Institut für Angewandte Photophysik
Fachrichtung Physik
Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
Technische Universität Dresden

Erzeugung großflächiger Leuchtdioden in einem vertikalen In-Line-Bedampfungssystem

Dissertation
zur Erlangung des
akademischen Grades der Naturwissenschaften
(Doctor rerum naturalium)

vorgelegt von

Dipl. Phys. Manfred Schreil

Dresden 2004

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 1

2. Funktionsprinzip, potentielle Märkte und technologische Herausforderungen organischer Leuchtdioden 3

2.1 Konjugierte π-Elektronensysteme 3
2.2 Physikalische Grundlagen organischer Leuchtdioden....6
2.2.1 Einführung....6
2.2.2 Ladungsträgerinjektion....8
2.2.3 Ladungsträgertransport....18
2.2.4 Rekombination von Ladungsträgern....20
2.2.5 Optische Eigenschaften molekularer Halbleiter....21
2.2.6 Märkte für OLED-Displays....25
2.2.7 Ungelöste Probleme organischer Leuchtdioden....26

3. Vertikales In-Line Bedampfungssystem VES 400/13 30

3.1 Überblick....30
3.2 Prozessmodule....33
3.2.1 Handschuhbox....33
3.2.2 Schleußen- und Transfermodul....34
3.2.3 Linear-Ionen-Ätzquelle....34
3.2.4 Sputter-Modul....35
3.2.5 Metallverdampfer....35
3.2.6 Organikverdampfer....36

4. Meßsystem zur Charakterisierung der Leuchtdioden 40

4.1 Schichtdickenmessgerät....40
4.2 LIV-Kennliniencharakterisierung....41
4.3 LIV-Charakterisierung von OLED-Displays....44
4.4 Strahlungstechnische Grundgrößen....45

5. Schichtenabscheidung und OLED 49

5.1 Anorganische Materialien und ihre Eigenschaften....49
5.2 Organische Materialien und ihre Eigenschaften....50
5.3 Deposition der anorganischen Materialien....53
5.4 Deposition der organischen Materialien....76
5.5 Herstellung undotierter organischer Leuchtdioden....84

5.6 OLED mit plasmageätztem ITO....92
5.7 Emitterdotierte organische Leuchtdioden....99
5.8 Organische Leuchtdioden mit unterschiedlich prozessierten Mg-Kathoden....108
5.9 Langzeitbeschichtung mit der In-Line Anlage....114
5.10 Lebensdauertest....119

6. Organische Elektrolumineszenz-Displays 124
6.1 Mikrostrukturierte OLED-Displays....124
6.2 Experimentelle Ergebnisse....127

7. Zusammenfassung und Ausblick 131

8. Literaturverzeichnis 134

Teile der Arbeit wurden bereits in den folgenden Konferenzbeiträgen veröffentlicht:

Konferenzbeiträge

1. U. Hoffmann, P. Netuschil, M. Bender, P. Sauer, M. Schreil
   OLED Manufacturing using Vertical In-Line Machine Concept
   SID International Symposium, Digest of Technical Papers, Volume XXXIV, Book II (2003),
   Section 52.1, pp. 1410-1413

2. M. Schreil, M. Törker, C. Luber, M. Eritt, J. Amelung, X. Zhou, M. Pfeiffer, J. Blochwitz-Nimoth, T. Romainczyk, K. Leo
   Second Generation OLED Manufacturing: Inline Evaporation and Highly Efficient Inverted Devices
   Displays and Vacuum Electronics 2004, Session A3
   ITG-Conference, Garmisch-Partenkirchen, 2004

3. M. Schreil, M. Eritt, J. Amelung, K. Leo, U. Hoffmann, M. Bender
   OLED Devices Manufactured using a Vertical In-Line Concept
   SID International Symposium, Digest of Technical Papers, Volume XXXIV, Book II (2004),
   Section 50.1, pp. 1376-1379

4. J. Amelung, C. May, M. Eritt, F. Löffler, M. Törker, M. Schreil, K. Leo, U. Hoffmann
   Vertical In-Line Deposition System for a Next Generation RGB-OLED Fabrication
   SID Mid-Europe, 10th Anniversary Meeting, October 11/12th, Session 4
   Stuttgart 2004

1. Einleitung

Das Gebiet der Elektrolumineszenz in organischen Materialien mit konjugierten π-Elektronensystemen ist in den letzten Jahren Gegenstand intensiver wissenschaftlicher Forschung. Das große Interesse auch der Industrie an diesem Forschungsgebiet gründet sich auf eine Reihe von Eigenschaften, die organische Leuchtdioden (OLED) gegenüber einer konventionellen, anorganischen LED auszeichnen. Folgende Beispiele [1] verdeutlichen die Vorteile:

- einfache und kostengünstige Herstellung
- Realisierbarkeit von großflächigen OLEDs auf flexiblen Substraten
- Bildschirme mit großem Ablesewinkel (~ 180°)
- geringe Ansprechzeiten
- hoher Kontrast (~500:1)
- geringer Energieverbrauch
- sehr flache und damit leichte Bildschirme
- beinahe unbegrenzte Auswahl an organischen Materialien mit unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften

Das potentielle Anwendungsgebiet erstreckt sich dadurch von einfachen, großflächigen Anzeigeelementen zu technisch anspruchsvollen Anforderungen, wie wenige Millimeter dünne, hochauflösende Flachbildschirme. Im Mittelpunkt des Forschungsinteresses stehen daher sowohl ein tiefergehendes Verständnis der grundlegenden physikalischen Prozesse der Elektrolumineszenz in organischen Molekülen, als auch eine Charakterisierung der für kommerzielle Anwendungen wichtigen Parameter, wie Effizienz, Leuchtdichte, Farbe und Lebensdauer. Erfolge bei der technischen Umsetzung haben zu ersten kommerziell erhältlichen Produkten geführt (Pioneer, TDK, Philips).

Am Fraunhofer Institut für Photonische Mikrosysteme (IPMS) wird in Kooperation mit dem Institut für angewandte Photophysik (IAPP) der TU Dresden, dem Displayproduzenten Optrex Europe sowie dem Hersteller für Beschichtungssysteme Applied Films eine industrienahe Technologie zur Herstellung von monochromen Passiv-Matrix OLED-Displays auf Glas, Silizium und flexiblen Substraten entwickelt. Die Schwerpunkte des IPMS zielen auf die Untersuchung der Einflüsse von verschiedenen Depositionsmaterialien und -prozessen auf die Eigenschaften von organischen Schichtstapeln. Die Herstellung von großflächigen OLED- Leuchtdioden und 24 x 32 Passiv-Matrix-Displays in einer am Institut installierten In-Line-Anlage, sowie die Charakterisierung des Langzeitverhaltens und der elektrooptischen Eigenschaften von organischen LEDs, stehen ebenfalls im Mittelpunkt des Forschungsinteresses.

Die vorliegende Arbeit behandelt das Abscheiden von verschiedenen niedermolekularen organischen Materialien (small molecules) sowie die Deposition von anorganischen Schichten zur Erzeugung von großflächigen Leuchtdioden und low information content Passiv-Matrix Displays. Technologische Grundlage ist die Molekularstrahldeposition im Hochvakuum mittels Sublimation bzw. Verdampfen bei niedrigen (<500°C, Organik) und hohen (<1250°C, Anorganik) Temperaturen. Die Technik der Materialabscheidung durch physikalisches Zerstäuben (Sputtern) kommt ebenfalls zum Einsatz. Die dazu notwendigen Experimente werden an dem weltweit ersten vertikalen Durchlauf-Beschichtungssystem für organische Leuchtdioden der Firma Applied Films durchgeführt, das im Rahmen des OLED-Projektes am IPMS installiert und in Betrieb genommen wurde. Die Charakterisierung der OLEDs erfolgt an speziell dafür konzipierten Meßsystemen hinsichtlich des Stromdichte- und Spannungsverhaltens, der Leuchtdichte, der Chromatizität, der Strom- und Leistungseffizienz, sowie der Langzeitstabilität.

Das Ziel der Arbeit ist es, die funktionellen Abhängigkeiten der OLED-Eigenschaften von den folgenden Abscheideparametern zu untersuchen:

- Sublimations- bzw. Verdampfungstemperatur der Anorganik und Organik
- Abscheideprozess der Kathode
- Vorbehandlung der Anodenoberfläche
- undotierte und dotierte Leuchtdioden
- unterschiedliche Dicken der einzelnen Schichten innerhalb des organischen Stapels

Die Einführung in Kapitel 2 erklärt detailliert die prinzipielle Funktionsweise von organischen lichtemittierenden Dioden (OLED). Der sukzessive Aufbau von OLEDs aus verschiedenen Schichten, basierend auf unterschiedlichen organischen Molekülen mit spezifischen Eigenschaften, wird dargestellt.

Die einzelnen verwendeten organischen Materialien und ihre chemischen Strukturen sowie die physikalischen Eigenschaften (Brechungsindex, Absorptionskoeffizient, Stokes-Verschiebung der emittierten Wellenlänge) werden behandelt. Ein Überblick über die gegenwärtigen und zukünftigen kommerziellen Anwendungsgebiete von organischen Leuchtdioden zeigt das wirtschaftliche Potential für Flachbildschirme auf der Basis von OLEDs auf. Die dabei zu bewältigenden Probleme hinsichtlich der Entwicklung und Einführung von marktfähigen Produkten für potentielle Anwender schließen die Betrachtungen ab.

Abschnitt 3 behandelt die Präparationstechnik von lichtemittierenden Bauteilen in einem vertikalen Mehrkammer-Durchlauf-Beschichtungssystem. Das Konzept der Ultrahochvakuum-Anlage wird dargelegt, die einzelnen Systemmodule werden anhand ihrer spezifischen Eigenschaften vorgestellt und die in den jeweiligen Modulen zur Anwendung kommenden Prozessabläufe erläutert.

Kapitel 4 erläutert die unterschiedlichen Charakterisierungsverfahren, die zur Optimierung der Prozesse für verbesserte Bauelemente Anwendung finden.

Unter Punkt 5 werden der Schichtaufbau und die experimentellen Ergebnisse von großflächigen OLED vorgestellt. Die Ergebnisse des Leuchtdichteverhaltens als Funktion von Stromdichte- bzw. Spannung, die erzielten Strom- und Leistungseffizienzen sowie Resultate zur Untersuchung der Langzeitstabilität werden diskutiert.

Die Resultate der Untersuchungen an ersten realisierten 32 x 24 Passiv-Matrix-Displays werden in Teil 6 vorgestellt.

2. Funktionsprinzip, potentielle Märkte und technologische Herausforderungen organischer Leuchtdioden

2.1 Konjugierte π-Elektronensysteme

Voraussetzung für das Auftreten von halbleitenden Eigenschaften bei organischen Molekülen ist das Vorhandensein eines delokalisierten π-Elektronensystems aufgrund von überlappenden p-Orbitalen benachbarter Kohlenstoffatome [2,3]. Bei diesen so genannten konjugierten Doppelbindungen in Kohlenstoffketten bilden drei der vier Valenzelektronen des Kohlenstoffatoms untereinander gleichwertige sp^2-Hybridorbitale aus, die in einer Ebene trigonal mit einem Bindungswinkel von 120° angeordnet sind (siehe Bild 2.1). Das verbleibende vierte Elektron bildet eine $2p_z$-Valenz, deren Orbital in Form einer Hantel senkrecht zu dieser Ebene steht. Die Kohlenstoffatome werden durch Überlappung von zwei sp^2-Hybridorbitalen zu einer kovalenten σ-Bindung stark aneinander gebunden. Dadurch sind die σ-Elektronen lokalisiert und befinden sich hauptsächlich entlang der Verbindungslinie zweier Kohlenstoffatome. Der große Überlapp zwischen diesen Orbitalen führt zu einer Aufspaltung des Energieniveaus in ein doppelt besetztes, bindendes σ-Orbital und in ein unbesetztes, antibindendes σ*-Niveau.

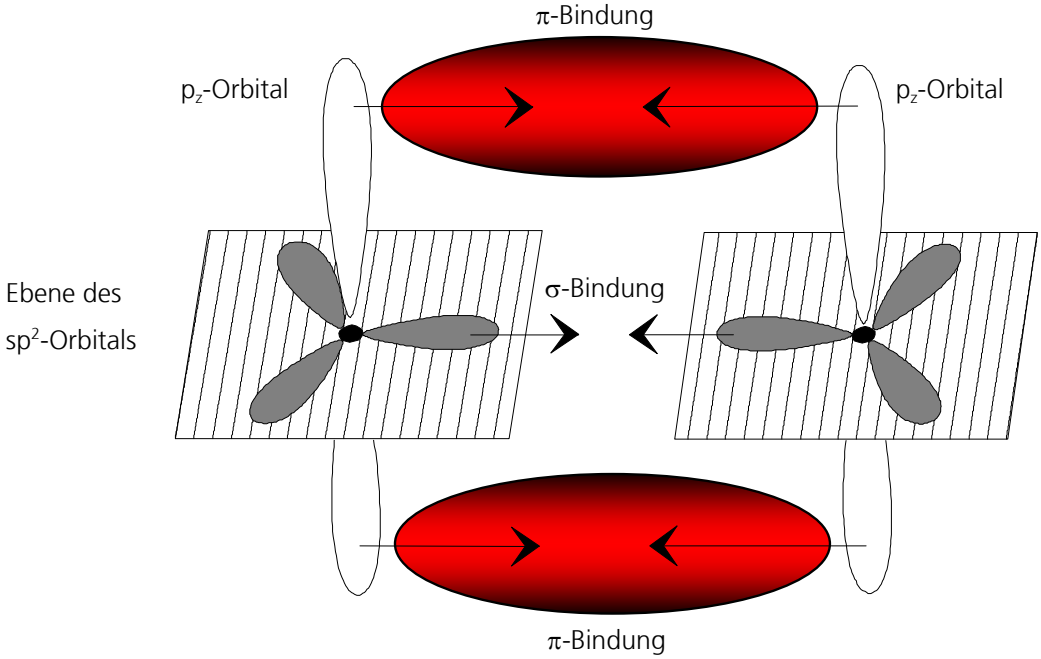


Bild 2.1: sp^2-hybridisierter Kohlenstoff.

Ein dazu vergleichsweise schwacher Überlapp der beiden $2p_z$-Orbitale ober- und unterhalb der σ-Bindungsebene führt zu einer π-Bindung mit einer Spiegelsymmetrie der Elektronenverteilung bezüglich dieser Ebene. Die π-Elektronen dieser konjugierten Doppelbindung sind delokalisiert, somit innerhalb des Moleküls frei beweglich und ermöglichen dadurch einen effizienten intramolekularen Ladungstransport [4]. Die π-Bindung spaltet ebenfalls in ein doppelt besetztes, bindendes und in ein unbesetztes, antibindendes π*-Orbital auf (siehe Bild 2.2). Die Aufspaltung des π-Energieniveaus ist aufgrund der schwächeren Überlappung der Wellenfunktionen allerdings wesentlich geringer als für die σ-Bindung.

Dies hat zur Konsequenz, dass in zyklischen, organischen Materialien mit konjugierten Doppelbindungen die bindenden π-Energieniveaus das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) und die antibindenden π*-Niveaus das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) bilden. Das energetisch niedrigste Absorptionsband dieser Moleküle entspricht deshalb einem π-π* Übergang.

Eine weitere charakteristische Eigenart dieser Molekülklasse folgt aus der Tatsache, dass die σ- und π-Bindungen abgesättigt sind, wodurch keine zusätzlichen kovalenten Bindungen mit Nachbarmolekülen oder -atomen gebildet werden können. Zwischen benachbarten Molekülen überlappen die π-Wellenfunktionen wenig und bewirken so nur schwache intermolekulare Bindungskräfte und einen geringen zwischenmolekularen Ladungstransport.

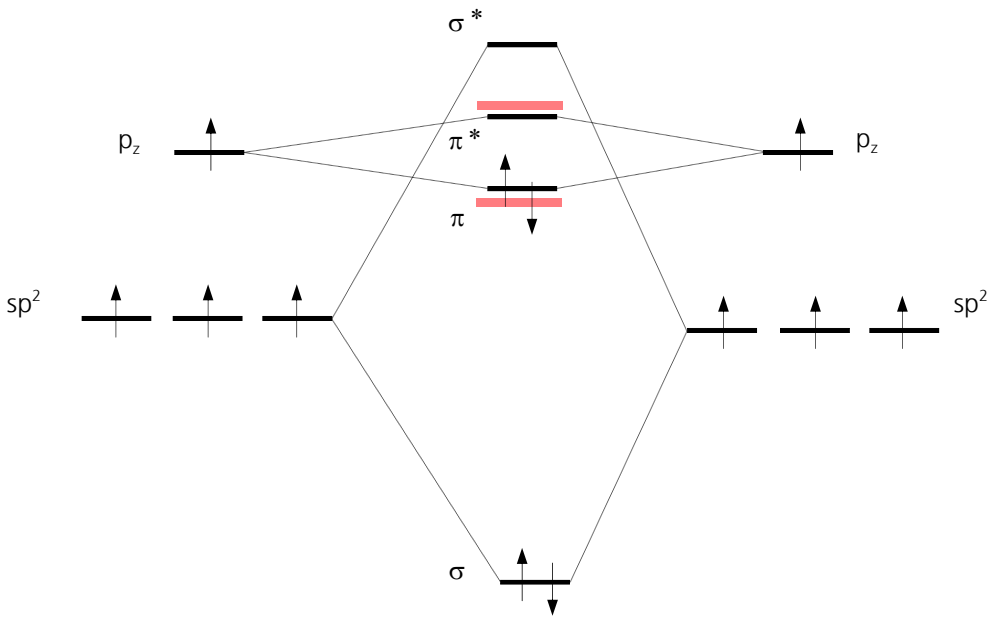


Bild 2.2: Aufspaltung der Energieniveaus des sp^2-hybridisierten Kohlenstoffs.

Je größer die Anzahl der π-Orbitale in den konjugierten Doppelbindungen ist, desto geringer wird der energetische Abstand der unterschiedlichen molekularen π-Niveaus. Dies ist beispielhaft anhand der Derivate der Klasse der linearen Polyazene aufgezeigt. Hierbei handelt es sich um aromatische (zyklische) Kohlenwasserstoffe, die aus mehreren aneinandergelagerten Benzolringen bestehen (siehe Bild 2.3). Typische Vertreter dieser Materialien sind beispielsweise Benzen, Naphthalen, Anthrazen, Tetrazen und Pentazen. In Tabelle 2.1 sind für das jeweilige Polyazenderivat der Energieunterschied zwischen bindenden π- und antibindenden π*-Niveau (die sogenannte Bandlücke) aufgetragen.

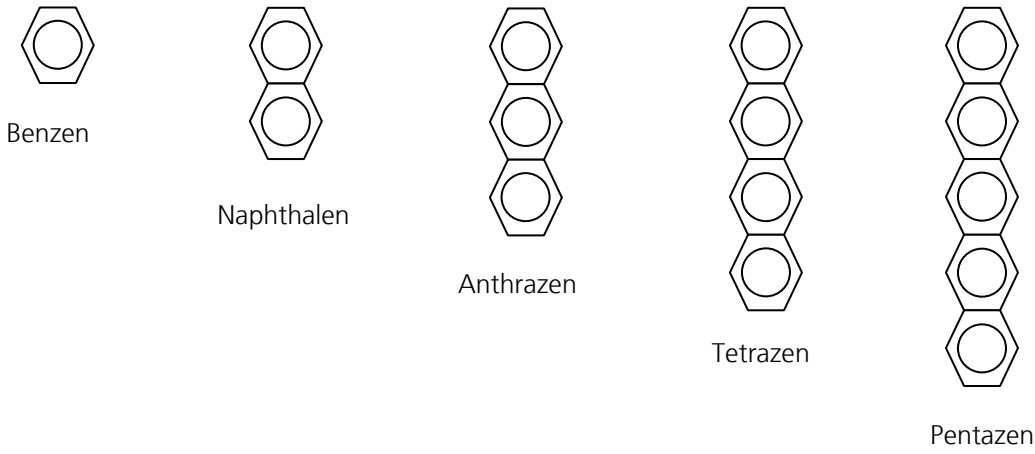


Bild 2.3: Aromatische Kohlenwasserstoffe der Klasse der Polyazene von Benzen bis Pentazen.

Derivat	Bandlücke [eV]
Benzen	6,0
Naphthalen	5,0
Anthrazen	3,9
Tetrazen	2,8
Pentazen	2,2

Tabelle 2.1: Bandlücken für verschiedenen Polyazene.

Wie in Tabelle 2.1 zu sehen, verringert sich die Bandlücke zwischen dem HOMO- und dem LUMO-Niveau mit zunehmender Anzahl der molekularen π-Orbitale (siehe Bild 2.4) und liegt für Tetrazen bereits im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Darauf gründet sich die Forderung nach Moleküle mit einer ausreichend großen Anzahl an konjugierten Doppelbindungen.

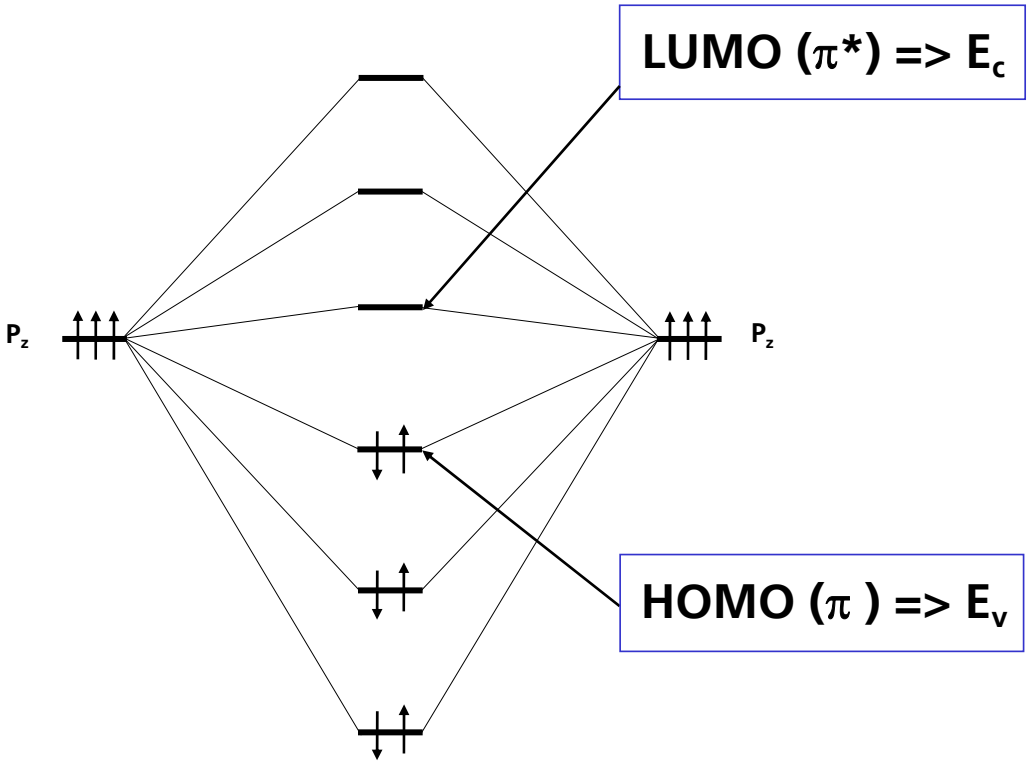


Bild 2.4: Aufspaltung der Energieniveaus der p_z-Orbitale am Beispiel des Benzolrings. Die π- bzw. π*-Orbitale sind nicht äquidistant.

Diese Moleküle zeichnen sich zusätzlich dadurch aus, aufgrund stärkerer van-der-Waals Wechselwirkung eine höhere Sublimationstemperatur und damit größere thermische Stabilität aufzuweisen [3]. Sie sind daher zur Schichtabscheidung im Hochvakuum durch Anwendung der Technologie der Molekularstrahldeposition mittels Sublimation geeignet.

2.2 Physikalische Grundlagen organischer Leuchtdioden

2.2.1 Einführung

Im folgenden Kapitel sollen nach einer kurzen Einführung die theoretischen Grundlagen organischer Leuchtdioden näher diskutiert werden. Die Erzeugung von Licht durch Rekombination von elektrischen Ladungsträgern in organischen Materialien (organische Elektrolumineszenz) mittels Trennung von Ladungstransport und Emission durch Einführung einer Mehrschichtstruktur stellt eine Abfolge elementarer physikalischer Vorgänge dar [5,6]. Das Funktionsprinzip ist in Bild 2.5 dargestellt und unterteilt sich im wesentlichen in die vier sukzessiven Einzelprozesse:

Injektion in die angrenzenden organischen Lochtransport- bzw. Elektronenleitschichten.

Organische Leuchtdioden mit effizienter Elektrolumineszenz benötigen eine möglichst hohe und ausgeglichene Ladungsträgerinjektion. Optimal injizierende Kontakte verfügen über an die HOMO- und LUMO- Niveaus der organischen Materialien angepasste Elektronenaffinität bzw. Austrittsarbeit, hohe Leitfähigkeit, chemische Stabilität und geringe Rauhigkeit der Kontaktoberflächen [2]. Da die Energie-Niveaus des organischen Halbleiters und des Kontakts nur angenähert übereinstimmen, findet die Ausbildung einer Barriere an der Grenzfläche zwischen beiden Materialien statt, die die Injektion der Ladungsträger beschränkt. Je nach Austrittsarbeit ergeben sich sperrende, ohmsche oder neutrale Kontakte. Die sehr geringe Ladungsträgerbeweglichkeit der organischen Materialien kann aber auch zu Raumladungseffekten führen, die die Injektion der Ladungsträger über die Barriere beeinflussen. Es ist deshalb zwischen barriere-limitierter Injektion und bulk-limitiertem Verhalten zu unterscheiden. Die barrierebestimmten Injektionsphänomene werden durch die Modelle der thermischen Emission und des quantenmechanischen Tunnelns beschrieben.

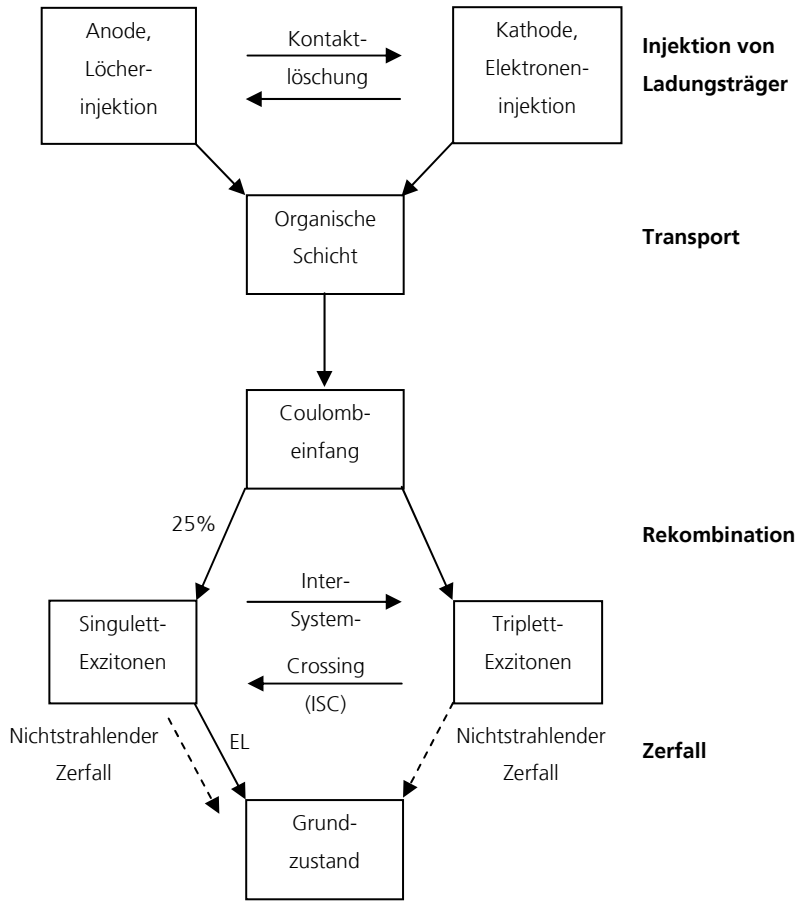


Bild 2.5: Einzelprozesse in einer organischen Leuchtdiode.

Transport der Ladungsträger in die Emissionszone.

In Aufdampfschichten aus organischen Halbleitern sind die Beweglichkeiten der Ladungsträger mit Werten von etwa 10^{-3} -10^{-6} $cm^2V^{-1}s^{-1}$ relativ gering. Dies ist durch die molekulare Unordnung der amorphen oder polykristallinen Schichten und durch das Auftreten von Trapzuständen bedingt. Zur Beschreibung des Transportmechanismus in organischen Leuchtdioden kommt daher das Hopping-Modell zur Anwendung. Dabei kann ein thermisch aktivierter Ladungsträger die Potentialbarriere zum nächsten Molekül überspringen. Durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes wird einerseits diese Hopping-Barriere erniedrigt (Poole-Frenkel-Effekt), andererseits erhalten die Hüpfprozesse eine Vorzugsrichtung, was zu einer Ladungsträgerdrift führt. Mit steigender Temperatur und zunehmendem elektrischen Feld nimmt die Beweglichkeit der Ladungsträger in einem organischen Halbleiter zu.

Rekombination der injizierten Ladungsträger.

Die Wechselwirkung von Elektronen und Löchern resultiert in elektronisch angeregten Molekülzuständen, so genannte Exzitonen. Diese werden nach ihrem Gesamtspin S in Singulett- (S=0) und Triplett-Exzitonen (S=1ħ) unterschieden und treten im Verhältnis von 1:3 auf. Da der Übergang der Triplett-Exzitonen in den Grundzustand spinverboten ist, tragen nur die Singulett-Exzitonen zur Elektrolumineszenz bei. Aufgrund der Hopping-Natur des Ladungsträgertransports und der daraus resultierenden geringen mittleren freien Weglänge wird der Rekombinationsprozess durch den Langevin-Formalismus beschrieben.

Zerfall der angeregten Molekülzustände.

Der energetische Zustand eines Moleküls bestimmt sich aus den angeregten elektronischen Energieniveaus S_n und dem Schwingungszustand ν (Phononen) des Moleküls. Die Relaxation erfolgt über strahlende oder nichtstrahlende Zerfallskanäle. Dabei treten die Eigenschaften einzelner Moleküle in den Vordergrund, der Einfluss einer räumlich begrenzten Kristallstruktur kann vernachlässigt werden. Die Beschreibung der Molekülanregung und Elektronenverteilung erfolgt mittels der Born-Oppenheimer-Näherung. Die relativ gute Transparenz der organischen Materialien bei der Emissionswellenlänge (die störende Reabsorption verhindert) kann durch das Frank-Condon- Prinzip erklärt werden.

2.2.2 Ladungsträgerinjektion

Um den Mechanismus der Ladungsträgerinjektion in organischen Leuchtdioden behandeln zu können, ist es sinnvoll, zunächst die Natur des Metall-Halbleiterkontaktes zu erklären. Dabei wird deutlich, dass sich der Kontakt zwischen einem Metall und einem organischen Material gravierend von der Grenzfläche eines Schottky- oder ohmschen Kontakts mit einem anorganischen Halbleiter unterscheidet.

2.2.2.1 Der Metall-Halbleiter Kontakt

Im folgenden werden die sich ausbildenden Potentialverläufe (siehe Bild 2.6) betrachtet, wie sie durch die flächenhafte Verbindung zwischen einem Metall und einem anorganischen Halbleiter entstehen [7].

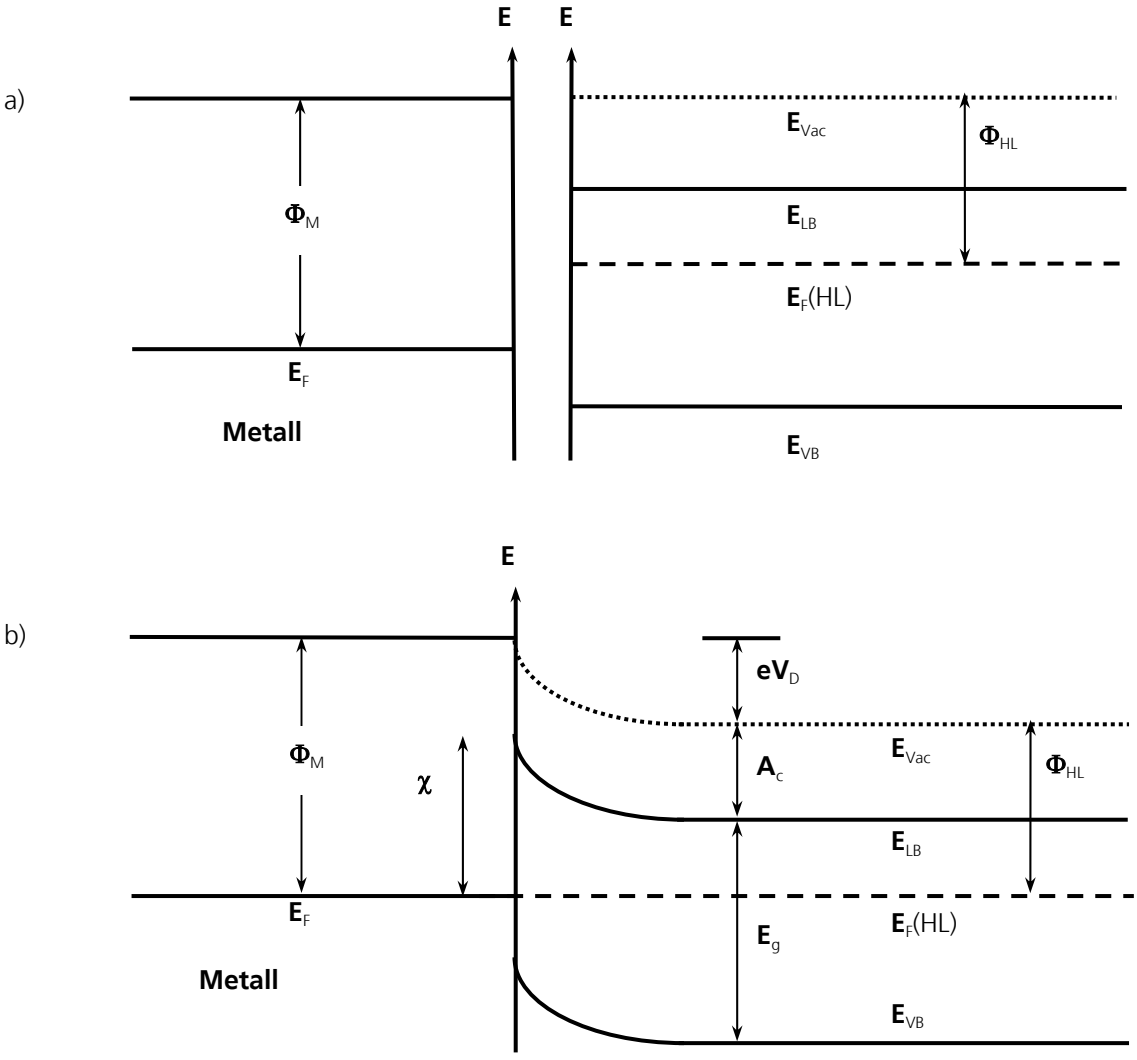


Bild 2.6: Potentiale zwischen Metall und anorganischem n- Halbleiter vor (Bild 2.6a) und nach Kontakt (Bild 2.6b) für $\mathbf{E}_F < \mathbf{E}_F(HL)$.

In Bild 2.6a sind Metall und n-leitender Halbleiter räumlich und elektrisch getrennt. Aufgrund des Nichtgleichgewichtszustandes nehmen die Fermi-Niveaus des Metalls ($\mathbf{E}_F$) und des Halbleiters ($\mathbf{E}_F(HL)$) energetisch unterschiedliche Lagen ein. Werden beide Materialien an ihren Grenzflächen in Kontakt gebracht (Bild 2.6b), erfolgt eine Gleichgewichtseinstellung der Fermi-Potentiale, bei der sich das Niveau ($\mathbf{E}_F(HL)$) des n-Halbleiters um die Kontaktpotentialdifferenz $\mathbf{eV}_D$ verschiebt. Da hier die Austrittsarbeit des Halbleiters ($\mathbf{\Phi}_{HL}$) geringer ist als die des Metalls ($\mathbf{\Phi}_M$), besteht eine höhere Wahrscheinlichkeit für Elektronen, aus dem Halbleiter in das Metall zu fließen als umgekehrt. Es kommt netto zu einer Elektronenwanderung vom Halbleiter zum Metall und dadurch zu einer Ladungsträgerverarmung an der

Halbleiteroberfläche. Die entstandene Verarmungszone hat ein elektrisches Feld zur Folge, das zu einer Kontaktspannung ($\mathbf{A}_C$) führt. Dieser Vorgang dauert so lange, bis sich das thermodynamische Gleichgewicht einstellt und das Fermi-Niveau auf gleicher energetischer Höhe verläuft. Es bildet sich in der Nähe des Kontakts eine positive Raumladungszone der Breite $\mathbf{d}_{RL}$ aus, für die gilt:

$$\mathbf{d_{RL} = (2\ \varepsilon\ \varepsilon_0\ V_D\ /\ e\ N_D)^{1/2}} \qquad (2.1)$$

Dabei bedeuten $\boldsymbol{\varepsilon}$ und $\boldsymbol{\varepsilon}_0$ die relative und absolute Dielektrizitätskonstante, $\mathbf{V}_D$ steht für die Kontaktspannung (built-in-Potential), **e** drückt die Elementarladung aus und $\mathbf{N}_D$ beschreibt die Ladungsträgerkonzentration des Halbleiters.

Wird der ideale Schottky-Kontakt mit einer elektrischen Spannungsquelle verbunden, nimmt die Breite $\mathbf{d}_{RL}$ der Verarmungszone ab, wenn der Halbleiter mit der Kathode und das Metall mit der Anode kontaktiert werden; der Metall-Halbleiterübergang ist in Durchlassrichtung geschaltet und es findet ein Ladungstransport statt. Bei Umkehrung der Polung verbreitert sich die Raumladungszone; der Grenzflächenübergang sperrt und wird nichtleitend. Ideal bedeutet dabei, dass Oberflächenzustände sowie der Einfluss von Spiegelladungen vernachlässigt werden und die Energiebarriere zwischen Metall und Halbleiter (χ) größer als **kT** ist.

Die bisherige Betrachtung der Kontaktbildung zwischen Metall und anorganischem n-Halbleiter basiert auf der Annahme, dass das Ferminiveau des Metalls im Vergleich zum Halbleiter tiefer liegt ($\mathbf{E}_F < \mathbf{E}_F$(HL)). Im umgekehrten Fall, wenn $\mathbf{E}_F > \mathbf{E}_F$(HL) gilt, bewirkt die Angleichung der beiden Fermi-Niveaus bei Kontakt (siehe Bild 2.7) mit höherer Wahrscheinlichkeit einen Elektronentransfer aus dem Metall in den Halbleiter als umgekehrt.

Dadurch kommt es zu einer Elektronenakkumulation im Halbleiter und zu einer Elektronenabwanderung im Metall, bis sich das thermodynamische Gleichgewicht einstellt. Im Halbleiter bildet sich in der Nähe der Grenzfläche ein Bereich erhöhter Elektronendichte, die als Anreicherungsschicht bezeichnet wird. Dadurch befindet sich der höchste Widerstandsbereich im Halbleiterinneren. Wird an den Kontakt von außen eine elektrische Spannung angelegt, entsteht somit nur im Halbleiter ein Spannungsabfall. Der Metall-Halbleiterübergang ist unabhängig von der Polung in Durchlassrichtung geschaltet, da nun freie Elektronen aus dem Metall im Leitungsband des Halbleiters zur Verfügung stehen.

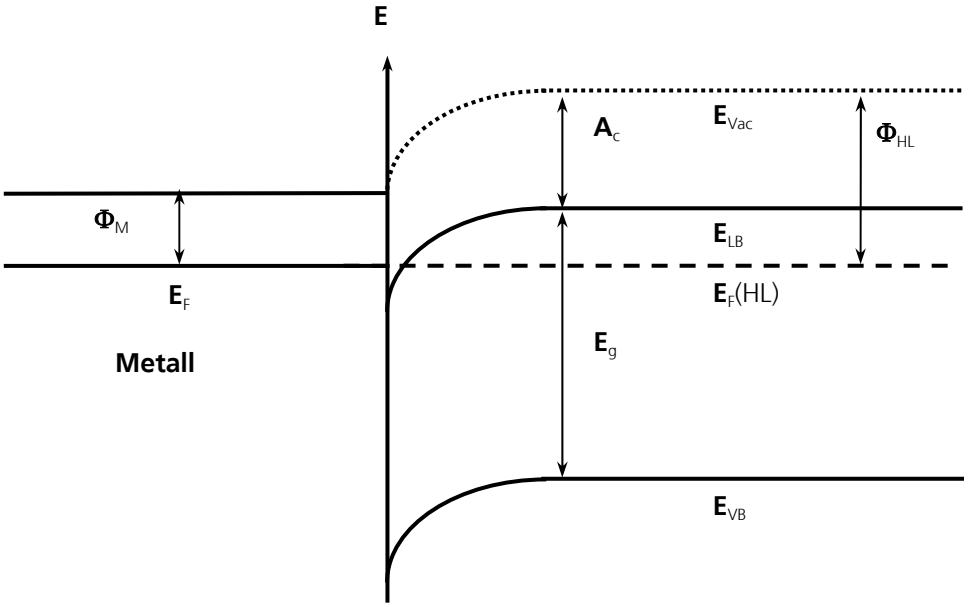


Bild 2.7: Potentiale zwischen Metall und anorganischem n- Halbleiter nach Kontakt für $\mathbf{E}_F > \mathbf{E}_F$(HL).

Der Strom wird somit nur vom Widerstand im Inneren des Halbleiters bestimmt; man spricht deshalb von einem ohmschen Kontakt.

Für den Kontakt eines Metalls mit einem anorganischen p-Halbleiter gelten die obigen Überlegungen völlig analog. Eine Anreicherungsschicht von Löchern und damit ein ohmscher Kontakt liegen vor, wenn $\mathbf{E}_F < \mathbf{E}_F$(HL). Die Ausbildung eines Schottky-Kontakts und die damit einhergehende Ausbildung einer Verarmungszone erfolgt für einen p-leitenden Halbleiter, wenn gilt $\mathbf{E}_F > \mathbf{E}_F$(HL).

Bei undotierten organischen Halbleitermaterialien, bestehend aus Kohlenstoffketten mit π-konjugierten Doppelbindungen, zeigt die Grenzfläche an dem Übergang zwischen Metall und Organik völlig andere Eigenschaften.

Die in dieser Arbeit verwendeten organischen Materialien (z.B. Alq_3) zeigen intrinsische Ladungsträgerdichten, die mit $\mathbf{n}_i < 10^{10}$ cm^{-3} dem undotierter, anorganischer Halbleiter entsprechen. Ein Kontakt zwischen einem solchen organischen Halbleiter oder Isolator und einem Metall wird als neutral bezeichnet (siehe Bild 2.8). Da es sich bei den organischen Materialien um Moleküle ohne frei bewegliche Ladungsträger handelt, ändert sich an den Energieniveaus des Isolators nach Kontaktbildung nichts. Eine Angleichung der Fermi-Niveaus zu diskutieren ist nicht sinnvoll, da das Fermi-Niveau des Metalls durch den Isolator „durchgreift" (rigid-band Modell) [8,9].

Befindet sich der organische, amorphe Isolator zwischen zwei Metallen unterschiedlicher Austrittsarbeit die elektrisch leitend verbunden sind (siehe Bild 2.9), entsteht durch Angleichung der Fermi-Niveaus der Metallkontakte ein eingebautes elektrisches Feld, dessen Potential $\mathbf{U}_{FB} = \mathbf{\Phi}_{M1} - \mathbf{\Phi}_{M2}$ der Differenz der Austrittsarbeiten der beiden Metalle entspricht.

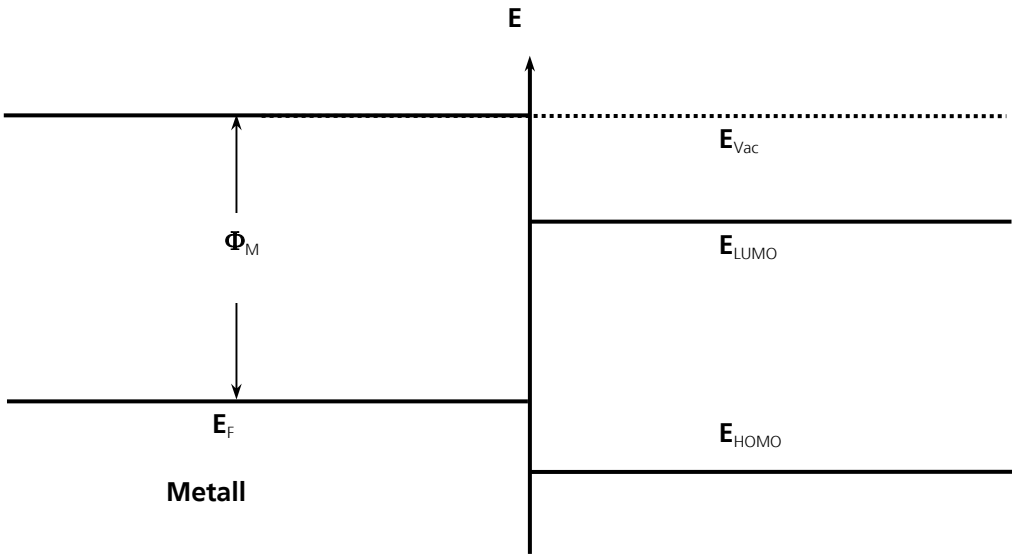


Bild 2.8: Potentiale zwischen Metall und organischem Halbleiter nach Kontakt.

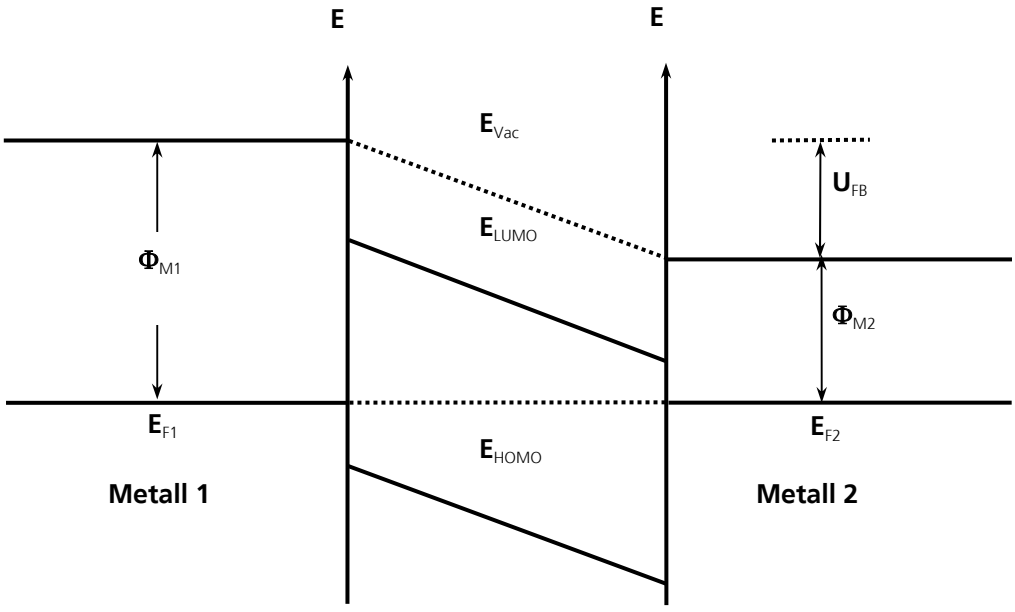


Bild 2.9: Potentiale zwischen Metallen und org. Halbleiter nach Kontakt.

Dieses elektrische Feld beeinflusst den Transport der Elektronen bzw. Löcher und ist bei der Beschreibung von z.B. der Beweglichkeit von Ladungsträgern zu berücksichtigen.

2.2.2.2 Injektion von Ladungsträger in organische Materialien

Aufgrund der im vorigen Abschnitt beschriebenen Natur des Kontaktes zwischen einem Metall und einem amorphen organischen Halbleiter müssen die Ladungsträger bei Injektion eine Energiebarriere überwinden, die sich wegen der unterschiedlichen Potentiale der Metallaustrittsarbeiten ($\mathbf{E}_{F1}$, $\mathbf{E}_{F2}$) und des Ionisationspotentials ($\mathbf{E}_{HOMO}$) bzw. der Elektronenaffinität ($\mathbf{E}_{LUMO}$) des organischen Materials ausbildet. Wie in Bild 2.10 gezeigt, muss zunächst die Kontaktspannung $\mathbf{U}_{FB} = \mathbf{\Phi}_{M1} - \mathbf{\Phi}_{M2}$ durch Anlegen eines externen Feldes kompensiert werden.

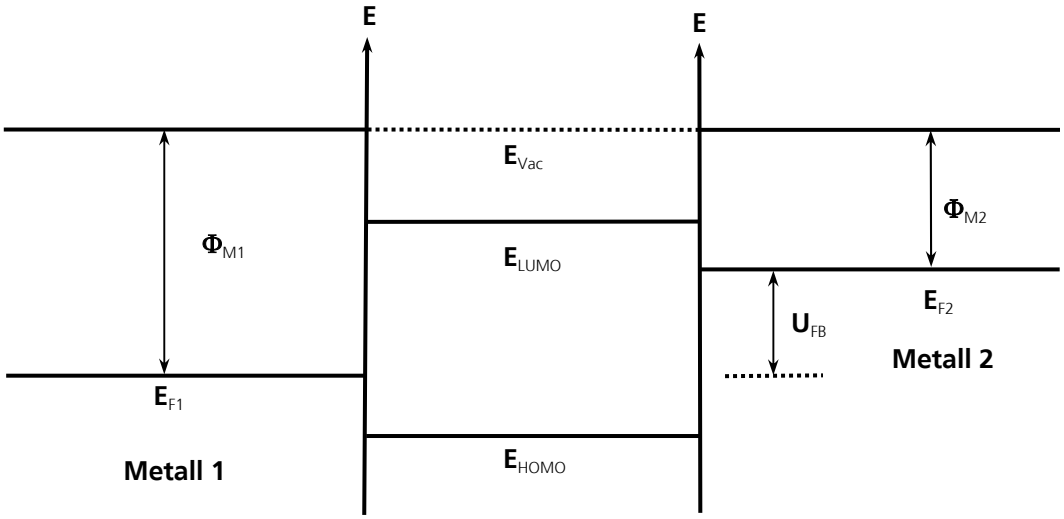


Bild 2.10: Potentiale an einer organischen LED Struktur im Flachbandfall.

Erst ab dem sogenannten Flachbandfall kann prinzipiell eine Ladungsträgerinjektion erfolgen. Bei Vergrößerung des externen Feldes bildet sich durch Verkippen der HOMO- und LUMO-Zustände in erster Näherung eine Dreiecksbarriere ($\mathbf{\Phi}_{B-}$, $\mathbf{\Phi}_{B+}$) aus (siehe Bild 2.11), die von den Ladungsträgern überwunden werden muss.

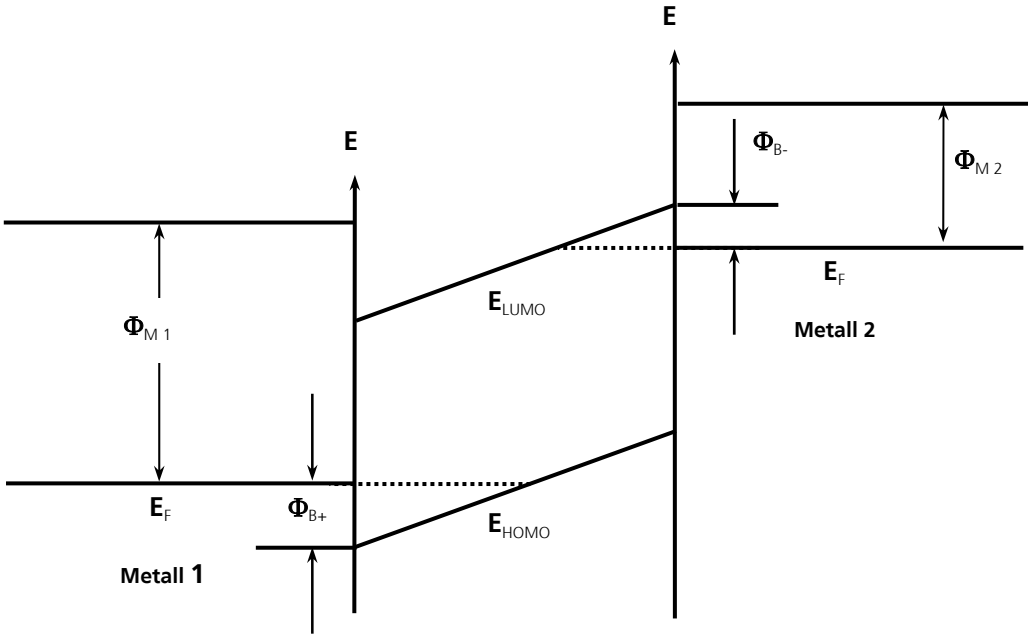


Bild 2.11: Potentiale an einer organischen LED Struktur bei Überschreiten des Flachbandfalls, Injektion durch das Dreieckspotential $\mathbf{\Phi}_{B-+}$.

Bei der Beschreibung der Injektion von Ladungsträger durch die ausgebildeten Barrieren unterscheidet man zwischen thermionischer Emission (RS, Richardson-Schottky), thermisch unterstützter Feldemission und Tunnelemission (FN, Fowler-Nordheim). Da es sich bei den zu beschreibenden Theorien um klassische Injektionsmodelle der anorganischen Halbleiterphysik handelt, sind sie nur eingeschränkt auf organische Materialien anwendbar, da sie konzeptionell auf dem Bändermodell basieren. Im folgenden sollen die Injektionsmodelle näher betrachtet werden.

2.2.2.3 Thermionische Emission

Die Emission von Elektronen aus einer Metalloberfläche in das Vakuum wird durch die Richardson-Gleichung [10, 11] beschrieben:

$$J_R = A^* T^2 \exp\left[-\Phi_M / kT \right] \qquad (2.2)$$

Dabei ist von den negativen Ladungsträgern die Austrittsarbeit Φ_M (siehe Bild 2.12) des Metalls zu überwinden.

Bei Kontakt zwischen Metall und Halbleiter (siehe oben) ist nun die sich ausbildende Barriere Φ_{B-} bei der Injektion von Ladungsträger in den Halbleiter zu überwinden. Dabei werden folgende Annahmen gemacht:

i) die Barrierenhöhe Φ_{B-} ist viel größer als $k_B T$
(k_B ist die Boltzmannkonstante, T die absolute Temperatur)

ii) am Kontakt herrscht thermisches Gleichgewicht

iii) Elektron-Elektron Wechselwirkungen werden vernachlässigt

iv) An der Grenzfläche Metall – Halbleiter bilden sich keine permanenten Dipole aus

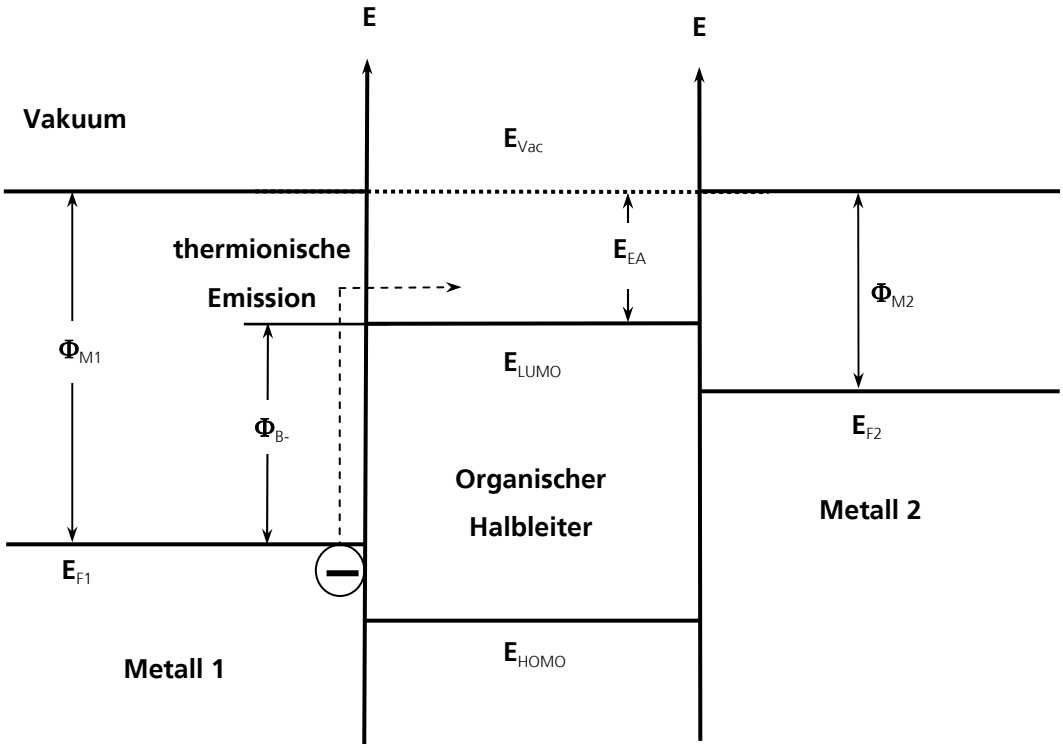


Bild 2.12: Schematische Darstellung der Injektionsmechanismen an einer Metall-Organik-Grenzfläche.

Unter den oben angegebenen Voraussetzungen ergibt sich die von den Ladungsträgern zu überwindende Barrierenhöhe Φ_{B-} aus der Differenz der Metallaustrittsarbeit Φ_M und der Elektronenaffinität E_{EA} (E_{LUMO}) des organischen Materials (siehe Bild 2.12):

$$\Phi_{B-} = \Phi_M - E_{EA} \tag{2.3}$$

Da für unedle Metallkontakte die Annahme iv) meist nicht erfüllt ist, kann der Ausdruck 2.3 nur als erste, grobe Abschätzung betrachtet werden.

2.2.2.4 Thermische Emission über Bildladungsbarriere

Wird ein die Flachbandspannung übersteigendes äußeres elektrisches Feld $\boldsymbol{E}$ an den Kontakt angelegt (siehe Bild 2.13), bewirkt das eine Absenkung der Potentials um $-e\boldsymbol{E}x$. Der Effekt der Bildladung hat eine zusätzliche Absenkung der Barriere um $e^2/16\pi\,\varepsilon_0\,\varepsilon\,x$ zur Folge [11]. Dabei gibt x den Abstand von der Grenzfläche Metall/Halbleiter zum Ort der Feldstärke im Halbleiter an. Die insgesamte Potentialverminderung [12] um $\Delta\Phi_B$ wird als Schottky-Effekt bezeichnet :

$$\Delta\Phi_B = (\Phi_M - E_{EA}) - \Phi_{Beff} = (e^3 \boldsymbol{E} / 4\pi\,\varepsilon_0\,\varepsilon)^{1/2} \tag{2.4}$$

Die reduzierte effektive Barriere

$$\Phi_{Beff} = (\Phi_M - E_{EA}) - (e^3 \boldsymbol{E} / 4\pi\,\varepsilon_0\,\varepsilon)^{1/2} \tag{2.5}$$

erreicht ihre maximale Potentialhöhe bei x_M :

$$x_M = (e / 16\pi\,\varepsilon_0\,\varepsilon \boldsymbol{E})^{1/2} \tag{2.6}$$

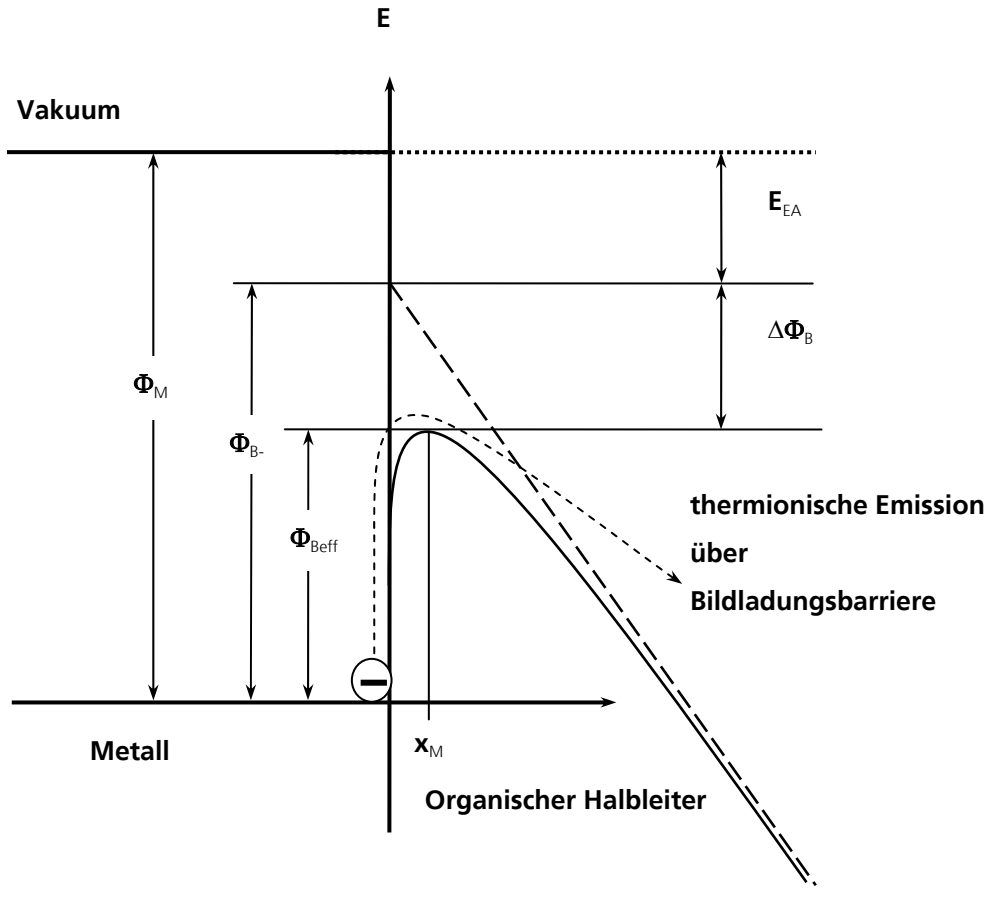


Bild 2.13: Thermionische Injektion von Elektronen über Bildladungsbarriere.

Die Resultierende aus angelegtem äußeren elektrischen Feld und Bildkraft verschwindet am Ort $\mathbf{x}_M$; Ladungsträger, die die Barriere überwunden haben, gelten als thermalisiert. Zusammen mit den oben vorgenommenen Annahmen läßt sich damit die Richardson-Schottky-Gleichung [13] aufstellen,

$$J_{RS} = A^* T^2 \exp[\{ -(\Phi_M - E_{EA}) + (e^3 E/4\pi\varepsilon_0 \varepsilon)^{1/2} \}/ k_B T] \quad (2.7)$$

die eine exponentielle Abhängigkeit der Stromdichte von der Wurzel der angelegten Feldstärke liefert. In der Richardsonkonstante A^* werden neben der Emission auch Diffusionseffekte berücksichtigt:

$$A^* = 4 \pi e m_0 k_B^2 / h^3 \quad (2.8)$$

wobei m_0 die Ruhemasse der Elektronen und **h** das Plancksche Wirkungsquantum beschreibt.

Für freie Elektronen beträgt der Wert für A^* etwa 120 A/(cmK)². Bei kristallinen, anorganischen Halbleitern hängt der Wert für Ausdruck 2.8 von der effektiven Masse der Ladungsträger ab. Diese ist für organische Materialien schwer zu definieren, da hier der Ladungstransport durch Hüpfprozesse zwischen lokalisierten Transportzuständen erfolgt und demzufolge der Wellenvektor $\vec{k}$ der Elektronen sehr unscharf ist.

2.2.2.5 Tunnelemission

Die Theorie der Feldemission beschreibt das quantenmechanische Tunneln von Ladungsträger durch eine dreiecksförmige Potentialbarriere (siehe Bild 2.14) an einem Metall-Halbleiterkontakt und basiert auf Arbeiten von Fowler und Nordheim [14].

Das Modell vernachlässigt Diffusions- und Bildkrafteffekte und liefert folgenden Ausdruck [12]:

$$J_{FN} = (A^*/\Phi_B)*(eE/\alpha k_B)^2 \exp(-2\alpha\Phi_B^{3/2}/3eE) \quad (2.9)$$

mit $$\alpha = 4 \pi (2 m_0)^{1/2} / h \quad (2.10)$$

Der Tunnelstrom wird folglich nur durch die Barrierenhöhe Φ_B und die Feldstärke $\boldsymbol{E}$ bestimmt und zeigt keine Temperaturabhängigkeit.

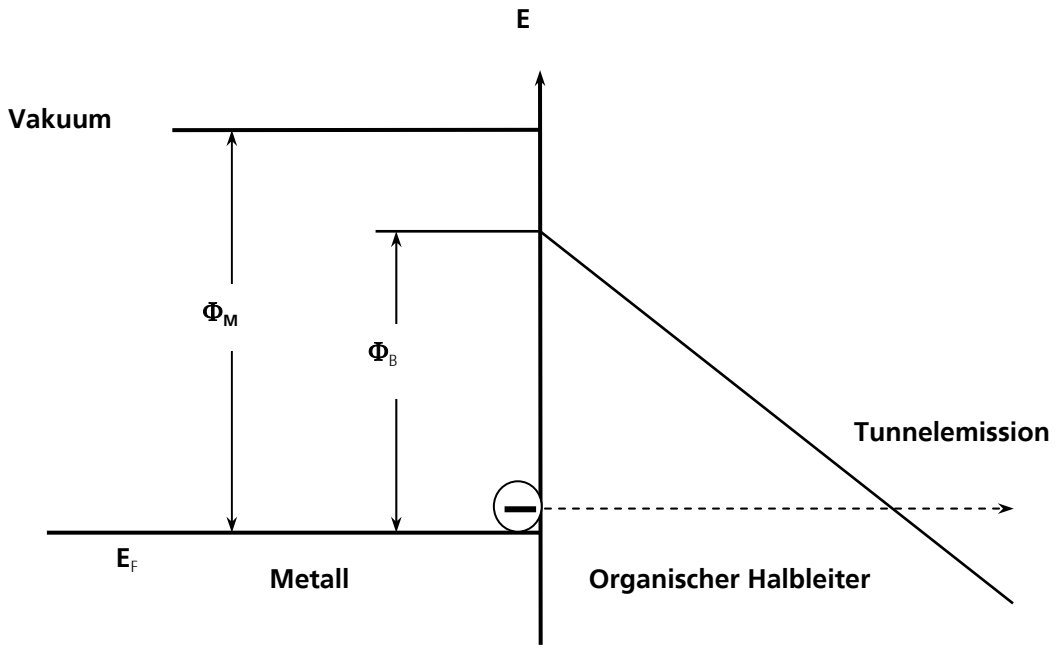


Bild 2.14: Tunnelinjektion von Elektronen in einen Halbleiter.

2.2.2.6 Ohmscher Stromtransport

Die oben angeführten barrierebestimmten Injektionsmodelle finden bei dotierten anorganischen Halbleitern mit ausgedehnten Bandstrukturen und großer Ladungsträgerbeweglichkeit Anwendung. Jeder in den Halbleiter injizierte Ladungsträger wird sofort mit der charakteristischen materialspezifischen Beweglichkeit vom Kontakt weg durch den Festkörper transportiert. Die Ausbildung einer die Ladungsträgerinjektion begrenzenden Raumladungszone findet nicht statt. Das elektrische Feld über die Probe ist konstant, der Stromfluss ist ohmsch. Für die Flussdichte des Ladungsträgerstroms durch ein Material gilt allgemein

$$\mathbf{J = N_i(x)\, e\, \mu\, E(x)} \tag{2.11}$$

wobei $\mathbf{N_i(x)}$ die injizierte Ladungsträgerdichte, **e** die Elementarladung, $\boldsymbol{\mu}$ die Mobilität der Ladungsträger und ***E(x)*** das elektrische Feld ist. Bestehen für die Dichte der Ladungsträger und das elektrische Feld keine Ortsabhängigkeit, so ergibt sich mit **d** für die Dicke des Festkörpers und **U** für die angelegte Spannung für die Stromdichte **J** (siehe Bild 2.5) das ohmsche Gesetz:

$$\mathbf{J_{Ohm} = N\, e\, \mu\, U/d} \tag{2.12}$$

Bei organischen Schichtfolgen mit geringen mittleren freien Weglängen in der Größenordnung der Molekülabstände beschreiben die oben angeführten Modelle die Ladungsträgerinjektion jedoch nur unzureichend. Durch die amorphe Struktur der organischen Materialien wird das Verhalten des Stromflusses durch die Grenzfläche Metall-Halbleiter an den Kontakten überwiegend von den Eigenschaften des organischen Materials bestimmt, da injizierte Elektronen und Löcher aufgrund der geringen Beweglichkeit nicht schnell genug vom Kontakt abtransportiert werden. Der Stromfluß ist damit raumladungsbegrenzt (engl. space charge limited current, SCLC). Eine sich durch Ladungsakkumulation ausbildende Raumladungszone schirmt die Kontaktelektrode ab und begrenzt so die Ladungsträgerinjektion. Die sich ausbildende Ladungsansammlung wird über die dielektrische Relaxation mit der Zeitkonstanten $\boldsymbol{\tau_r}$ abgebaut [12],

$$\tau_r = \varepsilon_0\, \varepsilon_r \,/\, \sigma \tag{2.13}$$

wobei die elektrische Leitfähigkeit $\boldsymbol{\sigma}$ durch

$$\sigma = e\, \mu\, n_0 \tag{2.14}$$

mit der Beweglichkeit $\boldsymbol{\mu}$ und der Ladungsträgerdichte $\mathbf{n_0}$ verknüpft ist. Die Ausdehnung der Raumladungszone in die organische Transportschicht ist durch die Debye-Länge L_D [15] gegeben:

$$L_D = \left(k_B\, T\, \mu\, \tau_r \,/\, e \right)^{1/2} = \left(\varepsilon_0\, \varepsilon_r\, k_B\, T \,/\, e^2\, n_0 \right) \tag{2.15}$$

Mit charakteristischen Werten für die relative Dielektrizitätskonstante sowie die Ladungsträgerdichte ($\varepsilon_r = 3$, $n_0 = 10^{14}$ cm^{-3}) in organischen Halbleitern ergibt sich bei Raumtemperatur eine Debye-Länge von etwa 210 nm. Die Ausdehnung der Raumladungszone erstreckt sich damit über den gesamten Schichtstapel der in dieser Arbeit betrachteten Leuchtdioden. Das elektrische Feld im Halbleiter wird damit ortsabhängig, der Stromfluss raumladungsbegrenzt.

2.2.2.7 Raumladungsbegrenzter Stromtransport ohne Haftstellen

Im folgenden soll eine Stromdichte-Spannungsbeziehung für den raumladungsbegrenzten Stromtransport ohne Haftstellen in organischem Material unter folgenden Annahmen abgeleitet werden:

- Die Metallanschlüsse stellen ein unbegrenztes Reservoir an Ladungsträger dar, die Feldstärke ***E*** an den Kontakten (**x=0**) verschwindet.
- Die Beweglichkeit der Ladungsträger ist feldstärkeunabhängig.
- Thermisch generierte Ladungsträger und Diffusionsströme werden vernachlässigt.

Durch Integration der Poissongleichung kann im Falle eines ortsabhängigen elektrischen Feldes ***E(x)*** das Strom-Spannungsverhalten der raumladungsbegrenzten Flussdichte des Stroms (space-charge limited current, SCLC) bestimmt werden [7, 16]:

$$J_{Child} = (9/8)\, \varepsilon_0\, \varepsilon_r\, \mu\, U^2/d^3 \qquad (2.16)$$

Die Abhängigkeit der Stromdichte **J** vom Quadrat der am Bauteil anliegenden Spannung (siehe auch Bild 2.15) wird als Child- oder Mott-Gurney-Gesetz für raumladungsbegrenzten Stromtransport bezeichnet. Dabei ist die Ortsabhängigkeit des elektrischen Feldes als Randbedingung mit $U = \int_0^d E(x)\, dx$ zu berücksichtigen.

Aus den Gleichungen 2.12 und 2.16 folgt, das der raumladungsbegrenzte Strom den ohmschen überwiegt, wenn die angelegte Spannung größer als

$$U_{RLB} = (8/9)\, e\, N\, d^2 / \varepsilon_0\, \varepsilon_r \qquad (2.17)$$

wird. Ein raumladungsbegrenzter Strom ist der maximal mögliche, der durch eine OLED-Struktur transportiert werden kann. Die Stromdichte ist dann nicht mehr injektions-, sondern transportlimitiert.

2.2.2.8 Raumladungsbegrenzter Stromtransport mit Haftstellen

Innerhalb der Energielücke eines organischen Halbleiters liegen aufgrund von Abweichungen von der Periodizität des Kristallaufbaus (strukturelle Defekte) eine Vielzahl von Fallenniveaus (engl. trap) vor. Da diese für Ladungsträger als Rekombinationszentren wirken, beeinflussen sie die Leitfähigkeit erheblich.

Als einfachster, analytisch lösbarer Fall sei eine exponentielle Verteilung $H_t(E)$ der Haftstellendichte pro Energieintervall innerhalb der Energielücke angenommen [17, 129].

$$H_t(E) = (N_t / k_B T_t)\ \exp[-E / k_B T_t] \qquad (2.18)$$

wobei N_t die totale Dichte der Fallenzustände angibt, $k_B T_t$ die mittlere Haftstellenenergie E_t darstellt und **E** das Energieniveau einer Haftstelle über der Valenzbandkante bedeutet.

In diesem Fall ergibt sich für die Dichte des sogenannten haftstellenbegrenzten Stromflusses (eng. trap-charge limited current, TCLC) folgender Ausdruck [130]:

$$J_{Trap} = A\, U^{m+1}/d^{2m+1} \qquad (2.19)$$

mit der Proportionalitätskonstante **A**, die die Zustandsdichte an der Fermikante, die Beweglichkeit und die Verteilung der Fallenzustände enthält. Der Parameter $m = E_t / k_B T$ hängt von der Tiefe der Fallenverteilung ab und ist bei Vorhandensein von Haftstellen größer als 2. Sind die Fallenzustände alle gefüllt, wird **m** gleich 1 und Gleichung 2.19 geht über in den Ausdruck 2.16 für raumladungsbegrenzten Stromfluß ohne Haftstellen mit $A = (9/8)\, \varepsilon_0\, \varepsilon_r\, \mu$.

Die Stromdichte-Spannungs-Charakteristiken für die oben dargestellten Arten des Ladungsträgertransports durch organische Materialien sind in doppelt logarithmischer Darstellung in Bild 2.15 gezeigt. Man erkennt die Aufteilung der Kennlinie in die jeweiligen Stromtransportarten.

Im Bereich niedriger Spannung zeigt der Kennlinienverlauf entsprechend der Gleichung 2.12 ein ohmsches Verhalten. Solange die an einer OLED angelegte Spannung kleiner als U_{Trap} ist, können die injizierten Ladungsträger von den Kontakten hinreichend schnell weggeführt und durch die Probe transportiert werden. Die Ladungsneutralität im organischen Material bleibt erhalten, das elektrische Feld über das ganze Bauteil ist konstant.

Wird die Schwellspannung U_{Trap} überschritten, so tritt raumladungsbegrenzter Ladungsträgertransport mit Haftstellen auf. Der Strom steigt entsprechend dem in Ausdruck 2.19 aufgestelltem Potenzgesetz steil an, bis alle Fallenzustände gefüllt sind.

Erreicht die angelegte Spannung schließlich den Wert U_{Child} , so geht die Stromdichte-Spannungs-Charakteristik in die durch Geichung 2.17 bestimmte quadratische Abhängigkeit über.

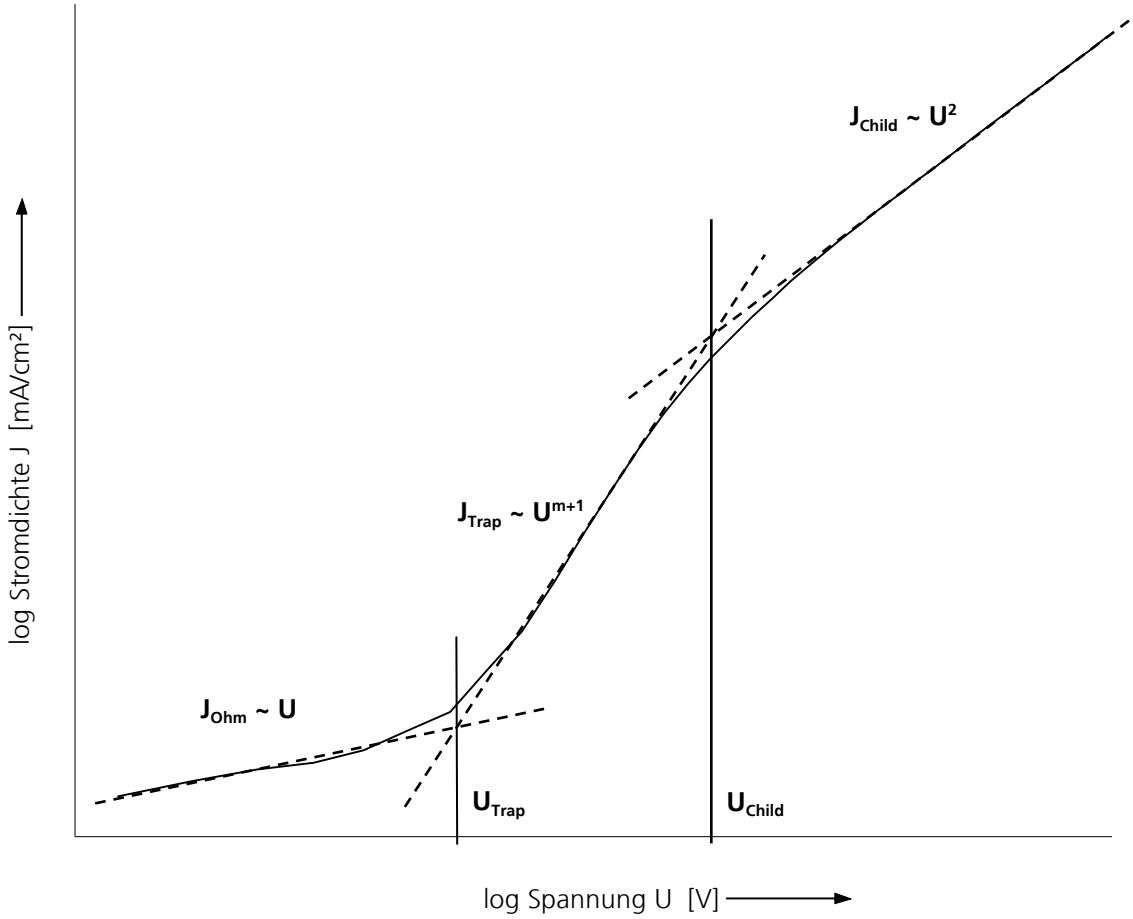


Bild 2.15: Stromdichte-Spannungscharakteristik für ohmschen (J_{Ohm}) und raumladungsbegrenzten (J_{Trap} , J_{child}) Stromtransport.

2.2.3 Ladungsträgertransport

Um von den Kontakten zur Rekombinationszone zu gelangen, müssen die injizierten Ladungen eine zufällige Verteilung von Energiebarrieren, verursacht durch den amorphen Charakter der Transportschicht, überwinden. Der Stromtransport kann als inkohärente Hüpfbewegung (sog. hopping) zwischen den einzelnen Molekülen beschrieben werden. Dabei werden die Potentialbarrieren durch thermische Aktivierung mittels Gitterschwingungen (Phononen) überwunden. Das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes führt neben der als Poole-Frenkel-Effekt [17] bekannten Absenkung der Hopping-Barriere zu einer Vorzugsrichtung der Hüpfprozesse und damit zu einer Ladungsträgerdrift.

2.2.3.1 Hopping-Transport

Die folgende Abschätzung der mittleren freien Weglänge s für Ladungsträger in den hier betrachteten ungeordneten organischen Materialien soll zeigen, daß die Anwendung des Bandmodells zur Beschreibung des Ladungsträgertransfers in OLEDs nicht sinnvoll erscheint. Die Beweglichkeit μ der Ladungsträger ist bei Raumtemperatur wesentlich geringer als 1 cm²/Vs und wie folgt mit der mittleren freien Weglänge s verknüpft [18]:

$$\mu \sim e\,\tau / m \sim e\,s / (v_{th}\, m_e) \qquad (2.20)$$

mit τ als der mittleren Zeit zwischen zwei Stößen, m_e als der Masse des Elektrons und v_{th} als der mittleren thermischen Geschwindigkeit.

Nach Boltzmann folgt mit $\mathbf{v_{th} = (8\,k\,T / \pi\, m_e)^{1/2}}$ für die mittleren freie Weglänge **s**:

$$s \sim (\mu / e)^{*} (8\,k\,T\, m_e / \pi)^{1/2} \sim 6\ \text{nm} \qquad (2.21)$$

(für μ = 1cm²/Vs)

Da die Beweglichkeit in den in der Arbeit verwendeten organischen Materialien bei Raumtemperatur nur Werte im Bereich $\mu \sim 10^{-5}$cm²/Vs aufweist, führt dies zu mittleren freien Weglängen in der Größenordnung $s << 1$ nm. Dies liegt unterhalb der Gitterkonstanten der organischen Schichten und steht damit im Widerspruch zur Bandleitung. Bei der Beschreibung des Ladungsträgertransfers in organischen Materialien ist daher die große Unordnung der amorphen Schichten zu berücksichtigen.

Im Rahmen des Hopping-Modells sind die Ladungsträger aufgrund der schwachen Van- der-Waals Wechselwirkung zwischen den Molekülen des organischen Festkörpers stark lokalisiert. Die Übergangs- bzw. Hüpfwahrscheinlichkeit ν_{ij} der Elektronen zwischen den Transportzuständen i und j können durch die Miller-Abrahams Ratengleichungen beschrieben werden [17, 19] :

$$\nu_{ij} = \nu_0 \exp[-2\gamma a\,(\Delta R_{ij}/a)] \exp[-((E_j - E_i)/kT)] \quad (E_j > E_i) \qquad (2.22)$$

$$\nu_{ij} = \nu_0 \exp[-2\gamma a\,(\Delta R_{ij}/a)] \quad (E_j < E_i)$$

Dabei bedeuten γ der Parameter für den Abfall der elektronischen Wellenfunktion, **a** den durchschnittlichen Gitterabstand, ΔR_{ij} der intermolekulare Abstand zwischen den beiden betrachteten lokalisierten Zuständen an den Orten **i** bzw. **j** und E_j sowie E_i die Energieniveaus dieser Transportzustände. Die Phononenfrequenz ν_0 gibt die Anzahl der Entkommversuche eines Ladungsträgers aus einem lokalisierten Zustand an, liegt im Bereich von etwa 10^{13} sec^{-1} und berücksichtigt die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung. Die Gültigkeit des Boltzmann-Terms ist auf Aufwärtssprünge beschränkt $(E_j > E_i)$, wobei der Ladungsträgertransfer zu höherenergetischen Zuständen einer phononen-assistierten Aktivierung bedarf. Abwärtssprünge hinsichtlich der Bindungsenergien der Transportzustände laufen spontan ab.

In organischen Systemen wird sowohl eine energetische als auch geometrische Unordnung der Transportzustände angenommen, die durch eine Gaußförmige Abstands- und Energieverteilung (Density of States) dargestellt wird. Ausgehend von den Vorraussetzungen für das Hopping-Modell gelingt es mit

Monte Carlo Simulationen [20], die Beweglichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur **T** und der elektrischen Feldstärke **E** wie folgt zufriedenstellend zu beschreiben:

$$\mu = \mu_0 \exp[-(2/3\beta\sigma)^2] \exp c[(\beta\sigma)^2 - \Sigma^2 E^{1/2}] \qquad \Sigma > 1{,}5 \qquad (2.23)$$

$$\mu = \mu_0 \exp[-(2/3\beta\sigma)^2] \exp c[(\beta\sigma)^2 - 2{,}25\, E^{1/2}] \qquad \Sigma < 1{,}5$$

mit $\beta = 1/kT$, μ_0 als die Beweglichkeit ohne äußeres elektrisches Feld, **c** als empirische Konstante, die vom Abstand benachbarter Transportzustände abhängt, sowie σ und Σ als der energetische bzw. räumliche Parameter der Unordnung.

Die Breite der Gaußverteilung der Energiezustände wird über den Unordnungsparameter σ dargestellt, der sich aus einem dipolaren Anteil σ_d und einem Van-der-Waals Beitrag σ_{vdW} zusammensetzt [21, 22]:

$$\sigma = (\sigma_d^2 + \sigma_{vdW}^2)^{1/2} \qquad (2.24)$$

Der dipolare Anteil ist dabei unter anderem vom Dipolmoment **p** der Transportmoleküle abhängig. Tendenziell führt also eine Vergrößerung des Dipolmoments der am Ladungsträgertransport beteiligten Molekülspezies zu einer Zunahme der Unordnung.

2.2.3.2 Poole-Frenkel-Effekt

Analog dem Schottky-Effekt kann der Ladungsträgertransport jedoch auch durch die Absenkung der intermolekularen Potentialbarriere aufgrund eines äußeren elektrischen Feldes ***E*** beschrieben werden. Dies führt zu der als Poole-Frenkel-Effekt [17] bekannten Barriereerniedrigung und einer feldstärkeabhängigen Beweglichkeit

$$\mu = \mu_0 \exp[-\{E_a - \beta(E)^{1/2}\} / kT] \qquad (2.25)$$

mit $\beta = (e^3 / \pi \varepsilon_r \varepsilon_0)^{1/2}$ als dem sogenannten Poole-Frenkel-Faktor, μ_0 als die Beweglichkeit ohne äußeres elektrisches Feld und E_a als der Barriereenergie.

Durch thermische Anregung mittels Wechselwirkung mit Schwingungszuständen der einzelnen Moleküle und des Gitters kann ein Ladungsträger die Energiebarriere überwinden und von einem Molekül zum nächsten gelangen.

2.2.4 Rekombination von Ladungsträgern

In anorganischen Halbleitern entspricht die spektrale Anregungsenergie dem energetischen Abstand der Energiekanten von Valenz- und Leitungsband. Im Gegensatz dazu handelt es sich bei organischen Systemen um molekulare Wechselwirkungen mit Elektronen und Löchern, die zu elektronisch angeregten Molekülzuständen, sogenannte Exzitonen, führen. Diese Quasiteilchen bestehen aus einem gebundenen Elektronen-Lochpaar und werden aufgrund der aus der Coulomb-Wechselwirkung resultierenden Energieabsenkung stabilisiert. Es wird in Abhängigkeit vom mittleren Bindungsradius zwischen Wannier-Mott- und Frenkel-Exzitonen unterschieden [23]. Bei Wannier-Mott-Exzitonen ist der Abstand zwischen Elektron und Loch groß im Vergleich zum Abstand der Gitteratome. Sie treten in Erscheinung, wenn die Bindung der Elektronen an die Gitteratome relativ schwach ist, wie dies z.B. bei anorganischen Halbleitern der Fall ist. Da in den hier betrachteten organischen Halbleitermaterialien die räumliche Ausdehnung der Elektron-Lochpaare auf ein Molekül lokalisiert und kleiner als die Gitterkonstante ist, handelt es sich um Exzitonen vom Frenkel-Typ.

Die Entstehungsprozess von Exzitonen aus Paaren freier Ladungsträger lässt sich mittels der Langevin-Beziehung anhand eines bimolekularen, diffusionskontrollierten Rekombinationsvorgangs geladener Teilchen beschreiben [24]. Eine bewegliche positive Ladung eines Molekülions bewirkt dabei auf ein sich vorbeibewegendes Elektron (siehe Bild 2.16) eine attraktive Coulomb-Wechselwirkung. Die thermische Energie $\mathbf{k_B T}$ des Elektrons bestimmt dabei die wirksame Reichweite $\mathbf{r_c}$ der Coulomb-Anziehung wie folgt:

$$\mathbf{r_c = e^2 / 4\,\pi\,\varepsilon_r\,\varepsilon_0\,k_B\,T} \qquad (2.26)$$

Die auch Einfangradius genannte Distanz $\mathbf{r_c}$ stellt dabei die Entfernung dar, bei der sich die thermische und die Coulomb-Energie der beiden Ladungsträger gerade kompensieren. Passiert ein Elektron das Loch in einer Entfernung innerhalb von $\mathbf{r_c}$, so rekombinieren beide mit hoher Wahrscheinlichkeit zu einem Exziton.

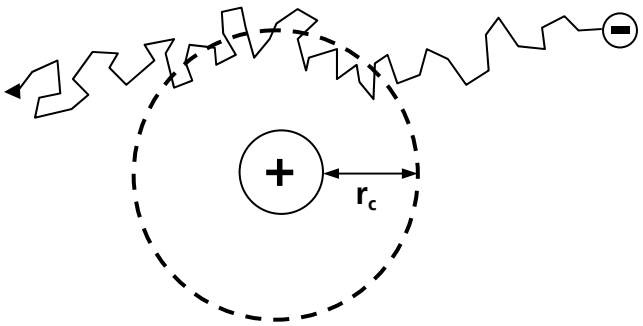


Bild 2.16: Rekombination nach Langevin.

Dabei wird vorausgesetzt, dass kein ballistischer Transport vorliegt, die mittlere freie Weglänge **s** also sehr viel kleiner als $\mathbf{r_c}$ ist. Bei Raumtemperatur und mit **ε ~ 3,5** für organische Halbleiter ergibt sich für den Einfangradius $\mathbf{r_c}$ ein Wert von etwa **15 nm**. Wie in Abschnitt 2.2.3.1 gezeigt, ist **s << 1nm** damit sehr viel kleiner als $\mathbf{r_c}$. Für eine diffusionskontrollierte Rekombination folgt für die Reaktionsrate γ [25]

$$\gamma = 4\,\pi\,r_c\,(D_e + D_h) \qquad (2.27)$$

Ersetzt man die Diffusionskonstanten $\mathbf{D_{e,h}}$ für die Elektronen bzw. Löcher durch die Einstein-Beziehung $\mathbf{eD = \mu k_B T}$, so ergibt sich mit Gleichung (2.26)

$$\gamma = 4\,\pi\,r_c\,(\mu_e + \mu_h) * (k\,T / e) \qquad (2.28)$$

$$= e\,(\mu_e + \mu_h) / \varepsilon_r\,\varepsilon_0.$$

Damit erhält man den Ausdruck für die Langevin-Beziehung einer diffusionskontrollierten, bimolekularen Rekombination geladener Teilchen. Die Reaktionsrate γ ist lediglich eine Funktion der Materialgrößen ε_r und $\mu_{e,h}$.

2.2.5 Optische Eigenschaften molekularer Halbleiter

In organischen Halbleitern führt die molekulare Wechselwirkung mit Elektronen und Löchern zu kurzlebigen, elektronisch angeregten Molekülzuständen. Bei der Betrachtung der Emission von Photonen, der sogenannten Elektrolumineszenz, treten aufgrund der amorphen Struktur der organischen Materialien die Eigenschaften der einzelnen Moleküle in den Vordergrund. Da die optischen Übergänge vorrangig durch die delokalisierten π-Elektronen erfolgen, ist eine molekulare, quantenmechanische Behandlung der Orbitalübergänge notwendig. Nach der Regel von Kasha erfolgt der strahlende Übergang vorwiegend vom niedrigsten elektronisch angeregten Zustand aus.

2.2.5.1 Zerfall angeregter Molekülzustände

Den Ansatz zu einer Beschreibung des strahlenden Zerfalls von Ladungsträgerzustände in Molekülen bildet die Berechnung der quantenmechanischen Zustandsfunktion ψ_n für die elektronischen Energieeigenwerte $\mathbf{E_n}$ aus der Schrödingergleichung [26]:

$$\mathbf{H}\,\psi_n = E_n\,\psi_n = (T_K + T_e + V_{KK} + V_{ee} + V_{eK})\,\psi_n \tag{2.29}$$

Hierbei sind die Operatoren der kinetischen Energien der Kerne und Elektronen, $\mathbf{T_K}$ und $\mathbf{T_e}$, der potentialbestimmten Wechselwirkungen jeweils zwischen den Kernen bzw. den Elektronen, $\mathbf{V_{KK}}$ und $\mathbf{V_{ee}}$, sowie die Elektronen-Kernwechselwirkung $\mathbf{V_{eK}}$ zu berücksichtigen.

Da sich der Hamilton-Operator $\mathbf{H}$ der nichtrelativistischen zeitunabhängigen Schrödingergleichung zur Beschreibung eines Molekülsystems mit N Elektronen und J Kernen auch in einfachen Strukturen nicht geschlossen lösen lässt, werden die wesentlichen Ergebnisse wie die Energien der Zustände, Absorptionsspektren sowie die Elektronenverteilung der Molekülorbitale im Grund- und Anregungszustand mit Hilfe der Born-Oppenheimer-Näherung [27] bestimmt. Aufgrund der Tatsache, dass sich beinahe die gesamte Masse eines Atoms im Kern konzentriert, können die Atomrümpfe als träge gegenüber den Elektronen betrachtet und deshalb die Molekülwellenfunktionen in das Produkt aus elektronischen und atomaren Anteil separiert werden:

$$\psi(r_i, R_K) = \psi_e(r_i, R_K)\,\psi_K(R_K) \tag{2.30}$$

Für die elektronische Schrödingergleichung erhält man [28]:

$$\mathbf{H}\,\psi_e(r_i, R_K) = E_e(R_K)\,\psi_e(r_i, R_K) \tag{2.31}$$

Durch diese Trennung kann eine Betrachtung der elektronischen Wellenfunktionen $\psi_e(r_i, R_K)$ sowie der Energieeigenwerte der Elektronen $\mathbf{E_e(R_K)}$ bei festen Kernkoordinaten $\mathbf{R_K}$ erfolgen. Da die Lösung der quantenmechanischen Kerngleichung nicht möglich ist, werden die Kerne als klassische Teilchen betrachtet und ihre Energie im Feld der übrigen Atomkernrümpfe mit den Newton´schen Bewegungsgleichungen näherungsweise zu $\mathbf{E_K}$ bestimmt. Die Eigenwerte der Gesamtenergie ergeben sich aus der Summe von Elektronen- und Kernenergie. Der Hamiltonoperator nimmt deshalb für den Elektronen- und Kernanteil folgende Form an:

$$\mathbf{H} = E_e(R_k) + E_K = E(R_k) \tag{2.32}$$

Die Funktionen $\mathbf{E(R_k)}$ beschreiben für einen gegebenen elektronischen Zustand $\mathbf{E_e(R_k)}$ die Energieeigenwerte der Kernbewegungen und werden als Potentialkurven bezeichnet. Die elektronische Energie $\mathbf{E_e(R_k)}$ hat dabei die Rolle des auf die Bewegung der Kerne wirkenden Potentials übernommen. In Bild 2.17 ist mit einem anharmonischen Oszillator als Modellsystem schematisch für ein zweiatomiges Molekül die Potentialkurve als Funktion des Atomabstandes für das tiefste Elektronenniveau skizziert. Im Energieminimum befindet sich die Bindung zwischen den Atomen im Gleichgewicht.

Die Niveaus der Kernschwingungen sind in Bild 2.17 ebenfalls eingezeichnet. Der energetische Abstand der molekularen Schwingungszustände beträgt nur ca. 0,1 eV und liegt damit im infraroten Spektralbereich [30]. Durch Zufuhr von Energie kann das Molekül höhere Schwingungszustände einnehmen, die zu Absorptions- und Emissionsvorgängen führen.

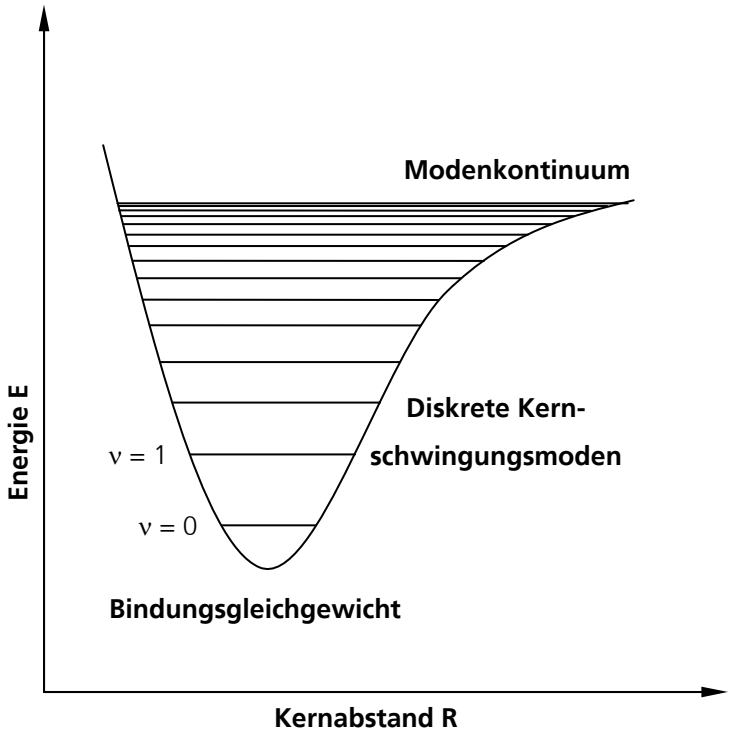


Bild 2.17: Potentialfläche eines zweiatomigen Moleküls (Morse-Potential) [29].

In Bild 2.18 ist der elektronische Grundzustand S_0 und der angeregte Zustand S_1 dargestellt. Die Differenzen der elektronischen Energieniveaus liegen mit einigen eV deutlich höher als die Schwingungsenergien des Moleküls, so dass die elektronischen Übergänge im sichtbaren Spektralbereich stattfinden [30].

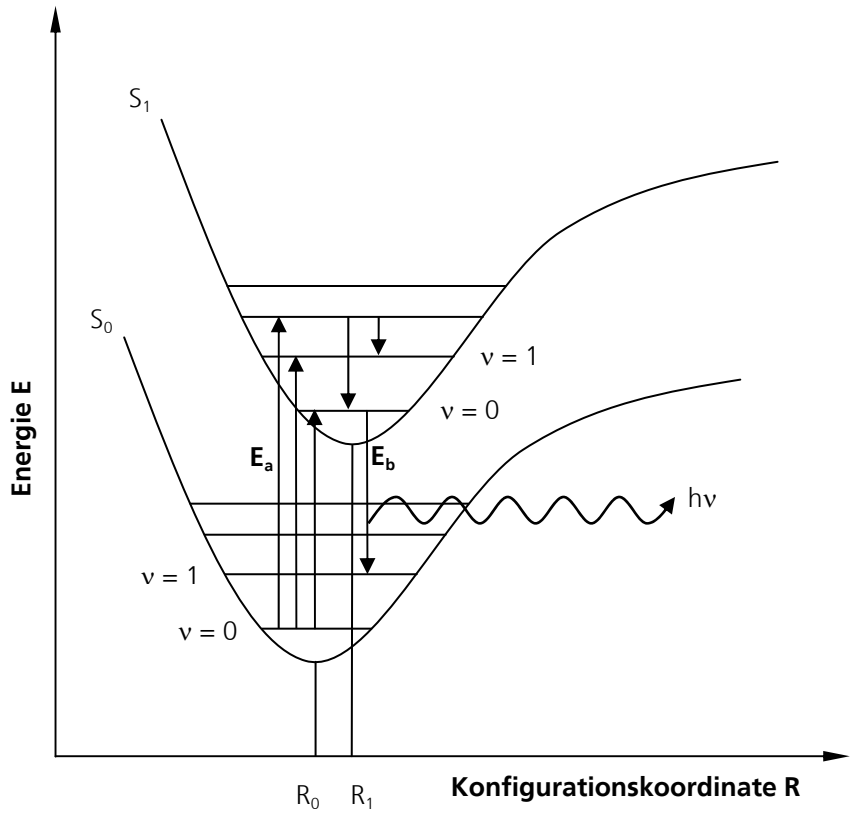


Bild 2.18: Potentialflächen eines zweiatomigen Moleküls für die elektronischen Zustände S_0 und S_1.

In den molekularen Potentialflächen in Bild 2.18 wird die oben gemachten Annahme veranschaulicht, dass während des elektronischen Übergangs keine Änderung der Konfigurationskoordinaten aufgrund der großen Masse der Kerne stattfindet. Die Absorption und Emission eines Photons ist deshalb entsprechend dem Frank-Condon-Prinzip [31] als senkrechter Übergang gezeichnet. Die unterschiedlichen Koordinaten R_0 und R_1 der Minima der Potentialkurven ergeben sich aufgrund der größeren mittleren Kernabstände bei Molekülen mit angeregten Elektronen. Nach erfolgter Anregung mit der Energie $\mathbf{E_a}$ findet eine strahlungslose Relaxation des Moleküls aufgrund von phononischer Wechselwirkungen mit dem Kristallgitter statt. Dabei relaxiert das Molekül bis zu seinem niedrigst möglichen Subniveau ($\nu = 0$) im angeregten S_1-Zustand. Daher treten nur von diesem Niveau aus strahlende Übergänge mit der Energie $\mathbf{E_b}$ in eines der Energieniveaus des Grundzustand S_0 auf. Dieses Prinzip wird auch Kashas Regel genannt [17].

2.2.5.2 Quanteneffizienz organischer Leuchtdioden

Das in Bild 2.5 dargestellte Schema der Injektion von Ladungsträgern, deren Transport, die Rekombination zu Exzitonen und deren Zerfall mit Lichtemission stellt den prinzipiellen Prozessablauf der Elektrolumineszenz da. Es existieren jedoch noch eine Reihe konkurrierender Prozesspfade, die in einen Zerfall der Exzitonen ohne Lichtemission münden. Die Effizienz des Bauelements bestimmt sich somit aus dem Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten, die zu einem strahlenden Übergang in den Grundzustand führen.

Die dabei interessante Größe, die externe Quanteneffizienz η_{Extern}, kann durch nachstehende Gleichung [40] ausgedrückt werden

$$\eta_{Extern} = b_l \, \eta_{Rekombination} \, \eta_{Strahlung} \, \eta_{Optisch} \tag{2.29}$$

und ist pro Einheitsfläche und Zeit definiert durch das Verhältnis der Zahl der extern emittierten Lichtquanten zu der Anzahl der injizierten Ladungsträger.

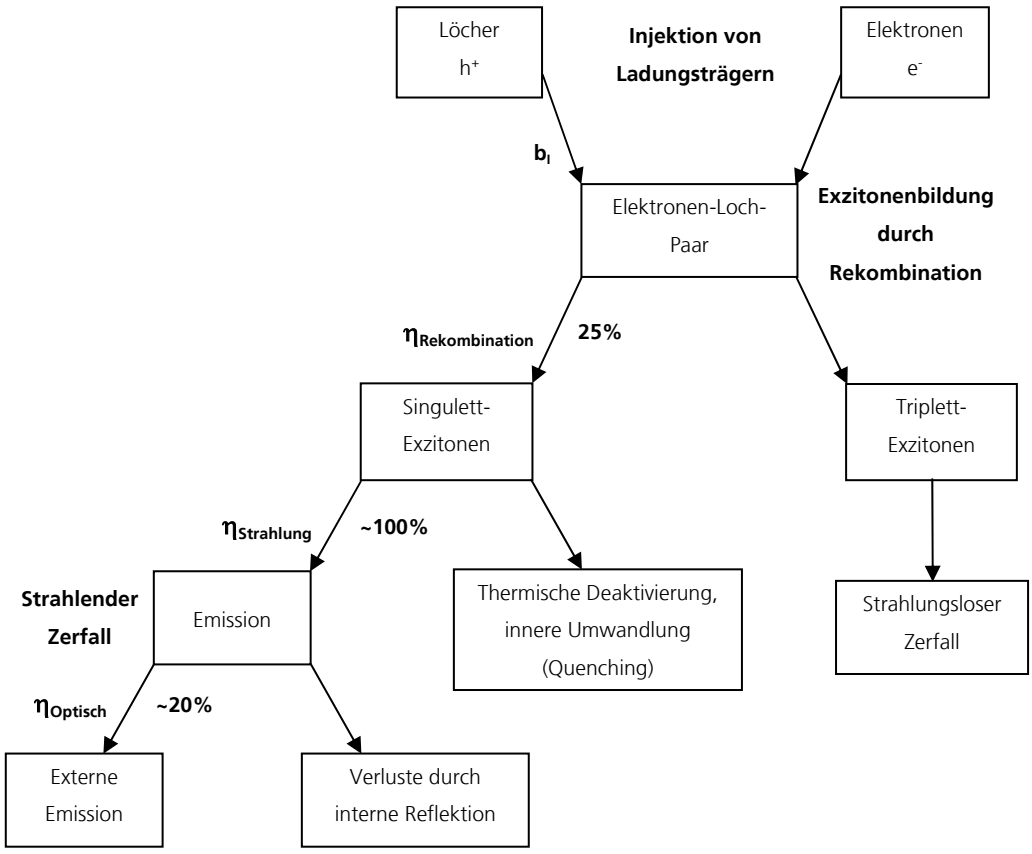


Bild 2.19: Flussdiagramm der für die organische Elektrolumineszenz relevanten photophysikalischen Prozesse [40, 133].

Nachfolgend sollen die einzelnen Faktoren von Ausdruck 2.29 beschrieben werden.

Ladungsträgergleichgewicht b_l

Der sogenannte charge balance factor $\mathbf{b_l}$ beschreibt das zahlenmäßige Verhältnis zwischen injizierten Elektronen und Löchern. Es wird davon ausgegangen, dass eine ausgewogene Injektion beider Ladungsträgerarten erreicht werden kann, womit $\mathbf{b_l}$ den Wert 1 annimmt [40].

Interne strahlende Rekombinationseffizienz $\eta_{Rekombination}$

Aufgrund der Spinstatistik zeigen spinsymmetrische Exzitonen mit einem Gesamtspin von S=1ħ eine Multiplizität von 3 und werden daher als Triplett-Exzitonen bezeichnet. Demgegenüber besitzen Singulett-Exzitonen mit anti-symmetrischem Spin eine Multiplizität von 1 und einen Gesamtspin von S=0.

Die Wahrscheinlichkeit, dass bei der Rekombination von Elektronen und Löchern Singulett-Exzitonen gebildet werden, beträgt 25% und wird durch $\eta_{Rekombination}$ ausgedrückt. Da der Grundzustand der Moleküle typischerweise ebenfalls einen anti-symmetrischen Spinzustand zeigt, erfüllen nur Singulett-Exzitonen beim Zerfall die Forderung nach Spinerhaltung. Es kann daher angenommen werden, dass nur etwa ¼ der erzeugten Exzitonen Fluoreszenz zeigen [2, 134].

Fluoreszenz-Quantenausbeute $\eta_{Strahlung}$

Für undotierte Alq_3-Schichten beträgt $\eta_{Strahlung}$ typischerweise 33% und gibt den Anteil der Singulett-Exzitonen an, die strahlend zerfallen. Für QAD-dotierte Emissionsschichten kann dagegen eine Fluoreszenz-Quantenausbeute von etwa 80% angenommen werden [93].

Auskopplungseffizienz $\eta_{Optisch}$

Das Verhältnis der von der OLED-Oberfläche abgestrahlten Photonenzahl zu den insgesamt im Bauteil emittierten Photonen wird durch die Auskopplungseffizienz $\eta_{Optisch}$ beschrieben. Diese ist durch die Geometrie der Diode und den Brechungsindizes der einzelnen vom Licht durchstrahlten Schichten bestimmt. Da der Übergang des Lichts von einem optisch dichteren (n_{Glas}~1,5, $n_{Organik}$~1,8, n_{ITO}~1,9) zu einem optisch dünneren Medium (n_{Luft}~1) erfolgt, wird der Lichtstrahl vom Lot weggebrochen und ab einem bestimmten Einfallswinkel kommt es zur Totalreflexion der im Bauteilinneren in den vollen Raumwinkel emittierten Strahlung. Für planare Glassubstrate mit Alq_3 als Emissionsmaterial ergibt sich nach [133] eine Auskoppeleffizienz von etwa 17%.

Summiert man die oben angeführten einzelnen Faktoren, so kann die maximale externe Quanteneffizienz η_{Extern} zu etwa 3 bis 4% abgeschätzt werden. Dabei begrenzen hauptsächlich Lichtverluste durch ungenügende Strahlungsauskopplung und geringe Fluoreszenz aufgrund der Forderung nach Spinerhaltung die externe Quanteneffizienz.

Soll die Leistungseffizienz $\eta_{Leistung}$ berechnet werden, so muss das Verhältnis aus der vom Bauelement abgestrahlten Lichtleistung (η_{Extern}) und der aufgewendeten elektrischen Leistung bilanziert werden. Dazu ist der Faktor $\mathbf{h\nu/eU}$ zu berücksichtigen.

$$\eta_{Leistung} = \eta_{Extern}\,(h\nu/eU) = b_l\,\eta_{Rekombination}\,\eta_{Strahlung}\,\eta_{Optisch}\,(h\nu/eU) \qquad (2.30)$$

Ausdruck 2.30 beinhaltet neben der Photonenenergie hν auch die Betriebsspannung U.

2.2.6 Märkte für OLED-Displays

In den letzten Jahren hat sich der Anwendungsbereich von Flachbildschirmen (Flat Panel Displays) auf ein zunehmend größer werdendes Gebiet ausgedehnt. Insbesondere bei der Nutzung moderner Kommunikationssysteme werden sie wegen ihrer attraktiven technischen Eigenschaften in zunehmendem Maße eingesetzt. Aufgrund ihres geringen Gewichts, der kompakten geometrischen Form und der effektiven Energieumsetzung eignen sie sich hervorragend für die Verwendung in transportablen Kommunikationsmitteln. Notebooks oder Mobiltelefone wären ohne Bildschirme in Flachbauweise als Schnittstelle zwischen Anwender und dem technischen System nicht denkbar. Zukünftige Einsatzgebiete erstrecken sich auf elektronische Bücher, intelligente Kreditkarten, die den aktuellen Kontostand visualisieren, umfassende Instrumentenanzeigen im Automobilbereich, Personal Computer von der Größe einer Armbanduhr oder rollbare elektronische Zeitungen. Der Markt für Flachbildschirme ist deshalb einer der wirtschaftlich attraktivsten und am schnellsten wachsenden Bereiche der Informationstechnologie. Der weltweite Umsatz mit Flat Panel Displays hat im Jahr 2003 bereits ein Volumen von 32 Mrd. US$ erreicht; Marktanalysen sagen eine jährliche Wachstumsrate von bis zu 20 % für die nächsten fünf Jahre voraus [32].

Der Umsatzanteil von Flachbildschirmen auf der Basis organischer Leuchtdioden wird bis 2010 auf etwa 10 Mrd. US$ geschätzt (siehe Bild 2.20), wobei der größere Anteil (30-40%) für Aktiv-Matrix-Bildschirme prognostiziert wird [33].

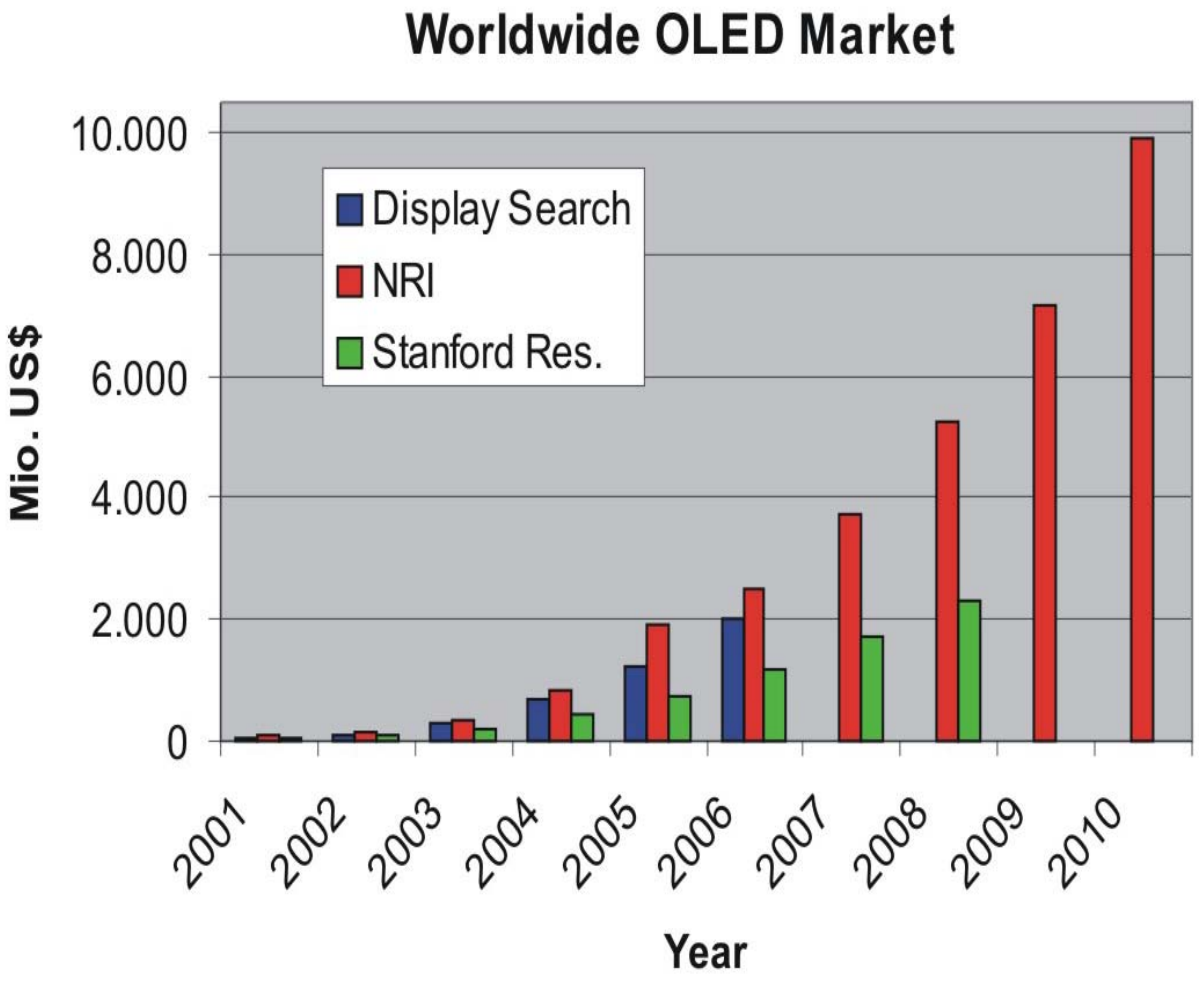


Bild 2.20: Marktpotential für OLED-Flachbildschirme.

Für eine erfolgreiche Einführung der OLED-Bildschirme in den Markt ist es notwendig, über hoch auflösende, große und vollfarbige Displays mit Eigenschaften zu verfügen, die gegenüber etablierten Technologien wie LCD-Anzeigen oder Kathodenstrahlröhren Vorteile aufweisen. Bildschirme auf der Basis organischer Leuchtdioden zeichnen sich gegenüber LCD-Displays (siehe Bild 2.21) [34] unter anderem durch ihr geringes Gewicht, ihre selbstemittierende Eigenschaft, eine wenige Millimeter flache Bauweise,

große Leuchtdichte und hohen Kontrast, eine videotaugliche Bildwiederholfrequenz, realisierbare Pixelgrößen von wenigen Mikrometern und die Möglichkeit, Displays auf flexiblen Substraten herzustellen, aus. Der Einsatz in batteriegetriebenen, portablen Kommunikationssystemen wird durch die niedrige Betriebsspannung und den geringen Energieverbrauch ermöglicht.

Problematisch ist zum gegenwärtigen Stand der Technologie die zu geringe und je nach Farbe unterschiedliche Lebensdauer, die aufwendige Verkapselungstechnologie und die Notwendigkeit einer stromgetriebenen Ansteuerung. Der zukünftige potentielle Anwendungsbereich für die OLED-Screens reicht von großflächigen Beleuchtungseinheiten über Mikrodisplays, Autoradios und Mobiltelefone. Ungeachtet der noch bestehenden technologischen Schwierigkeiten sind erste kommerziell verfügbare OLED-Bildschirme bereits von mehreren Firmen, z.B. Philips, Sanyo-Kodak [35], Siemens-Osram, e-magin und Pioneer [37, 38], auf den Markt gebracht worden.

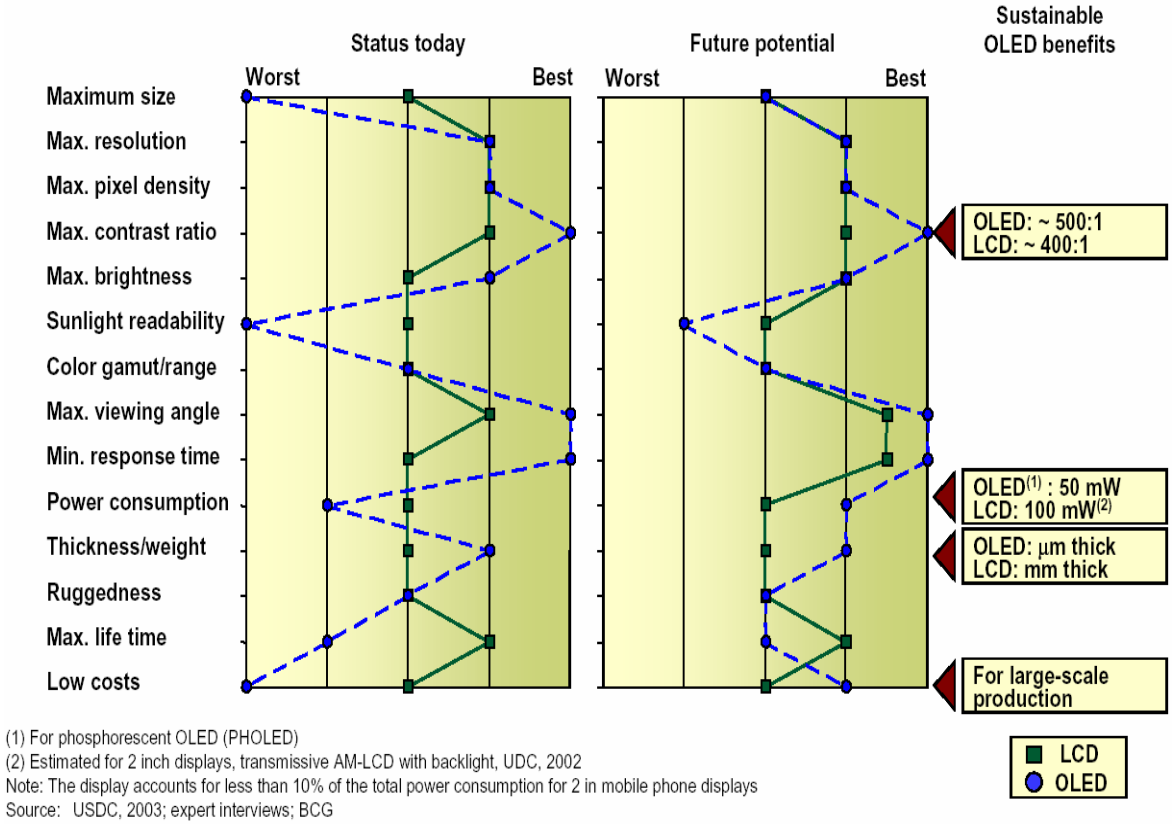


Bild 2.21: Vergleich der Eigenschaften von OLED- und LCD-Bildschirmen (Quelle: Boston Consulting).

2.2.7 Ungelöste Probleme organischer Leuchtdioden

Die erfolgreiche Durchdringung des Marktes von OLED-Bauelementen hängt maßgeblich von Faktoren wie Strom- und Leistungseffizienz, Farbtreue und Zuverlässigkeit ab. Obwohl intensive Forschungsanstrengungen zu einem tieferen Verständnis von Degradationsmechanismen der organischen Leuchtdioden geführt haben, sind viele Probleme hinsichtlich Lebensdauer und Betriebsstabilität noch nicht zufriedenstellend gelöst. Die verschiedenen Alterungsprozesse, die zu einem vorzeitigen Ausfall der OLED führen, können im wesentlichen in drei verschiedene Kategorien unterteilt werden [2, 39, 40]:

i) Wachstum von nichtemittierenden Bereichen (sogenannte `black spots`)

ii) Verlöschen der Emission durch Diodenkurzschluss

iii) Abnahme der Lumineszenz über die Zeit

In den folgenden Abschnitten sollen die drei genannten Degradationsprozesse näher beschrieben werden.

2.2.7.1 Inaktive Bereiche oder black spots

Da organische Leuchtdioden extrem sensitiv auf Luftsauerstoff und -feuchte reagieren, zeigen OLED in unverkapseltem Betrieb ein ausgeprägtes Degradationsverhalten. Die Entstehung von nichtemittierenden Bereichen setzt sofort mit Beginn des Betriebs ein und zeigt ein kontinuierliches Wachstum in der Größe mit fortschreitender Zeit (siehe Bild 2.22). Der Durchmessers eines black spots weist eine direkt proportionale Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Lebensdauer auf, was auf einen diffusionsbestimmten Prozess hindeutet. Dies stimmt mit der Beobachtung überein, dass durch das Aufbringen einer dickeren Kathodenschicht die Flächendichte der black spots reduziert werden kann.

Dasselbe Verhalten wird auch an Referenzproben beobachtet, die nicht betrieben werden, was ein Hinweis darauf ist, dass das Wachstum der Fehlstellen ein von der Feldstärke unabhängiger Vorgang ist. Wird die Metallschicht entfernt und neu aufgebracht, so zeigen die vormals strahlungslosen Gebiete wieder ein emittierendes Verhalten. Da offensichtlich keine Schädigung der Elektrolumineszenzzentren erfolgt, kann der Degradationseffekt plausibel durch die Entstehung von die Ladungsträgerinjektion unterdrückenden Metalloxiden bzw. -hydroxiden erklärt werden.

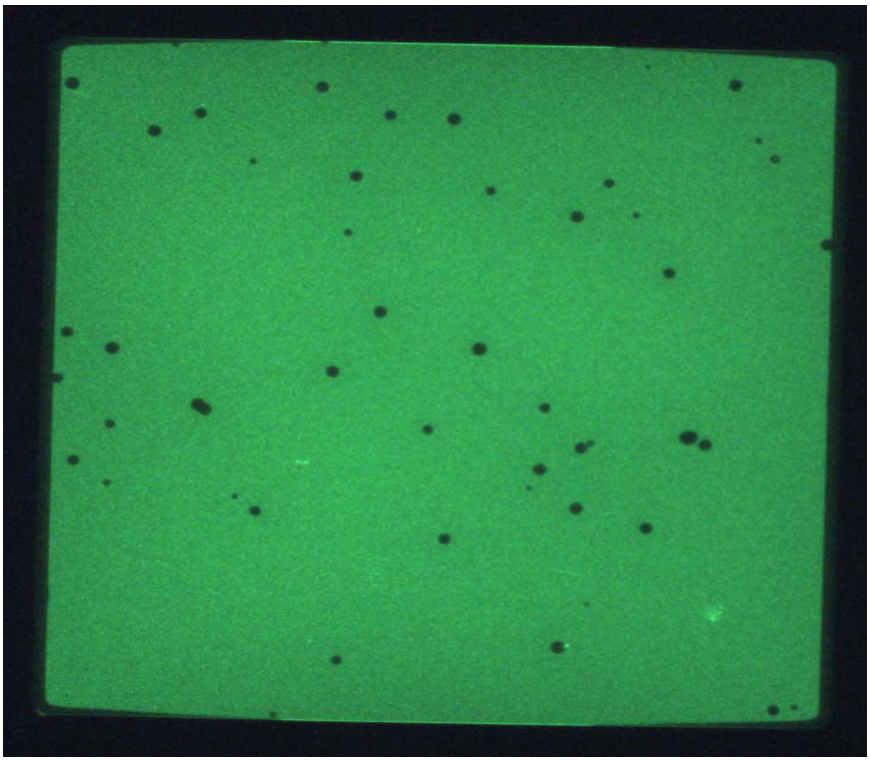


Bild 2.22: Ausbildung von black spots an einer unverkapselten OLED.

Durch eine Kombination von gasdichter Verkapselungstechnologie und der Integration von Absorbern für Wasser und Sauerstoff ist eine deutliche Reduktion der Flächendichte der emissionslosen Gebiete erreichbar.

2.2.7.2 Ausfall der OLED durch Kurzschluss

Aufgrund der Sandwichbauweise von organischen Leuchtdioden mit extrem dünnen, teilweise nur wenige Nanometer dicken Lagen bewirken Verunreinigungen vor oder während der Depositionsprozesse einen kompletten Ausfall des Bauteils. Die in die abgeschiedenen Schichten eingebauten Partikel verursachten Defekte im Schichtaufbau und führen über Durchkontaktierung zu Kurzschlüssen (siehe Bild 2.23). Der dem eigentlichen Schichtaufbau vorangehende Reinigungsprozess der Substrate nimmt daher eine Schlüsselstellung bei der Herstellung defektfreier Bauteile ein.

An die Herstellungsprozesse für OLED sind deshalb dieselben hohen Anforderungen hinsichtlich Partikelarmut in der Laborumgebung und Reinheit der Prozessmedien zu stellen wie in der klassischen, anorganischen Halbleiterindustrie.

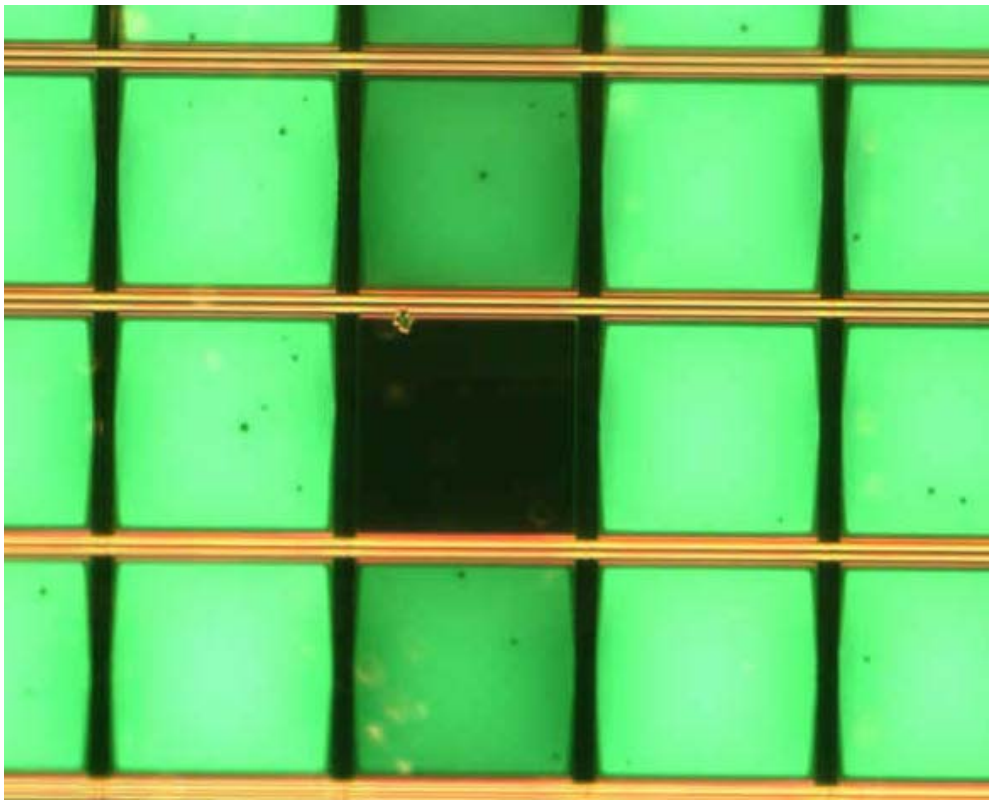


Bild 2.23: Totalausfall eines Pixels durch Verunreinigungen auf der Substratoberfläche.

2.2.7.3 Zeitabhängige Degradation der Lumineszenz

Organische Leuchtdioden, die in Langzeituntersuchungen einer dauerhaften, gleichmäßigen Strombelastung ausgesetzt werden, zeigen in Abhängigkeit von der Zeit einen Abfall der Leuchtdichte und einen Anstieg der Betriebsspannung (siehe Bild 2.24). Der Degradationsmechanismus ist auf chemische Reaktionen zwischen den injizierten Ladungsträgern und den organischen Molekülen, Verunreinigungen der Substrate bzw. der organischen Materialien, den Aufbau des Schichtstapels und die Materialeigenschaften der verwendeten Organik zurückzuführen.

Die Injektion von Elektronen bzw. Löcher in den heterogenen Schichtstapel bewirkt durch Ladungsträgerakkumulation an den Grenzflächen eine Oxidation bzw. Reduktion der am Stromtransport beteiligten Moleküle. Die bei diesen reversiblen Reaktionen entstehenden Anionen und Kationen sind potentiell instabil und können irreversibel zerfallen. Exzitonenlöschung oder Ladungsträgereinfang an den Zerfallsprodukten sind die Folge.

In den Schichtstapel eingebaute Verunreinigungen stellen einen weiteren Degradationspfad da. Einerseits können diese durch ungenügend gereinigte Organik während des Aufdampfprozesses eingebracht werden. Intrinsische Verunreinigungen der organischen Materialien führen zur Ausbildung von Haftzentren in den deponierten Schichten und verursachen ebenfalls eine Exzitonenlöschung. Sich schon vor der Deposition der Organik auf der Substratoberfläche befindende Verunreinigungen (Partikel) sind häufig für den kompletten Ausfall des Bauteils (Kurzschluss) verantwortlich. Daneben führt das Eindiffundieren von Luftsauerstoff sowie -feuchte in die OLED zu irreversiblen chemischen Reaktionen mit den organischen Molekülen. Die dabei durch Oxidation bzw. Reduktion entstehenden Ionen (siehe oben) wandern durch das extern anliegende elektrische Feld langsam durch die organischen Schichten. Die daraus resultierende Akkumulation der Ionen an Grenzflächen bewirken ebenfalls eine Degradation des Bauteils.

Durch die Verwendung von organischen Materialien mit aufeinander abgestimmten HOMO- und LUMO-Niveaus lässt sich die Ladungsträgerakkumulation an den Heterogrenzflächen reduzieren. Die Bildung von exzitonenlöschenden Zerfallsprodukten wird dadurch verhindert. Dies kann durch die Wahl geeigneter Schichtdickenverhältnisse zwischen der elektronen- und löcherleitenden Organik noch zusätzlich unterstützt werden. Des weiteren vermeidet die Verwendung von Metallen mit guten Haftungseigenschaften auf dem darunterliegenden organischen Material ein Ablösen des Kontakts (Delamination) von der Transportschicht.

Für eine langzeitstabile Elektrolumineszenz ist die morphologische Stabilität der organischen Materialien bis hin zu hohen Temperaturen notwendig. Strukturelle Veränderungen in den Schichten (Kristallisation) aufgrund von zu niedrigen Glas-Übergangstemperaturen T_g führen zu Deformationen der Grenzflächen der Heterostruktur und verursachen Leckströme. Eine Zerstörung der Heterogrenzflächen bzw. die Delamination der Kontakte können die Folgen sein.

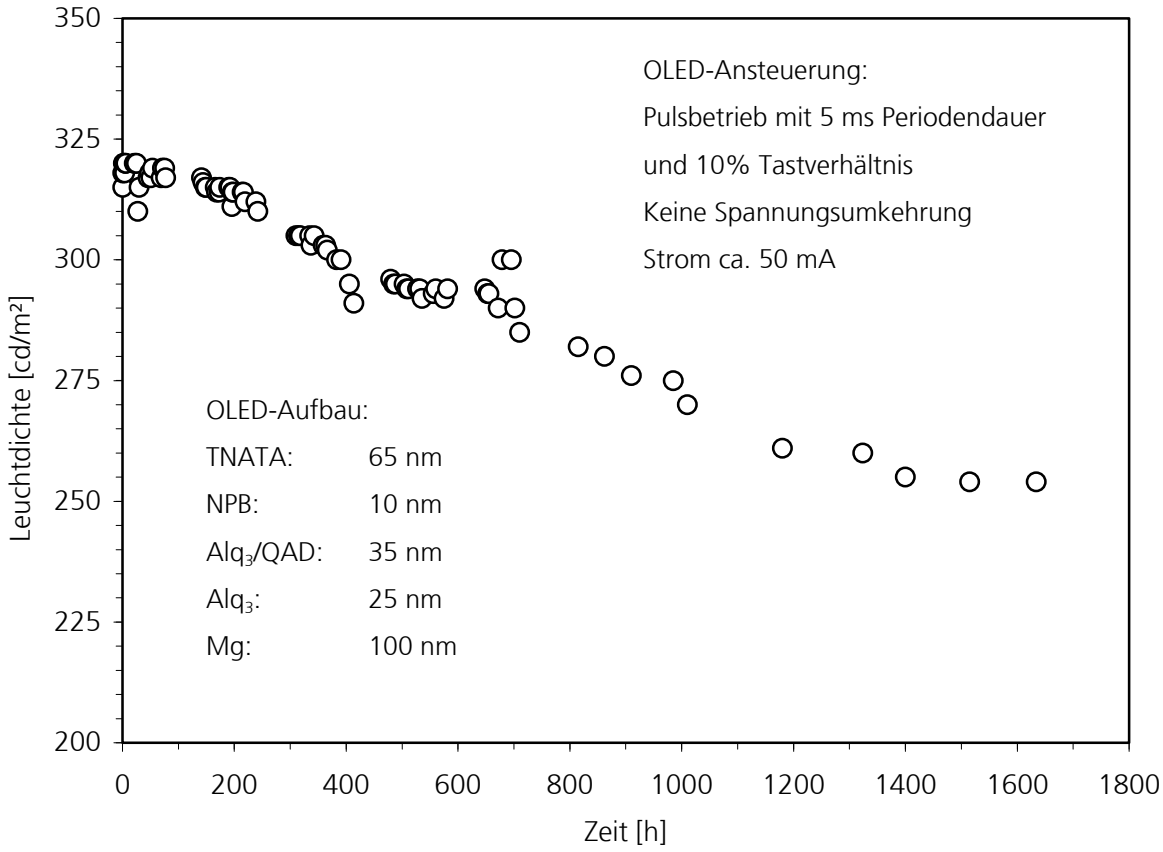


Bild 2.24: Zeitabhängige Abnahme der Leuchtdichte bei konstanter Stromstärke.

3. Vertikales In-Line-Bedampfungssystem VES 400/13

3.1 Überblick

Im Rahmen eines OLED Forschungsprojektes wird am Institut IPMS eine von der Firma Applied Films entwickelte Beschichtungsanlage für organische Leuchtdioden installiert und in Betrieb genommen (siehe Bild 3.1). Das System ist als Entwicklungsanlage konzipiert und weltweit die erste ihrer Art. Die Anlage ermöglicht die Herstellung von organischen Leuchtdisplays in einem kontinuierlichen Prozess auf senkrecht angeordneten Substraten. Motivation für den vertikalen Entwurf der Anlage ist die Forderung nach möglichst defektarmer Prozessführung, problemloser Nutzung unterschiedlicher Substratgrößen, Vermeidung von Deformation der Strukturierungsmasken aufgrund von Durchbiegung, einfacher Nachrüstung der Anlage und Wartungsfreundlichkeit.

Bild 3.1: In-Line System VES 400/13 (Quelle: IPMS).

Die Anlage VES 400/13 ist als Vertical Evaporation and Sputtering Durchlaufsystem für bis zu 400 x 300 mm² große Substrate mit 11 individuellen Prozesskammern und zwei daran anschließenden Handschuhboxen konzipiert (siehe Bild 3.2) [41]. Die Prozessmodule bestehen aus identischen Vakuumrezipienten, deren spezielle Funktion von den daran installierten Kammertüren bestimmt wird. Diese sind individuell unterschiedlich mit Elektroheizsystemen, einer linearen Ionen Ätzquelle, zwei Sputterkathoden (Physical Vapour Deposition), zwei Metallsublimatoren oder drei linearen organischen

Molekularstrahlquellen ausgestattet. Der modulare Aufbau der Anlage ermöglicht eine kammerspezifische Prozessführung, abgestimmt auf die Anforderungen der zu beschichtenden Substrate.

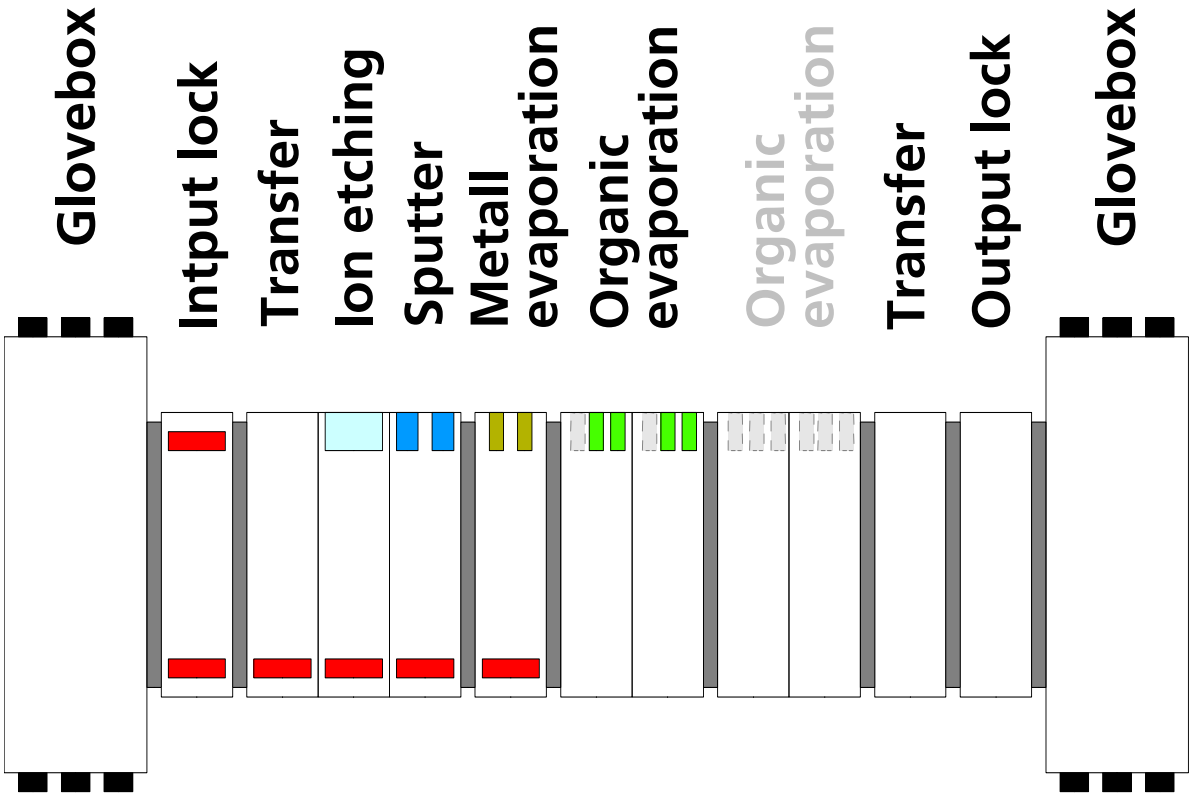


Bild 3.2: Modularer Aufbau der VES 400 / 13.

Diese werden zur Prozessierung auf Substrathalter, sogenannte Carrier, montiert und darauf über elektronisch gesteuerte, drehbare Rollen mit einer prozessabhängigen Geschwindigkeit von bis zu 6 m/min durch die Anlage geschleust. Zur Vermeidung von Kontamination der zu beschichtenden Proben mit Partikeln während der Prozessierung werden die Substrathalter über eine sich am oberen Ende des Carriers befindende Magnetanordnung entlang der in den Prozesskammern durchgehend montierten Führungsschiene reibungsfrei durch die Anlage bewegt. Die vertikale Anordnung der Substrate erlaubt eine hohe Flexibilität bei der Verwendung von Substraten unterschiedlicher Größe, da der Probenhalter für alle Substratgrößen und -formen bis maximal 300 x 400 mm² entsprechend angepasst werden kann. Der Einsatz von Strukturierungsmasken bereitet keine grundlegenden Schwierigkeiten, da durch die senkrechte Anordnung ein Durchbiegen der Masken und damit eine Dejustage bzw. mechanische Beschädigung der Substrate verhindert wird. Aufgrund des modularen Aufbaus der Anlage ist ein eventuell notwendiges Nachrüsten von Anlagenkomponenten bzw. Hinzufügen von Prozesskammern mit geringem Aufwand durchführbar. Da einzelne Module bzw. Modulgruppen über pneumatisch gesteuerte Schiebeventile bezüglich des Vakuums entkoppelt werden können, ist bei Wartungsarbeiten an Rezipienten der eingeschränkte Betrieb der Anlage möglich.

Die digitale und analoge Kontrolle der Anlagenkomponenten wird durch einen Logikkontroller vom Typ Siemens S7 gewährleistet. Dieser steuert den Durchlauf der Carrier durch die Anlage, überwacht das Ablaufprogramm der Prozessschritte und kontrolliert die Untereinheiten wie Pumpen, Pneumatiksystem, Energieversorgung, Kühlwasserzuführung sowie Temperaturregelkreise. Die auf einem PC installierte Visualisierungssoftware zeigt die prozessrelevanten Parameter der einzelnen Anlagenteile, wie Carrierposition und -geschwindigkeit, Heizertemperatur, Rezipientendruck, Sublimationstemperatur der Verdampferquellen, Sputter- bzw. Ätzleistung, Gasfluss sowie Kühlwassertemperatur während des Prozessablaufs an (siehe Bild 3.3).

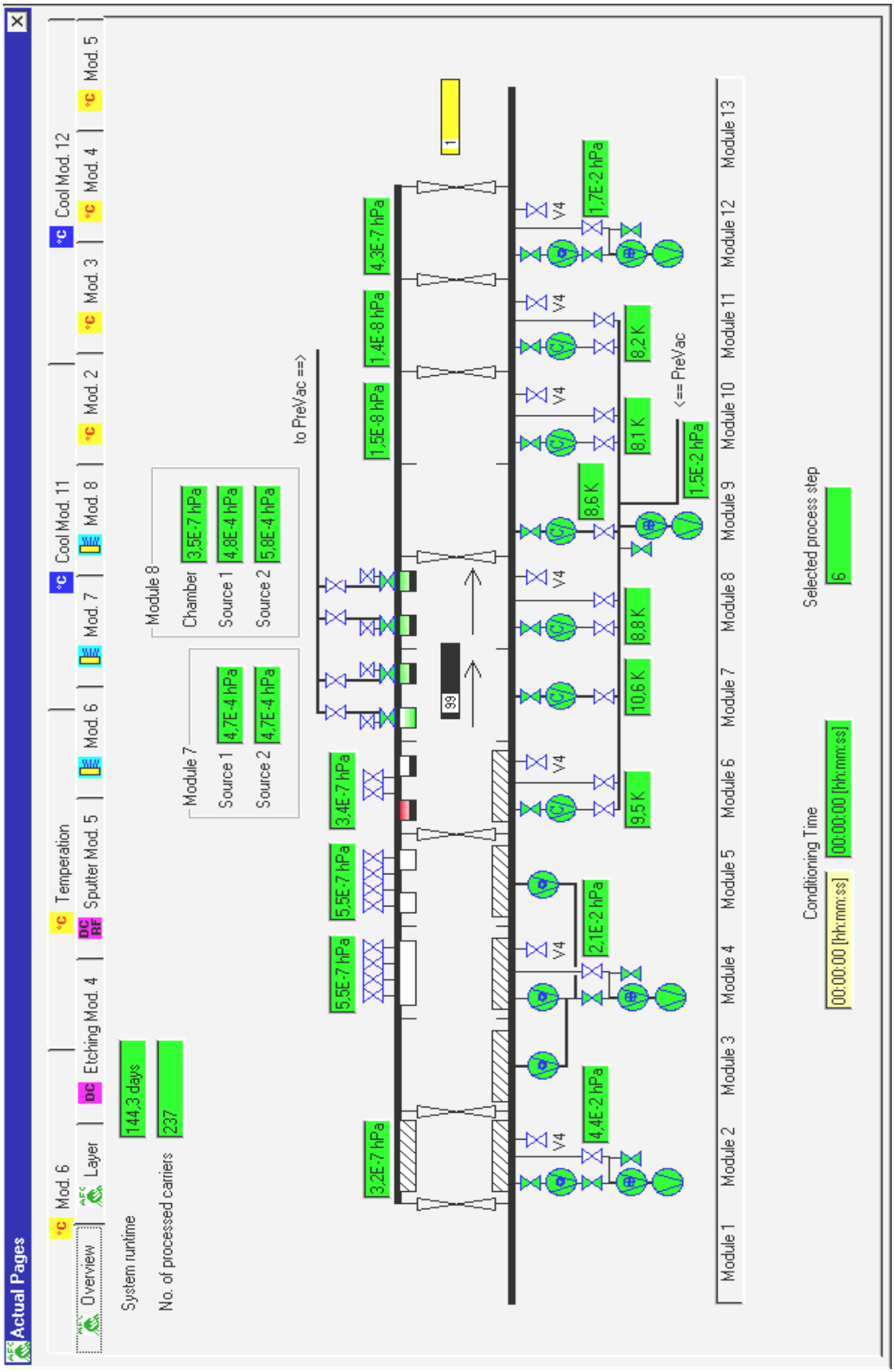


Bild 3.3: Visualisierungssoftware der VES 400/13.

3.2 Prozessmodule

3.2.1 Handschuhbox

Die in Bild 3.2 als Modul 1 bzw. 13 gekennzeichneten Anlagenkomponenten sind Handschuhboxen der Firma MBraun (siehe Bild 3.4).

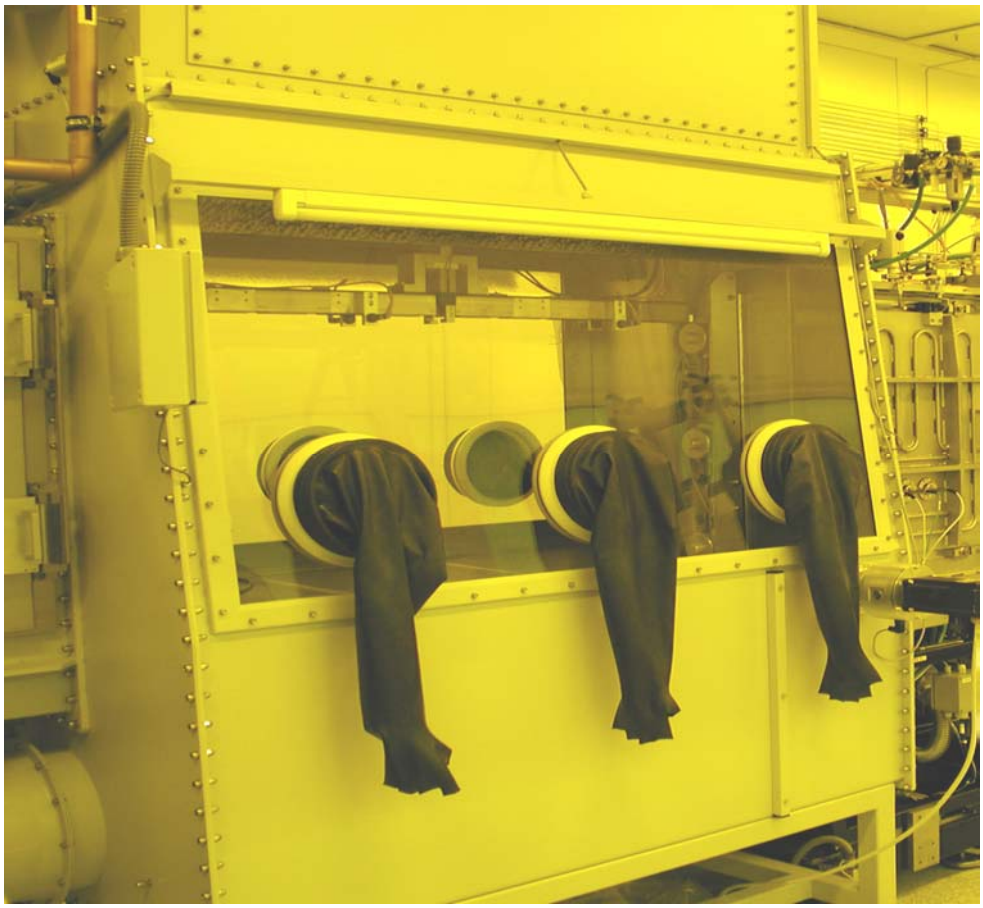


Bild 3.4: Handschuhbox der Firma Mbraun.

Diese sind als Laminar-Flow-System konzipiert. Durch eine Gebläse wird die inerte N_2-Atmosphäre in einem geschlossenen Kreislauf in der Handschuhbox über Partikelfilter umgewälzt und so ein laminarer Gasstrom erzeugt, der eine Reinstraumqualität der Güteklasse 10 garantiert. Dies entspricht maximal 10 Partikel der Größe bis zu 0,2 µm in einem Volumen von einem Kubikfuß. Um eine Degradation der prozessierten Leuchtdioden durch Feuchte und Sauerstoff zu vermeiden, ist das System mit Gasregenerierungseinheiten ausgerüstet. Damit garantiert die über Sensoren kontrollierte Stickstoff-atmosphäre in den Handschuhboxen eine Wasser- und Sauerstoffkonzentration von jeweils weniger als 0,1ppm. Der in der Box aufrechterhaltene Überdruck von ca. 5 hPa gegenüber Umgebungsatmosphäre verhindert bei einem eventuellen Leck die Kontamination des Boxeninneren mit Luft. Über Material-schleusen, die mittels einer entsprechend programmierten Ablaufsteuerung wiederholt automatisch kontrolliert abgepumpt und mit Reinststickstoff belüftet werden, kann das wahlweise Einbringen oder Ausschleusen der Carrier, Substrate und anderer Materialien in die bzw. aus der Handschubox unter Aufrechterhaltung der inerten Boxatmosphäre durchgeführt werden.

In den Handschuhboxen erfolgt die Fixierung der Substrate auf die Carrier, die Montage und der Wechsel der Strukturierungsmasken, sowie die Verkapselung der OLED nach erfolgter Schichtabscheidung. Der Prozessstart ist von beiden Inertgasmodulen aus möglich.

3.2.2 Schleusen- und Transfermodul

Zu Beginn eines Prozessablaufs werden die Carrier in die an die Handschuhboxen montierten Schleusenmodule 2 bzw. 12 transferiert und auf Hochvakuum abgepumpt, sowie nach erfolgter Beschichtung darin mit Stickstoff wieder auf Normaldruck belüftet. Mit den in Kammer 2 installierten Elektroheizern kann an Substratoberflächen angelagertes Wasser durch Erhitzen der Proben desorbiert werden. Das in beiden Modulen 2 und 12 von separaten Turbomolekularpumpen erzeugte Hochvakuum erreicht einen Basisdruck von $< 5x10^{-7}$ hPa.

Mit dem Transfer des Carriers in Modul 3 wird die erste Prozesskammer erreicht. Der ebenfalls mit einer Heizwendel ausgestattete Rezipient ermöglicht ein kontrolliertes Aufheizen des Carriers, um die für den später zu beschreibenden ITO-Depositionsprozess notwendige Substrattemperatur von etwa 230°C einstellen zu können. Der in Kammer 3 erzielbare niedrigste Druck von $1x10^{-7}$ hPa wird durch die moduleigene Turbomolekularpumpe erzeugt. Die Kammer 11 ist für die Installation einer automatischen Vorrichtung zum Maskenhandling und -justieren vorgesehen und verfügt über eine Kryopumpe, womit ein Basisdruck von $<3x10^{-8}$ hPa erreicht wird.

3.2.3 Lineare Ionen-Ätzquelle

In Kammer 4 ist eine Ionen Ätzquelle der Firma Advanced Energie [42] installiert (siehe Bild 3.5), die eine Plasma-Vorbehandlung der Substrate ermöglicht. Dabei wird ein in einem Magnetfeld eingeschlossener Teilchenstrom aus ionisierten Sauerstoff- und/oder Argonatomen erzeugt und auf die Substratoberfläche hin beschleunigt. Der damit durchführbare physikalisch-chemische Ätzprozess trägt die oberen Atomlagen der Substratoberfläche ab und entfernt sich darauf befindende Partikel.

Bild 3.5: Lineare Ionenätzquelle.

Im Falle einer ITO-Schicht wird zugleich eine Verringerung der Rauhigkeit durch Schichtabtrag und eine chemische Reinigung der Oberfläche durch Oxidation erreicht. Die Höhe der Quelle beträgt 380 mm. Sie erzeugt einen 280 mm breiten Ionenstrahl mit einer Ätzhomogenität besser als ±5 %. Der in Modul 4 erzielbare niedrigste Druck von $1x10^{-7}$ hPa wird ebenfalls durch eine Turbomolekularpumpe erzeugt.

3.2.4 Sputter-Modul

Der Rezipient von Modul 5 (siehe Bild 3.6) ist mit zwei Magnetronkathoden der Firma Applied Films vom Typ PK 500 mit einer Targetfläche von jeweils 488 x 87,5 mm² ausgerüstet. Beide Kathoden werden mit einem DC-Generator der Firma Advanced Energy betrieben, zusätzlich kann zur Einkopplung von Hochfrequenzleistung eines der beiden Targets von einen 13,56 MHz-Generator des gleichen Herstellers angesteuert werden. Eine installierte Heizvorrichtung lässt ein definiertes Temperieren der Substrate zu. Damit ist es möglich, einen heißen ITO-Depositionsprozess mit variablem DC/HF Verhältnis durchzuführen und den spezifischen Widerstand der erzeugten Schicht aufgrund der Abhängigkeit der ITO-Kristallstruktur sowohl vom in das Plasma eingekoppelten HF-Anteil als auch der Substrattemperatur in einem Bereich von 150 - 450 μΩcm einzustellen. Der in Modul 5 durch eine Turbomolekularpumpe erzielbare Basisdruck beträgt $1x10^{-7}$ hPa.

Bild 3.6: Magnetronkathoden.

3.2.5 Metallverdampfer

In Modul 6 (siehe Bild 3.7) erfolgt mittels zweier Linear-Quellen die Metallsublimation. Der Basisdruck im Rezipienten von $1x10^{-7}$ hPa wird mit einer Kryopumpe erreicht. In der Verdampferquelle

wird Metallgranulat in einem Graphittiegel mit aufgesetztem Rohr aus gleichem Material über einen PID-Regelkreis kontrolliert aufgeheizt und auf die Sublimations- bzw. Verdampfertemperatur erhitzt. Eine mäanderförmig um den Verdampfer angebrachte Widerstandsheizwendel aus Graphit erzeugt dabei die notwendige Temperatur von 600 °C bis 1250 °C. Mittels Thermoelementen erfolgt die Temperatur-kontrolle der Tiegel bzw. der Rohre. Der Metalldampf tritt über punktförmige Öffnungen im Graphitrohr in Richtung des vor dem Verdampfer oszillierenden Substrats aus und kondensiert auf dessen Oberfläche.

Die vor dem Verdampferrohr angebrachte schwenkbare Blende, ein um die Hochachse drehbarer sogenannter Shutter, ermöglicht ein Blockieren des Dampfstrahls und damit eine selektive Substrat-beschichtung.

Bild 3.7: Metallverdampfer.

Mittels der in der Kammerrückwand eingebauten Schwingquarze erfolgt für jeden Verdampfer die separate Kontrolle der Abscheiderate. Die gewünschte Schichtdicke kann über die variable Sublimationstemperatur und die Carriergeschwindigkeit eingestellt werden. Für die verwendeten Metalle Magnesium und Silber beträgt die Schichtdickenhomogenität sowohl über die Höhe von maximal 400 mm als auch in horizontaler Richtung weniger als ±5 %.

3.2.6 Organik-Verdampfer

Die Linear-Verdampfer-Quellen (siehe Bild 3.8) zur Abscheidung der organischen Schichtstapel sind in den Modulen 7 und 8 installiert. Zur Erzeugung des Hochvakuums mit einem Basisdruck von $<5x10^{-8}$ hPa sind beide Rezipienten mit einer Kryopumpe ausgerüstet.

Jedes Modul kann mit maximal drei Sublimationsquellen ausgerüstet werden. Die Verdampfereinheit ist eine Neuentwicklung der Firma Applied Films [43] und wird erstmals am IPMS eingesetzt. Eine Sublimationseinheit (siehe Bild 3.9) besteht aus einem Quarzreservoir mit aufgesetztem Rohr aus dem gleichen Werkstoff und einem daran befindlichen Quarzeffusor. Der mit organischem Material befüllte Quarztiegel wird über eine elektrische Widerstandsheizung auf die vorgegebene Sublimationstemperatur aufgeheizt und die Temperatur über einen PID- Kontroller auf ±0,5° Celsius stabil gehalten. Das aufgesetzte Rohr führt das sublimierte Material zu dem Effusor, aus dem der organische Dampf über punktförmige Öffnungen als keulenförmiges Strahlenbündel in Richtung auf die Oberfläche des vor dem Verdampfer oszillierenden Substrats gelenkt wird und darauf kondensiert. Um Rekondensation des organischen Materials an der Wandung des Rohrs bzw. des Effusors zu vermeiden, sind beide Verdampferkomponenten mit separat unabhängig regelbaren Heizkreisen ausgerüstet. Damit kann die Rohr- bzw. Effusortemperatur über der Sublimationstemperatur gehalten und ungewünschte Kondensation an den Quarzteilen vermieden werden.

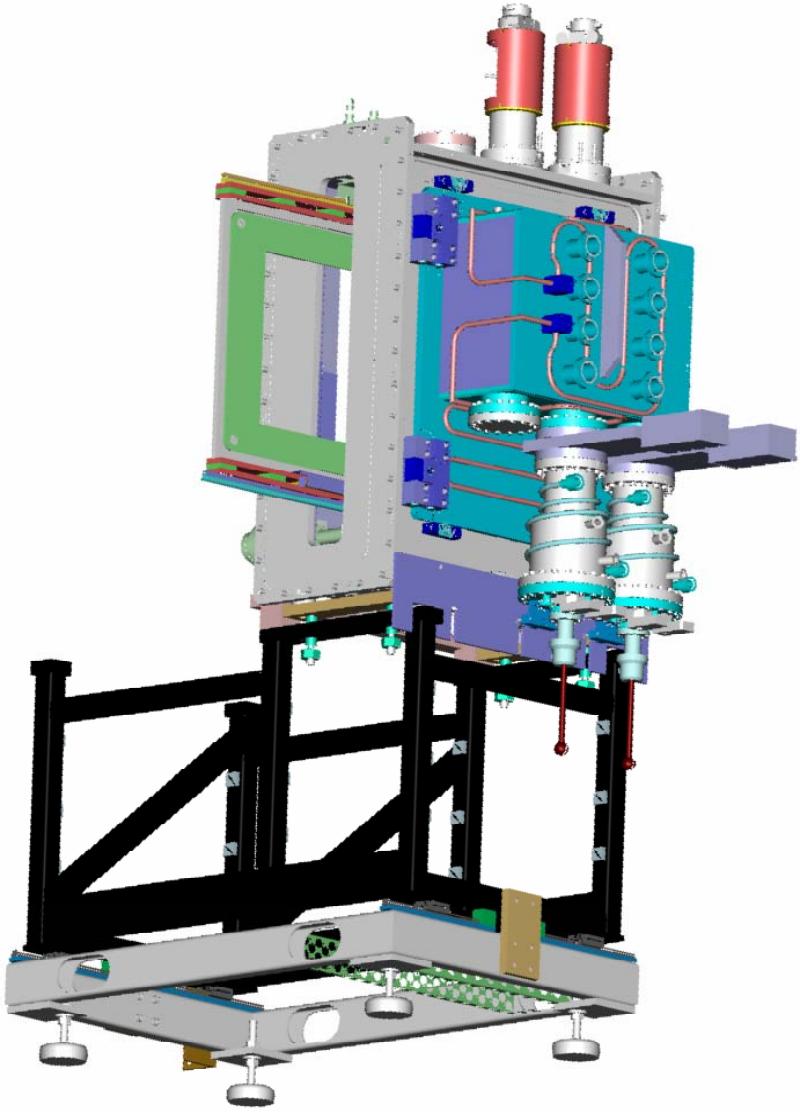


Bild 3.8: Modul mit Verdampfer-Quellen für organisches Material.

Die Gleichmäßigkeit der Abscheiderate sowohl über die Höhe von 400 mm als auch in horizontaler Richtung ermöglicht eine Schichtdickenhomogenität von weniger als ±5 %. Die gewünschte Materialdicke kann über die variable Sublimationstemperatur und die Carriergeschwindigkeit eingestellt werden. Wie oben beschrieben, erfolgt die Kontrolle der Abscheiderate je Verdampfereinheit über einen Schwingquarz.

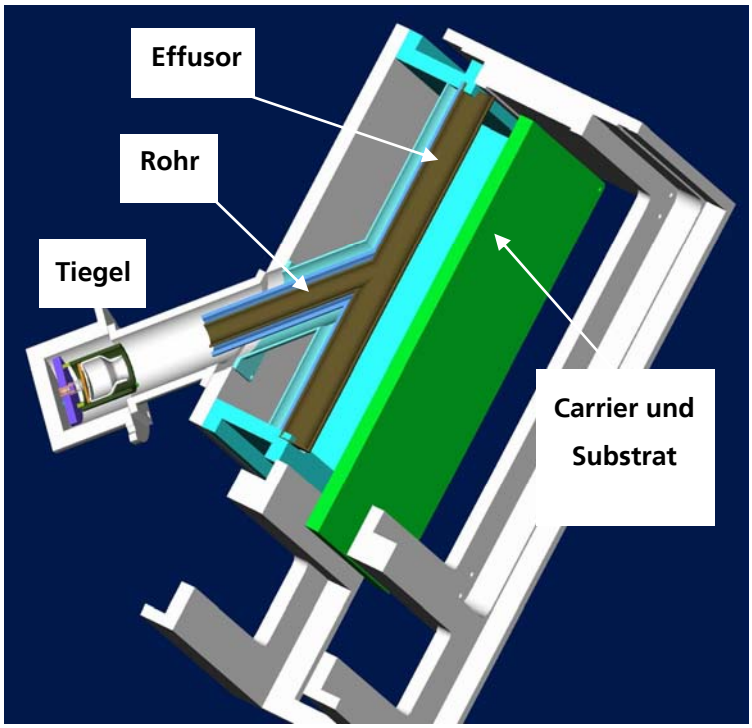


Bild 3.9: Sublimationseinheit mit Quarztiegel, -rohr und -effusor.

Jede organische Quelle verfügt über einen drehbaren Shutter (siehe Bild 3.10), mit dem der Dampfstrahl ausgeblendet werden kann.

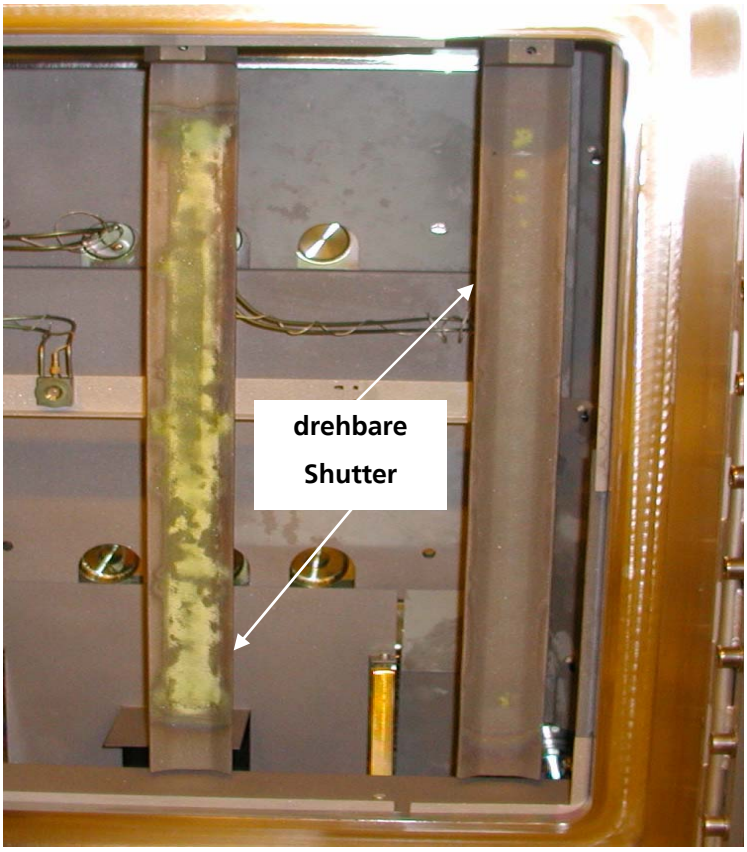


Bild 3.10: Drehbare Shutter zum Ausblenden des organischen Dampfstrahls.

Die das organische Material enthaltenden Quarztiegel können mittels eines VAT Schiebeventils vom Vakuum des Rezipienten entkoppelt und während des Betriebs der Anlage befüllt werden. Da dadurch ein Belüften der gesamten Depositionskammer nicht notwendig ist, erreicht die Anlage eine hohe zeitliche Verfügbarkeit. Um sowohl ein sukzessives, getrenntes Abscheiden von verschiedenen organischen Schichten als auch den zeitgleichen Einbau von Dotierstoffmolekülen in ein Trägermaterial durchzuführen, ist eine unterschiedlich ausgerichtete Anordnung der Quelleneffusoren bezüglich des Substrates möglich (siehe Bild 3.11). Der parallele Einbau der Quellen in Modul 7 erlaubt die getrennte Abscheidung unterschiedlicher Materialien ohne Überlagerung bzw. Vermischen der Dampfkeulen. Die Deposition der Löcherleit- (HTL, Material TNATA) bzw. der Elektronenblockschicht (EBL, Material NPB) kann dadurch mit einmaligem Durchlauf des Carriers erfolgen. In Modul 8 sind die Effusoren um einen bestimmten Winkel zueinander gedreht, wodurch eine Überlagerung der Dampfströme im Rezipienten vor der Substratoberfläche und dadurch eine sogenanntes Co-Verdampfen möglich ist. Mit dieser Quellenanordnung kann die Emissionsschicht (EML, Material Alq_3) als Wirtsmaterial (engl. Host) mit hoher Dampfrate (ca. 10 Å/sec) deponiert und zeitgleich mit einem Dotanden (QAD) mit niedriger Depositionsrate (ca. 0,1 Å/sec) im Verhältnis 100 :1 dotiert werden. Da die Verdampfer aufgrund ihrer Konstruktion thermisch entkoppelt sind, ist für jedes Material die Sublimationstemperatur und damit die Dampfrate frei wählbar. Die Dotierstoffkonzentration kann deshalb entsprechend den Anforderungen über einen weiten Bereich variiert werden.

Modul 7 Modul 8

Bild 3.11: Unterschiedliche Anordnung der Effusoren;
Modul 7 für getrennte Abscheidung unterschiedlicher Materialien,
Modul 8 für Co-Verdampfen zur Erzeugung dotierter Schichten.

4. Meßsysteme zur Charakterisierung der Leuchtdioden

Um eine OLED aussagekräftig charakterisieren zu können, ist die Anwendung von unterschiedlichen Meßmethoden notwendig. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Meßsysteme werden im folgenden detailliert beschrieben.

4.1 Schichtdickenmessgerät

Zur Bestimmung der dynamischen Abscheiderate $\mathbf{R_{dyn}}$ der in der Anlage VES 400/13 erzeugten organischen und anorganischen Schichten wird ein Stufenmessgerät der Firma Tencor verwendet (siehe Bild 4.1). Das Profilometer Alpha-Step IQ [44] verfügt über eine Auflösung von 1 nm in vertikaler Richtung und erlaubt eine kalibrierte maximale Abtasthöhe von bis zu 20 µm. Damit können die aufgedampften Schichtdicken, die typischerweise im Bereich von 5 nm bis 100 nm liegen, charakterisiert werden. Dabei wird mit einem speziellen Messkopf, der über eine feine Spitze mit einem Radius von 50 µm verfügt, die zu untersuchende Probenoberfläche geradlinig über eine Stufenhöhe hinweg mechanisch abgetastet. Die Höhe der Stufe entspricht dabei der Dicke der deponierten Schicht. Die Größe der Auslenkung der Messspitze wird über eine Hebelmechanik in ein dazu direkt proportionales elektrisches Signal umgewandelt und erlaubt somit die Bestimmung der Stufenhöhe und damit der Schichtdicke **d**. Die anschließende Bestimmung der dynamischen Abscheiderate $\mathbf{R_{dyn}}$ erfolgt entsprechend Gleichung 4.1

$$\mathbf{R_{dyn} = (d * v) / n} \qquad (4.1)$$

mit **v** als der Durchlaufgeschwindigkeit des Substrathalters während der Schichtabscheidung und **n** als die Anzahl der Oszillationen des Carriers vor der Sublimationsquelle.

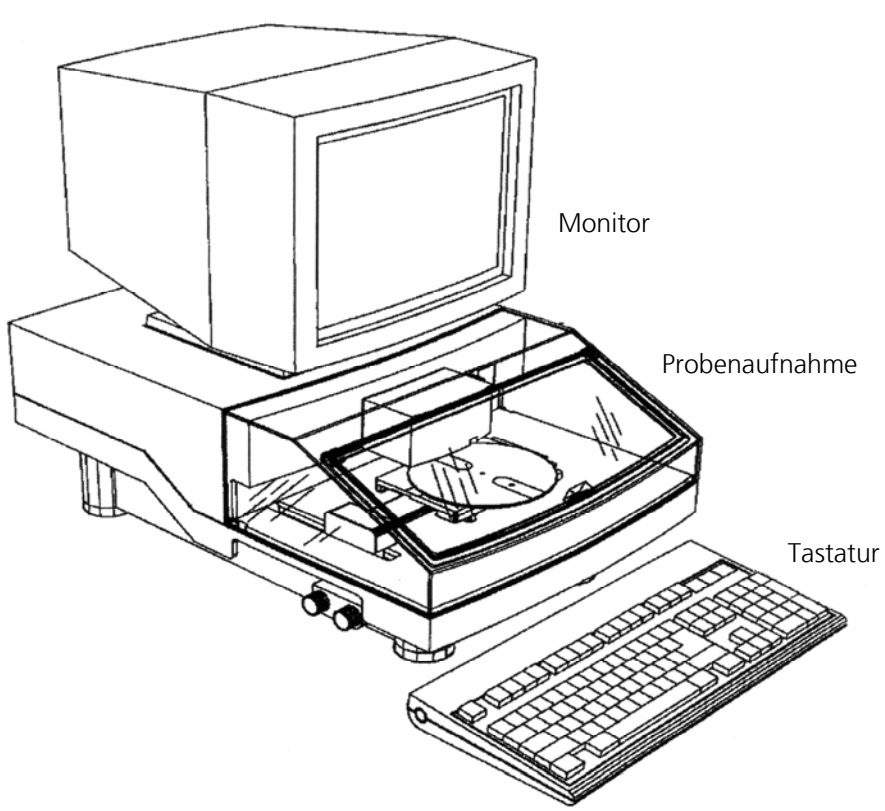


Bild 4.1: Alpha-Step IQ [41].

Zur Erzeugung der oben genannten Materialstufe wird auf einer geeigneten Glasprobe eine ca. 300 µm dicke Polyimidfolie (sog. Kaptonband) der Firma 3M aufgeklebt (siehe Bild 4.2) und anschließend das Testsubstrat mit der gewünschten Schicht bedampft. Nach dem Ausschleusen des präparierten Substrats aus der Anlage wird die Kaptonfolie von der Glasprobe abgezogen und die so erhaltene Stufenhöhe (siehe Bild 4.3) mit dem Profilometer vermessen.

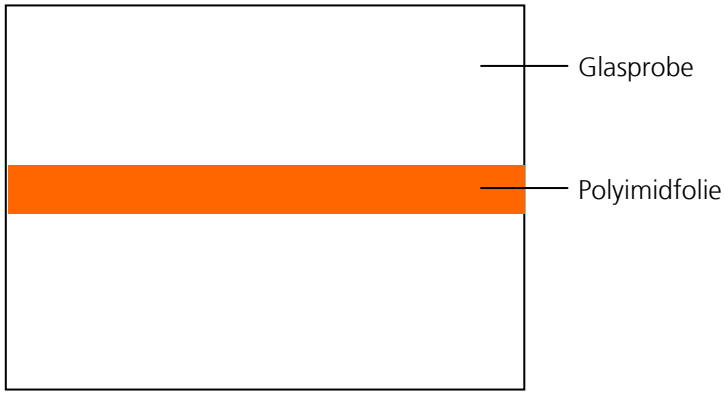


Bild 4.2: Glasprobe mit aufgeklebter Polyimidfolie.

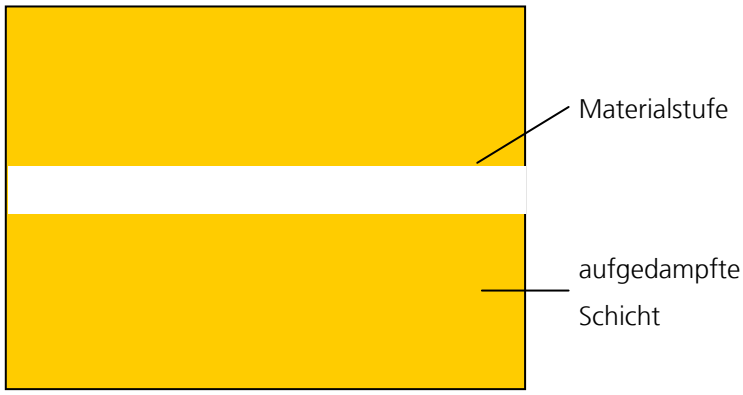


Bild 4.3: Bedampfte Glasprobe mit Materialstufe.

4.2 LIV-Kennliniencharakterisierung

Das Meßsystem zur Bestimmung des Leuchtdichte-Strom-Spannungs-Verhaltens ist in Bild 4.4 gezeigt [45]. Der Probentisch mit den elektrischen Kontaktierungen und die Kamera zur Erfassung des von der Leuchtdiode emittierten Spektrums befinden sich in einer Handschuhbox mit inerter Stickstoff-atmosphäre. Der Steuer-PC sowie die elektrischen und optischen Meßsysteme sind außerhalb der Messbox installiert und über gasdichte Durchführungen mit den Apparaturen in der Glovebox verbunden.

Durch eine Schleuse werden die zu charakterisierenden Proben nach der Prozessierung aus der In-Line Anlage direkt in die Messbox transferiert. Eine Kontamination der Leuchtdioden mit Sauerstoff und Feuchte wird dadurch ausgeschlossen. Zur Durchführung der Messung wird das Substrat in den Probenhalter eingeschoben und damit elektrisch mit der Strom-Spannungsquelle ASI 100M-30P der Firma ATV GmbH sowie dem Keithley Picoamperemeter 6485 verbunden. Die Probenaufnahme ist auf einem elektrisch steuerbaren XYZ-Tisch montiert und kann dadurch unter dem Kameraobjektiv auf die zu messende Stelle ausgerichtet werden. Eine Videoleitung verbindet die Kamera mit einem Bildschirm, der sich außerhalb der Handschuhbox befindet. Die gewünschte Positionierung der Leuchtdiode wird durch die visuelle Kontrolle des Probentisches mit Hilfe des externen Monitors sichergestellt. Die Fokussierung der Kamera auf die Oberfläche der Leuchtdiode erfolgt über die vertikale, gleichfalls elektrisch justierbare Z-Achse des Probentisches. Das von der Leuchtdiode emittierte Licht wird durch das Objektiv der Kamera über einen Lichtwellenleiter zu dem Spektrometer CAS140B-151 der Firma Instrument Systems geleitet (siehe Bild 4.5).

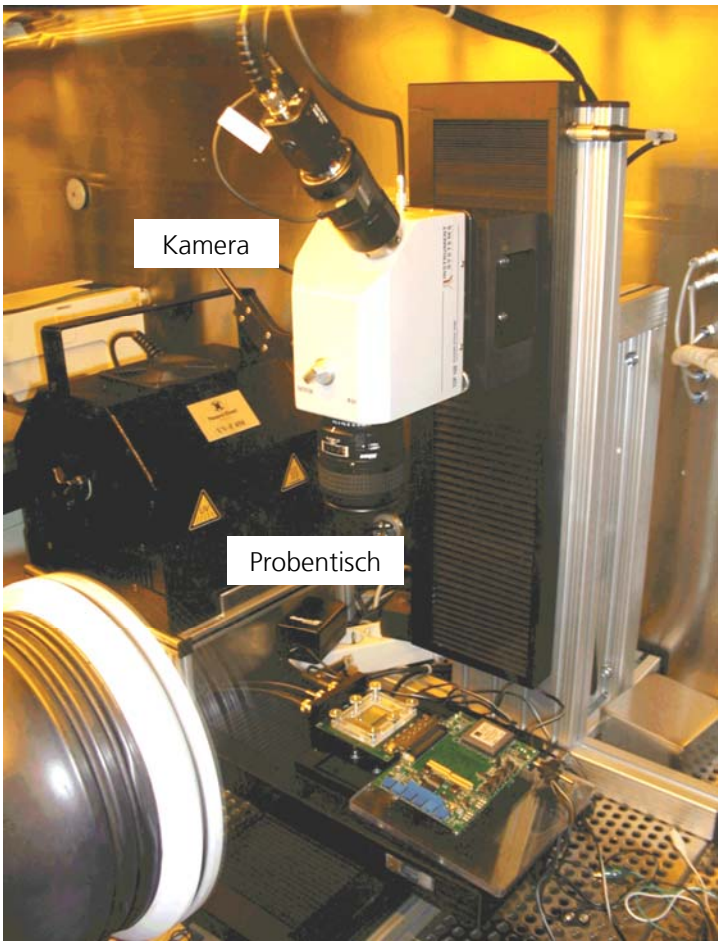


Bild 4.4: Aufbau des LIV-Meßsystem mit Kamera und Probentisch in der Handschuhbox.

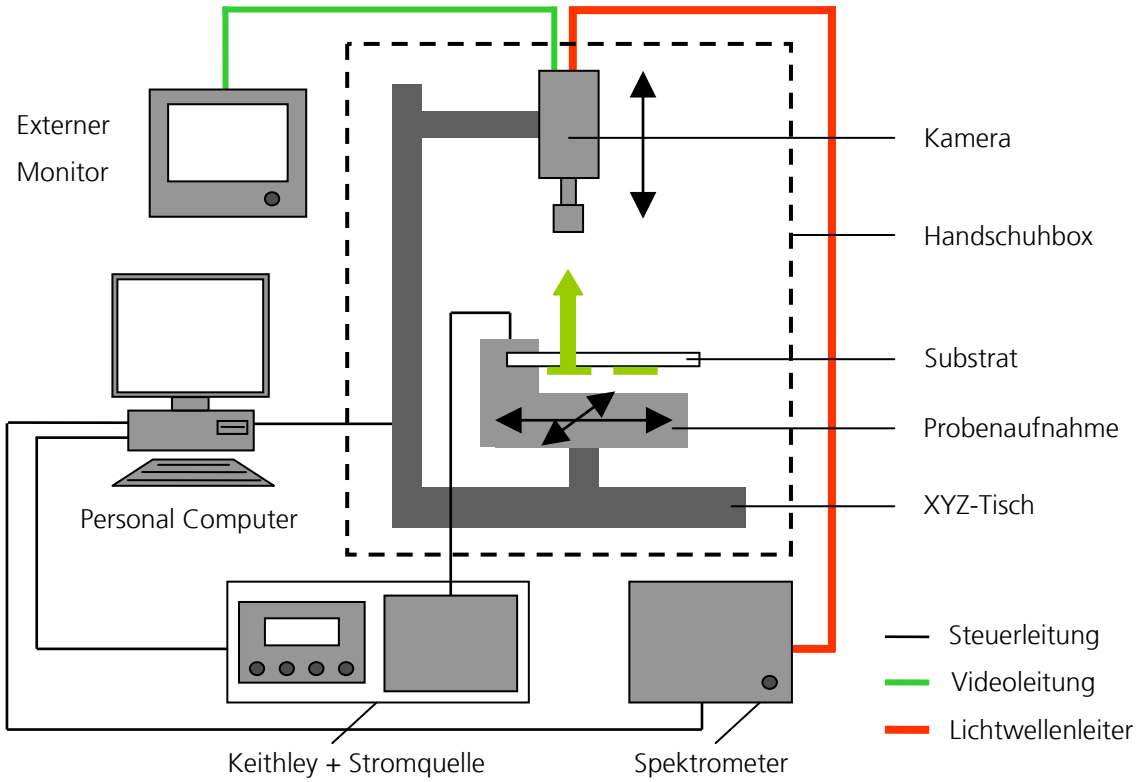


Bild 4.5: LIV-Meßsystem zur Bestimmung des Leuchtdichte-Strom-Spannungs-Verhaltens.

Über einen zentralen Steuercomputer sind die elektrischen und optischen Komponenten des LIV-Messplatzes miteinander verbunden. Das von der Firma ATV GmbH erstellte Programm LIV-Source ermöglicht die zeitgleiche Ansteuerung der Strom-Spannungsquelle und des Picoamperemeters, sowie die Kommunikation mit der Software IS-SpecWin 2.0 des Spektrometers. Diese steuert das Programm LIV-Source und damit die elektrische Ansteuerung der Leuchtdiode, stellt die gemessene Strom-Spannungs-Kennlinie graphisch dar und wertet die gemessenen Spektren aus. Das Spektrometer verfügt über einen spektralen Messbereich von 380 nm bis 780 nm mit einem Auflösungsvermögen von 2,5 nm [46]. Der Betriebsbereich der Strom-Spannungsquelle beträgt maximal 50 mA bei bis zu 30 Volt. Das Picoamperemeter ermöglicht reproduzierbare Gleichstrom-Messungen bis $5*10^{-12}$ Ampere.

Zur Erstellung einer LIV-Kennlinie wird die Leuchtdiode im Bereich von 5 mA bis 37 mA in Schritten von 4 mA betrieben und jeweils eine Sekunde auf einem konstanten Stromwert belassen (siehe Bild 4.6).

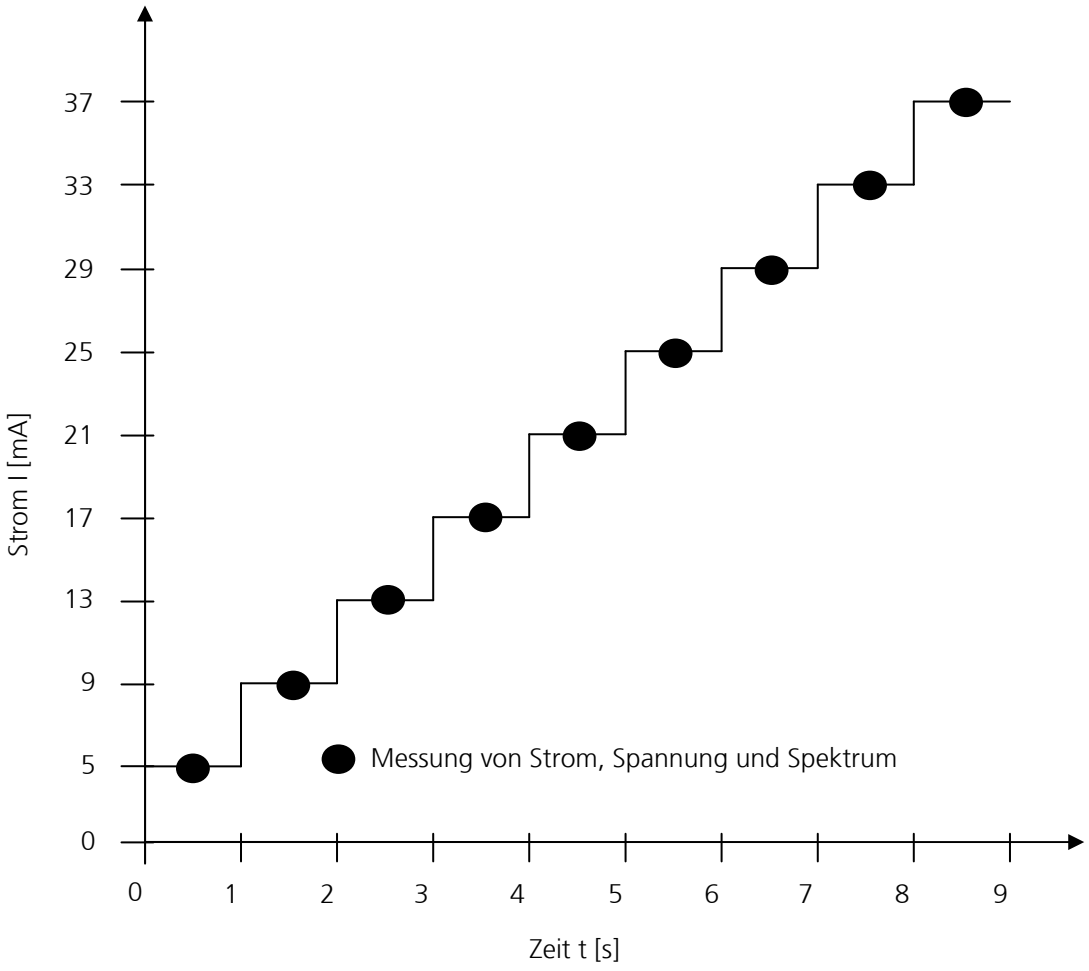


Bild 4.6: Messregime zur LIV-Kennlinienbestimmung.

Die Messung der Leuchtdichte, des Stroms und der Spannung erfolgt jeweils in der Mitte der Gleichstromstufe. Die Integrationszeit zur Erfassung und Auswertung des Spektrums liegt je nach Leuchtdichte im Bereich von 10 ms bis 200 ms.

4.3 LIV-Charakterisierung von OLED-Displays

Zur Bestimmung der Abstrahlcharakteristik von OLED Bildschirmen wird das von der Firma autronic-MELCHERS GmbH speziell für organische Leuchtdioden entwickelte Meßsystem DMS-401 benutzt (siehe Bild 4.7) [47]. Damit können das spektrale Emissionsverhalten, die Leuchtdichte, das Kontrastverhältnis, die Farbkoordinaten und die Strom-Spannungscharakteristik von Displays bestimmt werden. Zusätzlich ist die Inklination des Messkopfes hinsichtlich der abstrahlenden Oberfläche im Winkel zwischen 0° und 80° elektronisch gesteuert einstellbar, wodurch das räumliche Abstrahlverhalten der Bildschirmoberfläche charakterisiert werden kann.

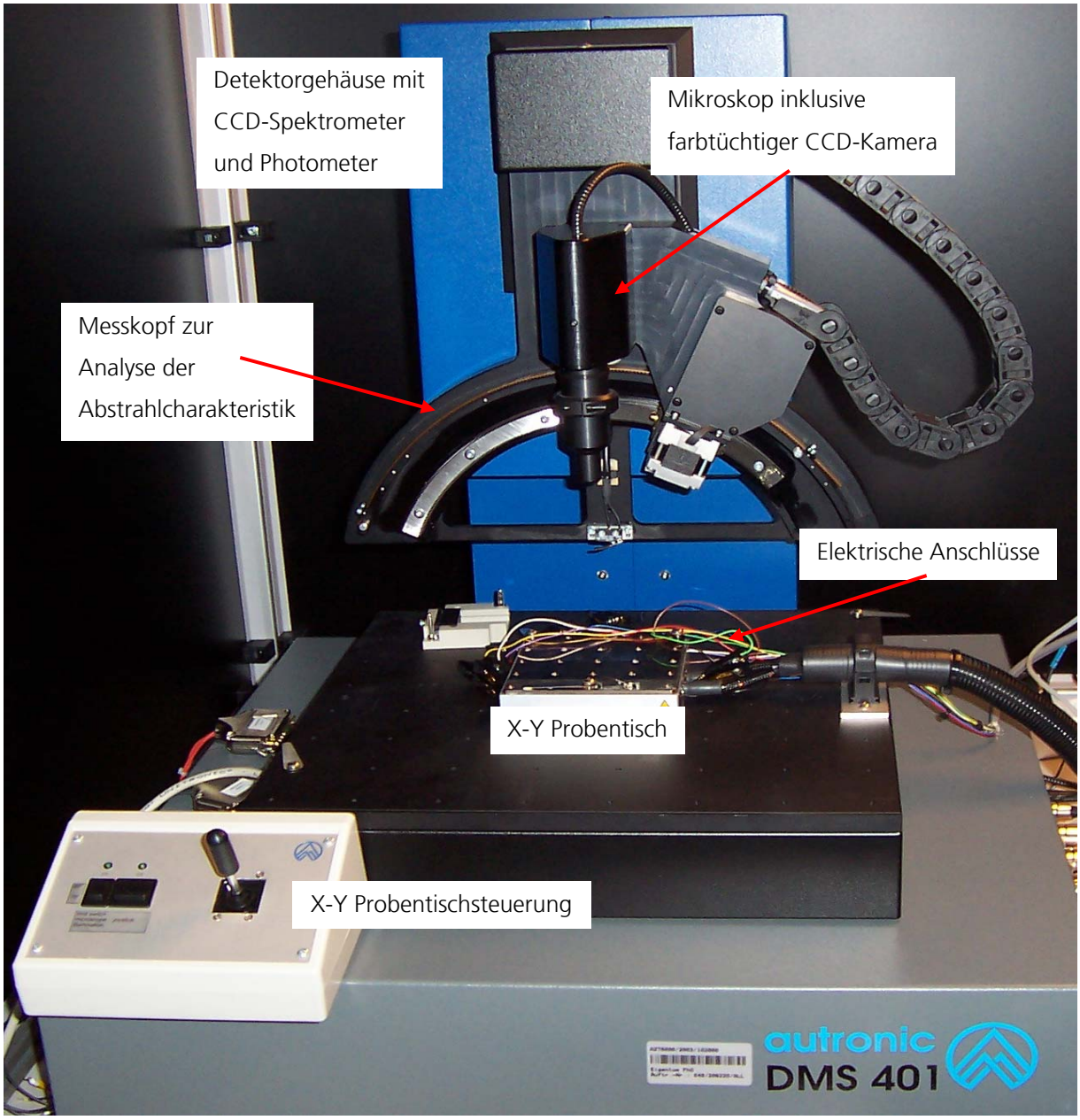


Bild 4.7: Display-Meßsystem DMS 401.

Das CCD-Spektrometer mit einem Auflösungsvermögen von 2 nm verfügt über einen spektralen Messbereich von 380 nm bis 800 nm [47]. Die Strom- bzw. Spannungsquelle verfügen über einen Ansteuerbereich von bis zu 200 mA und 60 Volt. Das Amperemeter ermöglicht reproduzierbare Gleichstrom- bzw. Wechselstrommessungen in einem Messbereich von $1*10^{-12}$ Ampere bis 3 Ampere. Die Anordnung des Messplatzes im Labor ist in Bild 4.8 zu sehen.

Bild 4.8: Messplatz DMS-401.

4.4 Strahlungstechnische Grundgrößen

Die in der optischen Meßtechnik bedeutsamen Größen werden in der Radiometrie und der Photometrie beschrieben. Die Radiometrie definiert dabei die physikalischen Strahlungseigenschaften und wird mit dem Index *e* bezeichnet. Die Photometrie hingegen zieht die Wirkung auf das menschliche Auge mit ein und wird mit dem Index *v* gekennzeichnet. Zur Verdeutlichung stellt Tabelle 4.1 die wichtigsten photometrischen Größen den entsprechenden Strahlungsgrößen gegenüber.

	Radiometrische Größe	Einheit		Photometrische Größe	Einheit
Θ_e	Strahlungsleistung	W (Watt)	Θ_v	Lichtstrom	cd sr = lm (Lumen)
Q_e	Strahlungsenergie	W s	Q_v	Lichtmenge	lm s
I_e	Strahlstärke	W / sr	I_v	Lichtstärke	cd (Candela)
E_e	Bestrahlungsstärke	W / m ^{2}	E_v	Beleuchtungsstärke	lm / m²
L_e	Strahldichte	W / (m ^{2} sr)	L_v	Leuchtdichte	cd / m²

Tabelle 4.1: Strahlungs- bzw. lichttechnische Grundgrößen.

Es ist notwendig, bei der Vermessung von OLED mit photometrischen Größen zu arbeiten. Diese sind von den physikalischen Strahlungsgrößen unter Berücksichtigung der spektralen Hellempfindlichkeit V(λ) des menschlichen Auges abgeleitete Größen. V(λ) ist ein relatives Maß für die Sensitivität des helladaptierten Auges und beschreibt die Empfindlichkeit des Auges in einem Wellenlängenbereich von 380 bis 780 nm [128], bestimmt für eine bei allen Wellenlängen gleich große Strahlungsleistung. Für die Wellenlänge λ = 555 nm ist die Empfindlichkeit des Auges maximal und wird gleich 1 gesetzt.

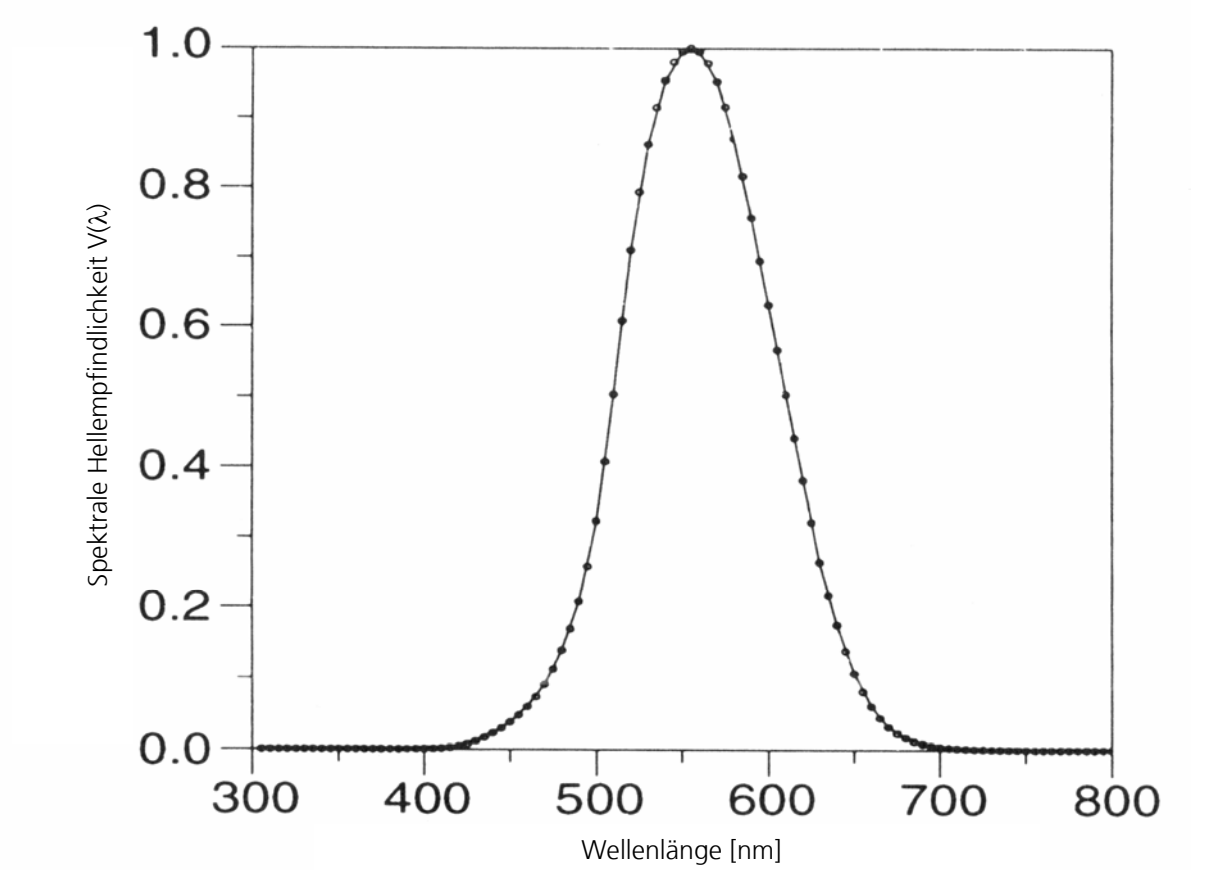


Bild 4.9: Spektrale Hellempfindlichkeitskurve des Auges.

Zur Umrechnung von radiometrischen Strahlungsgrößen X_e in photometrische Lichteindrücke X_v ist neben der V(λ)-Kurve (siehe Bild 4.9) auch das photometrische Strahlungsäquivalent K_m notwendig. Der Proportionalitätsfaktor K_m = 683 cd·sr/W (lm/W) ist der Maximalwert des photometrischen Strahlungsäquivalents für das Tagsehen und befindet sich bei einer Wellenlänge von 555 nm. Er stellt die Beziehung zwischen physikalisch radiometrischer Größe auf der einen Seite und physiologisch photometrischer auf der anderen her.

$$X_v = K_m \int_{380\,nm}^{780\,nm} X_e(\lambda)\, V(\lambda)\, d\lambda \qquad (4.2)$$

Die von der Wellenlänge λ abhängige radiometrische Größe X_e wird mit dem spektralen Hellempfindlichkeitsgrad V(λ) bewertet und führt zur entsprechenden photometrischen Größe X_v.

Die Strahlungsleistung Θ_e definiert die von einer Lichtquelle in den gesamten Raum abgestrahlte Strahlungsenergie dQ_e pro Zeiteinheit dt und wird in der Einheit Watt [W] angegeben.

$$\Theta_e = dQ_e / dt \qquad (4.3)$$

Die Strahlstärke I_e bezeichnet die in einem Raumwinkel $d\Omega$ abgegebene Strahlungsleistung $d\Theta_e$. Die Einheit ist Watt pro steradiant [W/sr].

$$\mathbf{I_e = d\Theta_e / d\Omega} \tag{4.4}$$

Den Raumwinkel $d\Omega$ erhält man aus dem Verhältnis von Detektorfläche dA_D und der quadratischen Entfernung r zwischen Detektor und punktförmiger Lichtquelle.

$$\mathbf{d\Omega = dA_D / r^2} \tag{4.5}$$

Die Bestrahlungsstärke E_e wird als der Quotient der Strahlungsleistung $d\Theta_e$ und der Detektorfläche dA_D definiert und in Watt pro Quadratmeter [W/m²] angegeben.

$$\mathbf{E_e = d\Theta_e / dA_D} \tag{4.6}$$

Bei nichtpunktförmigen Lichtquellen wird die Strahldichte L_e gemessen. Diese ist definiert als Strahlungsleistung $d\Theta_e$, die von einer leuchtenden Oberfläche dA_L in einem bestimmten Raumwinkel $d\Omega$ abgestrahlt wird. Die Einheit ist Watt pro steradiant pro Quadratzentimeter [W/sr cm²].

$$\mathbf{L_e = d^2\,\Theta_e / (dA_L\ d\Omega)} \tag{4.7}$$

Die bedeutendste photometrische Größe zur Messung der optischen Strahlung einer Lichtquelle A_L ist die Leuchtdichte L_v. Diese wird in der Arbeit direkt am Spektrometermeßplatz gemessen und in der Einheit Candela pro Quadratmeter [cd/m²] angegeben.

$$\mathbf{L_v = I_v / A_L} \tag{4.8}$$

Die Stromdichte J bezeichnet den in die OLED getriebenen Strom I pro Leuchtfläche A_L und wird in der Einheit Milliampere pro Quadratzentimeter [mA/cm²] angegeben.

$$\mathbf{J = I / A_L} \tag{4.9}$$

wobei die aktive Fläche A_L einer 4-Quadranten-OLED 0,81 cm² beträgt.

Der photometrische Wirkungsgrad η_c, der auch als Stromeffizienz bezeichnet wird, ist das Verhältnis aus Leuchtdichte L_v und Stromdichte J des injizierten Stromes. Die Einheit der Stromeffizienz ist Candela pro Ampere [cd/A].

$$\mathbf{\eta_c = L_v / J} \tag{4.10}$$

Der Luminanzwirkungsgrad η_p bzw. die Leistungseffizienz des Bauelementes gibt den Quotient aus Lichtstrom Θ_v und der in der OLED umgesetzten Leistung P_{el} an und wird in der Einheit Lumen pro Watt [lm/W] angegeben.

$$\mathbf{\eta_p = \Theta_v / P_{el}} \tag{4.11}$$

Der Lichtstrom Θ_v bestimmt sich für eine flächige OLED aus der in den halben Raumwinkel $d\Omega$ abgegebenen Lichtsstärke I_v. Die Einheit ist Lumen [cd sr = lm].

$$\mathbf{\Theta_v = \int_0^{2\pi} I_v\, d\Omega} \tag{4.12}$$

Da eine organische Leuchtdiode in guter Näherung die Abstrahlcharakteristik eines Lambertschen Strahlers aufweist [2, 63], berechnet sich die Lichtstärke I_v wie folgt.

$$\mathbf{I_v = I_{v,0} \cos(\phi)} \tag{4.13}$$

Dabei gibt ϕ den Abstrahlwinkel des emittierten Lichts zur Oberflächennormalen der leuchtenden Fläche an.

Für den Lichtstrom Θ_v ergibt sich deshalb der nachstehende Ausdruck.

$$\Theta_v = I_{v,0} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \cos(\phi) \sin(\phi)\, d\phi\, d\Omega \qquad (4.14)$$

$$= I_{v,0}\, \pi$$

Der Faktor π bezieht sich auf eine leuchtende Fläche, die in den halben, unendlichen Raum abstrahlt. Damit berechnet sich der Luminanzwirkungsgrad wie folgt.

$$\eta_p = \Theta_v / P_{el} = (\pi\ I_{v,0}) / (I\ U) \qquad (4.15)$$

Mit Ausdruck 4.8 wird die Lichtstärke I_v durch die Leuchtdichte L_v ersetzt. Somit kann der Luminanzwirkungsgrad η_p durch die Stromeffizienz η_c (siehe Gleichung 4.10) und die am Bauelement anliegende Spannung bestimmt werden.

$$\eta_p = \Theta_v / P_{el} = (\pi\ L_v\ A) / (I\ U) = (\pi\ L_v) / (J\ U) = (\pi\ \eta_c) / U \qquad (4.16)$$

5. Schichtenabscheidung und OLED

Zunächst werden die in dieser Arbeit verwendeten Materialien und ihre maßgeblichen physikalischen Eigenschaften dargestellt. Anschließend wird die Abscheidung der anorganischen und organischen Schichten sowie die Ergebnisse ihrer Charakterisierung dargelegt. Darauf aufbauend folgt die Beschreibung der Herstellungsweise und Ergebnisse von flächigen Leuchtdioden.

5.1 Anorganische Materialien und ihre Eigenschaften

In Tabelle 5.1 sind die Austrittsarbeiten für ausgewählte Metalle und ITO als anorganischen Halbleiter aufgeführt. Indium-Zinn-Oxid (ITO) [48] ist eine Mischung aus etwa 90 Gew.% Indiumoxid (In_2O_3) und 10 Gew.% Zinnoxid (SnO_2), kann als polykristalline, homogene Dünnschicht durch Sputtern auf nahezu beliebigen Substraten abgeschieden werden, ist elektrisch gut leitend und im sichtbaren Spektrum transparent. Aufgrund seines großen Bandabstandes eignet es sich als Anodenelektrode zur Injektion von Löcher.

Material	Lieferant	Austrittsarbeit [eV]	Widerstand [μΩcm]	andere Eigenschaften
ITO	umicore	~ 4,4...4,9	~150	ρ ~ 1,3 g/cm³ transparent im optischen Wellenlängenbereich
Mg	SenVac	~ 3,7	~ 4,2	ρ ~ 1,74 g/cm³ Verdampfungswärme ~ 5250 J/g Schmelzpunkt ~ 650 °C
Ag	SenVac	~ 4,7	~ 1,6	ρ ~ 10,5 g/cm³ Verdampfungswärme ~ 2400 J/g Schmelzpunkt ~ 960 °C

Tabelle 5.1: Austrittsarbeiten und Eigenschaften der verwendeten Metalle [49] und des anorganischen Halbleiters ITO [39, 50, 51, 52].

Demgegenüber finden unedle Metalle wie Mg infolge der geringen Austrittsarbeit als Kathodenkontakte zur Elektroneninjektion Anwendung. Obwohl der Gruppe der Erdalkalimetalle zugehörig, ist Mg in Granulatform sicher handhabbar, da das Metall an Luft sofort eine dünne Oxidschicht ausbildet, die eine weiter Korrosion verhindert. Es kann deshalb über einen Sublimationsprozess als Kathode auf die organischen OLED-Materialien aufgebracht werden. Völlig problemlos gestaltet sich die Handhabung des Silbers; die Deposition als Kathodenkontakt erfolgt deshalb wie für Magnesium über einen Verdampfungsprozess.

5.2 Organische Materialien und ihre Eigenschaften

Die zur Herstellung der OLED verwendeten, nachstehend aufgeführten organischen Materialien lassen sich wie folgt kategorisieren [53]:

- Lochleiter, 4,4',4''-tris[N-(2-naphthyl)-N-phenylamino]-triphenylamin, Summenformel $C_{66}H_{48}N_4$, Trivialname 2-TNATA

- Elektronenblocker, N,N'-di (naphthalene-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidin, Summenformel $C_{44}H_{32}N_2$, Trivialname NPB

- Elektronenleiter und Emitter, Aluminum-tris-(8-hydroxyquinolat), Summenformel $C_{27}H_{18}AlN_3O_3$, Trivialname Alq_3

- Emitterdotand, N,N'-diphenyl-quinacridon, Summenformel $C_{32}H_{20}N_2O_2$, Trivialname QAD

Löcherleiter

2-TNATA gehört zur Klasse der tertiären Starburst-Arylamine (siehe Bild 5.1). Die zentralen konstitutiven Elemente bilden dabei Stickstoffatome mit angelagerten Substituenden, bestehend aus Naphtyl- und Phenyleinheiten [54].

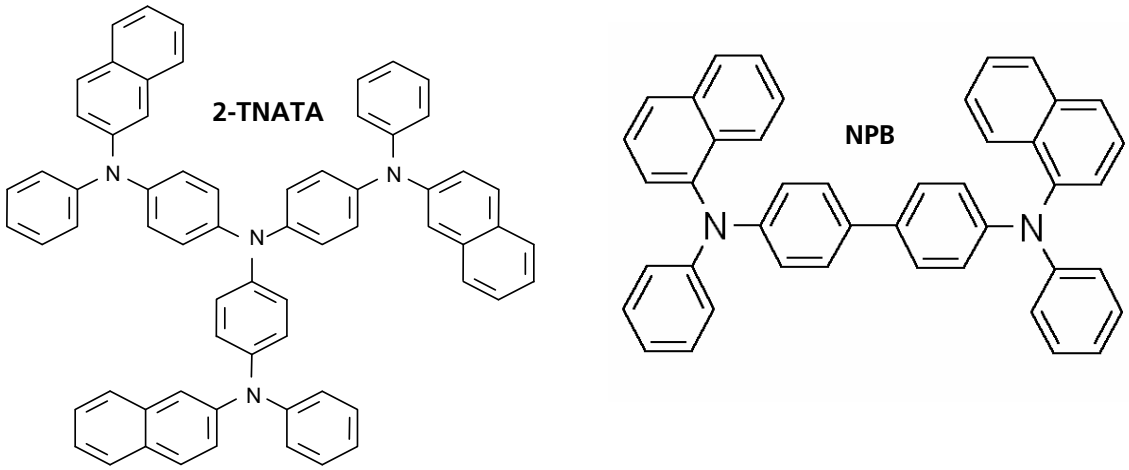


Bild 5.1: Molekülstruktur der in dieser Arbeit verwendeten Lochleiter. Aufgrund seiner Gestalt wird das Material 2-TNATA auch als Starburst-Molekül bezeichnet.

In den Ringsystemen sind die 2s- und 2p-Orbitale der Kohlenstoff- und Stickstoffatome sp^2-hybridisiert. Die p_z-Atomorbitale des Kohlenstoffs bilden ober- und unterhalb der σ-Bindungsebene mit jeweils einem Elektron eine delokalisierte π-Bindung aus [26]. Die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome begünstigen die Bildung eines Radikal-Kations, wobei die Molekülstabilität durch die angelagerten Naphthyl- und Phenylgruppen gewährleistet bleibt. Bei der Deposition formt das Molekül amorphe, glasartige, stabile Filme. 2-TNATA weist eine hohe thermische Stabilität auf, die Glasübergangstemperatur liegt bei etwa 115°C [64]. Mit einem niedrigen Ionisationspotential von 5,1 eV (HOMO-Niveau) eignet sich das Material sehr gut als Löcherinjektor [64]. Die Beweglichkeit für positive Ladungsträger liegt im Bereich von 10^{-5} cm²/ Vs (siehe Tabelle 5.2).

Das NPB-Molekül gehört ebenfalls zur Gruppe der aromatischen Amine (siehe Bild 5.1). Diese zeichnen sich allgemein durch niedrige Ionisationspotentiale, hohe Elektronenaffinitäten und große Bandlücken aus (siehe Tabelle 5.2). Da das Benzidin-Derivat über weniger Ringsysteme als Liganden verfügt als vergleichsweise das 2-TNATA-Molekül, ist die Fähigkeit zur Löcherleitung mit $\mu_p \sim 5 \times 10^{-4}$ cm²/ Vs (siehe Tabelle 5.2) bei NPB ausgeprägter. Dies hat seine Ursache in der Wechselwirkung zwischen Molekülschwingungen und den positiven Ladungsträgern. Nach M. Pfeiffer [132] ist die vibronische Relaxations-

energie beim Wechsel des Ladungszustandes für NPB geringer als für 2-TNATA. Der zwischenmolekulare Ladungsaustausch ist deshalb wahrscheinlicher bzw. die Löcherbeweglichkeit in dem NPB-Material ist höher. Daneben ist das Ionisierungs- bzw. HOMO-Potential mit 5,5 eV für das NPB-Molekül vergleichsweise geringer. Dies liegt in der Anzahl der n Phenylringe zwischen den Stickstoffatomen des Benzidins begründet. Die Ionisierungsenergie steigt kontinuierlichen mit der Zunahme von n an. Aufgrund der großen Bandlücke und des höher liegenden HOMO-Niveaus wird das NPB zwischen der Löchertransportschicht (2-TNATA) und der Elektronentransport- bzw. Emissionsschicht (Alq_3) eingeschoben. Der Unterschied in den HOMO-Niveaus von 2-TNATA und Alq_3 von etwa 0,6 eV kann dadurch verringert, die Bildung von die Lumineszenz unterdrückende Transfer-Exzitonen vermieden werden. Bei der Vakuumsublimation formt das Molekül gleichermaßen amorphe, homogene Dünnfilme. NPB weist eine noch akzeptable thermische Stabilität auf. Die Glasübergangstemperatur liegt bei etwa 95°C [65].

NPB sowie 2-TNATA liegen als gelbes Pulver vor, fluoreszieren hellblau und werden aus der flüssigen Phase aufgedampft. Zusätzliche Materialeigenschaften [63] sind in Tabelle 5.2 aufgeführt.

Elektronenleiter und Emissionsmaterialien

Alq_3 (siehe Bild 5.2), als Emitter und/oder Elektronenleiter verwendet, wird bei der Fällung von Aluminiumionen mit 8-Hydroxichinolin erhalten. Dabei lagern sich Ringsysteme des benzoanillierten Pyridins an einem Al^{3+}-Ion an [54].

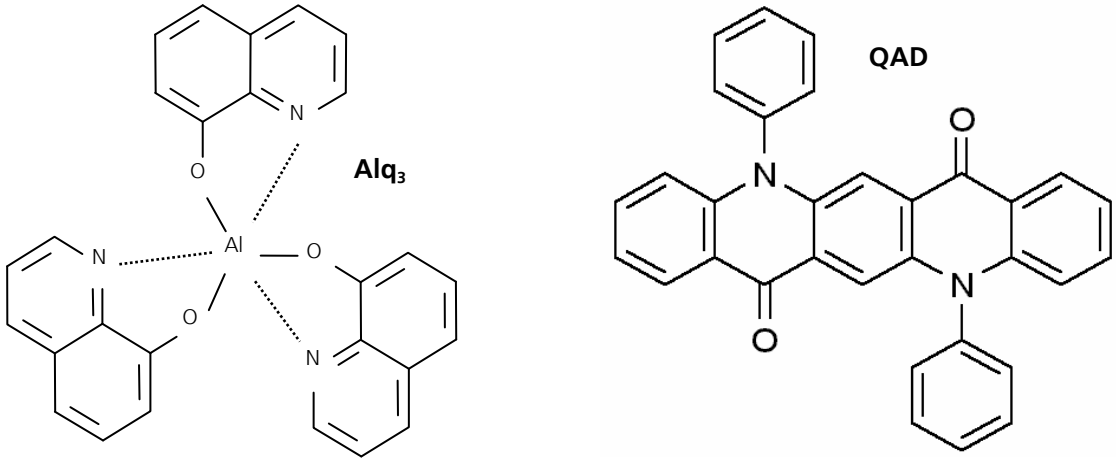


Bild 5.2: Molekülstruktur der in dieser Arbeit verwendeten Elektronenleiter und Emitter.

Die hohe Elektronenbeweglichkeit des Alq_3, ein sogenannter Oxinat-Komplex, ist auf die freien Elektronenpaare der Sauerstoff- und Stickstoffatome des 8-Hydroxichinolins zurückzuführen. Die vergleichsweise π-elektronenarmen, angelagerten Ringsysteme wirken bei einer Elektronenaufnahme aufgrund ihrer konjugierten π-Bindungen dennoch ladungsverteilend und damit stabilisierend auf das Molekül. Neben der Eigenschaft als Elektronenleiter zeichnet sich Alq_3 durch sein effizientes Fluoreszenzverhalten im grünen Spektralbereich aus [55]. Der π-π*-Übergang ist im Hydroxichinolinliganden lokalisiert [56] und mit einer Verschiebung der Elektronenverteilung vom Sauerstoff- zum Stickstoffatom verbunden. Die gefüllten π-Orbitale (HOMO) befinden sich auf der Phenolat-Seite des Oxinat-Liganden, die ungefüllten π*-Orbitale (LUMO) sind auf dem Pyridyl-Ring lokalisiert. Für die Fluoreszenz-Quantenausbeute von Alq_3 im Festkörper werden in der Literatur 33% angegeben [55]. Die Elektronenbeweglichkeit beträgt etwa 5×10^{-5} cm² / Vs. Das Ionisationspotential liegt bei 5,7 eV, die Elektronenaffinität hat einen Wert von etwa 3,1 eV. Aluminum-tris-(8-hydroxyquinolat) erzeugt bei der Vakuumdeposition homogene, dünne Schichten und weist eine hohe Glasübergangstemperatur von 175 °C auf.

Durch Dotierung einer Alq_3-Schicht mit etwa 1% des Laserfarbstoffs QAD (siehe Bild 5.2) lässt sich die Fluoreszenzausbeute erhöhen [57, 58, 59, 60]. Dabei wird die Exzitonenenergie des Matrixmoleküls (Alq_3) über einen strahlungslosen Förstertransfer [17, 61, 63] auf das Dotierstoffmolekül (QAD) übertragen. Dies bewirkt eine Anregung der π-Elektronen des QAD-Moleküls vom bindenden in den antibindenden π*-Zustand. Voraussetzung dafür ist, dass sich die Emissionsspektren beider Materialien (siehe Tabelle 5.2) überlappen. Das zur Gruppe der Quinacridone gehörende QAD ist ein

flaches Molekül mit einer Fluoreszenz-Quantenausbeute von etwa 80% [93]. Bei der Vakuumsublimation formt das Molekül ebenfalls stabile, homogene Schichten.

Alq_3 und QAD liegen beide als gelbes Pulver vor und werden aus der festen Phase aufgedampft. Andere Materialeigenschaften [63] sind in Tabelle 5.2 aufgeführt.

Material	Hersteller	HOMO [eV]	LUMO [eV]	Beweglichkeit [cm²/Vs]	andere Eigenschaften
2-TNATA [63, 64]	Sensient	~ 5,1	~ 2,4	$\mu_p \sim 3x10^{-5}$ $\mu_n << \mu_p$	$\rho \sim 1,3$ g/cm³ amorphe, glasartige Schichten, schmilzt
NPB [65]	Sensient	~ 5,5	~ 2,3	$\mu_p \sim 5x10^{-4}$ $\mu_n << \mu_p$	$\rho \sim 1,3$ g/cm³ amorphe, glasartige Schichten, schmilzt
Alq_3 [66]	Sensient	~ 5,7	~ 3,1	$\mu_n \sim 5x10^{-5}$ $\mu_p < 0,01\mu_n$	$\rho \sim 1,4$ g/cm³ amorphe Schichten, sublimiert
QAD [2]	Sensient	~ 5,55	~ 3,3	?	$\rho \sim 1,4$ g/cm³ amorphe Schichten, sublimiert

Material	Schmelzpunkt [°C]	Molekulargewicht	Absorptions-wellenlänge	Emissions-wellenlänge	Halbwertsbreite
2-TNATA (62)	242 - 246	~ 897 g/mol	~ 334 nm	~ 485 nm	?
NPB (62)	~ 173 °C	~ 589 g/mol	~ 351 nm	~ 420 nm	?
Alq_3 (62)	408 - 410	~ 459 g/mol	~ 356 nm	~ 520 nm	~ 105 nm
QAD (62)	215 - 219	~ 465 g/mol	~ 510 nm	~ 529 nm	~ 28 nm

Tabelle 5.2: Materialeigenschaften der verwendeten organischen Halbleiter.

5.3 Deposition der anorganische Materialien

5.3.1 ITO-Abscheidung durch HF-überlagertes DC-Magnetronsputtern

In Bild 5.3 ist der grundlegende Aufbau der zur Deposition der ITO-Schichten verwendeten PVD-Quelle gezeigt.

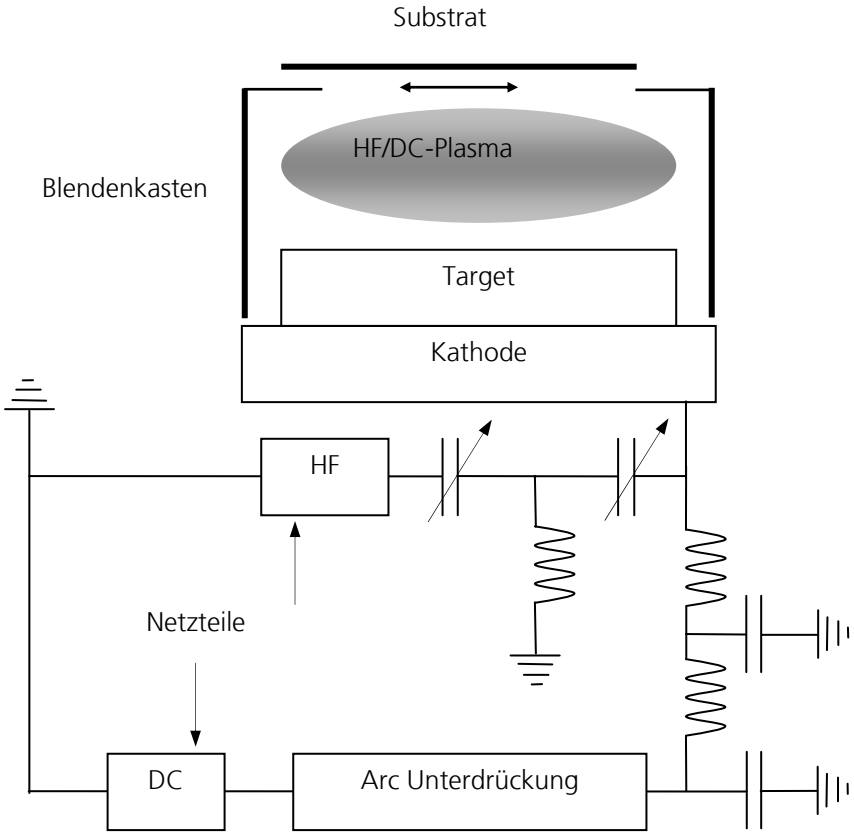


Bild 5.3: Schematischer Aufbau der HF/DC-Sputterquelle.

Die Kathode wird parallel über zwei Netzteile (beide von Advanced Energy) mit einem 13,56 MHz HF-Generator (Typ RFX II 3.0) und einem DC-Spannungsnetzteil (Typ Pinnacle MDX) versorgt. Im HF-Zweig erkennt man die mit einer Autotuning-Einheit ausgestattete Schaltung zur Impedanzanpassung (sog. Matcher, Typ AZX von Advanced Energy). Diese Einheit regelt die variablen Kapazitäten des Anpassungsnetzwerks so, dass die von der Kathode reflektierte Leistung minimiert wird. Im Fall verschwindender Reflexion sind die Impedanzen der Kathode und des HF-Generators einschließlich Matcher gleich.

Der DC-Zweig ist durch einen Filter vor dem Einkoppeln von HF-Leistung geschützt. Zur Vermeidung von Bogenentladungen (sog. Arcs) ist im DC-Netzwerk eine Arcunterdrückungsschaltung integriert. Als Anode dient ein Blendenkasten, der das Plasma einschließt. Die zu beschichtenden Substrate werden während des Abscheidevorgangs an der Kathode oszillierend vorbeibewegt (dynamisches Sputtern).

Nach dem Transfer des Substrathalters mit der darauf sich befindenden Probe in die Anlage erfolgt als erster Prozeßschritt zunächst in Modul 4 die Substratreinigung im Ionen-Plasmaätzer (Linear Ion Source, LIS). Die ITO-Deposition wird anschließend im Modul 5 durchgeführt. Die gesamte Prozessabfolge ist in Bild 5.4 schematisch dargestellt.

Bild 5.4: Schema des Carrierdurchlaufs durch die Anlage zur ITO-Abscheidung.

5.3.1.1 Substratreinigung im Ionen-Plasmaätzer

Zur Bestimmung der optimalen Prozessparameter für den Reinigungsschritt wird das Verhalten der Linearen-Ionen-Quelle (Linear Ion Source, LIS) für verschiedene Parameterkombinationen untersucht. Die LIS kann abhängig vom Prozessgasfluß in zwei verschiedenen Modi betrieben werden. Bei niedrigem Druck tritt ein gerichteter Ionenstrahl (collimated beam mode) aus der Kathode aus und bewirkt einen Ätzabtrag an der Substratoberfläche. Bei zu hohem Druck weitet sich der Ionenstrahl auf (diffuse beam mode) und es erfolgt eine Materialabscheidung auf der Probe. Eine EDX-Analyse (Energiedispersive Röntgenanalytik) der einige nm dicken Filme ergab eine eisenhaltige Verbindung, die als Materialabtrag von der Kathode des Ätzers erklärt werden kann. Ziel ist es, den Ätzer spannungsgeregelt im Collimated Beam Mode zu betreiben. Die durchgeführten Versuche mit den zugehörigen Einstellungen sind in Tabelle 5.3 aufgeführt.

Run (je 3 Oszillationen)	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*
Ätzleistung [%]	35	40	45	35	**75**
Ar-Fluss [sccm]	35	35	30	30	**25**
O_2-Fluss [sccm]	20	20	17	17	**14**
Spannung [V]	788,4	894,0	1004,9	792,8	1439,6
Leistungseintrag [KW]	0,38	0,60	0,12	0,07	0,28
Druck [hPa]	$5{,}0\cdot10^{-4}$	$5{,}0\cdot10^{-4}$	$4{,}5\cdot10^{-4}$	$4{,}4\cdot10^{-4}$	$3{,}6\cdot10^{-4}$
Abscheidung auf Substrat	ja (4 nm)	ja (7 nm)	ja (9 nm)	nein	nein

Tabelle 5.3: Prozesskombinationen zur Optimierung des Reinigungsprozesses.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Parameterkombination in Run 5 als optimierte Standardeinstellung für die Linear-Ionen-Quelle zu wählen ist.

5.3.1.2 ITO-Filme

Als nächstes ist für die Deposition der ITO-Schicht der optimale Parametersatz zu finden. Untersuchungen von [67] haben gezeigt, dass die Entladespannung einen wesentlichen Einfluss speziell auf die elektrischen Eigenschaften der deponierten ITO-Schichten ausübt. Je geringer die Entladespannung, bzw. je höher das HF/DC-Verhältnis der gesamten Sputterleistung bei gleichzeitigem Konstanthalten der anderen Abscheideparameter ist, desto niedriger wird der spezifische Widerstand der ITO-Filme. Durch die zusätzliche Einkopplung des Hochfrequenzfeldes nimmt die Volumenionisation des Reaktivgases im Plasmaraum zu, wodurch die Plasmaimpedanz und damit die an der Kathode anliegende Spannung absinkt. Bild 5.5 zeigt die Abhängigkeit des spezifischen Widerstands vom HF-Anteil an der gesamten Sputterleistung. Oberhalb einer HF-Leistungseinkopplung von ca. 30% der HF/DC-Gesamtleistung ist keine signifikante Verringerung des spezifischen Widerstands mehr festzustellen.

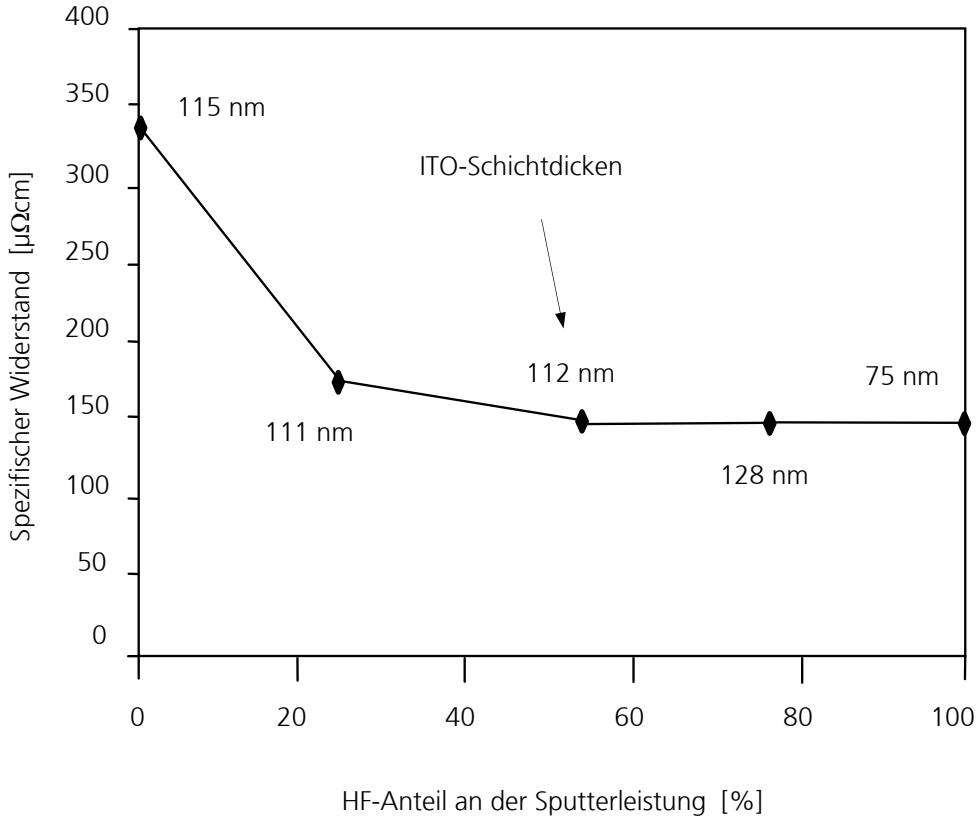


Bild 5.5: Abhängigkeit des spezifischen ITO-Widerstands vom Anteil der eingekoppelten Hochfrequenzleistung [Quelle: Applied Films, Versuche durchgeführt von Dr. M. Bender].

Ergebnisse von [68] weisen nach, dass der spezifische Widerstand einer ITO-Schicht durch Temperatureintrag während oder nach dem Abscheiden signifikant verringert werden kann. Eine Erhöhung der Transmissionseigenschaft ist ebenfalls festzustellen. Dies ist auf eine Abnahme der Korngrenzen und damit Zunahme der Leitfähigkeit der ITO-Filme aufgrund des mit steigender Depositionstemperatur zunehmend kristallinen ITO-Wachstums zurückzuführen.

Mit den in den Modulen 2 bis 6 installierten Elektroheizern ist es möglich, die zu beschichtende Probe während des ITO-Depositionsprozesses auf eine definierte Temperatur aufzuheizen und damit den Schichtwiderstand weiter abzusenken. Für reines DC-Magnetronsputtern zeigt Bild 5.6 die Abhängigkeit des spezifischen Widerstands und der Transmission von der Depositionstemperatur.

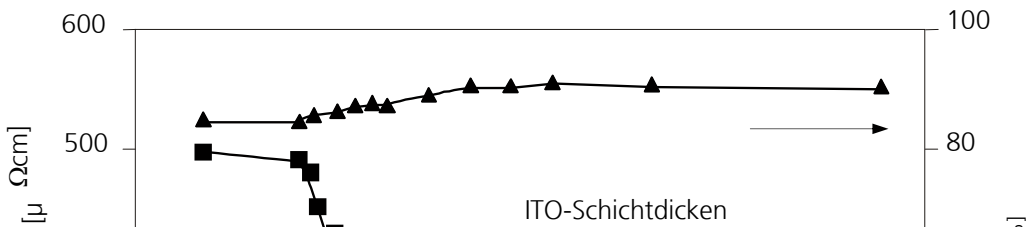


Bild 5.6: Abhängigkeit des spezifischen Widerstands und der Transmission für ITO-Schichten von der Substrattemperatur [Quelle: Applied Films, Versuche durchgeführt von Dr. M. Bender].

Bei einer Substrattemperatur von etwa 80 °C bis ca. 250 °C ist ein starker Abfall des spezifischen Widerstands und eine leichte Zunahme der Transmissionseigenschaft zu beobachten. Oberhalb von 250 °C ist keine signifikante Änderung des spezifischen Widerstands mehr festzustellen.

Das Verhalten des spezifischen Widerstands bei Kombination von Substratheizung und Einkopplung von HF in die Sputterleistung ist in Bild 5.7 zu sehen.

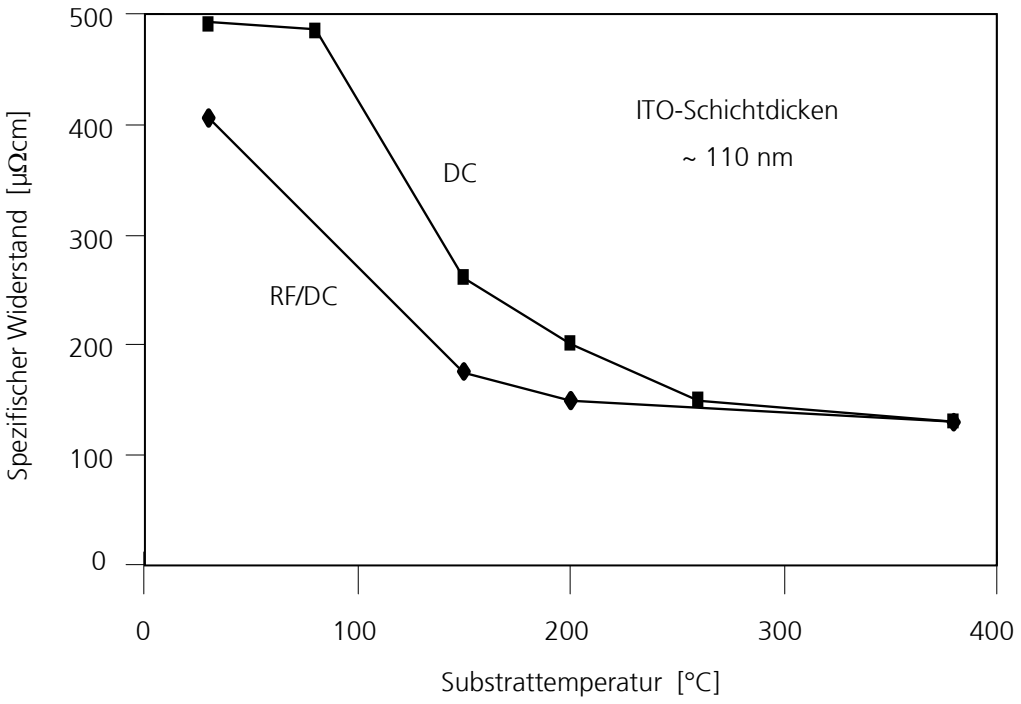
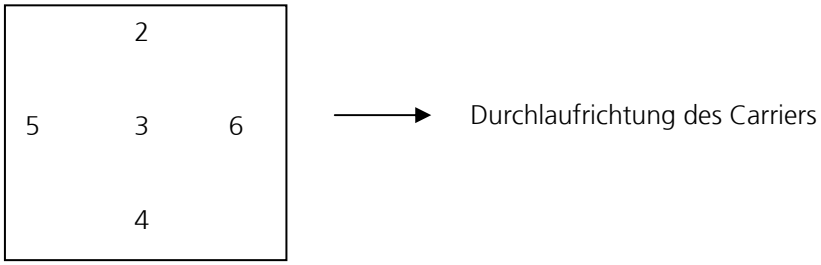


Bild 5.7: Abhängigkeit des spezifischen ITO-Widerstands von der Substrattemperatur für reines DC- und HF/DC-Magnetronsputtern mit optimiertem HF-Anteil von etwa 30% [Quelle: Applied Films, Versuche durchgeführt von Dr. M. Bender].

Als optimale Substrattemperatur hinsichtlich des ITO-Transmissionsverhaltens und des -Widerstands wird vom Anlagenhersteller Applied Films für HF/DC-Magnetronsputtern ein Bereich um 250 °C

angegeben. Es ist deshalb das Aufheizverhalten einer 300x400 mm² großen Probe in Abhängigkeit von den Temperaturen der Elektroheizer zu bestimmen. Dazu waren 5 Thermoelemente, deren Funktion auf dem Seebeckeffekt beruht, entsprechend der nachfolgenden Skizze auf dem 300x400 mm² großen Substrat befestigt:



Die Thermoelemente werden mit einem Keramikkleber auf das Substrat aufgeklebt und durch die Anlage gefahren. Um eine Beschichtung der Probe und der Thermofühler zu vermeiden und es so zu ermöglichen, das gleiche Substrat für mehrere Messungen zu verwenden, ist die Sputterquelle während dieses Vorgangs nicht aktiv. Der Wärmeeintrag durch auf die Probe treffende Teilchen ist bei diesen Messungen nicht berücksichtigt. Untersuchungen [69] zeigen, das der Energieeintrag im Fall der Magnetronentladung durch Einschluss der Sekundärelektronen im Magnetfeld und die Konzentration des Plasmas vor dem Target gering ist. Mit einem Temperaturprofilometer (Typ Supermole) der Firma Electronic Controls Design Inc. (ECD) wurde der Verlauf der Probenerwärmung bei verschiedenen Carriergeschwindigkeiten und Temperaturvorgaben für die Elektroheizer aufgezeichnet. Bild 5.8 zeigt ein Messprotokoll, mit dessen Hilfe die Einstellung der Heizer optimiert wurde.

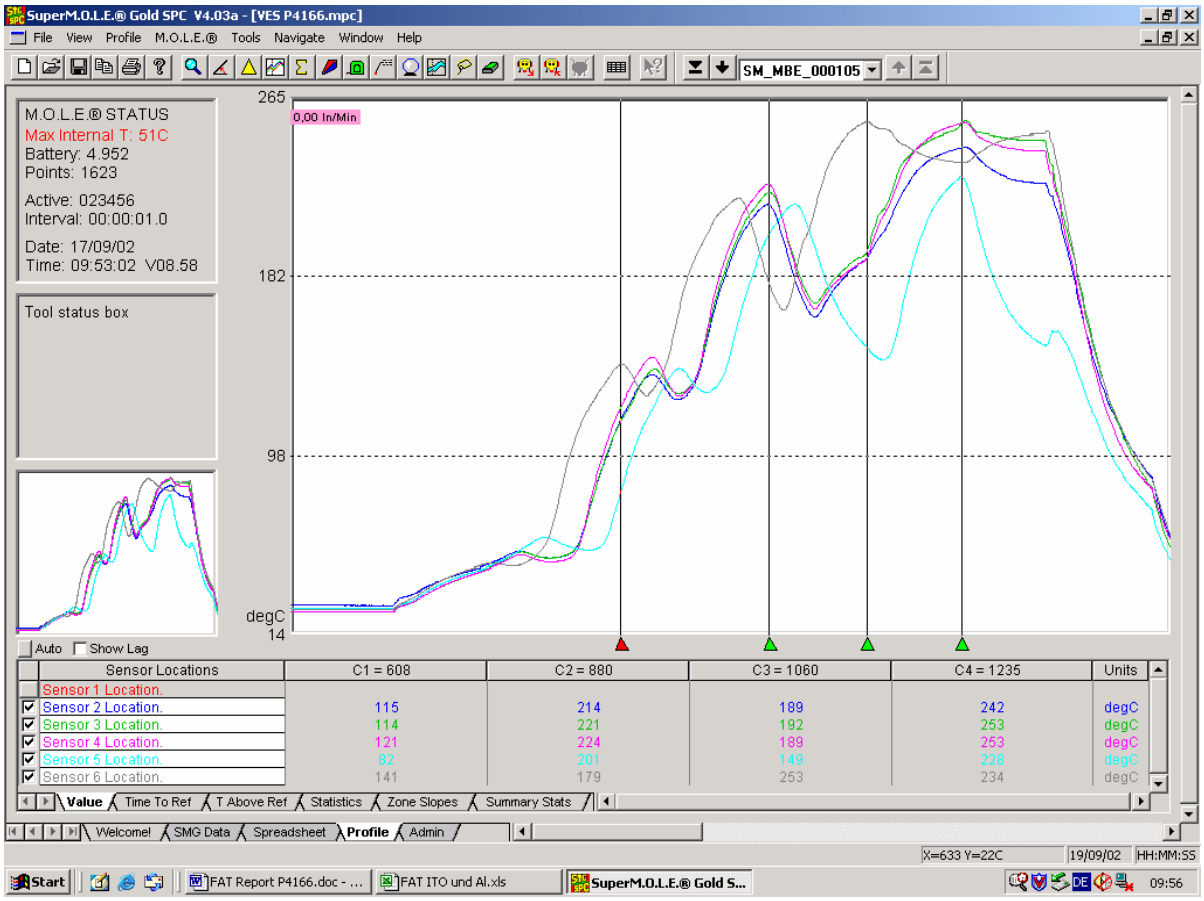


Bild 5.8: Gemessener Verlauf der Substrattemperatur mit dem Supermole. Es sind der Temperaturverlauf für die fünf auf der Probe angebrachten Thermoelemente gegen die Zeit aufgetragen.

In Tabelle 5.4 sind die gefundenen optimierten Einstellungen für die Elektroheizer und die mit den 5 Thermoelementen gemessenen durchschnittlichen Substrattemperaturen für eine Carriergeschwindigkeit von 0,22 m/min aufgezeigt.

Modul	2	3	4	5	6
Elektroheizer Vorgabetemperatur [°C]	100	380	560	560	560
Probentemperatur Mittelwert [°C]	~ 55	~ 140	~ 220	~ 250	~ 250
Carriergeschwindigkeit [m/min]	0,22				

Tabelle 5.4: Die bei einem Durchlauf des Carriers durch die Anlage mit den angegebenen Heizertemperaturen ermittelte Substrattemperatur.

Mit den oben als Standardeinstellung definierten Temperaturwerten für die Elektroheizer wird die Qualifizierung des ITO-Prozesses durchgeführt. Dabei kommt ein gesintertes Indium-Zinn-Oxid-Target der Firma *umicore* zur Anwendung. Spezifiziert mit einer Reinheit von 3N5 (99,95%) weist es bei einer ca. 7%-igen Sauerstoffreduktion ein Gewichtsverhältnis von Indiumoxid (In_2O_3) zu Zinnoxid (SnO_2) von 90 zu 10 wt% auf. Die Targetdichte beträgt laut Hersteller 98% des theoretisch möglichen von 7,14 g/cm³, der elektrische Widerstand ist mit < 0,2 mΩcm angegeben.

Es soll die Abhängigkeit der elektrischen und optischen Eigenschaften der Indium-Zinn-Oxid-Schichten von der Stöchiometrie des Films untersucht werden. Zu diesem Zweck werden mittels reaktivem HF/DC-Sputtern bei unterschiedlich hohen Sauerstoffgasflüssen verschiedenen ITO-Schichten auf 0,7 mm dicke und 300 x 400 mm² große Al_2O_3-Glassubstrate (Typ 1737F) der Firma *Corning* abgeschieden. Die anschließende Untersuchung der Schichten wird an den in Bild 5.9 zu sehenden Messpunkten vorgenommen. Die Messfelder sind symmetrisch mit einem Randabstand von 30 mm auf dem Substrat verteilt.

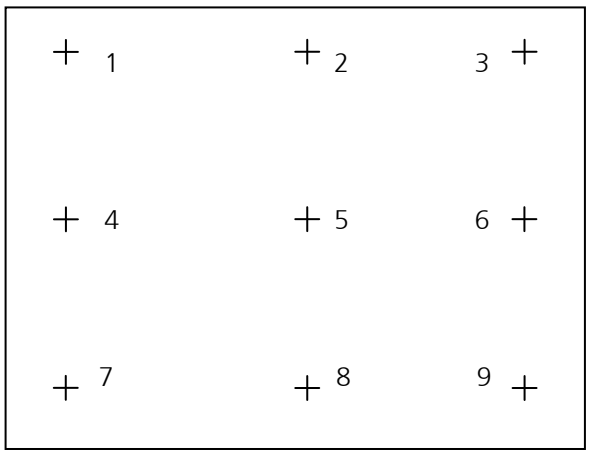


Bild 5.9: Anordnung der Messpunkte auf dem Substrat.

Um den Sauerstoffgehalt der ITO-Filme möglichst exakt einstellen zu können, wird ein Argon-Sauerstoff-Gemisch im Verhältnis von 85% Ar zu 15% O_2 verwendet. Die Substrate werden wie in Abschnitt 4.1 beschrieben entsprechend präpariert und nach erfolgter Schichtdeposition vermessen.

Ziel ist es, die heiße Abscheidung (siehe Tabelle 5.4) von Indium-Zinn-Oxid auf 300x400 mm² großen Glassubstraten zu zeigen, bei einer ITO-Schichtdicke von 150 nm eine Gleichmäßigkeit von besser als 5% nachzuweisen, den Schichtwiderstand R_{squ} zu minimieren und die Transmission im sichtbaren Spektrum zu maximieren sowie eine mittlere Rauhigkeit RMS der ITO-Schichten von weniger als 3 nm zu erreichen. Als Spezifikationsgrenze ist für den Flächenwiderstand dabei <15 Ω/squ mit einer Homogenität von besser als 7% festgelegt, die Transmission muß bei 550 nm über 87% liegen. Der Stress (compressive) der ITO-Filme darf $7x10^8$ N/m² nicht überschreiten.

Untersuchungen von Applied Films [70] belegen, dass für heiß abgeschiedene ITO-Schichten die elektrischen und optischen Eigenschaften bei einem HF-Anteil von 25% bis 50% ihr Optimum erreichen. Da die Neigung des Plasmas zu Arcs mit zunehmendem HF-Anteil ansteigt, wird für die Versuche am IPMS der Hochfrequenzbeitrag mit 30% der Gesamtleistung nahe an die untere Grenze des Prozessfensters festgelegt.

Um eine thermische Schädigung des Sintertargets (abplatzen von ITO-Brüchstücken, Abbonden des Targets) zu vermeiden, darf eine Flächenleistungsdichte von 2 W/cm² nicht überschritten werden. Aufgrund der genannten Randbedingungen wird ein HF/DC-Leistungsverhältnis von 230 Watt HF- und 500 Watt DC-Anteil gewählt.

5.3.1.3 Ergebnisse der ITO-Abscheidung an der VES 400/13

a) Schichtdicke und -homogenität

Die bei der ITO-Deposition eingestellten Parameter und die Ergebnisse der Testfahrten für die Schichtdicke und die Gleichmäßigkeit der Filme sind in Tabelle 5.5 und Bild 5.10 zu sehen.

Run #	P_{HF} [W]	P_{DC} [W]	f_{Ar} [sccm]	f_{O2} [sccm]	Oszillationen n x v [m/min]	Dicke d [nm]	Schichthomogenität [%]
1	230	500	200	*4*	4x0,22	149,6	2,04
2	230	500	200	*3*	4x0,22	149,4	1,41
3	230	500	200	*2*	4x0,22	150,8	0,93
4	230	500	200	*1*	4x0,22	150,9	0,86
5	230	500	200	*0*	4x0,22	151,1	1,29

Tabelle 5.5: Parametersatz und Ergebnisse der Testfahrten zur Bestimmung der Abhängigkeit der ITO-Schichtdicke vom Sauerstofffluss.

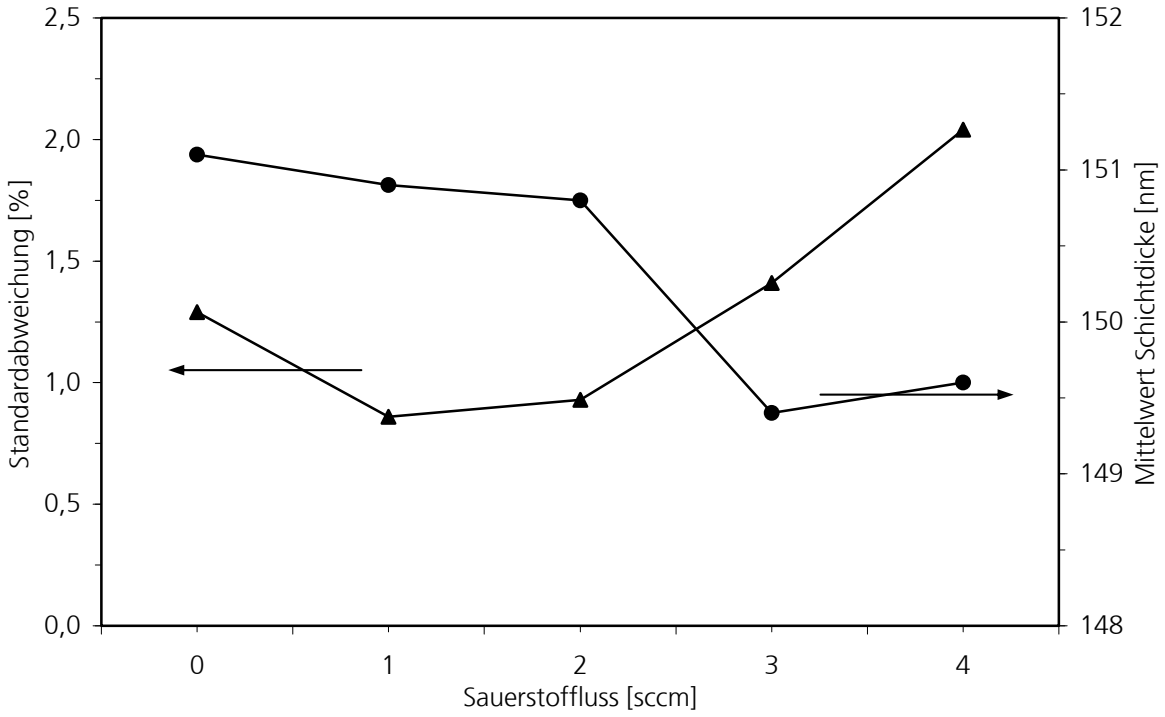


Bild 5.10: Abhängigkeit der Schichtdicke und -gleichmäßigkeit der ITO-Filme vom Sauerstofffluss.

Wie aus Tabelle 5.5 ersichtlich, wird ein Trägergasfluss von 200 sccm Argon, eine Gesamtleistung von 730 Watt sowie eine Depositionsgeschwindigkeit von 0,22 m/min mit 4 Oszillationen des Substrathalters vor dem ITO-Target als fester Parametersatz der Abscheidung gewählt.

Der Sauerstofffluss variiert in einem Bereich von 0 sccm bis 4 sccm in Schritten von 1 sccm Gasfluss. Mit der genannten Prozessführung kann die zu deponierende Zielschichtdicke von 150 nm ITO erreicht werden; für alle Fahrten liegt die Schichtdickenschwankung über das 300x400 mm² Substrat weit unter den geforderten 5%.

b) Spez. Widerstand ρ, Flächenwiderstand R_{squ} und Gleichmäßigkeit

Die Resultate der Experimente für den Flächenwiderstands R_{squ} sowie dessen Schwankung und den spezifische Widerstand ρ sind in Tabelle 5.6 und Bild 5.11 zu sehen.

Run #	P_{HF} [W]	P_{DC} [W]	f_{Ar} [sccm]	f_{O2} [sccm]	Oszillation n x v [m/min]	Flächen-widerstand R_{squ} (Ω/squ)	Flächen-widerstand Homogenität (%)	spezifischer Widerstand (μΩcm)
1	230	500	200	*4*	4x0,22	21,3	3,99	318,6
2	230	500	200	*3*	4x0,22	17,4	2,47	259,9
3	230	500	200	*2*	4x0,22	13,7	3,10	206,6
4	230	500	200	*1*	4x0,22	11,6	2,84	175,0
5	230	500	200	*0*	4x0,22	9,7	2,58	146,6

Tabelle 5.6: Parametersatz und Ergebnisse der Testfahrten zur Bestimmung der Abhängigkeit des ITO-Flächenwiderstands R_{squ} sowie des spezifische Widerstand ρ vom Sauerstofffluss.

Das Minimum des Flächenwiderstands R_{squ} bei 9,7 Ohm/squ stellt sich ein, wenn dem Plasma kein Sauerstoff zugegeben wird. Nach Buchanan [71] nimmt mit fallendem Sauerstoffgehalt in den ITO-Filmen die Anzahl der freien Ladungsträger zu. Jedes zweiwertige Sauerstoffatom bindet im Kristall zwei Elektronen von anderen Gitteratomen. Im Falle von unterstöchiometrischen Filmen hinsichtlich des Sauerstoffgehalts sind diese Elektronen nicht an ein Kristallatom gebunden und können mit geringer Aktivierungsenergie zu freien Ladungsträgern werden.

In Bild 5.11 ist die Abhängigkeit der beiden Filmeigenschaften R_{squ} und $\rho = R_{squ} \times d$ vom Anteil des Sauerstoffgasflusses dargestellt. Der spezifische Widerstand ρ zeigt aufgrund der fast identischen Schichtdicken aller Proben (siehe Tabelle 5.5) die gleiche Abhängigkeit vom Sauerstofffluss wie R_{squ}.

Über die Fläche von 300x400 mm² des Substrats bleibt die Gleichmäßigkeit des Flächenwiderstands R_{squ} weit unter den geforderten 7%.

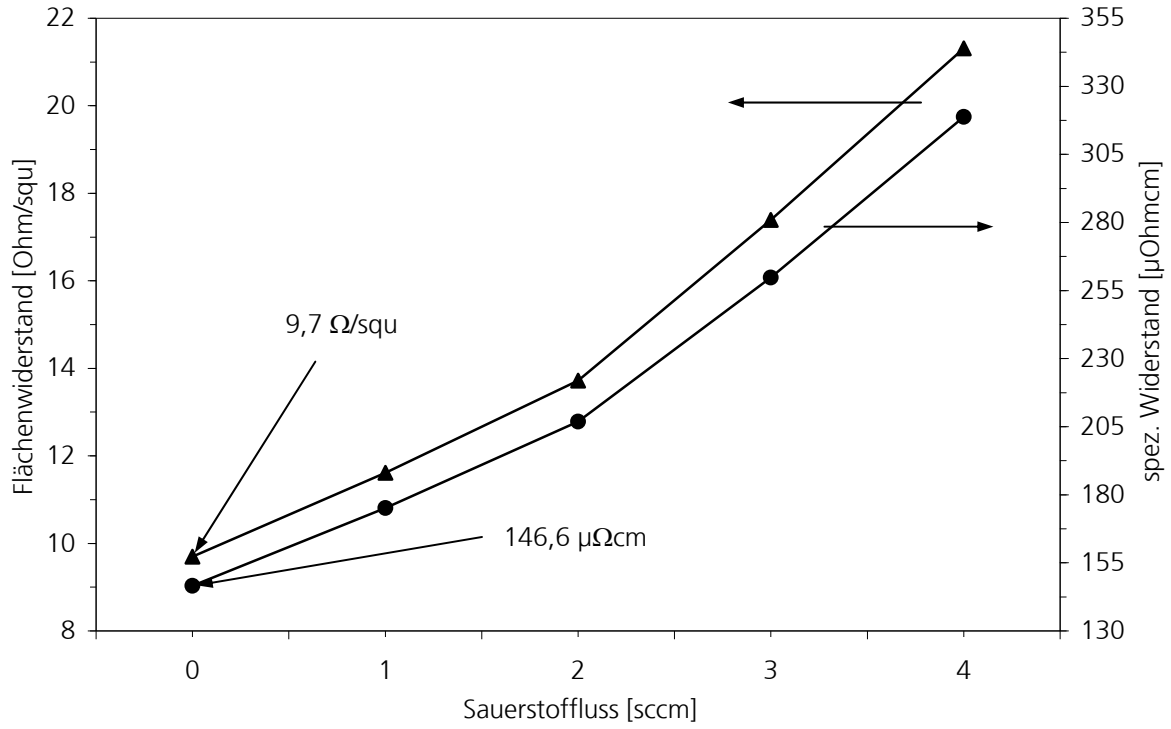


Bild 5.11: Flächenwiderstand und spezifischer Widerstand der Indium-Zinn-Oxid-Schichten in Abhängigkeit vom Sauerstofffluss.

c) Transmission

Für die Probe # 5 mit dem geringsten Flächenwiderstand wird die Transmissionseigenschaft des mit dem ITO-Film beschichteten Glases an einem Perkin-Elmer Spektralphotometer (Typ Lambda 19) bestimmt.

In Bild 5.12 ist das Ergebnis als Messkurven zu sehen. Das unbeschichtete Substrat hat in einem Wellenlängenbereich von etwa 370 nm bis 850 nm eine Transmission von deutlich über 90%. Nach erfolgter ITO-Beschichtung zeigt die Transmisson für unterschiedliche Wellenzahlen ein verschieden stark gedämpftes Verhalten. Im Bereich von 350 nm bis 550 nm steigt die Transmission von etwa 75 % auf ca. 90 % an, was die Forderung der Spezifikation erfüllt (siehe oben). Im folgenden Wellenlängenbereich bis 850 nm ist dann mit einem schwachen Gradienten ein Abfall auf etwas über 85% festzustellen.

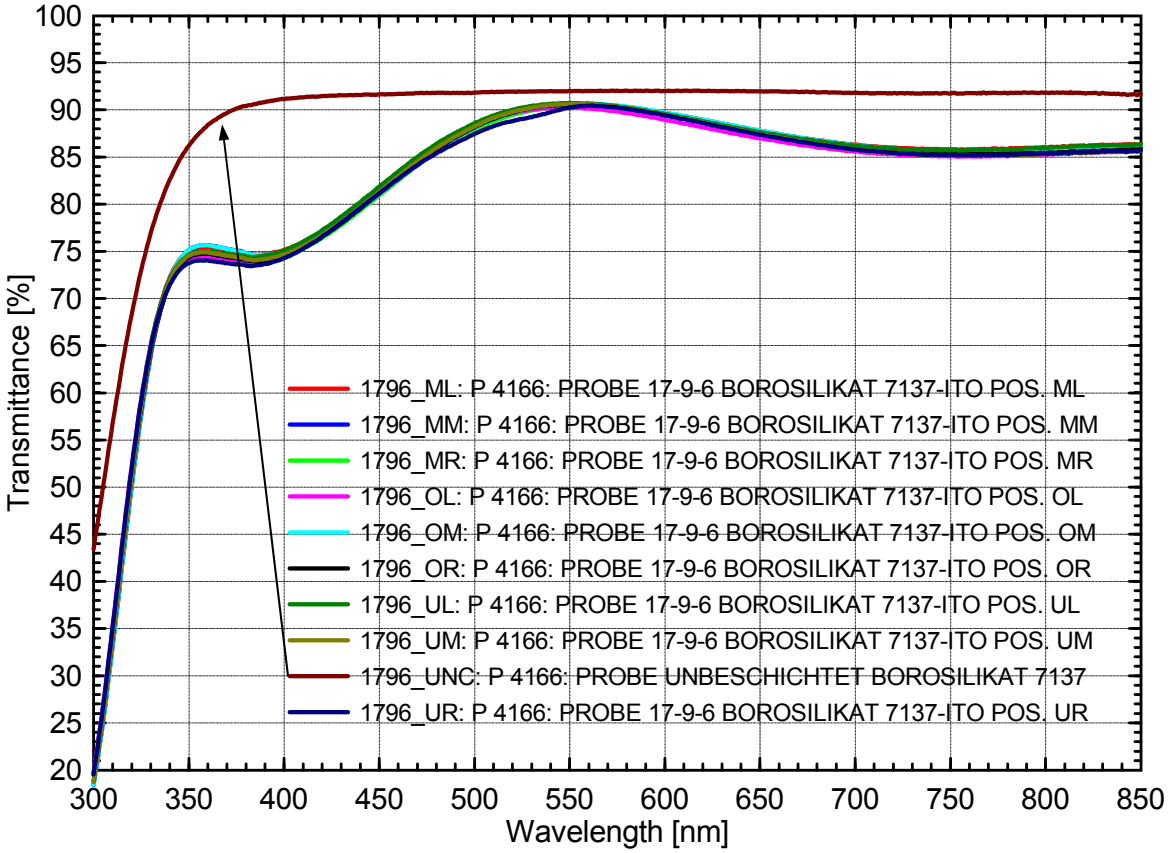


Bild 5.12: Transmissionsverhalten der Probe # 5. Blankes Borsilikatglas und mit ITO beschichtet.

d) RMS-Rauhigkeit

Mittels AFM-Messungen (Atomic Force Microscopy) werden in Messfeldern der Größe 5x5 µm² die Werte für R_{max}, RMS und R_a für die Probe # 5 bestimmt (siehe Tabelle 5.7). Dabei ist R_{max} die Differenz zwischen dem höchsten und niedrigsten Datenpunkt mit der Höhe Z relativ zur mittleren Ebene und damit ein Maß für die höchste Erhebung auf einer Oberfläche. RMS (Root mean square) steht für die mittlere quadratische Abweichung der Einzelwerte vom Mittelwert der Z-Werte und ergibt damit ein Maß für die Rauhigkeit einer Oberfläche.

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{L}\int_{x=0}^{x=L} y^2(x)dx} \qquad (5.1)$$

R_a als das arithmetische Mittel der absoluten Höhenwerte relativ zu einer mittleren Ebene gibt den Durchschnittswert der einzelnen Höhenmessungen mit den jeweiligen Z-Werten an.

$$R_a = \frac{1}{L} \int_{x=0}^{x=L} | y | dx \tag{5.2}$$

Die Ergebnisse der Messungen an den Bild 5.11 entsprechenden Messpunkten sind in Tabelle 5.7 aufgeführt.

Probe # 5			
Meßpunkt	R_{max}	RMS	R_a
1	(17,7 ± 1,7)nm	(1,92 ± 0,29)nm	(1,48 ± 0,22)nm
2	(16,1 ± 0,8)nm	(1,86 ± 0,21)nm	(1,44 ± 0,19)nm
3	(33,0 ± 2,6)nm	(1,96 ± 0,63)nm	(1,34 ± 0,25)nm
4	(18,9 ± 1,5)nm	(2,34 ± 0,17)nm	(1,84 ± 0,22)nm
5	(20,1 ± 6,4)nm	(2,08 ± 0,15)nm	(1,63 ± 0,1)nm
6	(23,5 ± 1,4)nm	(2,92 ± 0,14)nm	(2,27 ± 0,15)nm
7	(20,5 ± 2,1)nm	(2,44 ± 0,18)nm	(2,04 ± 0,27)nm
8	(18,2 ± 2,3)nm	(2,16 ± 0,31)nm	(1,67 ± 0,26)nm
9	(21,2 ± 2,9)nm	(2,44 ± 0,22)nm	(1,89 ± 0,22)nm

Tabelle 5.7: Ergebnisse der AFM-Untersuchung der ITO-Schicht von Probe # 5.

Der maximale Wert für die mittlere quadratische Abweichung RMS liegt mit 2,92 nm dicht unterhalb der Spezifikationsgrenze. Die R_{max}-Werte zeigen Höhenunterschiede von bis zu 33 nm und sind damit hinsichtlich der auf das ITO abzuscheidenden organischen Schichten sehr hoch. In Bild 5.14 und 5.15 sind die AFM-Aufnahmen der Messpunkte 1 und 3 zu sehen.

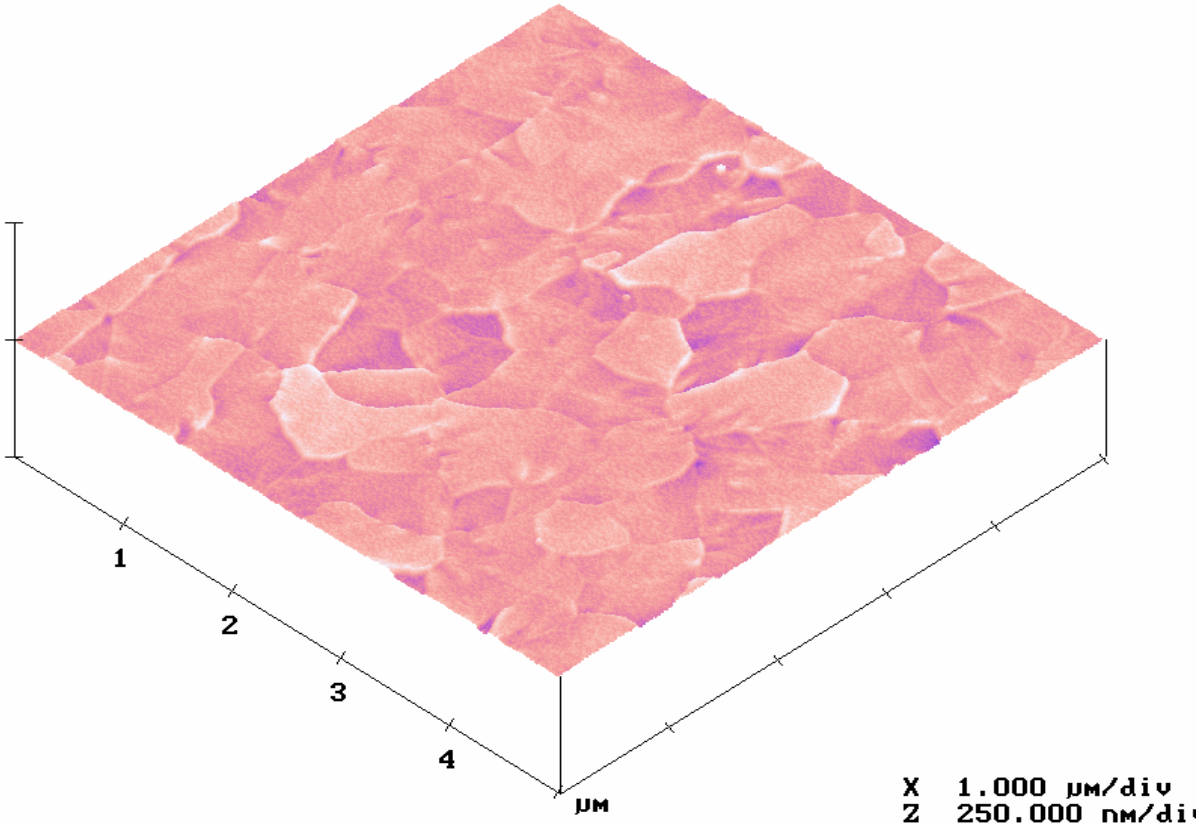


Bild 5.13: AFM-Aufnahme von Messpunkt 1 [Messung: Dr. J. Brückner].

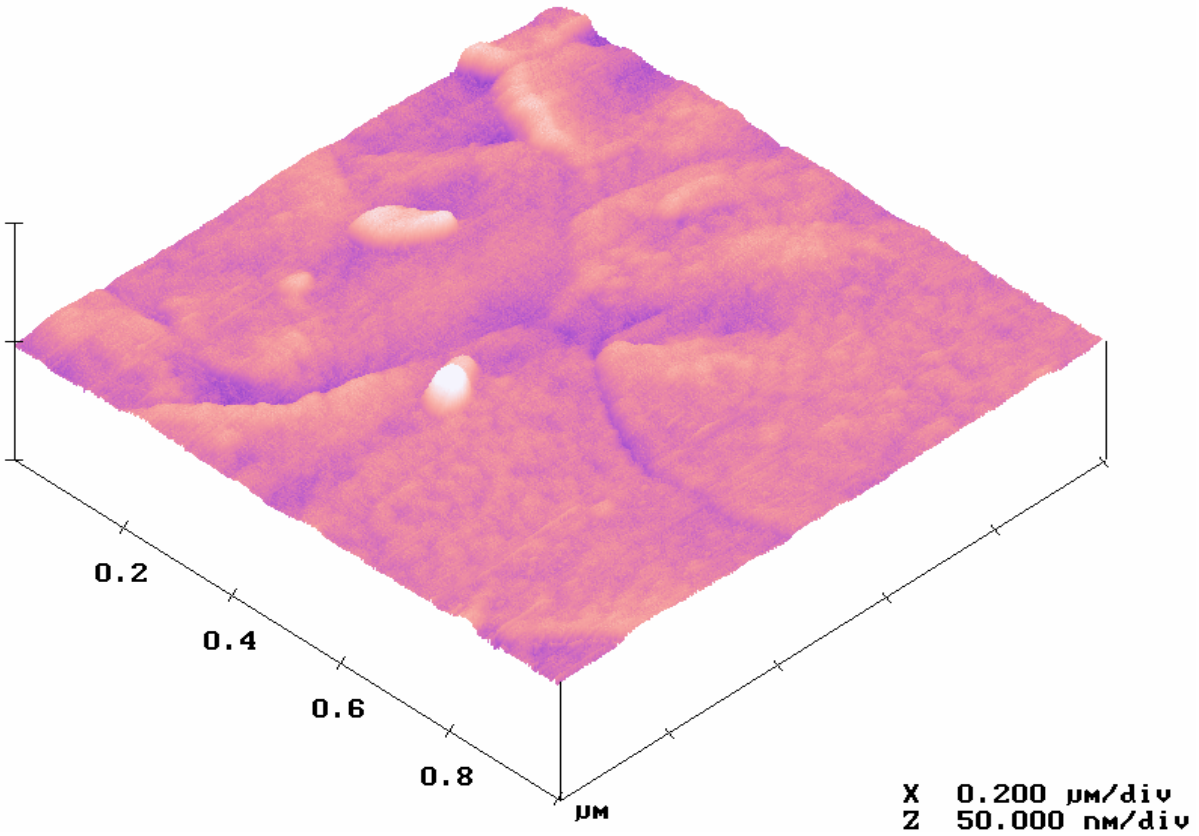


Bild 5.14: AFM-Aufnahme von Messpunkt 3 [Messung: Dr. J. Brückner].

e) Messung der mechanischen Schichtspannung

Zur Bestimmung der Art (Druck, Zug) und Stärke der mechanischen Spannung in einer ITO-Schicht ist es notwendig, die Krümmung des zu beschichtenden Substrats vor und nach der Deposition des Indium-Zinn-Oxid-Films zu messen. Dies wird an einem Siliziumwafer durchgeführt. Die Beschichtung erfolgt mit der in Tabelle 5.8 aufgelisteten Prozesseinstellung.

Probe #	P_{HF} [W]	P_{DC} [W]	f_{Ar} [sccm]	f_{O2} [sccm]	Oszillation n x v [m/min]	Schichtdicke [nm]	Stress [N/m²]	
5	230	500	200	0	4x0,22	150,5	6,5 $x10^8$	Druck

Tabelle 5.8: Parametersatz und Ergebnis der Testfahrt zur Stressbestimmung.

Der gemessene Wert für den Filmstress liegt mit 6,5 $x10^8$ N/m² unterhalb der Spezifikationsgrenze und übt wie gefordert eine Druckspannung auf die Substratoberfläche aus.

Als Ergebnis der ITO-Qualifikationstests werden die Temperatureinstellungen für die Elektroheizer (siehe Tabelle 5.4) sowie die Prozessparameter von Versuchsfahrt # 5 (siehe Tabelle 5.5) als Standardeinstellung zur Abscheidung einer ITO-Anode für eine OLED festgelegt. Die einzelnen Depositionsparameter sind in Tabelle 5.9 aufgeführt.

Modul	P_{HF} [W]	P_{DC} [W]	f_{Ar} [sccm]	f_{O2} [sccm]	Oszillation n x v [m/min]
5	230	500	200	0	4 x 0,22

Modul	2	3	4	5	6
Elektroheizer Vorgabetemperatur [°C]	100	380	560	560	560
Carriergeschwindigkeit [m/min]	0,22				

Tabelle 5.9: Standardprozess zur ITO-Abscheidung.

5.3.2 Aluminium-Abscheidung

Die Aluminium-Sputterdeposition ist ein bewährter Standardprozess des Anlagenherstellers. Daher wird die Qualifizierung des PVD-Prozesses mit den von Applied Films vorgegebenen Einstellungen durchgeführt. Ziel ist es, die Abscheidung von Aluminium auf 300x400 mm² großen Glassubstraten zu zeigen und eine Homogenität sowohl des spezifischen Widerstands ρ von unter 7% als auch der Schichtdicke von mindestens 5% nachzuweisen.

a) Schichtdicke und -homogenität

Bei diesen Versuchen kommt ein Al-Target der Firma SenVac zur Anwendung, das mit einer Reinheit von 5N5 (99.9995%) spezifiziert ist. Die Substrate werden wie in Abschnitt 4.1 beschrieben entsprechend präpariert und nach erfolgter Schichtdeposition vermessen. In Tabelle 5.10 sind die verwendeten Abscheideparameter und die erzielten Ergebnisse aufgeführt. Alle Testfahrten zeigen eine Gleichmäßigkeit sowohl der Schichtdicke d als auch des spezifischen Widerstands ρ von weniger als 3%. Die Prozessparameter von Versuchsfahrt # 1 werden als Standardeinstellung zur Abscheidung einer OLED-Deckelektrode festgelegt.

Run #	P_{DC} [KW]	f_{Ar} [sccm]	Oszillation n x v [m/min]	mittlere Dicke d [nm]	Schicht-homogenität [%]
1	1,8	200	5x0,5	155,5	2,41
2	1,8	100	5x0,5	176,3	2,55
3	1,8	400	5x0,5	155,6	2,70

Run #	P_{DC} [KW]	f_{Ar} [sccm]	Oszillation n x v [m/min]	Flächen-widerstand R_{squ} [Ω/squ]	Flächen-Widerstand R_{squ} Homogenität [%]	spezifischer Widerstand ρ [μΩcm]
1	1,8	200	5x0,5	0,228	1,75	3,55
2	1,8	100	5x0,5	0,201	2,49	3,54
3	1,8	400	5x0,5	0,227	2,20	3,53

Tabelle 5.10: Parametersatz und Ergebnisse der Testfahrten zur Aluminiumabscheidung.

5.3.3 Magnesiumabscheidung

Die Magnesiumdeposition erfolgt durch Sublimation von Granulat. Bei der dazu verwendeten Verdampferquelle in Modul 6 kommt eine Neuentwicklung des Anlagenherstellers zum Einsatz. Ziel ist es, die Abscheidung von Magnesium auf 300x400 mm² großen Glassubstraten zu zeigen und eine Homogenität der Schichtdicke und des Flächenwiderstands R_{squ} von mindestens 5% bei einer Filmdicke von etwa 150 nm nachzuweisen. Des weiteren muss sichergestellt werden, dass der Energieeintrag in die Probe durch Aufdampfen der Magnesiumschicht nicht zu einer zu starken Erwärmung des Substrates führt, da sonst die bei einer OLED darunterliegenden funktionellen organischen Schichten zerstört werden.

a) Schichtdicke und -homogenität

Die Quellencharakterisierung wird mit einem Mg-Granulat der Firma SenVac ausgeführt, das mit einer Reinheit von 3N5 (99.95%) spezifiziert ist. Als erster Schritt ist das Prozessfenster zu finden, bei der die Deposition einer metallisch glänzenden Magnesiumschicht erfolgen kann. Dazu wird der in Tabelle 5.11 dargestellte Experimentplan durchgeführt.

Run #	Tiegel [°C]	Rohr [°C]	Oszillation n x v [m/min]	Quarzrate [nm/sec]	Schichtdicke d [nm]	dynamische Rate [nm m/min]	optischer Eindruck
1	700	750	2 x 2,0	30	-	-	pulverartig
2	680	720	2 x 2,0	16	-	-	pulverartig
3	650	720	2 x 2,0	7,6	175,5	175,5	metallisch glänzend
4	600	700	6 x 2,0	1,8	123,1	41,0	metallisch glänzend
5	575	655	6 x 2,0	1,0	65,1	21,7	metallisch glänzend
6	550	575	6 x 2,0	0,5	33,6	11,2	metallisch, transparent
7	525	550	6 x 2,0	0,3	21,5	7,2	transparent
8	500	525	6 x 2,0	0,1	6,4	2,1	transparent

Tabelle 5.11: Deposition von Magnesium mit verschiedenen Tiegeltemperaturen.

Durch Variation der Tiegeltemperatur und damit der Sublimationsgeschwindigkeit ist die dynamische Rate einstellbar. In Bild 5.15 ist die Quarzrate (Depositionsrate des verdampften Materials in nm/sec), aufgetragen gegen die Tiegeltemperatur, dargestellt. Zur Vermeidung von Kondensation des Magnesiumdampfes an der Wandung des Verdampferrohrs wird dessen Temperatur höher als die des Tiegels gesetzt. Die Substrate werden wie in Abschnitt 4.1 beschrieben entsprechend präpariert und nach erfolgter Schichtdeposition vermessen.

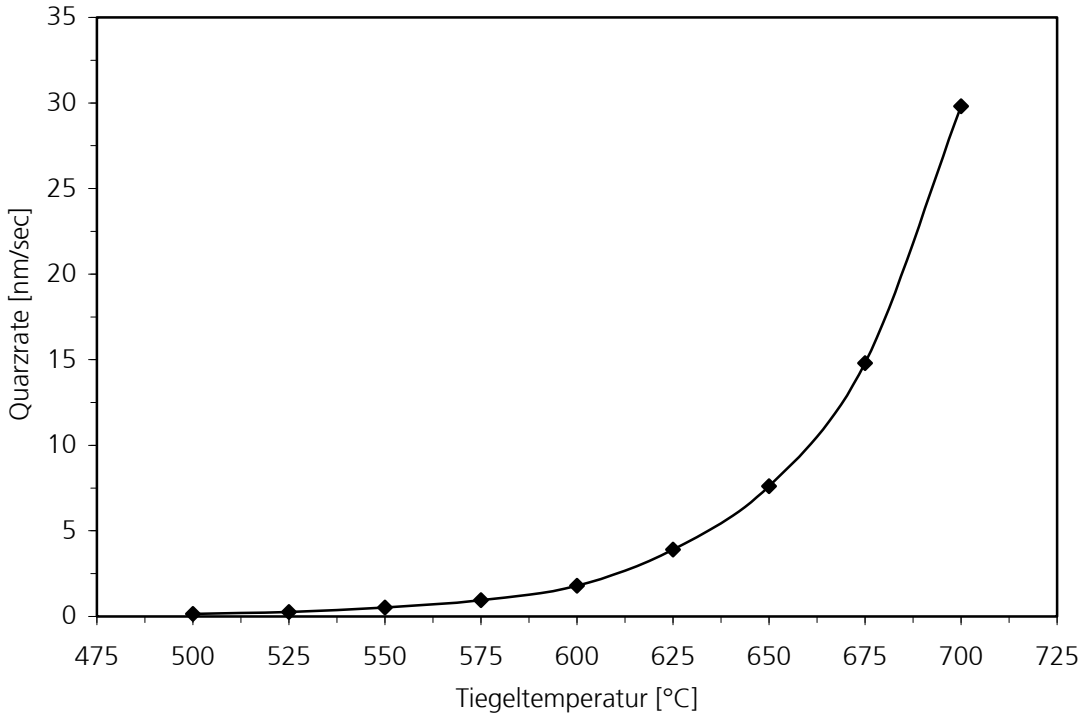


Bild 5.15: Quarzrate von Magnesium, aufgetragen gegen die Tiegeltemperatur.

Aus Tabelle 5.11 ist ersichtlich, dass oberhalb einer Tiegeltemperatur von 650 °C eine metallische Schicht nicht abgeschieden werden kann. Ursache dafür ist die große Depositionsrate von 16 nm/sec und mehr. Durch den hohen Materialtransport auf die Substratoberfläche ist ein Aufbau des metallischen Gefüges in Form einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung nicht mehr möglich [8]. Die Oberfläche der beschichteten Probe weist ein raues, mattes Erscheinungsbild auf. Die Bestimmung des Flächenwiderstandes mittels der Vier-Spitzen-Meßmethode ist nicht möglich.

Unterhalb einer Tiegeltemperatur von 575 °C ist die Abscheiderate zu gering, um mit einer sinnvollen Carriergeschwindigkeit in annehmbarer Zeit eine 150 nm dicke Magnesiumschicht aufbauen zu können.

In einem Temperaturbereich für den Tiegel von 575 °C bis 650 °C findet mit akzeptabler Prozesszeit ein metallisch glänzender, optisch dichter Schichtaufbau auf den Proben statt. Ausgehend von den oben dargestellten Ergebnissen werden für weitere Untersuchungen die Parametereinstellungen in der Mitte des Prozessfensters und damit von Probe # 4 verwendet.

Tabelle 5.12 zeigt die Homogenität des Magnesiumfilms über die Fläche eines 300x400 mm² großen Substrates. Die Messung der Schichtdicke und des Flächenwiderstands ist an den in Bild 5.9 dargestellten Punkten durchgeführt.

Run #	Tiegel [°C]	Rohr [°C]	Oszillation n x v [m/min]	Quarzrate [nm/sec]	dynamische Rate [nm m/min]	mittlere Schichtdicke d [nm]	Schicht-homogenität [%]
1	600	700	6 x 2,0	1,7	39,2	117,7	9,3

Run #	mittlerer Flächenwiderstand R_{squ} [Ω/squ]	Flächenwiderstand R_{squ} Homogenität [%]	mittlerer spezifischer Widerstand ρ [μΩcm]
1	0,49	13,2	5,7

Tabelle 5.12: Homogenität des Flächenwiderstands und der Schichtdicke des Magnesiumfilms.

Wie zu sehen ist, wird die notwendige Gleichmäßigkeit der Schichtdicke und des Flächenwiderstandes von besser als 5% nicht erreicht. Eine Auswertung der Schichtdickenverteilung über die Höhe des Substrates von 300 mm zeigt eine abfallende Filmstärke von oben nach unten (siehe Bild 5.16).

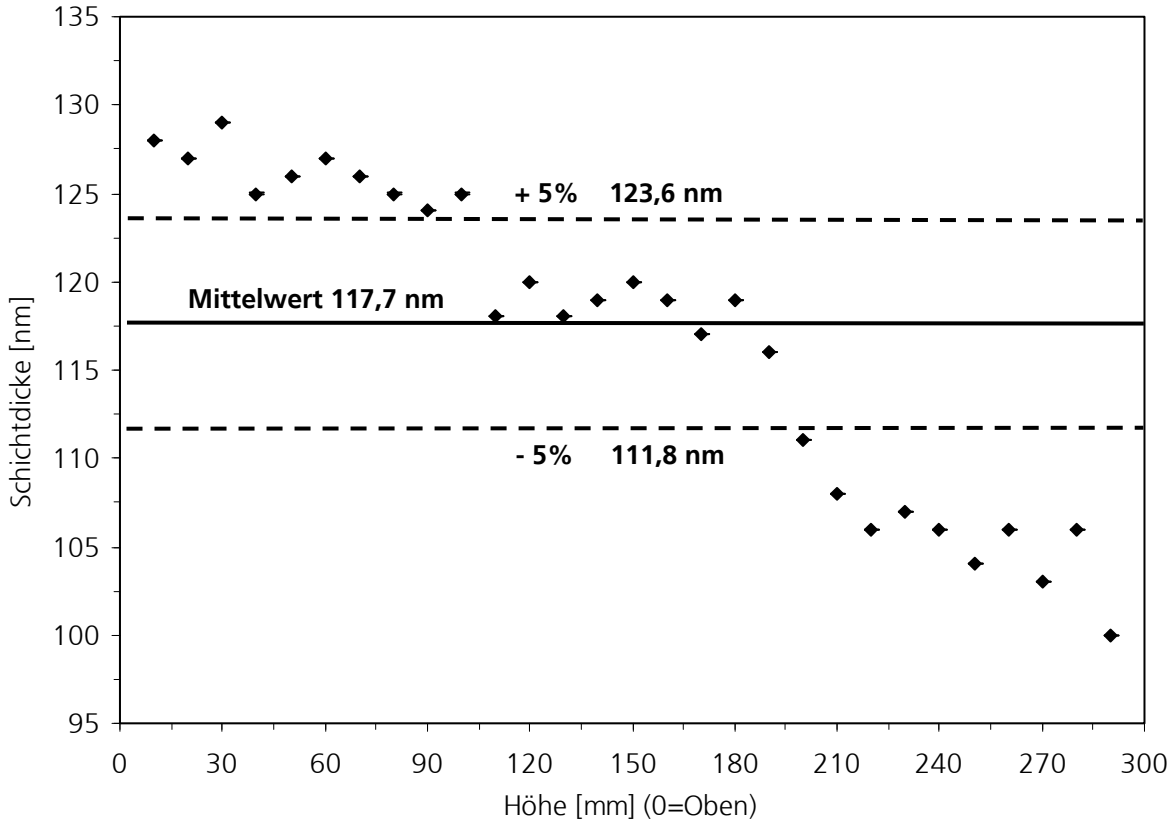


Bild 5.16: Schichtdickenverteilung über die Höhe des Substrates von 300 mm für die in Tabelle 5.12 gezeigten Abscheideparameter.

Aufgrund der 100 °C höheren Temperatur des Quellenrohres gegenüber der des Tiegels weist der Magnesiumdampf eine umso größere thermische Energie auf, je weiter oben er sich im Rohr befindet. Nach der Maxwell-Boltzmann-Beziehung bedeutet das zugleich eine größere mittlere Geschwindigkeit für das Teilchenensemble, was wiederum zu einer ansteigenden Dampfrate im Rohr, aufsteigend vom Tiegel, führt. Bei einer Angleichung der beiden Temperaturen ist eine akzeptable Schichtdickenverteilung zu erwarten. In einem weiterführenden Versuche wird deshalb die Tiegeltemperatur auf 650 °C erhöht. Die neuen Depositionsparameter sowie die Ergebnisse der Schichtabscheidung zeigt Tabelle 5.13.

Run #	Tiegel [°C]	Rohr [°C]	Oszillation n x v [m/min]	Quarzrate [nm/sec]	dynamische Rate [nm m/min]	mittlere Schichtdicke d [nm]	Schicht-homogenität [%]
2	650	700	4 x 2,0	7,1	54,2	108,4	2,3

Run #	mittlerer Flächenwiderstand R_{squ} [Ω/squ]	Flächenwiderstand R_{squ} Homogenität [%]	mittlerer spezifischer Widerstand ρ [μΩcm]
2	0,41	2,3	4,4

Tabelle 5.13: Homogenität des Flächenwiderstands und der Schichtdicke des Magnesiumfilms für eine Tiegeltemperatur von 650 °C.

Wie in Bild 5.17 dargestellt ist, wird jetzt eine Gleichmäßigkeit der Schichtdicke und des Flächenwiderstandes von unter 5% erreicht. Die Depositionsparameter zur Abscheidung eines Magnesiumfilms aus Tabelle 5.13 werden bezüglich der Temperaturvorgabe für Rohr und Tiegel als Standartwerte festgelegt.

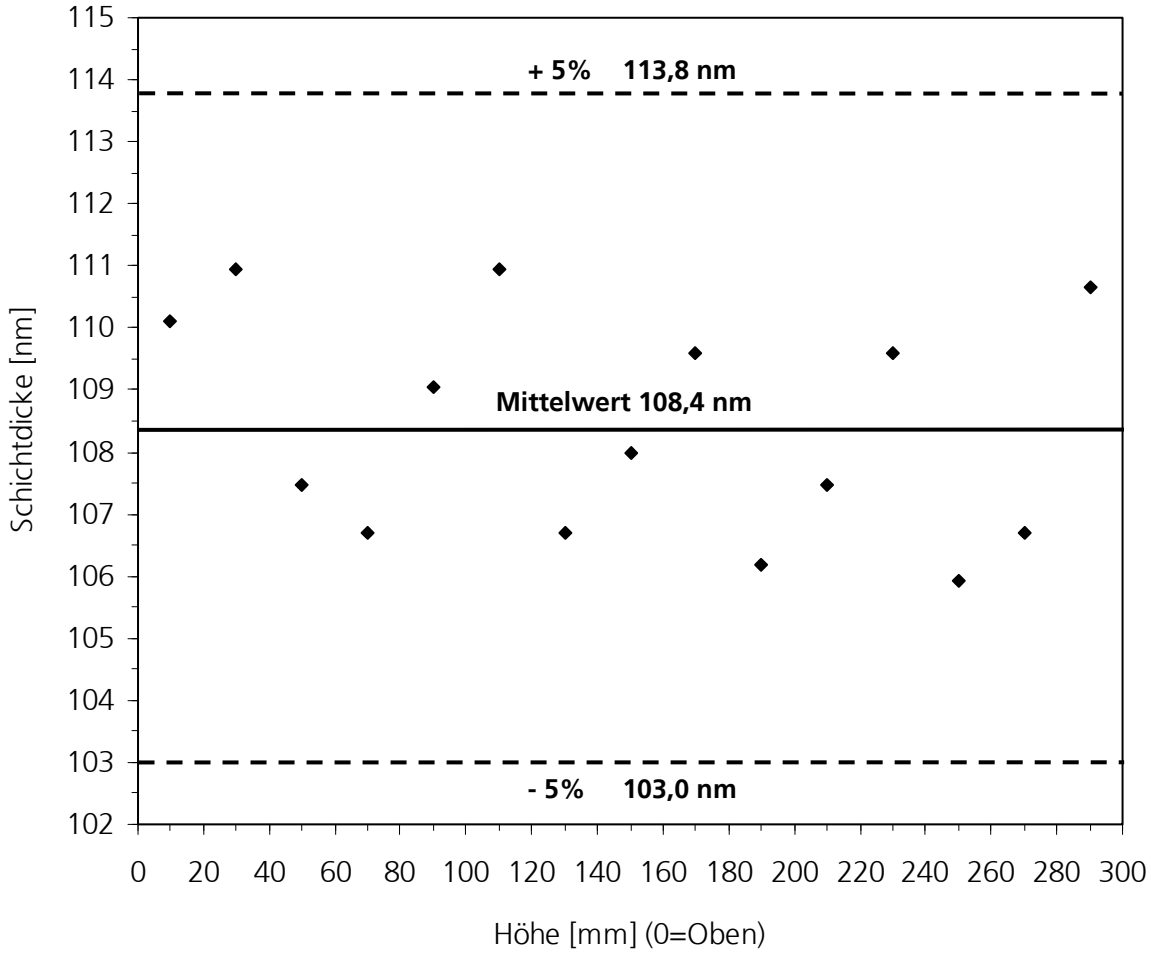


Bild 5.17: Schichtdickenverteilung über die Höhe des Substrates von 300 mm für die geänderten, in Tabelle 5.13 gezeigten Abscheideparameter.

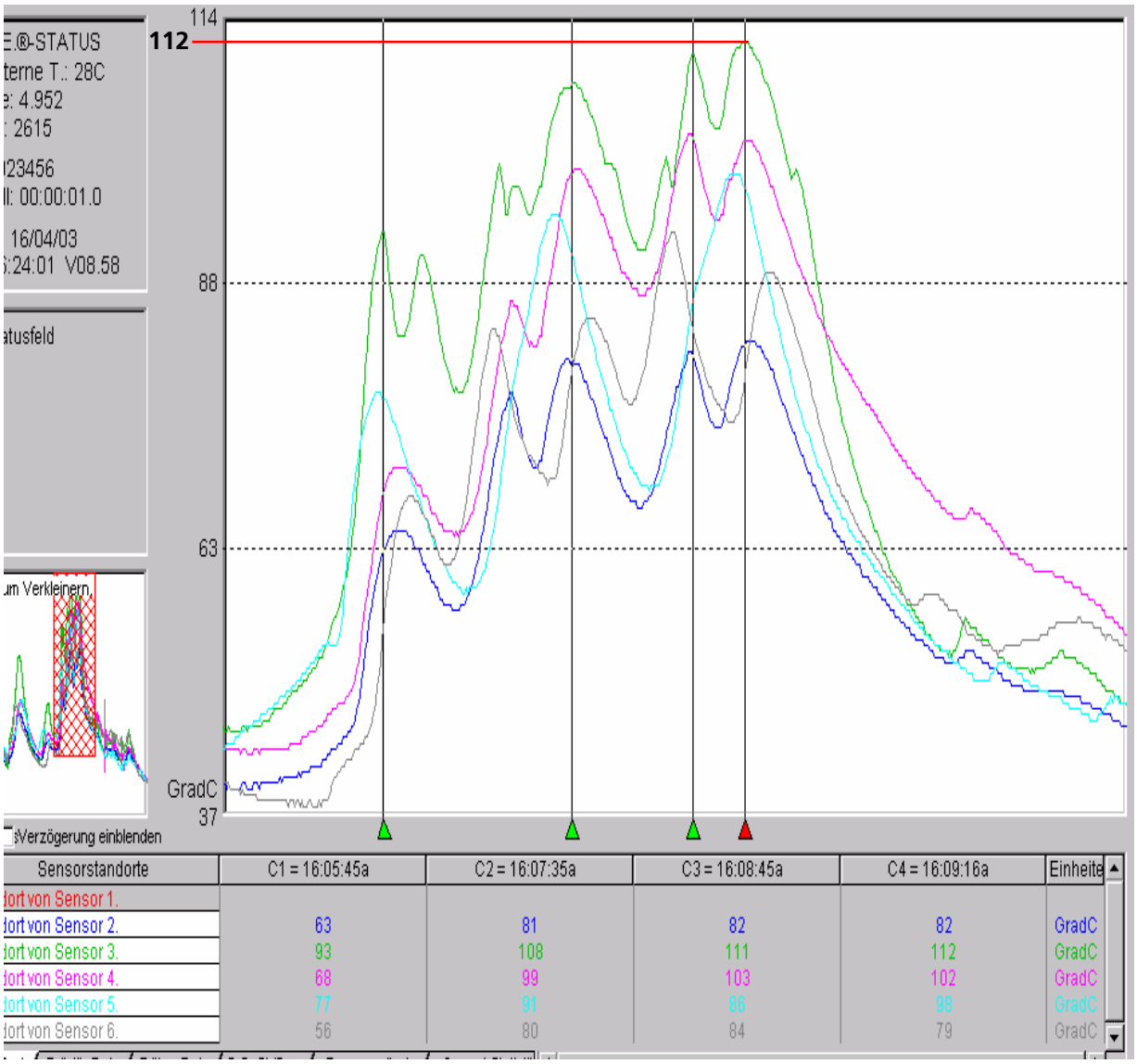
b) Energieeintrag in das Substrat

Die Untersuchung des Energieeintrags in das 300x400 mm² große Substrat wird mit den Temperatureinstellungen für Tiegel und Rohr und der Carriergeschwindigkeit aus Tabelle 5.13 und fünf Oszillationen durchgeführt (Testfahrt #1). Die Probenpräparation mit den Thermoelementen erfolgt dabei wie bereits bei der Bestimmung des Energieeintrags durch die Elektroheizer in Abschnitt 5.3.1.2 beschrieben. Bild 5.18 zeigt das dokumentierte Messprotokoll.

Es ist das oszillierende An- und Absteigen der Temperatur aufgrund der Pendelbewegung des Carriers und ein insgesamt über die Zeit ansteigendes Temperaturverhalten zu erkennen. Wie in Bild 5.18 erkennbar, erfährt das Substrat eine Erwärmung von bis zu 112 °C. Für die hier verwendeten organischen Stoffe liegt die kritische Temperaturschwelle im Bereich von etwa 95 °C (NPB). Wird diese Temperatur überschritten, findet eine Auskristallisation und damit Zerstörung der zur Funktion einer OLED notwendigen, amorphen Schichtstruktur statt.

Funktionstüchtige, organische Leuchtdioden können bei diesem hohen Temperatureintrag nicht erzeugt werden.

Um die Temperaturbelastung der mit Magnesium zu bedampfenden Schichten zu reduzieren, kann nur die Vergrößerung des Abstands zwischen Verdampferquelle und Substrat sinnvoll erachtet werden. Eine Reduzierung der Rohrtemperatur führt aufgrund von Rekondensation des verdampften



Sensorstandorte	C1 = 16:05:45a	C2 = 16:07:35a	C3 = 16:08:45a	C4 = 16:09:16a	Einheite
ort von Sensor 1.					
ort von Sensor 2.	63	81	82	82	GradC
ort von Sensor 3.	93	108	111	112	GradC
ort von Sensor 4.	68	99	103	102	GradC
ort von Sensor 5.	77	91	86	98	GradC
ort von Sensor 6.	56	80	84	79	GradC

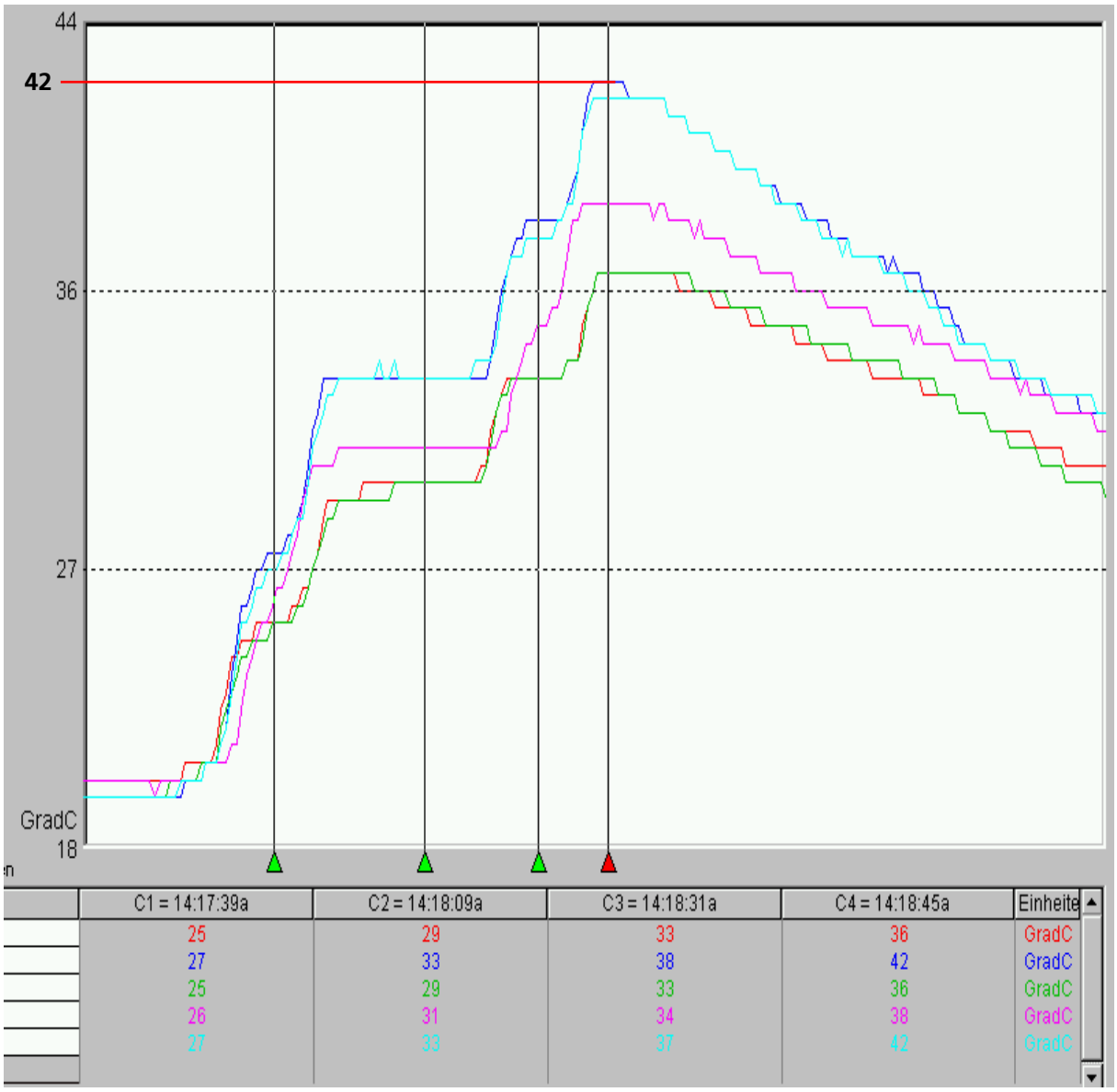
Bild 5.18: Verhalten der Substrattemperatur über die Zeit während der Deposition von Magnesium. Die Tiegel- sowie die Rohrtemperatur beträgt 650 °C bzw. 700 °C.

Magnesiums im Quellenrohr zu technischen Problemen, da innerhalb weniger Fahrten die Rohr-Austrittsöffnungen für den Metalldampf zuwachsen würden.

Deshalb wird zur Lösung des Problems ein Abstandsflansch zwischen der die Verdampferquelle beinhaltenden Modultür (siehe Bild 3.7, Seite 32) und der Prozesskammer eingebaut. Dadurch vergrößert sich der Abstand zwischen Substrat und Metallsublimator von 100 mm auf 250 mm um mehr als das Doppelte.

Der Energieeintrag in das Substrat weist eine reziprok proportionale Abhängigkeit vom Quadrat der Entfernung der Verdampferquelle auf. Eine einfache Abschätzung ergibt, das eine Erhöhung dieses Abstands um den Faktor 2,5 eine Reduzierung des Energieeintrags auf etwa 1/6 des ursprünglichen Werts bedeutet.

Bild 5.19 zeigt das dokumentierte Messprotokoll einer erneuten Untersuchung des Energieeintrags in das 300x400 mm² große Substrat (Testfahrt #2). Die Einstellung der Verdampfertemperaturen und der Carriergeschwindigkeit ist identisch mit den Werten der Testfahrt #1. Das Messprotokoll zeigt deutlich den reduzierten Anstieg der Substrattemperatur auf nur noch 42 °C. Damit ist eine Abscheidung von Magnesium auf organische Schichten zur Erzeugung einer Kathodenelektrode ohne Zerstörung der darunterliegenden Materialien möglich.



	C1 = 14:17:39a	C2 = 14:18:09a	C3 = 14:18:31a	C4 = 14:18:45a	Einheite
	25	29	33	36	GradC
	27	33	38	42	GradC
	25	29	33	36	GradC
	26	31	34	38	GradC
	27	33	37	42	GradC

Bild 5.19: Verhalten der Substrattemperatur über die Zeit während der Deposition von Magnesium nach Einbau des Zwischenflansches.

5.3.4 Silberabscheidung

Die Silberdeposition wird ebenfalls durch Sublimation von Granulat mittels der zweiten, in Modul 6 eingebauten Verdampferquelle, durchgeführt. Die Abscheidung von Silber auf 300x400 mm² großen Glassubstraten erfolgt mit derselben Zielsetzung wie für Magnesium (Homogenität der Schichtdicke und des Flächenwiderstands mindestens 5%, Filmstärke etwa 50 nm). Es muss wieder sichergestellt werden, dass der Energieeintrag in die Probe durch Aufdampfen des Silberfilms nicht zu einer Zerstörung der darunterliegenden funktionellen organischen Schichten aufgrund von zu starker Substraterwärmung führt.

a) Schichtdicke und -homogenität

Die Schichtcharakterisierung erfolgt mit einem Ag-Granulat der Firma Senvac, das mit einer Reinheit von 3N5 (99.95%) vorliegt. Als erster Schritt ist der Temperaturbereich zu finden, bei der die Deposition einer metallisch glänzenden Silberschicht möglich ist. Dazu wird das in Tabelle 5.14 dargestellte Experimentdesign angewendet.

Run #	Tiegel [°C]	Rohr [°C]	Oszillation n x v [m/min]	Quarzrate [nm/sec]	Schichtdicke d [nm]	dynamische Rate [nm m/min]	optischer Eindruck
1	1150	1200	16 x 2,0	-	19,3	2,4	transparent
2	1200	1200	4 x 2,0	-	12,2	6,1	metallisch, transparent
3	1250	1200	2 x 2,0	-	16,5	16,5	metallisch, transparent
4	1275	1200	2 x 2,0	-	25,3	25,3	metallisch glänzend
5	1300	1200	2 x 2,0	-	36,1	36,2	metallisch glänzend
6	1325	1200	2 x 2,0	-	46,5	46,5	metallisch glänzend
7	1350	1200	2 x 2,0	-	58,0	58,0	metallisch glänzend

Tabelle 5.14: Deposition von Silber mit verschiedenen Tiegeltemperaturen.

Die Depositionsrate wird wieder durch Variation der Verdampfertemperatur eingestellt. In Bild 5.20 ist die dynamische Rate, aufgetragen gegen die Tiegeltemperatur, dargestellt. Zur Vermeidung von Kondensation des Silberdampfes an der Wandung des Verdampferrohrs wird dessen Temperatur auf konstant 1200 °C gesetzt. Die Substrate werden wie in Abschnitt 4.1 beschrieben entsprechend präpariert und nach erfolgter Schichtdeposition vermessen.

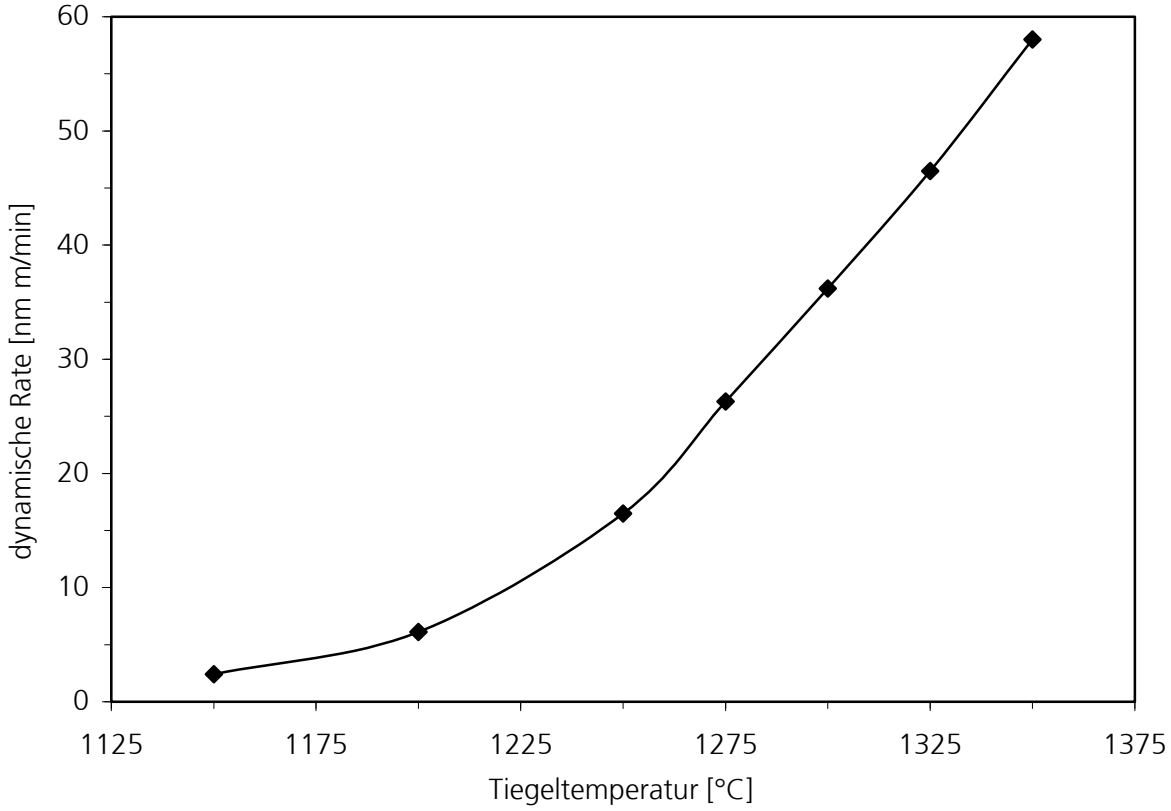


Bild 5.20: Dynamische Rate von Silber, aufgetragen gegen die Tiegeltemperatur.

Aus Tabelle 5.14 ist ersichtlich, dass über den gesamtem Temperaturbereich des Tiegels eine metallische Schicht abgeschieden werden kann.

Unterhalb einer Tiegeltemperatur von 1275 °C ist die Abscheiderate zu gering, um mit einer sinnvollen Carriergeschwindigkeit in annehmbarer Zeit eine 50 nm dicke Silberschicht deponieren zu können.

In einem Temperaturbereich für den Tiegel von 1275 °C bis 1350 °C findet mit akzeptabler Prozesszeit ein metallisch glänzender, optisch dichter Schichtaufbau auf den Proben statt. Ausgehend von den oben dargestellten Ergebnissen werden für weitere Untersuchungen die Parametereinstellungen in der Mitte des Prozessfensters und damit von Probe # 4 verwendet.

Tabelle 5.15 zeigt die Homogenität des Silberfilms über die Fläche eines 300x400 mm² großen Substrates. Die Messung der Schichtdicke und des Flächenwiderstands ist an den in Bild 5.9 dargestellten Punkten durchgeführt.

Run #	Tiegel [°C]	Rohr [°C]	Oszillation n x v [m/min]	Quarzrate [nm/sec]	dynamische Rate [nm m/min]	mittlere Schichtdicke d [nm]	Schicht-homogenität [%]
1	1275	1200	4 x 2,0	-	30,8	61,7	3,7

Run #	mittlerer Flächenwiderstand R_{squ} [Ω/squ]	Flächenwiderstand R_{squ} Homogenität [%]	mittlerer spezifischer Widerstand ρ [μΩcm]
1	0,27	3,8	1,66

Tabelle 5.15: Homogenität des Flächenwiderstands und der Schichtdicke des Silberfilms.

Wie zu sehen ist, wird die notwendige Gleichmäßigkeit des Flächenwiderstandes und der Schichtdicke von besser als 5% erreicht. Eine Auswertung der Verteilung der Schichtdicke über die Höhe des Substrates von 300 mm zeigt einen leichten Abfall von unten nach oben (siehe Bild 5.21). Die 75 °C geringere Temperatur des Quellenrohres gegenüber der des Tiegels führt zu einer Abkühlung des Silberdampfes und damit zu einer Abnahme der mittleren thermischen Energie der Silberatome. Folglich nimmt die Depositionsrate und damit die Schichtdicke ab, umgekehrt steigt der Flächenwiderstand.

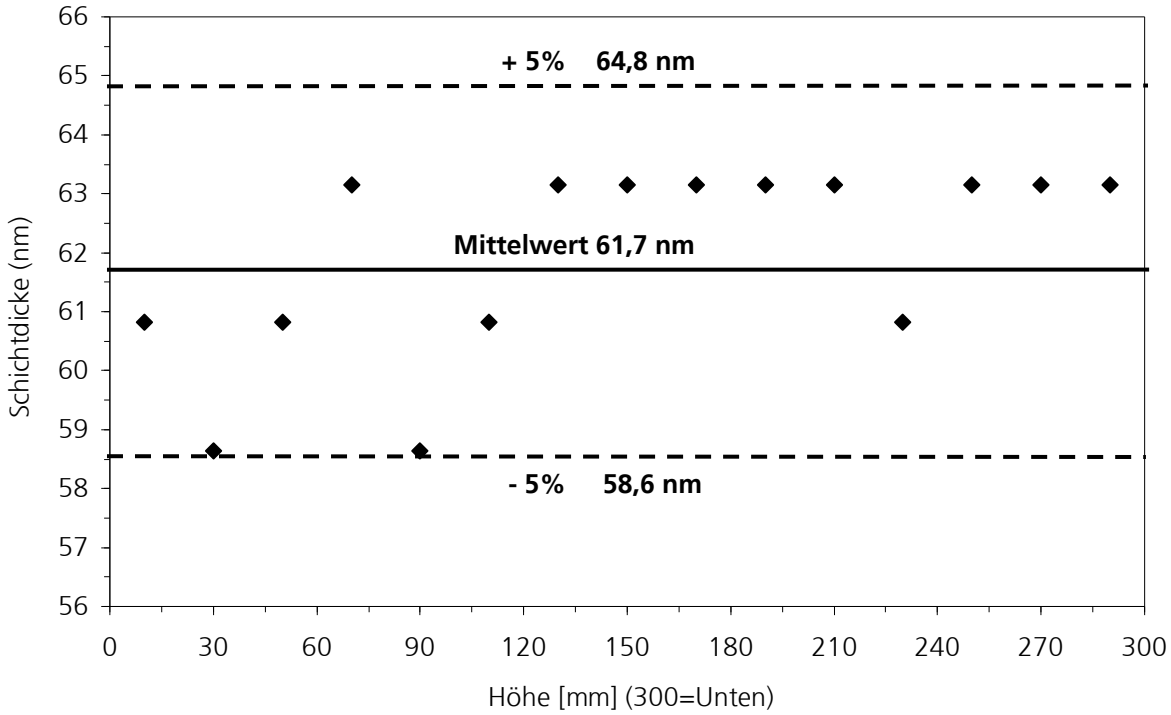


Bild 5.21: Schichtdicke der Silberschicht über die Höhe des Substrates von 300 mm.

b) Energieeintrag in das Substrat

Bild 5.22 zeigt die dokumentierte Substraterwärmung während einer Silberabscheidung mit den in Tabelle 5.15 aufgeführten Depositionsparametern. Das Substrat erfährt bei der Metallabscheidung eine Erwärmung von etwa 132 °C. Da eine Erhitzung der Probe auf diesen Temperaturbereich die funktionellen Schichten zerstört, ist eine Untersuchung der Eigenschaften von organischen Leuchtdioden mit aufgedampfter Silberkathode in dieser Prozesskammerkonfiguration nicht durchführbar. Damit werden weiterführende Arbeiten am Silberverdampfer eingestellt.

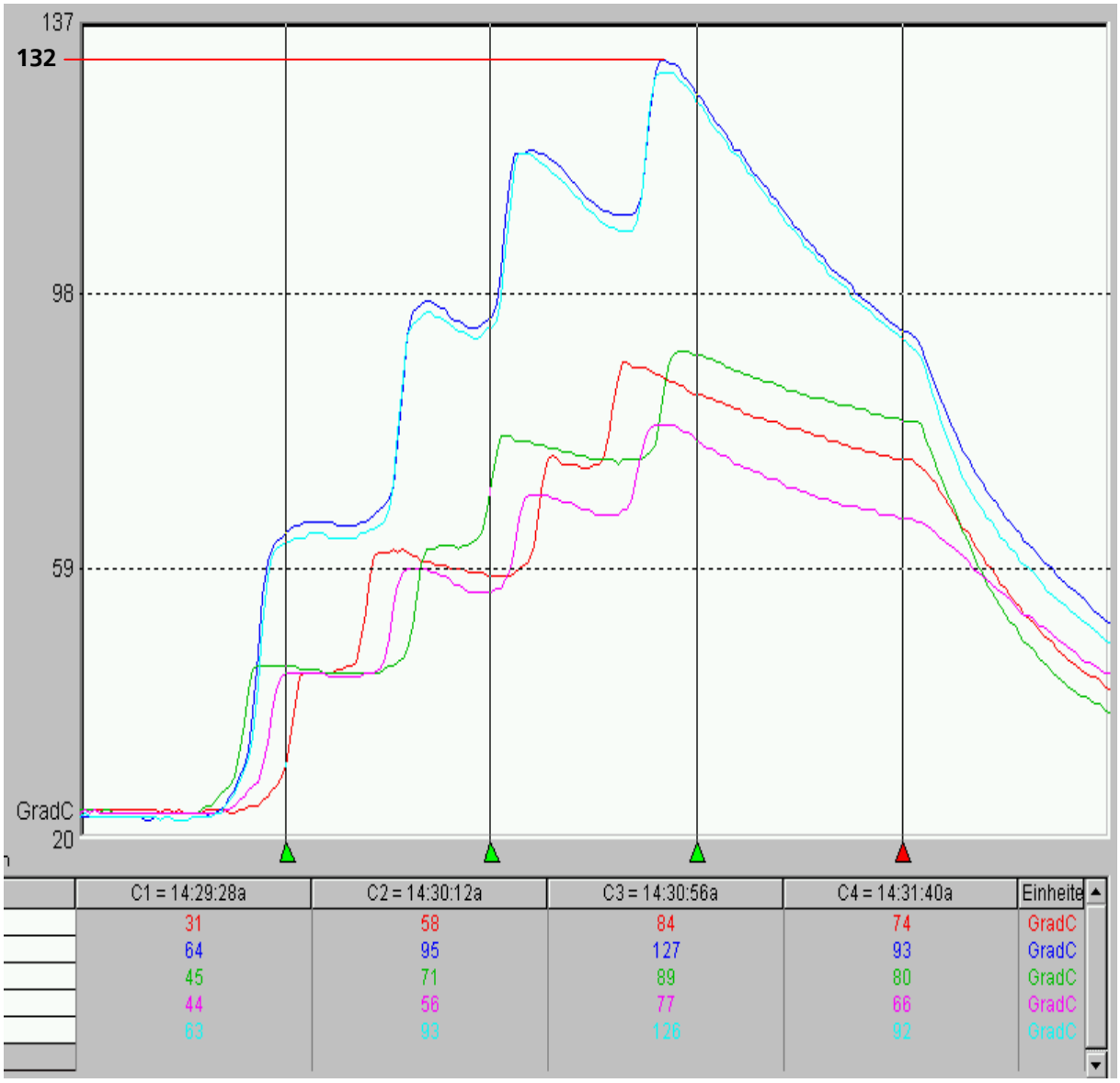


Bild 5.22: Verhalten der Substrattemperatur über die Zeit während der Deposition von Silber nach Einbau des Zwischenflansches.

5.4 Deposition der organischen Materialien

Die Abscheidung der organischen Materialien im Ultrahochvakuum wird als *Organische Molekularstrahldeposition* bezeichnet (engl. organic molecular beam deposition, OMBD) und erfolgt durch Sublimation von pulverförmigem Festkörper (QAD und Alq_3) oder Verdampfen aus der flüssigen Phase (2-TNATA und NPB). Dabei werden die Quellenmaterialien aus thermisch geheizten Effusionszellen bei einem Druck von etwa 10^{-6} hPa als Molekularstrahl auf das Substrat aufgebracht. Aufgrund der schwachen intermolekularen van-der-Waals-Bindungen ordnen sich die organischen Moleküle als polykristalliner oder amorpher Film an. Die Morphologie der Dünnschicht wird neben den Bindungsverhältnissen der Moleküle untereinander [73,74] auch von der Substratart, der Aufdampfrate, und der Substrattemperatur bestimmt. Zudem haben Untersuchungen von Blochwitz [63] gezeigt, dass die elektrischen Eigenschaften organischer Dünnschichten aufgrund des Einbaus von Fremdatomen oder -molekülen aus dem Vakuum in die funktionellen Schichten auch von der Güte des Vakuums bestimmt werden.

Die neu entwickelte Sublimationsquelle des Anlagenherstellers ist zuerst hinsichtlich der oben genannten Abhängigkeiten der organischen Schichtabscheidung zu qualifizieren. Ziel wird sein, die Deposition von organischen Dünnfilmen auf 300x400 mm² großen Glassubstraten zu zeigen und eine Homogenität der Schichtdicke von besser als 5 % bei einer Filmdicke im Bereich von 10 nm bis 150 nm nachzuweisen. Des weiteren ist sicherzustellen, dass der Energieeintrag in die Probe durch Aufdampfen des organischen Materials nicht zu einer zu starken Erwärmung des Glasträgers führt, da sonst die funktionellen Eigenschaften der organischen Schichten zerstört werden. Um den Einbau von Fremdatomen aus dem Vakuum in die Dünnfilme so gering wie möglich zu halten, ist für die Vakuumrezipienten der organischen Verdampfer ein Basisdruck von $< 5*10^{-8}$ hPa zu erreichen.

a) Nachweis der Vakuumgüte

Als erster Schritt ist die Pumpkurve für die mit je einer Kryopumpe ausgestatteten organischen Verdampferkammern #7 und #8 (siehe Bild 5.23) zu bestimmen.

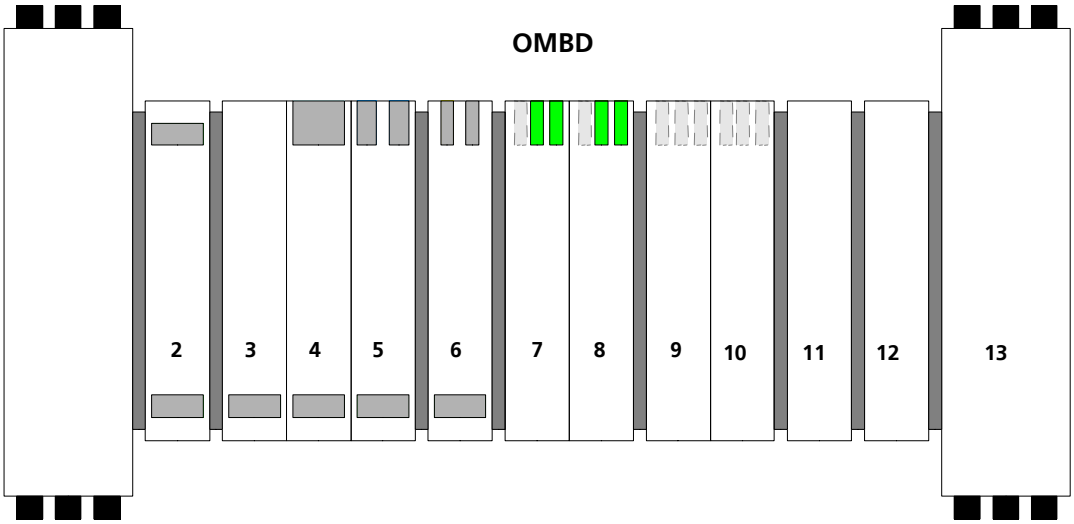


Bild 5.23: Die organischen Verdampferkammern #7 und #8 in der Anlage.

Dazu werden die miteinander verbundenen Rezipienten, ausgehend von Atmosphärendruck, abgepumpt und dabei der Druckabfall über die Zeit dokumentiert. Wie in Bild 5.24 dargestellt, ist der oben angeführte Basisdruck bei nicht beheizten Verdampferquellen nach etwa 14 Stunden erreicht.

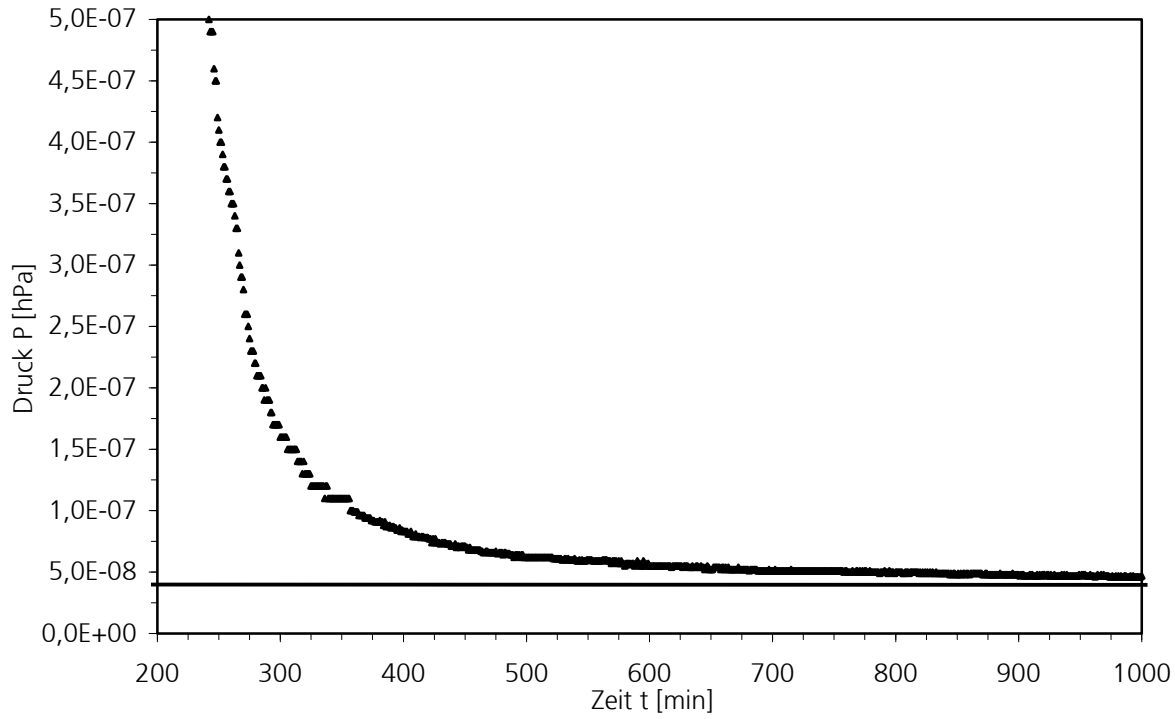


Bild 5.24: Abfall des Kammerdrucks über die Zeit für Rezipient #7 und #8.

Die Forderung nach einem möglichst niedrigem Enddruck ergibt sich aus dem Anspruch nach größtmöglicher Reinheit der zu beschichtenden Substrate. Oberflächen ohne Kontamination durch Restgas können über einen längeren Zeitraum nur unter UHV-Bedingungen aufrechterhalten werden [131]. Mit der Flächenstoßrate n_s als der Zahl der Teilchen, die pro cm² und sec auf eine Oberfläche auftreffen, einem angenommenen Haftungskoeffizienten s von 1 und einer Flächendichte N_{ad} von 10^{15} Teilchen pro cm² für eine Moleküllage wird die Zeit t zur Ausbildung einer monomolekularen Schicht bei einem Kammerdruck P wie folgt abgeschätzt:

$$\mathbf{t = N_{ad} / (s * n_s) \sim 3{,}5 * 10^{-6} * P} \qquad (5.3)$$

mit $\mathbf{n_s = 1/4 * N_V * \bar{v}}$

Dabei ist $\mathbf{N_V = N / V}$ die Teilchendichte im Gasvolumen und $\bar{v}$ die nach der Maxwell-Boltzmann-Verteilung berechnete mittlere Geschwindigkeit der Gasteilchen. Mit den oben angegebenen Werten ergibt sich für einen Basisdruck von $5*10^{-8}$ hPa eine Zeitdauer von etwa 70 sec für den Aufbau einer Monolage. Diese Zeit ist länger als der zeitliche Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Prozessschritten.

Das OMBD-Verfahren stellt in vielerlei Hinsicht eine vorteilhafte Technologie zur Herstellung von organischen Dünnschichtsystemen dar. Komplexe Mehrschichtstrukturen lassen sich durch sukzessives Abscheiden unterschiedlicher organischer Materialien auf beliebigen kristallinen, amorphen oder polymeren Substraten aufbringen. Die Depositionsraten der Filme sind dabei sowohl über die Temperatur der Verdampferquellen als auch über die Durchlaufgeschwindigkeit des Carriers in einem weiten Bereich einstellbar. Deshalb ist im folgenden die Abhängigkeit der Sublimations- bzw. Dampfrate von der Quellentemperatur für die unterschiedlichen Materialien zu bestimmen. Die Quellencharakterisierung wird mit organischem Material der Firma *Sensient* durchgeführt, das mittels Reinigungssublimation seitens des Herstellers mit einer Reinheit von 99.9 % spezifiziert ist.

b) Abscheidung organischer Filme und Ratenbestimmung

Die Verdampferquellen für 2-TNATA, NPB und Alq_3 werden mit jeweils 50 Gramm, die für QAD mit 10 Gramm Organik befüllt und auf eine Temperatur unterhalb des Verdampfungspunktes aufgeheizt.

Anschließend wird einzeln mit jeder Quelle ein für das jeweilige Material typischer Temperaturbereich durchfahren. Dabei erfolgt die Dokumentation der Dampfrate [Ang. /sec] mittels eines Schwingquarzes. Substrate, die wie in Abschnitt 4.1 beschrieben entsprechend präpariert sind, werden dazu begleitend mit der jeweiligen Organik beschichtet. Nach erfolgter Schichtdeposition wird die Filmdicke vermessen und die dynamische Rate bestimmt. In Bild 5.25 bis 5.28 sind für 2-TNATA, NPB, Alq_3 und QAD die Kurven für die dynamische und die Quarzrate in Abhängigkeit von der Verdampfertemperatur dargestellt. Wie zu sehen, zeigen die Depositionsraten, entsprechend dem Clausius-Clapeyron-Gesetz, eine exponentielle Abhängigkeit von der Tiegeltemperatur. Die Abscheideraten der einzelnen organischen Materialien werden entsprechenden den jeweiligen Anforderungen über die Einstellung der Quellentemperatur bestimmt. Das Aufdampfen der organischen Dünnschichten kann mit einer einzigen Carrierdurchfahrt durchgeführt werden oder erfolgt durch ein sukzessives Aufbringen der Einzelschichten mit der dazu notwendigen Anzahl an Vorbeifahrten vor den Quellen.

In Tabelle 5.16 sind die typischen Bereiche für die Tiegeltemperaturen und Depositionsraten der organischen Materialien gezeigt.

Material	Quellentemperatur [°C]	Quarzrate [Ang. / sec]	dyn. Rate [nm m / min]
2-TNATA	405 - 460	0,5 - 15,5	1,5 - 77
NPB	270 - 320	0,5 - 7,5	1 - 13
Alq_3	285 - 350	0,5 - 15	2 - 38
QAD	300 - 355	0,1 - 2,2	0,4 - 8,5

Tabelle 5.16: Verdampfertemperatur und Quarz- bzw. dynamische Rate für die verschiedenen organischen Materialien.

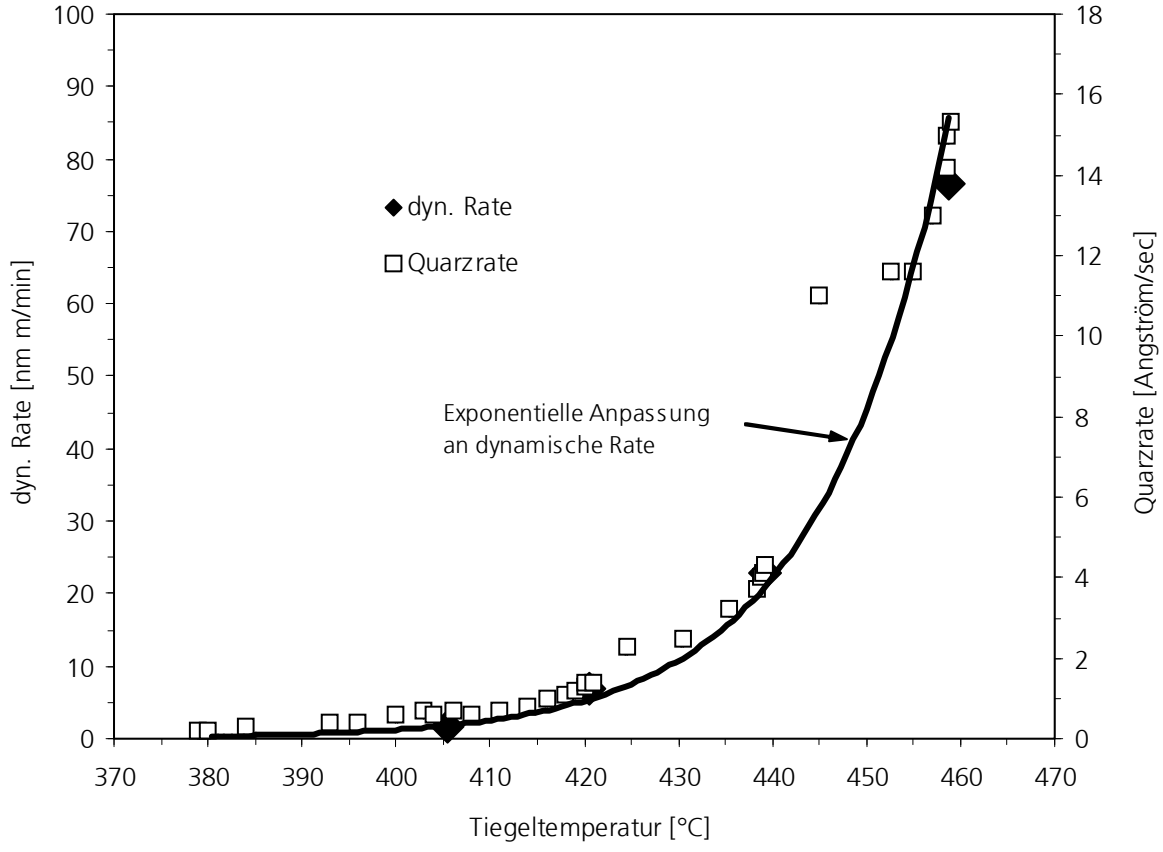


Bild 5.25: Quarzrate und dynamische Rate in Abhängigkeit von der Quellentemperatur für 2-TNATA.

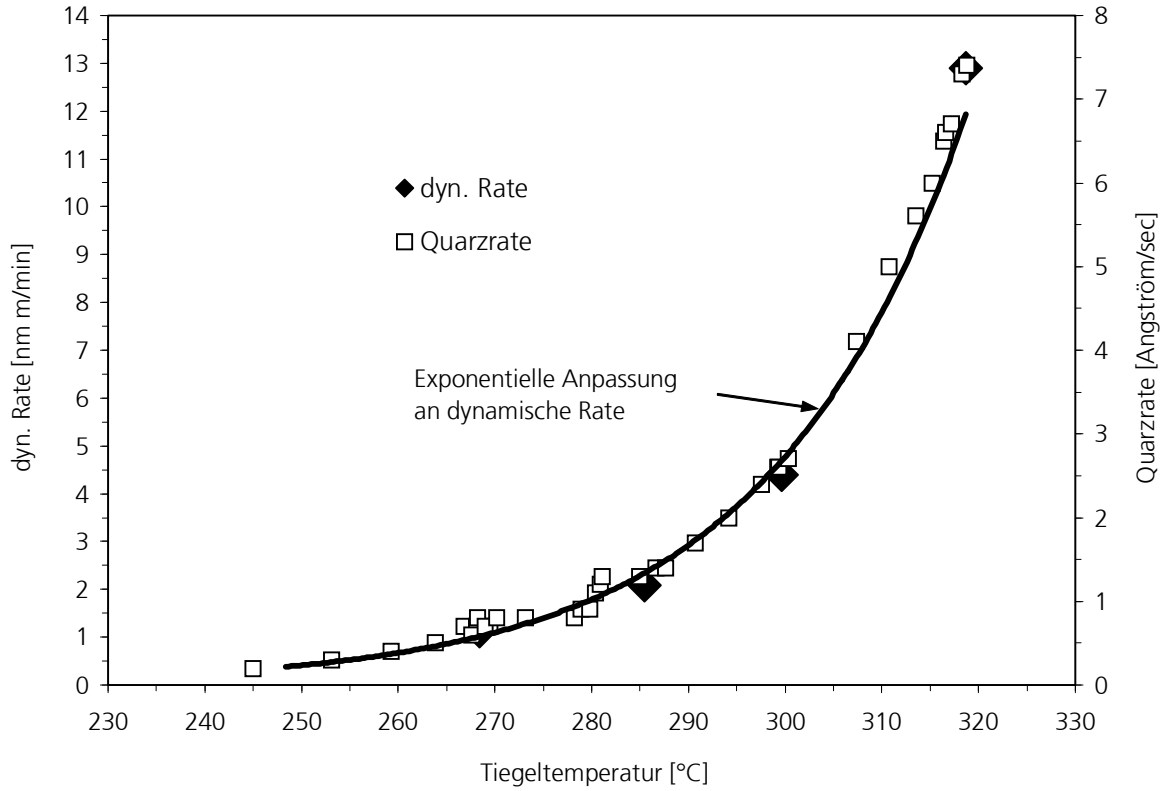


Bild 5.26: Quarzrate und dynamische Rate in Abhängigkeit von der Quellentemperatur für NPB.

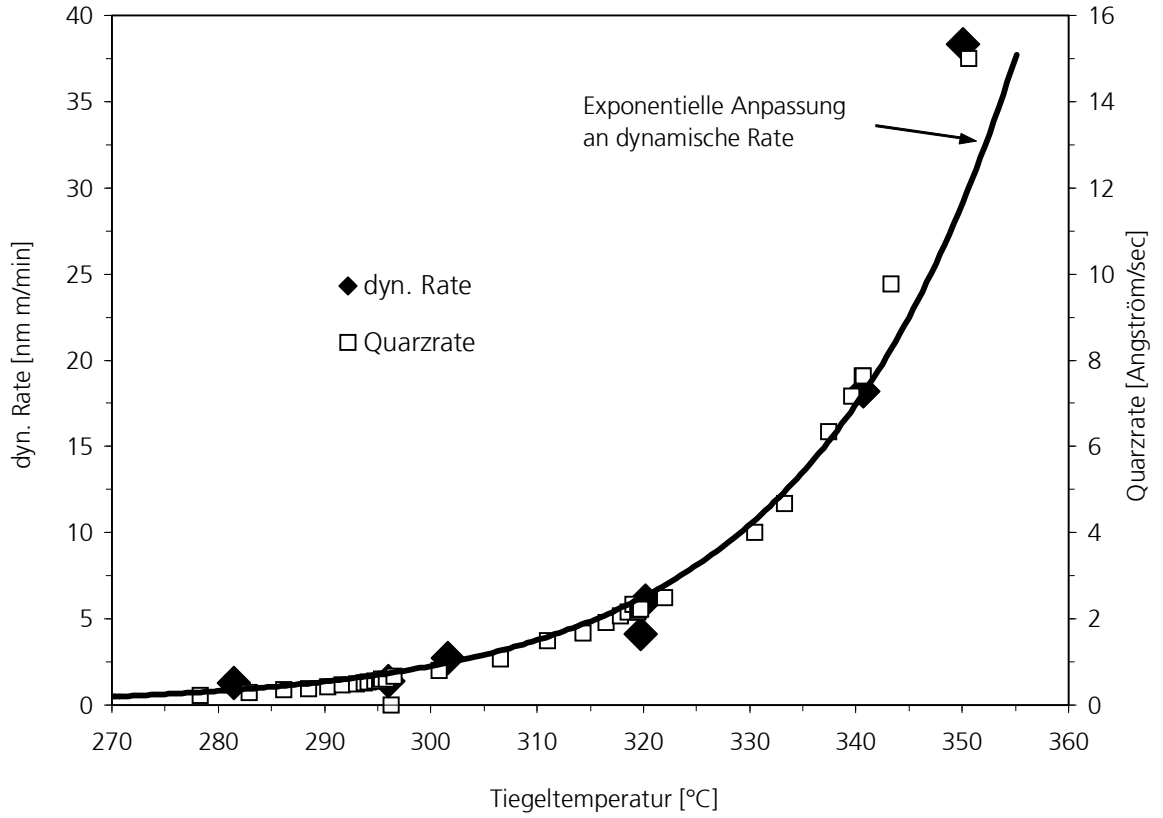


Bild 5.27: Quarzrate und dynamische Rate in Abhängigkeit von der Quellentemperatur für Alq_3.

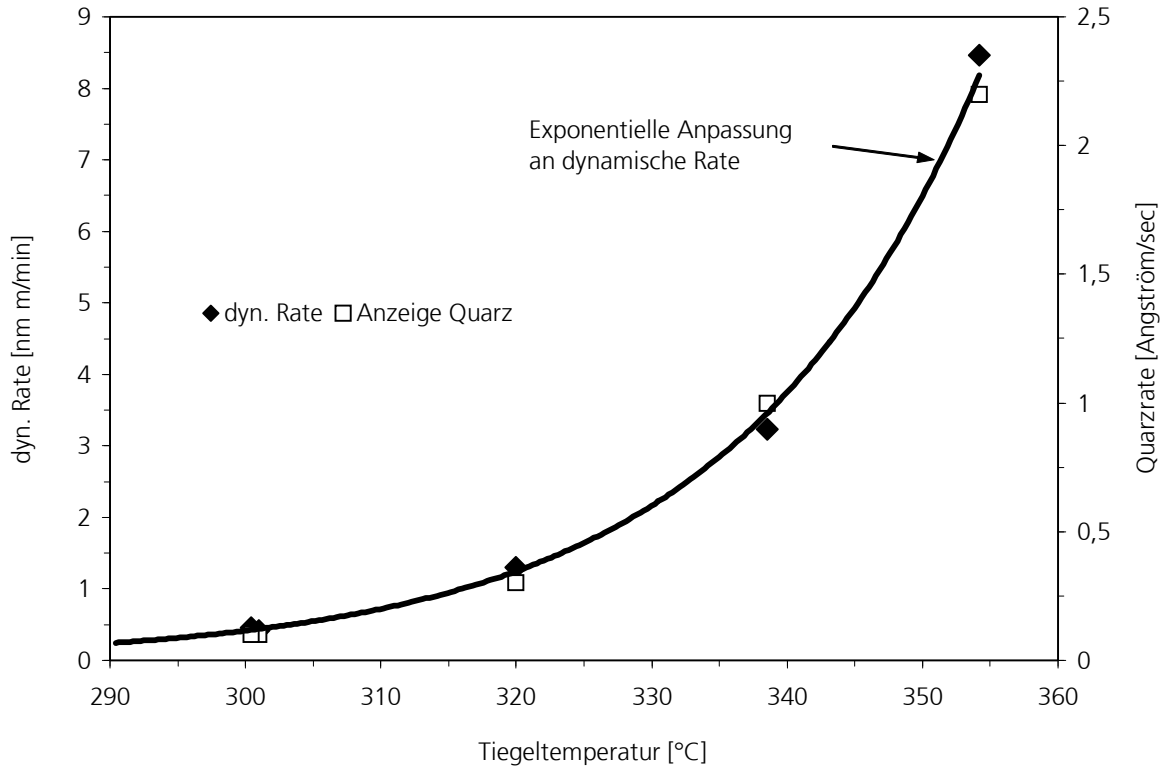


Bild 5.28: Quarzrate und dynamische Rate in Abhängigkeit von der Quellentemperatur für QAD.

c) Schichtdicke und -homogenität

Im nächsten Schritt ist die Homogenität der Filmdicke über die Fläche der 300 x 400 mm² großen Glassubstrate zu bestimmen. Aufgrund der Quellenkonstruktion ist eine homogene Schichtabscheidung von einer möglichst gleichmäßigen Energieverteilung bzw. einer genügend schnell erfolgenden Thermalisierung des verdampften organischen Materials anhängig. Ein Maß für den Grad der Thermalisierung des organischen Dampfes ist die mittlere freie Weglänge λ der Gasteilchen im Verdampferrohr. Neben der Teilchenzahldichte N_V ist diese auch vom Wirkungs- oder Stoßquerschnitt q abhängig und berechnet sich wie folgt:

$$\lambda = (\sqrt{2} * N_V * q)^{-1} \qquad (5.4)$$

mit $N_V = P / k * T$ und $q = \pi * d^2$

Dabei ist N_V die Teilchendichte im Verdampferrohr und eine Funktion von dem im Rohr vorherrschenden Druck und der eingestellten Temperatur. Der Wirkungsquerschnitt q ist abhängig vom Durchmesser d der organischen Moleküle und wird mit **d = 1 nm** angenommen. Der Faktor $\sqrt{2}$ ergibt sich aus der Berücksichtigung der Relativbewegung der Teilchen im Gas zueinander. Für eine Rohrtemperatur von 470 °C lässt sich die mittlere freie Weglänge wie in Tabelle 5.17 gezeigt abschätzen.

Druck P im Verdampferrohr	mittlere freie Weglänge λ
10^{-2} hPa	2,3 10^{-1}m
10^{-4} hPa	2,3 10^{1} m
10^{-6} hPa	2,3 10^{3} m
10^{-8} hPa	2,3 10^{5} m

Tabelle 5.17: Mittlere freie Weglänge λ der organischen Moleküle im Verdampferrohr.

Aus Tabelle 5.17 ergibt sich, dass die Thermalisierung der organischen Moleküle umso länger dauert, je geringer der Druck im Verdampferrohr ist. Deshalb wird zum Nachweis der Schichtdickenhomogenität eine Depositionsrate gewählt, die im unteren Temperaturbereich der Quelle liegt und damit ungünstige Abscheidebedingungen zur Folge hat. Tabelle 5.18 zeigt für die einzelnen organischen Materialien die Parameter der Deposition und die Ergebnisse der Schichthomogenitäten. Die Bestimmung der Filmdicke erfolgt dabei an Messpunkten entsprechend der in Bild 5.9 gezeigten Anordnung.

Probe #	Tiegel [°C]	Rohr [°C]	Oszillation n x v [m/min]	Quarzrate [nm/sec]	dynamische Rate [nm m/min]	Schichtdicke [nm]	Schicht-homogenität [%]
TNATA	433	470	2 x 0,2	1,8	9,98	99,82	2,1
NPB	280	330	10 x 0,2	0,9	1,62	81,14	2,6
Alq_3	335	360	2 x 0,2	4,9	12,08	120,84	2,7
QAD	290	360	18 x 0,2	0,1	0,41	37,21	1,7

Tabelle 5.18: Schichtdicke und -homogenität der einzelnen organischen Stoffe.

Zur Bestimmung der Gleichmäßigkeit der Schichtdicke sowohl über die Höhe von 300 mm als auch lateral über 400 mm wird für die Schichten aus Tabelle 5.18 über beide Richtungen die Filmdicke in Abständen von 10 mm vermessen. Die Ergebnisse für die einzelnen organischen Stoffe sind in Tabelle 5.19 zu sehen.

Probe #	Schichtdicke [nm]		Schichthomogenität [%]	
	vertikal	horizontal	vertikal	horizontal
TNATA	99,32	100,05	2,70	0,85
NPB	79,97	80,15	3,13	1,15
Alq_3	120,12	120,29	2,94	0,44
QAD	37,32	37,31	1,97	0,56

Tabelle 5.19: Vertikale und horizontale Schichtdicke und -homogenität der einzelnen organischen Materialien.

Mit den aufgeführten Abscheideparametern kann die Deposition von organischen Dünnfilmen auf 300x400 mm² großen Glassubstraten durchgeführt werden. Für das TNATA-Material ist die Gleichmäßigkeit der Schichtdicke aus Tabelle 5.19 sowohl über die Höhe von 300 mm als auch über die Länge von 400 mm in den Diagrammen 5.29 sowie 5.30 explizit gezeigt.

Für alle Materialien liegt die vertikale und horizontale Schichtdickenschwankung unterhalb der geforderten Spezifikationsgrenze von 5%.

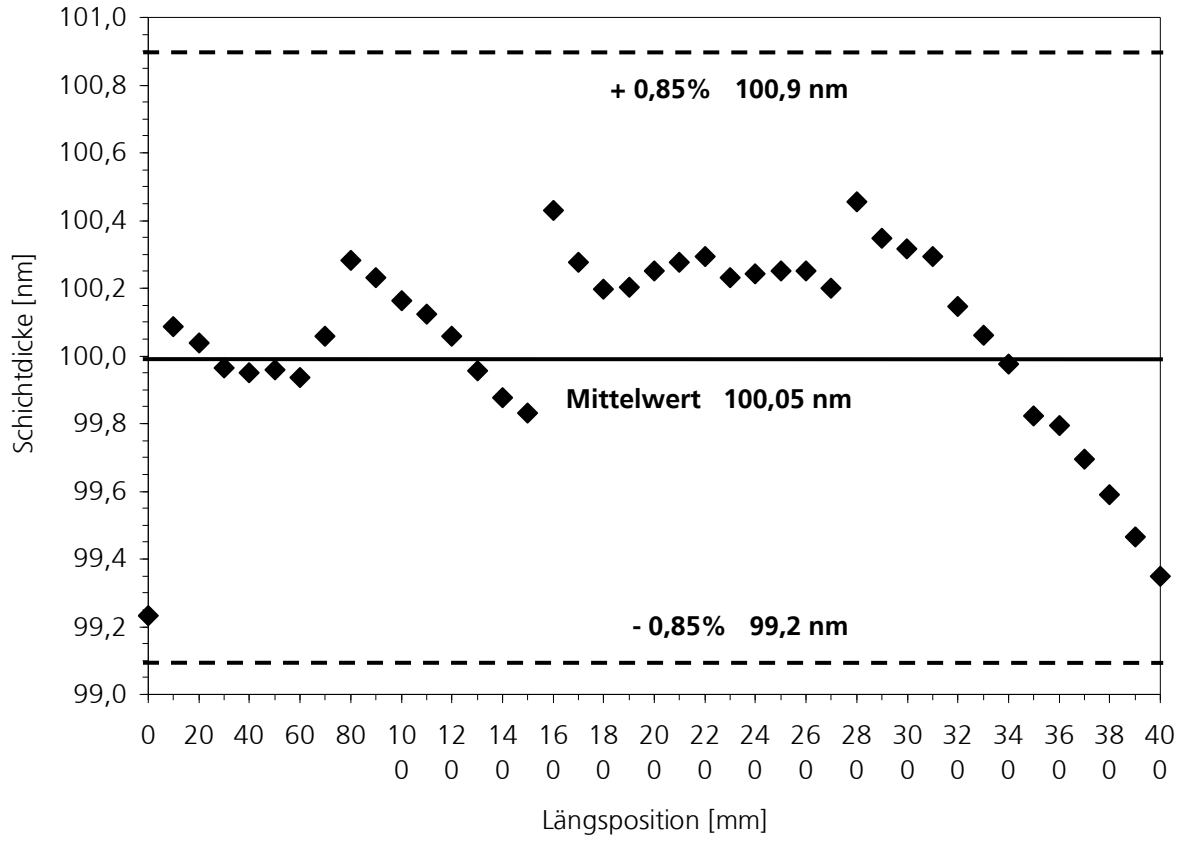


Bild 5.29: Horizontale Schichtdickenhomogenität der TNATA-Schicht aus Tabelle 5.19.

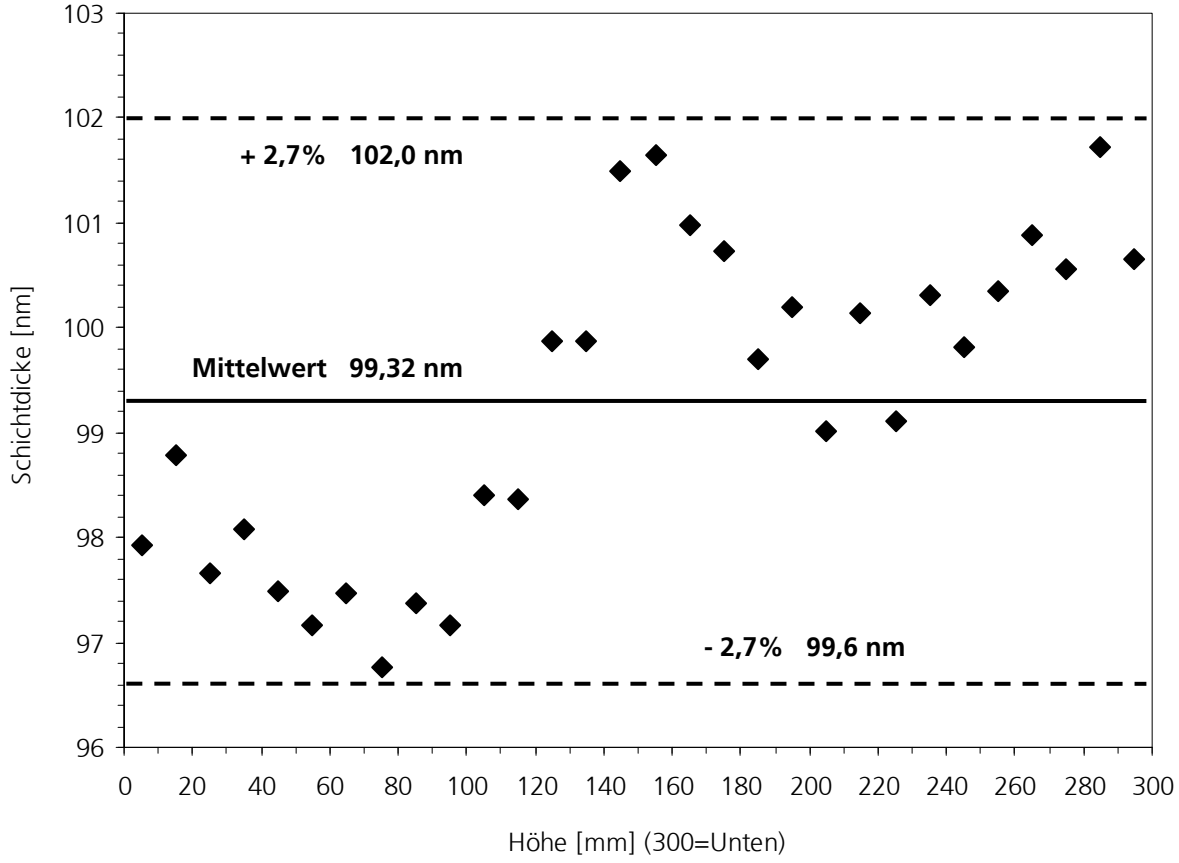


Bild 5.30: Vertikale Schichtdickenhomogenität der TNATA-Schicht aus Tabelle 5.19.

d) Bestimmung des Temperatureintrags in das Substrat

Bei der Erwärmung eines mit amorphen, organischen Schichten bedampften Substrats findet oberhalb der sogenannten Glastemperatur Tg eine Phasenumwandlung der Filme statt, bei der das Material auskristallisiert. Der Wärmeeintrag in das Substrat ist demzufolge möglichst gering zu halten. Für die hier verwendeten organischen Stoffe liegt die kritische Temperaturschwelle bei etwa 95 °C für NPB.

Die Untersuchung des Energieeintrags wird mit den Temperatureinstellungen für das jeweilige Quellenrohr aus Tabelle 5.18 mit ausgeschaltetem Tiegel durchgeführt. Die Präparation des 300 x 400 mm² großen Substrates mit den Thermoelementen erfolgt wie bereits in Abschnitt 5.3.1.2 beschrieben. Die Vorbeifahrt vor den organischen Quellen wird mit geöffnetem Shutter und unterschiedlichen Carriergeschwindigkeiten von 0,1 m/min bis 1 m/min durchgeführt. Bild 5.31 zeigt das dokumentierte Messprotokoll.

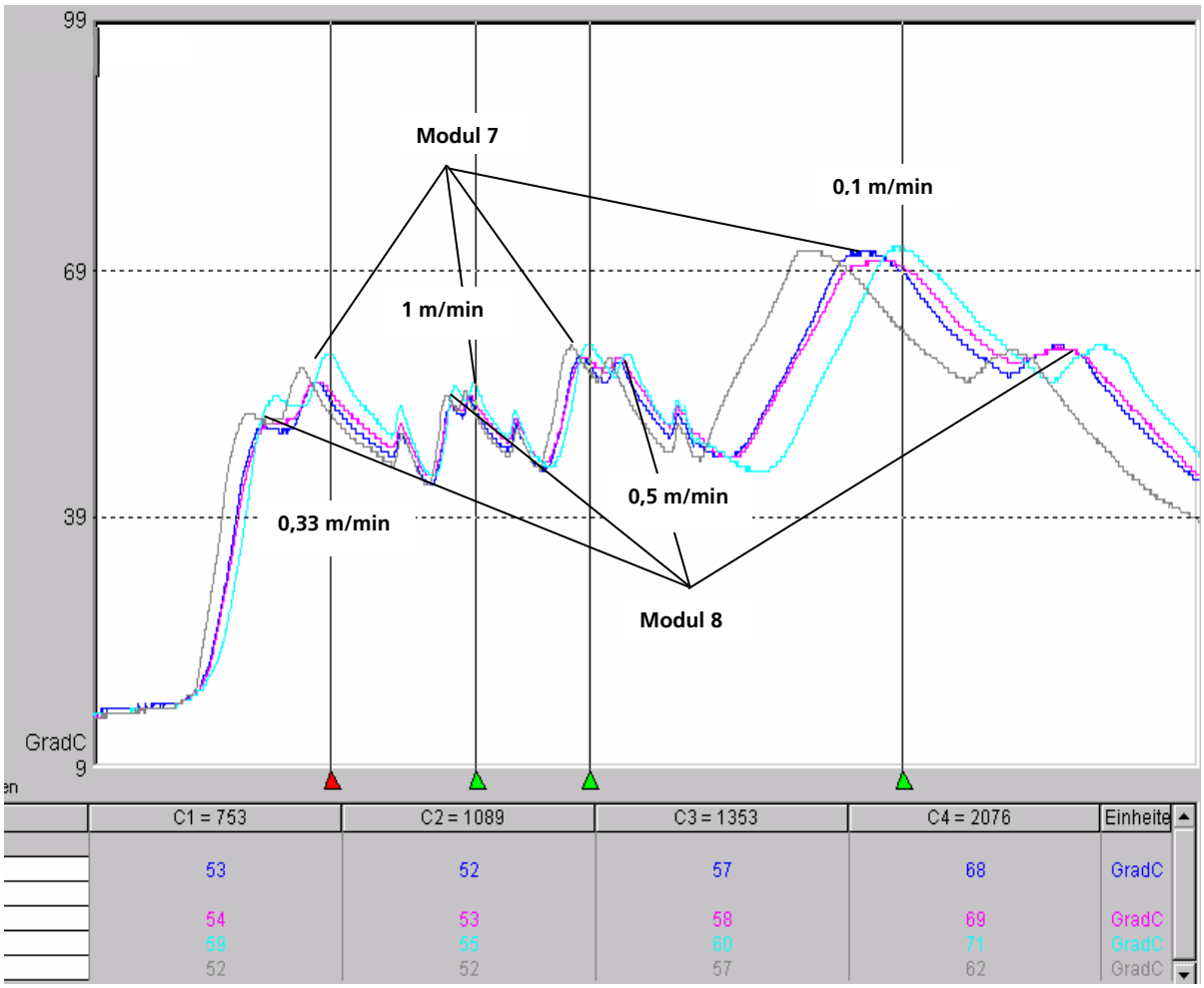


Bild 5.31: Verhalten der Substrattemperatur bei der Durchfahrt durch Modul 7 und Modul 8 mit verschiedenen Geschwindigkeiten.

Es ist das Ansteigen und Abfallen der Temperatur während einer Vorbeifahrt des Carriers an den Quellen in Modul 7 bzw. 8 zu erkennen. Wie zu sehen, erfährt das Substrat eine von der Durchlaufgeschwindigkeit des Substrats abhängige, unterschiedliche Erwärmung im Bereich von 55 °C bis 71 °C. Die Erwärmung des Substrats liegt damit unterhalb der Glastemperaturen Tg für die organischen Materialien.

5.5 Herstellung undotierter organischer Leuchtdioden

Durch den Einsatz neuartiger organischer Halbleiter und der Verwendung einer Zweischichtstruktur zeigten Tang und VanSlyke 1987 Elektrolumineszenz an Dünnschichtleuchtdioden [5]. Dabei wurde durch Verwendung von Alq_3 als Emittermaterial Emission im grünen Spektralbereich erzielt. Seither hat Alq_3 eine weite Verbreitung in organischen Leuchtdioden gefunden. Die wesentlichen Gründe dafür sind in der hohen Schichthomogenität, den guten Elektronen-Transporteigenschaften und der relativ effizienten Fluoreszenzausbeute [55] zu sehen. In den folgenden Jahren wurden OLEDs mit Alq_3 als Emissionsschicht in einer Einfach-Heterostruktur mit unterschiedlichen Löcher-Transportmaterialien [74, 75, 76, 77, 78, 79, 80] untersucht.

In diesem Abschnitt soll die reproduzierbare Herstellung undotierter organischer Elektrolumineszenzbauelemente und die anschließende Optimierung der elektrischen und optischen Eigenschaften im Mittelpunkt stehen. Die Ergebnisse der Untersuchungen an grün emittierenden Elektrolumineszenzdioden mit undotiertem Alq_3 als Emittermaterial werden dargestellt.

Ausgangspunkt ist das Konzept einer sogenannten Dreischicht- oder Doppel-Heterostruktur. OLEDs diesen Typs zeichnen sich dabei durch eine separate Löcher-Transportschicht (HTL) und der daran anschließenden, negative Ladungsträger blockierenden Zwischenschicht (EBL) sowie einer davon getrennten, kombinierten Elektronentransport- und Emissionsschicht (ETL,EML) aus. Der Aufbau einer OLED mit 2-TNATA als HTL, NPB als EBL, Alq_3 als ETL bzw. EML sowie ITO und Magnesium als Anode bzw. Kathode ist in Bild 5.32 dargestellt.

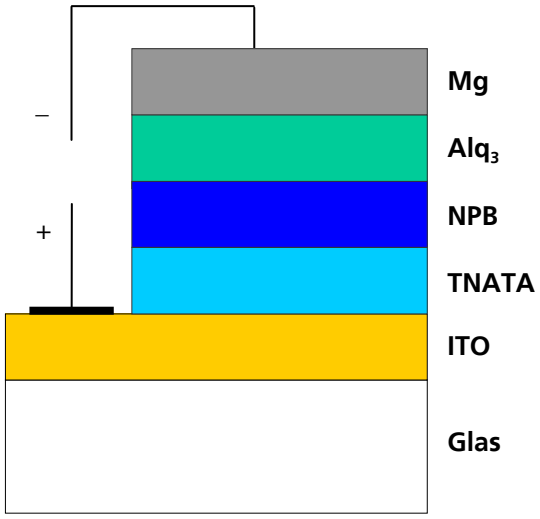


Bild 5.32: Schichtenfolge einer grün emittierenden OLED mit Einfach-Heterostruktur.

Die funktionelle Eigenschaft der Kombination von Löcherleit- und Elektronen-Blockschicht liegt vor allem in einer wirkungsvollen Entkopplung des Transports beider Ladungsträgerarten. Der Transfer von Elektronen zur Anode wird unterdrückt und der Zerfall der Exzitonen ist im Bereich der NPB/Alq_3-Grenzfläche in der Emissionsschicht lokalisiert. Neben den Dicken der Transportschichten wird der Wirkungsgrad dieser Struktur auch über die Breite der Elektronen-Blockschicht bestimmen [63].

Im folgenden sollen der Schichtaufbau und die gemessenen Kennlinien sowie die daraus erzielten charakteristischen Größen der organischen Leuchtdioden mit einer Doppel-Heterostruktur dargestellt werden. Ausgangspunkt sind dabei die Untersuchungen von [81].

In Bild 5.33 ist das Energiediagramm einer entsprechenden Leuchtdiode dargestellt. Löcher werden von der ITO-Anode in die TNATA-Schicht injiziert und zur NPB/Alq_3-Grenzfläche transportiert. Die von der Mg-Kathode in das LUMO-Niveau des Alq_3-Films injizierten Elektronen gelangen mittels Ladungsträgertransport ebenfalls zur Grenzschicht. Aufgrund des Sprungs in den LUMO-Energien von etwa 0,5 eV zwischen der Elektronenblock- und der Elektronentransportschicht können die negativen Ladungsträger nicht in die NPB-Schicht gelangen und es bildet sich an der Hetero-Grenzfläche eine Elektronen-Akkumulationszone aus. Hingegen ermöglichen die für NPB und Alq_3 gleichen HOMO-Niveaus einen Transport der positiven Ladungsträger in die Alq_3-Emissionsschicht, die dort mit den Elektronen rekombinieren und Exzitonen erzeugen.

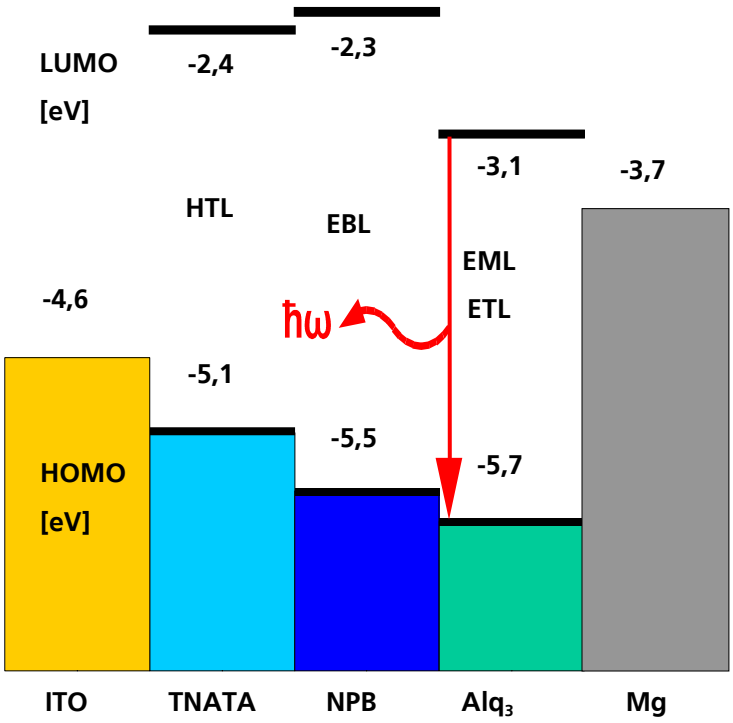


Bild 5.33: Energiediagramm einer grün emittierenden OLED mit Einfach-Heterostruktur

Das Elektrolumineszenzspektrum einer grün emittierenden Leuchtdiode mit einer 60/10/60 nm Schichtenfolge für TNATA/NPB/Alq_3 ist in Bild 5.34 abgebildet. Das Maximum der Emission (Peakwellenlänge) liegt bei etwa 537 nm, die Halbwertsbreite beträgt circa 112 nm. Der Vergleich mit Tabelle 5.2 ergibt eine gute Übereinstimmung der Emissionswellenlängen. Wird bei der Photolumineszenz das S_1-Exziton optisch angeregt, ist in der Elektrolumineszenzdiode die Erzeugung von S_1-Exzitonen als Folge der Elektron-Loch-Rekombination maßgebend.

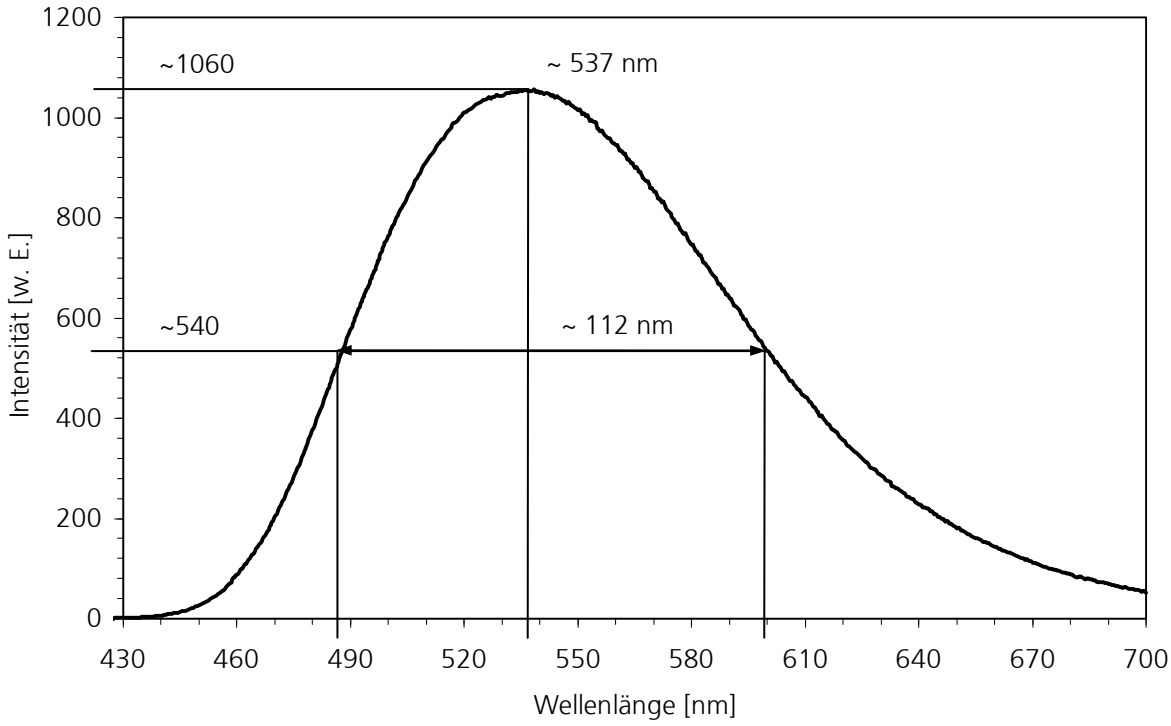


Bild 5.34: Elektrolumineszenzspektrum einer grünen Leuchtdiode mit einer Alq_3- Emissionsschicht.

5.5.1 Variation der organischen Schichtdicken

Um den Einfluss der Schichtdicken der einzelnen Transport- bzw. Blockschichten auf das Verhalten einer OLED zu bestimmen, werden Leuchtdioden mit unterschiedlichen Filmdicken für TNATA und Alq_3 untersucht. In den Bildern 5.35 bis 5.37 sind die Ergebnisse für die Strom- und Leistungseffizienz sowie die Leuchtdichte mit unterschiedlichen Schichtkombinationen für TNATA und Alq_3 aufgeführt. Die Dicke der Elektronen-Blockschicht wird mit 10 nm konstant gehalten.

Wie in Bild 5.35 zu sehen, zeigt die Betrachtung der Stromeffizienz, aufgetragen gegen die Stromdichte, für abnehmende TNATA-Schichtdicken keine eindeutige Tendenz. Bei einer Abnahme der Löcher-Transportschicht auf 45 nm ergibt sich eine innerhalb der Messgenauigkeit unveränderte Stromeffizienz, verglichen mit einer 60 nm starken TNATA-Schicht. Wird die Dicke des Löchertransporters weiter auf 30 nm reduziert, zeigt sich ein deutlicher Abfall der Stromeffizienz.

Grundsätzlich kann das Verhalten von Leuchtdioden, die bis auf unterschiedliche Dicken der funktionellen Schichten baugleich sind, hinsichtlich der Leuchtdichte durch elektrische und/oder optische Eigenschaften erklärt werden. Mit Verminderung der TNATA-Schichtdicke ist beispielsweise eine Verschiebung des Ladungsträgergleichgewichts hin zu einer Erhöhung der Löcherkonzentration in der OLED und damit an der NPB-Alq_3-Grenzfläche verbunden. Dies kann zur Erzeugung von Ladungsträger-Transfer-Exzitonen führen (sogenannte Exziplex-Bildung), welche ihre Energie nicht an ein Frenkel-Exziton im Alq_3 abgeben können [63]. Als Folge davon sinkt die Quantenausbeute und damit die Leuchtdichte. Bei gleicher Spannung bedeutet eine abnehmende Gesamt-Schichtdicke der OLED andererseits einen Anstieg des elektrischen Feldes, was den Transport der Löcher durch die NPB-Alq_3-Grenzfläche unterstützt und einer Exziplex-Bildung entgegenwirkt.

Die Messung zeigt jedoch eine signifikante Änderung der Stromeffizienz bei einer Schichtdicke von 30 nm für den Löchertransporter. Dies ist auf die Abhängigkeit der Lichtauskopplung aus der OLED von der Dicke der funktionellen Schichten zurückzuführen. Ein dünner werdender TNATA-Film zeigt erst unterhalb einer Schichtdicke von etwa 40 nm ein abnehmendes optisches Auskopplungsverhalten.

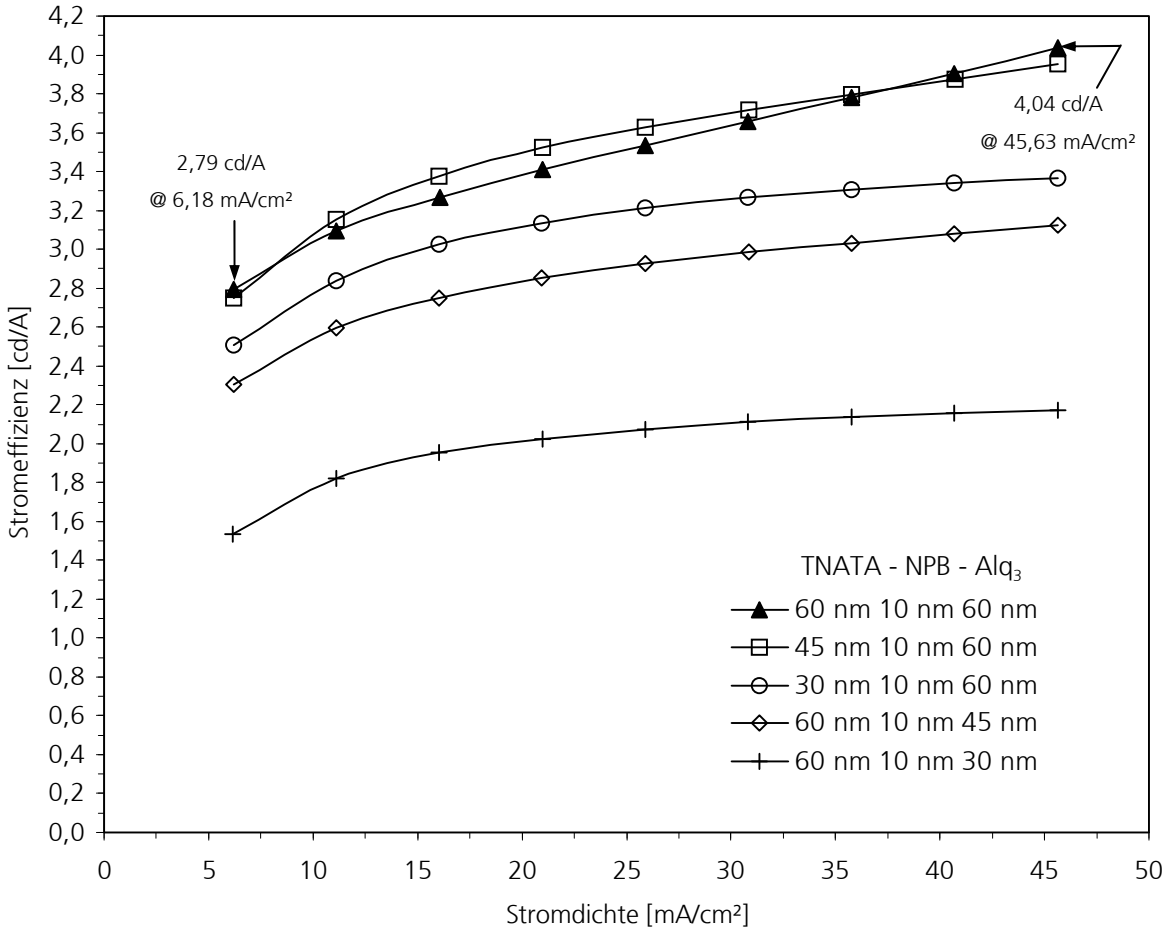


Bild 5.35: Stromeffizienz-Stromdichte-Kennlinien von OLEDs mit unterschiedlichen TNATA-Alq_3-Schichtdicken. Die NPB-Filmdicke ist mit 10 nm konstant gehalten.

Für geringer werdende Dicken der Alq_3-Schicht mit sonst konstant gehaltenen Filmbreiten zeigt die Stromeffizienz η_c einen signifikanten Abfall. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Rekombinationszone mit abnehmender Alq_3-Breite immer näher an den Metallkontakt rückt und damit die Exzitonen sehr effizient an der Kathode gelöscht werden. Ein zunehmender Teil der Elektronen-Lochpaare zerfällt dadurch strahlungslos. Die Exzitonen diffundieren dabei durch die Elektronen-Transportschicht in Richtung Mg-Kontakt. Ein Exziton in der Nähe der leitfähigen Oberfläche der Magnesiumschicht gibt seine Energie über eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung (Förster-Transfer) [17] an ein freies Elektron im Metall ab. Der Löschungsprozess findet in bis zu 10 nm Entfernung [82] von der Metallkathode statt. Die Diffusionslängen der Exzitonen [83,84] liegen im Bereich von 20 nm bis 30 nm. Zusätzlich ist noch die Eindringtiefe der Löcher in die Alq_3 Schicht von 5 nm bis 10 nm zu berücksichtigen. Dadurch erklärt sich zum einen der gemessene Leuchtdichteabfall bei einer 45 nm Dicken Alq_3-Schicht. Die Wirkung des Löschungsprozesses, die Diffusionslänge der Exzitonen und die Eindringtiefe der Löcher ergeben zusammen eine Reichweite, die etwa der 45 nm starken Elektronentransportschicht entspricht. Andererseits ist der signifikante Unterschied zwischen der 45 nm und der 30 nm breiten Alq_3-Schicht ebenfalls durch den oben dargestellten Löschungsprozess erklärbar. Durch eine weitere Annäherung der Rekombinationszone an die Metallkathode verstärkt sich die Auslöschung der Exzitonen. Zudem findet bei dieser geringen Entfernung des Rekombinationszentrums von dem Magnesiumkontakt keine konstruktive Interferenz mehr mit Reflektionen an der Kathode statt.

In Bild 5.36 sind die Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien für unterschiedliche TNATA- und Alq_3-Schichtdicken aufgezeigt. Aufgrund des abnehmenden elektrischen Feldes in der OLED mit insgesamt zunehmender organischer Schichtdicke zeigt die Leuchtdiode mit 60 nm TNATA, 10 nm NPB und 60 nm Alq_3 im Vergleich mit den anderen Schichtdickenkombinationen bei gleicher Leuchtdichte die höchste Spannung. Der geringe Unterschied in der Leuchtdichte zwischen den Dioden mit 45 nm bzw. 30 nm Alq_3 ist möglicherweise auf unterschiedliche elektrische Eigenschaften der ITO-Substrate zurückzuführen (siehe dazu auch Bild 5.38).

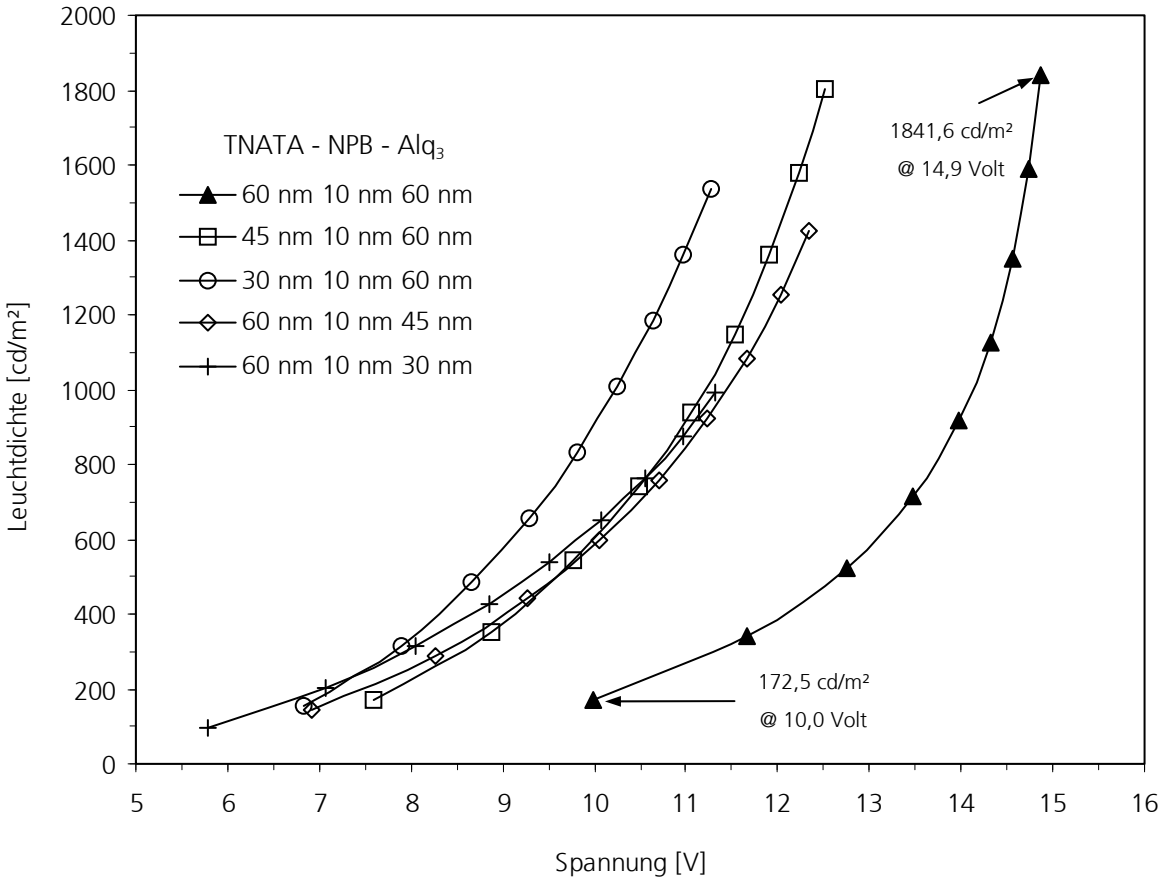


Bild 5.36: Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien von OLEDs mit unterschiedlichen TNATA-Alq_3-Schichtdicken. Die NPB-Filmdicke ist mit 10 nm konstant gehalten.

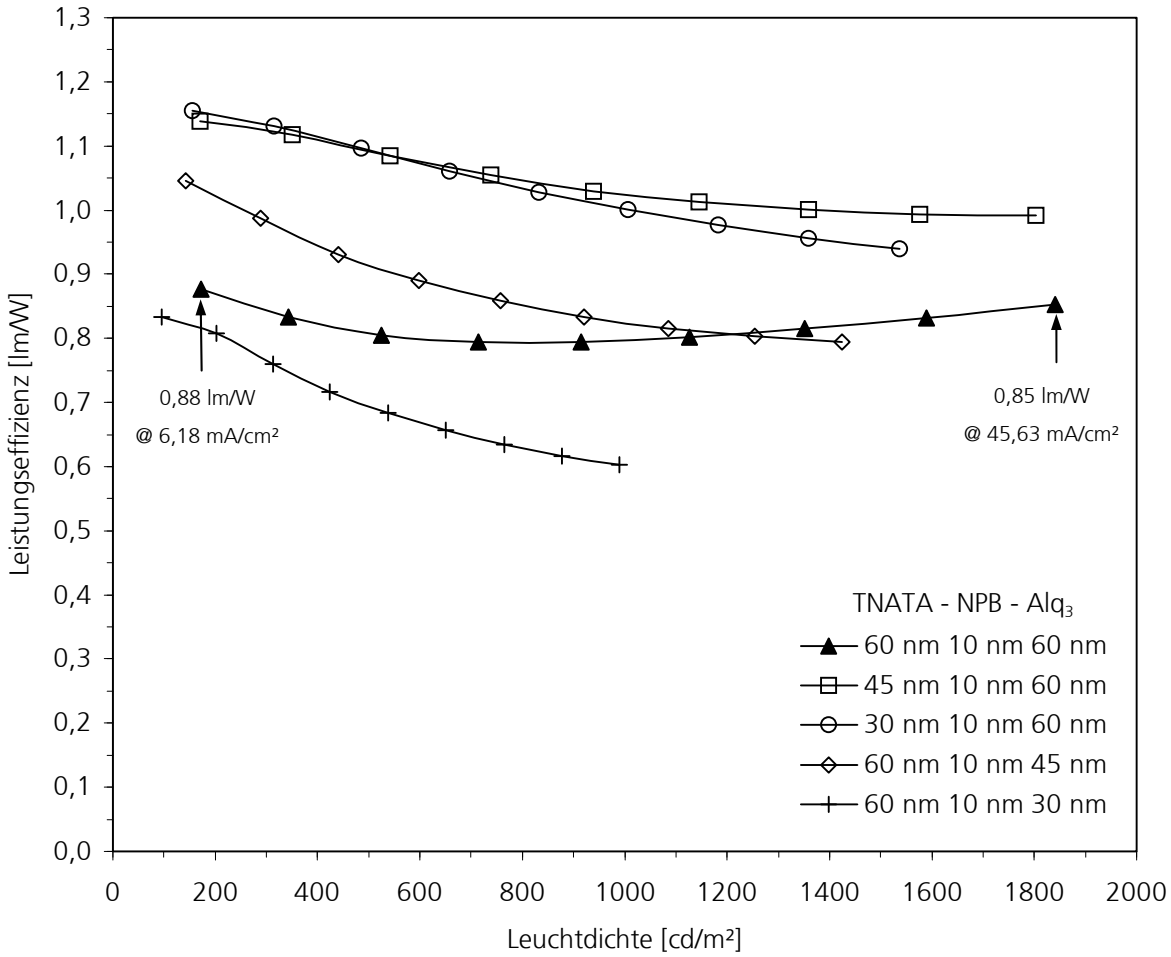


Bild 5.37: Leistungseffizienz-Stromdichte-Kennlinien von OLEDs mit unterschiedlichen TNATA-Alq_3-Schichtdicken. Die NPB-Filmdicke ist mit 10 nm konstant gehalten.

In Diagramm 5.37 ist die Leistungseffizienz η_p in Abhängigkeit von der Leuchtdichte dargestellt. Da bei der Berechnung von η_p die jeweils an der OLED anliegende Spannung mit eingeht, erzielen Leuchtdioden mit TNATA-Dicken von 45 nm bzw. 30 nm eine deutlich höhere Leistungseffizienz als eine 60/10/60 nm Diode. Ein ähnliches Verhalten ist auch bei unterschiedlicher Alq_3-Schichtdicke zu erkennen. Der geringe Luminanzwirkungsgrad η_p für eine 30 nm dünne Alq_3-Filmdicke ist durch den oben beschriebenen Löschungsprozess an der Kathode bedingt. Für eine 45 nm starke Alq_3-Schicht ist der strahlungslose Zerfall der Exzitonen vergleichsweise weniger ausgeprägt.

Aufgrund der in den Diagrammen 5.35 bis 5.37 dargestellten Ergebnisse stellt eine OLED mit einer 45 nm TNATA, 10 nm NPB und 60 nm Alq_3 Schichtenfolge die optimale Leuchtdiode dar. Ein solches Bauelement zeigt jedoch extrem starke Degradationserscheinungen, was zu Lebensdauern von teilweise nur wenigen Minuten führt. Offensichtlich bewirkt ein Ladungsträgerungleichgewicht zugunsten der Löcher eine starke Oxidation (Elektronenabgabe) des Emittermaterials [107, 110], das dabei entstehende Alq_3-Radikalkation ist instabil. Es wird deshalb eine Leuchtdiode mit einer 60/10/60 nm Schichtenfolge für TNATA/NPB/Alq_3 als undotiertes Standardbauelement festgelegt.

5.5.2 Streuung der OLED-Eigenschaften aufgrund unterschiedlicher Substratqualität

Neben der Wahl der in einer OLED verwendeten organischen Materialien haben auch die elektrooptischen Eigenschaften der Substrate einen Einfluss auf die Güte und Reproduzierbarkeit von Leuchtdioden. Beispielsweise zeigt die ITO-Anode je nach Filmdicke und Herstellungsverfahren (heiße oder kalte Schichtabscheidung) starke Unterschiede im Transmissionsverhalten und in der Leitfähigkeit. Aus unter-

schiedlichen Chargen stammende Substrate können deshalb bei gleichem Schichtaufbau zu organischen Leuchtdioden mit voneinander abweichenden Eigenschaften führen.

Bild 5.38 zeigt die Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien für Standard-Leuchtdioden, die eine identische Schichtenfolge aufweisen (150 nm ITO, 60 nm TNATA, 10 nm NPB, 60 nm Alq_3, 150 nm Mg), jedoch zu unterschiedlichen Zeitpunkten hergestellt sind. Zum Vergleich ist die Kennlinie der 60/10/60-Diode von Bild 5.37 mit aufgeführt.

Die starke Schwankung in der Einsatzspannung ist einerseits auf die Verwendung von Substraten zurückzuführen, die unterschiedlichen Chargen entstammen. Zusätzlich ist auch die Reproduzierbarkeit der Schichtdicken für das jeweilige organische Material als Einflussfaktor zu nennen.

Im Gegensatz zu Diagramm 5.38 stammen die in den Bildern 5.35 bis 5.37 gezeigten Messergebnisse von Dioden, die auf Substraten hergestellt wurden, die alle der gleichen Produktcharge angehören und damit identische Probeneigenschaften aufweisen.

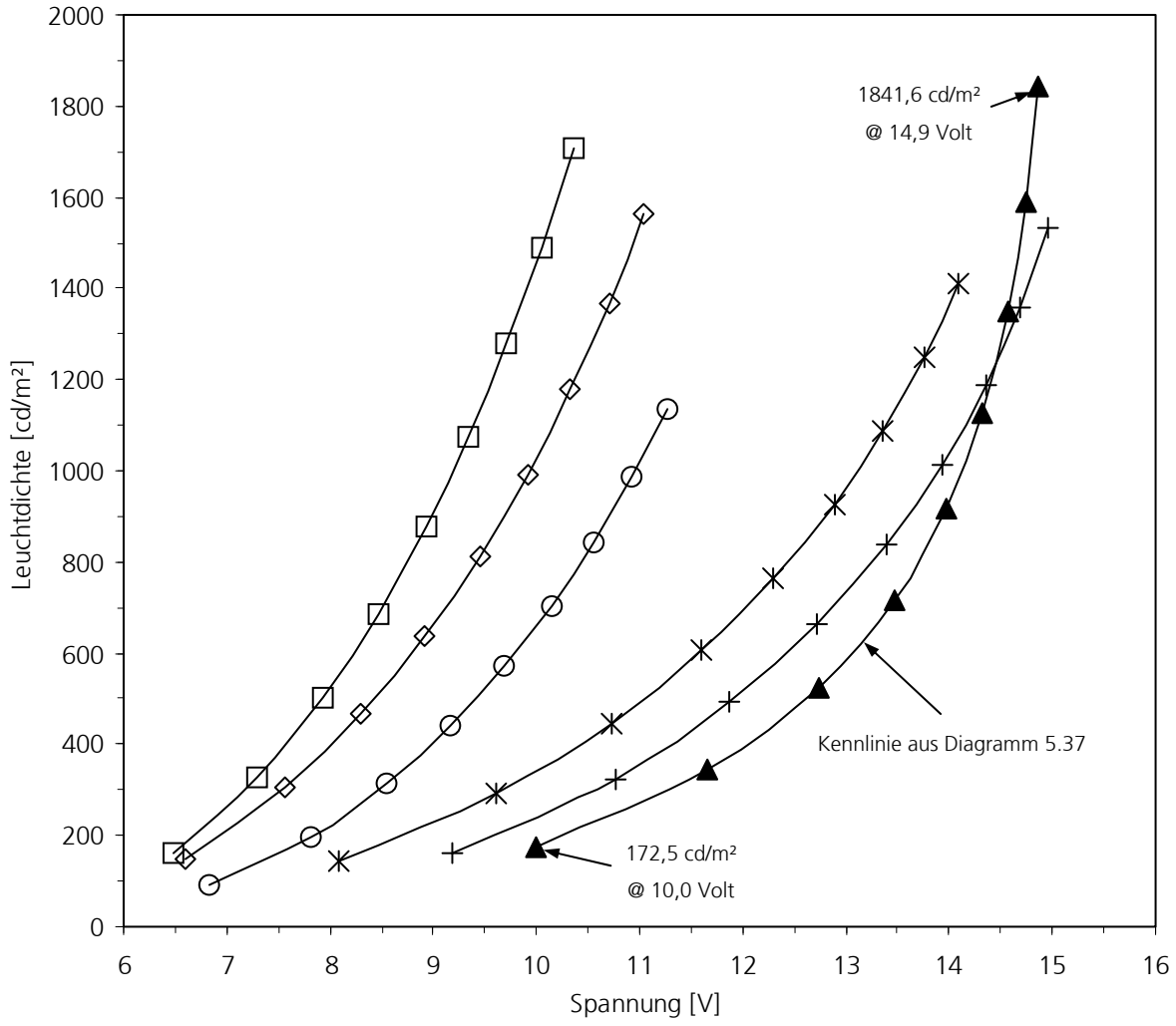


Bild 5.38: Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien von OLEDs mit einer Schichtenfolge aus 60 nm TNATA, 10 nm NPB und 60 nm Alq_3 auf gleichartigen ITO-Substraten von unterschiedlichen Chargen.

Bild 5.39 zeigt für die Dioden aus Bild 5.38 das Stromdichte-Stromeffizienz-Verhalten. Es ist ebenfalls eine deutliche Streuung festzustellen. Die relative Streuung der Betriebsspannung ist dabei deutlich ausgeprägter als die der Effizienz. Der kritische Parameter hierfür ist die Austrittsarbeit des ITO-Kontaktes. Diese ist stark von der Stöchiometrie bzw. dem Abscheideprozeß der ITO-Schicht und der Vorbehandlung der Anode vor dem Aufdampfen der organischen Schichten abhängig.

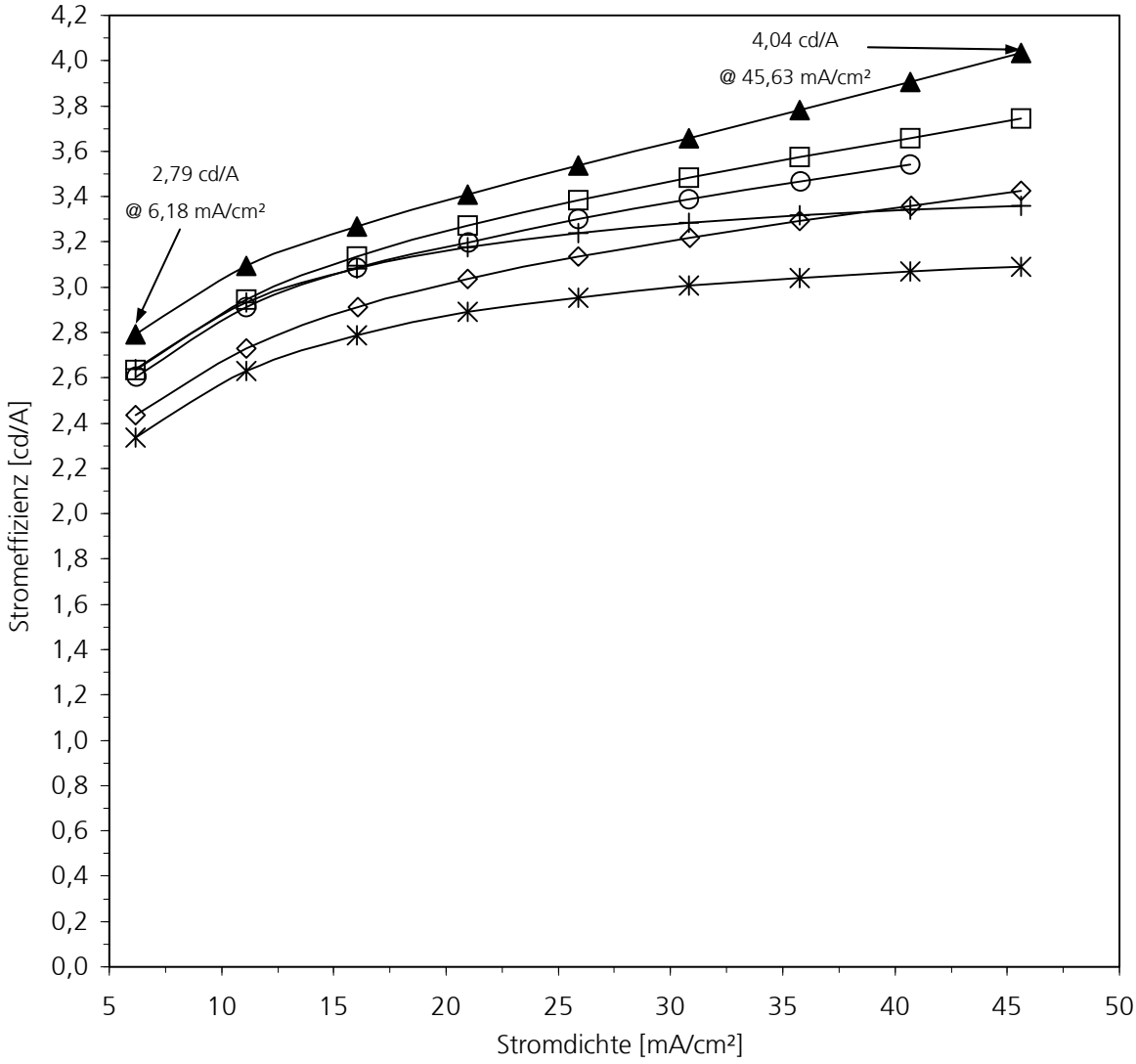


Bild 5.39: Stromdichte-Stromeffizienz-Kennlinien von OLEDs mit einer Schichtenfolge aus 60 nm TNATA, 10 nm NPB und 60 nm Alq_3 auf gleichartigen ITO-Substraten von unterschiedlichen Chargen.

In Diagramm 5.40 ist das Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Diagramm einer OLED mit einer Schichtenfolge wie in Bild 5.30 dargestellt. Ausgehend von -10 Volt in Sperrichtung wird die Spannung alle 2,5 Sekunden in Schritten von 0,2 Volt bis +10 Volt (Durchlassrichtung) erhöht und wieder in demselben Modus bis -10 Volt abgesenkt. Zu jedem Spannungswert erfolgt eine Messung des zugehörigen Stroms und der Leuchtdichte. Aus den Strom-Spannungs-Messwerten lässt sich das Sperr- oder Gleichrichtungsverhältnis Gv bestimmen, das wie folgt definiert ist:

$$Gv = | I (+U) | / | I (-U) | \qquad (5.5)$$

Dabei kennzeichnet +U bzw. -U die jeweilige, vom Betrag gleiche Betriebsspannung. Bei maximaler Ansteuerung (±10 Volt) ergibt sich ein Sperrverhältnis von $<5 \times 10^7$.

Die in Diagramm 5.40 erkennbaren Hysteresen werden nach [126] zum einen auf lokalisierte Ladungsträger in Fallenzuständen innerhalb der organischen Schichten zurückgeführt. Darauf deutet eine signifikante Abhängigkeit der Stromstärke von der Richtung des Spannungsdurchlaufs hin. Bei den Haftstellen kann es sich um Verunreinigungen des organischen Materials handeln oder um diffundierende Ionen als Folge von Oxidationsvorgängen bzw. deren Zerfallsprodukte (Alq_3-Radikalkation). Die Ausprägung der Hysterese ist auch von der Geschwindigkeit der Spannungsänderung abhängig [127].

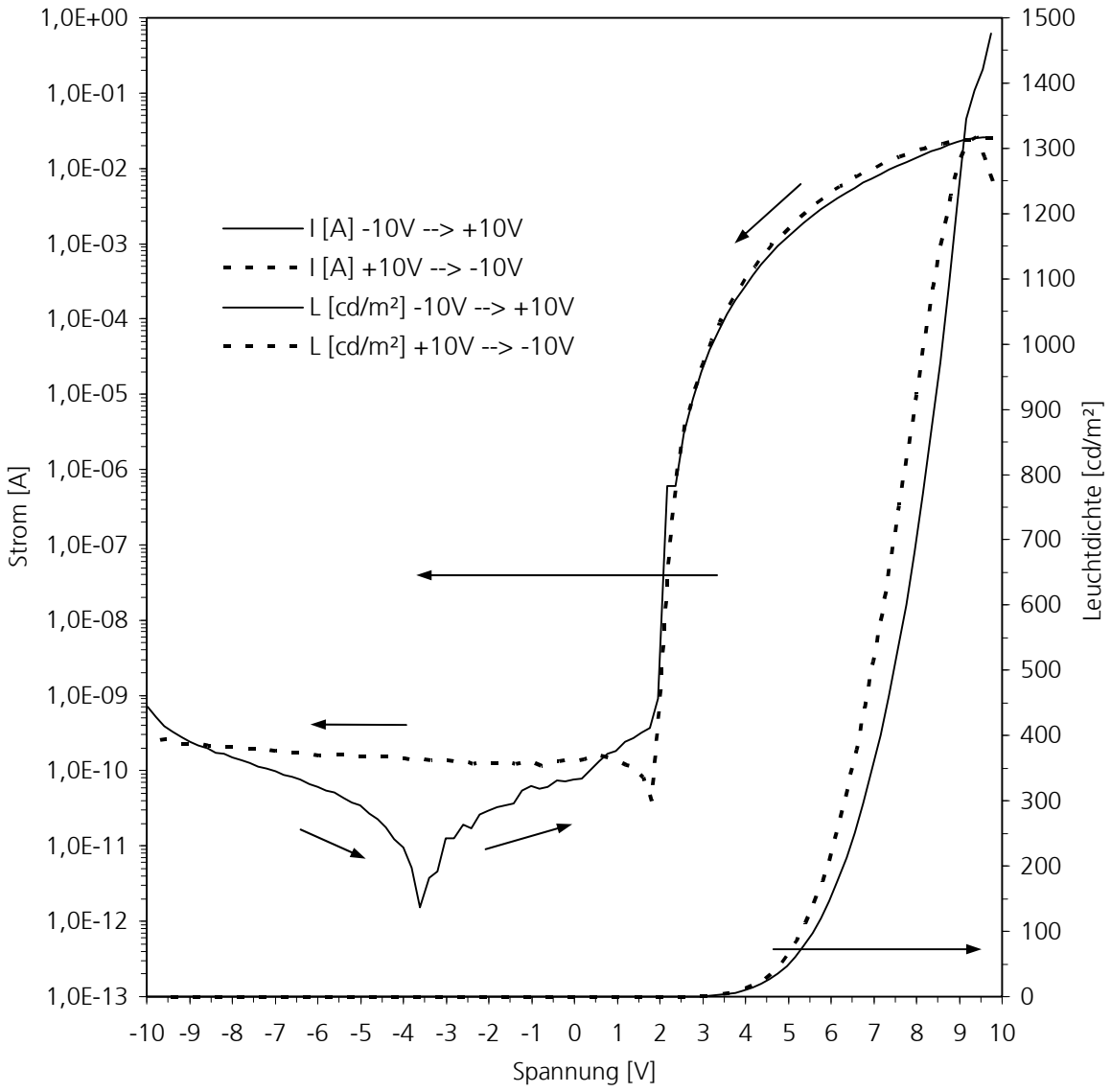


Bild 5.40: Strom-Spannungs-Leuchtdichte-Kennlinie einer OLED mit einer organischen Schichtenfolge aus 60 nm TNATA, 10 nm NPB und 60 nm Alq_3.

Zusätzlich scheint eine Akkumulation von Elektronen an der NPB/Alq_3-Grenzfläche aufzutreten. Diese Annahme wird aus Ergebnissen von niederfrequenten Kapazität-Spannungs-Messungen an Leuchtdioden und vergleichsweisen Untersuchungen des zeitlichen Stromverhaltens einer OLED bei statisch anliegendem Spannungspotential abgeleitet [126].

5.6 OLED mit plasmageätztem ITO

Dieser Abschnitt beschreibt den Einfluss der Behandlung der ITO-Anode mit dem Ionen-Plasmaätzer auf das elektrische Verhalten der emitterdotierten Leuchtdioden. Ziel wird sein, ein Ätzprogramm festzulegen, das eine Reinigung der ITO-Oberfläche und Modifikation der Austrittsarbeit der Anode dahingehend ermöglicht, dass organische Leuchtdioden mit möglichst hoher Leuchtdichte und Stromeffizienz sowie geringer Betriebsspannung realisiert werden können.

Vor dem Aufdampfen der funktionellen Schichten auf das Substrat ist die ITO-Elektrode einem Reinigungs- und Aktivierungsprozess zu unterziehen. Da die einzelnen organischen Schichten nur wenige 10 nm Dicke aufweisen und die OLED sehr empfindlich auf Veränderungen der ITO-Austrittsarbeit reagieren, wirkt sich eine Kontamination der Anode mit Fremdstoffen katastrophal auf das elektrische Verhalten und die Lebensdauer einer OLED aus. Deshalb ist die Oberfläche des ITO-Films zuerst von organischen Resten bzw. Partikeln zu befreien. Dies kann beispielsweise durch einen nasschemischen Reinigungsschritt oder mittels chemisch-mechanischem Polieren (CMP) erfolgen [86, 88]. Da in dieser Arbeit jedoch ITO-Substrate verwendet werden, auf denen sich säure- bzw. lösemittel- und mechanisch empfindliche Lackstrukturen befinden, scheiden diese Optionen aus. Eine andere Möglichkeit besteht in der Behandlung der ITO-Oberfläche mit Reinstsauerstoff oder Ozon [89, 90], jedoch ist die hierfür notwendige Ausrüstung nicht verfügbar. Als Alternative bietet sich ein Reinigungs- bzw. Ätzprozess mittels einer Argon/Sauerstoff-Plasmabehandlung der ITO-Oberfläche an [87].

Dabei werden zum einen die obersten Atomlagen des ITO-Films und sich darauf befindende Stoffe durch Beschuss mit Argonionen des Trägergases aus dem Plasma physikalisch abgetragen. Zusätzlich findet durch den Sauerstoff als Reaktivgasanteil ein chemischer Angriff der Oberfläche durch Oxidation statt. Organische Stoffe werden dabei in ihren gasförmigen Phasenzustand überführt und von der ITO-Schicht desorbiert.

Zum anderen bewirkt der physikochemische Ätzangriff des ITO-Films eine Verminderung der Oberflächenrauhigkeit der Anode. Ein Durchkontaktieren bzw. Kurzschließen der organischen Schichten aufgrund von ITO-Spitzen wird dadurch verhindert. Untersuchungen von [85] zeigen, dass mit der Verringerung der ITO-Rauhigkeit eine Absenkung des OLED-Leckstroms in Sperrichtung einhergeht. Zusätzlich lässt sich die Austrittsarbeit bzw. die Fermienergie der ITO-Oberfläche mittels Oxidation durch den Sauerstoffpartialdruck im Plasma dem HOMO-Niveau des Löchertransporters annähern [91]. Die Ursache dafür liegt in den vorhandenen freien Ladungsträger aufgrund von Sauerstoff-Fehlstellen in der Indium-Zinn-Oxid Schicht. Dadurch stellt das ITO einen entarteten Halbleiter mit n-Dotierung da. Durch Oxidation der ITO-Oberfläche werden die freien Ladungsträger mit Sauerstoffatomen abgesättigt und die n-Dotierung reduziert. Dies führt zu einer geringeren Leitfähigkeit und erhöht die Austrittsarbeit der ITO-Anode.

Die Oberflächenmodifikation der ITO-Anode mittels Plasmabehandlung durch die lineare Ionenätzquelle wird in-situ unmittelbar vor der Deposition der organischen Schichten in der VES 400-Anlage durchgeführt. Der organische Schichtaufbau der Testdioden ist wie folgt gewählt:

60 nm TNATA (Löchertransportschicht)
10 nm NPB (Elektronenblockschicht)
35 nm Alq_3/QAD (dotierte Emitterschicht)
25 nm Alq_3 (Elektronentransportschicht)

Als Kathode werden 150 nm Magnesium aufgedampft. Die verwendeten Parametereinstellungen für die Untersuchung des Einflusses der Reinigung bzw. Aktivierung der ITO-Schicht auf das OLED-Verhalten sind in Tabelle 5.20 gezeigt. Es kommen insgesamt sieben verschiedene Prozesseinstellungen zur Anwendung. Das zweite Experiment wird zusätzlich noch mit den Einstellungen von Fahrt 1 kombiniert. Dabei wird nach Durchführung des Reinigungsprozesses mit den Einstellungen für Fahrt 2 anschließend der Ätzprozess wie in Experiment 1 gefahren.

Wie zu sehen ist, findet mit den gewählten Plasmaeinstellungen keine Materialabscheidung von der Ätzerkathode auf das Substrat statt. Die gemessenen Werte für die Rauhigkeit der ITO-Oberfläche vor und nach der Plasmabehandlung, sind als RMS und R_{max} aufgeführt (siehe Kapitel 5.3.1.3, Abschnitt d). Für die Testfahrt 3 sind mit den Bildern 5.41 bis 5.44 die AFM-Aufnahmen der ITO-Oberfläche vor und nach der Plasmaaktivierung dargestellt. Das Verhalten der OLEDs hinsichtlich Leucht- bzw. Stromdichte sowie Strom- und Spannungseffizienz sind in den Bildern 5.45 bis 5.48 aufgezeigt.

Fahrt (3 Oszillationen)	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*
Ätzleistung [%]	30	75 / *30*	**75**	75	75	75	75
Ar-Fluss [sccm]	-	25 / -	**25**	25	25	20	15
O_2-Fluss [sccm]	65	14 / *65*	**14**	7	21	14	14
Spannung [V]	677,5	1496,6 / *679,3*	1496,2	1512	1502	1508	1498
Leistungseintrag [KW]	0,04	0,24 / *0,04*	0,24	0,18	0,28	0,18	0,14
Druck [hPa]	$3{,}7\cdot10^{-4}$	$3{,}6\cdot10^{-4}$ / *$3{,}7\cdot10^{-4}$*	$3{,}6\cdot10^{-4}$	$3{,}4\cdot10^{-4}$	$4{,}1\cdot10^{-4}$	$3{,}1\cdot10^{-4}$	$2{,}5\cdot10^{-4}$
Abscheidung auf ITO	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein
RMS vor Ätzen [nm]	1,3	1,1	**1,1**	1,3	1,4	1,4	1,2
R_{max} vor Ätzen [nm]	7,7	7,2	**8,1**	8,5	7,6	10,5	10,2
RMS nach Ätzen [nm]	1,4	1,0	**0,9**	1,2	1,0	1,4	1,1
R_{max} nach Ätzen [nm]	9,6	7,2	**4,3**	7,9	7,4	7,6	10,6
Betriebsspannung [V] für 1000 cd/m²	13,6	17,9	**10,5**	11,7	16,7	16,5	18,1
Stromeffizienz [cd/A] für 45 mA/cm²	6,0	4,5	**5,8**	5,6	5,7	4,9	4,9
Leistungseffizienz [lm/W] für 6,2 mA/cm²	1,37	0,96	**1,87**	1,4	1,24	1,15	0,88

Tabelle 5.20: Ätzparameter zur Bestimmung der optimalen ITO-Oberfläche. Die als optimal erkannten Prozessparameter (Fahrt 3) sind fett markiert.

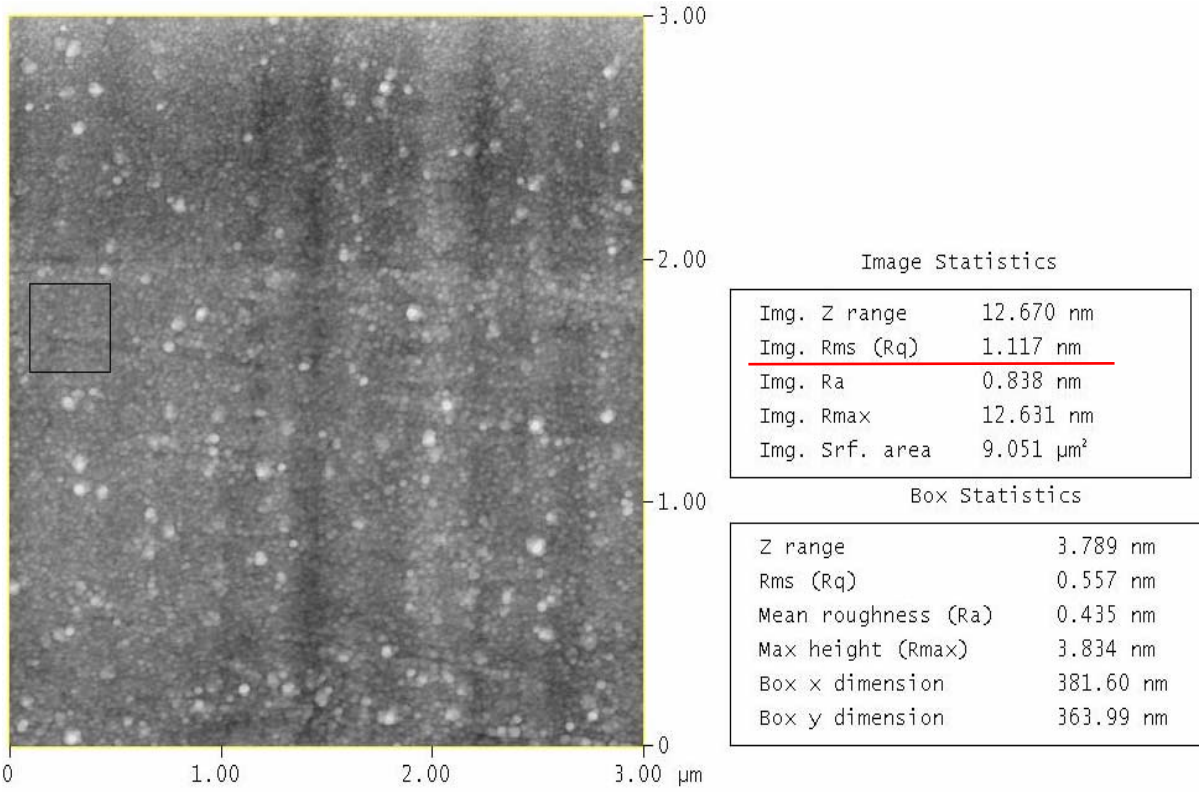


Bild 5.41: AFM-Aufnahme mit RMS-Wert der ITO-Oberfläche vor dem Plasmaätzen mit Fahrt 3 [Messung: Dr. J. Brückner].

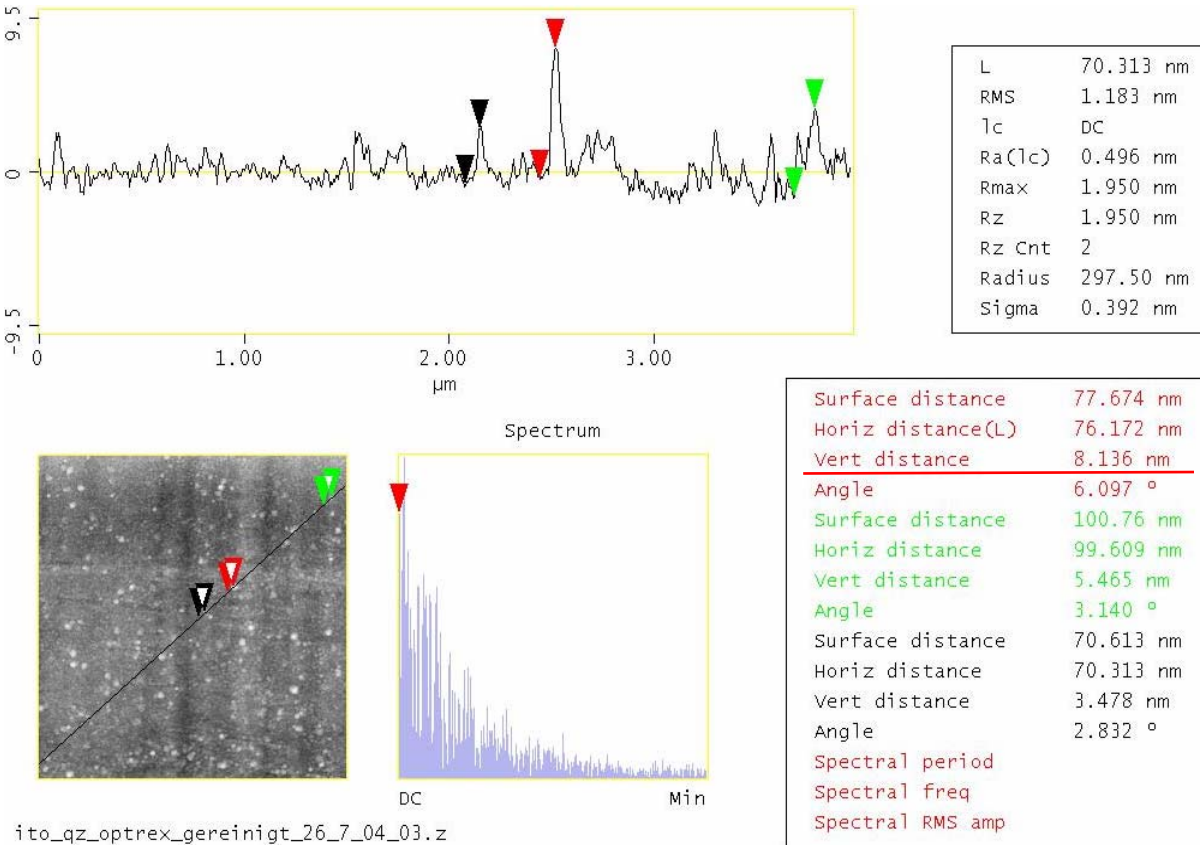


Bild 5.42: AFM-Aufnahme mit R_{max}-Wert der ITO-Oberfläche vor dem Plasmaätzen mit Fahrt 3 [Messung: Dr. J. Brückner].

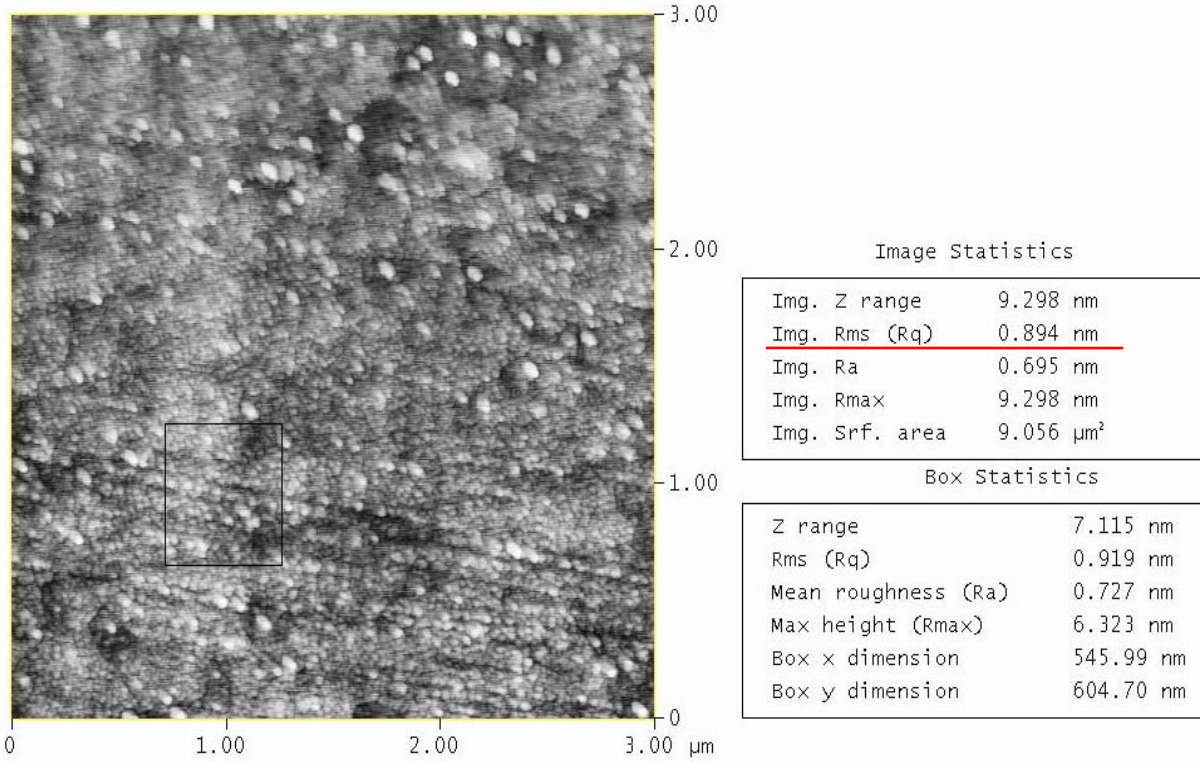


Bild 5.43: AFM-Aufnahme mit RMS-Wert der ITO-Oberfläche nach dem Plasmaätzen mit Fahrt 3 [Messung: Dr. J. Brückner].

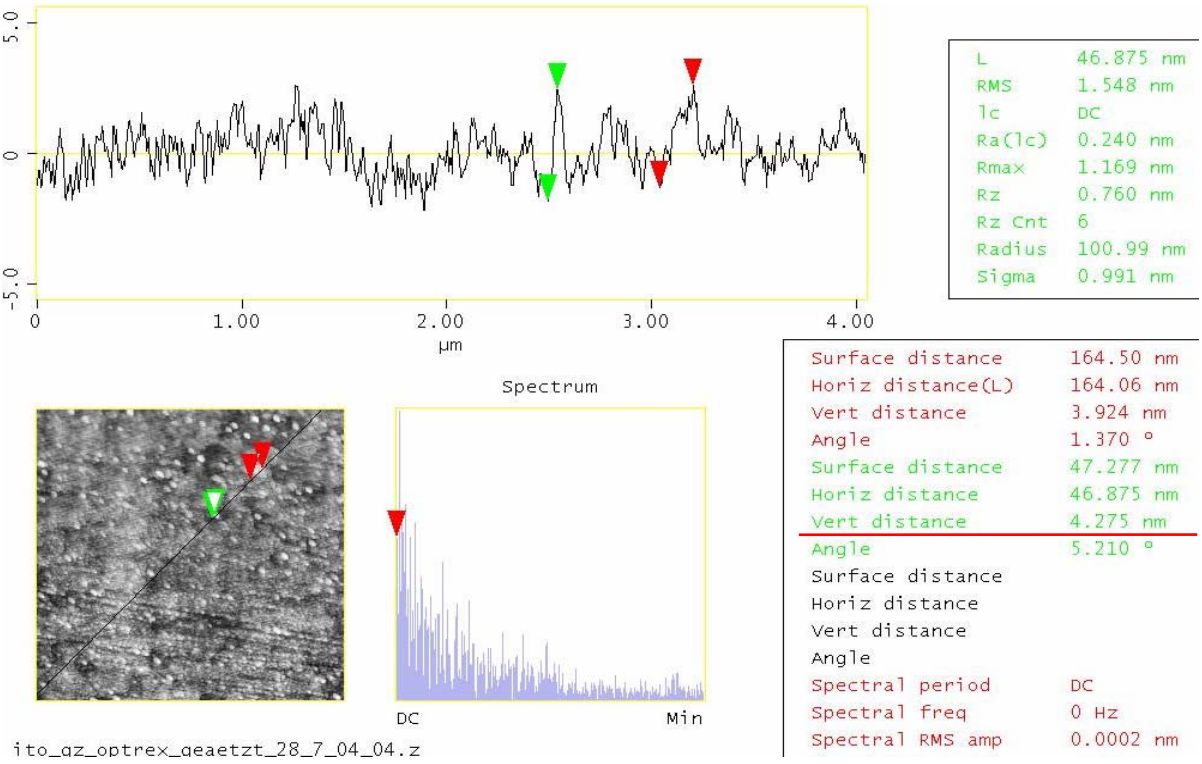


Bild 5.44: AFM-Aufnahme mit R_{max}-Wert der ITO-Oberfläche nach dem Plasmaätzen mit Fahrt 3 [Messung: Dr. J. Brückner].

Aus den AFM-Aufnahmen ist ersichtlich, dass durch die Plasmabehandlung der ITO-Schicht eine deutliche Verminderung sowohl der durchschnittlichen Rauhigkeit (RMS) als auch der maximalen Spitzenhöhe (R_{max}) erreicht wird. Mit der Parameterkonstellation aus Fahrt 3 ergeben sich im günstigsten Fall für den R_{max}-Wert 4,3 nm und 0,9 nm für die RMS-Rauhigkeit.

In Bild 5.45 ist das Leuchtdichte-Spannungs-Verhalten der organischen LEDs für die einzelnen Plasmaprozesse dargestellt. Wie zu sehen, weist die OLED mit der ITO-Plasmavorbehandlung durch Fahrt 3 bei vergleichbaren Leuchtdichten die niedrigsten Spannungswerte auf.

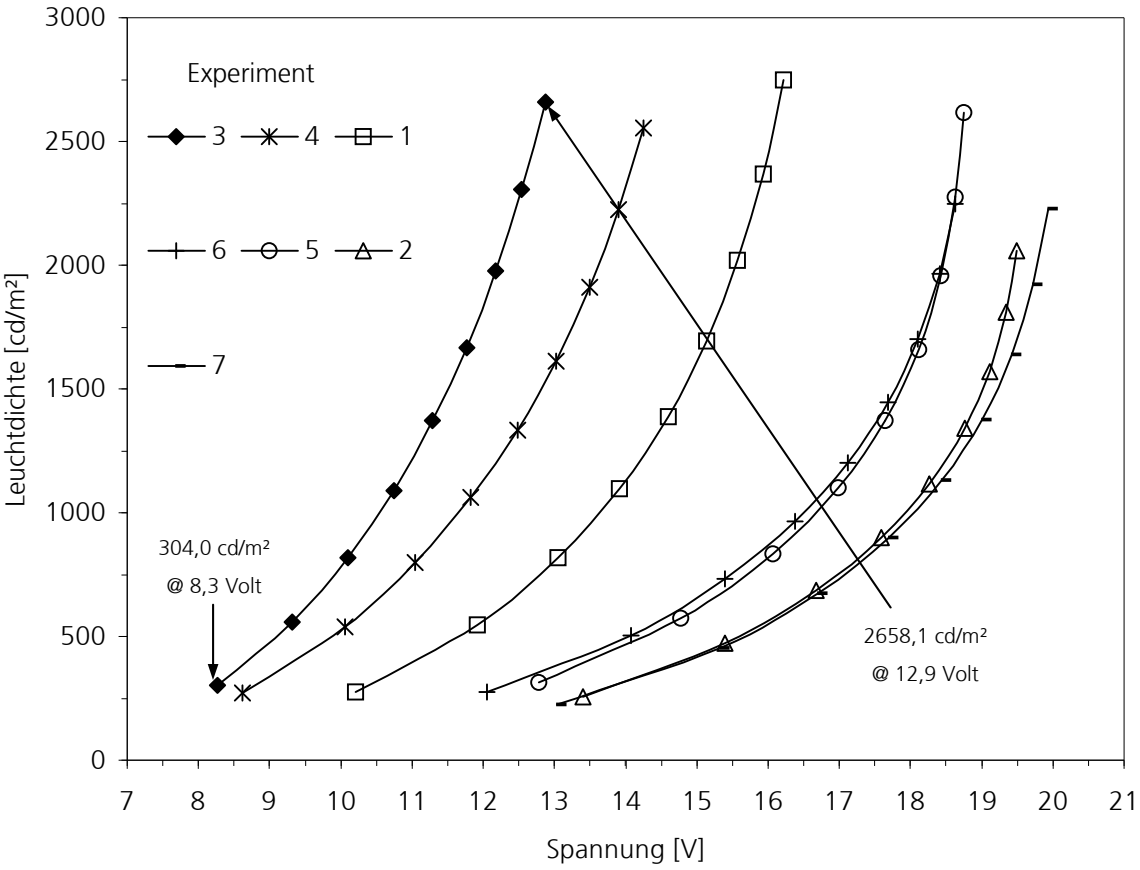


Bild 5.45: Leuchtdichte- Spannungs-Kennlinien von OLEDs mit unterschiedlicher Plasmavorbehandlung der ITO-Anode.

Bild 5.46 zeigt die logarithmische Darstellung der Abhängigkeit der Stromdichte von der Wurzel der Feldstärke. In diesem Richardson-Schottky-Plot ist für die rechts im Diagramm dargestellten Kennlinien bei Stromdichten ab etwa 25 mA/cm² mit zunehmendem elektrischen Feld ein „Abknicken" des Stromverlaufes nach oben zu erkennen. Das deutet auf den Übergang von thermionischer Ladungsträgeremission zu Tunnelinjektion hin. Umgekehrt folgt daraus, dass sich erst mit größerer Feldstärke eine Dreiecksbarriere zwischen ITO und den HOMO-Zuständen des Löchertransporters ausbildet, die schmal genug ist, um durchtunnelt zu werden. Die OLED mit der ITO-Plasmavorbehandlung durch Fahrt 3 zeigt die höchste Stromdichte bei vergleichbarem elektrischem Feld auf. Demzufolge wird mit dieser Parameterkonstellation des Ionenätzers das Ionisationspotential der ITO-Oberfläche dem HOMO-Niveau der Löchertransportschicht am besten angenähert.

In Bild 5.47 ist das Verhalten der Stromeffizienz bei unterschiedlicher Stromdichte für die einzelnen Plasmakonstellationen aufgezeigt. Die ITO-Anode mit der Oberflächenmodifikation durch den Aktivierungsprozess 3 zeigt mit die beste Stromeffizienz bei vergleichbarer Spannung. Das qualitativ gleiche Verhalten ist in Bild 5.48 für die Leistungseffizienz, aufgetragen gegen die Leuchtdichte, zu erkennen.

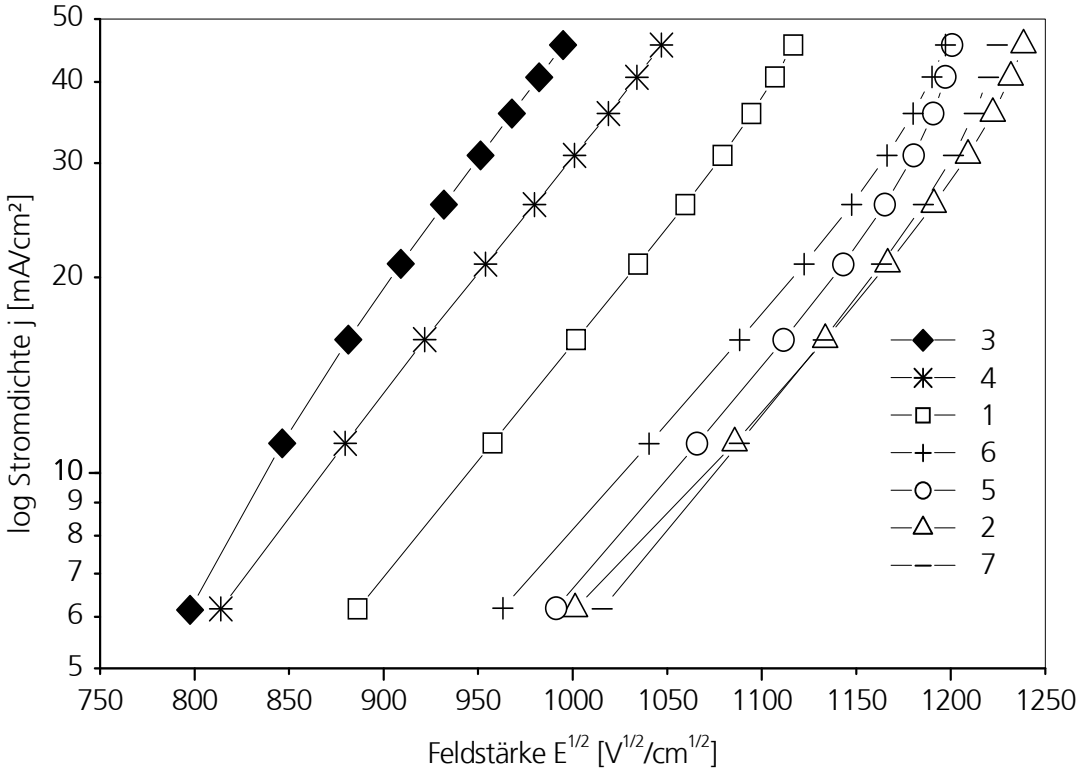


Bild 5.46: Richardson-Schottky-Plot der Kennlinien von OLEDs mit unterschiedlicher Plasmavorbehandlung der ITO-Anode.

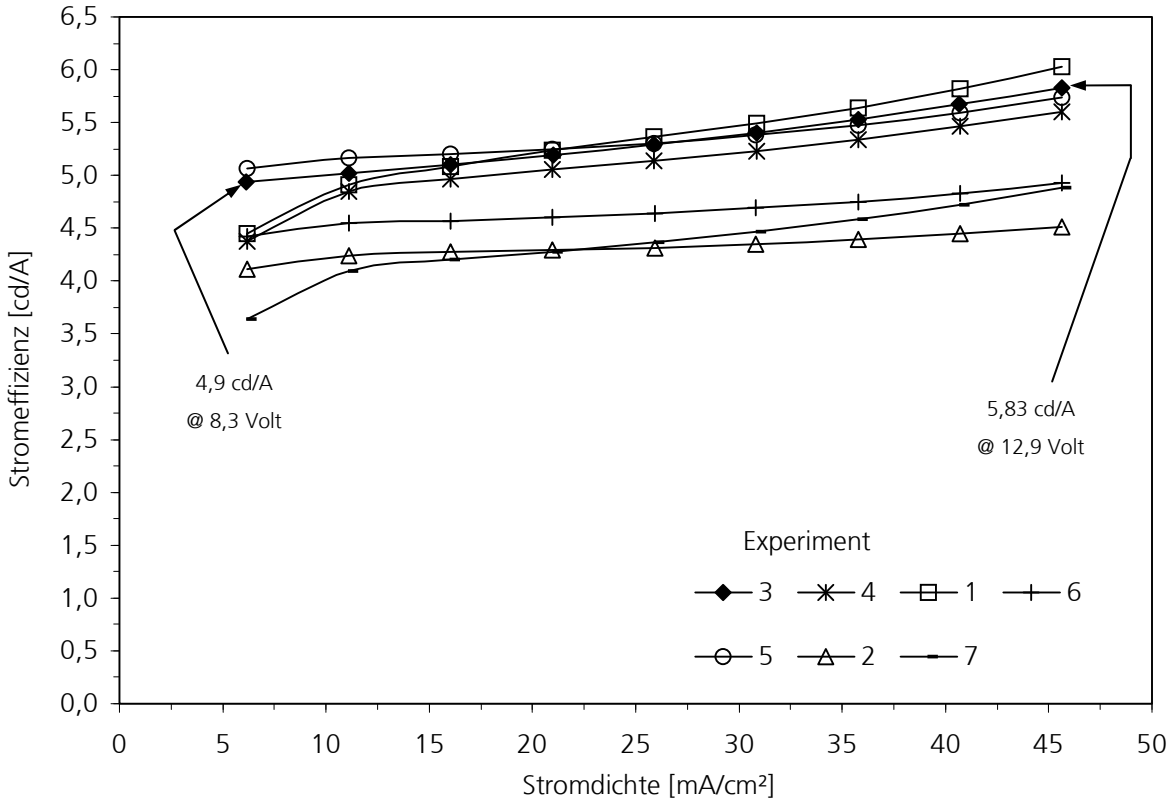


Bild 5.47: Stromeffizienz-Stromdichte-Kennlinien von OLEDs mit unterschiedlicher Plasmavorbehandlung der ITO-Anode.

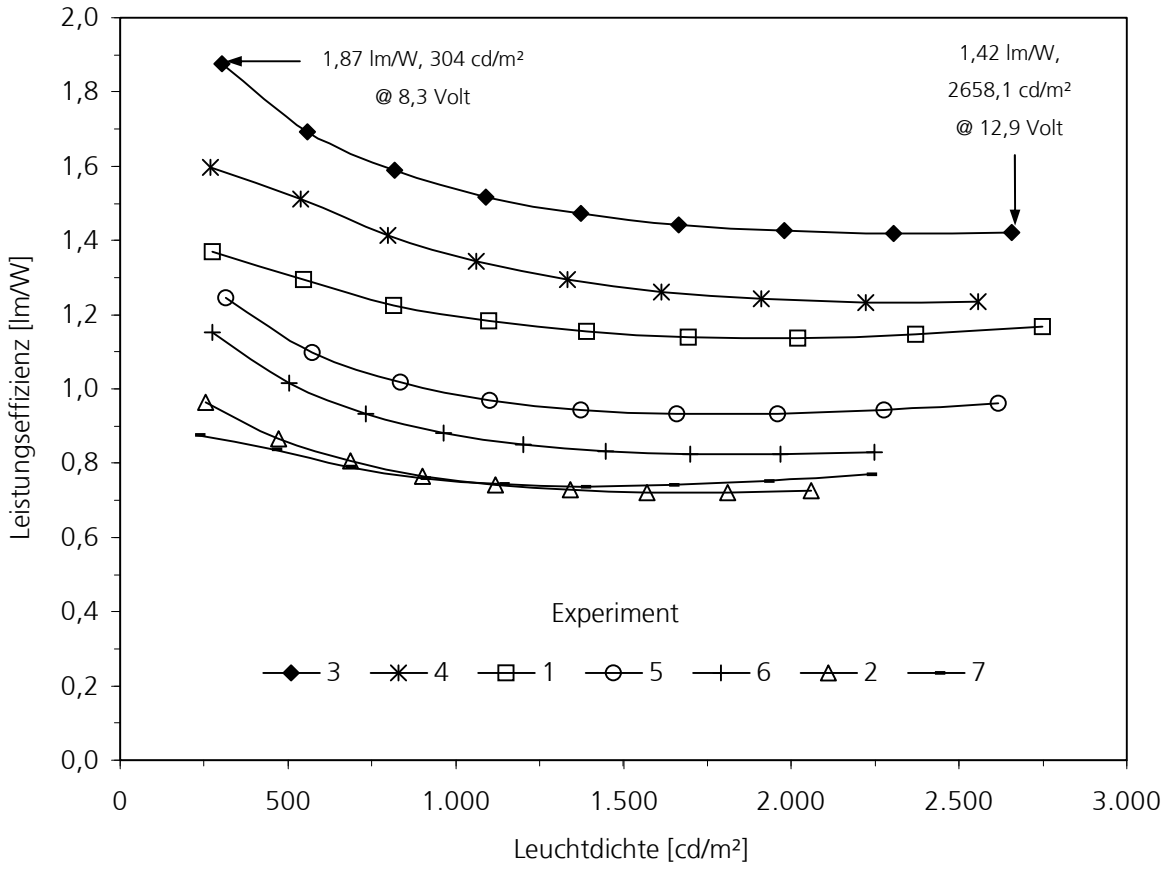


Bild 5.48: Leistungseffizienz-Leuchtdichte-Kennlinien von OLEDs mit unterschiedlicher Plasmavorbehandlung der ITO-Anode.

Wie aus den oben dargestellten Diagrammen ersichtlich, zeigt die ITO-Anode nach der Aktivierungsprozedur mit dem Ätzprogramm 3 hinsichtlich Leucht- bzw. Stromdichte sowie Strom- und Spannungseffizienz die günstigsten elektrischen und topographischen Schichteigenschaften. Für die weiteren Untersuchungen wird deshalb für den linearen Ionenätzer die Parameterkonstellation aus Fahrt 3 als Standardprogramm festgeschrieben.

5.7 Emitterdotierte organische Leuchtdioden

Ziel dieses Abschnitts soll sein, mit Quinacridon (QAD) emitterdotierte Leuchtdioden in Bezug auf die Leuchtdichte, Einsatzspannung sowie die Strom- bzw. Leistungseffizienz zu optimieren. Dazu werden Testfahrten zur Untersuchung der Auswirkungen unterschiedlicher Schichtdicken des organischen Stapels auf die oben genannten Zielgrößen durchgeführt.

Ausgangspunkt der Untersuchungen ist ein Aufbau der OLED in einer Ausführung mit Doppel-Heterostruktur wie für undotierte Leuchtdioden aus Abschnitt 5.5. Der Schichtstapel einer mit QAD emitterdotierten Leuchtdiode zeichnet sich dabei durch eine jeweils separate Emissions- (EML) und Elektronen-Transportschicht (ETL) aus (siehe Bild 5.49).

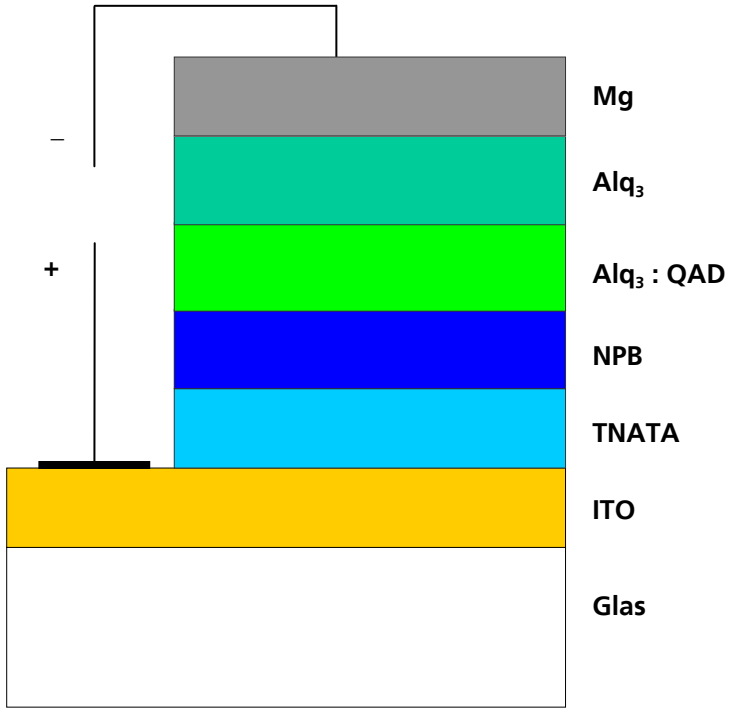


Bild 5.49: Mit QAD emitterdotierte Mehrschicht-OLED.

Motivation der Dotierung ist die Steigerung der Lichtausbeute. Reines Alq_3 weist einen maximalen Fluoreszenz-Quantenwirkungsgrad von etwa 33% auf [55]. Demgegenüber haben Tang et al. gezeigt, dass durch die Einführung von Emissionsschichten mit hochfluoreszenten Dotierstoffmolekülen [84] die Effizienz weiter erhöht werden kann. Da der Absorptionsbereich des QAD-Moleküls einen ausreichenden Überlapp mit dem Emissionsspektrum von Alq_3 besitzt, ist ein effizienter Energieübertrag zwischen Matrixmolekül (hier Alq_3) und Dotand (hier QAD) möglich. Dabei wird durch einen strahlungslosen, sogenannten Förster-Transfer (siehe Abschnitt 5.2) [92, 93] die Exzitonen-Energie des Matrixmoleküls auf das Dotandenmolekül übertragen. Ein anderer Weg der Anregung eines Dotierstoffmoleküls besteht in der Möglichkeit der direkten Ladungsträgerrekombination zu Exzitonen. Materialien aus der Gruppe der Quinacridone sind im grünen Spektralbereich emittierende und für Alq_3 gut untersuchte Emitterdotanden [57, 58, 59, 94]. Bei einer molekularen Dotierstoffkonzentration von etwa 1 mol.-% zeigt die dotierte Schicht eine Effizienz der Photolumineszenz (PL) im Bereich von 80% [93]. Höhere Konzentrationen der Dotierstoffmoleküle und die daraus folgende Akkumulation führt zu angeregten Dimerzuständen, was aufgrund von Exzitonenlöschprozessen in Aggregaten wie z.B. Excimerbildung die PL-Quantenausbeute wieder verringert [85].

Im Folgenden sollen der Schichtaufbau und die gemessenen Kennlinien der organischen Leuchtdioden dargestellt werden. Ausgangspunkt ist dabei die von Böhler [2] angegebene emitterdotierte, optimale organische Stapelfolge mit den jeweiligen Schichtdicken von 55/5/30/30 nm für TNATA, NPB, Alq_3 mit QAD und undotiertem Alq_3.

In Bild 5.50 ist das Energiediagramm einer QAD-dotierten Leuchtdiode dargestellt. Wie zu sehen, befindet sich bei dem emitterdotierten Heterokonzept die Emissionsschicht (EML) zwischen dem Elektronen blockierenden Bereich (EBL) und dem, als reine Elektronen-Transportschicht festgelegten, undotierten Alq_3 (ETL).

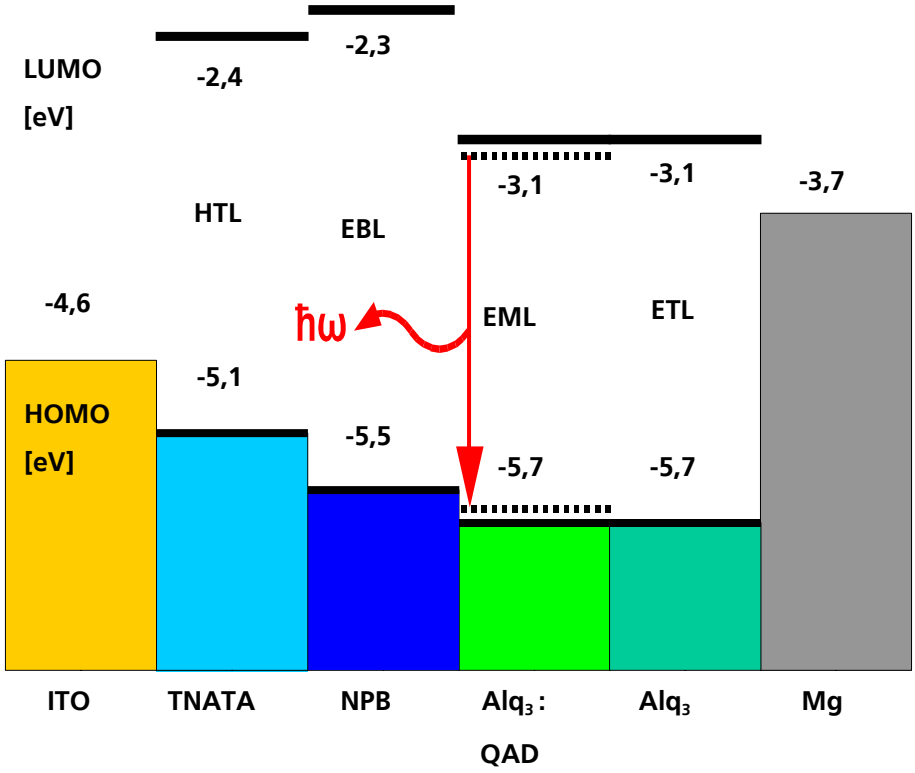


Bild 5.50: Energiediagramm einer Mehrschicht-OLED mit QAD-dotierter Emissionsschicht.

Um den Einfluss der Schichtdicken der einzelnen Transport- bzw. Block- und Emissionsschichten auf das Verhalten einer OLED zu bestimmen, werden Leuchtdioden mit unterschiedlichen Filmdicken für TNATA, NPB, QAD-dotiertem Alq_3 und reinem Alq_3 untersucht. In den folgenden Diagrammen sind die Ergebnisse für die Leuchtdichte sowie die Leistungseffizienz in Abhängigkeit von der Spannung bzw. der Stromdichte mit unterschiedlichen Schichtkombinationen dargestellt.

In der ersten Versuchsreihe soll der Einfluß der NPB-Schichtdicke auf das Verhalten der Leuchtdioden untersucht werden. Dazu werden OLED hergestellt, die für TNATA, NPB, Alq_3 mit QAD und undotiertem Alq_3 Schichtdicken von 55/x/30/30 nm aufweisen. Die Elektronenblockschicht wird variiert und in Dicken von 5 nm, 7 nm und 10 nm aufgebracht.

Wie in Bild 5.51 zu sehen, steigt mit abnehmender NPB-Dicke bei gleicher Spannung die Stromdichte an. Durch die insgesamt abnehmende OLED-Schichtdicke werden aufgrund des größeren elektrischen Feldes mehr Ladungsträger in das Bauelement injiziert. Insbesondere steigt die Feldstärke über die dünner werdende NPB-Schicht an. Aufgrund der Barrieren ist zu erwarten, dass sich Löcher an der TNATA/NPB- und Elektronen an der NPB/Alq_3-Grenzfläche ansammeln. Ein hohes elektrisches Feld über den NPB-Film erleichtert die Löcherinjektion von TNATA nach NPB. Als Folge davon steigt der Strom. Die geringfügig höhere Stromdichte für die 7 nm NBP-OLED im Vergleich zu der 5 nm dicken Blockschicht ist möglicherweise auf Substrat- oder Messeinflüsse zurückzuführen. Qualitativ gleich ist das Verhalten bei Betrachten der Leuchtdichte in Abhängigkeit von der Spannung.

In Diagramm 5.52 und 5.54 ist die Strom- und Leistungseffizienz gegen die Stromdichte bzw. Leuchtdichte abgebildet. Hier ist ein deutlicher Abfall der Effizienzen bei abnehmender NPB-Schichtdicke zu erkennen. Unterhalb einer NPB-Filmstärke von 10 nm liegt die Elektronenblockschicht nicht als homogener, geschlossener Film vor (siehe AFM-Aufnahme in Bild 5.53). Beispielsweise zeigt eine 7 nm starke NPB-Lage Vertiefungen auf (R_{max}-Wert), die im Bereich der Filmdicke liegen. Dadurch ist eine vollständige Ausbildung der NPB/Alq_3-Grenzfläche nicht möglich. Eine Abschätzung aufgrund von Bild 5.53 zeigt, dass die Diodenfläche (~81 mm²) bis zu 10^6 durchgehende Schichtdefekte aufweist. Dies kann zu einem direkten Kontakt des Alq_3 mit dem Löchertransporter führen. Als Folge davon können Elektronen bis an die TNATA-Alq_3-Grenzschicht gelangen und damit zu einer Ausbildung von

Ladungsträger-Transfer-Exzitonen führen [63]. Diese können ihre Energie jedoch nicht an ein Frenkelexziton im Alq_3 abgeben. Dies führt zu einer Abnahme der Quantenausbeute. Je dünner die NPB-Schicht, desto geringerer ist die Strom- bzw. Leistungseffizienz.

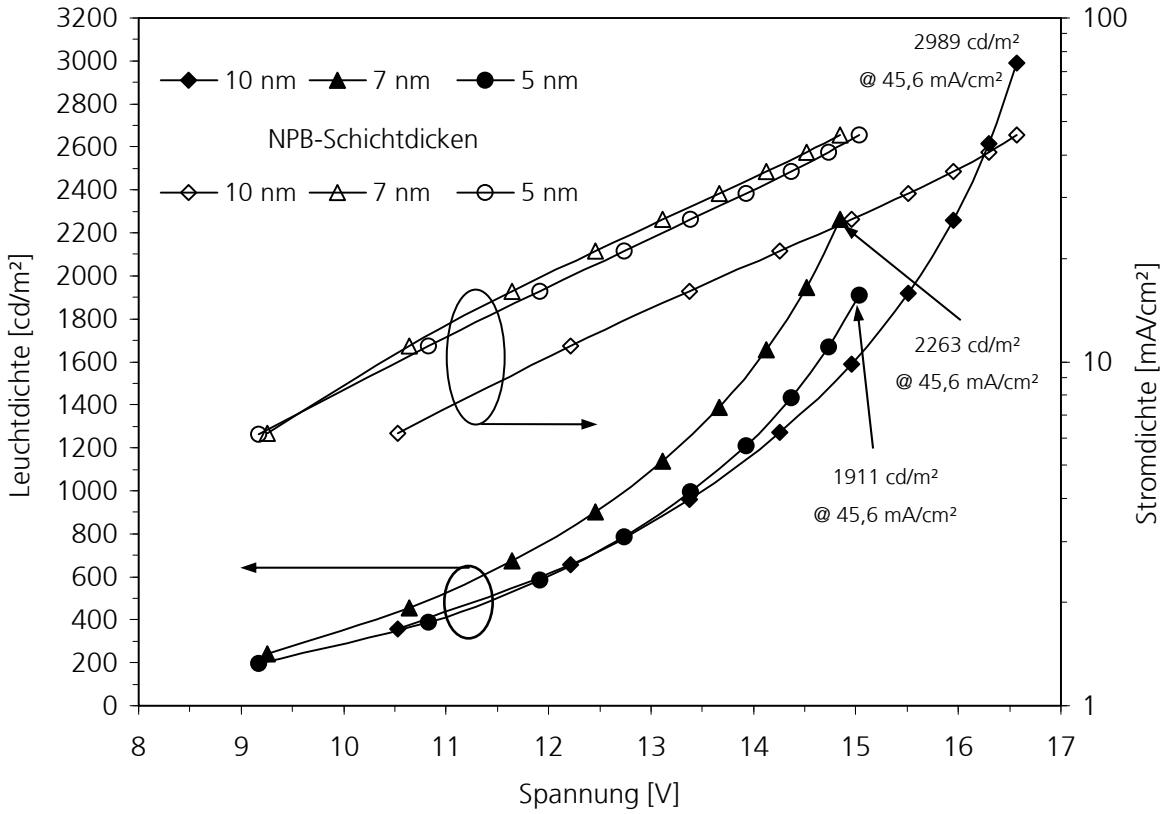


Bild 5.51: Leuchtdichte-Stromdichte-Spannungs-Kennlinien von emitterdotierten OLEDs mit unterschiedlicher NPB-Schichtdicke. TNATA- , Emissions- und Alq_3-Schicht sind mit 55/30/30 nm konstant.

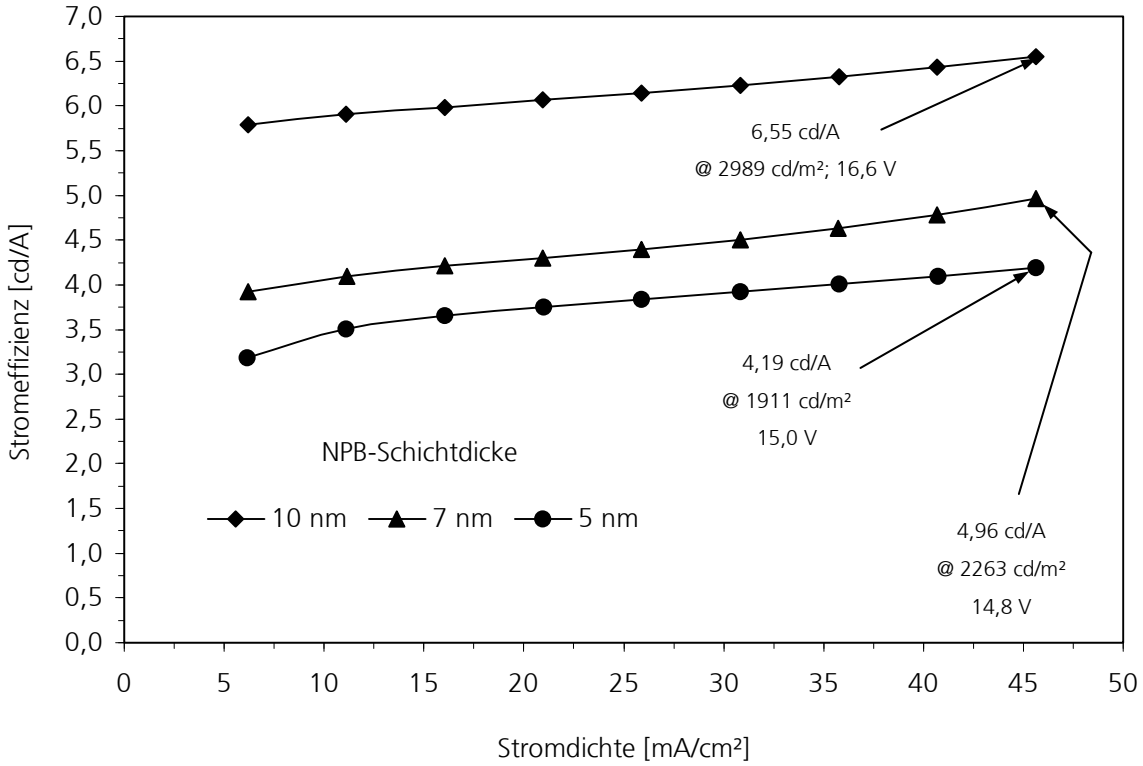


Bild 5.52: Stromeffizienz-Stromdichte-Kennlinien von emitterdotierten OLEDs mit unterschiedlicher NPB-Schichtdicke. TNATA- , Emissions- und Alq_3-Schicht sind mit 55/30/30 nm konstant.

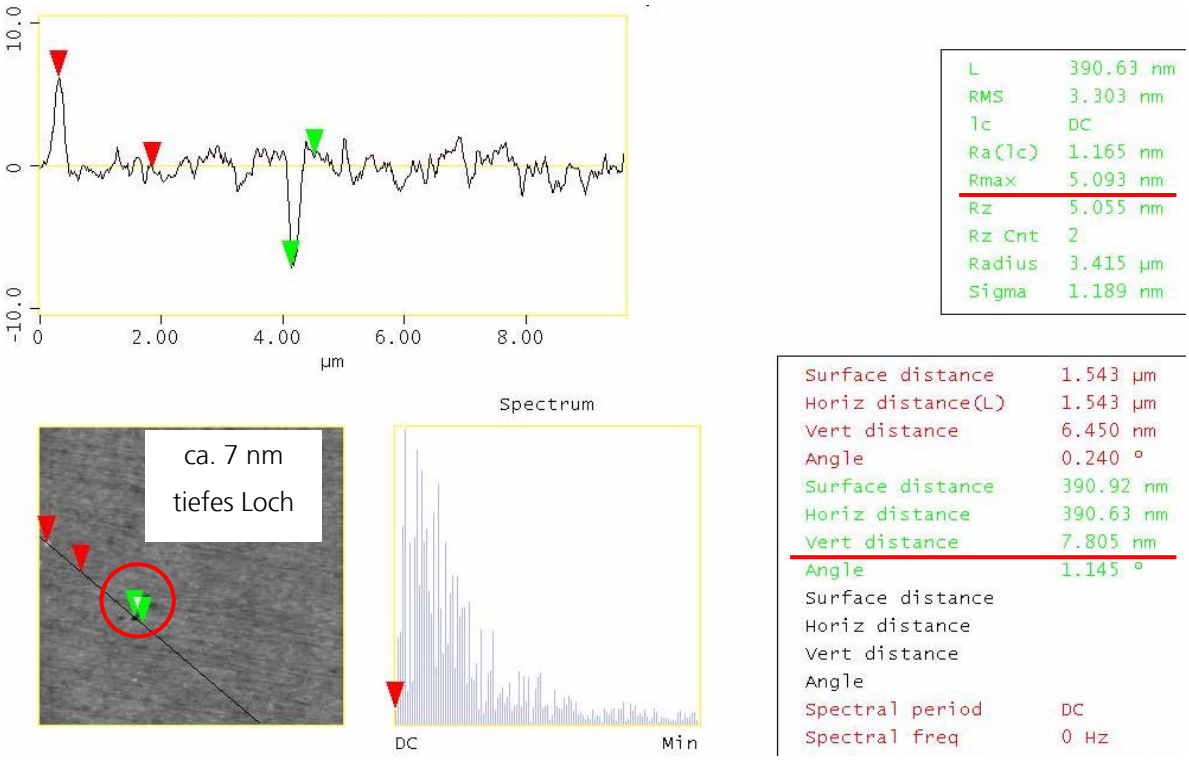


Bild 5.53: AFM-Aufnahme mit R_{max}-Wert einer 7 nm dicken NPB-Schicht [Messung: Dr. J. Brückner].

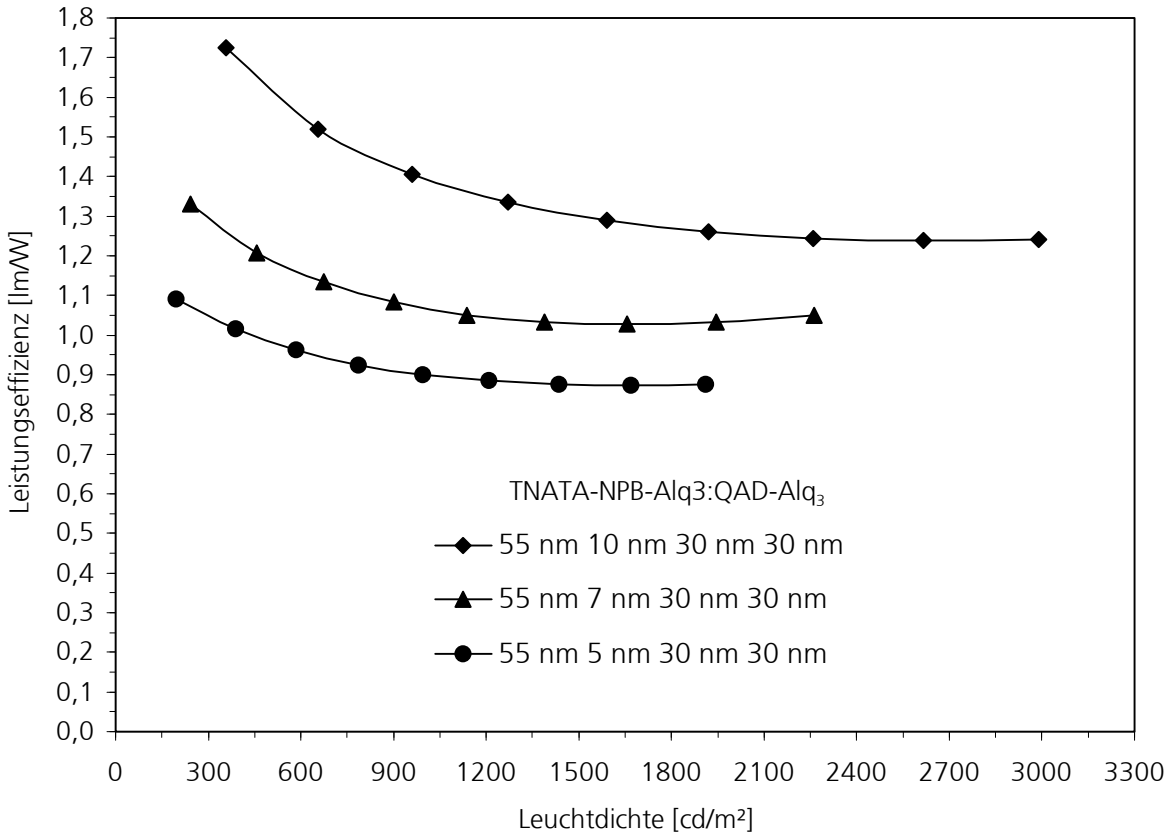


Bild 5.54: Leistungseffizienz-Leuchtdichte-Kennlinien von emitterdotierten OLED mit unterschiedlicher NPB Schichtdicke.

In Bild 5.55 ist die Abhängigkeit der Leuchtdichte sowie der Strom- und Leistungseffizienz von der der NPB-Schichtbreite aufgezeigt. Alle Ausgangsgrößen zeigen eine monotone Abhängigkeit von der Dicke des NPB-Films.

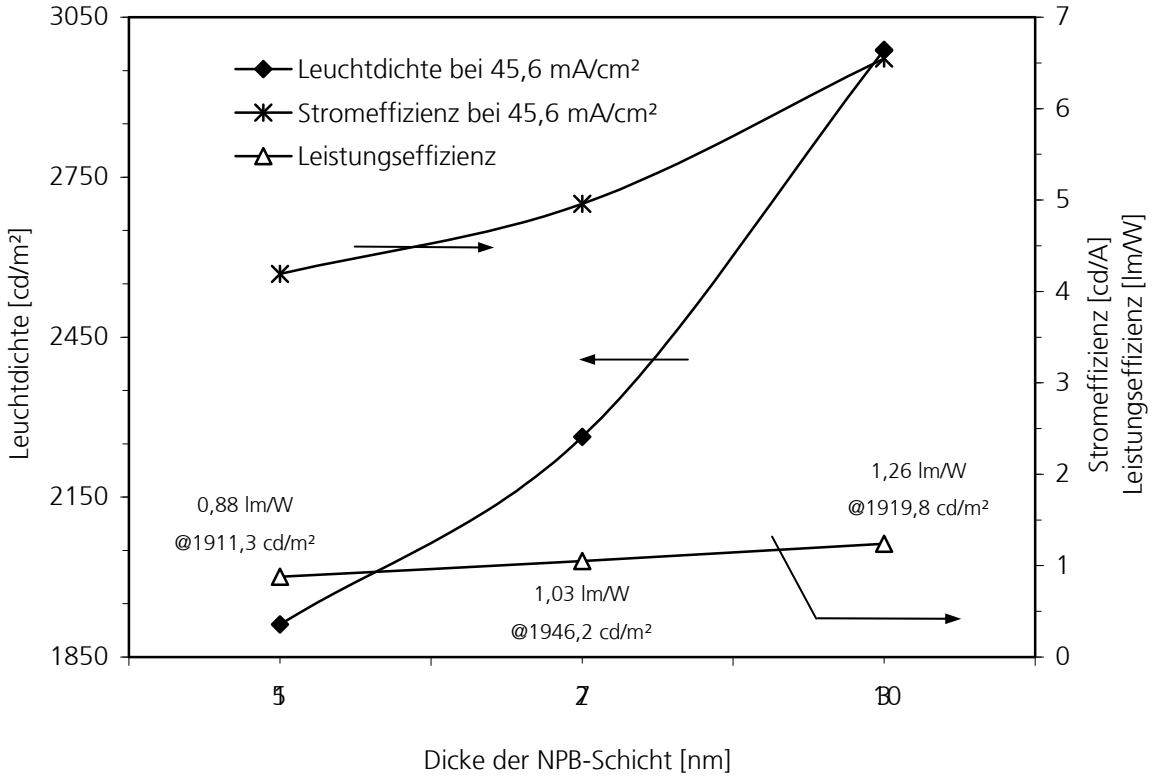


Bild 5.55: Abhängigkeit der Leuchtdichte sowie der Strom- und Leistungseffizienz von der Dicke der NPB-Schicht für emitterdotierte OLED.

Im nächsten Experiment wird der Einfluss der Dicke der dotierten Emissionsschicht auf das elektrische und optische Verhalten der Leuchtdioden untersucht. Dazu werden die Filmdicken der Emissionslage (EML) und der Elektronentransportschicht (ETL) in Schritten von 5 nm variiert. Die Gesamtdicke von EML und ETL bleibt mit 60 nm konstant, die Löchertransportschicht (HTL) sowie die Elektronenblockschicht (EBL) bleiben mit 55 nm bzw. 10 nm unverändert.

Bild 5.56 zeigt für die OLED mit einer 55/10/35/25 nm Schichtenfolge über den gesamten Stromdichtebereich das beste Lumineszenzverhalten. Bei größtem Strom folgt mit 3656 cd/m² eine vergleichsweise etwa 20% höhere Leuchtdichte gegenüber der OLED mit einem Schichtstapel von 55/10/30/30 nm. Wird die Dicke der Emissionsschicht weiter erhöht (55/10/40/20 nm), ist eine Abnahme der Leuchtdichte bei gleicher Stromstärke zu verzeichnen.

Bild 5.57 zeigt die Abhängigkeit der Leuchtdichte sowie der Strom- und Leistungseffizienz von der Breite der QAD-dotierten Alq_3 Schicht. Für eine Stapeldicke von 35/25 nm für die Emissions- bzw. Elektronentransportschicht zeigen die Ausgangsgrößen eine Maximum. Andererseits ist mit einer zunehmenden Dicke der dotierten Schicht auf 40 nm (mit 20 nm für ETL) eine Erhöhung der Haftstellenzentren verbunden [2, 63]. Dies bewirkt eine Abnahme der Ladungsträgerbeweglichkeit, als Folge davon sinkt bei gleicher Spannung die Lichtausbeute. Ein EML/ETL-Verhältnis von 30/30 nm zeigt bei gleicher Spannung ebenfalls eine Abnahme der Leuchtdichte. Insgesamt kann daraus abgeleitet werden, dass die meisten Exzitonen innerhalb einer Entfernung von bis zu 35 nm von der NPB/Alq_3-Grenzfläche erzeugt werden bzw. zerfallen.

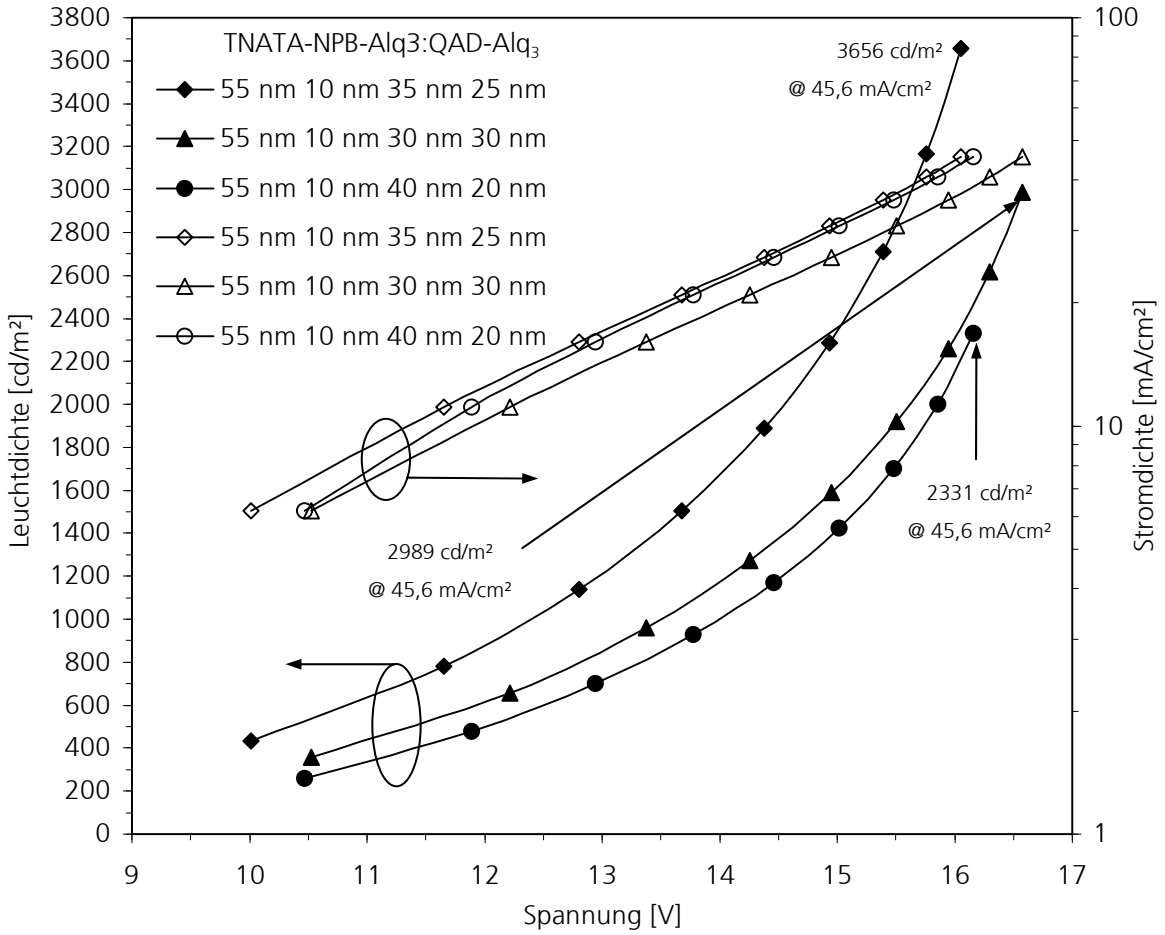


Bild 5.56: Leuchtdichte-Stromdichte-Spannungskennlinien von emitterdotierten OLEDs mit unterschiedlicher Emissions- und Alq_3-Schichtdicke. TNATA- und NPB-Schicht sind mit 55/10 nm konstant.

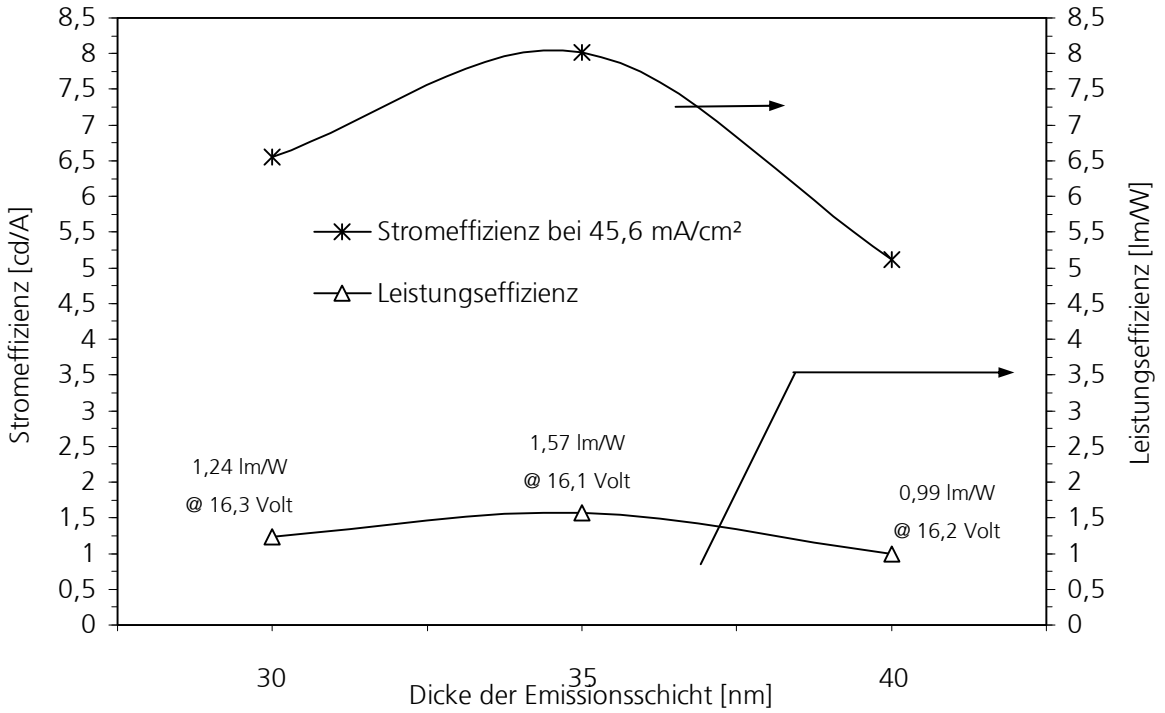


Bild 5.57: Abhängigkeit der Leuchtdichte sowie der Strom- und Leistungseffizienz für emitterdotierte OLED von den Dicken der Emissions- (Alq_3 mit QAD) und der Elektronentransportschicht.

Im folgenden wird die Filmstärke der TNATA-Schicht (HTL) von 55 nm auf 60 nm erhöht und entspricht damit der Schichtdicke für undotierte Leuchtdioden. Die Dicken der Elektronenblockschicht (EBL) sowie der Emissions- bzw. Elektronentransportschicht bleiben mit 10 nm, 35 nm und 25 nm unverändert.

Bild 5.59 zeigt für die OLED mit einer 60/10/35/25 nm Schichtenfolge über den gesamten Spannungsbereich das beste Lumineszenzverhalten. Mit 3817 cd/m² bei 17 Volt Betriebsspannung wird bei größter Stromdichte von 45,6 mA/cm² eine etwa gleich hohe Leuchtdichte gegenüber der OLED mit einem Schichtstapel von 55/10/30/30 nm erreicht. Die leichte Zunahme der Leuchtdichte kann durch eine Verbesserung des Ladungsträgergleichgewichts aufgrund der dickeren TNATA-Schicht erklärt werden.

Bei einer Stromdichte von 5 mA/cm² zeigen beide Dioden etwa die gleiche Helligkeit (445 cd/m² bzw. 431 cd/m²). Der Unterschied in der Betriebsspannung ist mit 0,8 Volt ebenfalls geringfügig. Mit einer Stärke der Löchertransportschicht von 55 nm TNATA werden 10 Volt gemessen, für einen HTL mit 60 nm zeigt sich ein Spannungsabfall von 10,8 Volt.

In Bild 5.60 und 5.61 ist die Veränderung der Strom- bzw. Leistungseffizienz, aufgetragen gegen die Spannung, bei Erhöhung der TNATA-Schichtdicke von 55 nm auf 60 nm dargestellt. Die OLED mit einer 60/10/35/25 nm Schichtenfolge zeigt sowohl für die Leistungs- als auch für die Stromeffizienz bei vergleichbarer Spannung höhere Werte. Für dotierte OLEDs wird demzufolge die 60/10/35/25 nm Schichtenfolge als Standardschichtstapel festgelegt.

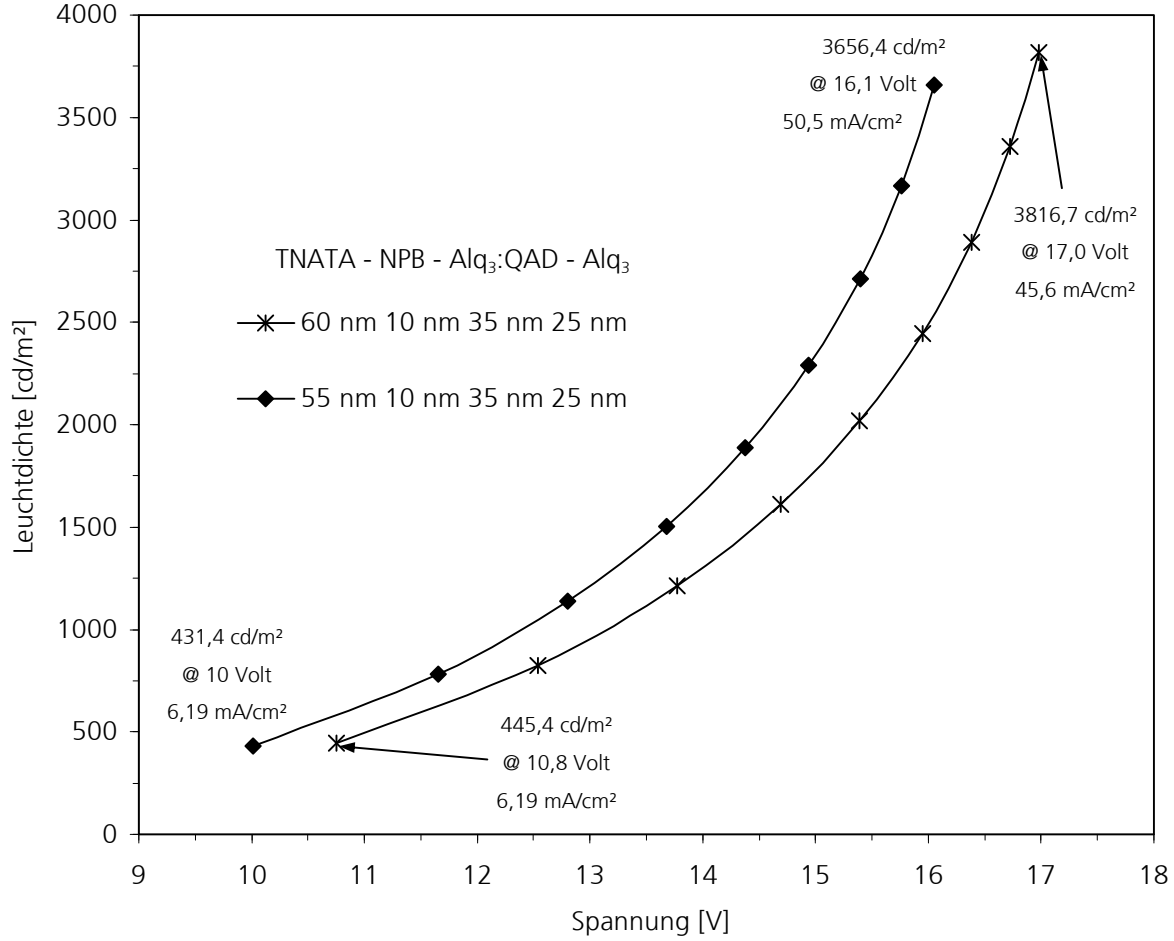


Bild 5.59: Abhängigkeit der Leuchtdichte von der Spannung für emitterdotierte OLED für verschiedene Dicken der Löchertransportschicht (TNATA).

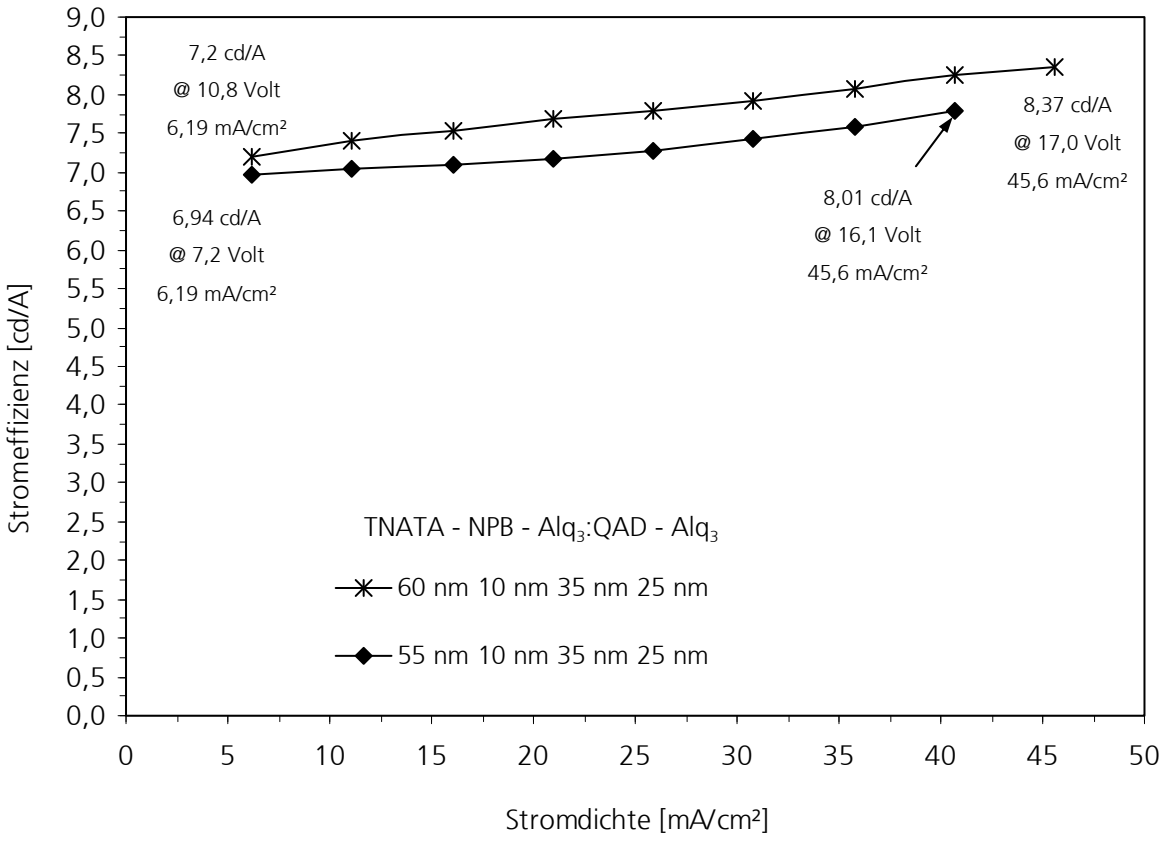


Bild 5.60: Abhängigkeit der Stromeffizienz von der Spannung für emitterdotierte OLED für verschiedene Dicken der Löchertransportschicht (TNATA).

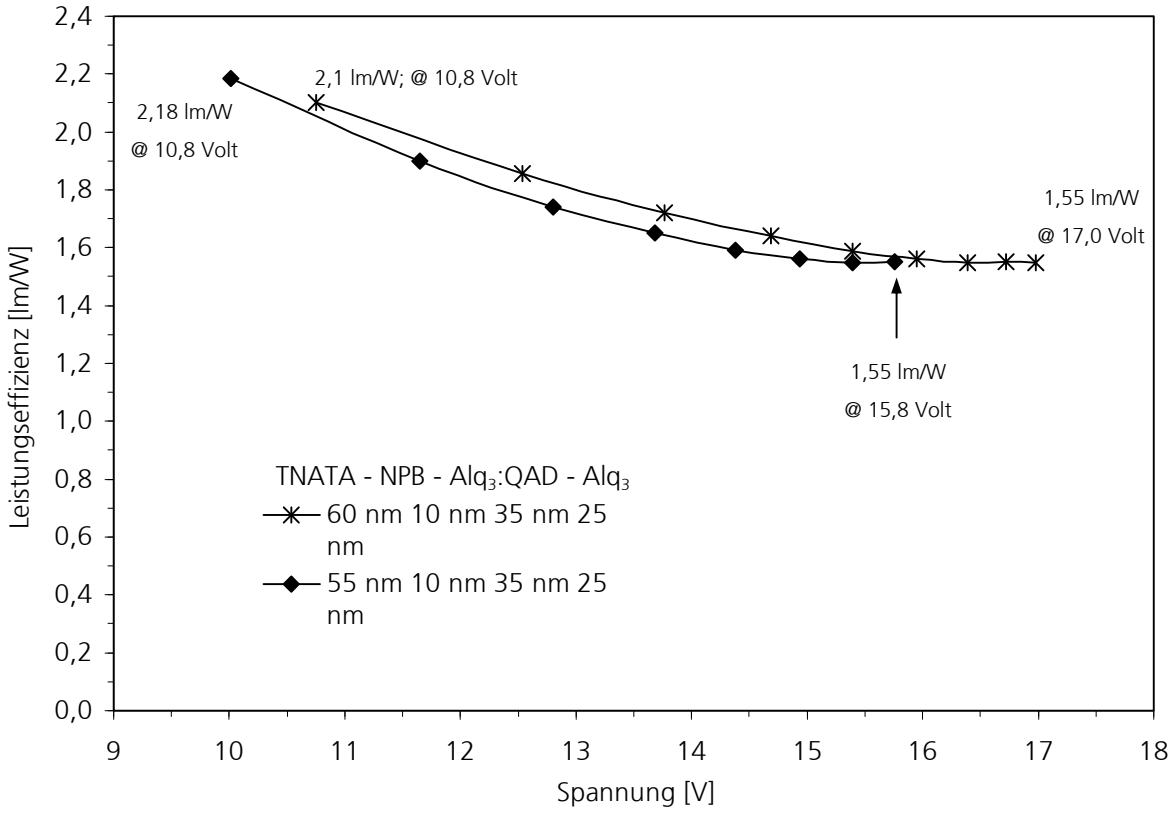


Bild 5.61: Abhängigkeit der Leistungseffizienz von der Spannung für emitterdotierte OLED für verschiedene Dicken der Löchertransportschicht (TNATA).

In Bild 5.62 ist das Elektrolumineszenzspektrum einer mit etwa 1 mol% Quinacridon dotierten Alq_3-OLED mit oben angegebener, optimierter Schichtfolge dargestellt. Die Diode zeigt ein ausgeprägtes Maximum der Emission bei ca. 527 nm, die Halbwertsbreite beträgt etwa 28 nm. Die im Emissionsspektrum des QAD nicht mehr sichtbare breite Elektrolumineszenz des Alq_3 weist auf einen effizienten Energietransfer der Exzitonen in dem ausgebildeten Gast-Wirt-Komplex hin. Dies wird durch die zusätzliche Darstellung eines Spektrums einer undotierten Alq_3-Leuchtdiode verdeutlicht.

Die Peakwellenlänge der QAD-dotierten Leuchtdiode ist gegenüber der undotierten OLED um etwa 10 nm zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben. Eine mögliche Erklärung ist eine veränderte optische Auskopplung durch eine geänderte räumliche Lage der Emissionszone. Optische Simulationen ergeben allerdings einen kleineren Effekt.

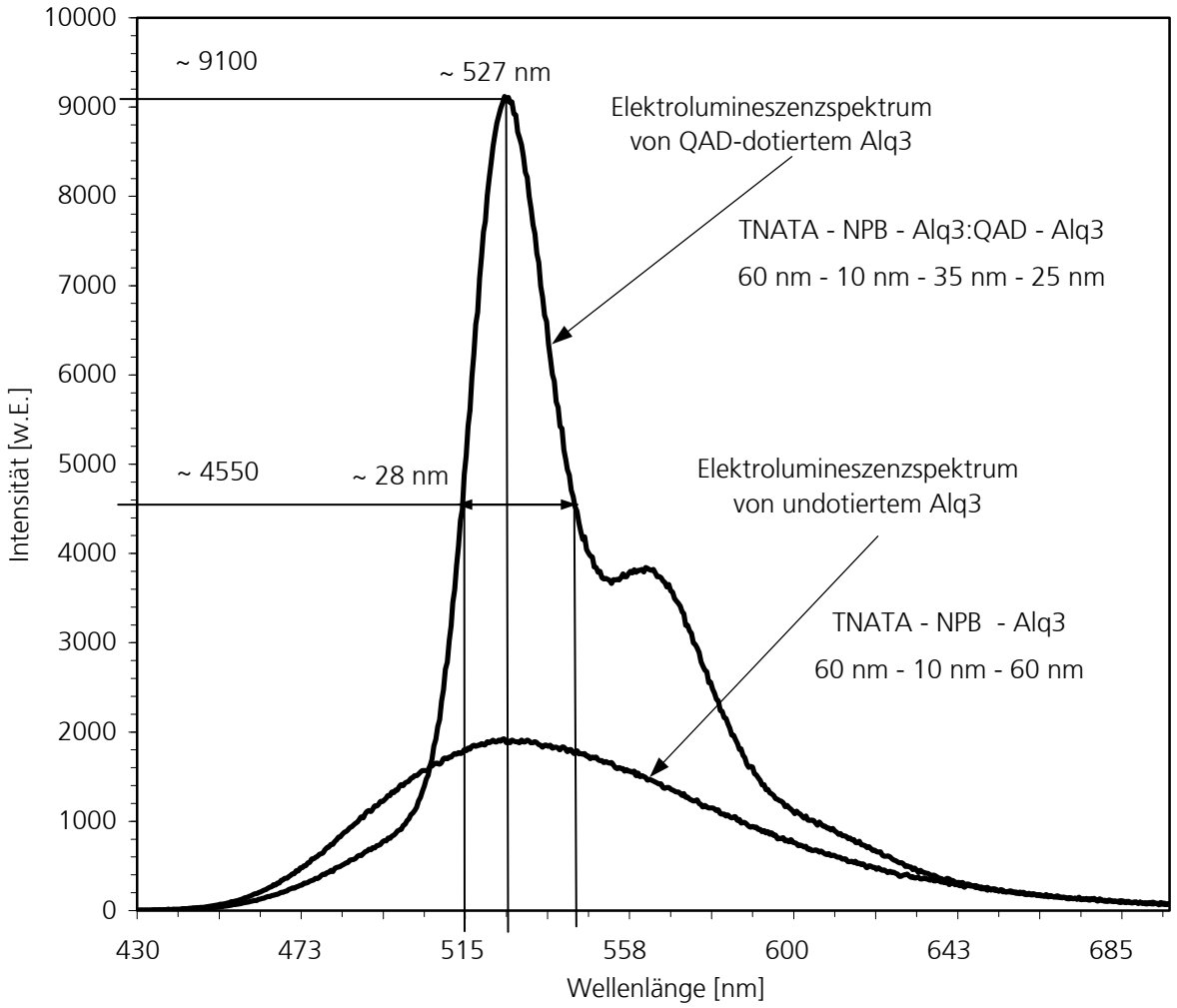


Bild 5.62: Elektrolumineszenzspektrum einer Leuchtdiode mit QAD als Emittermolekül. Die Dotierstoffkonzentration beträgt etwa 1 mol.-%. Das EL Spektrum einer undotierten Alq_3-OLED ist zum Vergleich gegenübergestellt.

5.8 Organische Leuchtdioden mit unterschiedlich prozessierten Mg-Kathoden

In diesem Kapitel wird das Verhalten der mit QAD emitterdotierten Leuchtdioden für verschiedene Depositionsprozesse für die Magnesium-Kathode diskutiert. Ausgangspunkt ist dabei die Überlegung, daß das Aufbringen der Metallkathode auf den organischen Schichtstapel mittels eines Sputterprozesses (PVD) technologische Vorteile gegenüber dem Aufdampfen hat.

Zum einen kann der PVD-Prozess besser kontrolliert (Sputterleistung, Gasfluss, Prozessdruck) und damit leichter reproduziert werden. Des weiteren benötigt die PVD-Abscheidung im Gegensatz zum Aufdampfprozess (Aufheizen des Metallverdampfers, Temperaturstabilisierung) keine Vorlaufzeit. Zudem ist die Erwärmung des OLED-Substrates bei Aufdampfen der Metallkathode kritisch (siehe Abschnitt 5.3.4). Andererseits spricht gegen die Anwendung der PVD-Technologie der Energieeintrag in das Substrat während der Sputterbeschichtung mittels hochenergetischer Teilchen (Elektronen, Ionen, Neutralteilchen) sowie durch Plasmastrahlung (UV).

Im folgenden sollen die Ergebnisse der vergleichenden Untersuchung von OLEDs mit gesputterter und gedampfter Magnesiumkathode vorgestellt werden.

Ausgangspunkt ist dabei wieder das im Abschnitt 5.7 dargelegte Konzept einer OLED mit Doppel-Heterostruktur mit QAD-dotierter Emissionsschicht. Der organische Schichtaufbau der Testdioden ist wie folgt gewählt:

ITO / 60nm TNATA
10nm NPB
35nm Alq_3 dotiert mit QAD
25nm Alq_3
~160nm Mg-Kathode.

Vor dem Aufdampfen der funktionellen organischen Schichten auf das Substrat wird die ITO-Elektrode mit dem in Abschnitt 5.6 festgelegten Reinigungs- und Aktivierungsprozess behandelt. Die Abscheidung des Metallkontaktes wird einerseits durch den in Abschnitt 5.3 dargestellten Sputterprozess mit einem Magnesiumtarget durchgeführt. Vergleichsweise dazu erfolgt der Aufbau der Kathode mittels Sublimation von Magnesiumgranulat durch Anwendung des Metallverdampfers (siehe Abschnitt 5.3.3).

In den nachfolgenden Tabellen 5.21 sowie 5.22 sind die Abscheideparameter für die beiden Metallisierungsarten der OLED-Kathode aufgeführt.

Run #	Tiegel [°C]	Rohr [°C]	Oszillation n x v [m/min]	Quarzrate [nm/sec]	dynamische Rate [nm m/min]	mittlere Schichtdicke **d** [nm]	Schicht-homogenität [%]
1	625	550	10 x 2,0	18,5	31,22	156,1	2,6

Run #	Flächenwiderstand $\mathbf{R_{squ}}$ [Ω/squ]	Flächenwiderstand $\mathbf{R_{squ}}$ Homogenität [%]	mittlerer spezifischer Widerstand **ρ** [μΩcm]
1	0,28	3,8	4,5

Tabelle 5.21: Parametersatz des Metall-Verdampferprozesses und Messwerte der deponierten Magnesiumschichten.

Run #	P_{DC} [KW]	f_{Ar} [sccm]	Oszillation n x v [m/min]	Mittlere Dicke **d** [nm]	Dynamische Rate [nm m/min]	Schichthomogenität [%]
M 1	100	100	5x0,5	33,4	3,3	1,05
M 2	750	100	7x1,5	145,8	31,2	0,69

Run #	P_{DC} [KW]	f_{Ar} [sccm]	Oszillation n x v [m/min]	Flächenwiderstand $\mathbf{R_{squ}}$ [Ω/squ]	Flächenwiderstand $\mathbf{R_{squ}}$ Homogenität [%]	spezifischer Widerstand **ρ** [μΩcm]
M 1	100	100	5x0,5	2,17	2,31	7,3
M 2	750	100	7x1,5	0,44	3,44	6,4

Tabelle 5.22: Parametersatz der Sputterprozesse und Messwerte der deponierten Magnesiumschichten (Seedlayer M1, Kathode M2).

Um den Energieeintrag in das organische Material durch die PVD-Deposition so niedrig wie möglich zu halten, kommt ein Zwei-Schichten-Prozess zur Anwendung. Dabei wird im ersten Abscheideschritt ein sogenannter Seedlayer (M1) in einer Stärke von etwa 30nm aufgebracht. Die Motivation dabei ist, einerseits die Zerstörung des organischen Materials durch minimale Sputterleistung so gering wie möglich zu halten. Zum anderen soll diese Schicht bei der Abscheidung der eigentlichen Metallelektrode (M2) mit etwa 150nm Dicke und hoher Leistung den Teilchenbeschuß und die UV-Bestrahlung der Organik verhindern.

Grundsätzlich kann die Degradation der Organik durch den Magnetron-Sputterprozess in vier Wirkmechanismen unterteilt werden [95, 96, 97]:

- Zum einen werden aus dem Plasmaraum über Stoßprozesse Elektronen auf die zu beschichtende Oberfläche beschleunigt. Da deren Energie typischerweise im Bereich von wenigen eV liegt, findet nur mit den obersten Atomlagen der Probe eine Wechselwirkung statt.
- Eine stärkere Schädigung der Substratoberfläche ist durch die auftreffenden, gestreuten Trägergasionen (Ar^+) zu erwarten. Aufgrund ihrer Energie von etwa 30 eV kann sogar bis in Tiefen von einigen nm eine Zerstörung des organischen Materials erfolgen. Darüber hinaus ist der Einbau von Argonatomen bzw. -ionen anzunehmen, was zu einer Veränderung der amorphen Schichtstruktur und damit der elektrischen Eigenschaften des organischen Halbleiters führt.
- Mit der im PVD-Plasma erzeugten UV-Strahlung ist potentiell auch in großen Tiefen der organischen Schichten eine Wechselwirkung möglich. Bei Wellenlängen von weniger als 200 nm bzw. Energien über 6,2 eV sind Photonen prinzipiell in der Lage, bis zu 100nm weit in der Schicht mit den organischen Molekülen zu reagieren.
- Eine Schädigung der obersten organischen Lagen kann auch durch das aufgestäubte Metall verursacht werden. Die kinetische Energie der vom Target abgesputterten, schnellen Neutralteilchen liegt im Bereich der Argonionen (30 eV).

Die Bilder 5.63 und 5.64 zeigen das Verhalten der Leucht- bzw. Stromdichte in Abhängigkeit von der Spannung für die beiden unterschiedlichen Depositionsprozesse des Magnesiumkontaktes.

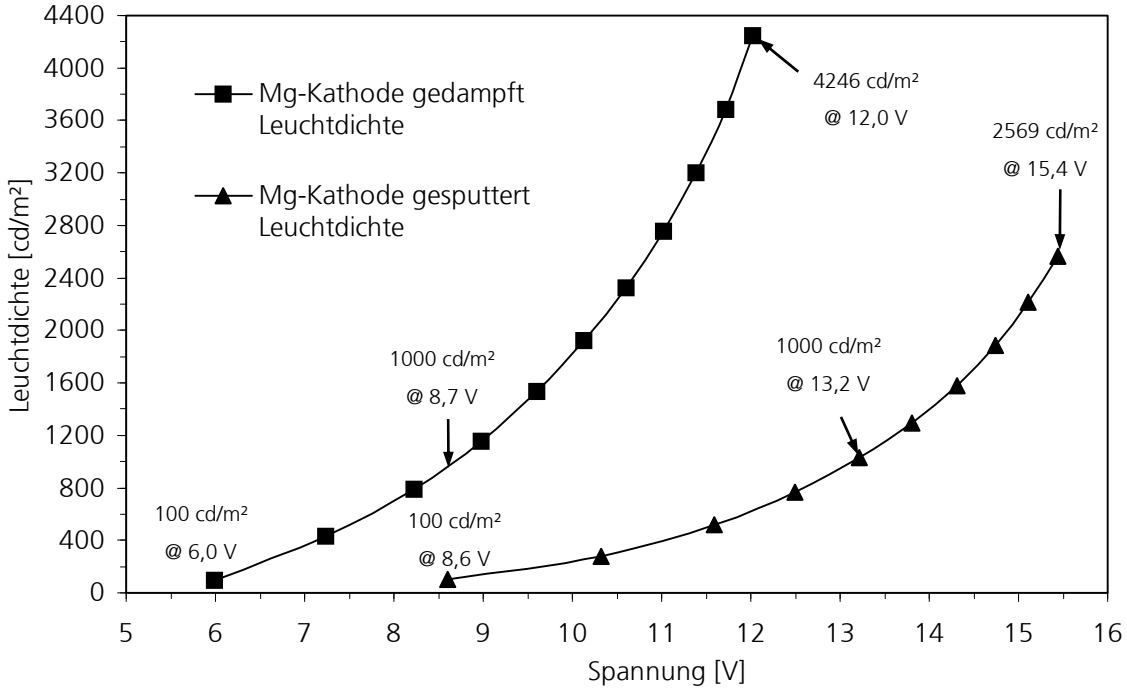


Bild 5.63: Leuchtdichte aufgetragen gegen die Spannung für gedampfte und gesputterte Magnesiumkathoden.

Die OLED mit gesputterter Kathode zeigt einen deutlichen Anstieg der notwendigen Betriebsspannung, um eine Leuchtdichte von 100 cd/m² bzw. 1000 cd/m² zu erreichen. Dies ist auf den Energieeintrag aus dem PVD-Prozess zurückzuführen [98]. Untersuchungen [99,100] zeigen, dass bei Beschuss einer Alq3-Schicht mit Argonionen die Lage des HOMO-Niveaus von etwa 5,7 eV auf Werte im Bereich von 5,3 eV abfällt. Zugleich ist das LUMO-Niveau nach dem Ionenbombardement nicht mehr detektierbar. Dies deutet auf ein Aufbrechen der molekularen Bindungen im Alq_3-Molekül hin. Die damit einhergehende Veränderung des elektrischen Verhaltens der Grenzfläche Metall-Alq_3 kann zu einer Erhöhung der Injektionsbarriere für Elektronen führen und damit zu einem Ansteigen der Einsatzspannung.

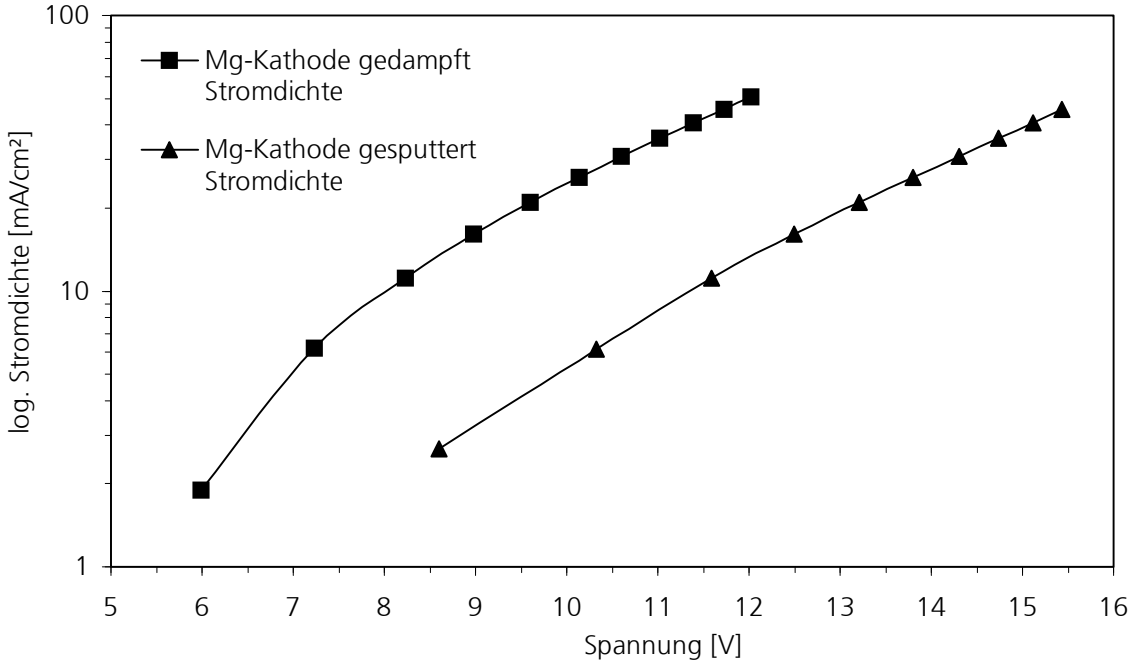


Bild 5.64: Log. Stromdichte aufgetragen gegen die Spannung für gedampfte und gesputterte Magnesiumkathoden.

In Bild 5.65 ist die Fowler-Nordheim Darstellung (FN) der Stromdichte gezeigt. Wie zu sehen, verhält sich die Kennlinie für die aufgedampfte Kathode über einen weiten Feldstärkebereich linear und entspricht damit eher dem Injektionstyp eines Tunnelmechanismus. Für geringe elektrische Feldstärken ist ein Abweichen von der Linearität erkennbar, was einem Übergang zu thermionischer Injektion entspricht. Ein reiner Tunnelprozess kann nicht allein für die Ladungsträgerinjektion verantwortlich sein, es muss daneben noch ein Richardson-Schottky Anteil bestehen.

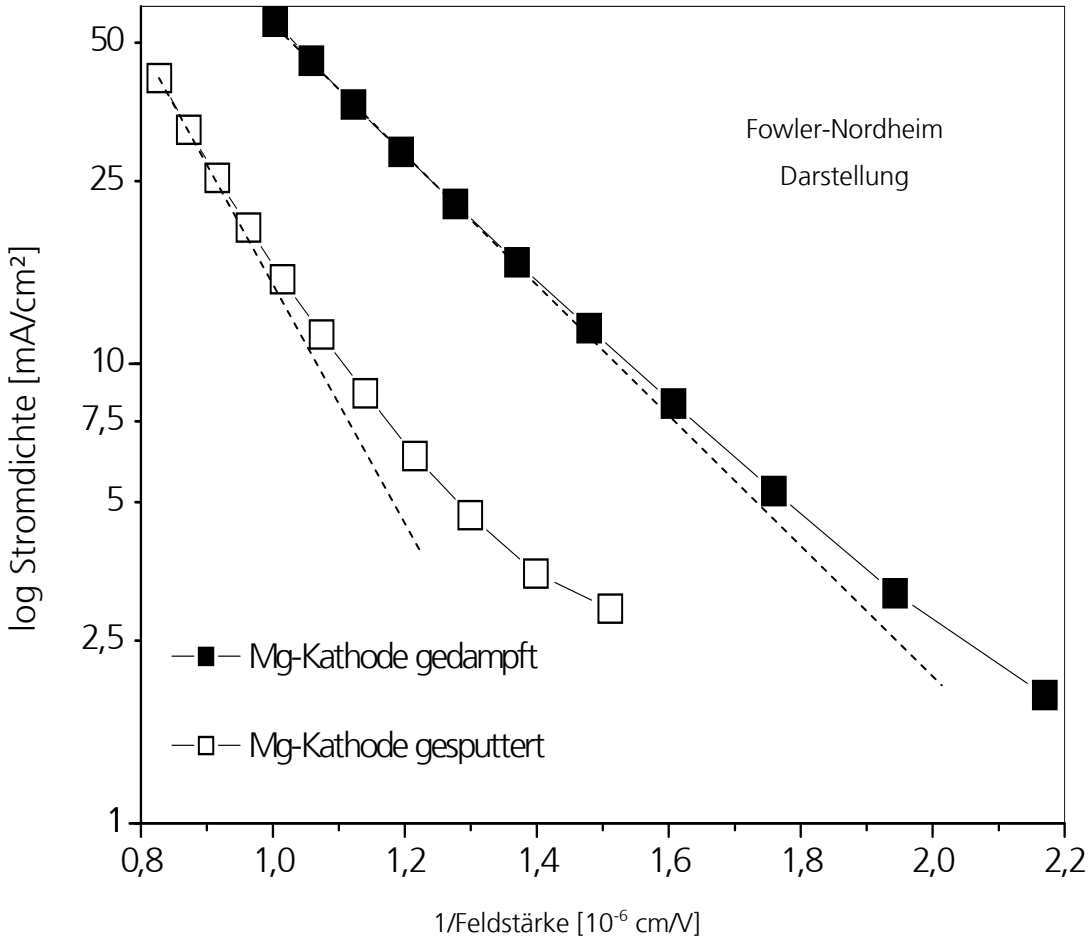


Bild 5.65: Stromdichte aufgetragen gegen die inverse Feldstärke für gedampfte und gesputterte Magnesiumkathoden (Fowler-Nordheim Darstellung).

Im Gegensatz dazu ist für die Stromdichte der gesputterten Kathode in der Fowler-Nordheim Darstellung in keinem Feldstärkebereich ein linearer Verlauf der Kennlinie zu beobachten. Eine Injektion der Ladungsträger durch einen Tunnelmechanismus kann damit nicht erklärt werden. Dies steht in Einklang mit dem beobachteten Verschwinden des LUMO-Niveaus der Alq_3-Moleküle nach Ionenbeschuss [100].

In der Richardson-Schottky Darstellung (RS) in Bild 5.66 ist hingegen zu sehen, dass für den PVD-Metallkontakt die Kennlinie über den gesamten, gemessenen Feldstärkebereich eine lineare Abhängigkeit zeigt. Dies deutet auf ein Injektionsverhalten hin, das durch einen thermionischen Mechanismus zu beschreiben ist. Der Verlauf der Stromdichte für die aufgedampfte Metallelektrode steht in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung in der FN-Auftragung. Bei geringen Feldstärken ist ein annähernd lineares Verhalten des Stromes und damit einen thermionische Ladungsträgerinjektion zu beobachten. Für ansteigende Feldstärken zeigt die zunehmende Abweichung vom idealen RS-Verlauf den Übergang zur Tunnelinjektion an.

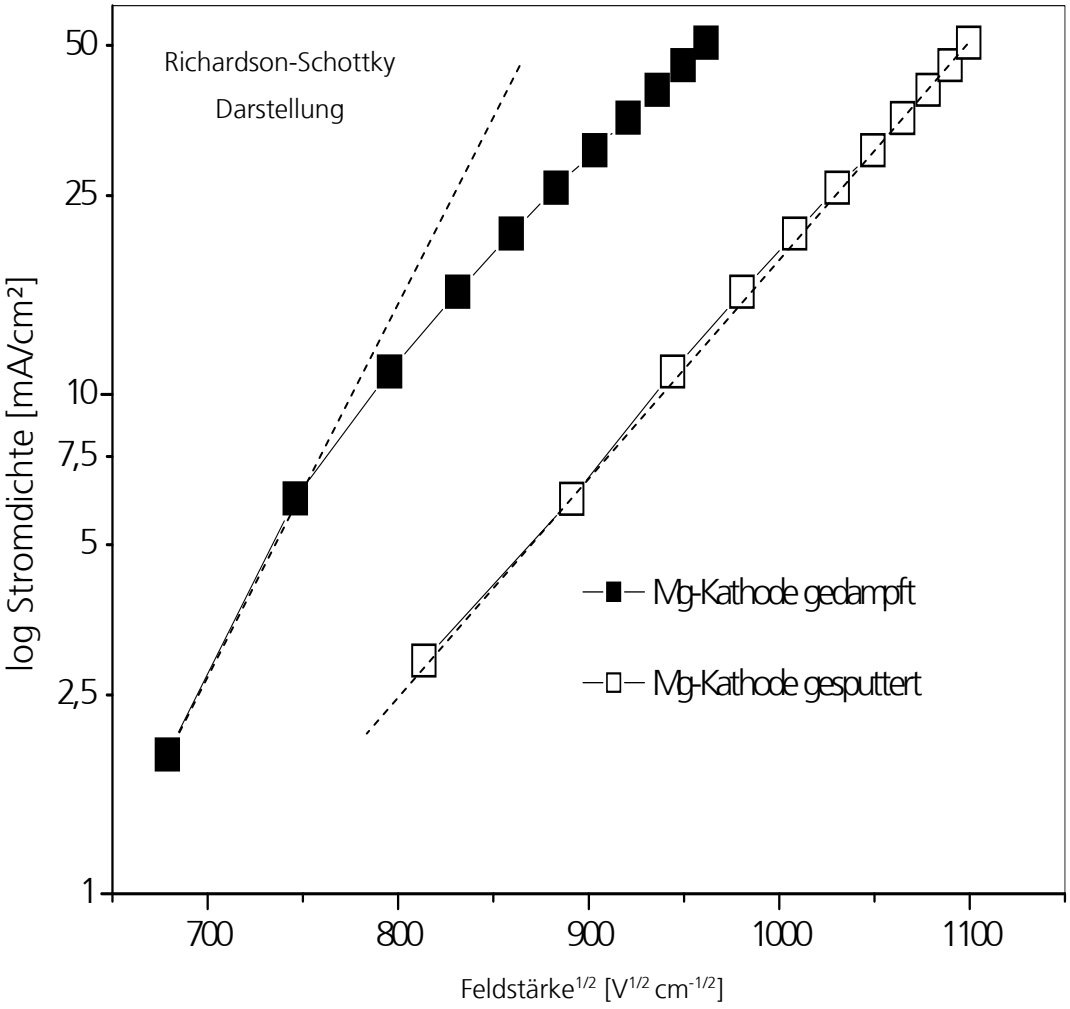


Bild 5.66: Stromdichte aufgetragen gegen die Wurzel der Feldstärke für gedampfte und gesputterte Magnesiumkathoden (Richardson-Schottky Plot).

In den Diagramm 5.67 und 5.68 ist das Verhalten der Strom- und Leistungseffizienzen in Abhängigkeit von der Stromdichte bzw. der Leuchtdichte für die beiden Abscheidetechnologien des Magnesiumkontaktes dargestellt. Der zu beobachtende starke Abfall beider Effizienzen für einen gesputterten Magnesiumkontakt kann ebenfalls auf die oben beschriebene Zerstörung der Alq_3-Moleküle durch den PVD-Prozess zurückgeführt werden [100]. Bei einer Leuchtdichte von 100 cd/m² zeigt die bedampfte Diode mit einer Stromeffizienz von 5,18 cd/A einen etwa doppelt so hohen Wert wie die OLED mit PVD-Kathode (3,39 cd/A). Noch stärker ausgeprägt ist dieser Trend bei der Leistungseffizienz. Die Sputterelektrode weist hier bei 100cd/m² mit 1,24 lm/W einen etwa 55%-igen Abfall gegenüber den 2,71lm/W der bedampften Leuchtdiode auf. Qualitativ ist dieses Verhalten auch bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m² festzustellen.

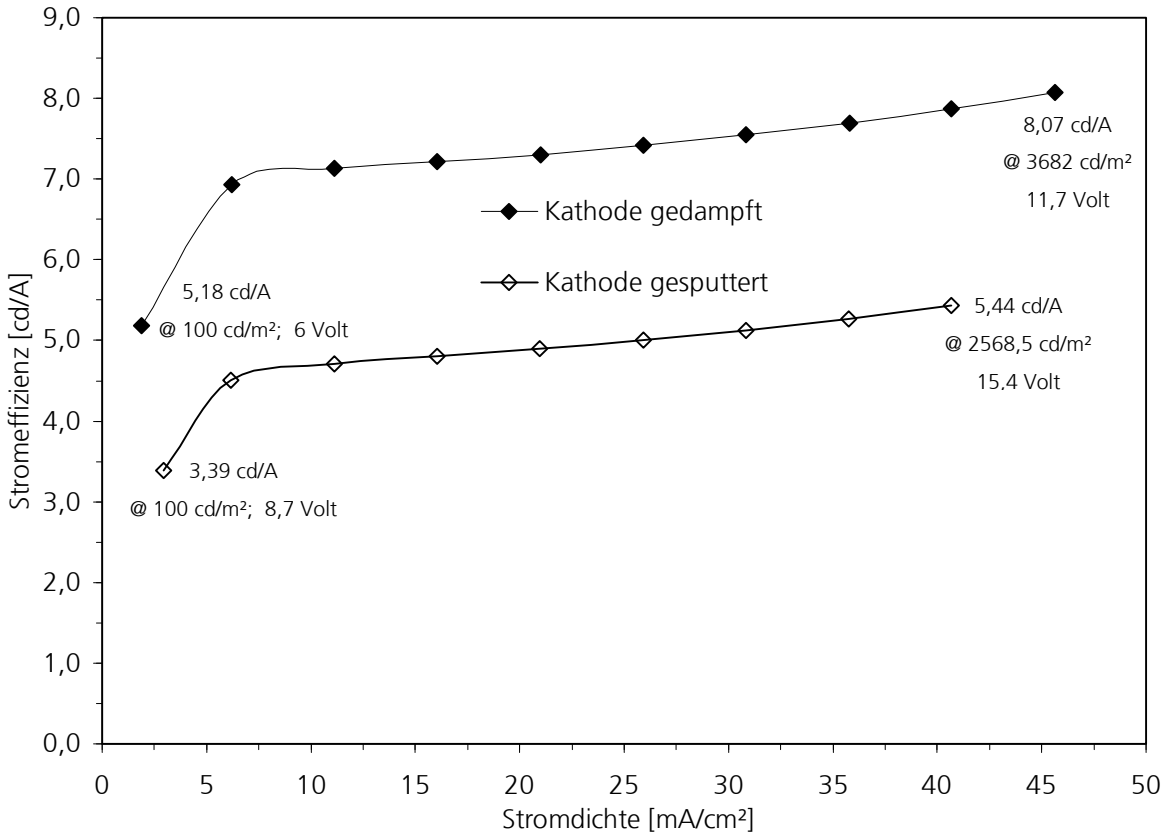


Bild 5.67: Stromeffizienz aufgetragen gegen die Stromdichte für gedampfte und gesputterte Magnesiumkathoden.

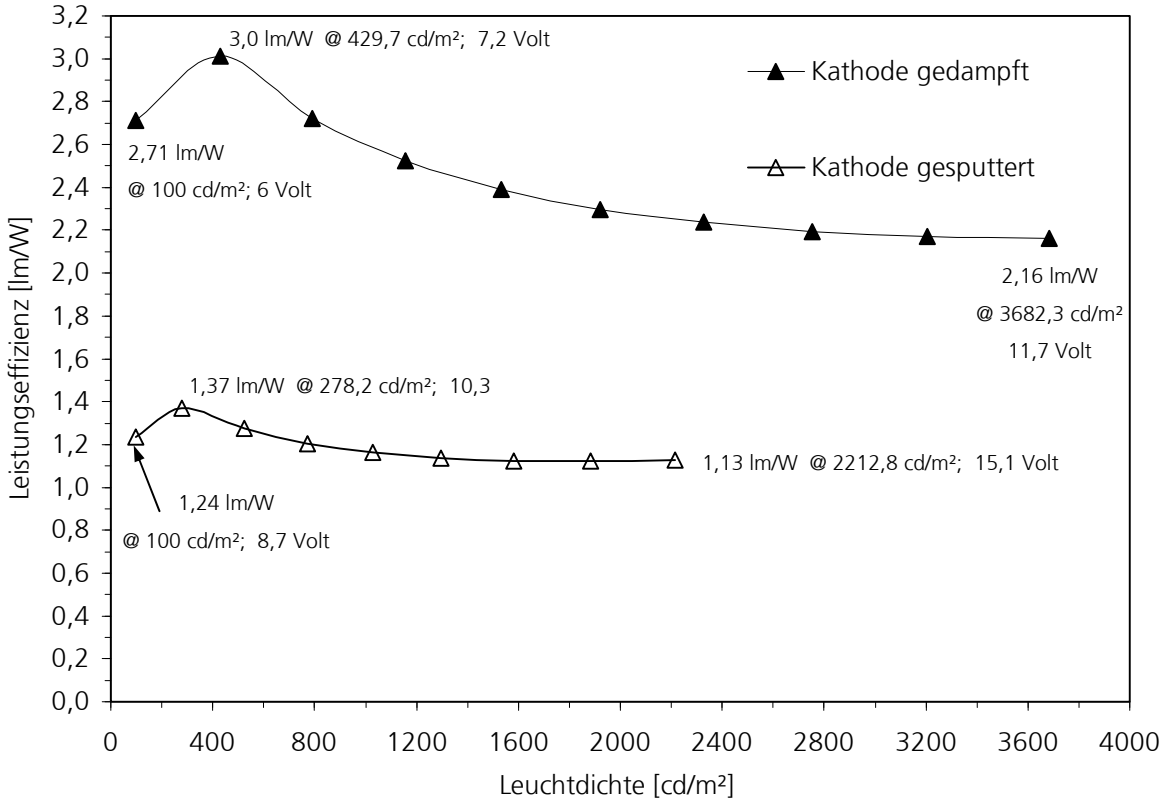


Bild 5.68: Leistungseffizienz aufgetragen gegen die Leuchtdichte für gedampfte und gesputterte Magnesiumkathoden.

5.9 Langzeitbeschichtung mit der In-Line Anlage

In diesem Kapitel soll das zeitliche Depositionsverhalten der In-Line-Anlage dargestellt werden. Dazu wird ein Langzeittest an der VES 400/13 durchgeführt, der zum Ziel hat, Leuchtdioden mit über die Dauer des Versuches reproduzierbaren Eigenschaften herzustellen.

5.9.1 Temperaturverhalten und Depositionsraten

Um das In-Line-Konzept hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen, wird ein Dauertest über die Zeit von etwa 76 Stunden durchgeführt. Nach der Stabilisierung der dynamischen Raten für die einzelnen organischen Materialien werden in regelmäßigen Abständen für TNATA, NPB und Alq_3 separate Schichten deponiert und aus der gemessenen Schichtdicke das zeitliche Verhalten der Abscheideraten dokumentiert (siehe Bilder 5.69 bis 5.71). Obwohl die Temperaturvorgabe für TNATA mit 505 °C, für NPB mit 290 °C, für Alq_3 mit 340 °C und für QAD mit 310 °C während der gesamten Versuchsdauer konstant gehalten wird, ergeben sich für TNATA und Alq_3 merkliche Schwankungen in der Abscheiderate. Im Gegensatz dazu zeigt NPB ein zeitlich stabiles Ratenverhalten. Da die Aufdampfrate für QAD nur auf etwa 1/100 so groß wie für Alq_3 eingestellt ist und deshalb vom Quarzsensor nicht mehr erfasst wird, liegen für den Emitterdotanden keine Daten vor.

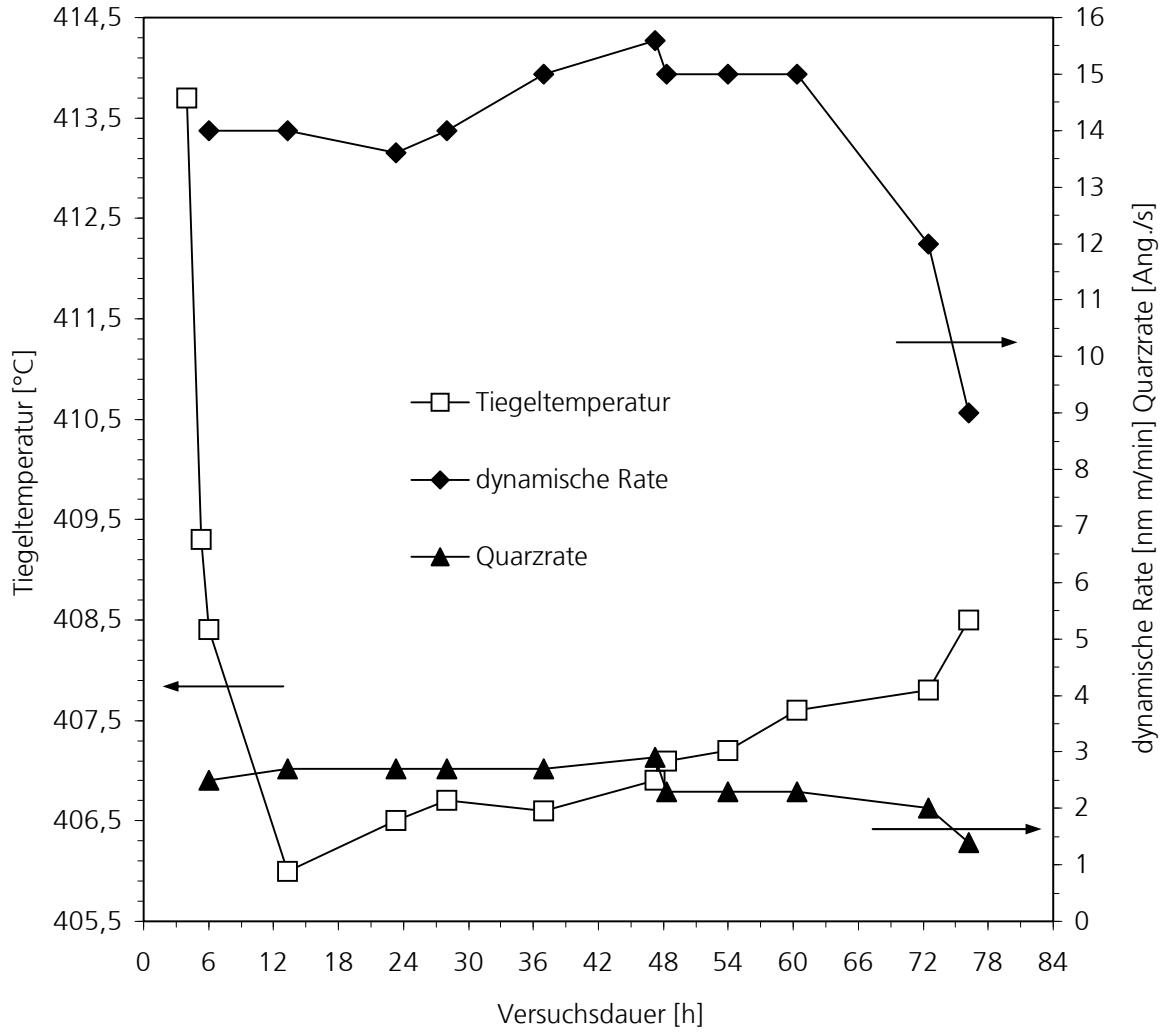


Bild 5.69: Zeitliche Änderung der Tiegeltemperatur, der Quarzrate und der dynamischen Rate für TNATA während des Dauerversuchs der In-Line Anlage.

In Bild 5.69 ist deutlich das Einschwingverhalten der TNATA-Quelle zu sehen. Die Ursache dafür ist darauf zurückzuführen, daß TNATA aus der flüssigen Phase aufgedampft, jedoch in den Tiegel als

Pulver eingebracht wird. Der zu durchlaufende Phasenübergang führt zu dem oben dargestellten Temperaturverlauf. Obwohl sich die Tiegeltemperatur erst nach etwa 12 Stunden im Bereich von circa 407 °C auf die Prozesstemperatur stabilisiert, ist die Depositionsrate bereits nach beinahe 6 Stunden reproduzierbar. Die über die Versuchsdauer leicht ansteigende Tiegeltemperatur hat ihre Ursache in der abnehmenden Füllstandhöhe des Tiegels. Darauf ist auch der deutlichen Anstieg der Temperatur nach etwa 60 Stunden zurückzuführen, da für TNATA nach dieser Versuchszeit der Materialvorrat in der Quelle bereits zur Neige geht. Dies ist auch an dem signifikanten Abfall der dynamischen Rate erkennbar.

Im Gegensatz zu TNATA zeigt NPB keinerlei Schwankungen der Depositionsrate nach Erreichen der Prozesstemperatur (siehe Bild 5.70).

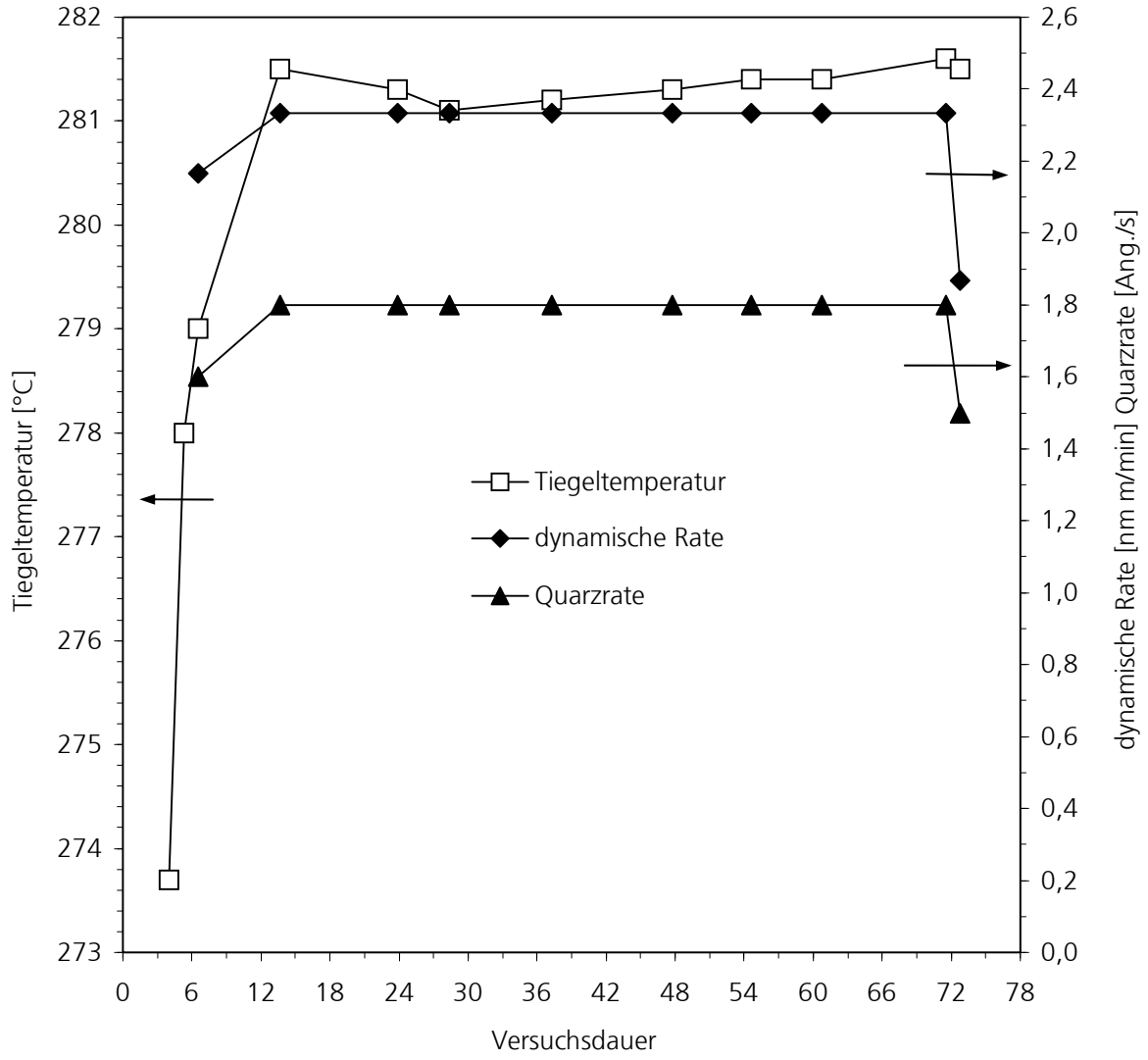


Bild 5.70: Zeitliche Änderung der Tiegeltemperatur, der Quarzrate und der dynamischen Rate für NPB während des Dauerversuchs der In-Line Anlage.

Allerdings ist für NPB die dynamische Rate erst nach etwa 12 Stunden reproduzierbar stabil. Da NPB ebenfalls wie TNATA aus der flüssigen Phase aufgebracht wird, scheint der Phasenübergang für NPB unterschiedlich zu dem von TNATA zu verlaufen. Dies äußert sich auch in einem anderen Einschwingverhalten der Tiegeltemperatur. Nach etwa 70 Stunden Versuchsdauer war das Material verbraucht, was zu der deutlich abfallenden Dampfrate führt.

In Bild 5.71 sind für Alq_3 die zeitlichen Schwankungen der Tiegeltemperatur und der Raten aufgezeigt. Ähnlich wie bei NPB erfolgt die Stabilisierung der Tiegel- und damit der Prozesstemperatur erst

nach etwa 15 Stunden. Die dynamische Depositionsrate wird erst im letzten Drittel des Langzeitversuchs stabil, was damit erklärt werden kann, dass Alq_3 aus der festen Phase aufgedampft wird. Dadurch ist die gleichmäßige Durchwärmung des pulverförmigen Alq_3-Materials im Quellentiegel erschwert. Darauf deutet auch die abfallende Dampfrate während der ersten 24 Stunden hin. Erst dann ist das Material offensichtlich vollständig durchgeheizt und die Rate nimmt wieder zu. Der jetzt dokumentierte Ratenanstieg kann mit der sich ändernden Größe der Sublimationsfläche mit der Zeitdauer des Versuchs erklärt werden. In vorhergehenden Versuchen war zu beobachtet, dass sich die abdampfende Oberfläche des im Tiegel befindenden Alq_3 von einer anfänglich kreisrunden, planen Fläche in die Oberfläche eines Rotationsparaboloids umwandelt. Die Material sublimierende Oberfläche steigt kontinuierlich bis zu etwa 2/3 der Versuchsdauer an und bleibt dann nahezu unverändert. Das deutliche Absinken der Dampfrate gegen Ende des Langzeittests zeigt an, dass der Materialvorrat erschöpft ist.

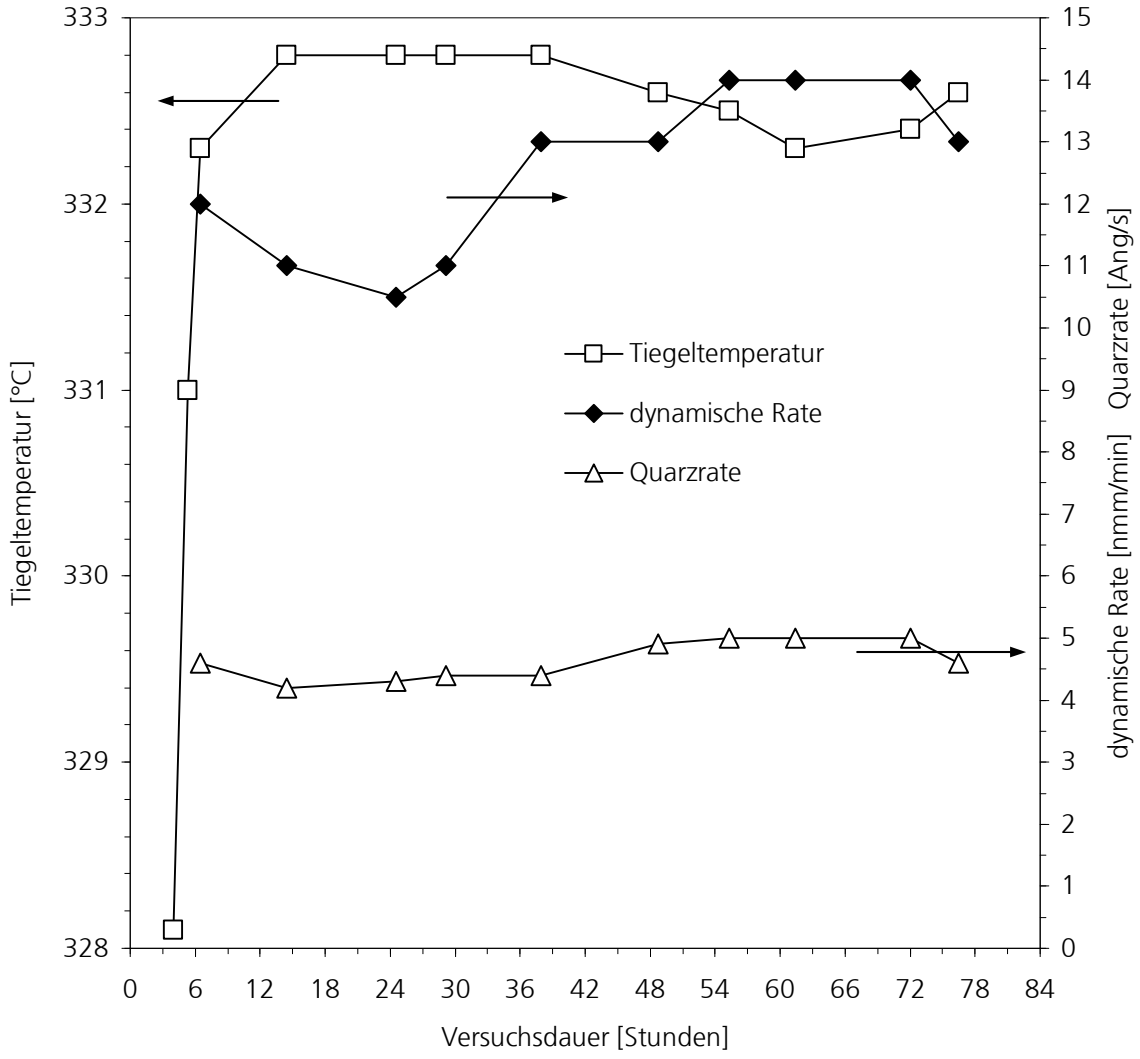


Bild 5.71: Zeitliche Änderung der Tiegeltemperatur, der Quarzrate und der dynamischen Rate für Alq_3 während des Dauerversuchs der In-Line Anlage.

Insgesamt muss festgestellt werden, dass es noch notwendig ist, die Stabilität der Abscheiderate zu verbessern. Im gegenwärtigen Zustand muss für eine zeitlich konstante Schichtdicke bei verschiedenen Substraten die Carriergeschwindigkeit entsprechend angepasst werden. Ziel von Applied Films ist es, durch einen Regelkreis mit in situ Messung der dynamischen Rate eine automatische, temperaturgesteuerte Ratenregelung zu installieren. Des weiteren ist die derzeit maximal erreichbare Standzeit von etwa 70 Stunden bei mittleren Aufdampfraten nicht zufrieden stellend. Ohne Änderung der Hardware könnte eine Erhöhung der Maschinenverfügbarkeit durch Verdichten mittels Kompression des organischen Materials erreicht werden. Dem steht allerdings die geometrische Form der Tiegel und die

potentielle Bruchgefahr des Quarzglases entgegen. Als praktikabel erscheint demnach nur die Vergrößerung des Fassungsvermögens der Tiegel.

5.9.2 Leuchtdichte und Effizienzen der Leuchtdioden des Dauerversuchs

In den Bildern 5.72 bis 5.74 sind die Leuchtdichte und Strom- bzw. Spannungseffizienzen von während des Dauerversuchs gefertigten Leuchtdioden gezeigt. Der Aufbau der OLED entspricht mit einer 60/10/35/25 nm Schichtenfolge der in Abschnitt 5.7 diskutierten emitterdotierten Leuchtdiode.

Wie in Bild 5.72 zu sehen, zeigt die Leuchtdichte über die Dauer des Langzeitversuchs eine deutlich ausgeprägte Streuung. Das gleiche Verhalten ist in den beiden nachfolgenden Diagrammen für die Strom- und Leistungseffizienz zu erkennen. Die Ursache liegt in den oben aufgezeigten Schwankungen der Abscheideraten. Die im Vergleich zu Abschnitt 5.7 (Bilder 5.59 bis 5.61) generell niedrigere Einsatzspannung der Leuchtdioden bei gleicher Leuchtdichte ist auch auf Schwankungen der ITO-Qualität der verwendeten Substrate zurückzuführen.

Insgesamt kann festgestellt werden, dass die Reproduzierbarkeit der über einen längeren Zeitraum in der In-Line Anlage hergestellten Leuchtdioden bei dem gegenwärtig erreichten technischen Stand des VES 400 Systems als zufriedenstellend betrachtet werden darf.

Potential zu einer Verringerung der Schwankungsbreite der Leuchtdichte bzw. der Strom- und Leistungseffizienz der OLEDs besteht zum einen durch Sicherstellung einer konstanten ITO-Qualität auf den OLED-Substraten. Eine weitere Qualitätssteigerung ist durch die oben angeführte geplante Maßnahme zur in situ Messung der dynamischen Depositionsrate zu erreichen.

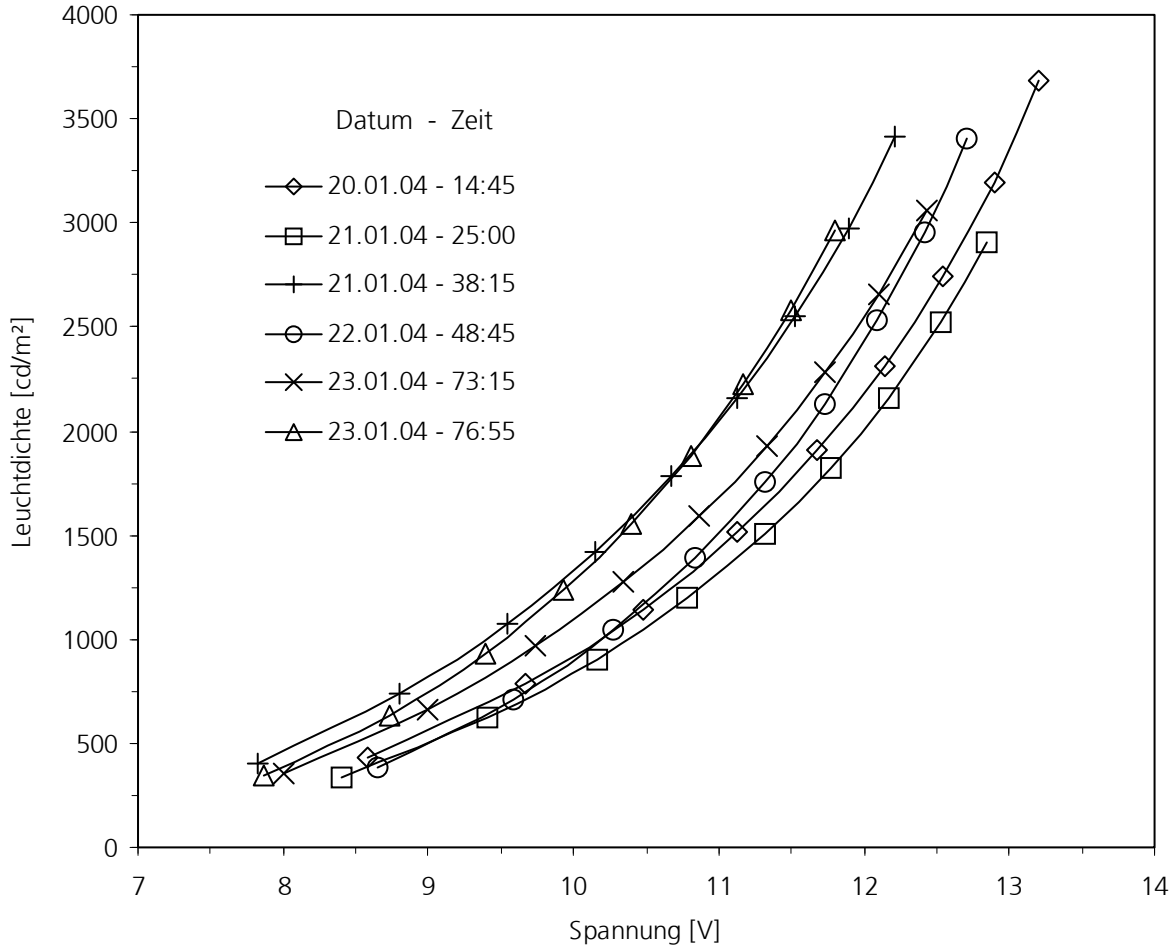


Bild 5.72: Schwankung des Leuchtdichte-Spannungsverhaltens von während des In-Line Dauerversuchs hergestellten Dioden.

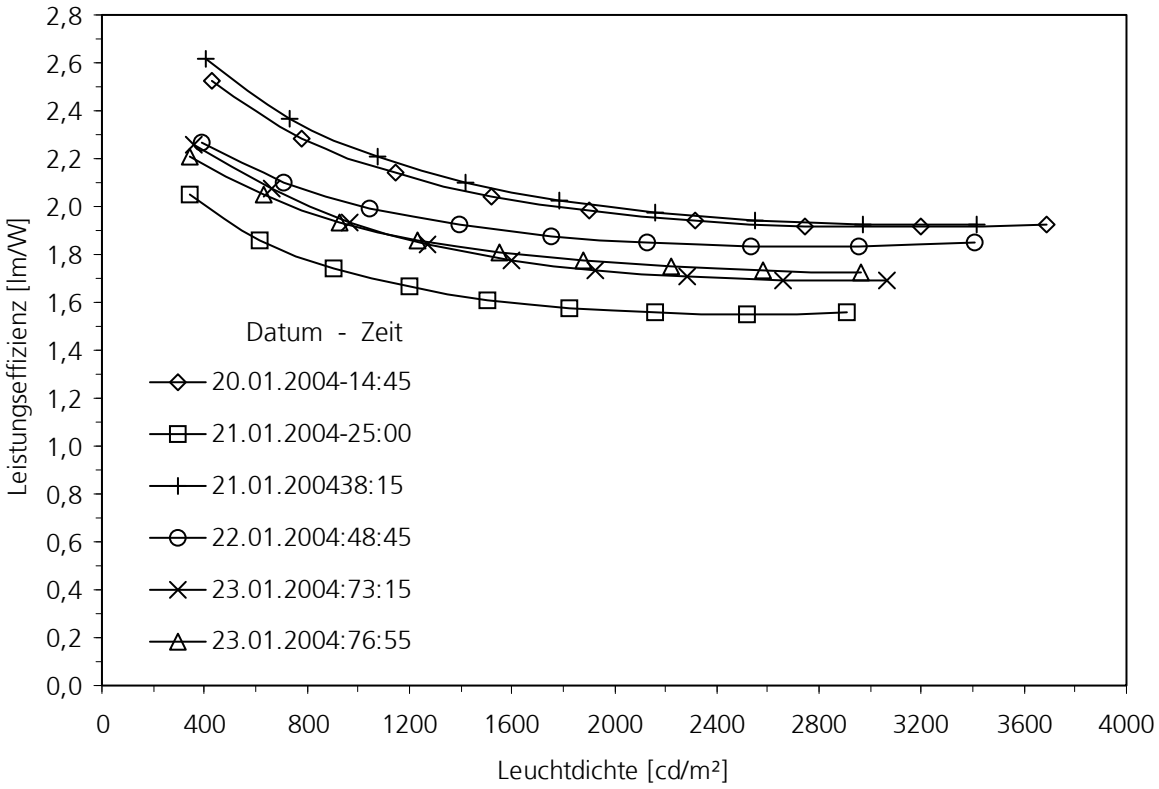


Bild 5.73: Schwankung des Leistungseffizienz-Leuchtdichteverhaltens von während des In-Line Dauerversuchs hergestellten Dioden (siehe Bild 5.72).

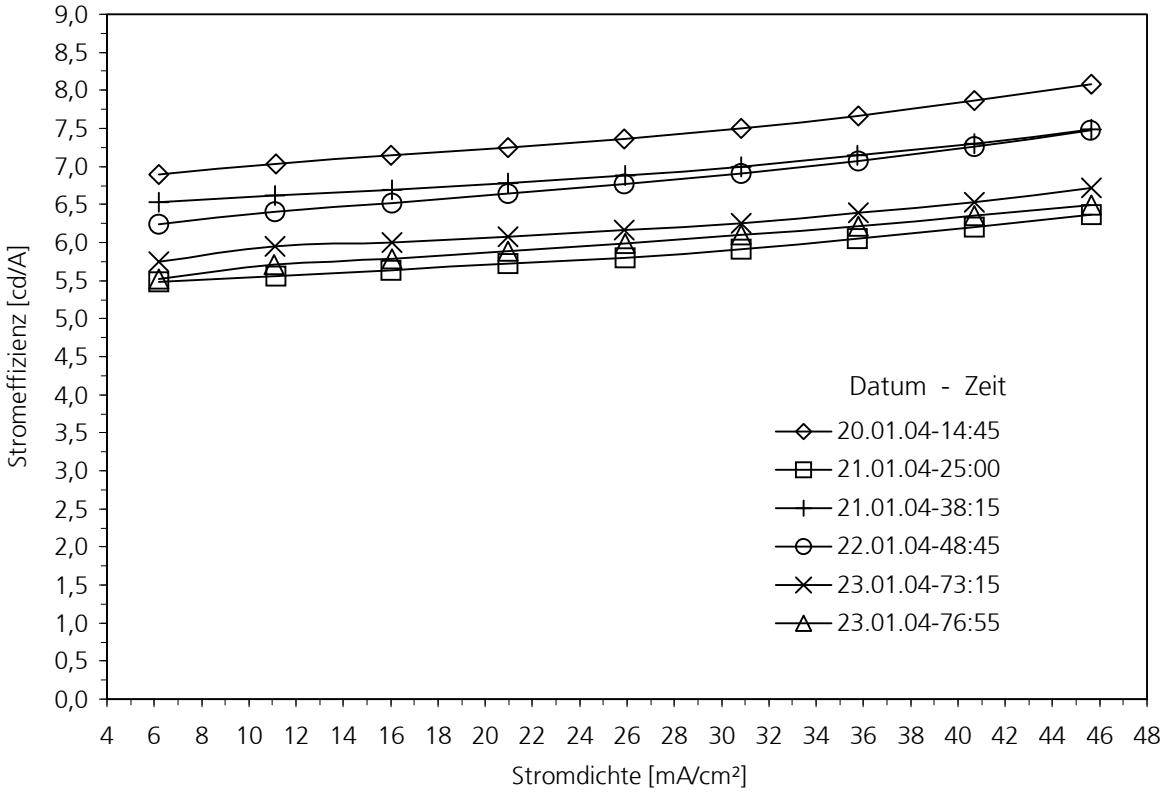


Bild 5.74: Schwankung des Stroeffizienz-Stromdichteverhaltens von während des In-Line Dauerversuchs hergestellten Dioden (siehe Bild 5.72).

5.10 Lebensdauertest

In diesem Kapitel werden Degradationsmechanismen und das Ergebnis eines Lebensdauertests an einer QAD emitterdotierten Leuchtdiode diskutiert. Dabei ist der Zeitraum, in dem die Leuchtdichte einer OLED auf 50 % ihres Ausgangswertes absinkt, als Lebensdauer definiert. Der Aufbau der Testdiode entspricht einer OLED in Mehrschichtbauweise mit optimierten Stapeldicken wie im Abschnitt 5.6 dargelegt.

5.10.1 Degradation von organischen Leuchtdioden

Die Abnahme der Leuchtdichte einer OLED kann im wesentlichen durch zwei grundlegend unterschiedliche Schädigungsmechanismen (Degradation) erklärt werden [104-113].

Zum einen führt die Ausbildung von inaktiven Bereichen, sogenannte dark spots, zur langsamen Erschöpfung der Elektrolumineszenz. Das Gebiet der nichtstrahlenden Bereiche zeigt eine zeitlich abhängige Zunahme. Ein weiterer Grund für das Verlöschen der Elektrolumineszenz ist in der intrinsische Degradation der organischer Leuchtdioden zu sehen. Die Abnahme der Leuchtdichte erfolgt dabei ohne erkennbare physikalische Defekte.

5.10.1.1 Ausbildung und Wachstum inaktiver Bereiche

Seit der ersten Herstellung von organischen Leuchtdioden ist während des Dauerbetriebs die Ausbildung von inaktiven Bereichen oder dark spots ein häufig zu beobachtendes Phänomen [108].

Untersuchungen von [109, 115] zeigen, dass die Entstehung von inaktiven Bereichen auf die Bildung von Oxiden und Hydroxiden an der Kathode/Alq_3-Grenzfläche zurückzuführen ist. Durch das Auftreten von Defekten in die metallische Deckschicht findet eine Oxidation der Kathode aufgrund von eindringender Feuchte und Sauerstoff statt. Die Ausbildung von Metalloxiden/-hydroxiden führt zu einer Ablösung (Delamination) der Kathode und damit zur Entstehung der dark spots. Die Ursache der Defekte in der Metall-Deckschicht kann in der Kontamination der Substrate mit Partikeln begründet liegen [109], die das Entstehen von kleinen Löchern (pinholes) in der Kathode begünstigen [114]. Die Fläche der inaktiven Bereiche hängt von der Quadratwurzel der Lebensdauer ab [115] und deutet deshalb auf einen diffusionskontrollierten Prozess hin. Hinsichtlich der Ausbildung und des Wachstums von dark spots sind in der Literatur [40, 114 - 118] folgende Beobachtungen zu finden:

1. Inaktive Gebiete sind von kreisrunder Form. Nur die Fläche der dark spots vergrößert sich mit der Zeit, ihre Anzahl bleibt konstant.
2. Das Wachstum der dark spots ist unabhängig von der Betriebsspannung, wird jedoch beschleunigt bei steigendem Feuchteanteil in der Umgebungsatmosphäre.
3. Ein Zuwachs in der Dicke der Deckelektrode führt ebenso zu einer Abnahme der Anzahl der inaktiven Bereiche wie eine Verringerung der Oberflächenrauhigkeit der Substrate.
4. Wird nach Ausbildung der dark spots die Deckelektrode entfernt und erneut aus demselben Material ein elektrischer Kontakt aufgebracht, so zeigen die vorher inaktiven Gebiete wieder Lichtemission.

Zusätzlich können Verunreinigungen der aufgedampften Schichten mit Partikel zur Ablösung der Kathode und damit zu nichtleuchtenden Bereichen führen. Dadurch auftretende, anfänglich geringe Leckströme in der Probe nehmen während des Betriebs des Bauelements schnell zu und führen schließlich zu einem Kurzschluß.

5.10.1.2 Stetige Abnahme der Leuchtdichte

Die kontinuierliche Abnahme der Lumineszenz von organischen Leuchtdioden bei Langzeitbetrieb kann auf drei Hauptursachen zurückgeführt werden.

Als Hauptfaktor für die intrinsische Degradation der Elektrolumineszenz bei OLED ist die Injektion von Löchern [107, 110] in die optisch funktionelle Schicht (Alq_3) zu nennen. Dabei werden Alq_3-Kationen erzeugt, welche chemisch instabil sind und zu Abbauprodukten zerfallen, die lumineszenzlöschende Eigenschaften aufweisen (quenching).

Einen weiteren Degradationspfad zeigt Lee et. al. [105] mit dem Nachweis der Diffusion von Indium aus der ITO-Anode in die organischen Schichten. Dabei bewirkt der Einbau des Indiums in die Alq_3-

Schicht eine Exzitonenlöschung. Untersuchungen zwischen baugleichen OLED zeigen, dass die Migration des Indiums nur bei kontinuierlich betriebenen Leuchtdioden festgestellt wird. Bei Raumtemperatur gelagerte Vergleichsproben zeigen keine Diffusion des Indiums in die funktionellen Schichten.

Die Ergebnisse von Lebensdauertests durch Shen et. al. [111] werden dahingehend interpretiert, dass aus der Anode bzw. Kathode einer OLED durch die Betriebsspannung über die Zeit mobile Ionen in die organischen Schichten eingebracht werden und dadurch ein internes, entgegengesetztes elektrisches Feld aufgebaut wird. Die Konsequenz daraus ist ein zeitliches Ansteigen der Betriebsspannung. Daneben wirken Metallionen auch als Rekombinationszentren für Ladungsträger (sog. Traps). Exzitonenlöschung bzw. Ladungsträgereinfang sind die Folge.

5.10.2 Verbesserung der Langzeitstabilität

Um eine ausreichend lange Zuverlässigkeit von Bauteilen auf der Basis organischer Materialien zu gewährleisten, müssen die oben angeführten Degradationseffekte vermieden werden.

5.10.2.1 Reduktion der dark spots

Zur Minimierung des Eindiffundierens von Sauerstoff und Feuchte in die organischen Leuchtdioden ist eine möglichst effiziente Verkapselung eine unabdingbare Voraussetzung zur Verbesserung der Langzeitstabilität [106]. Dies kann mittels eines aufgeklebten Glas- bzw. Metallcontainers [40] oder einer aus mehreren unterschiedlichen Lagen bestehenden Multischicht [120] durchgeführt werden.

Dabei wird die Güte der Verkapselung durch die Diffusionseigenschaft des Klebematerials bzw. des Mehrschichtsystems bestimmt. Abschätzungen [119] gehen von einer tolerierbaren Permeationsrate für Sauerstoff von etwa 10^{-5} cm³/m²/Tag und für Feuchte von circa 10^{-6} g/m²/Tag aus. Gegenwärtig erreichbare Diffusionsraten für Feuchte liegen beispielsweise bei etwa 16 g/m²/Tag für Kleber (Araldite 2011, Firma Vantico) und circa 5 mg/m²/Tag für ein Mehrlagensystem (Barix, Hersteller Vitex Systems, Inc). Für Sauerstoff liegen die Permeationsraten bei etwa $5x10^{-3}$ cm³/m²/Tag (Barix).

Um eine Schädigung des organischen Schichtstapels aufgrund von eindiffundierendem Wasser trotzdem für einen langen Zeitraum zu vermeiden, wird in die Verkapselung zusätzlich ein Trocknungsmittel (typischerweise Calzium- oder Bariumoxid) eingebracht [40].

Eine Verringerung der Rauhigkeit der Anode mittels einer Plasmabehandlung der ITO-Oberfläche führt ebenfalls zu einer Erhöhung der OLED-Lebensdauer [121]. Die Einwirkung eines Sauerstoff- und/oder Argon-Plasmas auf die ITO-Elektrode bewirkt einen glättenden und reinigenden Abtrag der obersten ITO-Schicht (siehe auch Abschnitt 5.6) und führt zu einem reduzierten Auftreten von dark spots.

5.10.2.2 Verringerung der intrinsischen Degradation

Hinsichtlich der Kathode ist eine möglichst niedrige Aufdampftemperatur anzustreben, um eine Schädigung des organischen Materials zu vermeiden. Zusätzlich sind an die Gleichmäßigkeit der Schichtdicke und die Reinheit des Metallfilms hohe Anforderungen zu stellen. Die Austrittsarbeit des Kathodenkontakts ist idealerweise möglichst gleich dem LUMO-Niveau des Elektronentransporters. Ebenfalls gewährleistet sein muss die chemische Stabilität des Metalls bzw. der Organik-Metall-Grenzfläche. Gute Haftungseigenschaften des Metalls auf der Organik verhindern ein punktuelles Ablösen der Kathode und damit einhergehend die Ausbildung von dark spots.

Eine Kathode aus Ytterbium (Yb), abgedeckt mit einer Silberschicht, verbessert aufgrund einer geringeren Austrittsarbeit Φ_M (für Yb ~2,6 eV; für Mg ~3,7 eV) die Elektroneninjektion gegenüber einer Mg/Ag-Standard Elektrode [122]. Die Einsatzspannung für die Yb/Ag-Kathode liegt bei etwa 4 Volt und ist damit niedriger als für den Standard-Kontakt. Die Effizienz zeigt höhere Werte als für die Mg:Ag Elektrode. Generell erreichen Kathoden mit geringerer Austrittsarbeit als Magnesium, z.B. Yttrium, Kalzium oder Ytterbium, höhere Stromdichten und eine geringere Einsatzspannung. Die Elemente sind jedoch chemisch instabil und müssen deshalb mit einer Schutzschicht versehen werden (siehe oben).

Legierungen aus Aluminium/Lithium, Aluminium/Lithiumfluorid, Mg:Ag/Cäsiumfluorid oder Silber/Ytterbium [98, 99, 123, 124, 125] zeigen ebenfalls eine geringere Austrittsarbeit als eine Magnesium/

Silber-Kathode. Wie oben folgen daraus eine höhere Stromdichte und eine geringere Einsatzspannung. Neben einer verbesserten Strom- und Leistungseffizienz zeigt die Leuchtdichte über die Zeit einen langsameren Abfall. Die Alkalimetalle sind jedoch chemisch ebenfalls nicht stabil und daher problematisch in Verbindung mit Alq_3.

5.10.3 Experimentelle Ergebnisse

Nachfolgend soll das Ergebnis eines Dauertests einer 9.5 x 8.5 mm² großen Leuchtdiode gezeigt werden. Der Schichtaufbau ist wie folgt:

~150 nm ITO
60 nm TNATA
10 nm NPB
35 nm Alq_3 dotiert mit QAD
25 nm Alq_3
~160 nm Mg-Kathode

Nach Fertigstellung der Diode erfolgt mit dem Kleber Araldite 2011 (siehe oben) die Verkapselung mit einem Deckglas. Mit den angeführten Feuchtigkeits-Permeationsraten kann für die Verkapselten Leuchtdioden die pro Tag eindringende Wassermenge abgeschätzt werden. Dazu ist die Klebefläche zu berechnen. Diese folgt aus dem Produkt der Länge der umlaufenden Klebekante des Deckglases von etwa 150 mm (2 x ~41 mm Länge und 2 x ~34 mm Breite) multipliziert mit der Dicke des Klebefilms von circa 5 µm. Daraus ergibt sich eine Klebefläche von 7,5 x 10^{-7} m². Folglich kann die tägliche eindiffundierende Wassermenge mit etwa 12 x 10^{-6} g/Tag angenommen werden.

Im anschließende Langzeittest wird die OLED mit einer Stromdichte von etwa 50 mA/cm² im Pulsmodus mit einer Periodendauer von 5 ms und einem Tastverhältnis von 10% betrieben.

Die ursprüngliche Leuchtdichte beträgt 320 cd/m². Zu Beginn der Messreihe ist die Leuchtdiode über die gesamte leuchtende Fläche frei von Degradationserscheinungen. Bild 5.75 zeigt die Diode nach einem Dauerbetrieb von 985 Stunden. Zum Zeitpunkt der Aufnahme ist die Leuchtdichte auf 276 cd/m² abgefallen. Die bei Betrachtung mit einem optischen Mikroskop deutlich erkennbaren dark spots werden vom menschlichen Auge jedoch noch nicht wahrgenommen.

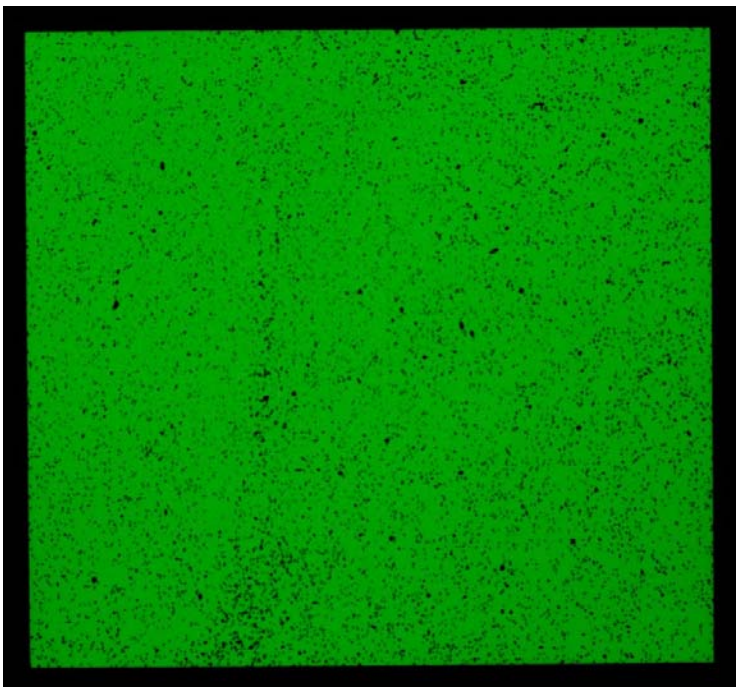


Bild 5.75: Verkapselte OLED mit einem 9.5 x 8.5 mm² großen Testfeld, etwa 10-fache Vergrößerung.

In den Bildern 5.76 und 5.77 ist ein vergrößerter Ausschnitt von Bild 5.75 zu sehen. Es ist deutlich die kreisrunde Ausbildung der dark spots zu erkennen. Die Verteilung der inaktiven Bereiche ist ungleichmäßig über die gesamte aktive Diodenfläche. Der Durchmesser der dunklen Gebiete liegt im Bereich von 20 µm bis 100 µm. Insgesamt ist das Gebiet der Emission nach 985 Stunden Dauerbetrieb um etwa 25 % reduziert gegenüber der ursprünglich leuchtenden Fläche. Die Leuchtdichte hat sich dadurch um circa 14 % verringert (siehe oben).

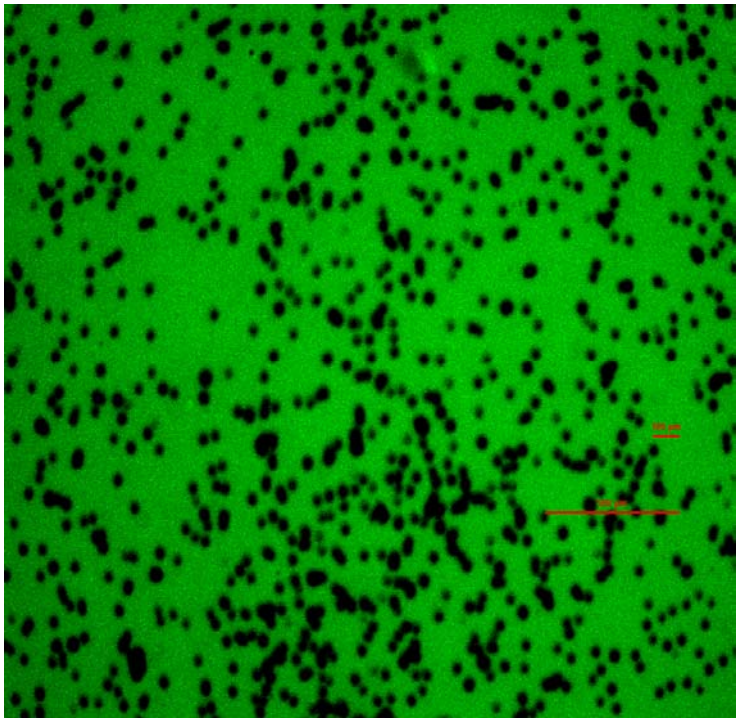


Bild 5.76: Ausschnitt aus Bild 5.75, etwa 30-fach vergrößert.

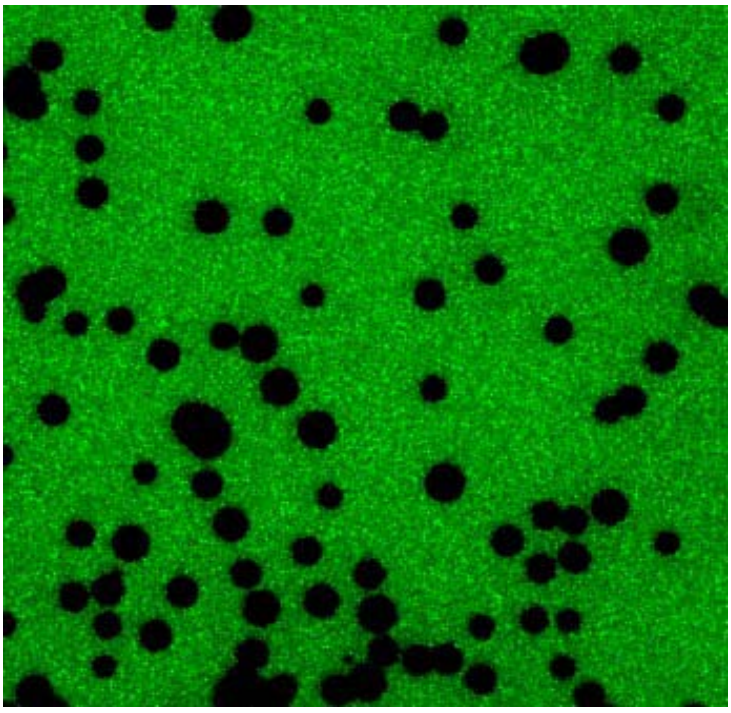


Bild 5.77: Ausschnitt aus Bild 5.75, etwa 100-fach vergrößert.

Bild 5.78 zeigt den zeitlichen Verlauf der Leuchtdichte und der an der OLED abfallenden Spannung. Der Abfall der Leuchtdichte beträgt pro 1000 Stunden etwa 42 cd/m². Der 50%-Wert der ursprünglichen Leuchtdichte wird nach etwa 2800 Stunden erreicht. Der nach etwa 2000 Stunden Dauerbetrieb merkliche Spannungsanstieg geht einher mit einem jetzt deutlich sichtbaren Anstieg der inaktiven Fläche.

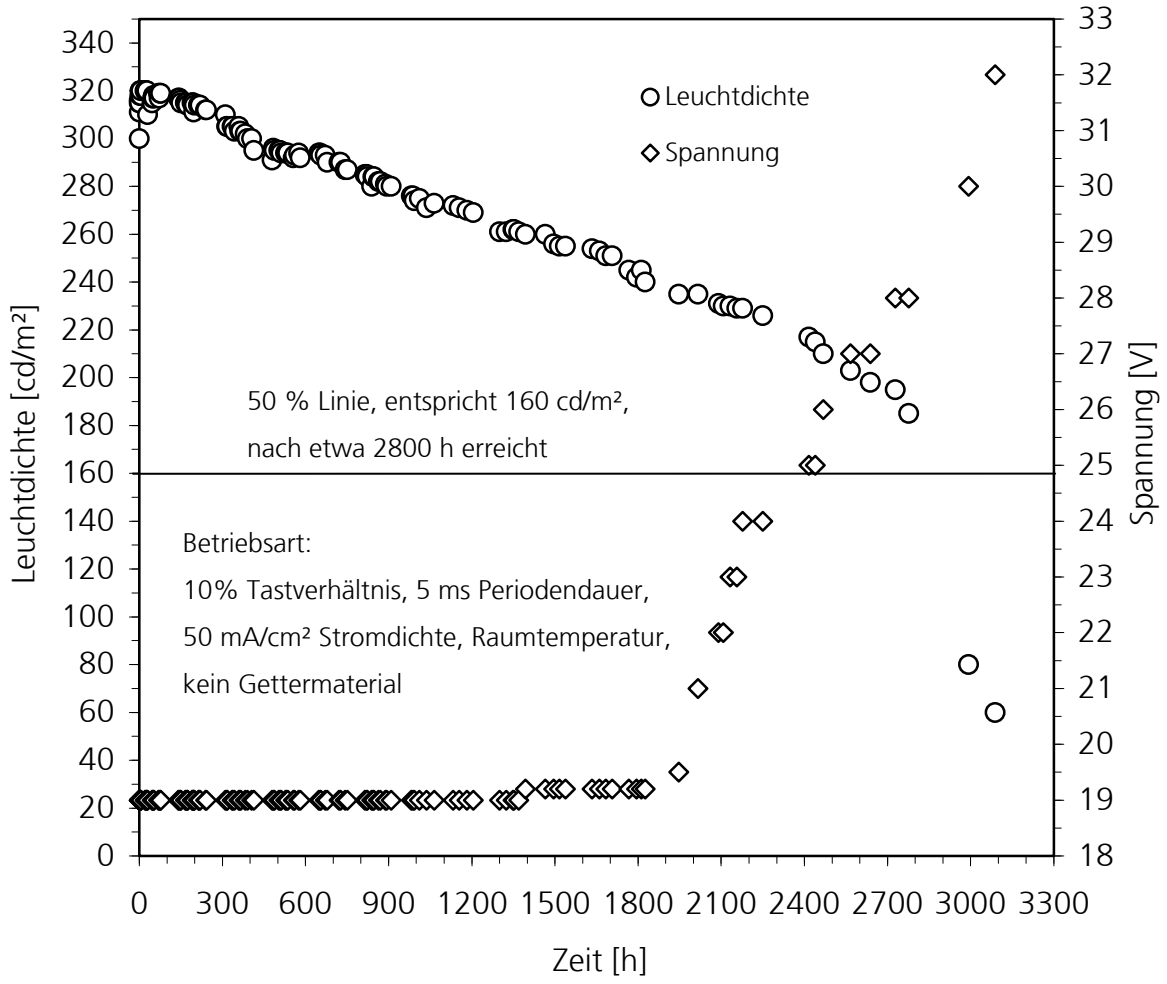


Bild 5.78: Zeitlicher Verlauf der Leuchtdichte der Diode von Bild 5.75.

Extrapoliert man die Daten der Langzeitmessung für diese QAD-dotierte Struktur auf eine für Display-Anwendungen benötigte Leuchtdichte von 100 cd/m², so erscheinen Lebensdauern von 6.000 Stunden durchaus erreichbar.

6. Organische Elektrolumineszenz-Displays

Bildschirme stellen als Schnittstelle zwischen Mensch und Maschine in der modernen Welt ein unverzichtbares technisches Hilfsmittel dar. Die Displaytechnik ist nach der Mikroelektronik eine der wichtigsten Basistechnologien für das Informationszeitalter [101]. Die Integration beider Technologien zu einem funktionellen System schreitet zügig voran, was die Eigenschaften von Endgeräten der Informations- und Kommunikationstechnik mehr und mehr bestimmt. Die Attraktivität neuer Dienste wird heute bereits wesentlich durch den visuellen Eindruck geprägt, wobei in einigen Bereichen neuerdings der Aspekt der Mobilität zunehmend in den Vordergrund tritt. Organische Leuchtdioden besitzen viele Eigenschaften, welche für Anwendungen in Flachbildschirmen äußerst reizvoll sind. So sind bereits erste Anwendungen in Autoradios und Mobiltelefonen am Markt erhältlich (siehe Abschnitt 2.2.6).

6.1 Mikrostrukturierte OLED-Displays

Grundsätzlich können OLED Bildschirme als Passiv- oder Aktiv-Matrix Displays aufgebaut werden. Aufgrund geringer Fertigungskosten eignet sich die Technologie von Passiv-Matrix-Anzeigen vor allem für sogenannte Low-Information-Anwendungen [40]. Als Beispiele seien hier OLED Displays in Mobiltelefonen von Motorola und Sanyo genannt. Allerdings müssen dabei die einzelnen Pixel des Displays durch separate Zeilen- und Spaltenleitungen im Multiplexbetrieb angesteuert werden [102]. Die gepulste Ansteuerung führt zu einer hohen Stromdichte und damit einerseits zu ohmschen Verlusten in den Leitbahnen. Zusätzlich ist bei hohen Strömen die Effizienz der Dioden reduziert. Beide Abhängigkeiten begrenzen die maximale Pixelzahl von Passiv-Matrix-Anzeigen (siehe Bild 6.1).

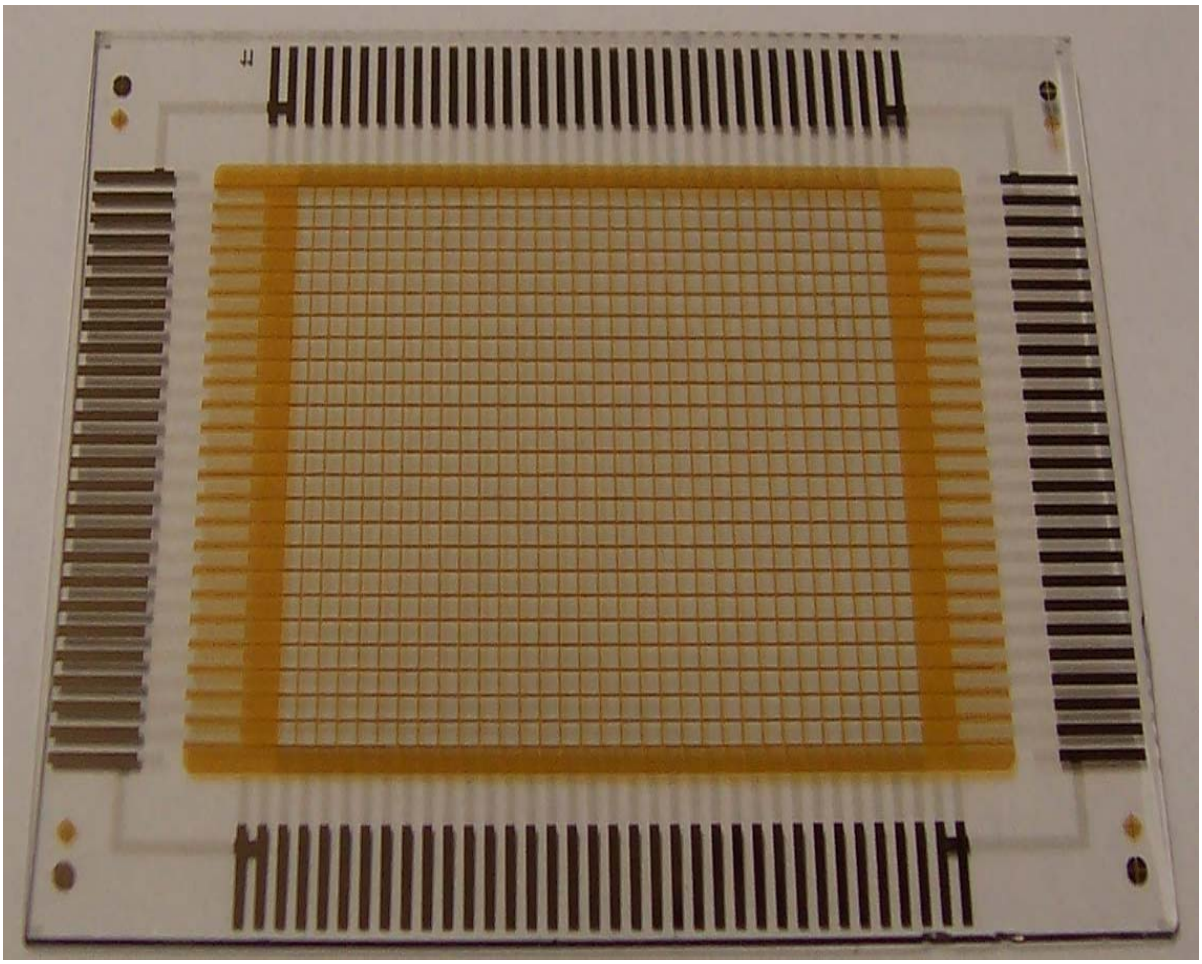


Bild 6.1: 32 x 24 Matrix-Display mit vorstrukturierten Zeilen und Spalten.

Eine technologische Herausforderung stellt die Herstellung der einzelnen Displaydioden da. Aufgrund der Pixelabmessungen im Submillimeterbereich (am IPMS gefertigtes 32 x 24 Matrix-Display z.B. mit einer Pixelgröße von 750 x 750 µm²) ist eine Strukturierung bei der Bedampfung durch die Verwendung von Schattenmasken zu aufwendig. Stattdessen erfolgt die Ausbildung der Zeilen und Spalten vor der Abscheidung der organischen Materialien und der Deckelektrode [103] (siehe Bild 6.1).

Hierzu wird die ITO-Anode nasschemisch in elektrisch voneinander getrennte Streifen geätzt und erfüllt die Funktion der Spalten (Breite der ITO-Bahnen 830 µm, Kantenpassivierung 2 x 40 µm, Bahnabstand 70 µm). Die Begrenzung der Zeilen (Breite 750 µm, Abstand 150 µm) erfolgt durch einen anschließenden Lithographieprozess mittels sogenannter Abrisskanten oder Zeilen-Separatoren, die um 90° gedreht auf die bereits strukturierten Spalten aufgebracht werden (siehe Bild 6.2).

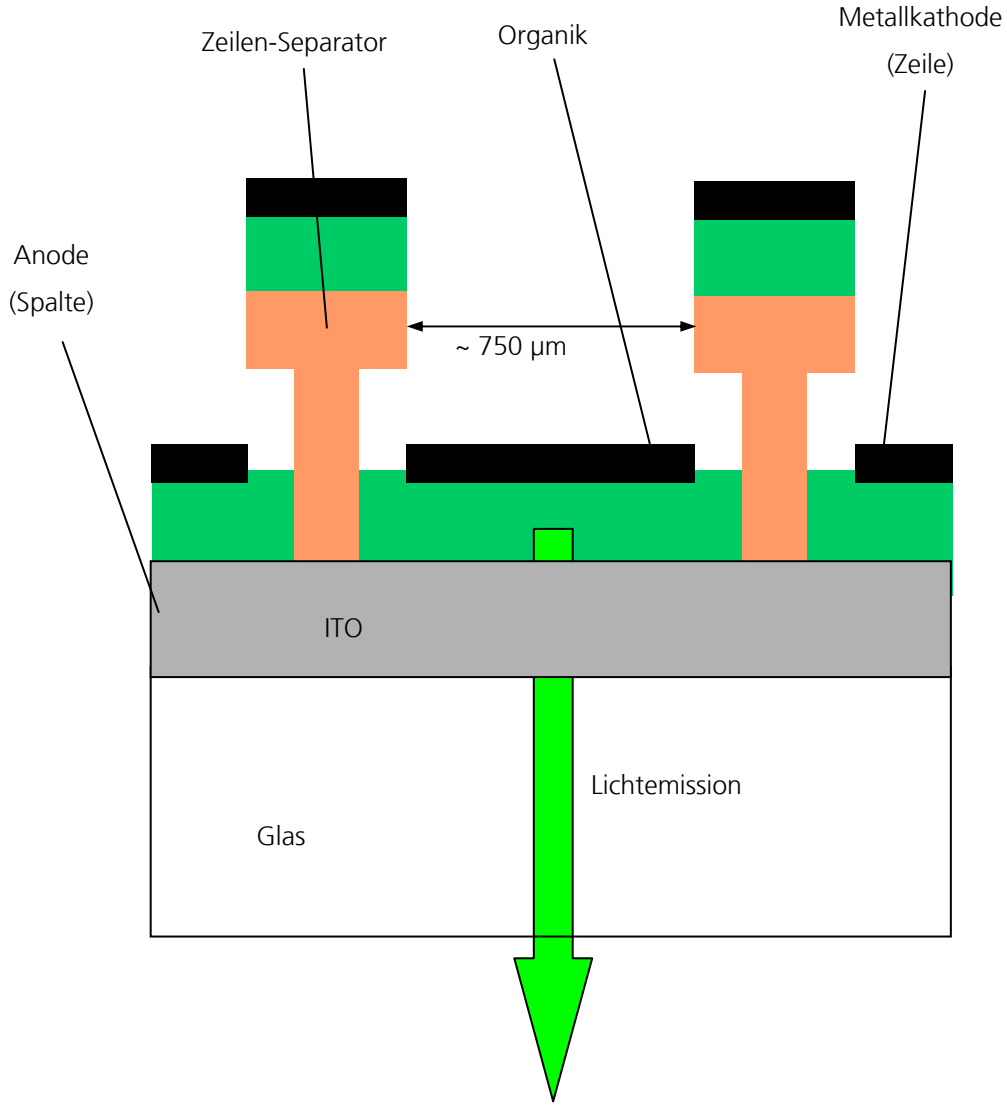


Bild 6.2: Strukturierungskonzept für organische Passiv-Matrix-Displays.

Wird ein derart strukturiertes Substrat mit den organischen Schichten und der Deckelektrode bedampft, bewirken die Zeilen-Separatoren ein Abreißen der funktionellen Schichten (siehe Bild 6.3) und damit eine Zeilenstrukturierung. Mit dem nachfolgenden Aufbringen der Außenelektroden und der anschließenden Verkapselung ist der Fertigungsprozess abgeschlossen. Durch den Verzicht auf die Verwendung von Schattenmasken kann für die Substrate eine mögliche Quelle von Verunreinigung und Partikelkontamination ausgeschlossen werden.

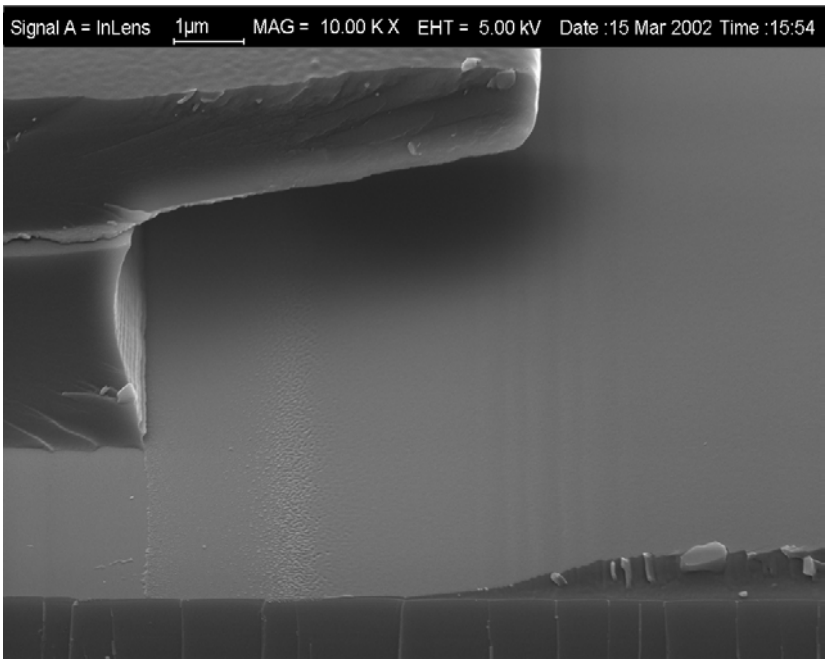


Bild 6.3: Elektronenmikroskop-Aufnahme eines Zeilen-Separators.

Der Betrieb des Displays erfolgt mittels einer am IPMS gefertigten Display-Ansteuerschaltung (OC1). Dabei wird jede Zeile (Kathode) für 223 µs mit 0 Volt in Durchlassrichtung angesteuert. Die restlichen 5129 µs bis zur Wiederholung des Ansteuerpulses bleibt die Zeile mit + 10 Volt in Sperrichtung gepolt. Die entsprechende Pulsfolge ist in Bild 6.4 dargestellt. Die Ansteuerung der einzelnen Pixel erfolgt Spaltenweise (Anode) mit +10 Volt während der Zeit, in der die jeweilige Zeile in Durchlassrichtung gepolt ist.

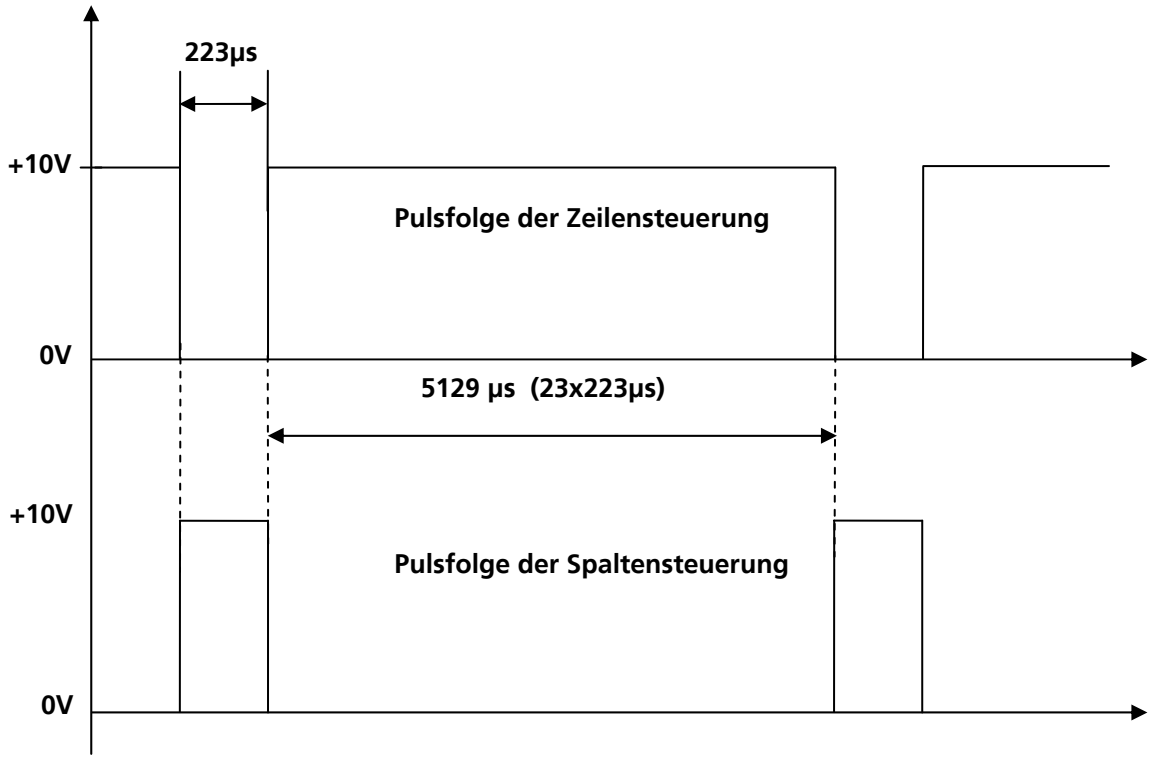


Bild 6.4: Pulsfolge für die Ansteuerung eines Pixels mittels Zeile und Spalte.

6.2 Experimentelle Ergebnisse

In diesem Kapitel wird das Verhalten der mit QAD emitterdotierten OLED-Displays diskutiert. Ausgangspunkt ist dabei wieder das im Abschnitt 5.7 dargelegte Konzept einer OLED in Mehrschichtbauweise. Der organische Stapelaufbau der Testdioden ist wie folgt gewählt:

~150 nm ITO
60 nm TNATA
10 nm NPB
35 nm Alq_3 dotiert mit QAD
25 nm Alq_3
~160 nm Mg-Kathode.

Bild 6.5 und Bild 6.6 zeigen ein mittels des oben aufgeführten Strukturierungskonzeptes hergestelltes 32 x 24 Passiv-Matrix-Display mit der Eingangs beschriebenen Schichtstruktur im Betrieb. Die Ansteuerung des Displays erfolgt dabei mit der in Bild 6.4 dargestellten Pulsfolge.

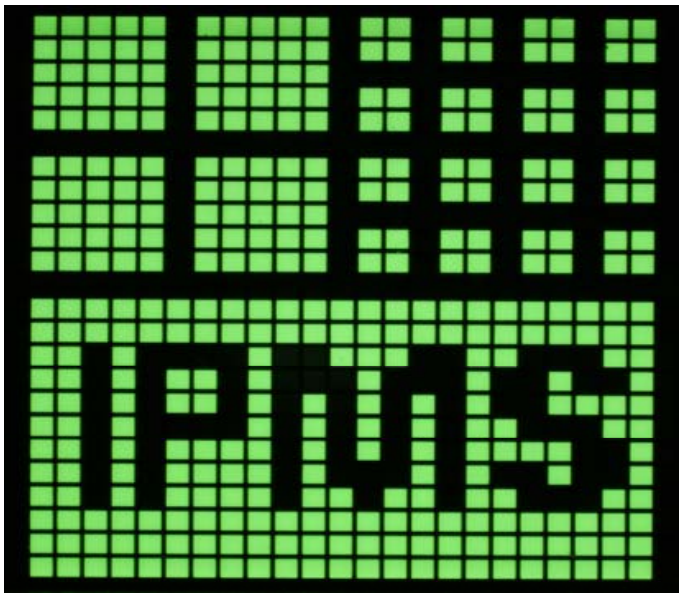


Bild 6.5: In der In-Line-Anlage hergestelltes OLED-Display in Passiv-Matrix-Technologie mit 768 Pixel.

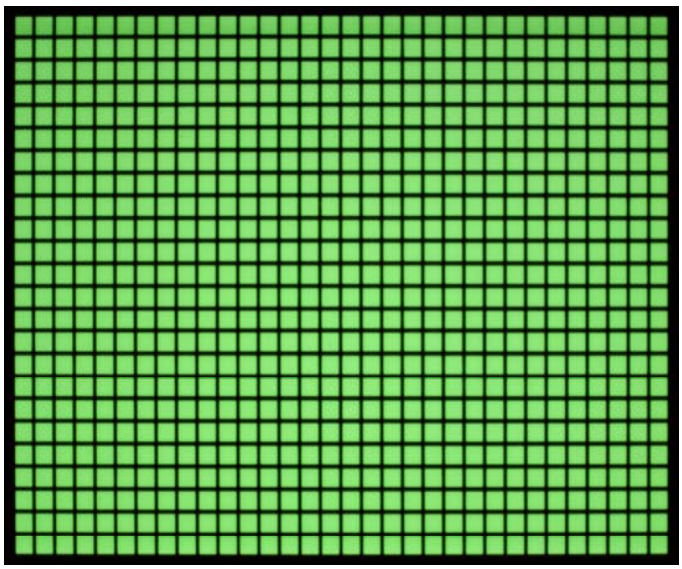


Bild 6.6: Vollbild eines 32 x 24 Passiv-Matrix-Displays.

In Bild 6.7 ist das Ergebnis der Helligkeitsmessung des in Bild 6.6 gezeigten Vollbildes zu sehen. Bei einer durchschnittlichen Leuchtdichte von 48 cd/m² wird eine Standardabweichung von 0,65 cd/m² erreicht. Das entspricht einer Schwankung der Leuchtdichte über die circa 29 mm x 21 mm große Displayfläche von etwa ±1,4%.

Die in Bild 6.7 erkennbare Abnahme der Leuchtdichte von der Displaymitte zu den umlaufenden Display-Außenkanten kann zum einen auf Abschattungseffekte der beim Aufdampfen der Organik verwendeten Randabdeckung des Substrats zurückgeführt werden. Durch diese Blende wird ein Bedampfen der elektrischen Anschlüsse des 32 x 24 Passiv-Matrix-Displays mit Organik verhindert. Durch eine Änderung der Geometrie der Abdeckung kann hier eventuell eine Fehlerquelle beseitigt werden.

Des weiteren ist mit einer Verbesserung der Qualität des unter Abschnitt 6.1 dargestellten photolithographischen Prozesses möglicherweise eine noch gleichmäßigere Leuchtdichte über die Fläche des Displays zu erreichen. Insgesamt ist jedoch festzustellen, dass die Standardabweichung der Leuchtdichte über die aktive Bildschirmfläche im Bereich der erzielten Filmdickenschwankungen der organischen Schichten liegt.

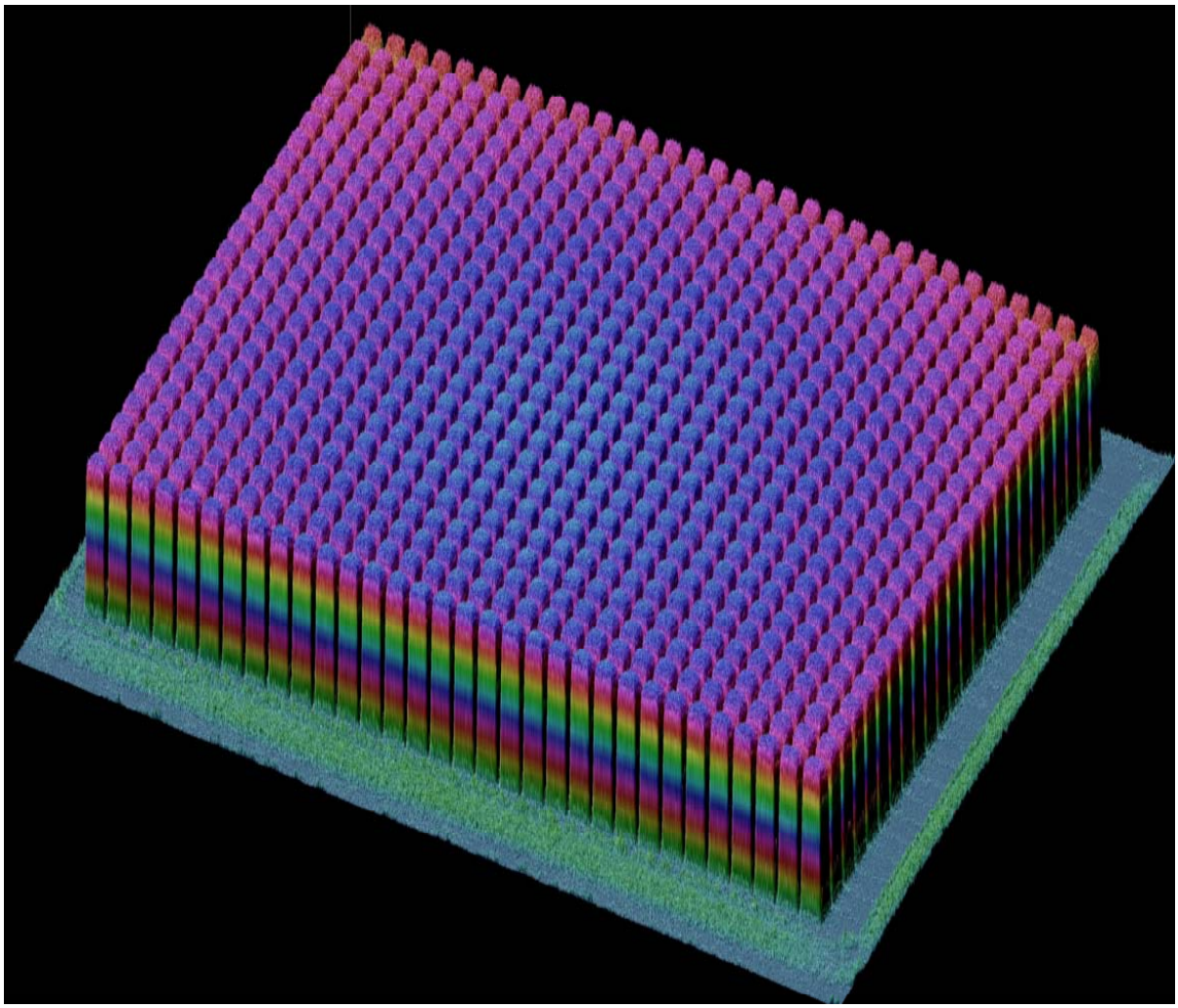


Bild 6.7: Leuchtdichteverteilung eines 32 x 24 Passiv-Matrix-Displays bei Vollbildansteuerung.

Bild 6.8 zeigt die bei Betrachtung mit einem optischen Mikroskop erkennbaren dark spots in den leuchtenden Displaypixeln. Die Aufnahme wurde dabei mit etwa 30-facher Vergrößerung nach einem Dauerbetrieb des Displays von etwa 100 Stunden durchgeführt. Neben den statistisch verteilten Degradationspunkten ist bei einzelnen Pixeln eine Verformung der idealerweise viereckigen Begrenzung der leuchtenden Pixelfläche zu erkennen. Dies deutet ebenfalls auf eine noch ungenügende Qualität des lithographischen Herstellungsprozesses hin (siehe oben). Beide Fehler sind für das menschlichen Auge jedoch nicht wahrnehmbar.

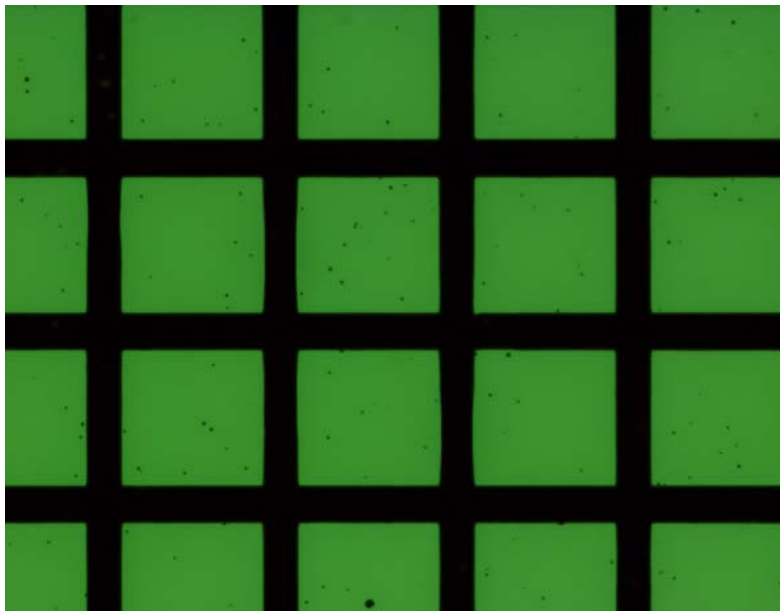


Bild 6.8: Ausbildung von dark spots in den Pixeln des Passiv-Matrix-Displays aus Bild 6.7. Es ist eine Verformung der idealerweise viereckigen Pixelbegrenzungen zu erkennen.

In Bild 6.9 ist die Strom-Spannungscharakteristik eines Display-Pixels gezeigt. Ausgehend von +10 Volt wird die Spannung in Schritten von 0,2 Volt bis -10 Volt durchgestimmt und wieder bis +10 Volt erhöht.

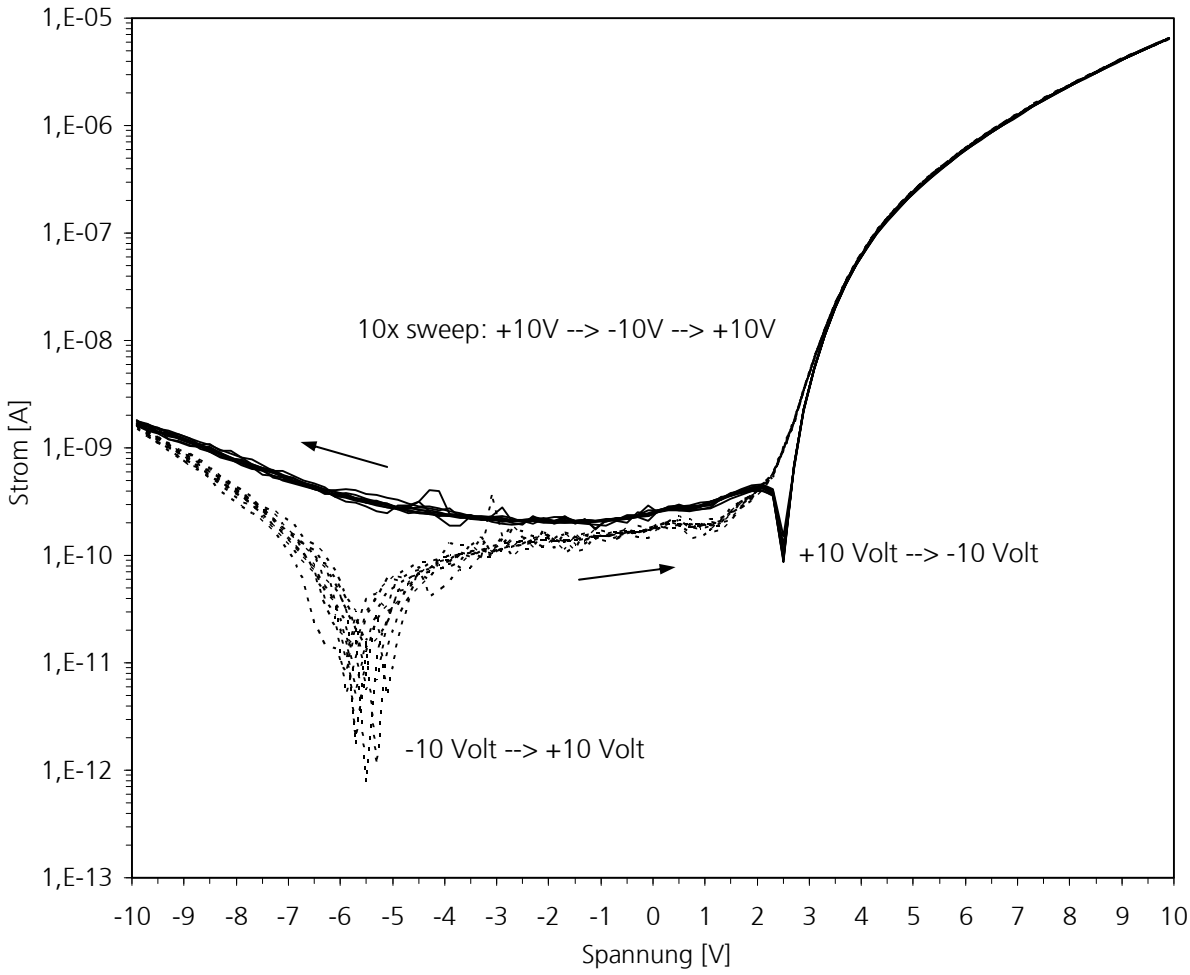


Bild 6.9: Strom-Spannungs-Kennlinie eines 750 x 750 µm² großen Pixels des in Bild 6.7 gezeigten Displays.

Dabei beträgt die Haltezeit pro Messpunkt 2,5 Sekunden. Mit der Spannung wird zeitgleich der jeweilige Strom bestimmt. Bei ±10 Volt wird mit der in Bild 6.4 dargestellten Ansteuerung ein Sperrverhältnis von $<4 \times 10^3$ erreicht (siehe Abschnitt 5.5). Für praktische Anwendungen ist dieser Wert ausreichend.

Im Unterschied zu der in Bild 5.39 gezeigten Hysterese einer undotierten OLED zeigen die dotierten Pixel vergleichsweise eine Verschiebung der Messpunkte des Stromminimums zu betragsmäßig höheren Spannungswerten. Nach Nguyen [36] wird dies bei einer Zunahme der Trapkonzentration in den organischen Schichten beobachtet. Das ist bei den Pixeldioden der Fall, da die auf dem Passiv-Matrix-Display hergestellten OLEDs mit Quinacridon dotiert sind und deshalb eine höhere Trapdichte aufweisen als die undotierten Leuchtdioden aus Abschnitt 5.5.

7. Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

Im Mittelpunkt der vorliegenden Dissertation stand die Herstellung von organischen Leuchtdioden und Passiv-Matrix-Displays an einer neuartigen Durchlauf-Depositionsanlage. Die Abscheidung von „small molecule" Materialien im Hochvakuum wurde dabei mittels organischer Molekularstrahldeposition (OMBD) durchgeführt. Entsprechend dem In-Line Konzept erfolgte dabei das Aufdampfen der Schichten auf vertikal sich durch die Anlage bewegende Substrate.

Das Funktionsprinzip einer organischen Leuchtdiode wurde anhand ihres Schichtaufbaus erklärt. Positive sowie negative Ladungsträger werden jeweils über eine Anode und Kathode in den organischen Dünnfilmstapel injiziert. An der Grenzfläche zwischen löcher- und elektronenleitendem Bereich, der Emissionszone, bilden die gegensätzlichen Ladungsträger durch Wechselwirkung mit dem organischen Material angeregte Zustände aus. Diese Exzitonen zerfallen über unterschiedliche Relaxationsprozesse strahlend oder nichtstrahlend. Dabei wird die Elektrolumineszenz vorwiegend durch das Injektionsvermögen der elektrischen Kontakte, der Wahl der organischen Schichtdicken sowie der Fluoreszenzeigenschaften des organischen Emissionsmaterials bestimmt.

Um effiziente Leuchtdioden zu erzielen, sind die Bauelemente als Mehrschichtsystem aufgebracht worden. Als Grundstruktur kam eine Schichtenfolge zur Anwendung, die als Löchertransporter aus dem Starburst-Derivat 2-TNATA, daran anschließend einem tertiären Arylamin, dem elektronenblockierenden α-NPB sowie dem Oxinat-Komplex Alq_3 besteht. Dabei diente das Aluminium-Oxinat als Elektronenleiter und Emissionsmaterial. Mit dem Quinacridon-Derivat QAD als Dotierstoff wurde außerdem eine OLED-Struktur mit Gast-Wirtsystem realisiert

Eine kontrollierte und reproduzierbare Deposition der organischen Materialien ist eine unabdingbare Voraussetzung, um organische Leuchtdioden kommerziell als Mehrschichtbauelemente herstellen zu können. Dazu wurde ein Hochvakuumsystem der Firma Applied Films installiert und in Betrieb genommen. Die VES 400/13-Entwicklungsanlage ist als Vertical Evaporation and Sputtering Durchlaufsystem für bis zu 400 mm hohe Substrate mit 11 individuellen Prozesskammern sowie zwei daran anschließenden Stickstoffboxen konzipiert. Diese Technologie ermöglicht das Aufdampfen einer oder nacheinander mehrerer Schichten auf beliebiges Substratmaterial. Entsprechend den Erfordernissen sind wichtige Prozessparameter wie Depositionsrate, Transportgeschwindigkeit des Substrates sowie Filmdicke der funktionellen Schichten in einem weiten Bereich frei einstellbar. Die im Rahmen dieser Arbeit zur Erzeugung einer OLED notwendigen anorganischen und organischen Schichten wurden während der Inbetriebnahme der Anlage abgeschieden und qualifiziert.

Dazu wurden bei den zu sublimierenden organischen und anorganischen Materialien für einen weiten Temperaturbereich die Verdampfungsraten bestimmt. Die Untersuchung der Homogenität der Schichtabscheidung auf einer Probenfläche von 300 x 400 mm² erfolgte ebenfalls.

Für Magnesium zeigte sich dabei, dass eine Homogenität des Magnesiumfilms von ±2,3% erreicht wird. Aus dem gemessenen mittleren Flächenwiderstand ergibt sich ein spezifischer Widerstand von 4,4 μΩcm. Der bei der Beschichtung der Testscheibe stattfindende Energieeintrag in das Substrat bewirkt lediglich eine Probenerwärmung auf 42 °C.

Für die organischen Materialien 2-TNATA, α-NPB, Alq_3 sowie QAD wurden jeweils in einem breiten Temperaturbereich die dynamischen Dampfraten bestimmt. Anschließend erfolgte die Untersuchung der Schichtdickenhomogenitäten. Dabei konnte eine Gleichmäßigkeit der Schichtdicke über die Probenfläche von 300 x 400 mm² von ±2,1%, ±2,6%, ±2,7% und ±1,7% erzielt werden. Für die jeweiligen Schichtdickenhomogenitäten über eine Höhe von 300 mm bzw. eine Länge von 400 mm wurden vertikal ±2,7%, ±3,1%, ±2,9% und ±1,9% erreicht; horizontal wurden ±0,85%, ±1,15%, ±0,44% und ±0,56% nachgewiesen.

Die Untersuchungen der heißen ITO-Abscheidung mittels HF-überlagertem DC-Magnetron-sputtern ergaben auf einem 300 x 400 mm² großen Substrat eine Schichtdickenhomogenität von ±1,29%. Die Deposition erfolgte dabei mit einem sauerstoffreduziertem ITO-Target im Argonplasma ohne Sauerstoffzugabe. Die optische Vermessung des mit Indium-Zinn-Oxid beschichteten Glassubstrats zeigte für eine Wellenlänge von 550 nm eine Transmission von 90%. Der ermittelte durchschnittliche Flächen-widerstand von 9,7 Ω/squ ergab einen spezifischen Widerstand von 146,6 μΩcm. Die mittels AFM-Messung bestimmten Rauhigkeitswerte der ITO-Schicht zeigten maximal auftretende Höhenunterschiede

(Rmax) von 33 nm; das Ergebnis für die mittlere quadratische Abweichung (RMS) reichte mit 2,9 nm dicht an die Spezifikationsgrenze heran.

Für alle Materialien konnte die zu zeigende Gleichmäßigkeit der Schichtdickenschwankung von weniger als ±5,0% nachgewiesen werden.

Die Herstellung von Leuchtdioden und Passiv-Matrix-Displays wurde auf Glassubstraten mit entsprechend vorstrukturierter ITO-Anode durchgeführt. Unter Verwendung der jeweiligen Schattenmaske bzw. Randabdeckung erfolgte die Abscheidung von organischen Schichtstapeln mit minimaler Defektdichte und idealen Heterogrenzflächen ohne Unterbrechung des Vakuums. Die zu Bauelementdegradation führende Kontamination der organischen Schichten mit Feuchte und Luftsauerstoff konnte dadurch vermieden werden.

Die Auswahl geeigneter Elektrodenmaterialien zur Injektion der Ladungsträger in die organischen Schichten war eine Grundvoraussetzung zur Herstellung effizienter Bauelemente. Neben einer angepassten Austrittsarbeit hinsichtlich der HOMO- und LUMO-Niveaus der eingesetzten organischen Halbleiter ergab sich zusätzlich für die Anode aufgrund des gewählten Schichtaufbaus die Forderung nach Transparenz im sichtbaren Spektralbereich. Als Standardsubstrat wurde daher ein mit Indium-Zinn-Oxid beschichtetes Trägerglas der Firma OPTREX verwendet. Als Kathodenmaterial kam eine Schicht aus aufgedampftem Magnesium zum Einsatz. Die Austrittsarbeit der beiden Elektroden lag für die ITO-Anode bei etwa 4,6 eV, für die Kathode betrug der Wert circa 3,7 eV.

Neben einer ausgeglichenen Löcher- und Elektroneninjektion werden die Eigenschaften der hergestellten Leuchtdioden durch die Dicken der einzelnen Schichten, der Beweglichkeit der Ladungsträger in den verwendeten organischen Materialien sowie der energetischen Lage der höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale der Halbleiter bestimmt. Als undotierte OLED-Struktur wurde eine Schichtenfolge aus ITO / 2-TNATA / NPB / Alq_3 / Mg verwendet. Die Stärke der elektrischen Kontakte betrug jeweils etwa 150 nm für ITO bzw. Magnesium. Die organischen Halbleiterfilme verfügten über Lagendicken von 60 / 10 / 60 nm. Eine derart aufgebaute Leuchtdiode zeigte ein grünes Emissionsspektrum, dessen Mittenwellenlänge bei etwa 537 nm lag und eine Halbwertsbreite von circa 112 nm aufwies. Für die Betriebsspannung, die Leuchtdichte, die Strom- sowie die Leistungseffizienz ergaben sich für die beiden Stromdichten von 3 mA/cm² und 30 mA/cm² optimierte Werte zu 5,3 V bzw. 9,4 V, 100 cd/m² bzw. 1317 cd/m², 3,3 cd/A bzw. 4,4 cd/A sowie 2 lm/W bzw. 1,5 lm/W. Das Sperr- oder Gleichrichtungsverhältnis Gv wurde für die beiden gemessenen Maximalspannungen von ±10 Volt zu $<5 \times 10^7$ bestimmt.

Durch die Dotierung der Alq_3-Emissionsschicht mit etwa 1 mol% des Quinacridon-Derivats QAD und Hinzufügen einer separaten Elektronentransportschicht konnte eine Steigerung der Elektrolumineszenz erreicht werden. Der OLED-Aufbau des Gast-Wirt-Systems verfügt über einen Schichtenstapel mit den Lagen ITO / 2-TNATA / NPB / Alq_3 + QAD / Alq_3 / Mg. Die Filmdicken der organischen Schichten der OLED mit den besten Eigenschaften betragen 60 / 10 / 35 / 25 nm. Die anorganischen elektrischen Kontakte waren jeweils etwa 150 nm dick. Die dotierten Bauelemente zeigen ein bei einer Mittenwellenlänge von 527 nm emittierendes, grünes Spektrum. Mit einer geringen Halbwertsbreite von 28 nm ist die Bedingung einer schmalen Emissionsbreite für die Anwendung in OLED-Displays erfüllt. Die Betriebsspannung, die Leuchtdichte, die Strom- und die Leistungseffizienz ergeben für die beiden Stromdichten von 6,2 mA/cm² und 45,6 mA/cm² optimierte Werte zu 10,8 V bzw. 17,0 V, 445,4 cd/m² bzw. 3816,7 cd/m², 7,2 cd/A bzw. 8,4 cd/A sowie 2,1 lm/W bzw. 1,6 lm/W.

Die Wahl des Depositionsprozesses zur Abscheidung der Magnesium-Kathode wirkt sich entscheidend auf die Eigenschaften einer QAD emitterdotierten Leuchtdiode aus. Die Ergebnisse der vergleichenden Untersuchung von OLEDs mit gesputterter und gedampfter Magnesiumkathode zeigen, dass für das vorliegende Schichtsystem aufgedampfte Kathoden wesentlich bessere OLED-Parameter erzielen.

Bei einer Leuchtdichte von 100 cd/m² zeigten OLEDs mit einer gesputterten Mg-Kathode eine Betriebsspannung von 8,7 Volt, mit einem aufgedampften Magnesiumkontakt wurden 6,0 Volt erzielt. Eine Leuchtdichte von 1000 cd/m² konnten für PVD- bzw. sublimierte Magnesiumkontakte bei 13,2 Volt beziehungsweise bei 8,7 Volt erreicht werden. Die maximal bestimmten Leuchtdichten lagen für den gesputterten Deckkontakt bei 2567 cd/m² mit 15,4 Volt Betriebsspannung; die OLED mit aufgedampfter Kathode zeigte mit 4246 cd/m² und 12,0 Volt ein deutlich besseres Verhalten.

Dies konnte auch bei der Untersuchung der Strom- bzw. Leistungseffizienzen festgestellt werden. Die bedampfte Leuchtdiode zeigte mit maximal 8,07 cd/A eine vergleichsweise zu einer OLED mit gesputterter Kathode (5,44 cd/A) um circa 48% höhere Stromeffizienz. Bei der Bestimmung der

Leistungseffizienzen ergaben sich für das Bauteil mit aufgedampftem Kontakt als höchster Wert 3,0 lm/W; die Probe mit dem PVD-Kontakt erzielte demgegenüber nur einen Wert von maximal 1,24 lm/W.

Eine OLED mit einer oben beschriebenen Quinacridon-dotierten Emissionsschicht und einer aufgedampften Magnesiumkathode wurde bei einer Ausgangsleuchtdichte von 320 cd/m² einem Langzeittest unterzogen und erreichte eine Lebensdauer von 2800 Stunden. Die Probe ist dabei in verkapseltem Zustand an Umgebungsatmosphäre im Pulsmodus mit einer Periodendauer von 5 ms und einem Tastverhältnis von 10% betrieben worden.

An einem 24 Zeilen x 32 Spalten Passiv-Matrix-Display mit 750 x 750 µm² großen Pixel wurde das Potential der Technologie zur Herstellung von großflächigen Flachbildschirmen nachgewiesen. Dabei kam der oben beschriebene Schichtstapel (150 / 60 / 10 / 35 / 25 / 150 nm) einer mit QAD dotierten OLED zum Einsatz. Bei der Helligkeitsmessung eines Display-Vollbildes konnte bei einer durchschnittlichen Leuchtdichte von 48 cd/m² eine Standardabweichung von 0,65 cd/m² erreicht werden. Mit den beiden Maximalspannungen von ±10 Volt wurde ein Sperrverhältnis von $<4 \times 10^3$ gemessen. Dieser Wert ist für den praktischen Einsatz von OLED-Displays ausreichend.

7.2 Ausblick

Die bisher erzielten Ergebnisse stimmen zuversichtlich, mit der Technologie der In-Line-Bedampfung zukünftig vollfarbige Flachbildschirme kommerziell herstellen zu können. Weiterführende Arbeiten an dem VES 400 System nach Aufrüstung der Anlage mit 8 zusätzlichen Organikquellen haben zum Ziel, organische Leuchtdioden in den Farben Rot und Blau zu qualifizieren. Ende des Jahres 2004 konnte bereits in Zusammenarbeit mit einem Industriepartner der erste Prototyp einer rot leuchtenden OLED-Bremsleuchte für den zukünftigen Einsatz im Automobilbereich realisiert werden.

Zwischenzeitlich wurde bereits ebenfalls gezeigt, dass mit einem In-Line System die p- bzw. n-Dotierung von organischen Transportschichten ohne Querkontamination angrenzender Schichten möglich ist. Im nächsten Schritt sollen organische Leuchtdioden mit dotierten Transportschichten realisiert werden, wodurch sich neue Optimierungspotentiale hinsichtlich der Verbesserung des optischen Auskoppelverhaltens von OLEDs ergeben.

In Zusammenhang mit Arbeiten an vollfarbigen Displays ist für die nahe Zukunft die Installation einer RGB-Maskierung an der VES 400 Anlage geplant. Dieses System soll in der Lage sein, die Justage von Schattenmasken für bis zu 15-Zoll große Substrate durchzuführen. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, die Tauglichkeit des In-Line-Konzepts für eine kommerzielle Fertigung von Flachbildschirmen unter Beweis zu stellen.

Hinsichtlich eines Produktionseinsatzes der Durchlauf-Beschichtungsanlage wird ein weiterer Arbeitsabschnitt die Verbesserung der Reproduzierbarkeit von in der VES 400 hergestellten Schichtsystemen zum Ziel haben. Die dazu in den Prozesskammern neu installierten, verbesserten Quarzsysteme zur empfindlicheren Messung der Bedampfungsrate sind ein erster Schritt dorthin. Der Einbau eines Meßsystems in die Depositionskammern, mit dem durch einen rückgekoppelten Regelkreis über in situ Messung der dynamischen Abscheiderate eine automatische, temperaturgesteuerte Regelung der Bedampfung möglich sein soll, ist ein weiterer Ansatz.

Hinsichtlich der Langzeitstabilität der organischen Leuchtdioden besteht gegenwärtig die größte Herausforderung in einer luft- und wasserdichten Verkapselung der OLEDs. Zur Verbesserung des Permeationsverhaltens der Klebeleiste haben weiterführende Arbeiten zum Ziel, die Dicke der Klebeschicht und damit das Eindiffundieren von Sauerstoff und Feuchte zu vermindern. Weitere Ansätze bestehen in dem Vorhaben, die Verkapselung der Bauelemente mittels Glasabdeckung durch ein Multi-Schichtsystem oder eine Folie aus Kunststoff zu ersetzen. Dadurch könnte in beiden Fällen die Anwendung von vergleichsweise hochpermeablen Klebstoffen vermieden werden. Die zweite Möglichkeit bietet zudem die Aussicht auf die Realisierung von flexiblen Displays, was in der Anwendung völlig neue Möglichkeiten eröffnen würde.

8. Literaturverzeichnis

[1] E. Maiser
German Technology: Flat Panel Displays
German Flat Panel Display Forum (DFF)
VDMA-German Engineering Federation, Lyoner Strasse 18, 60528 Frankfurt

[2] A. Böhler
Organische Elektrolumineszenz-Displays
Dissertation, Institut für Hochfrequenztechnik,
TU Braunschweig, 1998

[3] M. Pfeiffer
Controlled doping of organic vacuum deposited dye layers: basics and applications
Dissertation, Institut für Angewandte Photophysik,
TU Dresden, 1999

[4] C. Hamann, J. Heim, H. Burghardt
Organische Leiter, Halbleiter und Photoleiter
Vieweg, Braunschweig, 1981

[5] C. W. Tang, S. A. VanSlyke:
Organic electroluminescent diodes
Applied Physics Letters, Vol. 51 (1987), pp. 913-915

[6] C. Adachi, T. Tsutsui, S.Saito
Electroluminescent mechanism of organic multilayer thin film devices
Optoelectronics, Vol. 6 (1991), pp. 25-36

[7] S. M. Sze
Physics of Semiconductor Devices, Second Edition
John Wiley & Sons

[8] E. Ettedgui, H. Razafitrimo, Y. Gao, and B. R. Hsieh
Band bending modified tunneling at metal / conjugated polymer interfaces
Applied Physics Letters, Vol. 67 (1995), pp. 2705-2707

[9] M. Schott
Organic Conductors
J.-P. Farges Ed., New York: Marcel Dekker, 1994

[10] O. W. Richardson
Electron emission from metals as a function of temperature
Physical Review, Vol. 23 (1924), pp. 153–155

[11] Gerthsen, Kneser, Vogel
Physik
Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 1982, Vierzehnte Auflage

[12] K. C. Kao, H. Wang
Electrical transport in solids
Pergamon Press, Oxford, 1981

[13] A. Anders
A formulary for plasma physics
Akademie-Verlag, Berlin, 1990

[14] R. H. Fowler, L. Nordheim
Procceedings of Royal Society, Vol. 119 (1928), p. 173

[15] R. Paul
Halbleiterphysik
Berlin, VEB Verlag Technik, 1975

[16] W. Helfrich
Physics and chemistry of the organic solid state
John Wiley & Sons, New York, Vol. 3 (1967)

[17] M. Pope, C. E. Swenberg:
Electronic processes in organic crystals
Clarendon Press, Oxford, 1982

[18] C. Kittel
Einführung in die Festkörperphysik
Oldenbourg Verlag, München 1983, 6. Auflage

[19] A. Miller, E. Abrahams
Physical Review, Vol. 120 (1960), pp. 745

[20] G. Schönherr, H. Bässler, M. Silver
Dispersive hopping transport from an exponential energy distribution of sites
Physical Review Letters, Vol. 48 (1982), pp. 352–355

[21] A. Diekmann, H. Bässler, P. M. Borsenberger
Journal of Chemical Physics, Vol. 99 (1993), p. 8163

[22] P. M. Borsenberger, J. J. Fitzgerald
Journal of Chemical Physics, Vol. 97 (1993), p. 4815

[23] K. Kopitzki
Einführung in die Festkörperphysik
Teubner-Studienbücher, Stuttgart, 1986

[24] P. Langevin
Annalen der Chemischen Physik, Vol. 28 (1903), pp. 289, 433

[25] G. G. Hammes
Principles of chemical kinetics
Academic Press, New York 1978

[26] J. Reinhold
Quantentheorie der Moleküle

Teubner-Studienbücher, Stuttgart, 1994

[27] Prof. K. Becker
Vorlesung: Theoretische Festkörperphysik
Wintersemester 2003/2004, TU Dresden

[28] R. E. Christoffersen
Basic principles and techniques of molecular quantum mechanics
Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 1989

[29] P. W. Atkins
Physikalische Chemie
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1990

[30] A. Beiser
Atome, Moleküle, Festkörper
Vieweg-Verlag, Braunschweig, 1983

[31] D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer
Photochemie
Wiley-VCH, Weinheim,1998

[32] Display Search press release
May 29, 2002
(www.displaysearch.com/press/2002/052902.htm)

[33] Display Search press release
October 21, 2002
(www.displaysearch.com/press/2002/102102.htm)

[34] United States Display Consortium, 2003; expert interviews; Boston Consulting Group

[35] G. Rajeswaran, M.Itho, M. Boroson, S. Barry, T. K. Hatwar, K. B. Kahen, K. Yoneda, R. Yokohama, T. Yamada, N. Komiya, H. Kanno, H. Takahashi
Active matrix low temperature poly-Si TFT / OLED full colour display: development status
SID, Society for Information Display, International Symposium, May 2000,
Digest of Technical Papers, Volume XXXI, Issue 1 (2000), Section 40.1, pp. 974-977

[36] P. H. Nguyen, S. Scheinert, S. Berleb, W. Brütting, G. Paasch
The influence of deep traps on transient current-voltage characteristics of organic light-emitting diodes
Organic Electronics, Vol. 2 (2001), pp. 105-120

[37] T. Wakimoto, H. Ochi, S. Kawami, H. Ohata, K. Nagayama, R. Murayama, Y. Okuda, H. Nakada
Journal of the SID (Society for Information Display), Vol. 5 (1997), p. 235

[38] Pioneer electronic corporation press release
September 28, 1998
(www.pioneer.co.jp/press/index-e.html)

[39] J. Shinar
Organic light-emitting devices
Springer-Verlag, New York, 2004

[40] L. S. Hung, C. H. Chen
Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices
Materials Science and Engineering, R 39 (2002), pp. 143-222

[41] Technische Spezifikation
Technical specification for VES 400/13
vertical load lock evaporation/sputtering system for OLED
Applied Films GmbH & Co. KG, 2002

[42] Linear Ion Source
User manual LIS 380
Advanced Energy Industries, Inc., Fort Collins, 2001

[43] U. Hoffmann, P. Netuschil, M. Bender, P. Sauer, M. Schreil
Oled manufacturing using vertical In-Line machine concept
SID, Society for Information Display, International Symposium, May 2003,
Digest of Technical Papers, Volume XXXIV, Book II (2003), Section 52.1, pp. 1410-1413

[44] Profilometer
Alpha-Step IQ Surface Profiler: User Manual, 2002
KLA-Tencor Corporation, San Jose

[45] LIV-Source
FhG-LIV Dokumentation, 2002
Automatisierungstechnik Voigt GmbH, Dresden

[46] Spektrometer
CAS 140B Array-Spektrometer: User Manual, 2002
Instrument Systems GmbH, München

[47] Meßsystem DMS-401
DMS-401 for OLED: User Manual, 2003
autronic-MELCHERS GmbH, Karlsruhe

[48] M. Bender
Plasmatechnische Herstellung und Eigenschaften von transparenten leitfähigen Schichten
Diplomarbeit, Institut für Angewandte Physik
Technische Hochschule Darmstadt, 1995

[49] Technische Daten
www.goodfellow.com/csp/active/gfMaterials.csp
Goodfellow GmbH, Bad Nauheim

[50] Y. Park, V. Choong, Y. Gao, B. R. Hsieh, and C. W. Tang
Work function of ITO transparent conductor measured by x-ray photoelectron spectroscopy
Applied Physics Letters, Vol. 68 (1996), pp. 2699-2701

[51] T. Ishida, H. Kobayashi, Y. Nakato
Structures and properties of e-beam evaporated ITO films as studied by x-ray photoelectron spectroscopy and work function measurements

Journal of Applied Physics, Vol. 71 (1993), pp. 4344

[52] H. Antoniadis, J. N. Miller, D. B. Roitmann, I. H. Cambell
Effects of hole carrier injection and transport in organic light-emitting diodes
IEEE Trans. on Electron Devices, Vol. 44 (1997), pp. 1289-1294

[53] Sensient Catalog, 2004
Chemicals for Xerography and OLED
Fine Chemicals, Customs Synthesis
Sensient Imaging Technologies GmbH, Wolfen
SynTec Division

[54] H. Beyer, W. Walther
Lehrbuch der Organischen Chemie
Hirzel Verlag, Stuttgart, 1988

[55] D. Z. Garbuzov, V. Bulovic, P. E. Burrows, S. R. Forrest
Efficiency limits of Alq_3 thin films: measurement of 33% internal quantum efficiency
Proc. IEEE/LEOS
Summer Topical Meeting on Flat Panel Display Technology Keystone, CO, USA, 1995,
Late News Paper

[56] R. Ballardini, G. Varani, M. T. Indelli, F. Scandola
Phosphorescent 8-quinolinol metal chelates. Excited-state properties and redox behavior
Inorganic Chemistry, Vol. 25 (1986), Issue 22, pp. 3858

[57] G. E. Jabbour, Y. Kawabe, S. E. Shaheen, J. F. Wang, M. Morrell, B. Kippelen, and N. Peyghambarian
Highly efficient and bright organic electroluminescent devices with an aluminum cathode
Applied Physics Letters, Vol. 71 (1997), pp. 1762-1764

[58] H. Murata, C. D. Merritt, H. Inada, Y. Shirota, Z. H. Kafafi
Molecular organic light-emitting diodes with temperature-independent quantum efficiency and improved thermal durability
Applied Physics Letters, Vol. 75 (1999), pp. 3252-3254

[59] T. Wakimoto, R. Murayama, K. Nagayama, Y. Okuda,
H. Nakada
Organic EL with high luminous efficiency
Applied Surface Science, Vol. 113-114 (1997), pp. 698-704

[60] S. E. Shaheen, G. E. Jabbour, B. Kippelen, N. Peyghambarian, J. D. Anderson, S. R. Marder,
N. R. Armstrong, E. Bellmann, R. H. Grubbs
Organic light-emitting diode with 20 lumens /Watt efficiency using a triphenyldiamine side-group polymer as the hole transport layer
Applied Physics Letters, Vol. 74 (1999), pp. 3212-3214

[61] G. Y. Zhong, J. He, S. T. Zhang, Z. Xu, Z. H. Xiong, H. Z. Shi, X. M. Ding, W. Huang, and X. Y. Hou
In situ photoluminescence investigation of doped Alq
Applied Physics Letters, Vol. 80 (2002), pp. 4846-4848

[62] SANDS, Specialty Chemicals for the World Wide Imaging Industry,
Organic light emitting diode chemicals
H.W.SANDS CORP., Jupiter, FL 33477, 2004
(www.hwsands.com)

[63] J. Blochwitz
Organic light- emitting diodes with doped charge transport layers
Dissertation, TU Dresden, Institut für Angewandte Photophysik, 2001

[64] Y. Shirota, Y. Kuwabara, D. Okuda, R. Okuda, H. Ogawa, H. Inada, T. Wakimoto, H. Nakada, Y. Yonemoto, S. Kawami, K. Imai
Starburst molecules based on π-electron systems as materials for organic electroluminescent devices
Journal of Luminescence, Vol. 72-74 (1997), pp. 985-991

[65] A. Rajagopal, C. I. Wu, A. Kahn
Energy level offset at organic semiconductor heterojunctions
Journal of Applied Physics, Vol. 83 (1998), pp. 2649-2656

[66] T. Mori, K. Miyachi, T. Kichimi, T. Mizutani
Electrical and luminescent properties of color-changeable organic electroluminescent diode using squarylium dyes
Japanese Journal of Applied Physics, Pt. 1, Vol. 33 (1994), pp. 6594-6598

[67] S. Ishibashi, Y. Higuchi, Y. Ota, K. Nakamura
Low resistivity indium-tin oxide transparent conductive films.
II. Effect of sputtering voltage on electrical property of films
Journal of Vacuum Science Technology A, Vol. 8 (1990), pp. 1403-1406

[68] R. Latz, K. Michael, M. Scherer
High conducting large area ITO electrodes for displays prepared by DC magnetron sputtering
Extended Abstracts of the 22nd 1990 International Conference on Solid State Devices and Materials
Sendai, 1990, pp. 1059-1062

[69] R. Wendt, K. Ellmer, K. Wiesemann
Thermal power at a substrate during ZnO:Al thin film deposition in a planarmagnetron sputtering system
Journal of Applied Physics, Vol. 82 (1997), pp. 2115-2122

[70] M. Bender, Applied Films, persönliche Mitteilung, 2003

[71] M. Buchanan, J. B. Webb, D. F. Williams
Preparation of conducting and transparent thin films of tin-doped indium oxide by magnetron sputtering
Applied Physics Letters, Vol. 37 (1980), pp. 213-215

[72] S. R. Forrest and Y. Zhang
Ultrahigh-vacuum quasiepitaxial growth of model van der Waals thin films. I. Theory
Physical Review B, Vol. 49 (1994), pp. 11297-11308

[73] S. R. Forrest, P. E. Burrows, E. I. Haskal, and F. F. So
Ultrahigh-vacuum quasiepitaxial growth of model van der Waals thin films. II. Experiment
Physical Review B, Vol. 49 (1994), pp. 11309-11321

[74] H. Masui, M. Takeuchi:
Effects of crystallinity of hole transport layers on organic electroluminescent device performance
Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 30 (1991) 5A, L864-L866

[75] P. E. Burrows, S. R. Forrest:
Dependence of the performance of vacuum deposited organic light emitting diodes on layer thickness and composition
OSA/ACS Topical Meeting on Organic Thin Films for Photonic Applications,
Toronto, Canada, 1993, pp. 33-36

[76] T. Sano, T. Fujii, Y. Nishio, Y. Hamada, K. Shibata, K. Kuroki
Pyrazoline dimers for hole transport materials in organic electroluminescent devices
Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 34 (1995) 6A, pp. 3124-3127

[77] C. Adachi, K. Nagai, N. Tamoto
Molecular design of hole transport materials for obtaining high durability in organic elctroluminescent diodes
Applied Physics Letters, Vol. 66 (1995), pp. 2679-2681

[78] Y. Shirota, Y. Kawabara, H. Inada, T. Wakimoto, H. Nakada, Y. Yonemoto, S. Kawami, K. Imai
Multilayered organic electroluminscent device using a novel starburst molecule, 4,4',4''tri(3methylphenylphenylamino)-triphenylamine, as a hole transport material
Applied Physics Letters, Vol. 65 (1994), pp. 807-809

[79] Y. Kuwabara, H. Onaga, H. Inada, N. Noma, Y. Shirota,
Thermally stable multilayered organic electroluminscent devices using novel starburst molecules, 4,4',4''-tri(N-carbozyl)triphenylamine (TCTA) and 4,4',4''-tri(3methylphenylphenylamino)-triphenylamine (m-MTDATA) as hole-transport materials
Advanced Materials, Vol. 6 (1994), pp. 677-679

[80] H. Inada, Y. Yonetomo, T. Wakimoto, K. Imai, Y. Shirota
Organic electroluminescent devices using novel starburst molecules,1,3,5-tris[4-(3methylphenyl-phenylamino)phenyl]-benzene and 4,4',4''-tri(3-methylphenylphenylamino)-triphenylamine, as hole-transport materials
Molecular Crystals and Liquid Crystals, Vol. 280 (1996), pp. 331-336

[81] C. Qiu, H. Chen, M. Weng, H. S. Kwok
Dependence of the current and power efficiencies of organic light-emitting diode on the thickness of the constituent organic layers
IEEE Transactions on electron devices, Vol. 48, No. 9, September 2001, pp. 2131-2137

[82] N. C. Greenham, I. D. W. Samual, G. R. Hayes, R. T. Phillips, Y. A. R. R. Kessener, S. C. Moratti, A. B. Holmes, R. H. Friend
Measurement of absolute photoluminscence quantum efficiencies in conjugated polymers
Chemical Physics Letters, Vol. 241 (1995), pp. 89-96

[83] T. Mori, T. Mizutani:
The study of EL mechanisms in organic LED on the basis of exciton diffusion
Aus: *Inorganic and organic electroluminescence*
EL 96 Berlin, pp. 113-116, Wissenschaft und Technik
Verlag Dr. Jürgen Groß, Berlin 1996

[84] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen:
Electroluminescence of doped organic thin films
Journal of Applied Physics, Vol. 65 (1989), pp. 3610-3616

[85] Y.-H. Tak, K.-B. Kim, H.-G. Park, K.-H. Lee, J.-R. Lee :
Criteria for ITO (indium-tin-oxide) thin film as the bottom electrode of an organic light emitting diode
Thin Solid Films 411 (2002), pp. 12-16

[86] N. G. Park, M. Y. Kwak, B. O. Kim :
Effects of Indium-Tin-Oxide surface treatment on organic light-emitting diodes
Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 41 (2002), Part 1, No. 3A, pp. 1523-1526

[87] Y. Hashimoto, Y. Osato, M. Tanaka, M. Hamagaki, T. Sakakibara
Effect of oxygen plasma treatment of indium tin oxide for organic light-emitting devices with iodogallium phthalocyanine layer
Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 41 (2002), Part 1, No. 4A, pp. 2249-2251

[88] H. D. Kwak, D. S. Choi, Y. K. Kim, B. C. Sohn
Study on the work function of various ITO substrates using electrochemical analysis
Molecular Crystals and Liquid Crystals, Vol. 370 (2001), pp. 47-52

[89] J. Olivier, B. Servet, M. Vergnolle, M. Mosca, G. Garry
Stability/instability of conductivity and work function changes of ITO thin film, UV-irradiated in air or vacuum. Measurements by the four-probe method and by Kelvin force microscopy
Synthetic Metals, Vol. 122 (2001), pp. 87-89

[90] J. A. Chaney, P. E. Pehrsson
Work function changes and surface chemistry of oxygen, hydrogen and carbon on indium tin oxide
Applied Surface Sience, Vol. 180 (2001), pp. 214-226

[91] D. J. Milliron, I. G. Hill, C. Shen. A. Kahn, J. Schwartz
Surface oxidation activates indium tin oxide for hole injection
Journal of Applied Physics, Vol. 87 (2000), Issue 1, pp. 572-576

[92] R. Farchioni, G. Grosso

Organic Electronic Materials
Conjugated polymers and low molecular weight organic solids
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2001

[93] H. Mattoussi, H. Murata, C. D. Merritt, Y. Iizumi, J. Kido, Z. H. Kafafi
Photoluminescence quantum yield of pure and molecularly doped organic solid films
Journal of Applied Physics, Vol. 86 (1999), pp. 2642-2650

[94] H. Nakada, T. Tohma
Applications of organic LEDs -256x64 dot-matrix display-
Inorganic and organic electroluminescence, 8th International Workshop, EL 96 Berlin, ed. by R. H. Mauch, H.-E. Gumlich, Berlin,
Wissenschaft und Technik Verlag, Dr. Jürgen Groß (1996), pp. 385-390

[95] D. Hegemann, persönliche Mitteilung
Workshop „Sputtern auf Organik"
26. März 2002, Applied Films, Alzenau

[96] K. Schade, G. Suchaneck, H.-J. Tiller
Plasmatechnik, Anwendung in der Elektronik
Verlag Technik GmbH, Berlin

[97] H. Frey, G. Kienel
Dünnschichttechnologie
VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1987, ISBN 3-18-400670-0

[98] L. S. Hung
Efficient and stable organic light-emitting diodes with a sputter-deposited cathode
Thin Solid Films, Vol. 363 (2000), pp. 47-50

[99] L. S. Hung, L. S. Liao, C. S. Lee, S. T. Lee
Sputter deposition of cathodes in organic light emitting diodes
Journal of Applied Physics, Vol. 86 (1999), pp. 4607-4612, No. 8

[100] M. Probst, R. Haight
Unoccupied molecular orbital states of tris (8-hydroxy quinoline) aluminium: Observation and dynamics
Applied Physics Letters, Vol. 71 (1997), 202-204

[101] Bundesministerium für Bildung und Forschung
IT-Forschung 2006, Förderprogramm Informations-Kommunikationstechnik
(www.it2006.de/kapitel4 3 3.hmtl), 2004

[102] E. Becker, T. Benstem, H.-H. Johannes, D. Metzdorf, H. Neuner, J. Schöbel, W. Kowalsky,
Organische Elektrolumineszenz: Neue Technologie für flache Bildschirme
Fernseh- und Kinotechnik, 54. Jahrgang (2000), Nr. 8-9, pp. 532-537

[103] W. Kowalsky, E. Becker, T. Benstem, H.-H. Johannes, D. Metzdorf, H. Neuner, J. Schöbel,
OLED matrix displays: fabrication and characterization
Displays and Vacuum Electronics 2001, Session A1

ITG-Conference, Garmisch-Partenkirchen, 2001

[104] M. Y. Chan, S. L. Lai, F. L. Wong, O. Lengyel, C. S. Lee and S. T. Lee
Efficiency enhancement and retarded dark-spots growth of organic light-emitting devices by high-temperature processing
Chemical Physics Letters, Vol. 371 (2003), pp. 700-706

[105] L. S. Lee, Z. Q. Gao, L. S. Hung
Metal diffusion from electrodes in organic light-emitting diodes
Applied Physics Letters, Vol. 75 (1999), pp. 1404-1406

[106] P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest, L. S. Sapochak, D. M. McCarty, M. E. Thompson
Reliability and degradation of organic light emitting devices
Applied Physics Letters, Vol. 65 (1994), pp. 2922-2924

[107] Z. D. Popovic, H. Aziz
Reliability and degradation of small molecule-based organic light-emitting devices (OLEDs)
IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics,
Vol. 8 (2002), No. 2, pp. 362-371

[108] C. W. Tang and S. A. VanSlyke
Organic electroluminescent diodes
Applied Physics Letters, Vol. 51 (1987), No. 12, pp. 913-915

[109] S. F. Lim, W. Wang, S. J. Chua
Degradation of organic light-emitting devices due toformation and growth of dark spots
Mat. Sci. and Engineering, Vol. B 85 (2001), pp. 154-159

[110] H. Aziz, Z. D. Popovic, .N.-X. Hu, A.-M. Hor, G. Xu
Degradation mechanism of small molecule-based organic light-emitting devices
Science, Vol. 283 (1999), pp. 1900-1902

[111] J. Shen, D. Wang, E. Langlois, W. A. Barrow, P. J. Green, C. W. Tang, J. Shi
Degradation mechanisms in organic light emitting diodes
Synthetic Metals, Vol. 111-112 (2000), pp. 233-236

[112] S. A. Van Slyke, C. H. Chen, C. W. Tang
Organic electroluminescent devices with improved stability
Applied Physical Letters, Vol. 69 (1996), pp. 2160-2162

[113] H. Kanai, S. Ichinosawa, Y. Sato
Effect of aromatic diamines as a cathode interface layer
Synthetic Metals, Vol. 91 (1997), pp. 195-196

[114] J. McElvain, H. Antoniadis, M. R. Hueschen, J. N. Miller, D. M. Roitman, J. R. Sheats, R. L. Moon
Formation and growth of black spots in organic light emitting diodes
Journal of Applied Physics, Vol. 80 (1996), pp. 6002-6007

[115] S. F. Lim, L. Ke, W. Wang, S. J. Chua
Correlation between dark spot growth and pinhole size in organic light-emitting diodes

Applied Physics Letters, Vol. 78 (2001), pp. 2116-2118

[116] H. Aziz, Z. Popovic, C. P. Tripp, N.-X. Hu, A.-M. Hor, G. Xu
Degradation processes at the cathode/organic interface in organic light emitting devices with Mg:Ag cathodes
Applied Physics Letters, Vol. 72 (1998), pp. 2642-2644

[117] H. Aziz, Z. Popovic, S. Xie, A.-M. Hor, N.-X. Hu, P. Tripp, G. Xu
Humidity-induced crystallization of tris (8-hydroxyquinoline) aluminum layers in organic light-emitting devices
Applied Physics Letters, Vol. 72 (1998), pp. 756-758

[118] Y.-F. Liew, H. Aziz, N.-X. Hu, H. S.-O. Chan, G. Xu, Z. Popovic
Investigation of the sites of dark spots in organic light-emitting devices
Applied Physics Letters, Vol. 77 (2000), pp. 2650-2652

[119] J. N. Bardsley
International OLED Technology Roadmap: 2001-2010
U.S. Display Consortium, 2004

[120] Y. Leterrier
Durability of nanosized oxygen-barrier coatings on polymers
Progress in Materials Science, Vol. 48 (2003), pp. 1-55

[121] H.-T. Lu and M. Yokoyama
Plasma preparation on indium-tin-oxide anode surface for organic light emitting diodes
Journal of Crystal Growth, Vol. 260 (2004), pp. 186-190

[122] S. L. Lai, M. Y. Chan, M. K. Fung, C. S. Lee, L. S. Hung and S. T. Lee
Applications of Ytterbium in organic light-emitting devices as high performance and transparent electrodes
Chemical Physics Letters, Vol. 366 (2000) , pp. 128-133

[123] M. Stößel, J. Staudigel, F. Steuber, J. Blässing, J. Simmerer, A. Winnacker, H. Neuner, D. Metzdorf, H. -H. Johannes and W. Kowalsky
Electron injection and transport in 8-hydroxyquinoline aluminum
Synthetic Metals, Vol. 111 (2000), pp. 19-24

[124] M. Y. Chan, S. L. Lai, C. S. Lee and S. T. Lee
Efficiency and stability enhancement in organic light-emitting devices with CsF/Mg:Ag cathode
Chemical Physics Letters, Vol. 380 (2003) , pp. 298-303

[125] M. Y. Chan, S. L. Lai, M. K. Fung, S. W. Tong, C. S. Lee, and S. T. Lee
Efficient CsF/Yb/Ag cathodes for organic light-emitting devices
Applied Physics Letters, Vol. 82 (2003), pp. 1784-1786

[126] W. Brütting, H. Riel, T. Beierlein, W. Riess
Influence of trapped and interfacial charges in organic multilayer light-emitting devices
Journal of Applied Physics, Vol. 89 (2001), pp. 1704-1712

[127] B. J. Norris, J. F. Wager

Transient brightness, current, and voltage characterization of organic light emitting devices

Journal of Vacuum Science & Technology B, Vol. 19 (2001), pp. 546-550

[128] R. McCluney

Introduction to Radiometry and Photometrie

Norwood, Ma., Artech House Publishers, 1994

[129] M. A. Lampert

Volume-controlled current injection in insulators

Phys. Rev., Vol. 103 (1956), pp. 1648-1656

[130] W. Brütting, S. Berleb, A. G. Mückl

Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials

Organic Electronics, Vol. 2 (2001), pp. 1-36

[131] M. Henzler, W. Göpel

Oberflächenphysik des Festkörpers

Teubner Verlag, Stuttgart, 1994

[132] M. Pfeiffer, Institut für Angewandte Photophysik, persönliche Mitteilung, 2004

[133] M. Stößel

Controlled doping of organic vacuum deposited dye layers: basics and applications

Dissertation, Technische Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg

Universität Erlangen-Nürnberg, 1999

[134] D. Ammermann

Organische Leuchtdioden

Dissertation, Institut für Hochfrequenztechnik,

TU Braunschweig, 1996

Fortschrittberichte VDI,

Reihe 9: Elektronik, Nr. 253