

# Abstract

This thesis deals with the evaluation of the electrospray deposition (ESD) technique for hole-transport layers in organic light-emitting diodes.

The motivation of this work is based on the properties of the ESD process. On the one hand, it is a continuous process under atmospheric pressure and can therefore be easily implemented into low-cost endless fabrication for organic electronics. On the other hand, the deposition of layers via electrospray results in porous morphologies that are not accessible by other common deposition techniques. Such morphologies have the potential to be used for improving the light-output of the light-emitting diodes. Furthermore, the electrospray process allows for a mask-less structured deposition and is scalable to any desired substrate size.

The thesis starts with the construction of a ESD setup. The focus was on obtaining a reproducible deposition process and having easy access to various parameters that influence the deposited layers morphology. With this apparatus fundamental investigations of the ESD process are presented in Section 4.1 by means of the hole-transport material TPD. Systematic trends are revealed regarding the concentration of the spray solution, the deposition distance and the flow rate. These parameters are a necessary tool for adjusting the process in order to achieve desired morphology of the deposited layer. The feature sizes of the deposited layer range from 20 to 550 nm.

The second part deals with the mask-less structured electrospray deposition of functional materials. The spray plume, which consists of charged droplets, is directed by external fields. The structured deposition onto pre-structured substrates is demonstrated and also the selective coating of attractive poled regions and the masking of region, that need to remain uncoated, via repulsive potentials. Furthermore, the application of a dynamically steered electro-lens is presented enabling for 3-dimensional shaping of the deposited coating. The deposited coatings are shaped as pyramids, lenses or tent-like.

In the third part of this thesis, electrospray deposited hole-transport layers are electrically and optically characterized. It is found that their electrical properties equal their spin-coated analogues, but due to their morphology, these layers exhibit a reduced refractive index of about 1.42 ( $\Delta n=0.2$ ), which can be used for improved out-coupling of light.

That diodes, which contain such electrospray deposited layer, exhibit an enhanced light-output has been demonstrated by means of a simple, green-emitting OLED stack that is deposited via thermal evaporation on top of the electrospray deposited layer. This results in an increased performance of up to 40% in external quantum efficiency.

To verify these results, the layers are inserted into optimized diode stacks, which exhibit state-of-the-art performances. In red-emitting diodes, the improvement is about 25%, whereas an improvement of 15-23% in external quantum efficiency is found for white-emitting diodes. Furthermore, the devices with electrospray deposited layers show an enhanced angle-dependent color stability for the white-emitting diode and also the lifetime is found to equal the one of the optimized state-of-the-art stacks.

The last part of this thesis demonstrates the scalability of the deposition process in a proof-of-concept study. The simultaneous coating of multiple substrates as well as the large area deposition with a multi nozzle array is presented.

# Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Doktorarbeit beschäftigt sich mit der Evaluation der Elektrospray Beschichtung (ESD) von Lochtransport Schichten in organischen Leuchtdioden.

Die Motivation dieser Arbeit basiert auf den Eigenschaften des ESD Prozesses. Auf der einen Seite handelt es sich um einen kontinuierlichen Prozess bei atmosphärischem Druck und kann deshalb einfach in kostengünstige Endlosverfahren für organische Elektronik implementiert werden. Auf der anderen Seite ermöglicht die Abscheidung von Schichten über Elektrospray poröse Morphologien, die mit anderen herkömmlichen Abscheidungsverfahren nicht zugänglich sind. Solche Morphologien haben das Potential, für eine verbesserte Lichtausbeute in Leuchtdioden eingesetzt zu werden. Des Weiteren ermöglicht das Elektrosprayverfahren eine strukturierte maskenlose Abscheidung und kann für beliebige Substratgrößen skaliert werden.

Die Arbeit beginnt mit der Konstruktion des ESD Setups. Dabei lag der Fokus darauf, einen reproduzierbaren Prozess zu ermöglichen und einfachen Zugriff auf die morphologie-beeinflussenden Parameter zu haben. Mit diesem Apparat werden dann zunächst einige fundamentale Untersuchungen des Elektrosprayprozesses in Abschnitt 4.1 präsentiert. Die Untersuchungen werden anhand des Lochtransport Materials TPD durchgeführt und systematische Trends, betreffend Konzentration der Spraylösung, des Sprayabstandes, der Flussrate, der Kapillargröße, der Spraygeometrie und der verwendeten Lösungsmittel werden aufgezeigt. Diese Parameter sind ein notwendiges Hilfsmittel, um den Sprayprozess derart anzupassen, dass die gewünschte Morphologie der abgeschiedenen Schicht erreicht wird. Die Strukturgrößen der abgeschiedenen Schichten liegen zwischen 20 und 550 nm.

Der zweite Teil beschäftigt sich mit der maskenlosen, strukturierten Abscheidung von funktionellen Materialien. Die Spraywolke, die aus geladenen Tröpfchen besteht, wird durch äußere elektrische Felder gelenkt. Die Abscheidung auf vorstrukturierten Substraten wird demonstriert und außerdem die selektive Beschichtung

von attraktiv gepolten Regionen und das Maskieren von Regionen, welche unbeschichtet bleiben sollen, durch abweisende Potentiale. In diesem Abschnitt wird außerdem die Anwendung von dynamisch gesteuerten Elektrolinsen präsentiert, die eine 3-dimensionale Formgebung der abgeschiedenen Beschichtung ermöglicht. Die abgeschiedenen Beschichtungen werden zu Pyramiden, Linsen oder zelt-artig geformt.

Im dritten Teil der Arbeit werden Lochtransport Schichten, die mit Elektrospray abgeschieden wurden, elektrisch und optisch charakterisiert. Die elektrischen Eigenschaften gleichen denen der durch Aufschleudern abgeschiedenen Variante, aber aufgrund ihrer Morphologie weisen diese Schichten einen reduzierten Brechungsindex von ca. 1,42 ( $\Delta n=0,2$ ) auf, der für verbesserte Auskopplung von Licht eingesetzt werden kann.

Dass Dioden, die durch Elektrospray abgeschiedene Schichten enthalten, einen erhöhte Lichtausbeute aufweisen, wird anhand eines einfachen grün-emittierenden OLED-Stacks demonstriert, welcher durch thermisches Aufdampfen auf die elektrospray-deponierte Schicht aufgebracht wird. Dieser zeigt eine verbesserte Leistung von bis zu 40 % in externer Quanteneffizienz.

Um diese Ergebnisse zu bestätigen, werden die Schichten in optimierte Diodenstacks, die eine Performance auf dem Stand der Technik aufweisen, eingebaut. In rot-emittierenden Dioden wurde eine Verbesserung von 25 %, während in weiß-emittierenden eine Verbesserung von 15-23 % in externer Quanteneffizienz erreicht wurde. Des Weiteren zeigten die Bauteile der weißen Dioden mit elektrospray-deponierten Schichten eine verbesserte winkelabhängige Farbstabilität und auch die Lebensdauer der rot-emittierenden Dioden glich der, der optimierten Standard-Technik Stacks.

Der letzte Teil dieser Arbeit demonstriert die Skalierbarkeit des Abscheidungsprozesses in einer Machbarkeitsstudie. Sowohl die gleichzeitige Beschichtung von mehreren Substraten als auch die großflächige Beschichtung mit einem Kapillararray wird präsentiert.