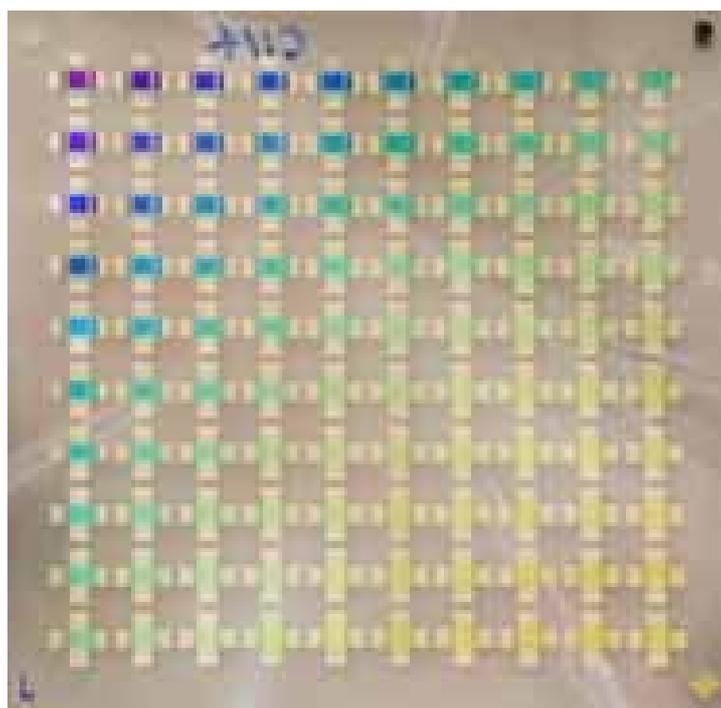


Tilman A. Beierlein

Combinatorial Methods for Organic Light-Emitting Materials and Devices



Cuvillier Verlag Göttingen

Combinatorial Methods for Organic Light–Emitting Materials and Devices

A dissertation submitted to the
University of Bayreuth

for the degree of

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

by

Dipl.-Ing.

Tilman Artur Beierlein

from Bad Saulgau

Prof. Dr. Markus Schwoerer, examiner

Prof. Dr. Hans-Werner Schmidt, co–examiner

2003

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

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

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2003
Zugl.: Bayreuth, Univ., Diss., 2003
ISBN 3-89873-834-5

Von der Fakultät für Mathematik und Physik
der Universität Bayreuth
als Dissertation am 9. April 2003 angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. Markus Schwoerer
Zweitgutachter: Prof. Dr. Hans-Werner Schmidt
Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juli 2003

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2002
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

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

1. Auflage, 2003
Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-89873-834-5

Δεα γραθιας!

meiner lieben Sandra...

Contents

Zusammenfassung	v
1 Introduction and Motivation	1
1.1 Introduction	1
1.2 Motivation	4
2 Basics of Organic Electroluminescence	7
2.1 Organic Semiconducting Materials	7
2.2 Device Operation	8
2.2.1 Basic Device Structure	8
2.2.2 Charge Carrier Injection from Contacts	9
2.2.3 Charge Carrier Transport	12
2.2.4 Charge Carrier Recombination	15
2.3 Excited States in Organic Materials	16
2.3.1 Energy Transfer	18
2.3.2 Exciton Diffusion	19
2.3.3 Exciton Decay	20
2.4 Optical Effects in OLEDs	22
2.5 Efficiency and Color	24
2.5.1 Photometric Efficiency	24
2.5.2 Color	24
2.6 Challenges for OLEDs	26

3	The Combinatorial System: Device Fabrication and Characterization	29
3.1	Motivation	29
3.2	Evaporation System “Columbus HPO”	31
3.2.1	Base chamber	33
3.2.2	Recipient	36
3.2.3	Load Locks and Storage Chamber	36
3.2.4	Glovebox	39
3.3	Combinatorial Device Configurations	39
3.3.1	Thickness-Dependent Device Series	39
3.3.2	Position-Dependent Device Series	41
3.3.3	Combinatorial Matrix	41
3.3.4	Further Sample Configurations	42
3.4	Device Fabrication	45
3.4.1	Substrates and Fabrication	45
3.4.2	Organic Materials	46
3.5	Device Characterization	49
3.5.1	Automated Measurement Setup	49
3.5.2	I - V / L - V Characteristics	49
3.5.3	EL and PL Spectra	52
3.5.4	Transmission and Reflection Measurements	55
3.5.5	Other Characterization Methods	57
3.6	Data Representation	58
4	Organic Multilayer Structures	61
4.1	Three-Layer OLEDs Based on Alq ₃ as Emitter Material	61
4.1.1	Thickness Variation and Optimization of NPB/Alq ₃	62
4.1.2	Devices with Constant Thickness	70
4.1.3	Summary: Three-Layer OLEDs Based on Alq ₃ as Emitter Material	74
4.2	Potential Sensing	76

4.2.1	Measurement Techniques	76
4.2.2	Direct Potential Sensing	77
4.2.3	Summary: Potential Sensing	85
4.3	Complex Multilayer Structures	87
4.3.1	Doped OLEDs: Width of Doped Region	87
4.3.2	Double-Doped OLEDs	94
4.3.3	OLEDs Based on Phosphorescence	98
4.3.4	Summary: Complex Multilayer Structures	111
5	Optical Interference Effects	113
5.1	Variation of Organic Layer Thickness	114
5.1.1	Spectral Changes in Alq ₃ -Emitting OLEDs	115
5.1.2	Optimization of Red OLEDs	120
5.1.3	Summary: Variation of Organic Layer Thicknesses	125
5.2	Anode: Influence on Spectral Emission and Device Performance	126
5.2.1	Highly Reflecting Anodes	126
5.2.2	Black Anode Structure	136
5.2.3	OLEDs on Black Anode Structure	139
5.2.4	Summary: Anode	146
5.3	Cathode: Influence on Spectral Emission and Device Performance	147
5.3.1	Semi-Transparent Metal Cathodes	147
5.3.2	Dielectric Capping Layer	154
5.3.3	Summary: Cathode	156
6	Diffusion of Excitons and Quenching at Interfaces	157
6.1	Quenching of Excitons	157
6.1.1	PL Quenching of Alq ₃ on Glass, ITO and Al	158
6.1.2	Description of PL Intensity using Lambert–Beer’s Law	162
6.1.3	Exciton Diffusion Model with Quenching at Surfaces	168

6.1.4	Summary: Diffusion of Excitons and Quenching at Interfaces	178
6.2	Delta-Doped Devices	179
6.2.1	Exciton Sensing in Alq ₃ :DCJTB System	180
6.2.2	Summary: Delta Doped Devices	188
7	Summary	189
	Appendix	195
	References	198

Zusammenfassung

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

¹Kupfer-Phthalocyanin

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

³Tris(8-Hydroxyquinolinat) Aluminium

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

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

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

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

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

⁶5,6,11,12-Tetraphenylnaphthalen

⁷Tris(2-Phenylpyridin) Iridium

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

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

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

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

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

Chapter 1

Introduction and Motivation

1.1 Introduction

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

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

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

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

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

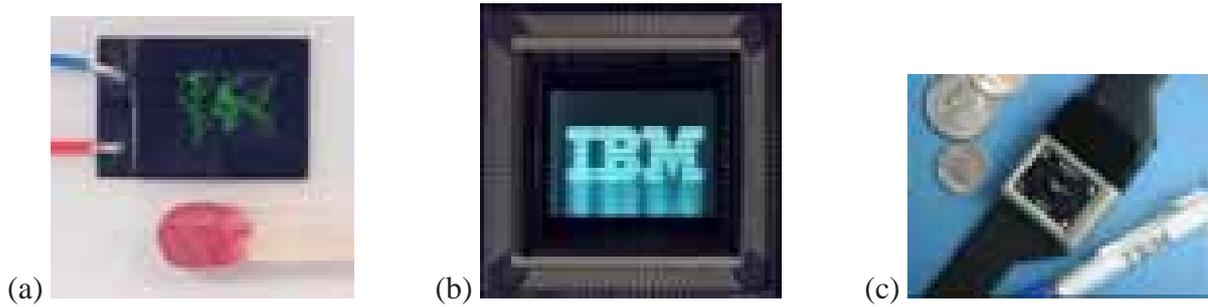


Figure 1.1: Examples of IBM prototype OLED displays: (a) fixed pattern with pixel size $4 \times 4 \mu\text{m}^2$; (b) actively driven VGA ($640 \times 480 \times 3$ pixel) display based on CMOS technology; (c) IBM/eMagin VGA display integrated in the IBM Linux wrist watch.

an active area of $4.8 \times 3.2 \text{ mm}^2$. It has a pixel number of 1024×768 (XGA), which corresponds to a pixel size of $4 \times 4 \mu\text{m}^2$. An example of an actively driven display is shown in Figure 1.1b which is a monochrome display integrated on CMOS technology with an active area of $12 \times 9 \text{ mm}^2$ and a pixel count of $640 \times 480 \times 3$. Figure 1.1c depicts an IBM/eMagin joint development of a direct-view display with an active area of $22 \times 16.5 \text{ mm}^2$ and VGA resolution (640×480), which results in 740 pixels/inch. The latter display was integrated into the IBM Linux wrist watch computer. In parallel, the OLED group at ZRL started in 1999 together with IBM Yorktown investigations on the feasibility of amorphous Si (a-Si) for AMOLED displays. In December 2000, the first functional, monochrome display (active area $40 \times 40 \text{ mm}^2$) based on a-Si was demonstrated with a resolution of 100 pixels per inch. By year-end 2001, the latter display was realized in full color. In March 2003, a collaboration of IDTech, CMO and IBM Research highlighted the capabilities of a-Si TFTs for large area OLED displays. Figure 1.2 shows an image of the world's largest full-color OLED display driven by amorphous Si-TFTs [IDTech 2003; Tsujimura et al. 2003]. The 20-inch prototype is a top-emitting, full-color, active-matrix display. It has WXGA resolution (1280×768 pixels) and a power consumption of 25 W at a brightness of 300 cd/m^2 (its desktop display brightness can exceed 500 cd/m^2). Improved color reproduction, which is better than that of CRTs, and extremely high efficiency have been achieved specifically by use of tailor-made organic materials in combination with a unique optical device architecture.

Besides OLEDs, organic materials can be used to implement transistors and even more complex circuitry [Bao et al. 1996; Lin et al. 1997]. All-organic displays have the potential to become a cheap alternative to screens having poly-Si or amorphous-Si TFT backplanes.



Figure 1.2: World's largest OLED display (20" diagonal) driven by a-Si TFTs developed in collaboration with IDTech, CMO and IBM Research [Tsumimura et al. 2003].

1.2 Motivation

Independent of the size of the targeted organic display, all basic investigations are initially done in simple test structures. It is therefore necessary to have efficient tools and methods to characterize new materials and new device structures. A single device or a simple one-by-one device fabrication is definitely not sufficient to evaluate a material set and determine the best device parameters. Furthermore, the understanding of many basic processes require systematic series of experiments and measurements. Therefore, many experiments on organic EL described in the literature rely on the measurement of either thickness-dependent or position-dependent device structures [Tang et al. 1989; So et al. 1999].

Thus, the motivation for this work was to provide the ability to fabricate series of devices in a reliable and comparable way in order to contribute to the understanding of the limiting effects and mechanisms in these devices. Within the framework of this thesis a new evaporation system and an automatized characterization tool has been established for systematic studies of electro-optical aspects of organic materials and light-emitting devices.

Chapter 2 gives a brief introduction to the most important mechanisms and processes that are

relevant for OLEDs, i.e. injection, transport and recombination in organic materials.

The new evaporation system with all its peculiarities for combinatorial device fabrication, which was designed and set up during this PhD research, is described in detail in Chapter 3. The flexibility of the system and the high quality of the fabricated devices will be emphasized. Chapter 4 focuses on electrical properties of multilayer structures. In particular, the internal potential distribution is addressed using combinatorial 2D layer variations and a complementary measurement method, i.e. direct potential sensing. Furthermore, more complex double-doped and phosphorescent OLED structures are investigated with respect to maximum efficiencies.

In Chapter 5 optical interference effects are addressed considering organic stacks, two- and three-layer anodes as well as semitransparent cathodes.

Chapter 6 addresses exciton diffusion as an elementary process in organic materials. Quenching is investigated on different substrates and described with an exciton diffusion model including quenching based on exciton diffusion.

Finally, Chapter 7 contains the summary of this work.

Chapter 2

Basics of Organic Electroluminescence

2.1 Organic Semiconducting Materials

Organic electroluminescent materials can in principle be divided into two groups: conjugated polymers, which are deposited from solution, and small molecules, which are usually evaporated under vacuum conditions. Both material classes possess a conjugated π -electron system, i.e. alternating single and double bonds, which are aromatic rings in the case of small molecules. In such conjugated systems, the carbon atoms are sp^2 hybridized and as a result the π -electrons are delocalized which easily allows electron rearrangement on one molecule. The following discussion focuses on small molecules. Molecules in organic crystals or amorphous films interact only via weak Van-der-Waals forces or hydrogen bridges, which leads to a weak overlap of the molecular orbitals. This results in narrow bands, a high effective mass and hence low mobility. Similar to the valence and conduction band in inorganic semiconductors the energetic levels relevant for charge carrier transport correspond to the HOMO (highest occupied molecular orbital) and LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) in organic semiconductors, respectively. Typical energy gaps between the HOMO and LUMO of organic materials range between 1.6 and 3.6 eV (see Appendix, Table A.1).

2.2 Device Operation

2.2.1 Basic Device Structure

Figure 2.1 shows a schematic view of a basic OLED structure. One or several organic layers are sandwiched between two electrodes, which serve as electron and hole-injecting contacts. The most widely used electrode configuration is a transparent indium-tin-oxide (ITO) layer on glass as the anode and a low-work-function metal (e.g. Ca, Mg:Ag, Al) as the reflective top cathode. This type of configuration which emits through the substrate is called “bottom emitting”. Other electrode configurations are possible, e.g. two transparent contacts or a reversed structure having a top anode and a bottom cathode. The device configuration investigated in this work is a so-called “top-emitting” structure and has a reflective bottom anode and a semi-transparent top cathode (see Fig. 2.1). The advantage of a top-emitting structure is that the substrate may contain thin-film transistors buried below the OLED structure as switching elements for active matrix displays.

The fundamental processes occurring in an OLED structure are sketched in Figure 2.2. The basic processes comprise:

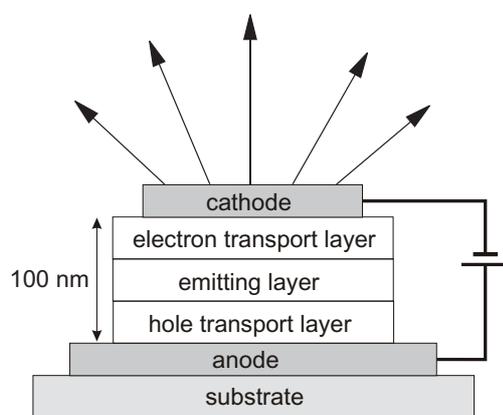


Figure 2.1: Basic OLED device structure. One or several organic layers (total thickness typically ≈ 100 - 150 nm) are sandwiched between two electrodes. The structures investigated in this work have a reflective bottom anode and a semitransparent top cathode.