

# **Großflächige Abscheidung organischer Leuchtdioden und Nutzung optischer Verfahren zur in situ Prozesskontrolle**

von der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik  
der Technischen Universität Chemnitz  
genehmigte

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktor-Ingenieur**

**(Dr.-Ing.)**

vorgelegt von

**Dipl.-Ing. (FH) Michael Eritt**

geboren am 23. November 1979 in Mittweida

eingereicht am 28. Juni 2010

Gutachter

Prof. Dr. rer. nat. Christian Radehaus  
Prof. Dr. rer. nat. Karl Leo

Tag der mündlichen Prüfung: 11. November 2010



## **Bibliographische Beschreibung**

Großflächige Abscheidung organischer Leuchtdioden und Nutzung optischer Verfahren zur in situ Prozesskontrolle

Eritt, Michael – 177 Seiten, 78 Abbildungen, 20 Tabellen, 154 Literaturstellen

Technische Universität Chemnitz  
Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik  
Dissertation, 2010

## **Stichworte**

Organische Leuchtdiode (OLED)	Spektroskopische Reflektometrie
Thermisches Vakuumverdampfen	Oberflächeneigenschaften
Organische Gasphasenabscheidung (OVPD)	Ausfallmechanismen
Optische Spektroskopie	Beleuchtungselemente

## **Referat**

In der vorliegenden Arbeit wird die großflächige Abscheidung von organischen Leuchtdioden (OLED) für Beleuchtungsanwendungen in einer neuartigen Beschichtungsanlage vorgestellt. Ausgehend von den speziellen Anforderungen an gleichförmige Schichtdickenverteilung und hohe Abscheideraten für die organischen Schichten, sind die Verfahren der thermischen Vakuumverdampfung (VTE) und der organischen Dampfphasenabscheidung (OVPD) auf Substraten der Größe 370 x 470 mm<sup>2</sup> unter Fertigungsbedingungen kombiniert. Die Quellsysteme der Anlage wurden hinsichtlich der Verteilung des Materialauftrages und der Oberflächenrauigkeit qualifiziert. Die Kontrolle der Schichteigenschaften ist bei der organischen Dampfphasenabscheidung durch Variation der Parameter Substrattemperatur und Abscheiderate in einem weiten Bereich möglich. Die in situ Kontrolle der Schichtdicke mittels spektroskopischer Reflektometrie wird vorgestellt. Ein Messsystem ist in die Beschichtungsanlage integriert und abgeschiedene Schichten charakterisiert worden. Die Arbeit zeigt, dass die genaue Bestimmung der Dicke einzelner Schichten oder ganzer Schichtstapel mit diesem Verfahren möglich ist und zur ex situ Ellipsometrie vergleichbare Ergebnisse liefert. Um robuste OLED-Bauelemente herzustellen, wird eine organische Kurzschlussunterdrückungsschicht eingeführt, die konform mittels der OVPD-Technologie abgeschieden wird. Die strombegrenzenden Eigenschaften dieser Schicht wirken Defektströmen innerhalb der OLED entgegen. Die reproduzierbare Herstellung von 100 x 100 mm<sup>2</sup> großen, weißes Licht emittierenden OLED-Modulen mit mittleren Leistungseffizienzen von über 13 lm/W zeigt das Potential dieser Technologie.



für meine Claudia und meine Familie



# Inhaltsverzeichnis

<b>Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole</b>	<b>11</b>
<b>Vorwort</b>	<b>21</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>23</b>
<b>2 Physikalische Grundlagen</b>	<b>27</b>
2.1 Organische Halbleiter . . . . .	27
2.1.1 Energietransfermechanismen in organischen Halbleitern . . . . .	29
2.1.2 Injektions- und Transportmechanismen für Ladungsträger in organischen Halbleitern . . . . .	30
2.1.3 Diodenkennlinie . . . . .	33
2.2 Optische Eigenschaften von organischen Schichten . . . . .	35
2.2.1 Maxwell'sche Gleichungen und optische Konstanten . . . . .	35
2.2.2 Polarisierung und Grundlagen der Ellipsometrie . . . . .	38
2.3 Optische Schichtmodelle . . . . .	39
2.3.1 Grenzflächen zwischen verschiedenen Medien . . . . .	39
2.3.2 Modellierung der dielektrischen Funktion . . . . .	42
2.4 Optische Spektroskopieverfahren . . . . .	44
2.4.1 Ellipsometrie . . . . .	44
2.4.2 Reflektometrie . . . . .	45
2.4.3 Auswerteprozedur . . . . .	46
2.5 Aufbau und Funktionsweise von OLED . . . . .	47
2.5.1 Prinzipieller Aufbau . . . . .	47
2.5.2 Prinzipien der Lichterzeugung . . . . .	49
2.5.3 Effizienzen und physikalische Beschränkungen . . . . .	51
2.6 Aktueller Stand der OLED-Technologie . . . . .	52
<b>3 Großflächige organische Leuchtdioden</b>	<b>54</b>
3.1 Abscheideverfahren für organische Materialien . . . . .	54
3.1.1 Thermisches Vakuumverdampfen . . . . .	54
3.1.2 Organische Dampfphasenabscheidung . . . . .	56
3.2 Anforderungen und Eigenschaften großflächiger OLED-Bauelemente für die Beleuchtung . . . . .	59
3.3 Großflächenbeschichtung . . . . .	60

3.4	Ausfallmechanismen in organischen Flächenleuchten . . . . .	63
3.5	Konzepte zur Entkopplung des Substrates vom OLED-Bauelement und Fehlertoleranz . . . . .	64
<b>4</b>	<b>Experimenteller Aufbau und Versuchsdurchführung</b>	<b>67</b>
4.1	Aufbau der Beschichtungsanlage . . . . .	67
4.1.1	Konzept . . . . .	68
4.1.2	Module . . . . .	70
4.2	Messsystem zur spektroskopischen Reflektometrie . . . . .	73
4.2.1	Aufbau und Funktion . . . . .	73
4.2.2	Vergleich mit anderen optischen Messsystemen . . . . .	74
4.3	Messsysteme zur Untersuchung präparierter Proben . . . . .	75
<b>5</b>	<b>Spektroskopische Reflektometrie an organischen Schichten</b>	<b>80</b>
5.1	Integration in Versuchsanlage . . . . .	80
5.2	Definition der Referenzprobe . . . . .	81
5.3	Qualifikation von organischen Einzelschichten . . . . .	83
5.3.1	$\alpha$ -NPD . . . . .	84
5.3.2	Alq <sub>3</sub> . . . . .	87
5.3.3	Messung an unterschiedlichen Substratpositionen . . . . .	89
5.4	Messungen an organischen Mehrschichtsystemen . . . . .	92
5.5	Untersuchungen an dotierten OLED-Schichtsystemen . . . . .	95
5.6	Prozessmonitoring . . . . .	99
<b>6</b>	<b>Quellensysteme der Versuchsanlage</b>	<b>101</b>
6.1	Abscheidung von organischen Schichten . . . . .	101
6.1.1	Punktquellen . . . . .	102
6.1.2	OVPD-Quellen . . . . .	107
6.2	Abscheidung von Metallschichten . . . . .	118
<b>7</b>	<b>Ausfallmechanismen in organischen Leuchtdioden und großflächige Bauelemente</b>	<b>120</b>
7.1	Defektuntersuchung auf OLED-Substraten . . . . .	120
7.1.1	Fehlerursachen und -bilder . . . . .	121
7.1.2	Auswirkungen der Defekte auf OLED-Bauelemente . . . . .	125
7.2	OLED-Bauelemente mit Kurzschlussunterdrückungsschicht . . . . .	128
7.2.1	Aufbau und Eigenschaften der Kurzschlussunterdrückungsschicht	128
7.2.2	OVPD-Organische Schicht zur Kurzschlussunterdrückung . . .	134
7.2.3	OLED mit OVPD-Schichten . . . . .	137
7.2.4	OLED mit OVPD-Kurzschlussunterdrückungsschicht . . . . .	140
7.3	Großflächige OLED-Bauelemente . . . . .	143

<b>8 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>148</b>
8.1 Zusammenfassung . . . . .	148
8.2 Ausblick . . . . .	151
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>153</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>167</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>173</b>
<b>Thesen</b>	<b>176</b>



# Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

## Abkürzungen

<b>AFM</b>	Atomic force microscope (Rasterkraftmikroskop)
<b>Alq<sub>3</sub></b>	Tris(8-hydroxychinolin)-aluminum(III)
<b>APOM</b>	Accelerated pre-oxidation method (Beschleunigte Voroxidationsmethode)
<b>α-NPD</b>	N,N'-Di-[(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl]-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamin
<b>CCS</b>	Close coupled showerhead (Angekoppelter Duschkopf)
<b>CGL</b>	Charge generation layer (Ladungsträger-erzeugende Zwischenschicht)
<b>CIE</b>	Commission Internationale de L'Eclairage (Internationale Beleuchtungskommission)
<b>CRI</b>	Color rendering index (Farbwiedergabewert)
<b>CVD</b>	Chemical vapor deposition (Chemische Dampfphasenabscheidung)
<b>DI</b>	deionisiert
<b>DoE</b>	Design of experiments (Statistische Versuchsplanung)
<b>DRS</b>	Differentielles Reflexionsspektrum
<b>DUV</b>	Deep ultraviolet (tiefes Ultraviolett)
<b>EBL</b>	Electron blocking layer (Elektronenblockerschicht)
<b>EML</b>	Emitting layer (Emissionsschicht)
<b>ETL</b>	Electron transport layer (Elektronentransportschicht)
<b>ESC</b>	Electro static chuck (Elektrostatische Haltevorrichtung)
<b>FWHM</b>	Full-width-half-maximum (Halbwertsbreite)
<b>Gau</b>	Gaussoszillator

<b>GEN2</b>	Generation 2, Substratmaß aus der Flachdisplayindustrie mit einer Größe von 370 x 470 mm <sup>2</sup>
<b>HOMO</b>	Highest occupied molecular orbital (Höchstes besetztes Molekülorbital)
<b>HBL</b>	Hole blocking layer (Löcherblockerschicht)
<b>HTL</b>	Hole transport layer (Löchertransportschicht)
<b>HV</b>	Hochvakuum
<b>ICP</b>	Inductively coupled plasma (Induktiv-gekoppeltes Plasma)
<b>IR</b>	Infrarot
<b>Ir(MDQ)<sub>2</sub></b>	Iridium(III)bis(2-methyldibenzo[f,h]chinoxalin)-acetylacetonat
<b>ISC</b>	Intersystem crossing (Interkombination)
<b>IST</b>	Institut für Schicht- und Oberflächentechnik der Fraunhofer Gesellschaft
<b>ITO</b>	Indium tin oxide (Indiumzinnoxid)
<b>IPMS</b>	Institut für Photonische Mikrosysteme der Fraunhofer Gesellschaft
<b>KSUS</b>	Kurzschlussunterdrückungsschicht
<b>LCD</b>	Liquid crystal display (Flüssigkristallanzeige)
<b>LED</b>	Lichtemittierende Diode
<b>LiF</b>	Lithiumfluorid
<b>LIV</b>	Leuchtdichte-Strom-Spannung
<b>Lor</b>	Lorentzoszillator
<b>LUMO</b>	Lowest unoccupied molecular orbital (Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
<b>MFC</b>	Mass flow controller (Massenflusskontroller)
<b>MP</b>	Messpunkt
<b>MQE</b>	Multiple quantum emission (Mehrfache Quantenemission)
<b>MSE</b>	Mean square error (Mittlerer quadratischer Fehler)

<b>NIR</b>	Nahes Infrarot
<b>OLED</b>	Organic light-emitting diode (Organische lichtemittierende Diode)
<b>OPV</b>	Organic photovoltaics (Organische Photovoltaik)
<b>OVJP</b>	Organic vapour jet printing (Organisches Gasstrahldrucken)
<b>OVPD</b>	Organic vapour phase deposition (Organische Gasphasenabscheidung)
<b>p-i-n</b>	positiv-intrinsisch-negativ leitfähig
<b>pDo1</b>	p-Dotand 1, interne Materialbezeichnung
<b>RAS</b>	Reflexionsanisotropie-Spektroskopie
<b>RMS</b>	Root-mean-square (Mittlerer quadratischer Wert)
<b>SCLC</b>	Space charge limited currents (Raumladungsbegrenzte Ströme)
<b>SIMS</b>	Sekundärionen-Massenspektrometrie
<b>SM</b>	Small molecules (Kleine Moleküle)
<b>SRL</b>	Short reduction layer (Schicht zur Kurzschlussreduktion)
<b>TCLC</b>	Trap charge limited currents (Haftstellenbegrenzte Ströme)
<b>TCO</b>	Transparent conductive oxide (Transparentes leitfähiges Oxid)
<b>UHV</b>	Ultrahochvakuum
<b>UV</b>	Ultraviolett
<b>VASE</b>	Variable angle spectroscopic ellipsometer (Spektroskopisches Ellipsometer mit variablem Winkel)
<b>VTE</b>	Vacuum thermal evaporation (Thermisches Vakuumverdampfen)
<b>w.E.</b>	willkürliche Einheit
<b>WVASE32</b>	Auswertesoftware für VASE
<b>ZAO</b>	Aluminiumdotiertes Zinkoxid

Für einige Materialien ist die chemische Bezeichnung nicht verfügbar. In diesen Fällen können auf Grund von Vertraulichkeitsvereinbarungen keine Details veröffentlicht werden. Die Materialien werden deshalb mit ihren Funktionsabkürzungen entsprechend HTL, EBL, EML, HBL und ETL bezeichnet. Eine Besonderheit stellt der für die OVPD-Versuche genutzte p-Dotand dar, der intern als pDo1 bezeichnet wird.

## Symbole

$A$	Bauelementefläche
$A^*$	Richardsonkonstante
$A_{Def}$	Fläche des Defektes
$A_n$	Amplitude des n-ten Oszillators
$b_i$	Ladungsträgerbalance
$B$	magnetische Flussdichte, Halbwertsbreite
$c$	Federkonstante
$C$	Höhen-Höhen-Autokorrelationsfunktion
$c_0$	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
$d$	Schichtdicke
$D$	Verschiebungsdichte Durchmesser der Prozesskammer Defektdichte
$d_{einzel}$	Schichtdicke der einzeln abgeschiedenen Schicht
$d_{elli}, d_{refl}$	Schichtdicke ermittelt aus Ellipsometrie bzw. Reflektometrie
$d_{exsitu}$	Schichtdicke der ex situ Reflexionsmessung
$d_{min}, d_{max}$	minimale und maximale Schichtdicke
$d_{MW}$	Mittelwert der Schichtdicke
$d_{org}$	Diffusionsvermögen
$d_{soll}$	Sollschichtdicke
$d_{stapel}$	Schichtdicke ermittelt aus Spektrum des Schichtstapels
$d_{var}$	variable Schichtdicke
$\Delta d$	Schichtdickenabweichung
$\Delta d_{refl}$	Schichtdickenabweichung der Reflektionsmessung
$e$	Elementarladung

$E$	elektrische Feldstärke
$E_{0n}$	Energie bei maximaler Absorption
$E_{i,p}, E_{i,s}$	Amplitude des einfallenden, parallel bzw. senkrecht polarisierten Lichtes
$E_{r,p}, E_{r,s}$	Amplitude des reflektierten, parallel bzw. senkrecht polarisierten Lichtes
$E_x, E_y$	Amplitude der x- und y-Komponente des Feldstärkevektors
$f_{\alpha\text{-NPD}}$	Trägergasfluss durch die $\alpha$ -NPD-Quelle
$f_{tot}$	Totalfluss des Trägergases
$h$	plancksches Wirkungsquantum Rauigkeitskoeffizient
$\hbar$	reduziertes plancksches Wirkungsquantum
$H$	magnetische Feldstärke Höhe der Prozesskammer
$\Delta H$	Enthalpie
$g$	Modellfunktion der Höhen-Differenz-Korrelationsfunktion
$G$	Höhen-Differenz-Korrelationsfunktion
$I_{be}, I_{ref}$	Intensitätsspektrum der beschichteten Probe bzw. der Referenz
$I_{Def}$	Defektstrom
$I_{OLED}$	Diodenstrom
$j$	Stromdichte
$j_{FN}$	Tunnelstromdichte
$j_{ohm}$	Stromdichte des ohmschen Ladungsträgertransports
$j_{RS}$	Stromdichte der thermionischen Injektion
$j_s$	Sättigungsstromdichte
$j_{SCLC}$	Stromdichte im ladungsträgerbegrenzten Fall
$j_{TCLC}$	Stromdichte im haftstellenbegrenzten Fall

$k$	Boltzmannkonstante Wellenzahl
$k_0$	Wellenzahl im Vakuum
$l$	Faktor der Haftstellenverteilung
$m^*$	effektive Masse des Ladungsträgers
$m_e$	Masse des Elektrons
$m_{Quelle}$	Gewicht des verbrauchten Materials aus Quelle
$m_{Schicht}$	Materialgewicht auf Substraten
$n$	Idealitätsfaktor Elektronendichte Brechzahl
$n_0, n_1$	Brechzahl des Mediums 0 und 1
$N_A^-, N_D^+$	Akzeptoren-, Donatordichte
$N_c$	Zustandsdichte im Leitungsband
$N_e$	Elektronendichte
$N_t$	Haftstellendichte
$p$	Defektelektronendichte
$p_{org}$	Dampfdruck des organischen Materials
$p_{vap}$	Dampfdruck
$P$	elektrische Polarisierung
$P_{el}$	elektrische Leistung
$q$	Ladung
$Q_s$	Trägergasfluss
$r_{01p}, r_{01s}$	Reflexionskoeffizienten für parallel und senkrecht polarisierte Wellen
$r_{conv}$	Abscheidrate im konvektionsbegrenzten Bereich
$r_{dep}$	Abscheiderate

$r_{diff}$	Abscheidrate im diffusionsbegrenzten Bereich
$r_{KSUS}$	Schichtwiderstand der Kurzschlussunterdrückungsschicht
$r_{KSUSd}$	vertikaler Flächenwiderstand durch die Kurzschlussunterdrückungsschicht
$R$	Reflexionsgrad universelle Gaskonstante Abstand zwischen zwei Höhenwerten
$R_0$	Reflexionsgrad der Referenzprobe
$R_{al}$	Reflexionsgrad der Aluminiumschicht
$R_{max}$	maximale Rauigkeit
$R_{OLED}$	Innenwiderstand der OLED
$R_p, R_s, R_n$	Reflektivität für parallel, senkrecht polarisiertes bzw. unpolarisiertes Licht
$R_{RMS}$	mittlere quadratische Rauigkeit
$R_S$	Serienwiderstand parallel zur intakten OLED-Fläche
$R_{SDef}$	Serienwiderstand der Kurzschlussunterdrückungsschicht
$RE_{vert}$	vertikale Reynoldszahl
$t$	Prozesszeit
$T$	Temperatur
$T_{Chiller}$	Kühlmitteltemperatur
$T_{quelle}$	Quellentemperatur
$T_{oben}, T_{unten}$	obere bzw. untere Heizelementtemperatur an der Quelle
$T'$	Temperaturkonstante
$U$	Spannung
$U_{KSUS}$	Betriebsspannung mit Kurzschlussunterdrückungsschicht
$U_T$	Spannungsabfall über die undotierten Schichten
$\dot{V}$	Geschwindigkeit des Gasflusses

$x$	Auslenkung x-Anteil der CIE-Normtafel
$y$	y-Anteil der CIE-Normtafel
$Y$	Ausbeute
$z$	Höhe
$z_i$	Abweichung vom Mittelwert der Höhe
$\alpha$	Absorptionskoeffizient
$\beta$	Feldüberhöhungsfaktor
$\Gamma$	Dämpfungskoeffizient
$\delta$	Dicke der Grenzschicht
$\delta_{i,p}, \delta_{i,s}$	Phasenverschiebung des einfallenden parallel bzw. senkrecht polarisierten Lichts
$\delta_{r,p}, \delta_{r,s}$	Phasenverschiebung des reflektierten parallel bzw. senkrecht polarisierten Lichts
$\delta_x, \delta_y$	Phasenverschiebung der x- und y-Komponente des Feldstärkevektors
$\Delta$	Ellipsometriewinkel
$\varepsilon$	relative elektrische Permittivität
$\varepsilon_0$	elektrische Feldkonstante (Permittivität des Vakuums)
$\varepsilon_1, \varepsilon_2$	Real- und Imaginärkomponente der relativen elektrischen Permittivität
$\varepsilon_\infty$	elektrische Permittivität bei hohen Energien
$\zeta$	Korrelationslänge
$\eta_c$	Stromeffizienz
$\eta_{ext}$	externe Effizienz
$\eta_m$	Materialeffizienz
$\eta_{opt}$	Effizienz der optischen Auskopplung

$\eta_p$	Leistungseffizienz
$\eta_{rekomb}$	Effizienz der Ladungsträgerrekombination
$\kappa$	Extinktionskoeffizient
$\mu$	Ladungsträgerbeweglichkeit
$\mu_0$	Nullfeldbeweglichkeit magnetische Feldkonstante
$\mu_e, \mu_h$	Ladungsträgerbeweglichkeit der Elektronen bzw. der Defektelektronen
$\nu$	Frequenz Materialausnutzung
$\rho$	freie Ladungsdichte Schichtwiderstand Materialdichte
$\sigma$	Leitfähigkeit Maß für die Rauigkeit
$\phi_0, \phi_1$	Einfalls- und Brechungswinkel
$\Phi_B$	Barriere der thermischen Aktivierung
$\Phi_v$	Lichtstrom
$\Psi$	Ellipsometriewinkel
$\omega$	Kreisfrequenz
$\omega_0$	Eigenfrequenz des ungedämpften Massefedersystems



# Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer Institut für Photonische Mikrosysteme (IPMS) in Dresden innerhalb von COMEDD (Center for Organic Materials and Electronic Devices Dresden).

Mein besonderer Dank gilt:

- Prof. Dr. Christian Radehaus für die Übernahme der Betreuung und die aufschlussreichen Diskussionen ohne die manches Ergebnis nicht zustande gekommen wäre.
- Prof. Dr. Karl Leo für die Ermöglichung der Promotion, die Begleitung und fachliche Lenkung der Arbeit.
- Dr. Christian May für die Betreuung der Arbeit innerhalb der Abteilung und die Hinweise und Anregungen während unserer vielen Gespräche.
- Der gesamten Abteilung OMS für das kollegiale und angenehme Arbeitsklima und besonders für die vielen Substratpräparationen und endlosen Messreihen in den Laboren und Reinräumen.
- Dr. Lars Ruppel für die voranbringenden Diskussionen [in Zimmer 2.008], das Korrekturlesen der Arbeit und für so manchen Hinweis.
- Den Kollegen und Freunden Ray Janig und Christian Bredack für die unzähligen Diskussionen und Anregungen, auch fernab der Arbeit.
- Meinen Eltern und meiner Familie, die mir das Studium der Mikrosystemtechnik erst ermöglicht haben.
- Meiner Frau Claudia für die fortwährende Unterstützung und andauernde Motivation besonders in den schwierigen Phasen der Promotion.



# 1 Einleitung

Die Herstellung von optoelektronischen Bauelementen auf Basis von organischen Materialien der Gruppe der kleinen Moleküle (engl. small molecules - SM) nimmt seit einigen Jahren stark an Bedeutung zu. Die Vorreiter in diesem Bereich sind Displays auf Basis organischer lichtemittierender Dioden (OLED). Erste Produkte in Form von kleineren Displays in Mobiltelefonen oder der Unterhaltungselektronik sind bereits auf dem Markt, ebenso war bis Anfang 2010 ein 28 cm Fernseher der Firma Sony [124] erhältlich. Die Firma LG bietet seit März 2010 einen 38 cm großes Fernsehgerät kommerziell an.

Erstmalig wurde eine effiziente Elektrolumineszenz an einem Dünnschichtbauelement von Tang und Van Slyke im Jahr 1987 nachgewiesen [131]. Die externe Quanteneffizienz eines Mehrschichtbauelementes betrug etwa 1 % und bei einer Betriebsspannung unter 10 V wurde eine Leuchtdichte von über 1000 cd/m<sup>2</sup> erzielt. Seitdem ist ein steter Fortschritt in Bezug auf die erreichten Effizienzen gezeigt worden. Der Einsatz von phosphoreszenten Emittersystemen [7] und die elektrische Dotierung der Transportschichten [9, 97] sei hier besonders erwähnt. Der notwendige elektrische Strom und die Einsatzspannung konnten stark verringert werden, was zusammen hoch effiziente Bauelemente ermöglicht [102]. Neben monochromen OLEDs wurde die Entwicklung weißer Emittersysteme vorangetrieben, die insbesondere im Bereich der Beleuchtung von großem Interesse sind [22, 62, 118].

Der Vorteil von Leuchtdioden auf Basis organischer Moleküle besteht in der Vielfalt verfügbarer Materialien. Durch Variation der Art und Aufbau der Moleküle ist die Emission unterschiedlicher Spektren von Licht möglich. Die Kombination verschieden farbiger Emittersysteme ermöglicht die Emission von breitbandigem weißem Licht. Die Entwicklung der OLED-Bauelemente erfolgt vor allem in Konkurrenz zu etablierten Leuchtmitteln, wie Glüh-, Halogen- und Leuchtstofflampen und ermöglicht darüber hinaus eine Vielzahl von neuen Anwendungen. Als ein weiterer Vertreter der Festkörperleuchten neben der OLED sei die LED genannt, die in den letzten Jahren ebenfalls einen gewaltigen Entwicklungssprung gemacht hat. Der größte Nachteil der LED ist die geringe aktive Leuchtfläche, die diese ohne Maßnahmen zur Aufweitung als sehr heller Punktstrahler für die allgemeine Beleuchtung disqualifiziert, da dort ein blendfreies Licht mit einer Leuchtdichte zwischen 1000 und 5000 cd/m<sup>2</sup> gefordert ist. Dies ist die Chance der organischen Leuchtdiode etablierte Leuchtmittelprodukte herauszufordern und Marktanteile zu gewinnen. Das Marktforschungsinstitut DisplaySearch hat im März 2009 einen Report zur Entwicklung der OLED Beleuchtungsindustrie veröffentlicht, der die Marktentwicklung für ausgewählte Be-

leuchtungshersteller zeigt. Darin ist eine Prognose (Abbildung 1.1) mit den geplanten Markteinführungen von Vorserienprodukten bis hin zur Massenproduktion ersichtlich [21]. Die Massenproduktion von OLED-Beleuchtung wird darin von mehreren Herstellern für das Jahr 2011 angestrebt.

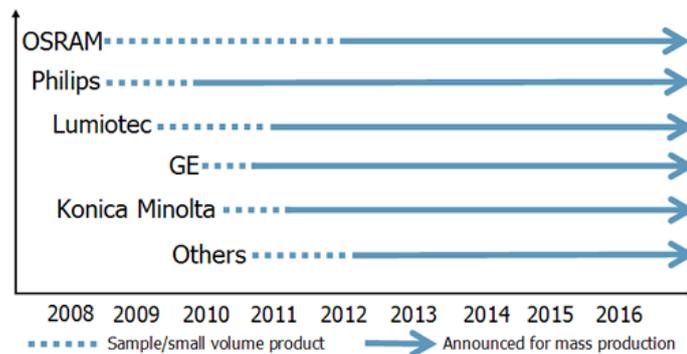


Abbildung 1.1: Planung zur Produkteinführung verschiedener OLED-Beleuchtungshersteller [21].

Das erste kommerzielle Produkt im Bereich der Beleuchtung auf Basis der OLED-Technologie ist eine Leuchte des Designers Ingo Maurer [88], die im Jahre 2008 vorgestellt und seitdem kommerziell verfügbar ist. Ein Entwicklungssatz zur Verwendung von Leuchtelementen auf OLED-Basis wurde 2009 von Philips mit den „Lumiblades“ vorgestellt und kann auf deren Internetseite [103] erworben werden. Des Weiteren ist seit November 2009 von der Firma Osram GmbH eine Lichtquelle mit dem Namen „Orbeos“ erhältlich, welche eine Leistungseffizienz von ca. 25 lm/W aufweist [98]. Die Firma LG hat im Dezember 2009 bekannt gegeben, den Geschäftsbereich OLED der Eastman Kodak Company zu übernehmen [74]. Mit der Übernahme der Rechte und Patente steht LG Chemical ein Einstieg in den Beleuchtungsmarkt bevor.

Die Fertigungsanlagen zur Herstellung von organischen Bauelementen hatten bisher den Fokus auf der Displayherstellung. Diese Anlagen sind nur bedingt für die Erzeugung von flächenhaften Leuchtbauelementen nutzbar. Die Herausforderung bei der Herstellung von OLED-Beleuchtungselementen ist die homogene und defektfreie Erzeugung großer Leuchtflächen mit einigen Nanometer dünnen organischen Schichten. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dieser Thematik und stellt Ursachen für das Auftreten von Defekten im Bauelement zusammen. Außerdem wird auf Basis eines neuen Ansatzes zur Unterdrückung von lokalen Kurzschlüssen im Bauelement gezeigt, wie dessen Ausfallrisiko reduziert werden kann.

Die Prozesskontrolle bei der Herstellung von OLEDs auf großer Fläche ist entscheidend zur Erzeugung von stabilen und reproduzierbaren Bauelementen. Die bisher verwendete Kontrolle der Abscheiderate und damit die Definition der Schichtdicke erfolgt über die indirekte Messung des verdampften Materials mittels Schwingquarzen. Diese detektieren anhand von Frequenzänderungen die Menge des abgeschiede-

---

nen Materials in einer bestimmten Zeit. Außerdem werden ex situ Methoden, wie zum Beispiel Profilometrie und Ellipsometrie eingesetzt. In dieser Arbeit wird ein neuartiges Verfahren auf Basis spektroskopischer Reflektometrie zur optischen in situ Schichtdickenkontrolle organischer Schichten angewendet und als Anlagenprozesskontrolle implementiert. Die vorgestellten Komponenten der Herstellungsverfahren und der Prozessüberwachung werden in einer neu konzipierten Beschichtungsanlage umgesetzt. Diese basiert auf dem Clusterprinzip, welches so erweitert wurde, dass mit dieser Anlage ein Durchsatz erzielt werden kann, der es ermöglichen sollte, Vorserienprodukte bei bis zu drei Minuten Taktzeit zu prozessieren.

Die vorliegende Arbeit hat das Ziel, fertigungsnahe Verfahren zur Herstellung von OLED-Beleuchtungsmodulen zu untersuchen. Dabei kommen Materialsysteme der Klasse der kleinen Moleküle zum Einsatz. Im Kapitel 2 werden zunächst die physikalischen und optischen Eigenschaften von organischen Halbleitern erläutert, bevor die optische Spektroskopie an dünnen organischen Schichten vorgestellt wird. Anschließend wird der Aufbau und die Funktion von organischen Leuchtbauelementen erklärt.

Das Kapitel 3 befasst sich mit den Abscheideverfahren für organische Materialien. Dabei wird auf die Anforderungen, die an großflächige Bauelemente gestellt werden, eingegangen. Einige Ausfallmechanismen von OLEDs werden diskutiert und Ansätze aus der Literatur vorgestellt, um die Ausfallwahrscheinlichkeit zu reduzieren bzw. fehlertolerante Bauelemente herzustellen.

Am Fraunhofer IPMS wurde eine neuartige Beschichtungsanlage zur Fertigung von OLED-Leuchtmodulen spezifiziert und installiert. Die Beschreibung des Systems und der Versuchsdurchführung erfolgen in Kapitel 4. Der Aufbau der Versuchsanlage und die Verfahren zur Untersuchung der organischen Halbleiterschichten mittels optischer Spektroskopie werden vorgestellt. Ein abschließender Überblick zeigt die zur Analyse der organischen Schichten und Bauelementen verwendeten Geräte.

Die Ergebnisse zur Integration und Anwendung des Reflektometersystems werden in Kapitel 5 vorgestellt. Die in situ Untersuchung von organischen Einzelschichten hin zu Schichtsystemen ist möglich und wird diskutiert. Zusätzlich dazu wird ein kompletter OLED-Stapel analysiert und die Ergebnisse im Vergleich zu ex situ Reflektometermessung bzw. Ellipsometrie präsentiert.

Anschließend erfolgt die Charakterisierung der Quellsysteme zur Abscheidung von organischen Materialien und Metallschichten im Kapitel 6. Dabei werden Einzelschichtabscheidungen durchgeführt, bei denen die Abscheideparameter der Quellen variieren. Die abgeschiedenen Schichten sind auf Schichtdickenabweichungen und morphologische Eigenschaften hin analysiert worden.

Die Untersuchung von OLED-Substraten hinsichtlich auftretender Fehlerbilder und deren Auswirkung auf das Schichtwachstum wird in Kapitel 7 betrachtet. Aufbauend auf den Untersuchungen ist ein Ansatz zur Unterdrückung von Kurzschlüssen in organischen Leuchtdioden entwickelt und in OLED-Strukturen umgesetzt worden. Zum Ende erfolgt die Präsentation von Ergebnissen großflächiger Leuchtmodule mit

einer Fläche von  $100 \times 100 \text{ mm}^2$ . An Eigenschaften wie Farbort der Elemente bzw. Leistungseffizienzen wird die Stabilität der Versuchsanlage und der Quellensysteme demonstriert.

Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse ab. Außerdem wird ein Ausblick zu zukünftigen Entwicklungen in Kapitel 8 gegeben.

## 2 Physikalische Grundlagen

*In diesem Kapitel werden die physikalischen und optischen Grundlagen von organischen Halbleitern beschrieben. Anschließend erfolgt die Darstellung von Ladungsträgertransport- und Injektionsprozessen innerhalb der organischen Schichten, sowie der Energietransfermechanismen. Die optischen Eigenschaften organischer Halbleiter werden besprochen und spektroskopische Verfahren zu deren Untersuchung erläutert. Der Aufbau von OLED-Bauelementen und der Stand der derzeitigen Entwicklung schließen das Kapitel ab.*

### 2.1 Organische Halbleiter

Organische Halbleiter bestehen primär aus Kohlenstoffatomen, die konjugierte Doppelbindungen besitzen, bei denen sich Doppel- und Einfachbindungen abwechseln. Dies unterscheidet die organischen von den anorganischen Halbleitern, bei denen Silizium oder Germanium die Grundlage bilden. Die in OLED-Bauelementen verwendeten organischen Materialien bilden nach der Abscheidung auf ein Substrat zumeist amorphe, dünne Filme [121], deren Moleküle untereinander durch verhältnismäßig schwache van-der-Waals-Bindungskräfte zusammengehalten werden [35]. Die Dop-

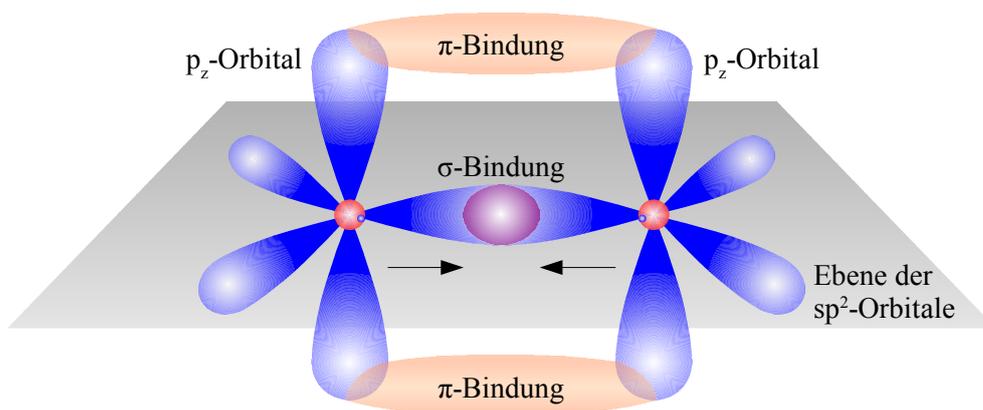


Abbildung 2.1: Schema von  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen.

pelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen entsteht durch eine  $sp^2$ -Hybridisierung, bei der sich aus einem  $2s$  und zwei  $2p$ -Orbitalen drei entartete Orbitale bilden. Diese  $sp^2$ -Orbitale sind koplanar mit einem Winkel von  $120^\circ$  zueinander angeordnet

[104]. Senkrecht dazu steht das unveränderte  $p_z$ -Orbital. Werden zwei Kohlenstoffatome aneinander angenähert, entsteht durch Überlappung zweier  $sp^2$ -Orbitale eine  $\sigma$ -Bindung. Gleichzeitig bildet sich durch Annäherung der  $p_z$ -Orbitale eine  $\pi$ -Bindung aus. Die resultierende Konfiguration zweier Kohlenstoffatome ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Die starke  $\sigma$ -Bindung zeichnet sich durch eine lokalisierte Elektronendichte aus. Durch den großen Überlapp der  $sp^2$ -Orbitale kommt es zu einer Aufspaltung des Energieniveaus in ein doppelt besetztes, bindendes Niveau ( $\sigma$ ) und ein unbesetztes, antibindendes Niveau ( $\sigma^*$ ). Die  $\pi$ -Bindung enthält Elektronendichten ober- und unterhalb der  $sp^2$ -Orbitalebene, die delokalisierte  $\pi$ -Elektronen enthalten, dadurch ist ein Ladungstransport innerhalb des Moleküls möglich. Die Aufspaltung des Energieniveaus der  $\pi$ -Bindung ist auf Grund der schwächeren Überlappung geringer, als die der  $\sigma$ -Bindung. In Abbildung 2.2 ist die Aufspaltung der Energieniveaus dargestellt. Das höchste im Grundzustand besetzte Molekülorbital wird mit HO-

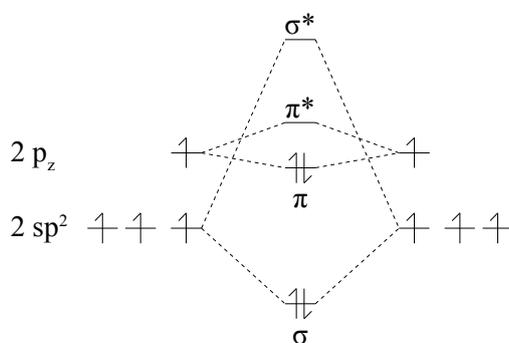
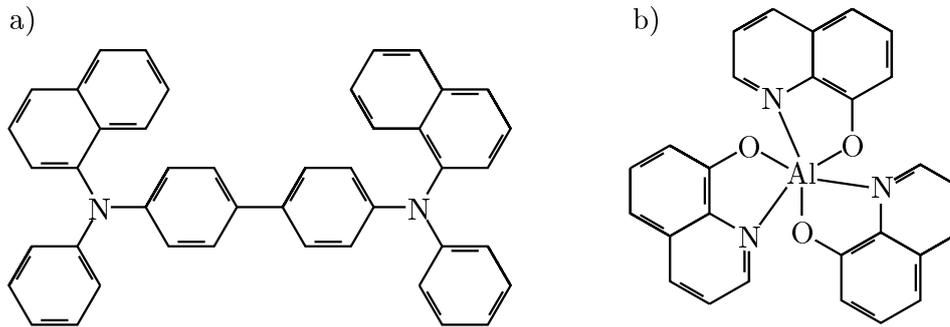


Abbildung 2.2: Energieniveaus der Valenzelektronen von  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen mit Fokus auf eine Doppelbindung.

MO (engl. Highest occupied molecular orbital) und das niedrigste im Grundzustand unbesetzte Molekülorbital wird mit LUMO (engl. Lowest unoccupied molecular orbital) bezeichnet. Auf Grund der starken  $\sigma$ -Bindung ist der Abstand zwischen dem bindenden  $\sigma$ - und antibindenden  $\sigma^*$ -Orbital groß im Vergleich zu den Energien zwischen den  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Orbitalen. In organischen Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen ist deshalb das HOMO ein  $\pi$ - und das LUMO ein  $\pi^*$ -Energieniveau. Der  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang ist das niedrigste energetische Absorptionsband mit einer Anregungsenergie, die typischerweise im Bereich weniger eV liegt. Die Absorption bzw. Lumineszenz findet dabei im sichtbaren bzw. nahen infraroten oder ultravioletten Bereich statt [119]. Bei aromatischen Verbindungen, beispielsweise dem Benzen mit seinen 6 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe der Polyazene, entsteht ein zyklisch angeordnetes  $\pi$ -Elektronensystem. Die Anordnung mehrerer Benzolringe zu längeren Molekülketten verringert den Energieabstand zwischen HOMO und LUMO, da es zu einer weiteren Aufspaltung der  $\pi$ -/ $\pi^*$ -Energieniveaus kommt.

Als typische Vertreter für organische Halbleiter der Gruppe der kleinen Molekü-

Abbildung 2.3: Strukturformeln, a)  $\alpha$ -NPD und b) Alq<sub>3</sub>.

le sind N,N'-Di-[(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl]-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamin ( $\alpha$ -NPD) als löcherleitendes Material und Tris(8-hydroxychinolin)-aluminum(III) (Alq<sub>3</sub>) als elektronenleitendes und lichtemittierendes Material zu nennen. Die Strukturformeln der beiden organischen Materialien sind in Abbildung 2.3 dargestellt.

### 2.1.1 Energietransfermechanismen in organischen Halbleitern

Die dominierenden Energieübergänge in organischen Halbleitern sind die elektronischen Übergänge, die im Jablonski-Diagramm (Abbildung 2.4) beschrieben werden. Der Grundzustand eines Moleküls mit einer geraden Anzahl an  $\pi$ -Elektronen ist der Singulett-Zustand  $S_0$ , bei dem alle Orbitale bis zum HOMO paarweise mit Elektronen mit entgegengesetztem Spin gefüllt sind. Die Quantenzahl ist somit  $S = 0$ . Die Abstände zwischen den Energiezuständen betragen einige wenige eV. Die dazwischen liegenden Sub-Level (dünne horizontale Linien) deuten die vibronalen Energiezustände an. Die Rotations- bzw. Translationszustände sind nicht dargestellt, da deren Energiezustände nur sehr geringe Abstände von etwa 0,01 eV aufweisen [35]. Die Bezeichnung jeder dieser Anregungszustände erfolgt ausgehend vom Grundzustand  $S_0$  mit  $S_n$  bzw.  $T_n$ . Die Übergänge von  $S_1 \rightarrow S_0$  werden als Fluoreszenz und die Übergänge von  $T_1 \rightarrow S_0$  als Phosphoreszenz bezeichnet. Die Darstellung zeigt die strahlenden und nichtstrahlenden Übergänge und die Übergänge zwischen Singulett- und Triplettzuständen durch die sogenannte ISC (engl. Intersystem Crossing). Des Weiteren existieren noch interne Umwandlungsprozesse, die sehr schnell stattfinden. Die angeregten Zustände werden nach ihren Spin-Zuständen in Singulett  $S_n$  und Triplett  $T_n$  unterschieden, wobei erstere höhere Coulombenergien als die dazu existierenden Triplett Zustände besitzen [35].

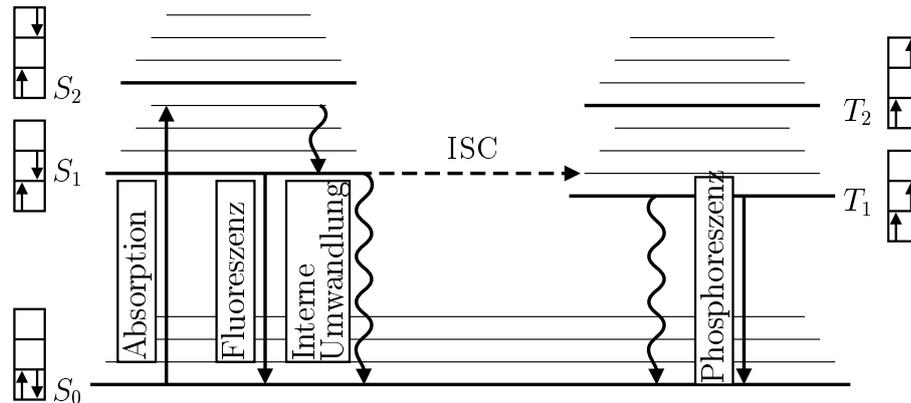


Abbildung 2.4: Jablonski-Diagramm mit typischen Energiezuständen und Energieübertragungsprozessen in organischen Halbleitern (nach [104]).

### 2.1.2 Injektions- und Transportmechanismen für Ladungsträger in organischen Halbleitern

In ungeordneten organischen Halbleitern wirken schwache van-der-Waals-Kräfte zwischen den Molekülen, weshalb Energiezustände am Molekül lokalisiert sind und es nicht zu einer Ausbildung von Bändern kommt. Die Ladungsträger müssen thermisch aktiviert werden, um von einem Molekül zum nächsten zu gelangen. Man spricht deshalb von sogenannten Hüpftransportvorgängen (engl. Hopping). Dies erfolgt durch injizierte oder im Halbleiter erzeugte Ladungsträger. Elektronen besetzen das LUMO (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) beziehungsweise Defektelektronen (Löcher) das HOMO (höchstes besetztes Molekülorbital) der Moleküle. Die geladenen Moleküle polarisieren ihre Nachbarn, dabei folgt die Polarisation der Ladungsträgerbewegung im Halbleiter [119]. Die Verteilung der Energiezustände folgt einer Gauß'schen-Verteilung, da die Polarisation im ungeordneten Halbleiter nicht konstant ist [52].

#### Ladungsträgerinjektion

Die Injektion von Ladungsträgern von den Kontakten in den Halbleiter kann durch thermische Emission aus dem Metall mit genügend thermischer Energie zum Überwinden oder mittels Durchtunneln der Barriere  $\Phi_B$  erfolgen [119]. Die erstgenannte Überwindung der Barriere  $\Phi_B$  wird als thermionische Injektion bezeichnet, wobei der Schottky-Effekt [69] inklusive der Bildladung beachtet werden muss. Die Richardson-Schottky-Gleichung für die Stromdichte  $j_{RS}$  dieses Prozesses lautet:

$$j_{RS} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_B}{kT}\right). \quad (2.1)$$

Die Richardsonkonstante  $A^*$  wird beschrieben mit  $A^* = 4\pi em^*k^2/h^3$  und ist proportional zur effektiven Masse  $m^*$  des Ladungsträgers mit der Ladung  $e$ . Die Boltzmann-Konstante  $k$ , das Plancksche Wirkungsquantum  $h$  und die Temperatur  $T$  werden zur Beschreibung der Gleichung verwendet.

Die Tunnelemission ist ein zweiter Injektionsprozess und wird auch als Feldeffekt bezeichnet. Die Tunnelstromdichte ergibt sich zu

$$j_{FN} = \frac{A^*}{\Phi_B} \left( \frac{eE}{\alpha k} \right)^2 \exp \left( -\frac{2\alpha\Phi_B^{3/2}}{3eE} \right) \quad (2.2)$$

und wurde durch Fowler und Nordheim beschrieben. Der Faktor  $\alpha$  ergibt sich zu  $\alpha = 4\pi\sqrt{2m^*}/h$  und  $E$  bezeichnet die elektrische Feldstärke.

Die Shockley-Formel [119] für die Stromdichte einer idealen Schottky-Barriere ist mit

$$j = A^*T^2 \exp \left( -\frac{\Phi_B}{kT} \right) \exp \left( \left( \frac{eU}{nkT} \right) - 1 \right) \quad (2.3)$$

gegeben, wobei  $n$  als Idealitätsfaktor bezeichnet wird und bei idealen Schottky-Dioden  $n = 1$  gilt.

### Ohmscher Ladungsträgertransport und Dotierung

Als ohmscher Kontakt wird ein Halbleiter-Metall-Übergang genannt, der unter bestimmten Bedingungen einen ohmschen Widerstand hat. Bei einer hohen Dotierung des Halbleiters wird die Verarmungszone dünner, bis die Barriere so schmal wird, dass diese vernachlässigt werden kann. Die gleichrichtende Wirkung des Übergangs geht dabei verloren und dieser verhält sich wie ein ohmscher Widerstand. Dies tritt in begrenzten Bereichen des angelegten elektrischen Feldes auf, bei denen der Ladungsträgerfluss durch den Isolator nicht durch die thermionische Emissionsrate in den Isolator begrenzt wird [104]. Die Gleichung der Stromdichte  $j$  folgt entsprechend dem ohmschen Gesetz zu

$$j_{Ohm} = nq\mu \frac{U}{d} \quad (2.4)$$

und ist proportional zur angelegten Spannung  $U$  über die Schichtdicke  $d$ . Die Ladungsträgerdichte  $n$ , die Ladung  $q$  und die Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  treten als Faktoren in der Gleichung auf. Das elektrische Feld  $E = U/d$  ist konstant und unabhängig vom Ort.

Ein organischer Halbleiter kann elektrisch dotiert werden, indem ein Zusatzmaterial in die Schicht eingebracht wird, welches entweder Elektronen thermisch aktiviert einbringt und zu einer n-Leitung unter Oxidation oder durch Reduktion des Dotanden zu einer Erhöhung der p-Leitung im Halbleiter führt. Die Dotierung erfolgt durch Redox- bzw. Charge-Transfer-Prozesse, bei denen der Festkörper als Ganzes neutral

bleiben muss [119]

$$n + N_A^- = p + N_D^+ \quad (2.5)$$

In dieser Gleichung sind die Elektronendichte mit  $n$ , die Defektelektronendichte mit  $p$ , und die Akzeptoren- bzw. der Donatordichte mit  $N_A^-$  bzw.  $N_D^+$  bezeichnet.

### Raumladungsbegrenzte Ströme

Raumladungsbegrenzte Ströme (SCLC) treten auf, wenn der Strom im Halbleiter selbst limitiert wird und nicht durch die Injektion in den Halbleiter begrenzt ist (siehe Ladungsträgerinjektion). Dabei werden mehr Ladungsträger in den Halbleiter injiziert, als weiter transportiert werden können. Die Folge ist die Ausbildung einer Raumladung, die das elektrische Feld abschirmt und die Ladungsträgerinjektion abschwächt.

Im störstellenfreien Fall erhält man die Mott-Gurney-Gleichung (Child'sches Gesetz) [119]

$$j_{SCLC} = \frac{9}{8} \mu \varepsilon \varepsilon_0 \frac{U^2}{d^3} \quad (2.6)$$

mit der absoluten und relativen Permittivität  $\varepsilon_0$  und  $\varepsilon$  und der resultierenden Beweglichkeit  $\mu$ . Die Parameter  $U$  und  $d$  beschreiben die angelegte Spannung bzw. die Dicke des Halbleiters. Die Gleichung gilt für unipolare Bauelemente, bei denen von einer Elektrode Ladungsträger injiziert werden.

Das elektrische Feld ist ortsabhängig und wird durch die nachfolgende Gleichung beschrieben

$$E(x) = \frac{3U}{2d} \sqrt{\frac{x}{d}}. \quad (2.7)$$

Dabei ergibt sich ein Anstieg des elektrischen Feldes vom Kontakt weg hin zur Gegenelektrode auf das 1,5-fache der Feldstärke des raumladungsfreien Falls ( $d = x$ ).

Im Fall von realen organischen Halbleitermaterialien ist vom Vorhandensein von Störstellen auf Grund von Zwischenniveaus innerhalb der Energielücke des organischen Halbleiters auszugehen. An den Störstellen bleiben Ladungsträger haften und wirken als Rekombinationszentren. Diese Haftstellen begrenzen den Strom im Material, man spricht von haftstellenbegrenzten Strömen (TCLC, engl. Trap charge limited currents) [13].

Die Stromdichte im haftstellenbegrenzten Fall ist mit der Haftstellendichte  $N_t$  und der Zustandsdichte  $N_c$  im Leitungsband beschrieben durch die Gleichung

$$j_{TCLC} = N_c \mu q \left( \frac{\varepsilon \varepsilon_0 l}{N_t q (l + 1)} \right)^l \left( \frac{2l + 1}{l + 1} \right)^{l+1} \frac{U^{l+1}}{d^{2l+1}}. \quad (2.8)$$

Der Faktor  $l$  ist bei Vorhandensein von Haftstellen größer als 2 und wird 1 wenn alle Haftstellen gefüllt sind. Dabei geht die Gleichung (2.8) in die Form der Gleichung

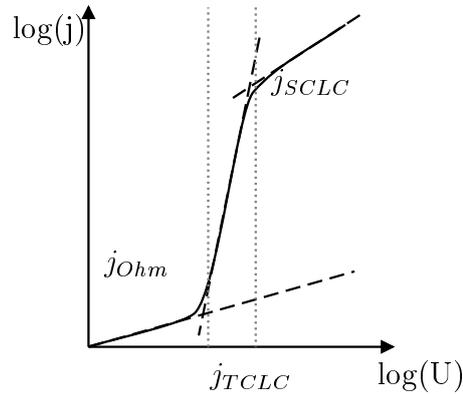


Abbildung 2.5: Strom-Spannungs-Charakteristik einer Halbleiterschicht mit Ohmschen ( $j_{ohm}$ ), störstellenlimitierten ( $j_{TCLC}$ ) und ladungsträgerlimitiertem Bereich ( $j_{SCLC}$ ).

(2.6) über.

In Abbildung 2.5 wird schematisch die Strom-Spannungs-Charakteristik einer Halbleiterschicht für ohmschen ( $j_{ohm}$ ), störstellen- ( $j_{TCLC}$ ) und raumladungsbegrenzten Ladungsträgertransport ( $j_{SCLC}$ ) dargestellt.

### 2.1.3 Diodenkennlinie

Die Strom-Spannungs-Kennlinie von organischen Leuchtdioden besitzt asymmetrisches Verhalten, bedingt durch den Aufbau aus verschiedenen Anoden- und Kathodenmaterialien und den löcher- beziehungsweise elektronenleitfähigen organischen Halbleitermaterialien.

In einer p-i-n Diode mit phosphoreszentem Emittor wurde der p-n-Übergang mit der Shockley-Gleichung angenähert [102]. Das Shockley-Modell kann für störstellenfreien und ladungsträgerbegrenzten Transport verwendet werden

$$j(V) = j_s \exp \left[ \frac{e \left( U - (j/j_T)^{1/m} \right)}{nkT} \right]. \quad (2.9)$$

In der Gleichung entspricht  $j_s$  der Sättigungsstromdichte,  $e$  der Elementarladung,  $n$  dem Idealitätsfaktor,  $k$  der Boltzmannkonstante und  $T$  der Temperatur. Der Spannungsabfall über den intrinsischen Schichten (z. B. Emitterschichten) findet Beachtung im Term  $U_T$

$$U_T = (j/j_T)^{1/m}, \quad (2.10)$$

der den Spannungsabfall über diesen elektrisch undotierten Schichten wiedergibt.

Im Fall von störstellenfreien und raumladungsbegrenzten Strömen ist der Exponent  $m = 2$  und die Stromdichte  $j_T$  entspricht der Gleichung (2.6) für den SCLC-Fall der raumladungslimitierten Ströme. Bei Vorhandensein von Störstellen bzw. bei injektionslimitierten Bauelementen ist in dieser Gleichung  $m > 2$  [102].

Die Shockley-Gleichung (2.11) beinhaltet den Faktor  $m = 2$ , da es sich bei dem Diodenstrom um einen Rekombinationsstrom handelt, bei dem Elektronen und Löcher beteiligt sind

$$j(U) = j_s \left( \exp \left( \frac{eU}{2kT} \right) - 1 \right). \quad (2.11)$$

Im Bereich der raumladungsbegrenzten Ströme (SCLC) knickt die Diodenkennlinie ab und die Stromdichte ist proportional zur Spannung zum Quadrat ( $j \propto U^2$ ) [104]. Die Stromdichte folgt in diesem Bereich der Beschreibung aus Gleichung (2.6).

### Ladungsträgerbeweglichkeiten

Die Ladungsträgerbeweglichkeiten in organischen Halbleitern sind stark abhängig von der Struktur und Anordnung der Moleküle und liegen im Bereich von  $10^{-6}$  bis  $10^{-2} \text{ cm}(\text{Vs})^{-1}$ , die typischerweise bei einem angelegten elektrischen Feld von  $10^5 \text{ V/cm}$  gemessen werden [121].

Die Beschreibung der Beweglichkeit von Ladungsträgern im organischen Halbleiter wird durch sogenannte Hüpftransporte in ungeordneten Systemen beschrieben. Der Transport der Ladungsträger findet in einer Vielzahl von Zuständen verschiedener Energien und Molekülüberlappungen statt, was zu einer Aufweitung der Energielevel bei Vorhandensein mehrerer Moleküle führt. Die Beweglichkeit kann bei einem injektionslimitierten Strom durch Barrieren am Kontakt bzw. einer Doppelinjektion von Ladungsträgern nicht genau bestimmt werden [104].

Verschiedene Modelle für den Ladungsträgertransport sind in der Literatur für polymere Systeme oder kleine Moleküle gebunden in einem Polymer diskutiert worden [121]. Die empirische Beschreibung der Hüpfbeweglichkeit  $\mu$  erfolgt nach [119] über die meist gefundene Poole-Frenkel-Form, bei der die Temperaturabhängigkeit und die Feldstärkeabhängigkeit von  $\mu$  Beachtung findet

$$\mu = \mu_0 e^{-\frac{\Phi_0 - \beta\sqrt{E}}{kT_{eff}}}, \frac{1}{T_{eff}} = \frac{1}{T} - \frac{1}{T'}. \quad (2.12)$$

Der Faktor  $\beta$  ist der Feldüberhöhungsfaktor und  $\mu_0$  die Nullfeldbeweglichkeit. Die Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  ist proportional zu  $\exp(\sqrt{E})$ .

Die Leitfähigkeit  $\sigma$  der organischen Schicht wird bestimmt durch die Ladungsträgerbeweglichkeiten  $\mu_e$  und  $\mu_h$  im Halbleiter, dabei sind  $p$  bzw.  $n$  die Ladungsträgerkonzentration der jeweiligen Ladungsträgerart

$$\sigma = -en\mu_e + ep\mu_h. \quad (2.13)$$

Für einen dotierten Halbleiter vom p-Typ mit  $\mu_h \gg \mu_e$  kann die Gleichung wie folgt reduziert geschrieben werden [144]

$$\sigma = ep\mu_h. \tag{2.14}$$

Die Stromdichte  $\vec{j}$  im Halbleiter ergibt sich aus der Leitfähigkeit des Materials  $\sigma$  im elektrischen Feld  $\vec{E}$  zu

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}. \tag{2.15}$$

Die Ladungsträgerbeweglichkeiten ausgewählter organischer Materialien für  $\alpha$ -NPD und Alq<sub>3</sub>, die bei einem elektrischen Feld von  $10^5$  V/cm und Raumtemperatur gemessen wurden, sind in Tabelle 2.1 dargestellt.

Material	$\mu_e$ [cm <sup>2</sup> /Vs ]	$\mu_h$ [cm <sup>2</sup> /Vs ]
$\alpha$ -NPD	$< 10^{-8}$ [116]	$8,8 \times 10^{-4}$ [25]
Alq <sub>3</sub>	$1-4 \times 10^{-6}$ [65]	$2 \times 10^{-8}$ [65]

Tabelle 2.1: Ladungsträgerbeweglichkeiten von  $\alpha$ -NPD und Alq<sub>3</sub>.

## 2.2 Optische Eigenschaften von organischen Schichten

Die optischen Eigenschaften organischer Schichten müssen beschrieben werden, um die Charakterisierung und das Verständnis vom Aufbau der Schichten zu erhalten. Die Beschreibung der Schichteigenschaften über die optischen Konstanten wird über die Modellierung der dielektrischen Funktion mittels Oszillatormodellen hergeleitet. In diesem Abschnitt werden die optischen Grundlagen zur Beschreibung von Materialeigenschaften hergeleitet, um deren Anwendung auf die organischen Schichten in den folgenden Abschnitten vorzubereiten.

### 2.2.1 Maxwell'sche Gleichungen und optische Konstanten

Die Maxwell'schen Gleichungen (2.16) beschreiben die Erzeugung und die Wechselwirkung von elektromagnetischen Feldern. Diese setzen sich aus vier gekoppelten

Einzelgleichungen zusammen

$$\nabla \times \vec{E} = -\dot{\vec{B}} \quad (2.16)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \dot{\vec{D}} + \vec{j} \quad (2.17)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (2.18)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0. \quad (2.19)$$

Zusätzlich beschreiben die Materialgleichungen den Einfluss von elektromagnetischen Feldern auf Materie. Dabei wird die elektrische Feldstärke mit  $\vec{E}$  und die magnetische Feldstärke mit  $\vec{H}$  bezeichnet. Die Verschiebungsdichte  $\vec{D}$  (auch elektrische Flussdichte genannt) wird im linearen, isotropen Medium durch die Faltung

$$\vec{D}(t) = \varepsilon_0 \varepsilon(t) * \vec{E}(t) \quad (2.20)$$

beschrieben. Die relative elektrische Permittivität  $\varepsilon(t)$  setzt sich aus Real- und Imaginärkomponente zusammen

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_1(t) + i\varepsilon_2(t). \quad (2.21)$$

Für die in der vorliegenden Arbeit gemachten Untersuchungen wird die magnetische Permittivität  $\mu_r = 1$  gesetzt, da der Einfluss der Magnetisierung vernachlässigt werden kann. Daraus folgt die Beschreibung der magnetischen Flussdichte  $\vec{B}$  durch die Gleichung

$$\vec{B}(t) = \mu_0 \vec{H}(t). \quad (2.22)$$

Die Wellengleichung für ein Dielektrikum ergibt sich durch die Annahme eines ladungs- und stromfreien Raums ( $\rho = 0$  und  $j = 0$ ) durch Entkopplung des elektrischen und magnetischen Feldes. Das elektrische Feld kann durch die Integro-Differentialgleichung

$$\Delta \vec{E}(\vec{x}, t) + \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon(t) * \ddot{\vec{E}}(\vec{x}, t) = 0 \quad (2.23)$$

beschrieben werden. Die Gleichung hat transversale, ebene Wellen als Lösung. Die Beschreibung einer ebenen Welle mit der Frequenz  $\omega$  und dem Wellenvektor  $\vec{k}$  erfolgt durch die Gleichung

$$\vec{E}(\vec{x}, t) = \vec{E}(\omega) e^{i(\vec{k}\vec{x} - \omega t)}. \quad (2.24)$$

Eine Fouriertransformation der Gleichung (2.23) überführt die Wellengleichung in den Frequenzraum und den Raum der Wellenzahlen

$$[-k^2 + \omega^2 \mu \varepsilon(\omega)] \vec{E}(k, \omega) = 0. \quad (2.25)$$

Die Wellenzahl  $k$  und die Kreisfrequenz  $\omega$  sind voneinander abhängig. Dies wird durch die Dispersionsrelation

$$k(\omega)^2 = \frac{\omega^2}{c_0^2} \varepsilon(\omega) = \frac{\omega^2}{c_0^2} \tilde{n}(\omega)^2, \quad (2.26)$$

mit dem komplexen Brechungsindex  $\tilde{n}(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)}$  beschrieben. Dabei gilt im Vakuum die Wellenzahl  $k_0$

$$k_0 = \frac{\omega}{c_0}. \quad (2.27)$$

Aus der Dispersionsrelation (2.26) lässt sich mit der Gleichung (2.27) der Zusammenhang Wellenzahl und Brechungsindex durch  $k(\omega) = k_0 \tilde{n}(\omega)$  herstellen. Die Beschreibung der Vakuum-Lichtgeschwindigkeit  $c_0$  erfolgt durch die Gleichung

$$c_0 = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}}. \quad (2.28)$$

Die Permittivität  $\varepsilon$  ist frequenzabhängig und kann mit Hilfe der Polarisation  $P$  formuliert werden

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{P(\omega)}{\varepsilon_0 E(\omega)}. \quad (2.29)$$

$\varepsilon$  kann zum Beispiel aus Ellipsometermessungen ermittelt werden, bei denen die dielektrische Funktion mit Hilfe eines Oszillatormodells angenähert wird. Im Falle von leitfähigen Medien ist die Permittivität komplex  $\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ . Im Gegensatz dazu ist bei einem Dielektrikum  $\varepsilon_2 \sim 0$  und die Dispersionsrelation bekommt eine annähernd reelle Lösung, solange keine nennenswerte Absorption auftritt.

Der komplexe Brechungsindex  $\tilde{n}$  kann in seine Komponenten zerlegt werden

$$\tilde{n}(\omega) = \sqrt{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} =: n(\omega) - i\kappa(\omega). \quad (2.30)$$

Unter Berücksichtigung des Gleichungssystems

$$\varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2, \quad (2.31)$$

$$\varepsilon_2 = -2n\kappa \quad (2.32)$$

können  $n$  und  $\kappa$  aus  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  gewonnen werden

$$n^2 = \frac{1}{2} \left( \sqrt{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)} + \varepsilon_1 \right), \quad (2.33)$$

$$\kappa^2 = \frac{1}{2} \left( \sqrt{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)} - \varepsilon_1 \right). \quad (2.34)$$

Mit einem komplexen Ausbreitungsindex  $\tilde{n}$  aus Gleichung (2.30) wird der Ortsanteil

der ebenen Welle zu

$$\vec{E}(\omega)e^{i\vec{k}x} = \vec{E}(x)e^{ink_0x - \kappa k_0x} \quad (2.35)$$

mit zusätzlichem Dämpfungsglied  $\kappa$  und einer daraus resultierenden exponentiell abklingenden Kurve in der Ausbreitungsrichtung  $x$ . Der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  bestimmt sich zu

$$\alpha = 2\kappa k_0 \quad (2.36)$$

wobei  $1/\alpha$  als Absorptionslänge bezeichnet wird. Diese entspricht der Distanz, nach der die Intensität der Strahlung auf  $1/e$  abgefallen ist.

## 2.2.2 Polarisation und Grundlagen der Ellipsometrie

Die Lage der Feldstärkevektoren im Raum ist durch die Polarisation gekennzeichnet und beschreibt die Eigenschaften des elektromagnetischen Vektorfeldes. Das Verhalten von elektromagnetischen Wellen beim Übergang von einem Medium in ein anderes und den dabei auftretenden Grenzflächeneffekten wird darüber beschrieben. In isotropen Medien liegt der elektrische Feldstärkevektor in einer zum Wellenvektor  $k$  senkrechten Ebene. Der Vektor  $\vec{E}$  rotiert im allgemeinen Fall in dieser Ebene und beschreibt eine Ellipse. Das Amplitudenverhältnis  $E_x/E_y$  spielt bei optischen Messungen eine Rolle, weshalb auf die zeitliche und räumliche Abhängigkeit verzichtet und die komplexe Amplitude durch den Jones-Vektor

$$\tilde{E} = \begin{bmatrix} E_x e^{i\delta_x} \\ E_y e^{i\delta_y} \end{bmatrix} \quad (2.37)$$

beschrieben wird. Die Amplitudenverhältnisse und die Phasendifferenz  $\delta_x - \delta_y$  geben den Polarisationszustand wieder.

Übertragen auf parallel und senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht lauten die Reflexionskoeffizienten  $R_{p,s}$ . Diese setzen sich aus den komplexen Verhältnissen der einfallenden und reflektierten Intensitäten zusammen

$$\tilde{R}_p = \frac{|E_{r,p}|}{|E_{i,p}|} e^{i(\delta_{r,p} - \delta_{i,p})} \quad (2.38)$$

$$\tilde{R}_s = \frac{|E_{r,s}|}{|E_{i,s}|} e^{i(\delta_{r,s} - \delta_{i,s})}. \quad (2.39)$$

Durch Einführung der sogenannten Ellipsometriewinkel  $\Psi$  und  $\Delta$  erfolgt die abgekürzte Darstellung durch die Gleichungen (2.40) und (2.41)

$$\tan \Psi = \frac{|E_{r,p}|}{|E_{i,p}|} / \frac{|E_{r,s}|}{|E_{i,s}|} \quad (2.40)$$

$$\Delta = (\delta_{r,p} - \delta_{r,s}) - (\delta_{i,p} - \delta_{i,s}). \quad (2.41)$$

Die Indizes  $r$  und  $i$  stehen für den reflektierten bzw. einfallenden Strahl und die Indizes  $p$  und  $s$  für parallel bzw. senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht. Werden die Ellipsometriewinkeln in das für die Probe charakteristische Verhältnis  $\tilde{R}_p/\tilde{R}_s$  eingesetzt, erhält man die ellipsometrische Grundgleichung mit dem Amplitudenverhältnis  $\rho$

$$\rho = \frac{|\tilde{R}_p|}{|\tilde{R}_s|} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (2.42)$$

für linear polarisiertes Licht, bei der der Feldstärkevektor um  $\pm\pi/4$  relativ zur Einfallsebene schwingt.

Die Vorteile der Ellipsometrie liegen in der Messung von Intensitätsverhältnissen statt absoluter Intensitäten. Somit ist diese unabhängiger von Störeinflüssen durch die Umgebungsatmosphäre oder die eingesetzte Lichtquelle. Bei einer Messung werden zwei Parameter  $\Psi$  und  $\Delta$  pro Wellenlänge  $\lambda$  gewonnen, und es ist keine Referenzmessung zur Charakterisierung der Probe notwendig.

## 2.3 Optische Schichtmodelle

### 2.3.1 Grenzflächen zwischen verschiedenen Medien

Die Beschreibung der Vorgänge beim Übergang von Licht von einem Medium (0) in ein anderes Medium (1) wird über die Fresnel'schen Gleichungen abhängig vom Brechungsindex  $\tilde{n}$  und dem Einfallswinkel  $\phi_0$  ausgehend von den Maxwell'schen Gleichungen beschrieben. Die Stetigkeit der Normalkomponente von  $D$  und  $B$  und der Tangentialkomponente von  $E$  und  $H$  an der Grenzfläche ist gegeben. Zur Vereinfachung wird das einfallende Licht durch Superposition in zwei Komponenten aufgespalten und die entstehenden linearpolarisierten Teilwellen, wovon eine parallel zur Einfallsebene (p) und eine senkrecht (s) dazu polarisiert ist, aufgespalten. In Abbildung 2.6 ist der Übergang einer ebenen Welle an der Grenzfläche zwischen zwei Medien (0, 1) dargestellt. Die Winkelbeziehung zwischen Einfallswinkel ( $\phi_0$ ) und Brechungswinkel ( $\phi_1$ ) (Abbildung 2.6) ist über das Snell'sche Gesetz gegeben und lautet

$$\tilde{n}_0 \sin \phi_0 = \tilde{n}_1 \sin \phi_1. \quad (2.43)$$

Im Nachfolgenden werden nur die reflektierten Anteile betrachtet. Die transmittierten Anteile werden in dieser Arbeit auf Grund der verwendeten Messverfahren für die Auswertung nicht genutzt. Für den allgemeinen Fall des elliptisch polarisierten Lichts

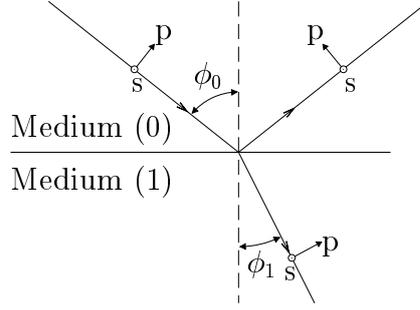


Abbildung 2.6: Grenzfläche zwischen zwei Medien.

leiten sich die Fresnel'schen Gleichungen wie folgt

$$\frac{\tilde{E}_{r,p}}{\tilde{E}_{i,p}} = \tilde{r}_{01p} = \frac{n_1 \cos \theta_0 - n_0 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_0 + n_0 \cos \theta_1} \quad (2.44)$$

$$\frac{\tilde{E}_{r,s}}{\tilde{E}_{i,s}} = \tilde{r}_{01s} = \frac{n_0 \cos \theta_0 - n_1 \cos \theta_1}{n_0 \cos \theta_0 + n_1 \cos \theta_1} \quad (2.45)$$

ab. Dabei werden die komplexen Amplituden der einfallenden ( $\tilde{E}_{i,p}$ ,  $\tilde{E}_{i,s}$ ) und reflektierten Welle ( $\tilde{E}_{r,p}$ ,  $\tilde{E}_{r,s}$ ) nach dem Polarisationszustand unterschieden. Unter Einbeziehung des Snell'schen Gesetzes (2.43) können die Gleichungen (2.44) und (2.45) wie folgt verkürzt werden

$$\tilde{r}_{01p} = \frac{\tan(\phi_0 - \phi_1)}{\tan(\phi_0 + \phi_1)} \quad (2.46)$$

$$\tilde{r}_{01s} = -\frac{\sin(\phi_0 - \phi_1)}{\sin(\phi_0 + \phi_1)}, \quad (2.47)$$

so dass der Anteil der reflektierten Welle  $r_{01p,s}$  nur noch vom Einfallswinkel  $\phi_0$  und Brechungswinkel  $\phi_1$  abhängt. Beide komplexe Fresnel-Koeffizienten können auch nach Amplitude und Phase getrennt geschrieben werden

$$\tilde{r}_{01p} = |\tilde{r}_{01p}| e^{i\delta_{r,p}} \quad (2.48)$$

$$\tilde{r}_{01s} = |\tilde{r}_{01s}| e^{i\delta_{r,s}}, \quad (2.49)$$

wobei  $|r_{01p}|$  das Verhältnis der Amplituden von einfallender zu reflektierter Welle ist und  $\delta_{r,p}$  die Phasenverschiebung für parallel zur Einfallsebene polarisierte Wellen. Für senkrecht zur Einfallsebene polarisierte Wellen ist das Amplitudenverhältnis gegeben durch  $|r_{01s}|$  und die Phasenverschiebung durch  $\delta_{r,s}$ . Das Verhältnis  $\rho$  der komplexen

Fresnel-Koeffizienten für p und s polarisierten Anteil

$$\rho = \frac{\tilde{r}_{01p}}{\tilde{r}_{01s}} \quad (2.50)$$

kann auch in folgender Form geschrieben werden

$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta}. \quad (2.51)$$

Aus den Gleichungen (2.50) und (2.51) ergeben sich für die Amplitudenänderung  $\tan \Psi$  und die Phasenänderung  $\Delta$  folgende Gleichungen

$$\tan \Psi = \frac{|\tilde{r}_{01p}|}{|\tilde{r}_{01s}|} \quad (2.52a)$$

$$\Delta = \delta_{r,p} - \delta_{r,s} \quad (2.52b)$$

für den reflektierten elektrischen Feldvektors zwischen den parallel und senkrecht zur Einfallsebene orientierten Anteilen. Der Reflexionsgrad für p und s polarisierte Wellen entspricht bei dem in Abbildung 2.6 gezeigtem Modell aus Umgebung (0) und Substrat (1) direkt den Fresnel'schen Koeffizienten aus den Gleichungen (2.44) bzw. (2.45)

$$\tilde{R}_p = |\tilde{r}_{01p}|^2 \quad (2.53)$$

$$\tilde{R}_s = |\tilde{r}_{01s}|^2. \quad (2.54)$$

Durch Substitution von  $\tilde{r}_{01p}$  und  $\tilde{r}_{01s}$  aus Gleichung (2.50) durch die Gleichungen (2.44) und (2.45) entsteht bei Anwendung des Gesetzes von Snell der folgende Ausdruck

$$\frac{\tilde{n}_1}{\tilde{n}_0} = \sin \phi_0 \sqrt{1 + \left( \frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right) \tan^2 \phi_0}, \quad (2.55)$$

bei dem das Verhältnis von  $\tilde{n}_1$  und  $\tilde{n}_0$  nur noch von dem Ellipsometrieverhältnis  $\rho$  und dem Einfallswinkel  $\phi_0$  abhängt. Mit dieser Gleichung ist es möglich, den komplexen Brechungsindex von Medium 1 über den bekannten Brechungsindex des Mediums 0 (z.B. Luft) über die Messung des Ellipsometrieverhältnisses  $\rho$  bei bekanntem Einfallswinkel  $\phi_0$  zu ermitteln. Bei natürlichem oder unpolarisiertem Licht ist der Reflexionsgrad durch folgende Beziehung gegeben [39]

$$\tilde{R}_n = \frac{\tilde{R}_p + \tilde{R}_s}{2}. \quad (2.56)$$

Bei senkrechtem Einfallswinkel des Lichtes zum Substrat lassen sich die Winkel  $\phi_0 = \phi_1 = 0$  setzen. Durch Einsetzen von  $\tilde{n}_0 = 1 - i0$  für das Medium Luft in die Fresnel-

Gleichungen (2.44) und (2.45) ergibt sich folgender Ausdruck für die Reflexion

$$\tilde{R} = \tilde{R}_p = \tilde{R}_s = \frac{(n_1 - 1)^2 + \kappa^2}{(n_1 + 1)^2 + \kappa^2}. \quad (2.57)$$

### 2.3.2 Modellierung der dielektrischen Funktion

Die Beschreibung der physikalischen Eigenschaften der Materialien erfolgt über die frequenzabhängige Permittivität  $\varepsilon$ . Eine Möglichkeit der Modellierung häufig verwendeter OLED-Materialien inklusive der Herleitung der dielektrischen Funktionen ist in der Referenz [84] zu finden. In dieser Arbeit werden die dielektrischen Funktionen über Kombinationen von Lorentz- oder Gaussoszillatoren mit Hilfe der Software WVASE32 [58] modelliert. Auf die Beschreibung dieser beiden Oszillatorenmodelle wird nachfolgend eingegangen. In der Literatur werden neben oben genannten Oszillatoren noch weitere beschrieben (zum Beispiel der Tauc-Lorentz-Oszillator [59, 60]), die in dieser Arbeit aus Gründen der Vereinfachung nicht verwendet worden.

#### Das Lorentzoszillatormodell

Das Lorentzoszillatormodell ist eine klassische Modellbeschreibung der induzierten elektrischen Polarisation durch einstrahlendes Licht auf ein negativ geladenes Elektron, welches über eine Feder mit einem positiv geladenem Atomkern verbunden ist. Der Atomkern wird auf Grund seiner sehr viel größeren Masse gegenüber dem Elektron als fix angenommen. Die Bewegungsgleichung ist mit der Auslenkung aus der Ruhelage  $x(t)$  wie folgt beschrieben

$$m_e \frac{d^2 x(t)}{dt^2} + m_e \Gamma \frac{dx(t)}{dt} + m_e \omega_0^2 x = -eE(t). \quad (2.58)$$

Dabei ist die Masse des Elektrons  $m_e$  und seine Ladung  $e$  gegeben. Der zweite Term enthält den Dämpfungskoeffizient  $\Gamma$  und der dritte Term die Eigenfrequenz des Massesfedersystems  $\omega_0 = \sqrt{c/m_e}$  mit der Federkonstante  $c$ . Auf der rechten Seite ist die Anregung durch die elektrostatische Kraft des Feldes beschrieben. Die harmonische Oszillation des Feldes ergibt mit  $x(t) = x(\omega)e^{i\omega t}$  eine Auslenkung in Form von

$$x(\omega) = \frac{-e^2 E(\omega)}{m_e} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\Gamma\omega}. \quad (2.59)$$

Der Zusammenhang zwischen Polarisation  $P(\omega)$  und Auslenkung  $x(\omega)$  wird durch die Gleichung  $P(\omega) = -eN_e x(\omega)$  beschrieben, bei der  $N_e$  die Elektronendichte bezeichnet. Mit dieser Beziehung erhält man die Permittivität  $\varepsilon$  aus Gleichung (2.29)

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{e^2 N_e}{\varepsilon_0 m_e} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\Gamma\omega}. \quad (2.60)$$

Dies ist die Beschreibung des Lorentz'schen Oszillatormodelles, die in Real- und Imaginärkomponente zerlegt ergibt

$$\varepsilon_1 = 1 + \frac{e^2 N_e}{\varepsilon_0 m_e} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \quad (2.61)$$

$$\varepsilon_2 = - \frac{e^2 N_e}{\varepsilon_0 m_e} \frac{\Gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2}. \quad (2.62)$$

In der WVASE32-Software erfolgt die Beschreibung der dielektrischen Funktion durch die Gleichung

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \sum_n \frac{A_n E_n B_n}{E_{0n}^2 - E^2 + i B_n E}, \quad (2.63)$$

bei der  $n$  Absorptionsmaxima zusammengefasst und die Energien über  $E = \hbar\omega$  beschrieben werden. Dabei repräsentiert  $\varepsilon_\infty$  die dielektrische Konstante, bei der  $E$  gegen unendlich strebt,  $A_n$  die sogenannte Amplitude des  $n$ -ten Oszillators,  $E_{0n}$  die Energie bei maximaler Absorption und  $B_n$  die Verbreiterung.

### Das Gaussoszillatormodell

Das Gaussoszillatormodell wird zumeist für amorphe und glasartige Materialien verwendet, deren Absorptionsbanden gaußförmig sind [24]. In diesen ungeordneten Materialien sind die Bindungslängen und Ausrichtungen verschieden verteilt, weshalb diese sehr viele Resonanzen haben. Jede Absorptionsbande besteht aus einer Vielzahl harmonischer Oszillatoren, deren Resonanzfrequenzen normalverteilt sind. Die Breite der Verteilung ist Größenordnungen breiter als bei einzelnen Oszillatoren [132]. Das Gaussoszillatormodell wird in der Software WVASE32 nach Tiwald [132] über die Beschreibung des imaginären Teils  $\varepsilon_2$  der dielektrischen Funktion

$$\varepsilon_2(E) = A_n \left( e^{-\left(\frac{E-E_{0n}}{\sigma}\right)^2} - e^{-\left(\frac{E+E_{0n}}{\sigma}\right)^2} \right) \quad (2.64)$$

mit

$$\sigma = \frac{B}{2\sqrt{\ln(2)}} \quad (2.65)$$

dargestellt. Die Parameter werden als Amplitude  $A_n$ , Energie bei maximaler Absorption  $E_n$  und Halbwertsbreite (FWHM, engl. Full-width-half-maximum)  $B$  angegeben. Der Realteil  $\varepsilon_1$  leitet sich über die Kramers-Kronig-Transformation her

$$\varepsilon_1(E) = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\xi \varepsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi. \quad (2.66)$$

Die Beschreibung dieser Beziehung zwischen Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion kann Referenz [106] entnommen werden. Dabei ist sowohl der positive als auch der negative Gaussterm in Gleichung (2.64) notwendig. Ein Vorteil des Gaussozillatormodells ist der schnelle Abfall des Imaginärteils  $\varepsilon_2$  auf Null über  $E_n \pm B$  gegenüber einem relativ langsamen Abklang von  $\varepsilon_2$  des Lorentzoszillators.

Für die Beschreibung realer Materialien werden entsprechend der Anzahl der elektronischen Übergänge mehrere Resonanzfrequenzen durch Oszillatoren modelliert und nähern damit die dielektrische Funktion an.

## 2.4 Optische Spektroskopieverfahren

Optische Spektroskopieverfahren eignen sich auf Grund der zerstörungsfreien und schnellen Messung zur Analyse von Proben und der Prozesskontrolle in Beschichtungsanlagen [141, 142]. Sie erlauben Aussagen zu Materialeigenschaften, wie optischen Konstanten, Schichtdicken und Rauigkeiten der Oberfläche. Die in dieser Arbeit verwendeten Verfahren der Ellipsometrie und der Reflektometrie werden nachfolgend behandelt.

### 2.4.1 Ellipsometrie

Die Theorie der Ellipsometrie ist im Abschnitt 2.2.2 beschrieben. Im Gegensatz zur Einwellenlängenellipsometrie, die bei einer bestimmten Wellenlänge arbeitet, bestimmt die spektroskopische Ellipsometrie in einem definiertem Spektralbereich die Ellipsometriewinkel  $\Psi$  und  $\Delta$  wellenlängenbezogen. Dabei wird breitbandiges Licht der Quelle durch einen Monochromator (variables Gitter) gesandt und wellenlängenselektiert. Diese Selektion der Wellenlänge erhöht die Sensitivität der Messmethode. Die Verwendung mehrerer Einfallswinkel ermöglicht es, die Periodizität von dicken Schichten durch Interferenzerscheinungen aufzulösen. Die Veränderung des Ein- und Ausfallwinkels bei der Messung in Zusammenhang mit der spektroskopischen Analyse bezeichnet man als VASE-Ellipsometer (Spektroskopisches Ellipsometer mit variablen Winkel  $\phi$ ). Dieses Verfahren wurde in dieser Arbeit zur Ermittlung der dielektrischen Funktionen  $\varepsilon$  verwendet, um darüber die komplexen Brechungsindizes  $\tilde{n}$  und die Schichtdicken  $d$  der untersuchten Materialien zu ermitteln. Der Aufbau eines Ellipsometers ist in der Schemazeichnung (Abbildung 2.7) skizziert und besteht aus einer Lichtquelle mit nachgeschaltetem Polarisator und einem Detektor mit vorgelagertem Analysator. Linear polarisiertes Licht wird durch einen der Lichtquelle nachgeschalteten Polarisator erzeugt. Nach dem Auftreffen auf die Probe wird das durch die Interaktion mit der Schicht elliptisch polarisierte Licht reflektiert und durch einen rotierenden zweiten Polarisator, den Analysator, in Richtung Detektor gesandt. Der Phasenunterschied  $\Delta$  und die Änderung der Polarisation  $\Psi$  werden vom Ellipsometer direkt gemessen und bestimmen entsprechend Gleichung (2.42) das komplexe

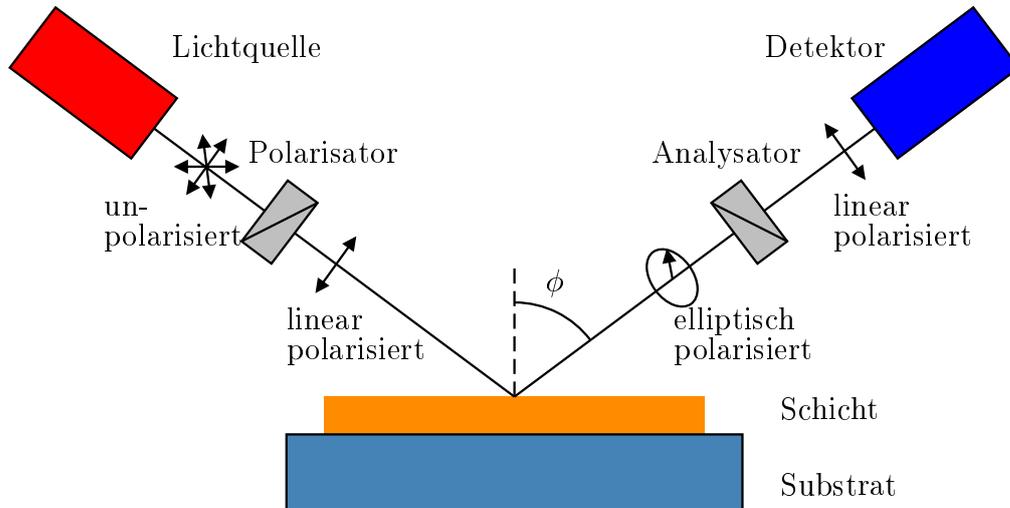


Abbildung 2.7: Prinzipieller Aufbau eines Ellipsometers.

Ellipsometrieverhältnis.

## 2.4.2 Reflektometrie

Das Messverfahren der spektroskopischen Reflektometrie mit seinen Besonderheiten wird in diesem Abschnitt näher beschrieben. Die Unterscheidung zur Ellipsometrie erfolgt durch Beschränkung auf den normalen Einfallswinkel und die Verwendung von unpolarisiertem Licht. Das reflektierte Licht wird ebenso senkrecht zur Probenoberfläche detektiert. Bei der spektroskopischen Reflektometrie wird breitbandiges Licht auf die Probe gesandt und das reflektierte Licht spektral detektiert. Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass der einfallende wie ausfallende Strahl bis zum Strahlteiler einen gemeinsamen Weg haben. Der Ein- und Ausfallswinkel wird entsprechend der Nomenklatur der Ellipsometrie mit  $\phi = 0^\circ$  für normal zur Probe orientierte Strahlen bezeichnet. Zur Bestimmung der Eigenschaften einer dünnen Schicht auf einem bekannten transparenten oder opaquen Material sind bei der Reflektometrie zwei Messungen notwendig. Im Gegensatz zu anderen Reflektometern, bei denen ein normierter Parallelstrahl als Referenz dient, wird bei dem in dieser Arbeit betrachteten System eine zweite Messung der unbeschichteten Referenzprobe durchgeführt, dazu wird deren absolutes Intensitätsspektrum  $I_{ref}(\lambda)$  aufgenommen. Nach der Abscheidung der zu untersuchenden Schicht wird das zweite absolute Intensitätsspektrum  $I_{be}(\lambda)$  der beschichteten Probe aufgezeichnet. Aus beiden Absolutspektren kann der Reflexionsgrad der untersuchten Schicht bestimmt werden:

$$R(\lambda) = \frac{I_{be}(\lambda)}{I_{ref}(\lambda)}. \quad (2.67)$$

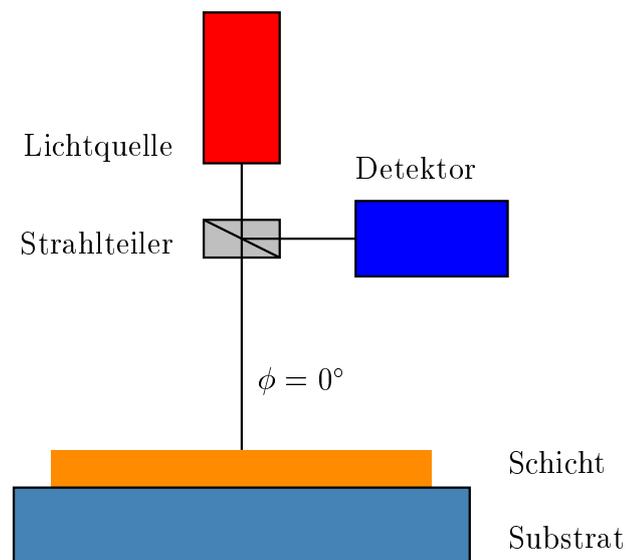


Abbildung 2.8: Prinzipieller Aufbau eines Reflektometers.

Das erhaltene Spektrum beschreibt den Reflexionsgrad der Schicht ohne Betrachtung der darunterliegenden Struktur. Für die Analyse ist das aber entscheidend, da sonst ein idealer Untergrund mit 100 % Reflektivität im betrachteten Wellenlängenbereich angenommen wird. Dies gilt es bei der weiteren Auswertung zu beachten.

### 2.4.3 Auswerteprozedur

Die Analyse der Messdaten aus dem VASE-Ellipsometer und dem Laytec-Reflektometer erfolgt mit der vom Hersteller Woollam, Inc. zum VASE-Ellipsometer gelieferten Auswertesoftware mit der Bezeichnung WVASE32. Dabei werden die von dem jeweiligen System bereitgestellten spektralen Messwerte als Eingangsdaten genutzt. Die Modelle aus Abschnitt 2.3.2 werden verwendet und der Ablauf der Auswertung ist schematisch in Abbildung 2.9 dargestellt. Als Eingangsdaten werden bei der Ellipsometrie die Werte von  $\Psi$  und  $\Delta$  wellenlängenbezogen bei verschiedenen Einfallswinkeln und bei der Reflektometrie der Reflexionsgrad  $R$  in Abhängigkeit der Wellenlänge verwendet. Zunächst müssen die optischen Konstanten der zu untersuchenden Schicht aus den Ellipsometrieergebnissen ermittelt werden. Dazu wird ein Oszillatormodell aufgestellt, welches die dielektrische Funktion der Schicht nachbildet. Auf dieser Basis wird in mehreren Iterationen das Schichtmodell durch Anpassung der Oszillatormodelle verbessert. Dabei minimiert der verwendete Levenberg-Marquardt-Algorithmus der WVASE-Software den MSE-Wert, der die Abweichung der simulierten Daten von den experimentellen Daten beschreibt [61, 146]. Die Funktion zur Ermittlung des

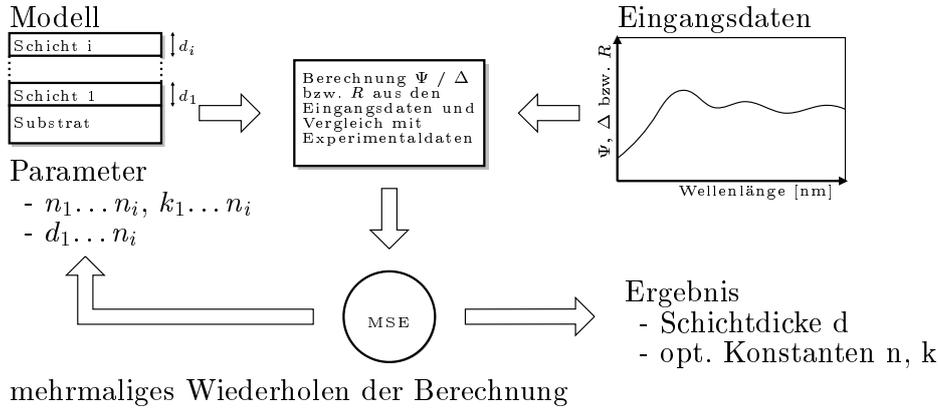


Abbildung 2.9: Ablauf der numerischen Auswerteprozedur.

MSE-Wertes ist beschrieben durch nachfolgende Formel:

$$MSE = \sqrt{\frac{1}{2N - M} \sum_{i=1}^N \left[ \left( \frac{\Psi_i^{mod} - \Psi_i^{exp}}{\sigma_{\Psi,i}^{exp}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta_i^{mod} - \Delta_i^{exp}}{\sigma_{\Delta,i}^{exp}} \right)^2 \right]}. \quad (2.68)$$

In der Formel beschreibt  $N$  die Anzahl der Experimentaldatenpunkte,  $M$  die Anzahl der Fitparameter und  $\sigma$  die Standardabweichung der Experimentaldatenpunkte. Ein MSE-Wert von 1 gibt an, dass die simulierten Werte genau auf den Datenpunkten aus dem Experiment liegen.

## 2.5 Aufbau und Funktionsweise von OLED

### 2.5.1 Prinzipieller Aufbau

Der Aufbau von OLEDs hat sich in den letzten Jahren vom einfachen Zwei- [131] hin zu gestapelten Mehrschichtsystemen entwickelt [62]. Die Einführung der elektrischen Dotierung brachte ein erweitertes Spektrum von Funktionsschichten innerhalb einer OLED [101]. Der prinzipielle Aufbau eines solchen p-i-n-Bauelementes ist in Abbildung 2.10 dargestellt und wird beschrieben in [102]. Dabei bezeichnet der HTL die Löchertransportschicht, EBL die Elektronenblockierschicht, EML die Emissionsschicht, HBL den Löcherblocker und ETL die Elektronentransportschicht. Die Heterostrukturen setzen sich aus mindestens fünf Schichten zusammen, wovon die beiden an den Kontakten befindlichen elektrisch dotiert sind und die Emitterschicht aus einem Matrixmaterial mit eingelagertem fluoreszenten oder phosphoreszenten Emittermaterial besteht. Die Blockierschichten stellen durch Energiebarrieren für Löcher (HBL) bzw. Elektronen (EBL) sicher, dass diese Ladungsträger daran gehindert wer-

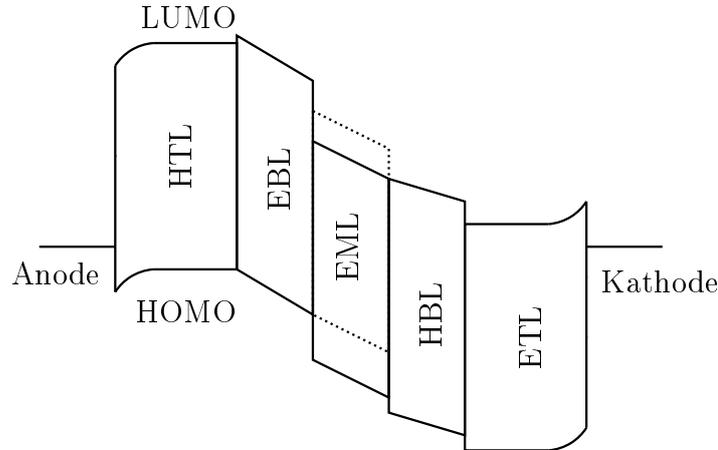


Abbildung 2.10: Prinzipieller Aufbau und Energieniveaus einer p-i-n Diode im Gleichgewichtszustand.

den, in die jeweils andere Ladungsträgertransportschicht zu gelangen und dort mit den Majoritäten zu rekombinieren. Hiermit ist es auch möglich, die Lebensdauer der Bauelemente zu erhöhen [4].

Die Anode ist bei sogenannten bottom-emittierenden OLED lichtdurchlässig und besteht zumeist aus einem transparenten leitfähigen Oxid (TCO). Eine Übersicht von Anodenmaterialien neben dem am meisten verwendeten Indiumzinnoxid (ITO) ist in der Dissertation von Tomita [133] nachzulesen. Die zweite Elektrode einer OLED wird typischerweise durch Aufdampfen einer Metallschicht hergestellt, die einen geringen Schichtwiderstand und hohe Reflektivität im Bereich der Lichtemission aufweisen sollte. Als Deckkontakt kommt deshalb vorrangig Aluminium zum Einsatz, das neben Silber diese Eigenschaften erfüllt und dazu noch preiswert ist. In Tabelle 2.2 sind die Schichtwiderstände  $\rho$  und Austrittsarbeiten  $E_a$  für ausgewählte Kathodenmaterialien aufgeführt. Als weiteres vielversprechendes Verfahren zur Abscheidung

Material	Symbol	$\rho$ [ $\mu\Omega\text{cm}$ ]	$E_a$ [eV]
Gold	Au	2,20	4,8
Silber	Ag	1,63	4,7
Aluminium	Al	2,67	4,2
Magnesium	Mg	4,20	3,7
Ytterbium	Yb	28,0	2,6

Tabelle 2.2: Ausgewählte Materialien für Kathodenschichten in OLEDs [43, 55, 75].

der Kathodenschichten ist das Sputtern (oder Kathodenzerstäuben) zu nennen, wel-

ches Thema der Dissertation von Gil [41] ist. Bei top-emittierenden OLED ist die Kathode transparent und die Anode lichtundurchlässig ausgelegt. Werden dagegen beide Elektroden aus transparenten Materialien hergestellt, erhält man ein OLED-Bauelement, das im ausgeschalteten Zustand volltransparent ist und Licht in beide Richtungen aus dem Substrat emittiert.

Ein Prinzip der Erzeugung elektrisch leitfähiger organischer Schichten ist das Aufbringen einer dünnen Alkalimetallschicht (z.B. Lithium) auf die organische Schicht bevor die Kathode aufgedampft wird [100]. Dies führt zu einer Diffusion der Metallatome in die organische Schicht und zu einer Senkung der Injektionsbarriere an der Grenze Kathode/organische Schicht und zur Ausbildung eines ohmschen Kontaktes. Ebenso werden zusätzliche Energiezustände im Halbleiter erzeugt. Allerdings können dadurch keine thermisch stabilen p-n- oder p-i-n-Strukturen hergestellt werden, da es zu weiteren Diffusionsprozessen der kleinen Atome kommt [144]. Ein anderer Weg, eine elektrische Dotierung von organischen Schichten zu erzeugen, ist das Einbringen von Metalloxiden bzw. -karbonaten [78, 80], um zusätzliche Energiezustände im Halbleiter zu generieren. Dabei kann eine zu undotierten Bauelementen vergleichbare Lebensdauer gezeigt werden. Die Dotierung der Transportschichten mit organischen Dotanden, die als  $\pi$ -Akzeptoren oder Donatoren wirken [9, 97], hat zu einer erhöhten Stabilität der Bauelemente geführt. Die meisten der in der Arbeit verwendeten Materialien für die Transportschichten werden von der Firma Novaled AG bezogen. Die elektrische Dotierung organischer Halbleiter arbeitet vergleichbar zu anorganischen Halbleitern [69], bei denen ebenfalls durch Zusatzstoffe zusätzliche Elektronen oder Löcher durch Donatoren bzw. Akzeptoren eingebracht werden. In der Funktion der einzelnen Schichten gibt es große Unterschiede hinsichtlich der Beweglichkeit von Elektronen und Löchern bei den Materialien.

Innerhalb des komplexen Aufbaus einer organischen Leuchtdiode nehmen die Emissionsschichten eine besondere Rolle ein, da in diesen die eigentliche Lichterzeugung durch strahlende Rekombinationsprozesse stattfindet. Die Rekombinationszone sollte dabei möglichst schmal sein, um einen Exzitonentransfer/-zerfall an den Grenzflächen der Schicht oder darüber hinaus zu verhindern [104] und den Spannungsabfall auf Grund der begrenzten Ladungsträgerbeweglichkeiten über der Schicht zu minimieren.

## 2.5.2 Prinzipien der Lichterzeugung

Die Erzeugung von weißem Licht mittels organischer Leuchtdioden ist auf verschiedene Arten möglich. Im folgenden sollen diese vorgestellt werden. Die Emittoren werden in die Emissionsfarben rot (R), grün (G) und blau (B) eingeteilt, die im Folgenden so abgekürzt werden. In der Abbildung 2.11 sind die weiter unten erläuterten Verfahren schematisch dargestellt.

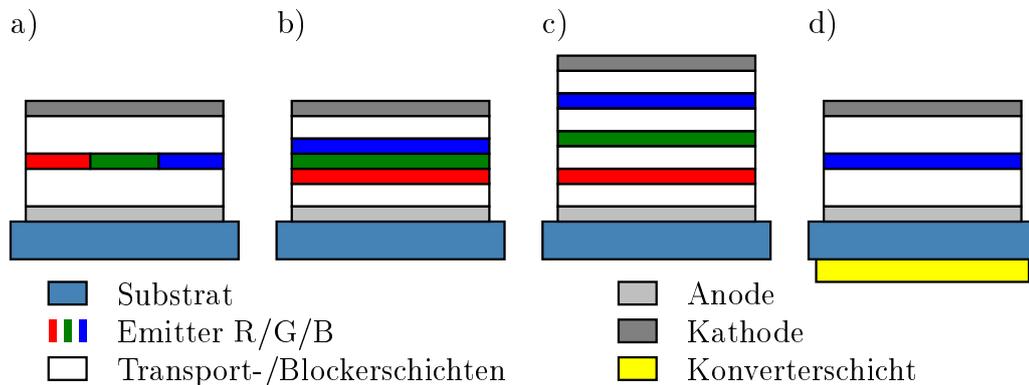


Abbildung 2.11: Verschiedene Arten der Erzeugung von weißem Licht mittels organischer Leuchtdioden, a) feinstrukturierte R/G/B-Elemente, b) gestapelte R/G/B-Emitter, c) gestapelte R/G/B-Bauelemente, d) OLED mit Konverterschichten.

**R/G/B-feinstrukturiert** Die einzelnen Emittergebiete werden mittels Maskierung nebeneinander aufgebracht und können durch geeignete Verschaltung einzeln angesteuert werden. Die Strukturierung der Emissionzonen erfolgt so fein, dass es für das menschliche Auge nicht möglich ist, die einzelnen Farben zu differenzieren oder es wird ein Diffusor über der OLED angebracht, der die Farbmischung übernimmt. Die Einstellung des korrekten Farbortes erfolgt über die Flächengrößen der einzelnen Emitter. Diese Anordnung ist auf Grund der notwendigen feinaufgelösten Schattenmasken recht aufwendig und ähnlich komplex wie die Herstellung und Ansteuerung von OLED-Displays, dafür ist eine getrennte Optimierung der einzelnen Farbpixel möglich. Eine andere Methode ist das strukturierte Abscheiden einzelner roter und/oder grüner Emissionsschichten und das Einbetten in eine blaue Emissionsschicht, die vollflächig abgeschieden wird [149, 150]. Dabei werden auch die resultierenden Farbkoordinaten für ein 2- oder 3-Farbweißsystem über die Flächenanteile für R/G/B eingestellt. Einer einfachen Ansteuerung des einzelnen weißen Bauelementes steht die geringe Lebensdauer der vollphosphoreszenten Emitter insbesondere für blau gegenüber, die zu einer Farbvariation über den Betriebszeitraum führen.

**R/G/B Emitter gestapelt** Die Stapelung von mehreren Emitterschichten innerhalb eines Bauelementes ermöglicht die Erzeugung weißen Lichts durch 2, 3 oder mehr Emitterschichten. Dabei können vollphosphoreszente Emittersysteme [23, 129] oder Kombinationen aus phosphoreszenten (R/G) und fluoreszenten (B) Schichten eingesetzt werden [117, 118]. Die Stapelung weniger Emitterschichten ermöglicht den Aufbau eines einfachen Bauelementes. Allerdings ist dieses sehr empfindlich auf die Ladungsträgerbalance, die entsprechend der verwendeten Schichtdicken und Blocker-

schichten eingestellt werden muss.

**R/G/B Bauelemente gestapelt** Die Stapelung von Einzeldioden unterschiedlicher oder gleicher Emission übereinander ermöglicht die Erzeugung hocheffizienter weißer Bauelemente [62, 77, 79, 93, 145]. Die Einsatzspannung wird mit jedem Bauelement um dessen Einzelbetriebsspannung, bei gleichzeitig konstantem Strom, erhöht. Die Stromeffizienz  $\eta_c$  (siehe Abschnitt 2.5.3) wird vergrößert, da durch jedes von den Elektroden injizierte Elektron-Loch-Paar mehrere Photonen erzeugt und emittiert werden (MQE, mehrfache Quantenemission). Die einfache Optimierung für jede einzelne Emissionsschicht ist möglich, steht aber dem erhöhten Fertigungsaufwand durch die Vervielfachung der Schichtanzahl gegenüber.

**Konverter-Schichten** Der Einsatz einer blau emittierenden, organischen Leuchtdiode und zusätzlich aufgebracht Konverterschichten aus roten/grünen oder gelben Phosphore [29, 73] ermöglicht die Emission von weißem Licht. Der Aufbau der OLED ist einfach, da nur ein blaues Bauelement notwendig ist. Allerdings muss die anorganische Phosphorschicht zusätzlich aufgebracht und geschützt werden, was den Fertigungsaufwand erhöht. Die schlechte Lebensdauer und geringe Effizienz von blauen Emittersystemen steht dem Einsatz zur Beleuchtung entgegen.

### 2.5.3 Effizienzen und physikalische Beschränkungen

Die Effizienz eines OLED-Bauelementes wird durch die externe Effizienz  $\eta_{ext}$  beschrieben. Diese gibt das energetische Verhältnis zwischen emittierten Photonen zu eingebrachten Elektronen-Loch-Paaren an und beinhaltet verschiedene Verlustfaktoren. Die Gleichung ist nachfolgend dargestellt

$$\eta_{ext} = b_I \frac{h\nu}{eU} \eta_{rekomb} \eta_{opt} \quad [144], \quad (2.69)$$

dabei ist  $b_I$  die Ladungsträgerbalance,  $U$  die Betriebsspannung,  $\eta_{rekomb}$  die Quanteneffizienz der Ladungsträgerrekombination und  $\eta_{opt}$  die Effizienz der optischen Auskopplung.

Die Leistungseffizienz von  $\eta_p$  beschreibt das Verhältnis aus Lichtstrom  $\Phi_v$  und der in der OLED umgesetzten elektrischen Leistung  $P_{el}$

$$\eta_p = \frac{\Phi_v}{P_{el}} = \eta_c \frac{\pi}{U}. \quad (2.70)$$

Die Stromeffizienz  $\eta_c$  ergibt sich durch den Zusammenhang  $\eta_c = L/j$ . Dabei beschreibt  $L$  die Leuchtdichte des Bauelementes bei der Stromdichte  $j$ . In der Vergleichstabelle 2.3 sind verschiedene Leuchtmittel mit den Angaben von Effizienzen enthalten. Eine physikalische Begrenzung der möglichen Emission von Licht aus ei-

Leuchtmittel	$\eta_p$ [lm/W]
Glühlampe	10
Halogenlampe	20 [12]
Energiesparlampe	50
Leuchtstofflampen	100 [12]
weiße LED	100
weiße OLED <sup>1</sup>	100 [107]

<sup>1</sup> bisher nur auf kleiner Fläche (wenige mm<sup>2</sup>) gezeigt

Tabelle 2.3: Vergleich der Leistungseffizienzen  $\eta_p$  verschiedener Leuchtmittel.

nem flächigen OLED-Lichtbauelement ist die Totalreflexion an der Grenzfläche zwischen Glas und Luft, bedingt durch den höheren Brechungsindex von  $n \sim 1,5$  des Substrates gegenüber  $n = 1$  von Luft. Eine Diskussion dieser Thematik wird in der Dissertation von Hill [53] geführt. Durch eine Modifikation der oben beschriebenen Grenzflächen, zum Beispiel durch Aufrauen der Glasoberfläche mittels Sandstrahlen, kann eine Erhöhung der Auskoppelleffizienz von 20% erreicht werden [18]. Simulationen und Experimente zeigten eine um 70% gesteigerte Effizienz bzw. erreichten eine um 22% erhöhte Lichtauskopplung [8]. Ein Aufbringen bzw. Einbringen von periodischen Strukturen in Form von Prismen oder Mikrolinsensfeldern kann die Effizienz des Bauelementes ebenfalls steigern [128]. Eine weitere Reduktion des emittierten Lichtes findet durch Verluste an der Grenzfläche zwischen den organischen Schichten und dem Substrat statt. Die Verwendung von hochbrechenden Substraten, mit einem an die organischen Schichten angepasstem Brechungsindex von ca. 1,8, reduziert diese Verluste. Die Verwendung von Strukturen zur Auskoppelperbesserung zwischen den organischen Schichten und dem Substrat kann ebenfalls zu einer Erhöhung der Effizienz führen [128].

## 2.6 Aktueller Stand der OLED-Technologie

Die effizientesten organischen Leuchtdioden basieren auf Heterostrukturen mit spezialisierten Einzelschichten, die zusammen ein hocheffizientes Bauelement ergeben. Auf Grund der Nichtverfügbarkeit eines effizienten, langlebigen und farblich geeigneten blauen Emitters werden die besten weißen OLED zur Zeit mittels eines Hybridansatzes hergestellt. Dabei bestehen die rote und grüne Emissionszone aus einem mit einem phosphoreszierenden Emitter dotiertem Matrixmaterial und die blaue Emissionsschicht aus einem fluoreszierenden Farbstoffmolekül, eingebettet in eine Matrix. Dieser Hybridansatz erreicht Lebensdauern, die den Einsatz in ersten Produkten er-

möglichen [118] und den Effizienzabfall der Bauelemente zu höheren Leuchtdichten hin reduzieren [117].

Das höchste Potential bieten allerdings vollphosphoreszente Systeme, bei denen alle Emitterschichten aus phosphoreszenten Emitttern bestehen. Hierbei kann eine interne Quantenausbeute von nahezu 100% erreicht werden. Um vollphosphoreszente Bauelemente erzeugen zu können, ist die Lebensdauer bzw. die chemische Stabilität blauer phosphoreszenter Emittersysteme weiter zu erhöhen. In der Arbeit um Reineke et al. wurde gezeigt, dass Effizienzen von organischen Leuchtdioden über 100 lm/W auch für höhere Leuchtdichten möglich sind [107].

## 3 Großflächige organische Leuchtdioden

*In diesem Kapitel erfolgt die Beschreibung der in dieser Arbeit verwendeten Verfahren und Versuchsanlagen. Die Abscheidetechnologien für organische Materialien auf Basis der kleinen Moleküle werden erläutert, wobei auf die grundlegenden Gemeinsamkeiten und Unterschiede hinsichtlich des Aufwachsens der Materialien eingegangen wird.*

### 3.1 Abscheidungsverfahren für organische Materialien

Die Abscheidung der organischen Materialien der Kategorie der kleinen Moleküle ist ein Schwerpunkt dieser Arbeit. Das zu Zeit am weitesten verbreitete Verfahren ist das thermische Vakuumverdampfen, kurz VTE (engl. Vacuum thermal evaporation). Daneben gibt es noch das Abscheiden aus der Gasphase, bei dem das Material über ein Trägergas transportiert wird, kurz OVPD (engl. Organic vapour phase deposition).

Andere Verfahren des Abscheidens von organischen Schichten auf Basis der kleinen Moleküle werden nicht näher beschrieben, da diese nicht Thema der Arbeit waren. Der Vollständigkeit wegen sollen hier der Auftrag aus der Flüssigphase, bei denen das organische Material in einem Lösemittel gelöst ist, das Drucken mittels OVJP durch Gasphasentransport [2, 122, 130] bzw. das Flashverdampfen, entwickelt von der Firma Kodak [70], erwähnt werden. Es wird weiterführend auf die entsprechende Literatur zu den Verfahren verwiesen.

#### 3.1.1 Thermisches Vakuumverdampfen

Als sogenanntes VTE-Verfahren wird das thermische Verdampfen von Materialien unter Vakuumbedingungen bezeichnet. Das Abscheiden von Materialien erfolgt typischerweise bei einem Basisdruck im HV-Bereich unterhalb von  $10^{-5}$  hPa [49]. Das Verfahren ist seit mehr als 80 Jahren zur Herstellung von dünnen Schichten [108] etabliert und ermöglicht die Erzeugung hochreiner Schichten.

Die Rate der Verdampfung aus sogenannten Punktquellen, wie sie in der Versuchsanlage verwendet werden, folgt nach einem exponentiellen Gesetz, bei dem die Abscheiderate  $r_{dep}$  von der Quellentemperatur  $T_{quelle}$  abhängig ist

$$r_{dep} \propto e^{\frac{-\Delta H}{kT_{quelle}}} [37]. \quad (3.1)$$

Dabei bezeichnet  $\Delta H$  die Enthalpie der Verdampfung des Materials und  $R$  die universelle Gaskonstante.

Die Quelltemperatur  $T_{quelle}$  ist sehr genau einzustellen, insbesondere bei kleinen Raten, wie sie für Dotierstoffe benötigt werden, um die exponentielle Abhängigkeit der Rate von der Temperatur kontrollieren zu können. Das Temperieren der Quelle erfolgt meist über Widerstandsheizler, bei denen stromleitende Drähte oder Platten als Widerstandsheizelemente eingesetzt werden, die durch Strahlungswärme das organische Material erhitzen. Dies führt dazu, dass die Quelle mit dem Material nicht gleichmäßig geheizt wird, da zumeist ein Gradient der Temperatur von außen nach innen in der Quelle entsteht, bei dem am Rand des Tiegels das organische Material stärker erhitzt wird als im Inneren. Probleme liegen in der lokalen Überhitzung des Materials und damit der Zerstörung durch thermisches Zersetzen. Außerdem kann ein Spritzen von Material aus dem Tiegel, durch blitzartiges Verdampfen desselben entstehen.

Der Aufbau einer Beschichtungskammer mit Punktquellen zur Herstellung organischer Schichten auf einem Substrat, welches sich horizontal in der Kammer befindet und von unten her bedampft wird, ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Materialaus-

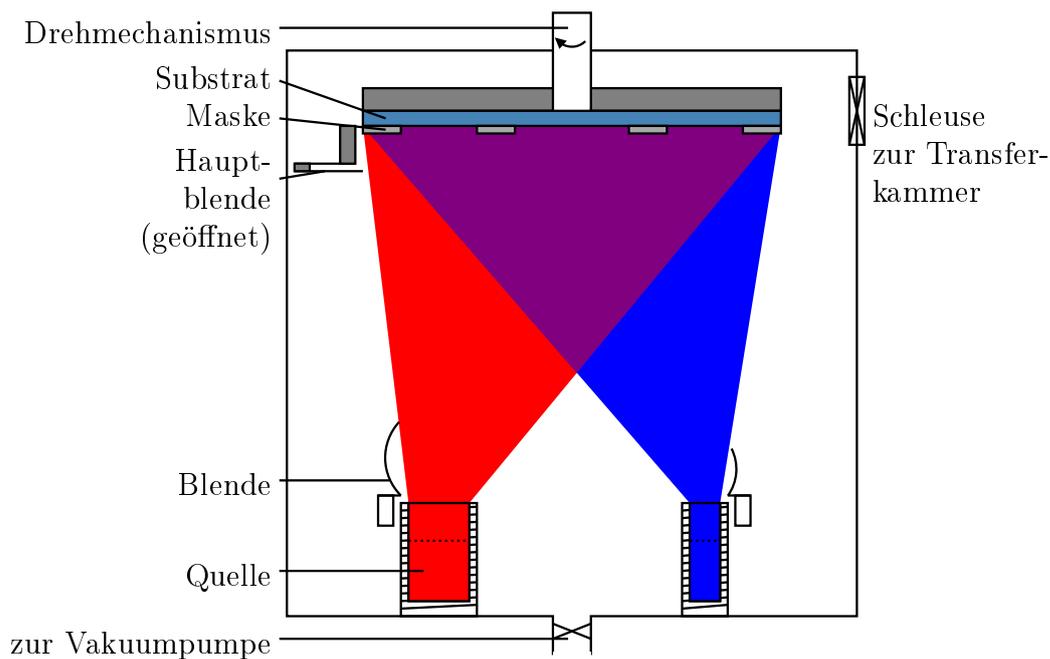


Abbildung 3.1: Prinzip der thermischen Vakuumverdampfung.

nutzung der beschriebenen Punktquellen ist mit ca. 3 bis 5 % sehr gering und liegt im Aufbau des Systems begründet. Um die Homogenität der abgeschiedenen Schichtdicke zu gewährleisten, ist ein bestimmter Abstand der Quelle vom Substrat notwendig.

Dies bedingt eine parasitäre Abscheidung von organischem Material an den Kammerinnenwänden und den Blenden, weshalb nur ein geringer Teil des verdampften Materials auf dem Substrat ankommt. Eine Verbesserung der Materialausnutzung ist durch den Einsatz von linearen Verdampferquellen möglich. Diese erzielen durch eine linienförmige Abscheidung auf relativ zur Quelle bewegte Substrate eine Materialausbeute von über 50 % [112]. Das thermische Vakuumverdampfen ist das zur Zeit am häufigsten eingesetzte Verfahren zur Erzeugung organischer Schichten und Schichtsysteme.

### 3.1.2 Organische Dampfphasenabscheidung

Das OVPD-Verfahren (organische Dampfphasenabscheidung) bietet auf Grund seiner kontrollierbaren Abscheidebedingungen und der hohen Materialausnutzung [87] beste Voraussetzungen, um bei hohen Abscheideraten in geringer Taktzeit kosteneffizient organische Materialien zu deponieren [37].

Das Verfahren der OVPD von organischen Materialien bei niedrigen Drücken zum Bau einer OLED wurde 1995 von der Gruppe um Forrest erstmals vorgestellt [15], danach kontinuierlich weiter entwickelt [5, 6] und wird von der Firma Aixtron in Form von Anlagen kommerziell vertrieben [115]. Der Aufbau eines OVPD-Depositionssystems ist in Abbildung 3.2 gezeigt und wird am Beispiel des in der Arbeit verwendeten Systems der Firma Aixtron in Abschnitt 4.1.2 beschrieben. Der Vorteil

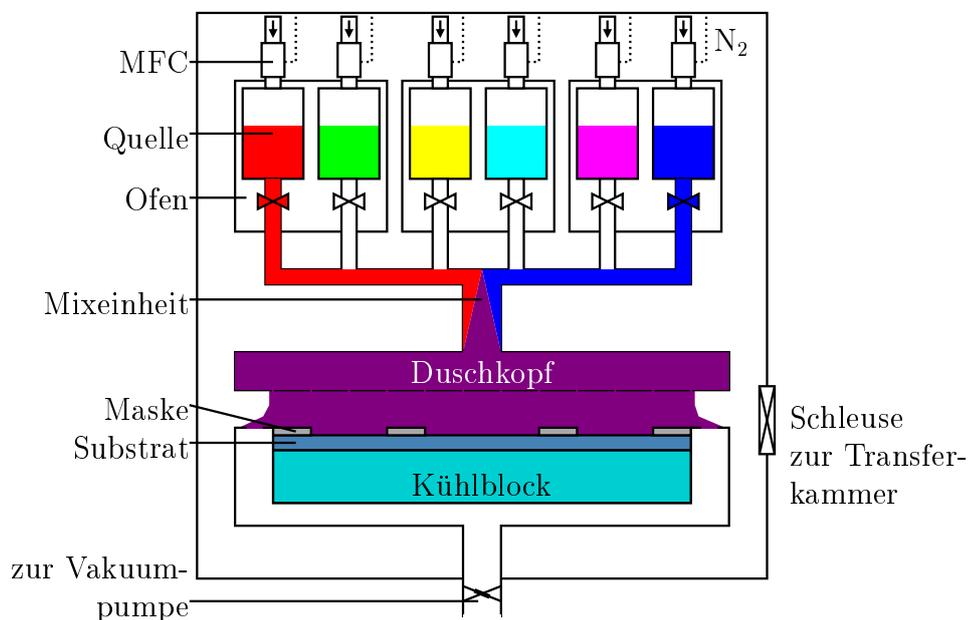


Abbildung 3.2: Prinzip der organischen Dampfphasenabscheidung.

der organischen Dampfphasenabscheidung gegenüber der thermischen Verdampfung

(Abschnitt 3.1.1) besteht in der definierten Kontrolle der Konzentration des organischen Materials im Gasstrom. Dies wird durch die gezielte Einstellung des Trägergasflusses über MFCs (Massenflussregler) bei gleichzeitig konstanter Quelltemperatur  $T_{quelle}$  gewährleistet. Die organischen Materialien werden in den Zellen gleichförmig erwärmt, und es kommt hierbei nicht zu lokalen Überhitzungen des Materials, wie es bei der VTE beobachtet werden kann. Im Vergleich zum thermischen Verdampfen im Hochvakuum arbeitet das Verfahren der OVPD im Bereich von typischerweise 0,1 bis 10,0 hPa. Über die Veränderung der Quelltemperatur ist auch eine Einstellung der Abscheiderate möglich, allerdings wird diese im Arbeitsbereich konstant gewählt und auf die exaktere und schnelle Regelung des Trägergasflusses durch die Quelle zurückgegriffen, da diese recht träge auf Temperaturänderungen reagieren. Dies hat zugleich eine erhöhte Temperaturstabilität des Systems zur Folge. Die physikalische Trennung von Materialverdampfung und Abscheidung auf dem Substrat wird durch das Prinzip mit Zuleitungssystem in Abbildung 3.2 verdeutlicht. Dadurch ist die getrennte Steuerung der Verdampfung und der Kondensation des Materials möglich, was einen entscheidenden Vorteil gegenüber der thermischen Verdampfung darstellt. Die Abscheiderate  $r$ , die den Zusammenhang mit dem Trägergasfluss  $Q_s$  beschreibt, wird über die Gleichung (3.2) beschrieben

$$r = \nu \frac{p_{vap}}{RT} \frac{Q_s}{1 + Q_s/(kRT)}. \quad (3.2)$$

Der Parameter  $p_{vap}$  ist der Dampfdruck,  $R$  die universelle Gaskonstante,  $T$  die Verdampfungstemperatur und  $k$  die Ratenkonstante für Verdampfung und Kondensation. Die Materialausnutzung  $\nu$  ergibt sich aus der Geometrie des Systems. Aus der Gleichung ergibt sich eine Sättigung der Abscheiderate hin zu hohen Trägergasflüssen.

Dabei erfolgt eine Reduzierung des Materials in der Gasphase auf Grund eines Druckanstieges in der Quelle. Dies wird bestimmt durch den erhöhten Stickstoffzufluss und den begrenzten -abfluss auf Grund des Durchmessers der Rohrleitungen oberhalb und unterhalb der Quelle.

## Massentransport

Der Massentransport mit der Aufwachsrate ist abhängig von der Zeit, die das organische Material benötigt, um das Substrat zu erreichen. Dabei kommt es zur Ausbildung einer Grenzschicht über diesem, die durch langsam strömendes Gas entsteht und durch die das zugeführte organische Material hindurch diffundieren muss, bevor es auf der Substratoberfläche kondensieren kann. Die Abscheiderate hängt somit auch von der Dicke und der Form dieser Grenzschicht ab. Ist diese nicht gleichförmig ausgebildet, kommt es zu einer ungleichförmigen Beschichtung im Regime der Massentransportbegrenzung.

Es wird in ein konvektions- und diffusionsbegrenzt Materialtransportregime unterschieden. Im konvektionsbegrenzten Bereich erfolgt die Beschreibung der Abscheiderate nach Shtein et al. [123] wie folgt

$$r_{conv} = \dot{V} \frac{p_{org}}{RT}. \quad (3.3)$$

Die Rate  $r_{conv}$  ist proportional zu der Geschwindigkeit des Gasflusses  $\dot{V}$  und der Konzentration des organischen Materials in der Quelle  $p_{org}/RT$ , dabei ist  $T$  die Temperatur des Trägergases in der Beschichtungskammer.

Im diffusionsbegrenzten Bereich wird die Abscheiderate  $r_{diff}$  bestimmt durch

$$r_{diff} = d_{org} \frac{p_{org}/RT}{\delta}. \quad (3.4)$$

Dabei ist  $d_{org}$  das Diffusionsvermögen des organischen Materials in den Trägergasstrom und  $\delta$  die Dicke der sich ausbildenden Grenzschicht. Die Dicke der Grenzschicht ergibt sich nach [114] zu

$$\delta \propto \frac{1}{\sqrt{RE_{vert}}} \quad (3.5)$$

mit der vertikalen Reynoldszahl  $RE_{vert}$

$$RE_{vert} = \frac{\rho \dot{V} D^2 / H}{\mu}, \quad (3.6)$$

bei der  $\rho$  die Gasdichte,  $\dot{V}$  die Geschwindigkeit des Gasflusses,  $D$  der Durchmesser und  $H$  die Höhe der Prozesskammer und  $\mu$  die Viskosität des Gases ist. Es ergibt sich keine Abhängigkeit der Reynoldszahl vom Prozessdruck  $p$ , da  $\rho$  proportional zu  $p$  und gleichzeitig  $\dot{V}$  proportional zu  $1/p$  ist.

Die Abscheiderate für das organische Material entlang der Grenzschicht ergibt sich mit den Gleichungen (3.3) und (3.4) zu

$$r_{dep} = \frac{p_{org}}{RT} \frac{\dot{V}}{1 + \dot{V} \delta / d_{org}}. \quad (3.7)$$

In Gleichung (3.7) wird erkennbar, dass bei niedrigen Trägergasflüssen die Abscheiderate durch Konvektion begrenzt wird, wohingegen bei hohen Trägergasflüssen die Diffusion durch die Grenzschicht der begrenzende Faktor ist.

### Schichtwachstum

In der OVPD-Technologie gibt es zwei Arten des Wachstums der organischen Schicht auf dem Substrat [123]. Die Erste wird als diffusionsbegrenzt Regime bezeichnet,

bei dem die Grenzschicht über dem Substrat durch den viskosen Fluss dick ist und eine Diffusion der Moleküle hin zum Substrat stattfindet. Dies ist bei hohem Prozessdruck sowie hoher Substrattemperatur mit geringer Aufwachsrate der Fall [38] und ermöglicht eine Planarisierung des Untergrundes durch Auffüllen von Vertiefungen oder Einschließen von Partikeln [51]. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Absorption und Desorption der Moleküle zwischen der Gasphase und der Oberfläche ein. Das zweite Regime ist die kinetische Abscheidung von organischem Material, bei dem eine geringe Substrattemperatur und niedriger Prozessdruck besteht und mit hohen Abscheideraten gearbeitet wird [38]. Dies führt zu einer reduzierten Anzahl von Kollisionen zwischen den Molekülen und einer verringerten Energie der Moleküle und damit zu einem direkten Anhaften an der Substratoberfläche. Die Ausbildung von kristallinen Strukturen wird begrenzt bzw. amorphe Filme werden erzeugt. Diffusion entlang der Substratoberfläche wird verhindert und es kommt zu einer konformen Abbildung des Untergrundes [51].

## 3.2 Anforderungen und Eigenschaften großflächiger OLED-Bauelemente für die Beleuchtung

Die Entwicklung von großflächigen OLED-Bauelementen stellt besondere Anforderungen an den Herstellungsprozess und den Aufbau der Elemente. Bedingt durch die dünnen funktionellen Schichten im Bereich weniger bis mehrerer hundert Nanometer, aus denen die OLED bestehen, ist dieser Aufbau sehr empfindlich gegenüber Prozessschwankungen und Fehler im Schichtaufbau.

Die Anforderungen an das OLED-Bauelement werden hier kurz zusammengefasst, bevor auf einige Aspekte genauer eingegangen wird, die die derzeitigen Entwicklungen aufzeigen. Die OLED soll langlebig sein, um entsprechend der Nutzung für Beleuchtung mehrere 10.000 bis über 100.000 Stunden ohne signifikanten Helligkeitsverlust zu funktionieren. Dabei ist ein Helligkeitsabfall auf unter 70 % der Ausgangshelligkeit tolerierbar. Der Preis für das Leuchtmittel spielt eine entscheidende Rolle, der möglichst an bestehende Produkte heranreichen soll, um marktfähig zu sein. Zur einfachen Integration ist der Vorteil der flachen und die Möglichkeit der flexiblen Bauform besonders hervorzuheben. Im Gegensatz zur LED als Punktlichtquelle, die relativ hohe Helligkeiten haben muss, um einen genügend großen Lichtstrom zu erzeugen, kann die OLED die Vorteile einer Flächenlichtquelle nutzen und bei geringerer Leuchtdichte im Bereich von 1000 bis 5000 cd/m<sup>2</sup> blendfreies Licht zu erzeugen.

Mit der Aufskalierung der OLED-Flächen von wenigen Millimetern Kantenlänge über einige Zentimeter hin zu mehreren Dezimetern wird die Herstellung von defektfreien und homogen leuchtenden Bauelementen immer schwieriger. Die größten Probleme sind hierbei das Auftreten von Defekten im Bauelement, welche durch Partikel oder Fehlstellen in der Schicht entstehen können. Häufige Ursachen sind Kurzschlüsse

zwischen Anode und Kathode, die zu einem sofortigen oder frühzeitigen Ausfall des gesamten Bauelementes führen können [152]. Die Aufskalierung bedingt ein weiteres Problem, das sich auf Grund der Bauweise der OLED als Dünnsfilmsystem ergibt. Die notwendige Stromzuführung über die Elektroden ist durch endliche Schichtwiderstände begrenzt [44]. Besonders die transparente Elektrode, oft bestehend aus ITO (Indium-Zinnoxid), ist der limitierende Faktor mit einem Flächenwiderstand im Bereich von 10 bis 30  $\Omega/\square$ . Ein Ausweg aus dieser Limitierung ist das Einfügen von Unterstützungsstrukturen, die den Strom gezielt in das Bauelement leiten. Diese können die Form eines Gitters oder von Leitbahnen haben [44], sind allerdings dann in der Leuchtfläche sichtbar und reduzieren die lichtemittierende Fläche.

### 3.3 Großflächenbeschichtung

In diesem Abschnitt wird auf die Anforderungen und Wege der OLED-Herstellung eingegangen. Dabei ist das Hauptziel die Herstellung organischer Bauelemente auf immer größeren Substratgläsern, um vor allem kostengünstiger produzieren zu können. Dies wird zum Beispiel durch verringerte nicht nutzbare Randbereiche bei größeren Scheiben erreicht. Ein erster Schritt weg von der Laborausstattung mit 200 mm Substratgrößen hin zu GEN2-Gläsern wird in dieser Arbeit unternommen und ausführlich behandelt. Dies kann nur ein Zwischenschritt sein, hin zu Substratgrößen, die heutzutage in der LCD-Displayfertigung zum Einsatz kommen. Im Unterschied zur LCD-Fertigung kann die Herstellung organischer Elektronik mit der von Mikroelektronikbauelementen verglichen werden, die immer kleinere Strukturgrößen bzw. Schichtdicken aufweisen.

In Abbildung 3.3 ist das Wachstum der Substratgrößen bei gleichzeitig kleiner werdenden Strukturen für die Mikroelektronik und perspektivisch größer werdenden Substraten in der Herstellung von organischen Halbleiterelementen mit den entsprechenden Bauelementegrößen dargestellt. Die Entwicklung der Substratgrößen in der OLED-Industrie wird sich an den Vorgaben der Displayindustrie orientieren. Zum Beispiel produziert die Firma Sharp seit Oktober 2009 Displays auf GEN10-Gläsern mit einer Größe von 2880 x 3130 mm<sup>2</sup> [120]. Diese Gegenüberstellung der Substratgrößen und Parameter der Technologien verdeutlicht die Anforderungen an die Beschichtungstechnologien zur Herstellung von Wafern und OLED-Leuchtmodulen. Die Herstellung von Gläsern mittels Floatglasverfahren, bei dem die Glasschmelze auf flüssiges Zinnbad geleitet wird und dann langsam erstarrt, ermöglicht sehr glatte Oberflächen, die eine hohe Planparallelität aufweisen. Nach der Kühlung wird das kontinuierliche Glasband in Platten geschnitten. In Europa wird Flachglas zumeist in der Standardgröße von 6000 x 3210 mm<sup>2</sup> und einer Dicke ab 2 mm hergestellt. Dieses Glas wird in der Architekturglasindustrie weiterverarbeitet und bietet in Zukunft die Möglichkeit auch auf diesen Gläsern OLEDs herzustellen.

Eine besondere Herausforderung ist die Beherrschung der Fertigungsverfahren die-

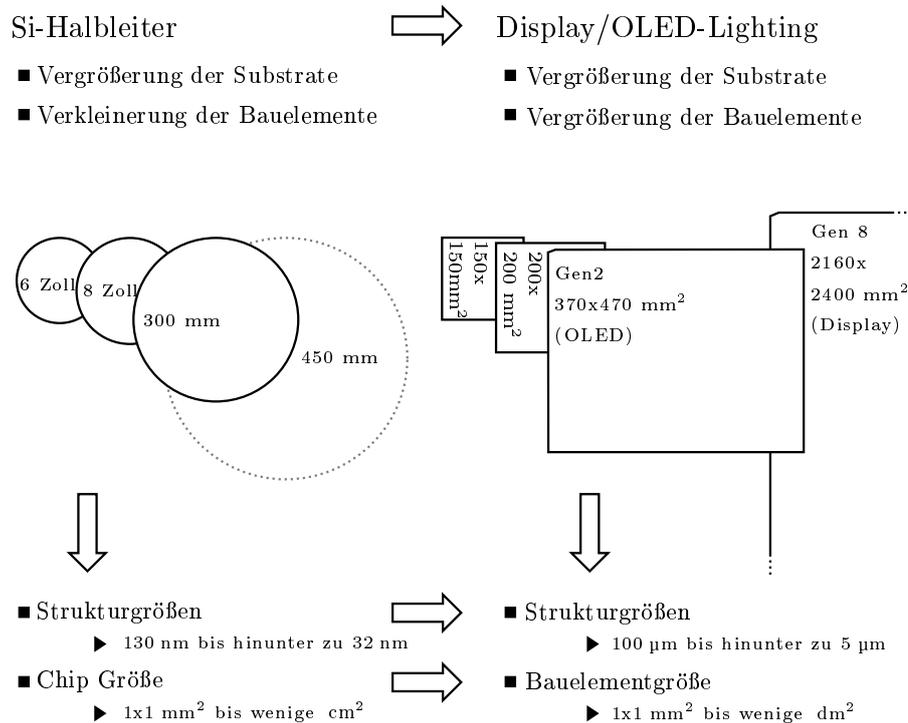


Abbildung 3.3: Die Entwicklung der Substratgrößen von Si-Wafern und Displaygläsern.

ser komplexen Bauelemente mit den Anforderungen an die Schichtqualität und die Konstanz der Abscheideparameter. Bereits eine Abweichung um wenige Prozent in der Schichtdicke beziehungsweise der Dotierkonzentration erzeugt Verschiebungen im Emissionsspektrum oder führt zum Abfall der Effizienz. Das Aufwachsen der Schichten muss so gesteuert werden, dass keine Fehlstellen entstehen. Ansonsten kommt es zur Bildung von lokalen Kurzschlüssen, die sich negativ auf die Kennlinie des Bauelementes auswirken [92]. Befinden sich Fehlstellen in der Kathode, kann es zum Eindringen von Feuchtigkeit oder Sauerstoff [125] beziehungsweise zur Migration von Metall in die organischen Schichten und damit zur Ausbildung von Kurzschlüssen [63] kommen.

Großflächige Leuchtelemente auf Basis von wenigen 10 bis 100 nm dicken organischen Schichten besitzen ein hohes Risiko für auftretende Defekte verschiedenster Ursachen und Typen, wie dies im vorherigen Abschnitt beschrieben wurde. Ein Modell für die Berechnung der Ausbeute von Bauelementen ist das Poisson-Ausbeutemodell [30]. Die Ausbeute  $Y$  berechnet sich dabei für gleichverteilte Punktdefekte mit der Defektdichte  $D$  auf der Bauelementefläche  $A$  über die folgende Gleichung:

$$Y = e^{-AD}. \tag{3.8}$$

Dieses Modell berücksichtigt nicht die Anhäufung von Defekten in bestimmten Regionen des Substrates, weshalb die Ergebnisse eine recht pessimistische Aussage über die absoluten Ausbeuten geben. Allerdings kann durch die Abbildung 3.4 in der drei

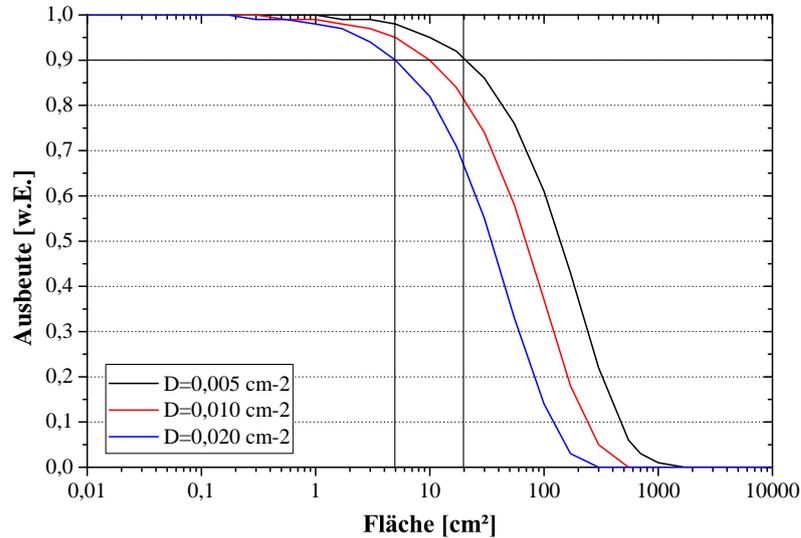


Abbildung 3.4: Ausbeute nach der Poissonverteilung für 3 verschiedene Defektdichten anhand unterschiedlicher Bauelementgrößen.

verschiedene Defektdichten im Bereich von  $0,005$  bis  $0,020 \text{ cm}^{-2}$  verdeutlicht werden, dass ab einer Bauelementefläche von ca.  $5$  bis  $20 \text{ cm}^2$  je nach Defektdichte die Ausbeute schnell unter  $90\%$  fällt. Somit ist eine Grenze bei der Bauelementefläche gegeben, die die Ausbeute beschränkt. Allerdings gibt es Alternativen zu Aufbau und Herstellung von OLEDs, die robustere und damit defekttolerantere Bauelemente ermöglichen.

Die Materialausnutzung bei der Abscheidung organischer Materialien ist entscheidend, um kostengünstig fertigen zu können. Bei Materialpreisen von einigen  $100 \text{ €/g}$  ist die Deposition ein entscheidender Kostenfaktor. In der Tabelle 3.1 sind typische Quellensysteme aufgeführt und deren Parameter angegeben. Die kosteneffiziente Fer-

Prinzip Typ	VTE Punktquelle	VTE Linearquelle	OVPD Flächenquelle
Bewegung	Substrat	Substrat/Quelle	statisch
Materialausnutzung	$\sim 5 \%$	$15-50 \%$ [112]	$>55 \%$

Tabelle 3.1: Vergleich verschiedener Quellensysteme.

tigung von OLED-Bauelementen erfordert außerdem kostengünstige Substrate, weshalb aufwendige Lithographieprozesse zur Strukturierung nicht in Frage kommen. Die Herstellung von OLED-Substraten mittels additiver Techniken wird in den Arbeiten von Kirchhof [68] und Hasselgruber [48] mittels Druckprozessen vorgestellt. Der Einsatz von ITO in der Display- und Photovoltaikindustrie führt zu einer Verknappung und steten Preiserhöhung des Indiums [46]. Das führt dazu, dass ITO-beschichtete Glassubstrate als Trägermaterial für kostengünstige Beleuchtungsanwendungen längerfristig zu preisintensiv werden. Alternativen sind zum Beispiel Aluminiumdotiertes Zinkoxid (ZAO) oder Anoden aus organischen Materialien [133].

### 3.4 Ausfallmechanismen in organischen Flächenleuchten

Innerhalb eines OLED-Bauelementes können verschiedene Defekte auftreten, die zu partiellen oder totalen Ausfällen des Bauelementes führen. Dabei kann es zu unterschiedlichen Ausprägungen und Erscheinungen des elektrischen bzw. Leuchtverhaltens kommen. Die elektrischen Felddichten liegen in den nanometerdicken organischen Schichten bei angelegten Spannungen von wenigen Volt bis hinauf zu 10–20 V im Bereich von  $10^5$  bis  $10^7$  V/cm.

Bestehen im Aufbau der organischen Schichten zwischen den Elektroden oder an diesen Unregelmäßigkeiten in Form von Löchern in den Schichten, Rauigkeiten im Bereich der Schichtdicken oder Spitzen an den Elektroden, die in Richtung der organischen Schichten orientiert sind, dann treten an diesen Stellen erhöhte Feldstärken auf. Das elektrische Feld ist nicht mehr gleichmäßig zwischen den Elektroden verteilt, sondern besitzt lokale Maxima, die zu einem erhöhten Stromfluss führen und somit potentielle Defektursachen bilden. Der Einfluss der maximalen Rauigkeit  $R_{max}$  der ITO-Anode auf die Leckströme von OLEDs wurde durch Kim et al. gezeigt [66]. Der Leckstrom der Bauelemente nahm dabei mit steigendem Wert von  $R_{max}$  zu.

Zhou et al. [152] beschreiben einen Prozess der Kurzschlussbildung innerhalb einer OLED wie folgt: durch lokale Erhöhungen des elektrischen Feldes durch nicht planare Oberflächen kommt es zu einer Zersetzung des ITOs, wodurch metallisches Indium und Sauerstoff frei werden. Das Indium migriert zur Kathode und bildet einen leitfähigen Pfad, welcher einen höheren Stromfluss und eine weitere lokale Erwärmung zur Folge hat. Durch die lokale Temperaturerhöhung wird das organische Material über die Glastemperatur erhitzt und kristallisiert aus. Dies zusammen führt zum Ausfall des Bauelementes durch Kurzschluss. Diese Beobachtungen der Metallmigration in die OLED wurden von Ke et al. [64] durch Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) bestätigt.

Ein weiterer Ausfallmechanismus in OLED-Bauelementen ist die Bildung von kreisrunden Bereichen ohne Lichtemission innerhalb der aktiven Leuchtfläche, auch als

„Dark Spots“ bezeichnet [14]. Die Ursache dafür ist eine Delamination der Kathode von der darunterliegenden organischen Schicht auf Grund von Defekten in oder Partikeln auf dem Substrat [90]. Diese führen zu einem Eindringen von Sauerstoff und Wasser durch die Kathode an die Grenzfläche zu den organischen Schichten [71]. In Folge des Eindringens von Sauerstoff und Wasser erhöht sich der Widerstand zwischen Kathode und organischer Schicht, und es kommt zu einem Abfall der Leuchtdichte in diesem Bereich. Die nichtemittierenden Bereiche wachsen dabei linear zu ihrer Defektgröße [82].

Bei großflächigen Bauelementen muss eine gleichmäßige Stromverteilung gewährleistet sein, so dass es nicht zum Auftreten von lokalen Stromdichteerhöhungen kommen kann. Gleichzeitig muss die Wärmeverteilung bzw. -abfuhr aus dem Bauelement möglich sein, um lokale Überhitzung zu verhindern [19]. Ansonsten kommt es zu einer unterschiedlichen elektrischen Belastung des Bauelementes im Betrieb, welche auch zu einer ungleichförmigen Leuchtdichteverteilung führt [45]. Ebenso ist die Verfügbarkeit hochgenauer Quellsysteme zur homogenen Schichtabscheidung von organischen Schichtsystemen gefordert [125], um lokal erhöhte Stromdichten durch inhomogene Schichtdicken zu vermeiden. Ansonsten kommt es zu Pfaden hoher Stromdichten und damit zu einem lokalen Überhitzen der Materialien über die Glasübergangstemperatur  $T_g$  [95]. Die thermische Zersetzung des Materials mit Kristallisations- und Vermischungseffekten der organischen Schichten besonders bei hohen Spannungen und daraus resultierenden elektrischen Feldern von über  $10^6$  V/cm [152]. Als Untersuchungsmethode wurde die Thermographie als einfache und schnelle Methode gewählt, mit der es möglich ist, lokale Erwärmungen im Betrieb des Bauelementes zu detektieren.

In dieser Arbeit soll es um die Identifikation von Kurzschlussdefekten und mögliche Ursachen gehen. Dabei werden Wege zur Vermeidung dieser Ausfallursachen analysiert, um die Bauelementeeigenschaften zu verbessern.

## **3.5 Konzepte zur Entkopplung des Substrates vom OLED-Bauelement und Fehlertoleranz**

In der Literatur werden verschiedene Ansätze diskutiert, um fehlertolerante OLED-Leuchtelemente herzustellen. Ein Weg ist die Herstellung eines Flächenbauelementes aus verschiedenen kleineren Einzelementen. Diese sind vergleichbar einem Display separat ansteuerbar. Wird die Größe dieser Elemente verkleinert bzw. mittels Difusorelementen das emittierte Licht gleichmäßig verteilt, so dass defekte Elemente mit dem bloßem Auge nicht erkennbar sind, dann wirken sich einzelne Punktdefekte visuell nicht aus und ermöglichen den Betrieb des Bauelementes [28]. Die Aneinanderreihung von vielen OLED-Elementen in Gruppen, die innerhalb dieser parallel und die Gruppen untereinander in Reihe verschaltet sind, wurde in dem Patent von Strip [126]

vorgestellt. Mit dieser Anordnung kann ein Kurzschluss bzw. offener Kontakt einer einzelnen OLED nicht das gesamte Flächenbauelement unbrauchbar machen, sondern beeinflusst massgeblich nur das defekte Element. Dies führt zu einem fehlertoleranteren Bauelement, welches an den Defektstellen kein Licht emittiert, weshalb dieses sehr klein strukturiert oder durch Diffusorelemente, wie zuvor beschrieben, unkenntlich gemacht werden muss. Ein anderer Ansatz zur Strukturierung von großflächigen OLED-Bauelementen wurde in einem Patent von Blochwitz-Nimoth et al. beschrieben [11]. Dabei werden die Anoden lateral in Streifenform abgebildet und sorgen dafür, dass im Falle von Kurzschlüssen der Anodenschichtwiderstand zu einer Strombegrenzung in diesem Element führt. Die Anordnung wirkt wie der Ansatz von Strip in lokalen Elementen, hat aber den Vorteil, dass nur die Anoden fein strukturiert werden müssen. In der Anwendung werden wiederum Diffusorelemente benötigt, damit die defekten Bereiche nicht wahrgenommen werden können.

Um Kurzschlüssen innerhalb einer OLED zwischen Anode und Kathode entgegenzuwirken, wurde von Tyan et al. [136] vorgeschlagen, eine anorganische Zwischenschicht definierten Widerstandes auf die Anode aufzubringen. Dadurch lassen sich die durch Kurzschlüsse verursachten Ausfälle reduzieren. Die anorganische Widerstandsschicht, bestehend aus Metalloxiden oder -nitriden, wird konform auf die Anode aufgebracht (zum Beispiel mittels Sputtern). Diese sorgt im Kurzschlussfall innerhalb der OLED durch den Schichtwiderstand für eine Begrenzung des lokalen Stromflusses.

Ein weiteres Verfahren zur Behandlung der Anodenoberfläche ist das Aufbringen einer wenige Nanometer dicken tetraedrisch-amorphen Kohlenstoffschicht (ta-C) durch einen gefilterten Vakuumkathodenbogenprozess [17]. In dieser Veröffentlichung wurden als Ursache für den schnellen Ausfall der OLED-Bauelemente ITO-Spitzen erkannt, die in der OLED zu erhöhten Feldstärken führen. Zusätzlich zur Überdeckung der Spitzen wird eine Glättung durch den Sputterprozess der Schicht vermutet, da bereits eine 0,5 nm dicke ta-C-Schicht zu einer signifikanten Reduktion der maximalen Rauigkeit führt [17]. Die Injektion von Ladungsträgern in die organischen Schichten wurde verbessert, ebenso wie eine Sauerstoffkontamination aus dem ITO in das organische Material verhindert wurde.

Neben dem eben benannten Beschichten der Anode mit ta-C wird in der Veröffentlichung von Chua et al. [20] das Aufbringen einer wenige Nanometer dicken Parylenschicht auf das ITO beschrieben. Dieser elektrische Isolator wird in einem Beispiel mittels CVD-Verfahren als ca. 3 nm dicke Schicht aufgebracht. Die Parylenschicht hat glättende Wirkung und führt zu einer gleichmäßigeren Strominjektion, die die Migration von Elektrodenmaterial unterdrückt und zu einer verbesserten Diodenzuverlässigkeit insbesondere bei hohen Stromdichten führt. Das Aufbringen einer zweiten Parylenschicht auf die organischen Schichten vor der Kathodendeposition konnte die Bildung von nichtemittierenden Gebieten verringern.

Eine Methode zur nachträglichen Konditionierung der präparierten Bauelemente wurde von Kim et al. vorgestellt [67]. Die OLEDs werden dabei einer temperierten Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt. Dieses als APOM (Accelerated pre-oxidation me-

thod) bezeichnete Verfahren führt zu einer Heilung von Kurzschlüssen, die durch Defekte in den Schichten hervorgerufen werden. Der Nachweis wird über eine Verringerung der Leck- bzw. Sperrströme erreicht. Die Voroxidation erfolgt durch Öffnungen in der Kathode an den Defekten, dadurch kommt es in diesen Bereichen zu einer Passivierung der Kathode am Kontakt zu den organischen Schichten. Die potentiellen Kurzschlüsse werden unschädlich gemacht, bevor diese im Betrieb der OLED wirksam werden.

Das besondere Interesse dieser Arbeit wird auf das Interface zwischen der organischen Schicht und der Anode gelegt. In Abschnitt 7.1 werden die Defekte klassifiziert und deren Auswirkungen auf OLED-Bauelemente untersucht. Dabei wird gezeigt, dass neben Defekten, die durch die Beschichtung mit den organischen Materialien bzw. der Kathode entstehen, hauptsächlich Defekte des Substrates und der Anode kritisch beim Aufwachsen der OLED-Materialien sind.

Die Elektroden transportieren den Strom in lateraler Richtung in die aktive Fläche des OLED-Bauelementes hinein. In vertikaler Richtung ist der differentielle Widerstand durch die Diode gegeben. Bei einem Defekt innerhalb der Schichten der OLED kommt es zu einem Kurzschluss zwischen Anode und Kathode, der zu einem erhöhten Stromfluss in diesem Bereich führt und somit einen Spannungsabfall in diesem Gebiet verursacht. In einem durch Kurzschluss vom Ausfall gefährdeten OLED-Bauelement muss verhindert werden, dass sich ein Strompfad zwischen Kathode und Anode ausbilden kann. Dieser Strompfad hat einen gegenüber dem OLED-Innenwiderstand verringerten Widerstandswert und sorgt für einen erhöhten Stromfluss im Defekt. Ist dieser Wert gegenüber der OLED so gering, dass ein Spannungsabfall unter die Schwellspannung stattfindet, dann ist das Bauelement ausgefallen, da kein Licht mehr emittiert werden kann. Der Widerstand der Schicht muss in vertikaler Richtung gegeben sein, um als strombegrenzendes Element wirken zu können. In lateraler Richtung darf der Widerstand nicht geringer sein, da sonst ein unkontrollierter Stromfluss um den Defekt führen würde. Idealerweise sollte die Schicht isotrope optische und elektrische Eigenschaften aufweisen, wie es bei organischen Schichten zumeist der Fall ist [50].

Das Ziel muss sein, den Strom im Defekt so zu begrenzen, so dass kein nennenswerter Spannungsabfall im Defektfall eintritt und das Bauelement seine Funktion erhalten kann. Der Ansatz dieser Arbeit geht einen Schritt weiter als die vorher aufgeführten Verfahren, da eine integrierte Lösung vorgeschlagen und realisiert wird. Die Unterschiede zu den in der Literatur bekannten Systemen bestehen im Aufbau aus organischen Schichten und der Betrachtung des arbeitspunktabhängigen Widerstandes der OLED. Bisherige Verfahren haben den Nachteil, dass ein zusätzliches Material oder Materialsystem in den OLED-Stapel eingebaut werden muss, was den Fertigungsaufwand erhöht. Bei dem im Nachfolgenden vorgestellten Ansatz werden Materialien verwendet, die auch in OLEDs eingesetzt und mittels der OVPD-Technologie abgeschieden werden.

## 4 Experimenteller Aufbau und Versuchsdurchführung

*Die Versuchsanlage, die für die großflächige Herstellung von organischen Bauelementen spezifiziert und hergestellt wurde, wird dargestellt und auf deren Besonderheiten eingegangen. Anschließend wird das Messsystem, welches zur in situ Schichtdickenbestimmung innerhalb der Versuchsanlage entwickelt und eingesetzt wurde, gezeigt und eingehend in Aufbau und Funktion beschrieben. Die zur Charakterisierung der Schichten verwendeten Messsysteme werden vorgestellt.*

### 4.1 Aufbau der Beschichtungsanlage

Die in dieser Arbeit verwendete Versuchsanlage wurde zur Herstellung von organischen Bauelementen auf Substraten der Größe von 370 x 470 mm<sup>2</sup> (GEN2) spezifiziert, gemeinsam von den Firmen Sunic System, Inc. und Aixtron AG gefertigt und am IPMS installiert (siehe Abbildung 4.1). Das Fertigungssystem umfasst folgen-

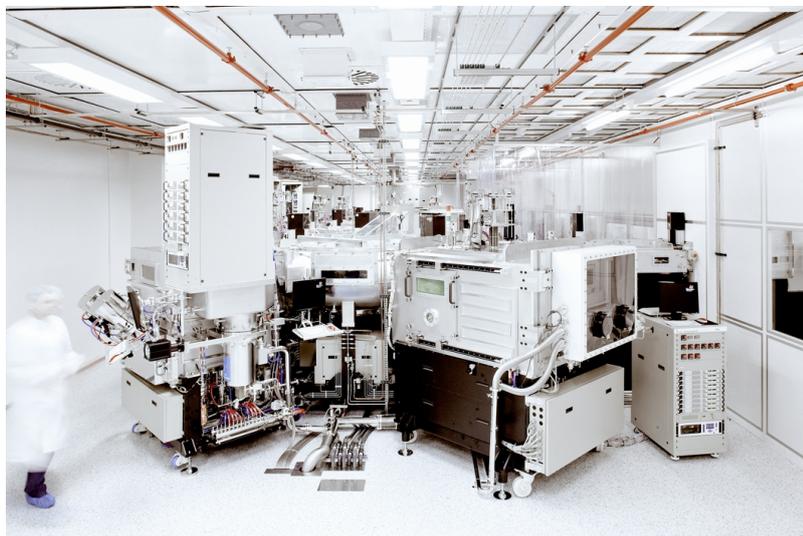


Abbildung 4.1: Die Versuchsanlage am Fraunhofer IPMS.

de Elemente des Kernprozesses der OLED-Herstellung, die im Prozessflussdiagramm (Abbildung 4.2) zusammengefasst dargestellt werden. Diesem Prozessfluss vorgela-

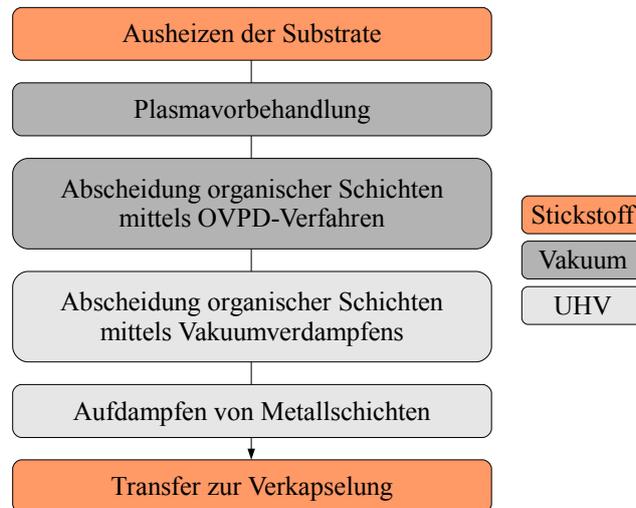


Abbildung 4.2: Prozessfluss der OLED-Herstellung.

gert ist die Substratpräparation, bei der optional eine Strukturierung von TCO-beschichteten Gläsern erfolgt und eine nasschemische Reinigung durchgeführt wird. Diese Prozessschritte laufen im Reinraum der Klasse ISO 4-5 der ISO-Norm 14644-1 ab.

#### 4.1.1 Konzept

Das Konzept der in dieser Arbeit betrachteten Versuchsanlage ist konsequent auf die großflächige Beschichtung ausgelegt und im Hinblick auf Beleuchtungs-, Signal- und Photovoltaikanwendungen konstruiert. Die komplette Vorbehandlung und Beschichtung findet vollgekapselt in einer Vakuumbeschichtungsanlage mit vor- und nachgelagerten Modulen unter einer Stickstoffatmosphäre statt.

Die Kombination verschiedener Abscheideverfahren zur Aufbringung organischer Materialien auf Basis der kleinen Moleküle ist in dieser Form und Größe der Anlage einzigartig. Die Morphologie organischer Schichten mittels Parameterveränderung in der OVPD zu kontrollieren, ist im Zusammenhang mit hohen erreichbaren Abscheideraten und gleichzeitig hoher Materialausnutzungseffizienz möglich. Dies stellt eine Schlüsselkomponente zur Anpassung der OLED-Bauelemente an unterschiedliche Elektrodenuntergründe dar. Gleichzeitig bietet die Beschichtungsanlage fünf Module mit Hochvakuum-Punktverdampferquellen (OC#1–5) zur Abscheidung von organischen Materialien und ein Modul mit einer Linearverdampferinheit (OC#6). Das Cluster-Anlagenkonzept ermöglicht die Trennung der Abscheideprozesse untereinander und vom Transfer der Substrate zwischen den Modulen. Durch die Verwendung dieses Anlagenkonzeptes ist die Integration von Prozessen, die in unterschiedlichen

Druckbereichen arbeiten, möglich. Die komplette Prozessintegration innerhalb der Vakuumanlage ermöglicht ein störungsfreies Aufwachsen verschiedenster organischer Materialien mit den Verfahren der OVPD und der VTE. Die Prozessmodule sind durch ein System von Transfermodulen mit Robotertransfersystemen und Puffermodulen verbunden (siehe Abbildung 4.3). Neben den Prozessmodulen zur Erzeugung

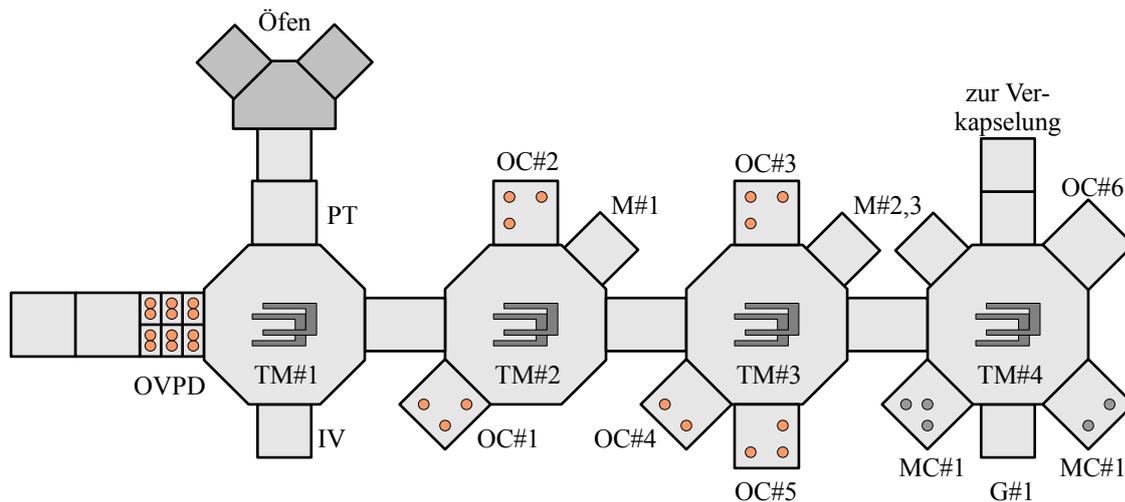


Abbildung 4.3: Übersicht über die Module der Versuchsanlage mit Transfermodulen (TM), Plasmavorbehandlungsmodul (PT), Wendekammer (IV), Modulen für die organische (OC) und metallische Schichtabscheidung (MC), Maskenlagern (M) und Glaslager (G).

von organischen Schichten sind als Einschleusemodule für die Substrate Umluftöfen installiert. Diese dienen zum Ausheizen und der Entfernung von oberflächlich gebundenem Wasser. Gleichzeitig findet ein Transfer von der Umgebungsluft des Reinraumes in eine inerte Stickstoffumgebung statt. Nach dem Evakuieren werden die Substrate im Vakuum einer Plasmavorbehandlung (PT) unterzogen. Die eigentliche Abscheidung der organischen Schichten wird im Anschluss im OVPD-Modul bzw. im Hochvakuum innerhalb der OC-Kammern durchgeführt. Anschließend wird die zweite Elektrode in den Metallkammern abgeschieden (MC#1, 2).

Zur strukturierten Abscheidung von Materialien werden Schattenmasken, bestehend aus dünnen Metallfolien mit einer Stärke von einigen 100  $\mu\text{m}$ , eingesetzt, die mit geätzten oder gelaserten Öffnungen versehen sind. Das Schattenmaskenmanagement für die Prozesskammern findet in jedem einzelnen Cluster statt und wird über einen Maskenvorrat (M) gespeist. Dies ermöglicht die individuelle Bestückung jedes einzelnen Moduls und bietet Platz, um Ersatzmasken vorzuhalten, die bei entsprechender Belegung der Masken mit Material ausgetauscht werden können. Ebenso ist ein relativ schneller Wechsel des Substratlayouts möglich, indem die Masken ausgetauscht

werden. Das Clusterkonzept ermöglicht die querkontaminationsfreie Abscheidung einer Schicht ohne den Einfluss von Materialien benachbarter Module. Des Weiteren ist die gezielte Kontrolle des Druckes in der Prozesskammer bis hin in den UHV-Bereich möglich.

### 4.1.2 Module

Die einzelnen Anlagenteile können unterschieden werden in Prozessmodule, die für die eigentliche Erzeugung der OLED-Einzelschichten benötigt werden und Module, die zum Transport der Substrate innerhalb der Anlage, der Bereitstellung von Schattenmasken oder als Zwischenpuffer dienen.

#### Plasmavorbereitung

In diesem Modul findet die Plasmavorbereitung mittels der induktiv-gekoppelten Plasmaquelle, einer sogenannten ICP-Quelle statt. Als Arbeitsgase können Argon (Ar) und/oder Sauerstoff (O<sub>2</sub>) eingesetzt werden. Die Prozesskammer ist in den differentiellen Pumpprozess eingebunden, bei dem über mehrere Druckstufen in nacheinanderfolgenden Modulen die Substrate von Normaldruck ins Vakuum überführt werden. Die Vorbereitung der Substrate ist notwendig, um angelagerte Reste von Wasser oder organische Rückstände zu entfernen und ermöglicht die Austrittsarbeit des ITO zu erhöhen [83].

#### Organische Schichtabscheidung mittels OVPD

Das OVPD-Modul ist ein eigenständiges System, welches an die Cluster-Anlage über einen Flansch mit Vakuumventil angebunden ist. Die Be- und Entladung von Substraten erfolgt über die Robotertransportsysteme des Clusters. Das Substrat muss vor der Be- und nach der Entladung gewendet werden. Ein Invertermodul ist angeschlossen, welches das Substrat entsprechend dreht, damit es in der OVPD-Kammer von oben und in den anderen Prozesskammern von unten beschichtet werden kann. Das OVPD-Modul besteht aus der Depositionskammer mit angeschlossenem Maskenmagazin und separater Maskenschleuse. Das Maskenmagazin dient der Bereitstellung von Schattenmasken während des Prozesses und als Station des Shutters während der Deposition. Ein Austausch der Schattenmasken ist über die Maskenschleuse möglich, ohne die Prozesskammer belüften zu müssen.

Die Depositionskammer beinhaltet sämtliche Komponenten zur Abscheidung von organischen Materialien inklusive dem Gasverteiler, bezeichnet als „Duschkopf“ (engl. CCS - „Close coupled Showerhead“), der Mixereinheit samt Zuleitungen und den Öfen, in denen sich die eigentlichen Quellen befinden, die mit den organischen Materialien befüllt sind. Insgesamt sind 6 Öfen vorhanden, die jeweils zwei Quellen fassen, so dass maximal 12 verschiedene organische Materialien eingebaut werden können.

In den Quellen wird das Material auf mehreren Schalen verteilt, um die Oberfläche, die mit dem Trägergas in Berührung kommen kann, zu vergrößern. Die Öfen und der Rest des Gastransportsystems können auf bis zu 450 °C temperiert werden, so dass auch Materialien mit hohen Verdampfungstemperaturen genutzt werden können. Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Der „Duschkopf“ ermöglicht die homogene Deposition organischen Materials über die komplette Fläche des Substrates, ohne dass eine Rotation desselben notwendig ist [87]. Die geheizte Kammer sorgt dafür, dass sich das organische Material nur auf dem gekühlten Substrat abscheidet und es nicht zur parasitären Anhaftung von Materialien in der Kammer kommt.

Um zu verhindern, dass Fremdatome aus dem Restgas in der Prozesskammer beziehungsweise dem Trägergas in die Schichten eingebaut werden, muss hochreiner Stickstoff als Trägermedium verwendet werden. Die Reinheit des aus der Flüssigphase gewonnenen Prozesstickstoffs von 6N wird mittels eines Gasreinigers weiter erhöht bis über 7N, um den Einbau von Fremdatomen in die Schichten zu vermeiden [1].

Die Beschichtung des Substrates innerhalb des Systems läuft über eine Sequenz ab, die von der Ablage des Substrates in der Kammer durch den Roboterarm, dem Ausrichten zur Schattenmaske und dem Andocken an den Kühlblock mit Hilfe eines ESC (Elektro static chuck), abläuft. Während dieses Vorgangs befindet sich ein Hitzeschild zwischen Substrat und Showerhead, um ein Aufheizen des Substrates zu verhindern. Dieser verfährt anschließend in die benachbarte Maskenkammer und gibt das Substrat für die Beschichtung frei. Nach dem eigentlichen Abscheideprozess erfolgt die Entladung des Substrates und Abholung durch den Roboterarm des Clustersystems. Während der Beschichtung können die Parameter (a) Substrattemperatur, über den Kühlblock mit angeschlossenem Kühler, (b) Kammerdruck über ein Drosselventil vor der Vakuumpumpe, (c) Stickstofffluss des Trägergases durch die Quelle und (d) Quellentemperatur des organischen Materials eingestellt werden.

### **Organische Schichtabscheidung mittels thermischen Vakuumverdampfens**

Das thermische Vakuumverdampfen (VTE) wird verwendet, um Materialien im Ultrahochvakuum ( $10^{-7}$  hPa) zu verdampfen. Das Verfahren ist in der Lage hochreine Schichten zu erzeugen, die kontrollierbar ab einigen Nanometern Schichtdicke aufgewachsen werden können.

Die Anlage besitzt fünf Module zur Erzeugung von organischen Schichten, deren Aufbau schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt ist. Diese Kammern sind jeweils bestückt mit 2 bis 3 Punktquellen zur Verdampfung ebenso vieler verschiedener organischer Materialien. Die Quellen werden entsprechend einer Sequenz schrittweise auf Verdampfungstemperatur gebracht, analog zur Beschreibung in [27]. In der Folge wird die Quelle bei konstanter Abscheiderate über die Temperatur geregelt. Die Substratbe- und -entladung erfolgt über das Robotertransportsystem aus einer Pufferkammer oder einer weiteren Beschichtungskammer über das Transfermodul. Die Schattenmaske zur strukturierten Abscheidung wird vor der Beladung des Substrates

aus der Maskenkammer zugeführt und verbleibt für wiederholte Abscheidungen in der Beschichtungskammer. Nach der Ausrichtung des Substrates zur Maske werden die Hauptblende und die Blenden über den entsprechenden Quellen geöffnet, damit das organische Material auf das Substrat gelangen kann. Ohne diese Maßnahme würde beim Be- und Entladen der Roboterarm beschichtet und damit verunreinigt werden, da die Quellen permanent auf Prozesstemperatur verbleiben. Außerdem sind so ein kontrollierter Start und Ende des Beschichtungsvorgangs möglich.

Die Quellen können bei bis zu 600 °C betrieben werden und ermöglichen selbst das Abscheiden von Fullerenen (z.B. C<sub>60</sub>).

### **Metallabscheidung mittels Vakuumverdampfens**

Die Anlage besitzt zwei Kammern zur Abscheidung von Metallen, die mit jeweils zwei beziehungsweise drei Punktquellen bestückt sind. Der Aufbau ähnelt den Kammern zur organischen Schichtabscheidung mittels Vakuumverdampfens, allerdings sind die Punktquellen für einen Temperaturbereich von bis zu 1400 °C zur Abscheidung von Aluminium ausgelegt und die Kammer mit zusätzlichen Kühlblechen ausgestattet, um den Wärmeeintrag auf das Substrat zu minimieren. Die dritte Punktquelle in Metallkammer 1 kann als Hochtemperaturquelle bis 1600 °C zur Verdampfung von LiF (Lithiumfluorid) oder Silber verwendet werden. Zur Abscheidung von dicken Elektrodenschichten aus Aluminium können die beiden Punktverdampfer pro Kammer parallel betrieben werden, womit sich Schichtdicken von mehreren hundert Nanometern innerhalb weniger Minuten herstellen lassen. Die Standzeit des Systems wird durch ein Materialzuführungssystem verlängert, welches Material in den Tiegel der Punktquelle nachführen kann.

### **Verkapselung**

Die Verkapselung der Substrate erfolgt derzeit durch Aufbringen eines Deckglases mit Kavität, welches mittels Klebstoff am Rand der Bauelemente auf dem Substrat fixiert wird und damit eine Versiegelung der aktiven Schichten unter inerten Bedingungen ermöglicht. Diese sogenannte Randverkapselung ist für großflächige und robuste Bauelemente nur bedingt nutzbar, da die Kavität einen Luftspalt bildet, der sich leicht eindrücken lässt (z.B. durch Luftdruckschwankungen oder mechanische Belastung). Dieser undefinierte Kontakt mit der aktiven Fläche kann leicht zur Beschädigung des Bauelementes führen. Außerdem sind die Permeabilitäten von Wasser und Sauerstoff bei großen Umfängen und damit langen Klebenähten zu schlecht. Zum Schutz des OLED-Bauelementes muss eine Permeationsrate von kleiner  $10^{-6}$  g/d/m<sup>2</sup> erreicht werden, die sich nur mit speziellen Messverfahren detektieren lässt [31]. Diese Art der Verkapselung hat außerdem den Nachteil, dass diese starr ist und sich somit nicht für die Anwendung auf flexiblen Substraten eignet.

Neuartige Verkapselungsverfahren werden derzeit entwickelt, um die oben genannten Unwegsamkeiten zu beseitigen und eine verbesserte Verkapselungstechnologie zu entwickeln. Die folgenden Technologien seien dabei erwähnt

- Dünnschichtverkapselung [16]
- Vollflächenverkapselung mit flächigem Klebstoffauftrag und planem Deckglas
- Hybridverkapselung

wobei letztere eine Kombination von Dünnschicht- und Vollflächenverkapselung darstellt.

## 4.2 Messsystem zur spektroskopischen Reflektometrie

Das Messsystem EpiR DA der Firma Laytec wurde ursprünglich für die spektroskopische Reflektometrie an III-V-Halbleitern entwickelt [47, 127]. In der Herstellung von LED und HF-Bauelementen werden diese Sensoren zur Prozesskontrolle beim Aufwachsen von Halbleiterschichten, zum Beispiel in Reaktoren der Firma Aixtron, verwendet. Dabei kann die Schichtdicke und die Schichtzusammensetzung in situ überwacht werden. In dieser Arbeit wird das Basissystem eines EpiR DA für die Untersuchung organischer Halbleitermaterialien evaluiert, modifiziert und angewandt.

### 4.2.1 Aufbau und Funktion

Das System besteht aus mehreren Komponenten, die miteinander über optische und elektrische Verbindungen gekoppelt sind. Das Prinzip des Aufbaus wird in Abbildung 4.4 verdeutlicht.

Als Lichtquelle kommt eine Xenonlampe zum Einsatz. Diese sendet Licht über eine Glasfaser in den Sensorkopf und von dort über Linsen fokussiert auf die Probenoberfläche. Im Sensorkopf befindet sich außerdem ein Strahlteiler, der das senkrecht von der Probe reflektierte Licht über einen halbdurchlässigen Spiegel durch eine Glasfaser zum Detektor leitet. Die Detektorzeile nimmt das Messsignal spektroskopisch auf, das vorher von einer Optik zerstreut wird. Die vom Hersteller angegebenen Daten zum Spektrometer sind in der Tabelle 4.1 zusammengefasst. Der Steuer-PC dient zur Einstellung und Kontrolle von Lampen- und Detektoreinheit. Die Initialisierungssequenz zur Kalibrierung des Detektors übernimmt der PC ebenso, wie die Datenerfassung und Analyse. Die Kalibrierung der Diodenzeile erfolgt durch eine Dunkelmessung, bei der die Blende vor dem Detektor geschlossen wird. Dieses Dunkelspektrum wird bei jeder Messung durch die Software vom Messsignal abgezogen. Die Integrationszeit der Zeile wird durch die Dauer der Öffnung der Blende bestimmt und kann

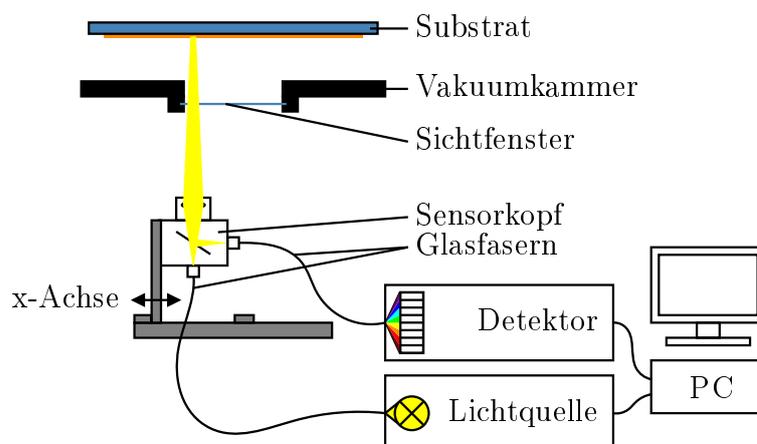


Abbildung 4.4: Aufbau des Reflektometers.

Lichtquelle	XBO Xenon Lampe
Spektroskopischer Wellenlängenbereich (Detektor)	300 bis 770 nm
Spektrale Auflösung	$\pm 5$ nm
Integrationszeit	50 bis 1000 ms
Pixel des Detektors	1024
Typischer Rauschpegel	$< 1$ %

Tabelle 4.1: Technische Daten des EpiR DA, Herstellerangaben [76].

im Bereich von 50 bis 1000 ms vorgegeben werden. Dadurch lässt sich ein gutes Signal/Rauschverhältnis realisieren bzw. verhindern, dass der Detektor in Sättigung betrieben und somit das Messsignal verfälscht wird.

#### 4.2.2 Vergleich mit anderen optischen Messsystemen

Die Messung basiert auf der Methode DRS (Differentielles Reflexionsspektrum), bei der das Reflexionsspektrum der blanken Referenzprobe mit dem Reflexionsspektrum der adsorbierten Schicht auf dem Substrat verglichen wird [96]. Dabei besteht der Spezialfall der spektroskopischen Reflektometrie bei einem senkrechten Einfallswinkel und der Verwendung von unpolarisiertem Licht. Ein anderes Verfahren der spektroskopischen Reflektometrie ist das RAS-Verfahren (Reflexionsanisotropie-Spektroskopie), bei dem in zwei zueinander orthogonalen Richtungen polarisiertes Licht moduliert und bei einer bestimmten Frequenz ausgesandt wird. Ein Lock-in-Verstärker detektiert das Signal entsprechend. Der Einsatz dieses Messverfahrens ist nur bei geordneten Materialsystemen möglich und liefert bei amorphen oder ungeord-

neten Materialien kein auswertbares Signal [42], weshalb es für die zumeist amorphen organischen Schichten nicht eingesetzt werden kann. Ein weiteres Messverfahren ist die Ellipsometrie. Dabei wird ein Einfallswinkel nahe des Brewsterwinkels der Probe gewählt, da in diesem Bereich  $R_p$  sehr gering wird und die Sensitivität auf den senkrecht polarisierten Anteil  $R_s$  am größten ist.

Im Gegensatz zur spektroskopischen Ellipsometrie oder der spektralen Reflexions-/Transmissionsmessung, bei denen monochromatisches Licht variabler Wellenlänge verwendet wird, ist das vorgestellte Reflektometrierfahren sehr schnell und benötigt eine Integrationszeit von wenigen 10 bis 100 ms. Bei den anderen Verfahren wird je nach spektraler Auflösung eine Messzeit von einigen Minuten benötigt. Gegenüber diesen Systemen eignet sich das vorgestellte Reflektometersystem durch den einfachen Zugang zur Probe über ein einzelnes Sichtfenster. Dadurch kann dieses einfach und platzsparend in Vakuumanlagen integriert werden. Das Verfahren der Transmissionsmessung, bei der besonders einfach die Absorption der betrachteten Schicht zugänglich ist, lässt sich nur bei transparenten Substraten und Materialsystemen anwenden. Die Transmissions-, auch in Kombination mit der Reflexionsmessung, ist unerlässlich bei absorbierenden Schichten, wie beispielsweise dünnen Metallfilmen.

## 4.3 Messsysteme zur Untersuchung präparierter Proben

### Rasterkraftmikroskop

Das Rasterkraftmikroskop Dimension 3100 Scanning Probe Microscope der Firma Veeco Inc., im Folgenden abgekürzt mit AFM (Atomic Force Microscope), wird zur Analyse von Oberflächentopologien im Nanometerbereich eingesetzt. Die aufgenommene Oberfläche hat dabei eine Fläche von  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  bei einer Auflösung von  $512 \times 512$  Bildpunkten. Die Messspitze, auch Cantilever genannt, wird ohne Kontakt über die Oberfläche geführt, um diese nicht zu beschädigen. Dies ist insbesondere bei den relativ weichen organischen Schichten notwendig. Dabei werden atomare Kräfte zwischen den Molekülen der organischen Schicht und der Messspitze aufgezeichnet und das Oberflächenprofil der Schicht abgebildet.

Die Schichtraugigkeit, gemessen mit dem AFM, wird mittels zweier Werte wiedergegeben, die die mittlere quadratische Rauigkeit  $R_{RMS}$  der Oberfläche über die gemessene Oberfläche und den Höhenunterschied zwischen höchstem und niedrigstem Messwert  $R_{max}$  beschreiben. Die Bestimmung der Werte erfolgt durch Auswertung der Messdaten in der AFM-Software. Dabei wird  $R_{RMS}$  durch die Gleichung (4.1)

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=0}^N z_i^2} \quad (4.1)$$

berechnet, bei der  $z_i$  die Abweichung der Höhe der Struktur im Messpunkt vom Mittelwert der Höhe über alle Messpunkte beschreibt.  $R_{RMS}$  gibt damit die Standardabweichung der Messdaten vom Mittelwert wieder.

Um die Oberflächenstrukturen anhand von Kennwerten miteinander vergleichen zu können, erfolgt eine statistische Bewertung der AFM-Aufnahmen über eine mathematische Interpretation der Höhendaten  $z(r)$  der Probe mittels der Höhen-Differenz-Korrelationsfunktion  $G(R)$  [36]

$$G(R) = \langle [z(r) - z(r + R)]^2 \rangle. \quad (4.2)$$

Dabei ist  $R$  der Abstand zwischen zwei Höhenpunkten innerhalb der untersuchten Oberfläche. Diese muss in der Ausdehnung größer sein als  $R$ , um Randeffekte zu vermeiden. Die Höhen-Differenz-Korrelationsfunktion steht zur Höhen-Höhen-Autokorrelationsfunktion  $C(R) = \langle [z(r) \times z(r + R)] \rangle$  in enger Beziehung

$$G(R) = 2 [\sigma^2 - C(R)]. \quad (4.3)$$

Die Höhen-Differenz-Korrelationsfunktion unterscheidet die Bereiche  $R \ll \zeta$  und  $R \gg \zeta$ , wobei  $\zeta$  die Korrelationslänge bezeichnet [32]. Im Bereich  $R \ll \zeta$  wird ein Anstieg nach dem Potenzgesetz mit  $g(R) \sim R^{2h}$  angenommen. Der Rauigkeitskoeffizient  $h$  (auch Hurst-Exponent) beinhaltet Informationen über die Oberflächenstruktur. Bei  $R \gg \zeta$  sind die Höhendaten im Abstand  $R$  unkorreliert und gehen bei einem Wert von  $2\sigma^2$  in Sättigung.  $\sigma$  ist ein Maß für die Rauigkeit der Oberfläche und vergleichbar mit  $R_{RMS}$ .

Aus diesen Randbedingungen lässt sich auf die Höhen-Differenz-Korrelationsfunktion eine Modellfunktion  $g(R)$  mit den drei Parametern mittlere quadratische Rauigkeit  $\sigma$ , Rauigkeitskoeffizient  $h$  und laterale Korrelationslänge  $\zeta$  beschreiben [36]:

$$g(R) = 2\sigma^2 \left[ 1 - \exp \left( - \left( \frac{R}{\zeta} \right)^{2h} \right) \right]. \quad (4.4)$$

In Abbildung 4.5 ist der Verlauf der Modellfunktion für eine reale Probe dargestellt und die einzelnen Parameterbeziehungen sind erkennbar. Diese Abbildung wird auch als Variogramm bezeichnet. Ist der Rauigkeitskoeffizient  $h$  nahe 1, so ist die Oberfläche sanft geschwungen, ist diese nahe 0, so weist die Oberfläche scharfe Strukturen auf. Vor der Auswertung werden die aufgezeichneten Probendaten sphärisch korrigiert und die Verkippung eliminiert, da ansonsten kein Plateau der Höhenabweichungsfunktion bei steigenden  $R$ -Werten entsteht, sondern  $G(R)$  stetig steigt, welches die Interpretation mittels der Modellfunktion Gleichung (4.4) erschwert. Der zur Auswertung verwendete Softwarealgorithmus wurde vom Fraunhofer IST zur Verfügung gestellt. Diese in C programmierte Software ist hinsichtlich Cache-Zugriffen optimiert und erlaubt eine schnelle Berechnungszeit [137]. Die Anzahl der Berechnungen ska-

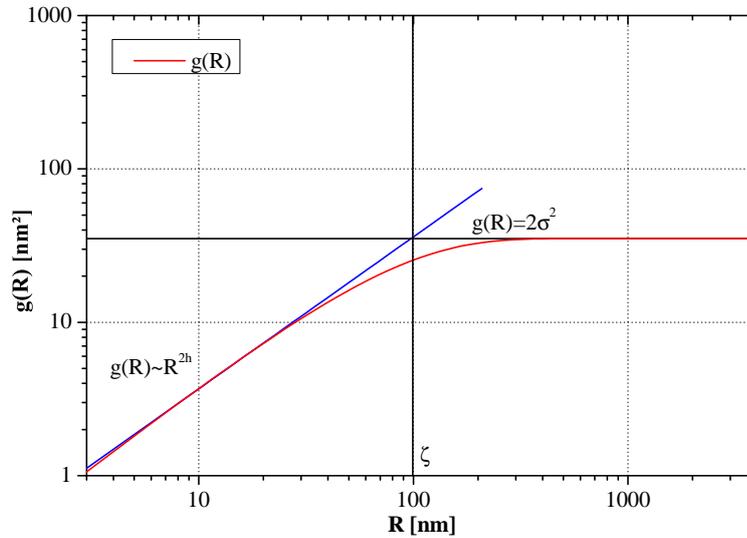


Abbildung 4.5: Verlauf der Modellfunktion  $g(R)$  für eine reale Probe mit den Parametern  $\sigma$ ,  $h$  und  $\zeta$ .

liert dabei mit der Kantenlänge  $n$  hoch vier oder mit der Gesamtpunktzahl  $(n \cdot n)^2$  hoch zwei. Die Anwendung auf TCO-Schichten mit verschiedenen Korngrößen und -strukturen wurde von Ulrich et al. vom Fraunhofer IST gezeigt [138].

## Ellipsometer

In Abschnitt 2.4.1 werden die Grundlagen der spektroskopischen Ellipsometrie erklärt. In dieser Arbeit kommt ein Ellipsometer des Typs DUV-VASE (Hersteller: J.A. Woollam Co., Inc.) mit einer Erweiterung für den DUV- und den NIR-Bereich zum Einsatz. Der Wellenlängenbereich, der erfasst werden kann, liegt im Bereich von 193 bis 1700 nm [143]. Der einstellbare Winkel  $\phi$  der Anordnung kann im Bereich von 15 bis 90° variiert werden.

Die Ellipsometrie eignet sich zur Bestimmung der optischen Konstanten und der Schichtdicke der untersuchten Schichten. Die Schichtdickenverteilung wird über die Substratdiagonale oder über das gesamte Substrat hinweg gemessen. Die Abweichung der Schichtdicke wird dabei nach folgender Gleichung bestimmt

$$\Delta d = \frac{d_{max} - d_{min}}{d_{max} + d_{min}}, \quad (4.5)$$

bei der die minimale ( $d_{min}$ ) und maximale ( $d_{max}$ ) Schichtdicke über den Messbereich bestimmt wird. Die Angabe der Schichtdickenabweichung erfolgt in Prozent des Mittelwerts, der aus der niedrigsten bzw. höchsten gemessenen Dicke bestimmt

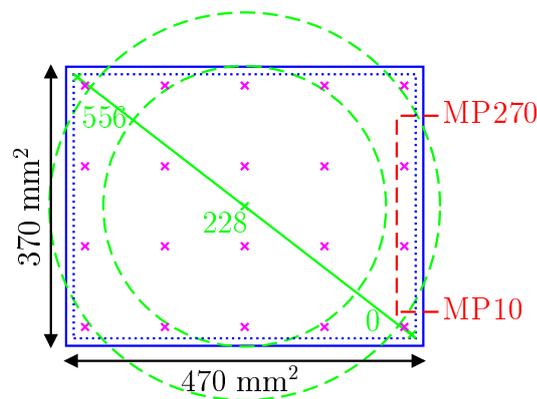


Abbildung 4.6: Darstellung der Messpositionen über die Substratoberfläche mit eingezeichnetem umlaufendem Randausschluss von 15 mm und Messdiagonale für die Punktquellen über eine Distanz von 556 mm – die Kreuze kennzeichnen die Verteilung der 20 Messpunkte für die OVPD.

wird und die Abweichung nach unten bzw. oben von diesem Wert kennzeichnet. In Abbildung 4.6 ist die Messdiagonale für die Bestimmung der Schichtdickenverteilung für die Punktquellen über eine Distanz von 556 mm dargestellt. Der Randausschluss der Beschichtung ist mit 15 mm spezifiziert, weshalb eine nutzbare Fläche auf dem Substrat von  $340 \times 440 \text{ mm}^2$  zur Verfügung steht, innerhalb der die Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten sichergestellt sein müssen. Zusätzlich sind die vom in situ Reflektometriesystem anfahrbaren Positionen mit eingezeichnet, ebenso die Rotationssymmetrie, die sich durch die Drehung des Substrates um dessen Zentrum während der Beschichtung mittels Punktquellen ergibt. Bei der Beschichtung mittels OVPD-Verfahren befindet sich das Substrat stationär in der Anlage und die Schichtdickenverteilung wird über das gesamte Substrat an mindestens 20 Positionen überprüft.

### Weißlichtinterferometer

Das optische Profilmesssystem Wyko NT1100 der Firma Veeco Instruments Inc., USA wird zur Untersuchung der Oberflächentopologie der präparierten Proben eingesetzt. Als Lichtquelle kommt eine Weißlichthalogenlampe zum Einsatz. Über die optische Phasenverschiebung kann die Probe mit Hilfe der Interferometrie in vertikaler Richtung untersucht werden, um Höhenunterschiede von 0,1 nm zu detektieren [140]. Die Reflektivität der untersuchten Probe kann dabei im Bereich von 1–100 % liegen.

### Infrarotkamera

Die Infrarotkamera Variotherm Head von der Firma Jenoptik wurde zur Untersuchung von OLED-Bauelementen im Betrieb verwendet. Die Kamera arbeitet im Spektralbereich von 3,4–5,0  $\mu\text{m}$  und besitzt ein PtSi-Photodiodenfeld mit einer Auflösung von 256 x 256 Bildpunkten, das von einem Stirlingmotor auf Betriebstemperatur gekühlt wird [57]. Der detektierbare Temperaturbereich liegt zwischen -25 und 1200 K mit einer Auflösung von 0,1 K. Die elektrische Ansteuerung erfolgt über eine separate Spannungsquelle. Die Identifikation von Kurzschlussdefekten auf den OLED-Bauelementen wird durch eine beobachtbare Temperaturerhöhung der betreffenden Stellen ermöglicht.

### LIV-Messsystem

Das System zur Messung der LIV-Kennlinien mit der Bezeichnung DMS 401 wurde von der Firma Autronic Melchers speziell für die Messung von OLED Bauelementen und Displays hergestellt [3]. Es beinhaltet eine steuerbare Spannungsquelle mit integriertem Multimeter zur elektrischen und das Spektrometer CCDSpect 2 zur optischen Charakterisierung der OLED-Proben. Zur Bestimmung von Emissionsspektren und der Leuchtdichte wird ein CCD-Detektorfeld mit 1024 Elementen im sichtbaren Bereich von 380 bis 800 nm und einer spektralen Auflösung von 2 nm verwendet. Mit dem System kann außerdem eine winkelabhängige Emissionsmessung durchgeführt werden, bei der die Probe unter verschiedenen Winkel von 0–80° vermessen wird.

### Ulbrichtkugel

Die Ulbrichtkugel dient zur Messung der emittierten Strahlung eines Bauelementes. Dabei wird die Abstrahlung durch die Integration in alle Raumwinkel erfasst und ermöglicht den Gesamtlichtstrom aufzunehmen. Das Gerät ISP1000 Kugel der Firma Instrument Systems beinhaltet das Spektrometer CAS140-B. Mit dem Gerät sind die Leistungseffizienz  $\eta_p$  der Bauelemente und die Farbkoordinaten  $x$  und  $y$  nach der CIE-Normfarbtafel von 1931 der Commission Internationale De L'Eclairage (CIE) und der Farbwiedergabewert CRI (engl. Color rendering index) ermittelbar. Die Farbortkoordinateninformation ist besonders von Interesse, wenn mehrere OLED-Module miteinander kombiniert werden sollen, da hierbei die Empfindlichkeit des menschlichen Auges sehr genau ist und bereits kleinste Abweichungen auffallen. In empirischen Untersuchungen von MacAdam wurde dies nachgewiesen [85].

## 5 Spektroskopische Reflektometrie an organischen Schichten

*In diesem Kapitel wird ein auf der spektroskopischen Reflektometrie basierendes optisches Verfahren zur Charakterisierung von organischen Schichten genutzt. Ziel ist es, das Verfahren auf Einzelschichten anzuwenden, um Schichtdickeninformationen zu gewinnen und im Nachfolgenden auf Mehrschichtsysteme zu überführen, um damit ganze OLED-Schichtsysteme zu charakterisieren. Das Verfahren bietet im Gegensatz zu anderen Methoden die Möglichkeit zur schnellen Erfassung der Messdaten und eine einfache Integration in Beschichtungsanlagen. Die Auswertung der Spektren erfolgt auf Basis von optischen Schichtmodellen, die durch Ellipsometriemessungen und Auswertung an Einzelschichten erzeugt werden. Mit diesen Modellen für die unterschiedlichen Schichten ist es möglich, mit Hilfe einer Software Reflexionsspektren auszuwerten und mathematisch die dielektrischen Funktionen anzupassen, um die gewünschte Schichtdickeninformation zu erhalten. Die Verwendung von dotierten Schichten innerhalb eines Bauelements wird untersucht und der Einfluss einer Farbermitterdotierung am Beispiel eines orange/roten Emitters verdeutlicht. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist die hohe Sensitivität auf relative Schichtdickenschwankungen und damit die Möglichkeit der schnellen Erkennung von Prozessschwankungen.*

### 5.1 Integration in Versuchsanlage

Vor der Integration des Sensorsystems in die Clusteranlage wurden Vorversuche an der VES400/13 (Hersteller Applied Materials, vormals Applied Films), einer vertikalen In-line-Beschichtungsanlage zur Herstellung organischer Leuchtdioden, durchgeführt. Der Aufbau und die Funktionsweise der Beschichtungsanlage wurden ausführlich in der Dissertation von Schreil [113] und der Messaufbau in [139] beschrieben.

Die Integration des Reflektometriemesssystem in die Versuchsanlage erfolgte in Zusammenarbeit mit dem Anlagenhersteller Sunic. In mehreren Puffermodulen zwischen den Transferkammern wurden Sichtfenster integriert und in einem Modul das Sensorsystem installiert. Die Sicht auf das Substrat erfolgt von unten, da die Substrate mit der beschichteten Seite nach unten in der Kammer liegen (siehe Abbildung 4.4). Die Integration des Sensorsystems EpiR DA (siehe Abschnitt 4.2) erfolgte in das Über-

gabemodul zwischen den beiden Transfermodulen 3 und 4 (siehe Abbildung 4.3 der Versuchsanlage). Ein direkter Einbau des Sensorsystems in ein Prozessmodul, in dem organische Schichten deponiert werden, war aus konstruktiven Gründen nicht möglich. Außerdem sind die Messbedingungen bei rotierendem Substrat nicht konstant.

Die Installation im Übergabemodul ermöglicht die Untersuchung des Substrates nach jeder Einzelschicht oder Schichtfolge unter Vakuumbedingungen. Der Anbau des Sensorsystems inklusive der Linearverfahreinheit erfolgte an die Unterseite des Übergabemoduls. Das eingebaute Schauglas hat die Abmessungen  $44 \times 302 \text{ mm}^2$  und ermöglicht, auf Grund des zusätzlich montierten Glasdetektionssensors, Messungen der Reflektivität des Substrates auf einer Länge von ca. 270 mm.

## 5.2 Definition der Referenzprobe

Der Messablauf besteht, wie in Abschnitt 2.4.2 beschrieben, aus zwei Messungen. Die erste Messung nimmt das Intensitätsspektrum  $I_{ref}$  der nicht beschichteten Probe (Referenz) auf. Diese besteht in dieser Arbeit aus einer 100 nm dicken Aluminiumschicht, welche in der Versuchsanlage auf ein Glassubstrat aufgedampft wurde. Die zweite Messung des Intensitätsspektrums  $I_{be}$  erfolgt nach der Beschichtung und gibt neben der Reflektivität des Aluminiumuntergrundes noch Informationen der zu untersuchenden Schicht wieder. Bei den Messungen wird eine Integrationszeit von 100 ms für die Diodenzeile des Detektors verwendet. Die Flachglassubstrate sind Kalk-Soda-Gläser, die eine Stärke von 0,7 mm haben und auch in der LCD-Industrie eingesetzt werden.

Die optischen Eigenschaften der Aluminiumschicht müssen genau bestimmt werden, damit Fehler im Auswertemodell durch nicht hinreichend genaue Abbildung des Untergrundes vermieden werden. Die Bestimmung der optischen Eigenschaften einer Aluminiumschicht ist nicht trivial, da im vorliegenden Fall keine Untersuchung in der Versuchsanlage unter Vakuumbedingungen möglich ist und die Referenzprobe der Umgebungsluft ausgesetzt werden muss, um diese mit Hilfe des Ellipsometers zu untersuchen. Bei diesem Vorgang kommt es zur Ausbildung einer natürlichen Oxidschicht an der Grenzfläche Aluminium / Luft [56] durch Reaktion mit Wasser und Sauerstoff. Die optischen Konstanten werden mittels VASE-Ellipsometrie und Modellbildung aus einem Glas / Aluminium / Aluminiumoxid-System ermittelt. Dabei wird die Probe in einem Spektralbereich von 280 bis 1050 nm mit einer Auflösung von 10 nm unter drei Einfallswinkeln von 60, 65 und 70° vermessen. Aus diesen Daten erfolgte die Berechnung der Reflektivitätskurven der Oberfläche. In Abbildung 5.1 werden die Daten mit und ohne Oxidschicht dargestellt und mit den Literaturwerten von Palik [99] verglichen. Die optischen Konstanten der Aluminiumoxidschicht ( $Al_2O_3$ ) stammen aus der Referenz [81] und sind ebenso, wie die von Aluminium (Palik) bereits in der Materialdatenbank der WVASE32-Software hinterlegt. Die ermittelten optischen Konstanten und Reflektivitätsverläufe der Aluminiumschicht aus

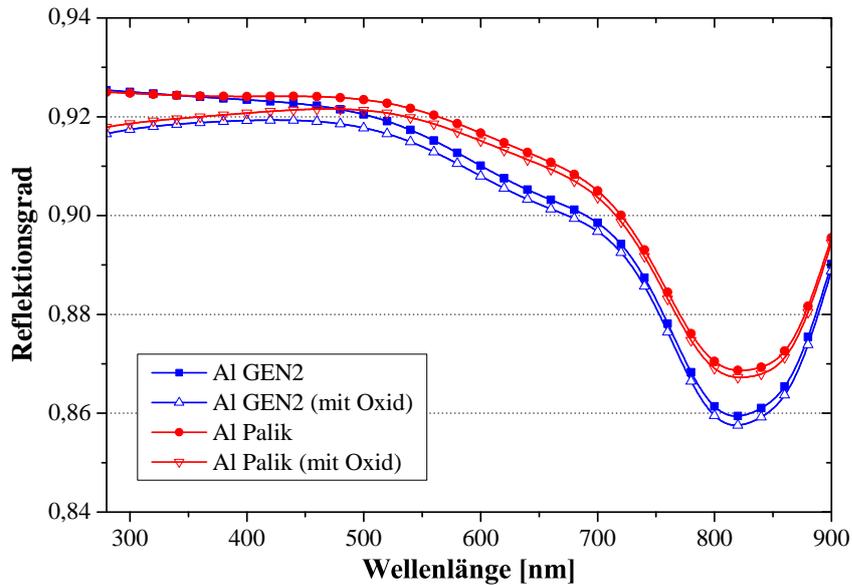


Abbildung 5.1: Reflexionsgrad  $R_{al}$  einer aufgedampften Aluminiumschicht aus Versuchsanlage (GEN2) im Vergleich zum Literaturwert (Palik [99]) jeweils als reine Aluminiumoberfläche bzw. mit einer dünnen Aluminiumoxidschicht belegt ( $d=3,7\text{nm}$ ).

der Versuchsanlage stimmen sehr gut mit den Literaturdaten überein. Auch konnte durch die Auswertung die natürliche Oxidschicht mit einer Schichtdicke von  $3,7\text{ nm}$  nachgewiesen werden, die sich an Umgebungsluft ausbildet. Im weiteren Verlauf werden bei der Auswertung der Messdaten aus dem EpiR DA die optischen Konstanten von Aluminium (*AlGen2*) verwendet und die Oxidschicht herausgerechnet, da die Beschichtungen bzw. Messungen ohne Unterbrechung des Vakuums erfolgen.

In den Modellberechnungen ist es nachfolgend erforderlich, die optischen Eigenschaften der Referenzprobe zu beachten. Der in Gleichung (2.67) aus Abschnitt 2.4.2 ermittelte Reflexionsgrad  $R(\lambda)$  der beschichteten Probe bezieht sich auf einen idealen Spiegel mit  $R = 1$  über den gesamten Wellenlängenbereich. Bei Nutzung der Aluminiumschicht als Referenzprobe muss deren Reflexionsgrad  $R_0(\lambda)$  beachtet werden

$$\frac{R(\lambda)}{R_0(\lambda)} = \frac{I_{be}(\lambda)}{I_{ref}(\lambda)}. \quad (5.1)$$

Das ermittelte Spektrum  $R(\lambda)/R_0(\lambda)$  beinhaltet die Referenz  $R_0(\lambda)$ , die dem oben ermittelten Aluminiumspektrum  $R_{al}(\lambda)$  entspricht. Dabei werden die Intensitätsspektren der Referenz  $I_{ref}(\lambda)$  und der beschichteten Probe  $I_{be}(\lambda)$  mit dem Sensorsystem aufgenommen. In den nachfolgenden Berechnungen wird in die Analyse der Spektren aus dem Laytecmesssystem der Reflexionsgrad von Aluminium  $R_{al}(\lambda)$  einbezogen.

Die Gleichung (5.1) wird umgestellt

$$R(\lambda) = \frac{I_{be}(\lambda)}{I_{ref}(\lambda)} \cdot R_{al}(\lambda) \quad (5.2)$$

und ergibt das Spektrum der Schicht bzw. des Schichtsystems unter Berücksichtigung der optischen Eigenschaften der Probe, welche als Referenz verwendet wird. Dieses Spektrum wird als Eingangsgröße in der Auswertesoftware WVASE32 verwendet.

### 5.3 Qualifikation von organischen Einzelschichten

In diesem Abschnitt wird die Bestimmung der Schichtdicke organischer Einzelschichten erläutert und die experimentellen Ergebnisse gezeigt. Dazu wird als Erstes das Messprinzip und die Methode beispielhaft anhand der zwei typischen OLED-Materialien  $\alpha$ -NPD und Alq<sub>3</sub> erprobt.

Die optischen Konstanten dieser beiden Materialien werden mittels VASE-Ellipsometrie an Schichten der Solldicke von 60 nm durch Auswertung entsprechend dem Aufbau der Probe Glas / Aluminium / organische Schicht ermittelt. Dabei wird die organische Schicht durch mehrere Oszillatoren beschrieben und die dielektrische Funktion entsprechend den Parametern  $\Psi$  und  $\Delta$  aus den Experimentaldaten, wie in Abschnitt 2.4.3 beschrieben, ermittelt. Die Reflektometerdaten sind unzureichend zur Bestimmung der dielektrischen Funktion, da die Auswertung nach Gleichung (2.68) mit Hilfe des Parameters  $R$  bei senkrechtem Einfall unterbestimmt ist. Die VASE-Messungen liefern die Parameter  $\Psi$  und  $\Delta$  bei drei verschiedenen Einfallswinkeln. Damit ist die Bestimmung der optischen Konstanten an einer einzelnen Probe möglich [146]. Ein Vergleich der resultierenden Daten mit [50] liefert nahezu identische

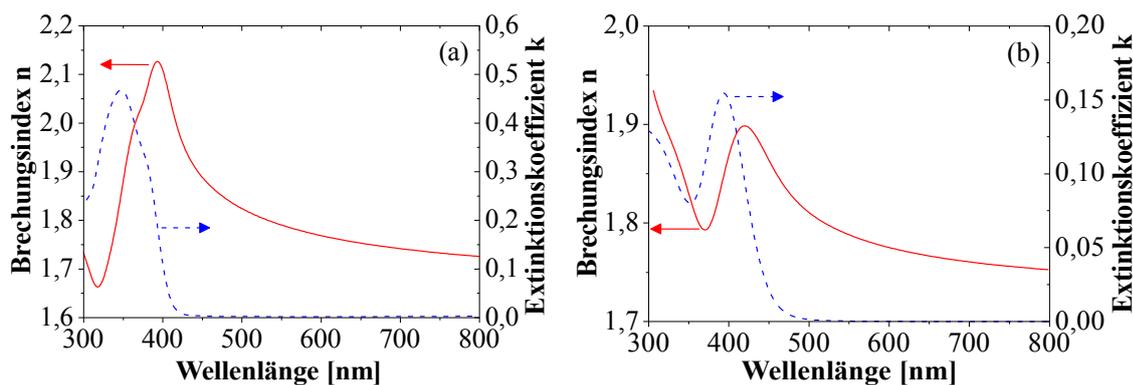


Abbildung 5.2: Optische Konstanten, a)  $\alpha$ -NPD und b) Alq<sub>3</sub>.

Verläufe für die optischen Konstanten. Die Kurven der Brechungsindizes  $n$  und der Extinktionskoeffizienten  $\kappa$  sind in Abbildung 5.2 dargestellt.

Die jeweilige dielektrische Funktion, aus der die optischen Konstanten nach Gleichung (2.33) ermittelt werden, wird mit Hilfe der WVASE32-Software aus mehreren Oszillatoren zusammengesetzt. Diese sind in den Tabellen 5.1 ( $\alpha$ -NPD) und 5.2 ( $\text{Alq}_3$ ) zusammengefasst. Dabei wird nach Lorentz- (*Lor*) und Gaussoszillatoren (*Gau*) unterschieden und die Amplituden mit  $A_n$ , die Verbreiterung mit  $B_n$  und die Energie bei maximaler Absorption mit  $E_{0n}$  für den n-ten Oszillator beschrieben.

Typ	$A_n$	$E_{0n}$ [eV]	$B_n$ [eV]
Lor	0,1068	0,7044	0,5709
Gau	0,6055	3,2167	0,2226
Gau	1,2534	3,4442	0,3884
Gau	0,9909	3,7351	0,4489
Lor	0,3489	4,1980	0,5130
Gau	1,1466	5,1083	1,5138

Tabelle 5.1: Oszillatoren der dielektrischen Funktion von  $\alpha$ -NPD.

Typ	$A_n$	$E_{0n}$ [eV]	$B_n$ [eV]
Gau	0,4951	4,1420	1,2678
Gau	0,4842	3,1176	0,4240
Gau	5,4415	4,7255	0,3790

Tabelle 5.2: Oszillatoren der dielektrischen Funktion von  $\text{Alq}_3$  mit  $\varepsilon_\infty = 2,11$ .

Die Abscheidung der einzelnen Schichten erfolgt in der In-line Beschichtungsanlage am IPMS auf mit Aluminium beschichteten Glassubstraten. Die erste Messung (Referenzprobe) erfolgt direkt vor und die zweite nach der Abscheidung der organischen Schicht. Aus beiden Intensitätsspektren kann mit Gleichung (5.2) unter Verwendung des Aluminiumspektrums  $R_{al}(\lambda)$  der Reflexionsgrad der Schicht ermittelt werden. Um die Sensitivität des Messsystems auf dünne organische Schichten zu untersuchen, werden diese in mehreren Schritten in unterschiedlichen Schichtdicken von 10 bis 60 nm abgeschieden und vermessen. Als Referenzmaterialien kommen wiederum  $\alpha$ -NPD und  $\text{Alq}_3$  zum Einsatz.

### 5.3.1 $\alpha$ -NPD

Das Material wird in Schritten von 10 nm auf ein mit Aluminium beschichtetes Glassubstrat im Hochvakuum aufgedampft. Nach jeder Einzelabscheidung wird das Re-

flexionspektrum der Probe aufgenommen und mit dem Referenzspektrum der Aluminiumprobe verrechnet (siehe Abschnitt 5.2). Die relativen Reflexionsspektren der  $\alpha$ -NPD-Schichten mit den norminellen Schichtdicken von 10 bis 60 nm sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Die Messwerte werden im Wellenlängenbereich von 310 bis 800 nm erfasst und sind als Messpunkte eingezeichnet. Die Spektren wurden mittels des Modells von  $\alpha$ -NPD per Kurvenanpassung angenähert und als durchgezogene Linien in der Abbildung dargestellt.

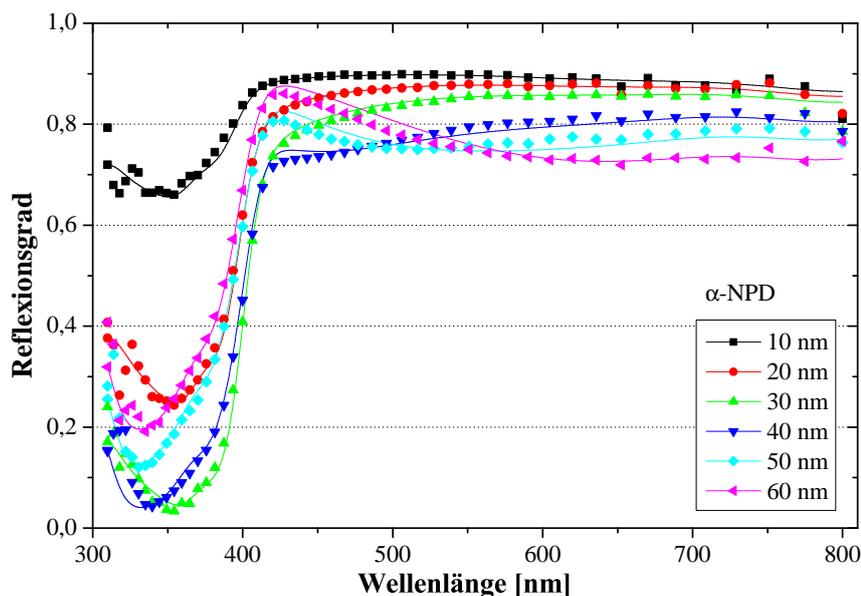


Abbildung 5.3: Reflexionsspektren von  $\alpha$ -NPD bei verschiedenen Schichtdicken auf Aluminium; Punkte: experimentelle Daten, durchgezogene Linien: Anpassung der Ergebnisse.

Die Ergebnisse der Kurvenanpassungen zur Schichtdickenbestimmung sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Die Abweichungen  $\Delta d_{refl}$  werden von der WVASE32-Software aus der Kurvenanpassung bestimmt und geben die Unsicherheit des ermittelten Schichtdickenwertes wieder, die jeweils unter 1 nm liegt. In der Abbildung 5.4 sind die ermittelten Schichtdicken  $d_{refl}$  gegen die Sollschichtdicken  $d_{soll}$  aufgetragen. Die eingezeichneten Fehlerwerte entsprechen den Abweichungen von der interpolierten Schichtdicke, die sich aus dem mittels VASE-Ellipsometrie bestimmten Schichtdickenwert  $d_{elli}$  bei der nominell 60 nm dicken Schicht bestimmt. Dieser Wert konnte zu 76,40 nm bestimmt werden und weicht nur etwa 3% von  $d_{refl}$  ab. Die größte Abweichung der Reflektometrie ergibt sich bei  $d_{soll} = 30$  nm, bei der die erwartete Schichtdicke ca. 5 nm unterhalb der interpolierten Kurve liegt.

Die per optischen Messtechnik ermittelten Schichtdicken der einzelnen  $\alpha$ -NPD-Schichten sind insgesamt höher als die nominell vorgegeben Werte. Die Abscheidepa-

$d_{soll}$ [nm]	$d_{refl}$ [nm]	$\Delta d_{refl}$ [±nm]
10	14,02	0,25
20	25,08	0,11
30	33,04	0,16
40	51,02	0,28
50	62,81	0,38
60	74,07	0,76

Tabelle 5.3: Schichtdicken  $d_{refl}$  mit Standardabweichungen  $\Delta d_{refl}$  der  $\alpha$ -NPD-Schichten im Vergleich zu den Sollschichtdicken  $d_{soll}$ .

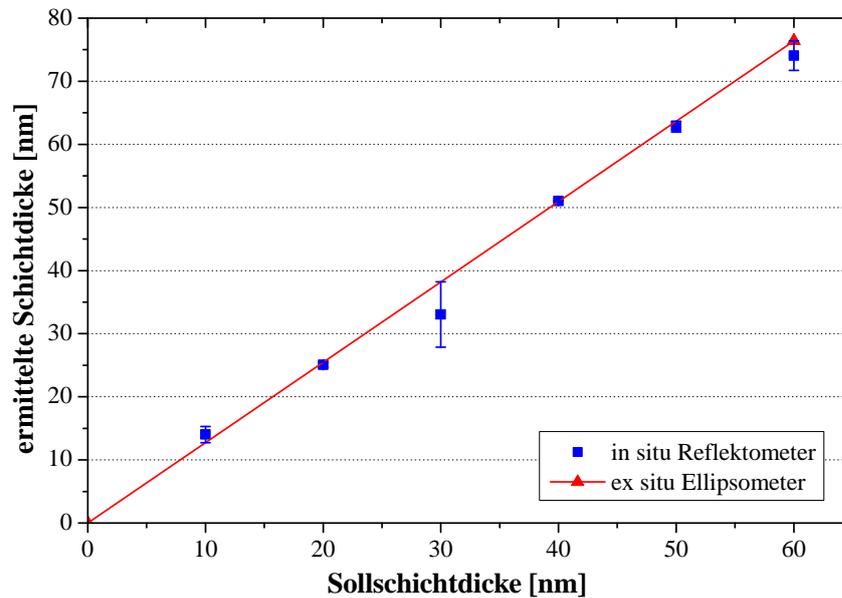


Abbildung 5.4: Ermittelte Schichtdicken  $d_{refl}$  gegen Solldicken  $d_{soll}$  der  $\alpha$ -NPD-Schichten inklusive der linearen Interpolation der per Ellipsometer bestimmten Schichtdicke  $d_{elli}$ .

parameter an der Beschichtungsanlage waren demnach nicht korrekt eingestellt. Außerdem sei hier der Hinweis auf die Unsicherheit der Parametereinstellung der Quellen durch Schichtdickenmessung an abgeschiedenen Einzelschichten mittels Profilometrie hingewiesen.

### 5.3.2 Alq<sub>3</sub>

Als zweites Material wird Alq<sub>3</sub> in verschiedenen Schichtdicken deponiert und analog dem Material  $\alpha$ -NPD analysiert. Die mit dem Reflektometer ermittelten Spektren inklusive der Kurvenanpassung jeder einzelnen Schicht sind in Abbildung 5.5 dargestellt.

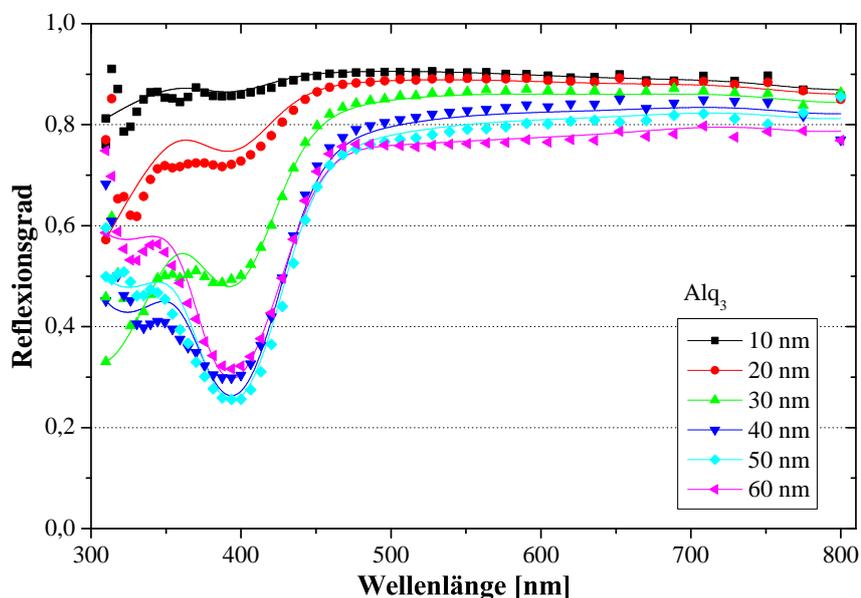


Abbildung 5.5: Reflexionsspektren von Alq<sub>3</sub> bei verschiedenen Schichtdicken auf Aluminium; Punkte: experimentelle Daten, durchgezogene Linien: Anpassung der Ergebnisse.

Die ermittelten Schichtdickenergebnisse werden inklusive der von der WVASE32-Software berechneten Abweichungen in der Tabelle 5.4 zusammengetragen. In Abbildung 5.6 werden die per Reflektometrie ermittelten Dicken gegen die Sollschichtdicken aufgetragen. Die mittels VASE-Ellipsometrie zum Vergleich ermittelte Schichtdicke beträgt für die nominell 60 nm dicke Schicht 60,93 nm und stimmt mit dieser sehr gut überein. Trotz der geringen Absorption der 10 bzw. 20 nm dicken Alq<sub>3</sub>-Schichten konnte die Schichtdicke genau ermittelt werden. Allerdings kommt es bei  $d_{soll} = 40$  nm zu einer Abweichung von 10 % nach oben vom erwarteten Wert und die Schichtdicken oberhalb 40 nm fallen nach unten ab. Die von der WVASE32-Software

$d_{soll}$ [nm]	$d_{refl}$ [nm]	$\Delta d_{refl}$ [±nm]
10	11,05	0,17
20	20,26	0,77
30	31,98	0,68
40	44,35	1,33
50	48,41	1,54
60	57,67	1,37

Tabelle 5.4: Schichtdicken  $d_{refl}$  und Standardabweichungen  $\Delta d_{refl}$  der Alq<sub>3</sub>-Schichten im Vergleich zu den Sollschichtdicken  $d_{soll}$ .

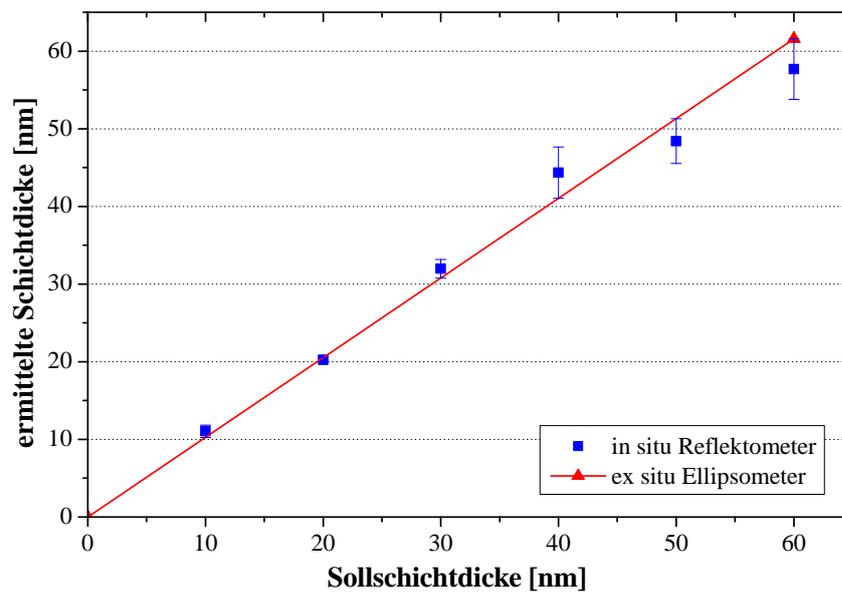


Abbildung 5.6: Ermittelte Schichtdicken  $d_{refl}$  gegen Solldicken  $d_{soll}$  der Alq<sub>3</sub>-Schichten inklusive der linearen Interpolation der per Ellipsometer bestimmten Schichtdicke  $d_{elli}$ .

ausgegebenen Abweichungen der Schichtdicke bei der Kurvenanpassung liegen bei 40 bis 60 nm doppelt so hoch wie für die Werte darunter, so dass davon auszugehen ist, dass sich mit einer Verbesserung des Modells für  $\text{Alq}_3$  die Genauigkeit der Auswertung weiter verbessern lässt.

### 5.3.3 Messung an unterschiedlichen Substratpositionen

Die Integration des Sensors in der Versuchsanlage auf einer Linearachse ermöglicht das Positionieren des Sensors an verschiedenen Stellen auf dem Substrat [134] im Bereich des Sichtfensters. Die absolute, anfahrbare Position auf dem Substrat ist in Abbildung 5.7a gekennzeichnet, dabei bezeichnet beispielsweise die Messposition MP10 den Punkt 10 mm entfernt vom Sichtfensterrand. In diesem Abschnitt wird die

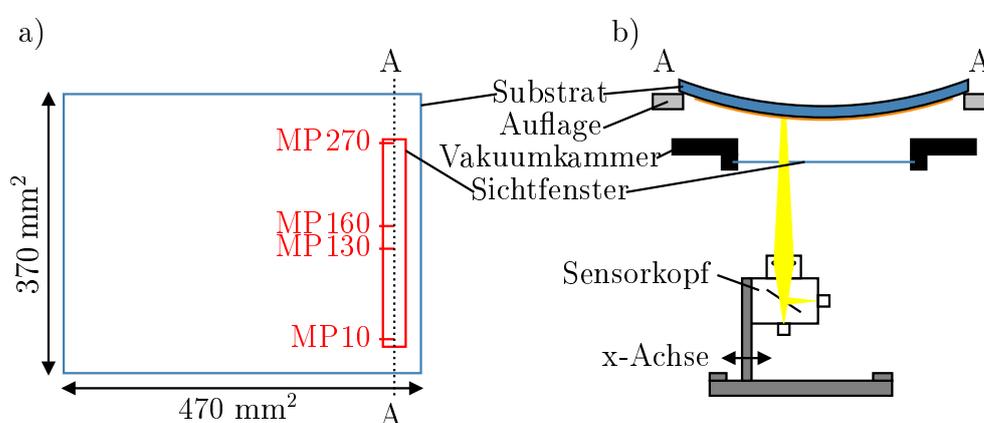


Abbildung 5.7: Aufsicht auf das Substrat mit Messpositionen (MPx) a) und Querschnitt durch Puffermodul mit Sensorkopf und seitlich aufliegendem Substrat b).

Schichtdickenbestimmung mit dem in situ Messsystem an verschiedenen Messstellen über den Sensorverfahrweg gezeigt. Dazu werden zunächst die Besonderheiten der Messanordnung dargestellt. Der Abstand Sensorkopf-Substrat soll an jeder Messposition identisch sein, um die gleichen Messbedingungen zu realisieren. Die Orientierung des einfallenden und reflektierten Strahles soll normal zum Substrat gerichtet sein. Beide Bedingungen sind durch diesen seitlich geführte Aufnahme und der damit einhergehenden Durchbiegung des Substrates nicht gegeben. Die Situation wird durch die Abbildung 5.7b verdeutlicht.

Die Durchbiegung des horizontal orientierten und an den Kanten gehaltenen Substrates ist durch die Schwerkraft bedingt. Dies führt in der Mitte des Messbereiches zu einer Verkürzung der Distanz von Sensor und Substrat von einigen Millimetern gegenüber den Substraträndern, die abhängig von der Substratdicke ist. Die Kali-

brierung des Sensors mittels Fokussierung des Lichtstrahls auf das Substrat erfolgt auf die Substratposition MP130, die etwa in der Mitte des Sensorverfahrweges liegt. Dabei wird die maximale Intensität des reflektierten Lichtes erreicht. Dies entspricht der Intensität von ca. 2180 Zählern (w.E.) bei einer Wellenlänge von 467 nm.

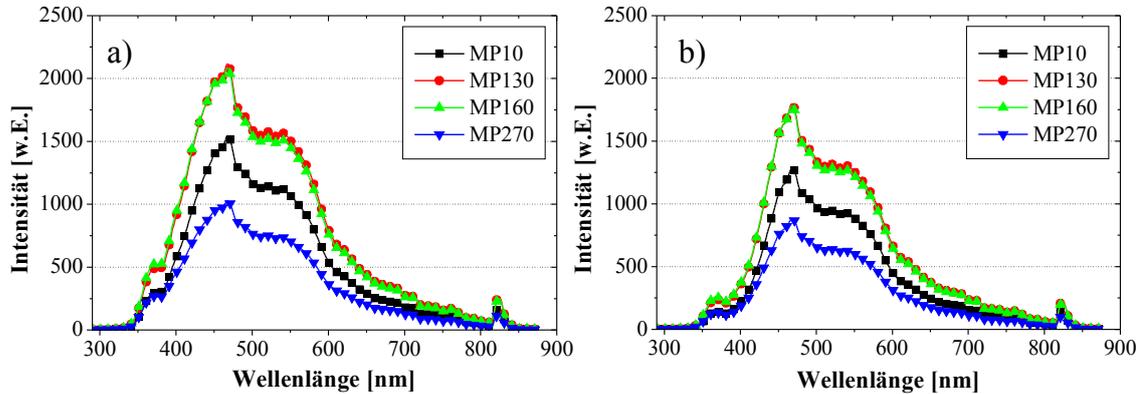


Abbildung 5.8: Intensitätsspektren der Referenzprobe a) ( $I_{ref}$ ) und der beschichteten Probe b) ( $I_{be}$ ) an 4 verschiedenen Messpunkten.

Um die Auswirkung der Substratdurchbiegung auf den Messvorgang und folgend auf die Auswertung der Schichtdicke zu bestimmen, wird zuerst eine Referenzprobe aus Glas mit 100 nm Aluminium beschichtet und vermessen. Die Intensitätsprofile der Referenz  $I_{ref}$  sind in der Abbildung 5.8 für ein standardmäßig eingesetztes Glas der Stärke von 0,7 mm im linken Diagramm a) zu erkennen. Dabei werden der Übersichtlichkeit halber nur 4 Messpunkte entsprechend Abbildung 5.7 ausgegeben. Danach wird die Probe mit einer 60 nm dicken  $Al_3$ -Schicht bedampft und ein weiteres Mal die Intensitätsspektren  $I_{be}$  entsprechend des rechten Diagrammes b) dargestellt. Die Berechnung des Reflexionsspektrums der Probe an den verschiedenen Positionen erfolgte entsprechend des in Abschnitt 5.3.2 beschriebenen Ablaufs unter Einbezug des Aluminiumuntergrundes (siehe Abschnitt 5.2). Die erhaltenen Reflexionsspektren sind in Abbildung 5.9 für die 4 Messpunkte dargestellt. Dabei wird zur Übersichtlichkeit nur jeder zehnte Messpunkt aufgetragen. Festzustellen ist der nahezu identische Verlauf der Kurven, der nur im Bereich unterhalb von 330 nm bzw. oberhalb von 840 nm abweicht und dabei stark verrauscht erscheint. Dieses Verhalten der Grenzbereiche ist sofort aus den geringen Intensitäten aus Abbildung 5.8 zu erkennen, welches zu einem reduzierten Signal/Rauschverhältnis führt. Die Auswertung der Messkurven mittels der WVASE32-Software ergibt die in Abbildung 5.10 aufgeführten Schichtdicken. Zum Vergleich sind die mittels VASE-Ellipsometrie bestimmten Schichtdicken aufgetragen. Verwendet wird in beiden Auswertungen ein Schichtmodell aus Glas / Aluminium /  $Al_3$  mit der  $Al_3$ -Schichtdicke als freien Parameter.

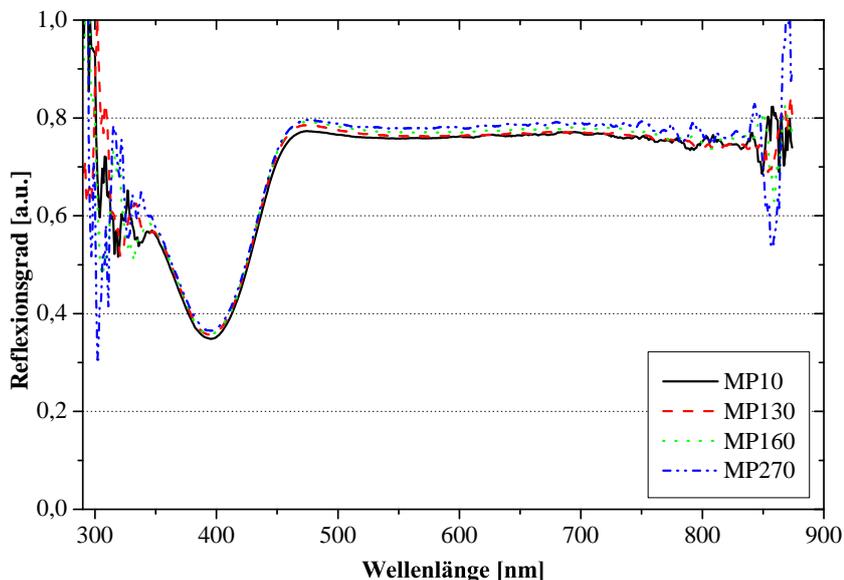


Abbildung 5.9: Reflexionsspektren der Probe an unterschiedlichen Punkten des Substrates.

Die resultierenden Schichtdicken an den verschiedenen Positionen innerhalb des Messbereiches variieren nur im 1 %-Bereich, abgesehen von dem einzelnen Messpunkt der Ellipsometermessung an Position 262 mm. Die Abweichung zwischen den beiden Kurven beträgt weniger als 4 %, wenn der Mittelwert der Schichtdicke  $d_{refl}$  mit 62,2 nm in Bezug auf den Mittelwert der Schichtdicke  $d_{elli}$  von 64,7 nm betrachtet wird. Als Ursache der Abweichung kommt die Messung an Umgebungsluft in Betracht, bei der die  $Alq_3$ -Schicht nicht stabil ist und es unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitskontakt zur Veränderung der Schicht kommen kann [26, 147].

Die Auswertung zeigt, dass die Substratdurchbiegung und die damit einhergehende Defokussierung des Messstrahles keine signifikanten Auswirkungen auf die Bestimmung der Schichtdicke durch Auswertung der Reflexionsspektren hat. Dies macht das System robust gegenüber unterschiedlichen Substraten mit unterschiedlichen Durchbiegungen. Verhindert werden muss allerdings eine Veränderung der Substrateigenschaften während der Prozessierung in der Anlage, zum Beispiel durch Stress in den aufgetragenen Schichten, die zu einer anderen Substratdurchbiegung führen kann. Es konnte gezeigt werden, dass die Reflektometrie an Substraten in der Beschichtungsanlage auf Einzelschichten angewandt werden kann. Dabei erfolgt dies mit einer Sensitivität auf Schichtdickenänderungen im Nanometerbereich und liefert zur Ellipsometrie vergleichbare Ergebnisse.

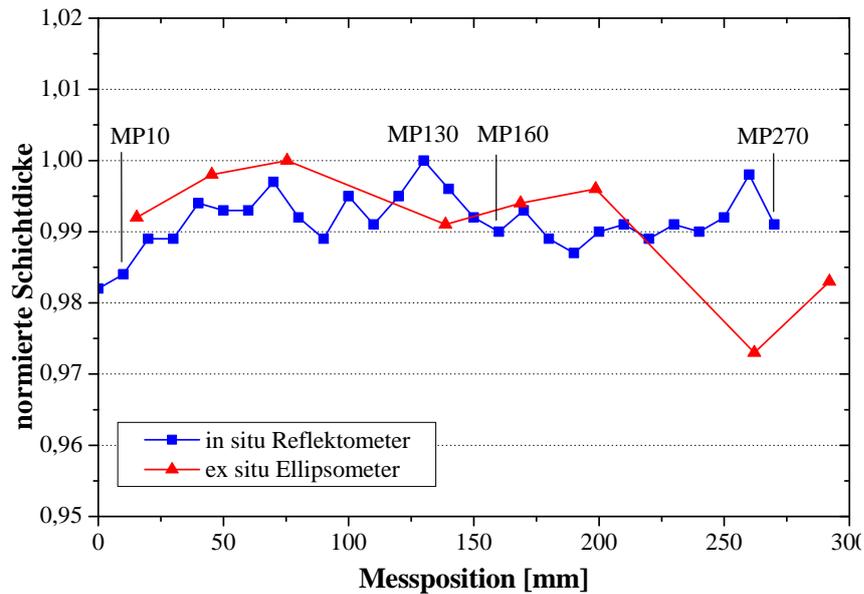


Abbildung 5.10: Vergleich der ermittelten Schichtdicken über die Messstrecke aus in situ Reflektometrie- und ex situ VASE-Ellipsometriemessung.

## 5.4 Messungen an organischen Mehrschichtsystemen

Nachdem gezeigt wurde, dass die Reflektometrie für die Schichtdickenbestimmung von organischen Einzelschichten anwendbar ist, wird die Methode auf Mehrschichtsysteme erweitert. Die Fortsetzung der Einzelschichtversuche aus dem vorherigen Abschnitt erfolgt durch Kombination der Referenzmaterialien  $\alpha$ -NPD und  $\text{Alq}_3$  in Stapeln unterschiedlicher Reihenfolge der Materialabscheidungen, um die Sensitivität des Messsystems zu untersuchen. Dazu wird das Modell von der Einzelschicht auf Aluminiumuntergrund auf ein Zweifachschichtsystem erweitert. Der Messablauf gleicht dabei der Analyse der Einzelschichten im vorhergehenden Abschnitt, bei dem die Aluminiumreferenz vermessen und das Intensitätsspektrum ( $I_{ref}(\lambda)$ ) aufgezeichnet wird. Der Vorgang zur Abscheidung und Messung des Intensitätsspektrums wird für die erste ( $I_{be1}(\lambda)$ ) und anschließend für die zweite Schicht ( $I_{be2}(\lambda)$ ) wiederholt.

Als Schichtdicke für die  $\alpha$ -NPD-Schicht wird 70 nm und für die  $\text{Alq}_3$ -Schicht 30 nm gewählt, was einem einfachen OLED-Stapel entspricht [33]. In Abbildung 5.11 ist das Schichtsystem aus Aluminium /  $\alpha$ -NPD /  $\text{Alq}_3$  mit den Reflexionsspektren der Einzel- ( $R_{\alpha\text{-NPD}}$ ) und Zweifachschicht ( $R_{\alpha\text{-NPD}/\text{Alq}_3}$ ) abgebildet. Die Kurvenanpassung erfolgte zuerst für die Einzelschicht analog den zuvor gezeigten Auswertungen mit dem variablen Parameter der  $\alpha$ -NPD-Schichtdicke. Im zweiten Schritt wird ein neues Modell mit beiden organischen Schichten erstellt und die  $\alpha$ -NPD-Schichtdi-

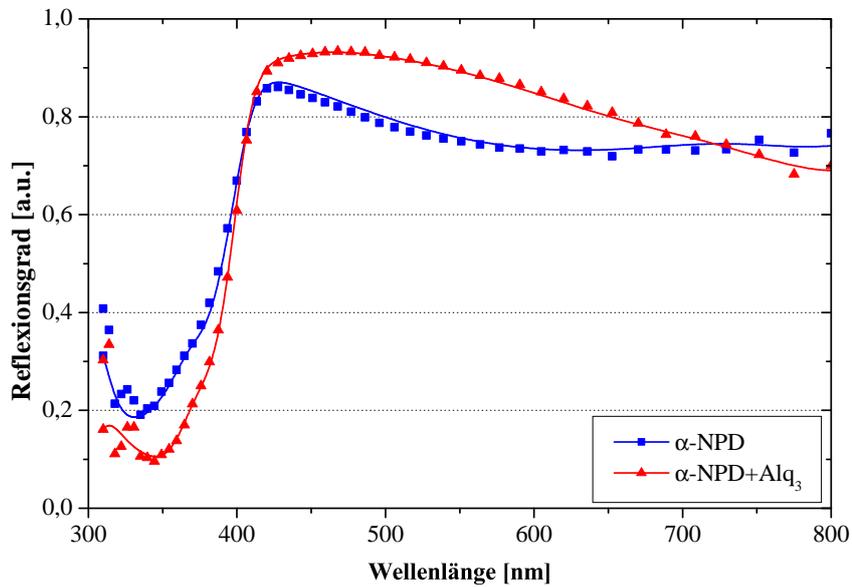


Abbildung 5.11: Reflexionsgrad der Einzel- ( $R_{\alpha\text{-NPD}}$ ) und der Zweifachschichtsysteme ( $R_{\alpha\text{-NPD}/\text{Alq}_3}$ ) (Punkte) und der entsprechenden Kurvenanpassungen (durchgezogene Linien).

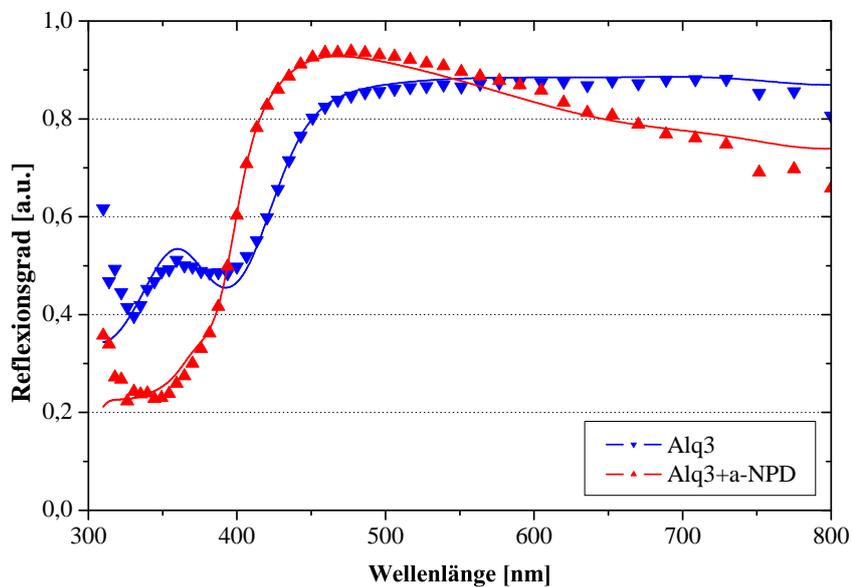


Abbildung 5.12: Reflexionsgrad der Einzel- ( $R_{\text{Alq}_3}$ ) und der Zweifachschichtsysteme ( $R_{\text{Alq}_3/\alpha\text{-NPD}}$ ) (Punkte) und der entsprechenden Kurvenanpassungen (durchgezogene Linien).

cke mit dem zuvor ermittelten Wert fixiert. Als variabler Parameter wird die Alq<sub>3</sub>-Schichtdicke der zweiten Schicht gewählt und die Kurvenanpassung durchgeführt. Die angepassten Kurven des Modells (durchgezogene Linien) stimmen sehr gut mit den experimentellen Daten (Punkte) überein (Abbildung 5.11). Die ermittelten Schichtdicken werden in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Alq<sub>3</sub> bzw.  $\alpha$ -NPD erfolgte analog dem vorherigen Beispiel. Die aus dem Modell ermittelten Kurven sind als durchgezogene Linien in der Abbildung zu sehen. Die in der Auswertesoftware ermittelten Schichtdickenabweichungen sind mit  $\Delta d_{refl}$  angegeben und betragen etwas mehr als ein Nanometer. Die mittleren quadratischen Fehler der angepassten Kurven sind als MSE-Werte aufgeführt.

Stapel	Material	$d_{soll}$ [nm]	$d_{refl}$ [nm]	$\Delta d_{refl}$ [nm]	MSE
1	Aluminium				
	$\alpha$ -NPD	70,0	71,92	1,32	1,02
	Alq <sub>3</sub>	30,0	30,59	1,37	1,49
2	Aluminium				
	Alq <sub>3</sub>	30,0	33,38	0,29	1,77
	$\alpha$ -NPD	70	72,26	0,37	1,51

Tabelle 5.5: Schichtdicken der Systeme  $\alpha$ -NPD / Alq<sub>3</sub> mit den nominellen Schichtdickenangaben  $d_{soll}$  bzw. Alq<sub>3</sub> /  $\alpha$ -NPD.

Das Schichtsystem wird als nächstes in umgekehrter Reihenfolge mit dem Aufbau Aluminium / Alq<sub>3</sub> /  $\alpha$ -NPD erzeugt. Die Reflexionsspektren der Einzel- ( $R_{Alq_3}$ ) und Zweifachschicht ( $R_{Alq_3/\alpha-NPD}$ ) sind in Abbildung 5.12 dargestellt. Die Kurvenanpassung mit den entsprechenden Schichtdickenparametern für dieses System wird analog dem vorherigen Schichtstapel durchgeführt. Die Ergebnisse für die Schichtdicken sind im zweiten Teil der Tabelle 5.5 dargestellt. Die beiden Abbildungen 5.11 und 5.12 zeigen, dass diese Zweifachschichten mittels in situ Reflektometrie ausgewertet werden können.

Die Bestimmung der Schichtdicken ist auch in einem System aus verschiedenen Materialien möglich. Bei den ermittelten Schichtdicken für die  $\alpha$ -NPD-Schicht von 71,92 nm respektive 72,26 nm beträgt die Abweichung vom Sollwert weniger als 2,5 nm und damit etwa 3 %. Für die Alq<sub>3</sub>-Schicht ist die Abweichung beim ersten Stapel etwa 2% und beim zweiten ca. 10 %. Nach Analyse der Anlagenparameter bei der Schichtabscheidung stellte sich heraus, dass die Abscheiderate von 0,87 Å/s auf 0,96 Å/s gestiegen war und damit der Schichtdickenanstieg erklärt werden kann. Diese Ergebnisse zeigen, dass mit dem Reflektometriesystem sowohl die Analyse von Einzelschichten als auch Mehrfachschichtsystemen möglich ist.

## 5.5 Untersuchungen an dotierten OLED-Schichtsystemen

Zur Qualifikation eines OLED-Schichtstapels innerhalb einer Beschichtungsanlage gibt es bisher kein etabliertes Verfahren. In der Halbleiterindustrie [154] und Großflächenbeschichtung [141, 142] werden bereits seit einigen Jahren optische Messtechniken zur Analyse abgedeckter Schichten bzw. zur Prozesskontrolle angewandt. Die Erweiterung des in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Messverfahrens auf OLED-Stapel mit bis zu fünf Schichten wird hier vorgenommen. Dieser Schichtstapel repräsentiert eine p-i-n OLED mit rot/oranger Emitterschicht. Ein solcher Aufbau wurde in Abschnitt 2.5.1 schematisch diskutiert. In diesem Aufbau kommen dotierte organische Schichten zum Einsatz, bei denen einzelne Schichten aus einem Matrixmaterial mit eingebauten Dotanden bestehen. Dieser Stapel wird schichtweise auf ein mit Aluminium beschichtetes Glassubstrat analog den vorherigen Untersuchungen aufgedampft. Der Aufbau sieht folgendermaßen aus: Glas / Al / p-HTL / EBL / EML / HBL / n-ETL und hat die Schichtdicken: 0,7 mm / 100 nm / 240 nm / 10 nm / 20 nm / 10 nm / 70 nm. Das Emittersystem basiert auf dem Matrixmaterial  $\alpha$ -NPD und dem phosphoreszenten Farbstoff Ir(MDQ)<sub>2</sub> (Iridium(III)bis(2-methyl-dibenzo[f,h]chinoxalin)-acetylacetonat). OLEDs mit diesem Emittersystem erreichen hohe Effizienzen und Lebensdauern [91]. Die Emitterdotierung wurde über die Ko-Verdampfung von Dotierstoff zu Matrixmaterial mit einem Ratenverhältnis von 1:9 eingestellt.

Parallel dazu werden Einzelproben der organischen Schichten auf Glassubstrate mit Aluminiumbeschichtung als Referenzsubstrat hergestellt, um die optischen Konstanten der einzelnen organischen Schichten aus Messungen mit dem ex situ VASE-Ellipsometer zu gewinnen. Dabei werden die dotierten Schichten als ein Materialsystem mit spezifischen optischen Eigenschaften betrachtet, wie es schon in Referenz [139] dargestellt wurde. Auf Grund von zum Teil an Atmosphäre instabiler Materialien (z.B. n-Dotand [144]) ist es kritisch, die optischen Eigenschaften dieser einzelnen Materialien unter Umgebungsbedingungen zu untersuchen. Die Zeit zwischen dem Ausschleusen der Proben aus dem Vakuum und der Messung wird kleiner einer Stunde gehalten, um die Degradation der Schichten zu verhindern bzw. zu minimieren. Die aus den Einzelschichten mit der WVASE32-Software bestimmten Verläufe der optischen Konstanten sind in den Abbildungen 5.13 und 5.14 für die Brechzahlen  $n$  bzw. die Extinktionskoeffizienten  $\kappa$  dargestellt. Die Erzeugung der optischen Konstanten der verwendeten Schichtmaterialien erfolgt analog der Beschreibung in Abschnitt 5.3 bei den Schichtdicken der im OLED-Stapel verwendeten Materialien. Die ermittelten Brechzahlen der organischen Materialien betragen im betrachteten Wellenlängenbereich von 300 bis 800 nm zwischen ca. 1,7 und 2,2. Die Schichten zeigen alle im Bereich unterhalb von 400 nm Absorption. Die p-HTL weist zusätzlich noch im sichtbaren Spektralbereich bei ca. 480 nm Absorption auf.

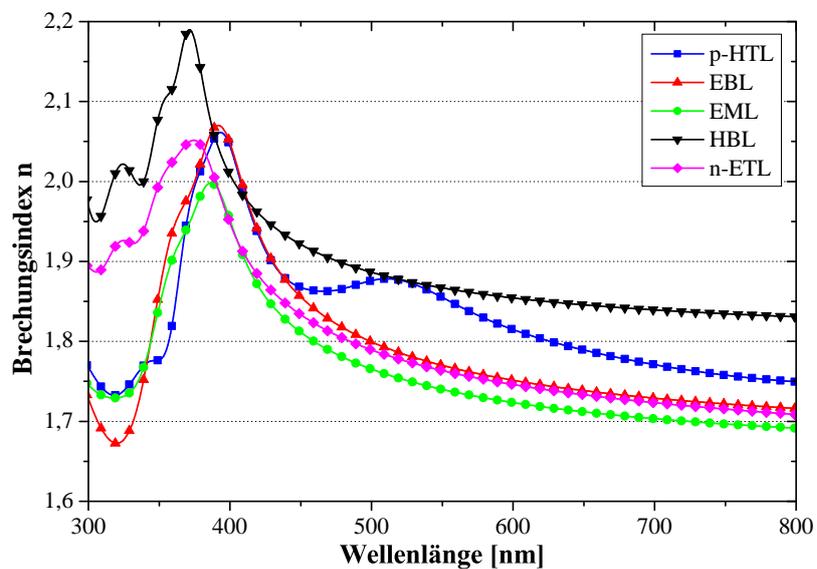


Abbildung 5.13: Verläufe der Brechzahlen der verwendeten Materialien aus einer rot/orange emittierenden p-i-n OLED.

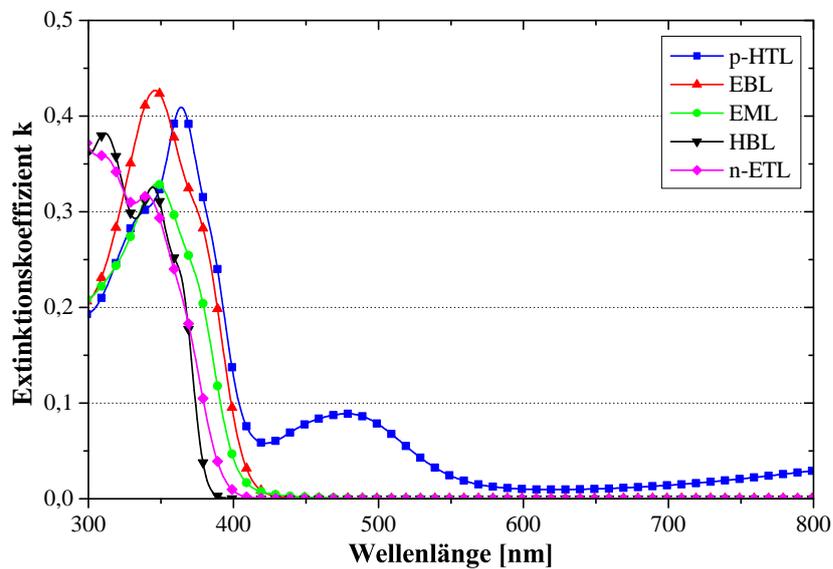


Abbildung 5.14: Verläufe der Extinktionskoeffizienten der verwendeten Materialien aus einer rot/orange emittierenden p-i-n OLED.

Die Eignung und die Genauigkeit der Messung innerhalb des OLED-Schichtstapels werden durch Einzelschichten und schrittweise aufgewachsene Schichtstapel auf Referenzsubstraten untersucht. Das Sensorsystem wird auf den Messpunkt MP160 (siehe Abbildung 5.7) positioniert und alle nachfolgenden Messungen an dieser fixen Position auf dem Substrat durchgeführt. Die Messdaten werden in einem Wellenlängenbereich von 291 bis 874 nm mit einer spektralen Auflösung von 1 nm erfasst. Von jedem Substrat wird vor der Beschichtung mit den zu untersuchenden Schichten/-stapel ein Referenzintensitätsspektrum ( $I_{ref}(\lambda)$ ) aufgenommen. Danach erfolgt die Beschichtung beginnend mit der p-HTL bis zum n-ETL als Einzelschicht (weiter unten gekennzeichnet mit dem Index *einzel*) bzw. im Schichtstapel (gekennzeichnet mit *stapel*). Nach der Abscheidung jeder organischen Schicht wird das von der Probe reflektierte Intensitätsspektrum ( $I_{beX}(\lambda)$ ) aufgezeichnet und der Reflexionsgrad ( $R(\lambda)$ ) nach Gleichung (5.2) ermittelt. Die Spektren des schrittweise aufgewachsenen und vermessenen Schichtstapels sind in Abbildung 5.15 dargestellt und mit dem Namen der zuletzt abgeschiedenen Schicht und der Anzahl der im Stapel vorhandenen Schichten versehen. Die Bestimmung der einzelnen Schichtdicken des OLED-Stapels

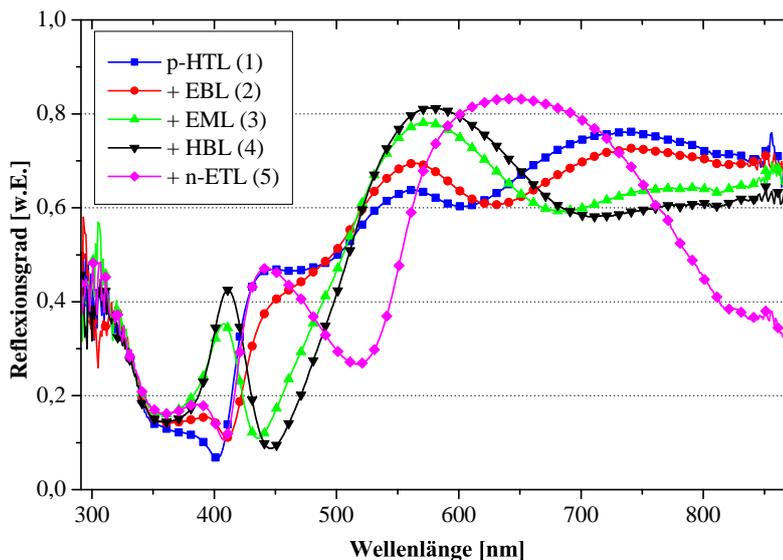


Abbildung 5.15: Schichtweise aufgezeichnete Reflexionsgrade des p-i-n OLED-Stapels mit der Angabe der obersten Schicht und der Anzahl der betrachteten Schichten in Klammern.

erfolgt durch Kurvenanpassung mit Freigabe des Parameters Schichtdicke getrennt für die Spektren der Einzelschichten  $d_{einzel}$  und der Probe mit dem Schichtstapel  $d_{stapel}$ . Bei dem Schichtstapel wird die jeweils zuletzt aufgebrauchte Schicht im Modell als freier Schichtdickenparameter gesetzt. Der dabei ermittelte Wert wird fixiert und in die weitere Auswertung des nächsten Spektrums eingesetzt, so dass bei dem

fünffach-Schichtsystem fünf Modelle für das Ein bis Fünffach-Schichtmodell gelöst werden müssen (siehe Abbildung 5.16):

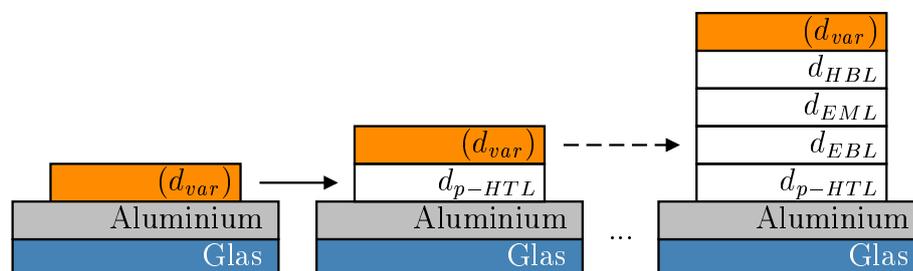


Abbildung 5.16: Schrittweise Lösung der Modelle zur Bestimmung der Schichtdicke des oberen Films.

Die Einzelschichtproben werden zusätzlich aus der Versuchsanlage entnommen und ex situ am SolidSpec Reflektometer vermessen. In Tabelle 5.6 werden die ermittelten Schichtdicken aus den verschiedenen Messungen gezeigt. Die Einzelschichtauswertung  $d_{stapel}$  und die ex situ Messung  $d_{exsitu}$  mittels des SolidSpec Reflektometers beziehen sich auf ein vereinfachtes Modell mit einer organischen Schicht, wie es in Abbildung 5.16 links dargestellt ist. Für die in situ als Einzelschichten bzw. im

Schicht	Material	$d_{soll}$ [nm]	$d_{stapel}$ [nm]	$d_{einzel}$ [nm]	$d_{exsitu}$ [nm]
1	p-HTL	240,0	242,14	241,06	238,65
2	EBL	10,0	11,40	11,27	12,49
3	EML	20,0	23,92	23,24	26,50
4	HBL	10,0	8,18	10,55	11,15
5	n-ETL	70,0	66,54	69,76	71,59
gesamt		350,0	352,18	355,88	360,39

Tabelle 5.6: Schichtdicken, ermittelt durch Auswertung der Spektren des Stapels ( $d_{stapel}$ ), der einzeln abgeschiedenen Schichten ( $d_{einzel}$ ) und der ex situ Reflexionsmessung am SolidSpec-Messsystem ( $d_{exsitu}$ ).

Schichtstapel gemessenen Dicken für den p-HTL, EBL und EML ergeben sich absolute Abweichungen von etwa 1 nm, bei weiteren Schichten steigen die Abweichungen zwischen den Messungen auf bis zu 3 nm für die Schichten HBL und n-ETL. Zum Vergleich der Messdaten werden die ex situ Daten herangezogen, welche zu den in situ Einzelschichtmessungen vergleichbare Ergebnisse liefern. Anhand der zusätzlich aufgeführten Gesamtschichtdicken lässt sich erkennen, dass die optisch ermittelten

Werte der einzelnen Messungen im Bereich von 1 % übereinstimmen. Auf Grund dieser Ergebnisse kann die beschriebene Messmethode zur Bestimmung bzw. Kontrolle von organischen Halbleiterschichten, wie sie in OLED-Bauelementen vorkommen, eingesetzt werden.

## 5.6 Prozessmonitoring

Die in den vorherigen Abschnitten gezeigten Ergebnisse ermöglichen in Zukunft eine Kontrolle der Schichtabscheidung innerhalb der Beschichtungsanlagen, die frühzeitig auf eine Drift der Abscheideprozesse für die organischen Schichten hinweisen. Die Messungen erfolgen direkt auf den präparierten Substraten und erlauben es die Abscheidparameter der Quellen zu kontrollieren. Falls es zu einer Abweichung der Schwingquarzwerte der aktiven Ratenkontrolle der Quellen zur real abgeschiedenen Schichtdicke kommt, kann entsprechend gegengesteuert werden. Die Anordnung des Sensors zentral innerhalb der Anlage ermöglicht es, nach jeder Schichtabscheidung eine Messung durchzuführen. Zukünftig ist eine Kaskade von Sensoren denkbar, die an verschiedenen Positionen zur Verfügung stehen. Dies erlaubt das Prozessmonitoring der kompletten OLED-Schichtpräparation innerhalb einer Mehrkammerbeschichtungsanlage. Die Positionierung des Sensors zum Substrat auf der Linearachse ist limitiert, so dass sich im betrachteten Bereich keine Schichtdickenschwankungen über das Substrat in situ kontrollieren lassen. Allerdings kann die Sensorposition an die Substratgeometrie mit den aktiven Bauelementeflächen adaptiert werden, so dass auf dem Substrat keine Nutzflächen verloren gehen. Dies ermöglicht die effektive und individuelle Ausnutzung der Substratfläche bei gleichzeitiger Kontrolle der Schichtabscheidung.

Eine Einbindung des optischen Sensorsystems in den Regelkreis der Verdampfungsquellen mit den Schwingquarzmesssystemen ermöglicht eine automatische Anpassung der Abscheiderate bei einer Drift der auf dem Substrat abgeschiedenen Materialdicke. Zur Zeit wird auf einen Untergrund aus Aluminium zurückgegriffen, der eine hohe Reflektivität im betrachteten Wellenlängenbereich besitzt. Dies erhöht die absolute Intensität des von der Probe reflektierten Lichts und ermöglicht auch für die durchgeboenen Substrate eine verlässliche Aufnahme und Auswertung der Spektren. Allerdings wird Aluminium in OLED-Bauelementen zumeist als zweiter Deckkontakt verwendet und steht deshalb erst nach der Abscheidung der organischen Schichten zur Verfügung. Die Untersuchung an dem als Anodenmaterial verwendeten ITO brachte keine verwertbaren Ergebnisse mittels Reflektometrie. Da diese Schichten Transparenzen im betrachteten Wellenlängenbereich von über 75 % besitzen [113], ist es auf Grund der geringen Intensitäten der Reflexionsspektren und dem damit verbundenen geringen Signal/Rauschverhältnis nicht möglich, auswertbare Spektren aufzuzeichnen. Bei transparenten Substraten kommt es außerdem zu Störreflexen der hochreflektierenden Edelstahlteile in der Probenkammer, die zu einer Verfälschung der Ergebnisse

führen können. Sollen OLED-Schichten auf transparenten Substraten spektroskopisch während der Prozessierung untersucht werden, bietet sich neben der Reflektometrie die Absorptionsmessung an. Das Substrat wird mit einer definierten Lichtquelle von der unbeschichteten Seite her beleuchtet und das Transmissionspektrum und daraus die Absorption des Substrates bzw. der aufgetragenen Schichten bestimmt. Der Zugang zu beiden Seiten des Substrates ist erforderlich und die Linearpositionierung der Lichtquelle muss parallel zum Sensor erfolgen, um an verschiedenen Stellen auf dem Substrat messen zu können.

## 6 Quellensysteme der Versuchsanlage

*In diesem Abschnitt erfolgt die Charakterisierung und Qualifikation der verschiedenen Herstellungsprozesse für organische Bauelemente innerhalb der am IPMS installierten Versuchsanlage. Die Quellen zur Abscheidung von organischen und metallischen Schichten werden hinsichtlich der Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten untersucht. Dabei wird auch auf die Besonderheiten und Unterschiede der thermischen und Gasphasenabscheidung eingegangen. Die Quellen werden hinsichtlich der erreichbaren Abscheideraten und der entsprechenden Schichtparameter, wie Schichtdickenverteilung auf dem Substrat, Rauigkeiten der Oberfläche bzw. optische Eigenschaften analysiert.*

### 6.1 Abscheidung von organischen Schichten

In der Versuchsanlage sind verschiedene Quellenkonzepte integriert, die im Folgenden bezüglich der Abscheideparameter und -stabilität charakterisiert werden. Im Aufbau der Clusteranlage sind vor allem Punktquellen zur thermischen Verdampfung von organischem Material vorgesehen. Für die in p-i-n OLED verwendeten dicken Transportschichten wird die Verwendung anderer Quellentypen angestrebt, die eine höhere Materialausnutzung und hohe Abscheideraten im Vergleich zu Punktquellen ermöglichen. Auf der Schichtdickenverteilung und der Langzeitstabilität der Beschichtung liegt der Fokus, da diese Eigenschaften zur Erzeugung von stabilen Bauelementen über die Prozesszeit hinweg essentiell sind. Die Quellensysteme sind für einen kontinuierlichen Betrieb über mehrere Tage hinweg ausgelegt und müssen die spezifizierten Eigenschaften über die Standzeit hinweg einhalten.

Das Wachstum der organischen Schichten auf dem Substrat ist von besonderem Interesse. In Abschnitt 7.1 werden typische Fehlerbilder beim Schichtwachstum dargestellt, die die Funktion des OLED-Bauelementes beeinflussen können. Zur Qualifikation der Quellensysteme werden die Materialien  $\alpha$ -NPD als löcherleitendes und schmelzendes und  $\text{Alq}_3$  als elektronenleitendes und sublimierendes Material eingesetzt. Die Qualität der abgeschiedenen Schichten wird über Verteilungsmessungen der Schichtdicke mittels optischer Spektroskopie an verschiedenen Positionen auf dem Substrat und durch AFM-Untersuchungen der Oberflächenbeschaffenheit an Glassubstraten analysiert. Als Substrat wird Glas mit einer streifenförmigen ITO-Beschichtung verwendet, so dass jeweils Glas und ITO-Oberflächen zur Verfügung stehen. Das ITO hat eine Schichtdicke von ca. 120 bis 160 nm und dient bei der Herstellung der OLED-

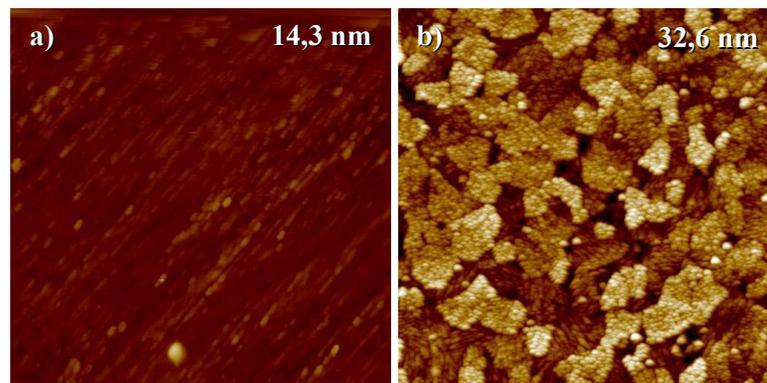


Abbildung 6.1: AFM-Aufnahmen der unbeschichteten Glasprobe a) und mit ITO-Oberfläche b) – Ausschnitte  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  mit Angabe der Höhenbereiche.

Bauelemente als Anode, weshalb das Wachstum auf dieser Schicht von besonderem Interesse ist. In Abbildung 6.1 sind AFM-Aufnahmen der Glas- und ITO-Oberfläche mit den Abmessungen  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  dargestellt. Die Glasoberfläche zeigt diagonale Erhebungen von einigen Nanometern mit gleicher Vorzugsrichtung. Diese Struktur des Glases wird durch die ITO-Beschichtung überdeckt. Die maximalen Rauigkeitswerte ( $R_{max}$ ) betragen für Glas 14,33 bzw. für ITO 32,58 nm und die mittlere Rauigkeit ( $R_{RMS}$ ) 0,88 bzw. 4,36 nm.

### 6.1.1 Punktquellen

Die Punktquellen zur Abscheidung von organischem Material sind vom Aufbau her vergleichbar zu den von Drechsel [27] beschriebenen Knudsenzellen. Es werden zwei getrennt regelbare Heizkreise für den oberen und unteren Teil der Quelle verwendet, um damit eine schnelle Aufheizzeit und langzeitstabile Aufdampfung zu ermöglichen. Das organische Material befindet sich in einem Tiegel aus einer inerten Keramik, der je nach Quellentyp 40 bzw.  $120 \text{ cm}^3$  Fassungsvermögen besitzt. Aus den Tiegeln mit dem größeren Fassungsvermögen wird zumeist das Matrixmaterial und aus dem kleineren der Dotand verdampft.

### Schichtdickenverteilung

Zur Bestimmung der Schichtdickenverteilung werden die Materialien  $\text{Alq}_3$  und  $\alpha$ -NPD aus je einer Matrixmaterialquelle bei einer Abscheiderate von  $2,0 \text{ \AA/s}$  und zusätzlich das Material  $\text{Alq}_3$  aus einer Dotandenquelle bei  $0,5 \text{ \AA/s}$  abgeschieden. Die Sollsichtdicke beträgt in allen Fällen 100 nm und wurde mittels optischer Spektroskopie auf den Substraten bestimmt (siehe Abbildung 6.2). Die Abscheideraten sind so gewählt, wie diese maximal vom Hersteller für die Quellenarten spezifiziert

sind. Auf Grund der Rotationssymmetrie der Abscheidung mit drehendem Substrat wird über die Substratdiagonale gemessen. Die Rotationsgeschwindigkeit wird für die Abscheidungen auf 5 Umdrehungen in der Minute festgelegt, um auch bei hohen Raten und geringer Schichtdicke eine ausreichende Anzahl von Rotationen sicherzustellen, bevor die Schichtabscheidung abgeschlossen ist. Die Analysen der Kurven

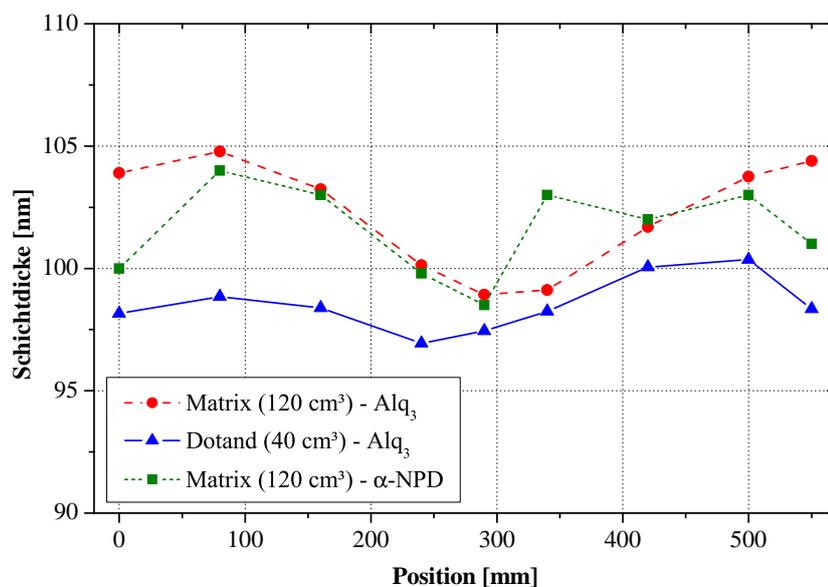


Abbildung 6.2: Schichtdickenverteilung auf GEN2-Substrat bei Abscheideraten von 0,5 (Dotandquelle) und 2,0 Å/s (Matrixquelle).

über die Substratdiagonale zeigen sehr geringe Abweichungen im Bereich von 1,7% (Alq<sub>3</sub>) bzw. 2,7% (α-NPD) für die Matrixquellen und 2,9% für die Dotandenquelle. Außerdem weichen die ermittelten Schichtdicken von den Sollwerten nur zu 1,5% (Alq<sub>3</sub>) und 1,6% (α-NPD) jeweils aus einer Matrixquelle und zu 2,2% (Alq<sub>3</sub>) aus einer Dotandenquelle ab. Die Punktquellen sind vom Hersteller auf eine Schichtdickenabweichung von 5% spezifiziert und erreichen bei diesen Messungen bedeutend bessere Ergebnisse.

### Aufwachseigenschaften

Ausgehend von diesen Messdaten werden die Schichten weiter analysiert. Dazu wird das Material α-NPD bei verschiedenen Abscheideraten  $r$  zwischen 0,2 und 2,0 Å/s aus einer Matrixquelle verdampft und die Oberflächeneigenschaften mittels AFM charakterisiert. Die Aufwachsrate wird schrittweise von 0,2 bis 2,0 Å/s durch Variation der Quellentemperatur für den oberen und unteren Heizkreis eingestellt und während der Abscheidung über Schwingquarzmonitore ratengeregt. Die Parameter sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst, dabei wird die Temperaturerhöhung zur Steigerung der

Rate deutlich. Die Temperatur des oberen Heizkreises  $T_{oben}$  beträgt ca. 100 K mehr als die Temperatur am unteren Heizer  $T_{unten}$ . Damit wird verhindert, dass Material am Ausgang des Tiegels kondensieren kann und es zu einem Zuwachsen der Öffnung kommt [27]. Die Temperaturmessung findet in der Nähe der Heizung statt, so dass die reale Temperatur am Tiegellinnenrand darunter liegt, da durch Wärmeabstrahlung in die Kammer Energie verloren geht.

$r$ [Å/s]	$T_{oben}$ [°C]	$T_{unten}$ [°C]	$t$ [s]	$R_{RMS}$ [nm]		$R_{max}$ [nm]	
				ITO	Glas	ITO	Glas
0,2	349	243	2500	3,36	0,63	25,77	10,33
0,5	362	251	1000	3,28	0,63	24,29	9,30
1,0	371	257	500	4,15	0,53	50,32	6,80
2,0	375	260	250	3,38	0,86	29,06	14,43

Tabelle 6.1: Abscheideraten  $r$  und Heizelementtemperaturen  $T_{oben}$ ,  $T_{unten}$  mit Prozesszeiten  $t$  für eine 50 nm dicke  $\alpha$ -NPD-Schicht und den gemessenen Rauigkeiten auf ITO-Untergrund.

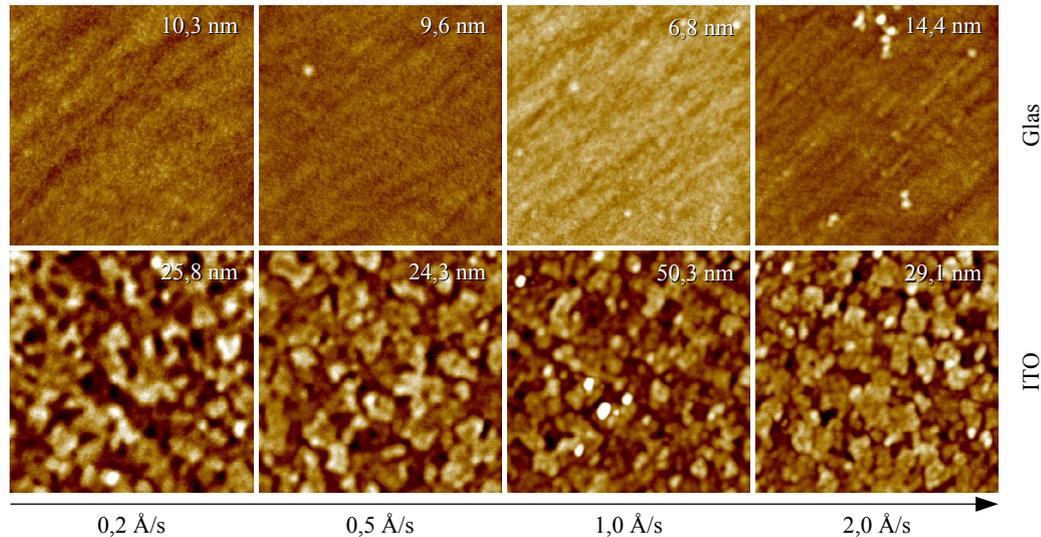


Abbildung 6.3: AFM-Aufnahmen einer 50 nm  $\alpha$ -NPD-Schicht bei Abscheideraten von 0,2 bis 2,0 Å/s – Ausschnitte  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  mit Angabe der Höhenbereiche.

Bei diesen Abscheideraten werden zur Untersuchung 50 nm dicke  $\alpha$ -NPD-Schichten aufgedampft und mittels AFM charakterisiert. In Abbildung 6.3 sind die Aufnahmen der Oberfläche für Glas- und ITO-Untergrund dargestellt.

Die Charakterisierung zeigt in der Darstellung sehr glatte Schichten auf Glas mit einer  $R_{RMS}$  von unter einem Nanometer und  $R_{max}$  besser oder vergleichbar den Referenzdaten ohne Beschichtung, welches ein gleichmäßiges Wachstum der Schicht auf Glas bedeutet. Die Auswertung der AFM-Oberflächenbilder, durch Anwendung der Höhen-Differenz-Korrelationsfunktion aus Gleichung (4.2), ergibt die folgenden Graphen in Abbildung 6.4. Die mittels Auswertung der Modellfunktion aus Gleichung (4.4)

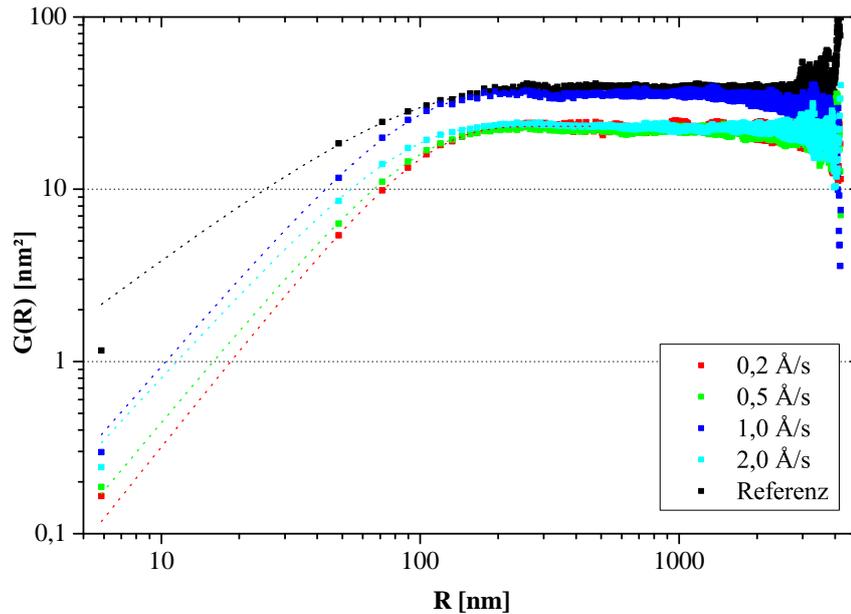


Abbildung 6.4: Mittlere quadratische Höhenabweichungsfunktionen (Punkte) mit den berechneten Modellfunktionen (durchgezogene Linien).

ung (4.4) ermittelten Parameter zeigen, dass  $\sigma$  mit den per AFM-Softwareauswertung ermittelten  $R_{RMS}$ -Werten sehr gut übereinstimmt. Die Parameter  $\zeta$  und  $h$  sind in dem Diagramm 6.6 im Vergleich zur unbeschichteten ITO-Referenz dargestellt. In Abbildung 6.5 werden außerdem die Rauigkeitsinformationen  $R_{max}$  und  $R_{RMS}$ , die aus den AFM-Messungen gewonnen worden, aufgeführt. Die Daten ergeben Rauigkeiten  $R_{RMS}$  und  $R_{max}$ , die wenig mit der Abscheiderate korrelieren und zumeist unterhalb der Daten der unbeschichteten Referenz bleiben. Ein Ausreißer ergibt sich bei einer Rate von  $1,0 \text{ \AA/s}$ , bei der die hellen Flecken im AFM-Bild auf Messartefakte bzw. -fehler hinweisen, die die Auswertung beeinflussen. Die Parameter  $\zeta$  und  $h$  zeigen eine Tendenz im Vergleich zur Abscheiderate, bei der  $\zeta$  als laterale Korrelationslänge bei kleinen Raten höhere Werte annimmt und hin zu hohen Raten von  $2,0 \text{ \AA/s}$  auf Werte nahe der Referenz abfällt. Die Oberfläche ist bei geringeren Abscheideraten welliger ( $h$  hoch) als bei hohen Raten, allerdings nicht so scharfkantig wie die Referenz. Zu erkennen ist in Abbildung 6.3 im Vergleich zu Abbildung 6.1,

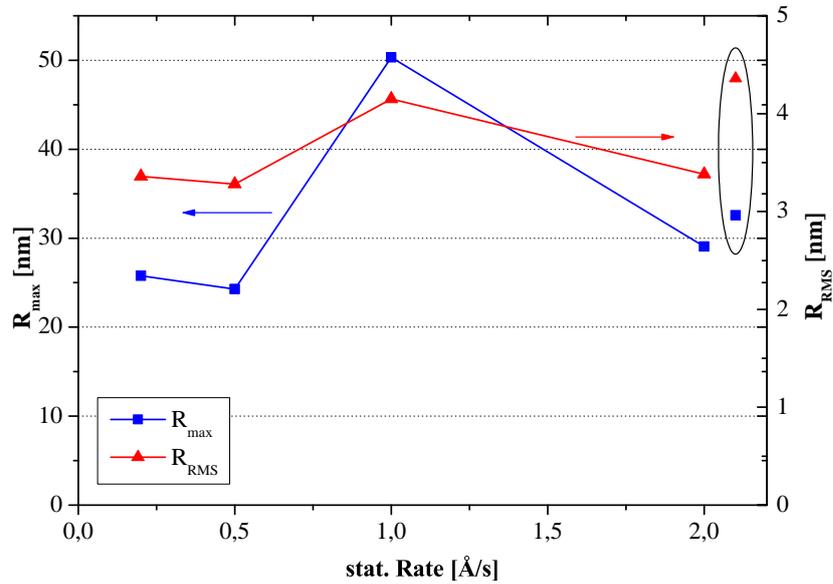


Abbildung 6.5: Auswertung der AFM-Daten für die  $\alpha$ -NPD-Schicht auf ITO bei Abscheideraten von 0,2 bis 2,0  $\text{\AA}/\text{s}$  – die ITO-Referenz ist eingekreist dargestellt.

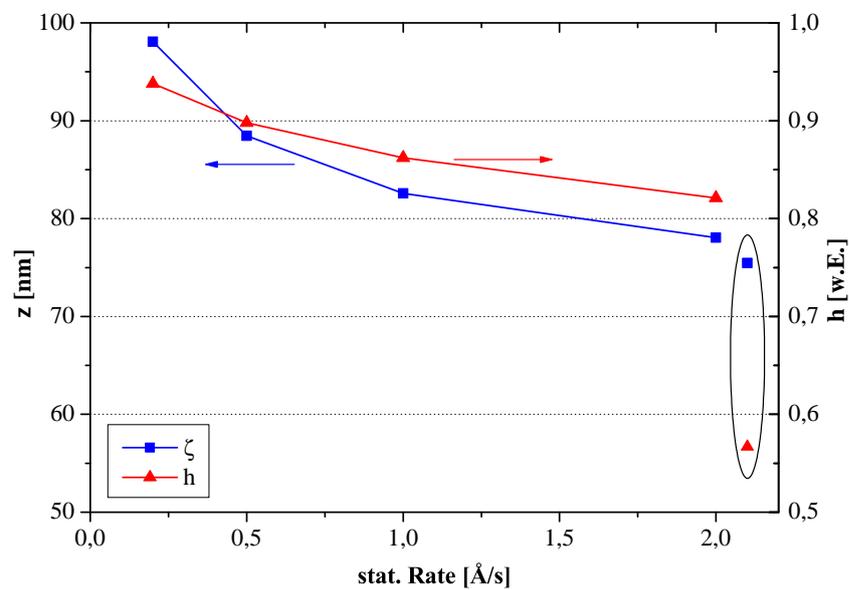


Abbildung 6.6: Auswertung der Parameter  $\zeta$  und  $h$  der Modellfunktion für die  $\alpha$ -NPD-Schicht bei Abscheideraten von 0,2 bis 2,0  $\text{\AA}/\text{s}$  – die ITO-Referenz ist eingekreist dargestellt.

dass sich mit abgeschiedener  $\alpha$ -NPD-Schicht der ITO-Untergrund deutlich durch die organische Schicht abzeichnet. Die Morphologie der Schicht folgt dabei dem Untergrund beim Aufwachsen der Schichten. Trotz der um eine Größenordnung variierten Abscheiderate ist der Einfluss dieser auf die Aufwachseigenschaften gering.

### 6.1.2 OVPD-Quellen

Die Abscheidung der organischen Materialien mit der OVPD-Technologie bietet neben der Kontrolle verschiedener Abscheideparameter auch die Möglichkeit, bei hohen Abscheideraten zu arbeiten, die mit Punktquellen nicht erreicht werden können. Das Einstellen der Abscheiderate erfolgt über die Temperatur der Quelle und über den Stickstofffluss, der durch diese geleitet wird. Weiterhin ist es möglich durch eine Parallelschaltung mehrerer Quellen die Rate weiter zu erhöhen.

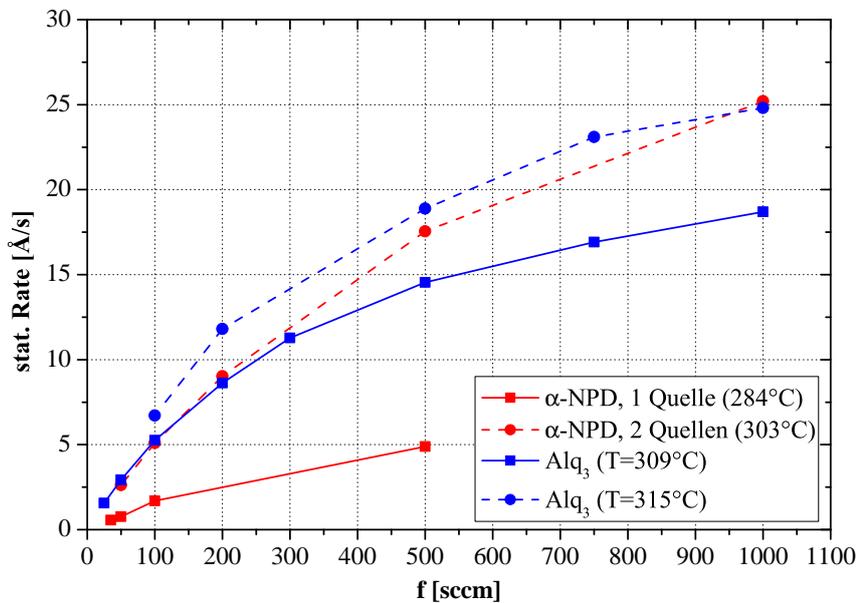


Abbildung 6.7: Abhängigkeit der Abscheiderate vom Stickstofffluss und der Quellentemperatur für  $\alpha$ -NPD und Alq<sub>3</sub>.

Die Steuerung der Abscheideraten für die Materialien  $\alpha$ -NPD und Alq<sub>3</sub> wird über die Variation des Stickstoffflusses durch die Quelle bzw. über die Veränderung der Temperatur verdeutlicht. Die Kurven für die Abscheideraten sind getrennt nach Material bei jeweils zwei Temperaturen in Abbildung 6.7 dargestellt. Die Quelle für das Material Alq<sub>3</sub> besitzt einen Massenflussregler, der einen Stickstofffluss bis 1000 sccm ermöglicht. Bei  $\alpha$ -NPD werden Regler mit einem maximalen Fluss von 500 sccm verwendet. Das Material  $\alpha$ -NPD steht innerhalb eines Ofens in zwei Quellen zur Ver-

fügung, so dass ein Parallelbetrieb der Quellen mit einem Gesamtfluss von ebenfalls 1000 sccm möglich ist.

Bei den Versuchen wurde bei einem Kammerdruck von 0,9 hPa, einer „Duschkopf“-Temperatur von 340 °C und einem Stickstofftotalfluss im System von 2600 sccm gearbeitet. Die Kurven zeigen lineare Abhängigkeit der Abscheiderate bei niedrigen Flüssen und einen geringeren Anstieg bei höheren Flüssen, wie auch in der Veröffentlichung von Zhou et al. [151] gezeigt wurde. Bei der Alq<sub>3</sub>-Quelle ist die Sättigung der Abscheiderate zu höheren Raten erkennbar, die sich aus Gleichung (3.2) ergibt. Die ermittelten Kurven entsprechen, bis auf die um 3 °C erhöhten Temperaturen, den von Marheineke [87] präsentierten Kurven. Die Rate für  $\alpha$ -NPD wird durch Kopplung von 2 Quellen so weit erhöht, dass Abscheideraten von 25 Å/s erreicht werden können, wie dies auch für Alq<sub>3</sub> mit einer Quelle gezeigt wird. Dies zeigt das Potential der Quellen und übertrifft die bei den weiter vorn untersuchten Punktquellen gezeigte Abscheiderate um eine Größenordnung.

Von besonderem Interesse in dieser Arbeit ist der Löcherleiter  $\alpha$ -NPD, weshalb nachfolgend weitere Charakterisierungen an Schichten dieses Materials vorgenommen werden.

### Schichtdickenverteilung

Die Schichtdickenverteilung wird durch Abscheidungen von  $\alpha$ -NPD auf blanke Glassubstrate und Bestimmung der Schichtdicken mittels SolidSpec-Spektrometer an verschiedenen flächig verteilten Messpunkten erfasst. Interessant ist das Verhalten des Systems bei verschiedenen  $\alpha$ -NPD-Raten, die über den Trägergasfluss durch die Quelle variiert werden. Der Gesamtfluss beträgt 2600 sccm im System bei einem Prozessdruck von 0,9 hPa und einer Quellentemperatur von 303 bzw. bei Versuch 8 von 284 °C. Um den Einfluss des Gesamtstickstoffflusses zu überprüfen, wurden zusätzlich Abscheidungen bei 2800 sccm durchgeführt. Die Schichtdicke wird an 20 Messpunkten über das Substrat verteilt gemessen und ausgewertet (siehe Abbildung 4.6). Die Zusammenfassung der Daten ist in Tabelle 6.2 aufgeführt. Die Parameter  $f_{\alpha\text{-NPD}}$  und  $f_{tot}$  bezeichnen die Stickstoffflüsse durch die  $\alpha$ -NPD-Quelle(n) bzw. durch das Gesamtsystem. Bei Flüssen von 10 bzw. 20 sccm wird nur eine  $\alpha$ -NPD-Quelle verwendet, ansonsten werden zwei Quellen parallel mit jeweils der Hälfte des angegebenen Flusses betrieben. Die Sollsichtdicke wird in der Spalte  $d_{soll}$ , gefolgt von dem Mittelwert  $d_{MW}$ , dem minimalen  $d_{min}$  und maximalen Wert  $d_{max}$  der gemessenen Schichtdicke angegeben. Die Abscheiderate  $r$ , sowie die Abweichung der mittleren Schichtdicke von der Sollsichtdicke  $\Delta d_{soll}$  werden als Maß der Reproduzierbarkeit der Schichtdicke gezeigt. Die Abscheiderate errechnet sich aus der mittleren Schichtdicke geteilt durch die Prozesszeit. Die Abweichung der Schichtdicke wird über den Wert  $\Delta d$  beschrieben. Zur besseren Übersicht werden die ermittelten Schichtdicken über die Diagonale des Substrates, normiert auf den jeweiligen Mittelwert abgetragen (siehe Abbildung 6.8). Damit lassen sich diese mit den Ergebnissen der Punktquellen aus Abschnitt 6.1.1

#	$f_{\alpha\text{-NPD}}$ [sccm]	$f_{tot}$ [sccm]	$d_{soll}$ [nm]	$d_{MW}$ [nm]	$d_{min}$ [nm]	$d_{max}$ [nm]	$r$ [Å/s]	$\Delta d$ [%]	$\Delta d_{soll}$ [%]
1 <sup>1,2</sup>	10	2600	60	92,4	88,6	97,1	0,77	4,6	27,0
2 <sup>1</sup>	20	2600	60	62,9	59,3	66,6	1,05	5,8	2,4
3	50	2600	60	61,7	57,0	65,7	2,57	7,1	1,4
4	100	2600	60	59,5	56,1	62,9	4,96	5,7	-0,4
5	200	2600	60	62,3	59,8	64,7	8,89	3,9	1,9
6	500	2600	60	62,5	60,3	64,2	17,85	3,1	2,1
7	1000	2600	60	62,4	45,9	66,0	24,94	17,9	2,0
7a <sup>3</sup>	1000	2600	60	62,4	63,2	66,0	24,94	2,2	2,0
8 <sup>4</sup>	300	2800	100	99,4	97,5	101,0	3,98	1,8	-0,3
9	1000	2800	60	60,3	59,6	61,4	24,14	1,4	0,2

<sup>1</sup> nur eine  $\alpha$ -NPD-Quelle benutzt

<sup>2</sup> Schichtdickenzunahme bei erstem Versuch aus dem Block ( $\Delta d_{soll} = 27,0\%$ )

<sup>3</sup> Korrektur von #7 durch Eliminierung des Ausreißers an der Substratecke

<sup>4</sup> Quelltemperatur von 284 °C

Tabelle 6.2: Schichtdickenverteilung für das Material  $\alpha$ -NPD bei verschiedenen Abscheideraten  $r$  und Totalflüssen  $f_{tot}$ .

besser vergleichen. Zu erkennen ist der Schichtdickenabfall zu den Ecken hin, bei relativ konstanter Schichtdicke über die Mitte des Substrates. Der Ausreißer am linken Rand bei 1000 sccm ( $f_{tot}=2600$  sccm) ist höchstwahrscheinlich auf einen Messfehler zurückzuführen, weshalb in Tabelle 6.2 in Versuch #7a zusätzlich die durch Weglassen dieses Messpunktes korrigierten Daten aus Versuch #7 angegeben sind. In Versuch 1 weicht die Schichtdicke um 27 % vom Sollwert ab. Dieser Effekt ist zurückzuführen auf die Standzeit der Quelle im geschlossenen Zustand bei Prozesstemperatur, so dass das in der Quelle befindliche Trägergas mit  $\alpha$ -NPD gesättigt wird und beim Öffnen der Quelle in das System und somit auf das Substrat gelangt. Dieser Effekt tritt erst nach einigen Stunden und nicht bei regelmäßigem Öffnen/Schliessen der Quelle während der Versuche auf. Als Ausweg nach längerer Standzeit kann vor Beginn der eigentlichen Beschichtung eine Testabscheidung auf eine blanke Glasscheibe durchgeführt werden. Bei den restlichen Versuchen liegen die Abweichungen von der Sollsichtdicke unter 2,5 % und die Schichtdicke sehr gut reproduzierbar. Um die Abhängigkeit der Schichtdickenverteilung von dem Stickstofffluss durch die Quelle darzustellen (Abbildung 6.9), wird die Abweichung  $\Delta d_{MW}$  über dem Fluss abgetragen. Zusätzlich wird die  $\alpha$ -NPD-Abscheiderate  $r$  eingezeichnet, um die Unterschiede zwischen den beiden Gesamtflüssen zu verdeutlichen. Die Schichtdickenverteilung ist bei einem Gesamtstickstofffluss von 2800 sccm gleichförmiger als bei dem niedrigeren Gesamtfluss und beträgt für 300 bzw. 1000 sccm unter 2 %. Allerdings werden dabei

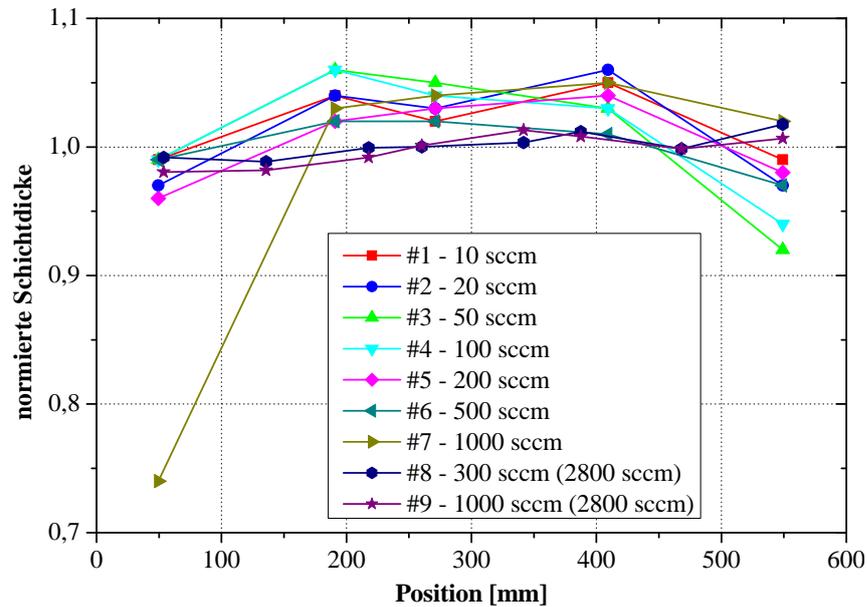


Abbildung 6.8: Schichtdickenverteilung über die Substratdiagonale bei verschiedenen Flüssen durch die  $\alpha$ -NPD-Quellen bei einem Totalfluss von 2600 sccm bzw. 2800 sccm (gekennzeichnet in Klammern).

niedrigere Abscheideraten erreicht, da die Diffusion von Material aus der Gasphase an der Grenzfläche zum Substrat begrenzt ist durch die mögliche Diffusionsrate (siehe Gleichung (3.7)). Es gelangt folglich mehr Material in die Vakuumpumpe und die Materialausnutzung wird reduziert. In den Versuchen bei geringerem Gesamtfluss von 2600 sccm werden höhere Abweichungen der Schichtdickenverteilung gemessen und bei einem Stickstofffluss von 50 sccm durch die Quellen ein lokales Maximum von 7,1 % Abweichung erreicht. Diese Verteilung ist kritisch und muss verbessert werden, da für das Quellensystem eine maximale Abweichung der Schichtdicke von 5 % spezifiziert ist.

### Materialausnutzung

Ein wichtiger Parameter für ein Quellensystem ist die erreichbare Materialausnutzung, welche das auf dem Substrat abgeschiedene Material mit dem aus der Quelle verbrauchten Material ins Verhältnis setzt. Die Materialeffizienz wird an beiden Materialien  $\text{Alq}_3$  und  $\alpha$ -NPD getestet und berechnet sich nach folgender Gleichung

$$\eta_m = \frac{m_{\text{Schicht}}}{m_{\text{Quelle}}}. \quad (6.1)$$

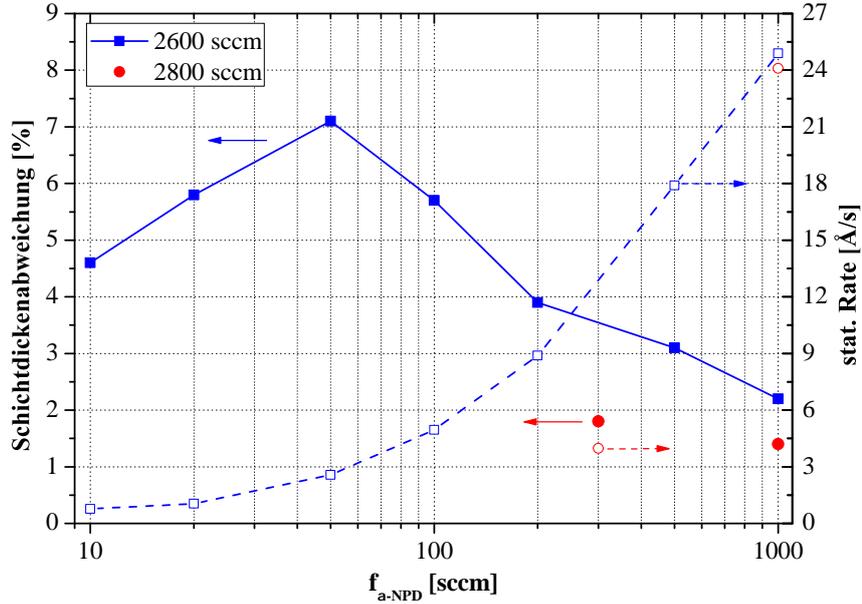


Abbildung 6.9: Abhängigkeit der Schichtdickengleichförmigkeit beschrieben durch die Schichtdickenabweichung  $\Delta d_{MW}$  und der Abscheiderate vom Stickstofffluss durch die  $\alpha$ -NPD-Quelle(n) bei zwei verschiedenen Gesamtstickstoffflüssen durch das System – korrigierter Wert bei  $f_{\alpha-NPD}=1000$  sccm (2600 sccm).

Dabei bezeichnet  $m_{Quelle}$  die aus der Quelle verbrauchte Menge an organischem Material und  $m_{Schicht}$  der auf das Substrat bzw. die Substrate abgeschiedene Materialmenge, die sich errechnet aus

$$m_{Schicht} = \rho \cdot d \cdot l \cdot b, \quad (6.2)$$

mit einer Materialdichte  $\rho$ , einer Gesamtschichtdicke  $d$  auf einer Fläche der Länge  $l=470$  mm und Breite  $b=370$  mm.

Material	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$d$ [µm]	$m_{Quelle}$ [g]	$\eta_m$ [%]
$\alpha$ -NPD	1,20	9,4	8,39	23,4
Alq <sub>3</sub>	1,51	27,0	12,72	55,7

Tabelle 6.3: Materialausnutzung der OVPD-Quellen für die Materialien  $\alpha$ -NPD und Alq<sub>3</sub> mit den Materialdichten aus [105] und [86].

Die Bestimmung der Materialeffizienz ist bei hocheffizienten Quellsystemen ein langfristiger Vorgang, da mehrere Mikrometer einer Schicht abgeschieden werden müssen, bevor genügend Material aus der Quelle entnommen ist, um sicher die verbrauchte Menge feststellen zu können.

Die beiden Materialien  $\alpha$ -NPD und  $\text{Alq}_3$  werden für die Feststellung der Materialausnutzung abgeschieden. Die Parameter sind in Tabelle 6.3 ebenso wie die Messdaten und die errechneten Effizienzen zusammengefasst. Die geringe Materialausnutzung von  $\alpha$ -NPD gegenüber  $\text{Alq}_3$  liegt im Übergang dieses Materials in die Gasphase begründet. Das Schmelzen des  $\alpha$ -NPD-Materials führt zu einem Überlaufen aus den Auflageflächen, so dass nicht das gesamte Material ermittelt werden konnte. Ein nicht zu vernachlässigender Anteil befindet sich noch im Innenbereich der Quelle. Weitere Optimierungen des Quellenaufbaus und des Betriebsregimes werden durchgeführt und ermöglichen eine verbesserte Bestimmung der Materialausnutzung.

### Substrattemperatur

Die Substrattemperatur ist eine wichtige Größe für das Aufwuchsverhalten von Schichten. Aus Untersuchungen ist bekannt, dass darüber die morphologischen Eigenschaften der Schichten beeinflusst werden können [34]. Die Substrattemperatur ist im OVPD-System nicht direkt messbar.

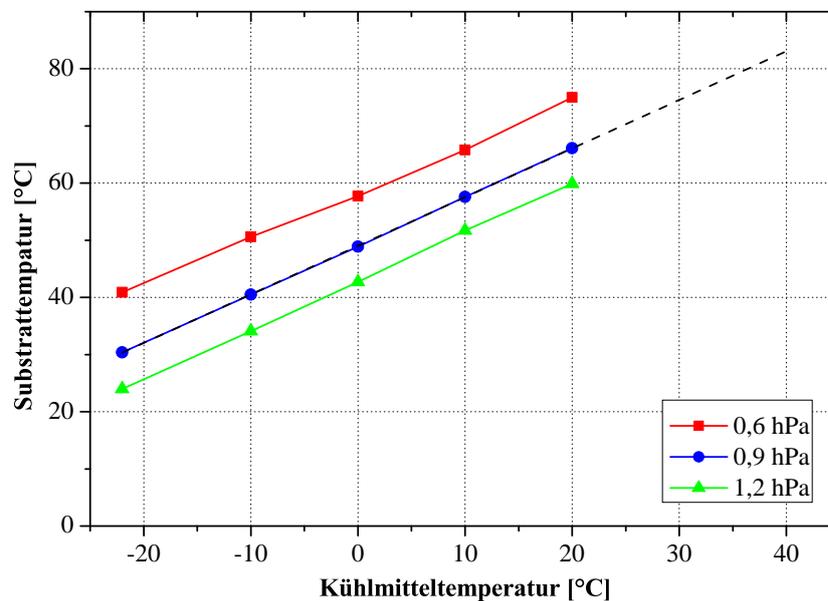


Abbildung 6.10: Abhängigkeit der Substrattemperatur  $T$  von der Kühlmitteltemperatur  $T_{Chiller}$  bei unterschiedlichen Prozessdrücken nach einer Wartezeit von 390 s nach der Substratbeladung.

Als Parameter zur Vorgabe der Substrattemperatur  $T$  dient die Temperatur des Kühlmittels  $T_{Chiller}$ , welches den Kühlblock temperiert. Die Abhängigkeit von Substrat- zu Kühlmitteltemperatur wird in Versuchen mit einem speziell präparierten Substrat analysiert. Das Substrat mit ITO-Beschichtung ist in der Mitte und an den Rändern mit aufgebondeten Thermoelementen versehen, die über Vakuumdurchführungen nach außen kontaktiert werden. Auf Grund des festen Einbaus in die Beschichtungskammer kann dieses nicht unter Vakuum be- und entladen werden. Allerdings ist es möglich, die in Abschnitt 4.1.2 vorgestellte Sequenz mit Andocken des Substrates an den Kühlblock und Herausfahren des Hitzeschildes zu untersuchen. Zuerst wurde die Sequenz analysiert und die Zeit ermittelt, nach der die Substrattemperatur sich um weniger als 1 K ändert und damit thermisch stabil ist. Die Wartezeit nach der Substratbeladung wurde nach Auswertung der Daten einheitlich auf 390 s festgelegt. In Abbildung 6.10 ist die Substrattemperatur in der Mitte des Substrates in Abhängigkeit der Kühlmitteltemperatur dargestellt. Die „Duschkopf“-Temperatur beträgt 340 °C und der Gesamtfluss 2600 sccm.

Zu erkennen ist das lineare Verhalten der Temperaturen bei allen Prozessdrücken, wobei die thermische Ankopplung des Substrates an den Kühlblock bei höheren Drücken effektiver ist und die Substrattemperatur näher an der Kühlmitteltemperatur liegt. Für die nachfolgenden Versuche ist die Kurve bei 0,9 hPa interessant, da die Untersuchungen bei diesem Prozessdruck durchgeführt werden. Deshalb werden die Kühlmitteltemperaturen zu höheren Werten hin linear extrapoliert, um die entsprechenden Substrattemperaturen abschätzen zu können.

### **Aufwachseigenschaften**

Aufbauend auf den Voruntersuchungen in diesem Abschnitt werden nachfolgend Prozessvariationen der Abscheiderate  $r$  und der Substrattemperatur  $T$  durchgeführt und dabei die Schichtdicke  $d$  in zwei Stufen über die Variation der Prozesszeit  $t$  verändert. In der Veröffentlichung von Zimmermann et al. [153] wurde das Wachstum von  $\alpha$ -NPD und Alq<sub>3</sub> in einem OVPD-System bei verschiedenen Prozessparametern untersucht. Dabei konnte kein Effekt der Parameter Druck, Substrattemperatur und Abscheiderate auf die Ladungsträgerbeweglichkeiten in den Schichten gezeigt werden, allerdings wurde die Aussage getroffen, dass die Materialien bei hohen Raten zu höheren Rauigkeiten tendieren. In dieser Arbeit sind die Aufwachseigenschaften der  $\alpha$ -NPD-Schicht in einem möglichst breiten Parameterraum auf ITO-Untergrund von Interesse, da dieses Matrixmaterial als erste organische Schicht mit der Anode in Kontakt kommt und daher die Kontrolle über die Abscheidung besonders wichtig ist. Der Gesamtstickstofffluss im System beträgt bei allen Messungen 2600 sccm bei einer „Duschkopf“-Temperatur von 340 °C und einer Quelltemperatur von 303 °C. Zur Reduktion der notwendigen Versuche wird ein DoE (Design of Experiments) [148] mit Hilfe der Software JMP der Firma SAS Institute Inc. [110] aufgestellt. Die jeweils drei Parametervariationen der Rate und Temperatur und die zwei Variationen der

Schichtdicke werden in einem Versuchsplan mit 18 Einzelabscheidungen abgearbeitet und die Abhängigkeiten der Messparameter von den Ausgangsgrößen untersucht.

Die Einzelversuche sind mit Versuchsnummern # und den vorgegebenen Parametern Temperatur des Kühlmittels  $T_{Chiller}$ , des Flusses durch die  $\alpha$ -NPD-Quelle(n)  $f_{\alpha-NPD}$  und die Prozesszeit  $t$  sind in Tabelle 6.4 dargestellt. Aus den zuvor durchgeführten Untersuchungen wird der Temperaturbereich von  $-22$  bis  $40$  °C für das Kühlmittel ausgewählt und zusätzlich ein Zwischenwert bei  $9$  °C eingestellt. Nach der Wartezeit von  $390$  s ergibt sich damit eine Substrattemperatur von ca.  $30$ ,  $57$  bzw.  $83$  °C. Als Substrate werden streifenförmig mit ITO beschichtete Gläser verwendet und im Nachfolgenden die Oberflächen mittels AFM vermessen und analysiert.

Die Werte für die Rauigkeiten werden für  $R_{max}$  und  $R_{RMS}$  von der AFM-Software bereitgestellt und die Auswertung der Höhenmessdaten mittels der Modellfunktion aus Gleichung (4.2) liefert zusätzlich die laterale Korrelationslänge  $\zeta$  und den Rauigkeitskoeffizienten  $h$  der Oberfläche. Die Schichtdicke  $d$  und die optischen Konstanten  $n$  und  $\kappa$  bei den angegebenen Wellenlängen von  $390$  bzw.  $340$  nm werden aus Messungen der Glasproben mittels VASE-Ellipsometrie bestimmt. Diese Wellenlängen stellen in den ermittelten Verläufen ein lokales Maximum für  $n$  bzw.  $\kappa$  dar (vergleiche dazu Abbildung 5.2) und geben Aufschluss, ob die optischen Eigenschaften von den Parametervariationen beeinflusst werden.

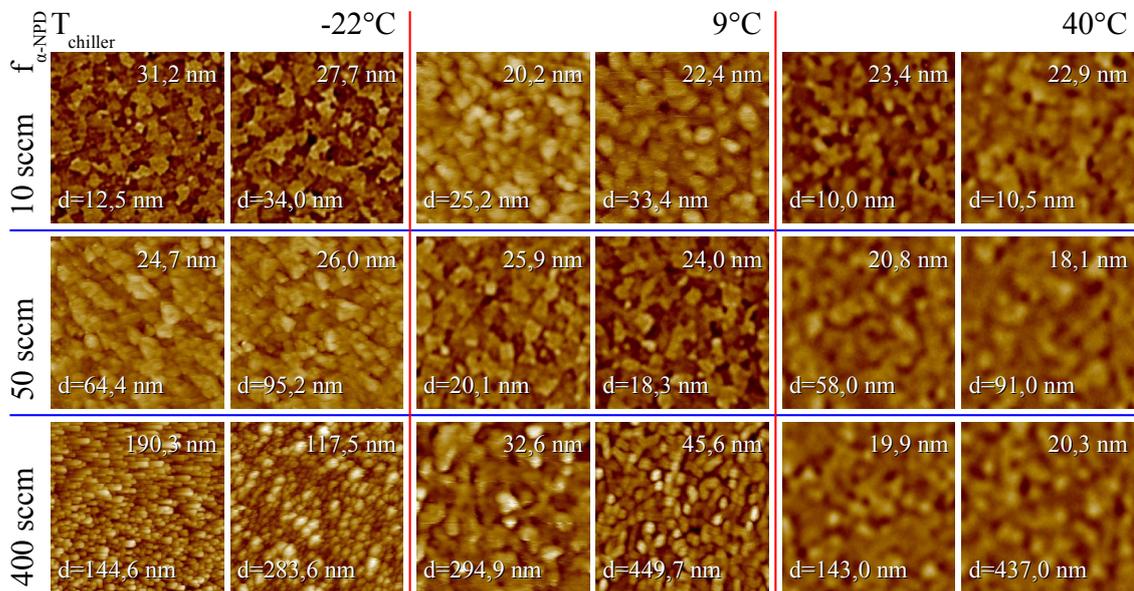


Abbildung 6.11: AFM-Aufnahmen der abgeschiedenen  $\alpha$ -NPD-Schichten in Abhängigkeit der Kühlmitteltemperatur  $T_{Chiller}$  und des Flusses  $f_{\alpha-NPD}$  – Ausschnitte  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  – Höhenbereich (oben rechts im Ausschnitt) und Schichtdicke  $d$ .

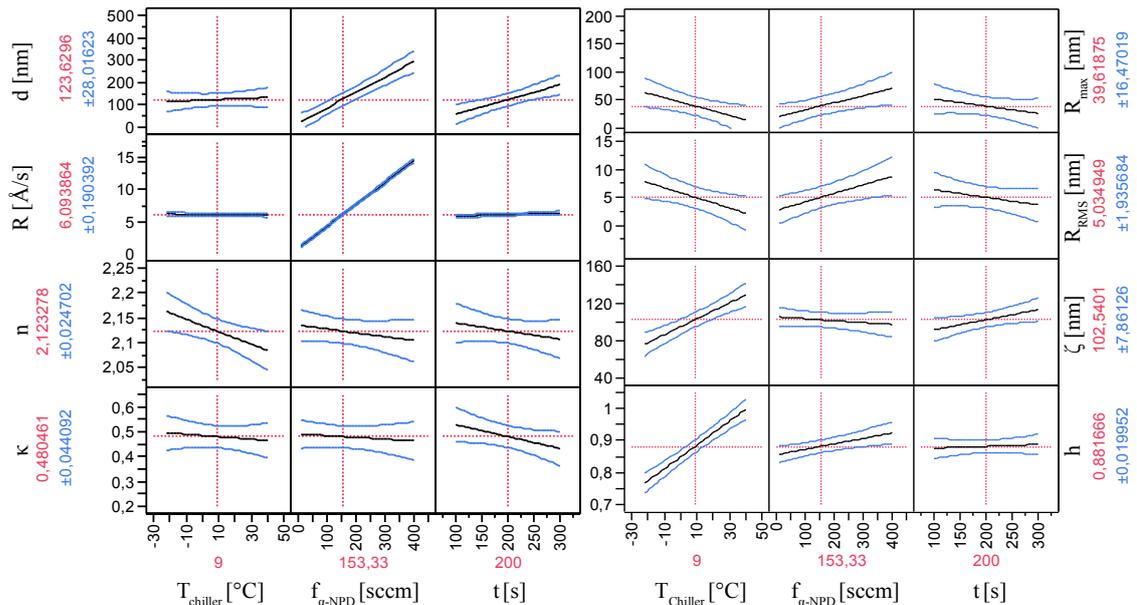
#	$T_{Chiller}$ [°C]	$f_{\alpha-NPD}$ [sccm]	$t$ [s]	$d$ [nm]	$r$ [Å/s]	$R_{max}$ [nm]	$R_{RMS}$ [nm]	$\zeta$ [nm]	$h$	$n^1$	$\kappa^2$
1	-22	10	100	12,5	1,25	31,2	3,9	65,62	0,74	2,178	0,562
2	-22	10	300	34,0	1,13	27,7	3,7	75,13	0,75	2,173	0,569
3	-22	400	100	144,6	14,46	190,3	20,9	51,09	0,79	2,151	0,511
4	-22	400	200	283,6	14,18	117,5	16,9	76,21	0,81	2,070	0,442
5	-22	50	200	64,4	3,22	24,7	2,9	99,1	0,75	2,231	0,593
6	-22	50	300	95,2	3,17	26,0	3,1	99,9	0,73	2,160	0,524
7	9	10	200	25,2	1,26	20,2	2,9	114,1	0,86	2,069	0,425
8	9	10	300	33,4	1,11	22,4	2,9	117,5	0,84	2,052	0,412
9	9	400	200	294,9	14,74	32,6	3,6	113,3	0,85	2,099	0,439
10	9	400	300	449,7	14,99	45,3	5,6	71,2	1,04	2,121	0,492
11	9	50	100	20,1	2,01	25,9	3,2	86,0	0,90	2,201	0,607
12	9	50	100	18,3	1,83	24,0	3,5	93,1	0,85	2,220	0,628
13	40	10	100	10,0	1,00	23,4	3,2	105,2	0,97	2,045	0,446
14	40	10	200	10,5	0,53	22,9	3,0	122,2	0,98	2,105	0,476
15	40	400	100	143,0	14,30	19,9	2,9	128,0	1,03	2,082	0,439
16	40	400	300	437,0	14,57	20,3	3,1	142,0	1,02	2,084	0,451
17	40	50	200	58,0	2,90	20,8	2,9	134,3	0,99	2,087	0,461
18	40	50	300	91,0	3,03	18,1	2,8	151,9	0,97	2,091	0,455
Ref.						29,9	4,2	78,8	0,53		

<sup>1</sup> bei 390 nm gemessen auf Glas

<sup>2</sup> bei 340 nm gemessen auf Glas

Tabelle 6.4: Prozessvariation der Kühlmitteltemperatur  $T_{Chiller}$ , dem Prozessfluss  $f_{\alpha-NPD}$  und der Prozesszeit  $t$  der  $\alpha$ -NPD-Abscheidung mit der resultierenden Schichtdicke  $d$ , der Abscheiderate  $r$ , den Rauigkeiten  $R_{max}$  und  $R_{RMS}$ , der lateralen Korrelationslänge  $\zeta$ , dem Rauigkeitskoeffizienten  $h$ , dem Brechungsindex  $n$  und dem Extinktionskoeffizienten  $\kappa$  – die unbeschichtete ITO-Referenzprobe ist unter Ref. aufgeführt.

In Abbildung 6.11 sind die Oberflächenanalysen der mit  $\alpha$ -NPD beschichteten ITO-Proben zusammengefasst. Dabei sind die Variation der Kühlmitteltemperatur von links nach rechts und die Variation des Stickstoffflusses durch die  $\alpha$ -NPD-Quelle von oben nach unten dargestellt. Jeweils nebeneinander sind die beiden prozessierten Schichtdicken pro eingestelltem Temperatur-Fluss-Paar als AFM-Oberflächenaufnahme aufgetragen. Die Abhängigkeiten der Messdaten von den Ausgangsparametern



Abbildungung 6.12: Auswertung des DoE mit der Software JMP und den entsprechenden Analysediagrammen zur Bewertung der Abhängigkeiten der Ausgangsgrößen von den variierten Parametern Kühlmitteltemperatur  $T_{\text{Chiller}}$ , Fluss  $f_{\alpha\text{-NPD}}$  und Prozesszeit  $t$ .

sind in Abbildung 6.12 dargestellt. In den einzelnen Diagrammen werden die Tendenzen der Daten als Geraden mit den ober- und unterhalb liegenden Fehlerbereichen sichtbar. Die rot gepunkteten Kreuze geben die aktuelle Position im Diagramm wieder und stellen in der Software ein Markierungswerkzeug zum Ablesen der ermittelten Messdaten inklusive der berechneten Abweichung bei dem entsprechenden Ausgangsparameter dar.

Die Auswertung der Kurven ergibt, dass die Schichtdicke und die Abscheiderate nicht von der Substrattemperatur abhängen, so dass im betrachteten Temperaturbereich die Ratenkurven unabhängig von der Substrattemperatur verlaufen. Mit steigendem Stickstofffluss steigt die Schichtdicke, ebenso wie die Rate. Bei Erhöhung der Prozesszeit wird bei konstanter Rate mehr Material abgeschieden. Der Parameter Prozesszeit  $t$  beeinflusst damit neben dem Stickstofffluss direkt die Schichtdicke. Die

optischen Konstanten werden getrennt nach Brechungsindex  $n$  und Extinktionskoeffizient  $\kappa$  betrachtet, wobei der Extinktionskoeffizient keine bzw. eine vernachlässigbare Abhängigkeit von den Parametern zeigt. Einzig der Brechungsindex zeigt eine leichte ansteigende Tendenz mit sinkender Substrattemperatur, welches auf optisch dichtere und damit kompaktere Schichten hinweist.

Die Rauigkeiten  $R_{max}$  und  $R_{RMS}$  weisen die gleichen Abhängigkeiten von den Eingangsparametern auf, weshalb nachfolgend im allgemeinen von Rauigkeiten gesprochen wird. Mit zunehmender Substrattemperatur sinken die Werte, was zu glatteren Schichten führt. Dies ist auch in Abbildung 6.11 von links nach rechts an unschärferen Oberflächen und geringeren Höhenbereichen zu erkennen. Mit steigender Abscheiderate, repräsentiert durch den höheren Fluss, kehrt sich das Verhalten um und die Rauigkeitswerte steigen. Allerdings relativiert sich diese Aussage, wenn die Änderung des Flusses für jede Substrattemperatur separat betrachtet wird. Bei 40 °C ist besonders bei  $R_{RMS}$  in Tabelle 6.4 zu erkennen, dass sich keine Abhängigkeit von der Abscheiderate zeigt. Dies wird in Abbildung 6.11 in Richtung von oben nach unten sichtbar. Die Abhängigkeit der Rauigkeit von der Prozesszeit und damit von der Schichtdicke ist zu vernachlässigen.

Die Auswertung der Oberflächenprofile erfolgt mittels der Modellfunktion aus Gleichung 4.2 und liefert eine starke Abhängigkeit der lateralen Korrelationslänge der Oberflächenstrukturen und des Rauigkeitskoeffizienten von der Substrattemperatur. Die Korrelationslänge nimmt mit steigender Substrattemperatur zu und bewegt sich von den 78,8 nm der unbeschichteten ITO-Referenz weg, so dass die ITO-Strukturen immer mehr verwischen. Dies ist auch in den AFM-Aufnahmen in Abbildung 6.11 sichtbar, bei der die ITO-Oberfläche von links nach rechts immer weiter geglättet ist. Beim Rauigkeitskoeffizienten  $h$  wird deutlich, dass von Werten um 0,75 bei -22 °C hin zu Werten um 1,0 bei 40 °C die Oberfläche immer weicher gezeichnet ist und in allen Fällen welliger verläuft als bei der ITO-Referenz.

Die Variation der Parameter Substrattemperatur und Abscheiderate hat einen starken Einfluss auf die Oberflächenbeschaffenheit der abgeschiedenen Schichten, insbesondere der Rauigkeiten und des Rauigkeitskoeffizienten inklusive der lateralen Korrelationslänge. Zusammengefasst kann festgestellt werden, dass die Schichten bei höheren Substrattemperaturen glatter werden und Rauigkeiten aufweisen, die unterhalb der ITO-Referenz liegen. Es ist mittels OVPD-Abscheidung bei höheren Substrattemperaturen möglich, eine Glättung der Oberfläche zu erzielen. Eine konforme Abscheidung des Materials ist bei niedriger Substrattemperatur und geringer Rate möglich. Unter hohen Raten bei niedriger Substrattemperatur kommt es zur Ausbildung sehr rauer Strukturen, die  $R_{max}$ -Werte über 100 nm aufweisen.

In der Dissertation von Farahzadi [34] wurde für  $\alpha$ -NPD bei niedriger Substrattemperatur und niedriger Depositionsrate die geringste Rauigkeit im Versuchsblock beobachtet. Die im Stickstoffstrom zum Substrat transportierten Teilchen des organischen Materials adsorbieren schnell auf der Oberfläche und diffundieren auf Grund der geringen Substrattemperatur nicht weiter. In den dort gemachten Untersuchun-

gen konnte ein Inselwachstum (Volmer-Weber-Wachstum) bei hohen Temperaturen beobachtet werden, wobei die Inseln zu höheren Raten kleiner werden, da die Diffusionszeit der Moleküle herabgesetzt ist. Dieses Wachstumsregime ist vergleichbar zu einem Metall-auf-Metall-Wachstum und entspricht den hier gemachten Beobachtungen im Bereich niedriger Substrattemperaturen und Abscheideraten.

## 6.2 Abscheidung von Metallschichten

Die Anforderung an die anorganischen Quellen der Versuchsanlage hinsichtlich der Abscheiderate für Aluminium sind hoch, da innerhalb der Taktzeit von 3 min eine 250 nm dicke Schicht erzeugt werden soll. Dementsprechend hoch muss die Abscheiderate sein. Für eine Quelle ist diese auf maximal  $12,5 \text{ \AA/s}$  spezifiziert und kann durch Parallelnutzung einer zweiten Quelle auf  $25 \text{ \AA/s}$  verdoppelt werden. Die Quellen der Versuchsanlage sind auf die Verdampfung von Silber und Aluminium ausgelegt, was durch die Verwendung von keramischen Verbundmaterialien und die Auslegung der Heizkreise festgelegt ist. Im Nachfolgenden werden die Eigenschaften der abgeschiedenen Aluminiumschichten dargestellt.

Die Schichtdickenverteilung wird über die Substratdiagonale entsprechend Abbildung 4.6 für Punktquellen bestimmt. Aluminium wird bei einer Abscheiderate von  $12,5 \text{ \AA/s}$  aus einer Quelle mit einer Sollsichtdicke von 150 nm aufgedampft. Die Messpunkte mit den Schichtdickenwerten sind in Abbildung 6.13 aufgetragen.

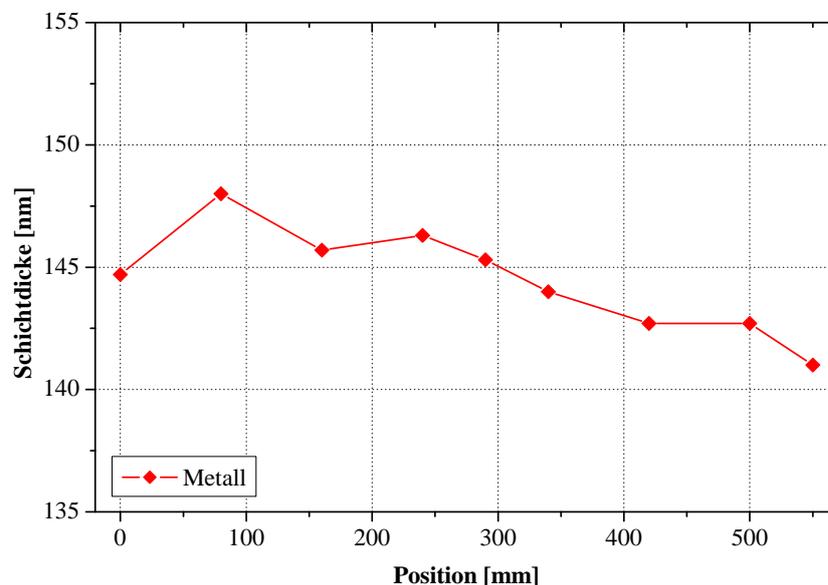


Abbildung 6.13: Schichtdickenverteilung auf GEN2-Substrat bei einer Abscheiderate von  $12,5 \text{ \AA/s}$ .

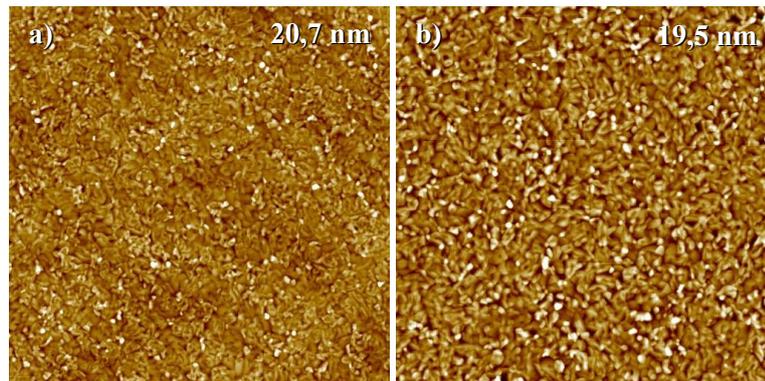


Abbildung 6.14: AFM-Aufnahmen von Aluminiumkathodenschichten abgeschieden bei verschiedenen Raten von 12,5 a) and 25,0  $\text{\AA}/\text{s}$  b) – Ausschnitte  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  mit Angabe der Höhenbereiche.

Entsprechend der Gleichung (4.5) ergibt sich eine geringe Abweichung der Schichtdicke über die Diagonale von 2,4 % bei einem Mittelwert der Schichtdicke von 144,5 nm. Diese Abweichung liegt weit unterhalb der vom Hersteller spezifizierten 5 %. Deshalb wird im Folgenden Aluminium bei hohen Abscheideraten auf blanke Gläser deponiert und die Eigenschaften der Schicht in Bezug auf Rauigkeiten untersucht. In Abbildung 6.14 sind AFM-Messungen der Schichten bei Raten von 12,5 bzw. 25,0  $\text{\AA}/\text{s}$  dargestellt. Die Schichten zeigen dabei nahezu identische Eigenschaften in der Oberflächenbeschaffenheit. Die erfassten maximalen Rauigkeitswerte  $R_{max}$  von 20,6 für die hohe bzw. 19,5 nm für die niedrige Rate und auch die niedrigen RMS-Rauigkeiten von 1,5 bzw. 2,0 nm weisen die Eignung des Prozesses zur Erzeugung von Deckkontakten nach. Die optische Analyse der Aluminiumschicht hinsichtlich des Reflexionsgrades ist in Abschnitt 5.2 erläutert, weshalb dazu auf diesen Abschnitt verwiesen wird.

## 7 Ausfallmechanismen in organischen Leuchtdioden und großflächige Bauelemente

*In diesem Kapitel werden Defekte auf Substraten bzw. bei der OLED-Herstellung untersucht, die zu einem frühzeitigen Ausfall durch Kurzschluss führen können. Die Einführung eines Fertigungsverfahrens zur Unterdrückung von Defekten durch Einfügen einer Zusatzschicht wird vorgestellt. Diese Kurzschlussunterdrückungsschicht auf Basis einer elektrisch dotierten organischen Schicht, hergestellt mit dem OVPD-Verfahren, wird entwickelt. Der Einbau und die Funktion von OVPD-Schichten in orange/roten p-i-n OLEDs wird gezeigt. Aufbauend auf diesen Ergebnissen werden OLED-Bauelemente mit einer OVPD-Kurzschlussunterdrückungsschicht hergestellt und charakterisiert. Im Anschluss werden weiße gestapelte Elemente der Größe 100 x 100 mm<sup>2</sup> präpariert und die Eigenschaften und die Reproduzierbarkeit der Herstellung in der Versuchsanlage analysiert.*

### 7.1 Defektuntersuchung auf OLED-Substraten

Die Analyse von Defekten auf Substraten zur OLED-Präparation erfolgt an strukturierten Testsubstraten, die am IPMS für Bauelementecharakterisierungen eingesetzt werden. Der Aufbau eines solchen Substrates ist schematisch in Abbildung 7.1 dargestellt. Auf den Substraten befinden sich vier unterschiedlich große aktive Flächen mit den in der Abbildung angegebenen Größen. Die Glassubstrate sind beschichtet mit einer ITO-Anode, die photolithographisch strukturiert ist. Auf Grund des Schichtwiderstandes der ITO-Schicht wird an den Kontakten und Zuleitungen zusätzlich eine hochleitfähige Metallschicht aufgebracht. Um Kurzschlüsse zwischen Anode und Kathode zu vermeiden wird um das aktive Gebiet ein isolierender Photoresist als Passivierung aufgebracht. Der Hersteller dieser Substrate ist die Firma Optrex Europe GmbH.

Die Qualität der Gläser ist herstellungs- und transportbedingt vorgegeben und wird im Nachfolgenden untersucht. Ausgewählte Substrate werden zum Test mit organischen und metallischen Schichten bedampft und analysiert. Die Untersuchung der aktiven ITO-Fläche, die für OLED-Präparationen maßgeblich ist, wird auf den

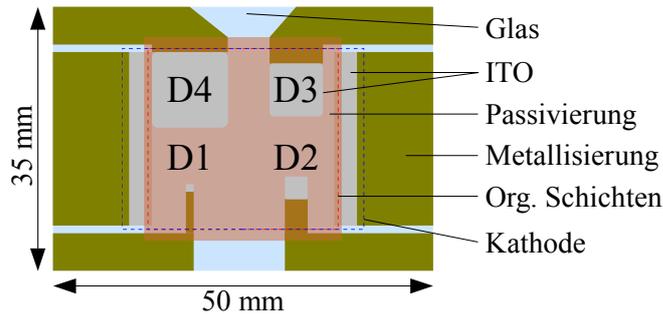


Abbildung 7.1: 4-Quadranten-Testelement mit den aktiven Flächen D1:  $1,23 \text{ mm}^2$ , D2:  $4,96 \text{ mm}^2$ , D3:  $19,89 \text{ mm}^2$  und D4:  $79,63 \text{ mm}^2$ .

Quadranten D1 beschränkt, da dieser komplett mit dem Weißlichtinterferometer analysiert werden kann. Die Kantenlänge des analysierten Bereiches beträgt ca. 1,1 mm.

### 7.1.1 Fehlerursachen und -bilder

Die Fehlerbilder bzw. die -ursachen werden hier anhand von Beispielen aus Untersuchungen von un- bzw. beschichteten Substraten mit der Weißlichtinterferometrie aufgezeigt und zum Teil mit lichtmikroskopischen Aufnahmen verglichen. Die Analyse der ITO-Schicht, welche zuvor nasschemisch mit Tensid und DI-Wasser (deionisiertes Wasser) gereinigt wird, findet statt. Anschließend wird das Substrat mit einem Schichtsystem aus organischen Schichten und einer Metallschicht bedampft. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 7.2 dargestellt. Die Beschichtungen erfolgen an der am IPMS installierten vertikalen OLED-In-Line-Beschichtungsanlage VES400/13 (Hersteller: Applied Materials) [89]. Als Kathodenmaterial wird Ytterbium (Yb) verwendet, da in dieser Anlage kein Aluminiumverdampfer verfügbar ist. Als Schicht-

Yb	250 nm
n-ETL	20 nm
p-HTL	140 nm
ITO	90 nm
Substrat	

Abbildung 7.2: Schichtaufbau der Proben zur Defektanalyse im Weißlichtinterferometer und AFM mit Angabe der Schichtdicken.

aufbau wurde ein vereinfachter Schichtstapel ohne Emissions- und Blockerschichten verwendet. Die Grenzflächen zwischen Anode und organischen p-HTL bzw. n-ETL und Kathode entsprechen realen OLED-Bauelementen. In Abbildung 7.3 ist die Weiß-

lichtmessung eines ITO-Substrates vor und nach der Beschichtung mit dem zuvor beschriebenen Schichtstapel gezeigt und die gefundenen Defekte markiert. Auf der

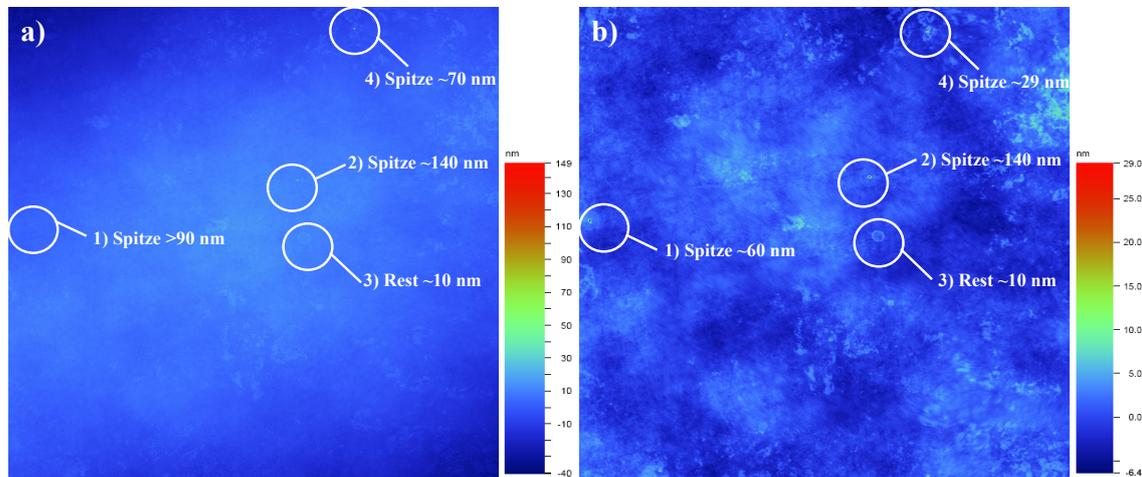


Abbildung 7.3: Weißlichtinterferometrie der Oberfläche des Substrates vor a) und nach b) der Beschichtung mit organischen Schichten und Metallkathode (Ausschnitt  $9,5 \times 9,5 \text{ mm}^2$ ).

ITO-Oberfläche sind vier Defekte sichtbar (gekennzeichnet mit 1–4). Die Defekte 1, 2 und 4 sind Spitzen auf dem ITO, die aus der Oberfläche heraustreten. Der Defekt 3 erscheint als flächige Struktur. Nachfolgend werden exemplarisch die Defekte 2 und 3 aus der Weißlichtmessung vergrößert dargestellt und mittels AFM untersucht.

**Defekt 2** Die zweite Struktur ist wie eine Spitze geformt, die aus dem Substrat herausragt und wird nach der Beschichtung weiter abgebildet. Zusätzlich ist ein kreisrunder Bereich um die Spitze ausgeprägt, dessen Durchmesser ca.  $45 \mu\text{m}$  beträgt. In den Detailbildern 7.4 und 7.5 wird die Messstelle 2) im Höhenprofil der Weißlichtinterferometrie und im AFM gezeigt. Erstere Messung ist zu einer genauen Aussage der absoluten Höhe der Struktur ungeeignet, da das Zentrum des Defektes nicht aufgelöst werden kann. Dies ist an dem schwarzen Bereich in Abbildung 7.6 zu erkennen. Die AFM-Untersuchung ergibt eine Höhe der Spitze von über 195 nm.

**Defekt 3** In den Abbildungen 7.6 und 7.7 werden die Detailaufnahmen des Defektes 3 aus der Weißlichtinterferometrie und dem AFM gezeigt. Der kreisrunde Rest auf dem ITO mit einer Höhe von ca. 11 nm wird nach der Abscheidung der organischen Schichten und dem Metall wieder abgebildet, lediglich die Gesamthöhe reduziert sich leicht auf 8 nm. Die Probe zeigt viele schleierförmige Rückstände. Die Ursache dafür ist bei der Reinigung zu suchen und sehr wahrscheinlich auf Trocknungsrückstände oder Ähnliches zurückzuführen. Die Messung an der beschichteten Probe ergab auch

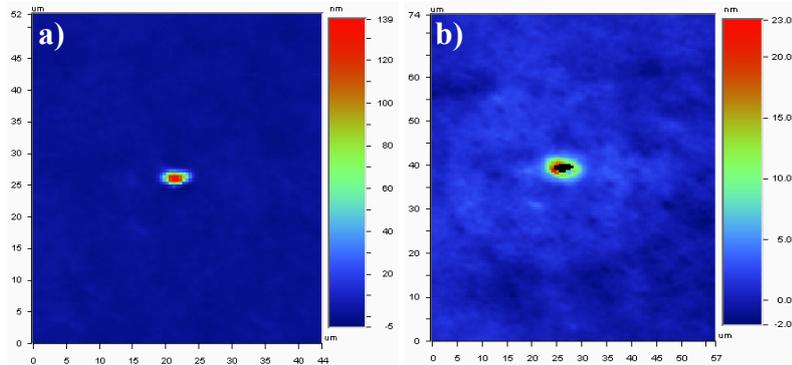


Abbildung 7.4: Weißlichtinterferometrie der Oberfläche des Defektes 2) des Substrates vor a) und nach b) der Beschichtung mit den organischen Schichten und der Metallkathode.

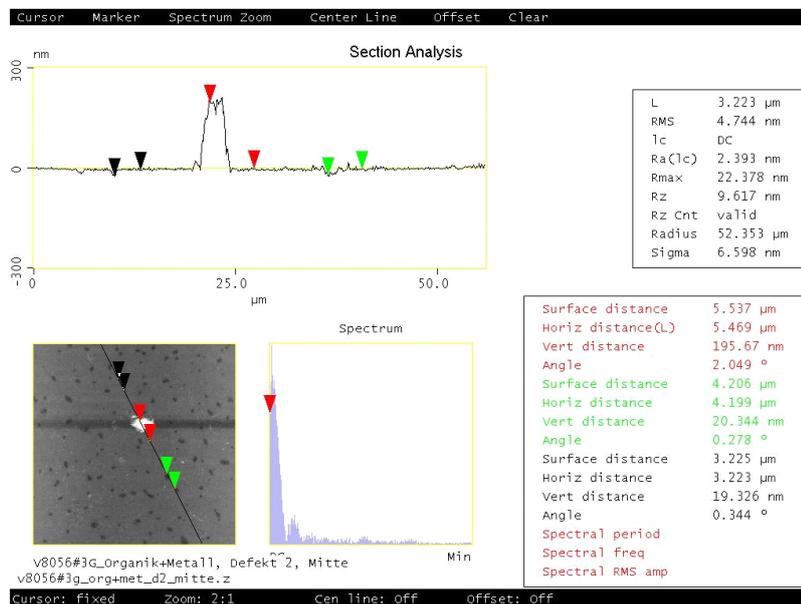


Abbildung 7.5: AFM-Aufnahme des Defektes 2) aus Abbildung 7.3 nach der Beschichtung (Ausschnitt 55 x 55 μm<sup>2</sup>).

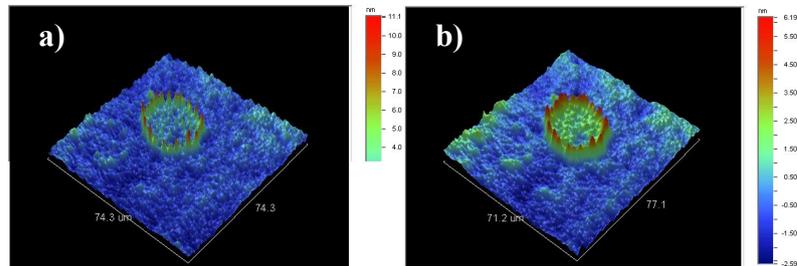


Abbildung 7.6: Weißlichtinterferometrie der Oberfläche des Defektes 3) des Substrates vor a) und nach b) der Beschichtung mit organischen Schichten und Metallkathode.

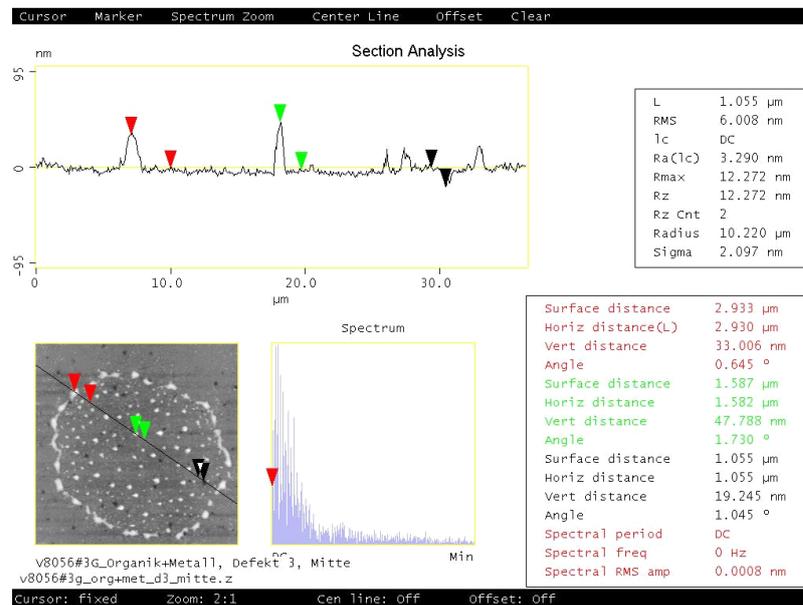


Abbildung 7.7: AFM-Aufnahme des Defektes 3) aus Abbildung 7.3 nach der Beschichtung (Ausschnitt 35 x 35 μm<sup>2</sup>).

an der Struktur 3), dass die maximale Erhebung des Kreises mit ca. 33 nm höher ist, als die mittels Weißlichtinterferometrie gemessene Höhe.

Die gezeigten und zusätzlich untersuchte Proben enthalten Unregelmäßigkeiten auf den aktiven Flächen, die in folgende Kategorien eingeteilt werden können

1. ITO-Spitzen, die aus dem Substrat herausragen
2. Löcher in der ITO-Anode
3. Kreisrunde Rückstände auf dem Substrat
4. Rillen auf dem Substrat.

Die Topologien der Spitzen und Löcher sind nach der Beschichtung reduziert. Kreisrunde Rückstände bilden sich um Spitzen herum aus und sind auch nach der Beschichtung noch deutlich zu erkennen. Die AFM-Messungen liefern auf Grund der höheren lateralen Auflösung genauere Angaben über das Innere und die absolute Höhe der Strukturen und sollten deshalb zur genauen Analyse der Strukturen herangezogen werden. Die kreisrunden Gebilde sind auch bei der Beschichtung mit den organischen Schichten und dem Metall zu finden. Die organische Schicht verhindert nicht die Ausbildung der Strukturen bzw. führt nicht zu einer Glättung des Anodenuntergrundes. Diese Gebilde entstehen meist um Spitzen herum, wobei das Zentrum mit den Spitzen nach der Beschichtung erkennbar bleibt.

### 7.1.2 Auswirkungen der Defekte auf OLED-Bauelemente

Zur Untersuchung von Defekten und deren Auswirkung auf OLED-Bauelemente werden verschiedene Proben hergestellt. Anhand von Beispielen werden die beobachteten Defekte gezeigt und die Auswirkungen diskutiert. Die Charakterisierung der Proben erfolgte vor der Präparation, wie im vorangegangenen Abschnitt, mittels Weißlichtinterferometrie der Oberfläche des Quadranten D1.

Die Abscheidung der organischen Schichten und der Metallkathode wird in der In-Line-Anlage durchgeführt. In diesem Versuchsblock wird ohne Unterbrechung ein kompletter rot/orange emittierender p-i-n OLED-Schichtstapel inklusive der Metallkathode aus Ytterbium abgeschieden (siehe Abbildung 7.8). Danach wird eine Randverkapselung mit transparentem Deckglas und Kavität aufgebracht. Dies ermöglicht Untersuchungen durch das Substrat- und Deckglas hindurch mittels optischer Messtechnik.

Nach der Präparation werden die Bauelemente mit einem Lichtmikroskop von Substrat- und Deckglasseite her untersucht und ein elektrischer Funktionstest durchgeführt. Die Untersuchung mit der Infrarotkamera wird an kurzgeschlossenen Bauelementen vorgenommen, um die Ursache anhand der lokalen Temperaturerhöhung einzugrenzen. Um das herauszufinden, erfolgt ein Funktionstest bei einem konstanten Strom von 0,023 mA (das entspricht einer Stromdichte von 1,9 mA/cm<sup>2</sup>). Diese

## 7 AUSFALLMECHANISMEN IN ORGANISCHEN LEUCHTDIODEN UND GROSSFLÄCHIGE BAUELEMENTE

---

Yb	250 nm
n-ETL	50 nm
HBL	10 nm
EML	20 nm
EBL	10 nm
p-HTL	140 nm
ITO	90 nm
Substrat	

Abbildung 7.8: Schichtaufbau der OLED-Bauelemente zur Funktions- und Defektanalyse.

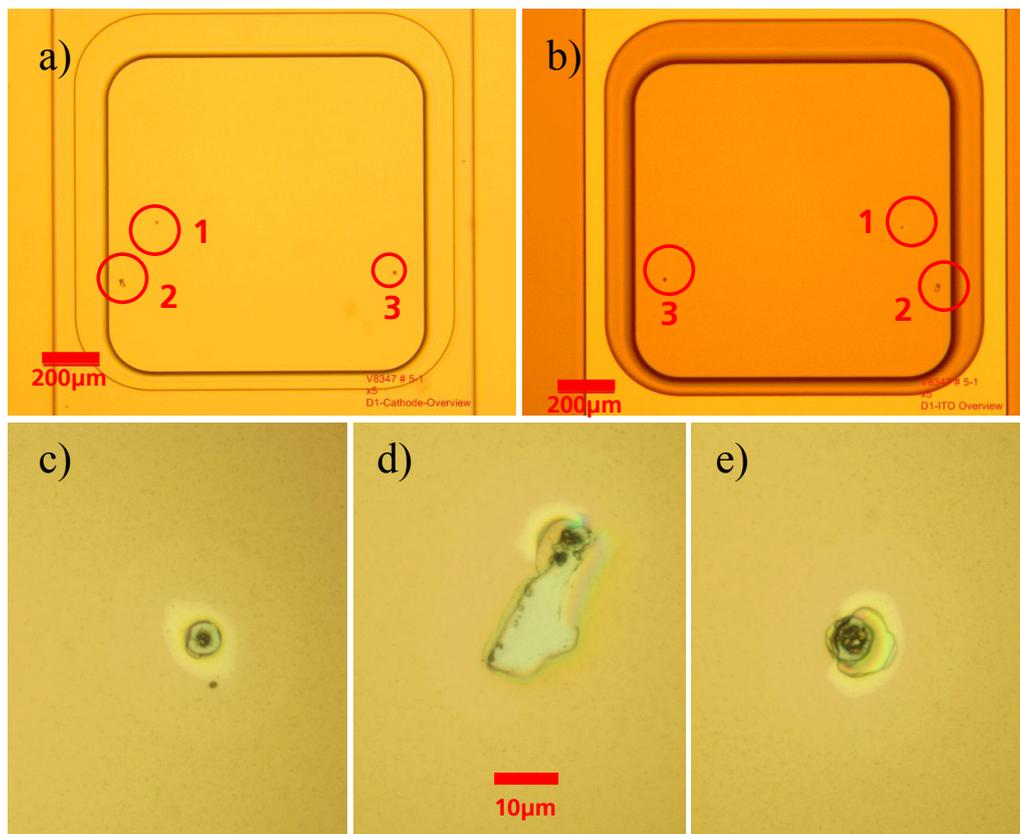


Abbildung 7.9: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Probe von der Kathodenseite a) und von der ITO-Seite b) im Überblick und von der ITO-Seite in die Defekte 1 c), 2 d) bzw. 3 d) hineinvergrößert.

geringe Belastung der Diode wird gewählt, um genügend Licht zu emittieren und gleichzeitig eine Schädigung der Struktur zu vermeiden.

Bei einem beispielhaft untersuchten Substrat können keine Oberflächenauffälligkeiten bei der Weißlichtinterferometrie festgestellt werden. Nach der Beschichtung beim Funktionstest mit geringer Stromdichte von  $1,9 \text{ mA/cm}^2$  wird keine Emission der Diode festgestellt, da die Spannung auf unter  $1 \text{ V}$  zusammenbricht und somit ein Kurzschluss vorliegt. Im Mikroskop sind folgende Defekte im Bauelement festgestellt worden (Abbildung 7.9). Die drei Defekte sind von beiden Seiten des Bauelementes detektierbar und weisen auf ein Problem während der Beschichtung hin, was zu einem Kontakt zwischen Anode und Kathode führt. In allen drei Defekten existiert ein  $2\text{--}5 \text{ }\mu\text{m}$  großes Zentrum mit schwarzer Färbung. Außerdem ist eine kreisrunde Veränderung der organischen Schicht im Umkreis ersichtlich, die auf ein Aufschmelzen des Materials hindeutet. Die Lokalisierung des Defektes, der zum Ausfall des Bauelementes führt, erfolgt mit der Infrarotkamera. In Abbildung 7.10 ist die OLED im Betrieb zu erkennen und der Defekt 2 als Hauptursache des Kurzschlusses zwischen Anode und Kathode bestimmt.

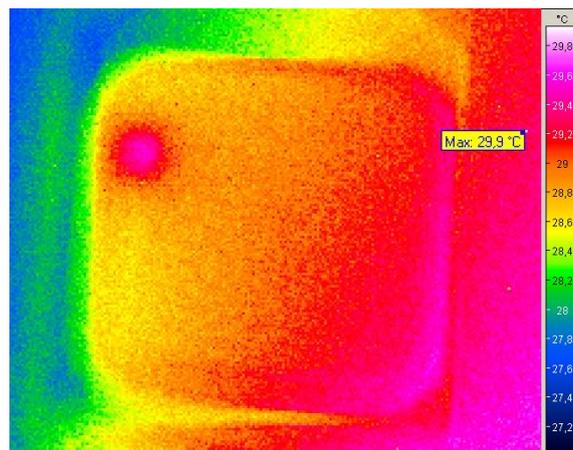


Abbildung 7.10: Aufnahme der betriebenen OLED (Quadrant D1) betrachtet mit der Infrarotkamera.

Die Voruntersuchungen der unbeschichteten ITO-Oberfläche mit der Weißlichtinterferometrie zeigen keine Defekte der aktiven Fläche. Allerdings konnten nach der Beschichtung Defekte nachgewiesen werden (Abbildung 7.9), von denen mindestens einer zum Kurzschluss des Bauelementes führte. Eine genauere Klärung der Fehlerursache ist auf Grund der starken Schädigung in den Defekten (siehe Details Abbildung 7.9c)–e)) nachträglich nicht möglich, da die komplette OLED-Struktur an diesen Stellen aufgeschmolzen wurde.

## 7.2 OLED-Bauelemente mit Kurzschlussunterdrückungsschicht

Aufbauend auf den bisherigen Untersuchungen und den in Abschnitt 3.4 aufgeführten Ausfallmechanismen wird in diesem Abschnitt ein Ansatz entwickelt, um Ausfälle von OLED-Bauelementen zu verhindern. Dazu wird eine organische Zusatzschicht mit speziellen Eigenschaften zwischen der Anode und die organischen Schichten eingefügt.

### 7.2.1 Aufbau und Eigenschaften der Kurzschlussunterdrückungsschicht

Die Grenzfläche zwischen der Anode und der ersten organischen Schicht ist bei herkömmlicher Herstellung mittels thermischer Vakuumverdampfung undefiniert, da die Aufwachseigenschaften nicht kontrolliert werden können. Daraus ergibt sich der Nachteil, dass bestehende Defekte der Anode sich in der OLED fortpflanzen und zu potentiellen Ausfallursachen durch Kurzschlussbildung werden. Weiterhin können Defekte in den aufgedampften organischen Schichten entstehen, die zu einem Kontakt der Kathode zur Anode und damit zu einem Kurzschluss führen.

In dieser Arbeit wird ein Verfahren zum Einsatz einer Kurzschlussunterdrückungsschicht als zusätzliche funktionelle Schicht innerhalb eines OLED-Bauelementes entwickelt. Diese Schicht wird zusätzlich zwischen die Anode und die erste organische Schicht (p-HTL) eingebracht und weist spezifische Eigenschaften auf. Die Kurzschlussunterdrückungsschicht besitzt einen von den Elektroden- und organischen Funktionsschichten getrennten Wachstumsmechanismus, der durch den Abscheideprozess dieser Schicht bedingt ist. Dies führt dazu, dass Defekte (z.B. Löcher, Spitzen oder morphologische Unterschiede) nicht durch nachfolgende Schichten fortgesetzt werden. Die Trennung der Fehlerstatistik des Abscheideprozesses der OLED-Bauelemente vom Substrat ist entscheidend.

Die konforme Abscheidung der Kurzschlussunterdrückungsschicht auf der Anode bewirkt, dass die Strominjektion in das Bauelement flächig homogenisiert wird. Die Reduktion von Feldüberhöhungen an Fehlstellen auf dem Substrat wird möglich. Die Bedeckung der Oberflächentopologie der Anode, durch die zusätzliche Schicht einheitlicher Schichtdicke, verhindert damit das Auftreten lokaler Feldspitzen, die in einem Dünnschichtbauelement bei Stromfluss unweigerlich zu einer Temperaturerhöhung und somit zu einer lokalen Zerstörung führen würden. Dies führt meist zu einem vollständigen Versagen des OLED-Bauelementes durch Aufschmelzen der aktiven Schichten bei Überschreitung der Glasübergangstemperatur  $T_g$ .

Die Kurzschlussunterdrückungsschicht besteht aus einem organischen Material bzw. Materialsystem mit bevorzugt löcherleitfähigen Eigenschaften und einem definierten Schichtwiderstand. Dieser wirkt als Serienwiderstand zum OLED-Bauelement, ist aber so ausgelegt, dass im Arbeitsbereich der OLED zwischen 100 bis 5000 cd/m<sup>2</sup> die

Spannungserhöhung im Betrieb maximal wenige 10 mV beträgt. Diese Eigenschaften unterscheiden den hier gezeigten Ansatz von der Veröffentlichung von Tyan et al. [136], die eine zusätzliche Schicht aus Metalloxid und/oder -nitriden, dem sogenannten „Short reduction layer“ (SRL), verwenden. Dieser definiert einen Serienwiderstand zur OLED, der in einem Defekt zwischen Anode und Kathode zur Strombegrenzung führt und einen Ausfall des Bauelementes verhindern soll.

Die Wirkungsweise der Kurzschlussunterdrückungsschicht und der Einfluss auf die Bauelementekennlinie werden anhand von Referenzbauelementen auf Basis einer orange/roten pin-OLED untersucht. Die Strom-Spannungs- und Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinien dieses Bauelementes sind in Abbildung 7.11 für eine quadratische Diode mit einer Fläche von  $0,15 \text{ cm}^2$  dargestellt. Der Innenwiderstand der OLED

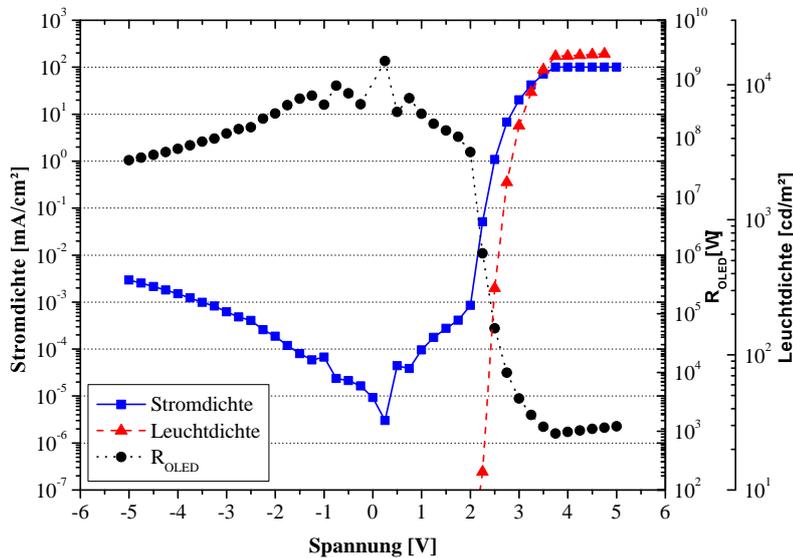


Abbildung 7.11: LIV-Charakteristik einer orange/roten p-i-n Referenzdiode der Fläche  $0,15 \text{ cm}^2$  ohne Kurzschlussunterdrückungsschicht.

ist auf Grund der Diodencharakteristik nicht konstant, sondern ändert sich im Kennlinienbereich über einige Größenordnungen nichtlinear. Um dies zu verdeutlichen ist dieser Verlauf in Abbildung 7.11 zusätzlich zur Leuchtdichtekennlinie eingezeichnet. Der Widerstand berechnet sich über das ohmsche Gesetz in jedem Kennlinienpunkt zu  $R_{OLED}(U) = I_{OLED}/U$ . Bei einer Schwellspannung  $U_S$  von ca. 2,1 V beginnt die Lichtemission und der Innenwiderstand der OLED fällt von  $10^7$  auf  $10^4 \text{ } \Omega$  bei einer Leuchtdichte von  $1000 \text{ cd/m}^2$  ab und beträgt bei  $10000 \text{ cd/m}^2$  nur noch  $355 \text{ } \Omega$ .

Befindet sich im OLED-Bauelement ein Defekt innerhalb der organischen Schichten oder an den Elektroden, der zu einem ohmschen Kurzschluss führt, so hat dieser den größten Anteil am Gesamtstromfluss im Bereich schwacher Emission bzw. unterhalb der Einsatzspannung. In diesem Kennlinienbereich ist die Funktion der Kurz-

schlussunterdrückungsschicht (KSUS) gefordert, um eine Strombegrenzung durch den Defekt zwischen Anode und Kathode zu gewährleisten, ohne die Spannung im Betriebsbereich zu erhöhen und damit die Effizienz zu senken. Diese Schicht wird als zusätzlicher ohmscher Serienwiderstand zur OLED zwischen Anode und den organischen Schichten eingesetzt und die Eigenschaften dieses Dünnschichtwiderstandes ausgenutzt.

Die Parameter der Kurzschlussunterdrückungsschicht, wie Schichtwiderstand und -dicke, müssen an das OLED-Bauelement und die auftretenden Defekte angepasst werden. Dazu ist die Strom-Spannungs-Kennlinie eines defektfreien Bauelementes, die Bauelementefläche und die mittlere Defektfläche pro Bauelement notwendig. Nachdem in Abschnitt 7.1 als Kurzschluss identifizierte Defekte mit einem Durchmesser von ca.  $10\ \mu\text{m}$  und einer kreisrunden Fläche von ca.  $78,5\ \mu\text{m}^2$  ausgemacht wurden, werden im Folgenden Beispielrechnungen für Defekte dieser Größe durchgeführt. In Anlehnung an die Patentveröffentlichung von Tyan et al. [136] wird folgendes Ersatzschaltbild (Abbildung 7.12) für eine OLED mit Defekt und Kurzschlussunterdrückungsschicht verwendet. Im Bereich des Defektes mit dem Widerstand  $R_{Def}$

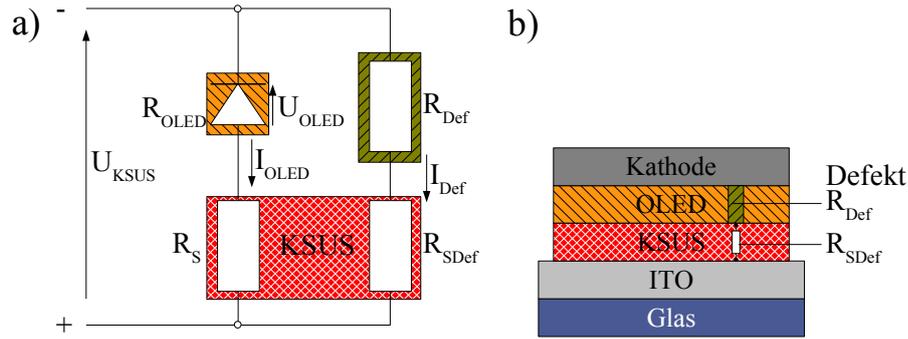


Abbildung 7.12: OLED mit parallelem Ohmschen Kurzschluss  $R_{Def}$  mit Strombegrenzer  $R_{SDef}$  und der Kurzschlussunterdrückungsschicht  $R_S$  in Reihe zur OLED  $R_{OLED}$  – a) Ersatzschaltbild, b) Schemazeichnung.

wird der Stromfluss  $I_{Def}$  lokal durch den Serienwiderstand  $R_{SDef}$  der Kurzschlussunterdrückungsschicht begrenzt.  $R_{SDef}$  wird beschrieben durch die Gleichung

$$R_{SDef} = \frac{r_{KSUSd}}{A_{Def}}, \quad (7.1)$$

dabei ist  $A_{Def}$  die Fläche des Defektes und  $r_{KSUSd}$  der vertikale Flächenwiderstand durch die Kurzschlussunterdrückungsschicht. Dieser Widerstand ist durch die Beschreibung

$$r_{KSUSd} = \frac{r_{KSUS}}{d} \quad (7.2)$$

mit dem Schichtwiderstand  $r_{KSUS}$  und der Schichtdicke  $d$  gegeben. Der Schichtwider-

stand kann auch in der reziproken Schreibweise der Leitfähigkeit  $\sigma_{KSUS}$  angegeben werden

$$r_{KSUS} = \frac{1}{\sigma_{KSUS}}. \quad (7.3)$$

Der Serienwiderstand parallel zur intakten OLED-Fläche kann als  $R_S$  mit

$$R_S = \frac{r_{KSUSd}}{A} \quad (7.4)$$

berechnet werden, wobei die Fläche des Defektes gegenüber der OLED-Fläche als vernachlässigbar klein angenommen wird.

Das Verhältnis der Widerstände zwischen intakter OLED und Defekt wird über den Faktor  $f$  in Abhängigkeit der Betriebsspannung beschrieben

$$f(U) = \frac{R_{OLED}(U)}{R_{SDef}}. \quad (7.5)$$

Der Kurzschluss wird als ohmscher Widerstand betrachtet und hat einen konstanten Wert im betrachteten Kennlinienbereich. Im Patent von Tyan et al. [135] wird der Faktor  $f$  als Verhältnis von Defektstrom zu Gesamtstrom als Konstante angenommen. Dies stellt einen entscheidenden Unterschied zur hier gemachten Betrachtung dar, denn auf Grund der gleichen anliegenden Spannung über dem intakten OLED-Bereich und dem Defekt weisen die Ströme ein nichtlineares Verhältnis zueinander auf. Die Ursache ist im Diodeninnenwiderstand der OLED begründet.

Tritt in der OLED ein Kurzschluss zwischen Anode und Kathode auf, so fließt nahezu der gesamte Strom durch diesen Defekt, da der Widerstand im Defekt sehr viel kleiner ist als der Innenwiderstand der OLED (Abbildung 7.11). Die resultierende Kennlinie des Bauelementes besitzt Widerstandscharakter mit hohem Stromfluss. Durch die restliche, nicht betroffene aktive OLED-Fläche fließt nicht genügend Strom und das Bauelement emittiert kein Licht. Um die Lichtemission des Bauelementes zu ermöglichen, wird die Kurzschlussunterdrückungsschicht eingeführt. Auf Grund des Dünnschichtwiderstandes  $r_{KSUSd}$  in Reihe zum Defekt, wird der Stromfluss durch diesen ohmschen Kurzschluss begrenzt, welches den Stromfluss durch das intakte OLED-Gebiet ermöglicht.

Die Kurzschlussunterdrückungsschicht erhöht den Gesamtwiderstand des Bauelementes um  $R_S$ , weshalb sich im defektfreien Fall bei einem Strom  $I_{OLED}$  die Betriebsspannung  $U_{KSUS}$  ergibt:

$$U_{KSUS} = (R_{OLED} + R_S) \cdot I_{OLED}. \quad (7.6)$$

Der Einfluss des Schichtwiderstandes bzw. der Leitfähigkeit der Kurzschlussunterdrückungsschicht wird im Folgenden erläutert. Dabei wird von einem Defekt mit dem Durchmesser von 10  $\mu\text{m}$  entsprechend den Beobachtungen aus Abschnitt 7.1.2 aus-

gegangen. Die Berechnungen können entsprechend mehrerer oder verschieden großer Defekte durch Anpassung dieser Größe durchgeführt werden.

Im Falle des Auftretens eines Defektes fließt zusätzlich noch ein Defektstrom  $I_{Def}$  zum Strom  $I_{OLED}$  durch die OLED. Dieser wird berechnet durch Gleichung (7.7) und ist abhängig vom Arbeitspunkt der OLED

$$I_{Def}(U) = I_{OLED} \cdot f(U) = U/R_{SDef}. \quad (7.7)$$

Aus dieser Herleitung ergibt sich die OLED-Kennlinie mit einer Betriebsspannung  $U_{KSUS}$  und einem Gesamtstrom von  $I_{OLED} + I_{Def}$ . Für die Referenz-OLED aus Abbildung 7.11 ist die Strom-Spannungs-Kennlinie in Abbildung 7.13 dargestellt (Referenz). Dabei ist zu beachten, dass der absolute Strom und nicht die Stromdichte abgetragen wird, um den Stromfluss durch den Defekt ( $I_{Def}$ ) einzeichnen zu können. Zusätzlich sind Kennlinien des Bauelementes mit Defekt bei verschiedenen Schicht-

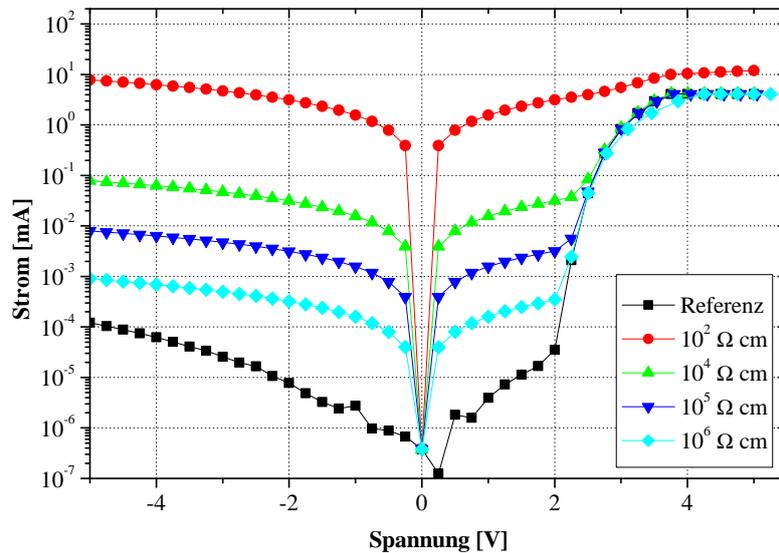


Abbildung 7.13: Einfluss der Leitfähigkeit der Kurzschlussunterdrückungsschicht auf ein OLED-Bauelement mit einem angenommenen Defekt ( $d=10 \mu\text{m}$ ).

widerständen der Kurzschlussunterdrückungsschicht mit einer angenommenen Dicke von 50 nm eingezeichnet. Der Gesamtstrom durch OLED-Fläche und Defekt ist über der Betriebsspannung abgetragen. In Tabelle 7.1 sind die Kenndaten der Kurzschlussunterdrückungsschicht für die verschiedenen Schichtwiderstände zusammengestellt. Der Kennlinienverlauf bei einem Schichtwiderstand  $r_{KSUS}$  von  $10^2 \Omega\text{cm}$  hat überwiegend ohmschen Charakter und führt zu einem höheren Gesamtstrom als bei der Referenzdiode. Bei kleineren Schichtwiderständen ist das Bauelement kurzgeschlos-

$r_{KSUS}$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	$\sigma_{KSUS}$ [S/cm]	$r_{KSUSd}$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ]	$R_S$ [ $\Omega$ ]	$R_{SDef}$ [ $\Omega$ ]
$1 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,21 \cdot 10^{-2}$	$6,37 \cdot 10^2$
$1 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$1,21 \cdot 10^0$	$6,37 \cdot 10^4$
$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-1}$	$1,21 \cdot 10^1$	$6,37 \cdot 10^5$
$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^0$	$1,21 \cdot 10^2$	$6,37 \cdot 10^6$

Tabelle 7.1: Kenndaten einer OLED mit Defekt und einer 50 nm Kurzschlussunterdrückungsschicht mit dem Schichtwiderstand  $r_{KSUS}$ , der Leitfähigkeit  $\sigma_{KSUS}$ , dem vertikalen Flächenwiderstand  $r_{KSUSd}$ , dem Serienwiderstand zur intakten Fläche  $R_S$  und dem Serienwiderstand lokal im Defekt  $R_{SDef}$ .

sen und der gesamte Stromfluss erfolgt durch den Defekt. Wird der Schichtwiderstand über mehrere Größenordnungen erhöht, reduziert sich der Defektstrom ebenfalls um Größenordnungen und die OLED kann trotz Defekt Licht emittieren. Allerdings wird die Kennlinie bei zu großen Schichtwiderständen  $r_{KSUS} \geq 1 \cdot 10^6 \Omega\text{cm}$  flacher, da die Strominjektion durch die Kurzschlussunterdrückungsschicht begrenzt wird. Dadurch sinkt die Effizienz des Bauelementes auf Grund höherer Betriebsspannungen. Die Leistungseffizienz  $\eta_p$  (siehe Gleichung (2.70)) nimmt dabei umgekehrt proportional zur Spannung  $U$  im Arbeitspunkt ab.

$I$ [mA]		Ref.	KSUS $10^6 \Omega\text{cm}$	a $(x_{KSUS}/x_{Ref})$
0,3	$U$ [V]	2,75	2,78	1,01
	$\eta_p$ [lm/W]	32,1	31,7	0,99
2,9	$U$ [V]	3,50	3,86	1,10
	$\eta_p$ [lm/W]	16,2	14,7	0,91

Tabelle 7.2: Berechneter Effizienzverlust einer OLED (KSUS) mit Defekt und einer 50 nm Kurzschlussunterdrückungsschicht mit dem Schichtwiderstand  $r_{KSUS} = 10^6 \Omega\text{cm}$  in zwei Arbeitspunkten bei Strömen  $I$  von 0,3 bzw. 2,9 mA – Berechnung des Faktors  $a$  durch Ersetzen von  $x$  mit  $U$  bzw.  $\eta_p$ .

Die berechneten Spannungen bzw. Leistungseffizienzen sind in Tabelle 7.2 für zwei Arbeitspunkte gegenüber der Referenz aus Abbildung 7.11 zusammengefasst. Der Faktor  $a$  gibt das Verhältnis von Spannung  $U$  bzw. Leistungseffizienz  $\eta_p$  zwischen OLED mit Defekt und Referenz an. Der Abfall der Effizienz beträgt bei einem Strom

von 0,3 mA ca. 1 %, aber bei 2,9 mA bereits ca. 10 %. Die entsprechenden Leuchtdichten betragen etwa 1900 cd/m<sup>2</sup> bzw. 12900 cd/m<sup>2</sup>. Die jeweiligen Spannungen im Arbeitspunkt erhöhen sich um 1 % bzw. 10 %. Mit diesen Daten lässt sich erkennen, dass bei hohen Schichtwiderständen bei hohen Leuchtdichten ein Effizienzverlust der Bauelemente auftritt. Die errechneten Schichtwiderstände liegen im Bereich von dotierten organischen Schichten [144]. Deshalb wird bei den nachfolgenden Betrachtungen eine Kurzschlussunterdrückungsschicht aus diesen Materialien verwendet.

Für das im Nachfolgenden betrachtete Bauelement wird ein Schichtwiderstand von  $1 \cdot 10^5 \Omega\text{cm}$  angenommen und der Einfluss auf verschieden große OLED-Bauelemente analysiert. Hierzu werden die Stromdichte-Spannungs-Kennlinien der OLED-Flächen mit dem angenommenen Defekt und der Kurzschlussunterdrückungsschicht in Abbildung 7.14 dargestellt. Die Stromdichte wird dabei errechnet über den Strom durch

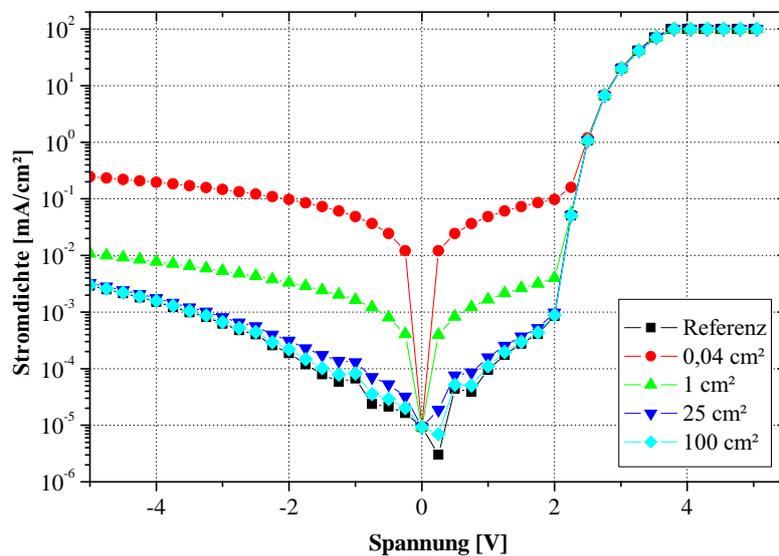


Abbildung 7.14: Einfluss der Kurzschlussunterdrückungsschicht auf die Kennlinien der OLED-Bauelemente verschiedener Größe.

die aktive OLED-Fläche  $I_{OLED}$  und den Defekt  $I_{Def}$ , bezogen auf die Gesamtfläche der OLED. Dabei ist die Fläche des Defektes im Vergleich zu den OLED-Flächen vernachlässigbar. Zu erkennen ist, dass der Einfluss des Defektes auf die Kennlinie mit steigender Bauelementefläche kleiner wird. Aus diesem Grund ist der Einsatz der Kurzschlussunterdrückungsschicht besonders für großflächige OLED geeignet.

### 7.2.2 OVPD-Organische Schicht zur Kurzschlussunterdrückung

Die zuvor ermittelten Schichtwiderstände bzw. Leitfähigkeiten der Kurzschlussunterdrückungsschicht lassen sich mit dotierten organischen Schichten erreichen. Der

Einsatz im Bereich der Anode erfordert eine p-leitfähige Schicht, welche im Nachfolgenden aus dem Material  $\alpha$ -NPD koverdampft mit einem p-Dotanden pDo1 besteht. Im Abschnitt 6.1.2 wurden Untersuchungen zu den Aufwachseigenschaften einer  $\alpha$ -NPD-Schicht auf ITO durchgeführt. Aus den Ergebnissen lässt sich der geeignete Bereich für eine konforme Schichtabscheidung, der für die Funktion der Kurzschlussunterdrückungsschicht entscheidend ist, ableiten. Hierzu dient neben der Betrachtung der Rauigkeiten die Auswertung des Rauigkeitskoeffizienten  $h$  und der lateralen Korrelationslänge  $\zeta$  aus dem Modell der Höhen-Differenz-Korrelationsfunktion (siehe Abschnitt 4.3) im Vergleich zur unbeschichteten ITO-Referenz. Eine konforme Beschichtung der ITO-Oberfläche führt zu einer Vergrößerung der lateralen Korrelationslänge etwa um die aufgebrauchte Schichtdicke bei ähnlichem Rauigkeitskoeffizienten der Oberfläche. Betrachtet man die Ergebnisse, so liegen bei einer Kühlertemperatur  $T$  von  $-22\text{ °C}$  und einem niedrigen Fluss  $f$  durch die  $\alpha$ -NPD-Quelle die Parameter  $h$  und  $\zeta$  am nächsten zu den Werten der Referenz. Allerdings ist die Oberfläche mit einem  $h$  von 0,73 bis 0,74 welliger, als dies bei der Referenz mit 0,53 der Fall ist. Für die weiteren Versuche wird die Substrattemperatur entsprechend einer Kühlmitteltemperatur von  $-22\text{ °C}$  eingestellt und die Abscheiderate weiter reduziert.

### P-Dotierte $\alpha$ -NPD-Schichten

Die Voruntersuchungen zu den Aufwachseigenschaften erfolgten in Abschnitt 6.1.2 an intrinsischen  $\alpha$ -NPD-Schichten, die eine geringe Ladungsträgerbeweglichkeit und somit eine geringe Löcherleitfähigkeit von ca.  $10^{-8}\text{ S/cm}$  und schlechter aufweisen [25]. Um die Leitfähigkeit der Schicht zu beeinflussen und zu erhöhen, wird in diese ein organischer Dotand eingebaut [9].

Bei der thermischen Verdampfung werden das Matrix- und das Dotandenmaterial aus getrennten Tiegeln verdampft. Diese gelangen erst auf dem Substrat in Kontakt. Die Dotierung des Matrixmoleküls mit dem Dotanden kann über das Massenwirkungsgesetz beschrieben werden [10], wobei sich die Dotierkonzentration über die Abscheideraten der beiden Materialien einstellen lässt. Die Abscheidung einer elektrisch dotierten Schicht mittels OVPD-Verfahren ist möglich und wurde in der Dissertation von van Gemmern [40] gezeigt. Allerdings ist die gemeinsame Materialführung im Gastransportsystem zu beachten. Die Materialien kommen darin miteinander in Kontakt. Auf Grund des höheren Prozessdruckes gegenüber der thermischen Verdampfung ist die mittlere freie Weglänge sehr viel geringer. Somit kann es prinzipbedingt zu Reaktionen zwischen Matrix- und Dotandenmolekülen kommen.

Die Untersuchungen werden mit einem thermisch stabilen p-Dotanden durchgeführt, der zu dem weniger stabilen F<sub>4</sub>-TCNQ vergleichbare elektrische Eigenschaften aufweist. Dieses Material, weiterhin pDo1 genannt, ist tauglich für den Einsatz im OVPD-System und wird zusammen mit  $\alpha$ -NPD verwendet, um p-dotierte organische Schichten herzustellen. Beide Materialien befinden sich in getrennten Quellen in unterschiedlichen Ofensystemen, um die Temperaturen zur Abscheidung unabhängig

voneinander einstellen zu können.

Die p-dotierten  $\alpha$ -NPD-Schichten werden auf Siliziumsubstrate mit zwei ineinandergreifenden Kammstrukturen aus Gold abgeschieden. Die Leitfähigkeit der abgeschiedenen organischen Schicht wird durch Messung der Strom-Spannungs-Charakteristik an den Kämmen bestimmt. Die  $\alpha$ -NPD-Quellentemperatur beträgt in den nachfolgenden Versuchen 284 °C bei einer „Duschkopf“-Temperatur von 340 °C, einem Gesamtstickstofffluss im System von 2600 sccm und einem Prozessdruck von 0,9 hPa. Auf Grund der geringen eingesetzten Menge des p-Dotanden pDo1 wird die Quelle mit dem maximal möglichen Stickstofffluss von 500 sccm betrieben und die  $\alpha$ -NPD-Rate über den Fluss durch die  $\alpha$ -NPD-Quelle variiert, um die Dotierung einzustellen. In Abbildung 7.15 wird die Abhängigkeit der Leitfähigkeit der dotierten

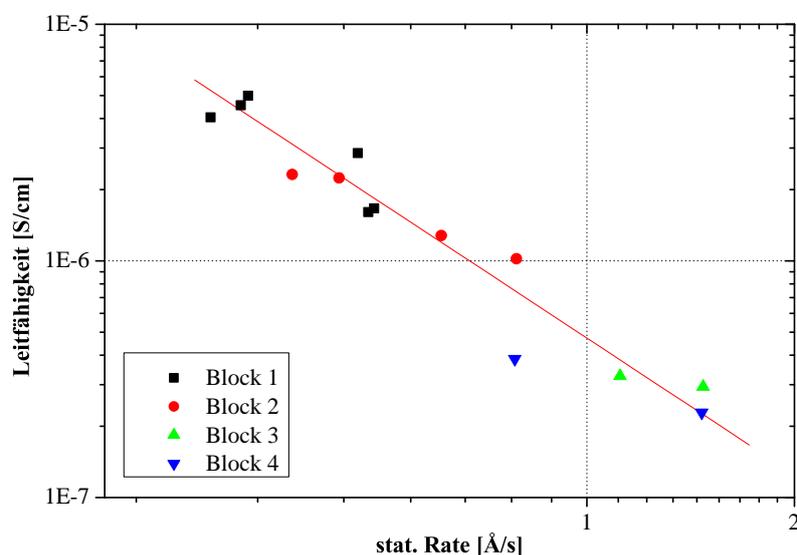


Abbildung 7.15: Leitfähigkeiten der p-dotierten  $\alpha$ -NPD-Schicht bei verschiedenen  $\alpha$ -NPD-Abscheideraten und konstantem Fluss durch die Quelle des p-Dotanden.

$\alpha$ -NPD-Schicht zur Abscheiderate von  $\alpha$ -NPD bei konstantem Stickstofffluss durch die p-Dotandenquelle und somit das Verhältnis von Matrix zu Dotand dargestellt. Die Abscheidungen erfolgten in 4 Blöcken an unterschiedlichen Tagen und zeigen die gezielte und reproduzierbare Einstellung der p-Dotierung der abgeschiedenen Schichten. Bedingt durch die Messung mittels Messspitzen kommt es zu einer Streuung der Messung, was die Ausreißer in der Darstellung erklärt. Die Leitfähigkeit zeigt eine superlineare Abhängigkeit von der Dotierkonzentration, welche durch die durchgezogene Gerade repräsentiert wird.

Das Verhalten der Leitfähigkeit in Abhängigkeit zur Dotierkonzentration ist mit den Ergebnissen von Walzer et al. [144] vergleichbar und zeigt die Funktion des

OVPD-Moduls zur Abscheidung von elektrisch dotierten organischen Schichten.

### Testbauelemente

Die ersten Untersuchungen von OLED-Bauelementen unter Nutzung der OVPD-Abscheidetechnologie wird auf Substraten mit einem einfachen Layout durchgeführt. Dieses Testsubstrat von  $370 \times 470 \text{ mm}^2$  besitzt eine strukturierte Anode auf dem Substrat in Form von ITO-Streifen und ist in Abbildung 7.16 dargestellt. In der

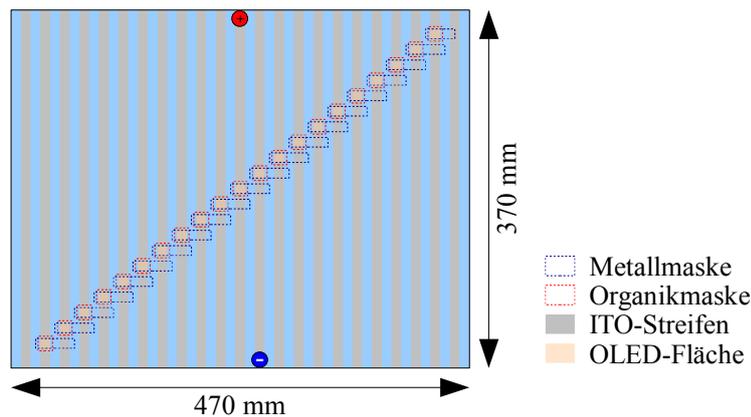


Abbildung 7.16: Testsubstrat mit 21 OLED der Fläche  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  und beispielhafter Kontaktierung der OLED aus der Substratmitte (+/-).

Abbildung sind die 21 jeweils  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  großen und diagonal über das Substrat verteilten Öffnungen in den Schattenmasken zur organischen Schicht- und Metallabscheidung zu erkennen. Diese 21 OLEDs können einzeln kontaktiert oder in Reihe angeschlossen und die LIV-Kennlinien gemessen werden. Die Reduktion auf die ITO-Substratstrukturierung ohne Passivierungs- bzw. Metallisierungsebene ermöglicht die einfache Herstellung, ohne den Einfluss zusätzlicher Prozessschritte. Ein Kurzschluss zwischen Anode und Kathode wird durch die spezielle Abscheidung der organischen Schichten und der Metallkathode verhindert. Der Anschluss der OLED erfolgt über zwei benachbarte ITO-Streifen, so dass der Anschlusswiderstand, bestimmt durch den ITO-Schichtwiderstand der Kontakte, bei allen Dioden eines Substrates gleich ist. Dies ermöglicht den Vergleich von Kennwerten der OLED in Bezug auf Strom und Leuchtdichte bzw. der Stromeffizienz unabhängig von der notwendigen Betriebsspannung.

### 7.2.3 OLED mit OVPD-Schichten

Die Herstellung von OLEDs mit OVPD-Schichten auf den zuvor vorgestellten Testsubstraten soll die Funktion und die Eigenschaften dieser Elemente zeigen. Hierzu

kommt ein orange/roter p-i-n OLED-Stapel mit den Schichten p-HTL / EBL / EML / HBL / n-ETL in verschiedenen Ausführungen zum Einsatz. Dieser weist folgende Schichtdicken auf: 50 / 10 / 20 / 10 / 50 nm. Bis auf den dünnen Löchertransporter ist dieser OLED-Stapel vom Aufbau mit dem in Abschnitt 5.5 vorgestellten System vergleichbar. Die p-HTL-Schicht bei Bauelement A bzw. die p-HTL- und EBL-Schicht bei Bauelement B werden mittels OVPD-Schichtabscheidung hergestellt. Zusätzlich wird eine nur mit VTE hergestellte OLED als Referenz verwendet. Die Prozessparameter der p-HTL für die Bauelement A und B sind entsprechend Abschnitt 7.2.2 mit einem Fluss durch die  $\alpha$ -NPD-Quelle von 10 sccm ( $\alpha$ -NPD-Rate von 0,37 Å/s) und einem Fluss durch die Dotandenquelle von 500 sccm eingestellt. Die p-HTL-Schicht weist eine Leitfähigkeit  $\sigma$  von ca.  $2,3 \cdot 10^{-6}$  S/cm auf. Beim Bauelement B wird zusätzlich der Elektronenblocker (EBL) mittels OVPD-Verfahren als 10 nm Schicht aufgebracht. Dazu werden die Quellen nach der p-HTL-Abscheidung für eine Wartezeit von 60 s verschlossen und anschließend nur die  $\alpha$ -NPD-Quelle geöffnet, um den EBL aufzuwachsen. Die Wartezeit dient zur Sicherheit, um das System mit Stickstoff zu spülen und zu verhindern, dass der p-Dotand in die EBL eingebaut wird. Zur Auswertung werden die LIV-Kennlinien der OLEDs aus der Substratmitte, entsprechend Abbildung 7.16, herangezogen und in Abbildung 7.17 beispielhaft dargestellt. Die Kennlinien von Bauelement A bzw. B und der Referenz unterscheiden sich in

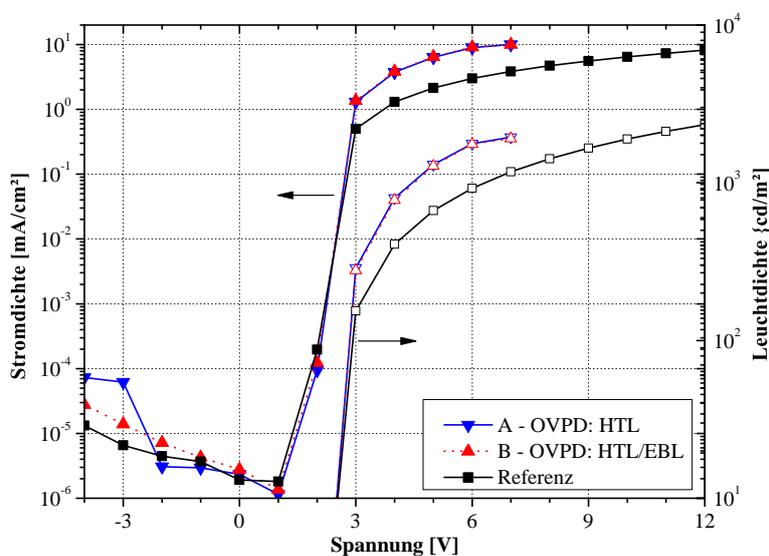


Abbildung 7.17: Ausgewählte OLED LIV-Kennlinien aus der Substratmitte.

der Betriebsspannung bei höheren Strömen, was auf die verwendeten ITO-Substrate zurückzuführen ist. Bei der Referenz beträgt der ITO-Schichtwiderstand  $32 \Omega/\square$  und bei den Bauelementen A und B lediglich  $12 \Omega/\square$ , weshalb der Anschlusswiderstand der Kontakte bei der Referenz um den Faktor 2,7 höher ist und deshalb die Kennlinie

zu höheren Spannungen hin flacher verläuft. Die Beurteilung der OLED-Parameter erfolgt entlang der 21 OLED über die Substratdiagonale. Dabei wird die Stromeffizienz  $\eta_c$  jedes Bauelements untersucht, die sich über die Leuchtdichte und den Strom bestimmt. Die Betriebsspannung und damit der Spannungsabfall über die Anschlüsse fließt darin nicht ein. In Abbildung 7.18 ist die Stromeffizienz der einzelnen Dioden gegen die Position auf der Substratdiagonale dargestellt. Die erzielten Stromeffizienzen

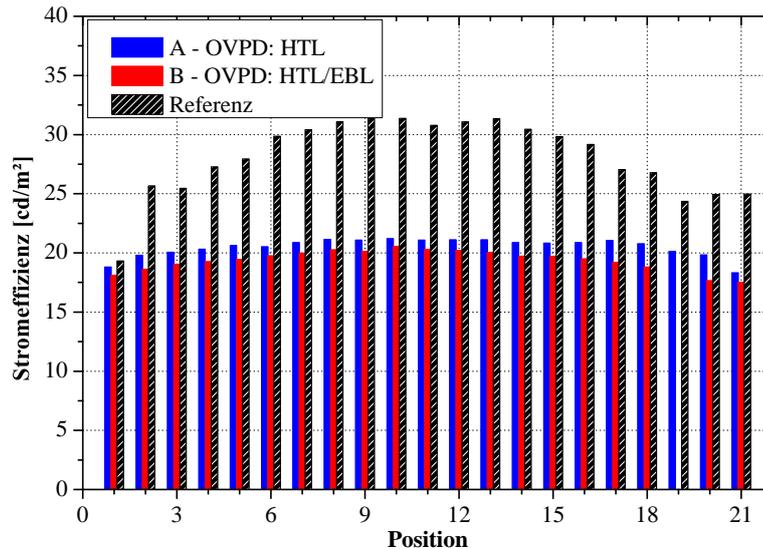


Abbildung 7.18: Stromeffizienz über die Einzelbauelemente entlang der Substratdiagonale.

liegen unterhalb der Werte der rein thermisch aufgedampften OLEDs. Allerdings ist die Verteilung gleichförmiger, so dass die Abweichungen in der Stromeffizienz über die Fläche geringer sind. Die Standardabweichungen und Mittelwerte der Stromdichten über die Substratdiagonale sind in Tabelle 7.3 gegenübergestellt. Dieses Verhalten

Bau- element	Mittelwert $\eta_c$ [cd/A]	Stdw. $\eta_c$ [cd/A]
A	20,49	0,78
B	19,38	0,87
Referenz	28,11	3,18

Tabelle 7.3: Kenndaten der Mittelwerte und Standardabweichungen der Stromeffizienzen  $\eta_c$  aus dem Diagramm 7.18.

ist auf die Abscheidecharakteristiken der Quellen zurückzuführen, wie dies in Ab-

schnitt 6.1 für die Punkt- und OVPD-Quellen gezeigt wurde. Hierbei kommt es zu einem Ausgleich der Schichtdickenabweichungen vom Rand zur Mitte des Substrates, die bei den Quellen in entgegengesetzter Richtung verlaufen. Die Effizienzen und LIV-Kennlinien sind für die Bauelemente A und B vergleichbar.

Die Funktionsweise der OVPD-Schichten innerhalb einer p-i-n OLED konnte nachgewiesen werden und die Ergebnisse sind vielversprechend. Durch Nutzung der OVPD-Technik mit den in Abschnitt 6.1.2 untersuchten Abscheidecharakteristiken lassen sich OLED-Bauelemente mit konstanten Eigenschaften über die Substratfläche erzeugen.

### 7.2.4 OLED mit OVPD-Kurzschlussunterdrückungsschicht

Nach erfolgreichem Test von OLED-Bauelementen mit OVPD-Schicht(en) wird als nächster Schritt der Einbau einer Kurzschlussunterdrückungsschicht in OLEDs untersucht. Ausgangsbasis ist ein orange/rotes p-i-n OLED-System mit folgendem Aufbau: p-HTL / EBL / EML / HBL / n-ETL mit den Schichtdicken 190 / 10 / 20 / 10 / 60 nm. Dieses Referenzbauelement dient zum Vergleich und wird parallel zu den Versuchen ausschließlich mit der VTE-Technik hergestellt. Die Kurzschlussunterdrückungsschicht wird entsprechend Abschnitt 7.2.1 mit einer Schichtdicke von 50 nm gewählt und in die OLED-Struktur zwischen Anode (ITO) und p-HTL integriert. Hierzu wird die Löchertransportschicht (p-HTL) um die Dicke der Kurzschlussunterdrückungsschicht reduziert, damit die optischen Eigenschaften der OLEDs vergleichbar sind. Insbesondere die Position der Emissionsschicht zwischen Anode und Kathode soll konstant bleiben. Die Schichtdicke der p-HTL beträgt bei der Referenz 190 nm und bei den OLED-Variationen 140 nm. Die Leitfähigkeit der p-HTL liegt im Bereich von  $5 \cdot 10^{-6}$  bis  $1 \cdot 10^{-5}$  S/cm. Der schematische Aufbau der OLED-Strukturen ist in Abbildung 7.19 dargestellt. Neben der Referenz-OLED werden fünf Variationen der

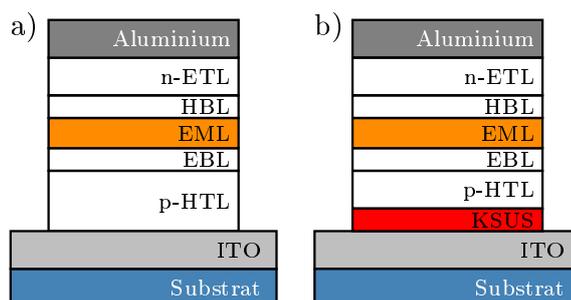


Abbildung 7.19: Aufbau der OLED Bauelemente a) VTE Referenz-OLED, b) OLED mit Kurzschlussunterdrückungsschicht (KSUS).

Kurzschlussunterdrückungsschicht prozessiert. Die Leitfähigkeiten dieser Schichten

werden entsprechend Abschnitt 7.2.2 über die  $\alpha$ -NPD-Rate bei gleichzeitig konstantem Fluss durch die Dotandenquelle eingestellt. Die  $\alpha$ -NPD-Rate wird schrittweise von 0,37 bis 1,47  $\text{\AA}/\text{s}$  über die Variation des Stickstoffflusses  $f_{\alpha\text{-NPD}}$  durch die Quelle im Bereich von 10 bis 80 sccm erhöht. Die Kühlmitteltemperatur beträgt  $-22\text{ }^\circ\text{C}$ , und es wird bei einem Prozessdruck von 0,9 hPa und einer „Duschkopf“-Temperatur von  $340\text{ }^\circ\text{C}$  gearbeitet. Die Prozessparameter für die verschiedenen Bauelemente werden

Bau- element	$f_{\alpha\text{-NPD}}$ [sccm]	$r$ [ $\text{\AA}/\text{s}$ ]	$\sigma$ [S/cm]	$\eta_p$ [lm/W]
A	10	0,37	$2,32 \cdot 10^{-6}$	25,1
B	20	0,44	$2,24 \cdot 10^{-6}$	31,5
C	30	0,62	$1,28 \cdot 10^{-6}$	32,1
D	40	0,79	$1,02 \cdot 10^{-6}$	31,6
E	80	1,47	$2,94 \cdot 10^{-7}$	31,0

Tabelle 7.4: Abscheideparameter und Leitfähigkeiten der 50 nm dicken Kurzschlussunterdrückungsschicht bei einem konstanten Fluss durch die p-Dotandenquelle – Leistungseffizienzen der OLEDs bei einer Leuchtdichte von  $1000\text{ cd}/\text{m}^2$  (Ref.:  $33,7\text{ lm}/\text{W}$ ).

in Tabelle 7.4 zusammengefasst. Die Leitfähigkeitswerte sind an Einzelschichtabscheidungen der p-dotierten  $\alpha$ -NPD-Schicht analog Abschnitt 7.2.2 bestimmt worden. Die Leitfähigkeit der Kurzschlussunterdrückungsschicht wird über eine Größenordnung von  $2,3 \cdot 10^{-6}$  bis  $2,9 \cdot 10^{-7}$  S/cm variiert und der Einfluss auf die LIV-Kennlinien untersucht (siehe Abbildung 7.20). In dieser Abbildung sind OLED-Bauelemente dargestellt, bei denen der Einfluss der eingefügten Kurzschlussunterdrückungsschicht auf defektfreie OLED-Leuchtf lächen untersucht wird. Die Kennlinien der Bauelemente A, B und der Referenz (Ref.) zeigen einen identischen Verlauf. Allerdings knickt die Stromdichte-Spannungs-Kennlinie bei den Bauelementen C–E ab und verläuft flacher als bei der Referenz, was auf die niedrigere Leitfähigkeit und damit auf einen höheren Serienwiderstand der Kurzschlussunterdrückungsschicht zurückzuführen ist. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Berechnungen in Abschnitt 7.2.1 und beweist die strombegrenzende Funktion dieser Schicht, die auch im defektfreien Fall wirksam ist. Auf Grund dieser Strombegrenzung verläuft auch die Leuchtdichte-Spannungs-Kennlinie flacher. In Abbildung 7.21 sind die Kennlinien im Bereich 2,5 bis 5 V der Bauelemente D, E und der VTE-Referenz dargestellt. Ausgehend vom Referenzelementes wird die I-V-Kennlinie mit einem Serienwiderstand der Kurzschlussunterdrückungsschicht berechnet und mit den Messungen verglichen. Dabei unterscheiden sich die Leitfähigkeiten der realen Schichten von Bauelement D und E von den für die Berechnung herangezogenen Werten. Die für die Kennlinien der Bauelemente D

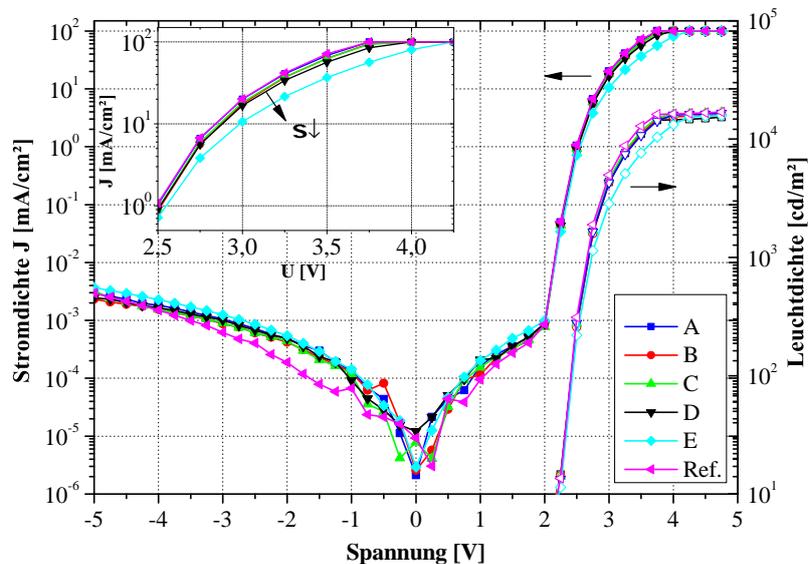


Abbildung 7.20: LIV-Kennlinien der OLED-Bauelemente mit Kurzschlussunterdrückungsschicht (A–E) im Vergleich mit der Referenz-OLED (Ref.) – vergrößerter Ausschnitt zeigt I-V-Kennlinie zur Verdeutlichung der abflachenden Kennlinie bei verringerter Leitfähigkeit  $\sigma$ .

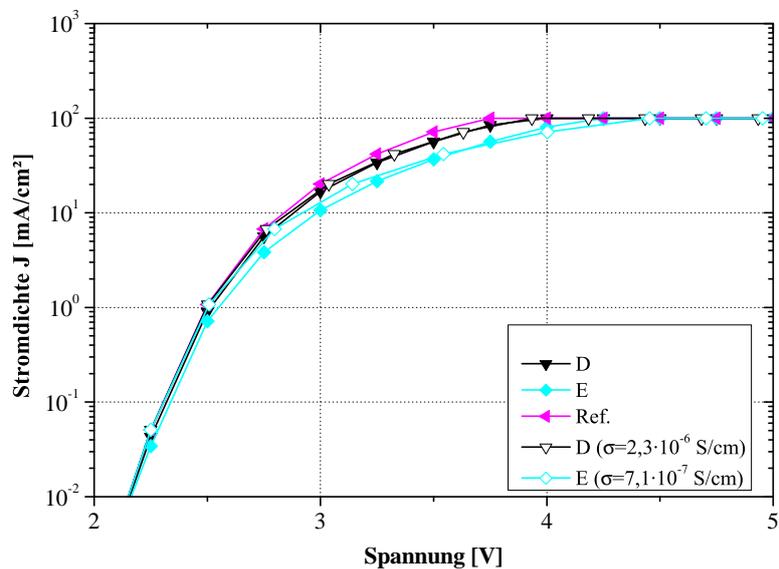


Abbildung 7.21: Ausschnitt der LIV-Kennlinien der OLED-Bauelemente mit Kurzschlussunterdrückungsschicht (D und E) im Vergleich mit der Referenz-OLED (Ref.) – berechnete Kennlinien bei angegebener Leitfähigkeit  $\sigma$  der Kurzschlussunterdrückungsschicht.

bzw. E für die Kurzschlussunterdrückungsschicht eingesetzten Leitfähigkeiten betragen  $2,3 \cdot 10^{-6}$  bzw.  $7,1 \cdot 10^{-7}$  S/cm. Zu den in Tabelle 7.4 für die Bauelemente aus den Einzelschichten abgeleiteten Leitfähigkeitswerte ergibt sich rechnerisch eine um den Faktor 2,25 höhere Leitfähigkeit im Bauelement. Die Ursache hierfür kann in der Messung der Leitfähigkeitswerte der Einzelschichten begründet sein oder durch die zusätzliche p-HTL mit höherer Leitfähigkeit.

Der Serienwiderstand der Kurzschlussunterdrückungsschicht hat einen Einfluss auf den Verlauf der Kennlinie und begrenzt den Strom bei höheren Spannungen. Die Sperrcharakteristik der OLEDs mit Zusatzschicht ist vergleichbar zu der VTE-Referenz. Somit konnte dargestellt werden, dass die elektrischen und optischen Eigenschaften der OLEDs das erwartete Verhalten zeigen. Die strombegrenzende Wirkung durch den definierten Schichtwiderstand der Kurzschlussunterdrückungsschicht konnte bei den Bauelementen D und E nachgewiesen werden. Der Einfluss der Kurzschlussunterdrückungsschicht auf die Leistungseffizienz ist bei einer Leuchtdichte von  $1000 \text{ cd/m}^2$  vernachlässigbar, da die Strombegrenzung erst oberhalb dieses Arbeitspunktes Wirkung zeigt. Die Schwankungen sind auf Messfehler zurückzuführen, bedingt durch die steile Kennlinie. Auf Grund der Standzeit der Quelle (siehe Abschnitt 6.1.2) kommt es zu einem erhöhten Materialfluss beim Start der Beschichtung von Bauelement A, was an der erhöhten Rate von  $0,37 \text{ \AA/s}$  deutlich wird und eine Erklärung für die geringere Effizienz des Bauelementes ist.

### 7.3 Großflächige OLED-Bauelemente

In diesem Abschnitt werden großflächige weiße OLED-Module für Beleuchtungsanwendungen prozessiert und die Kenndaten analysiert. Der Aufbau des Substrates mit den  $4 \times 3$  OLED-Leuchtmodulen der Fläche von  $100 \times 100 \text{ mm}^2$  ist schematisch in Abbildung 7.22 dargestellt. Zusätzlich zu den 12 Modulen befindet sich eine Test-

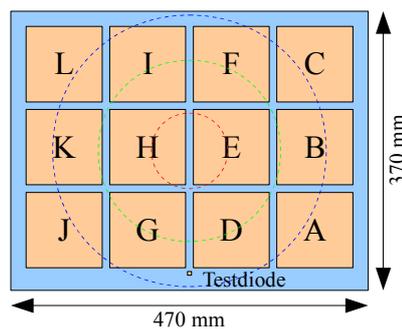


Abbildung 7.22: GEN2-Substrat mit  $100 \times 100 \text{ mm}^2$  OLED-Leuchtmodulen und Testdiode.

diode mit einer Fläche von ca.  $0,15 \text{ cm}^2$  auf dem Substrat an der LIV-Kennlinien

gemessen werden können. Das OLED-Schichtsystem besteht aus zwei übereinander gestapelten Einheiten mit blauer bzw. kombinierter orange/roter und grüner Emissionsschicht. Diese bestehen jeweils aus Transport-, Blocker- und Emitterschichten (analog Abbildung 2.10) und sind über eine Ladungsträger erzeugende Puffer- bzw. Zwischenschicht (CGL, engl. Charge generation layer) miteinander verbunden [72]. Dieser Schichtaufbau ist schematisch in Abbildung 7.23 dargestellt und wird mittels thermischer Vakuumverdampfung aus Punktquellen erzeugt. Die LIV-Kennlinie wird

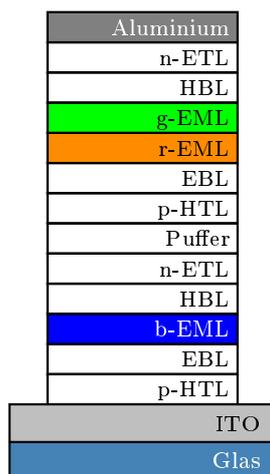


Abbildung 7.23: Schematischer Aufbau des zweifach p-i-n weiß OLED-Stapels.

an der Testdiode gemessen, dabei wird zuerst die OLED ohne Auskopplungsverbesserung und anschließend mit einer aufgeklebten Mikrolinsenfolie [54] in senkrechter Emissionsrichtung vermessen. Diese Folie wird verwendet, um die Lichtauskopplung zu verbessern, indem weniger Licht an der Grenzfläche Glas/Luft total reflektiert wird, da auf Grund der Geometrie der Linsen das Licht unter verschiedenen Winkeln aus der Struktur austreten kann. Die Kennlinien sind in Abbildung 7.24 dar-

Auskopplung	$U$ [V]	$j$ mA/cm <sup>2</sup>	$\eta_c$ cd/A	$\eta_p$ lm/W	x CIE	y CIE
ohne	6,50	3,11	32,13	15,53	0,358	0,352
mit	6,37	2,22	45,23	22,31	0,384	0,378

Tabelle 7.5: Kenndaten der Testdiode bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m<sup>2</sup>.

gestellt und zeigen identisches Stromdichte-Spannungs-Verhalten. Allerdings ist mit Auskopplungsverbesserungsfolie die Leuchtdichte bei gleichem Arbeitspunkt höher.

Die Kenndaten der OLED sind in Tabelle 7.5 zusammengefasst. Mit Auskopplungsfolie verändern sich die x/y-Farbkoordinaten leicht von (0,358 / 0,352) in Richtung grün (0,384 / 0,378). Die Leistungseffizienz  $\eta_p$  kann von 15,5 auf 22,3 lm/W gesteigert werden.

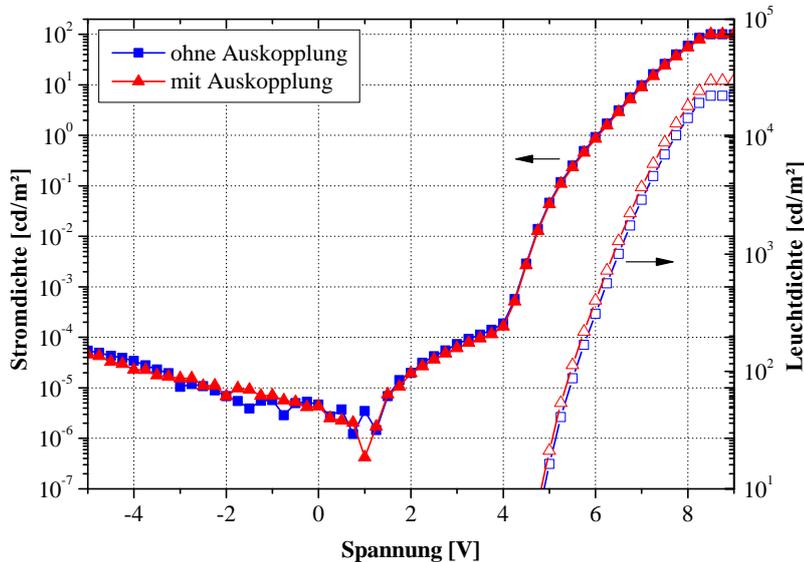


Abbildung 7.24: LIV-Kennlinien der Testdiode ohne und mit Mikrolinsenauskopplungsfolie.

Die Prozessstabilität der Beschichtungsanlage wird anhand von mehrfach nacheinander prozessierten Substraten untersucht, auf die der weiße p-i-n OLED-Stapel abgeschieden wird. Hierzu werden 3 Tage einer Prozessreihe mit jeweils 4 Substraten herangezogen und die Stabilität der Kenndaten der OLED-Module analysiert. Die Farborte der Module innerhalb eines Substrates und die Reproduzierbarkeit über die verschiedenen Tage wird dargestellt, ebenso die Leistungseffizienzen der Elemente. Die Vermessung der Leuchtmodule erfolgt hierzu in der Ulbrichtkugel (siehe Abschnitt 4.3), um das gesamte emittierte Licht zu erfassen und zu bewerten. In Abbildung 7.25 sind die Farbkoordinaten der unterschiedlichen 100 x 100 mm<sup>2</sup>-Module gemittelt über die 3 Prozessstage dargestellt. Die unterschiedlichen Tage werden mit den Abkürzungen T1–T3 gekennzeichnet.

Die verschiedenen Module können auf Grund der Rotationssymmetrie der Beschichtung des Substrates durch die Punktquellen in Gruppen entsprechend der Position relativ zur Substratmitte eingeteilt werden (siehe farbige Kreise in Abbildung 7.22). Auffällig ist die größere Abweichung der Farbkoordinaten der Module E und H aus der Substratmitte zu einem warmweißen Farbort hin. Die Schichtdickenverteilungen bei den Abscheidungen mit den Punktquellen zeigten in Abschnitt 6.1.1 in der Substratmitte Minima, die zu geringeren Schichtdicken in diesem Bereich füh-

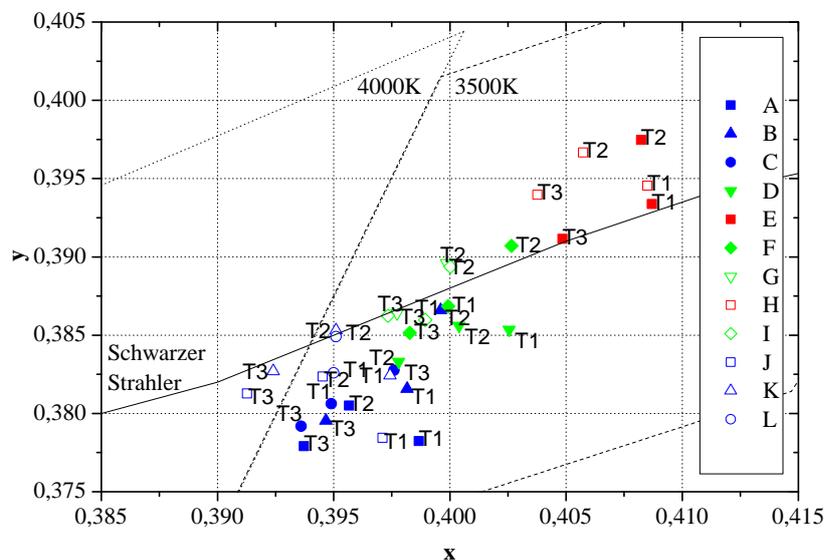


Abbildung 7.25: Prozessschwankung der mittleren x/y-Farbkordinaten der Module eines Prozesstages (T1–T3) über die Substratposition (A–L), Linie des schwarzen Strahlers, ANSI-Rechtecke für Farbtemperaturen von 3500 und 4000 K [94].

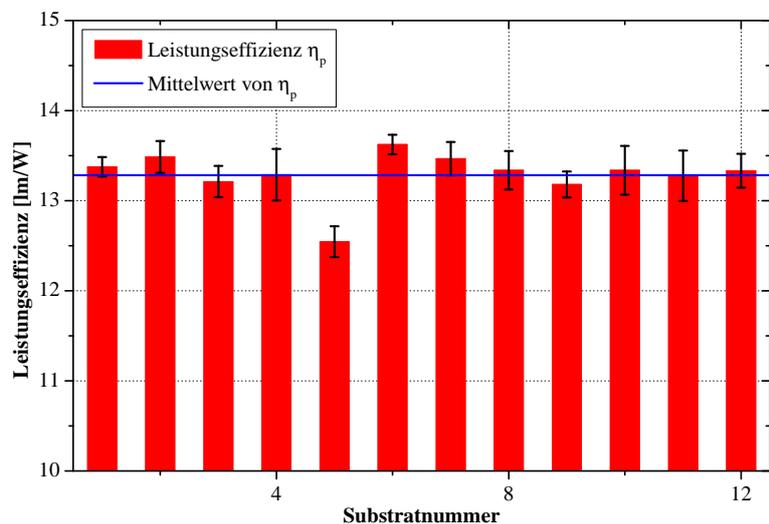


Abbildung 7.26: Prozessschwankung der mittleren Leistungseffizienz der Module über die präparierten Substrate.

ren. Dadurch haben Bauelemente in der Mitte des Substrates leicht andere elektrische und optische Eigenschaften als am Substratrand. Eine Auswahl der Module mit Betrachtung der Position auf dem Substrat ermöglicht es, Module mit ähnlichen Farbkoordinaten auszuwählen, die vom menschlichen Auge nicht unterschieden werden können [85]. Eine grobe Unterteilung erfolgt in 3 Gruppen unterschiedlicher Farben der Messpunkte (Abbildung 7.25). Die über alle Module der prozessierten Substrate ermittelten Farbkoordinaten liegen bei  $(0,399 \pm 0,005 / 0,385 \pm 0,006)$ .

Die Stabilität der Abscheidungsprozesse wird durch Auswertung der Modulkenndaten bestimmt. Anhand der Leistungseffizienz  $\eta_p$  erfolgt die Bewertung der Reproduzierbarkeit über die verschiedenen Substrate. Die Mittelwerte der Leistungseffizienzen eines Substrates inklusive der ermittelten Standardabweichung der Moduleffizienzen werden in Abbildung 7.26 dargestellt.

Der Mittelwert der erzielten Leistungseffizienz beträgt 13,28 lm/W bei einer Standardabweichung von 0,26 lm/W. Die Standardabweichungen zwischen den Modulen eines Substrates liegen ebenfalls in dieser Größenordnung und betragen zwischen 0,11 und 0,29 lm/W für das erste bzw. vierte Substrat. Am Substrat Nummer 5 ist ein Einbruch der Effizienz auf 12,55 lm/W zu beobachten, der sich bei den darauf folgenden Substraten normalisiert. Die Ursache dafür geht aus den Prozessdaten der Beschichtungsanlage nicht eindeutig hervor. Die Reproduzierbarkeit der OLED-Parameter ist vielversprechend und ermöglicht die konstante Fertigung von OLED-Modulen.

# 8 Zusammenfassung und Ausblick

## 8.1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Herstellung von organischen Leuchtdioden an einer neuartigen Beschichtungsanlage für GEN2-Substrate untersucht. Diese Anlage, die konsequent für die Fertigung von OLED für Beleuchtungsanwendungen konzipiert wurde, kombiniert thermische Verdampfungsprozesse und Gasphasenabscheidung (OVPD) für die organischen Funktionsschichten, ohne dass das Substrat das Vakuum verlassen muss.

Die Eigenschaften von organischen Halbleitern und der Aufbau von OLED-Bau-elementen zur Erzeugung von weißem Licht wurden beschrieben. Die optischen Eigenschaften dieser Materialien und Materialsysteme erfolgte anhand von Modellfunktionen zur Beschreibung der dielektrischen Funktion. Damit war die Auswertung der spektroskopischen Messungen durch die Interpretation dieser Modelle möglich.

Die Integration eines Reflektometriemesssystems in die Beschichtungsanlage erfolgte, um eine in situ Charakterisierung von organischen Schichten in der Beschichtungsanlage durchzuführen. Die Untersuchungen wurden auf Glassubstraten mit aufgedampfter Aluminiumschicht durchgeführt. Das Messsystem konnte zur Untersuchung von organischen Einzelschichten an den Materialien  $\alpha$ -NPD als Löchertransporter bzw. Alq<sub>3</sub> als Elektronentransporter/Emitter qualifiziert werden. Dazu wurden von beiden Materialien die Reflexionsspektren von nominell 10 bis 60 nm dicken Schichten aufgenommen. Die Genauigkeit der Schichtdickenbestimmung mittels Reflektometrie wurde jeweils für die 60 nm dicken Schichten mit der Ellipsometrie verglichen. Die Abweichung der Reflektometrie betrug dabei für  $\alpha$ -NPD ca. 5 % und für Alq<sub>3</sub> ca. 3 %. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass Messungen der organischen Schicht an verschiedenen definierten Positionen entlang der Linearachse des Sensors erfolgen können, trotz anlagenbedingter Unschärfe in der Meßgeometrie.

Die Erweiterung auf ein Zweifachschichtsystem aus  $\alpha$ -NPD und Alq<sub>3</sub> konnte ebenfalls erfolgreich durchgeführt werden. Darauf aufbauend wurde ein p-i-n OLED-Schichtsystem, bestehend aus den Schichten p-HTL / EBL / EML / HBL / n-ETL charakterisiert. Die Schichtdicken wurden in situ mit dem Reflektometer als Einzelschichten und im Stapel vermessen und mit ex situ Reflektometermessungen verglichen. Die optische Gesamtschichtdicke der beiden in situ und der ex situ Messung des Gesamtschichtstapels erreichte eine Genauigkeit von 1 %. Mit diesem Experiment konnte die Eignung des Messsystems zur Untersuchung von Einzel- und Mehrfachschichtsystemen bis hin zu einem OLED-Schichtsystem gezeigt werden.

Um die verschiedenen Konzepte zur Abscheidung von organischen Materialien auf Basis kleiner Moleküle zu zeigen, wurden anhand der in der Arbeit verwendeten Techniken des Vakuumverdampfens (VTE) und des Gasphasenprozesses (OVPD)  $\alpha$ -NPD- und Alq<sub>3</sub>-Einzelschichten abgeschieden und untersucht. Zusätzlich erfolgte die Analyse der Aluminiumabscheidung auf blanken Glassubstraten. Dabei wurde die Schichtdickenverteilung auf den Substraten durch spektroskopische Untersuchungen der organischen Schichten bzw. mit Profilometrie für die Metallschichten untersucht und die morphologischen Eigenschaften mit dem AFM analysiert.

Die Abscheidung organischer Schichten mittels Punktverdampferquellen wurde mit einer Abweichung der Schichtdicke über die Substratdiagonale für Alq<sub>3</sub> von 1,7 % bzw. für  $\alpha$ -NPD von 2,7 % aus einer Matrixquelle erreicht. Für die  $\alpha$ -NPD-Abscheidung aus einer Dotandenquelle konnte eine Abweichung von 2,9 % gezeigt werden. Zu erkennen ist in allen Untersuchungen ein lokales Minimum der Schichtdicke in der Substratmitte. Für die Aufwachseigenschaften einer  $\alpha$ -NPD-Schicht auf ITO bei Abscheideraten von 0,2 bis 2,0 Å/s ergeben sich geringe Abhängigkeiten der Oberflächenbeschaffenheit bzw. der Rauigkeiten der Schichten von der Rate. Diese sind mit mittleren Rauigkeiten  $R_{RMS}$  von 3,3 bis 4,2 nm vergleichbar mit der unbeschichteten ITO-Referenz (4,4 nm).

Das Verhalten der Abscheiderate vom Quellenfluss der OVPD-Quellen wurde untersucht. Als Materialien kamen  $\alpha$ -NPD und Alq<sub>3</sub> bei zwei unterschiedlichen Quellentemperaturen zum Einsatz, wobei dem Material  $\alpha$ -NPD bei der höheren Temperatur zusätzlich eine zweite Quelle parallelgeschaltet wurde. Die erzielten Ratenkurven entsprechen den bei Zhou et al. [151] publizierten Verläufen und erreichen für  $\alpha$ -NPD und Alq<sub>3</sub> jeweils ca. 25 Å/s. Damit werden Abscheideraten weit über den mit den Punktquellen maximal möglichen 2 Å/s erreicht.

Bei der Schichtdickenverteilung beim OVPD-Modul konnten bei einem Gesamtstickstofffluss von 2800 sccm durch die Anlage Abweichungen unter 2 % bei 4,0 bzw. 24,1 Å/s gezeigt werden. Wurde der Gesamtfluss auf 2600 sccm verringert, dann erhöhte sich die Abweichung der Schichtdicke über die spezifizierten 5 % für Abscheideraten von 1 bis 5 Å/s an. Allerdings reduziert sich die Abweichung bei höheren Abscheideraten von 24,9 Å/s auf 2,2 %.

Die Materialausnutzungseffizienz der OVPD-Quellen konnte für die Materialien  $\alpha$ -NPD und Alq<sub>3</sub> zu 23,4% bzw. 55,7% bestimmt werden, wobei für  $\alpha$ -NPD auf Grund des beobachteten Überlaufens des Materials das Ergebnis noch nicht zufriedenstellend ist.

Im OVPD-Modul konnten durch Variation der Kühlmitteltemperatur zwischen -22 und 20 °C Substrattemperaturen von ca. 31 bis 66 °C bei einem Prozessdruck von 0,9 hPa erzielt werden.

Die Aufwachseigenschaften von  $\alpha$ -NPD-Schichten wurden in einem Versuchsblock bei einer Variation der Kühlmitteltemperatur im Bereich von -22 bis 40 °C untersucht. Zusätzlich wurde die Abscheiderate durch Variation des Stickstoffflusses durch die Quelle zwischen 10 und 400 sccm eingestellt und die Prozesszeit zwischen 100 und

300 s verändert. Dabei zeigten sich Abhängigkeiten der Oberflächenrauigkeiten  $R_{max}$  und  $R_{RMS}$  von der Substrattemperatur und der Abscheiderate. Bei der niedrigen Substrattemperatur von ca. 31 °C stieg bei Erhöhung der Abscheiderate durch Änderung des Flusses von 10 auf 400 sccm die maximale Rauigkeit auf bis zu 190,3 nm an. Dagegen ist keine Abhängigkeit der Rauigkeit bei einer Substrattemperatur von 66 °C nachweisbar. Allerdings weist die Oberfläche geschwungener Konturen auf, was auf eine Glättungswirkung hinweist. Die Schichteigenschaften konnten mittels OVPD im gezeigten Prozessfenster für  $\alpha$ -NPD von konformer Abscheidung bei niedrigen Temperaturen und Raten bis hin zu einer glättenden Abscheidung bei hoher Substrattemperatur unabhängig der Abscheiderate variiert werden.

Die Abscheidung von Aluminiumschichten wurde mit einer Schichtdickenabweichung von 2,4 % bei einer Abscheiderate von 12,5 Å/s demonstriert. Höhere Abscheideraten von 25 Å/s konnten ebenfalls gezeigt werden. Die Rauigkeiten  $R_{max}$  und  $R_{RMS}$  wurden mit ca. 20 bzw. ca. 2 nm für beide Raten ermittelt. Diese Ergebnisse qualifizieren diesen Prozess für die Kathodenschicht von OLED-Bauelementen.

Die Untersuchungen der OLED-Substrate ergaben auf bzw. in der ITO-Anode Defekte, die anhand von Beispielen vorgestellt wurden. Dabei erfolgte eine Durchprägung der Oberflächentopologien vom ITO durch die abgeschiedenen organischen Schichten hin zur Kathode. Die Untersuchung von ITO-Substraten mit aufgedampfter OLED-Struktur zeigte, dass zusätzlich zu den Defekten auf den Substraten auch während der Beschichtung Defekte entstehen können, die zum Kurzschluss des Bauelementes führten.

Die Einführung einer Zusatzschicht zwischen Anode und p-HTL ermöglicht die Trennung der OLED-Struktur von den Defekten auf der Anode. Diese als Kurzschlussunterdrückungsschicht (KSUS) bezeichnete Schicht wurde in eine OLED eingefügt und die Kennlinie mit einem typischen Defekt von 10  $\mu$ m Durchmesser gezeigt. Durch Variation des Schichtwiderstands der Kurzschlussunterdrückungsschicht zwischen  $10^2$  und  $10^6$   $\Omega$ cm konnten die Leckströme um mehrere Größenordnungen verringert werden. Die Flächenskalierung wurde ebenfalls gezeigt, wobei die Funktion der Schicht besonders hin zu großflächigen Bauelementen analysiert wurde.

Auf dieser Grundlage wurden elektrisch dotierte organische Schichten mittels OVPD für die Kurzschlussunterdrückungsschicht hergestellt. Die konforme Abscheidung wurde ausgenutzt und die elektrische Dotierung einer  $\alpha$ -NPD-Schicht gezeigt. Dabei konnte die Leitfähigkeit der Schicht zwischen  $2 \cdot 10^{-7}$  und  $5 \cdot 10^{-6}$  S/cm eingestellt werden. Anschließend wurden orange/rote p-i-n OLED-Bauelemente mit den OVPD-Schichten p-HTL bzw. p-HTL / EBL präpariert und Kennlinien mit Stromeffizienzen von ca.  $20 \pm 0,8$  cd/A gemessen. Die Effizienz dieser Bauelemente ist geringer als bei der rein thermisch aufgedampften Referenz mit ca.  $28 \pm 3,2$  cd/A. Allerdings sind die OLED-Kenndaten gleichmäßiger über das Substrat verteilt.

Nachdem die Funktion der OVPD-Schichten in p-i-n OLED-Bauelementen gezeigt wurde, erfolgte die Präparation von OLEDs mit einer Kurzschlussunterdrückungsschicht zwischen Anode und p-HTL. Dabei wurde die Leitfähigkeit dieser 50 nm di-

cken Schicht im Bereich von  $2,9 \cdot 10^{-7}$  bis  $2,3 \cdot 10^{-6}$  S/cm variiert und die Kennlinien bestimmt. Bei niedrigen Leitfähigkeiten ließ sich die strombegrenzende Wirkung der Kurzschlussunterdrückungsschicht in der Kennlinie bei hohen Strömen nachweisen.

Die Herstellung von  $100 \times 100 \text{ mm}^2$  großen, weißes Licht emittierenden OLED-Modulen wurde gezeigt. Das OLED-Schichtsystem erreichte an Testdioden mit Auskoppelverbesserungsfolie eine Leistungseffizienz von  $22,3 \text{ lm/W}$  bei  $1000 \text{ cd/m}^2$  und einer Betriebsspannung von  $6,4 \text{ V}$ . Dabei wurden Untersuchungen der Farbortvariation über die 12 Module eines Substrates vorgenommen. Die festgestellte Rotations-symmetrie der Farbortvariation wurde auf die Schichtdickenverteilung, der mit thermischen Verdampfung erzeugten Bauelemente, zurückgeführt. Die Farbkoordinaten über alle Module wurde zu  $(0,399 \pm 0,005, 0,385 \pm 0,006)$  ermittelt. Die Leistungseffizienzen betragen  $13,28 \pm 0,26 \text{ lm/W}$  über alle hergestellten Module.

Die erzielten Ergebnisse zeigen welches Potential die Beschichtungsanlage für die Herstellung von OLED-Beleuchtungsmodulen bietet. Die direkte Kopplung des Reflektometermesssystems mit der Anlage ist eine zukünftige Option, die ermöglicht, dass die Beschichtungsprozesse direkt kontrolliert und Abweichungen sofort korrigiert werden können. Eine automatische in situ Prozesskontrolle zur Regelung der Abscheidequellen zusätzlich zu den Schwingquarzen bzw. als alleinige Regelung wird erreicht.

Neben den gezeigten Einflüssen der Parameter Substrattemperatur und Abscheiderate auf die Schichteigenschaften können diese durch Variation des Prozessdrucks im OVPD-Modul weiter verändert werden. Dass der Druck neben den betrachteten Parametern einen Einfluss hat, wurde bereits von Forrest et al. [38] gezeigt, der sehr konforme Schichten bei einem niedrigen Druck, hohen Abscheideraten und niedriger Substrattemperatur herstellen konnte. Die Konformität der Schichtabscheidung ist notwendig für die Wirksamkeit der Kurzschlussunterdrückungsschicht.

## 8.2 Ausblick

Neben den vorgestellten Ergebnissen werden weitere Optimierungen an der Beschichtungsanlage durchgeführt. Dazu zählt die Installation von neuen Quellensystemen in dem OVPD-Modul, die in Zukunft die Abscheidung von organischen Materialien bei noch höheren Raten ermöglichen. Zusammen mit der Verbesserung der Materialausnutzung von Materialien, die aus der Flüssigphase verdampfen, wird es möglich sein OLED-Leuchtelemente in kurzer Taktzeit zu erzeugen.

Das Verständnis für die Ausbildung von Defekten und die Ausfallwahrscheinlichkeit von organischen Leuchtdioden ist nicht endgültig erforscht und bietet ausreichend Bedarf für die Herstellung robuster und fehlertoleranter Bauelemente. Der Einbau der Kurzschlussunterdrückungsschicht in OLED-Schichtsysteme bietet eine Möglichkeit, die Bauelemente zu stabilisieren und Ausfälle zu reduzieren, welches einen Weg darstellt robuste Bauelemente für die Beleuchtung zu fertigen.

Zur Herstellung von großflächigen OLED ist die Optimierung der Schichtabscheidungen zur gleichförmigeren Verteilung der abgeschiedenen Schichten auf dem Substrat notwendig, um die geforderten Eigenschaften der OLED-Strukturen unabhängig von der Position auf dem Substrat zu realisieren. Die gezeigte Abhängigkeit der Farbkoordinaten der OLED-Module, die mit der Rotationssymmetrie des Substrates korreliert, ist durch geeignete Maßnahmen zur Anpassung der Quellengeometrien bzw. der Kombination von Punktquellen und OVPD herzustellen. Als Ergebnis wird die Farbortvariation über das Substrat reduziert und die Prozessstabilität erhöht.

Die Übertragung der gewonnenen Ergebnisse auf das Anwendungsgebiet der organischen Photovoltaik OPV ist ein nächster Schritt, da die verwendeten Materialsysteme mit denen der OLED vergleichbar sind. Die Beeinflussung des Schichtwachstums durch Ausnutzung der OVPD-Abscheidetechnologie ist für die Abscheidung effizienter OPV-Strukturen notwendig [109].

Die Senkung der Herstellungskosten für OLED-Leuchtelemente ist notwendig, um gegen die existierenden Leuchtmittel bestehen zu können. Insbesondere die schnell wachsende LED-Industrie erschließt in letzter Zeit den Bereich der flächigen Beleuchtung, vor allem für LED-Hintergrundbeleuchtungen für Fernseher und Monitore und sorgt damit für direkte Konkurrenz zur OLED. Deshalb ist die Senkung der Kosten zur Fertigung von OLEDs essentiell. Hierzu sind neue massenproduktionstaugliche Beschichtungsverfahren in der Entwicklung, wie die Rolle-zu-Rolle-Beschichtungsanlage für organische Materialien [111]. Dabei wird kontinuierlich auf einem Band der Schichtstapel hergestellt, und es werden hohe Durchsätze und damit die Beschichtung großer Flächen erreicht. Das relativ teure Glassubstrat mit ITO wird durch eine günstige Metallfolie ersetzt. Die Preise für die organischen Materialien werden durch die den Einstieg von OLED-Herstellern in die Massenproduktion sinken. Mit diesen Schritten ist das Ziel greifbar, OLED großflächig und kostengünstig herzustellen.

## Literaturverzeichnis

- [1] AIXTRON AG (Hrsg.): *Aixtron User Manual*. 1. Aachen: Aixtron AG, 2009
- [2] ARNOLD, M. S. ; MCGRAW, G. J. ; FORREST, S. R. ; LUNT, R. R.: Direct vapor jet printing of three color segment organic light emitting devices for white light illumination. In: *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008), S. 053301
- [3] AUTRONIC-MELCHERS GMBH: *DMS model 401 for OLED/PLED*. Internet. <http://www.autronic-melchers.com/en/dms401>. Version: Mai 2009. – aufgerufen am 22. Juni 2010
- [4] AZIZ, H. ; POPOVIC, Z. ; HU, H. ; HOR, A. ; XU, G. : Long-term degradation mechanism of organic light emitting devices based on small molecules. In: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 558 (2000), S. 507–512
- [5] BALDO, M. A. ; DEUTSCH, M. ; BURROWS, P. E. ; GOSENBERGER, H. ; GERSTENBERG, M. ; BAN, V. S. ; FORREST, S. R.: Organic Vapor Phase Deposition. In: *Adv. Mater.* 10 (1998), S. 1505–1514
- [6] BALDO, M. A. ; KOZLOV, V. G. ; BURROWS, P. E. ; FORREST, S. R. ; BAN, V. S. ; KOENE, B. ; THOMPSON, M. E.: Low pressure organic vapor phase deposition of small molecular weight organic light emitting device structures. In: *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997), S. 3033–3035
- [7] BALDO, M. A. ; O'BRIEN, D. F. ; YOU, Y. ; SHOUSTIKOV, A. ; SIBLEY, S. ; THOMPSON, M. E. ; FORREST, S. R.: Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. In: *Nature* 395 (1998), S. 151–154. – ISSN 0028–0836
- [8] BATHELT, R. ; BUCHHAUSER, D. ; GÄRDITZ, C. ; PAETZOLD, R. ; WELLMANN, P. : Light extraction from OLEDs for lighting applications through light scattering. In: *Organic Electronics* 8 (2007), S. 293–299
- [9] BLOCHWITZ, J. ; PFEIFFER, M. ; FRITZ, T. ; LEO, K. : Low voltage organic light emitting diodes featuring doped phthalocyanine as hole transport material. In: *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998), S. 729–731
- [10] BLOCHWITZ, J. : *Organic light-emitting diodes with doped charge transport layers*, Technische Universität Dresden, Diss., 2001

- [11] BLOCHWITZ-NIMOTH, J. ; MURANO, S. ; BIRNSTOCK, J. : *Organisches Leuchtelement*. Novald AG, 2008-06-26. – DE 102006059509 2006–12–14; Patentschrift
- [12] BÖRNER, H. : OLEDs for lighting. In: *Proc. of SPIE* 6192 (2006), S. 61920U
- [13] BRÜTTING, W. ; BERLEB, S. ; MÜCKL, A. G.: Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials. In: *Organic Electronics* 2 (2001), S. 1–36
- [14] BURROWS, P. E. ; BULOVIĆ, V. ; FORREST, S. R. ; SAPOCHAK, L. S. ; MCCARTY, D. M. ; THOMPSON, M. E.: Reliability and degradation of organic light emitting devices. In: *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994), S. 2922–2924
- [15] BURROWS, P. E. ; FORREST, S. R. ; SAPOCHAK, L. S. ; SCHWARTZ, J. ; FENTER, P. ; BUMA, T. ; BANE, V. S. ; FORREST, J. L.: Organic vapor phase deposition: a new method for the growth of organic thin films with large optical non-linearities. In: *Journal of Crystal Growth* 156 (1995), S. 91–98
- [16] BURROWS, P. E. ; GRAFF, G. L. ; GROSS, M. E. ; MARTINA, P. M. ; M. K. SHIA, M. H. ; MAST, E. ; BONHAM, C. ; BENNETT, W. ; SULLIVAN, M. B.: Ultra barrier flexible substrates for flat panel displays. In: *Displays* 22 (2001), S. 65–69
- [17] CHEN, B. J. ; SUN, X. W. ; TAY, B. K. ; KE, L. ; CHUA, S. J.: Improvement of efficiency and stability of polymer light-emitting devices by modifying indium tin oxide anode surface with ultrathin tetrahedral amorphous carbon film. In: *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005), S. 063506
- [18] CHEN, S. ; KWOK, H. S.: Light extraction from organic light-emitting diodes for lighting applications by sand-blasting substrates. In: *Opt. Express* 18 (2010), S. 37–42
- [19] CHOI, S. H. ; LEE, T. I. ; BAIK, H. K. ; ROH, H. H. ; KWON, O. ; SUH, D. hak: The effect of electrode heat sink in organic-electronic devices. In: *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008), S. 183301
- [20] CHUA, S.-J. ; KE, L. ; KUMAR, R. S. ; ZHANG, K. : Stabilization of electrode migration in polymer electroluminescent devices. In: *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002), S. 1119–1121
- [21] COLEGROVE, D. J.: OLED Lighting in 2009 and Beyond: The Bright Future / DisplaySearch, LLC. 2009. – Forschungsbericht
- [22] D'ANDRADE, B. ; BROWN, J. J.: White phosphorescent organic light emitting devices for display applications. In: *Proc. of SPIE* 6225 (2006), S. 622514

- 
- [23] D'ANDRADE, B. ; FORREST, S. R.: White Organic Light-Emitting Devices for Solid-State Lighting. In: *Adv. Mater.* 16 (2004), S. 1585–1595
- [24] DE SOUSA MENESES, D. ; MALKI, M. ; ECHEGUT, P. : Structure and lattice dynamics of binary lead silicate glasses investigated by infrared spectroscopy. In: *J. Non-Crystalline Solids* 352 (2006), S. 769–776
- [25] DENG, Z. ; LEE, S. T. ; WEBB, D. P. ; CHANB, Y. C. ; GAMBLING, W. A.: Carrier transport in thin films of organic electroluminescent materials. In: *Synthetic Metals* 107 (1999), S. 107–109
- [26] DJURIŠIĆ, A. ; LAU, T. ; LAM, L. ; CHAN, W. : Influence of atmospheric exposure of tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq 3): a photoluminescence and absorption study. In: *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 78 (2004), S. 375–380
- [27] DRECHSEL, J. : Herstellung funktionaler organischer Dünnschichten durch Vakuumverdampfung. In: *Vakuum in Forschung und Praxis* 19 (2007), S. 16–21
- [28] DUGGAL, A. R. ; FOUST, D. F. ; NEALON, W. F. ; HELLER, C. M.: Fault-tolerant, scalable organic light-emitting device architecture. In: *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003), S. 2580–2582
- [29] DUGGAL, A. R. ; SHIANG, J. J. ; HELLER, C. M. ; FOUST, D. F.: Organic light-emitting devices for illumination quality white light. In: *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002), S. 3470–3472
- [30] DUNHAM, S. : Semiconductor Manufacturing - Clean Rooms, Wafers Cleaning and Gettering. In: *Physics and Modelling of VLSI Fabrication*. University of Washington, 2008 (EE 212 Fall 1999-00), Kapitel 4
- [31] DUNKEL, R. ; BUJAS, R. ; KLEIN, A. ; HORNDT, V. : Method of measuring ultralow water vapor permeation for OLED displays. In: *Proc. of IEEE* 93 (2005), S. 1478–1482
- [32] DÜRR, A. C. ; SCHREIBER, F. ; RITLEY, K. A. ; KRUPPA, V. ; KRUG, J. ; DOSCH, H. ; STRUTH, B. : Rapid Roughening in Thin Film Growth of an Organic Semiconductor (Diindenoperylene). In: *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003), S. 016104
- [33] ERITT, M. : *Entwicklung, Charakterisierung und Optimierung organischer Leuchtdioden für Minidisplays*, Hochschule Mittweida (FH), Diplomarbeit, 2003
- [34] FARAHZADI, A. : *Systematic Studies on Structural and Optical Properties of Organic Thin Films on Inorganic Substrates*, RWTH Aachen, Diss., 2007

- [35] FARCHIONI, R. ; GROSSO, G. : *Organic Electronic Materials*. Springer Verlag, 2001
- [36] FILIES, O. ; BÖLING, O. ; GREWER, K. ; LEKKI, J. ; LEKKA, M. ; STACHURA, Z. ; CLEFF, B. : Surface roughness of thin layers-a comparison of XRR and SFM measurements. In: *Applied Surface Science* 141 (1999), S. 357–365
- [37] FORREST, S. R.: Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques. In: *Chem. Rev.* 97 (1997), S. 1793–1896
- [38] FORREST, S. R.: The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. In: *Nature* 428 (2004), S. 911–918
- [39] FUJIWARA, H. : *Spectroscopic Ellipsometry - Principles and Applications*. Wiley, 2007
- [40] GEMMERN, P. van: *Organic Devices for Solid State Lighting - Technology and Processing*, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Diss., 2008
- [41] GIL, T.-H. : *Development of alternative processes for top electrode deposition on OLED based on PVD process*, Technische Universität Dresden, Diss., 2010
- [42] GOLETTI, C. ; BUSSETTI, G. ; CHIARADIA, P. ; SASSELLA, A. ; BORGHESI, A. : The application of reflectance anisotropy spectroscopy to organics deposition. In: *Organic Electronics* 5 (2004), S. 73–81
- [43] GOODFELLOW: *Materialeigenschaften*. Internet. <http://www.goodfellow.com>. Version: 2009. – aufgerufen am 29. Dez. 2009
- [44] GÄRDITZ, C. ; PÄTZOLD, R. ; BUCHHAUSER, D. ; WECKER, J. ; WINNACKER, A. : Polymer light-emitting devices for large-area lighting, Proc. of SPIE, 2006, S. 61920W
- [45] GÄRDITZ, C. ; WINNACKER, A. ; SCHINDLER, F. ; PÄTZOLD, R. : Impact of Joule heating on the brightness homogeneity of organic light emitting devices. In: *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007), S. 103506
- [46] HAGELÜKEN, C. : Wenn anorganische Rohstoffe knapp werden... In: *Kolloquium Rohstoffbasis im Wandel*. IHK Frankfurt, 11. Jan. 2010
- [47] HARDTDEGEN, H. ; KALUZA, N. ; STEINS, R. ; CHO, Y. S. ; SCHMIDT, R. ; SOFER, Z. ; ZETTLER, J.-T. : Observation of growth during the MOVPE of III-nitrides. In: *Journal de Physique IV* 132 (2006), S. 177–183

- 
- [48] HASSELGRUBER, M. : *Entwicklung eines OLED-Substrats in Dickschichttechnologie*, Technische Universität Dresden, Diplomarbeit, 2009
- [49] HENZLER, M. ; GÖPEL, W. : *Oberflächenphysik des Festkörpers*. B. G. Teubner Stuttgart, 1991
- [50] HERMANN, S. ; GORDAN, O. D. ; FRIEDRICH, M. ; ZAHN, D. R. T.: Optical properties of multilayered Alq<sub>3</sub>/α-NPD structures investigated with spectroscopic ellipsometry. In: *Phys. Stat. Sol. (c)* 2 12 (2005), S. 4037–4042
- [51] HEUKEN, M. ; MEYER, N. ; KLAUK, D. H. (Hrsg.): *Organic Electronics*. Weinheim : Wiley-VCH, 2006
- [52] HEUN, S. ; BÄSSLER, H. ; BORSENBERGER, P. : The spectral assessment of the origin of the polaronic contribution to charge transport in a highly conjugated triarylamine donor molecule. In: *Chemical Physics* 200 (1995), S. 265–270
- [53] HILL, D. : *The optical outcoupling of organic light emitting diodes*, Technische Universität Dresden, Diss., 2008
- [54] HUANG, W.-K. ; WANG, W.-S. ; KAN, H.-C. ; CHEN, F.-C. : Enhanced Light Out-coupling Efficiency of OLEDs with Self-organized Microlens Arrays. In: *SID Symposium Digest of Technical Papers* 37 (2006), S. 961–963
- [55] HUNG, L. S. ; CHEN, C. H.: Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices. In: *Materials Science and Engineering: R* 39 (2002), S. 143–222
- [56] HUNTER, M. S. ; FOWLE, P. : Natural and Thermally Formed Oxide Films on Aluminum. In: *Journal of The Electrochemical Society* 103 (1956), S. 482–485
- [57] INFRA TEC: *VarioTHERM<sup>TM</sup> head*. Dresden: InfraTec GmbH, März 2010. [http://www.infratec.de/fileadmin/downloads/pdf/Flyer\\_Variotherm\\_head\\_en\\_mail.pdf](http://www.infratec.de/fileadmin/downloads/pdf/Flyer_Variotherm_head_en_mail.pdf). – Datenblatt
- [58] J. A. WOOLLAM CO.: *WVASE32, Users Manual*. Lincoln, Nebraska: J. A. Woollam Co., 2001
- [59] JELLISON JR., G. E. ; MERKULOV, V. I. ; PURETZKY, A. A. ; GEOHEGAN, D. B. ; ERES, G. ; LOWNDES, D. H. ; CAUGHMAN, J. B.: Characterization of thin-film amorphous semiconductors using spectroscopic ellipsometry. In: *Thin Solid Films* 377–378 (2000), S. 68–73. – ISSN 0040–6090
- [60] JELLISON JR., G. E. ; MODINE, F. A.: Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. In: *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996), S. 371–373

- [61] JOHS, B. ; WOOLLAM, J. A. ; HERZINGER, C. M. ; HILFIKER, J. ; SYNOWICKI, R. ; BUNGAY, C. L.: Overview of Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry (VASE), Part II: Advanced Applications. In: *Critical Reviews of Optical Science and Technology* CR72 (1999), S. 29–58
- [62] KANNO, H. ; GIEBINK, N. C. ; SUN, Y. ; FORREST, S. R.: Stacked white organic light-emitting devices based on a combination of fluorescent and phosphorescent emitters. In: *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006), S. 023503
- [63] KE, L. ; CHUA, S.-J. ; ZHANG, K. ; YAKOVLEV, N. : Degradation and failure of organic light-emitting devices. In: *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002), S. 2195–2197
- [64] KE, L. ; ZHANG, K. ; YAKOVLEV, N. ; CHUA, S.-J. ; CHEN, P. : Secondary ion mass spectroscopy study of failure mechanism in organic light emitting devices. In: *Materials Science and Engineering B* 97 (2003), S. 1–4
- [65] KEPLER, R. G. ; BEESON, P. M. ; JACOBS, S. J. ; ANDERSON, R. A. ; SINCLAIR, M. B. ; VALENCIA, V. S. ; CAHILL, P. A.: Electron and hole mobility in tris(8-hydroxyquinolinolato-N1,O8) aluminum. In: *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995), S. 3618–3620
- [66] KIM, K.-B. ; TAK, Y.-H. ; PARK, H.-G. ; LEE, K.-H. ; LEE, J.-R. : Effects of Surface Morphology of ITO Thin Film on the Instability of Organic Light Emitting Diodes. In: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 708 (2002), S. BB3.24.1–6
- [67] KIM, Y. ; CHOI, D. ; LIM, H. ; HA, C.-S. : Accelerated pre-oxidation method for healing progressive electrical short in organic light-emitting devices. In: *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003), S. 2200–2202
- [68] KIRCHHOF, C. : *Präparation von organischen Leuchtdioden auf einem flexiblen Verdrahtungsträger mit integrierter Ansteuerung*, Hochschule Mittweida (FH), Diplomarbeit, 2006
- [69] KITTEL, C. : *Einführung in die Festkörperphysik*. 9., verb. Aufl. München, Wien : Oldenbourg, 1991
- [70] KIYOSHI, Y. : Constituent material and manufacturing equipment of the organic EL display. In: *Electronic Parts and Materials* 45 (2006), S. 18–23
- [71] KOLOSOV, D. ; ENGLISH, D. S. ; BULOVIC, V. ; BARBARA, P. F. ; FORREST, S. R. ; THOMPSON, M. E.: Direct observation of structural changes in organic light emitting devices during degradation. In: *J. Appl. Phys.* 90 (2001), S. 3242

- [72] KRÖGER, M. ; HAMWI, S. ; MEYER, J. ; DOBBERTIN, T. ; RIEDL, T. ; KOWALSKY, W. ; JOHANNES, H.-H. : Temperature-independent field-induced charge separation at doped organic/organic interfaces: Experimental modeling of electrical properties. In: *Phys. Rev. B* 75 (2007), S. 235321
- [73] KRUMMACHER, B. C. ; CHOONG, V.-E. ; MATHAI, M. K. ; CHOULIS, S. A. ; SO, F. ; JERMANN, F. ; FIEDLER, T. ; ZACHAU, M. : Highly efficient white organic light-emitting diode. In: *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006), S. 113506
- [74] KUHLMANN, U. : *OLED-Pionier Kodak verkauft OLED-Sparte.* Internet. <http://www.heise.de/newsticker/meldung/OLED-Pionier-Kodak-verkauft-OLED-Sparte-878936.html>. Version: 2009. – aufgerufen am 9. Dez. 2009
- [75] LAI, S. L. ; CHAN, M. Y. ; FUNG, M. K. ; LEE, C. S. ; HUNG, L. S. ; LEE, S. T. : Applications of Ytterbium in organic light-emitting devices as high performance and transparent electrodes. In: *Chemical Physics Letters* 366 (2002), S. 128–133
- [76] LAYTEC GMBH (Hrsg.): *EpiR DA UV TT - Datasheet.* 3. Berlin: LayTec GmbH, Juli 2009. [http://www.laytec.de/fileadmin/bilder\\_dateien/pdf/Datasheets/Datasheet\\_EpiRDA\\_UV\\_20080806.pdf](http://www.laytec.de/fileadmin/bilder_dateien/pdf/Datasheets/Datasheet_EpiRDA_UV_20080806.pdf). – Datenblatt
- [77] LEE, T.-W. ; NOH, T. ; CHOI, B.-K. ; KIM, M.-S. ; SHIN, D. W. : High-efficiency stacked white organic light-emitting diodes. In: *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008), S. 043301
- [78] LEEM, D.-S. ; KIM, S.-Y. ; KIM, J.-J. ; CHEN, M.-H. ; WU, C.-I. : Rubidium-Carbonate-Doped 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline Electron Transporting Layer for High-Efficiency p-i-n Organic Light Emitting Diodes. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 12 (2009), S. J8–J10
- [79] LEEM, D.-S. ; LEE, J.-H. ; KIM, J.-J. ; KANG, J.-W. : Highly efficient tandem p-i-n organic light-emitting diodes adopting a low temperature evaporated rhenium oxide interconnecting layer. In: *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008), S. 103304
- [80] LEEM, D.-S. ; PARK, H.-D. ; KANG, J.-W. ; LEE, J.-H. ; KIM, J. W. ; KIM, J.-J. : Low driving voltage and high stability organic light-emitting diodes with rhenium oxide-doped hole transporting layer. In: *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007), S. 011113
- [81] LICHTENSTEIN, T. : *Handbook of Thin Film Materials.* New York : Academic Press, 1979
- [82] LIM, S. F. ; WANG, W. ; CHUA, S. J. : Degradation of organic light-emitting devices due to formation and growth of dark spots. In: *Materials Science and Engineering B* 85 (2001), S. 154–159

- [83] LIU, J.-M. ; LU, P.-Y. ; WENG, W.-K. : Studies on modifications of ITO surfaces in OLED devices by Taguchi methods. In: *Materials Science and Engineering B* 85 (2001), S. 209–211
- [84] LIU, Z. T. ; OEY, C. C. ; DJURISIC, A. B. ; KWONG, C. Y. ; CHEUNG, C. H. ; CHAN, W. K. ; ; CHUI, P. C.: Spectroscopic ellipsometry of the optical functions of some widely used organic light emitting diodes (OLEDs) materials. In: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 871E (2005), S. I9.18.1–6
- [85] MACADAM, D. L.: Visual Sensitivities to Color Differences in Daylight. In: *J. Opt. Soc. Am.* 32 (1942), S. 247–273
- [86] MARÉE, C. H. M. ; WELLER, R. A. ; FELDMAN, L. C. ; PAKBAZ, K. ; LEE, H. W. H.: Accurate thickness/density measurements of organic light-emitting diodes. In: *J. Appl. Phys.* 84 (1998), S. 4013–4016
- [87] MARHEINEKE, B. : OVPD: OLED manufacturing coming of age. In: *Proc. of SPIE* Bd. 5961, 2005, S. 596101
- [88] MAURER, I. : *OSRAM and lighting designer Ingo Maurer at light+building*. Internet. [http://www.osram-os.com/osram\\_os/EN/Press/Press\\_Releases/Organic\\_LED/OLED-lighting-project-Ingo-Maurer.jsp](http://www.osram-os.com/osram_os/EN/Press/Press_Releases/Organic_LED/OLED-lighting-project-Ingo-Maurer.jsp). – aufgerufen am 28.09.2009
- [89] MAY, C. ; TOMITA, Y. ; TOERKER, M. ; ERITT, M. ; LOEFFLER, F. ; AMELUNG, J. ; LEO, K. : In-line deposition of organic light-emitting devices for large area applications. In: *Thin Solid Films* 516 (2008), S. 4609–4612
- [90] McELVAIN, J. ; ANTONIADIS, H. ; HUESCHEN, M. R. ; MILLER, J. N. ; ROITMAN, D. M. ; SHEATS, J. R. ; MOON, R. L.: Formation and growth of black spots in organic light-emitting diodes. In: *J. Appl. Phys.* 80 (1996), S. 6002–6007
- [91] MEERHEIM, R. ; SCHOLZ, S. ; OLTHOF, S. ; SCHWARTZ, G. ; REINEKE, S. ; WALZER, K. ; LEO, K. : Influence of charge balance and exciton distribution on efficiency and lifetime of phosphorescent organic light-emitting devices. In: *J. Appl. Phys.* 104 (2008), S. 014510
- [92] MU, H. ; SHEN, H. ; KLOTZKIN, D. : Dependence of film morphology on deposition rate in ITO/TPD/Alq3/Al organic luminescent diodes. In: *Solid-State Electronics* 48 (2004), S. 2085–2088
- [93] MURANO, S. ; BURGHART, M. ; BIRNSTOCK, J. ; WELLMANN, P. ; VEHSE, M. ; WERNER, A. ; CANZLER, T. ; STÜBINGER, T. ; HE, G. ; PFEIFFER, M. ; BÖRNER, H. : Highly efficient white OLEDs for lighting applications. In: *Proc. of SPIE* 5937 (2005), S. 59370H

- 
- [94] NEMA: *American National Standard for Specifications for the Chromaticity of Solid State Lighting (SSL) Products*. 2008
- [95] NENNA, G. ; FLAMINIO, G. ; FASOLINO, T. ; MINARINI, C. ; MISCIOSCIA, R. ; PALUMBO, D. ; PELLEGRINO, M. : A Study on Thermal Degradation of Organic LEDs Using IR Imaging. In: *Macromolecular Symposia* 247 (2007), S. 326–332
- [96] NITSCHKE, R. ; FRITZ, T. : Determination of model-free Kramers-Kronig consistent optical constants of thin absorbing films from just one spectral measurement: Application to organic semiconductors. In: *Phys. Rev. B* 70 (2004), S. 195432
- [97] NOLLAU, A. ; PFEIFFER, M. ; FRITZ, T. ; LEO, K. : Controlled n-type doping of a molecular organic semiconductor: Naphthalenetetracarboxylic dianhydride (NTCDA) doped with bis(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene (BEDT-TTF). In: *J. Appl. Phys.* 87 (2000), S. 4340–4343
- [98] OSRAM: *OSRAM Opto Semiconductors presents first OLED light source*. Internet. [http://www.osram-os.com/osram\\_os/EN/Press/Press\\_Releases/Organic\\_LED/ORBEOS-OLED-light-source.jsp](http://www.osram-os.com/osram_os/EN/Press/Press_Releases/Organic_LED/ORBEOS-OLED-light-source.jsp). – aufgerufen am 15.11.2009
- [99] PALIK, E. D.: *Handbook of optical constants of solids. Vol. 1*. Academic Press, Boston, Mass., 1985 (Academic press handbook series)
- [100] PARTHASARATHY, G. ; SHEN, C. ; KAHN, A. ; FORREST, S. R.: Lithium doping of semiconducting organic charge transport materials. In: *J. Appl. Phys.* 89 (2001), S. 4986–4992
- [101] PFEIFFER, M. ; LEO, K. ; ZHOU, X. ; HUANG, J. S. ; HOFMANN, M. ; WERNER, A. ; BLOCHWITZ-NIMOTH, J. : Doped organic semiconductors: Physics and application in light emitting diodes. In: *Organic Electronics* 4 (2003), S. 89–103
- [102] PFEIFFER, M. ; FORREST, S. R. ; LEO, K. ; THOMPSON, M. E.: Electrophosphorescent p-i-n Organic Light-Emitting Devices for Very-High-Efficiency Flat-Panel Displays. In: *Adv. Mater.* 14 (2002), S. 1633–1636
- [103] PHILIPS: *Lumiblade OLED. Philips Organic Light - Shop*. Internet. [http://www.lighting.philips.com/in\\_en/global\\_sites/led\\_lighting/information/oled/index.php?main=ie\\_en&parent=1&id=in\\_en\\_led\\_lighting&lang=en](http://www.lighting.philips.com/in_en/global_sites/led_lighting/information/oled/index.php?main=ie_en&parent=1&id=in_en_led_lighting&lang=en). – aufgerufen am 22.06.2010
- [104] POPE, M. ; SWENBERG, C. E.: *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. Oxford, USA : Oxford Sci. Publ., 1999

- [105] QI, Y. ; SAJOTO, T. ; KRÖGER, M. ; KANDABAROW, A. M. ; PARK, W. ; BARLOW, S. ; KIM, E.-G. ; WIELUNSKI, L. ; FELDMAN, L. C. ; BARTYNSKI, R. ; BRÉDAS, J.-L. ; MARDER, S. R. ; KAHN, A. : A Molybdenum Dithiolene Complex as p-Dopant for Hole-Transport Materials: A Multitechnique Experimental and Theoretical Investigation. In: *Chemistry of Materials* 22 (2010), S. 524–531
- [106] REIDER, G. A.: *Photonik. Eine Einführung in die Grundlagen*. Wien : Springer Verlag, 2005
- [107] REINEKE, S. ; LINDNER, F. ; SCHWARTZ, G. ; SEIDLER, N. ; WALZER, K. ; LUSSEM, B. ; LEO, K. : White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency. In: *Nature* 459 (2009), S. 234–238
- [108] RICHTER, K. : Metallische Filme und Flächen. In: *Colloid & Polymer Science* 61 (1932), S. 208–218
- [109] RUSU, M. ; WIESNER, S. ; METE, T. ; H. BLEIB, N. M. ; HEUKEN, M. ; LUX-STEINER, M. ; FOSTIROPOULOS, K. : Organic donor, acceptor and buffer layers of small molecules prepared by OVPD technique for photovoltaics. In: *Renewable Energy* 33 (2008), S. 254–258
- [110] SAS INSTITUTE INC.: *JMP® Statistical Discovery Software*. Internet. <http://www.jmp.com/>. – aufgerufen am 29.12.2009
- [111] SCHILLER, N. : *Smoothing the way for economic flexible OLEDs*. Internet. <http://www.ipms.fraunhofer.de/en/y2010/pr100415flex-oled.shtml>. – aufgerufen am 15.04.2010
- [112] SCHREIL, M. ; ERITT, M. ; AMELUNG, J. ; LEO, K. ; HOFFMANN, U. ; BENDER, M. : OLED devices manufactured using a vertical In-Line concept. In: *SID Symposium Digest of Technical Papers* 35 (2004), S. 1376–1379
- [113] SCHREIL, M. : *Erzeugung großflächiger organischer Leuchtdioden in einem vertikalen In-Line-Bedampfungssystem*, Technische Universität Dresden, Diss., 2005
- [114] SCHWAMBERA, M. : Optimizing OVPD technology towards lowest OLED manufacturing cost. In: *Proc. of Asian Symposium on Information Display*. New Delhi, Indien, 8.–12. Okt. 2006
- [115] SCHWAMBERA, M. ; MEYER, N. ; LEDER, S. ; REINHOLD, M. ; DAUELSBERG, M. ; STRAUCH, G. ; HEUKEN, M. ; JUERGENSEN, H. ; ZHOU, T. ; NGO, T. ; BROWN, J. ; SHTEIN, M. ; FORREST, S. R.: Modeling and fabrication of Organic Vapor Phase Deposition (OVPD) Equipment for OLED Display

- Manufacturing. In: *SID Symposium Digest of Technical Papers* 33 (2002), S. 895
- [116] SCHWARTZ, G. : *Novel Concepts for High-Efficiency White Organic Light-Emitting Diodes*, Technische Universität Dresden, Diss., 2007
- [117] SCHWARTZ, G. ; REINEKE, S. ; WALZER, K. ; LEO, K. : Reduced efficiency roll-off in high-efficiency hybrid white organic light-emitting diodes. In: *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008), S. 053311
- [118] SCHWARTZ, G. ; WALZER, K. ; PFEIFFER, M. ; LEO, K. : High efficiency white organic light emitting diodes combining fluorescent and phosphorescent emitter systems. In: *Proc. of SPIE* 6192 (2006), S. 61920Q
- [119] SCHWOERER, M. ; WOLF, H. C.: *Organische Molekulare Festkörper – Einführung in die Physik von  $\pi$ -Systemen*. Weinheim : Wiley-VCH, 2005
- [120] SHARP: *Operations Begin at World's First LCD Panel Plant Employing 10th-Generation Glass Substrates*. Internet. <http://sharp-world.com/corporate/news/091001.html>. – aufgerufen am 02.10.2009
- [121] SHIROTA, Y. : Photo- and electroactive amorphous molecular materials - molecular design, syntheses, reactions, properties, and applications. In: *Journal Material of Chemistry* 15 (2005), S. 75–93
- [122] SHTEIN, M. ; PEUMANS, P. ; BENZIGER, J. ; FORREST, S. : Direct, Mask- and Solvent-Free Printing of Molecular Organic Semiconductors. In: *Adv. Mater.* 16 (2004), S. 1615–1620
- [123] SHTEIN, M. ; GOSSENBERGER, H. F. ; BENZIGER, J. B. ; FORREST, S. R.: Material transport regimes and mechanisms for growth of molecular organic thin films using low-pressure organic vapor phase deposition. In: *J. Appl. Phys.* 89 (2001), S. 1470–1476
- [124] SONY: *Sony Launches World's First OLED TV (2007)*. Internet. <http://www.sony.net/SonyInfo/News/Press/200710/07-1001E/index.html>. – aufgerufen am 24.09.2009
- [125] STOLKA, M. : *Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) for General Illumination Update 2002 / Optoelectronics Industry Development Association (OIDA)*. Washington DC, USA, 2002. – Forschungsbericht
- [126] STRIP, D. R.: *Series/Parallel OLED Light Source*. Eastman Kodak Company, 19. März 2003. – US 6870196 B2 2005–03–22; Patenzitat

- [127] STRITTMATTER, A. ; REISSMANN, L. ; TREPKE, T. ; POHL, U. ; BIMBERG, D. ; ZETTLER, J.-T. : Optimization of GaN MOVPE growth on patterned Si substrates using spectroscopic in situ reflectance. In: *Journal of Crystal Growth* 272 (2004), S. 76–80
- [128] SUN, Y. ; FORREST, S. R.: Enhanced light out-coupling of organic light-emitting devices using low-index grids. In: *Nature Photonics* 2 (2008), S. 483–487
- [129] SUN, Y. ; GIEBINK, N. C. ; KANNO, H. ; MA, B. ; THOMPSON, M. E. ; FORREST, S. R.: Management of singlet and triplet excitons for efficient white organic light-emitting devices. In: *Nature* 440 (2006), S. 908–912
- [130] SUN, Y. ; SHTEIN, M. ; FORREST, S. R.: Direct patterning of organic light-emitting devices by organic-vapor jet printing. In: *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005), S. 113504
- [131] TANG, C. W. ; SLYKE, S. A. V.: Organic electroluminescent diodes. In: *Appl. Phys. Lett.* 51 (12) (1987), S. 913–915
- [132] TIWALD, T. : The Gaussian Oscillator / J.A. WOOLLAM CO. INC. 2008. – Forschungsbericht
- [133] TOMITA, Y. : *Alternative transparent electrodes for organic light emitting diodes*, Technische Universität Dresden, Diss., 2008
- [134] TRÄNKLE, S. : *Aufbau eines Messplatzes zur Reflektometrie an organischen Schichten* / Technische Universität Dresden. 2008. – Studienarbeit
- [135] TYAN, Y.-S. ; FARRUGGIA, G. ; CUSHMAN, T. R.: *OLED device with short reduction*. 29. März 2005. – WO 2005/101540 A2 2005-10-27; Patenzitat
- [136] TYAN, Y.-S. ; FARRUGGIA, G. ; CUSHMAN, T. R.: Reduction of Shorting Defects in OLED Devices. In: *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2007, S. 845–848
- [137] ULRICH, S. : *persönliche E-Mail*. 15. Jan. 2010
- [138] ULRICH, S. ; DEWALD, W. ; SZYSZKA, B. : Comparison of SnO<sub>2</sub>:F based transparent conductive oxides for use in a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H solar cells. In: *Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. Hamburg, 21-25 Sept. 2009
- [139] UREDAT, S. ; TREPKE, T. ; ERITT, M. ; MAY, C. ; TOERKER, M. ; RESSEL, P. ; ZETTLER, J.-T. : In situ layer thickness measurement in OLED and sputter processes. In: *Proceedings of the annual technical conference - Society of Vacuum Coaters* Bd. 50. Louisville, USA, 28. Apr.–3. Mai 2007, S. 523–527

- [140] VEECO INSTRUMENTS INC.: *Wyko NT1100 Optical Profiling System*. Tucson, USA: Veeco Instruments Inc., März 2010. [http://ppewww.physics.gla.ac.uk/~williamc/NT1100\\_spec.pdf](http://ppewww.physics.gla.ac.uk/~williamc/NT1100_spec.pdf). – Datenblatt
- [141] VERGÖHL, M. ; MALKOMES, N. ; MATTHÉE, T. ; BRÄUER, G. : Real time control of reactive magnetron-sputter deposited optical filters by in situ spectroscopic ellipsometry. In: *Thin Solid Films* 377–378 (2000), S. 43–47
- [142] VERGÖHL, M. ; MALKOMESA, N. ; MATTHÉE, T. ; BRÄUER, G. ; RICHTER, U. ; NICKOL, F.-W. ; BRUCH, J. : In situ monitoring of optical coatings on architectural glass and comparison of the accuracy of the layer thickness attainable with ellipsometry and photometry. In: *Thin Solid Films* 392 (2001), S. 258–264
- [143] VINLOW: *VASE-Ellipsometer*. Internet. <http://www.jawoollam.com/pdf/VASEBrochure2007.pdf>. Version: 2007. – aufgerufen am 30.12.2009
- [144] WALZER, K. ; MÄNNIG, B. ; PFEIFFER, M. ; LEO, K. : Highly Efficient Organic Devices Based on Electrically Doped Transport Layers. In: *Chem. Rev.* 107 (2007), S. 1233–1271
- [145] WANG, Q. ; DING, J. ; ZHANG, Z. ; MA, D. ; CHENG, Y. ; WANG, L. ; WANG, F. : A high-performance tandem white organic light-emitting diode combining highly effective white-units and their interconnection layer. In: *J. Appl. Phys.* 105 (2009), S. 076101
- [146] WOOLLAM, J. A. ; JOHS, B. ; HERZINGER, C. M. ; HILFIKER, J. ; SYNOWICKI, R. ; BUNGAY, C. L.: Overview of Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry (VASE), Part I: Basic Theory and Typical Applications. In: *Critical Reviews of Optical Science and Technology* CR72 (1999), S. 1–28
- [147] XU, M. S. ; XU, J. B. ; CHEN, H. Z. ; WANG, M. : Nanoscale investigation of moisture-induced degradation mechanisms of tris(8-hydroxyquinoline) aluminium-based organic light-emitting diodes. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 37 (2004), S. 2618–2622
- [148] YIN, G. Z. ; JILLIE, D. W.: Orthogonal Design for Process Optimization and Its Application in Plasma Etching. In: *Solid State Technology* 30 (1987), S. 127–132
- [149] YOON, K. S. ; JEON, S. O. ; JOO, C. W. ; LEE, J. Y.: Color stable and interlayer free hybrid white organic light-emitting diodes using an area divided pixel structure. In: *Synthetic Metals* 159 (2009), S. 1778–1781

- [150] YOON, K. S. ; JEON, S. O. ; JOO, C. W. ; LEE, J. Y.: Fabrication of high efficiency and color stable white organic light-emitting diodes by an alignment free mask patterning. In: *Organic Electronics* 10 (2009), S. 384–387
- [151] ZHOU, T. X. ; NGO, T. ; BROWN, J. J. ; SHTEIN, M. ; FORREST, S. R.: Stable and efficient electrophosphorescent organic light-emitting devices grown by organic vapor phase deposition. In: *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005), S. 021107
- [152] ZHOU, X. ; HE, J. ; LIAO, L. S. ; LU, M. ; DING, X. M. ; HOU, X. Y. ; ZHANG, X. M. ; HE, X. Q. ; LEE, S. T.: Real-time Observation of Temperature Rise and Thermal Breakdown Processes in Organic LEDs using an IR Imaging and Analysis System. In: *Adv. Mater.* 12 (2000), S. 265–269
- [153] ZIMMERMANN, C. ; GEMMERN, P. van ; LÖBL, H.-P. ; NIYAMAKOM, P. ; WUTTIG, M. ; SCHWAB, H. ; HEUKEN, M. ; KALISCH, H. ; JANSEN, R. H.: Investigation of the Influence of OVPD Process Parameters on the Properties of  $\alpha$ -NPD and Alq<sub>3</sub> Layers. In: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1003 (2007), S. 003–28
- [154] ZORN, M. ; HABERLAND, K. ; KNIGGE, A. ; BHATTACHARYA, A. ; WEYERS, M. ; ZETTLER, J. T. ; RICHTER, W. : MOVPE process development for 650 nm VCSELS using optical in-situ techniques. In: *Journal of Crystal Growth* 235 (2002), S. 25–34

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Planung zur Produkteinführung verschiedener OLED-Beleuchtungshersteller [21]. . . . .	24
2.1	Schema von $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen. . . . .	27
2.2	Energieniveaus der Valenzelektronen von $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen mit Fokus auf eine Doppelbindung. . . . .	28
2.3	Strukturformeln, a) $\alpha$ -NPD und b) $Alq_3$ . . . . .	29
2.4	Jablonski-Diagramm mit typischen Energiezuständen und Energieübertragungsprozessen in organischen Halbleitern (nach [104]). . . . .	30
2.5	Strom-Spannungs-Charakteristik einer Halbleiterschicht mit Ohmschen ( $j_{Ohm}$ ), störstellenlimitierten ( $j_{TCLC}$ ) und ladungsträgerlimitiertem Bereich ( $j_{SCLC}$ ). . . . .	33
2.6	Grenzfläche zwischen zwei Medien. . . . .	40
2.7	Prinzipieller Aufbau eines Ellipsometers. . . . .	45
2.8	Prinzipieller Aufbau eines Reflektometers. . . . .	46
2.9	Ablauf der numerischen Auswerteprozedur. . . . .	47
2.10	Prinzipieller Aufbau und Energieniveaus einer p-i-n Diode im Gleichgewichtszustand. . . . .	48
2.11	Verschiedene Arten der Erzeugung von weißem Licht mittels organischer Leuchtdioden, a) feinstrukturierte R/G/B-Elemente, b) gestapelte R/G/B-Emitter, c) gestapelte R/G/B-Bauelemente, d) OLED mit Konverterschichten. . . . .	50
3.1	Prinzip der thermischen Vakuumverdampfung. . . . .	55
3.2	Prinzip der organischen Dampfphasenabscheidung. . . . .	56
3.3	Die Entwicklung der Substratgrößen von Si-Wafern und Displaygläsern. . . . .	61
3.4	Ausbeute nach der Poissonverteilung für 3 verschiedene Defektdichten anhand unterschiedlicher Bauelementegrößen. . . . .	62
4.1	Die Versuchsanlage am Fraunhofer IPMS. . . . .	67
4.2	Prozessfluss der OLED-Herstellung. . . . .	68
4.3	Übersicht über die Module der Versuchsanlage mit Transfermodulen (TM), Plasmavorbehandlungsmodul (PT), Wendekammer (IV), Modulen für die organische (OC) und metallische Schichtabscheidung (MC), Maskenlagern (M) und Glaslager (G). . . . .	69
4.4	Aufbau des Reflektometers. . . . .	74

4.5	Verlauf der Modellfunktion $g(R)$ für eine reale Probe mit den Parametern $\sigma$ , $h$ und $\zeta$ . . . . .	77
4.6	Darstellung der Messpositionen über die Substratoberfläche mit eingezeichnetem umlaufenden Randausschluss von 15 mm und Messdiagonale für die Punktquellen über eine Distanz von 556 mm – die Kreuze kennzeichnen die Verteilung der 20 Messpunkte für die OVPD. . . . .	78
5.1	Reflexionsgrad $R_{al}$ einer aufgedampften Aluminiumschicht aus Versuchsanlage (GEN2) im Vergleich zum Literaturwert (Palik [99]) jeweils als reine Aluminiumoberfläche bzw. mit einer dünnen Aluminiumoxidschicht belegt ( $d=3,7\text{nm}$ ). . . . .	82
5.2	Optische Konstanten, a) $\alpha$ -NPD und b) $\text{Alq}_3$ . . . . .	83
5.3	Reflexionsspektren von $\alpha$ -NPD bei verschiedenen Schichtdicken auf Aluminium; Punkte: experimentelle Daten, durchgezogene Linien: Anpassung der Ergebnisse. . . . .	85
5.4	Ermittelte Schichtdicken $d_{refl}$ gegen Solldicken $d_{soll}$ der $\alpha$ -NPD-Schichten inklusive der linearen Interpolation der per Ellipsometer bestimmten Schichtdicke $d_{elli}$ . . . . .	86
5.5	Reflexionsspektren von $\text{Alq}_3$ bei verschiedenen Schichtdicken auf Aluminium; Punkte: experimentelle Daten, durchgezogene Linien: Anpassung der Ergebnisse. . . . .	87
5.6	Ermittelte Schichtdicken $d_{refl}$ gegen Solldicken $d_{soll}$ der $\text{Alq}_3$ -Schichten inklusive der linearen Interpolation der per Ellipsometer bestimmten Schichtdicke $d_{elli}$ . . . . .	88
5.7	Aufsicht auf das Substrat mit Messpositionen (MPx) a) und Querschnitt durch Puffermodul mit Sensorkopf und seitlich aufliegendem Substrat b). . . . .	89
5.8	Intensitätsspektren der Referenzprobe a) ( $I_{ref}$ ) und der beschichteten Probe b) ( $I_{be}$ ) an 4 verschiedenen Messpunkten. . . . .	90
5.9	Reflexionsspektren der Probe an unterschiedlichen Punkten des Substrates. . . . .	91
5.10	Vergleich der ermittelten Schichtdicken über die Messstrecke aus in situ Reflektometrie- und ex situ VASE-Ellipsometriemessung. . . . .	92
5.11	Reflexionsgrad der Einzel- ( $R_{\alpha\text{-NPD}}$ ) und der Zweifachschichtsysteme ( $R_{\alpha\text{-NPD}/\text{Alq}_3}$ ) (Punkte) und der entsprechenden Kurvenanpassungen (durchgezogene Linien). . . . .	93
5.12	Reflexionsgrad der Einzel- ( $R_{\text{Alq}_3}$ ) und der Zweifachschichtsysteme ( $R_{\text{Alq}_3}/\alpha\text{-NPD}$ ) (Punkte) und der entsprechenden Kurvenanpassungen (durchgezogene Linien). . . . .	93
5.13	Verläufe der Brechzahlen der verwendeten Materialien aus einer rot/orange emittierenden p-i-n OLED. . . . .	96

5.14	Verläufe der Extinktionskoeffizienten der verwendeten Materialien aus einer rot/orange emittierenden p-i-n OLED. . . . .	96
5.15	Schichtweise aufgezeichnete Reflexionsgrade des p-i-n OLED-Stapels mit der Angabe der obersten Schicht und der Anzahl der betrachteten Schichten in Klammern. . . . .	97
5.16	Schrittweise Lösung der Modelle zur Bestimmung der Schichtdicke des oberen Films. . . . .	98
6.1	AFM-Aufnahmen der unbeschichteten Glasprobe a) und mit ITO-Oberfläche b) – Ausschnitte $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ mit Angabe der Höhenbereiche. . . . .	102
6.2	Schichtdickenverteilung auf GEN2-Substrat bei Abscheideraten von 0,5 (Dotandquelle) und 2,0 Å/s (Matrixquelle). . . . .	103
6.3	AFM-Aufnahmen einer 50 nm $\alpha$ -NPD-Schicht bei Abscheideraten von 0,2 bis 2,0 Å/s – Ausschnitte $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ mit Angabe der Höhenbereiche. . . . .	104
6.4	Mittlere quadratische Höhenabweichungsfunktionen (Punkte) mit den berechneten Modellfunktionen (durchgezogene Linien). . . . .	105
6.5	Auswertung der AFM-Daten für die $\alpha$ -NPD-Schicht auf ITO bei Abscheideraten von 0,2 bis 2,0 Å/s – die ITO-Referenz ist eingekreist dargestellt. . . . .	106
6.6	Auswertung der Parameter $\zeta$ und $h$ der Modellfunktion für die $\alpha$ -NPD-Schicht bei Abscheideraten von 0,2 bis 2,0 Å/s – die ITO-Referenz ist eingekreist dargestellt. . . . .	106
6.7	Abhängigkeit der Abscheiderate vom Stickstofffluss und der Quellentemperatur für $\alpha$ -NPD und Alq <sub>3</sub> . . . . .	107
6.8	Schichtdickenverteilung über die Substratdiagonale bei verschiedenen Flüssen durch die $\alpha$ -NPD-Quellen bei einem Totalfluss von 2600 sccm bzw. 2800 sccm (gekennzeichnet in Klammern). . . . .	110
6.9	Abhängigkeit der Schichtdickengleichförmigkeit beschrieben durch die Schichtdickenabweichung $\Delta d_{MW}$ und der Abscheiderate vom Stickstofffluss durch die $\alpha$ -NPD-Quelle(n) bei zwei verschiedenen Gesamtstickstoffflüssen durch das System – korrigierter Wert bei $f_{\alpha\text{-NPD}}=1000$ sccm (2600 sccm). . . . .	111
6.10	Abhängigkeit der Substrattemperatur $T$ von der Kühlmitteltemperatur $T_{Chiller}$ bei unterschiedlichen Prozessdrücken nach einer Wartezeit von 390 s nach der Substratbeladung. . . . .	112
6.11	AFM-Aufnahmen der abgeschiedenen $\alpha$ -NPD-Schichten in Abhängigkeit der Kühlmitteltemperatur $T_{Chiller}$ und des Flusses $f_{\alpha\text{-NPD}}$ – Ausschnitte $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ – Höhenbereich (oben rechts im Ausschnitt) und Schichtdicke $d$ . . . . .	114

6.12	Auswertung des DoE mit der Software JMP und den entsprechenden Analysediagrammen zur Bewertung der Abhängigkeiten der Ausgangsgrößen von den variierten Parametern Kühlmitteltemperatur $T_{Chiller}$ , Fluss $f_{\alpha-NPD}$ und Prozesszeit $t$ . . . . .	116
6.13	Schichtdickenverteilung auf GEN2-Substrat bei einer Abscheiderate von $12,5 \text{ \AA/s}$ . . . . .	118
6.14	AFM-Aufnahmen von Aluminiumkathodenschichten abgeschieden bei verschiedenen Raten von $12,5 \text{ a)}$ and $25,0 \text{ \AA/s b)}$ – Ausschnitte $3 \times 3 \text{ \mu m}^2$ mit Angabe der Höhenbereiche. . . . .	119
7.1	4-Quadranten-Testelement mit den aktiven Flächen D1: $1,23 \text{ mm}^2$ , D2: $4,96 \text{ mm}^2$ , D3: $19,89 \text{ mm}^2$ und D4: $79,63 \text{ mm}^2$ . . . . .	121
7.2	Schichtaufbau der Proben zur Defektanalyse im Weißlichtinterferometer und AFM mit Angabe der Schichtdicken. . . . .	121
7.3	Weißlichtinterferometrie der Oberfläche des Substrates vor a) und nach b) der Beschichtung mit organischen Schichten und Metallkathode (Ausschnitt $9,5 \times 9,5 \text{ mm}^2$ ). . . . .	122
7.4	Weißlichtinterferometrie der Oberfläche des Defektes 2) des Substrates vor a) und nach b) der Beschichtung mit den organischen Schichten und der Metallkathode. . . . .	123
7.5	AFM-Aufnahme des Defektes 2) aus Abbildung 7.3 nach der Beschichtung (Ausschnitt $55 \times 55 \text{ \mu m}^2$ ). . . . .	123
7.6	Weißlichtinterferometrie der Oberfläche des Defektes 3) des Substrates vor a) und nach b) der Beschichtung mit organischen Schichten und Metallkathode. . . . .	124
7.7	AFM-Aufnahme des Defektes 3) aus Abbildung 7.3 nach der Beschichtung (Ausschnitt $35 \times 35 \text{ \mu m}^2$ ). . . . .	124
7.8	Schichtaufbau der OLED-Bauelemente zur Funktions- und Defektanalyse. . . . .	126
7.9	Lichtmikroskopische Aufnahmen der Probe von der Kathodenseite a) und von der ITO-Seite b) im Überblick und von der ITO-Seite in die Defekte 1 c), 2 d) bzw. 3 d) hineinvergrößert. . . . .	126
7.10	Aufnahme der betriebenen OLED (Quadrant D1) betrachtet mit der Infrarotkamera. . . . .	127
7.11	LIV-Charakteristik einer orange/roten p-i-n Referenzdiode der Fläche $0,15 \text{ cm}^2$ ohne Kurzschlussunterdrückungsschicht. . . . .	129
7.12	OLED mit parallelem Ohmschen Kurzschluss $R_{Def}$ mit Strombegrenzer $R_{SDef}$ und der Kurzschlussunterdrückungsschicht $R_S$ in Reihe zur OLED $R_{OLED}$ – a) Ersatzschaltbild, b) Schemazeichnung. . . . .	130
7.13	Einfluss der Leitfähigkeit der Kurzschlussunterdrückungsschicht auf ein OLED-Bauelement mit einem angenommenen Defekt ( $d=10 \text{ \mu m}$ ). . . . .	132

7.14 Einfluss der Kurzschlussunterdrückungsschicht auf die Kennlinien der OLED-Bauelemente verschiedener Größe. . . . .	134
7.15 Leitfähigkeiten der p-dotierten $\alpha$ -NPD-Schicht bei verschiedenen $\alpha$ -NPD-Abscheideraten und konstantem Fluss durch die Quelle des p-Dotanden. . . . .	136
7.16 Testsubstrat mit 21 OLED der Fläche $10 \times 10 \text{ mm}^2$ und beispielhafter Kontaktierung der OLED aus der Substratmitte (+/-). . . . .	137
7.17 Ausgewählte OLED LIV-Kennlinien aus der Substratmitte. . . . .	138
7.18 Stromeffizienz über die Einzelbauelemente entlang der Substratdiagonale. . . . .	139
7.19 Aufbau der OLED Bauelemente a) VTE Referenz-OLED, b) OLED mit Kurzschlussunterdrückungsschicht (KSUS). . . . .	140
7.20 LIV-Kennlinien der OLED-Bauelemente mit Kurzschlussunterdrückungsschicht (A-E) im Vergleich mit der Referenz-OLED (Ref.) – vergrößerter Ausschnitt zeigt I-V-Kennlinie zur Verdeutlichung der abflachenden Kennlinie bei verringerter Leitfähigkeit $\sigma$ . . . . .	142
7.21 Ausschnitt der LIV-Kennlinien der OLED-Bauelemente mit Kurzschlussunterdrückungsschicht (D und E) im Vergleich mit der Referenz-OLED (Ref.) – berechnete Kennlinien bei angegebener Leitfähigkeit $\sigma$ der Kurzschlussunterdrückungsschicht. . . . .	142
7.22 GEN2-Substrat mit $100 \times 100 \text{ mm}^2$ OLED-Leuchtmodulen und Testdiode. . . . .	143
7.23 Schematischer Aufbau des zweifach p-i-n weiß OLED-Stapels. . . . .	144
7.24 LIV-Kennlinien der Testdiode ohne und mit Mikrolinsenauskopplungsfolie. . . . .	145
7.25 Prozessschwankung der mittleren x/y-Farbkordinaten der Module eines Prozesstages (T1-T3) über die Substratposition (A-L), Linie des schwarzen Strahlers, ANSI-Rechtecke für Farbtemperaturen von 3500 und 4000 K [94]. . . . .	146
7.26 Prozessschwankung der mittleren Leistungseffizienz der Module über die präparierten Substrate. . . . .	146



# Tabellenverzeichnis

2.1	Ladungsträgerbeweglichkeiten von $\alpha$ -NPD und Alq <sub>3</sub> . . . . .	35
2.2	Ausgewählte Materialien für Kathodenschichten in OLEDs [43, 55, 75].	48
2.3	Vergleich der Leistungseffizienzen $\eta_p$ verschiedener Leuchtmittel. . . . .	52
3.1	Vergleich verschiedener Quellsysteme. . . . .	62
4.1	Technische Daten des EpiR DA, Herstellerangaben [76]. . . . .	74
5.1	Oszillatoren der dielektrischen Funktion von $\alpha$ -NPD. . . . .	84
5.2	Oszillatoren der dielektrischen Funktion von Alq <sub>3</sub> mit $\varepsilon_\infty = 2,11$ . . . . .	84
5.3	Schichtdicken $d_{refl}$ mit Standardabweichungen $\Delta d_{refl}$ der $\alpha$ -NPD-Schichten im Vergleich zu den Sollsichtdicken $d_{soll}$ . . . . .	86
5.4	Schichtdicken $d_{refl}$ und Standardabweichungen $\Delta d_{refl}$ der Alq <sub>3</sub> -Schichten im Vergleich zu den Sollsichtdicken $d_{soll}$ . . . . .	88
5.5	Schichtdicken der Systeme $\alpha$ -NPD / Alq <sub>3</sub> mit den nominellen Schichtdickenangaben $d_{soll}$ bzw. Alq <sub>3</sub> / $\alpha$ -NPD. . . . .	94
5.6	Schichtdicken, ermittelt durch Auswertung der Spektren des Stapels ( $d_{stapel}$ ), der einzeln abgeschiedenen Schichten ( $d_{einzel}$ ) und der ex situ Reflexionsmessung am SolidSpec-Messsystem ( $d_{exsitu}$ ). . . . .	98
6.1	Abscheideraten $r$ und Heizelementtemperaturen $T_{oben}, T_{unten}$ mit Prozesszeiten $t$ für eine 50 nm dicke $\alpha$ -NPD-Schicht und den gemessenen Rauigkeiten auf ITO-Untergrund. . . . .	104
6.2	Schichtdickenverteilung für das Material $\alpha$ -NPD bei verschiedenen Abscheideraten $r$ und Totalflüssen $f_{tot}$ . . . . .	109
6.3	Materialausnutzung der OVPD-Quellen für die Materialien $\alpha$ -NPD und Alq <sub>3</sub> mit den Materialdichten aus [105] und [86]. . . . .	111
6.4	Prozessvariation der Kühlmitteltemperatur $T_{Chiller}$ , dem Prozessfluss $f_{\alpha-NPD}$ und der Prozesszeit $t$ der $\alpha$ -NPD-Abscheidung mit der resultierenden Schichtdicke $d$ , der Abscheiderate $r$ , den Rauigkeiten $R_{max}$ und $R_{RMS}$ , der lateralen Korrelationslänge $\zeta$ , dem Rauigkeitskoeffizienten $h$ , dem Brechungsindex $n$ und dem Extinktionskoeffizienten $\kappa$ – die unbeschichtete ITO-Referenzprobe ist unter Ref. aufgeführt. . . . .	115

7.1	Kenndaten einer OLED mit Defekt und einer 50 nm Kurzschlussunterdrückungsschicht mit dem Schichtwiderstand $r_{KSUS}$ , der Leitfähigkeit $\sigma_{KSUS}$ , dem vertikalen Flächenwiderstand $r_{KSUSd}$ , dem Serienwiderstand zur intakten Fläche $R_S$ und dem Serienwiderstand lokal im Defekt $R_{SDef}$ . . . . .	133
7.2	Berechneter Effizienzverlust einer OLED (KSUS) mit Defekt und einer 50 nm Kurzschlussunterdrückungsschicht mit dem Schichtwiderstand $r_{KSUS} = 10^6 \Omega\text{cm}$ in zwei Arbeitspunkten bei Strömen $I$ von 0,3 bzw. 2,9 mA – Berechnung des Faktors $a$ durch Ersetzen von $x$ mit $U$ bzw. $\eta_p$ . . . . .	133
7.3	Kenndaten der Mittelwerte und Standardabweichungen der Stromeffizienzen $\eta_c$ aus dem Diagramm 7.18. . . . .	139
7.4	Abscheideparameter und Leitfähigkeiten der 50 nm dicken Kurzschlussunterdrückungsschicht bei einem konstanten Fluss durch die p-Dotandenquelle – Leistungseffizienzen der OLEDs bei einer Leuchtdichte von $1000 \text{ cd/m}^2$ (Ref.: 33,7 lm/W). . . . .	141
7.5	Kenndaten der Testdiode bei einer Leuchtdichte von $1000 \text{ cd/m}^2$ . . . . .	144



# Thesen

1. Für Beleuchtungsanwendungen werden gleichförmige Beschichtungen bei hohem Durchsatz und guter Materialausnutzung erwartet, um schnell und kostengünstiger produzieren zu können. Die industrielle Herstellung von organischen Leuchtdioden benötigt spezialisierte Fertigungsanlagen zur großflächigen Abscheidung organischer Materialien.
2. Als Abscheideverfahren werden die thermische Vakuumverdampfung und die organische Gasphasenabscheidung innerhalb der Beschichtungsanlage integriert. Bei der thermischen Vakuumverdampfung entsteht durch die Quellengeometrie ein lokales Minimum der abgeschiedenen Schichtdicke in der Mitte des Substrates.
3. Die organische Gasphasenabscheidung liefert hohe Abscheideraten bei gleichzeitig geringen Schichtdickenschwankungen über die Substratfläche. Die morphologischen Eigenschaften der organischen Schicht lassen sich durch die Parameter Substrattemperatur und Abscheiderate beeinflussen. Auf einer ITO-Anode kann die organische Schicht konform bei niedrigen Temperaturen und Raten bis hin zu einer Abscheidung mit glättender Wirkung bei hoher Substrattemperatur unabhängig der Abscheiderate abgeschieden werden.
4. Die Messung der Abscheiderate organischer Materialien durch Schwingquarzsensoren liefert nur eine indirekte Aussage über die abgeschiedene Schichtdicke. Der Einsatz von optischen Messsystemen ermöglicht die Analyse der Schichtdicke direkt auf dem Substrat.
5. Das verwendete Verfahren der spektralen Reflektometrie bietet gegenüber der Ellipsometrie eine einfachere Integration bei einer geringeren Messzeit. Die in situ Messergebnisse sind vergleichbar zu ex situ Ellipsometriemessungen und basieren auf gleichen optischen Modellen.
6. Die spektrale Reflektometrie ermöglicht die Schichtdickenbestimmung von dotierten und undotierten organischen Einzel- und Mehrschichtsystemen. Die Charakterisierung von kompletten Schichtstapeln organischer Leuchtdioden ist in situ mit hoher Genauigkeit möglich.

7. Bei großflächigen organischen Leuchtdioden steigt die Wahrscheinlichkeit von Defekten in der aktiven Fläche. Ein Kurzschluss zwischen Anode und Kathode sorgt zumeist für den vollständigen Ausfall des Bauelementes. Untersuchungen zeigen Defekte auf den Substraten mit Anode, weshalb die Kontrolle der Grenzschicht zwischen Anode und der ersten organischen Schicht besonders wichtig ist.
8. Die Herstellung von robusten Bauelementen ist durch die Einbringung einer Zusatzschicht zwischen Anode und organischem Schichtstapel möglich. Diese Kurzschlussunterdrückungsschicht wirkt strombegrenzend.
9. Die Verwendung der organischen Gasphasenabscheidung in Kombination mit elektrisch dotierten organischen Halbleitermaterialien für die Kurzschlussunterdrückungsschicht bietet eine sehr gute Kontrolle der Oberflächeneigenschaften und der elektrischen Parameter dieser Schicht. Ebenso wird die Kompatibilität der Abscheidetechnologie zu den im organischen Schichtstapel genutzten Materialien gewährleistet.
10. Effiziente großflächige organische Leuchtdioden können mit der Beschichtungsanlage reproduzierbar hergestellt werden. Die Farbkoordinaten der einzelnen Bauelemente auf dem Substrat können leicht mit der Position variieren und werden auf die Schichtdickenschwankungen der Punktquellen zurückgeführt.
11. Eine Verbesserung der gleichförmigen Abscheidung der Schichtstapel auf den Substraten ist durch eine Kombination der thermischen Vakuumverdampfung mit der Gasphasenabscheidung erreichbar. Anhand orange/roter Leuchtdioden kann die Schwankung im Parameter Leistungseffizienz verbessert werden. Für weißes Licht emittierende Bauelemente ist dies analog nachzuweisen.