

# 1 Einleitung

Organische Leuchtdioden (engl.: organic light emitting diode - OLED) repräsentieren ein stark wachsendes Technologiesegment im Bereich der Display- und Beleuchtungsanwendungen. Insbesondere bei mobilen Anwendungen wurde der lange Zeit prognostizierte kommerzielle Einsatz der OLED-Technologie erreicht. So setzt Samsung bereits in Serie Aktiv-Matrix OLED-Displays (AMOLED-Displays) bis zu einer Größe von 3,7 " und einer Auflösung von 480 x 800 Bildpunkten in Mobiltelefonen aller Preiskategorien ein. Hervorstechende Vorteile gegenüber etablierten Flüssigkristall-Displays (engl.: liquid crystal displays - LCD) bieten OLED-Displays durch ihre geringe Bautiefe, ihr sehr hohes Kontrastverhältnis, ihre geringe Blickwinkelabhängigkeit und ihre gute Farbwiedergabe. Hinzu kommt ein geringer Energieverbrauch, so dass eine deutliche Steigerung der bisherigen Anzeigqualitäten und der Betriebszeiten ermöglicht wird. Erst kürzlich hat Samsung auf der Consumer Electronics Show 2010 (CES) ein transparentes 14 " OLED-Display vorgestellt und damit großes Interesse in der Fachpresse geweckt. Bereits im selben Jahr sollen elektronische Geräte mit transparenten OLED-Anzeigen kommerziell erhältlich sein. Hierbei stellt die mögliche Transparenz und Flexibilität der Bauelemente ein technologisches Alleinstellungsmerkmal der OLED dar.

Aus dem Segment der OLED-Beleuchtung konnten ebenfalls von den Firmen Osram Semiconductors (Produktname: Orbeos ©) und Philips Lighting (Produktname: Lumiblade ©) bereits 2009 erste kommerziell erhältliche Produkte präsentiert werden. Diese Beleuchtungselemente sind aber im Verhältnis zu alternativen Leuchtmitteln noch sehr teuer und derzeit nicht in großen Stückzahlen erhältlich.

## 1.1 Organische Leuchtdioden

Das Phänomen der Elektrolumineszenz wurde zum ersten Mal 1953 von Bernanose *et al.* an kristallinen Filmen organischer Farbstoffe beobachtet [1]. Die erste anwendungsrelevante Beschreibung einer OLED geht auf eine Veröffentlichung von Tang und Van Slyke (Kodak) aus dem Jahr 1987 zurück [2]. Tang und Van Slyke beschrieben die Elektrolumineszenz an einer im Ultrahochvakuum (UHV) abgeschiedenen Dünnschichtenfolge zweier organischer Materialien. Eines dieser Materialien zeigte vorwiegend lochleitende, das andere vorwiegend elektronenleitende Eigenschaften. Mit dieser mehrschichtigen Bauelementstruktur gelang es,

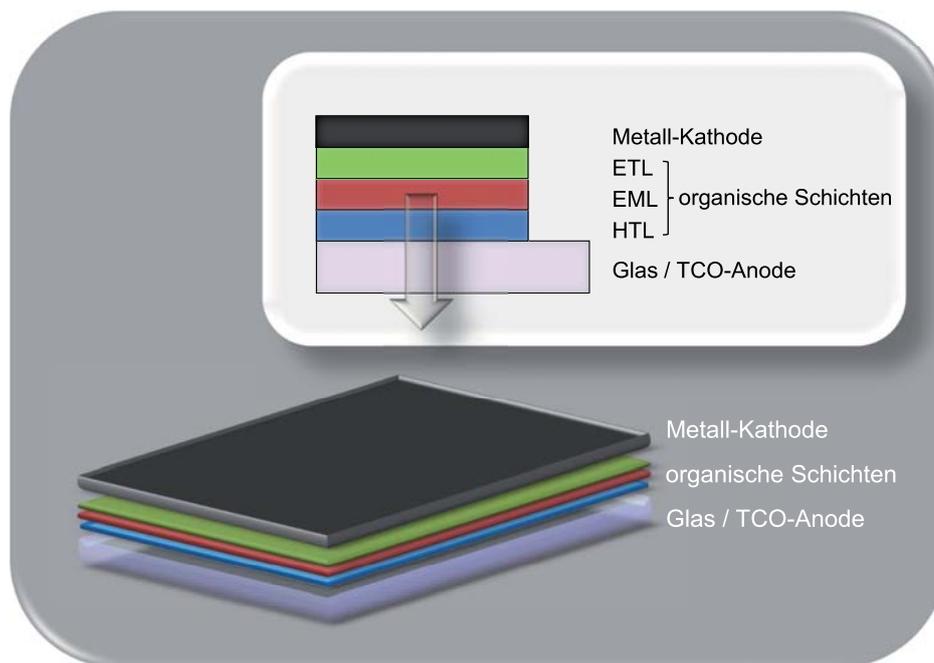


Abbildung 1.1: Einfacher schematischer Aufbau einer OLED.

die Ladungsträgerrekombination von Löchern und Elektronen an der Grenzfläche zwischen beiden organischen Schichten zu realisieren. Unter Verwendung von organischen Dünnschichten im Nanometermaßstab wurden hohe Helligkeiten bereits bei sehr geringen Betriebsspannungen (unter 10 V) erreicht. Infolge dieser ersten wissenschaftlichen Beschreibungen einer OLED wurde fortführend sehr intensiv an deren Weiterentwicklung gearbeitet. Diese erste Veröffentlichung von Tang und Van Slyke aus dem Jahr 1987 kann somit als Geburtsstunde der OLED-Forschung betrachtet werden.

Eine einfache schematische Darstellung einer OLED ist in Abbildung 1.1 gegeben. Die organischen Schichten werden dabei zwischen zwei elektrische Kontakte (Anode und Kathode) eingebracht, von denen einer transparent ausgeführt sein muss, um eine Auskopplung des emittierten Lichts zu ermöglichen. Zur mechanischen Stabilität werden OLEDs meist auf einem mit der transparenten Anode vorbeschichteten Glassubstrat abgeschieden. Als Anodenmaterial werden häufig leitfähige, transparente Oxide (engl.: transparent conductive oxide - TCO) eingesetzt, über die die Löcher in die angrenzende Lochtransporterschicht (engl.: hole transporting layer - HTL) injiziert werden. Aus der Kathode, meist ein Metall mit geringer Austrittsarbeit (z.B. Aluminium), werden Elektronen in die Elektronentransporterschicht (engl.: electron transporting layer - ETL) injiziert. Die injizierten Ladungsträger werden entsprechend dem vorherrschenden elektrischen Feld transportiert und rekombinieren idealerweise auf einem Emittermolekül in der Emissionsschicht (engl.: emission layer - EML). Im Fall der

ersten OLED von Tang und Van Slyke stellte das elektronentransportierende Material auch gleichzeitig den Emitter dar, so dass ETL und EML zu einer Schicht zusammenfielen (siehe Abbildung 1.1).

Neben der Realisierung von organischen Bauelementen basierend auf kleinen Molekülen (engl.: small molecule - SM), konnten 1990 erste OLEDs über eine nasschemische Prozessierung von organischen Polymeren realisiert werden [3]. Die nasschemische Prozessierung bietet gegenüber der Prozessierung im Vakuum den Vorteil der deutlich geringeren Fertigungskosten. Trotz des wirtschaftlichen Vorteils von polymeren OLEDs (PLEDs) beruht bisher ein Großteil der Arbeiten auf der Nutzung von kleinen Molekülen in SMOLEDs. Dieses ist vor allem auf die Variabilität der Vakuumprozessierung bei der Herstellung von sehr komplexen Schichtfolgen zurückzuführen. Bei der Nutzung flüssigkeitsbasierter Prozesse müssen Schichtfolgen nahezu immer durch die Nutzung von orthogonalen Lösemitteln oder von weiteren zusätzlichen Technologien aufgebracht werden, da ansonsten die bereits abgeschiedenen Schichtstapel angelöst werden würden. Weiterhin liegen die bisher erreichten Effizienzen und Lebensdauern von PLEDs deutlich unterhalb der von SMOLEDs. Alle hier in dieser Arbeit genutzten kommerziellen und neuen Materialien oder Materialkonzepte sind speziell für die Prozessierung als kleine Moleküle im UHV entwickelt worden.

## 1.2 Kurze Einführung in die Materialentwicklung

In diesem Abschnitt soll kurz die historische Entwicklung insbesondere von häufig eingesetzten Emittermaterialien und Emitterkonzepten beschrieben werden, da ein Großteil dieser Arbeit auf der Weiterentwicklung und Charakterisierung dieser Substanzklassen beruht.

In der von Tang und Van Slyke verwendeten zweischichtigen OLED-Struktur wurde TAPC (1,1-Bis-(4-bis(4-methyl-phenyl)-amino-phenyl)cyclohexan), ein Vertreter aus der Materialklasse der Arylamine, als Lochtransportmaterial eingesetzt. Alq<sub>3</sub> (Tris(8-hydroxychinolin)aluminium(III)), ein grün emittierender Aluminiumkomplex (siehe Abbildung 1.2 (a)), wurde als Singulett-Emitter und gleichzeitig als Elektronentransportmaterial verwendet. In den darauf folgenden Jahren wurden viele bereits zuvor bekannte Farbstoffe wie z. B. DCM (rot; 4-(Dicyanomethylen)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4*H*-pyran) [4], Coumarin C-540 (grün; 3-(2-Benzothiazolyl)-7-(diethylamino)-2*H*-1-benzopyran-2-on) [4] und DPVBi (blau; 4,4'-Bis(2,2'-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl) [5] untersucht, um mit der resultierenden Elektrolumineszenz einen möglichst großen Bereich des RGB-Farbraums abzudecken. Dazu wurden die verwendeten Farbstoffe in geringen Konzentrationen in geeignete Matrixmaterialien eindotiert. Solche Dotierungen der Emittermaterialien in die zugehörige Matrix werden allge-

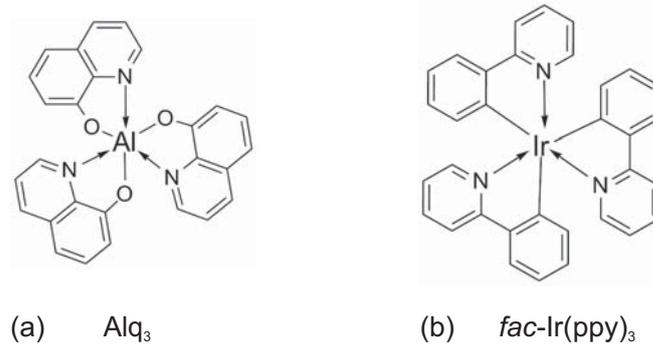


Abbildung 1.2: Molekülstrukturen des (a) Singulett-Emitters Alq<sub>3</sub> und (b) des Triplett-Emitters *fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub>.

mein als Gast-Wirt-Systeme bezeichnet. Aktuell werden solche Gast-Wirt-Systeme für die Emissionsschichten und die elektrisch dotierten Ladungsträgerinjektionsschichten eingesetzt.

Anfangs standen nur Singulett-Emittersysteme mit einer maximalen internen Quantenausbeute von 25 % zur Verfügung. Diese maximale interne Quantenausbeute wird dabei von der statistischen Wahrscheinlichkeit der Bildung eines Singulett-Exzitons bestimmt. Die zu 75 % gebildeten Triplett-Exzitonen tragen aufgrund spinverbotener Übergänge nicht zur Emission bei. Es gab aus diesem Grund große Bestrebungen neuartige Emittermaterialien zu entwickeln, die im Idealfall eine interne Quantenausbeute von 100 % ermöglichen sollten.

Bei der Entwicklung von Triplett-Emittersystemen wurden die entscheidenden Fortschritte von den Gruppen um Forrest und Thompson um das Jahr 2000 erreicht [6–8]. Es konnte gezeigt werden, dass Schweratomkomplexe, basierend auf einem Platin- oder Iridiumzentrum, erfolgreich als phosphoreszente Emitter in OLED-Strukturen eingesetzt werden können. Aufgrund der starken Spin-Bahn-Wechselwirkung, hervorgerufen durch das Schweratom, werden grundlegend spinverbotene optische Übergänge des Gesamtkomplexes ermöglicht. Infolgedessen können alle auf dem Molekül generierten Exzitonen für strahlende Prozesse genutzt werden. Der Ursprung der Phosphoreszenz in solchen Iridiumkomplexen war bereits vorher bekannt und intensiv untersucht worden [9, 10]. In den folgenden Jahren wurde eine Vielzahl neutraler  $5d^6$  Komplexe mit Iridium als Zentralatom und (C<sup>^</sup>N) zyklometallierten Liganden für den gesamten RGB-Farbraum entwickelt [11–13]. Als häufig untersuchter Vertreter soll hier der grün phosphoreszierende Komplex Ir(ppy)<sub>3</sub> (Tris(2-phenylpyridin)iridium(III)) als Beispiel angeführt werden (siehe Abbildung 1.2 (b)).

Für Ir(ppy)<sub>3</sub> und auch für weitere Komplexe konnte eine maximale interne Quantenausbeute von nahezu 100 % im dotierten Festkörper nachgewiesen werden [14, 15]. Durch Einsatz dieser neuartigen Materialien konnten auch in OLED-Bauelementen sehr hohe Effizienzen

von beispielsweise 133 lm/W bei einer Leuchtdichte von 100 cd/m<sup>2</sup> gezeigt werden [16]. Nach der Entwicklung hocheffizienter Materialsysteme gelang es in einem folgenden Schritt die optischen Verlustmechanismen in der OLED zu analysieren und Technologien zu entwickeln, um das wahre Potential der Triplett-Emittersysteme ausschöpfen zu können. Für eine substratseitige Lichtauskopplung in vielen konventionellen OLED-Strukturen wurde eine ungefähre maximale externe Quanteneffizienz (EQE) von 20 % abgeschätzt. Dieses bedeutet, dass etwa 80 % des erzeugten Lichts nicht aus der OLED ausgekoppelt werden und in vielfältigen Verlustmechanismen verloren gehen. Durch gezielte Auskopplungsschichten und optische Schichtdickenanpassungen der OLED-Strukturen gelang es, die EQE deutlich zu steigern [17].

Infolge all dieser Entwicklungen standen OLEDs für vielfältige Wellenlängenbereiche (rot, grün, blau) zur Verfügung, die für eine industrielle Applikation alle Anforderungen an die geforderten Effizienzen erfüllten. Der aktuell neben den Produktionskosten am stärksten limitierende Faktor für den kommerziellen Erfolg der OLED-Produkte ist die geringe Langzeitstabilität vieler organischer Bauelemente. Insbesondere gilt dieses für phosphoreszente OLED-Strukturen, die im Vergleich zu den rein auf Singulett-Emittern basierenden OLEDs geringere Langzeitstabilitäten aufweisen. Für die Verwirklichung hocheffizienter OLEDs sind phosphoreszente Emittermaterialien jedoch zwingend erforderlich.

### 1.3 Zielsetzung und Gliederung

Diese Arbeit beschäftigt sich intensiv mit der Fragestellung zur Luminanzdegradation und den dafür verantwortlichen Ursachen in den untersuchten phosphoreszenten OLEDs. Es werden aktuelle Erklärungsansätze aus der Literatur vorgestellt und daraus direkt Optimierungskonzepte der Bauelementarchitektur zur Steigerung der Langzeitstabilität abgeleitet. Diese Konzepte werden anhand neuartiger Materialklassen überprüft und diskutiert. Es werden ebenfalls neue Aspekte zur Degradation von OLEDs vorgestellt, die in der Literatur so noch nicht beschrieben wurden. Die hier gewonnenen Erkenntnisse sollen dabei neue Ansatzpunkte für spätere spezifische Material- und OLED-Entwicklungen liefern. Alle hier vorgestellten Arbeiten sind innerhalb des BMBF geförderten Forschungsprojektes „CARO“ (FKZ 01 BD 0687) entstanden.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert:

Zu Beginn werden in Kapitel 2 die physikalischen Grundlagen zu organischen Halbleitern und organischen Leuchtdioden beschrieben. Im dritten Kapitel werden die verwendeten

Prozessierungs- und Vermessungstechnologien sowie alle verwendeten Methoden zur Charakterisierung der kommerziellen und der neuartigen Materialien detailliert vorgestellt.

Mit dem vierten Kapitel beginnt der experimentelle Teil dieser Arbeit. Neuartige Materialkonzepte werden eingeführt. Anhand dieser Materialien werden photophysikalische, elektrochemische, quantenmechanische und morphologische Untersuchungen der einzelnen Substanzen beschrieben und im direkten Vergleich oder in Bezug zur Literatur diskutiert.

In Kapitel 5 werden Untersuchungsergebnisse der zuvor eingeführten orange-rot emittierenden Triplet-Emitter in einfachen OLED-Aufbauten vorgestellt. Es wird weiterhin eine Schritt für Schritt Entwicklung einer langzeit- und temperaturstabilen *pin*-OLED-Architektur beschrieben, in der die neuen Emittermaterialien auf ihre Langzeitstabilität untersucht werden. Der dabei erhaltene Unterschied in den Langzeitstabilitäten innerhalb der untersuchten Klasse von Triplet-Emittern wird hervorgehoben und anhand spezifischer Degradationsuntersuchungen diskutiert.

In Kapitel 6 wird die Optimierung der Langzeitstabilität anhand angepasster Matrixkonzepte mit ausschließlicher Verwendung des Triplet-Emitters IHF-TE-15 beschrieben. Ebenfalls wird der langzeitstabilste OLED-Aufbau genutzt, um neuartige Elektronentransportmaterialien auf deren intrinsische Stabilität zu untersuchen. Es werden weiterhin Ergebnisse zu Untersuchungen der Luminanzlebensdauern bei gesteigerter Betriebstemperatur und erhöhter Startleuchtdichte präsentiert. Als Folge aller Optimierungsschritte werden in Kapitel 6 orange-rote OLEDs präsentiert, die industrielle Anforderungen an Luminanzlebensdauern erfüllen oder sogar übertreffen. Diese Ergebnisse wurden dabei unter Verwendung des am Institut für Hochfrequenztechnik (IHF) entwickelten Triplet-Emitters IHF-TE-15 erzielt.

Kapitel 7 beinhaltet Anwendungen der optimierten OLED-Architektur. Zu Beginn steht die Evaluierung von weiteren Triplet-Emittern im optimierten OLED-Aufbau im Vordergrund. Des Weiteren wird eine langzeitstabile OLED in Kombination mit einer ALD-Dünnschichtverkapselung (engl.: atomic layer deposition) vorgestellt. In diesem speziellen Fall wurde der langzeitstabile OLED-Aufbau eingesetzt, um die Verkapselungsgüte (extrinsische Degradation) im realen Betrieb zu untersuchen. Ebenfalls galt es, den Einfluss des ALD-Verkapselungsprozesses auf die Langzeitstabilität der OLED zu betrachten.

Im Anhang der Arbeit wird eine Zusammenstellung aller in dieser Arbeit untersuchten OLED-Bauelemente und aller eingesetzten Materialien gegeben. Für die eingesetzten organischen Materialien sind dabei alle relevanten physikalischen Eigenschaften aufgeführt. Diese Zusammenstellung soll als eine Materialdatenbank genutzt werden, in der materialspezifische Eigenschaften gut überblickt werden können.