

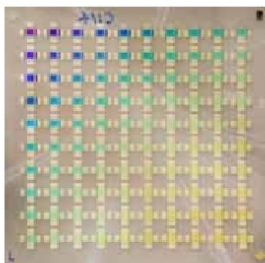


Tilman Artur Beierlein (Autor)

Combinatorial Methods for Organic Light-Emitting Materials and Devices

Tilman A. Beierlein

Combinatorial Methods for Organic Light-Emitting Materials and Devices



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/3170>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Zusammenfassung

Ein Ziel dieser Arbeit war die Schaffung der experimentellen Voraussetzungen, um technologische und wissenschaftliche Fragestellungen aus dem Gebiet organischer Leuchtdioden (OLEDs) mittels systematischer Experimentreihen zu erforschen. Dazu bedurfte es der Konzeption und des Aufbaus einer neuartigen Ultrahochvakuum (UHV) Aufdampfanlage für kombinatorische Probenherstellung, sowie eines umfassenden Charakterisierungssystems, wobei die Vielseitigkeit und Flexibilität beider Systeme von höchster Priorität war.

Mit Hilfe dieser neuen Systeme wurden auf kleinen Molekülen basierende OLEDs untersucht. OLEDs bestehen typischerweise aus drei Schichten, wobei Strukturen mit bis zu sechs Schichten und komplexere Systeme in der Regel zu höheren Effizienzen führen. Da es sich bei OLEDs um Dünnschichtbauelemente mit Gesamtschichtdicken von etwa 100 nm handelt, hängen sowohl elektrische als auch optische Eigenschaften in großem Maß von der Dicke der einzelnen Schichten ab. Folglich ist die Schichtdicke ein kritischer Parameter, welcher mit großer Präzision kontrolliert und reproduzierbar eingestellt werden muss. Die systematische Variation der Schichtdicke und ihr Einfluss auf die elektrischen und optischen Kenndaten können daher zur Untersuchung verschiedenster physikalischer Prozesse und Effekte eingesetzt werden. Mit Hilfe des neuen Aufdampfsystems können nun zuverlässige Schichtdicken- und Elektrodenvariationen mit einer bislang nicht gekannten reproduzierbaren Ausführlichkeit und Komplexität durchgeführt werden — und dies mit einer Leichtigkeit, wie sie allenfalls in Simulationen denkbar ist.

Die im Rahmen dieser Arbeit neu aufgebaute UHV-Aufdampfanlage erreicht einen Basisdruck von $<10^{-8}$ mbar. Sie besitzt 12 unabhängige, temperaturgeregelter Effusionszellen, wobei aus bis zu vier Zellen gleichzeitig verdampft werden kann. Dank einer Vakuumschleuse sind kurze Ladezeiten für beliebige Substrate und Schattenmasken bis zu einer Maximalgröße von 80×80 mm² möglich. Eine weitere Ladekammer erlaubt das Nachfüllen und Austauschen

von Verdampfungsmaterialien ohne Fluten der Hauptkammer mit Umgebungsluft. Die neue Anlage erforderte ein neues Konzept für Effusionszellen, welche nun nicht nur als gesamte Einheit ein- und ausgebaut, sondern auch im Vakuum verschoben werden können, so dass sie während des Aufdampfens unter dem Substrat zentriert sind. Dadurch werden ausgezeichnete Uniformitäten in der Schichtdicke ($\pm 3\%$) im aktiven Bereich ($66 \times 66 \text{ mm}^2$) des Substrates erzielt. Das Herzstück der Anlage ist ein drehbarer Proben- und Maskenhalter im Rezipienten, welcher mittels einer von außen präzise steuerbaren Blende die Herstellung gestufter Schichten auf dem Substrat erlaubt. Des Weiteren können Substrat, Schattenmaske und die bewegliche Blende in 90° -Schritten relativ zueinander rotiert werden, so dass z.B. durch zwei orthogonale treppenartige Schichten eine sogenannte kombinatorische Matrix gebildet werden kann. In dieser sind 10×10 unterschiedliche Schichtdickenkombinationen zweier Materialien realisiert. In einem Aufdampfvorgang können auf einem Substrat 100 verschiedene Proben hergestellt werden. Zur Charakterisierung werden die Substrate anschliessend direkt in eine Handschuhbox transferiert, wo sie unter Inertgas (Argon , $\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$, $\text{H}_2\text{O} < 1 \text{ ppm}$) mit verschiedenen Methoden untersucht werden. Die rechnergesteuerte, automatisierte Charakterisierungseinheit erlaubt routinemäßige Messungen von Strom-Spannungs- und Helligkeit-Spannungs-Kennlinien ($I-V$ bzw. $L-V$) sowie der Photolumineszenz (PL), Transmission und Reflexion. Darüber hinaus können noch Messung von Photoströmen, transientser Elektrolumineszenz (EL) und Impedanzspektroskopie ($Z(\omega)$, $C-V$) durchgeführt werden. Der Aufbau wurde so flexibel gestaltet, dass grundsätzlich alle Arten von Messungen möglich sind, bei denen einerseits elektrisch oder optisch angeregt und andererseits elektrisch oder optisch detektiert wird. Neben dem sorgfältigen Erfassen der Messdaten ist die übersichtliche Darstellung der Rohdaten ein weiterer wichtiger Aspekt. Dafür wurden entsprechende Programme und Skripte erstellt, um die anfallende große Datenmenge zu verarbeiten, sowie abgeleitete Größen berechnen, extrahieren und darstellen zu können.

Ein solches kombinatorisches System in Verbindung mit derart vielseitigen Charakterisierungsmöglichkeiten hat in dieser Flexibilität bislang nicht existiert. Es ist zu erwarten, dass kommerzielle Anlagenhersteller in absehbarer Zeit mit ähnlichen Systemen nachziehen.

Eine weitere Zielsetzung dieser Arbeit war, anhand ausgewählter Beispiele die Leistungsfähigkeit kombinatorischer Methoden zur Herstellung von Schichtstrukturen und Bauelementen aufzuzeigen.

Als Modellstruktur dient anfangs eine aus drei Schichten bestehende OLED- Struktur, welche

bereits 1989 von Tang et al. vorgeschlagen wurde: CuPc¹, NPB² und Alq₃³. Dieses System wurde ausgewählt, weil zu dieser Struktur in der Literatur die größte Anzahl Daten vorhanden ist. Mit der Herstellung einer “kombinatorischen Matrix” kann in einem einzigen Aufdampfvorgang das effizienteste Bauelement bei Variation zweier Materialschichtdicken bestimmt werden. Mittels zwei-dimensionaler (2D) Effizienzplots ist sofort auch die Breite des Bereichs maximaler Effizienz ersichtlich, was beispielsweise in der Technologie als Prozessfenster von Bedeutung ist. Für das Verständnis der Funktionsweise des Bauelements erlaubt die Darstellung der Betriebsspannung bei einem gegebenem Strom als 2D-Plot Rückschlüsse auf die interne Spannungsverteilung im Bauelement. Hier wird mit dieser Struktur eindrücklich gezeigt, dass in ihr bei niedrigen Stromdichten ($<1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) die Betriebsspannung nahezu unabhängig von der Alq₃-Schichtdicke ist. Die Potentialverteilung ändert sich jedoch mit höheren Stromdichten ($20 \text{ mA}/\text{cm}^2$) derart, dass der Spannungsabfall über der Alq₃-Schicht vergleichbar mit demjenigen über NPB wird. Da die Löcherbeweglichkeit von NPB ($\mu_h = 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) wesentlich höher als die Elektronenbeweglichkeit in Alq₃ ($\mu_e = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) ist, zeigt dies, dass die Injektion über die internen organischen Energiebarrieren, insbesondere über die CuPc/NPB-Grenzfläche, den Stromfluss und das interne Feld regulieren. Die internen Barrieren und die Feldverteilung dominieren somit maßgeblich die I - V -Kennlinie der OLEDs. Der Einfluss des Transports wird erst bei höheren Stromdichten ($>100 \text{ mA}/\text{cm}^2$) signifikant.

Die Herstellung der Bauelemente mittels des kombinatorischen Systems erlaubt das Einfügen einer dritten Elektrode, mit welcher direkt das Potenzial in einer Leuchtdiode unter typischen Betriebsbedingungen gemessen werden kann. Mit dieser komplementäre Methode, dem sogenannten “Potential Sensing”, kann auf die interne Potential- und Feldverteilung geschlossen werden. Die Tiefenauflösung (10 nm) ist durch die Dicke der dritten Metallelektrode bestimmt und kann noch verbessert werden. Aus den Messungen kann die interne Feldverteilung bestimmt werden, und die Ergebnisse dieser Methode bestätigen die mittels der oben erwähnten 2D-Spannungsplots gewonnenen Beobachtungen.

Oberstes Ziel für technische Anwendungen von OLEDs ist nebst einer Verlängerung der Lebensdauer die Steigerung der Effizienz. Prinzipiell wird dies durch die Verwendung geeigneter Dotierstoffe erreicht. Die Drei-Schichtstruktur CuPc/STAD⁴/Alq₃ wird um eine Dotier-

¹Kupfer-Phthalocyanin

²N,N'-Di(Naphthalen-1-yl)-N,N'-Diphenylbenzidin

³Tris(8-Hydroxyquinolinat) Aluminium

⁴2,2',7,7'-Diphenyl-amino-spiro-9,9'-bifluoren

schicht $\text{Alq}_3\text{:DCJTb}$ ⁵ ergänzt. Ein kombinatorisches Experiment zeigt, dass die Breite dieser dotierten Zone mindestens 150 Å betragen muss, so dass die Emission ausschließlich von DCJTb herrührt. Durch die Kenntnis dieser Minimaldicke kann die Effizienz möglichst hoch und die Betriebsspannung gleichzeitig möglichst niedrig gehalten werden. Die Flexibilität des neu aufgebauten Aufdampfsystems erlaubt auch einen direkten Vergleich verschiedener Dotierstoffe. Mittels gleichzeitigen Verdampfens aus drei Effusionszellen konnten rot emittierende OLED-Strukturen hergestellt werden, in welche zwei Farbstoffe (Rubren⁶ und DCJTb) in der Alq_3 Emissionszone eindotiert wurden. Durch diese Doppeldotierung wird bei leicht rotverschobenem Emissionsspektrum eine Effizienzsteigerung von etwa 15% erreicht. Der größere Vorteil dieser zweifach dotierten Strukturen zeigt sich jedoch in Messungen der Betriebslebensdauer, welche im Vergleich zu einfach dotierten Strukturen um einen Faktor drei auf extrapolierte 16'000 Stunden bei 100 cd/m^2 erhöht werden konnte.

Die Zukunft effizienter OLEDs liegt jedoch in der Verwendung phosphoreszierender Materialien, da bei diesen sowohl angeregte Singulett- als auch Triplett-Zustände zur Emission beitragen und die interne Effizienz theoretisch 100% betragen kann. Eine solche OLED-Struktur basierend auf dem phosphoreszierenden Dotierstoff Ir(ppy)_3 ⁷ wurde 1998 von Baldo et al. vorgeschlagen. Diese hocheffizienten Leuchtdiodenstrukturen benötigen allerdings eine zusätzliche Schicht, die verhindert, dass Triplett-Exzitonen während ihrer langen Lebensdauer in benachbarte Schichten diffundieren und dort mit geringerer Effizienz oder strahlungslos zerfallen. Mittels kombinatorischer Methoden wurden der Einfluss dieser Exzitonenblockierschicht sowie die Position und Breite der emittierenden Schicht untersucht. Eine Schichtdicke von 50 Å des Materials BCP⁸ ist beispielsweise ausreichend, um die Effizienz um einen Faktor zwei auf $\sim 20 \text{ cd/A}$ zu steigern, ohne dabei die Betriebsspannung wesentlich zu erhöhen. Hierbei hat die Position der Emissionszone einen großen Einfluss, während die Breite im Bereich von 150 bis 250 Å eine eher untergeordnete Rolle spielt.

Die in dieser Arbeit untersuchten OLEDs sind ausschließlich "top-emittierende" Strukturen, d.h. das Licht wird durch die zweite Elektrode nach oben emittiert. Die Ergebnisse verschiedener kombinatorischer Matrizen zeigen deutlich, dass die Effizienz von OLED-Strukturen eines gegebenen Materialsatzes überwiegend durch optische Interferenzeffekte be-

⁵4-(Dicyanomethylen)-2-*t*-Butyl-6(1,1,7,7-Tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4*H*-Pyran

⁶5,6,11,12-Tetraphenylnaphthacen

⁷Tris(2-Phenylpyridin) Iridium

⁸2,9-Dimethyl-4,7-Diphenyl 1,10-Phenanthrolin

stimmt wird. Die Elektroden spielen dabei eine wichtige Rolle, weil die Reflektivität der Spiegel entscheidet, wie stark die Kavität ausgebildet ist. So kann mittels hochreflektierender Al/Ni-Zweischicht-Anoden die Reflektivität der Anode erhöht ($>85\%$) oder aber mittels einer Drei-Schicht-Anode (“black anode”) drastisch reduziert ($<5\%$) werden. Drei-Schicht-Anoden wurden in der Form Al/SiO_x/Ni hergestellt, und Reflexionsmessungen zeigen, dass numerische Simulationen die experimentellen Ergebnisse sehr gut reproduzieren können. Es reicht jedoch nicht aus, lediglich einzelne Komponenten, z.B. die Anode, auf hohe oder geringe Reflektivität zu trimmen, vielmehr muss die OLED als Gesamtstruktur betrachtet werden. Um auch bei Umgebungslicht gute Kontrastverhältnisse zu erzielen, muss die Reflektivität der Leuchtdiode im gesamten sichtbaren Bereich gering sein. Vorläufige Messungen an rot emittierenden Leuchtdioden zeigen, dass die effizienteste Leuchtdiode nicht notwendigerweise auch die geringste Gesamtreflektivität aufweist. Eine Abstimmung mittels einer zusätzlichen transparenten Schicht aus dielektrischem Material kann verwendet werden, um Effizienz und Gesamtreflexion anzupassen. In Leuchtdioden mit semi-transparenten Kathoden (“top-emitting”) spielen Transmission und Reflexion dieser Elektrode eine wichtige Rolle. Die optischen Eigenschaften von reaktiven Kathodenmaterialien, wie z.B. Ca und Mg, können mit Hilfe des aufgebauten Charakterisierungssystems unter Inertgasbedingungen vermessen werden und bilden die Datengrundlage für numerische Simulationen.

Neben technologischen Fragestellungen können mit Hilfe kombinatorischer Probenherstellung auch grundlegendere Eigenschaften von OLEDs untersucht werden. Lumineszenzlöschung an Grenzflächen ist ein Effekt, der in organischen Leuchtdioden zu einer drastischen Herabsetzung der Effizienz führen kann und daher unbedingt vermieden werden muss. Die Photolumineszenzintensität von Alq₃-Schichten als Funktion der Schichtdicke gibt Aufschluss darüber, welche kritischen Distanzen beachtet werden müssen. Zur Beschreibung der dickenabhängigen Photolumineszenzintensität wurde ein Modell aufgestellt, welches Exzitonen-Diffusion und Lumineszenzlöschung an der Substratgrenzfläche annimmt. Die experimentellen PL-Daten von Alq₃ auf Glass, ITO (Indium-Zinnoxid) und Aluminium werden damit sehr gut beschrieben. Desweiteren kann die Fluoreszenzlöschung an der Oberfläche quantifiziert werden und beträgt 15% bzw. 40% für unbehandeltes bzw. sauerstoffplasma-behandeltes Glas. Auf typischen Elektrodenmaterialien wie ITO und Al beträgt die Lumineszenzlöschung 60% bzw. 100% an der Grenzfläche. Basierend auf diesem Modell erhält man eine Exzitonendiffusionslänge in Alq₃ von $L = 220 \text{ \AA}$.

Als alternative Methode zur Bestimmung der Exzitonen-Diffusionslänge wurde die Methode des “Sensing layers” angewandt. Durch Einfügen einer extrem dünnen, dotierten Schicht (25 Å) an verschiedenen Positionen einer OLED, kann durch Messung der EL-Spektren die Verteilung der Emissionszone in OLED-Strukturen ausgemessen werden. Die relative Intensität der Emission des Dotierstoffes kann dabei näherungsweise als Maß für die lokale Exzitonendichte betrachtet werden. Im Falle von CuPc/NPB/Alq₃ OLEDs mit DCJTb als Dotierstoff zeigte sich jedoch, dass das erhaltene Profil stark von der Stromdichte abhängt, was auf Lumineszenzlöschung durch Ladungsträger hindeutet. Für den Grenzfall kleiner Stromdichten und unter Annahme einer Reihe von Vereinfachungen kann die Exzitonen-Diffusionslänge in Alq₃ zu $L \approx 200$ Å abgeschätzt werden. In der Vergangenheit wurden bereits verschiedene Experimente dieser Art durchgeführt, wobei die Datensätze allerdings limitiert und die Proben in der Regel meist seriell hergestellt wurden. Mittels kombinatorischer Methoden können solche Experimente nun jedoch ohne großen Aufwand mit verschiedenen Materialsystemen wiederholt werden, wobei sogar direkte Vergleiche von Materialkombinationen in einem Aufdampfvorgang möglich sind.

Alle hier vorgestellten experimentellen Ansätze machen Gebrauch davon, dass mittels kombinatorischer Methoden eine Vielzahl gezielt unterschiedlicher Proben hergestellt werden kann. Hierbei wird die Bauelementstruktur selbst als weiterer Parameter, quasi als zusätzliches “Mess-Instrument”, verwendet. Bei der Vielzahl organischer Materialien, Elektrodenkonfigurationen und deren möglicher Kombinationen muss allerdings bislang immer noch im Einzelfall untersucht werden, wie sich die Bauelemente genau verhalten. Für eine quantitative Simulation organischer Leuchtdioden, insbesondere ihres elektrischen Verhaltens, bedarf es nun ausgefeilter Modellbeschreibungen, die anhand reichhaltiger und verlässlicher Datensätze überprüft werden müssen. Daher sind für eine umfassende Beschreibung und das Verständnis systematische, experimentelle Daten unabdingbar, um zuverlässige Voraussagen treffen zu können. Somit muss das nächste Ziel sein, mittels kombinatorischer Experimente und anderweitig gemessener Materialparameter, quantitative Aussagen auch auf komplexere Systeme ausweiten zu können. Ein erster, wichtiger Schritt in diese Richtung ist hiermit getan, da mit Hilfe des im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten kombinatorischen Aufdampfsystems die notwendigen experimentellen Daten mit sehr hoher Präzision und Reproduzierbarkeit auf sehr effizienter Weise gewonnen werden.

Chapter 1

Introduction and Motivation

1.1 Introduction

The fast and efficient exchange of knowledge is becoming increasingly important, and consequently, so is the access to rapidly changing information sources. As the interface between digitized information and human beings display plays a central role in this development. Research activities have therefore been focused on developing an ideal display. “The ideal display would modulate the ambient light when it is abundant, but would emit bright light in the dark; it would be capable of producing saturated colors at will, be visible from all angles, have high resolution, respond in microseconds but retain the image indefinitely if so desired, have contrast of 50:1 and 64 levels of gray, consume negligible power at low voltage” [Pankove 1980]. Furthermore, it should be portable, thin, lightweight and flexible. The cathode ray tube invented at end of the 19th century has been the predominant display type until now. However, liquid crystal displays which were developed in the 1970s, are about to take over the lead. Technologies which feature simplicity but at the same time offer high performance will prevail in the future. A candidate for next-generation displays is thought to be a technology based on organic electroluminescence (EL).

The basic discoveries of EL in organic materials were made in the early 1950s and thereafter [Bernanose et al. 1953; Pope et al. 1963]. Single crystals of anthracene were connected with electrolytic contacts, and EL was observed at voltages between 400 and 2000 V. Later, thin (≈ 600 nm) vacuum-sublimed films of anthracene were used with Al cathodes and Au anodes [Vincett et al. 1982]. Although the voltages were reduced significantly below 100 V

the devices exhibited extremely short lifetimes of the order of a few minutes. A breakthrough was achieved in 1987 when Tang et al. reported an organic two-layer structure with separate hole transport and electron transport layers [Tang and Van Slyke 1987]. The organic structures based on small molecule dyes showed bright yellow-green luminescence (>1000 cd/m²) below 10 V. This report triggered further research and development of this new type of organic light-emitting devices [Adachi et al. 1988a; Adachi et al. 1988b; Kido et al. 1991]. Another class of organic compounds attracted attention when Burroughes et al. observed EL in a conjugated polymer [Burroughes et al. 1990]. Since then the field of organic EL has been growing rapidly for both the polymers and the small molecules. The first products featuring organic light-emitting devices (OLEDs) have already been commercialized: a car radio with a passive matrix display based on small molecules (Pioneer 1997) and an electric razor with a display based on polymers (Philips 2002). In the meantime, various prototypes of full-color active matrix OLED displays based on a low-temperature poly-Si thin-film transistor (TFT) backplane have been demonstrated. The most prominent examples are a 13" diagonal panel by Sony with small molecules patterned by shadow masks and a 17" diagonal screen by Toshiba-Matsushita fabricated via ink-jet printing of polymers. A recent highlight was the demonstration of a 20" full-color active matrix OLED display based on amorphous-Si TFT developed in a collaboration of IDTech, CMO and IBM Research.

The attributes of OLEDs make them clearly favorable for displays of all sizes ranging from microdisplays (<1 " diagonal) to large screen (>15 " diagonal) applications. OLEDs are a self-emitting technology operating at low voltages (3 to 10 V), which is essential for battery-driven mobile displays. Fast switching speed <1 μ s, high brightness (up to 10^6 cd/m²) and a nearly Lambertian viewing angle make OLEDs also suitable for video applications. However, one of the most important issues for OLEDs to become a serious alternative to existing flat panel technologies are still efficiency and long-term stability. In order to further improve materials and devices it is necessary to understand the basic processes. Other criteria such as color purity and large viewing angle have to be fulfilled. Since fast switching speed and excellent form factor are inherent to these organic devices, they will not be addressed in this work. For success on the market, manufacturing costs are one of the most important issues that determine whether this technology will compete with or even replace existing ones.

Since 1995, the display group of the IBM Zurich Research Lab (ZRL) has focused on microdisplays based on crystalline silicon for head-mounted and direct-view displays. Figure 1.1 shows three display prototypes. Figure 1.1a shows a monochrome fixed pattern display with