

## Abstract

The starting point of this work is the prototype of a full-color display based on organic light-emitting diodes (OLEDs). Beginning with questions that arise during the fabrication and investigation of this display, the work covers electronic, optical and lifetime aspects of OLEDs. In addition, the developed processing techniques are adapted to new kinds of devices that allow controlling the propagation of the light generated within the device.

The chapter on the **full-color OLED display** introduces the concept of crosslinking by cationic ring opening polymerization of oxetane groups that allows for the deposition of multiple layers of different materials in a solution-based process. Since crosslinkable electroluminescent polymers can be processed in a manner similar to a negative photoresist, the process also provides the means to create defined lateral structures. Using contact photolithography, features with characteristic sizes in the range of  $2\ \mu\text{m}$  are obtained. A full-color passive-matrix display prototype based on crosslinkable electroluminescent polymers is fabricated and characterized. In combination with suitable driver electronics each pixel of the display can be addressed individually. The device shows very promising performance (the efficiency is 2.3, 7.7 and 4.1 cd/A for red, green and blue emission, respectively) and excellent color saturation is obtained for all three primary colors. In comparison with non-structured OLEDs, no significant decrease in the efficiency is observed.

The chapter on **electronic aspects of OLEDs** covers two topics. In the first part, the mechanisms responsible for the increased device efficiency and reduced operating voltage of multi-layer devices comprising large band-gap hole-transport layers (HTL) are investigated by **electromodulation spectroscopy**. The electromodulation experiment is a tool to quantify the average electric field in the HTL and in the emissive layer (EML) of the device. By comparing the field measured in the EML of a single-layer and a multi-layer device, it is then possible to estimate by how much the electron density at the interface between the EML and the underlying layer increases upon inserting the HTL. The twofold increase in electron density compares favorably with the efficiency enhancement by a factor of two relative to single-layer devices.

The second part of this chapter discusses the **color stability of white-emitting OLEDs**. It is shown that the notorious color-shift in most white-emitting OLEDs reported in the literature originates from the competition between electron trapping on red-emitting chromophore sites and unperturbed charge transport through the organic layer of the OLED. A quantitative model is derived that relates transit time and trapping rate for electrons and that accurately describes the experimental data. The color-shift is suppressed by replacing the red-emitting component with a phosphorescent chromophore that does not constitute an electron trap.

The chapter on the **optical aspects of OLEDs** also covers two subjects. The first part introduces a technique to **control and measure the location of the emission zone in OLEDs** and discusses how its position influences the device characteristics. The technique relies on special devices with very thin (10 nm) EMLs that are separated from the electrodes by charge-transport layers of well-defined thickness. The homogeneity of this layer stack is controlled by imaging cross-sections of the stack with a scanning-electron microscope and by transmission/reflection spectroscopy. With regard to the efficiency and the emission spectrum of the device, the distance between the reflective metal cathode and the EML is identified as the most important parameter. To confirm that the observed effects are the result of thin film interference, the experimental results are compared to numerical simulations. Furthermore, the distribution of emissive dipoles in conventional OLEDs with thick emissive layers is investigated and found to depend on both, the emissive material and the adjacent HTL. For the latest generation of blue-emitting polymers the emission is confined to the interface between the HTL and the EML which is presumably a result of electron-dominated charge transport in the EML. This confinement allows for a straightforward optimization of the outcoupling efficiency by simply adjusting the thickness of the EML.

The second part of the chapter on optical aspects of OLEDs contains the first report on **OLEDs embedded in channel waveguides**. The waveguide is formed by an insulating side-wall cladding and by electron- and hole-transporting top and bottom cladding layers. The core of the waveguide consists of a red-emitting electroluminescent polymer into which charges are injected from the top and bottom cladding layers. It is shown that the choice of materials with adequate optical properties (difference in refractive index between core and cladding and low absorption) and with suitable electrical characteristics (HOMO/LUMO energies) is crucial to obtain low-loss waveguides. The devices are characterized by imaging and analyzing the light emitted from the end-facet of the waveguide. For optimized device architectures a loss-coefficient of  $1.8 \pm 0.2$  dB/mm or  $4.1 \pm 0.4$  cm<sup>-1</sup> is obtained.

The final chapter of this work deals with **lifetime aspects of OLEDs**. The first part contains **degradation studies of white-emitting OLEDs** and describes a measurement protocol that tests the lifetime of OLEDs over almost one order of magnitude in current density and initial brightness. The luminance decay characteristics of the investigated devices are well described by stretched-exponential functions. The initial slope of the operating voltage vs. time is identified as a reliable indicator to predict device lifetimes. It is found that annealing the devices before deposition of the cathode significantly improves the lifetime and that the dependence of the lifetime on the annealing temperature is closely related to the glass transition of the emissive polymer. Using optimized processing conditions, a half-luminance lifetime

of 1300 h is achieved at an initial device luminance of 500 cd/m<sup>2</sup>. To further improve the lifetime, an additional hole-transport layer is inserted between the PEDOT/PSS layer and the emissive layer. This results in a 22% increase of device efficiency (to 7.4 cd/A) and a 43% improvement of half-luminance device lifetime (to 1860 h at an initial luminance of 500 cd/m<sup>2</sup>). The influence of elevated ambient temperatures is also investigated and a dramatic reduction in the lifetime with increasing ambient temperature is observed. It is shown that the acceleration factor is not a constant material parameter but strongly depends on the temperature during the lifetime test. The temperature dependence of the luminance decay rates and the acceleration factor indicate that the glass transition is again the relevant process determining the thermal response of the devices.

The second part of the chapter on lifetime aspects describes studies on the **lifetime of crosslinkable hole-transport materials**. It is found that in non-crosslinked layers of these materials the crosslinking process is initiated by the transient radical cations formed during device operation. This current-induced crosslinking causes a change in conductivity over time. However, if the layers are fully crosslinked, the devices show exceptional stability, even if operated at high current densities (> 1 A/cm<sup>2</sup>) or at elevated temperatures (100°C). Device failure is only observed if both stress factors are combined, i.e. at high temperature and extreme current density.

## Zusammenfassung

Den Ausgangspunkt dieser Arbeit bildet der Prototyp eines Farbdisplays auf Basis organischer Leuchtdioden (OLEDs). Ausgehend von Fragestellungen, die bei der Herstellung und Charakterisierung dieses Displayprototyps auftreten, werden ausgewählte Aspekte der Elektronik, Optik und Lebensdauer von OLEDs untersucht. Außerdem werden die entwickelten Prozessierungsmethoden zur Herstellung neuartiger Bauteile verwendet, die es erlauben, die Propagation des in der OLED erzeugten Lichts zu kontrollieren.

Im Kapitel über **vollfarbige OLED Displays** wird das Konzept der Vernetzung durch kationische Ringöffnungspolymerisation von Oxetangruppen eingeführt, das die lösungsbasierte Abscheidung mehrerer Schichten unterschiedlicher Materialien ermöglicht. Da vernetzbare organische Halbleiter auf diese Weise ähnlich wie ein Negativfotolack prozessiert werden können, erlaubt der Prozess auch die Herstellung definierter lateraler Strukturen. Mit Hilfe von Kontaktphotolithographie lassen sich so Strukturen mit einer charakteristischen Größe im Bereich von  $2\ \mu\text{m}$  erzeugen. Es wird beschrieben, wie ein Vollfarbdisplay mit einer passiven Matrix, dessen aktive Schichten aus vernetzbaren elektrolumineszierenden Polymeren bestehen, hergestellt und charakterisiert wird. Mit einer geeigneten Treiberelektronik kann jeder Pixel des Displays einzeln angesteuert werden. Das Display zeichnet sich durch gute Effizienz (für rote, grüne und blaue Emission werden 2.3, 7.7 bzw. 4.1 cd/A erreicht) und durch ausgezeichnete Farbsättigung aller drei Primärfarben aus. Im Vergleich zu nicht strukturierten OLEDs wird keine signifikante Verschlechterung der Effizienz beobachtet.

Das Kapitel zu **elektronischen Aspekten von OLEDs** beschäftigt sich mit zwei Fragen. Im ersten Teil wird mit Hilfe von **Elektromodulations-Spektroskopie** untersucht, welche Prozesse verantwortlich sind für die verbesserte Effizienz und die reduzierte Betriebsspannung von Mehrschicht OLEDs, die eine Lochtransportschicht (HTL) mit großer Bandlücke enthalten. Die Elektromodulations-Experimente ermöglichen die Messung des mittleren elektrischen Feldes in der HTL und der emittierenden Schicht (EML) der OLED. Der Vergleich des in einer Einschicht- und einer Mehrschicht OLED gemessenen Feldes erlaubt es abzuschätzen, um welchen Faktor die Elektronendichte an der Grenzfläche zwischen EML und der darunter liegenden Schicht zunimmt, wenn die zusätzliche HTL eingeführt wird. Die beobachtete Verdopplung der Elektronendichte stimmt gut mit der Effizienzsteigerung um einen Faktor zwei überein, die im Vergleich zum Einschichtbauteil beobachtet wird.

Der zweite Teil dieses Kapitels diskutiert die **Farbstabilität weiß leuchtender OLEDs**. Es wird gezeigt, dass die bei den meisten in der Literatur beschriebenen weiß-leuchtenden OLEDs auftretende Farbverschiebung bedingt ist durch die Konkurrenz von Elektronentrapping auf rot emittierenden Chromophoren und ungestörtem

Ladungstransport durch die organische Schicht der OLED. Ein hier entwickeltes quantitatives Model vergleicht die Transitzeit und die Trappingrate von Elektronen und kann so die experimentellen Daten genau beschreiben. Die Farbverschiebung konnte vermieden werden, indem die rot emittierende Komponente durch einen phosphoreszenten Chromophor ersetzt wurde, der keine Elektronenfalle darstellt .

Auch das Kapitel über die **optischen Aspekte von OLEDs** besteht aus zwei Teilen. Der erste Teil beschreibt eine Technik, mit der die **Lage der Emissionszone in OLEDs kontrolliert und gemessen** werden kann. Die Methode basiert auf speziellen Bauteilen mit sehr dünnen (10 nm) EML, die von den Bauteilelektroden durch Ladungstransportschichten mit wohl definierter Dicke getrennt werden. Die Homogenität dieses Schichtstapels wird durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und mit Hilfe von Transmissions/Reflektions-Spektroskopie überprüft. Im Bezug auf die Effizienz und das Emissionsspektrum der OLEDs wird der Abstand zwischen der reflektierenden Metallkathode und der EML als wichtigster Einflussfaktor identifiziert. Um zu bestätigen, dass die beobachteten Effekte durch Dünnschichtinterferenz bedingt sind, werden die experimentellen Ergebnisse mit numerischen Simulationen verglichen. Weiterhin wird die Verteilung von emittierenden Dipolen in konventionellen OLEDs mit dicken Emissionsschichten (80-100 nm) untersucht. Es wird festgestellt, dass sowohl das emittierende Material selbst als auch die angrenzende HTL die Verteilung beeinflussen. In blau emittierenden Polymeren der neuesten Generation entsteht die Emission in einer schmalen Zone an der Grenzschicht zwischen HTL und EML, was vermutlich durch den elektronendominierten Ladungstransport in der EML begründet ist. Diese Lokalisierung der Emission ermöglicht es auf einfache Weise, die Auskopplungseffizienz zu optimieren, indem die Dicke der EML angepasst wird.

Der zweite Teil des Kapitels über die optischen Aspekte von OLEDs widmet sich der bislang in der Literatur so noch nicht beschriebenen **Einbettung von OLEDs in Kanallichtwellenleiter**. Die Wellenleiter bestehen aus einer elektrisch isolierenden Mantelschicht an der Seite und aus Elektronen bzw. Loch leitenden oberen bzw. unteren Mantelschichten. Den Kern des Wellenleiters bildet ein rot emittierendes elektrolumineszentes Polymer in das von der oberen und unteren Mantelschicht Ladungen injiziert werden. Es wird gezeigt, dass die Wahl von Materialien mit geeigneten optischen Charakteristika (Brechungsindexkontrast zwischen Wellenleiterkern und -mantel) und mit passenden elektronischen Eigenschaften (HOMO/LUMO Energie) für die Herstellung von Wellenleitern mit geringer Dämpfung entscheidend ist. Die Wellenleiterbauteile werden durch Abbildung und Vermessung des an der Endfacette des Wellenleiters austretenden Lichts charakterisiert. In optimierten Bauteilstrukturen können Dämpfungen von  $1.8 \pm 0.2$  dB/mm bzw.  $4.1 \pm 0.4$  cm<sup>-1</sup> erreicht werden.

Das letzte Kapitel dieser Arbeit beschäftigt sich mit der **Lebensdauer von**

**OLEDs.** Der erste Teil enthält Untersuchungen zur **Degradation von weiß emittierenden OLEDs** und beschreibt ein Messmethode, die die Lebensdauer von OLEDs über einen Strom- und Leuchtdichtenbereich von fast einer Größenordnung untersucht. Der Lumineszenzabfall der untersuchten OLEDs lässt sich durch gestreckte Exponentialfunktionen gut beschreiben. Die anfängliche Steigung der Betriebsspannung in Abhängigkeit von der Zeit wird als zuverlässiger Indikator für die Lebensdauer identifiziert. Durch einen Temperschnitt vor der Abscheidung der Kathode wird die Lebensdauer deutlich verbessert. Die Abhängigkeit der Lebensdauer von der Tempertemperatur korreliert mit dem Glasübergang des emittierenden Polymers. Unter optimierten Bedingungen wird bei einer Anfangshelligkeit von  $500 \text{ cd/m}^2$  eine Lebensdauer (Helligkeitsabnahme auf die Hälfte des Anfangswerts) von 1300 Stunden erreicht. Um diesen Wert weiter zu verbessern, kann eine zusätzliche Lochtransportschicht zwischen der PEDOT/PSS Schicht und der EML eingebracht werden, was zu einer Effizienzsteigerung um 22% (auf  $7.4 \text{ cd/A}$ ) und einer Lebensdauerverbesserung um 43% (auf 1860 h bei  $500 \text{ cd/m}^2$  Anfangshelligkeit) führt. Weiterhin wird gezeigt, dass die OLED Lebensdauer mit steigender Temperatur dramatisch abnimmt und dass der Beschleunigungsfaktor keine Materialkonstante ist, sondern stark von der Umgebungstemperatur abhängt. Die Temperaturabhängigkeit der Lumineszenzabfall und des Beschleunigungsfaktors deuten darauf hin, dass der Glasübergang des Materials auch hier der kritische Prozess ist.

Der zweite Teil des Kapitels über die Lebensdauer von OLEDs beschreibt Studien zur **Lebensdauer vernetzbarer Lochleiter**. In nicht vernetzten Schichten dieser Materialien wird während des Betriebs der Vernetzungsprozess durch transiente Radikalkationen gestartet. Diese Strom induzierte Vernetzung bewirkt eine sich zeitlich verändernde Leitfähigkeit. Vollständig vernetzte Schichten zeigen jedoch eine außergewöhnliche Stabilität, auch wenn sie sehr hohen Strömen ( $> 1 \text{ A/cm}^2$ ) oder erhöhter Umgebungstemperatur ( $100^\circ\text{C}$ ) ausgesetzt sind. Ein Bauteilversagen wird nur beobachtet, wenn beide Faktoren kombiniert werden, also bei hoher Temperatur und extremer Stromdichte.