-Elektrode verwendet, um den Dunkelstrom, der gemessene Strom ohne Belichtung, zu reduzieren. In Abbildung 4.14 ist die EQE für verschiedene Sperrspannungen dargestellt, welche im Gegensatz zu der EQE von Leuchtmitteln, das Verhältnis aus der Anzahl der erzeugten Elektronen im Photostrom zu der Anzahl der eingestrahlenen Photonen angibt. Der Photostrom ist dementsprechend der gemessene Strom bei Belichtung. Photostrom und Dunkelstrom der Photodiode sind in Abbildung 4.14 (b) gezeigt. Durch weiteres Absenken der Sperrspannung werden mehr Ladungsträger extrahiert, was durch höhere Werte in der EQE angezeigt wird. Die EQE unterhalb 530 nm entspricht dem in Abbildung 4.13 (a) gezeigten Abs-Spektrum von RFLT, wobei das Maximum bei 440 nm liegt. In RFLT werden demnach Ladungen im sichtbaren Spektrum erzeugt, die auf den gemessenen Photostrom zurückzuführen sind. Auffällig ist, dass die EQE ein kleines Maximum um die 660 nm aufweist. Diese Absorption kann weder der Absorbanz noch der PL von RFLT zugeordnet werden, ähnelt jedoch sehr dem Maximum der EL (640 nm). Die Tatsache, dass die Wellenlänge der EL- und EQE-Maxima einer Energie

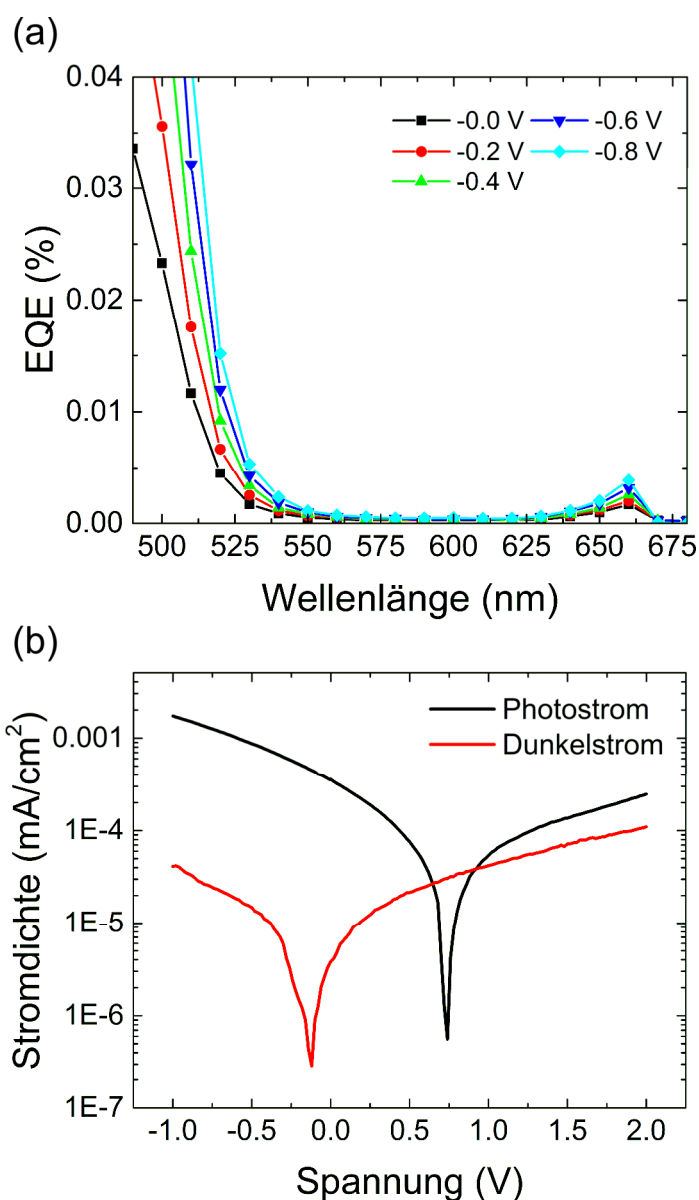


Abbildung 4.14: EQE eines ITO/PEDOT:PSS/PVK/RFLT/Ca/Al Photodiode bei unterschiedlichen Spannungen in Sperrrichtung. Die EQE zeigt einen Anstieg für Wellenlängen kleiner ~ 530 nm. Das kleine Maximum bei 660 nm kann einem PVK-RFLT-Exciplexübergang zugeordnet werden (a). Kennlinien der Photodiode im Dunkeln und unter Beleuchtung (b).

entsprechen, die eng mit der Übergangsenergie zwischen dem HOMO-Niveau von PVK und dem LUMO-Niveau von RFLT übereinstimmt und dass dieser Übergang im Abs- und PL-Spektrum von RFLT nicht erfasst wurde, verstärkt die Annahme, dass dieser Übergang einem PVK-RFLT-Exciplex entspricht.

4.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Herstellung einer flüssigprozessierten OLED mit einer EML aus RFLT, einem Derivat von RFL, Vitamin B₂, präsentiert. Die OLEDs wiesen eine maximale Leuchtdichte von $\sim 10 \text{ cd/m}^2$ und ein breites EL-Spektrum mit einem Maximum bei 640 nm auf. Die EL-Spektren bestanden aus Anteilen des direkten HOMO-LUMO-Übergangs der RFLT Exzitonen und einer Exciplex-Emission zwischen PVK und dem Vitaminderivat RFLT.

Dies wurde durch die positiven Auswirkungen der Butyratestergruppen erreicht. Sowohl die Löslichkeit als auch die Filmbildung wurden mit deutlich verminderter Agglomeration im Vergleich zu RFL verbessert. Einhergehend konnte außerdem die agglomerationsbedingte Fluoreszenzlöschung unterdrückt werden. Somit konnte ein natürlicher Fluorophor identifiziert werden, welcher den Ansprüchen eines Emittermaterials für flüssigprozessierte Dünnschichttechnologien genügt.

Neben der Entwicklung von biologisch abbaubaren Substraten oder Dielektrika konnte somit auch auf dem Feld der Emittermaterialien ein Fortschritt erzielt werden. So konnte eine Effizienzsteigerung von über fünf Größenordnungen auf eine EQE von 0,02 % im Vergleich zu literaturbekannten Bioemittern gezeigt werden. Dies ist einerseits eine große Verbesserung, zeigt aber auch das noch nicht ausgeschöpfte Potential natürlicher Fluorophore auf, deren Effizienzen noch weit unter derer kommerzieller Emitter liegen.

Somit konnte mit RFLT ein natürlicher Fluorophor erfolgreich identifiziert werden, mit dem eine EML als Kernkomponente in einem organischen Leuchtmittel realisiert wurde. Dies ist ein bedeutender Schritt auf dem Weg zu vollständig biologisch abbaubaren, flüssigprozessierten Leuchtmitteln. Nichtsdestotrotz sind deutliche Steigerungen der elektrischen Eigenschaften noch notwendig. Dies kann durch weitere Erforschung und Modifikation von natürlichen Fluorophoren und der gleichzeitigen Entwicklung von angepassten Leuchtmitteln geschehen.

5 Polycaprolacton als Festkörperelektrolyt in LECs

Nachdem in Kapitel 4 ein natürlicher Fluorophor als Emitter in OLEDs vorgestellt wurde, soll nun das Aktivmaterial von LECs in Form des IPs untersucht werden. Trotz großer Effizienzsteigerung des biologisch abbaubaren Emitters, reicht die Effizienz für die Verwendung in LECs nicht aus, weswegen ein kommerzieller Emitter für die Charakterisierung des IPs verwendet wurde. Zuerst wird die elektrochemische Stabilität des IPs in Abschnitt 5.2 untersucht, um ungewünschte Wechselwirkungen mit Emitter und Salz zu verhindern. Daraufhin wird in Abschnitt 5.3 das IP mit Emitter und Salz in einer LEC etabliert und die Salzkonzentration ermittelt. Die Fähigkeit, Salz in einem SPE zu lösen, wird danach anhand der ionischen Leitfähigkeit und der Morphologie in den Abschnitten 5.4 und 5.5 entsprechend diskutiert. Zuletzt findet in Abschnitt 5.6 eine optoelektronische Charakterisierung der LECs anhand OLT-Messungen statt. Die genauen Herstellungsprozesse können in Anhang A.3 nachgelesen werden. Teile dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht [161].

5.1 Einleitung

Für die Herstellung eines vollständig biologisch abbaubaren Leuchtmittels ist es von Vorteil, die Anzahl der unterschiedlichen Komponenten eines Bauteils zu reduzieren. Für komplex aufgebaute Mehrschicht-OLEDs beispielsweise werden eine Vielzahl an unterschiedlichen biologisch abbaubaren Materialien benötigt. Wie in Kapitel 4 gezeigt, müssten neben Substrat und Elektroden auch HIL/EIL, HBL/EBL und EML durch biologisch abbaubare Komponenten ersetzt werden, was die Herstellung eines vollständig biologisch abbaubaren Leuchtmittels erschwert. Allein an diesem Beispiel müssten somit mit Substrat acht Materialien ermittelt oder entwickelt werden.

Eine vorteilhafte Alternative zur OLED ist die Herstellung eines ähnlichen Leuchtmittels, der LEC, welche in Kapitel 2.2.2 vorgestellt wird. In die aktive Schicht von LECs können durch die Kombination von Salzionen und Emittermolekülen vereinfacht Ladungsträger injiziert werden, welche dort Exzitonen bilden, die strahlend rekombinieren. Die Zugabe eines festen IPs löst die Kristallstruktur der Ionen, ähnlich einer flüssigen Umgebung, wodurch der SPE entsteht. Dieser kann eine homogene Ionenverteilung innerhalb der aktiven Schicht gewährleisten. Eine genaue Modellbeschreibung kann in Kapitel 2.2.2.1 nachgelesen werden. Das optoelektronisch aktive Material von LECs kann nur aus einer einzigen Schicht zwischen luftstabilen Elektroden bestehen. Im Vergleich zu OLEDs kann die Anzahl der verwendeten Materialien somit stark reduziert werden. Außerdem vereinfacht der Aufbau, bestehend aus nur drei Schichten, die Herstellung mit Hinblick auf Druckprozesse.

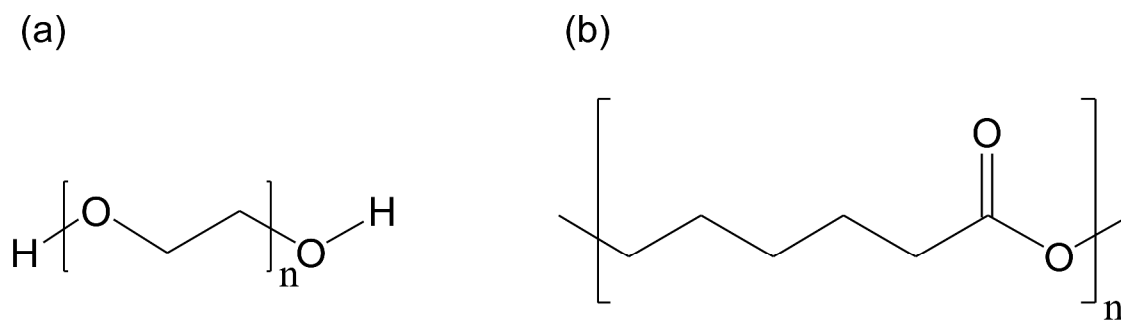


Abbildung 5.1: Molekülstrukturen von Polyethylenoxid und Polycaprolacton. Durch die Sauerstoffatome wird die Polarität der Polymere erhöht, aufgrund dessen die Dissoziation der Salze gefördert wird.

Viele Jahre lang war das Verständnis für die Rolle des Elektrolyten in Betrieb der LEC eher rudimentär und die getesteten Materialien beschränkten sich auf solche, die für andere Anwendungen wie Lithium-Ionen-Batterien entwickelt wurden. Dementsprechend ist Polyethylenoxid (PEO), dargestellt in Abbildung 5.1 (a), das am häufigsten verwendete IP [91, 162, 163]. Durch Sauerstoffatome in der Polymerkette ist PEO ein polares Polymer. Daher dissoziiert PEO die integrierten Salze und bildet entlang der Polymerkette Transportwege für die Ionen. Neue Ansätze nutzen Oligoether wie sternförmig verzweigten Trimethylolpropan-Ethoxylat-Derivate für hocheffiziente LECs [164]. Viele Untersuchungen von SPEs auf der Basis von Biopolymeren, z.B. Chitosan, Gelatine oder Agar, wurden jedoch aus wässrigen Lösungen durchgeführt und bilden eher Gele, während die meisten organischen Emittler nur in unpolaren Lösungsmitteln löslich sind und somit eine Vermischung beider Komponenten schwierig ist [165–167].

In dieser Arbeit wird Polycaprolacton (PCL) als biologisch abbaubares IP für flüssigprozessierte LECs vorgestellt. PCL ist in Abbildung 5.1 (b) dargestellt und weist ähnlich wie PEO Sauerstoffatome in der Polymerkette auf. PCL wird synthetisch hergestellt und durch Hydrolyse der Ester Verbindungen in der Polymerkette nachweislich durch Enzyme im Boden oder Wasser biologisch abgebaut [168, 169]. In der Medizintechnik wird PCL beispielsweise als Trägermaterial für die Gewebezücht oder *in vivo* als Retardimplantat, welches Medikamente nach und nach freisetzt, während es vom Körper verstoffwechselt wird, verwendet [170]. PCL ist in organischen Lösungsmitteln löslich und hat sich bereits in SPEs für Batterien bewährt [171, 172]. Im Folgenden wird gezeigt, dass PCL ein breites ESW besitzt und Ionen hervorragend löst. PCL führt zu höheren Ionenleitfähigkeiten im aktiven Material und damit zu einer schnellen Bildung des dynamischen p-i-n-Übergangs, sowie zur Reduzierung der Betriebsspannung.

5.2 elektrochemische Stabilität von Polycaprolacton

Ein wichtiger Aspekt für die Leistungsfähigkeit der LEC ist die elektrochemische Stabilität des IPs. Irreversible Nebenreaktionen des IPs können während des Betriebs die Dotierung des organischen Halbleiters und die Effizienz der LEC verringern. Durch die Ausbildung einer isolierenden Abbauschicht am Elektrodenkontakt durch elektrochemische Nebenreaktionen wird die Ladungsträgerinjektion behindert. Falls dennoch Ladungsträger injiziert werden, wird durch das einhergehende Ungleichgewicht der Ladungsträger die Rekombinationszone der Exzitonen in die Nähe der Elektroden gerückt. Hierdurch wird die strahlende Emission durch SPP-Moden reduziert und Mikrokurzschlüsse können zudem vermehrt auftreten [91]. Werden diese Nebenreaktionen unterdrückt, kann die Effizienz und die OLT der LEC verbessert werden. Es ist daher gewünscht, dass der SPE eine gute elektrochemische Stabilität aufweist. Das ESW eines Materials wird durch die Potentiale der Oxidation und der Reduktion definiert. Daher sollte das ESW des SPEs für einen stabilen Betrieb die n- und p-Dotierungspotentiale des organischen Halbleiters umfassen.

Für die Untersuchung von PCL wurde ein kommerzielles Poly(*p*-phenylen-vinyl) Derivat, bekannt als *Super Yellow* (SY) [173], als Emittermaterial und Tetrabutylammonium Tetrafluorborat (TBABF₄) als Salz verwendet. TBABF₄ wurde als Salz zur Untersuchung von PCL ausgewählt, da es

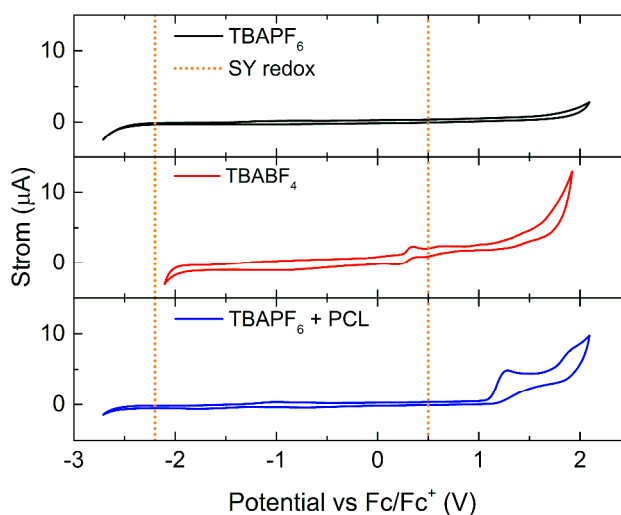


Abbildung 5.2: Cyclovoltammogramme der verwendeten Materialien vs. Fc/Fc^+ . Die gestrichelten Linien geben die Redoxpotentiale 0,5 V und -2,2 V von SY an [163]. Die irreversiblen Redoxpotentiale von TBAPF₆ liegen außerhalb von SY. Die irreversible Oxidation von TBABF₄ liegt außerhalb von SY, jedoch befindet sich die irreversible Reduktion im Bereich des Reduktionspotentials von SY. PCL zeigt eine irreversible Oxidation um 1,1 V außerhalb von SY. Die Reduktion von PCL liegt außerhalb von TBAPF₆. Das ESW von PCL ist daher geeignet für die Verwendung mit SY.

sehr stark dazu neigt, Agglomerate zu bilden und für die Verwendung in LECs daher eher ungeeignet ist. Obwohl keine Studien über die biologische Abbaubarkeit von SY und TBABF₄ bekannt sind, wird die Verwendung dieser Materialien als Referenz herangezogen, um die Auswirkung von PCL mit bekannten Mischungen zu ermöglichen.

Die Redoxpotentiale von SY und die Cyclovoltammogramme der verwendeten Materialien sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Die CV-Messungen wurden wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben durchgeführt. SY wird bei 0,5 V oxidiert und bei -2,2 V reduziert, was einer p- und n-Dotierung entsprechenden gleichsteht [163]. Der oberste Graph zeigt das Cyclovoltammogramm von TBAPF₆ in Acetonitril, dem Leitelektrolyten, der eine gute elektrische Leitfähigkeit zwischen den Elektroden gewährleistet. TBAPF₆ setzt sich aus dem Kation TBA⁺ und dem Anion PF₆⁻ zusammen. Die Redoxpotentiale von TBAPF₆ sind zwar irreversibel, liegen dafür aber weit außerhalb der Redoxpotentiale von SY. Da Acetonitril zudem ein vergleichsweise sehr dielektrisches Lösungsmittel ist, kann hierdurch ein weiter Potentialbereich untersucht werden.

Der mittlere Graph zeigt die Redoxpotentiale von TBABF₄ mit dem Kation TBA⁺ und dem Anion BF₄⁻. Die irreversible Oxidation von TBABF₄ beginnt bei ca. 1 V und liegt außerhalb des ESW von SY. Die irreversible Reduktion hingegen liegt im Bereich des Reduktionspotentials von SY und ist somit gerade noch geeignet. Im untersten Graph ist das Cyclovoltammogramm von PCL dargestellt. PCL weist eine irreversible Oxidation bei ca. 1,1 V und keine Reduktionsreaktion innerhalb des ESW von TBAPF₆ auf, weswegen das Reduktionspotential von PCL bei einer Spannung kleiner -2,7 V liegen sollte. Somit ist PCL elektrochemisch zur Verwendung mit SY geeignet, da das ESW von PCL breit genug ist, um die Dotierung von SY ohne Beeinträchtigungen durch elektrochemische Seitenreaktionen mit dem IP zu ermöglichen.

5.3 Einstellung der Salzkonzentration

Ein wichtiger Aspekt für die Komposition von LECs ist der Anteil der Ionen in der aktiven Schicht, da durch sie die Dotierung in einer stationär betriebenen LEC effektiv gesteuert wird. Jeder Dotierprozess benötigt ein Ion. Dementsprechend kann keine weitere Dotierung erfolgen, sobald alle Ionen einem Dotierprozess zugeordnet sind. Damit hängen die Breite des p-i-n-Übergangs, sowie die Effizienz und die Stabilität von LECs stark vom Anteil der Ionen ab. In frühen LEC-Systemen finden sich in der Literatur Kompositionen mit zu hohen Ionenkonzentrationen, da eher auf schnelle Einsatzzeiten und weniger auf Effizienz geachtet wurde. Eine Unterdrückung von Nebenreaktionen und eine Verbreiterung des p-i-n-Übergangs konnten schließlich auf eine Reduzierung der Ionenkonzentration zurückgeführt werden [162]. Eine geringere Ionenkonzentration konnte weiter der Verringerung der dotierungsbedingten Lumineszenzlöschung und Selbstabsorption zugeordnet werden [174, 175].

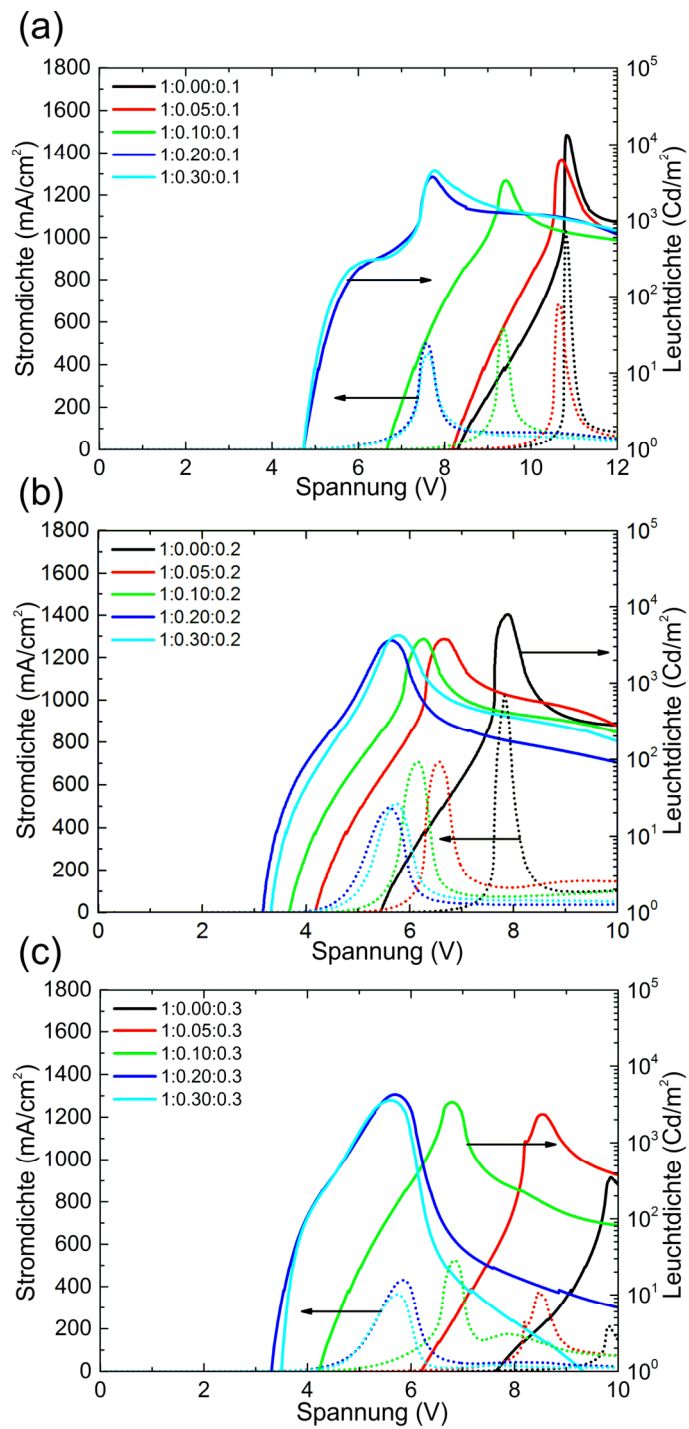


Abbildung 5.3: LIV-Messungen von SY:PCL:TBABF₄ LECs mit 0,1 (a), 0,2 (b) und 0,3 (c) Anteilen TBABF₄ für PCL Anteile von 0 bis 0,3 bei einer Rate von 100 mV/s.

Um die Auswirkung von PCL auf die Funktionsweise von LECs zu untersuchen und eine geeignete Ionenkonzentration zu finden, wurden LECs im SLL mit einer aktiven Schicht aus SY:PCL:TBABF₄ hergestellt. Auf eine transparente *Bottom*-Elektrode aus ITO auf einem Glassubstrat wurden unterschiedliche Mischungsverhältnisse rotationsbeschichtet. Eine *Top*-Elektrode aus Silber wurde danach thermisch aufgedampft.

Wie in Abbildung 5.3 (a-c) dargestellt, wurden die Kenngrößen der LECs anhand LIV-Messungen ermittelt, die in Kapitel 3.3.3 genauer beschrieben sind. Aufgrund des transienten Verhaltens durch die Drift der Ionen können LIV-Messungen von LECs nicht mit denen von OLEDs gleichgesetzt werden. Aus demselben Grund wurden die LECs mit einer im Vergleich zu OLEDs (~500 mV/s) langsameren Rate von 100 mV/s gemessen, um sich dem stationären Zustand zu nähern. Der Anteil von SY wurde auf 1 gehalten, während PCL von 0 bis 0,3 Anteilen und TBABF₄ von 0,1 bis 0,3 Anteilen verändert wurden. Für die LECs ohne PCL zeigt sich, dass für 0,2 Anteile TBABF₄ die Einsatzspannung verringert wird, während sie sich für 0,3 Anteile wieder erhöht. Die maximale Leuchtdichte nimmt jedoch mit steigendem Salzgehalt ab. Mit PCL wird beim Salzanteil von 0,2 die niedrigsten Einsatzspannungen bei gleichbleibend hoher maximaler Leuchtdichte festgestellt. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden die LECs mit 0,2 Anteil TBABF₄ genauer untersucht.

In Tabelle 5.1 werden die Mittelwerte der LIV-Messungen für unterschiedliche PCL Anteile X , für einen SY Anteil von 1 und einen TBABF₄ Anteil von 0,2 aufgeführt. Die Einsatzspannung wird von 5,5 V auf 3,2 V reduziert, was aufgrund der verbesserten Ladungsträgerinjektion durch die effektivere Bildung der dynamischen p- und n-dotierten Bereiche innerhalb der LECs zurückzuführen ist. Die Stromeffizienz und die Lichtausbeute für 100 cd/m² und 1000 cd/m² werden mit PCL verbessert und das Einsatzverhalten ist zudem gleichmäßiger. Letzteres wird in Abbildung 5.4 durch die erste Ableitung der Messungen mit einem Anteil von 0,2 TBABF₄ verdeutlicht. Im Vergleich dazu weist die LEC ohne PCL einen sehr starken Anstieg auf. In Zusammenhang mit der hohen Einsatzspannung ohne PCL kann darauf zurückgeschlossen werden, dass die Ausbildung der elektronischen Doppelschichten verzögert ist und erst bei höheren Spannungen entsteht. Nach Bildung der elektronischen Doppelschicht werden jedoch Ladungsträger injiziert, wodurch die Injektionsbarriere rapide abfällt und der Strom entsprechend der hohen Spannung und damit auch die Leuchtdichte drastisch ansteigt. Somit weist die LIV-Messung auf eine positive Auswirkung von PCL auf die charakteristischen Größen der LEC hin.

Tabelle 5.1: LIV-Charakteristik der SY:PCL:TBABF₄ (1:X:0,2) LEC gemessen bei 100 mV/s.

PCL Anteil	Dicke d (nm)	Einsatzspannung ^a (V)	Max. Leuchtdichte (cd/m ²)	Stromeffizienz (cd/A)		Lichtausbeute (lm/W)	
				100 cd/m ²	1000 cd/m ²	100 cd/m ²	1000 cd/m ²
				0,00	123±8	5,5±0,2	7544±460
0,05	143±7	4,1±0,1	4134±379	0,37±0,04	0,23±0,02	0,21±0,02	0,11±0,01
0,10	142±9	3,8±0,1	3820±178	0,46±0,01	0,21±0,01	0,28±0,01	0,11±0,01
0,20	136±5	3,2±0,1	3793±140	1,31±0,21	0,45±0,04	1,01±0,18	0,28±0,01
0,30	125±6	3,3±0,1	4146± 95	0,93±0,03	0,49±0,02	0,68±0,02	0,29±0,01

^aSpannung bei 1 cd/m²

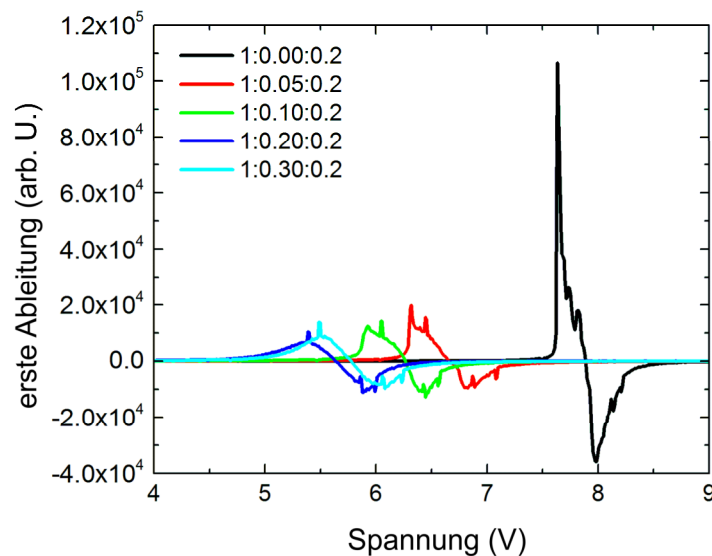


Abbildung 5.4: Erste Ableitung der LIV-Messung mit einem Anteil von 0,2 TBABF₄. Mit ansteigendem PCL Anteil wird das Einsatzverhalten gleichmäßiger im Vergleich zur LEC ohne PCL, die einen starken Anstieg und eine schnelle Degradation aufweist.

5.4 Steigerung der ionischen Leitfähigkeit

Die Ausbildung der elektronischen Doppelschicht und des p-i-n-Übergangs hängt von der ionischen Umverteilung ab. Somit ist die Einsatzzeit einer LEC von der ionischen Leitfähigkeit des Materials, sowie der Betriebsspannung und der Schichtdicke der aktiven Schicht abhängig. Die Beweglichkeit von sterisch sperrigen Ionen ist deutlich geringer als die von elektronischen Ladungsträgern. Dementsprechend sind die Einsatzzeiten von LECs von wenigen Millisekunden bis mehreren Stunden langsamer als die von OLEDs. Aus diesem Grund sind LECs eher ungeeignet für Anwendungen, die kurze Umschaltzeiten benötigen. Umso wichtiger ist die Wahl eines geeigneten IPs, um die Beweglichkeit der Ionen zu erhöhen.

Es hat sich bewährt, die ionische Leitfähigkeit von LECs anhand IS zu messen [177]. Daher wurden die Proben, wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben, bei 50 mV Wechselspannung für unterschiedliche Frequenzen vermessen. Die für LECs und generell ionischen Bauteile typischen Ergebnisse sind in den Nyquist-Graphen in Abbildung 5.5 (a) für unterschiedliche PCL- Anteile X bei konstantem Anteil SY und TBABF₄ mit 1 und 0,2 entsprechend dargestellt. Die Anpassungen wurde anhand eines von

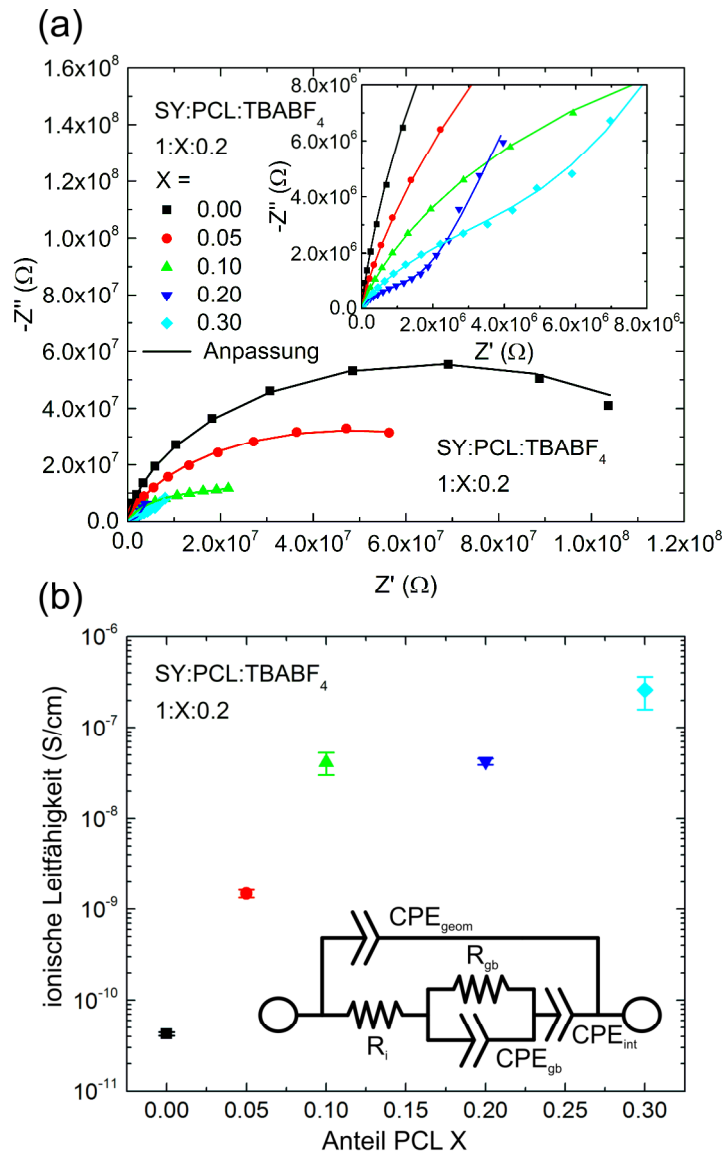


Abbildung 5.5: Nyquist-Graphen von repräsentativen LECs samt Anpassung mit unterschiedlichen PCL Anteilen X , die mit einer 50 mV Wechselspannung für unterschiedliche Frequenzen gemessen wurden. Der innere Graph zeigt eine Vergrößerung der Messungen mit höherer ionischen Leitfähigkeit (a). Berechnete ionische Leitfähigkeit mit dem verwendeten Ersatzschaltbild [176], welches für die Anpassung verwendet wurde (b).

Tabelle 5.2: Parameter der Anpassung aus den Nyquist-Graphen in Abbildung 5.5.

PCL Anteil	R_i (Ω)	R_{gb} (Ω)	CPE_{geom}		CPE_{int}		CPE_{gb}	
			Q_0	n	Q_0	n	Q_0	n
0,00	$1,2 \cdot 10^6$	$136 \cdot 10^6$	$5,4 \cdot 10^{-9}$	1	$1,1 \cdot 10^{-7}$	0,6	$4,6 \cdot 10^{-9}$	0,7
0,05	$46,6 \cdot 10^3$	$87 \cdot 10^6$	$5,1 \cdot 10^{-9}$	1	$6,3 \cdot 10^{-7}$	1,0	$13,1 \cdot 10^{-9}$	0,7
0,10	$1,6 \cdot 10^3$	$22 \cdot 10^6$	$5,0 \cdot 10^{-9}$	1	$2,6 \cdot 10^{-7}$	0,6	$32,6 \cdot 10^{-9}$	0,7
0,20	$1,2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^6$	$6,2 \cdot 10^{-9}$	1	$3,9 \cdot 10^{-7}$	0,8	$113,0 \cdot 10^{-9}$	0,6
0,30	143	$6 \cdot 10^6$	$6,2 \cdot 10^{-9}$	1	$3,1 \cdot 10^{-7}$	0,8	$96,1 \cdot 10^{-9}$	0,6

Huggins *et al.* [176] vorgeschlagenen Ersatzschaltbilds, welches in Abbildung 5.5 (b) gezeigt ist, durchgeführt. Nach Huggins wird die Kapazität der Elektroden durch CPE_{geom} ausgedrückt. Parallel dazu verläuft der Widerstand der Ionen R_i und die interne Kapazität der elektronischen Doppelschichten an den Elektroden, welche anhand CPE_{int} beschrieben wird. Weiter wurde dieses Modell um eine R_{gb} - CPE_{gb} -Schaltung erweitert, welche Korngrenzen (Index gb, engl.: grain boundaries) berücksichtigt. Diese Korngrenzen können sich durch eine Phasenseparation von SY und PCL bilden, sodass Bereiche unterschiedlicher ionischer Leitfähigkeit in der aktiven Schicht gebildet werden, die einen Widerstand R_{gb} und eine Kapazität CPE_{gb} besitzen. Durch Verwendung der Impedanz oder Admittanz des jeweiligen Elements aus Tabelle 3.1 kann anhand

$$Y_1 = Y(R_{gb}) + Y(CPE_{gb}) = Z_1^{-1} \quad (5.1)$$

$$Z_2 = Z_1 + Z(R_i) + Z(CPE_{int}) = Y_2^{-1} \quad (5.2)$$

$$Y_{ges} = Y_2 + Y(CPE_{geom}) = Z_{ges}^{-1} \quad (5.3)$$

aus der Gesamtimpedanz Z_{ges} der ionische Widerstand R_i ermittelt werden. Die einzelnen Parameter werden in einer Übersicht in Tabelle 5.2 gezeigt. Anhand der aktiven Fläche von $A = 24 \text{ mm}^2$ und den gemessenen Schichtdicken d aus Tabelle 5.1 konnte die ionische Leitfähigkeit für die unterschiedlichen PCL-Anteile anhand

$$\sigma_i = \frac{d}{AR_i} \quad (5.4)$$

berechnet werden, welche in Abbildung 5.5 (b) dargestellt sind.

Es ist eindeutig, dass durch die Zugabe von PCL die ionische Leitfähigkeit in der aktiven Schicht um bis zu vier Größenordnungen gegenüber der Probe ohne PCL erhöht wird und für 0,3 Anteile PCL ein Wert von $2,6 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$ erreicht wird. Dieses Ergebnis steht in sehr guter Übereinstimmung mit vergleichbaren Studien, in denen ionische Leitfähigkeiten von bis zu 10^{-5} S/cm für reine PCL basierte SPEs gemessen wurden [171, 172] und bestätigt die geringen Einsatzspannungen aus der LIV-

Messung in Kapitel 5.3. Daraus kann geschlossen werden, dass PCL zu einer drastischen Verbesserung der Beweglichkeit der TBABF₄ Ionen in der SY-PCL-Mischung führt.

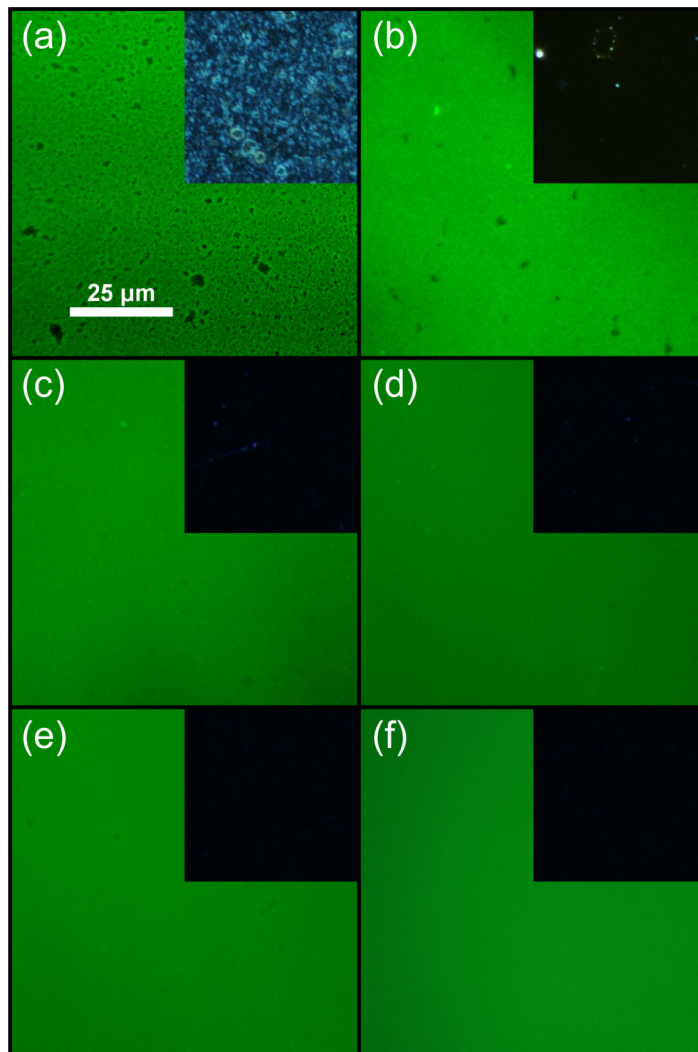


Abbildung 5.6: PL-Mikrografien mit DF-Bildern im Einsatz für SY:PCL:TBABF₄ Filme auf ITO mit den Verhältnissen 1:0,00:0,2 (a), 1:0,05:0,2 (b), 1:0,10:0,2 (c), 1:0,20:0,2 (d), 1:0,30:0,2 (e) und reinem SY. Ohne PCL sind dunkle Punkte in der PL zu erkennen, die nichtfluoreszierende Salzagglomerate darstellen. Im DF sind die Streuebenen an den Grenzflächen zwischen SY und TBABF₄ zu sehen. Mit steigendem PCL Anteil verschwinden beide charakteristischen Merkmale und die Bilder gleichen dem von reinen SY.

5.5 Auswirkungen auf die Morphologie

Für Mischungen aus organischem Halbleiter, IP und Salz können Lösungsmittel gefunden werden, in denen alle drei Komponenten löslich sind. Bei der Trocknung der Mischung kommt es jedoch üblicherweise zu einer signifikanten Phasenseparation zwischen dem hydrophoben organischen Halbleiter und dem eher hydrophilen IP, sowie dem Salz. Auch Kristallisationsvermögen und hohe Molekulargewichte der Materialien können die Mischung im Festkörper von Emitter und SPE beeinflussen. Die Filmmorphologie, insbesondere die Phasenseparation, ist für die Effizienz von LECs von entscheidender Bedeutung. Da der Ionentransport beim Einschalten der LECs hauptsächlich in der IP-Phase stattfindet, kann eine zu starke Phasenseparation zu unnötig langen, verschlungenen oder gar blockierten Transportwegen für die Ionen führen. Dies trägt wiederum zu einer geringeren Mobilität und einer langsamen Einsatzzeit bei, sowie zu Regionen in denen das Fehlen des Emittermaterials keine Lichtemission zeigt [178, 179]. Aus diesem Grund wird im Folgenden die Morphologie genauer untersucht.

Ein Vergleich der Filmmorphologie der verschiedenen aktiven Schichten mit SY:TBABF₄ (1:0,2) und unterschiedlichem PCL Anteilen ist in Abbildung 5.6 mittels PL- und DF-Mikrografien dargestellt. Beide Techniken sind in Kapitel 3.2.7 genauer beschrieben. Die Bilder zeigen den grünen Anteil der PL von SY. Im Einsatz werden die DF-Bilder gezeigt, in denen Streuebenen erkennbar gemacht werden. In Abbildung 5.6 (a) wird der Film dargestellt, der kein PCL enthält. Es sind dunkle Flecken von mehreren Mikrometern Größe deutlich zu erkennen. In diesen Bereichen ist kein SY enthalten, weswegen es sich bei den dunklen Flecken um TBABF₄ Agglomerate handelt. Das DF-Bild des gleichen Bereichs der Probe zeigt zudem eine Vielzahl an Grenzflächen, an denen das Licht gestreut wird. Somit ist klar, dass TBABF₄ bei einem Anteil von 0,2 nicht vollständig in SY gelöst wird. Diese großen Salzansammlungen tragen zudem weder zur Bildung der elektrischen Doppelschicht, noch zu einer Dotierung bei, da sie nicht dissoziiert und somit nicht mobil sind. Außerdem wird die Lichtemission hierdurch inhomogen. Diese inhomogene Verteilung des Salzes unterstützt die Annahme, dass die geringe Ionenbeweglichkeit und die schlechten LIV-Charakteristiken im Vergleich zu Proben mit PCL auf eine ungenügende Salzlöslichkeit in SY zurückzuführen sind. In Abbildung 5.6 (b – e) sind Proben mit 0,05 bis 0,30 Anteilen PCL dargestellt. Die PL-Bilder zeigen eine homogene Fluoreszenzverteilung mit nur wenigen kleinen Agglomeraten, während die DF-Aufnahmen die nahezu vollständige Auflösung der Streuebenen zeigen. In diesem Fall führen die ionenlöslichen Eigenschaften von PCL zu einer vollständigen Auflösung der TBABF₄ Agglomerate und damit zu einer gleichmäßigen Ionenverteilung über die gesamte aktive Schicht. Darüber hinaus vermischen sich SY und PCL vollständig und bilden auch bei höheren Anteilen von bis zu 0,3 Teilen PCL keine Phasentrennung, sodass die Bilder der Filme von reinem SY wie in Abbildung 5.6 (e) ähneln. Das gute

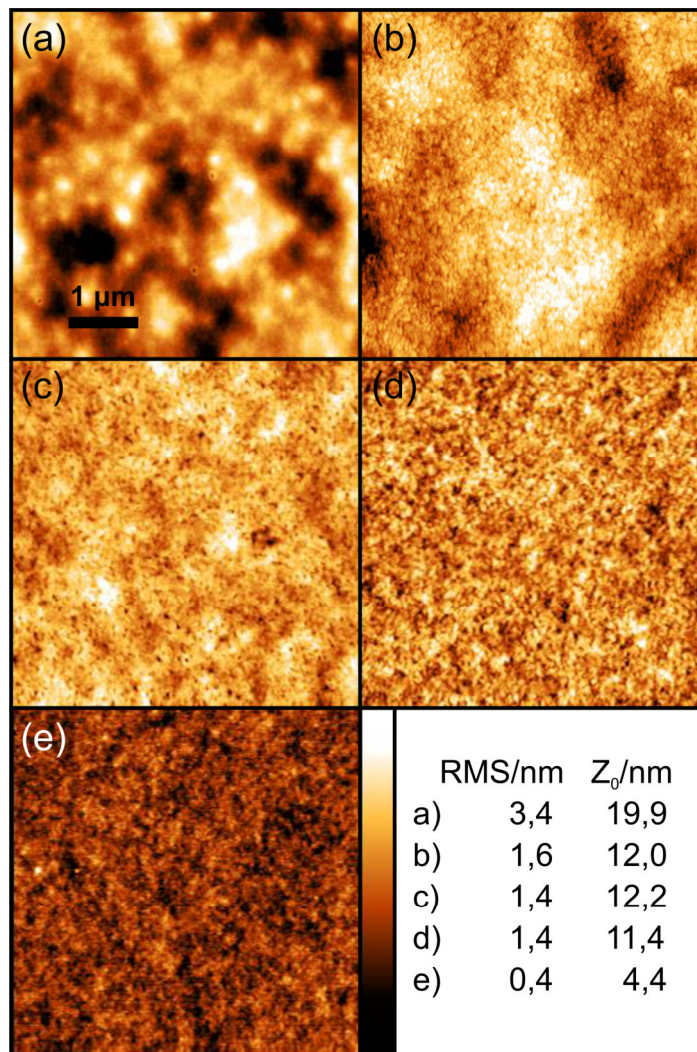


Abbildung 5.7: AFM-Bilder von SY:PCL:TBABF₄ Filmen auf Glas mit den Verhältnissen 1:0,00:0,2 (a), 1:0,05:0,2 (b), 1:0,10:0,2 (c), 1:0,30:0,2 (d) und reinem SY (e). Der RMS-Wert und die maximale Profilhöhe Z₀ sind rechts unten angegeben und nehmen mit steigendem PCL Anteil jeweils ab.

Mischungsvermögen von PCL mit SY und die verbesserte Salzverteilung gehen folglich mit einer höheren Mobilität der Ionen einher, was zu der vergrößerten ionischen Leitfähigkeit und der Reduzierung der Einsatzspannung führt.

Die Oberfläche der Filme auf Glas wurde anhand AFM untersucht, welche genauer in Kapitel 3.2.4 beschrieben ist. Die Oberflächentopographien sind in Abbildung 5.7 dargestellt und der RMS-Wert, sowie die maximale Profilhöhe sind zu den jeweiligen Bildern angegeben. Die RMS-Werte der Proben mit Salz in Abbildung 5.7 (a-d) sind mit einem maximalen RMS-Wert von 3,4 nm bei der Probe ohne PCL deutlich gegenüber des reinen SY-Films in Abbildung 5.7 (e) mit einem RMS-Wert von 0,4 nm erhöht. Durch die Zugabe von PCL glättet sich die Oberfläche und die Rauheit wird auf 1,4 nm für 0,1

Anteile PCL reduziert und bleibt bis 0,3 Anteile PCL erhalten. Weiter ist auch in dieser Auflösung keine Phasenseparation zwischen SY und PCL zu erkennen.

Sowohl die optische Betrachtung, als auch die Untersuchung der Topographie zeigen, dass PCL die Salzagglomerate auflöst und keine Phasenseparation stattfindet. Dies bestätigt die Steigerung der ionischen Leitfähigkeit und die LIV-Ergebnisse. PCL zeigt somit durch seine elektrochemische Stabilität und gute Ionenlöslichkeit ideale Voraussetzungen als IP für TBABF₄ zu fungieren.

5.6 Verbesserung der Lebensdauer und Effizienz

Schließlich wurde der Einfluss von PCL auf die OLT der LECs untersucht. OLT-Messungen können im Vergleich zu LIV-Messungen eine genauere Analyse der LECs gewährleisten, da sie den transienten Charakter der LECs beschreiben. Eine Erklärung des OLT-Messaufbaus findet sich in Kapitel 3.3.4. In Abbildung 5.8 (a) wird die OLT-Charakteristik der LECs mit den bereits bekannten Verhältnissen dargestellt. Die OLT-Messung zeigt die Leuchtdichte und Spannung der LECs im zeitlichen Verlauf. Die LECs wurden mit einer 4 s Stromrampe auf eine Stromdichte von 8,33 mA/cm² gebracht und danach bei einer Frequenz von 1000 Hz mit einem Tastgrad von 50% an Luft ohne Verkapselung betrieben. Durch die Messung an Luft wird die OLT etwas reduziert, jedoch zeigt es das für LECs typische stabile Verhalten bei Sauerstoffkontakt.

Die Probe ohne PCL erreicht nur eine OLT von $t_{50} \approx 7$ h und eine maximale Leuchtdichte von 142 cd/m². Bereits durch die Zugabe von 0,05 Anteil PCL wird die OLT der LECs auf $t_{50} \approx 32$ h um das Vierfache verlängert und zeigt eine maximale Leuchtdichte von 245 cd/m². Durch weitere Erhöhung auf 0,1 Anteil PCL wird die höchste maximale Leuchtdichte von 265 cd/m² erreicht, jedoch wird die OLT auf $t_{50} \approx 20$ h reduziert. Bei weiterer Steigung des PCL Anteils verringert sich die OLT auf $t_{50} \approx 16$ h und die maximale Leuchtdichte auf 202 cd/m² für 0,3 Anteil PCL. Die Zeit zum Erreichen von 100 cd/m² wurde als Einsatzzeit definiert. Die LECs ohne PCL zeigen eine Einsatzzeit von 16 min. Auch hier reduzieren 0,05 Anteil PCL die Einsatzzeit auf 23 s. Die weitere Erhöhung des PCL Anteils verringert die Einsatzzeit auf Werte <20 s.

Ein visueller Vergleich 5 s nach Start der gepulsten OLT-Messung eines Pixels ohne PCL mit einem Pixel mit 0,05 Anteilen PCL ist in Abbildung 5.8 (b) und (c) entsprechend gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Pixel mit PCL heller ist und somit das schnellere Einschaltverhalten zeigt. Außerdem sind im Pixel ohne PCL schwarze Punkte zu erkennen, in denen die Ionenkonzentration voraussichtlich zu hoch ist. Im Pixel mit PCL, welcher ein deutlich homogeneres Emissionsbild aufweist, sind diese nicht zu sehen.

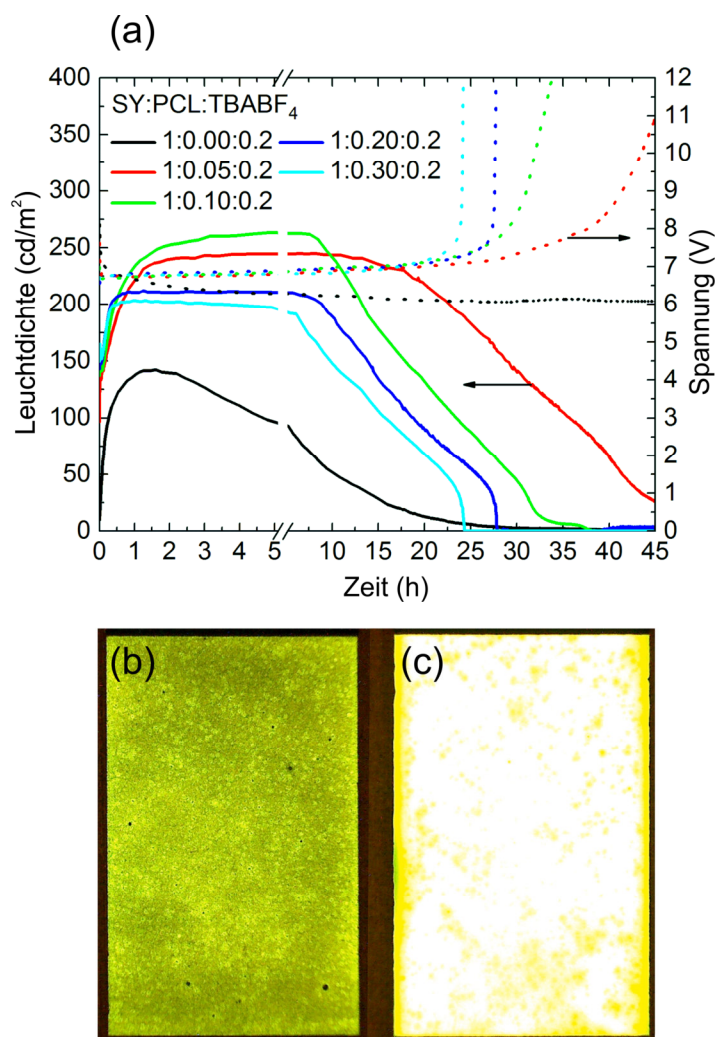


Abbildung 5.8: OLT-Messungen von LECs mit unterschiedlichen PCL Anteilen. Die Messungen wurden mit einer Stromdichte von $8,33 \text{ mA/cm}^2$ bei einer Frequenz von 1000 Hz und einem Tastgrad von 50% betrieben (a). Pixel 5 s nach Start der OLT-Messung mit den Maßen 4 mm auf 6 mm ohne PCL (b) und mit $0,05$ Anteilen PCL (c).

PCL zeigt weiter auch einen positiven Einfluss auf die Stromeffizienz und die Lichtausbeute, welche in Abbildung 5.9 (a) und (b) entsprechend dargestellt sind. Die LECs mit einem Anteil von $0,1$ PCL erzielen eine maximale Stromeffizienz von $3,2 \text{ cd/A}$ und eine maximale Lichtausbeute von $1,5 \text{ lm/W}$, während die LECs ohne PCL nur entsprechend $1,7 \text{ cd/A}$ und $0,8 \text{ lm/W}$ erreichen. Die Maximalwerte für $0,05$ Anteile PCL sind zwar ein wenig geringer, trotzdem zeichnen sich diese LECs zusätzlich durch eine längere OLT aus.

Nach den OLT-Messungen zeigte sich durch eine visuelle Kontrolle der Pixel, dass die charakteristisch gelbe Farbe von SY aus dem aktiven Bereich aller LECs mit PCL verschwunden war. Das Ausbleichen der LECs und der Spannungsanstieg, sobald die Leuchtdichte in der OLT-Messung abfällt, weisen auf die Degradierung des organischen Halbleiters SY hin. Aus den Messungen des ESW

aus Kapitel 5.2 ist bekannt, dass das Reduktionspotential von TBABF₄ sehr nahe am Potential der p-Dotierung von SY liegt. Voraussichtlich treten elektrochemische Nebenreaktionen mit höher reduzierten TBABF₄ Ionen auf, die als hochreaktive Radikale die Konjugation von SY zerstören. Da die Gesamtmenge von SY in der LEC mit steigendem Anteil von PCL sinkt, wird dementsprechend das SY schneller aufgebraucht, was die Verringerung der OLT für höhere PCL Anteile erklärt. Außerdem kann die Messung an Luft Reduktionsprozesse fördern. Nichtsdestotrotz führt PCL selber zu einer

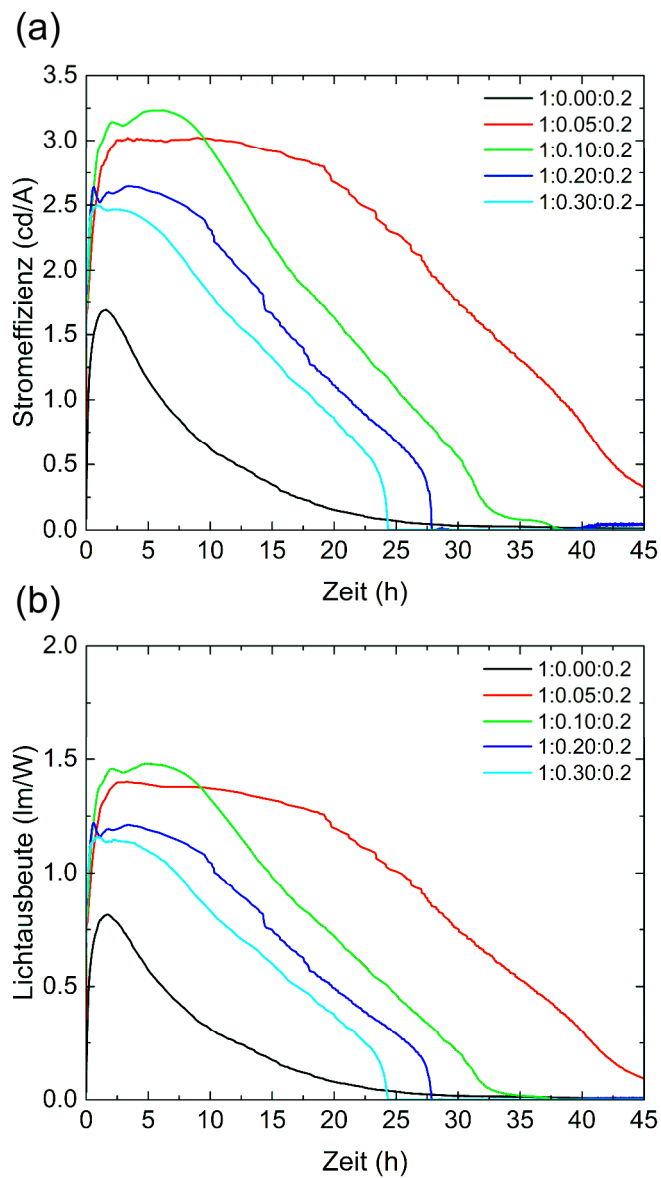


Abbildung 5.9: Stromeffizienzen (a) und Lichtausbeute (b) in Abhängigkeit von der Zeit für unterschiedliche PCL-Anteile.

deutlichen Erhöhung der OLT und der maximalen Leuchtdichte, sowie zu einer Reduzierung der Einsatzzeit der LECs.

Mit biologisch abbaubarem PCL als IP konnten keine SY-LECs nach Stand der Technik erreicht werden, die mehrere hundert Stunden OLT und Stromeffizienzen, sowie Lichtausbeuten von über 10 cd/A und 10 lm/W entsprechend erreichen [163, 164]. Dennoch zeigen die PCL-LECs vor allem eine sehr schnelle Einsatzzeit und eine homogene Lichtverteilung. Darüber hinaus ermöglicht das breite ESW von PCL eine Vielzahl an Kombinationen mit Emittmaterialien, deren Bandlücke auch die von SY überschreiten darf. Unter Berücksichtigung, dass die LECs an Luftatmosphäre hergestellt und vermessen wurden, erfüllen die OLTs der LECs von ~32 h die Anforderungen biologisch abbaubarer Einweggeräte.

5.7 Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass biologisch abbaubares PCL als IP in flüssigprozessierten LECs hervorragend eingesetzt werden kann, um die optoelektronischen Eigenschaften der Bauteile deutlich zu verbessern. PCL zeigte ein gutes Mischungsverhalten ohne Phasenseparation mit dem Emittpolymer, ein ausgezeichnetes Ionenlösungsvermögen und eine Steigerung der ionischen Leitfähigkeit um mehr als vier Größenordnungen. Dies ermöglichte schnelle Einsatzzeiten für LECs, welche von 16 min auf unter 20 s reduziert werden konnten und höhere Effizienzen, die mit bis zu 3,2 cd/A und 1,5 lm/W fast verdoppelt wurden. Zusätzlich wurden mehr als vierfach längere OLTs ermöglicht. OLTs von ~32 h wurden erreicht, was für biologisch abbaubare Einwegprodukte eine ausreichend lange Verwendungsdauer darstellt. Außerdem besitzt PCL ein breites ESW, welches nicht nur mit SY sondern auch einer großen Bandbreite an möglichen Emittmaterialien kombiniert werden kann. Weitere Einschränkungen könnten durch die Wahl eines elektrochemisch stabileren Salzes überwunden werden.

Dieses Beispiel der Verwendung eines biologisch abbaubaren Polymers in einer EML für Leuchtmittel ist ein wichtiger Schritt, um Möglichkeiten für biologisch abbaubare Komponenten in optoelektronischen Aktivmaterialien neu zu gestalten. Weiter gilt auch hier, das Emittmaterial aber auch das Salz durch biologisch abbaubare Pendants zu ersetzen, um eine vollständige Bio-EML zu erhalten. Anhand dieser Arbeit konnte jedoch gezeigt werden, dass biologisch abbaubare Materialien in produktionstechnisch simpleren Leuchtmitteln wie der LEC verwendet werden können. Die Entwicklung einer LEC ist somit gegenüber einer OLED durch die Reduzierung der Anzahl der Materialien und der Herstellungsschritte deutlich im Vorteil. Die in diesem Kapitel gezeigte Implementierung von PCL in einer LEC stellt somit den ersten Schritt zu einer vollständig biologisch abbaubaren LEC dar.

6 Integration von Mikrolinsen auf flexiblen Biopolymersubstraten

In diesem Kapitel wird nun vom optoelektronischen Aktivmaterial zum Substrat übergegangen. Es wird die direkte Prägung von unterschiedlichen Mikrolinsen auf Biopolymersubstraten zum Lichtmanagement organischer Leuchtmittel beschrieben und charakterisiert. Die Idee hierfür und die ersten Experimente entstanden im Rahmen eines Forschungsaufenthalts am MIT, USA, in Zusammenarbeit mit Prof. Mathias Kolle. Beginnend wird in Abschnitt 6.2 die Prägung von Mikrolinsen auf unterschiedlichen Biopolymeren vorgestellt. Daraufhin wird in Abschnitt 6.3 die Prägung eines geeigneten Biopolymers in ihrer Form und Funktionalität betrachtet und diskutiert. Zuletzt wird die Lichtauskopplung und die Effizienzsteigerung durch das Biopolymer mit Mikrolinsen in Abschnitt 6.4 laminiert auf einem Glassubstrat einer OLED und in Abschnitt 6.5 als flexibles Substrat für LECs untersucht. Die genauen Herstellungsprozesse können in Anhang A.4 nachgelesen werden.

6.1 Einleitung

Neben den optoelektronischen Schichten ist das Substrat die Komponente mit dem größten Massen- und Volumenanteil eines organischen Leuchtmittels. Zur Veranschaulichung des Unterschieds wird eine Beispielrechnung für einen Pixel auf den bisher verwendeten Glassubstraten von 1,1 mm Dicke herangezogen. Für ein organisches Leuchtmittel von 300 nm Dicke, samt Elektroden, nimmt das Glas einen Anteil von 99,97 % ein. Dies umfasst noch nicht den von Aktivmaterial unbedeckten Anteil des Glases und veranschaulicht die Bedeutsamkeit eines biologisch abbaubaren Substrates.

Für die Herstellung von organischen Leuchtmitteln wurden bereits unterschiedliche biologisch abbaubare Substratmaterialien untersucht. Unter anderem wurden OLEDs auf transparenten und flexiblen Folien hergestellt, die auf Seide [180, 181], Chitin [182] oder Cellulose [61, 183, 184] basieren. Im Rahmen des *BioLicht* Projekts wurde eine Methode entwickelt, Folien aus Cellulosediacetat (CA) per NIL auf Silizium-Wafern zu glätten [61]. Auf den resultierenden Oberflächen konnten somit hochleitfähige PEDOT:PSS (FHC Solar) Elektroden mit Inkjet-Druck strukturiert werden, wodurch effiziente OLEDs mit homogener Emission resultierten.

Nichtsdestotrotz besteht weiteres Optimierungspotential zur Effizienzsteigerung von organischen Leuchtmitteln auf biologisch abbaubaren Substraten. Wie in Kapitel 2.2.4 genauer aufgeführt verursachen unterschiedliche interne Effekte, dass nur ca. 20 % des erzeugten Lichts das organische Leuchtmittel verlassen [103, 185, 186]. Organische Leuchtmittel mit *bottom*-Emission, bei denen das

Licht durch das Substrat hindurch abgestrahlt wird, weisen Substratmoden auf, die durch interne Reflexion an der Substrat-Luft Grenze auftreten. Um diese Substratmoden zu extrahieren, wurden bereits unter anderem Mikrolinsen an eben dieser Grenzfläche auf dem Substrat angebracht. Diese Mikrolinsen bestehen aus Halbkugeln, die ungeordnet [187], quadratisch [120, 188] oder hexagonal [121, 187, 189–193] angeordnet wurden. Die Herstellung der Mikrolinsen erfolgte in der Regel durch Prägung mit Stempeln aus Polydimethylsiloxan (PDMS), die die Struktur in thermisch verformbaren Polymeren oder Epoxiden abformten [121, 189–191, 193]. Die Prägung erfolgte entweder in Filmen auf Glassubstraten oder separat auf Folien, die daraufhin auf Glassubstrate laminiert wurden [189, 190]. Außerdem bestehen Ansätze, Mikrolinsen per Inkjet-Druck aufzutragen. So wurden Polymertinten tröpfchenweise aufgedruckt, welche sich daraufhin zu Halbkugeln zusammensogen und trockneten [194, 195]. Die Auskopplung der Substratmoden anhand Mikrolinsen konnte somit Effizienzsteigerungen mit Faktoren von 1,30 – 1,70 erzielen. Dies trägt dazu bei, dass organische Leuchtmittel bei geringeren Strömen betrieben werden können, um eine äquivalente Leuchtdichte zu erhalten, wodurch die Lebenszeit gesteigert wird. Nichtsdestotrotz können bei diesen Methoden Reflektionsverluste an der Glas-Mikrolinsen Grenzfläche auftreten, weswegen auf die richtige Wahl des Mikrolinsenmaterials mit passendem Brechungsindex geachtet werden muss [191].

Ein neuer Ansatz entfernt sich von den üblichen Glassubstraten und beinhaltet die Prägung von Mikrostrukturen und Mikrolinsen auf flexiblen Substraten [193, 196]. Xu *et al.* stellten 2017 OLEDs vor, die auf flexiblen Substraten hergestellt wurden, die durch Rotationsbeschichtung auf den Mikrostruktur-Stempeln hergestellt wurden [196]. Yu *et al.* beschrieben 2017 einen Prozess, bei dem ein Kleber auf ein Polyethylenterephthalatsubstrat aufgebracht wurde, der daraufhin mit einem PDMS-Stempel mit Mikrolinsen geprägt wurde [193]. Somit wurden Effizienzsteigerungen von 1,70 und 1,64 entsprechend erreicht.

Im Rahmen eines Forschungsaufenthalts am MIT, USA, wurde mit Prof. Mathias Kolle die Idee entwickelt, Mikrolinsen direkt in ein flexibles und biologisch abbaubares Substrat zu prägen. Hierdurch ließe sich ein einstufiger Herstellungsprozess ermöglichen, der sich in industrielle Rolle zu Rolle Druckprozesse integrieren lässt. In diesem Kapitel wird nun ein Prozess vorgestellt, bei dem biologisch abbaubare Polymere in einem Prägeprozess auf einer Seite geglättet und auf der anderen Seite mit Mikrolinsen geprägt werden. So wird CA als ein Substrat charakterisiert, das von einer Seite ideale Bedingungen für die Strukturierung von organischen Leuchtmitteln anhand von Druckprozessen aufweist und auf der anderen Seite die Extraktion von Substratmoden verbessert. Anhand dieses Prozesses kann auf eine Grenzfläche zwischen Substrat und Mikrolinsen verzichtet werden und die gesamte Prozessierung reduziert sich auf einen Prägeschritt. Daraufhin werden LECs mit gedruckten transparenten *bottom*-Elektroden auf diesen Substraten charakterisiert.

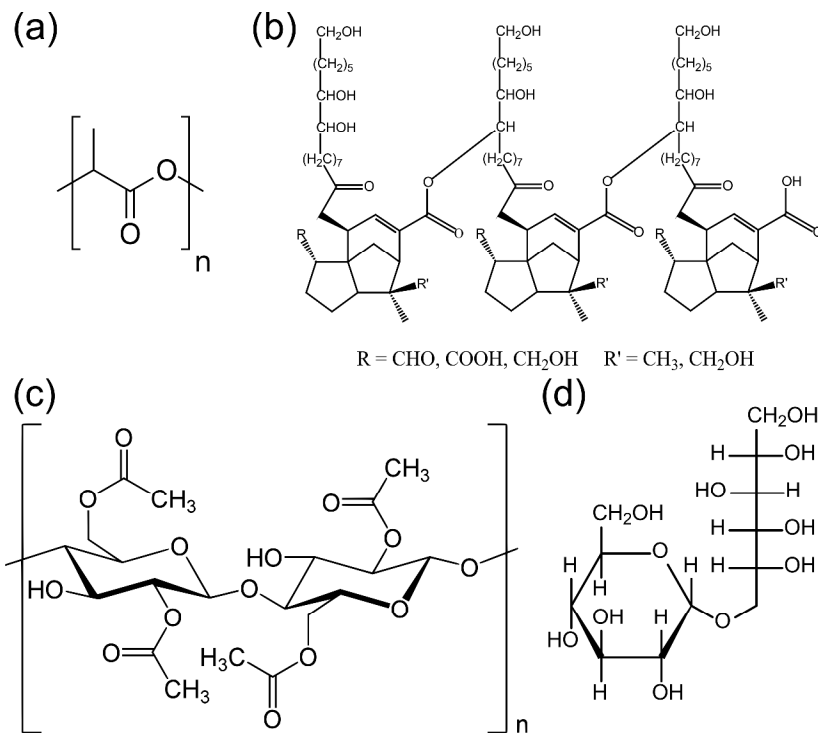


Abbildung 6.1: Strukturformeln von Polymilchsäure (a), Schellack (b), Cellulosediacetat (c) und Isomalt (d).

6.2 Geprägte Mikrolinsen auf Biopolymeren

Die Prägung der Mikrolinsen wurde auf vier unterschiedlichen Biopolymeren untersucht. In Abbildung 6.1 sind die Strukturformeln von Polymilchsäure (PLA, engl.: polylactic acid), Schellack, CA und Isomalt dargestellt. PLA ist ein Polymer der Milchsäure und kann zu transparenten Folien verarbeitet werden, die unter anderem schon als Substrate für OFETs verwendet wurden [38]. Schellack ist ein Material, das aus den Ausscheidungen der Lackschildlaus gewonnen wird und unter anderem in Nagellack oder zur Veredelung von Möbeloberflächen verwendet wird. Auch Schellack wurde bereits als Substrat für OFETs herangezogen [39]. CA ist ein Essigsäureester der Cellulose, der beispielsweise in Zigarettenfiltern zu loser Watte oder gepresst als transparente Folien hergestellt werden kann und, wie bereits erwähnt, für OLEDs schon Verwendung fand [61]. Isomalt ist ein Gemisch aus den Zuckeralkoholen 1- α -D-Glucopyranosyl-D-mannitol und 6- α -D-Glucopyranosyl-D-glucit und dementsprechend zuckerbasiert. Die Zuckeralkohole bilden ein Eutektikum, dessen Schmelzpunkt unterhalb der Temperatur liegt, bei der die Zuckeralkohole einzeln karamellisieren. Aus diesem Grund wird Isomalt in der Konditorei verwendet, da mit ihm klare und ungefärbte Zuckerfiguren hergestellt werden können. Alle Biopolymere sind natürlichen Ursprungs und vollständig biologisch abbaubar.

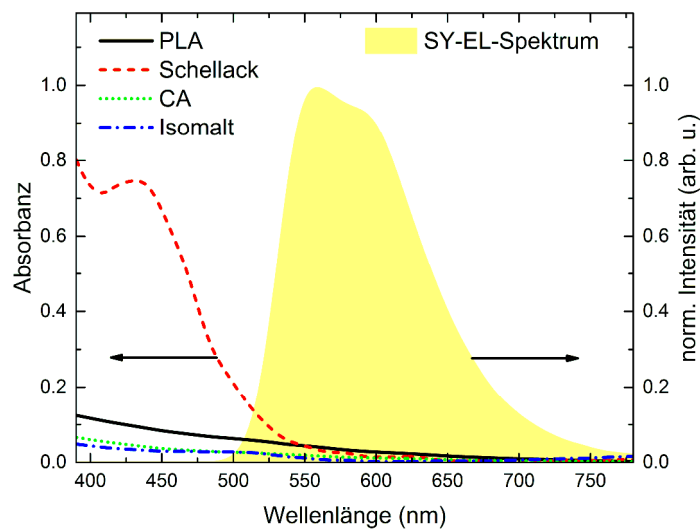


Abbildung 6.2: Absorbanz der Biopolymere im Vergleich zur EL-Emission von SY. Nur Schellack zeigt eine ausgeprägte Absorption im blauen Bereich und überlappt lediglich geringfügig mit dem Emissionsspektrum von SY.

Da neben den Substratmoden auch Verluste durch Absorption im Substrat auftreten können, wurden die Polymere zuerst auf ihre Transmission von Licht untersucht. In Abbildung 6.2 ist die Absorbanz der Biopolymere gezeigt. PLA, CA und Isomalt weisen nur eine geringfügige Absorbanz im visuellen Bereich des Lichts auf. Dementsprechend liegen diese Materialien auch als transparente und ungefärbte Polymere vor. Schellack hingegen zeigt eine deutliche Absorption im blauen Bereich des Lichts. Bei einer visuellen Betrachtung der Schellack-Substrate zeigte sich dementsprechend eine bräunliche Verfärbung eines ansonsten transparenten Materials. Neben der Absorbanz der Materialien ist außerdem das EL-Spektrum von SY dargestellt, welches später als Emittermaterial verwendet wird. Lediglich die Absorbanzkurven von Schellack und PLA überschneiden sich geringfügig mit dem EL-Spektrum zwischen 500 nm und 550 nm. Somit zeigen die Biopolymere eine gute Transparenz und sind für die Verwendung als Substrat für organische Leuchtmitter mit *bottom*-Emission grundsätzlich geeignet.

Daraufhin wurden Mikrolinsen mit zwei unterschiedlichen Größen auf die Substrate geprägt, was in Abbildung 6.3 dargestellt ist. Die Biopolymersubstrate wurden zwischen einem Silizium-Wafer und dem PDMS-Stempel mit dem Mikrolinsen-Negativ eingebracht. Durch Erhöhung der Temperatur auf den Bereich der Glastemperatur der Biopolymere wurden diese verformbar. Durch Druck wurden die Mikrolinsen in das Polymer geprägt und die Rückseite wurde gleichzeitig durch den Silizium-Wafer geglättet. Anhand dieses Prozesses wurden hexagonal angeordnete Mikrolinsen mit einem

kleineren Durchmesser (KML, kleine Mikrolinsen) von $3,6\ \mu\text{m}$ und größere Mikrolinsen (GML, große Mikrolinsen) mit einem Durchmesser von $37,1\ \mu\text{m}$ in allen Biopolymersubstraten hergestellt.

Zur vereinfachten Veranschaulichung der Prägung wurden PDMS-Stempel mit GML hergestellt, auf denen das Logo des KITs ohne GML strukturiert wurde. Fotografien der resultierenden Substrate nach der Prägung sind in Abbildung 6.4 für PLA, Schellack und CA dargestellt. Die Prägung der GML ist eindeutig auf der Oberfläche von Schellack und CA zu erkennen, da das Licht der Vordergrundbeleuchtung diffus reflektiert und das Licht der Hintergrundbeleuchtung diffus gebrochen wird. Das KIT-Logo hingegen erscheint transparent, da die Oberfläche glatt ist. Für PLA ist dieser Unterschied zum KIT-Logo nicht zu erkennen. Das ganze PLA-Substrat zeigt keine diffuse Reflektion, bzw. Brechung und erscheint eben.

Zur genaueren Untersuchung wurden die geprägten Mikrolinsen von PLA, Schellack und CA unter dem Mikroskop untersucht. In Abbildung 6.5 sind die entsprechenden Mikrofotografien der KML und GML gezeigt. Generell ist für alle Prägungen die hexagonale Anordnung sehr gut zu erkennen. Jedoch unterscheidet sich PLA deutlich von Schellack und CA. Die PLA-Substrate in Abbildung 6.5 (a,b) weisen markante, ringförmige Strukturen innerhalb der eigentlichen Mikrolinsen auf und die eigentlich runde Linsenform ist nur geringfügig ausgeprägt. Schellack und CA in Abbildung 6.5 (c,d) und (e,f) entsprechend weisen hingegen deutlich Mikrolinsen auf, deren runde Form durch den

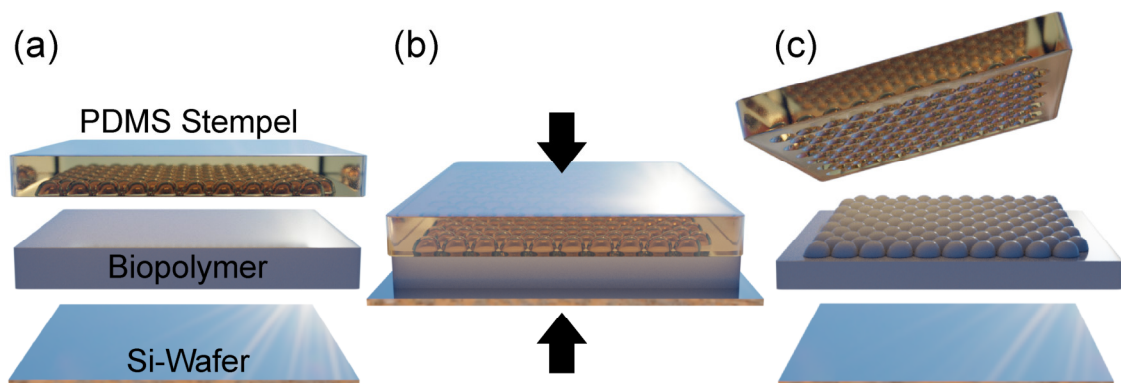


Abbildung 6.3: Prägeprozess der Mikrolinsen auf Biopolymersubstraten. Das Biopolymersubstrat wird zwischen einem Silizium-Wafer und einem PDMS-Stempel mit Mikrolinsen-Negativ aufgebracht (a). Durch Druck und erhöhter Temperatur im Bereich der Glasübergangstemperatur des Polymers werden die Mikrolinsen auf dem Biopolymersubstrat abgeformt und die Rückseite wird geglättet (b). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur kann das Substrat mit Mikrolinsen gelöst werden (c).

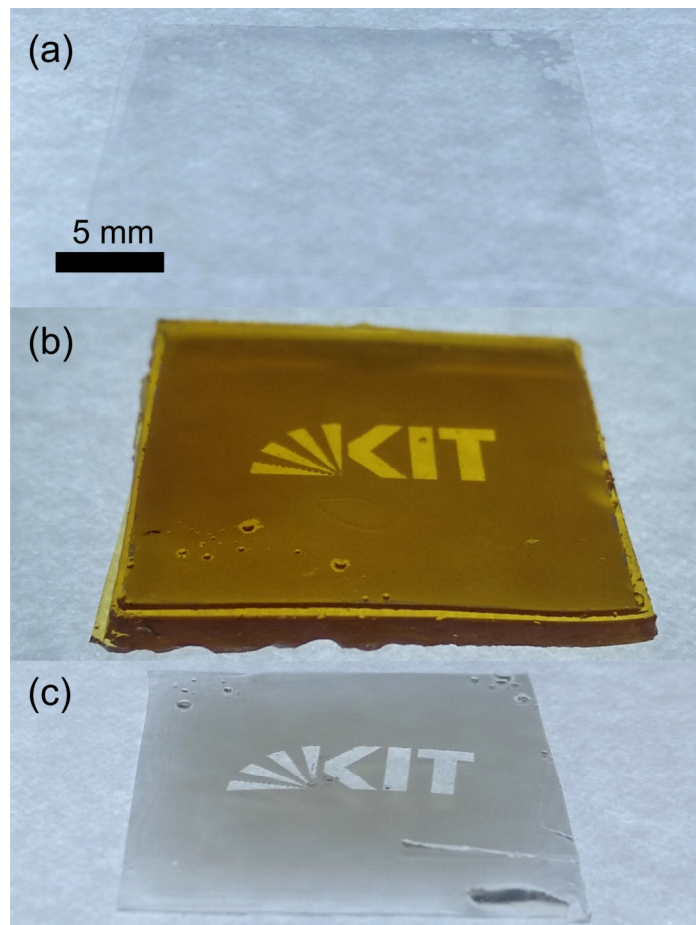


Abbildung 6.4: Biopolymersubstrate aus PLA (a), Schellack (b) und CA (c) mit Mikrolinsen von $37,1\ \mu\text{m}$ Durchmesser. Zur Veranschaulichung wurde der PDMS-Stempel in der Mitte mit dem Logo des KITs ohne Mikrolinsen strukturiert. PLA weist im Vergleich zu Schellack und CA keine eindeutige Prägung auf.

gleichmäßigen Übergang in der Reflektion des Lichtes zu erkennen ist. Dementsprechend kann davon ausgegangen werden, dass die Prägung der Mikrolinsen in PLA nicht vollständig funktioniert hat. Zwar ist die hexagonale Anordnung zu erkennen, jedoch scheint der obere Teil der Mikrolinsen nicht vollständig abgeformt worden zu sein, sodass sich lediglich abgeflachte Plateaus gebildet haben. Bei Schellack und CA scheint der Prägeprozess gelungen zu sein und es zeigen sich lediglich kleine Unterschiede bei den GML. Die GML aus Schellack in Abbildung 6.5 (d) weisen eine relativ glatte Oberfläche auf, die nur in vereinzelten Bereichen eine Aufrauhung aufweisen. Diese könnten durch das Abbrechen von Material bei der Trennung vom PDMS-Stempel hervorgerufen werden. Die GML aus CA, dargestellt in Abbildung 6.5 (f), zeigen hingegen keine Bruchstellen, weisen jedoch eine deutlich rauere Oberfläche auf.

Für Isomalt zeigt sich eine andere Problematik, die in Abbildung 6.6 veranschaulicht wird. Nach Ablösen des PDMS-Stempels mit GML und der KIT-Logo Strukturierung konnten zu Schellack und CA

vergleichbare Mikrolinsen festgestellt werden. Der Unterschied zwischen den Bereichen mit GML und dem Bereich des KIT-Logos ohne GML ist in Abbildung 6.6 (a) deutlich zu erkennen und die Mikrofotografien bestätigen in Abbildung 6.6 (d), dass die Mikrolinsen abgeformt wurden. Bei Lagerung an Luft veränderte sich jedoch die Oberfläche. Die Bereiche mit GML verloren ihr diffuses Erscheinungsbild und wurden transparent. Vereinzelt bilden sich Bläschen im Mikrometerbereich an der Oberfläche, sodass nach zehn Minuten, wie in Abbildung 6.6 (b) gezeigt, bereits ein großer Teil des Isomalt Substrats transparent wurde. In der entsprechenden Mikrofotografie in Abbildung 6.6 (e) sind nur noch kleine Kreise zu erkennen, die darauf hinweisen, dass die Form der Mikrolinsen abgebaut wird. Zuletzt wurde das Substrat in Kontakt mit Atemluft gebracht. Sofort wurde das in

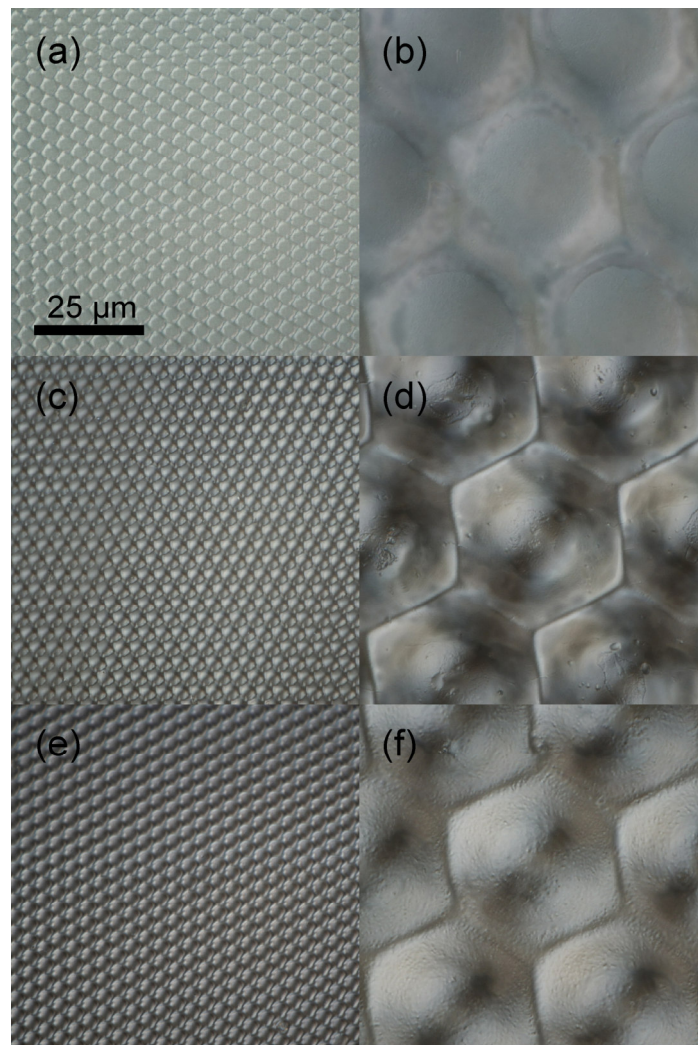


Abbildung 6.5: Mikrofotografien von geprägten Mikrolinsen auf PLA (a,b), Schellack (c,d) und CA (e,f). Die KML werden auf der linken Seite (a,c,e) und die GML auf der rechten Seite (b,d,f) entsprechend dargestellt.

Abbildung 6.6 (c) gezeigte Substrat transparent und das KIT-Logo verschwand. In der entsprechenden Mikrofotografie in Abbildung 6.6 (f) können zudem keine Mikrolinsen mehr identifiziert werden. Derselbe Effekt wird zudem bei den KML festgestellt, die bereits nach Ablösen des Stempels innerhalb weniger Sekunden verschwinden. Da die Glasübergangstemperatur von Isomalt, die bei ca. 140 °C liegt, nicht von der Temperatur des menschlichen Atems erreicht wird, scheint der erhöhte Feuchtigkeitsgehalt der entscheidende Faktor zu sein, der die Mikrolinsen degradiert. Das Ablösen des PDMS-Stempels und die Lagerung in N₂-Atmosphäre zeigen dementsprechend für einen Untersuchungszeitraum von sechs Monaten keine Veränderung der Mikrolinsenstruktur.

Diese Untersuchung veranschaulicht, dass die Struktur der Mikrolinsen nicht in PLA übertragen werden konnte und die Mikrolinsen in Isomalt allein durch Luftfeuchtigkeit zerstört werden. Dennoch konnten mit Schellack und CA zwei Biopolymere identifiziert werden, die als Substrate mit integrierten Mikrolinsen für organische Leuchtmittel verwendet werden können. Da die Schellack Substrate jedoch nur als hartes Material vorliegen, wurde im Folgenden CA verwendet, da es einerseits die gewünschte Flexibilität aufweist und zusätzlich eine geringere Lichtabsorption als Schellack besitzt.

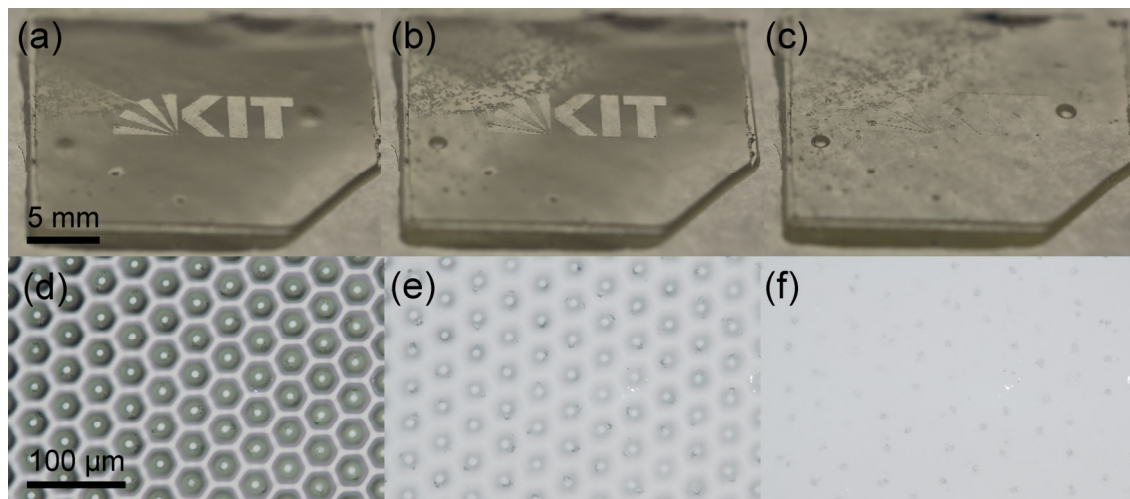


Abbildung 6.6: Isomalt Substrate mit GML und KIT-Logo ohne GML (a-c) und die entsprechenden Mikrofotografien der GML (d-f) nach Ablösen des PDMS-Stempels (a,d), nach 10 Minuten (b,e) an Luft und nach Kontakt mit Atemluft (c,f).

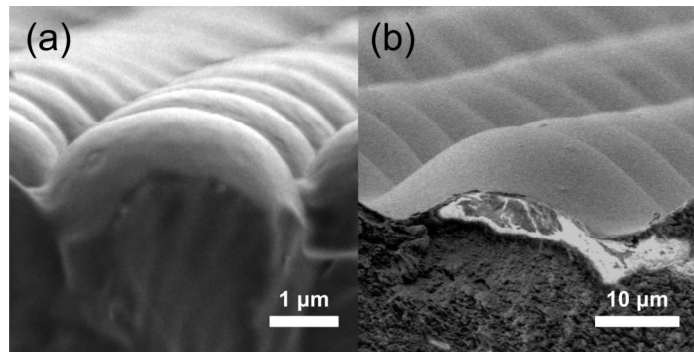


Abbildung 6.7: Seitliche REM-Aufnahmen der auf CA Substraten geprägten KML (a) und GML (b) zur Ermittlung der Höhe und des Kontaktwinkels der Mikrolinsen. Gemessen mit Unterstützung von Dr. Jean-Nicolas Tisserant der *Technischen Universität Braunschweig*.

6.3 Mikrolinsen aus Cellulosediacetat

Um die Effizienzsteigerung von OLEDs durch Auskopplung der Substratmoden bestmöglich zu gestalten, wurden in den letzten Jahren bereits unterschiedlichste Formen an Mikrolinsen untersucht. So ermittelten 2005 Peng *et al.*, dass das Aspektverhältnis der Mikrolinsen,

$$\text{Aspektverhältnis} = \frac{h}{r} \quad (6.1)$$

der Quotient aus Höhe h zu Radius r , gravierenden Einfluss auf die Auskopplungseffizienz bei OLEDs nimmt. Simulationen zeigten, dass Maxima in der Auskopplungseffizienz für ein Aspektverhältnis von ca. 1 bei unterschiedlichen Durchmesser und Höhen der Mikrolinsen entstehen [191]. Weiter wurde 2006 von Sun *et al.* festgestellt, dass zudem mit größerem Kontaktwinkel der Mikrolinsen die Auskopplungseffizienz ansteigt [121]. Zuletzt wurde 2008 von Wei *et al.* der Füllfaktor (FF) der Mikrolinsen,

$$FF = \frac{A_{\text{Linsen}}}{A_{\text{gesamt}}} \quad (6.2)$$

der Quotient aus der von den Linsen bedeckten Fläche des Substrats A_{Linsen} zu der gesamten Fläche des Substrats A_{gesamt} , untersucht. Hier zeigte sich, dass sich die Auskopplungseffizienz proportional zum FF verhält und somit ein FF von $\sim 91\%$ für ideale zweidimensionale hexagonale Kugelpackungen gewünscht ist [190]. Somit gibt es unterschiedliche strukturelle Parameter, die die Auskopplungseffizienz der Mikrolinsen verbessern, anhand derer die Eignung der auf CA hergestellten Mikrolinsen abgewogen werden soll.

Tabelle 6.1: Form und Anordnungsparameter der Mikrolinsen

Linsen	Durchmesser ^{a,b} (μm)	Höhe ^b (μm)	Aspektverhältnis ^c	Kontaktwinkel ^b ($^\circ$)	Abstand ^a (μm)	FF (%)
KML	3,6	1,2	0,67	65	3,7	84
GML	37,1	10,4	0,56	41	38,6	84

^a aus Mikrofotografien, ^b aus REM-Aufnahmen, ^c Verhältnis von Höhe zu Radius, ^e aus Mikrofotografien

Die Form und Anordnung der auf CA hergestellten Mikrolinsen wurden anhand der Mikrofotografien aus Abbildung 6.5 (e,f) und der REM-Aufnahmen aus Abbildung 6.7 ermittelt. Die entsprechenden Parameter sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. So zeigt sich, dass die KML mit 0,67 ein größeres Aspektverhältnis als die GML mit 0,56 besitzen. Dies liegt somit deutlich unter dem gewünschten Verhältnis von ca. 1. Außerdem ist der Kontaktwinkel der KML größer als der der GML. Jedoch liegen auch hier beide Werte unverkennbar unterhalb der 90° . Der FF der Mikrolinsen hingegen stimmt mit 84 % für beide Mikrolinsen überein und zeigt, dass die Mikrolinsen relativ dicht angeordnet sind und sich den 91 % nähern. Somit kann festgehalten werden, dass die Formen der Mikrolinsen nicht ganz den aus der Literatur bekannten idealen Werten entsprechen, die Anordnung jedoch außerordentlich dicht und für die Lichtauskopplung hervorragend geeignet ist.

Aufgrund des erfolgreichen Prägeprozesses, der guten Form und der vielversprechenden Anordnung der Mikrolinsen wurde für eine vereinfachte Visualisierung die Verbesserung der Lichtauskopplung fotografisch dargestellt. Hierfür wurde ein SY-Film auf die Rückseite eines CA Substrats rotationsbeschichtet, welcher mit einer UV-Lampe zur PL angeregt wurde. Das CA Substrat wurde auf der Vorderseite großflächig mit GML geprägt, wobei ein Bereich in Form des KIT-Logos ohne Mikrolinsen strukturiert wurde. Die Emission durch das Substrat wurde für unterschiedliche Winkel, wie in Abbildung 6.8 (a) gezeigt, fotografiert. Die resultierenden Bilder der Emission sind für Austrittswinkel von 0° und 70° in Abbildung 6.8 (b) und (c) entsprechend dargestellt. Bei 0° zeigt sich eine gleichmäßig homogene Emission und das KIT-Logo ist nicht zu erkennen. Somit ist kein Unterschied zwischen den Bereichen mit und ohne GML feststellbar. Für 70° hingegen zeichnet sich das KIT-Logo deutlich ab. Der Bereich des Logos, der keine Mikrolinsen besitzt, ist wesentlich dunkler als der Bereich mit GML. Demzufolge sind Mikrolinsen in der Lage, Licht für größere Austrittswinkel besser aus dem Substrat zu extrahieren, als eine flache Substratoberfläche. Diese simple Veranschaulichung unterstreicht das Potential für die Lichtauskopplung in organischen Leuchtmitteln, was nun im Folgenden genauer mit organischen Leuchtmitteln untersucht wird.

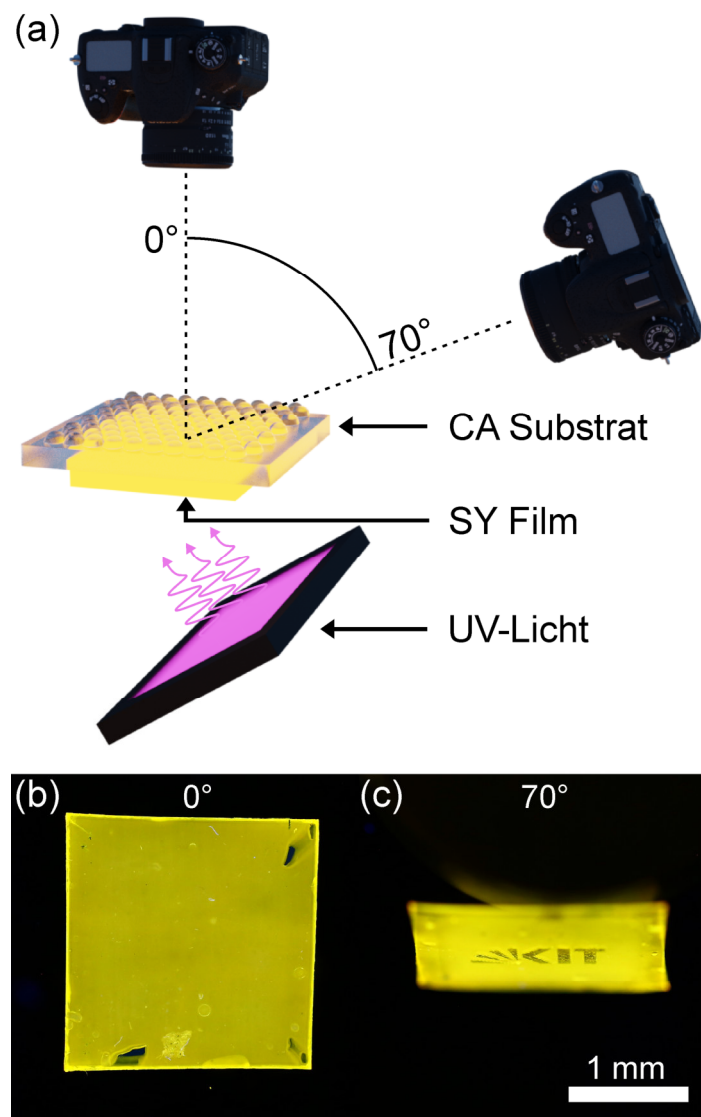


Abbildung 6.8: Aufbau der winkelabhängigen Photographie zur Darstellung der Lichtauskopplung. Ein SY-Film auf der Rückseite eines CA Substrats wird mit UV-Licht zu PL angeregt. Das emittierte Licht wird durch das CA mit GML und einem strukturierten KIT-Logo ohne Mikrolinsen ausgekoppelt (a). Emissionsbild bei einem Austrittswinkel von 0° bei dem das KIT-Logo nicht zu erkennen ist (b). Bei einem Austrittswinkel von 70° ist das KIT-Logo hingegen deutlich durch die verminderte Lichtauskopplung zu erkennen (c).

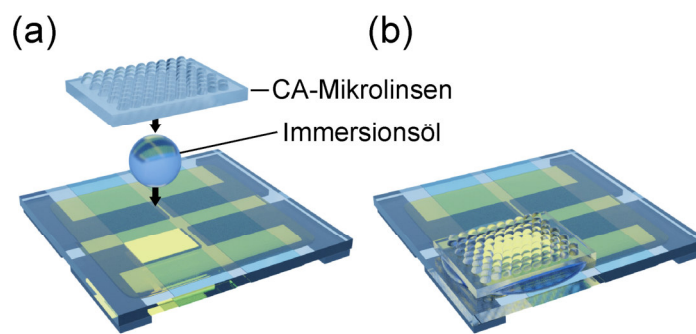


Abbildung 6.9: OLEDs auf Glassubstraten (ITO/PEDOT:PSS/SY/LiF/Al) mit *bottom*-Emission werden auf der Rückseite durch Immersionsöl mit den CA-Mikrolinsen laminiert (a). Das Immersionsöl passt die Brechungsindizes zwischen Glas und CA an, sodass die Lichtauskopplung aus den CA-Mikrolinsen gemessen werden kann (b).

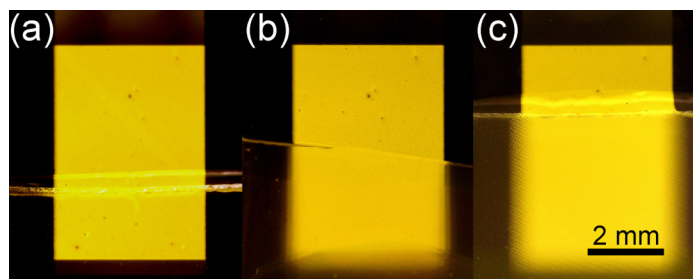


Abbildung 6.10: Makrofotografien der OLED Pixel (ITO/PEDOT:PSS/SY/LiF/Al) auf Glassubstraten in Betrieb bei einem Austrittswinkel von 0° . Der untere Teil der Pixel ist durch Immersionsöl mit flachen (a), KML (b) und GML (c) CA-Folien laminiert.

6.4 Lichtauskopplung anhand laminiertes CA-Mikrolinsen bei OLEDs mit Glassubstraten

Um die Lichtauskopplung der Mikrolinsen genauer zu charakterisieren, wurden die CA-Mikrolinsen in Kombination mit herkömmlichen OLEDs auf Glassubstraten mit ITO-Anode untersucht. Hierfür wurden die Substrate mit PEDOT:PSS als HIL und SY als EML rotationsbeschichtet und danach LiF mit Al als EIL/Kathode bedampft. Daraufhin wurde, wie in Abbildung 6.9 dargestellt, die Rückseite der Substrate mit Immersionsöl beträufelt und mit den CA-Mikrolinsen kontaktiert. Das Licht wird so über *bottom*-Emission durch das Glassubstrat und die CA-Mikrolinsen abgestrahlt.

Zur einfachen Veranschaulichung sind in Abbildung 6.10 Pixel in Betrieb bei einem Austrittswinkel von 0° gezeigt, welche zur Hälfte mit CA-Folien bedeckt sind. Die CA-Folien sind flach oder mit KML und GML geprägt. Bei der flachen CA-Folie zeigt sich ein Emissionsbild, welches sich kaum von dem des Glassubstrats unterscheidet. Die Ränder des Pixels werden scharf dargestellt und einzelne Fehlstellen sind deutlich zu erkennen. Im Fall der KML hingegen verschwimmen die Ränder des Pixels leicht und die Inhomogenitäten im Pixel sind bereits nicht mehr zu erkennen. Der Unterschied zwischen einer flachen Oberfläche und den Mikrolinsen ist am deutlichsten für die GML zu sehen. Die Kontur des Pixels ist vollkommen aufgeweicht und die runden Mikrolinsen zeichnen sich leicht ab. Im Vergleich zur Glasoberfläche wird zudem die Breite des Pixels optisch vergrößert und es entsteht ein weiches homogenes Emissionsbild.

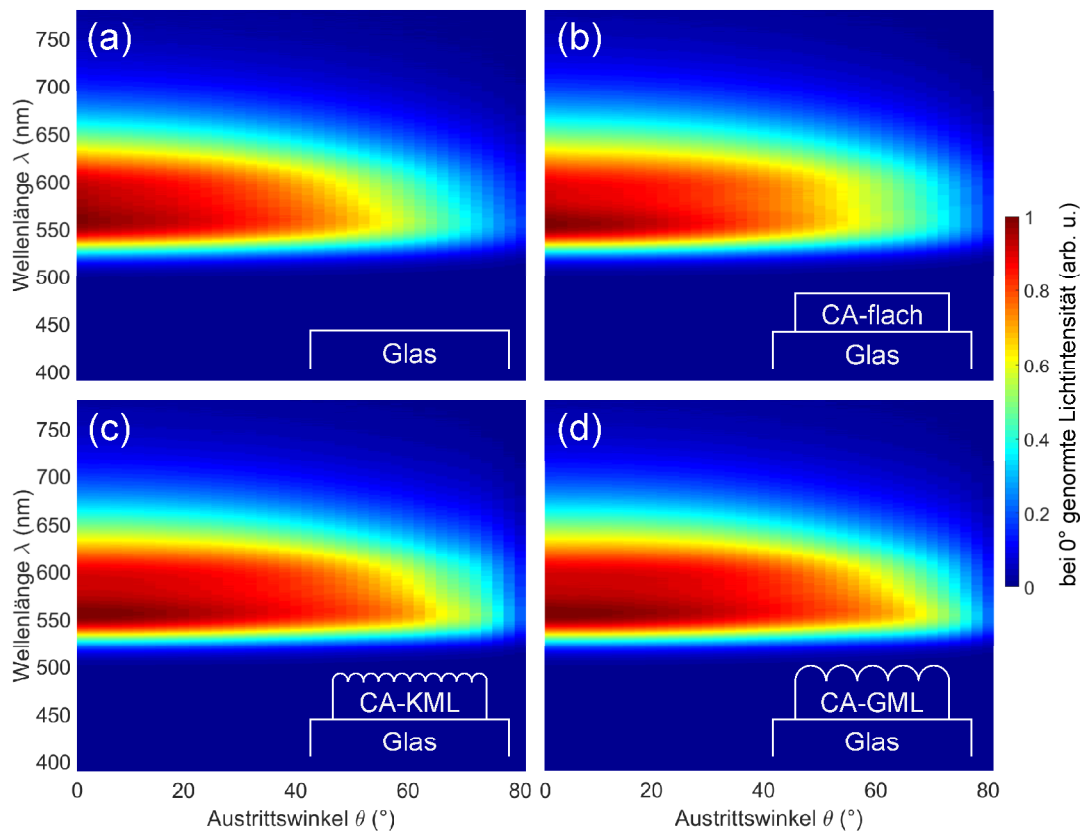


Abbildung 6.11: Spektrale Lichtintensität für unterschiedliche Austrittswinkel, genormt auf das Maximum des Spektrums bei 0° . Dargestellt sind die Messungen der OLEDs (ITO/PEDOT:PSS/SY/LiF/Al) auf Glassubstraten (a), welche außerdem mit flachem CA (b) und CA-Folien mit KML (c) und GML (d) durch Immersionsöl laminiert wurden.

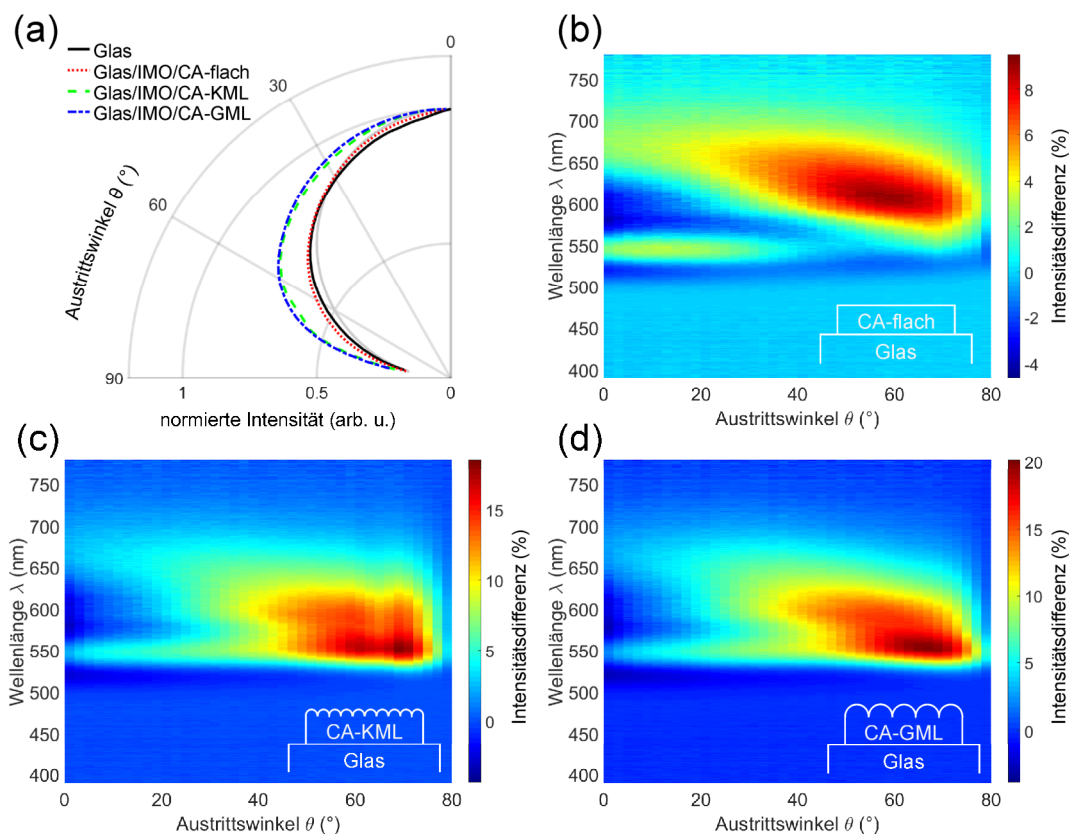


Abbildung 6.12: Winkelabhängige Maxima der Lichtintensität bei 0° normiert für unterschiedliche Oberflächen (a) von OLEDs (ITO/PEDOT:PSS/SY/LiF/Al) auf Glassubstraten. Spektrale Intensitätsdifferenz in Bezug auf das Maximum bei 0° für unterschiedliche Austrittswinkel zwischen der Glasoberfläche und den flachen CA-Folien (b) und den CA-Folien mit KML (c) sowie GML (d) entsprechend, die mit Immersionsöl (IMO) laminiert wurden.

Die Lichtauskopplung wurde nun für unterschiedliche Austrittswinkel, wie in Kapitel 3.3.5 beschrieben, gemessen. In Abbildung 6.11 sind die EL-Spektren für unterschiedliche Austrittswinkel dargestellt. Diese wurden auf das Maximum der SY-Emission bei ca. 550 nm für einen Austrittswinkel von 0° normiert. Der Vergleich zeigt die Messungen für flache CA-Folien und für CA-Folien mit KML und GML im Vergleich zur reinen Glasoberfläche als Referenz. Alle Messungen sehen auf den ersten Blick sehr ähnlich aus, jedoch zeigt sich bei genauerer Betrachtung, dass bei den KML und GML die Lichtintensität ab einem Austrittswinkel von ca. 50° gegenüber den flachen Oberflächen deutlich erhöht ist.

Die Unterschiede zwischen den Auskopplungsflächen wird in Abbildung 6.12 deutlich. Hierfür wurden die Maxima der SY-Emission durch den Wert bei 0° normiert und für unterschiedliche Austrittswinkel in Abbildung 6.12 (a) dargestellt. In grau ist eine Lambertsche Emission hinterlegt, welche dem Verlauf eines Halbkreises entspricht. Die Glasoberfläche zeigt für Winkel bis ca. 30°

Intensitätsmaxima, die unterhalb der Lambertschen Emission liegen, für größere Winkel jedoch geringfügig besser sind. Nichtsdestotrotz kommt das Abstrahlverhalten der Glasoberfläche einem Lambertschen Emitter sehr nahe und hat einen fast identischen Verlauf wie die flache CA-Folie. Im Vergleich dazu weist das Abstrahlverhalten der KML und GML eine deutliche Verbesserung auf. Die Kurven zeigen einen Bauch, der klar die Lambertsche und somit auch die Emission aus Glas und der flachen CA-Folie übersteigt. Zur Veranschaulichung der spektralen Veränderung sind die Intensitätsdifferenzen der flachen CA-Folie und der CA-Folien mit KML und GML im Vergleich zur Glasoberfläche in Abbildung 6.12 (b-d) entsprechend gezeigt. Die Intensitätsdifferenz bezieht sich hierbei auf den Maximalwert der Messung bei 0° . Bei der flachen CA-Folie lässt sich im

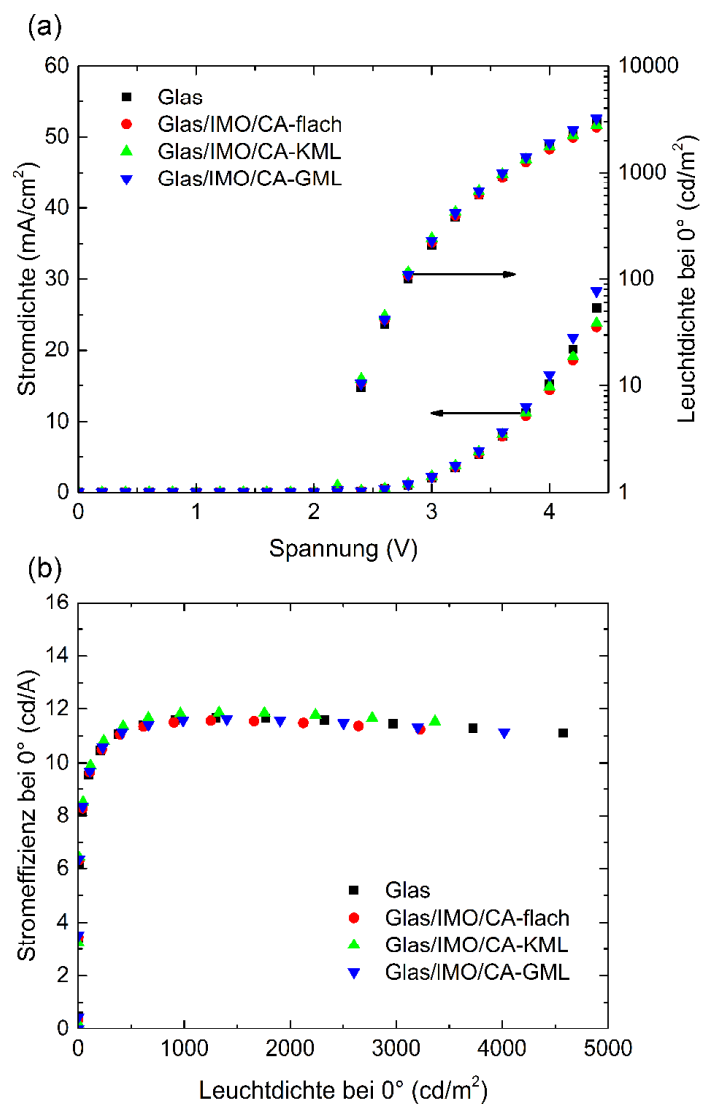


Abbildung 6.13: LIV-Charakteristik (a) und Stromeffizienz (b) für unterschiedliche Auskopplungsflächen bei einem Austrittswinkel von 0° von OLEDs (ITO/PEDOT:PSS/SY/LiF/Al) auf Glassubstraten.

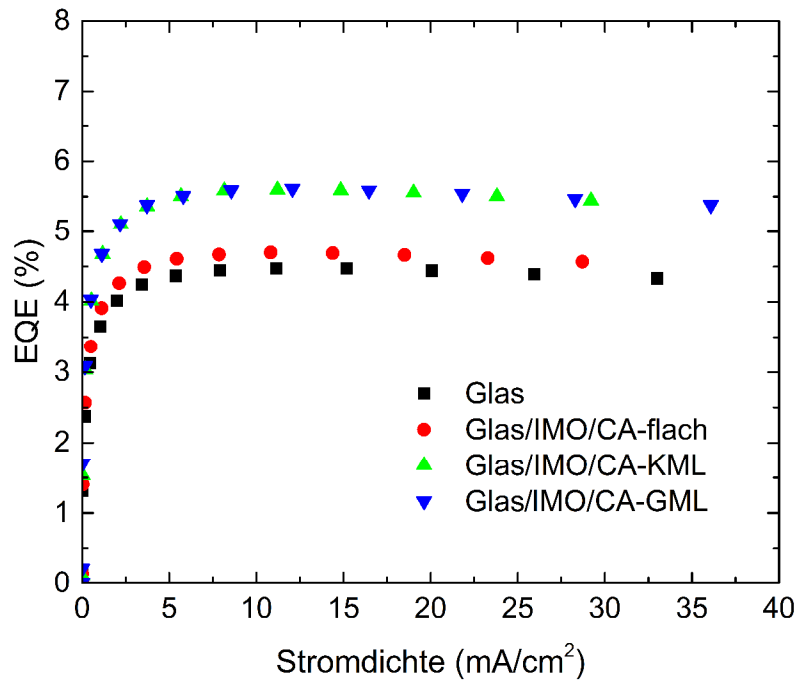


Abbildung 6.14: EQE in Abhängigkeit von der Stromdichte für OLEDs (ITO/PEDOT:PSS/SY/LiF/Al) auf Glassubstraten mit unterschiedlichen Oberflächen zur Lichtauskopplung.

Wellenlängenbereich des Maximums der SY-Emission, wie bereits bekannt, nur eine geringfügige Steigerung feststellen. Dennoch ist eine Intensitätssteigerung von bis zu 8 % im Bereich von 600 – 700 nm zu erkennen, was veranschaulicht, dass die CA-Folie den spektralen Verlauf der Emission für unterschiedliche Austrittswinkel im Vergleich zur Glasoberfläche ändert. Die Intensitätsdifferenzen der KML und GML im Vergleich zu Glas zeigen hingegen eine gleichmäßige Intensitätssteigerung über den gesamten Spektralbereich. Weiter zeigen sich für große Austrittswinkel Steigerungen von bis zu 20 %. Demzufolge tragen die Mikrolinsen zu einer deutlichen Verbesserung der Lichtauskopplung für große Austrittswinkel bei.

Da die winkelabhängigen Intensitätsmessungen lediglich den relativen Verlauf der Spektren in Bezug auf das Maximum bei einem Austrittswinkel von 0° wiedergeben, wird eine weitere Messung zur Quantifizierung der Effizienzsteigerung durch die CA-Mikrolinsen benötigt. Aus diesem Grund wurden LIV-Messungen für einen Austrittswinkel von 0° vorgenommen, welche in Abbildung 6.13 (a) dargestellt sind. Es zeigt sich, dass bei 0° die Strom- und Leuchtdichte für alle Oberflächen relativ ähnlich verläuft und kein gravierender Unterschied zu erkennen ist. Zur genaueren Veranschaulichung ist in Abbildung 6.13 (b) die Stromeffizienz bei 0° aufgetragen. Die Kurven haben einen fast identischen Verlauf und nähern sich einem Maximalwert von ~12 cd/A. Hierdurch wird deutlich, dass die Mikrolinsen in Vorwärtsrichtung, also bei 0°, die Lichtauskopplung nicht steigern,

Tabelle 6.2: Effizienzen und Effizienzsteigerungen von unterschiedlichen Oberflächen für OLEDs (ITO/PEDOT:PSS/SY/LiF/Al) auf Glassubstraten.

Oberfläche	Stromeffizienz (cd/A) ^a	EQE (%)	Effizienzsteigerung			
			bei 0°	Halbraum ^b		gesamt
				bei 0° zu Glas	Zu Lambert	
Glas	11,7	4,5	-	1,03	-	-
CA-flach	11,6	4,7	0,99	1,08	1,04	1,03
CA-KML	11,9	5,6	1,02	1,26	1,21	1,23
CA-GML	11,6	5,6	0,99	1,28	1,24	1,23

^a aus LIV-Charakterisierung, ^b aus Integration der Maxima der Lichtintensität über den Halbraum normiert bei 0°

sondern lediglich für größere Austrittswinkel eine Verbesserung erfolgt. Diese Verbesserung zeigt sich schließlich in der EQE der OLEDs, welche in Abbildung 6.14 dargestellt ist und die Steigerung der Lichtauskopplung über den gesamten Halbraum mit einschließt. Sowohl die Glasoberfläche, als auch die flache CA-Folie erreichen Werte von 4,5 – 4,7 %. Die KML und GML hingegen steigern die EQE der OLEDs auf 5,6 % durch einfache Laminierung auf dem Glassubstrat.

Die Zusammenfassung aller Effizienzen und Effizienzsteigerung in Tabelle 6.2 gibt schließlich eine Übersicht der oben aufgeführten Messungen wieder. Die gesamte Effizienzsteigerung ist demnach in zwei Komponenten eingeteilt, in Vorwärtsrichtung bei 0° und winkelabhängig über den gesamten Halbraum. In Vorwärtsrichtung zeigt sich anhand der Stromeffizienz bei 0°, dass für die CA-Folien mit und ohne Mikrolinsen im Vergleich zu Glas keine gravierende Effizienzsteigerung vorliegt und Werte von 0,99 – 1,02 erreicht werden. Erst die Betrachtung über den Halbraum weist die deutlichen Unterschiede auf. So erreicht flaches CA lediglich einen Wert von 1,04, doch schon die KML als auch die GML erreichen Werte von 1,21 und 1,24 entsprechend. Demzufolge ist die Effizienzsteigerung über den Halbraum der dominierende Anteil, wodurch gesamte Effizienzsteigerungen von 1,03 für flaches CA und 1,23 für CA-Folien mit KML und GML im Vergleich zur Glasoberfläche erreicht werden.

6.5 Lichtauskopplung von LECs auf CA-Substraten mit integrierten Mikrolinsen

Nachdem die Funktionsweise der Mikrolinsen zur Lichtauskopplung auf herkömmlichen OLEDs mit Glassubstraten vielversprechende Ergebnisse geliefert haben, wurden schließlich organische Leuchtmittel auf CA-Substraten mit integrierten Mikrolinsen untersucht. Hierfür wurde hochleitfähiges PEDOT:PSS (F HC Solar) als transparente Anode zur *bottom*-Emission im SLL auf die geglättete Seite der CA-Substrate per Inkjet gedruckt. Daraufhin wurde die EML bestehend aus SY als

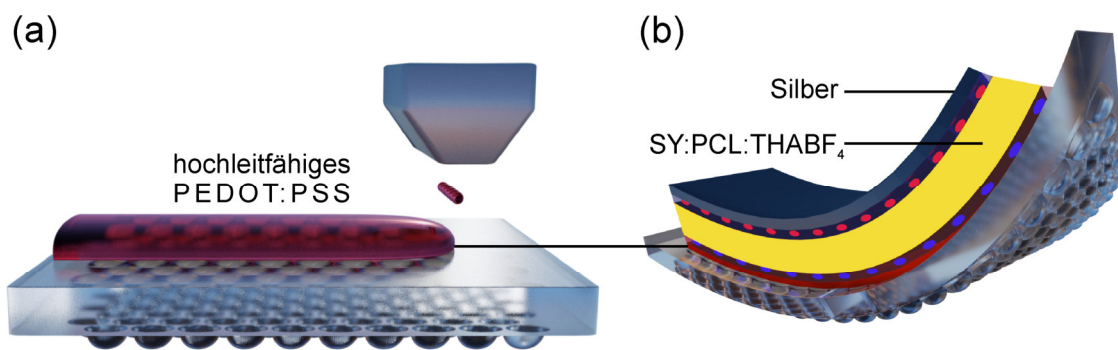


Abbildung 6.15: Strukturierung einer transparenten Anode aus hochleitfähigem PEDOT:PSS im SLL anhand des Inkjet-Druckprozesses auf CA-Substraten mit Mikrolinsen für die *bottom*-Emission (a). Fertige flexible LEC mit SY:PCL:THABF₄ als EML und Silber als Kathode (b).

Emitter, PCL als IP und Tetrahexylammonium Tetrafluoroborat (THABF₄) als Salz (SY:PCL:THABF₄, 1:0,05:0,2) rotationsbeschichtet und Silber als Kathode thermisch aufgedampft. Die Herstellung der Anode und der Schichtaufbau der resultierenden flexiblen LEC auf CA mit Mikrolinsen sind in Abbildung 6.15 dargestellt.

Die LECs wurden daraufhin bei konstanter Stromdichte von 20,8 mA/cm² betrieben und für einen Austrittswinkel von 0° betrachtet. Die entsprechenden Makrofotografien der Pixel sind in Abbildung 6.16 gezeigt. Die Druckrichtung der PEDOT:PSS Anode verlief horizontal, sodass die oberen und unteren Ränder der Pixel durch die Anode und die rechten und linken Ränder durch die Ag-Kathode definiert wurden. Für die flache Oberfläche zeigt sich ein homogenes Emissionsbild mit einzelnen kleinen Fehlstellen, was darauf hinweist, dass die PEDOT:PSS Elektrode mit homogener Schichtdicke aufgetragen wurde. An den Rändern der PEDOT:PSS Anode ist eine leichte Wellenform zu erkennen, die typisch für die Tröpfchenapplikation des Inkjet-Drucks ist. Die Ränder der Ag-Kathode weisen jedoch einen leichten Gradienten in der Lichtintensität auf. Dieser ist womöglich auf Inhomogenitäten im elektrischen Feld an den Grenzen der Ag-Kathode aufgrund der zu ITO reduzierten elektrischen Leitfähigkeit von PEDOT:PSS zurückzuführen. Im Vergleich dazu zeigen die Oberflächen mit Mikrolinsen durch die Aufweichung der Konturen relative gerade Ränder. Außerdem vergrößert sich, wie aus Kapitel 6.4 bekannt, das Emissionsbild optisch im Vergleich zur flachen Oberfläche. Auch kleinere Fehlstellen verschwimmen gänzlich und sind bis auf eine größere Fehlstelle in Abbildung 6.16 (b) nicht mehr zu erkennen. Somit kann anhand der Mikrolinsen ein homogeneres und aufgewecktes Emissionsbild erzeugt werden, was gerade für Beleuchtungszwecke sehr gut geeignet ist.

Nun wurde die Lichtauskopplung wieder für unterschiedliche Austrittswinkel gemessen. In Abbildung 6.17 sind die EL-Spektren für unterschiedliche Austrittswinkel dargestellt. Diese wurden auf das Maximum der SY-Emission bei ca. 550 nm für einen Austrittswinkel von 0° normiert. Der Vergleich zeigt die Messungen für flache CA-Substrate und für CA-Substrate mit KML und GML. Auch hier sehen alle Messungen auf den ersten Blick sehr ähnlich aus, jedoch kann festgehalten werden, dass bei den KML und GML die Lichtintensität für große Austrittswinkel gegenüber der flachen Oberfläche deutlich erhöht ist.

Die Unterschiede der einzelnen Oberflächen werden schließlich in Abbildung 6.18 genauer hervorgehoben. Hierfür wurden die Maxima der SY-Emission auf den Wert bei 0° normiert und für unterschiedliche Austrittswinkel in Abbildung 6.18 (a) aufgetragen. In grau ist eine Lambertsche Emission hinterlegt, welche dem Verlauf eines Halbkreises entspricht. Es zeigt sich gleich, dass der Intensitätsverlauf der flachen CA-Substrate deutlich unterhalb eines Lambertschen Emitters liegt. Erst ab Winkel von ca. 60° gleicht sich der Verlauf an. Dem entgegen zeigen die KML und die GML jeweils einen deutlichen Bauch, der eine weitaus bessere Lichtauskopplung als bei einem Lambertschen Emitter für alle Winkel nachweist. Gerade zwischen $40 - 70^\circ$ ist eine enorme Steigerung zu erkennen, die bei den KML gegenüber den GML sogar noch überwiegt. Zum Vergleich werden in Abbildung 6.18 (b) Simulationen der Lichtauskopplung für einen flächigen Lambertschen Emitter, der durch die unterschiedlichen Substrate strahlt, dargestellt. Die Simulationen wurden von Kooperationspartnern am LTI durchgeführt. Es zeigt sich ein ähnlicher Verlauf und Trend, mit der stärksten Verbesserung der Lichtauskopplung für die KML, gefolgt von den GML und einer Lambertschen Emission für die flache Oberfläche. Generell wird die Lichtauskopplung in der

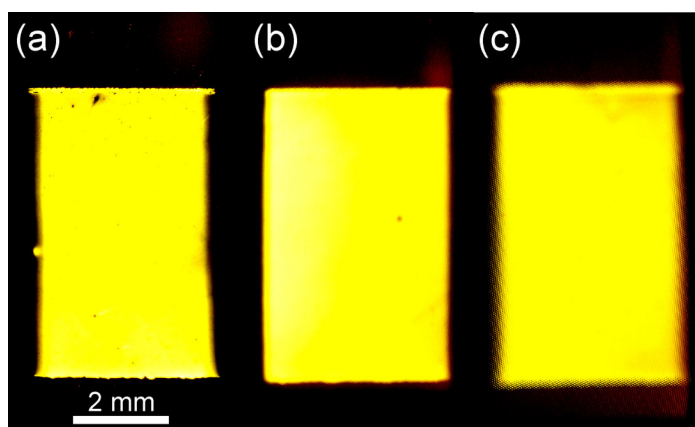


Abbildung 6.16: Makrofotografien von Pixeln der LECs (PEDOT:PSS/SY:PCL:THABF₄/Ag) auf CA-Substraten mit flacher (a), KML (b) und GML (c) Oberfläche in Betrieb bei konstanter Stromdichte von $8,3 \text{ mA/cm}^2$ für einen Austrittswinkel von 0° .

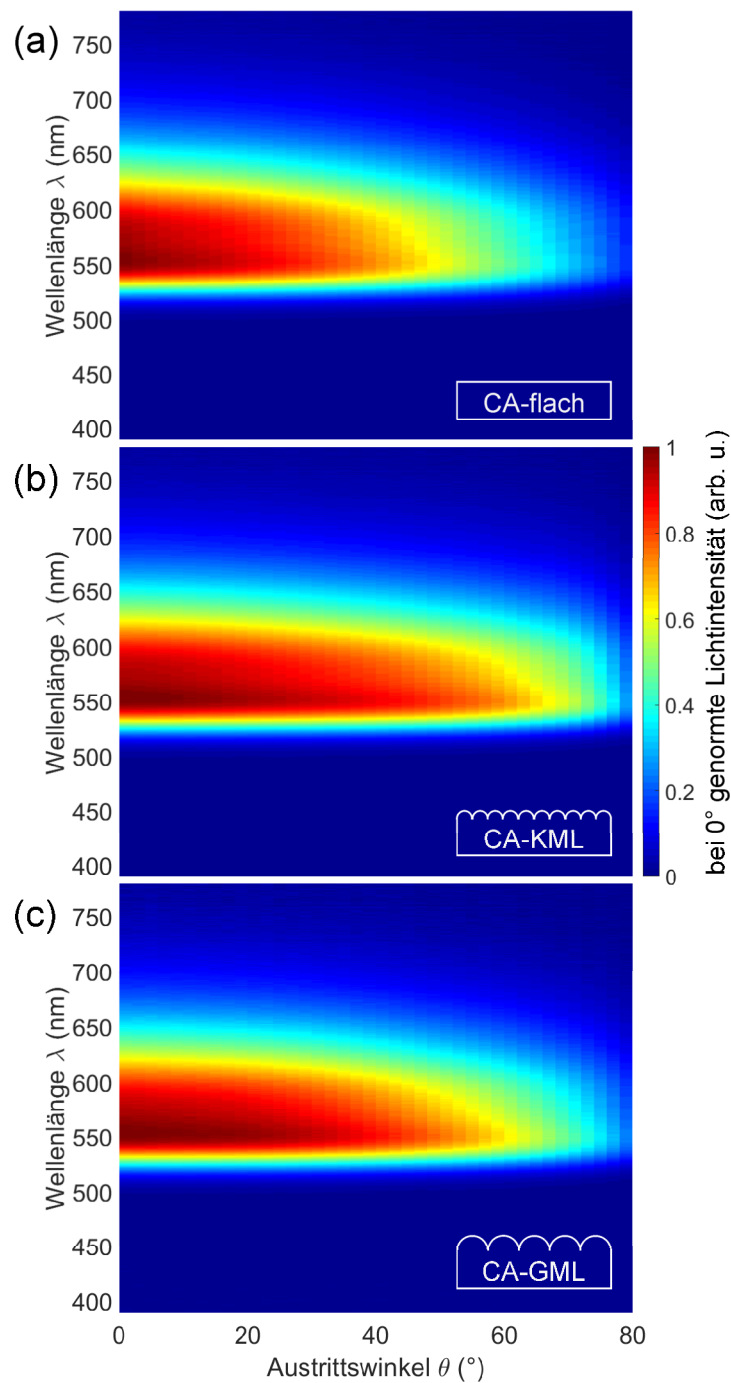


Abbildung 6.17: Spektrale Lichtintensität für unterschiedliche Austrittswinkel, genormt auf das Maximum des Spektrums bei 0°. Dargestellt sind die Messungen der LECs (PEDOT:PSS/SY:PCL:THABF₄/Ag) auf flachen (a) und mit KML (b) und mit GML (c) geprägten CA-Substraten.

Simulation jedoch leicht überschätzt, was auf die starke Vereinfachung des simulierten Leuchtmittel-Modells zurückzuführen ist. Zur Veranschaulichung der spektralen Veränderung sind die experimentell ermittelten Intensitätsdifferenzen der CA-Substrate mit KML und GML im Vergleich

zum flachen CA-Substrat in Abbildung 6.18 (c,d) entsprechend gezeigt. Die Intensitätsdifferenz bezieht sich auch hierbei auf den Maximalwert der Messung bei 0° . So ist zu erkennen, dass die Lichtauskopplung über die gesamte Breite des EL-Spektrums von SY verstärkt wird. Während die GML Intensitätssteigerungen von ca. 17 % im Bereich von $55 - 65^\circ$ erreichen, erzielen die KML Intensitätssteigerungen von über 25 % im Bereich von ca. $60 - 70^\circ$. Somit zeigt sich bei den LECs auf CA-Substraten mit Mikrolinsen eine deutliche Steigerung der winkelabhängigen Lichtauskopplung im Vergleich zu den herkömmlichen OLEDs auf Glassubstraten, welche lediglich mit CA-Folien laminiert wurden.

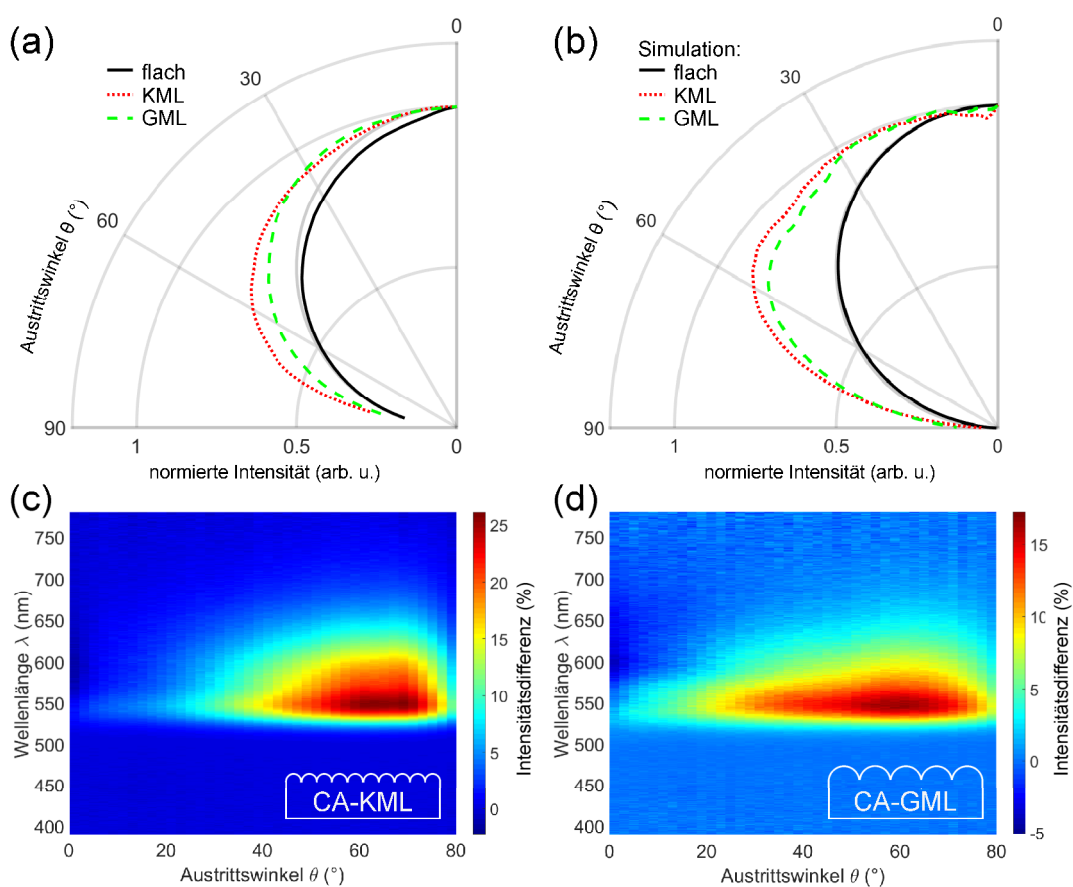


Abbildung 6.18: Winkelabhängige Maxima der Lichtintensität bei 0° normiert von LECs (PEDOT:PSS/SY:PCL:THABF₄/Ag) auf CA-Substraten für unterschiedliche Oberflächen, gemessen (a) und simuliert (b). Spektrale Intensitätsdifferenz in Bezug auf das Maximum bei 0° für unterschiedliche Austrittswinkel zwischen der flachen CA-Oberfläche und den KML (c) und GML (d) entsprechend. Die Simulationen in (b) wurden von Kooperationspartnern am LTI durchgeführt.

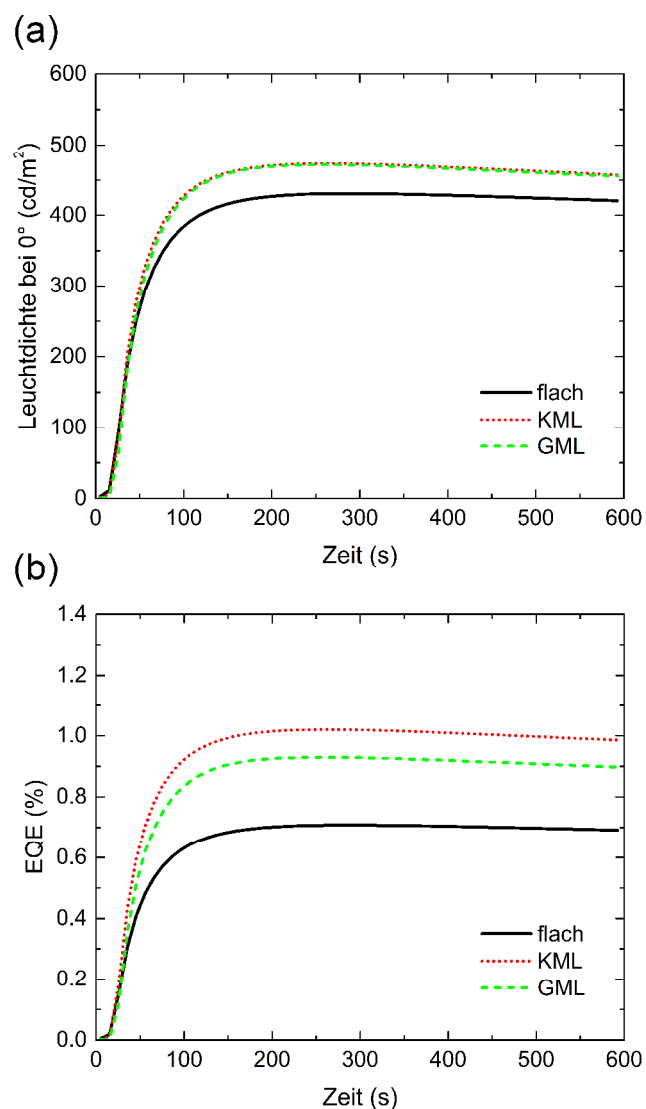


Abbildung 6.19: Einschaltverhalten der LECs (PEDOT:PSS/SY:PCL:THABF₄/Ag) auf CA-Substraten mit unterschiedlichen Oberflächen bei einer konstanten Stromdichte von $20,8 \text{ mA/cm}^2$ für einen Austrittswinkel von 0° (a). Zeitlicher Verlauf der EQE, die die gesamte Lichtauskopplung über den Halbraum berücksichtigt (b).

Um die Effizienzsteigerung anhand der Mikrolinsen auch hier zu quantisieren, wurde das Einschaltverhalten bei einer OLT-Messung für einen Austrittswinkel von 0° vorgenommen. Die entsprechenden Messungen sind in Abbildung 6.19 (a) dargestellt. Die LECs wurden bei einer konstanten Stromdichte von $20,8 \text{ mA/cm}^2$ betrieben und die Leuchtdichte wurde für die ersten 10 min beobachtet. Es zeigt sich, dass unabhängig von der Oberfläche die Einsatzzeit aller Messungen ca. 27 s beträgt. Da der Aufbau der LEC für alle Oberflächen gleich ist und der Anstieg der Leuchtdichte bis zum Erreichen der 100 cd/m^2 sehr steil verläuft, ist hier auch kein großer Unterschied zu erwarten. In der maximalen Leuchtdichte bei 0° hingegen zeigt sich, dass die LECs mit Mikrolinsen deutlich höhere Werte von ca. 470 cd/m^2 erreichen als die LECs mit einer flachen

Substratoberfläche mit lediglich 430 cd/m². Im Vergleich zu den laminierten Mikrolinsen auf den OLEDs auf Glassubstraten, zeigt sich hier, dass die Lichtauskopplung bei den CA-Substraten anhand der Mikrolinsen auch in Vorwärtsrichtung verbessert wird. So werden dementsprechend Stromeffizienzen von ca. 2,27 cd/A bei 0° von den LECs auf CA-Substraten mit Mikrolinsen erzielt, während die LECs mit flacher Oberfläche 2,07 cd/A erreichen.

Diese Verbesserung über den Halbraum zeigt sich schließlich in der EQE der LECs, welche in Abbildung 6.19 (b) dargestellt ist. Hier wird nun die winkelabhängige Verbesserung, als auch die Verbesserung in Vorwärtsrichtung berücksichtigt. Die LECs mit flacher Oberfläche erzielen die niedrigsten Werte mit einer EQE von maximal ca. 0,7 %. Sowohl die KML als auch die GML erreichen höhere Werte mit ca. 1,0 und 0,9 % entsprechend. Obwohl die Mikrolinsen in Vorwärtsrichtung untereinander keinen Unterschied aufwiesen, ist hier jedoch die verbesserte Lichtauskopplung für größere Austrittswinkel der KML zu erkennen.

Zusammenfassend sind alle Effizienzen und Effizienzsteigerungen in Tabelle 6.3 aufgelistet. So zeigen die KML und GML gegenüber der flachen Oberfläche Effizienzsteigerungen in Vorwärtsrichtung mit den Faktoren 1,10 und 1,09 entsprechend, welche bei laminierten CA-Folien auf den OLEDs mit Glassubstraten nicht eintritt. Aus den winkelabhängigen Messungen ergaben sich Effizienzsteigerungen über den Halbraum von 1,32 und 1,22 für KML und GML entsprechend. So zeigen die GML eine ähnliche Verbesserung wie bei den OLEDs auf Glas, die KML hingegen sind bei den CA-Substraten deutlich effizienter. Wie aus Kapitel 6.3 bekannt, besitzen die KML ein zur Lichtauskopplung günstigeres Aspektverhältnis als die GML, was auch durch die Simulation wiedergegeben wird. Demzufolge fällt die gesamte Effizienzsteigerung für die KML mit 1,45 höher als für die GML mit 1,33 aus.

Tabelle 6.3: Effizienzen und Effizienzsteigerungen von unterschiedlichen Oberflächen für LECs (PEDOT:PSS/SY:PCL:THABF₄/Ag) auf CA-Substraten.

Oberfläche	Stromeffizienz (cd/A) ^a	EQE (%)	Effizienzsteigerung			
			bei 0° zu flach	Halbraum ^b		gesamt zu flach
				Zu Lambert	zu flach	
CA-flach	2,07	0,7	-	0,97	-	-
CA-KML	2,27	1,0	1,10	1,27	1,32	1,45
CA-GML	2,26	0,9	1,09	1,18	1,22	1,33

^a aus OLT-Messungen, ^b aus Integration der Maxima der Lichtintensität über den Halbraum normiert bei 0°

6.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde ein Prägeverfahren vorgestellt, welches flexible und biologisch abbaubare CA-Substrate mit Mikrolinsen zur Substratmodenextraktion von organischen Leuchtmitteln mit *bottom*-Emission in einem einstufigen Prozess ausstattet. Zusätzlich wurde ein literaturbekannter Glättungsprozess zur Oberflächenoptimierung für Druckprozesse auf der Substratvorderseite mit der Prägung von hexagonal angeordneten Mikrolinsen auf der Rückseite kombiniert. So wurden für LECs auf flexiblen und biologisch abbaubaren Substraten Effizienzsteigerungen mit einem Faktor von bis zu 1,45 festgestellt und ein erfolgreicher Prägeprozess nachgewiesen. Diese Steigerung entspricht dem Rahmen literaturbekannter Werte, beinhaltet jedoch weiteres Verbesserungspotential durch eine Optimierung der Struktur der Mikrolinsen. Durch die direkte Prägung der Mikrolinsen auf das Substrat konnte so die übliche Laminierung der Mikrolinsen erübrigt werden. Der Prozess vereinfacht sich so zu einem einstufigen Schritt, der für industrielle Rolle zu Rolle Fertigung geeignet ist. Außerdem erzeugt dieses Verfahren keine Grenzfläche zwischen dem Substrat und den Mikrolinsen und begünstigt die Lichtauskopplung gegenüber herkömmlichen Laminierprozessen. Hierdurch wird die Herstellung von Substraten mit Lichtmanagement, welche außerdem in anderen Feldern der Optoelektronik, wie bei organischen Solarzellen oder Photodioden, eingesetzt werden können, vereinfacht. Weiter konnte der Volumenanteil des biologisch abbaubaren Materials des gesamten Bauteils auf 99,94 % gesteigert werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnte somit ein flexibles und biologisch abbaubares Substrat mit integrierten Mikrolinsen zum Lichtmanagement identifiziert werden.

7 Druck von transparenten Elektroden durch Bio-Tenside

In den vorangehenden Kapiteln konnte die Implementierung biologisch abbaubarer Materialien in optoelektronischen Komponenten in organischen Leuchtmitteln vorgestellt werden. In diesem Kapitel wird nun ein Biotensid untersucht, anhand dessen der Druck von nicht zytotoxischen und transparenten Elektroden aus wässriger Lösung optimiert wird. Dies geschieht durch das gezielte Einstellen der ST der Tinte durch das Tensid in Abschnitt 7.2. Daraufhin wird in Abschnitt 7.3 die Verbesserung der Inkjet- und Rakel-Druckprozesse auf den Biosubstraten aus Kapitel 6 betrachtet. Dies ermöglicht den Vergleich der elektronischen, optischen und morphologischen Eigenschaften gedruckter Filme aus der Tinte mit Biotensid zu Filmen aus einer kommerziellen Tinte mit unbekanntenen Additiven in den Abschnitten 7.4 und 7.5. Zuletzt werden in Abschnitt 7.6 die gedruckten Filme als transparente Elektroden in OLEDs auf Biosubstraten etabliert und charakterisiert. Die genauen Herstellungsprozesse können in Anhang A.5 nachgelesen werden.

7.1 Einleitung

Neben Aktivmaterial und Substrat sind die Elektroden der letzte elementare Bestandteil eines Leuchtmittels. Wie in den vorangehenden Kapiteln verwendet, werden hierfür hochleitfähige Metalle, wie Silber oder Aluminium, und hochdotierte transparente Oxide, wie ITO, eingesetzt. Durch Oxidation bilden Silber und Aluminium jedoch Salze, welche zytotoxisch sind [197, 198]. ITO enthält mit Indium ein Schwermetall ohne bekannte toxikologische Effekte und ist als Keramik gegenüber biologischen Zersetzungswegen beständig. Aus diesem Grund müssen Elektroden ermittelt werden, die eine biologische Abbaubarkeit gewährleisten können.

Gold ist beispielsweise inert und als Tinte für Druckprozesse kommerziell erhältlich. Es wurde bereits als implantierbares Elektrodenmaterial untersucht [199], ist jedoch nur in Schichtdicken um die 10 nm transparent. Calcium hingegen ist preislich günstiger, ist aber wie Gold nur um die 10 nm transparent. Es kann jedoch nur thermisch verdampft werden, zudem oxidiert Calcium durch seine niedrige Austrittsarbeit innerhalb weniger Sekunden an Luft. Weitere Kandidaten sind Graphen, sowie Graphenoxid, die fast rein Kohlenstoffbasiert sind. Durch ihre gute Leitfähigkeit konnten bereits flüssigprozessierte transparente Elektroden in OLEDs realisiert werden [200], jedoch ist die Toxizität von Graphen und Graphenoxid stark von der Größe, Schichtanzahl und Syntheseroute abhängig und kann von ungiftig bis zytotoxisch reichen [201]. Ein vielversprechendes Material ist



Abbildung 7.1: Ungetrocknetes appliziertes Druckbild auf einem Substrat (a). Sowohl eine niedrige SFE des Substrats, als auch eine große ST der Tinte bewirken, dass sich die Grenzfläche zwischen Substrat und Flüssigkeit reduziert und sich die Tinte vom Substrat entsetzt (b). Je nach Ausprägung ist das ursprüngliche Druckbild nicht mehr zu erkennen und die Tinte zieht sich zu Tropfen zusammen (c).

hochleitfähiges PEDOT:PSS, was in vielen Bereichen der organischen Elektronik [202, 203], insbesondere aber als transparente Elektrode in der Optoelektronik [204, 205], verwendet wird. PEDOT:PSS zeigt keine Zytotoxizität [206] und wurde daher weitgehend als implantierbare Elektrode für elektrophysiologische Untersuchungen eingesetzt [207, 208]. Da PEDOT:PSS jedoch als Dispersion in einer wässrigen Lösung vorliegt, ist die ST der Tinte sehr hoch. Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, ist die Benetzbarkeit von Substraten dementsprechend schwer, da Tinten mit hoher ST dazu neigen, die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Substrat zu reduzieren. Dieser Prozess ist in Abbildung 7.1 dargestellt. Die ungetrocknete Tinte verlässt ihre strukturierte Form und zieht sich zusammen, sodass verzerrte Druckbilder, kleine Inseln oder gar einzelne Tropfen entstehen. Aus diesem Grund müssen unterschiedliche Methoden in Betracht gezogen werden, um den Druckprozess zu optimieren.

Neben der Möglichkeit die SFE der Substrate zu vergrößern, gilt es, die ST der PEDOT:PSS Tinte zu reduzieren. Aus diesem Grund werden Tenside hinzugefügt, welche die ST drastisch verringern und zu einer verbesserten Benetzung führen [209, 210]. Außerdem etablierten sich kommerzielle Tintenformulierungen mit denen hochleitfähiges PEDOT:PSS als transparente Elektrode in ITO-freien organischen Leuchtmitteln bereits verdruckt wurden [61, 211–213]. Tenside wirken jedoch generell toxisch auf Wasserorganismen und werden grundsätzlich als umweltgefährdende Stoffe eingestuft [214]. Tinten mit unbekanntem Zusatzstoffen, sowie fluorbasierte und ionische Tenside [209] sind daher für eine biologische Abbaubarkeit ungeeignet. Aus diesem Grund wurden bereits eine Vielzahl an biologisch abbaubaren Tensiden entwickelt, die großteils in der Reinigungsindustrie Verwendung finden und hauptsächlich auf natürlichen Rohstoffen, wie Fetten, Zuckern und Alkoholen basieren [215–217].

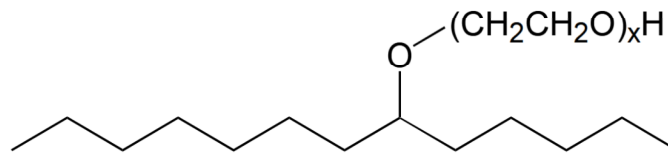


Abbildung 7.2: Strukturformel von *TERGITOL 15-S* bestehend aus einem hydrophoben sekundären Alkohol und einer Kette aus Ethylenoxid-Einheiten mit einer unterschiedlichen Anzahl X . In dieser Arbeit wurde das Tensid mit neun Ethylenoxid-Einheiten verwendet.

In diesem Kapitel wird die Zugabe eines biologisch abbaubaren Tensids zu einer hochleitfähigen PEDOT:PSS Tinte (PH1000) untersucht. Bei dem Tensid handelt es sich um ein transparentes sekundäres Alkohol-Ethoxylat aus der Reihe *TERGITOL 15-S* von *Dow*, dessen Strukturformel in Abbildung 7.2 dargestellt ist. Es besteht aus einem hydrophoben sekundären Alkohol und einer unterschiedlichen Anzahl an Ethylenoxid-Einheiten, die den hydrophilen Teil bilden. Laut Hersteller vergrößert sich die ST mit steigender Ethylenoxid-Anzahl und das Tensid wechselt seine Phase von flüssig zu fest. Umgekehrt reduziert sich die Löslichkeit in Wasser und die Wahrscheinlichkeit, dass sich Mizellen bilden, steigt, wenn die Ethylenoxid-Anzahl reduziert wird. In dieser Arbeit wurde daher flüssiges *TERGITOL 15-S-9* (T15S9) mit neun Ethylenoxid-Einheiten verwendet, welches eine ST von 30 mN/m besitzt und sehr gut in Wasser löslich ist. Im Folgenden werden die Auswirkungen von T15S9 in Abhängigkeit von der Konzentration in PH1000 auf die ST, den Druckprozess auf geglätteten CA-Substraten [61] und die optoelektronischen Eigenschaften im Vergleich zu einer kommerziellen Tinte (F HC Solar, Clevios) [212, 213] untersucht.

7.2 Reduzierung der SFT von PH1000

Für die Untersuchungen wurden unterschiedliche Massenanteile von 0,01 bis 1,00 % an T15S9 zu einer Mischung aus PH1000 und 5 % Massenanteil Dimethylsulfoxid (DMSO) hinzugefügt. DMSO wird als hochsiedendes Lösungsmittel hinzugefügt, um die gute Leitfähigkeit von PH1000 zu gewähren [213]. Als Referenz dient F HC Solar, welches unbekannte hochsiedende Lösungsmittel und Tenside enthält.

Wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, wurden die ST der einzelnen Tinten gemessen, welche in Abbildung 7.3 (a) dargestellt sind. PH1000 weist aufgrund der wässrigen Lösung eine sehr hohe ST von 70,3 mN/m auf, wohingegen F HC Solar eine sehr geringe ST von 27,7 mN/m besitzt. Durch die Zugabe von T15S9 mit einer ST von 30 mN/m kann die ST bei einem Massenanteil von 0,01 % bereits auf 46,6 mN/m reduziert werden. Durch weitere Zugabe von T15S9 auf 0,10 % sättigt die ST bei

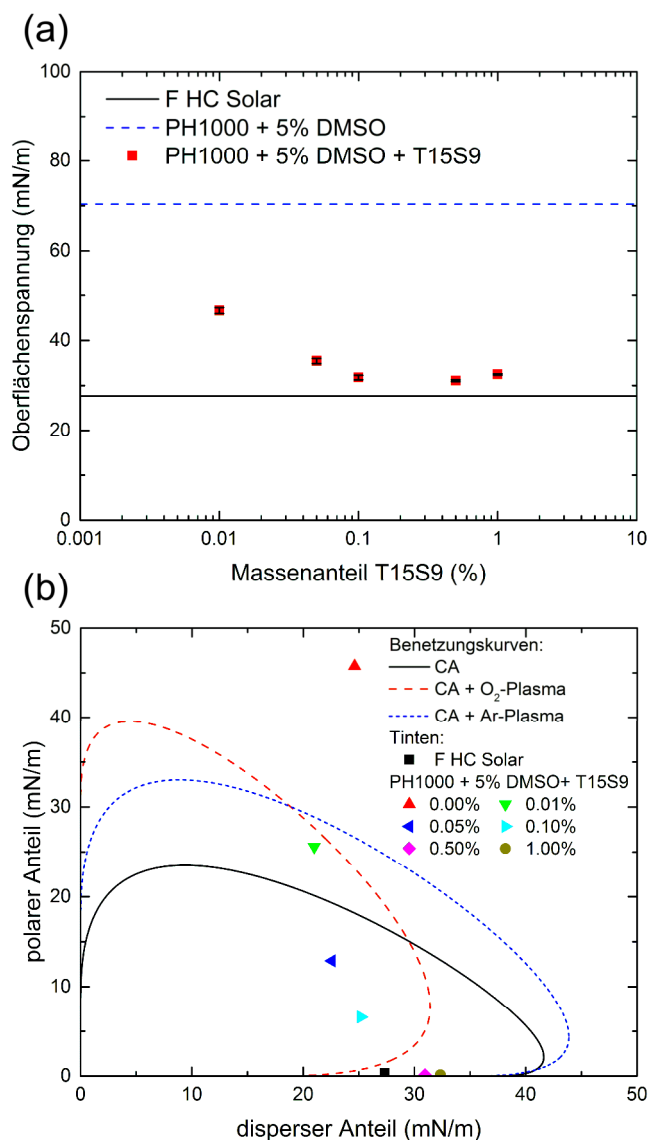


Abbildung 7.3: Reduzierung der ST von PH1000 durch die Zugabe von T15S9 (a). Benetzungskurven von geglätteten CA-Substraten für unterschiedliche Oberflächenbehandlungen und die polaren und dispersen Anteile der unterschiedlichen PEDOT:PSS Tinten (b).

einem Minimalwert um die 31 mN/m ab. Somit kann die ST von PH1000 durch Zugabe geringer Mengen an T15S9 fast gänzlich auf die ST des Tensids herabgesetzt werden und ist in einem vergleichbaren Bereich zu F HC Solar.

Um die Benetzbarkeit zu überprüfen, kann der polare und disperse Anteil der ST, wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben, in einer Benetzungskurve dargestellt werden. Diese wurden anhand von Kontaktwinkelmessungen (Kapitel 3.2.1) auf Silizium und Teflon ermittelt. Als Substrat wurde, wie aus Kapitel 6 bekannt, geglättete CA-Folie benutzt, welche biologisch abbaubar ist. Die

Benetzungskurven von geglättetem CA für unterschiedliche Oberflächenbehandlungen sind in Abbildung 7.3 (b) abgebildet. Sie stellen den polaren und dispersen Anteil der SFE dar, welche anhand von Kontaktwinkelmessungen mit den Lösungsmitteln Wasser, Ethylenglykol und Diiodmethan ermittelt wurden. Lösungsmittel, die sich innerhalb dieser Kurven aufhalten, bilden demnach einen Kontaktwinkel gegen 0° zum jeweiligen Substrat. Durch die Behandlung mit Sauerstoffplasma für 5 min kann somit der polare Anteil der SFE deutlich erhöht und der disperse verringert werden. Anhand einer Behandlung mit Argonplasma lassen sich polarer und disperser Anteil erhöhen. Trotz Oberflächenbehandlung liegt der Wert für PH1000 weit außerhalb der Kurven und benetzt somit keines der Substrate. Durch die Zugabe von bereits 0,01 % T15S9 kann der Wert innerhalb der oberflächenbehandelten Substrate bewegt werden, die somit von PH1000 benetzt werden. Durch weitere Zugabe von T15S9 wird der Wert der ST ab 0,05 % Massenanteil innerhalb der Benetzungskurve des unbehandelten CA-Substrats geschoben. Ab einem Massenanteil von 0,50 % T15S9 wird der polare Anteil der ST, wie bei F HC Solar verschwindend klein, da der disperse Anteil der nach außen hydrophoben sekundären Alkohole dominiert. Dieses Verhalten ist in Abbildung 7.4 durch die starke Reduzierung des Kontaktwinkels von PH1000 auf Teflon veranschaulicht.

Die Messung zeigt, dass die Zugabe eines Massenanteils von bereits 0,05 - 0,10 % T15S9 theoretisch zu einem idealen Verhältnis von polaren und dispersen Anteil der ST von PH1000 führt, um geglättete CA-Substrate ohne Oberflächenbehandlung wie F HC Solar hervorragend zu benetzen.

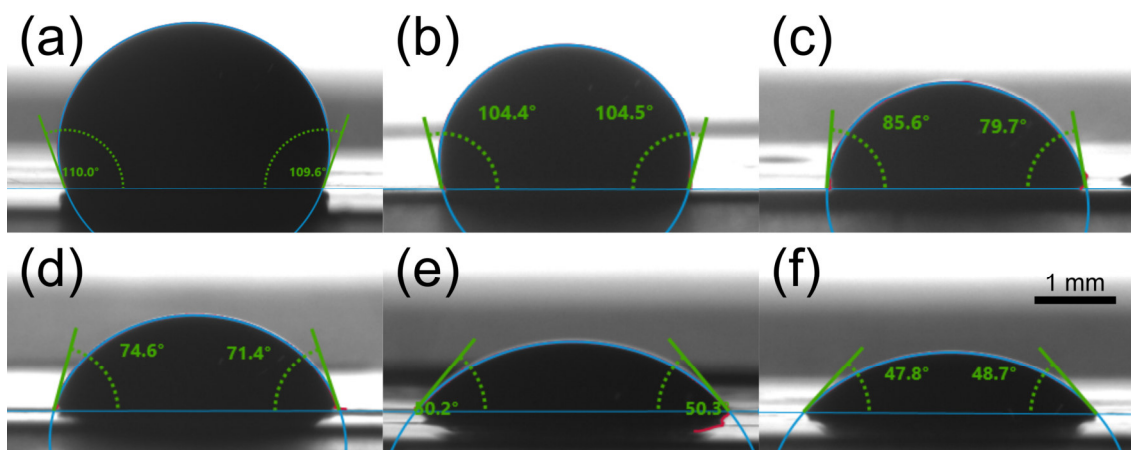


Abbildung 7.4: Kontaktwinkel von PH1000 mit 5 % Massenanteil DMSO (a) und mit zusätzlich 0,01 % (b), 0,05% (c), 0,10 % (d), 0,50 % (e) und 1,00 % (f) Massenanteil T15S9 auf Teflon.

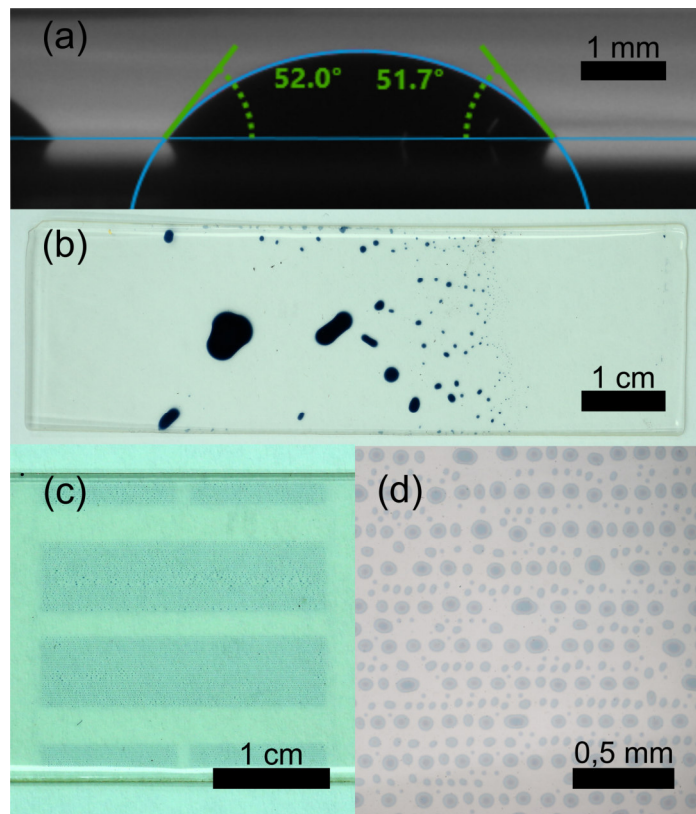


Abbildung 7.5: Benetzungseigenschaften von PH1000 mit 5 % Massenanteil DMSO auf geglättetem CA. Kontaktwinkel (a), Entnetzung der Tinte nach Rakelprozess (b) und Inkjet-Druck (c). Entnetzungsstruktur des Inkjet-Drucks durch Mikroskop vergrößert (d).

7.3 Benetzung auf CA-Substraten im Druckprozess

Die direkte Auswirkung von T15S9 auf die Benetzung von PH1000 mit 5 % DMSO auf geglätteten CA-Substraten lässt sich im direkten Vergleich einfach demonstrieren. Hierfür wird die entsprechende Tinte ohne T15S9 der Tinte mit 0,1 % Massenanteil T15S9 gegenübergestellt. In Abbildung 7.5 sind die Benetzungseigenschaften von PH1000 mit 5 % DMSO auf geglätteten CA-Substraten dargestellt. Wie in Abbildung 7.5 (a) gezeigt, bildet die Tinte einen Kontaktwinkel von ca. 52°. Dies entspricht den Messungen aus 7.2, da die ST dieser Tinte sehr hoch ist und außerhalb der Benetzungskurve von geglättetem CA liegt. Weiter wurde die Tinte, wie in Kapitel 3.1.4 erläutert, auf das CA-Substrat von links nach rechts gerakelt, um einen Film zu erzeugen, der das gesamte Substrat bedeckt. In Abbildung 7.5 (b) ist das entsprechende getrocknete Druckbild gezeigt. Schon während des Rakelprozesses entnetzte die Tinte das Substrat und konnte zu keinem Zeitpunkt einen geschlossenen Film bilden. Dementsprechend zog sich die Tinte zusammen und trocknete zu großen Tintenflecken mit Dicken im Mikrometerbereich. Zusätzlich wurde die Tinte per Inkjet-Druck mit

1100 dpi auf ein geglättetes CA-Substrat im SLL der *bottom*-Elektrode appliziert. In Abbildung 7.5 (c) ist zu erkennen, dass die Struktur des getrockneten Druckbilds übertragen wurde. Jedoch ist die Entnetzung bereits makroskopisch zu sehen. Anhand einer mikroskopischen Vergrößerung in Abbildung 7.5 (d) ist eindeutig dargestellt, dass auch im Inkjet-Druck die Tinte ohne T15S9 lediglich kleine Inseln mit einer Breite von mehreren Mikrometern bildet und keine geschlossenen Filme hergestellt werden konnten.

Im Vergleich zur Tinte ohne T15S9 weist die Tinte mit 0,1 % Massenanteil T15S9 einen Kontaktwinkel von ca. 8° auf, welcher in Abbildung 7.6 (a) zu sehen ist. Dies ist eine Reduzierung um ca. 44° im Vergleich zur Tinte ohne T15S9. Das getrocknete Druckbild des Rakelprozesses von links nach rechts ist in Abbildung 7.6 (b) gezeigt. Durch die Applikation der Tinte am Anfang und überschüssige Tinte am Ende des Druckprozesses kommt es zu einem Tintenüberschuss an beiden Enden des Substrats. Hierdurch entstehen typische dunklere Bereiche deren Schichtdicke deutlich

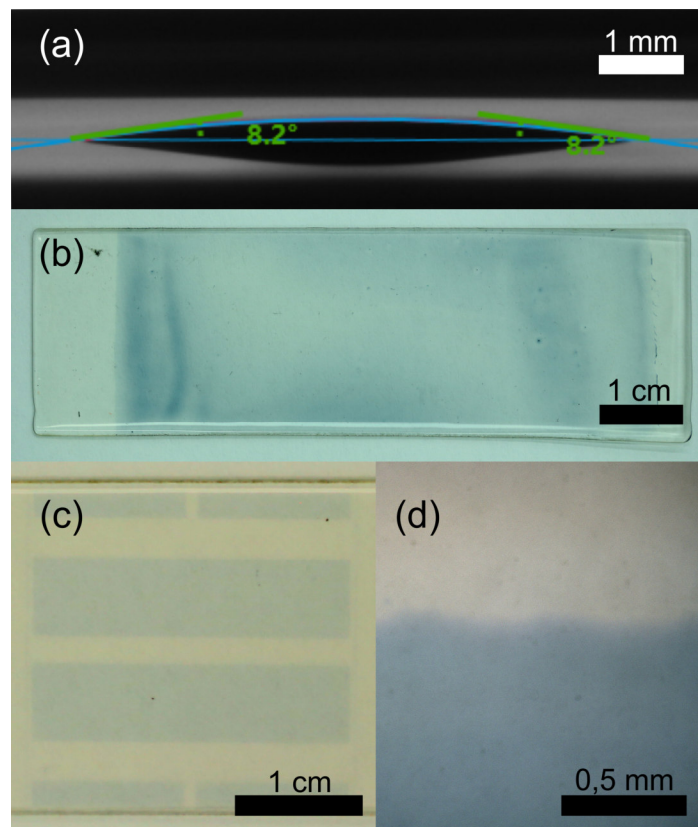


Abbildung 7.6: Benetzungseigenschaften von PH1000 mit 5 % Massenanteil DMSO und 0,1 % Massenanteil T15S9 auf geglättetem CA. Kontaktwinkel (a), homogener Film appliziert durch Rakelprozess (b) und strukturiert durch Inkjet-Druck (c). Kante des strukturierten Druckbilds aus (c) und Bestätigung des geschlossenen Films im Mikroskop vergrößert (d).

dicker sind als im mittleren Teil des Substrats. Aus diesem Grund ist der mittlere Teil des Substrats für die Charakterisierung von Bedeutung, da dieser Abschnitt hochskalierten Prozess entsprechen würde. Generell ist zu erkennen, dass die Tinte das Substrat vollständig benetzt und während der Trocknung das Druckbild beibehält. Dementsprechend konnte ein geschlossener Film mit homogener Schichtdicke von 120 nm in der Mitte des Substrats gebildet werden. Neben der Tinte mit 0,1 % Massenanteil T15S9 konnten alle Tintenrezepturen mit T15S9 von 0,01 bis 1,00 % Massenanteil T15S9 vergleichbare gerakelte Druckergebnisse liefern. Weiter ist in Abbildung 7.6 (c) das getrocknete Druckbild aus dem Inkjet-Druck für 0,1% Massenanteil T15S9 dargestellt. Das SLL der *bottom*-Elektrode konnte klar strukturiert werden und die Filme sind homogen und gleichmäßig getrocknet. Anhand der Mikrofotografie in Abbildung 7.6 (d), die keinerlei Defekte oder Inhomogenitäten aufweist, wird dies zusätzlich bestätigt.

Es wurde somit eindeutig gezeigt, dass durch die Zugabe von 0,1 % Massenanteil T15S9 und der einhergehenden Reduzierung der ST die Benetzung von PH1000 mit 5% Massenanteil DMSO auf geglätteten CA-Substraten ermöglicht wurde. Zusätzlich konnten durch Rakel- und Inkjet-Druck hervorragende Filme und Druckbilder erreicht werden, welche, wie bereits in Kapitel 6 aus F HC Solar gezeigt, für die Verwendung als transparente Elektrode in organischen Leuchtmitteln in Betracht gezogen werden können.

7.4 Elektrische Leitfähigkeit in Relation zur Lichtabsorption

Für die Charakterisierung von transparenten Elektroden spielt das Verhältnis aus elektrischer Leitfähigkeit und Lichtabsorption des Materials eine bedeutende Rolle [218]. Ein großer elektrischer Widerstand im Elektrodenmaterial birgt eine höhere Betriebsspannung und eine zusätzliche Aufheizung der organischen Leuchtmittel. Auch die Absorption des emittierten Lichts im Elektrodenmaterial führt zu optischen Verlusten, die durch eine Erhöhung von Strom und Spannung ausgeglichen werden muss. Beide Effekte beschleunigen somit die Degradation des Bauteils und reduzieren die Lebenszeit. Weiter kann eine geringe elektrische Leitfähigkeit zu einer ungleichmäßigen Emission führen, die gerade bei großflächigen Leuchtmitteln sehr deutlich in Form eines Helligkeitsgradienten zu erkennen ist. Aus diesen Gründen sollte das Verhältnis aus elektrischer Leitfähigkeit und Absorptionskoeffizienten des Materials σ/α so groß wie möglich ausfallen.

Aufgrund der ausgezeichneten Filmbildung im Druckprozess wurde die elektrische Leitfähigkeit von auf Glas gerakelten und auf geglätteten CA-Substraten geinkjetteten Filmen aus F HC Solar und PH1000 mit 5 % Massenanteil DMSO und unterschiedlichen Massenanteilen T15S9 aus Kapitel 7.3 ermittelt. Da der Druckprozess von PH1000 mit 5 % Massenanteil DMSO nicht möglich war, wurden die Proben mit dieser Tinte lediglich auf Glas rotationsbeschichtet. Die Proben mit unterschiedlichen

Schichtdicken d , Längen l und Breiten b wurden mit Silberleitlack kontaktiert und ihr lateraler elektrischer Widerstand R anhand einer SMU ausgelesen. Die elektrische Leitfähigkeit konnte demnach aus

$$\sigma = \frac{l}{bdR} \quad (7.1)$$

berechnet werden.

In Abbildung 7.7 (a) sind die elektrischen Leitfähigkeiten der unterschiedlichen Filme aufgetragen. Auf Glas gerakeltes F HC Solar erreicht eine elektrische Leitfähigkeit von 535 ± 84 S/cm. Dieser Wert stimmt mit dem vom Hersteller *Heraeus* angegebenen Wert von 500 S/cm sehr gut überein [212] und dient als Referenz für die Messungen der Tinten mit PH1000. Die Tinte ohne T15S9, PH1000 mit 5 % Massenanteil DMSO, erreicht eine elektrische Leitfähigkeit von 621 ± 50 S/cm und liegt somit unterhalb der vom selben Hersteller angegebenen Leitfähigkeit von 850 S/cm mit der Zugabe von 5 % Massenanteil DMSO [219]. Ein Abgleich mit der Literatur zeigt jedoch, dass lediglich Werte von bis zu 670 S/cm für die angegebene Prozessierung reproduziert werden konnten [220]. Somit liegt die Messung von PH1000 mit 5 % Massenanteil DMSO im literaturbekannten Bereich und kann als Referenz verwendet werden.

Durch Zugabe von 1 % Massenanteil T15S9 reduziert sich die elektrische Leitfähigkeit der auf Glas gerakelten Filme jedoch um ca. die Hälfte auf 292 ± 31 S/cm und liegt somit deutlich unterhalb beider Referenzen. Eine Reduzierung des Massenanteils von T15S9 hingegen bewirkt eindeutig einen steigenden Trend. Massenanteile von $\leq 0,1$ % T15S9 und geringer erreichen Werte, die größer als bei F HC Solar und annäherungsweise im Bereich von rotationsbeschichtetem PH1000 mit 5 % DMSO ohne T15S9 liegen. Der höchste Wert wurde für 0,1 % T15S9 mit 607 ± 50 S/cm erzielt und zeigt, dass trotz Zugabe dieses Tensids die elektrische Leitfähigkeit für Massenanteile $\leq 0,1$ % erhalten bleibt. Da außerdem die ST für 0,1 % Massenanteil T15S9, wie in Kapitel 7.2 und 7.3 gezeigt, ideal für die Benetzung auf geglättetem CA ist, werden im Folgenden die Tintenformulierung und gedruckte Elektroden aus PH1000 mit 5 % Massenanteil DMSO und 0,1 % T15S9 (PHT01) genauer untersucht.

Neben der elektrischen Leitfähigkeit der auf Glas gerakelten Filme ist in Abbildung 7.7 (a) außerdem die Messung der geinkjeteten Filme auf geglätteten CA-Substraten dargestellt. Der Wert von F HC Solar reduziert sich drastisch auf 97 ± 16 S/cm, was grob einem Fünftel der Messung auf Glas entspricht. Auch die elektrische Leitfähigkeit von PHT01 verringert sich auf 286 ± 18 S/cm. Dies kommt nur einer Halbierung des Wertes auf Glas gleich und ist ca. dreimal größer als der Wert von F HC Solar auf CA. Da die Proben auf CA nicht wie Glas bei 120 °C ausgeheizt werden können, da sich die CA-Substrate dadurch verformen, wurden die Filme auf CA ausschließlich im Vakuum getrocknet. Diese andere Art der Nachbehandlung könnte daher eine Erklärung für die unterschiedlichen Werte sein.

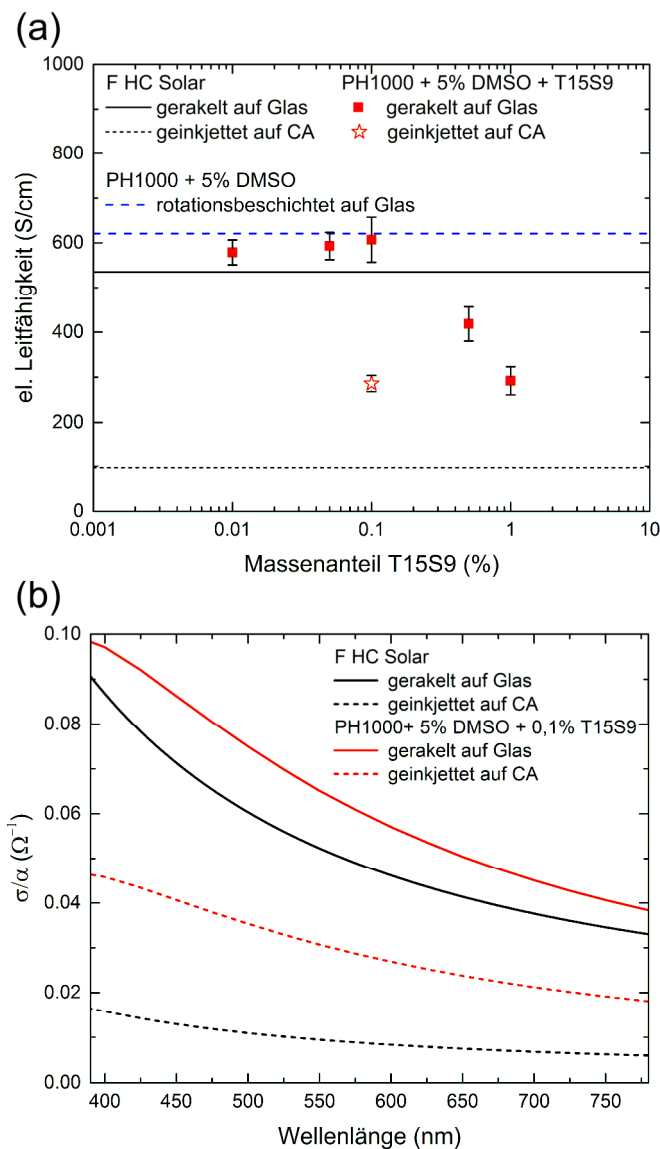


Abbildung 7.7: Elektrische Leitfähigkeit der untersuchten hochleitfähigen PEDOT:PSS Filme für den Rakeldruck auf Glas und den Inkjet Druck auf geglätteten CA-Substraten (a). Verhältnis zwischen elektrischer Leitfähigkeit σ und dem Absorptionskoeffizienten α (b) der in (a) gezeigten Filme. Die Absorptionskoeffizienten wurden von Dr. Adrian Mertens am LTI gemessen.

Anhand der gemessenen Werte der elektrischen Leitfähigkeit kann der Quotient σ/α ermittelt werden, welcher in Abbildung 7.7 (b) für die unterschiedlichen Materialien dargestellt ist. Die Messungen der wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten der hochleitfähigen PEDOT:PSS Materialien wurden von Dr. Adrian Mertens im Rahmen seiner Dissertation am LTI durch Ellipsometrie ermittelt. Generell zeigt sich ein Trend, dass alle Quotienten im blauen Bereich des Spektrums am höchsten sind und zu längeren Wellenlängen hin abfallen. Dies liegt daran, dass die Materialien im roten Bereich des Lichts stärker absorbieren, wodurch sich der Quotient dahingehend

verringert. PHT01, welches auf Glas gerakelt wurde, erreicht die höchsten Werte von ca. $0,10 - 0,04 \Omega^{-1}$ vom blauen bis zum roten Spektralbereich hin, knapp gefolgt von F HC Solar mit $0,09 - 0,03 \Omega^{-1}$. PHT01, wenn auf Glas gerakelt, zeigt somit nur eine geringfügige Verbesserung gegenüber F HC Solar. Im Fall der auf geglätteten CA geinkjetteten Materialien zeigt sich, dass sich die Werte von PHT01 mit $0,05 - 0,02 \Omega^{-1}$ im Vergleich zu den auf Glas gerakelten Werten nur ca. halbieren. Für das geinkjettete F HC Solar, mit Werten $<0,02 \Omega^{-1}$, fällt der Quotient entsprechend der geringeren elektrischen Leitfähigkeit viermal kleiner als bei gerakeltem F HC Solar aus und reduziert sich um mehr als die Hälfte des Wertes von geinkjettetem PHT01.

Im Feld der transparenten Elektroden generell, lässt sich die Eignung der gedruckten transparenten Elektroden aus PHT01 anhand des gemessenen Quotienten σ/α schließlich wie folgt einordnen [218]. Hochgradige ITO-Elektroden auf Glas, welche auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, erreichen Werte von $1 \Omega^{-1}$ [221], ITO auf flexiblen Substraten hingegen nur noch Werte um die $0,25 \Omega^{-1}$ [222]. Für transparente Elektroden aus metallischen Nanostrukturen, wie Silber-Nanodrähte, konnten sogar Quotienten von über $1 \Omega^{-1}$ ermittelt werden [218, 223, 224]. Diese Elektroden sind auf dem Stand der Technik und weisen demnach deutlich bessere Verhältnisse auf als die in diesem Kapitel ermittelten Werte. Wie jedoch in Kapitel 7.1 dargelegt, sollten auf ITO- und Metallelektroden für Bio-Anwendungen verzichtet werden. Im Vergleich zu kohlestoffbasierten Elektroden, welche wie in Form von Nanoröhrchen einen Quotienten von $0,02 \Omega^{-1}$ aufwiesen [225], zeigt sich, dass die hier entwickelte Tinte auch beim Inkjet Druck mithält. Unter anderem wurden auch hochleitfähige PEDOT:PSS Elektroden mit einem Wert von $0,08 \Omega^{-1}$ beschrieben [226], die durch eine Lösungsmittelnachbehandlung eine höhere elektrische Leitfähigkeit von ca. 1400 S/cm aufweisen. Durch Veränderungen der chemischen Zusammensetzung des Materials zeigten diese aber starke Einbußen durch Absorption auf, wodurch ihr Quotient reduziert wurde und im Rahmen der von uns gemessenen Werte ausfiel.

Somit können durch die Zugabe von T15S9 zu PH1000 transparente Elektroden durch einen Rakelprozess auf Glas mit einem guten Quotienten aus elektrischer Leitfähigkeit und Absorptionskoeffizient gedruckt werden. Dieser Quotient stimmt mit literaturbekannten Werten für PH1000, sowie den gemessenen Werten von F HC Solar überein. Weiter überstieg im Inkjet Prozess der Quotient der von uns ermittelten Tintenformulierung die Werte von F HC Solar um mehr als das Doppelte.

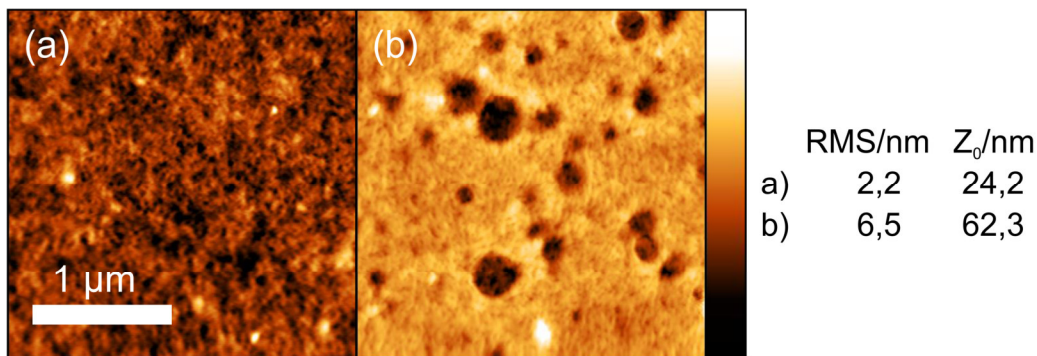


Abbildung 7.8: AFM Messungen von ausgeheizten Filmen aus rotationsbeschichtetem PH1000 mit 5 % Massenanteil DMSO (a) und gerakeltem F HC Solar auf Glas (b). Der RMS-Wert und die maximale Profilhöhe Z_0 sind rechts aufgelistet.

7.5 Morphologie der Oberfläche

Analog zu den Messungen der elektrischen Leitfähigkeit wurde die Morphologie der Filme anhand AFM Messungen untersucht. Aufgrund der unterschiedlichen Materialkompositionen und Prozessierung können Variationen in der Oberflächenbeschaffenheit auftreten, die für Rückschlüsse auf den elektrischen Widerstand der Filme von Nutzen sein können.

In Abbildung 7.8 sind die AFM-Bilder von PH1000 mit 5 % Massenanteil DMSO und von F HC Solar gezeigt. Wie im vorhergehenden Kapitel erklärt, wurde PH1000 rotationsbeschichtet, während F HC Solar via Rakel aufgetragen wurde. Beide Filme befanden sich auf Glas und wurden bei 120 °C ausgeheizt. PH1000 zeigt mit einem RMS-Wert von 2,2 nm einen relativ ebenen und geschlossenen Film. Lediglich sind vereinzelte punktuelle Ausprägungen zu erkennen, die durch die helle Farbe dargestellt werden und ausschlaggebend für einen Z_0 -Wert von 24,2 nm sind. Bei F HC Solar hingegen tritt eine deutliche Abweichung auf. Generell ist die Oberflächenbeschaffenheit ähnlich zu der von PH1000, ein ebener Film mit kleinen punktuellen Ausprägungen. Jedoch zeigen sich über die gesamte Fläche runde Löcher mit bis zu mehreren 100 nm Durchmesser. Dies hat zur Folge, dass der RMS und Z_0 -Wert von F HC Solar deutlich auf 6,5 nm und 62,3 nm ansteigen.

Die AFM-Aufnahmen von PH1000 mit 5 % Massenanteil DMSO mit T15S9 sind in Abbildung 7.9 dargestellt. Auch diese Filme wurden auf Glas gerakelt und bei 120 °C ausgeheizt. Direkt zeigt sich, dass die Filme mit 0,01 – 0,10 % Massenanteilen T15S9 dem reinem PH1000-Film aus Abbildung 7.8 (a) außerordentlich ähneln und keine Löcher wie bei F HC Solar auftreten. Sowohl die RMS-Werte von 2,3 – 2,7 nm, als auch die Z_0 -Werte mit 28,8 – 32,7 nm liegen in einem vergleichbaren Rahmen. Erst für 0,50 % und 1,00 % Massenanteile T15S9 treten drastische Veränderungen auf. Sie weisen nun eine ausgeprägte Struktur mit Hügeln und Tälern mit Breiten von mehreren 100 nm auf.

Demzufolge steigen auch die RMS- und Z_0 -Werte auf 7,3 – 9,5 nm und 58,9 – 82,0 nm entsprechend an. Da hier die maximale Profilhöhe, wie bei F HC Solar, im Bereich der Schichtdicke der Filme liegt, kann davon ausgegangen werden, dass nicht nur oberflächliche Krater, sondern ausgeprägte Fehlstellen entstehen, die den ganzen Film durchdringen.

Neben der Charakterisierung auf Glas ist die Morphologie der geinkjeteten Filme von F HC Solar und PHT01 auf geglättetem CA von Interesse, da diese im Vergleich zu den Filmen auf Glas nicht ausgeheizt werden konnten und deutliche Unterschiede in der Leitfähigkeit aufwiesen. Die AFM Aufnahmen dieser Filme sind entsprechend in Abbildung 7.10 dargestellt. Beide Filme zeigen eine geschlossene Schicht mit punktuellen Ausprägungen, die den Filmen von PH1000 aus Abbildung 7.8 (a) ähneln. F HC Solar weist jedoch leichte Wellen im Film auf, wodurch der RMS- und Z_0 -Wert mit 3,5 nm und 36,0 nm jeweils leicht höher ausfallen als der von PH1000. PHT01 weist hingegen eine äußerst ebene Schicht auf. Mit einem RMS- und Z_0 -Wert von 2,1 nm und 20,1 nm entsprechend ist sie nahezu identisch mit der Aufnahme von PH1000 aus Abbildung 7.8 (a) und näherungsweise mit den Aufnahmen der T15S9 Massenanteilen 0,01 – 0,10 % aus Abbildung 7.9 (a-c) vergleichbar.

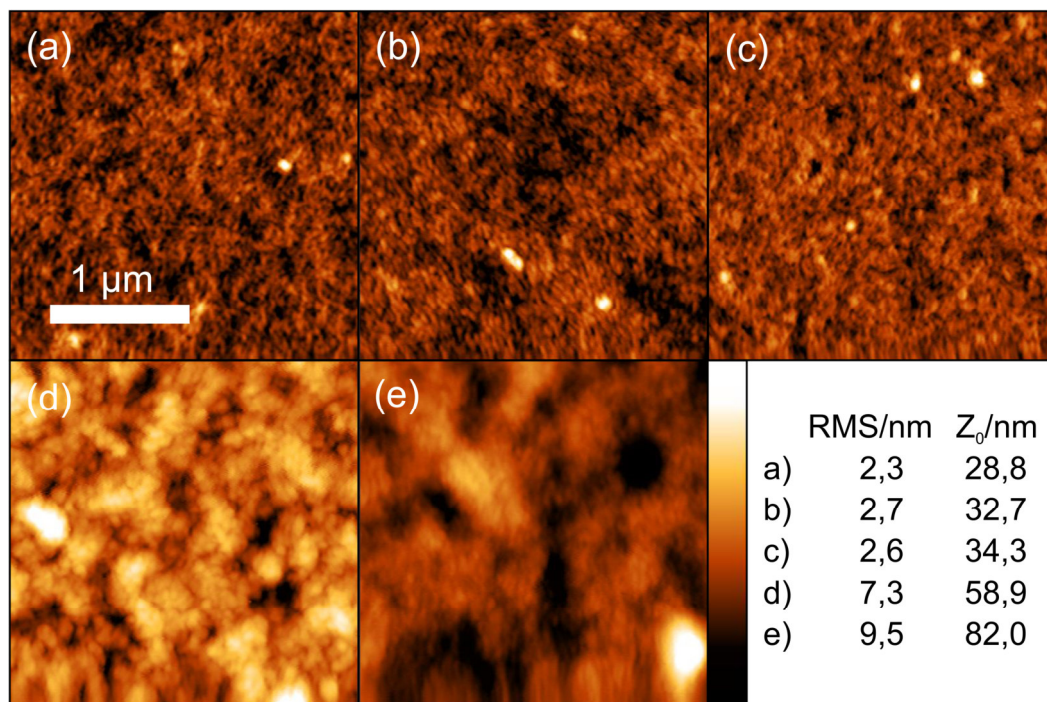


Abbildung 7.9: AFM Messungen von ausgeheizten Filmen aus gerakeltem PH1000 mit 5 % Massenanteil DMSO und entsprechend 0,01 % (a), 0,05 % (b), 0,10 % (c), 0,50 % (d) und 1,00 % (e) Massenanteilen T15S9 auf Glas. Der RMS-Wert und die maximale Profilhöhe Z_0 sind rechts aufgelistet.

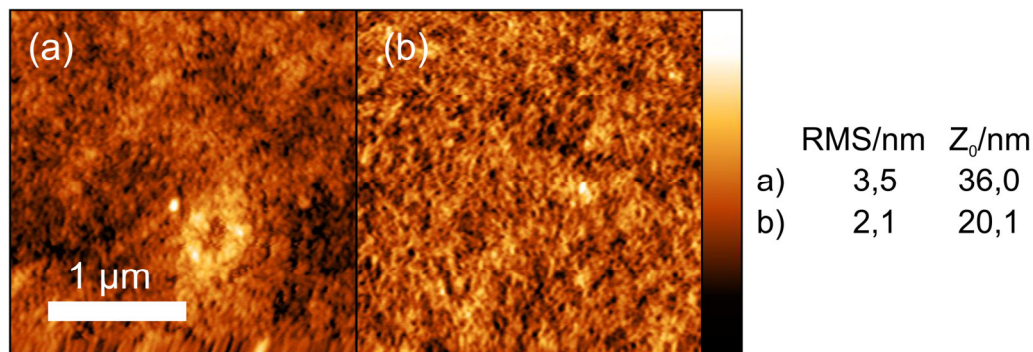


Abbildung 7.10: AFM Messungen von getrockneten Filmen aus geinkjettem F HC Solar (a) und PHT01 (b) auf geglättetem CA. Der RMS-Wert und die maximale Profilhöhe Z_0 sind rechts aufgelistet.

Zusammenfassend wird erkenntlich, dass die ausgeheizten Filme mit 0,01 – 0,10 % Massenanteilen T15S9 dem von PH1000 deutlich ähneln. Erst bei 0,50 – 1,00 % Massenanteilen T15S9 treten große Lochstrukturen auf, die dementsprechend durch das T15S9 hervorgerufen werden. Auch ausgeheiztes FHC Solar zeigt diese Lochstrukturen, was voraussichtlich durch unbekannte Zusatzstoffe in der F HC Tinten hervorgerufen wird. Die getrockneten Filme von F HC Solar hingegen zeigen diese Lochstruktur nicht. Dies weist eher darauf hin, dass die Lochstrukturen durch Verdampfungsprozesse der Zusatzstoffe beim Ausheizen der Filme entstehen. Demzufolge sind diese Lochstrukturen höchstwahrscheinlich der Grund für die reduzierte elektronische Leitfähigkeit der Filme mit hohem Anteil an Zusatzstoffen, sei es für hohe Massenanteile von T15S9 oder die unbekanntenen Zusätze in F HC Solar. Für getrocknetes F HC Solar ist daher anzunehmen, dass die Zusatzstoffe noch im Film enthalten sind und dadurch die elektrische Leitfähigkeit deutlich geschmälert wird.

7.6 Gedruckte transparente Elektroden in OLEDs und LECs

Angesichts des erfolgreichen Druckprozesses und der guten elektrischen Leitfähigkeit von PHT01 wurde die ermittelte Tintenformulierung PHT01 als transparente Elektrode zur *bottom*-Emission in organischen Leuchtmitteln verwendet und mit F HC Solar verglichen. Wie in Kapitel 7.3 dargestellt, wurde geglättetes CA als Substrat verwendet und die hochleitfähigen PEDOT:PSS Tinten per Inkjet-Druck in der Anodenstruktur des SLL mit gleicher Schichtdicke aufgebracht. Dieser Aufbau wurde schließlich für die weitere Herstellung für SY-OLEDs verwendet. Die Charakterisierung wird im Folgenden beschrieben und zudem werden SY-OLEDs gezeigt, deren PEDOT:PSS Anode gerakelt wurde.

Auf die zu untersuchenden PEDOT:PSS Elektroden wurde eine EML aus dem Emittermaterial SY aufgebracht, welche um eine *top*-Elektrode aus Aluminium mit LiF als EIL erweitert wurde. Die

Charakterisierung dieser OLEDs ist in Abbildung 7.11 dargestellt und die Parameter werden in Tabelle 7.1 aufgelistet. Die LIV-Kurven in Abbildung 7.11 (a) zeigen, dass die Einsatzspannungen für beide PEDOT:PSS Elektroden mit ca. 2,3 V nahezu identisch sind. Demzufolge kann davon ausgegangen werden, dass sich die Lochinjektion von PHT01 ähnlich wie bei F HC Solar verhält. Die Stromdichte und die damit einhergehende Leuchtdichte mit PHT01 sind ca. doppelt so groß wie die mit F HC Solar. Begrenzt durch die maximale Spannung der SMU bei 20 V erreichen die OLEDs mit PHT01 eine maximale Leuchtdichte von ca. 13000 cd/m^2 , wohingegen die OLEDs mit F HC Solar nur ca. 7000 cd/m^2 erreichen. Anhand der Stromeffizienz in Abbildung 7.11 (b) können genauere

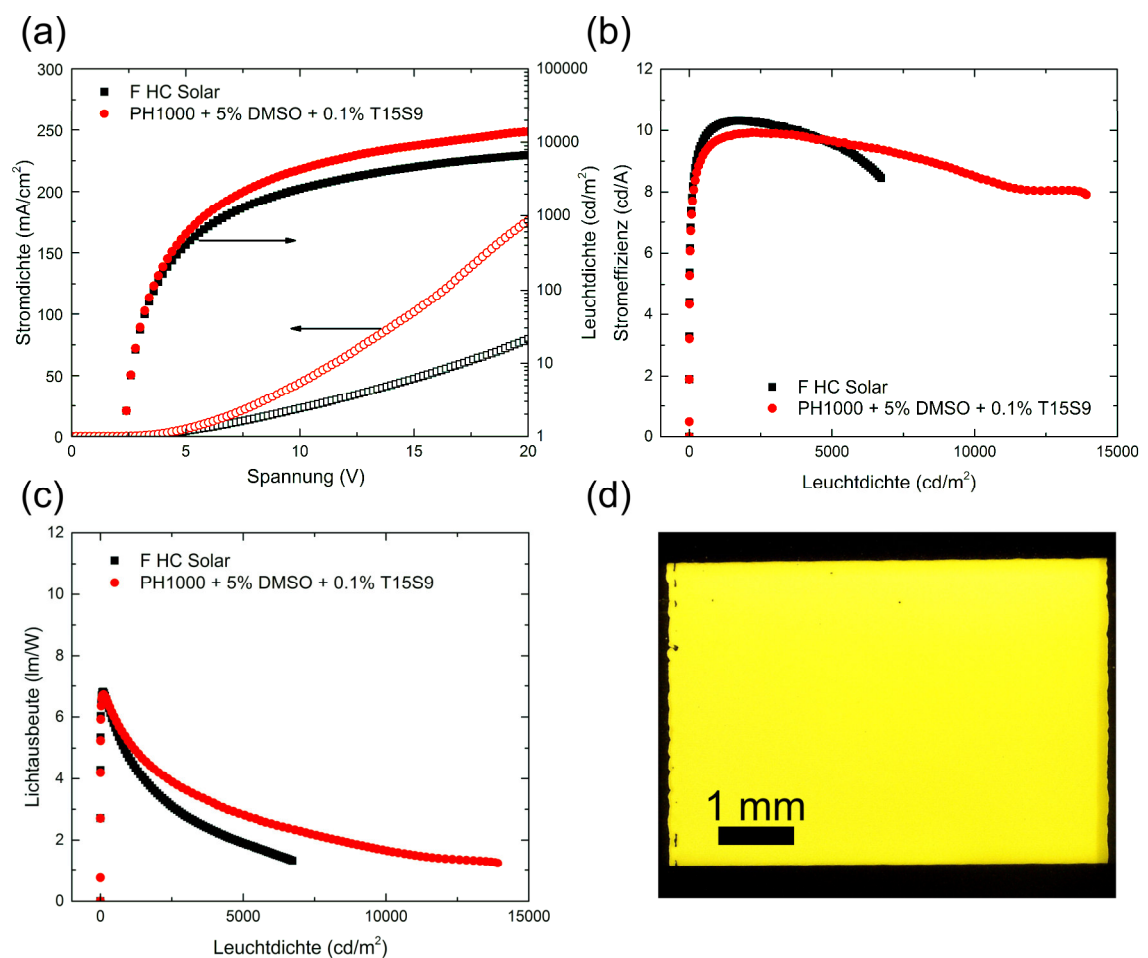


Abbildung 7.11: LIV-Charakterisierung (a) und ihre Effizienzen (b,c) von repräsentativen Messungen der SY-OLEDs (geglättetes CA-Substrat/hochleitfähiges PEDOT:PSS/SY/LiF/Al) für geinkjettete, hochleitfähige PEDOT:PSS Anoden. Foto eines OLED-Pixels in Betrieb, dessen Anodenmaterial mit der Tinte aus PH1000 und 5% Massenanteil DMSO und 0,1% T15S9 geinkjettet wurde (d).

Tabelle 7.1: LIV-Charakteristik der SY-OLEDs für die unterschiedlichen Anodenmaterialien F HC Solar und PH1000 mit 5% Massenanteil DMSO und 0,1% T15S9 (PHT01).

Anode Material	Einsatzspannung ^a (V)	Max. Leuchtdichte (cd/m ²)	Stromeffizienz (cd/A)		Lichtausbeute (lm/W)	
			1000 cd/m ²	10000 cd/m ²	1000 cd/m ²	10000 cd/m ²
F HC Solar	2,32±0,04	6830±2507	9,77±1,32	-	4,23±1,01	-
PHT01	2,29±0,04	12925±1443	9,69±0,37	8,32±0,45	5,15±0,02	2,29±0,04

^aSpannung bei 1 cd/m²

Aussagen getroffen werden. Bei 1000 cd/m² erreichen beide PEDOT:PSS Varianten eine Stromeffizienz von ca. 9,7 cd/A. Dies bedeutet, dass die Lichterzeugung pro injizierten Ladungsträger für beide Varianten gleich effizient abläuft. Dementsprechend trägt bei gleicher Stromeffizienz lediglich die gesteigerte Stromdichte bei PHT01 dazu bei, dass die Leuchtdichte erhöht wird. Anhand dessen ist es möglich, auch eine Stromeffizienz bei 10000 cd/m² für PHT01 mit ca. 8,3 cd/A anzugeben. Hierdurch ist zudem die gute Stabilität der OLEDs zu erkennen, da trotz Erhöhung der Leuchtdichte um eine Größenordnung die Stromeffizienz nur geringfügig abfällt. Diese Steigerung der Leuchtdichte wirkt sich außerdem auf die in Abbildung 7.11 (c) gezeigte Lichtausbeute aus. Die OLEDs mit PHT01 besitzen bei 1000 cd/m² eine Lichtausbeute von ca. 5,2 lm/W während die OLEDs mit F HC Solar lediglich ca. 4,2 lm/W erreichen. Dies liegt daran, dass bei der Lichtausbeute das emittierte Licht in Relation zur elektrischen Leistung gesetzt wird, weswegen im Gegensatz zur Stromeffizienz hier außerdem die Betriebsspannung von Bedeutung ist. Da bei gleicher Betriebsspannung und gleicher Stromeffizienz die OLEDs mit PHT01 eine größere Leuchtdichte erreichen, ist ihre Lichtausbeute dementsprechend auch höher als bei F HC Solar.

Somit ist die Steigerung der Stromdichte um ca. den doppelten Wert bei gleichbleibender Stromeffizienz die ausschlaggebende Größe, die zur Verbesserung der OLEDs durch PHT01 im Vergleich zu F HC Solar führt. Daher liegt es nahe, dass die ca. drei Mal größere elektrische Leitfähigkeit von geinkjettem PHT01 gegenüber zu F HC Solar für einen geringeren Widerstand in der Elektrode sorgt und die Stromdichte dadurch ansteigt. Hierdurch ist es möglich, die OLEDs bei geringerer Betriebsspannung und reduzierter ohmscher Aufheizung zu betreiben, was zu Energieeinsparungen und längeren Lebenszeiten führt.

Für eine visuelle Darstellung der OLEDs ist in Abbildung 7.11 (d) ein Foto eines Pixels mit einer geinkjetten Anode aus PHT01 dargestellt. Die Fläche des Pixels beträgt 24 mm² und entspricht dem SLL. Die obere und untere Kante wird durch die Aluminium *top*-Elektrode begrenzt, während die linke und die rechte Kante durch die PEDOT:PSS *bottom*-Elektrode definiert werden. Die Inkjet-Druckrichtung verlief vertikal, da hierdurch geradere Kanten erzeugt werden konnten, jedoch zeigt sich dennoch ein leicht welliger Verlauf. Auf der linken Seite sind zudem schwarze Fehlstellen zu

erkennen, wo kein PHT01 appliziert wurde. Diese Fehlstellen führen jedoch nicht zu Kurzschlüssen, da durch sie kein direkter Kontakt zwischen den Elektroden entsteht. Daher üben diese keinen Einfluss auf die Funktionsweise der OLEDs aus. Lediglich wird die aktive Fläche des Pixels geringfügig gemindert, was bei visueller Betrachtung nicht zu erkennen ist. Hervorzuheben ist dennoch, dass die Homogenität der Emission gewährleistet ist. Dies deutet auf eine gleichmäßige Schichtdicke von PEDOT:PSS, sowie auf eine gute elektrische Leitfähigkeit hin. Andernfalls würden Variationen in der Absorption oder ein Potentialabfall in der PEDOT:PSS Schicht zu Gradienten in der Lichtintensität führen.

Im Vergleich zur OLED mit geinkjetteter PHT01 Anode sind in Abbildung 7.12 Aufnahmen von OLEDs gezeigt, deren Anoden aus PHT01 gerakelt wurden. Da dies großflächig über das gesamte Substrat geschieht, wurde vom bekannten SLL abgewichen und ein Layout für großflächigere OLEDs auf den $2,5\text{ cm} \cdot 2,5\text{ cm}$ großen CA-Substraten gewählt. Hier wurde die Breite der getrockneten PHT01-Elektrode durch Kratzer auf 19,2 mm reduziert und der überschüssige PHT01-Film mit einem mit Wasser angefeuchtetem Tupfer entfernt. Die SY-EML wurde danach durch die *top*-Elektrode mit einer Höhe von 14 mm und einer Breite über das gesamte Substrat eingeschlossen. Dementsprechend entstand eine aktive Fläche von 269 mm^2 , die in Abbildung 7.12 (a) gezeigt ist und ca. 11 Mal größer als im SLL ist. Die Richtung des Rakel-Drucks verlief von unten nach oben. Links und rechts sind die Begrenzungen durch die Kratzer zu erkennen. Durch die nicht ideal rechtwinklige Positionierung der Kratzer entstand zudem die leichte Form eines Parallelogramms, außerdem ist auf der rechten Seite die ungleichmäßige Ablösung des PHT01-Films zu erkennen. Obwohl im oberen, rechten Viertel leichte Inhomogenitäten durch Agglomerate beim Druck von PHT01 zu erkennen sind, weisen dennoch auch die gerakelten PHT01-Anoden ein hervorragendes

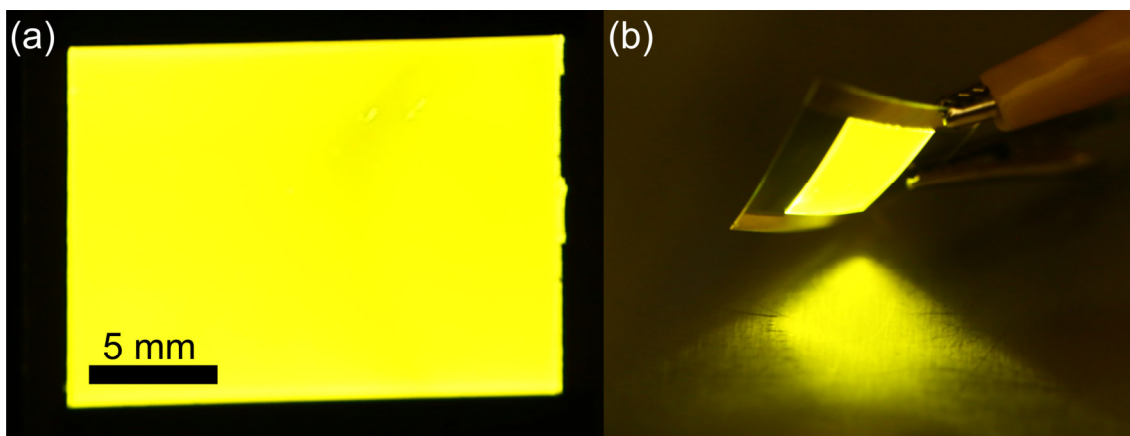


Abbildung 7.12: Makrofotografie (a) und Foto (b) der flexible SY-OLEDs (geglättetes CA-Substrat/PHT01/SY/LiF/Al) deren transparente PHT01 *bottom*-Elektrode gerakelt wurde.

Emissionsbild auf. Obwohl die Fläche deutlich vergrößert wurde, zeigen sich wie beim geinkjetteten Pixel aus Abbildung 7.11 (d) keine Gradienten in der Lichtintensität. Daher kann auch hier davon ausgegangen werden, dass die Schichtdicke gleichmäßig und die elektrische Leitfähigkeit ausreichend groß sind.

Somit konnte gezeigt werden, dass mit der PHT01 Tintenformulierungen transparente Anoden für OLEDs großflächig per Rakel oder strukturiert per Inkjet gedruckt werden konnten, deren Emissionsbilder homogen und frei von Fehlstellen sind. Die Charakterisierung der OLEDs ergab, dass die OLEDs mit PHT01 ähnliche Effizienzen wie bei F HC Solar aufwiesen, durch die verbesserte elektrische Leitfähigkeit jedoch fast doppelt so hohe Leuchtdichten erreicht wurden.

7.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde ein sekundäres Alkohol-Ethoxylat als biologisch abbaubares und nicht toxisches Tensid vorgestellt, mit dessen Hilfe hochleitfähiges PH1000 in wasserbasierten Dispersionen zu transparenten Elektroden für organische Leuchtmittel gedruckt werden konnte. Durch die Zugabe von bereits 0,05 – 0,10% Massenanteilen T15S9 konnte die ST der wässrigen Tinte von ca. 70 mN/m auf einen ausgezeichneten Wert von ca. 30 mN/m reduziert werden. Außerdem konnte der polare und disperse Anteil der ST anhand des Massenanteils variabel eingestellt werden, wobei der polare Anteil sogar vollständig eliminiert werden konnte. Der Massenanteil von 0,10 % T15S9 wurde als ein idealer Wert für den Druck von PH1000 auf Glas- und CA-Substraten identifiziert. So konnten transparente *bottom*-Elektroden für OLEDs großflächig per Rakel und per Inkjet strukturiert auf unbehandelte Oberflächen gedruckt werden. Die elektrische Leitfähigkeit der gerakelten Elektroden auf Glas entsprach mit 607 S/cm der Leitfähigkeit von rotationsbeschichtetem PH1000 ohne T15S9 und übertraf F HC Solar mit lediglich 530 S/cm. Die auf CA-Substraten geinkjetteten Elektroden erreichten 286 S/cm und übertrafen die aus F HC Solar mit 97 S/cm um fast das Dreifache. Der Quotient aus elektrischer Leitfähigkeit und Lichtabsorption erzielte beim Rakeldruck auf Glas 0,10 – 0,04 Ω^{-1} (vom blauen bis zum roten Spektralbereich) leicht höhere Werte als F HC Solar und entsprach auch hier den literaturbekannten Werten von hochleitfähigem PEDOT:PSS. Beim Inkjet-Druck auf CA fiel der Wert sogar mit 0,05 – 0,02 Ω^{-1} mehr als doppelt so hoch aus als bei F HC Solar. Die Verwendung als geinkjettete, transparente Anode für OLEDs auf CA-Substraten zeigte, dass hierdurch eine sehr gute Stromeffizienz von ca. 9,7 cd/A und zudem eine fast doppelt so hohe Leuchtdichte als bei F HC Solar erreicht werden konnte. Die ausgezeichneten ST der PH1000 Tinte mit T15S9 ermöglichte hervorragende Druckeigenschaften, die in einer gleichmäßigen Schichtdicke und homogenen Emissionsbildern, frei von Fehlstellen, für beide Druckprozesse resultierten.

So konnte durch dieses biologisch abbaubare Tensid eine PH1000 Tinte entwickelt werden, anhand derer transparente Elektroden, die keine Zytotoxizität aufweisen, für OLEDs auf biologisch abbaubaren Substraten gedruckt werden konnten. Zudem wiesen diese Elektroden bessere optoelektronische Eigenschaften als Elektroden aus kommerziellen Tinten mit unbekanntem Zusatzstoffen auf. Hierdurch konnte neben Aktivmaterial und Substrat ein weiterer elementarer Bestandteil eines organischen Leuchtmittels, die Elektroden, anhand biologisch abbaubarer Materialien erschlossen werden.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte in der optoelektronisch aktiven Schicht ein natürlicher Fluorophor RFLT als Emittermaterial in OLEDs und ein biologisch abbaubares Polymer PCL als IP in LECs identifiziert werden. Zudem wurden Mikrolinsen in einem einstufigen Prägeprozess in CA-Substraten zum Lichtmanagement für LECs integriert. Anhand eines Biotensids T15S9 wurde schließlich der Druck von transparenten Elektroden für organische Leuchtmittel per Inkjet und Raket ermöglicht. Somit konnten mit RFLT, PCL und CA biologisch abbaubare Materialien identifiziert werden, die für optoelektronische und optische Komponenten organischer Leuchtmittel verwendet werden können. Durch die Modifizierung der Seitengruppen von RFLT und die Verwendung des Biotensids T15S9 konnte weiter auf die Tinteneigenschaften Einfluss genommen werden, sodass diese für Druckprozesse optimiert werden konnten.

Ein fluoreszierendes Vitamin wurde mit Kooperationspartnern des OCI der *Universität Heidelberg* dermaßen chemisch modifiziert, dass positive sterische Auswirkungen biologisch abbaubarer Seitengruppen sowohl die Löslichkeit verbessern, als auch eine verminderte Agglomeration im Film verursachen. So konnte es dünnschichttechnologischen Ansprüchen genügen und als Emittermaterial in flüssigprozessierten OLEDs verwendet werden. Hierdurch wurden mit Effizienzsteigerungen von über fünf Größenordnungen auf eine EQE von 0,02 % im Vergleich zu literaturbekannten Bioemittern neue Maßstäbe gesetzt. Mit PCL konnte ein biologisch abbaubares Polymer als IP die ionische Leitfähigkeit in LECs um vier Größenordnungen drastisch verbessern. So wurden die Einsatzzeiten von 16 min auf unter 20 s reduziert und fast doppelt so hohe Effizienzen von bis zu 3,2 cd/A und 1,5 lm/W und fast viermal längere Lebenszeiten von über 30 h realisiert. Die charakteristischen Größen der LECs konnten somit derart optimiert werden, dass die Werte für biologisch abbaubare Einwegprodukte genügen. Neben dem optoelektronischen Aktivmaterial wurden hexagonale Mikrolinsen zur Substratmodenextraktion in einem einstufigen Prozess auf einem flexiblen Substrat aus dem Biopolymer CA hergestellt. Durch einen Prägeprozess konnten die Mikrolinsen direkt und nahtlos in das Substrat integriert werden, was bei LECs zu Effizienzsteigerungen mit einem Faktor von bis zu 1,45 führte. So wurde das Herstellungsverfahren auf einen einstufigen Prozess, der in industrielle Rolle zu Rolle Verfahren integriert werden kann, vereinfacht. Außerdem konnte der Volumenanteil des biologisch abbaubaren Materials des gesamten Bauteils auf 99,94 % gesteigert werden. Zuletzt konnte anhand eines Alkohol-Ethoxylats T15S9 die ST von wässriger Tinte zum Druck von hochleitfähigen PEDOT:PSS Elektroden von über 70 mN/m auf einen idealen Wert von 31 mN/m reduziert werden. Die elektrische Leitfähigkeit der auf flexiblen Biosubstraten geinkjetteten Elektroden aus der entwickelten Tintenformulierung überstieg die elektrische Leitfähigkeit der Elektroden aus kommerziellen Referenztinten um fast das Dreifache. So

wurde es möglich, transparente Elektroden für organische Leuchtmittel auf flexiblen Biosubstraten per Inkjet und Raket zu drucken, die zudem keine Zytotoxizität aufwiesen.

Gerade im Feld der natürlichen Emitter liegt jedoch noch großes Verbesserungspotential. Als Kernelement zur Lichterzeugung aller organischen Leuchtmittel müssen hier höhere Effizienz erreicht werden, sodass Bioemitter für Anwendungen in Betracht gezogen werden können. Hier bieten sich neue Syntheserouten, wie beispielsweise die Polymerisierung von natürlichen Fluorophoren, oder die Prüfung kommerzieller Emittermaterialien auf biologische Abbaubarkeit als vielversprechende Möglichkeiten an. Das Feld der IPs für LECs ist bereits gut erforscht und zeigt rapide Fortschritte. Hier gibt es eine große Fülle an möglichen natürlichen Polymeren, die als IP getestet wurden, jedoch keine Anwendung in LECs fanden. Zusätzlich werden Copolymere entwickelt, die die Eigenschaften zweier unterschiedlicher Monomere zu einem Polymer verbinden. So wurde beispielsweise im Rahmen des *BioLight* Projekts das in dieser Arbeit vorgestellte PCL mit Trimethylencarbonat verbunden und zu effizienteren IPs weiterentwickelt. Mit Hinblick auf den SPE für LECs geht außerdem die Suche nach biologisch abbaubaren Salzen einher. Für das Lichtmanagement von organischen Leuchtdioden bieten biologisch abbaubare Materialien weiter großes Potential. Durch den etablierten Prägeprozess könnten weitaus effizientere Strukturen in die Substrate integriert werden, sodass die Substratmodenauskopplung weiter verbessert werden kann. Außerdem können Biomaterialien für unterschiedliche Auskopplungstechnologien in Betracht gezogen werden, die anwendungsspezifisch anhand Drucktechnologien strukturiert werden oder sich auf die Auskopplung der SPP- oder Wellenleiter-Moden fokussieren. Durch die Verwendung von Biotensiden kann von halogenhaltigen kommerziellen Tensiden Abstand genommen werden. Neben der Verwendung in Tinten für Elektroden bieten die Biotenside eine Vielzahl an potentiellen Anwendungsgebieten im Bereich der Tinten von Aktivmaterialien. Generell ist eine Verbesserung der Druckeigenschaften zu erwarten, dennoch müssen die Einflüsse auf die elektronischen und morphologischen Eigenschaften anderer Materialien untersucht werden.

Weiterführend lassen sich die in dieser Arbeit erworbenen Kenntnisse auf die unterschiedlichsten Themengebiete erweitern. Gedruckte natürliche Fluorophore können in elektrochromen Bauteilen Verwendung finden oder schlichtweg als Lebensmittelfarben in der Lebensmittel- und Verpackungsindustrie eingesetzt werden. Biologisch abbaubare IPs können universal in der Elektrochemie und in elektrolytbasierten Bauteilen, wie Batterien oder Superkondensatoren, implementiert werden. Die Prägung von Mikrolinsen auf biologisch abbaubaren Substraten kann zudem zur Lichteinkopplung genutzt werden. So ließen sich auch die Effizienzen von beispielsweise organischen Solarzellen oder Photodioden steigern. Biotenside verbessern generell den Druck von Tinten unabhängig von den späteren Anwendungen und sind universell einsetzbar. Zusätzlich können sie auch für die Stabilisierung von Emulsionen und Dispersionen sorgen und somit deren Haltbarkeit steigern.

Biologisch abbaubare Materialien können für eine Vielzahl unterschiedlichster Technologien genutzt werden. Spezifisch wurde gezeigt, dass organische Leuchtmittel aus biologisch abbaubaren Materialien im Zusammenspiel mit modernen Drucktechnologien realisierbar sind. Zukünftig könnten dünne, leichte und flexible Leuchtmittel in industrielle Druckprozesse modular und kostengünstig integriert werden. Hierdurch können wachsende Märkte der Beleuchtungs- und Displayindustrie bedient und neue Märkte wie die transiente Elektronik erschlossen werden. Biologisch abbaubare Leuchtmittel könnten als Displays zum Monitoring von hygienischen Einwegprodukten der patientennahen Labordiagnostik oder als tragbare Lichtquellen in der Phototherapie dienen. Außerdem kann die Implantation von bioresorbierbaren Lichtquellen das Feld der Optogenetik bereichern. Der Einsatz von biologisch abbaubaren Materialien ermöglicht es, Elektronik herzustellen, die durch natürlich vorkommende Mikroorganismen umweltfreundlich abgebaut wird. Biologisch abbaubare Displays können Einzug in die Werbe und Verpackungsindustrie finden, sowie als modische Accessoires oder sicherheitsrelevante Warnsignale in *Wearables* eingearbeitet werden. Dadurch werden zum einen in der Gewinnung seltener Primärrohstoffe und durch die reduzierte Verschwendung kostbarer Sekundärrohstoffe und der einhergehende Energieverbrauch Kosten eingespart. Zum anderen wird ein Anteil des WEEE nun biologisch abbaubar, wodurch der Recyclingprozess vereinfacht, sowie Mensch und Umwelt geschont werden. Auch wenn in der Zukunft die weitere Entwicklung und die rückblickende Wertung von kurzlebiger Wegwerfelektronik noch offen ist, wird mit der Bioelektronik eine Chance geboten, der Problematik von WEEE entgegenzuwirken und die derzeitigen Grenzen der transienten Elektronik zu durchbrechen.

Literaturverzeichnis

- [1] Widmer R, Oswald-Krapf H, Sinha-Khetriwal D, et al. Global perspectives on e-waste. *Environ Impact Assess Rev* 2005; 25: 436–458.
- [2] Pahari AK, Dubey BK. Waste From Electrical and Electronics Equipment. In: *Plastics to Energy*. Elsevier, 2019, pp. 443–468.
- [3] Balde CP, Forti V, Gray V, et al. *The global e-waste monitor 2017: Quantities, flows and resources*. United Nations University, International Telecommunication Union, International Solid Waste Association, Bonn/Genf/Wien, 2017.
- [4] Jaiswal A, Samuel C, Patel BS, et al. Go green with WEEE: Eco-friendly approach for handling e-waste. *Procedia Computer Science* 2015; 46: 1317–1324.
- [5] Robinson BH. E-waste: an assessment of global production and environmental impacts. *Sci Total Environ* 2009; 408: 183–91.
- [6] Song Q, Li J. A review on human health consequences of metals exposure to e-waste in China. *Environmental Pollution* 2015; 196: 450–461.
- [7] Borthakur A, Govind M. Emerging trends in consumers' E-waste disposal behaviour and awareness: a worldwide overview with special focus on India. *Resources, Conservation and Recycling* 2017; 117: 102–113.
- [8] Sepúlveda A, Schluep M, Renaud FG, et al. A review of the environmental fate and effects of hazardous substances released from electrical and electronic equipments during recycling: Examples from China and India. *Environ Impact Assess Rev* 2010; 30: 28–41.
- [9] Irimia-Vladu M, Glowacki ED, Voss G, et al. Green and biodegradable electronics. *Materials Today* 2012; 15: 340–346.
- [10] Fresta E, Fernández-Luna V, Coto PB, et al. Merging Biology and Solid-State Lighting: Recent Advances in Light-Emitting Diodes Based on Biological Materials. *Advanced Functional Materials* 2018; 1707011.
- [11] Feig VR, Tran H, Bao Z. Biodegradable polymeric materials in degradable electronic devices. *ACS central science* 2018; 4: 337–348.
- [12] Williams DF. On the mechanisms of biocompatibility. *Biomaterials* 2008; 29: 2941–2953.
- [13] Hanks CT, Wataha JC, Sun Z. In vitro models of biocompatibility: a review. *Dental Materials* 1996; 12: 186–193.
- [14] Vert M, Li S, Spenlehauer G, et al. Bioresorbability and biocompatibility of aliphatic polyesters. *Journal of materials science: Materials in medicine* 1992; 3: 432–446.
- [15] Hannink G, Arts JC. Bioresorbability, porosity and mechanical strength of bone substitutes: what is optimal for bone regeneration? *Injury* 2011; 42: S22–S25.
- [16] Tokiwa Y, Calabia BP, Ugwu CU, et al. Biodegradability of plastics. *Int J Mol Sci* 2009; 10: 3722–42.

- [17] Rudnik E. *Compostable polymer materials*. Elsevier Oxford, 2010.
- [18] LED Lighting Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Basic LED, High Brightness LED, OLED), By Design (Lamps, Luminaires), By Application (Indoor, Outdoor), And Segment Forecasts, 2018 - 2025. *Grand View Research*; GVR-2-68038-123-8.
- [19] Jadhav A, Kakade P. Display Market by Display Type , Technology, Application, and Industry Vertical - Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2018-2025. *Allied Market Research*; SE_18828.
- [20] Bio-electronics & Biosensors Market Size, Industry Outlook Report, Regional Analysis, Application Development, Competitive Landscape & Forecast, 2016 – 2023. *Global Market Insights*; GMI138.
- [21] Papageorgiou P, Katsambas A, Chu A. Phototherapy with blue (415 nm) and red (660 nm) light in the treatment of acne vulgaris. *British Journal of Dermatology* 2000; 142: 973–978.
- [22] Yeo JC, Lim CT, others. Emerging flexible and wearable physical sensing platforms for healthcare and biomedical applications. *Microsystems & Nanoengineering* 2016; 2: 16043.
- [23] Hwang S-W, Tao H, Kim D-H, et al. A physically transient form of silicon electronics. *Science* 2012; 337: 1640–1644.
- [24] Mehrali M, Bagherifard S, Akbari M, et al. Blending Electronics with the Human Body: A Pathway toward a Cybernetic Future. *Advanced Science* 2018; 5: 1700931.
- [25] Someya T, Bao Z, Malliaras GG. The rise of plastic bioelectronics. *Nature* 2016; 540: 379.
- [26] Birmingham K, Gradinaru V, Anikeeva P, et al. Bioelectronic medicines: a research roadmap. *Nature Reviews Drug Discovery* 2014; 13: 399.
- [27] Fenno L, Yizhar O, Deisseroth K. The development and application of optogenetics. *Annual review of neuroscience* 2011; 34: 389–412.
- [28] Park SI, Brenner DS, Shin G, et al. Soft, stretchable, fully implantable miniaturized optoelectronic systems for wireless optogenetics. *Nature biotechnology* 2015; 33: 1280–1286.
- [29] Khan S, Lorenzelli L, Dahiya RS. Technologies for printing sensors and electronics over large flexible substrates: a review. *IEEE Sens J* 2015; 15: 3164–3185.
- [30] Berggren M, Nilsson D, Robinson ND. Organic materials for printed electronics. *Nature materials* 2007; 6: 3.
- [31] Samsung progresses with its inkjet printing OLED technology, to apply it to next-generation monitors and laptops, <https://www.oled-info.com/samsung-progresses-its-inkjet-printing-oled-technology-apply-it-next-generation-monitors-and-laptops> (accessed March 2019).
- [32] LG Display to start pilot production of ink-jet OLEDs in 2017, <https://www.oled-info.com/lg-display-start-pilot-production-ink-jet-oleds-2017> (accessed March 2019).
- [33] Watch JOLED's new ink-jet printed OLED monitor and display prototype in action, <https://www.oled-info.com/watch-joleds-new-ink-jet-printed-oled-monitor-and-display-prototype-action> (accessed March 2019).

-
- [34] Irimia-Vladu M. "Green" electronics: biodegradable and biocompatible materials and devices for sustainable future. *Chemical Society Reviews* 2014; 43: 588–610.
- [35] Yin L, Huang X, Xu H, et al. Materials, Designs, and Operational Characteristics for Fully Biodegradable Primary Batteries. *Advanced Materials* 2014; 26: 3879–3884.
- [36] Wang X, Xu W, Chatterjee P, et al. Food-Materials-Based Edible Supercapacitors. *Advanced Materials Technologies* 2016; 1: 1600059.
- [37] Lee G, Kang S-K, Won SM, et al. Fully biodegradable microsupercapacitor for power storage in transient electronics. *Advanced Energy Materials* 2017; 7: 1700157.
- [38] Mattana G, Briand D, Marette A, et al. Polylactic acid as a biodegradable material for all-solution-processed organic electronic devices. *Organic Electronics* 2015; 17: 77–86.
- [39] Irimia-Vladu M, Glowacki ED, Schwabegger G, et al. Natural resin shellac as a substrate and a dielectric layer for organic field-effect transistors. *Green Chemistry* 2013; 15: 1473–1476.
- [40] Lai WH, Su YH, Teoh LG, et al. Commercial and natural dyes as photosensitizers for a water-based dye-sensitized solar cell loaded with gold nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2008; 195: 307–313.
- [41] Nie R, Li A, Deng X. Environmentally friendly biomaterials as an interfacial layer for highly efficient and air-stable inverted organic solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* 2014; 2: 6734–6739.
- [42] Choi J-W, Nam Y-S, Kong B-S, et al. Bioelectronic device consisting of cytochrome c/poly-L-aspartic acid adsorbed hetero-Langmuir-Blodgett films. *J Biotechnol* 2002; 94: 225–33.
- [43] Choi J-W, Nam Y-S, Lee W-H, et al. Rectified photocurrent of the protein-based biophotodiode. *Applied Physics Letters* 2001; 79: 1570–1572.
- [44] Burroughes J, Bradley D, Brown A, et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* 1990; 347: 539–541.
- [45] Tang C, VanSlyke S. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters* 1987; 51: 913–915.
- [46] Pei Q, Yang Y, Yu G, et al. Polymer light-emitting electrochemical cells: In situ formation of a light-emitting pn junction. *Journal of the American Chemical Society* 1996; 118: 3922–3929.
- [47] Pei Q, Yu G, Zhang C, et al. Polymer light-emitting electrochemical cells. *Science* 1995; 269: 1086–1088.
- [48] Sandström A, Edman L. Towards High-Throughput Coating and Printing of Light-Emitting Electrochemical Cells: A Review and Cost Analysis of Current and Future Methods. *Energy Technology* 2015; 3: 329–339.
- [49] Hernandez-Sosa G, Morfa A, Jürgensen N, et al. Morphology Engineering and Industrial Relevant Device Processing of Light-Emitting Electrochemical Cells. In: Costa, R (ed) *Light-Emitting Electrochemical Cells*. Springer, 2017, pp. 139–163.
- [50] Köhler A, Bässler H. *Electronic processes in organic semiconductors: An introduction*. John Wiley & Sons, Weinheim, 2015.

- [51] Brütting W. *Physics of organic semiconductors*. John Wiley & Sons, Weinheim, 2006.
- [52] Kittel C. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg, München, 2005.
- [53] Nisato G, Lupo D, Ganz S. *Organic and Printed Electronics: Fundamentals and Applications*. CRC Press, Boca Raton, 2016.
- [54] Adachi C, Baldo MA, Thompson ME, et al. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device. *Journal of Applied Physics* 2001; 90: 5048–5051.
- [55] Baldo M, Thompson M, Forrest S. High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer. *Nature* 2000; 403: 750.
- [56] Goushi K, Yoshida K, Sato K, et al. Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion. *Nat Photonics* 2012; 6: 253–258.
- [57] Endo A, Sato K, Yoshimura K, et al. Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes. *Applied Physics Letters* 2011; 98: 083302–083302.
- [58] Jürgensen N, Kretzschmar A, Höfle S, et al. Sulfone-Based Deep Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters: Solution-Processed Organic Light-Emitting Diodes with High Efficiency and Brightness. *Chemistry of Materials* 2017; 29: 9154–9161.
- [59] Gartstein YN, Conwell E. High-field hopping mobility in molecular systems with spatially correlated energetic disorder. *Chemical Physics Letters* 1995; 245: 351–358.
- [60] Ishii H, Sugiyama K, Ito E, et al. Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic interfaces. *Advanced materials* 1999; 11: 605–625.
- [61] Morfa A, Rödlmeier T, Jürgensen N, et al. Comparison of biodegradable substrates for printed organic electronic devices. *Cellulose* 2016; 23: 3809–3817.
- [62] Forrest SR. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. *Nature* 2004; 428: 911.
- [63] Wang Z, Helander M, Qiu J, et al. Unlocking the full potential of organic light-emitting diodes on flexible plastic. *Nat Photonics* 2011; 5: 753.
- [64] Bender M, Schelkle KM, Jürgensen N, et al. Photo-Cross-Linkable Polyfluorene-Triarylamine (PF-PTAA) Copolymer Based on the [2+ 2] Cycloaddition Reaction and Its Use as Hole-Transport Layer in OLEDs. *Macromolecules* 2016; 49: 2957–2961.
- [65] Stolz S, Petzoldt M, Kotadiya N, et al. One-step additive crosslinking of conjugated polyelectrolyte interlayers: improved lifetime and performance of solution-processed OLEDs. *Journal of Materials Chemistry C* 2016; 4: 11150–11156.
- [66] Müller CD, Falcou A, Reckefuss N, et al. Multi-colour organic light-emitting displays by solution processing. *Nature* 2003; 421: 829.
- [67] Ghosh A, Gerenser L, Jarman C, et al. Thin-film encapsulation of organic light-emitting devices. *Applied physics letters* 2005; 86: 223503.

-
- [68] Costa RD. *Light-Emitting Electrochemical Cells*. Springer, Cham, 2017.
- [69] Lee J-K, Yoo D, Handy E, et al. Thin film light emitting devices from an electroluminescent ruthenium complex. *Applied physics letters* 1996; 69: 1686–1688.
- [70] Zhang Z, Guo K, Li Y, et al. A colour-tunable, weavable fibre-shaped polymer light-emitting electrochemical cell. *Nat Photonics* 2015; 9: 233.
- [71] Asadpoordarvish A, Sandström A, Larsen C, et al. Light-Emitting Paper. *Advanced Functional Materials* 2015; 25: 3238–3245.
- [72] Sandström A, Asadpoordarvish A, Enevold J, et al. Spraying Light: Ambient-Air Fabrication of Large-Area Emissive Devices on Complex-Shaped Surfaces. *Advanced Materials* 2014; 26: 4975–4980.
- [73] Evariste S, Sandroni M, Rees TW, et al. Fluorine-free blue-green emitters for light-emitting electrochemical cells. *Journal of Materials Chemistry C* 2014; 2: 5793–5804.
- [74] Meier SB, van Reenen S, Lefevre B, et al. Dynamic Doping in Planar Ionic Transition Metal Complex-Based Light-Emitting Electrochemical Cells. *Advanced Functional Materials* 2013; 23: 3531–3538.
- [75] Tito HAR, Zimmermann J, Jürgensen N, et al. Simple light-emitting electrochemical cell using reduced graphene oxide and a ruthenium (II) complex. *Applied optics* 2017; 56: 6476–6484.
- [76] Chen F-C, Yang Y, Pei Q. Phosphorescent light-emitting electrochemical cell. *Applied physics letters* 2002; 81: 4278–4280.
- [77] Su H-C, Chen H-F, Chen P-H, et al. Efficient solid-state white light-emitting electrochemical cells based on phosphorescent sensitization. *Journal of Materials Chemistry* 2012; 22: 22998–23004.
- [78] Tang S, Sandström A, Lundberg P, et al. Design rules for light-emitting electrochemical cells delivering bright luminance at 27.5 percent external quantum efficiency. *Nature communications* 2017; 8: 1190.
- [79] Wong MY, Hedley GJ, Xie G, et al. Light-Emitting Electrochemical Cells and Solution-Processed Organic Light-Emitting Diodes Using Small Molecule Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters. *Chemistry of Materials* 2015; 27: 6535–6542.
- [80] Wong MY, La-Placa M-G, Pertegas A, et al. Deep-blue thermally activated delayed fluorescence (TADF) emitters for light-emitting electrochemical cells (LEECs). *Journal of Materials Chemistry C* 2017; 5: 1699–1705.
- [81] Liu J, Oliva J, Tong K, et al. Multi-colored light-emitting electrochemical cells based on thermal activated delayed fluorescence host. *Sci Rep* 2017; 7: 1524.
- [82] Qian G, Lin Y, Wantz G, et al. Saturated and Multi-Colored Electroluminescence from Quantum Dots Based Light Emitting Electrochemical Cells. *Advanced Functional Materials* 2014; 24: 4484–4490.
- [83] deMello J. Interfacial feedback dynamics in polymer light-emitting electrochemical cells. *Physical Review B*; 66.

- [84] deMello JC, Tessler N, Graham SC, et al. Ionic space-charge effects in polymer light-emitting diodes. *Phys Rev B* 1998; 57: 12951–12963.
- [85] Halls J, Graham S, Tessler N, et al. Electric field distribution in polymer light-emitting electrochemical cells. *Physical review letters* 2000; 85: 421.
- [86] Manzanares JA, Reiss H, Heeger AJ. Polymer light-emitting electrochemical cells: a theoretical study of junction formation under steady-state conditions. *The Journal of Physical Chemistry B* 1998; 102: 4327–4336.
- [87] Van Reenen S, Matyba P, Dzwilewski A, et al. A unifying model for the operation of light-emitting electrochemical cells. *Journal of the American Chemical Society* 2010; 132: 13776–13781.
- [88] Mills TJ, Lonergan MC. Charge injection and transport in low-mobility mixed ionic/electronic conducting systems: Regimes of behavior and limiting cases. *Physical Review B* 2012; 85: 035203.
- [89] Gao J, Dane J. Visualization of electrochemical doping and light-emitting junction formation in conjugated polymer films. *Applied Physics Letters* 2004; 84: 2778–2780.
- [90] Leger J, Carter S, Ruhstaller B. Recombination profiles in poly [2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1, 4-phenylenevinylene] light-emitting electrochemical cells. *Journal of applied physics* 2005; 98: 124907.
- [91] Fang J, Matyba P, Robinson ND, et al. Identifying and alleviating electrochemical side-reactions in light-emitting electrochemical cells. *Journal of the American Chemical Society* 2008; 130: 4562–4568.
- [92] Altal F, Gao J. Long-term testing of polymer light-emitting electrochemical cells: Reversible doping and black spots. *Organic Electronics* 2015; 18: 1–7.
- [93] Tang S, Edman L. Quest for an appropriate electrolyte for high-performance light-emitting electrochemical cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2010; 1: 2727–2732.
- [94] Van Reenen S, Matyba P, Dzwilewski A, et al. Salt Concentration Effects in Planar Light-Emitting Electrochemical Cells. *Advanced Functional Materials* 2011; 21: 1795–1802.
- [95] Mindemark J, Edman L. Illuminating the electrolyte in light-emitting electrochemical cells. *Journal of Materials Chemistry C* 2016; 4: 420–432.
- [96] Shin J-H, Xiao S, Edman L. Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells: The Formation and Effects of Doping-Induced Micro Shorts. *Advanced Functional Materials* 2006; 16: 949–956.
- [97] Matyba P, Andersson MR, Edman L. On the desired properties of a conjugated polymer-electrolyte blend in a light-emitting electrochemical cell. *Organic electronics* 2008; 9: 699–710.
- [98] Tang S, Mindemark J, Araujo CMG, et al. Identifying Key Properties of Electrolytes for Light-Emitting Electrochemical Cells. *Chemistry of Materials* 2014; 26: 5083–5088.
- [99] Li X, Gao J, Liu G. Reversible luminance decay in polymer light-emitting electrochemical cells. *Applied Physics Letters* 2013; 102: 223303.

-
- [100] Forrest SR, Bradley DD, Thompson ME. Measuring the Efficiency of Organic Light-Emitting Devices. *Advanced Materials* 2003; 15: 1043–1048.
- [101] Okamoto S, Tanaka K, Izumi Y, et al. Simple measurement of quantum efficiency in organic electroluminescent devices. *Jpn J Appl Phys* 2001; 40: L783.
- [102] Tsutsui T, Yamamoto K. Evaluation of true power luminous efficiency from experimental luminance values. *Jpn J Appl Phys* 1999; 38: 2799.
- [103] Gomard G, Preinfalk JB, Egel A, et al. Photon management in solution-processed organic light-emitting diodes: a review of light outcoupling micro- and nanostructures. *Journal of Photonics for Energy* 2016; 6: 030901.
- [104] Zayats AV, Smolyaninov II. Near-field photonics: surface plasmon polaritons and localized surface plasmons. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* 2003; 5: S16.
- [105] Hobson P, Wasey J, Sage I, et al. The role of surface plasmons in organic light-emitting diodes. *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics* 2002; 8: 378–386.
- [106] Yeh P, Hendry M. Optical waves in layered media. *Phys Today* 1990; 43: 77.
- [107] Lin G-R, Chen H-F, Shih H-C, et al. Non-doped solid-state white light-emitting electrochemical cells employing the microcavity effect. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2015; 17: 6956–6962.
- [108] Shiga T, Fujikawa H, Taga Y. Design of multiwavelength resonant cavities for white organic light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics* 2003; 93: 19–22.
- [109] Feng J, Okamoto T, Kawata S. Highly directional emission via coupled surface-plasmon tunneling from electroluminescence in organic light-emitting devices. *Applied Physics Letters* 2005; 87: 241109.
- [110] Hobson PA, Wedge S, Wasey JA, et al. Surface Plasmon Mediated Emission from Organic Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials* 2002; 14: 1393–1396.
- [111] Lupton JM, Matterson BJ, Samuel ID, et al. Bragg scattering from periodically microstructured light emitting diodes. *Applied Physics Letters* 2000; 77: 3340–3342.
- [112] Fan S, Villeneuve PR, Joannopoulos J, et al. High extraction efficiency of spontaneous emission from slabs of photonic crystals. *Physical review letters* 1997; 78: 3294.
- [113] Yamasaki T, Sumioka K, Tsutsui T. Organic light-emitting device with an ordered monolayer of silica microspheres as a scattering medium. *Applied Physics Letters* 2000; 76: 1243–1245.
- [114] Tsutsui T, Yahiro M, Yokogawa H, et al. Doubling Coupling-Out Efficiency in Organic Light-Emitting Devices Using a Thin Silica Aerogel Layer. *Advanced Materials* 2001; 13: 1149–1152.
- [115] Mladenovski S, Neyts K, Pavicic D, et al. Exceptionally efficient organic light emitting devices using high refractive index substrates. *Opt Express* 2009; 17: 7562–7570.
- [116] Fujii T, Gao Y, Sharma R, et al. Increase in the extraction efficiency of GaN-based light-emitting diodes via surface roughening. *Applied physics letters* 2004; 84: 855–857.

- [117] Schnitzner I, Yablonovitch E, Caneau C, et al. 30% external quantum efficiency from a surface textured, thin-film light emitting diode. *Appl Phys Lett* 1993; 63: 2174–2176.
- [118] Gu G, Garbuzov DZ, Burrows PE, et al. High-external-quantum-efficiency organic light-emitting devices. *Opt Lett* 1997; 22: 396–8.
- [119] Kaihovirta N, Larsen C, Edman L. Improving the Performance of Light-Emitting Electrochemical Cells by Optical Design. *ACS Appl Mater Interfaces* 2014; 6: 2940–2947.
- [120] Möller S, Forrest S. Improved light out-coupling in organic light emitting diodes employing ordered microlens arrays. *Journal of Applied Physics* 2002; 91: 3324–3327.
- [121] Sun Y, Forrest SR. Organic light emitting devices with enhanced outcoupling via microlenses fabricated by imprint lithography. *Journal of applied physics* 2006; 100: 073106.
- [122] Kaelble D. Dispersion-polar surface tension properties of organic solids. *The Journal of Adhesion* 1970; 2: 66–81.
- [123] Owens DK, Wendt R. Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of applied polymer science* 1969; 13: 1741–1747.
- [124] Rabel W. Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren. *Farbe und Lack* 1971; 77: 997–1006.
- [125] Cioffi M, Voorwald H, Mota RP. Surface energy increase of oxygen-plasma-treated PET. *Materials Characterization* 2003; 50: 209–215.
- [126] Schliske S, Held M, Rödlmeier T, et al. Substrate-Independent Surface Energy Tuning via Siloxane Treatment for Printed Electronics. *Langmuir* 2018; 34: 5964–5970.
- [127] Gamota DR, Brazis P, Kalyanasundaram K, et al. *Printed organic and molecular electronics*. Springer Science & Business Media, New York, 2013.
- [128] Le HP. Progress and trends in ink-jet printing technology. *Journal of Imaging Science and Technology* 1998; 42: 49–62.
- [129] Singh M, Haverinen HM, Dhagat P, et al. Inkjet printing - process and its applications. *Advanced materials* 2010; 22: 673–685.
- [130] Landau L, Levich B. Dragging of a liquid by a moving plate. In: *Dynamics of Curved Fronts*. Elsevier, 1988, pp. 141–153.
- [131] Derjaguin B. On the thickness of a layer of liquid remaining on the walls of vessels after their emptying, and the theory of the application of photoemulsion after coating on the cine film. *Progress in Surface Science* 1993; 43: 129–133.
- [132] Zankovych S, Hoffmann T, Seekamp J, et al. Nanoimprint lithography: challenges and prospects. *Nanotechnology* 2001; 12: 91.
- [133] Ahn SH, Guo LJ. Large-area roll-to-roll and roll-to-plate nanoimprint lithography: a step toward high-throughput application of continuous nanoimprinting. *ACS Nano* 2009; 3: 2304–2310.

-
- [134] Wilhelmy L. Ueber die Abhängigkeit der Capillaritäts-Constanten des Alkohols von Substanz und Gestalt des benetzten festen Körpers. *Ann Phys* 1863; 195: 177–217.
- [135] McMullan D. Scanning electron microscopy 1928-1965. *Scanning* 1995; 17: 175–185.
- [136] Hecht E. *Optics*. Pearson Education Limited, Harlow, 2014.
- [137] Smilgies D-M. Geometry-independent intensity correction factors for grazing-incidence diffraction. *Review of scientific instruments* 2002; 73: 1706–1710.
- [138] Perlich J, Rubeck J, Botta S, et al. Grazing incidence wide angle x-ray scattering at the wiggler beamline BW4 of HASYLAB. *Review of Scientific Instruments* 2010; 81: 105105.
- [139] Leonat L, Sbarcea G, Branzoi IV. Cyclic voltammetry for energy levels estimation of organic materials. *UPB Sci Bull Ser B* 2013; 75: 111–118.
- [140] McNaught AD, McNaught AD. *Compendium of chemical terminology*. Blackwell Science, Oxford, 1997.
- [141] Zoski CG. *Handbook of electrochemistry*. Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [142] Jürgensen N, Ackermann M, Marszalek T, et al. Solution-Processed Bio-OLEDs with a Vitamin-Derived Riboflavin Tetrabutryrate Emission Layer. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2017; 5: 5368–5372.
- [143] Kim S-J, Jeon D-B, Park J-H, et al. Nonvolatile Memory Thin-Film Transistors Using Biodegradable Chicken Albumen Gate Insulator and Oxide Semiconductor Channel on Eco-Friendly Paper Substrate. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015; 7: 4869–4874.
- [144] Hagen JA, Li W, Steckl A, et al. Enhanced emission efficiency in organic light-emitting diodes using deoxyribonucleic acid complex as an electron blocking layer. *Applied Physics Letters* 2006; 88: 171109.
- [145] Tanaka H, Herland A, Lindgren LJ, et al. Enhanced current efficiency from bio-organic light-emitting diodes using decorated amyloid fibrils with conjugated polymer. *Nano letters* 2008; 8: 2858–2861.
- [146] Hendler N, Mentovich ED, Belgorodsky B, et al. Controlled Electroluminescence from Films Composed of Mixed Bio-Composites and Nanotubes. *ChemPhysChem* 2013; 14: 4065–4068.
- [147] Hsu Y-H, Chen Y-A, Tseng H-W, et al. Locked ortho-and para-Core chromophores of green fluorescent protein; dramatic emission enhancement via structural constraint. *Journal of the American Chemical Society* 2014; 136: 11805–11812.
- [148] Ikeda S, Tajima H, Matsuda M, et al. External quantum efficiency and electroluminescence spectra of BLODE (Biomolecular Light-emitting Diode) fabricated from horse-heart cytochrome c. *Bull Chem Soc Jpn* 2005; 78: 1608–1611.
- [149] Chua LH, Robertson AP, Yee W, et al. Use of fluorescein as a ground water tracer in brackish water aquifers. *Groundwater* 2007; 45: 85–88.
- [150] Adams MC, Davis J. Kinetics of fluorescein decay and its application as a geothermal tracer. *Geothermics* 1991; 20: 53–66.

- [151] Weiß D, Brandl H. Fluoreszenzfarbstoffe in der Natur 1. *Chemie in unserer Zeit* 2013; 47: 122–131.
- [152] Weiß D, Brandl H. Fluoreszenzfarbstoffe in der Natur 2. *Chemie in unserer Zeit* 2013; 47: 122–131.
- [153] Dweck AC. Natural ingredients for colouring and styling. *Int J Cosmet Sci* 2002; 24: 287–302.
- [154] Nizamoglu S, Gather MC, Yun SH. All-Biomaterial Laser Using Vitamin and Biopolymers. *Advanced Materials* 2013; 25: 5943–5947.
- [155] Okuda J, Horiguchi N. Determination of carboxylesterase in rat tissues and blood using riboflavin-5'-monobutyrate. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* 1980; 28: 181–188.
- [156] Toyosaki T, Yamamoto A, Momeshita T. Antioxidant effect of riboflavin tetrabutylate in emulsions. *J Food Sci* 1987; 52: 1377–1380.
- [157] Ebitani M, Kashiwagi H, Inoue M, et al. X-ray diffraction patterns and crystal structures of riboflavin tetrabutylate. *Chemical and pharmaceutical bulletin* 1989; 37: 2273–2275.
- [158] Matsushima T, Murata H. Observation of space-charge-limited current due to charge generation at interface of molybdenum dioxide and organic layer. *Applied Physics Letters* 2009; 95: 301.
- [159] Kalinowski J. Excimers and exciplexes in organic electroluminescence. *Mater Sci-Pol* 2009; 27: 735–756.
- [160] Palilis L, Mäkinen A, Uchida M, et al. Highly efficient molecular organic light-emitting diodes based on exciplex emission. *Applied physics letters* 2003; 82: 2209–2211.
- [161] Jürgensen N, Zimmermann J, Morfa AJ, et al. Biodegradable Polycaprolactone as Ion Solvating Polymer for Solution-Processed Light-Emitting Electrochemical Cells. *Sci Rep*; 6.
- [162] Fang J, Matyba P, Edman L. The Design and Realization of Flexible, Long-Lived Light-Emitting Electrochemical Cells. *Advanced Functional Materials* 2009; 19: 2671–2676.
- [163] Sandström A, Matyba P, Edman L. Yellow-green light-emitting electrochemical cells with long lifetime and high efficiency. *Applied Physics Letters* 2010; 96: 053303.
- [164] Mindemark J, Tang S, Wang J, et al. High-performance light-emitting electrochemical cells by electrolyte design. *Chemistry of Materials* 2016; 28: 2618–2623.
- [165] Leones R, Sentanin F, Rodrigues L, et al. Investigation of polymer electrolytes based on agar and ionic liquids. *eXPRESS Polymer Letters* 2012; 6: 1007.
- [166] Leones R, Sentanin F, Rodrigues LC, et al. Novel polymer electrolytes based on gelatin and ionic liquids. *Opt Mater* 2012; 35: 187–195.
- [167] Alves R, Donoso J, Magon C, et al. Solid polymer electrolytes based on chitosan and europium triflate. *J Non Cryst Solids* 2016; 432: 307–312.
- [168] Benedict CV, Cook WJ, Jarrett P, et al. Fungal degradation of polycaprolactones. *Journal of Applied Polymer Science* 1983; 28: 327–334.

-
- [169] Benedict CV, Cameron J, Huang SJ. Polycaprolactone degradation by mixed and pure cultures of bacteria and a yeast. *Journal of Applied Polymer Science* 1983; 28: 335–342.
- [170] Jelonek K, Kasperczyk J. Polyesters and polyester carbonates for controlled drug delivery. *Polimery* 2013; 58: 858–863.
- [171] She D, Tsang M, Kim J, et al. Immobilized electrolyte biodegradable batteries for implantable MEMS. In: *Transducers-2015 18th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems*. 2015, pp. 494–497.
- [172] Ravi M, Song S, Gu K, et al. Electrical properties of biodegradable poly (ϵ -caprolactone): lithium thiocyanate complexed polymer electrolyte films. *Materials Science and Engineering: B* 2015; 195: 74–83.
- [173] Gambino S, Bansal AK, Samuel ID. Photophysical and charge-transporting properties of the copolymer SuperYellow. *Organic Electronics* 2013; 14: 1980–1987.
- [174] Kaihovirta N, Asadpoordarvish A, Sandström A, et al. Doping-induced self-absorption in light-emitting electrochemical cells. *ACS Photonics* 2014; 1: 182–189.
- [175] Van Reenen S, Janssen RA, Kemerink M. Fundamental Tradeoff between Emission Intensity and Efficiency in Light-Emitting Electrochemical Cells. *Advanced Functional Materials* 2015; 25: 3066–3073.
- [176] Huggins RA. Simple method to determine electronic and ionic components of the conductivity in mixed conductors a review. *Ionics* 2002; 8: 300–313.
- [177] Munar A, Sandström A, Tang S, et al. Shedding Light on the Operation of Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells Using Impedance Spectroscopy. *Advanced Functional Materials* 2012; 22: 1511–1517.
- [178] Hernandez-Sosa G, Eckstein R, Tekoglu S, et al. The role of the polymer solid electrolyte molecular weight in light-emitting electrochemical cells. *Organic Electronics* 2013; 14: 2223–2227.
- [179] Wenzl FP, Pachler P, Suess C, et al. The Influence of the Phase Morphology on the Optoelectronic Properties of Light-Emitting Electrochemical Cells. *Advanced Functional Materials* 2004; 14: 441–450.
- [180] Liu Y, Xie Y, Liu Y, et al. Flexible organic light emitting diodes fabricated on biocompatible silk fibroin substrate. *Semiconductor Science and Technology* 2015; 30: 104004.
- [181] Liu Y-F, An M-H, Bi Y-G, et al. Flexible Efficient Top-Emitting Organic Light-Emitting Devices on a Silk Substrate. *IEEE Photonics J* 2017; 9: 1–6.
- [182] Jin J, Lee D, Im H-G, et al. Chitin nanofiber transparent paper for flexible green electronics. *Advanced Materials* 2016; 28: 5169–5175.
- [183] Okahisa Y, Yoshida A, Miyaguchi S, et al. Optically transparent wood-cellulose nanocomposite as a base substrate for flexible organic light-emitting diode displays. *Composites Science and Technology* 2009; 69: 1958–1961.
- [184] Min S-H, Kim CK, Lee H-N, et al. An OLED using cellulose paper as a flexible substrate. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 2012; 563: 159–165.

- [185] Gather MC, Reineke S. Recent advances in light outcoupling from white organic light-emitting diodes. *Journal of Photonics for Energy* 2015; 5: 057607.
- [186] Saxena K, Jain V, Mehta DS. A review on the light extraction techniques in organic electroluminescent devices. *Opt Mater (Amst)* 2009; 32: 221–233.
- [187] Galeotti F, Mróz W, Scavia G, et al. Microlens arrays for light extraction enhancement in organic light-emitting diodes: a facile approach. *Organic Electronics* 2013; 14: 212–218.
- [188] Wei M-K, Su I-L. Method to evaluate the enhancement of luminance efficiency in planar OLED light emitting devices for microlens array. *Opt Express* 2004; 12: 5777–82.
- [189] Eom S-H, Wrzesniewski E, Xue J. Close-packed hemispherical microlens arrays for light extraction enhancement in organic light-emitting devices. *Organic Electronics* 2011; 12: 472–476.
- [190] Wei M-K, Lee J-H, Lin H-Y, et al. Efficiency improvement and spectral shift of an organic light-emitting device by attaching a hexagon-based microlens array. *Journal of optics a: pure and applied optics* 2008; 10: 055302.
- [191] Peng H, Ho YL, Yu X-J, et al. Coupling efficiency enhancement in organic light-emitting devices using microlens array-theory and experiment. *Journal of display technology* 2005; 1: 278–282.
- [192] Huang W-K, Wang W-S, Kan H-C, et al. Enhanced Light Out-Coupling Efficiency of OLEDs with Self-organized Microlens Arrays. In: *SID Symposium Digest of Technical Papers*. 2006, pp. 961–963.
- [193] Yu R, Yin F, Huang X, et al. Molding hemispherical microlens arrays on flexible substrates for highly efficient inverted quantum dot light emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C* 2017; 5: 6682–6687.
- [194] Shu Z, Pabst O, Beckert E, et al. Fully solution-processed organic light-emitting electrochemical cells (OLEC) with inkjet-printed micro-lenses for disposable lab-on-chip applications at ambient conditions. In: *SPIE OPTO*. 2016, p. 97450W–97450.
- [195] Danzebrink R, Aegerter MA. Deposition of optical microlens arrays by ink-jet processes. *Thin Solid Films* 2001; 392: 223–225.
- [196] Xu Z, Li M, Xu M, et al. Light extraction of flexible OLEDs based on transparent polyimide substrates with 3-D photonic structure. *Organic Electronics* 2017; 44: 225–231.
- [197] Choi O, Deng KK, Kim N-J, et al. The inhibitory effects of silver nanoparticles, silver ions, and silver chloride colloids on microbial growth. *Water research* 2008; 42: 3066–3074.
- [198] Kochian LV. Cellular mechanisms of aluminum toxicity and resistance in plants. *Annu Rev Plant Biol* 1995; 46: 237–260.
- [199] Kim D-H, Viventi J, Amsden JJ, et al. Dissolvable films of silk fibroin for ultrathin conformal bio-integrated electronics. *Nature materials* 2010; 9: 511.
- [200] Wu J, Agrawal M, Becerril HA, et al. Organic light-emitting diodes on solution-processed graphene transparent electrodes. *ACS Nano* 2009; 4: 43–48.

-
- [201] Seabra AB, Paula AJ, de Lima R, et al. Nanotoxicity of graphene and graphene oxide. *Chemical research in toxicology* 2014; 27: 159–168.
- [202] Elschner A, Kirchmeyer S, Lovenich W, et al. *PEDOT: principles and applications of an intrinsically conductive polymer*. CRC Press, Boca Raton, 2010.
- [203] Sun K, Zhang S, Li P, et al. Review on application of PEDOTs and PEDOT: PSS in energy conversion and storage devices. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2015; 26: 4438–4462.
- [204] Kim YH, Lee J, Hofmann S, et al. Achieving high efficiency and improved stability in ITO-free transparent organic light-emitting diodes with conductive polymer electrodes. *Advanced Functional Materials* 2013; 23: 3763–3769.
- [205] Tait JG, Worfolk BJ, Maloney SA, et al. Spray coated high-conductivity PEDOT: PSS transparent electrodes for stretchable and mechanically-robust organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2013; 110: 98–106.
- [206] Asplund M, Thaning E, Lundberg J, et al. Toxicity evaluation of PEDOT/biomolecular composites intended for neural communication electrodes. *Biomedical Materials* 2009; 4: 045009.
- [207] Khodagholy D, Doublet T, Gurfinkel M, et al. Highly conformable conducting polymer electrodes for in vivo recordings. *Advanced Materials* 2011; 23: 268–272.
- [208] Khodagholy D, Doublet T, Quilichini P, et al. In vivo recordings of brain activity using organic transistors. *Nature communications* 2013; 4: 1575.
- [209] Vosgueritchian M, Lipomi DJ, Bao Z. Highly conductive and transparent PEDOT: PSS films with a fluorosurfactant for stretchable and flexible transparent electrodes. *Advanced functional materials* 2012; 22: 421–428.
- [210] Wengeler L, Peters K, Schmitt M, et al. Fluid-dynamic properties and wetting behavior of coating inks for roll-to-roll production of polymer-based solar cells. *Journal of Coatings Technology and Research* 2014; 11: 65–73.
- [211] Zimmermann J, Porcarelli L, Rödlmeier T, et al. Fully Printed Light-Emitting Electrochemical Cells Utilizing Biocompatible Materials. *Advanced Functional Materials* 2018; 1705795.
- [212] Clevios F HC Solar Datenblatt 81107091 vom 11.05.2016, https://www.heraeus.com/media/media/group/doc_group/products_1/conductive_polymers_1/f/CLEVIOS_F_HC_Solar.pdf (accessed 10, 2018).
- [213] Lövenich W. PEDOT-properties and applications. *Polymer Science Series C* 2014; 56: 135–143.
- [214] Lewis MA. Chronic and sublethal toxicities of surfactants to aquatic animals: a review and risk assessment. *Water Research* 1991; 25: 101–113.
- [215] Schwuger MJ. *Detergents and the Environment*. CRC Press, Boca Raton, 1996.
- [216] Swisher RD. *Surfactant biodegradation*. CRC Press, Boca Raton, 1986.

- [217] Holmberg K. Novel surfactants: preparation, applications, and biodegradability. *Surfactant science series* 2003; 74: 241.
- [218] Gaynor W, Hofmann S, Christoforo MG, et al. Color in the Corners: ITO-Free White OLEDs with Angular Color Stability. *Advanced Materials* 2013; 25: 4006–4013.
- [219] Clevios PH1000 Datenblatt 81076212 vom 13.09.2016, https://www.heraeus.com/media/media/group/doc_group/products_1/conductive_polymers_1/p/Clevios_PH_1000.pdf (accessed 10, 2018).
- [220] Lim K, Jung S, Lee S, et al. The enhancement of electrical and optical properties of PEDOT: PSS using one-step dynamic etching for flexible application. *Organic Electronics* 2014; 15: 1849–1855.
- [221] Kim H, Gilmore a C, Pique A, et al. Electrical, optical, and structural properties of indium-tin-oxide thin films for organic light-emitting devices. *Journal of Applied Physics* 1999; 86: 6451–6461.
- [222] Lewis BG, Paine DC. Applications and processing of transparent conducting oxides. *MRS bulletin* 2000; 25: 22–27.
- [223] Lee J-Y, Connor ST, Cui Y, et al. Solution-processed metal nanowire mesh transparent electrodes. *Nano letters* 2008; 8: 689–692.
- [224] Gaynor W, Burkhard GF, McGehee MD, et al. Smooth nanowire/polymer composite transparent electrodes. *Advanced Materials* 2011; 23: 2905–2910.
- [225] Zhang D, Ryu K, Liu X, et al. Transparent, conductive, and flexible carbon nanotube films and their application in organic light-emitting diodes. *Nano letters* 2006; 6: 1880–1886.
- [226] Kim YH, Sachse C, Machala ML, et al. Highly conductive PEDOT: PSS electrode with optimized solvent and thermal post-treatment for ITO-free organic solar cells. *Advanced Functional Materials* 2011; 21: 1076–1081.

Anhang

A.1 Materialien

Alle verwendete Materialien wurden kommerziell erworben und so verwendet, wie sie erhalten wurden, wenn nicht spezifisch erwähnt: Aceton ($\geq 99,8\%$) von *Carl Roth*. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonat) (PEDOT:PSS, P VP AI 4083, vom Hersteller angegebene Austrittsarbeit 5,2 eV; F HC Solar; PH1000) von *Heraeus*. Anisol ($\geq 99\%$), Super Yellow (SY, Livilux PDY-132), Toluol ($\geq 99,9\%$) von *Merck*. 2-Propanol ($\geq 98\%$) von *VWR*. 3-Hydroxyflavon ($\geq 98\%$), Aureomycin ($\geq 97\%$), Crocin, Dimethylsulfoxid ($\geq 99\%$), Fluorescein, Kaffeesäure ($\geq 98\%$), Molybdän(VI)-oxid (MoO_3 , $\geq 99,98\%$), Poly(9-vinylcarbazol) (PVK, 25-50k Mn, vom Hersteller angegebene Energieniveaus HOMO: -5,8 eV LUMO: -2,2 eV), Polycaprolacton (PCL, $M_w = 14000$ g/mol), Riboflavin (RFL, $\geq 98\%$), Purpurin ($\geq 90\%$), ρ -Cumarsäure ($\geq 98\%$), Sinapinsäure ($\geq 98\%$), Tergitol 15-S-9 (T15S9, 30 mN/m, *Dow*), Tetrabutylammonium Hexafluorophosphat (TBAPF_6 , $\geq 99\%$), Tetrabutylammonium Tetrafluoroborat (TBABF_4 , $\geq 99\%$), Tetrahexylammonium Tetrafluoroborat (THABF_4 , $\geq 97\%$), Umbelliferon ($\geq 99\%$), Uracil ($\geq 99\%$) von *Sigma Aldrich*. Chlorophyll aus handelsüblichem Kürbiskernöl. Polydimethylsiloxan (PDMS, Sylgard 184) von *Dowsil*. Polymilchsäurefolie (PLA, 75 μm , Earthfirst BCWC) von *Putz GmbH + Co. Folien KG*. Cellulosediacetat (CA, 500 μm , Cellanese) von *Rachow Kunststoff-Folien GmbH*. Isomalt von *Pati-Versand*. Schellack (entwacht) von *Liberon Limited*. Folien mit großen Mikrolinsen (GML, MAF01) von *Lumtec Lighting Corp*. Im SLL mit Indiumzinnoxid (ITO) vorstrukturiertes Glas (180 nm, 10 Ω/\square) von *Kintec*.

A.2 Herstellungsprozesse und Ergänzungen Kapitel 4

Herstellungsprozesse

Die Proben zum Vergleich der unterschiedlichen natürlichen Fluorophore wurden auf Glassubstraten hergestellt, welche jeweils für 10 min in Aceton und 2-Propanol in einem Ultraschallbad gereinigt und daraufhin für 5 min mit Sauerstoffplasma behandelt wurden. Die natürlichen Fluorophore wurden in unterschiedlichen Lösungsmitteln (Ethanol: 3-Hydroxyflavon, ρ -Cumarsäure, Uracil; 2-Propanol: Aureomycin, Kaffeesäure, Chlorophyll, Purpurin, Umbelliferon; entionisiertes Wasser: Fluorescein, RFL, Crocin; >20 g/l oder gesättigt für RFL, Uracil, Crocin, Purpurin) mit einer Geschwindigkeit von 5 mm/s und einem Rakelabstand von 45 μm gerakelt. Für den Vergleich zwischen RFL und RFLT wurde RFL aus gesättigter Lösung von entionisiertem Wasser

auf das Glas getropft. RFLT wurde mit 10 g/l in Aceton gelöst und bei 2000 rpm und 20 s rotationsbeschichtet.

Für die Fertigung der nur lochleitenden Bauteile wurde RFLT mit 10 g/l in Aceton gelöst. Im SLL strukturiertes ITO-Glas wurde jeweils für 10 min in Aceton und 2-Popanol in einem Ultraschallbad gereinigt und daraufhin für 5 min mit Sauerstoffplasma behandelt. PEDOT:PSS (P VP AI 4083) wurde mit 0,45 Polyvinylidenfluorid (PVDF) Filtern gefiltert und bei 3800 rpm für 30 s zu 25 nm dicken Filmen rotationsbeschichtet und bei 200 °C für 3 min ausgeheizt. Die RFLT Lösung wurde bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten rotationsbeschichtet und die resultierenden Filme wurden in einen stickstoffgefüllten Handschuhkasten eingebracht. Daraufhin wurden 10 nm MoO₃ gefolgt von 100 nm Ag thermisch bei 10⁻⁶ mbar aufgedampft.

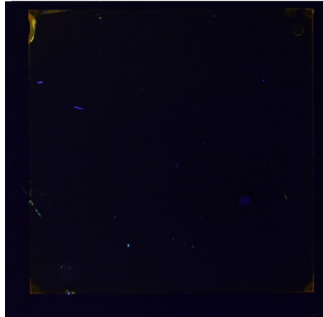
Für die OLEDs wurde RFLT mit 10 g/l in Aceton und PVK mit 5 g/l in Toluol gelöst. Im SLL strukturiertes ITO-Glas wurde jeweils für 10 min in Aceton und 2-Popanol in einem Ultraschallbad gereinigt und daraufhin für 5 min mit Sauerstoffplasma behandelt. PEDOT:PSS wurde mit 0,45 PVDF-Filtern gefiltert und mit 3800 rpm für 30 s zu 25 nm dicken Filmen rotationsbeschichtet und danach für 3 min bei 200 °C ausgeheizt. Die PVK-Lösung wurde mit denselben Parametern zu 10 nm dicken Schichten rotationsbeschichtet und bei 150 °C für 5 min ausgeheizt. Die RFLT-Lösung wurde bei 2000 rpm für 20 s zu 70 nm dicken Filmen rotationsbeschichtet. Die Proben wurden in einen mit Stickstoff gefüllten Handschuhkasten eingebracht und 100 nm Ag wurden bei 10⁻⁶ mbar thermisch aufgedampft.

Die Photodioden wurden ähnlich der OLED entworfen. Anstelle der Ag-Elektrode wurde eine Ca-Schicht von 10 nm Dicke gefolgt von einer Al-Elektrode von 100 nm Dicke thermisch aufgedampft.

Ergänzungen

Die Photodioden wurden mit einem EQE-Messstand (*LOT Quantumdesign* 450 W Halogenlichtquelle, *Princeton Instruments Acton SP 2150* Monochromator, *Thorlabs* Photodiode *FDS100* zur Kalibration/mechanischer Chopper/ kollimierende Optik, *Stanford Research SR830* Lock-in Verstärker, *Keithley 2636A* SMU), einem Solarsimulator (*LOT Quantumdesing* 400 W, *Keithley 2601B* SMU) und der freundlichen Unterstützung von Noah Strobel vom LTI vermessen.

(a)



(b)

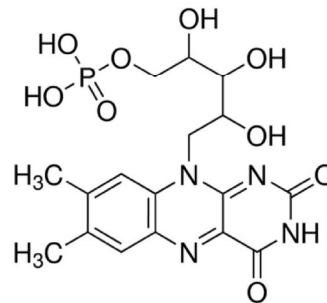


Abbildung A.1: Homogener Film von Flavinmononucleotid aus wässriger Lösung unter UV-Licht auf Glas (a). Chemische Struktur von Flavinmononucleotid (b).

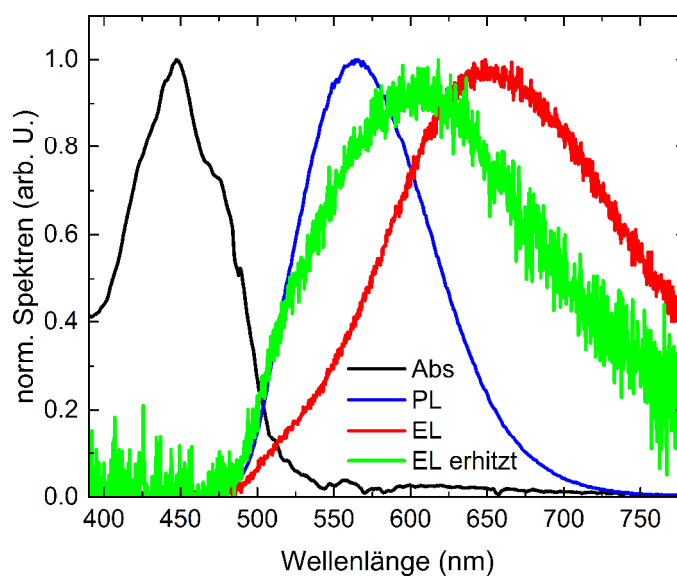


Abbildung A.2: Blauverschiebung der EL von RFLT-OLEDs (ITO/PEDOT:PSS/PVK/RFLT/Ag), die für 5 min bei 150 °C ausgeheizt wurden.

A.3 Herstellungsprozesse Kapitel 5

SY, PCL und TBABF₄ wurden separat in Anisol bei einer Konzentration von 10 g/l gelöst und mit den entsprechenden Verhältnissen für 24 h gemischt. Die ITO-Substrate wurden jeweils für 10 min in Aceton und 2-Popanol in einem Ultraschallbad gereinigt und daraufhin für 5 min mit Sauerstoffplasma behandelt. Die aktive Schicht aus SY:PCL:TBABF₄ wurde bei 1700 rpm für 45 s gefolgt von 3500 rpm für 10 s rotationsbeschichtet und daraufhin für 2 h bei 10 mbar und 40 °C in einem Vakuumofen getrocknet. Eine 100 nm dicke Silberelektrode wurde durch eine Schattenmaske bei 10⁻⁶ mbar thermisch aufgedampft.

A.4 Herstellungsprozesse und Ergänzungen Kapitel 6

Herstellungsprozesse

Die KML-Master aus Glas wurden von Prof. Mathias Kolle während eines Forschungsaufenthalts am MIT zur Verfügung gestellt. Die GML-Master wurden zuvor mit 100 nm Al thermisch bedampft, um eine gute Ablösung des PDMS zu garantieren. Die KML- und GML-Master wurden mit PDMS übergossen und bei 70 °C für 3 h ausgeheizt, welches danach abgelöst wurde. Das überflüssige Al am PDMS Stempel der GML wurde mit 0,1 mol/l Natronlauge entfernt. Die Stempel mit KIT-Logo wurden hergestellt, indem mit einer *Speedy 300* Lasergravurmaschine von *Trotec* das KIT-Logo in die GML-Master eingeschmolzen wurde.

Das Isomalt wurde als Pulver bei 170 °C eingeschmolzen und zu kleinen Pellets abgekühlt. Die Prägung der Mikrolinsen erfolgte unterschiedlich. Die PLA- und CA-Folien wurden auf einen Si-Wafer gelegt und auf ihnen die Mikrolinsenstempel platziert. Für 10 min wurden sie auf 120 °C (PLA) und 170 °C (CA) entsprechend bei einem Druck von 5,5 bar erhitzt. Der Druck wurde während der Abkühlphase auf Zimmertemperatur beibehalten. Für Isomalt und Schellack wurden die Stempel dermaßen modifiziert, dass die Mikrolinsen-Master erst auf Glassubstrate übertragen wurden und danach die gesamten Glassubstrate mit PDMS abgeformt wurden. Der Prägeprozess erfolgte daraufhin analog zu dem der Folien mit 140 °C für Isomalt und 110 °C für Schellack. Die flache Referenz wurde mit Glas eingeprägt.

Die CA-Mikrolinsen für die REM-Aufnahmen wurden mit 100 nm Ag bedampft und daraufhin in flüssigem Stickstoff gebrochen, um eine scharfe Bruchstelle zu erzeugen.

Die Substrate für die Untersuchung der Lichtauskopplung unter UV-Licht wurden wie oben beschrieben geprägt. Daraufhin wurde SY, gelöst in 5 g/l, mit 2000 rpm für 45 s auf die Rückseite zu Filmen der Dicke von 70 nm rotationsbeschichtet.

Für die OLEDs auf Glassubstraten wurde im SLL strukturiertes ITO-Glas jeweils für 10 min in Aceton und 2-Propanol in einem Ultraschallbad gereinigt und daraufhin für 5 min mit Sauerstoffplasma behandelt. PEDOT:PSS (P VP AI 4083) wurde mit 0,45 µm PVDF-Filtern gefiltert und bei 3800 rpm für 30 s zu 25 nm dicken Schichten rotationsbeschichtet und bei 150 °C für 5 min ausgeheizt. Die Proben wurden in einen mit Stickstoff gefüllten Handschuhkasten eingebracht und mit SY, gelöst in 5 g/l, mit 2000 rpm für 45 s zu Filmen der Dicke von 70 nm rotationsbeschichtet. Zuletzt wurde 1 nm LiF und 100 nm Al bei 10^{-6} mbar thermisch aufgedampft.

Die LECs auf den CA-Substraten mit Mikrolinsen wurden wie folgt hergestellt. Die geglätteten und geprägten Substrate wurden mit 2-Propanol abgespült und mit Stickstoff getrocknet. Daraufhin wurde F HC Solar per Inkjet mit einem 10 µl Druckkopf bei 850 dpi als *bottom*-Elektrode im SLL gedruckt. Die resultierenden 120 nm dicken Filme wurden 10 min an Luft, gefolgt von 30 min bei 10^{-2} mbar getrocknet und in einen mit Stickstoff gefüllten Handschuhkasten eingebracht. SY, PCL und THABF₄ wurden jeweils mit 5 g/l in Toluol gelöst und mit den Anteilen 1:0,05:0,2 (SY:PCL:THABF₄) gemischt. Mit 2000 rpm für 45 s wurden aus der Lösung Filme der Dicke von 70 nm rotationsbeschichtet. Zuletzt wurde 100 nm Ag bei 10^{-6} mbar thermisch aufgedampft. Für die winkelabhängigen Messungen wurden die Proben durch einen transparenten UV-Kleber mit Glas verkapselt

Ergänzungen

Die Simulationen zur Lichtauskopplung wurden von Kooperationspartnern am LTI durchgeführt. Das Simulationsmodell wurde aus einem flächigen Lambertschen Emitter (SY) und den dicken, strukturierten CA-Substraten durch die Kombination aus Transfermatrixmethode (*WVASE* von *J.A. Woollam*) und *Raytracing* (engl: Strahlenverfolgung, *LightTools* von *Synopsis*) zusammengesetzt.

A.5 Herstellungsprozesse Kapitel 7

PH1000 wurde mit 5 % Massenanteil von DMSO und 0,01 – 1 % Massenanteilen T15S9 gemischt. Die Glassubstrate wurden jeweils für 10 min in Aceton und 2-Propanol in einem Ultraschallbad gereinigt. Die CA-Substrate wurden mit 2-Propanol abgespült, mit Stickstoff getrocknet und bei 140 °C und 5,5 bar für 10 min gegen einen Si-Wafer analog zum Prägeprozess aus Kapitel 6 geglättet. Alle Tinten wurden mit 0,45 µm PVDF-Filtern gefiltert. Der Rakeldruck erfolgte bei einer Geschwindigkeit von 10 mm/s mit Rakelabstand von 45 µm. Der Inkjet-Druck erfolgte mit einem 10 µl Druckkopf und einer Auflösung von 850 dpi für F HC Solar und 1100 dpi für PHT01. PH1000 mit 5 % DMSO wurde bei 1000 rpm für 180 s auf Glas rotationsbeschichtet, welches zuvor 5 min mit Sauerstoffplasma behandelt wurde. Die Filme wurden für 10 min an Luft getrocknet und besaßen eine Schichtdicke

von 120 nm. Die Filme auf Glas wurden zusätzlich bei 120 °C für 5 min ausgeheizt. Die Filme auf CA-Substraten wurden für 30 min bei 10^{-2} mbar getrocknet.

Die *bottom*-Elektroden der OLEDs auf den CA-Substraten wurden analog zu den oben beschriebenen Prozessen gedruckt. Die Proben wurden in einen mit Stickstoff gefüllten Handschuhkasten eingebracht und mit SY, gelöst in 5 g/l, mit 2000 rpm für 45 s zu Filmen der Dicke von 70 nm rotationsbeschichtet. Zuletzt wurde 1 nm LiF und 100 nm Al bei 10^{-6} mbar thermisch aufgedampft.

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1.1: Übersicht über die Begriffsdefinition der Biomaterialien. Die Herstellung kann aus fossilen oder nachwachsenden Rohstoffen erfolgen, lediglich die Bioanwendung ist entscheidend. Biokompatibilität bedeutet eine Verträglichkeit mit dem Körper, wie bei Implantaten (Herzschrittmacher oder künstliche Hüftgelenke). Materialien, die vom Körper aufgenommen oder verstoffwechselt werden, sind bioresorbierbar (Lebensmittel oder Medikamente). Biologisch abbaubare Materialien zersetzen sich umweltfreundlich in der Natur (Naturprodukte). Biokompostierbare Materialien benötigen kommerzielle Kompostieranlagen.....2
- Abbildung 2.1: Darstellung der kugelförmigen 2s- und hantelförmigen 2p-Atomorbitale (a), sowie der keulenförmigen sp-, sp²- und sp³-Hybridorbitale.8
- Abbildung 2.2: Verteilung der Orbitale in einem Benzolring. In den Zentren der violetten sp²-Orbitale befinden sich die Kohlenstoffatome, die jeweils zwei σ - und zwei π -Bindungen mit den benachbarten Kohlenstoffatomen, sowie eine σ -Bindung mit den in Rot dargestellten Wasserstoffatomen eingehen (a). Energiediagramm der Aufspaltung der Atomorbitale zu bindenden σ -, π - und anti-bindenden σ^* -, π^* -Molekülorbitalen und die Besetzung dieser (b).....11
- Abbildung 2.3: Skizzierung der Energien des Grundzustands S₀ und der ersten angeregten Zustände des Singulett-Zustands S₁ und Triplett-Zustands T₁ mit den strahlenden und nichtstrahlenden Übergängen (a). Darstellung der gaußförmigen DOS der Energieniveaus, zwischen denen die Ladungsträger hüpfen und somit zum Ladungstransport beitragen (b).....13
- Abbildung 2.4: Richardson-Schottky thermionische Injektion von Elektronen aus einem Metall in einen ungeordneten Halbleiter. Aufgrund von Spiegelladungen wird die Potentialbarriere Δ reduziert und fällt im Halbleiter mit dem elektrischen Feld F ab. Aufgrund der gaußverteilten Energieniveaus im Halbleiter können die Elektronen thermisch angeregt anhand von *Hopping*-Transport in den Halbleiter gelangen (a). Schottky-Kontakt und Dipolschicht zwischen Metall und Halbleiter. Beim Schottky-Kontakt diffundieren Elektronen aus dem Metall in den Halbleiter und es kommt zu einer Bandverschiebung. Durch Grenzflächeneffekte kann sich jedoch auch eine Dipolschicht bilden, in der sich das Potential um ΔD ändert (b).....16
- Abbildung 2.5: Schematische Darstellung eines Anode (A)/Halbleiter/Kathode (K) Übergangs bei Kurzschluss, wenn sich die Fermi-Energie anpasst (a). Leerlaufbetrieb, wenn die angelegte Spannung der inneren Spannung V_{bi} entspricht (b). Übergang bei vorwärts angelegter Spannung, die die innere Spannung übersteigt und Ladungsträger in den Halbleiter injiziert werden können, dort Exzitonen bilden und strahlend rekombinieren (c). Mehrschicht OLED mit Lochinjektionsschicht (HIL), Elektronenblockschicht (EBL), Emissionsschicht (EML), Lochblockschicht (HBL) sowie einer Elektroneninjectionsschicht (EIL) (d).....19
- Abbildung 2.6: Skizzierung einer gestapelten LEC (a), bestehend von unten nach oben aus Substrat, transparenter Anode, Emitterschicht und Kathode. Die Emitterschicht besteht aus

- emittierendem Halbleiter, einem Salz und einem ionenlösenden Polymer. Bei angelegter Spannung (b) driften die Ionen zu den entsprechenden Elektroden und ermöglichen Ladungsträgerinjektion durch elektrische Doppelschichten und Dotierung des Halbleiters. Die Ladungsträger bilden Exzitonen, welche strahlend rekombinieren..... 21
- Abbildung 2.7: Skizzierung des elektrodynamischen Modells (EDM) (a) und des Modells der elektrochemischen Dotierung (ECDM) (b) anhand ihrer Anordnung innerhalb der LEC und dem entsprechenden Potentialverlauf. Im EDM bilden bei angelegter Spannung die Anionen a^- in blau und die Kationen k^+ in rot elektronische Doppelschichten am entsprechenden Elektrode-Halbleiter Übergang. Das Potential fällt über diese Doppelschichten ab und die Ladungsträger diffundieren im Feldfreien Inneren aufeinander zu (a). Im ECDM werden Ladungsträger über eine schmale elektronische Doppelschicht injiziert. Diese dotieren den Halbleiter, dargestellt als roter (p-Dotierung) und blauer (n-Dotierung) Bereich und werden durch die entsprechenden Ionen elektrostatisch kompensiert. In der Mitte bildet sich ein intrinsischer Bereich mit hohem elektrischem Feld, in dem die Ladungsträger aufeinander zu driften (b)..... 23
- Abbildung 2.8: Relative Lichtempfindlichkeit des menschlichen Auges bei Tagessicht $V(\lambda)$ und bei Nachtsicht $V'(\lambda)$ (a). Darstellung der unterschiedlichen Gewichtung eines blauen und roten Spektrums mit $V(\lambda)$ (b)..... 25
- Abbildung 2.9: Verlustmechanismen in organischen Leuchtmitteln (a). Reduzierung der Substratmoden durch Oberflächenmodifikation des Substrats anhand Mikrolinsen (b)..... 29
- Abbildung 2.10: Darstellung eines Dreiphasen-Punktes mit dem Kontaktwinkel θ_c zwischen Festkörper und Flüssigkeit und der freie Oberflächenenergie σ_{sg} , der Grenzflächenspannung σ_{sl} und der Oberflächenspannung σ_{lg} (a). Skizzierung von Tensiden, deren unpolare hydrophober Anteil (blau) in unpolare Lösungsmittel und polarer hydrophiler Anteil (rot) in polare Lösungsmittel ragen (b). 30
- Abbildung 3.1: Standard Leuchtmittel Layout (SLL). Transparentes 2,5 cm auf 2,5 cm Substrat mit zwei transparenten *Bottom*-Elektroden mit der Breite von 0,6 cm (a). Aufbringen der aktiven Schicht (b). Aufbringen der *Top*-Elektroden mit einer Breite von 0,4 cm, Ansicht um 180° gedreht (c). Bei Kontaktierung der beiden Elektroden links vorne leuchtet der hellgelb eingezeichnete Pixel. Die schwarzen Pfeile geben die Richtung der Materialaufbringung vor. 36
- Abbildung 3.2: Aufbau eines thermischen Verdampfers innerhalb einer Vakuumkammer (nicht dargestellt). In der Quelle wird das Material verdampft, welches in alle Richtungen abstrahlt. Das Material kondensiert auf dem Substrat und bildet einen Film. Anhand der Schattenmaske kann der Film strukturiert werden, dessen Schichtdicke über eine Quarzwaage kontrolliert wird. Die Blende kann zwischen Quelle und Substrat geschoben werden, um die Materialabscheidung zu unterbrechen. 37
- Abbildung 3.3: Rotationsbeschichtung in drei Schritten. Auf ein Substrat im Substrathalter wird Tinte aufgebracht (a). Durch Rotation wird überschüssige Tinte abgeschleudert (b) und es bildet sich ein sehr ebener Nassfilm, der noch während der Rotation trocknet (c)..... 38
- Abbildung 3.4: Prinzip des Inkjet-Drucks anhand des *Drop-on-Demand*-Drucks. Der Druckkopf wird mit Tinte versorgt, angedeutet durch die schwarzen Pfeile (a). Durch Erhöhung des Drucks durch ein Piezoelement (grau) werden kleine Tröpfchen aus der Düse ausgeschieden (b). Durch Reduzierung des Drucks wird Tinte in den Druckkopf nachgezogen (c). Das Piezoelement wird durch individuelle und tintenbedingte Wellenformen gesteuert (d).

Die Tropfen landen gezielt auf dem Substrat und können mit unterschiedlichen Abständen zu Mustern strukturiert werden.....	39
Abbildung 3.5: Rakelprozess in zwei Schritten. Tinte wird zwischen einer spitzen Klinge, der Rakel, und dem Substrat mit dem Abstand d aufgebracht und es bildet sich ein Meniskus (a). Die Rakel wird mit einer Geschwindigkeit v über das Substrat gezogen und hinterlässt einen Nassfilm, der danach trocknet (b).	40
Abbildung 3.6: Prägeverfahren von Substraten in drei Schritten. Ein thermoplastisches Substrat wird erhitzt, bis es verformbar ist und ein Master wird in das Substrat gepresst (a). Der Druck wird beibehalten und das Substrat wird heruntergekühlt, bis das Substrat wieder fest ist (b). Der Master kann vom Substrat gelöst werden und das Negativ des Masters wurde im Substrat abgebildet (c).....	41
Abbildung 3.7: Prinzip eines Krafttensometers. Eine in Flüssigkeit getauchte Platte erfährt durch diese eine Kraft F . Für verschwindend kleine Kontaktwinkel und der Länge der Benetzungskante L wird die ST nach Wilhelmy ermittelt [134].....	42
Abbildung 3.8: Prinzip der taktilen Profilometrie. Eine Nadel wird über eine Struktur gezogen und bildet das Höhenprofil der Oberfläche ab.	43
Abbildung 3.9: Prinzip der Rasterkraftmikroskopie im intermittierenden-Modus. Ein Cantilever schwingt mit seiner Eigenfrequenz f_0 über die Probenoberfläche. Die Probe übt Kräfte auf den Cantilever aus, sodass dessen Frequenz um Δf verändert wird. Dies äußert sich in einer Veränderung der Schwingamplitude Δa des Cantilevers, die mit einem Laser auf einer Viersegment-Photodiode gemessen wird. Daraufhin wird die Höhe des Cantilevers um Δz verstellt, um den Sollwert f_0 wieder einzustellen.....	43
Abbildung 3.10: Unterschied zwischen der einfallenden Intensität I_{in} und der ausfallenden Intensität I_{aus} nach Transmission durch eine Probe, die im Bereich des Spektrums Licht absorbiert, mit Darstellung der Probe und der Lichtleiter.	45
Abbildung 3.11: Funktionsweise der Dunkelfeld- (a) und PL-Mikroskopie (b). Bei der Dunkelfeld-Mikroskopie wird ein ringförmiger Lichtstrahl erzeugt, der von der Seite auf die Probe trifft und dessen Reflektion nicht vom Objektiv erfasst wird. Gestreutes Licht hingegen, kann beobachtet werden (a). Bei der PL-Mikroskopie wird die Probe mit UV bis blauem Licht angeregt. Fluorophore in der Probe emittieren daraufhin durch PL Licht längerer Wellenlänge, welches um das Licht zur Anregung und Störlicht bereinigt wird (b).	46
Abbildung 3.12: Elastische Röntgenstreuung an einer Probe mit einfallendem ke und ausfallendem Wellenvektor ka , sowie dem Streuvektor q und den entsprechenden Winkeln. Danach trifft ka auf einen 2D-Detektor, wodurch q ermittelt wird (a). Skizzen von Streuschichten in unterschiedlichen Anordnungen und die entsprechenden 2D-Abbildungen für die GIWAXS Methode (b).....	47
Abbildung 3.13: Aufbau einer Cyclovoltammetrie-Zelle mit Arbeitselektrode (AE), Gegenelektrode (GE) und Bezugslektrode (BE) in Elektrolytlösung, die mit Stickstoff von Sauerstoff bereinigt wird (a). Angelegtes Dreieckspotential, das zwischen AE und BE gemessen wird (b). Typische Strommessung zwischen AE und GE mit Oxidationsmaximum und Reduktionsminimum (c).	49
Abbildung 3.14: Messaufbau der Impedanzspektroskopie mit Potentiostat und Probenkontaktierung (a). Nyquist-Diagramme eines Kondensators C, Widerstands R und einer Parallelschaltung von C und R (b).	51

Abbildung 3.15: LIV-Messsystem der Firma <i>Botest</i> bestehend aus Probendeckel mit integrierter Photodiode und Probenhalter mit Probenkontaktierung.....	52
Abbildung 3.16: OLT-Messplatz der Firma <i>Botest</i> . Modul mit acht Probenhaltern, Probendeckeln mit Rot-Grün-Blau-Sensoren und Probenkontaktierung mit integriertem Peltier-Element.....	53
Abbildung 3.17: XYZ θ -Messplatz zur Bestimmung der Lichtauskopplung von organischen Leuchtmitteln für Austrittswinkel θ von 0° (a) und größer (b) bis 80°. Der Probenhalter wird um die Mittelachse der Leuchtfläche gedreht und das emittierte Licht wird mit einer Glasfaser aufgenommen und zu einem UV-Vis-Spektrometer geleitet.....	54
Abbildung 4.1: PL der natürlichen Fluorophore Uracil (a), Kaffeesäure (b), Sinapinsäure (c), Umbelliferon (d), <i>p</i> -Cumarsäure (e), 3-Hydroxyflavon (f), Fluorescein (g), Crocin (h), Riboflavin (i), Purpurin (j), Aureomycin (k) und Chlorophyll (l) in Lösung.....	56
Abbildung 4.2: Strukturformeln der Moleküle Uracil (a), Kaffeesäure (b), Sinapinsäure (c), Umbelliferon (d), <i>p</i> -Cumarsäure (e), 3-Hydroxyflavon (f), Fluorescein (g), Crocin (h), Riboflavin (i), Purpurin (j), Aureomycin (k).	57
Abbildung 4.3: PL-Spektren der natürlichen Fluorophore in Lösung separiert nach ihrer Emission im blauen, grünen und gelben Spektralbereich.....	58
Abbildung 4.4: PL der natürlichen Fluorophore Uracil (a), Kaffeesäure (b), Sinapinsäure (c), Umbelliferon (d), <i>p</i> -Cumarsäure (e), 3-Hydroxyflavon (f), Fluorescein (g), Crocin (h), Riboflavin (i), Purpurin (j) und Aureomycin (k) in fester Form in gerakelten Filmen.	59
Abbildung 4.5: Mikrofotografien der Kristallisation von Umbelliferon (a), <i>p</i> -Cumarsäure (b), 3-Hydroxyflavon (c), Riboflavin (d) und Aureomycin (e). Die Linke Spalte zeigt die Kristallisationsstrukturen im BF und die rechte Spalte die entsprechende PL. Lediglich die Kristallstrukturen wiesen eine signifikante PL auf.	61
Abbildung 4.6: Chemische Struktur von RFL (a). Inhomogenes Trocknungsbild von RFL aus wässriger Lösung unter UV-Licht auf Glas (b). Chemische Struktur von RFLT (e), synthetisiert von Maximilian Ackermann vom OCI der <i>Universität Heidelberg</i> [155, 157]. Homogener Film von RFLT aus Aceton unter UV-Licht auf Glas (f).	62
Abbildung 4.7: DF- (a) und PL- (b) Mikrofotografien von RFL die auf starke Agglomeration und Fluoreszenzlöschung hinweisen. Die DF- (c) und PL- (d) Mikrofotografien von RFLT zeigen hingegen die eindeutige Reduzierung der Agglomerate und die Steigerung der Fluoreszenz.	63
Abbildung 4.8: GIWAXs Streumuster (a) und dessen radiale Integration (b) von RFL mit vier Streubändern. Die Anzahl der Streubänder wird im Streumuster (c) und dessen radialer Integration (d) von RFLT auf zwei reduziert. Gemessen von Kooperationspartnern am MPI in Mainz.	64
Abbildung 4.9: AFM-Bild eines RFLT-Films, der aus Aceton auf Glas rotationsbeschichtet wurde. Die maximale Profilhöhe Z_0 beträgt 5 nm.....	65
Abbildung 4.10: Cyclovoltammogramm von RFLT. Bei 1,4 V trat eine irreversible Oxidation auf. Bei -1,2 V erschien eine reversible Reduktion, gefolgt von einer weiteren reversiblen Reduktion bei -2,1 V.....	66
Abbildung 4.11: IV-Charakteristik (a) und Nyquist-Graph (b) samt Anpassungen zur Leitfähigkeitsberechnung eines nur lochleitenden Bauteils aus ITO/PEDOT:PSS/RFLT/MoO ₃ /Ag.....	67

Abbildung 4.12: Aufbau der OLEDs mit Energieniveaus der einzelnen Schichten (a). LIV-Charakterisierung der OLED mit Foto eines 4 mm auf 6 mm großen Pixels in Betrieb.....	69
Abbildung 4.13: Absorbanz (Abs), PL und EL von RFLT im Film (a). Die erste Ableitung der PL und EL zeigt, dass die EL einen kleinen Anteil besitzt, der der PL ähnelt (b).	70
Abbildung 4.14: EQE eines ITO/PEDOT:PSS/PVK/RFLT/Ca/Al Photodiode bei unterschiedlichen Spannungen in Sperrrichtung. Die EQE zeigt einen Anstieg für Wellenlängen kleiner ~ 530 nm. Das kleine Maximum bei 660 nm kann einem PVK-RFLT-Exciplexübergang zugeordnet werden (a). Kennlinien der Photodiode im Dunkeln und unter Beleuchtung (b).....	72
Abbildung 5.1: Molekülstrukturen von Polyethylenoxid und Polycaprolacton. Durch die Sauerstoffatome wird die Polarität der Polymere erhöht, aufgrund dessen die Dissoziation der Salze gefördert wird.....	76
Abbildung 5.2: Cyclovoltammogramme der verwendeten Materialien vs. Fc/Fc^+ . Die gestrichelten Linien geben die Redoxpotentiale 0,5 und -2,2 V von SY an [163]. Die irreversiblen Redoxpotentiale von TBAPF ₆ liegen außerhalb von SY. Die irreversible Oxidation von TBABF ₄ liegt außerhalb von SY, jedoch befindet sich die irreversible Reduktion im Bereich des Reduktionspotentials von SY. PCL zeigt eine irreversible Oxidation um 1,1 V außerhalb von SY. Die Reduktion von PCL liegt außerhalb von TBAPF ₆ . Das ESW von PCL ist daher geeignet für die Verwendung mit SY.	77
Abbildung 5.3: LIV-Messungen von SY:PCL:TBABF ₄ LECs mit 0,1 (a), 0,2 (b) und 0,3 (c) Anteilen TBABF ₄ für PCL Anteile von 0 bis 0,3 bei einer Rate von 100 mV/s.	79
Abbildung 5.4: Erste Ableitung der LIV-Messung mit einem Anteil von 0,2 TBABF ₄ . Mit ansteigendem PCL Anteil wird das Einsatzverhalten gleichmäßiger im Vergleich zur LEC ohne PCL, die einen starken Anstieg und eine schnelle Degradation aufweist.	81
Abbildung 5.5: Nyquist-Graphen von repräsentativen LECs samt Anpassung mit unterschiedlichen PCL Anteilen X , die mit einer 50 mV Wechselspannung für unterschiedliche Frequenzen gemessen wurden. Der innere Graph zeigt eine Vergrößerung der Messungen mit höherer ionischen Leitfähigkeit (a). Berechnete ionische Leitfähigkeit mit dem verwendeten Ersatzschaltbild [176], welches für die Anpassung verwendet wurde (b).....	82
Abbildung 5.6: PL-Mikrofotografien mit DF-Bildern im Einsatz für SY:PCL:TBABF ₄ Filme auf ITO mit den Verhältnissen 1:0,00:0,2 (a), 1:0,05:0,2 (b), 1:0,10:0,2 (c), 1:0,20:0,2 (d), 1:0,30:0,2 (e) und reinem SY. Ohne PCL sind dunkle Punkte in der PL zu erkennen, die nichtfluoreszierende Salzagglomerate darstellen. Im DF sind die Streuebenen an den Grenzflächen zwischen SY und TBABF ₄ zu sehen. Mit steigendem PCL Anteil verschwinden beide charakteristischen Merkmale und die Bilder gleichen dem vom reinem SY.....	84
Abbildung 5.7: AFM-Bilder von SY:PCL:TBABF ₄ Filmen auf Glas mit den Verhältnissen 1:0,00:0,2 (a), 1:0,05:0,2 (b), 1:0,10:0,2 (c), 1:0,30:0,2 (d) und reinem SY (e). Der RMS-Wert und die maximale Profilhöhe Z_0 sind rechts unten angegeben und nehmen mit steigendem PCL Anteil jeweils ab.....	86
Abbildung 5.8: OLT-Messungen von LECs mit unterschiedlichen PCL Anteilen. Die Messungen wurden mit einer Stromdichte von 8,33 mA/cm ² bei einer Frequenz von 1000 Hz und einem Tastgrad	

von 50% betrieben (a). Pixel 5 s nach Start der OLT-Messung mit den Maßen 4 mm auf 6 mm ohne PCL (b) und mit 0,05 Anteilen PCL (c)	88
Abbildung 5.9: Stromeffizienzen (a) und Lichtausbeute (b) in Abhängigkeit von der Zeit für unterschiedliche PCL-Anteile.	89
Abbildung 6.1: Strukturformeln von Polymilchsäure (a), Schellack (b), Cellulosediacetat (c) und Isomalt (d).	93
Abbildung 6.2: Absorbanz der Biopolymere im Vergleich zur EL-Emission von SY. Nur Schellack zeigt eine ausgeprägtere Absorption im blauen Bereich und überlappt lediglich geringfügig mit dem Emissionsspektrum von SY.	94
Abbildung 6.3: Prägeprozess der Mikrolinsen auf Biopolymersubstraten. Das Biopolymersubstrat wird zwischen einem Silizium-Wafer und einem PDMS-Stempel mit Mikrolinsen-Negativ aufgebracht (a). Durch Druck und erhöhter Temperatur im Bereich der Glasübergangstemperatur des Polymers werden die Mikrolinsen auf dem Biopolymersubstrat abgeformt und die Rückseite wird geglättet (b). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur kann das Substrat mit Mikrolinsen gelöst werden (c).....	95
Abbildung 6.4: Biopolymersubstrate aus PLA (a), Schellack (b) und CA (c) mit Mikrolinsen von 37,1 µm Durchmesser. Zur Veranschaulichung wurde der PDMS-Stempel in der Mitte mit dem Logo des KITs ohne Mikrolinsen strukturiert. PLA weist im Vergleich zu Schellack und CA keine eindeutige Prägung auf.	96
Abbildung 6.5: Mikrofotografien von geprägten Mikrolinsen auf PLA (a,b), Schellack (c,d) und CA (e,f). Die KML werden auf der linken Seite (a,c,e) und die GML auf der rechten Seite (b,d,f) entsprechend dargestellt.	97
Abbildung 6.6: Isomalt Substrate mit GML und KIT-Logo ohne GML (a-c) und die entsprechenden Mikrofotografien der GML (d-f) nach Ablösen des PDMS-Stempels (a,d), nach 10 Minuten (b,e) an Luft und nach Kontakt mit Atemluft (c,f).	98
Abbildung 6.7: Seitliche REM-Aufnahmen der auf CA Substraten geprägten KML (a) und GML (b) zur Ermittlung der Höhe und des Kontaktwinkels der Mikrolinsen. Gemessen mit Unterstützung von Dr. Jean-Nicolas Tisserant der <i>Technischen Universität Braunschweig</i>	99
Abbildung 6.8: Aufbau der winkelabhängigen Fotografie zur Darstellung der Lichtauskopplung. Ein SY-Film auf der Rückseite eines CA Substrats wird mit UV-Licht zu PL angeregt. Das emittierte Licht wird durch das CA mit GML und einem strukturierten KIT-Logo ohne Mikrolinsen ausgekoppelt (a). Emissionsbild bei einem Austrittswinkel von 0° bei dem das KIT-Logo nicht zu erkennen ist (b). Bei einem Austrittswinkel von 70° ist das KIT-Logo hingegen deutlich durch die verminderte Lichtauskopplung zu erkennen (c).	101
Abbildung 6.9: OLEDs auf Glassubstraten (ITO/PEDOT:PSS/SY/LiF/Al) mit <i>bottom</i> -Emission werden auf der Rückseite durch Immersionsöl mit den CA-Mikrolinsen laminiert (a). Das Immersionsöl passt die Brechungsindizes zwischen Glas und CA an, sodass die Lichtauskopplung aus den CA-Mikrolinsen gemessen werden kann (b).	102
Abbildung 6.10: Makrographen der OLED Pixel (ITO/PEDOT:PSS/SY/LiF/Al) auf Glassubstraten in Betrieb bei einem Austrittswinkel von 0°. Der untere Teil der Pixel ist durch Immersionsöl mit flachen (a), KML (b) und GML (c) CA-Folien laminiert.	102
Abbildung 6.11: Spektrale Lichtintensität für unterschiedliche Austrittswinkel, genormt auf das Maximum des Spektrums bei 0°. Dargestellt sind die Messungen der OLEDs	

	(ITO/PEDOT:PSS/SY/LiF/Al) auf Glassubstraten (a), welche außerdem mit flachem CA (b) und CA-Folien mit KML (c) und GML (d) durch Immersionsöl laminiert wurden.	103
Abbildung 6.12:	Winkelabhängige Maxima der Lichtintensität bei 0° normiert für unterschiedliche Oberflächen (a) von OLEDs (ITO/PEDOT:PSS/SY/LiF/Al) auf Glassubstraten. Spektrale Intensitätsdifferenz in Bezug auf das Maximum bei 0° für unterschiedliche Austrittswinkel zwischen der Glasoberfläche und den flachen CA-Folien (b) und den CA-Folien mit KML (c) sowie GML (d) entsprechend, die mit Immersionsöl (IMO) laminiert wurden.....	104
Abbildung 6.13:	LIV-Charakteristik (a) und Stromeffizienz (b) für unterschiedliche Auskopplungsflächen bei einem Austrittswinkel von 0° von OLEDs (ITO/PEDOT:PSS/SY/LiF/Al) auf Glassubstraten.....	105
Abbildung 6.14:	EQE in Abhängigkeit von der Stromdichte für OLEDs (ITO/PEDOT:PSS/SY/LiF/Al) auf Glassubstraten mit unterschiedlichen Oberflächen zur Lichtauskopplung.	106
Abbildung 6.15:	Strukturierung einer transparenten Anode aus hochleitfähigem PEDOT:PSS im SLL anhand des Inkjet-Druckprozesses auf CA-Substraten mit Mikrolinsen für die <i>bottom</i> -Emission (a). Fertige flexible LEC mit SY:PCL:THABF ₄ als EML und Silber als Kathode (b).	108
Abbildung 6.16:	Makrofotografien von Pixeln der LECs (PEDOT:PSS/SY:PCL:THABF ₄ /Ag) auf CA-Substraten mit flacher (a), KML (b) und GML (c) Oberfläche in Betrieb bei konstanter Stromdichte von 8,3 mA/cm ² für einen Austrittswinkel von 0°.	109
Abbildung 6.17:	Spektrale Lichtintensität für unterschiedliche Austrittswinkel, genormt auf das Maximum des Spektrums bei 0°. Dargestellt sind die Messungen der LECs (PEDOT:PSS/SY:PCL:THABF ₄ /Ag) auf flachen (a) und mit KML (b) und mit GML (c) geprägten CA-Substraten.	110
Abbildung 6.18:	Winkelabhängige Maxima der Lichtintensität bei 0° normiert von LECs (PEDOT:PSS/SY:PCL:TBABF ₄ /Ag) auf CA-Substraten für unterschiedliche Oberflächen, gemessen (a) und simuliert (b). Spektrale Intensitätsdifferenz in Bezug auf das Maximum bei 0° für unterschiedliche Austrittswinkel zwischen der flachen CA-Oberfläche und den KML (c) und GML (d)entsprechend. Die Simulationen in (b) wurden von Kooperationspartnern am LTI durchgeführt.....	111
Abbildung 6.19:	Einschaltverhalten der LECs (PEDOT:PSS/SY:PCL:THABF ₄ /Ag) auf CA-Substraten mit unterschiedlichen Oberflächen bei einer konstanten Stromdichte von 20,8 mA/cm ² für einen Austrittswinkel von 0° (a). Zeitlicher Verlauf der EQE, die die gesamte Lichtauskopplung über den Halbraum berücksichtigt (b).....	112
Abbildung 7.1:	Ungetrocknetes appliziertes Druckbild auf einem Substrat (a). Sowohl eine niedrige SFE des Substrats, als auch eine große ST der Tinte bewirken, dass sich die Grenzfläche zwischen Substrat und Flüssigkeit reduziert und sich die Tinte vom Substrat entnetzt (b). Je nach Ausprägung ist das ursprüngliche Druckbild nicht mehr zu erkennen und die Tinte zieht sich zu Tropfen zusammen (c).	116
Abbildung 7.2:	Strukturformel von <i>TERGITOL 15-S</i> bestehend aus einem hydrophoben sekundären Alkohol und einer Kette aus Ethylenoxid-Einheiten mit einer unterschiedlichen Anzahl X. In dieser Arbeit wurde das Tensid mit neun Ethylenoxid-Einheiten verwendet.	117
Abbildung 7.3:	Reduzierung der ST von PH1000 durch die Zugabe von T15S9 (a). Benetzungskurven von geglätteten CA-Substraten für unterschiedliche Oberflächenbehandlungen und die polaren und dispersen Anteile der unterschiedlichen PEDOT:PSS Tinten (b).	118

Abbildung 7.4: Kontaktwinkel von PH1000 mit 5 % Massenanteil DMSO (a) und mit zusätzlich 0,01 % (b), 0,05% (c), 0,10 % (d), 0,50 % (e) und 1,00 % (f) Massenanteil T15S9 auf Teflon.....	119
Abbildung 7.5: Benetzungseigenschaften von PH1000 mit 5 % Massenanteil DMSO auf geglättetem CA. Kontaktwinkel (a), Entnetzung der Tinte nach Rakelprozess (b) und Inkjet-Druck (c). Entnetzungsstruktur des Inkjet-Drucks durch Mikroskop vergrößert (d).	120
Abbildung 7.6: Benetzungseigenschaften von PH1000 mit 5 % Massenanteil DMSO und 0,1 % Massenanteil T15S9 auf geglättetem CA. Kontaktwinkel (a), homogener Film appliziert durch Rakelprozess (b) und strukturiert durch Inkjet-Druck (c). Kante des strukturierten Druckbilds aus (c) und Bestätigung des geschlossenen Films im Mikroskop vergrößert (d).	121
Abbildung 7.7: Elektrische Leitfähigkeit der untersuchten hochleitfähigen PEDOT:PSS Filme für den Rakeldruck auf Glas und den Inkjet Druck auf geglätteten CA-Substraten (a). Verhältnis zwischen elektrischer Leitfähigkeit σ und dem Absorptionskoeffizienten α (b) der in (a) gezeigten Filme. Die Absorptionskoeffizienten wurden von Dr. Adrian Mertens am LTI gemessen.	124
Abbildung 7.8: AFM Messungen von ausgeheizten Filmen aus rotationsbeschichtetem PH1000 mit 5 % Massenanteil DMSO (a) und gerakeltem F HC Solar auf Glas (b). Der RMS-Wert und die maximale Profilhöhe Z_0 sind rechts aufgelistet.	126
Abbildung 7.9: AFM Messungen von ausgeheizten Filmen aus gerakeltem PH1000 mit 5 % Massenanteil DMSO und entsprechend 0,01 % (a), 0,05 % (b), 0,10 % (c), 0,50 % (d) und 1,00 % (e) Massenanteilen T15S9 auf Glas. Der RMS-Wert und die maximale Profilhöhe Z_0 sind rechts aufgelistet.	127
Abbildung 7.10: AFM Messungen von getrockneten Filmen aus geinkjettetem F HC Solar (a) und PHT01 (b) auf geglättetem CA. Der RMS-Wert und die maximale Profilhöhe Z_0 sind rechts aufgelistet.	128
Abbildung 7.11: LIV-Charakterisierung (a) und ihre Effizienzen (b,c) von repräsentativen Messungen der SY-OLEDs (geglättetes CA-Substrat/hochleitfähiges PEDOT:PSS/SY/LiF/Al) für geinkjettete, hochleitfähige PEDOT:PSS Anoden. Foto eines OLED-Pixels in Betrieb, dessen Anodenmaterial mit der Tinte aus PH1000 und 5% Massenanteil DMSO und 0,1% T15S9 geinkjettet wurde (d).	129
Abbildung 7.12: Nahaufnahme (a) und Foto (b) der SY-OLEDs (geglättetes CA-Substrat/PHT01/SY/LiF/Al) deren transparente PHT01 <i>bottom</i> -Elektrode gerakelt wurde.....	131

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Impedanz und Admittanz für unterschiedliche Bauteile.....	51
Tabelle 5.1: LIV-Charakteristik der SY:PCL:TBABF ₄ (1:X:0,2) LEC gemessen bei 100 mV/s mit Standardabweichung von jeweils zwei Pixeln auf zwei unterschiedlichen Substraten. .	81
Tabelle 5.2: Parameter der Anpassung aus den Nyquist-Graphen in Abbildung 5.5.....	83
Tabelle 6.1: Form und Anordnungsparameter der Mikrolinsen	100
Tabelle 6.2: Effizienzen und Effizienzsteigerungen von unterschiedlichen Oberflächen für OLEDs (ITO/PEDOT:PSS/SY/LiF/Al) auf Glassubstraten.....	107
Tabelle 6.3: Effizienzen und Effizienzsteigerungen von unterschiedlichen Oberflächen für LECs (PEDOT:PSS/SY:PCL:THABF ₄ /Ag) auf CA-Substraten.....	113
Tabelle 7.1: LIV-Charakteristik der SY-OLEDs für die unterschiedlichen Anodenmaterialien F HC Solar und PH1000 mit 5% Massenanteil DMSO und 0,1% T15S9 (PHT01).	130

Abkürzungsverzeichnis

Abs	Absorbanz
AE	Arbeitsselektrode
AFM	Rasterkraftmikroskopie
BE	Bezugselektrode
BF	Hellfeld
CA	Cellulosediacetat
CIE	internationale Beleuchtungskommission
CPE	Element konstanter Phase
CV	Cyclovoltammetrie
DF	Dunkelfeld
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOS	Zustandsdichte
dpi	Punkte pro Zoll
EBL	Elektronenblockschicht
ECDM	Modell der elektrochemischen Dotierung
EDM	elektrodynamisches Modell
EIL	Elektroneninjektionsschicht
EL	Elektrolumineszenz
EML	emittierende Halbleiterschicht
ESW	elektrochemisches Stabilitätsfenster
EQE	externe Quanteneffizienz
FF	Füllfaktor
F HC Solar	kommerzielles hochleitfähiges PEDOT:PSS
gb	Korngrenzen
GE	Gegenelektrode

GIWAXS	Weitwinkel-Röntgenstreuung unter streifendem Einfall
GML	große Mikrolinsen
HBL	Lochblockschicht
HIL	Lochinjektionsschicht
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
IP	ionenlösendes Polymer
IS	Impedanzspektroskopie
ISC	Interkombination
ITO	Indiumzinnoxid
IQE	interne Quanteneffizienz
KHYS	Karlsruhe House of Young Scientists
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
KML	kleine Mikrolinsen
KSOP	Karlsruhe School of Optics & Photonics
LEC	lichtemittierende elektrochemische Zelle
LIV	Leuchtdichte-Strom-Spannung
LTI	Lichttechnisches Institut
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
MIT	Massachusetts Institute of Technology
MoO ₃	Molybdän(VI)-oxid
MPI	Max Planck Institut für Polymerforschung
NIL	Nanoprägelithografie
OCI	Organisch-Chemischen Institut
OFET	organischer Feldeffekttransistor
OLED	organische Leuchtdiode
OLT	Lebensdauer
PCL	Polycaprolacton

PDMS	Polydimethylsiloxan
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonat)
PEO	Polyethylenoxid
PH1000	hochleitfähiges PEDOT:PSS
PHT01	PH1000 + 5 % Massenanteil DMSO + 0,1 % Massenanteil T15S9
PL	Photolumineszenz
PLA	Polymilchsäure
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVK	Poly(9-vinylcarbazol)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFL	Riboflavin
RFLT	Riboflavintetrabutyrat
RISC	rückwärts ablaufende Interkombination
RMS	mittlere quadratische Rauheit
rpm	Umdrehungen pro Minute
SFE	freie Oberflächenenergie
SHE	Standard-Wasserstoffelektrode
SLL	Standard Leuchtmittel Layout
SMU	source measure unit
SPE	Festkörper-Polymer-Elektrolyt
SPP	Oberflächenplasmonpolaritonen
ST	Oberflächenspannung
SY	Poly(<i>p</i> -phenylen-vinylen) Derivat super yellow
T15S9	nichtionisches Tensid <i>TERGITOL 15-S-9</i>
TADF	thermisch angeregte verzögerte Fluoreszenz
TBABF ₄	Tetrabutylammonium Tetrafluoroborat
TBAPF ₆	Tetrabutylammonium Hexafluorophosphat

Abkürzungsverzeichnis

THABF ₄	Tetrahexylammonium Tetrafluoroborat
UV	Ultraviolett
Vis	sichtbar
WEEE	Abfall von Elektro- und Elektronikgeräten

Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei all den lieben Menschen bedanken, mit denen ich das Glück hatte, zusammenarbeiten zu dürfen, den Menschen, die mich unterstützt und gefördert haben und die dazu beigetragen haben, dass der Spaß und die Freude nie zu kurz kamen und bei all den alten und neuen Freunden.

Ich bedanke mich bei Dr. Gerardo Hernandez-Sosa, Prof. Dr. Uli Lemmer und Prof. Dr. Wolfgang Kowalsky für die Begutachtung meiner Arbeit, ihre Zeit und Unterstützung.

Allerbester Dank geht an Gerardo. Du hast das BioLicht Projekt ermöglicht und anderen und mir somit eine wunderbare Chance gegeben, an diesem Thema zu forschen. Deine Ideen und deine Ruhe haben uns immer weiter gebracht und neben der Wissenschaft konnte ich auch persönlich viel von dir lernen, was mir im Leben immer weiterhelfen wird. Es war mir eine große Freude mit dir zu arbeiten, muchas gracias.

Ich danke Dr. Felix Hinkel und Max Ackermann, sowie Dr. habil. Wojciech Pisula und Dr. Tomasz Marszalek für die gelungene Zusammenarbeit und ihre Beiträge zur Vitamin-OLED. Weiter danke ich auch Dr. Guillaume Gomard, Dr. Adrian Mertens und Benjamin Fritz für die ausführliche Unterstützung und die Simulationen zum Mikrolinsenkapitel, sowie Dr. Jean-Nicolas Tisserant für die REM-Messungen. Außerdem möchte ich mich bei den Kooperationspartnern Dr. Andreas Kretzschmar, Dr. Jan Freudenberg, Dr. Markus Bender und Hilmar Reiss für die Zusammenarbeit bedanken, deren Ergebnisse nicht Teil dieser Dissertation wurden.

Ein ganz herzliches Dankeschön geht an Prof. Dr. Mathias Kolle und sein gesamtes Team. Auch wenn es nur kurze drei Monate waren, die ich bei dir, Mathias, im Labor verbringen durfte, habe ich doch so viele unterschiedliche und wundervolle Erfahrungen machen dürfen, die mich so positiv geprägt haben. Ich konnte so viel von dir lernen und es ist mir eine wahre Freude, dass ich dich und deine Familie auch persönlich kennenlernen durfte.

Ich danke allen Kollegen am InnovationLab für die heitere und freundliche Zeit. Ganz besonders möchte ich der BioLicht Gruppe – Anthony, Johannes, Manuel und Martin – und der gesamten KIT Gruppe – Marta, Stefan, Noah, Mervin, Tobi, Florian, Ralph, Milan und Sebastian danken. Man, man, man, war das eine gute Zeit. Auch Thorsten und Harry, ihr zwei seid einfach Spitze. Ich bin jeden Tag gerne zur Arbeit gekommen und habe den Spaß mit euch genossen. Danke für eure Unterstützung und die Zeit miteinander. Außerdem möchte ich mich ganz lieb bei meinen Studenten Elisabetta, Juls, Xu und Philip bedanken. Ihr habt erstklassige Arbeit geleistet.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei Freunden und meiner Familie bedanken. Lieben Dank, Tiffany und Markus, für die schöne Zeit zusammen und lieben Dank, Familie Schilling, ihr seid wundervolle Menschen. Ich danke meinen Eltern von Herzen, dass sie immer da sind, wenn ich sie brauche und ich danke meiner lieben Schwester, Svenja, die immer da ist, wenn ich es nicht sein kann.

Am wichtigsten ist mir das Dankeschön an meine wundervolle Frau Elena. Du unterstützt mich in allem was ich tue, gibst mir Kraft, bist stets geduldig und schenkst mir so viel Liebe. Danke Lena.

Erklärung

Ich versichere wahrheitsgemäß, die Dissertation bis auf die dort angegebene Hilfe selbständig angefertigt, alle benutzten Hilfsmittel vollständig und genau angegeben und alles kenntlich gemacht zu haben, was aus Arbeiten anderer und eigenen Veröffentlichungen unverändert oder mit Änderungen entnommen wurde.

Bietigheim-Bissingen, 23. November 2019