

## Abstract

The performance of organic light emitting diodes (OLEDs) has experienced rapid progress in the recent years. This progress was accelerated by device structure engineering and material properties improvement. For example, a multi-layer OLED has a higher efficiency than a single-layer OLED. A multi-layer OLED can be fabricated more easily through sublimation process (vacuum evaporation) than through solution process (spin coating). The solution process has a crucial problem, because the first layer could be dissolved by the solvent of the second layer. Therefore, to make the material insoluble after deposition is a promising strategy for this problem. Furthermore, it has been known, that the tailored TriPhenylamineDimer (TPD) hole-transport material with oxetane groups resulted the crosslinkable oxetane-derivatized TPD (XTPD). These materials can be crosslinked through cationic ring-opening polymerisation (CROP) to become an insoluble material. The aim of this work is to find a deep understanding of (a) the XTPD crosslinking mechanism, and (b) the effect of crosslinking mechanism on the device characteristics.

Four crosslinking mechanisms have been investigated in this work. They are (1) oxidative crosslinking, (2) photo crosslinking, (3) trityl crosslinking, and (4) acidic crosslinking by a poly(3,4-ethylenedioxythiophen) (PEDOT) layer.

The (1) oxidative crosslinking gives the possibility to obtain the doping effect which increases the conductivity of the insoluble layer, although it results a higher quenching effect in film than the other crosslinking mechanisms. The (2) photo crosslinking is controlled by irradiation, therefore it gives the possibility to do the pixelation or patterning on film (lithography). It shows a lower quenching effect, around factor 3-4 less, than the quenching effect in an oxidative crosslinked film. The (3) trityl crosslinking is suitable for the devices which are not pixelated and do not need the doping effect. It does not show the quenching effect in the crosslinked film. Irradiation is not applicable in this crosslinking process. Curing treatment can give a better result but it is not essential. The (4) acidic crosslinking by PEDOT layer in presence of an electrolyte salt gives another possibility to prepare the insoluble layer with negligible quenching effect. This mechanism gives the possibility to carry-out the crosslinking in ambient atmosphere.

All the above four crosslinking mechanisms allow the fabrication of insoluble hole-transport layers based on low-molecular-weight TPD. The efficiency of the crosslinking mechanism is quantified in terms of the so called “ $x_0$  value”. It presents the amount of starter

molecules in % mole which is needed to obtain about 63 % solvent resistance. The  $x_0$  values show that photo crosslinking has the highest crosslinking efficiency. And then, oxidative crosslinking, trityl crosslinking, and acidic crosslinking by PEDOT are in second, third and fourth places, respectively.

The influence of the crosslinking mechanism on the device characteristics was investigated in a hole-only device (HOD) and in a multi-layer blue OLED. The crosslinking mechanism and crosslinking process parameter, i.e. the amount of oxidant or photo initiator, and curing temperature in oxidative or photo crosslinking process, give the possibility to adjust the conductivity of the hole-transport layer. Furthermore, the application as hole transport layer in a multi-layer blue OLED increases the quantum efficiency by 15 % relative to an OLED without any TPD layer, i.e. with a PEDOT anode only. The effect of crosslinking mechanism to the quenching effect in hole-transport layer and the charge balancing in device were investigated. The quenching effect in hole-transport layer can reduce the OLED electroluminescence, and the adjustable conductivity of the oxidative crosslinked layer gives more opportunities to obtain the best charge-balance factor.

As conclusion, the use of the appropriate crosslinking mechanism in insoluble hole-transport layer preparation can improve the performance of the devices.

## Kurzzusammenfassung

Organische Leuchtdioden (OLEDs) haben in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht. Der Fortschritt bei OLEDs ist durch Optimierung der Bauteilstrukturen und Verbesserung der Materialeigenschaften beschleunigt worden. Zum Beispiel hat eine Mehrschicht-OLED eine höhere Effizienz als eine Einschicht-OLED. Eine Mehrschicht-OLED ist durch Aufdampfen der Schichten einfach herstellbar, wohingegen das Aufschleudern aus der Lösung (*spincoating*) problematisch sein kann. Denn die erste Schicht kann aufgelöst werden, wenn die zweite Schicht aufgetragen wird. Eine vielversprechende Strategie zur Lösung dieses Problems ist es daher, ein Material nach der Auftragung unlöslich zu machen. Aus den als organische Halbleiter eingesetzten Triphenyldiaminen (TPDs) können durch Substitution mit Oxetan-Gruppen Oxetan-derivatisierte TPDs (XTPDs) erhalten werden. Diese Verbindungen können durch eine kationische ringöffnende Polymerisation (*cationic ring-opening polymerisation* - CROP) zu unlöslichen Filmen vernetzt werden. Das Ziel der Arbeit ist es, ein tiefes Verständnis des XTPD-Vernetzungsmechanismus zu erhalten und den Einfluss des Vernetzungsmechanismus auf die Diodenkennlinien zu studieren.

Vier Vernetzungsmechanismen sind in dieser Arbeit untersucht worden. Das sind (1) oxidative Vernetzung, (2) Photo-Vernetzung, (3) Trityl-Vernetzung und (4) saure Vernetzung durch die PEDOT-Schicht.

Die (1) oxidative Vernetzung gibt die Möglichkeit, einen Doping-Effekt auszunutzen. Damit wird die Leitfähigkeit der vernetzten Schicht erhöht. Dieser Vernetzungsmechanismus hat einen höheren Quenching-Effekt als die anderen Vernetzungsmechanismen. Die (2) Photo-Vernetzung wird durch Belichtung kontrolliert. Deshalb bietet sie die Möglichkeit, eine Pixelierung oder Musterung (*photolithography*) auf dem Film zu erhalten. Sie zeigt einen niedrigeren Quenching-Effekt, der etwa um den Faktor 3 - 4 kleiner ist als der der oxidativen Vernetzung. Die (3) Trityl-Vernetzung ist passend für Bauteile, die nicht pixeliert sind und keinen Doping-Effekt brauchen. Sie zeigt keinen Quenching-Effekt im vernetzten Film. Belichtung ist bei diesem Vernetzungsmechanismus nicht anwendbar. Erhitzen kann ein besseres Ergebnis bringen, ist aber nicht notwendig. Die (4) saure Vernetzung durch die PEDOT-Schicht mit Elektrolytsalz bietet die Möglichkeit, die Vernetzung an Luft durchzuführen.

Alle vier Vernetzungsmechanismen sind geeignet, unlösliche Lochleiterschichten aus niedermolekularen TPDs herzustellen. Hierbei wird die Effizienz bezogen auf den Materialeinsatz an Startersubstanz  $x$  angegeben über den  $x_0$ -Wert, bei dem ein 63 %iger Lösungswiderstand erreicht ist. Der Mechanismus der Photo-Vernetzung zeigt die höchste Effizienz. Danach folgen oxidative Vernetzung, Trityl-Vernetzung und saure Vernetzung auf den Plätzen zwei, drei und vier.

Der Einfluss des Vernetzungsmechanismus auf die Kennlinien ist in Hole-Only-Dioden (HODs) und blau emittierenden Mehrschicht-OLEDs untersucht worden. Die Untersuchung der Strom-Spannungs-Kennlinien der HODs zeigte einen Einfluss des Vernetzungsmechanismus und seiner Prozessparameter. Die Leitfähigkeit der Lochleiterschicht kann durch die Menge des Oxidationsmittels oder des Photoinitiators und die Erhitzungstemperatur in oxidativer Vernetzung und Photo-Vernetzung eingestellt werden. Weiterhin hat der Einsatz einer Lochleiterschicht in blauen Mehrschicht-OLEDs die Quanteneffizienz um 15 % relativ zu OLEDs mit PEDOT-Anode erhöht. Der Effekt des Vernetzungsmechanismus auf den Quenching-Effekt und den Ladungsausgleich in den Dioden wird untersucht. Der Quenching-Effekt in der Lochleiterschicht kann die Elektrolumineszenz der OLED reduzieren. Die Justierbarkeit der Leitfähigkeit der oxidativ vernetzten Schicht gibt die Möglichkeit, einen optimal ausgeglichenen Ladungsfaktor zu finden.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Anwendung des geeigneten Vernetzungsmechanismus bei der Herstellung unlöslicher Lochleiterschichten die Funktion der Dioden verbessern kann.