

Alexander Rohr

**Herstellung und Untersuchung
von nasschemisch prozessierten
Hybrid-OLEDs mit neuartigem
TADF-Cu(I)-Emitterkomplex**



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

Herstellung und Untersuchung von nasschemisch
prozessierten Hybrid-OLEDs mit neuartigem
TADF-Cu(I)-Emitterkomplex

Herstellung und Untersuchung von nasschemisch prozessierten Hybrid-OLEDs mit neuartigem TADF-Cu(I)-Emitterkomplex

Von der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

von Dipl.-Phys. Alexander Rohr
aus Hannover

Eingereicht am: 09.07.2018

Mündliche Prüfung am: 12.04.2019

1. Referentin oder Referent: Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Kowalsky
2. Referentin oder Referent: Prof. Dr. Andreas Waag

Druckjahr: 2019

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2019

Zugl.: (TU) Braunschweig, Univ., Diss., 2019

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2019

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2019

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft

ISBN 978-3-7369-7042-7

eISBN 978-3-7369-6042-8

Vorwort und Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Hochfrequenztechnik (IHF) der Technischen Universität Braunschweig in Braunschweig unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Kowalsky. Bei ihm möchte ich mich zuerst bedanken, für die Betreuung dieser Arbeit und für die Möglichkeit, am IHF wissenschaftlich tätig gewesen sein zu dürfen.

Außerdem danke ich Prof. xx für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission und Prof. yy für die Übernahme des Koreferats meiner Arbeit.

Ein ganz besonderer Dank geht an Torsten Rabe, der mich als Leiter der Arbeitsgruppe *Advanced Semiconductors* in meiner Zeit am Institut sehr gut betreut und bei vielen Fragestellungen unterstützt hat. Auch hat die gemeinsame Projektarbeit mit Stephanie Cheylan und Sebastian Döring viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Ebenso möchte ich mich bei Tatjana Sauer bedanken, die im Rahmen ihrer Hiwi-Tätigkeit im Projekt und im Zuge ihrer Masterarbeit eine große Unterstützung war. Ebenso möchte ich mich bei Kevin de Silva bedanken, der ebenfalls im Rahmen seiner Hiwi-Tätigkeit zur Fertigstellung dieser Arbeit beitrug. Weiterhin möchte ich Jonatan Helzel danken, mit dem ich einige gemeinsame Experimente erfolgreich durchführen konnte.

Danken möchte ich außerdem Hans-Hermann Johannes für die Möglichkeit, am Labor für Elektrooptik OLEDs fertigen und untersuchen zu dürfen.

Der Fa. Cynora möchte ich für die Unterstützung und die Versorgung mit den notwendigen organischen Materialien danken. Hier möchte ich besonders meinen ehemaligen Bürokollegen Harald Flügge erwähnen, ohne dessen Vermittlungskünste diese Arbeit nie entstanden wäre. Vielen Dank dafür! Auch möchte ich mich bei Thomas Baumann für das entgegengebrachte Vertrauen bedanken und bei Daniel Zink, der viele nützliche Informationen zu dieser Arbeit beisteuerte.

Ein weiterer Dank geht an Daniel Zaremba und Jaroslaw Osiak, die oft sehr geduldig mit mir chemische Fragestellungen geklärt haben. Außerdem geht ein Dank an Johannes Reinker, Sebastian Montzka und Holger Spahr für die gemeinsame Pflege und Wartung der OMBD im Labor für Elektrooptik, was häufig viel Zeit verschlungen hat. Bei Kathleen Möhring und Justyna Rodziewicz möchte ich mich für die Herstellung und Bereitstellung der Substrate bedanken. Bei Kornelia Nowack, Christa Vogel und Annika Oruç möchte ich mich für die Unterstützung bei administrativen Fragen bedanken. Ein großer Dank geht dabei auch an die gesamte Werkstatt des IHF, deren hergestellte Bauteile einen großen Nutzen für diese Arbeit hatten.

Außerdem möchte ich mich bei allen Kollegen des IHF, ob am Standort Schleinitzstraße oder Bienroder Weg, für die Unterstützung bedanken, die ich in der Zeit am Institut hier erfahren habe. Hier möchte ich noch besonders Christian Weigel für die vielen fachlichen Gespräche danken, die mich stets weitergebracht haben. Ein Extra-Dank geht außerdem noch an die Mitglieder der Kaffeerunde, der Grill-, Filmabend- und Agricola-Gruppe.

Außerdem möchte ich noch meiner lieben Frau Paddi danken, die mich während des Endspurts meiner Arbeit immer wieder unterstützt hat.

Zum Ende danke ich noch meinen Eltern für die jahrelange Unterstützung und meiner Schwester Angela für das Korrekturlesen der Arbeit. Außerdem natürlich allen, die hier nicht namentlich genannt sind, aber stets ein Teil meines Lebens waren.

Alexander Rohr, März 2017

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Anwendungen für OLEDs	1
1.2	Cu(I)-Komplexe als neuartige Emittiermaterialien in OLEDs	2
1.3	Aufbau und Gliederung der Arbeit	4
2	Theorie	5
2.1	Beschreibung organischer Moleküle	5
2.2	Energieanregung und -relaxation einzelner Moleküle	7
2.2.1	Molekülanregung und exzitonische Zustände	7
2.2.2	Molekülrelaxation	9
2.3	Wechselwirkungen in Host:Emittier-Systemen	14
2.3.1	Bimolekulare Prozesse	14
2.3.2	Quenching	18
2.4	Ladungstransport in organischen Schichten	20
2.5	OLED-Bauteile	22
2.6	Degradationsmechanismen in organischen Materialien	25
3	Technologie	29
3.1	Herstellung organischer Bauteile	29
3.1.1	Substrattypen	29
3.1.2	Präparation der Substrate	30
3.1.3	Erzeugung von organischen Schichten mit definierter Schichtdicke	30
3.1.4	Glasverkapselung als Schutz vor der Sauerstoffatmosphäre	32
3.2	Untersuchungsmethoden	32
3.2.1	Spektroskopie	32
3.2.2	Zeit aufgelöste PL-Spektroskopie	35
3.2.3	Absorptionsspektroskopie	36
3.2.4	Strom-Spannungs-Kennlinie bei Single-Carrier-Devices	36
3.2.5	Thermogravimetrische Analyse	37
3.2.6	Ellipsometrie und Profilometrie	37
3.2.7	OLED-Charakterisierung und elektrische Degradation	38
3.2.8	Optische Simulation	39

4	Eigenschaften von Materialien für Host:TUB4-Systeme	40
4.1	Materialübersicht	40
4.1.1	Emittiermaterial TUB4	40
4.1.2	Hostmaterialien für TUB4	41
4.2	Optische Grundcharakterisierung	44
4.2.1	Absorptionsspektren der Hostmaterialien und TUB4	44
4.2.2	Emissionsspektren der Hostmaterialien und TUB4	45
4.3	Singulett-Triplett-Potentialbarriere des TUB4	46
4.4	Emissionspfade des TUB4	48
4.5	Konzentrationsquenching des TUB4	50
4.6	Zusammenfassung	53
5	Eigenschaften von Host:TUB4-Systemen	55
5.1	Optische Grundcharakterisierung	55
5.1.1	Absorptionsspektren von Host:TUB4-Systemen	56
5.1.2	Emissionsspektren des TUB4 in Host:TUB4-Systemen	57
5.2	Energieübertrag von Hosts auf TUB4 in Host:TUB4-Systemen	59
5.2.1	Analyse der Host-PL	59
5.2.2	Analyse der TUB4-PL	61
5.3	Quenching des TUB4 in Mischschichten	63
5.3.1	Quenching in Host:TUB4-Systemen	63
5.3.2	Quenching in TUB4:Emitter-Systemen	64
5.4	Elektrische Leitfähigkeit von Host:TUB4-Systemen	66
5.5	Zusammenfassung	69
6	Host:TUB4-Systeme als Emitterschichten	71
6.1	Evaluierung eines OLED-Stapels für Hybrid-OLEDs	71
6.1.1	Anforderungen	71
6.1.2	Optimierung des Schichtstapels	72
6.1.3	Anpassung des OLED-Stapels für TUB4-Hybrid-OLEDs	74
6.2	TUB4-Quenching durch Wechselwirkungen im OLED-Stapel	76
6.2.1	TUB4-Quenching in Zwei-Schicht-Systemen	76
6.2.2	TUB4-Quenching in Bauteil-Konfiguration	78
6.3	Zusammenfassung	80

7	Hybrid-OLEDs mit Host:TUB4-Emitterschichten	82
7.1	Photometrische Effizienzen, t_{50} -Lebensdauern und Bauteilemissionen	82
7.1.1	Variation der Hostmaterialien	82
7.1.2	Variation der TUB4-Dotierkonzentration	85
7.1.3	Variation der Emitterschichtdicke	87
7.1.4	Variation der ETL-seitigen Grenzschicht	89
7.1.5	Variation der HTL-seitigen Grenzschicht	93
7.2	Einfluss von Host:TUB4-Emitterschichten auf die photometrische Effizienz	95
7.2.1	Wahl des Hostmaterials	95
7.2.2	Wahl der TUB4-Dotierkonzentration	98
7.3	Einfluss von Grenzschichtschichten auf die photometrische Effizienz	99
7.3.1	Einfluss der ETL-Grenzschicht	100
7.3.2	Einfluss der HTL-Grenzschicht	105
7.4	Elektrische t_{50} -Lebensdauern von TUB4-OLEDs	106
7.4.1	Bauteil- und Emitterdegradation	107
7.4.2	Einfluss der OLED-Stapel auf die Bauteillebensdauer	108
7.5	Zusammenfassung	110
8	Diskussion	112
8.1	Motivation	112
8.2	Emissionspfade des TUB4	112
8.3	TUB4-Quenching	114
8.4	TUB4 als Emmitter in OLEDs	115
8.5	Zusammenfassung und weiterführende Arbeiten	117
	Literaturverzeichnis	119
	A Häufig verwendete Abkürzungen	135
	B Liste der verwendeten Materialien und ihre Prozessierung	136
	C Wissenschaftliche Veröffentlichungen	140

1 Einleitung

1.1 Anwendungen für OLEDs

Die OLED-Forschung (engl. **O**rganic **L**ight **E**mitting **D**iode), als Teilgebiet der organischen Elektronik, hat seit der Entdeckung der effizienten Elektrolumineszenz an organischen Molekülen 1987 durch Tang und Van Slyke große Fortschritte gemacht [1–3]. Dabei haben sich verschiedene Anwendungsfelder etabliert, in denen die OLED-Technik zum Einsatz kommt [4,5].

Im Bereich der Displaytechnik sind OLED-Bildschirme mit selbstleuchtenden Pixeln entstanden. In der Regel weisen diese Bildschirme sehr hohe Kontrastwerte auf, da für die Schwarzdarstellung die Pixel komplett ausgeschaltet werden können [6,7]. Darüber hinaus erhält man gleichzeitig eine sehr homogene Ausleuchtung des Bildschirms und eine blickwinkelunabhängige Darstellung.

Da OLEDs auf dünne, flexible Substrate aufgebracht werden können, entstehen außerdem ganz neue Designmöglichkeiten [8–10]. Gekrümmte, dünne Bildschirme finden bereits Anwendung, beispielsweise um störende Lichtreflexe zu minimieren oder brillenloses 3D-Fernsehen zu ermöglichen [11]. Bei Produktvorführungen wurden von verschiedenen Herstellern bereits rollbare Displays vorgestellt [12]. In Abb. 1.1 ist beispielhaft ein solches Display dargestellt.

OLEDs versprechen in der Beleuchtungstechnik einen niedrigen Energieverbrauch [13]. Weiterhin sind OLEDs Flächenstrahler, so dass die leuchtenden Flächen das Licht homogen aussenden. Durch eine hohe Auswahl an Materialien und der Möglichkeit einer einfachen Materialdotierung ist eine Anpassung des Emissionsspektrums während der Entwicklung gegeben, so dass für den Verbraucher angenehme Lichtspektren erzeugt werden können [14,15].

Die Möglichkeit zur Nutzung von flexiblen Substraten und die bei Bedarf hohe Transparenz der OLEDs vergrößert außerdem das Designspektrum der Lampen und Beleuchtungselemente [16,17]. Hier gibt es bereits viele Konzepte: Von der leuchtenden Folie für Fensterscheiben, über Heads-up-Displays in optischen Anwendungen (Mikroskope, Periskope), bis hin zu Rück- und Bremsleuchten bei Autos, die perfekt der Karosserieform angepasst sind, gibt es bereits viele Designstudien [18,19].

Allein im Jahr 2016 investierten LG und Samsung Milliardenbeträge in neue Standorte zur OLED-Fabrikation [20,21]. Dadurch werden höhere Stückzahlen von OLED-Produkten in



Abbildung 1.1: Prototyp eines rollbaren 18-Zoll-OLED-Displays, vorgestellt von LG auf der CES2016 [12].

den Markt gebracht, was bewirken könnte, dass die OLED-Technologie für den Verbraucher günstiger wird. Eine stärkere Verbreitung der OLED-Technik wird aktuell vor allem durch die hohen Produktionskosten verhindert. Nach Einschätzung der Fa. Merck KGaA wird der Preis für OLED-Fernseher auch auf Dauer stets höher sein als bei LCD-Fernsehern [22]. Über die üblichen Faktoren hinaus, die bei der Markteinführung neuer Technologien eine Rolle spielen, sind viele der notwendigen organischen Materialien zudem außerordentlich teuer. Damit die OLED in der Beleuchtungstechnik gegen die LED konkurrieren kann, muss die Weißlichteffizienz größer als 100 lm/W betragen, gleichzeitig darf der Preis nicht höher als 1 ct/lm sein [23].

Ein weiteres Problem stellt die Degradation der OLEDs im elektrischen Betrieb dar [24–26]. Dabei kommt es während des Leuchtvorgangs zu einer chemischen Umwandlung der organischen Moleküle, was zu einer Verschlechterung der optischen und elektrischen Moleküleigenschaften führen kann. Dies kann bis zum kompletten Ausfall der Moleküle und letztendlich der OLED führen [27]. Für die bereits im Massenmarkt erhältlichen OLED-Materialien sind elektrische Lebensdauern von mehreren 10.000 Stunden zwar verfügbar, aber gerade für neu entwickelte Materialien sind chemische Optimierungen oft noch notwendig [28].

1.2 Cu(I)-Komplexe als neuartige Emittermaterialien in OLEDs

Ein Ansatz zur Verringerung der Preise für OLED-Produkte ist der Austausch bestehender, teurer Materialien durch günstigere Materialien mit den gleichen oder sogar besseren Eigenschaften [29]. Ein weiterer Ansatz ist es, die bislang für marktfähige Produkte verwendete

Vakuumprozessierung der Materialien im OLED-Fertigungsprozess durch nasschemische Prozessierung zu ersetzen [30,31]. Dadurch sind Kosten- und Zeiteinsparungen in der Herstellung möglich. Vor allem aber können größere Substrate einfacher nasschemisch beschichtet werden [32]. Es wurden bereits funktionsfähige, vollständig nasschemisch prozessierte OLEDs vorgestellt [33,34].

In dieser Arbeit wird der Cu(I)-Komplex TUB4 der Fa. Cynora als grün emittierendes Emittermaterial in OLED-Bauteilen eingesetzt und untersucht. Im Vergleich etwa mit dem Emittermaterial Ir(ppy)₃ ist die reine Materialbeschaffung bei TUB4 deutlich günstiger. Da Kupfer statt Iridium als zentrales Metallatom im Emitterkomplex eingesetzt wird, ist dessen Verfügbarkeit gegenüber Iridium deutlich besser [29]. TUB4 wird außerdem nach Herstellerangaben nasschemisch prozessiert, wodurch beide angesprochenen Ansätze zur Produktionskostenreduktion vereinheitlicht werden.

Neben Cu(I)-Komplexen werden auch andere Metall-Komplexe, beispielsweise Ag(I)- und Au(I)-Komplexe, erforscht [35–37]. Cu(I)-Komplexe konnten schon in verschiedenen Veröffentlichungen erfolgreich in OLED-Bauteilen eingesetzt werden [38,39].

Ziel dieser Arbeit ist es, das TUB4 auf seine Eigenschaften hin zu untersuchen. Es soll dabei geklärt werden, ob es als Emittermaterial in OLEDs effizient einsetzbar ist und welche Eigenschaften diese TUB4-OLEDs aufweisen.

Dabei hängen die Eigenschaften von OLEDs allerdings von vielen Faktoren ab. Es ist daher schwierig zu ermitteln, welche davon durch das Emittermaterial TUB4 bestimmt werden. Deshalb werden zunächst die grundlegenden Eigenschaften des TUB4 isoliert untersucht, um Wechselwirkungen mit anderen Materialien auszuschließen. Dabei werden Unterschiede zwischen dem TUB4 und typischen TADF-Emittern beobachtet.

Da in der Regel bei Emittermaterialien sogenanntes Selbstquenching auftritt, werden in den Emitterschichten der OLEDs häufig Hostmaterialien eingesetzt um dies zu verhindern [40]. Daher wird das TUB4 im Anschluss in verschiedene Hostmaterialien dotiert. Die entstehenden Host:TUB4-Systeme werden dann ebenfalls separat charakterisiert und untersucht. Dabei kommen optische und elektrische Messmethoden zum Einsatz.

Abschließend werden OLEDs mit Host:TUB4-Systemen als Emitterschicht hergestellt und charakterisiert. Das Ziel ist es zu ermitteln, ob die in den Einzel- und Mischsystemen beobachteten TUB4-Eigenschaften sich in den OLED-Ergebnissen wiederfinden und welchen Einfluss sie auf die OLED-Performance haben. Es soll weiterhin geprüft werden, welche photometrischen Effizienzen und elektrischen Bauteillebensdauern mit TUB4 als Emittermaterial erreicht werden können.

Da TUB4 nur nasschemisch prozessiert werden kann, zeichnen sich die in dieser Arbeit hergestellten Hybrid-OLEDs dadurch aus, dass alle Schichten von der Löcherinjektionsschicht bis einschließlich der Emitterschicht nasschemisch prozessiert sind. Die darauffolgenden Schichten bis einschließlich der Elektroninjektionsschicht werden anschließend evaporiert aufgebracht.

1.3 Aufbau und Gliederung der Arbeit

In Kapitel 2 werden zunächst die wichtigsten theoretischen Grundlagen besprochen.

Kapitel 3 beschreibt die technologischen Gegebenheiten. Es werden die Schritte beschrieben, um die in dieser Arbeit verwendeten organischen Bauteile herzustellen. Zudem werden die verwendeten Untersuchungsmethoden sowie die dafür benötigten Geräte und Messaufbauten vorgestellt.

In Kapitel 4 wird der TUB4-Emitter vorgestellt und untersucht. Ziele dieser Untersuchung sind u.a. das Emissionsverhalten und der Einfluss von Selbstquenching auf das TUB4. Außerdem werden die Hostmaterialien vorgestellt, die bei den Untersuchungen eingesetzt werden.

In Kapitel 5 wird der TUB4-Emitter in Host:TUB4-Systeme eingebracht. An diesen einschicht-Systemen werden zunächst Absorptions- und Emissionsuntersuchungen bei unterschiedlichen Hostmaterialien und Dotierkonzentrationen durchgeführt. Danach finden Untersuchungen zu den Wechselwirkungen zwischen den Hosts und TUB4 statt. Dabei werden Fragen zum Energieübertrag zwischen den Materialien beantwortet.

In Kapitel 6 werden die Host:TUB4-Systeme als Emitterschicht in eine OLED-Konfiguration gebracht. Das Kapitel widmet sich der Evaluierung eines für TUB4 passenden OLED-Stapels und untersucht, ob das TUB4 durch angrenzende Schichten im OLED-Bauteil gequench wird.

In Kapitel 7 werden dann die Bauteilergebnisse von OLEDs mit Host:TUB4-Schichten als Emitterschicht vorgestellt. Dabei werden verschiedene Variationen bezüglich der Hostmaterialien, der TUB4-Dotierkonzentration, der Emitterschichtdicke, der ETL-Materialien und der HTL durchgeführt. Die entsprechenden Ergebnisse bezüglich photometrischer Effizienz, elektrischer t_{50} -Lebensdauer und Emissionsspektren der TUB4-OLEDs werden dann vorgestellt und diskutiert.

In Kapitel 8 findet sich eine Diskussion über die Ergebnisse der gesamten Arbeit.

2 Theorie

In diesem Kapitel werden die Grundlagen beschrieben, die für das Verständnis der nachfolgenden Kapitel notwendig sind. Dabei gibt dieses Kapitel nur einen kleinen Einblick in die grundlegende OLED-Thematik.

Alle in dieser Arbeit verwendeten Materialien gehören zur Gruppe der organischen Materialien [41]. Um die Prozesse in OLEDs zu verstehen, müssen zunächst die grundlegenden Eigenschaften organischer Materialien bekannt sein. Diese werden im ersten Abschnitt vorgestellt.

Für den OLED-Betrieb ist ein spezielles Emittiermaterial wichtig. Es muss die Eigenschaft besitzen, beim Relaxieren aus einem angeregten Zustand in ein tieferes Energieniveau seine Energie als Photonen abzugeben. Dadurch wird das Licht in den OLEDs erzeugt. Im zweiten Abschnitt dieses Kapitels wird daher beschrieben, wie organische Materialien angeregt werden und welche Arten der Energierelaxation stattfinden können.

Im dritten Abschnitt werden die stattfindenden Wechselwirkungen in Host-Emitter-Systemen beleuchtet. Diese haben einen großen Einfluss auf den elektrischen OLED-Betrieb und nehmen auch in dieser Arbeit einen großen Teil der Untersuchungen ein.

Da in organischen Materialien keine freien, intrinsischen Ladungsträger vorhanden sind, müssen diese für den elektrischen OLED-Betrieb von außen eingebracht werden. Dies geschieht über einen Ladungsträgertransport innerhalb der OLED, der im vierten Abschnitt dieses Kapitels beschrieben wird.

Im fünften Abschnitt dieses Kapitels wird dann die grundsätzliche Funktionsweise von OLEDs beschrieben.

Während des elektrischen Betriebs kann es außerdem zur Degradation der OLED kommen. Dieses Phänomen wird im sechsten Abschnitt dieses Kapitels beleuchtet.

2.1 Beschreibung organischer Moleküle

Die meisten aus Kohlenstoffverbindungen bestehenden Moleküle werden als organische Materialien bezeichnet [41]. Grundsätzlich unterteilt man dabei organische Materialien in zwei