Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Licht ist eine existentielle Voraussetzung für das menschliche Leben. Die Kontrolle über das Feuer war ein wesentlicher Schritt in der Evolution des Menschen. Die Erfindung der Glühlampe als künstliche Lichtquelle im 19. Jahrhundert brachte grundlegende Veränderungen in der menschlichen Gesellschaft mit sich und markiert (zusammen mit anderen Erfindungen) den Übergang in das Industriezeitalter.

Ein weiterer, wichtiger Meilenstein der Lichttechnik war die Erfindung der Leuchtdiode (LED, *engl.: light emitting diode*) [1]. Anfang des 20. Jahrhunderts begann mit dieser Entwicklung die Nutzung von Halbleitern als künstliche Lichtquelle, die heute aus vielen Bereichen des Alltags nicht mehr weg zu denken ist.
Die erste organische LED (OLED, *engl.: organic light emitting diode*) publizierten Tang und Van Slyke im Jahre 1987 [2]. Spätestens mit dieser Entwicklung erweiterte sich das Materialspektrum für halbleiterbasierte Lichtquellen um eine völlig neue Materialklasse aus organischen Verbindungen.

Der wesentliche Unterschied zwischen den Funktionsweisen von LED und OLED liegt in der Art und Weise, wie die halbleitenden Eigenschaften entstehen. LEDs bestehen aus anorganischem Material, das im Bauteil in aller Regel in kristalliner Struktur vorliegt. Ihr halbleitender Charakter ist eine Eigenschaft des Kristalls, nicht der einzelnen Atome. Veränderungen der Eigenschaften des Bauteils, beispielsweise der Emissionswellenlänge, basieren hauptsächlich auf Veränderungen der anorganischen Kristallstruktur (z.B. durch eine Dotierung).

Bei organischen Halbleitern hingegen sind die elektronischen Eigenschaften vom atomaren Aufbau der verwendeten Moleküle geprägt. Eine Kristallstruktur ist nicht erforderlich, in vielen Fällen sogar hinderlich, beispielsweise bei OLEDs oder organischen Solarzellen (OPV, *engl.: organic photovoltaic*). Dieser Unterschied erlaubt es, organische Bauelemente aus verschiedenen Schichten großflächig aufzubauen. Die einzelnen, nur wenige Nanometer dünnen Schichten werden dabei zumeist aus verschiedenen Materialien hergestellt. Während der Aufbau von LEDs auf die Form kleiner, hell leuchtender Punkte beschränkt ist, kann die aktiv leuchtende Fläche von OLEDs nahezu jede Form und Größe annehmen.

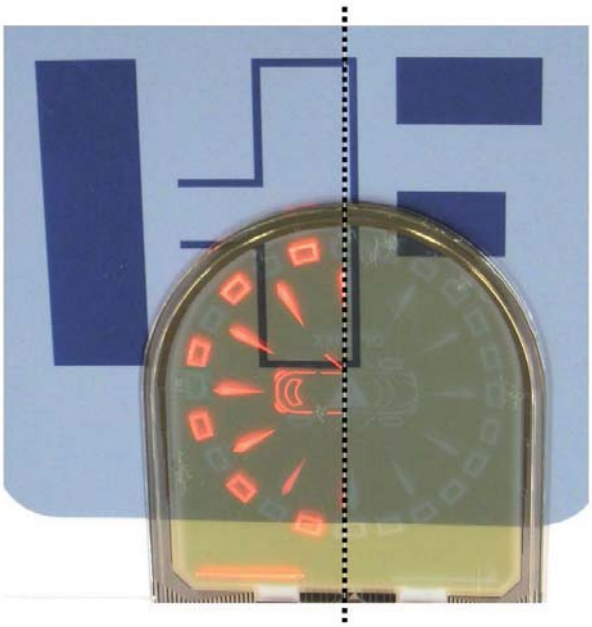


Abbildung 1.1.1: Transparentes Anzeigeelement im eingeschalteten (links), und ausgeschalteten Betriebszustand (rechts)

Die Herstellung organischer Bauteile ist sowohl mittels thermischer Deposition als auch mit Druckverfahren möglich. Diese fehlertoleranten, einfach skalierbaren Technologien ermöglichen eine kosteneffiziente Massenproduktion. In Kombination mit den inhärenten Vorteilen der Großflächigkeit, Energieeffizienz, Flexibilität und Transparenz sind das Marktpotenzial und die Anwendungsgebiete dieser Technologie nahezu unbegrenzt. Hinzu kommt, dass OLEDs auf fast allen ebenen Flächen abgeschieden werden können, beispielsweise auf Folie, Glas, Stahlblech oder elektrischen Leiterplatten.

Animierte Konsumverpackungen, selbstleuchtende Fensterelemente, stromerzeugende Autodächer oder tragbare, flexible Displays (sog. elektronisches Papier) sind daher nur eine kleine Auswahl der vorstellbaren Anwendungen, die teilweise bereits realisiert wurden. So zeigt beispielsweise das Foto aus Abbildung 1.1 ein im Rahmen dieser Arbeit entstandenes Anzeigeelement zum Einsatz in einem KFZ. Die Transmission beträgt mehr als 65 %[1], das Bauteil ist etwa $10 \cdot 10\,cm^2$ groß.

1.1.1 Physikalische Grundlagen

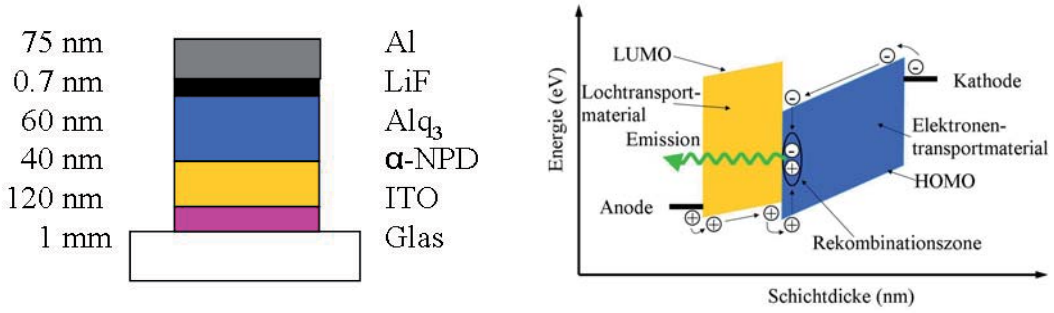
In dieser Arbeit wird anhand des Beispiels einer OLED der Einfluss der Beschichtungstechnologie auf die Eigenschaften des Bauteils untersucht. Eine solche Beeinflussung kann beispielsweise über thermische Strahlung erfolgen, die durch den Abscheideprozess in die organische Schicht injiziert wird. Um analysieren zu können, wie die Prozessbedingungen die Eigenschaften des Bauteils verändern können, wird zunächst die grundsätzliche Funktionsweise einer OLED näher erläutert.
Organische Halbleiterschichten bestehen zumeist aus amorphen Strukturen organischer oder metallorganischer Verbindungen. Dabei kann für jede Funktion im Bauteil (beispielsweise den Ladungsträgertransport oder die Lichtemission)

[1] Gemessen inklusive Verkapselung und Substrat. Gemittelt über den Querschnitt der Fläche und den Gesamten sichtbaren Spektralbereich. Unter Verwendung nicht opaker Lithographie sind Transmissionen bis 80 % möglich.

ein anderes, jeweils für die spezifischen Aufgaben maßgeschneidertes Molekül verwendet werden. Auf Grund des amorphen Charakters der Schichten bildet sich (anders als bei anorganischen Halbleitern) keine Kristallstruktur und infolgedessen auch keine (wirkliche) Bänderstruktur im Sinne delokalisierter Ladungsträger aus. Die Valenzelektronen sind stattdessen weiterhin an das Molekül gebunden. Der Transport von Ladungsträgern erfolgt durch sogenannte Hopping-Prozesse [3, 4] von einem Molekül zum nächsten. Die hierfür nötige Energie muss von einem äußeren elektrischen Feld zur Verfügung gestellt werden.

Durch das Anlegen dieser Spannung werden Elektronen von der Kathode in die energetisch günstigsten Orbitale (LUMO) der angrenzenden organischen Schicht injiziert. Seitens der Anode fließen Elektronen aus den Orbitalen mit der geringsten Bindungsenergie (HOMO) in die Anode ab. Die entstandenen Fehlstellen - die sogenannten Löcher - werden durch Hopping-Prozesse von Elektronen aus dem Inneren der Schicht erneut besetzt, die Fehlstellen wandern entgegen der Elektronenbewegung in die Schicht hinein. Das äußere elektrische Feld weist den Hopping-Prozessen eine Vorzugsrichtung zu, ein Stromfluss entsteht. Die Ladungstransporteigenschaften und das Energieniveau von HOMO und LUMO sind dabei materialspezifische Größen der verwendeten Moleküle. Dieser Prozess ist in Abbildung 1.1.2(b) schematisch skizziert.

Treffen Elektronen und Löcher an der Grenzfläche zwischen Elektronen-leitender und Löcher-leitender Schichten aufeinander, wirkt die entgegengesetzte Polarität der Ladung von Elektronen und Löchern anziehend aufeinander. Dabei kann es passieren, dass ein Loch und ein Elektron in unmittelbare Wechselwirkung miteinander treten - ein Exziton entsteht. Bei der Rekombination des Exzitons wird die Energiedifferenz zwischen Elektron (LUMO) und Loch (HOMO) frei gesetzt. Sie kann (unter Anderem) als Photon emittieren, wobei die Farbe des Lichts der Bindungsenergie der Exzitonen entspricht [5].
Die Effizienz der Exzitonenbildung und die Wahrscheinlichkeit einer strahlenden Rekombination kann maßgeblich durch die Bauteilarchitektur [6] und die Wahl geeigneter organischer Halbleitermaterialien [7] beeinflusst werden.



(a) Schichtfolge (b) Funktionsschema

Abbildung 1.1.2: Modellbeispiel der Schichtreihenfolge und des Funktionsschemas einer OLED. Das Bauteil besteht aus zwei halbleitenden, organischen Schichten: dem Lochtransportmaterial α-NPD und dem Elektronentransportmaterial Alq_3, das hier zugleich als Singulettemitter fungiert.

Als exemplarisches Beispiel für eine OLED wird an dieser Stelle ein in der Literatur [8, 9] eingehend beschriebenes Modellsystem aus zwei funktionellen Schichten vorgestellt (s. Abbildung 1.1.2(a)). Die OLED ist dabei etwa 300 nm dick, die aktive Fläche nahezu beliebig ($\mu m \ldots m$) groß. Auf Grund der geringen Eigensteifigkeit so dünner Schichten wird zwingend ein Trägersubstrat benötigt. Es besteht im gezeigten Beispiel aus Floatglas (s. Anhang C). Darauf befindet sich eine transparente, leitfähige Schicht aus Indium-Zinn-Oxid (ITO). Diese Schicht erlaubt sowohl eine vollflächige elektrische Kontaktierung der OLED als auch die Auskopplung des erzeugten Lichts. Die organischen Schichten bestehen aus dem Lochtransportmaterial α-NPD und dem Elektronenleiter Alq_3. Eine dünne Injektionsschicht aus LiF und eine metallische Deckelektrode aus Aluminium schließen das Bauteil ab.

Um die Bildung von Exzitonen und deren strahlende Rekombination zu forcieren, wird an der Grenzfläche zwischen Elektronen- und Lochtransportmaterial häufig eine weitere Schicht (Emitterschicht genannt), in die Schichtfolge eingebracht. Im dargestellten Beispiel (Abbildung 1.1.2) wird diese Aufgabe von dem Singulettemitter Alq_3 übernommen. Die jeweilige chemische Struktur der beiden Moleküle ist in Abbildung 1.1.3 dargestellt.