

# Abstract

This work includes a study on a class of solution-processable organic semiconductors, which are provided with crosslinkable oxetane-functionalities. These materials, mostly employed in Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs), become insoluble via a *Cationic Ring-Opening Polymerization (CROP)*, which basically allows for multi-layer deposition and photo-lithographic structuring. This work is divided into the following three parts.

In the first part of this work the initiation mechanism of the *CROP* via a commonly used *Photoacid Generator (PAG)* is investigated. This rather complex initiation leads to several reaction pathways and dead-ends, which can notably affect the device performance by induced doping charge. Hence, there is a strong interest in a detailed understanding. By means of a crosslinkable hole-conductor and a combinatorial experiment, all relevant pathways were identified as well as quantified. In particular transistor devices turned out to be an excellent testbed for crosslinked hole-conductor films, which provided detailed insight into the ongoing chemistry and moreover gave information about physical film properties. As a result, it could be proved that the initiation via *PAG* generally involves relative doping levels of 2.5%. It was further possible to investigate the influence of doping on the charge carrier mobility and charge carrier density. The study revealed, that only a fraction of 1% of induced doping charges is mobile and effectively contributes to the charge transport. Finally, it was demonstrated that annealing steps lead to a controlled de-doping of the semiconductor.

In the second part of this work a novel initiating scheme triggering the *ring-opening polymerization* was introduced. Based on the principle of corona-gas-discharge nitrogen gas ions are generated by applying a high electric field between a point and a substrate electrode. Ions are driven by the electric field and collide on the semiconductor film, which is deposited on the substrate electrode. Charges are then able to penetrate into the film bulk and initiate the polymerization. By switching the bias polarity either anions or cations interact with the film surface. This enabled the initiation of an *anionic ring-opening polymerization*

of oxetane-functionalized semiconductors for the first time. Compared to corona-generated electrophiles the anionic initiating species even leads to better results in terms of film characteristics and OLED performances. Multi-layer OLEDs prepared by negative corona-crosslinked hole-transport layer showed similar efficiencies compared to OLEDs with a conventional photo-crosslinked hole-transport layer. However, corona-crosslinked emitter materials revealed reduced photo- and electro-luminescence attributed to induced permanent charges, which quench the luminescence.

In the third part of this work a self-patterning approach for crosslinkable polymer films is demonstrated. Film patterns were obtained by blending two immiscible polymers, which demix during a spincoating process. In a post-treatment step one crosslinkable polymer component becomes insoluble, whereas the secondary polymer is removed by solvent rinsing. The remaining crosslinked polymer network features film structures, which can be controlled by blend composition, molecular weight or typical processing parameters, such as spin coating speed or choice of solvent. In a proof-of-principle columnar patterned films were incorporated between the emitting layer and cathode of a simple OLED structure, which should interrupt the propagation of surface plasmon polaritons (SPPs) on the cathode surface. The idea is to direct these formally non-radiative electromagnetic waves at the pattern edges into the emitting layer and convert them into useful light. In a first series the interruption of SPP propagation was proven. However, a general quantitative evaluation of enhanced outcoupling by SPPs was complicated for several experimental reasons.

In a second approach patterned polymer films, which exhibit a 2D bicontinuous morphology, were applied as donor component in bi-layer heterojunction Organic Solar-Cells (OSCs). In contrast to conventional planar bi-layer heterojunctions the pre-patterned system featured an enhanced donor-acceptor interface, which should provide an improved charge separation. However, due to an increased vertical phase separation with smaller structure sizes, the surface gain was only up to max. 2.8%. Consequently, the efficiency of the patterned solar cells were only in the range of the planar bi-layer reference device.

# Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit umfasst Untersuchungen zu einer Klasse von lösungs-prozessierbaren organischen Halbleitern, die sich über Oxetan-funktionalisierte Seitenketten vernetzen lassen. Durch eine kationische Ringöffnungspolymerisation (*CROP*) werden diese Materialien, die vorwiegend ihre Anwendung in organischen Leuchtdioden (OLED) finden, unlöslich. Folglich sind diese Materialien besonders geeignet für den Aufbau von Mehrschichtsystemen und lithographische Strukturierung. Diese Arbeit ist in folgende drei Teile unterteilt.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde der *CROP*-Initiierungsmechanismus unter Verwendung eines herkömmlichen Photosäuregenerators (*PAG*) untersucht. Die eher komplexe Initiierung umfasst mehrere Reaktionswege und Sackgassen, die u.a. durch induzierte Dotierladung Bauteileffizienzen bedeutend beeinträchtigen können. Folglich besteht hier ein starkes Interesse an einem grundlegenden Verständnis. In dieser Arbeit wurden alle wesentlichen Reaktionswege anhand eines vernetzbaren Lochleiters und eines kombinatorischen Experiments ermittelt und quantifiziert. Insbesondere Transistor-Bauteile erwiesen sich als hervorragende Testbauteile, die detaillierten Einblick in die ablaufende Chemie lieferten und zudem Informationen über die physikalischen Eigenschaften vernetzter Filme gaben. So konnte nachgewiesen werden, dass die Initiierung mittels *PAG* grundsätzlich einen relativen Dotiergrad von 2.5 % nach sich zieht. Weiterhin war es möglich, den Einfluss von Dotierung sowohl auf die Ladungsträgerbeweglichkeit als auch auf die Ladungsträgerdichte zu untersuchen. Die Studie ergab, dass nur ein Bruchteil von 1% der formell induzierten Dotierladung beweglich ist und effektiv zum Ladungstransport beiträgt.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde eine neuartige Ringöffnungspolymerisations-auslösende Initiierungsspezies vorgestellt. Basierend auf dem Prinzip der Corona-Gasentladung werden Stickstoffgas-Ionen durch Anlegen eines hohen Feldes zwischen einer Punkt- und einer Substratelektrode erzeugt. Durch das elektrische Feld angetrieben, stoßen die Ionen auf die Oberfläche des vernetzbaren Halbleiterfilms, welcher auf der Substratelektrode aufgetragen ist. Die Ladungen sind in

der Lage in den Film einzudringen und die Ringöffnungspolymerisation zu initiieren. Durch Umpolung der Elektroden wechselwirken entweder Anionen oder Kationen mit der Filmoberfläche. Dies ermöglichte erstmalig die Initiierung einer anionischen Ringöffnungspolymerisation (*AROP*). Im direkten Vergleich führte die anionische Initiierungsspezies sogar zu besseren Ergebnissen bezüglich der Filmeigenschaften und der Leistungsfähigkeit in OLEDs. So zeigten Mehrschicht-OLEDs mit einer negativ Corona-vernetzten Lochtransportschicht vergleichbare Effizienzen zu OLEDs mit einer herkömmlich photovernetzten Lochtransportschicht. Jedoch offenbarten Corona-vernetzte Emitter-Materialien verringerte Photo- und Elektrolumineszenz, welche auf induzierte permanente Ladung zurückzuführen ist. Im dritten Teil dieser Arbeit wurde ein Selbst-Strukturierungsverfahren vernetzbarer Polymerfilme vorgestellt. Filmstrukturen ergaben sich durch Phasenseparation einer Lösung zweier unvermischbarer Polymere während des Auftrags mittels Schleuderbeschichtung. In einer Nachbehandlung wird eine Polymerkomponente vernetzt und das Sekundärpolymer durch Lösemittel ausgewaschen. Das verbliebene Polymernetzwerk zeichnet sich durch Filmstrukturen aus, die sich mittels Zusammensetzung der Mischung, Molekulargewicht und typischen Prozessparameter wie z.B. Aufschleudergeschwindigkeit oder Lösemittel kontrollieren lassen. In einer Prinzipstudie wurden säulenförmig-strukturierte Filme zwischen der Emitterschicht und der Kathode integriert, welche die Ausbreitung von Oberflächenplasmonen an der Kathodenoberfläche unterbrechen sollten. Die Idee dahinter ist diese formell nichtstrahlenden elektromagnetische Wellen an den Kanten der Unterbrechungsstrukturen in die Emitterschicht zu führen und dort in nutzbares Licht konvertieren. In ersten OLEDs konnte eine Unterbrechung der Plasmonenausbreitung nachgewiesen werden, jedoch war eine allgemein quantitative Evaluierung erhöhter Auskopplung durch Plasmonen aus verschiedenen experimentellen Gründen erschwert. Desweiteren wurden strukturierte Polymerfilme, welche sich durch ein 2D bikontinuierliches Netzwerk auszeichnen, als Donor-Komponente in einer Zweischicht-Solarzelle eingesetzt. Im Gegensatz zu herkömmlichen Zweischicht-Solarzellen mit planarer Geometrie zeichnen sich die vorstrukturierten Systeme durch eine erhöhte Donor-Akzeptor Grenzfläche aus, welche für eine effiziente Ladungsträgerseparation förderlich ist. Aufgrund zunehmend vertikaler Phasenseparation bei kleiner werdenden Strukturgrößen belief sich der Oberflächengewinn jedoch maximal auf 2.8%. Folglich, erzielten strukturierte Solarzellen Effizienzen, die lediglich im Bereich der planaren Referenz lagen.