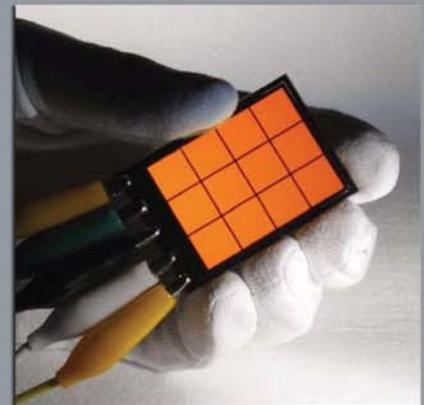
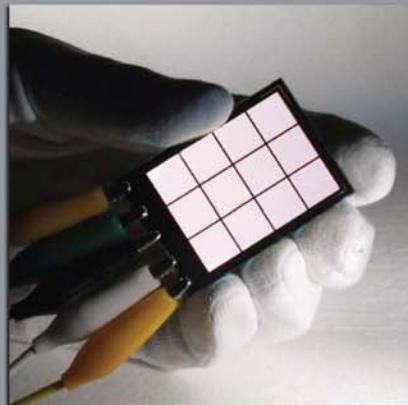
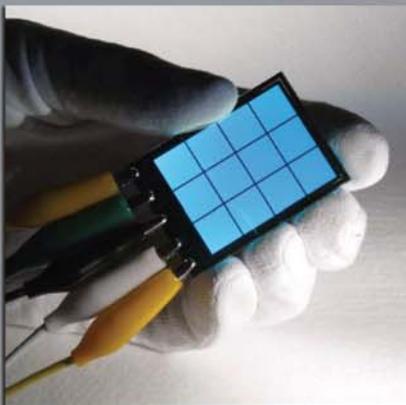
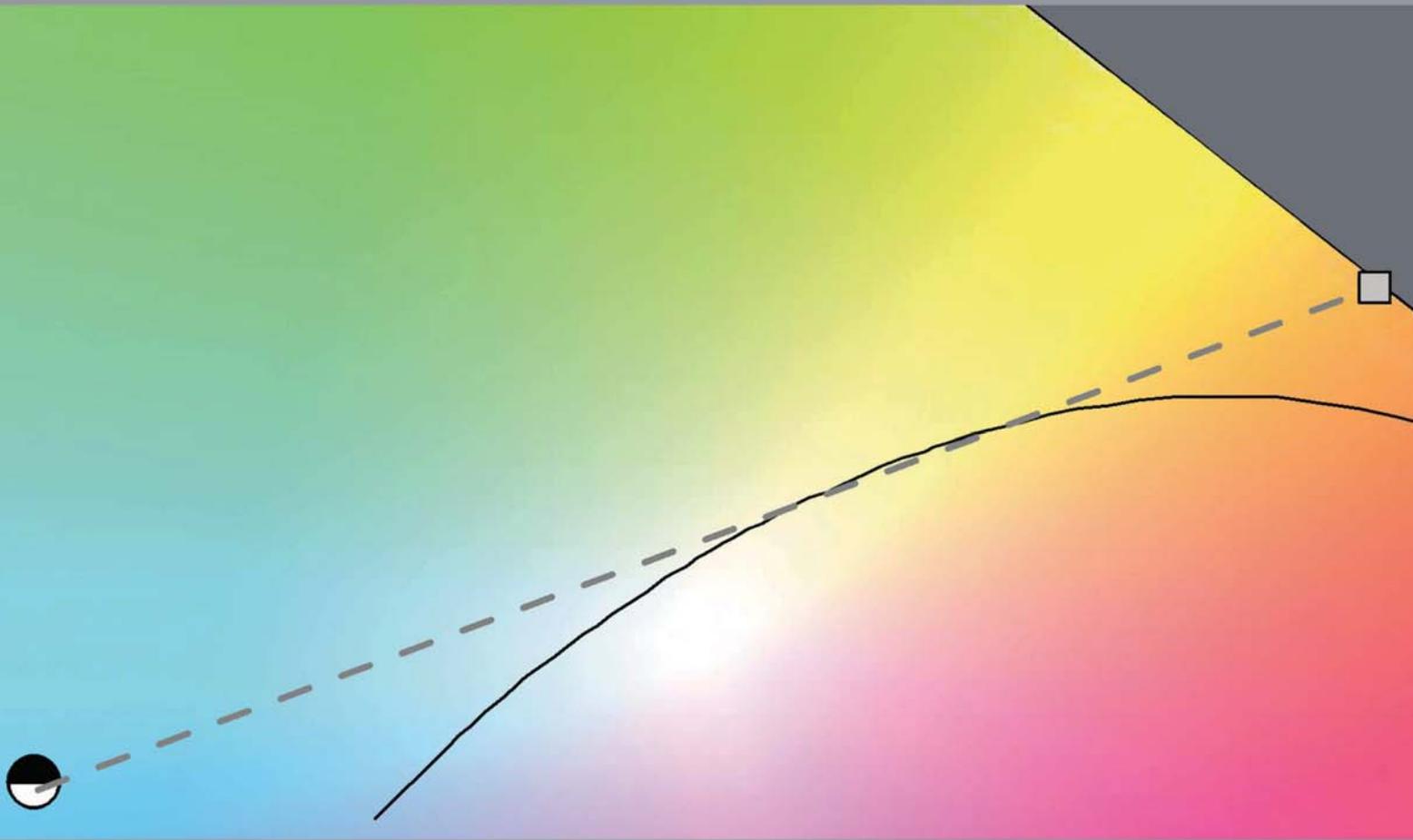


Thomas Winkler

Weißlicht mit einstellbarer Farbtemperatur auf Basis gestapelter und separat ansteuerbarer OLEDs



Cuvillier Verlag Göttingen



Weißlicht mit einstellbarer Farbtemperatur auf Basis gestapelter und separat ansteuerbarer OLEDs





Weißlicht mit einstellbarer Farbtemperatur auf Basis gestapelter und separat ansteuerbarer OLEDs

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

zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
eingereichte

Dissertation

von Dipl.-Ing. Thomas Winkler
aus Wolfsburg

Eingereicht am: 24.10.2011

Mündliche Prüfung am: 20.03.2012

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. W. Kowalsky
Prof. Dr. rer. nat. habil. A. Waag

2011



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2012

Zugl.: (TU) Braunschweig, Univ., Diss., 2011

978-3-95404-107-7

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2012

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, 2012

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-95404-107-7



Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Hochfrequenztechnik (IHF) der Technischen Universität Braunschweig. Die seit über einem Jahrzehnt, unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing Wolfgang Kowalsky, am Institut etablierte Forschung an organischen Leuchtdioden (OLEDs) wurde in den vergangenen Jahren durch Forschungsfelder, wie beispielsweise transparente Elektronik, organische Laser und organische Solarzellen ergänzt. Daraus resultiert ein breites und interdisziplinäres Themenspektrum, welches schon während des Studiums großes Interesse bei mir weckte und schließlich in einer Promotion in dem Bereich der OLED-Forschung am IHF mündete.

Mein erster Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Kowalsky für die Betreuung meiner Arbeit und die von ihm geschaffenen Möglichkeiten am Institut. Dazu gehören neben einer hervorragenden technologischen Ausstattung ebenso eigenverantwortliches Arbeiten, vielschichtige Projektarbeit sowie ein interdisziplinäres und kooperatives Kollegium.

Darüber hinaus danke ich Herrn Prof. rer. nat. habil. Andreas Waag für die Übernahme des Koreferats meiner Arbeit sowie Herrn Prof. Dr.-Ing Jörg Schöbel für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Für die ersten zwei Jahre meiner Promotion am IHF danke ich meinem ehemaligen Arbeitsgruppenleiter Herrn Prof. Dr. rer. nat. Thomas Riedl für die intensive wissenschaftliche Betreuung meiner Arbeit.

Weiterhin danke ich Herrn Dr. rer. nat. Hans-Hermann Johannes der als Arbeitsgruppenleiter die Betreuung meiner Arbeit in den letzten zweieinhalb Jahren meiner Zeit am IHF übernahm. Zahlreiche fachliche Diskussionen, viel Verständnis und nicht zuletzt die schneller Durchsicht meiner Arbeit leisteten einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen meiner Arbeit.

Einen weiteren Anteil am Erfolg dieser Arbeit trägt das bereits erwähnte kollegiale Umfeld am IHF. Die Arbeit im Kreise fähiger und motivierter Mitarbeiter/innen am Institut hat mir stets Freude bereitet und mich viel gelehrt. An dieser Stelle sei auch allen Kollegen/innen gedankt die im Folgenden nicht explizit erwähnt werden.

Zunächst möchte ich Kornelia Novak und Christa Vogel für die Unterstützung bei diversen administrativen Belangen danken. Ein weiterer Dank geht an das Werkstatt-Team, durch dessen Einsatz die Realisierung vieler Experimente oftmals erst möglich wurde. Des Weiteren danke ich Kathleen Möhring und Justyna Rodziewicz für die unermüdliche Herstellung von Substraten sowie für die Synthese der organischen Materialien. Ich danke ebenso Ursula Heydecke. Bis zu ihrem Ausscheiden erleichterten ihre straffe und korrekte Organisation des Laboralltags sowie viele nützliche Tipps beruhend auf jahrzehntelanger Erfahrung nicht nur mir erheblich die Arbeit. Zu erwähnen ist in diesem Zuge auch *Ullas Kaffeerrunde*, die einen wesentlichen Anteil an der Sozial-Kultur des IHF trägt.

An dieser Stelle möchte ich mich auch meine ehemaligen Kollegen Dr.-Ing. Jens Meyer und Dr.-Ing. Torsten Rabe großen bedanken. Beide gaben mir zu Beginn meiner Promotion viele nützliche Ratschläge mit auf den Weg. Ich danke ebenfalls den studentischen Mitarbeitern Dipl.-Ing. Tim Bülow, Dipl.-Ing. Slim Meftah und B.Sc. Fabian Nikolayzik ohne deren Mitwirkung einige der Ergebnisse meiner Arbeit sicher nicht zustande gekommen wären. Hervorheben möchte ich dabei Herrn B.Sc. Markus Krückemeier, der mich zum Ende meiner Promotion über seine Bachelorarbeit hinaus bei der Laborarbeit unterstützte.

Als eine Große Bereicherung des Arbeitsalltags auf fachlicher sowie menschlicher Ebene sind meine direkten Laborkollegen zu nennen - es war eine tolle Zeit mit Euch! Während meiner Zeit in der Schleinitzstraße hatten meine Bürokollegen Dipl.-Ing. Stephan Schmale und Dr.-Ing. Sami Hamwi auch in turbulenten Zeiten stets ein offenes Ohr für fachliche und persönliche Belange. Auch nach meinem Wechsel ins Labor für Elektrooptik ergab sich eine gewohnt vertrauensvolle Büroatmosphäre. Dafür danke ich Dipl.-Ing. Markus Tilgner, Dr.-Ing. Hassan Gargouri und Dipl.-Ing. Johannes Reinker. Hervorheben möchte ich dabei Dipl.-Phys. Holger Spahr mit dem ich neben dem Laboralltag auch viele Mittagspausen mit fachlichen sowie erfrischend sinnfreien Gesprächen verbrachte. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr.-Ing. Hans Schmidt für die sehr angenehme Zusammenarbeit in den letzten eineinhalb Jahren unserer Promotion und dafür, dass wir uns während unserer Schreibphase, die wir gemeinsam bestritten, so gut ergänzt haben. Ebenfalls möchte ich mich besonders bei Herrn Dr.-Ing. Sami Hamwi für alle Situationen bedanken, die wir gemeinsam während unserer Zeit am IHF gemeistert haben.

Den Schluss dieses Vorwortes möchte ich den wichtigsten Menschen in meinem Leben widmen - meiner Familie und meinen Freunden. Meinen Eltern Bernd und Karin Winkler gebührt mein größter Dank dafür, dass sie mich stets mit großer Hingabe in allen Lebensphasen unterstützt und bestärkt haben und mir somit viel Sicherheit und Vertrauen mit auf den Weg gegeben haben. Meinen Schwiegereltern Dierk und Annegret Hage danke ich aufrichtig für jegliche Art von Zuwendung und Unterstützung, die sie uns in den vergangenen Jahren haben zukommen lassen. Ohne Euer aller Vertrauen und Eure Mithilfe wäre ich - wären wir nicht da, wo wir heute stehen - Danke!

Mein letzter und innigster Dank gilt meiner Frau Anne Hage sowie unseren drei Kindern. Es war oftmals nicht einfach Arbeit und Familie miteinander zu vereinbaren. Ihr habt immer wieder für eine belebende Distanz zwischen mir und meiner Arbeit gesorgt und mir damit auch aufgezeigt was im Leben letztlich wichtig ist. Ihr seid immer mein stärkster Antrieb gewesen. Anne, ich bin stolz und glücklich Dich an meiner Seite zu haben - ich liebe Dich - ich liebe Euch!

Braunschweig, im April 2012



** Für Lena, Moritz und Greta **



Kurzfassung

In einer organischen Leuchtdiode (OLED) erfolgt die Weißlichterzeugung durch Überlagerung der Emissionsspektren verschiedener organischer Emittiermaterialien. Dazu sind mindestens zwei Komplementärfarben erforderlich. Ein solches Zweifarben-Weiß weist einen geringen Farbwiedergabeindex (engl. color rendering index, CRI) von <70 auf. Durch die Verwendung von mehreren Farben kann jedoch theoretisch ein CRI von >90 erreicht werden. Diese sehr gute Farbwiedergabe sowie die flächige Lichtemission macht die OLED-Technologie sowohl für die Raumbeleuchtung, als auch für spezielle Beleuchtungszwecke, wie beispielsweise medizinische Untersuchungsleuchten attraktiv. In diesem Anwendungsfeld wird zusätzlich eine einstellbare Farbtemperatur entlang der Planck-Kurve während des Betriebs der Leuchte gefordert. Die aktuell verfügbaren OLED-Lichtquellen bieten diese Möglichkeit jedoch zur Zeit noch nicht.

In der vorliegenden Arbeit wird daher ein Konzept zur Realisierung farbabstimmbarer Weißlicht-OLEDs für Raumbeleuchtung und medizinische Beleuchtungszwecke vorgestellt. Durch vertikales Stapeln zweier OLED-Strukturen mit einer kontaktierbaren Zwischenschicht (Mitten-Elektrode) wird eine separate Ansteuerung der einzelnen OLEDs und somit die Variation der Intensität spezifischer spektraler Anteile im Gesamtspektrum ermöglicht. Für eine tangential Annäherung an die Planck-Kurve sind die zwei Komplementärfarben orange und blau erforderlich. Es werden daher zunächst OLED-Strukturen auf Basis von phosphoreszenten roten und gelben Emittiermaterialien sowie deren Kombination zu einer hocheffizienten orange emittierenden OLED gezeigt. Des Weiteren wird eine effiziente blau emittierende OLED auf Basis eines fluoreszenten Emittiermaterials vorgestellt.

Eine besondere Bedeutung bei der Realisierung einer gestapelten, farbabstimmbaren Weißlicht-OLED entfällt auf die Mitten-Elektrode. Diese muss nicht nur transparent und leitfähig sein, zugleich muss eine zerstörungsfreie Deposition des Elektrodenmaterials auf den organischen Schichten gewährleistet sein. Daher werden dünne (semi)transparente Aluminium- und Silberfilme sowie transparente Indium-Zinn-Oxid (ITO)- und Zink-Zinn-Oxid (ZTO)-Filme detailliert bezüglich ihrer optischen, elektrischen und strukturellen Eigenschaften untersucht. Des Weiteren wird im Rahmen dieser Untersuchungen eine hochleitfähige und transparente Mehrschicht-Elektrode auf der Basis von ZTO/Ag/ZTO (ZAZ) entwickelt. Anhand einer top-emittierenden OLED mit einer bifunktionalen Auskopplungsschicht wird eine dünne Aluminiumschicht als effiziente Top-Elektrode präsentiert. Eine effiziente transparente OLED wird durch die Verwendung der ZAZ-Elektrode realisiert. Auf Grundlage der erlangten Erkenntnisse werden schließlich gestapelte farbabstimmbare Weißlicht-OLEDs gezeigt, die einen hohen CRI von 86 aufweisen und deren Farbtemperatur entlang der Planck-Kurve von 4000 K bis 5000 K stufenlos einstellbar ist. Die aktive Fläche dieser Bauelemente von 1 cm^2 wird abschließend auf eine Größe von 11 cm^2 skaliert.



Abstract

In organic light emitting diodes (OLED) white light is generated by superposition of the emission spectra of several organic materials. At least mixing of two complementary colors is required to achieve a white color impression. However, such a two color based white emitting device exhibits a low color rendering index (CRI) of <70 . In theory, a high CRI of >90 can be achieved by using multiple emitter materials with different colors. Those excellent color rendering as well as the plane light emission make the OLED technology attractive for special purpose of illumination such as medical examination lamps. In high-end medical lighting applications tuning of the color temperature of the lamp along the black body curve is desirable. However, this feature is not yet supported by the currently available white light emitting OLEDs.

The present work deals with the realization of a color tunable white light emitting OLED for lighting and medical examination lamps. Vertical stacking of two OLEDs by using a conductive interlayer (middle-electrode) enables the variation of defined spectral areas of the superimposed spectrum. A tangential approximation of the black body curve requires the superposition of the two complementary colors blue and orange. Therefore, OLEDs based on phosphorescent yellow and red emitter materials as well as an efficient combination of these two colors resulting in a highly efficient orange emitting OLED will be shown. Furthermore, OLEDs based on a fluorescent blue emitter material will be presented.

A special importance regarding the realization of stacked, color tunable white-light-OLEDs is attached to the middle-electrode. Those electrodes do not only have to be conductive and transparent, concomitantly it has to be assured a destructive free deposition on top of the underlying organic layers. Therefore (semi)transparent films of aluminum and silver as well as transparent films of indium-tin-oxide (ITO) and zinc-tin-oxide (ZTO) concerning their optical, structural and electrical properties will be studied in detail. Within the framework of these investigations a highly conductive and transparent multilayer electrode based on ZTO/Ag/ZTO (ZAZ) will be presented. Using a semitransparent Al-Film with a thickness of 18 nm as efficient top electrode a top emitting OLED with a bifunctional outcoupling layer will be shown. An efficient transparent OLED will be realized by using the ZAZ multilayer as top electrode. Consequently the obtained results were used for realization of a stacked, color tunable white light emitting OLED. These devices exhibit a high CRI of 86, a continuously tunable color temperature in the range from 4000 K to 5000 K. Concluding, the active area of the devices will be upscaled from 1 cm^2 to 11 cm^2 .



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Weiß emittierende organische Leuchtdioden	1
1.2	Zielsetzung und Gliederung	3
2	Physikalische Grundlagen	5
2.1	Organische Halbleitermaterialien	5
2.1.1	Aufbau organischer Moleküle	5
2.1.2	Ladungsträgertransport	7
2.1.3	Photophysikalische Prozesse in organischen Molekülen	8
2.1.4	Intermolekularer Energietransfer bei der Farbstoff-Dotierung	10
2.2	Organische Leuchtdioden	12
2.2.1	Bauelementstruktur und Funktionsprinzip	12
2.2.2	Dotierung der Transportschichten	14
2.2.3	Kontaktgrenzflächen und Ladungsträgerinjektion	14
2.2.4	Ladungsträgergenerierende Schichten	16
2.2.5	Quanteneffizienz der OLED	17
2.3	Optische Eigenschaften von Dünnschichtstrukturen	18
2.3.1	Mikrokavitäten innerhalb einer OLED	19
2.3.2	Auskopplungsschichten auf der OLED	21
2.3.3	Antireflexbeschichtungen	23
2.4	Definition der Farbe einer Lichtquelle	24
2.4.1	Farbort	24
2.4.2	Farbwiedergabe	25



3	Technologie und Charakterisierung	27
3.1	Substratpräparation	27
3.1.1	Verwendete Substrate	27
3.1.2	Herstellung der OLED-Strukturen	28
3.2	Beschichtungsverfahren	29
3.2.1	Organische Molekularstrahldeposition	29
3.2.2	Kathodenzerstäubung	32
3.2.3	Atomlagenabscheidung	33
3.3	Analytische Verfahren	34
3.3.1	Elektrooptische Charakterisierung der OLED-Strukturen	34
3.3.2	Charakterisierung der Dünnschicht-Strukturen	37
4	Sub-OLEDs zur Farbgestaltung	38
4.1	Anforderungen für Raumbeleuchtung und medizinische Leuchten	39
4.2	Emittersysteme und Bauelementstrukturen	42
4.2.1	Phosphoreszente rot emittierende OLEDs	42
4.2.2	Phosphoreszente gelb emittierende OLEDs	45
4.2.3	Fluoreszente blau emittierende OLEDs	52
4.3	Kombinierte Emittersysteme für orange emittierende OLEDs	54
4.3.1	Direkt aufeinanderfolgende Emissionsfilme	54
4.3.2	Tandem-Strukturen	59
5	(Semi)transparente Top-Elektroden für OLED-Strukturen	66
5.1	Dünne Aluminium- und Silberfilme	66
5.1.1	Strukturelle und elektrische Eigenschaften dünner Al- und Ag-Filme	67
5.1.2	Optische Eigenschaften dünner Al- und Ag-Filme	70
5.2	Dünne Al-Filme als Elektroden für top-emittierende OLEDs	73
5.2.1	Schichtstruktur und organische Auskoppelschichten	73
5.2.2	Bifunktionale Deckschichten mittels Atomlagenabscheidung - ALD	76
5.2.3	Auswirkungen der Deckschicht auf die Lichtemission	79
5.3	Oxidbasierte Elektroden auf OLEDs	82
5.3.1	Indium-Zinn-Oxid - ITO	83
5.3.2	Zink-Zinn-Oxid - ZTO	86
5.3.3	ZTO- und ITO-Deposition auf OLED-Strukturen	88
5.4	Mehrschicht-Elektroden auf ZTO-Silber Basis - ZAZ	91
5.4.1	Elektrische Eigenschaften der ZAZ-Elektrode	92
5.4.2	Struktur und Morphologie der ZAZ-Elektrode	93



5.4.3	Optische Parameter der ZAZ-Elektrode	97
5.5	ZAZ-Strukturen als Top-Elektroden für transparente OLEDs	101
6	Realisierung gestapelter farbabstimmbarer Weißlicht-OLEDs	106
6.1	Optimierung der Bauelemente	106
6.1.1	Einfluss der Kavitäten auf den Farbort	107
6.1.2	Charakterisierung einer optimierten gestapelten Weißlicht-OLED . . .	108
6.2	Skalierung der aktiven Fläche	113
6.2.1	Dimensionierung des Substrats	113
6.2.2	Robuste invertierte OLEDs mit Planarisierungs-CGL	114
7	Zusammenfassung und Ausblick	117
	Literaturverzeichnis	121





Kapitel 1

Einleitung

Ein fester Bestandteil der allgemeinen Raumbelichtung ist seit nunmehr über einem Jahrhundert die Glühlampe. Diese erzeugt aufgrund ihrer Eigenschaft als Temperaturstrahler ein kontinuierliches Emissionsspektrum mit einem Emissionsmaximum im infraroten Spektralbereich. Daraus resultiert schließlich auch ihr größter Nachteil. Aufgrund der hohen thermischen Verluste wandelt die Glühlampe nur etwa 5 % der ihr zugeführten elektrischen Energie in Licht um und weist somit eine dementsprechend geringe Leistungseffizienz von etwa 10 lm/W auf. Im Sinne der begrenzten Rohstoffvorkommen zur Energiegewinnung wurden in den vergangenen Jahren zahlreiche effizientere Alternativen zur Raumbelichtung, wie beispielsweise die Fluoreszenzlampe oder die Halogenlampe entwickelt. Darüber hinaus werden aktuell Beleuchtungsanwendungen auf Basis anorganischer Leuchtdioden realisiert. Neben dem Vorteil einer höheren Leistungseffizienz dieser alternativen Lichtquellen gegenüber einer Glühlampe ergeben sich jedoch abhängig von der Art der Lichterzeugung auch Nachteile, wie beispielsweise eine unnatürliche Farbwiedergabe oder eine für den Menschen unangenehme oder gar gesundheitsschädliche Lichtfarbe [1]. Ein zusätzlicher Nachteil, der allen genannten Lichtquellen gemein ist, ist ihre Eigenschaft das Licht von einem Punkt oder einer Linie zu emittieren. Sie werden daher als Punkt- oder Linienlichtquellen bezeichnet. Eine flächige Abstrahlung des Lichts ist bei diesen Lichtquellen nur durch aufwendige optische Maßnahmen realisierbar, die zusätzlich die Effizienz der Lichtquelle verringern.

1.1 Weiß emittierende organische Leuchtdioden

Organische Leuchtdioden (OLEDs) bestehen aus Schichten thermisch evaporierter oder aus einer Lösung abgeschiedener organischer Materialien, die zwischen einer transparenten und in der Regel einer reflektiven Elektrode eingebettet sind. Die organischen Bauelemente sind

nur einige 100 nm dick und können theoretisch auf einer beliebig großen Substratfläche abgedeckt werden. Das in der OLED generierte Licht wird durch das Substrat, üblicherweise mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichtetes Glas, homogen über die gesamte beschichtete Fläche abgestrahlt. Mit OLEDs auf der Basis thermisch evaporierter organischer Materialien wurden 1987 erstmals organische elektrolumineszente Dünnschichtstrukturen gezeigt, die das Potential für eine Verwendung als Raumbelichtung besaßen [2]. Die von Tang und Van Slyke vorgestellten OLEDs emittierten Licht im grünen Spektralbereich mit einer geringen Leistungseffizienz von 1,5 lm/W. In den folgenden Jahren wurde eine Vielzahl an organischen Emittermaterialien entwickelt, mit deren Emissionsspektren mittlerweile der gesamten sichtbaren Spektralbereich abgedeckt werden kann. Im Rahmen der Materialentwicklung konnten zudem, erhebliche Fortschritte bezüglich der Effizienz erzielt werden [3]. Durch die Verwendung phosphoreszenter Farbstoffe konnten Baldo et al. erstmals eine grün emittierende OLED mit einer Leistungseffizienz von 30 lm/W zeigen. Da die Emissionsspektren organischer Emittermaterialien nicht beliebig breit sind, müssen für die Erzeugung eines breiten Spektrums mit weißem Farbeindruck mehrere Emissionsspektren verschiedener Emittermaterialien überlagert werden. Die Eigenschaft der organischen Dünnschichten, im sichtbaren Spektralbereich des Lichts transparent zu sein, bietet die Möglichkeit einzelne Emissionsfilme oder komplette OLED-Strukturen vertikal zu stapeln [4]. Durch die Verwendung mehrerer Emittersysteme oder OLED-Strukturen kann so ein nahezu beliebig breites kontinuierliches Spektrum erzeugt werden, das neben einer für den Menschen angenehmen Lichtfarbe auch einen hohen Farbwiedergabeindex (engl. color rendering index, CRI) von >85 aufweisen kann [5]. Schwartz et al. konnten durch die Überlagerung von drei Emissionsspektren einen CRI >85 bei einem CIE-Farbwert (franz. Commission Internationale de l'Éclairage, CIE) von $x = 0,4$ und $y = 0,46$ erreichen. Ein hoher Farbwiedergabeindex macht die OLED-Technologie, neben den bereits genannten Vorteilen einer flächigen Lichtemission sowie einer hohen Leistungseffizienz, auch für spezielle Beleuchtungsanwendungen, wie beispielsweise medizinische Leuchten, attraktiv. In diesem Bereich ist jedoch zusätzlich eine Variation der Lichtfarbe entlang der Planck-Kurve in einem definierten Farbtemperaturbereich während des Betriebs der Leuchte erwünscht. Das bereits genannte Konzept der gestapelten OLEDs bietet zwar die Möglichkeit eine Weißlicht-OLED mit einer beliebigen Lichtfarbe herzustellen, nicht aber die Lichtfarbe während des Betriebs der OLED zu variieren. Diese Möglichkeit ist nur gegeben, wenn die Helligkeit der Einzel-OLEDs des Stapels separat eingestellt werden kann. Burrows et al. stellten erstmals 1996 ein OLED-Pixel für Displayanwendungen vor, das aus separat ansteuerbaren übereinandergestapelten rot, grün und blau emittierenden OLEDs bestand und eine Variation der Lichtfarbe in einem definierten Farbbereich ermöglichte [6]. Die für Beleuchtungsanwendungen geforderte tangentielle Annäherung an