

1 Einleitung

Schon immer in der menschlichen Geschichte hatte die Beleuchtung eine entscheidende Rolle gespielt. In der griechischen Mythologie wurde über die Entdeckung des Feuers als Symbol für Licht und Wärme berichtet. Wegen des großen Stellenwerts des Lichts als Schutz gegen Dunkelheit, wurden neben Fackeln und Kerzen frühzeitliche Lampen auf der Basis von Pflanzenölen oder tierischem Fett erfunden [1]. Erste Versuche in den 30er Jahren des 19. Jahrhunderts zur Herstellung von Glühlampen verwendeten als Leuchtdraht einen Kohlefaden oder verkohlten Bambusfaden unter einer evakuierten Glasglocke. Die Revolutionierung der Beleuchtung fand statt, nachdem 1879 die Glühlampe von Thomas Alva Edison verbessert wurde, so dass sie zu Beleuchtungszwecken eingesetzt und industriell gefertigt werden konnte [2]. Trotz der kurzen Lebensdauer von 40 Stunden konnte sie die bis dahin verwendete Gasbeleuchtung verdrängen.

Zusätzlich zu den Glühlampen kommen heutzutage im Beleuchtungssektor vornehmlich Leuchtstoffröhren und Halogenlampen zum Einsatz. Diese Lichtquellen können die mittlerweile wachsenden Anforderungen an Flexibilität, Energieersparnis, Helligkeit und Vielfarbigkeit, sowie an Großflächigkeit bei gleichzeitig sehr dünnem Aufbau nicht erfüllen.

Nach der Erfindung des Fernsehens in den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts wurde das Licht nicht mehr ausschließlich zur Beleuchtung, sondern auch zur Unterhaltung und Informationsübertragung verwendet. Im Zuge der rasanten Entwicklung der Informationstechnologie sind die Anforderungen an Endgeräte stark angestiegen. Moderne Displays sollen dünn und großflächig sein, sowie eine große Leistungsfähigkeit bei geringem Energieverbrauch haben. Diesen Herausforderungen können die zur Zeit existierenden Technologien wie Plasmabildschirme (PDPs, engl. plasma display panels) und hintergrundbeleuchtete Flüssigkristalldisplays (LCDs, engl. liquid crystal displays) nicht nachkommen. Letztere zählen aktuell zu den weitverbreiteten Flachbildschirmen, stoßen dennoch aufgrund der hohen Schaltzeiten und des großen Energieverbrauchs infolge der Notwendigkeit einer dauerhaften Hintergrundbeleuchtung an ihre Grenzen.

1.1 Organische Elektrolumineszenz

Eine Revolution in der Lichtemission wurde durch die lichtemittierenden Leuchtdioden (LED, engl. light emitting diodes) ausgelöst. Diese Technik macht sich das Prinzip der Elektrolumineszenz von Festkörpern zunutze. Durch das Anlegen einer Spannung an ein Material wird die elektrische Energie direkt in Licht verwandelt. Dieses Phänomen wurde zunächst an anorganischen Materialien beobachtet. So wurde im Jahr 1937 zum ersten Mal die Bezeichnung Elektrolumineszenz nach erfolgreichen Untersuchungen an Zinksulfid durch G. Destriau verwendet [1]. Mehrere Jahrzehnte lang fokussierte sich die Forschung auf die Verbesserung der Eigenschaften von anorganischen Leuchtdioden. Als Beispiel der eingesetzten Materialien sei hier die Klasse der Verbindungshalbleiter aus der dritten und fünften Reihe des Periodensystems (III-V Halbleiter), wie z.B. GaAs oder GaN genannt. Dabei wurden Effizienzen bis zu 50 lm/W und hohe Lebensdauern von 100.000 Stunden erzielt.

Der größte Nachteil der anorganischen Materialien ist die Restriktion der Gitteranpassung, denn Bauteile auf Basis anorganischer Materialien sind im Wesentlichen kristallin. Sie sind aus kovalent aneinander gebundenen Atomen aufgebaut, die einzeln keine geschlossene Einheit bilden. Der Substratträger, auf dem die anorganischen Schichten gewachsen werden, muss demnach bestimmten Anforderungen nachkommen. Eine weitere unerwünschte Charakteristik der anorganischen Materialien ist die schwere Kontrolle der Eigenschaften. Diese können ausschließlich von außen während des Herstellungsprozesses, z.B. durch Dotierung, gezielt verändert werden. Eine Definition der Eigenschaften in der Entwicklungsphase ist dabei nicht möglich.

Von dieser Beeinträchtigung der Prozessflexibilität können die organischen Substanzen profitieren. Die bislang erwähnten Nachteile können dabei umgangen werden. Im Gegensatz zu den kovalent gebundenen anorganischen Festkörpern bestehen organische Halbleiter aus Van-der-Waals gebundenen einzelnen und damit abgeschlossenen molekularen Einheiten. Amorphe organische Schichten können demnach ohne Gitteranpassung aufgetragen werden, was die Möglichkeit ergibt, organische Bauteile auf fast allen Substraten abzuschneiden. Schon während der Synthese des Materials kann eine gezielte Veränderung direkt in das zu verwendende Molekül herbeigeführt werden.

Die erste effiziente organische Elektrolumineszenz wurde 1987 durch Tang und Van Slyke bei Eastman Kodak an niedermolekularen Substanzen nachgewiesen [3]. Seitdem wurde das große Potenzial der organischen Leuchtdioden (OLEDs, engl. organic light emitting diodes) bezüglich technischer Anwendungen, sowie Kommerzialisierung entdeckt. Der Nachweis einer Elektrolumineszenz von polymeren Leuchtdioden in einem intensiven Gelb-Grün auf der Basis von PPV [4] wurde drei Jahre später erbracht, wodurch man die potentiellen Anwen-

dungsmöglichkeiten von lumineszierenden Polymeren erkannte. Weltweit wurden verstärkt Versuche zur Synthese von Polymeren unternommen, die zur Herstellung von PLEDs (engl. polymer light emitting diodes) geeignet sind. Zuerst wurde das Potential von PLEDs wegen der geringen Effizienzen und relativ schlechten Langzeitstabilität negativ eingeschätzt. Diese Bewertung hat sich in den letzten Jahren jedoch drastisch geändert, was auf die erfolgreiche Synthese von sauberen und effizienten lumineszierenden Polymeren zurückzuführen ist. Die wichtigsten Eigenschaften der OLEDs sind die hohe Helligkeit bei starkem Kontrast, der niedrige Leistungsverbrauch und die Videotauglichkeit. Sie sind selbstemittierend und ermöglichen einen sehr hohen Blickwinkel von 170° .

Täglich werden neue Materialien synthetisiert, wobei die Möglichkeiten der Entwicklung neuer Stoffe vielfältig sind. Durch die gezielte Kontrolle der Energielücke eines Moleküls schon bei der Synthese kann unter anderem die Emissionsfarbe eingestellt werden. Der gesamte optische Spektralbereich von der Ultravioletten- bis zur Infrarotemission konnte mit organischen Leuchtdioden abgedeckt werden [5, 6]. Dank der Vermeidung einer Gitteranpassung bei den organischen Halbleitern können die Schichtenfolgen und die Materialkombinationen zugunsten einer Bauelementoptimierung variiert werden. Transparente und flexible Displays oder Flächenstrahler scheinen deswegen nicht mehr Visionen der Zukunft zu sein. Eine technologische Realisierung rückt immer näher.

Weltweit sind um die 80 Unternehmen in der OLED-Forschung aktiv. Firmen wie Sanyo, Kodak, Pioneer, Sony und Seiko-Epson in Asien, sowie Du Pont und eMagin in den USA sind in dem Bereich tätig. Europaweit zeichnen sich Merck, BASF, Siemens-Osram und Philips mit wertvollen Arbeiten aus. Die Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten nehmen rasant zu. Dabei besitzt die Technologie der organischen Leuchtdioden ein großes Potenzial an gleich zwei Massenmärkten zu partizipieren.

Zum einen haben OLED-Displays ihren Platz in elektronischen Kleingeräten wie Digitalkameras, Mobiltelefonen und Autoradios jetzt schon gefunden. Dazu wird basierend auf der Aktiv-Matrix-Technologie versucht, vielfarbige und schnellschaltende Flachbildschirme herzustellen. Nach einer Studie der Marktforschungsgesellschaft iSuppli Corporation soll bis zum Jahr 2010 der Umsatz an OLED-Displays die Grenze von 3 Milliarden US-\$ erreichen [7].

Zum anderen gilt die OLED-Technologie bereits als Hoffnungsträger für Beleuchtungsanwendungen. Die Beleuchtung macht heute etwa acht Prozent am gesamten Energieverbrauch in Deutschland aus [8]. Dieser Verbrauch läßt sich reduzieren, indem OLEDs als kompakte, energiesparende und kostengünstige Lichtquelle zum Einsatz kommt. Die Forschungsaktivitäten konzentrieren sich heutzutage auf die Herstellung von transparenten, großflächigen und vor allem kostensparenden Flächenstrahlern. Im Gegensatz zur Displayfertigung, wo hohe Kom-

ponentenpreise üblich sind, können im Beleuchtungssektor keine erhebliche Prozesskosten toleriert werden. Kostengünstigere Fertigungstechnologien müssen deshalb entwickelt werden. Ein breites Spektrum an deutschen Unternehmen ist in diesem Sektor intensiv tätig.

1.2 Motivation und Zielsetzung

Das Anforderungsprofil an OLEDs als innovative Strahlungsquelle macht zahlreiche Grundlagenuntersuchungen notwendig. Zum einen muss eine gute Homogenität der großflächigen und kostengünstigen Beleuchtungsquellen gewährleistet werden. Zum anderen müssen hohe Effizienzen auch bei großer Leuchtdichte garantiert werden.

Die Zielsetzung dieser Arbeit bestand in der Anpassung der OLED-Technologie für den Einsatz in Beleuchtungsanzeigen. Im Vordergrund steht dabei die technologische Erforschung von lumineszierenden konjugierten Polymeren. Mit dieser Materialklasse lassen sich durch den Einsatz von kostengünstigen nasschemischen Beschichtungstechnologien großflächige Flächenstrahler einfach herstellen. Aufgrund der ständigen Entwicklung von neuen Polymeren mit unterschiedlichen Emissionsspektren können dabei vielfarbige Bauelemente realisiert werden. Durch eine Kombination der 3 Komplementärfarben können weiße polymere Leuchtdioden erzeugt werden. Ferner bietet die Materialklasse der niedermolekularen Verbindungen, deren Beschichtung unter Ultrahochvakuum (UHV, engl. ultra high vacuum) stattfindet, die Möglichkeit, effiziente phosphoreszierende Leuchtdioden zu realisieren. Durch den Einsatz von roten und grünen phosphoreszenten Emittern in hocheffizienten Emissionssystemen können die vorausgesetzten hohen Wirkungsgrade und Leuchtdichten erzielt werden. Beide Materialsysteme zur Herstellung von OLEDs weisen individuelle Vorteile bezüglich Eigenschaften und Prozessierbarkeit auf. Die speziellen Anforderungen, die sich bei der Anwendung organischer Leuchtdioden in Beleuchtungsanzeigen ergeben, legen eine Kombination der beiden Materialgruppen und somit der jeweiligen Vorteile nahe [9].

1.3 Gliederung der Arbeit

Zunächst werden in Kapitel 2 die wichtigen Eigenschaften organischer Halbleiter vorgestellt. Hierzu wird zuerst auf die elektrischen Eigenschaften eingegangen, um anschließend die Lumineszenzmechanismen im Festkörper darzustellen.

Das dritte Kapitel beschäftigt sich mit den theoretischen und konzeptionellen Grundlagen in der analytischen Behandlung und Auslegung von organischen Leuchtdioden. Die bereits angesprochenen zur Herstellung von OLEDs verwendeten Materialklassen der Polymere und

niedermolekularen Verbindungen werden präsentiert. Auf die Farblehre wird ebenfalls eingegangen. Daran schließt sich in Kapitel 4 die Beschreibung der technologischen Grundlagen zum Aufbau und zur Charakterisierung von organischen Leuchtdioden an, ohne auf die Beschichtungsverfahren der organischen Materialien einzugehen.

Kapitel 5 widmet sich dann der Herstellungstechnologie einzelner organischer Dünnschichten. Dabei werden die Beschichtungsverfahren jeder Materialklasse unter die Lupe genommen. Zum einen wird die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Tauchbeschichtungsanlage zur Flüssigphasendeposition von Polymeren ausführlich vorgestellt. Über Beschichtungsversuche an zwei verschiedenen Polymeren wird detailliert berichtet. Zum anderen wird die ebenfalls entwickelte OMBD-Sublimationsanlage (OMBD, engl. organic molecular beam deposition) zur Beschichtung von kleinen Molekülen beschrieben¹.

Kapitel 6 beschäftigt sich mit dem Einsatz von Polymeren in organischen Leuchtdioden. Mehrere fluoreszierende Polymere werden untersucht, um deren elektrooptische Eigenschaften zu optimieren. Vor allem durch die Erweiterung der polymeren Strukturen mit einer Blockerschicht aus kleinen Molekülen wurden die Vorteile der somit hergestellten Hybridbauelemente zunutze gemacht. Ferner kann durch die geschickte Verwendung von Komplementärfarben eine weiße Emission erzielt werden. Auf die bislang wenig erforschte Deposition von niedermolekularen Verbindungen mit nasschemischen Verfahren wird ebenfalls eingegangen.

Im letzten Kapitel (Kapitel 7) wird die Elektrophosphoreszenz von grünen und roten phosphoreszierenden Emittlern vorgestellt. dabei werden die Möglichkeiten einer Effizienzsteigerung durch den Einsatz von hocheffizienten Emissionssystemen diskutiert. Mögliche Anpassungen der Schichtenfolge zur Optimierung der Prozesskette werden vorgestellt.

In einer abschließenden Zusammenfassung werden die wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit hervorgehoben.

¹die Entwicklung und der Aufbau, sowie die Optimierung der Ultrahochvakuum-Anlage wurde in Zusammenarbeit mit meinem Kollegen Dr.-Ing. C. Schildknecht durchgeführt.

2 Grundlagen organischer Halbleiter

Organische Halbleiter haben unterschiedliche chemische und physikalische Charakteristika als die gut bekannten anorganischen Halbleiter. Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel ein kurzer Überblick über die wichtigen Eigenschaften organischer Halbleiter gegeben.

2.1 Chemische und physikalische Grundlagen

Organische Halbleiter basieren im Gegensatz zu den kovalent gebundenen anorganischen Festkörpern auf Van-der-Waals gebundenen einzelnen und damit abgeschlossenen molekularen Einheiten. Im Allgemeinen weisen sie daher eine nur geringe Leitfähigkeit auf und haben einen hohen Bandabstand, der im Bereich von etwa 1 eV bis 3 eV liegt.

2.1.1 π -Elektronensystem organischer Halbleiter

Die einzelnen organischen Halbleitermoleküle setzen sich vorwiegend aus Kohlenwasserstoffverbindungen mit konjugierten Doppelbindungen zusammen. Anhand der räumlichen Orbitalverteilung in einem Benzolring [10, 11] soll die Bedeutung dieses Strukturprinzips für die energetische Lage der Molekülorbitale (MO) untersucht werden (Bild 2.1). Im Kohlenstoff sind die vier Valenzelektronen, die die 2s- und 2p-Orbitale besetzen für die Bindung der Atome verantwortlich.

Durch Überlappung der Grundorbitale entstehen sogenannte Hybridorbitale [12]. Im Fall der Kohlenstoffe des Benzols entsteht ein hybridischer Zustand, wenn zwei 2p-Orbitale (z.B. p_x und p_y) mit dem 2s-Orbital des Kohlenstoffs kombiniert werden. Daraus resultiert die sp^2 -Hybridisierung. In diesem Fall kommen drei äquivalente sp^2 -Hybrid-Orbitale zustande, die in einer Ebene liegen und um 120° gegeneinander gewinkelt sind. Durch Überlappung der sp^2 -Hybrid-Orbitale bilden sich zwischen den C-Atomen zylindersymmetrische σ -Bindungen aus, die in Bild 2.1 durch die schwarzen Bindungslinien dargestellt sind. σ -Elektronen sind hauptsächlich entlang der Verbindungslinie zweier Atomkerne konzentriert und somit lokalisiert. Das verbleibende p_z -Orbital, das an der Hybridisierung nicht teilgenommen hat, kann sich nun ebenfalls, wenn auch in geringerem Maß, mit den p_z -Orbitalen der benachbarten Moleküle überlappen, und zwar senkrecht zur Richtung ihrer größten Ausdehnung und nur

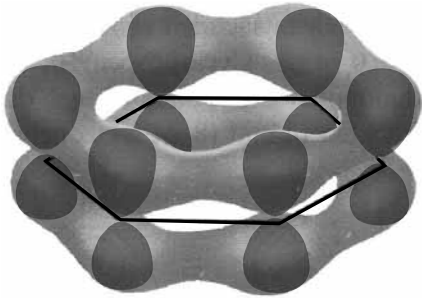


Bild 2.1: Bindungen der Kohlenstoffatome eines Benzolrings: Ausbildung des delokalisierten π -Elektronensystems aus den p_z -Orbitalen und lokalisierte σ -Bindungen in der Molekülebene.

dann, wenn beide p_z -Orbitale in einer Ebene liegen. Die Bereiche, in denen diese Orbitale zusammentreffen, werden durch je zwei Elektronen besetzt. Man spricht in diesem Fall von einem π -Elektronenpaar bzw. von einer π -Bindung. Im Gegensatz zu der σ -Bindung existiert hier keine rotationssymmetrische Verteilung der Elektronenladung. Dies hat zur Folge, dass die Verdrehungen um die C-C-Achse blockiert werden [13, 14]. Die π -Elektronen sind oberhalb und unterhalb der Molekülebene über den gesamten Kohlenstoffring delokalisiert und damit innerhalb des Moleküls frei beweglich. Elektrische und chemische Störungen können sich sehr leicht durch solche π -Elektronen über die ganze Ausdehnung des konjugierten Systems hinweg ausbreiten und ermöglichen somit einen effizienten intramolekularen Ladungstransport [15, 16].

Die untersten und bindenden π -Molekülorbitale werden mit den zur Verfügung stehenden π -Elektronen aufgefüllt. Die restlichen höheren antibindenden Orbitale, sogenannte π^* -Orbitale, bleiben unbesetzt. Das energetisch höchste besetzte π -Orbital wird als HOMO (engl. highest occupied molecular orbital) und das niedrigste unbesetzte π^* -Orbital als LUMO (engl. lowest unoccupied molecular orbital) bezeichnet (Bild 2.2). Diese Orbitale sind über eine Energielücke voneinander getrennt. Vor allem die π und π^* Zustände sind entscheidend für die physikalischen und elektrischen Eigenschaften des Halbleiters [10].

2.1.2 Materialklassen

Die organischen Halbleiter, die in dieser Arbeit für die Herstellung von Leuchtdioden verwendet wurden, lassen sich hauptsächlich in zwei große Klassen einteilen: Organische niedermolekulare Verbindungen bzw. kleine Moleküle (engl. small molecules) und konjugierte Polymere. Während OLEDs aus niedermolekularen Verbindungen in der Regel durch Vakuumsublimation hergestellt werden, sind dünne Polymerschichten durch nasschemische Verfahren herzustellen. Die Vor- und Nachteile der verschiedenen Herstellungsverfahren werden detailliert im Kapitel 5 vorgestellt.

Eine weitere Möglichkeit, die in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen hat, ist die Kom-

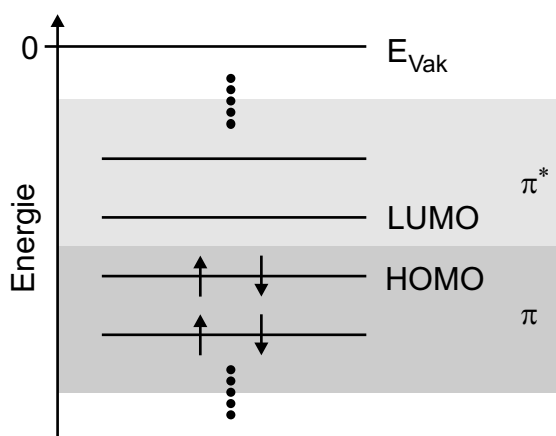


Bild 2.2: Energieschema der Orbitale des π -Elektronensystems.

bination beider Materialklassen. Die dabei entstehenden, mittlerweile als hybride Leuchtdioden bekannten Bauelemente, wurden im Rahmen dieser Arbeit intensiv untersucht.

2.2 Elektrische Eigenschaften

Die Modelle und Grundgrößen der anorganischen Halbleiterphysik werden oft auf die organischen Halbleiter übertragen. Diese Betrachtung ist zwar zweckmäßig, aber häufig nicht richtig, da sich die prinzipiellen elektrischen Eigenschaften von organischen und anorganischen Halbleitern unterscheiden.

Wie unter Abschnitt 2.1 vorgestellt, ist der Überlapp zwischen den Orbitalen der organischen Halbleiter sehr klein. Grund dafür ist die schwache van der Waals Wechselwirkung. Die energetischen Zustände des Molekülverbundes sind damit stark lokalisiert und können nur selten als bandartig bezeichnet werden. Zudem zeigen organische Halbleiter eine niedrige Dielektrizitätskonstante ϵ_r im Bereich von 3 bis 4 [17]. Im Gegensatz dazu weisen anorganische Materialien, wie z.B. Silizium, aufgrund der niedrigen effektiven Masse eine hohe Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_r=11$ auf. Es wird daher angenommen, dass der Ladungstransport bei den organischen Halbleitern nicht in einem delokalisierten Leitungs (E_L)- und Valenzband (E_V) stattfindet sondern in den stark lokalisierten LUMO- und HOMO-Orbitalen. Ausnahmen hiervon bilden die organischen Einkristalle.