

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN

Untersuchungen zur Elektronenstrahlstrukturierung
von dünnen Schichten in Systemen
der organischen Elektronik

eingereicht von:

M. Sc. Elisabeth Bodenstein

geboren am 18.08.1987 in Pirna

Fakultät Elektrotechnik und Informationstechnik
Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik
der Technischen Universität Dresden

zur Erlangung des akademischen Grades:

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

GENEHMIGTE DISSERTATION

Vorsitzender: Prof. Dr. Stefan Mannsfeld

Gutachter: Prof. Dr. Johann Wolfgang Bartha

Gutachter: Prof. Dr. Christoph Metzner

Tag der Einreichung: 5. März 2019

Tag der Verteidigung: 18. Juli 2019

Kurzfassung

In dieser Arbeit werden die verschiedenen Möglichkeiten der Elektronenstrahlstrukturierung von organischen Schichten untersucht und charakterisiert. Je nach ihrer Energie und Leistung bewirkt die Interaktion der beschleunigten Strahlelektronen mit dem Material, auf das sie treffen, unterschiedliche Wechselwirkungen. Im Rahmen der durchgeführten Versuche wird demonstriert, dass diese Wirkung von lokalen, strahlchemischen Strukturveränderungen bis hin zu einem örtlich begrenzten Materialabtrag reicht. Neben den Untersuchungen einzelner organischer Schichten, werden ebenso organische Leuchtdioden (OLEDs) und deren Veränderungen unter Elektroneneinwirkung charakterisiert.

Bei der Elektronenstrahlstrukturierung einer OLED mit sehr kleinen Leistungen wird sowohl die elektrische Leitfähigkeit als auch die Leuchtdichte der OLED reduziert. Dabei sind die Veränderungen in den organischen Materialien lokal stark auf den Ort der Elektroneneinwirkung begrenzt. Dies konnte genutzt werden, um eine hochauflösende Graustufenstrukturierung zu demonstrieren und ein Bild mit Strukturbreiten von $2\ \mu\text{m}$ mit einem Elektronenstrahlprozess in eine weiße OLED zu schreiben.

Elektronenstrahlprozesse mit höheren Leistungen bedingen eine thermische Wirkung und können so dünne organische Schichten lokal verdampfen. Mit solch einem Prozess konnte ein linien- und flächenhafter Abtrag realisiert werden, ohne die darunterliegende Elektrode zu schädigen.

OLEDs haben den Vorteil, dass sie in Dünnschichttechnik hergestellt werden können und sehr kontrastreiche und farbechte Flächenlichtquellen sind. Daher bilden sie auch die Grundlage moderner Displays, an die jedoch stets wachsende Anforderungen gestellt werden. Klassischerweise werden OLED-Farbdisplays mithilfe einer strukturierten Abscheidung durch feine Metallmasken oder durch die Nutzung weißer OLEDs zusammen mit Farbfiltern hergestellt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein alternatives Strukturierungskonzept entwickelt, das die Möglichkeit bietet, ein OLED-Farbdisplay mithilfe eines Elektronenstrahlprozesses herzustellen. Das Schichtsystem der OLED bildet einen optischen Resonator, bei dem die Elektroden die Mikrokavität darstellen und die Dicke der organischen Schichten die Resonatorlänge definiert. Mittels kavitätsselektiver Modenauswahl ist es möglich, aus dem Spektrum einer weißen OLED verschiedene Farben auszukoppeln, wenn man die Resonatorlänge ändert. In der vorliegenden Arbeit wurde diese Anpassung der Resonatorlänge durch die Elektronenstrahlstrukturierung der ersten organischen Schicht vorgenommen und so rote, grüne und blaue OLEDs erzeugt und charakterisiert. Neben den grundlegenden Untersuchungen zu diesem Ansatz werden abschließend Grenzen und Möglichkeiten des Verfahrens aufgezeigt.

Abstract

In this work different possibilities of electron beam patterning for organic layers are investigated and characterized. Depending on the energy and power of the accelerated beam electrons, different interaction processes with the material can be initiated. Within the performed experiments it could be demonstrated that these effects range from structural chemical changes up to a localized evaporation of material. In addition to investigations of individual organic layers, organic light-emitting diodes (OLEDs) and their changes under the influence of electrons are also characterized.

When OLEDs are patterned with an electron beam process with low power, both the electrical conductivity and the luminance of the OLED are reduced. The changes in the organic materials are locally strongly limited to the location of the electron penetration. This could be used to demonstrate a high-resolution grayscale patterning and to write an image with critical dimensions of $2\ \mu\text{m}$ into a white OLED using an electron beam process.

Electron beam processes with higher power cause a thermal effect and are able to evaporate thin organic layers locally. With such a process, a linear and areal shaped removal could be realized without damaging the underlying electrode.

OLEDs have the advantage that they can be produced in thin-film technology. Furthermore they are an area light source, that has a high contrast and very good color properties. Therefore, most of the modern displays consist of OLEDs. Traditionally, OLED color displays are made by structured deposition through fine metal masks or by the use of white OLEDs together with color filters. As part of this work, an alternative structuring concept has been developed that offers the possibility of producing an OLED color display using an electron beam process. The layer system of the OLED forms an optical resonator in which the electrodes represent the microcavity and the thickness of the organic layers defines the resonator length. By means of cavity-selective mode selection, it is possible to extract different colors from the spectrum of a white OLED by changing the resonator length. In the present work, this adjustment of the resonator length was carried out by electron beam patterning of the first organic layer, thus generating and characterizing red, green and blue OLEDs. In addition to the fundamental investigations on this approach, limits and future perspectives of the method were finally pointed out.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Grundlagen	7
2.1	Organische Leuchtdioden (OLEDs)	7
2.1.1	Organische Halbleiter	7
2.1.2	Aufbau und Funktionsweise von OLEDs	14
2.1.3	Elektro-optische Charakteristik	17
2.2	OLED-Vollfarbdisplays	19
2.2.1	Funktionsweise und Konzepte	19
2.2.2	Strukturierungsmethoden – Stand der Technik	20
2.3	Elektronenstrahlstrukturierung	30
2.3.1	Wechselwirkungen von Elektronen mit Festkörpern	30
2.3.2	Thermische Mikrobearbeitung	34
2.3.3	Nichtthermische Mikrobearbeitung	37
3	Zielsetzung und Lösungsansatz	41
3.1	Ziele dieser Arbeit	41
3.2	Prinzip Mikrokavität-OLED	42
4	Methodische Untersuchungen und Charakterisierung	47
4.1	OLED-Testsubstrate	47
4.1.1	Aufbau und Layout	47
4.1.2	Schichtabscheidung	47
4.2	Elektronenstrahlbehandlung	49
4.3	Analysemethoden	51
4.3.1	Schichtcharakterisierung	51
4.3.2	Elektro-optische Charakterisierung	51
4.3.3	FTIR-Spektroskopie	52
4.3.4	Photolumineszenz-Spektroskopie	53
5	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	55
5.1	Nichtthermische Elektronenstrahlbearbeitung von organischen Einzelschichten	55
5.1.1	Spektroskopische Untersuchungen	55
5.1.2	Elektrische Untersuchungen von Hole-Only-Devices	65
5.2	Nichtthermische Elektronenstrahlbearbeitung von OLEDs	71
5.2.1	Elektro-optische Untersuchungen	71

5.2.2	Hochauflösende Graustufenstrukturierung	82
5.2.3	Einfluss eines anschließenden Temperns	85
5.3	Thermische Elektronenstrahlbearbeitung	91
5.3.1	Thermische Elektronenstrahlstrukturierung organischer Schichten . .	91
5.3.2	Elektronenstrahlstrukturierung für Mikrokavität-OLEDs	98
6	Zusammenfassung und Ausblick	105
A	Technische Ergänzungen	111
A.1	COMSOL Simulation	111
A.2	Ermittlung Widerstandsfaktor k	111
B	Literaturverzeichnis	113
C	Abbildungsverzeichnis	123
D	Tabellenverzeichnis	127
E	Abkürzungsverzeichnis	129
F	Lebenslauf der Autorin	131
G	Wissenschaftliche Publikationen	133
H	Danksagung	137

1 Einleitung

Die Erfindung des Fernsehers in den frühen 1930er-Jahren war ein Durchbruch für die Kommunikations- und Unterhaltungsmedien in der Welt. Das Empfangen von Nachrichten, Sendungen und Filmen ermöglichte dem Nutzer einen Zugang zu Informationen und Blick zu Orten, an die er sonst nicht gelangen konnte. Nach seiner rasanten Entwicklung wurde das Fernsehen spätestens ab Mitte der 1960er-Jahre zu einem Massenmedium [Bey16]. Stefan Lemke nannte den Fernseher 1972 passenderweise in seinem Buch ein „Fenster zur Welt“ [LP72]. Möglich wurden die bewegten Bilder im heimischen Wohnzimmer durch die Entwicklung der Elektronenstrahltechnik und deren Einsatz in Röhrenbildschirmen. Die Entwicklung der Kathodenstrahlröhre oder auch Braun'schen Röhre von Ferdinand Braun und Jonathan Zenneck [Bra97] bildete die Grundlage für die Darstellung von Fernseh Bildern (Abbildung 1.1). Sie basiert auf drei abgelenkten und modulierten Elektronenstrahlen, die auf eine Leuchtstoffmatrix projiziert werden und infolge der entstehenden Fluoreszenz einen farbigen Leuchtfleck ausbilden. Viele leuchtende Bildpunkte bilden dann zusammen ein farbiges Bild. „Die Röhre“ wurde weitverbreitet in zahlreichen Anwendungen genutzt und über Jahrzehnte weiterentwickelt bis sie schließlich Anfang der 2000er Jahre zunehmend durch Flachbildschirme ersetzt wurde.

12. Ueber ein Verfahren zur Demonstration und zum Studium des zeitlichen Verlaufes variabler Ströme; von Ferdinand Braun.

1. Die im Folgenden beschriebene Methode benutzt die Ablenkbarkeit der Kathodenstrahlen durch magnetische Kräfte. Diese Strahlen wurden in Röhren erzeugt, von deren einer ich die Maasse angebe, da mir diese die im allgemeinen günstigsten zu sein scheinen (Fig. 1). *K* ist die Kathode aus Aluminiumblech, *A* Anode, *C* ein Aluminiumdiaphragma; Oeffnung des Loches = 2 mm. *D* ein mit phosphorescirender Farbe überzogener Glimmerschirm. Die Glaswand *E* muss möglichst gleichmässig und ohne Knoten, der phosphorescirende Schirm

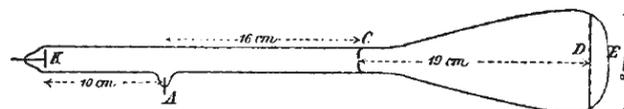


Fig. 1.

so angebracht sein, dass man durch das Glas und den Glimmer hindurch den von den Kathodenstrahlen hervorgebrachten Fluoreszenzleck sehen kann.

Abbildung 1.1: Ausschnitt aus der Publikation zur Braun'schen Röhre von F. Braun 1897 [Bra97]

Doch nicht nur die Technologie der Bildschirme hat sich geändert, sondern auch die Art des Medienkonsums ist im Wandel. Die Zeit des konventionellen Fernsehens scheint zunehmend ein Ende zu finden. Laut der aktuellen Studie „My Screens IV“ der Mediaagentur Initiative [Hei17] wird in Zukunft Video-on-Demand, also das digitale Abrufen von Videos zu einem beliebigen Zeitpunkt, das klassische Fernsehen komplett ablösen. Nach den Ergebnissen der Studie werden bereits jetzt von den 14- bis 20-Jährigen mehr als die Hälfte (52 Prozent) der gesamten Video- und Fernsehnutzung durch Streaming abgedeckt. Bemerkenswert ist ebenso, dass die Hälfte der genannten Zielgruppe täglich oder fast täglich Video-Inhalte von Streamingdiensten nutzt, über 80 Prozent davon direkt auf dem Smartphone.

Wenn heute also von dem „Fenster zu Welt“ gesprochen wird, denkt man nicht mehr an den Fernseher daheim, sondern eher an den täglichen Blick auf sein Smartphone – oder an die visionäre Idee, die Steven Bathiche von Microsoft auf großen Konferenzen propagiert und das „Magic Window“ nennt. Man stelle sich ein wand-großes, transparentes Fenster vor. Auf der einen Seite steht man selbst, auf der anderen Seite steht ein Freund. Sagt man etwas, wird man von seinem Freund gesehen und gehört. Schreibt man eine Botschaft auf das Fenster, kann man es selbst sehen, genauso wie der Freund auf der anderen Seite. Die Besonderheit ist, dass das Zauberfenster ein Display ist und dass sich der Freund auf der anderen Seite des Fensters auch gerade auf der anderen Seite der Welt befinden kann. Das Gespräch ist also vielmehr ein Videochat. Und wenn der Freund eine fremde Sprache spricht, dann übersetzt das Zauberfenster simultan das Geschriebene und Gesagte (Abbildung 1.2).

Die Vision des „Magic Window“ mag ambitioniert sein, aber nicht utopisch. Vielmehr zeigt sie die anstehenden Entwicklungen der nächsten Jahre und die Forschungsthemen, die damit zusammenhängen. Bildschirme werden kein reines Ausgabemedium bleiben, sondern auf die Interaktion mit dem Menschen ausgelegt sein. Dabei wird diese Interaktion über den heute bereits üblichen Touchscreen hinausgehen. Das Display wird künftig auf Blicke oder Gesten reagieren oder auch haptisch gesteuert werden können. Eine dreidimensionale Darstellung wird den Eindruck der bewegten Bilder entscheidend realistischer machen. Zusätzlich werden es neuartige Kamerasysteme ermöglichen, seinem Gegenüber in die Augen schauen zu können und nicht in eine zusätzliche Kamera.

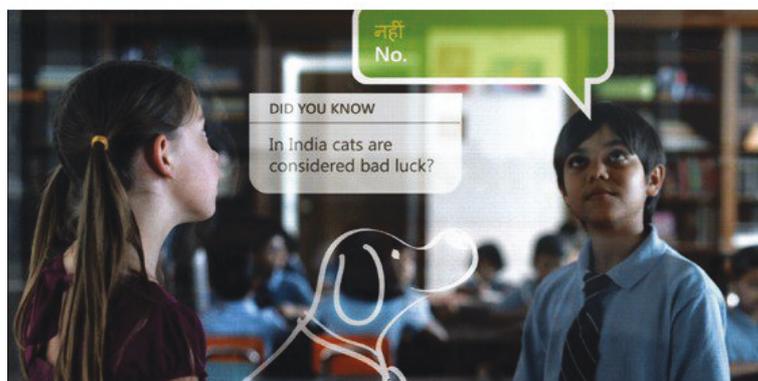


Abbildung 1.2: Vision des „Magic Window“ von Microsoft [Cen11]

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zu der Entwicklung der modernen Displays leisten und dabei das Werkzeug nutzen, mit der die Entwicklung der Bildschirme anfang – den Elektronenstrahl. Ziel ist es, zu untersuchen, wie mithilfe der Elektronenstrahltechnik organische Materialien strukturiert werden können, die dann in neuartigen Displays Anwendung finden.

Neben der konventionellen Nutzung von Flüssigkristallen für Flachbildschirme sind seit Beginn der 2000er Jahre auch Displays auf Basis von emittierenden organischen Dioden (OLEDs) auf dem Markt. OLEDs haben den Vorteil, dass sie eine sehr gute Effizienz haben, die Farben brillant sind und sich die Farbkoordinaten variabel einstellen lassen. Verglichen mit flüssigkristallinen Displays ist der Aufbau aber relativ einfach, da die organischen Materialien selbst emittierend sind und keine zusätzliche Lichtquelle benötigen.

Die Entwicklung und Optimierung der OLED-Displays bringt jedoch auch vielfältige Herausforderungen mit sich. Im Wesentlichen betrifft das den Schichtaufbau und die Materialauswahl der Dioden, die Verkapselung der sensiblen organischen Materialien, die elektronische Ansteuerung und die Herstellung der Pixelstrukturen. Letzteres spielt eine wesentliche Rolle für die vorliegende Arbeit. Organische Materialien sind grundsätzlich nur begrenzt mit konventionellen Methoden strukturierbar. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit gegenüber Luft, Feuchtigkeit und hohen Temperaturen sind gängige Methoden wie Fotolithografie und Ätzverfahren nicht anwendbar. Sie führen zu einer Degradation der organischen Materialien, was wiederum eine verschlechterte Bauteilfunktionalität mit sich bringt. Aus diesem Grund werden bei kleinen Displays typischerweise Metallmasken zur Strukturierung genutzt. Bei der thermischen Verdampfung der organischen Materialien erfolgt durch die Abschattung der Masken eine strukturierte Abscheidung auf dem Substrat. Dieses Verfahren lässt allerdings nur eine beschränkte Strukturgröße zu und stößt zudem bei sehr großen Flächen an seine Grenzen, da durch die thermische Belastung auch bei stark vorgespannten hochauflösenden Masken große Abweichungen bei den Strukturen und der Ausrichtung auftreten. OLED-Fernseher und andere großflächige Anwendungen werden aus diesem Grund überwiegend mit Farbfiltern hergestellt. Dabei wird anstelle der direkten Pixelstruktur für die einzelnen Farben eine durchgehende weiße OLED verwendet, die über einen zusätzlichen Farbfilter eine Farbdarstellung des Bildschirms ermöglicht. Allerdings nimmt die Effizienz durch den Einsatz eines Filters drastisch ab, da nur ein Teil des erzeugten Lichts genutzt wird.

Folglich gilt es eine Strukturierungsmethode zu finden, die die Vorteile beider Verfahren vereint. Einerseits müssen der hohe Kontrast, der große realisierbare Farbraum und die gute Effizienz erreicht werden, die charakteristisch für die individuellen Farbpixel der Schattenmaskentechnologie sind. Gleichzeitig sollen eine hohe Auflösung und hohe Genauigkeiten, ggf. auch auf großer Fläche des Displays realisiert werden.

Die Nutzung strahlbasierter Verfahren für eine Strukturierung bietet prinzipiell die Möglichkeit diese Anforderungen zu erfüllen. Durch einen angepassten und gezielten, örtlich begrenzten Energieeintrag kann hochauflösend und genau strukturiert werden. Ein Abrastern erlaubt ebenso das Bearbeiten beliebig großer Flächen. Laserbasierte Verfahren befinden sich bereits in unterschiedlichen Varianten in der Entwicklung. Die Nutzung der Elektronenstrahlstrukturierung für die Erzeugung von organischen Farbdisplays ist innovativ und

eine neuartige Entwicklung, die in dieser Arbeit das erste Mal gezeigt wird. Mithilfe eines thermischen Elektronenstrahlprozesses wird es möglich, organisches Material abzutragen und durch erneute Beschichtungen Mikrokavität-OLEDs herzustellen, die in verschiedenen Farben leuchten und damit in Displays eingesetzt werden können.

Das Zusammenbringen der komplexen Gebiete der organischen Elektronik und Elektronenstrahlstrukturierung erfordert grundlegendes Wissen zu beiden Themen, das den Beginn dieser Arbeit bildet. In Kapitel 2.1 werden Grundlagen der organischen Halbleiter zusammen mit den relevanten Prozessen für das Verständnis zur Funktionsweise einer OLED beschrieben. Die bedeutungsvollste Anwendung der Strukturierung organischer Materialien ist die Realisierung von OLED-Farbdisplays. In Kapitel 2.2 wird deshalb auf die Funktionsweise und die verschiedenen Konzepte der OLED-Displays eingegangen. Außerdem wird der Stand der Technik zusammen mit den verschiedenen erforschten Strukturierungsmethoden vorgestellt. Daraus wird zudem ersichtlich, welche Kriterien eine neue Strukturierungsmethode erfüllen muss, um eine Verbesserung zu aktuellen Verfahren und alternativen Ansätzen zu ermöglichen. In Kapitel 2.3 werden die Grundlagen zur Elektronenstrahlstrukturierung ausführlich vorgestellt. Nach der Erörterung der Wechselwirkungen von beschleunigten Elektronen mit Festkörpern wird im Folgenden beschrieben, welche Schichtbearbeitungen prinzipiell damit möglich sind, welche Mechanismen den jeweiligen Bearbeitungsmethoden zu Grunde liegen und wie man diese Strukturierungen für organische Schichten anwenden kann. Dabei wird in thermische und nichtthermische Mikrobearbeitung unterschieden. Mit dem geschaffenen grundlegenden Verständnis zu organischen Materialien, Displaykonzepten und Elektronenstrahlstrukturierung können in Kapitel 3 die Ziele der Arbeit dargestellt und der gewählte Lösungsansatz beschrieben werden. Nach der Vorstellung der genutzten Methoden zur Untersuchung und Charakterisierung in Kapitel 4 folgen in Kapitel 5 die Beschreibung der durchgeführten Experimente und die Diskussion der Ergebnisse. In Kapitel 6 werden die Ergebnisse zusammengefasst und mit Bezug zu den aufgestellten Thesen abschließend diskutiert. Außerdem erfolgt ein Ausblick auf neu aufgeworfene Fragen und offene Aspekte der Thematik.

2 Grundlagen

2.1 Organische Leuchtdioden (OLEDs)

2.1.1 Organische Halbleiter

Die Organische Elektronik ist ein interdisziplinäres Fachgebiet, bei dem Physik, Chemie und Ingenieurwissenschaften zusammenwirken, damit anwendungsreife Bauelemente erforscht, entwickelt und gebaut werden können. Die dabei genutzten Materialien gehören zu der komplexen und vielseitigen Klasse der organischen Verbindungen. Organische Halbleiter sind molekulare Materialien oder Polymere mit einem konjugierten π -Elektronensystem, bei dem charakteristisch nicht nur Einzel-, sondern auch Doppel- oder Dreifachbindungen zwischen den Molekülen vorkommen [Brüo6]. Im Vergleich zu anorganischen Halbleitern mit kovalenter Bindung besitzen die anorganischen Materialien schwache van-der-Waals-Bindungen zwischen den Molekülen, die wesentlich die elektronischen und mechanischen Eigenschaften bestimmen. Außerdem existieren Frenkel-Exzitonen, die auf einem Molekül lokalisiert sind und die optischen Eigenschaften prägen.

Hybridisierung des Kohlenstoffatoms

Ein freies Kohlenstoffatom besitzt sechs Elektronen, die im Grundzustand in der Konfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$ vorliegen. Dabei befinden sich zwei Elektronen im niedrigsten $1s$ -Orbital, zwei im $2s$ -Orbital und zwei verteilen sich auf die drei $2p$ -Orbitale (Abbildung 2.1 links). Für chemische Bindungen stehen folglich zwei Valenzelektronen zur Verfügung. Ist es energetisch günstiger, wenn außer den beiden p -Elektronen auch eines der beiden $2s$ -Elektronen an der Bindung teilnimmt, vermischen sich $2s$ - und $2p$ -Orbitale zu energiegleichen Orbitalen – man spricht von Hybridisierung [Dem16]. Das Grundprinzip der Hybridisierung ist die Minimierung der Gesamtenergie durch Maximierung der Bindungsenergie von Atomen im Molekül. Für das Kohlenstoffatom unterscheidet man drei mögliche Formen: sp -, sp^2 -, und sp^3 -Hybridisierung.

Man spricht von sp -Hybridisierung, wenn sich ein $2s$ -Orbital mit einem $2p$ -Orbital mischt und zwei $2sp$ -Orbitale entstehen. Ein Beispiel dafür ist Ethin (Abbildung 2.1), bei dem die beiden Kohlenstoffatome durch eine σ -Bindung aneinander gebunden sind, während zwei Wasserstoffatome die äußeren $2sp$ -Orbitale sättigen. Die beiden verbleibenden $2p$ -Orbitale jedes Kohlenstoffatoms sind senkrecht zur σ -Bindung angeordnet und führen zur Bildung von zwei π -Bindungen, die im Vergleich zu den σ -Bindungen schwach sind. Die entstehende Dreifachbindung ist als Basis für elektronische Anwendungen nicht geeignet, da sp -hybridisierte Kohlenstoffatome nur lineare Ketten bilden können.

Bei Ethen hingegen befinden sich beide Kohlenstoffatome in der elektronisch günstigen sp^2 -Hybridisierung, d.h. durch das $2s$ -Orbital und zwei $2p$ -Orbitale werden drei energiegleiche $2sp^2$ -Hybridorbitale gebildet, die in einer Ebene liegen. Von diesen sechs $2sp^2$ -Orbitalen bilden vier eine σ -Bindung zu vier Wasserstoffatomen aus, während die verbliebenen zwei durch Überlappung eine σ -Bindung zu den Kohlenstoffatomen formen. Die beiden $2p_z$ -Orbitale stehen senkrecht zur Ebene der $2sp^2$ -Orbitale und sind damit zur Ebene der C-Atome orientiert. Durch Überlappung bildet sich ober- und unterhalb der σ -Bindung ein neues Molekülorbital aus. Diese zusätzlichen, sogenannten π -Bindungen zeichnen sich insbesondere durch ihre Delokalisation der π -Elektronen aus.

Im Fall von Ethan werden vier gleichwertige $2sp^3$ -Hybridorbitale durch Mischen des $2s$ -Orbitals mit allen drei $2p$ -Orbitalen gebildet. Dabei besitzt jedes Kohlenstoffatom jeweils eine Einfachbindung mit dem anderen Kohlenstoffatom und den drei Wasserstoffatomen. Diese σ -Bindungen sind tetraedrisch angeordnet und aufgrund ihrer großen Überlappung sehr stark.

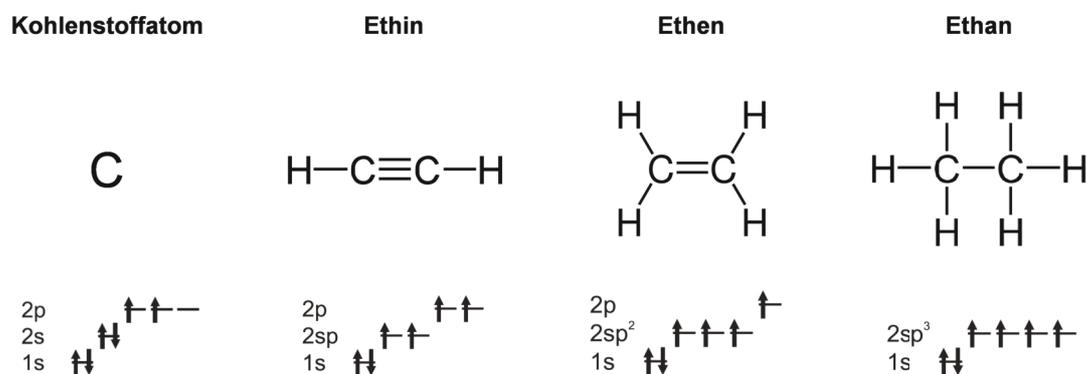


Abbildung 2.1: Elektronenkonfiguration des freien Kohlenstoffatoms im Grundzustand und sp -, sp^2 - und sp^3 -Hybridisierungen des Kohlenstoffatoms mit den jeweiligen Vertreter Ethin, Ethen und Ethan, nach [Dem16].

Organische Verbindungen, die nur σ -Bindungen aufweisen, haben eine große Bandlücke und sind elektrisch nicht leitend. Bei Raumtemperatur befinden sich die Bindungen im Grundzustand, sodass keine freien Ladungsträger zur Verfügung stehen. Sie werden daher zum Beispiel als mechanisch flexibles Isolatormaterial verwendet. Bekannte Beispiele sind Polymere wie Polyethen, Polypropylen und Polyvinylchlorid.

Existiert neben der starken σ -Bindung auch eine schwächere π -Bindung, womit freie Ladungsträger zur Verfügung stehen, weist das Material Halbleitereigenschaften auf. Dabei kann das schwach gebundene π -Elektron durch elektrische oder optische Anregung vom bindenden π -Orbital in das antibindende π^* -Orbital gehoben werden. Diese Energielücke zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (engl. Highest Occupied Molecular Orbital - HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (engl. Lowest Unoccupied Molecular Orbital - LUMO) ist deutlich kleiner als bei gesättigten Verbindungen und liegt typischerweise im Bereich von 1,5 bis 3 eV. Elektronische Anregungen dieser Stoffe sind folglich mit Licht im sichtbaren bzw. nahen UV-Spektralbereich möglich. Zusätzlich lässt sich die Größe der Energielücke über die Ausdehnung des konjugierten π -Elektronensystems variieren. Werden

in den CH-Verbindungen der organischen Materialien weitere Heteroatome wie Stickstoff, Schwefel, Sauerstoff, Fluor oder auch Metallatome in Komplexverbindungen gebunden, so ergeben sich vielfältige Möglichkeiten, über die molekulare Struktur die Eigenschaften der Materialien maßzuschneidern. Für eine ausführliche Beschreibung dieses Themas sei auf [SW12] verwiesen.

Nach der Größe der Moleküle unterscheidet man zwei Arten von organischen Halbleitern: Polymere und kleine Moleküle.

Polymere

Polymere sind Makromoleküle mit organischen Gruppen, die aus einer Vielzahl von gleichen oder gleichartigen kleineren Struktureinheiten, den sogenannten Monomeren, bestehen. Je nach Struktur, Anzahl und Aufbau der Seitengruppen lassen sich anwendungsspezifische Polymere synthetisieren, die sich sowohl in ihren elektrischen und optischen Eigenschaften, als auch in ihrer Löslichkeit und Filmbildung gezielt einstellen lassen. Abbildung 2.2 zeigt die chemische Struktur eines typischen Vertreters, dem Polymer PPV.

Typischerweise werden Polymere aus der Lösung verarbeitet und mittels Depositionstechniken wie Aufschleudern, Rakeln, Sprühbeschichtung, Sieb- und Inkjet-Druck appliziert, um dünne Schichten zu erhalten [KG11]. Solche Abscheideverfahren sind günstig und gut auf großen Flächen realisierbar, bringen aber prinzipiell Herausforderungen bei dem Wunsch nach kleinen Strukturgrößen und mehreren übereinanderliegenden Schichten mit sich.

Kleine Moleküle

Neben den Polymeren sind die wegen ihres geringen Molekulargewichts als kleine Moleküle (engl. small molecules) bezeichneten Materialien typische Vertreter organischer Halbleiter. In Abbildung 2.2 sind verschiedene Moleküle mit ihren chemischen Strukturen dargestellt, die in dieser Arbeit verwendet werden. Üblicherweise wird zum besseren Verständnis beim Verweis auf die Materialien ein Kurzname (Spiro-TTB, TDSF, NPB, ...) gebraucht. Molekulare Materialien werden in der Regel im Hochvakuum thermisch verdampft und kondensieren als Schicht auf einem Substrat. Vakuumdeposition ist tendenziell ein aufwendigeres Verfahren als Flüssigphasen-Prozessierung, bringt allerdings auch Vorteile wie die Erzeugung von funktionalen Mehrschichtsystemen oder die Möglichkeit zur Herstellung von dotierten Schichten über Co-Verdampfung zweier Materialien mit sich. Weiterhin zeichnen sich Schichten aus thermischer Verdampfung durch hohe Reinheit aus und Bauelemente mit derartigen Schichten erreichen gute Betriebseigenschaften. Die Abscheidung von kleinen Molekülen aus der Flüssigphase wurde ebenso erfolgreich demonstriert, allerdings konnten die verschiedenen organischen Bauelemente nicht die Leistung der Referenzen mit thermisch verdampften Schichten erreichen [Dua10; Zho13].

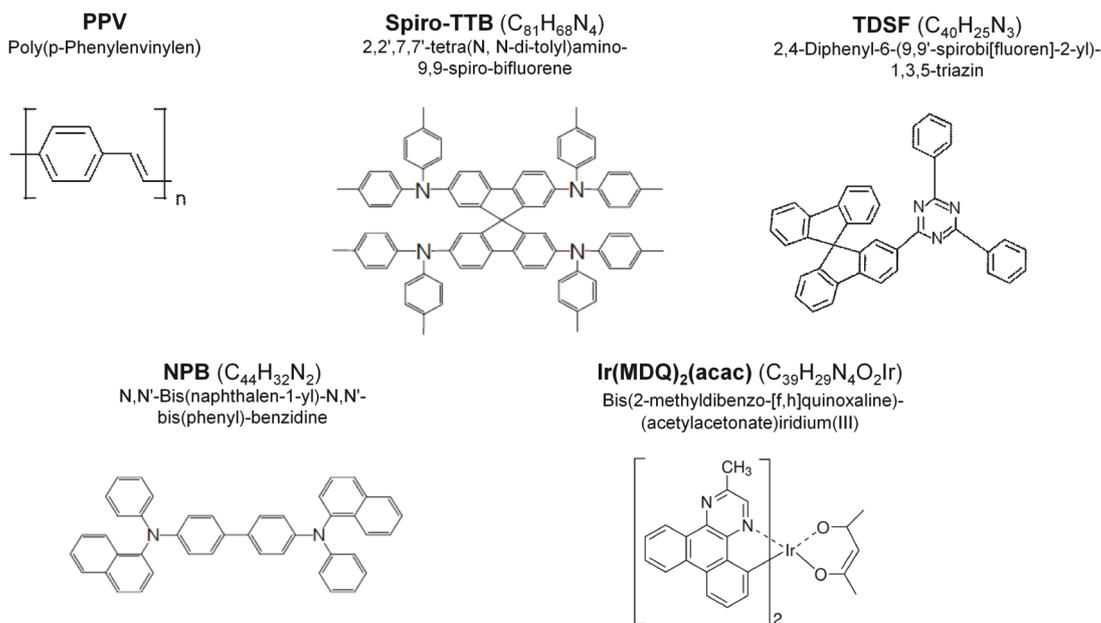


Abbildung 2.2: Strukturformeln eines typischen Vertreters der Polymere (PPV) links oben und vier verschiedener molekularer Materialien (Spiro-TTB, TDSF, NPB, Ir(MDQ)₂(acac)), aus [Cor17].

Optische Eigenschaften

Aufgrund der geringen Ausdehnung der elektronischen Wellenfunktionen in organischen Halbleitern sind optische Anregungen stets auf einem Molekül lokalisiert und entsprechend stark gebunden (Frenkel-Exzitonen). Im Gegensatz dazu sind Exzitonen in anorganischen Halbleitern nur schwach gebunden und ihr räumlicher Abstand wesentlich größer (Mott-Wannier-Exzitonen) [Dem16]. Zusätzlich gibt es in organischen Festkörpern wohldefinierte Spinzustände und entsprechende optische Übergänge, die maßgeblich die spektralen Eigenschaften bestimmen [HMM05]. Bei Zimmertemperatur befinden sich die meisten organischen Halbleiter im Grundzustand S_0 , der üblicherweise ein Singulettzustand ist. Fällt ein Photon mit einer Energie größer der Bandlücke des Moleküls ein, erfolgt entsprechend des Franck-Condon-Prinzips innerhalb von 10^{-15} s ein senkrechter Übergang aus dem Grundzustand S_0 in vibronische Niveaus des S_1 -Zustandes. Innerhalb von 10^{-13} s bis 10^{-11} s relaxiert das Molekül in einen Gleichgewichtszustand, d.h. zum niedrigsten angeregten Singulettzustand S_1 . Von dort erfolgt gemäß der Kasha-Regel durch Fluoreszenz oder unter bestimmten Bedingungen auch durch strahlungslose Prozesse der Übergang in den Grundzustand S_0 .

Mit geringerer Wahrscheinlichkeit ist unter Spinumkehr auch der Übergang in den Triplettzustand T_1 durch Interkombination (engl. Intersystem crossing – ISC) möglich. Unter strahlungsloser Abgabe von Energie wird der unterste Schwingungszustand des Triplett-Zustands erreicht. Über Phosphoreszenz kann von dort der Übergang in ein Schwingungsniveau des Singulettzustands S_0 erfolgen. Im Vergleich zum Singulettzustand S_1 ist die Lebensdauer des Triplettzustands T_1 sehr groß (10^{-6} s bis 10^{-2} s). Je stärker die Spin-Bahn-Kopplung im Molekül ausgeprägt ist, desto wahrscheinlicher findet Interkombination und somit auch

Phosphoreszenz statt.

Um phosphoreszente Emitter effizienter zu machen, werden metallorganische Komplexverbindungen genutzt, die im Zentrum ein Schwermetallatom enthalten, das zu einer erhöhten Spin-Bahn-Kopplung führt [Bal98]. Die erläuterten fotophysikalischen Prozesse sind in Abbildung 2.3 in einem modifizierten Jablonski-Schema und dazugehörigen Absorptions- und Emissionsspektren zusammengefasst. Für detaillierte Erläuterungen zu diesem Thema, speziell in Bezug auf organische Halbleiter, sei auf [HMZ05] und das Kapitel 4.3 dieser Arbeit zu verwendeten spektroskopischen Untersuchungen verwiesen.

Ob ein Molekül Fluoreszenz oder Phosphoreszenz zeigt, wird durch die Lage der Energieniveaus und die Übergangswahrscheinlichkeiten (Franck-Condon-Faktoren) bestimmt. Vom Standpunkt der Anwendung als OLED gilt es, die Effizienz der strahlenden Prozesse zu maximieren.

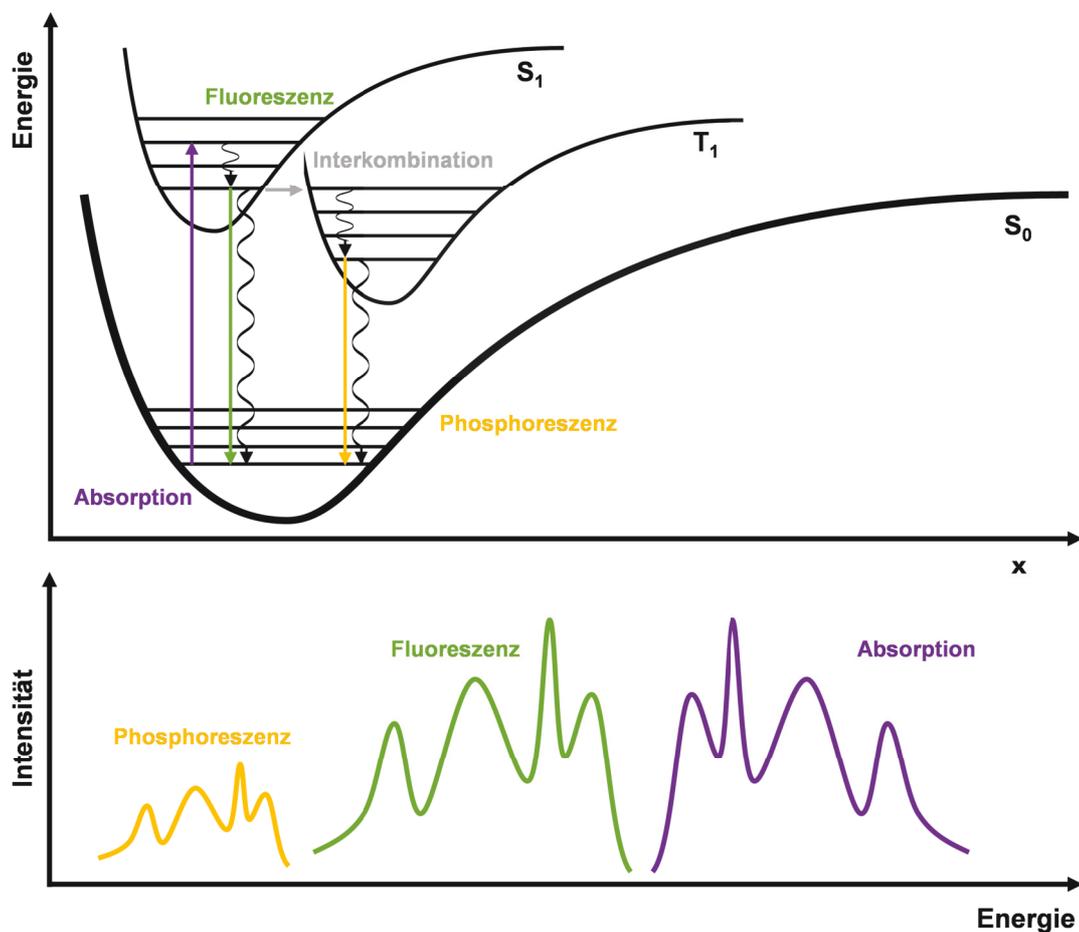


Abbildung 2.3: Jablonski-Diagramm zur Darstellung der Absorption und Emission von Licht in organischen Molekülen, nach [HMZ05]. Oben: Die Absorption der Photonen erfolgt senkrecht aus dem Grundzustand S_0 in einen höheren Singulettzustand S_1 (lila Pfeil). Von dort erfolgt die Deaktivierung strahlend durch Fluoreszenz (grüner Pfeil) oder Phosphoreszenz (oranger Pfeil) nach Übergang in den Tripletzustand mit Spinumkehr (Interkombination) oder als nichtstrahlende Relaxation (Wellenpfeile). Unten: Die dazugehörigen Absorptions- und Emissionsspektren sind symmetrisch und spektral verschoben.

Elektrische Eigenschaften

Die aufgrund der van-der-Waals-Bindung nur schwach ausgeprägten intermolekularen Wechselwirkungen haben nicht nur für die optischen, sondern auch für die elektronischen Eigenschaften organischer Halbleiter bedeutende Konsequenzen. Durch die geringe intermolekulare Orbitalüberlappung und die Lokalisierung der elektronischen Anregungszustände auf einem Molekül entstehen Besonderheiten beim Ladungsträgertransport. Während das Leitungsband der Elektronen vom niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) gebildet wird, stammt das Löcherleitungsband vom höchst besetzten Molekülorbital (HOMO) der beteiligten Moleküle. Die Polarisationsenergien sind aufgrund der zufälligen Orientierung und der unterschiedlichen Umgebung der Moleküle statistisch verteilt. Die Zustandsdichten können daher gut durch eine Gaußverteilung beschrieben werden (Abbildung 2.4).

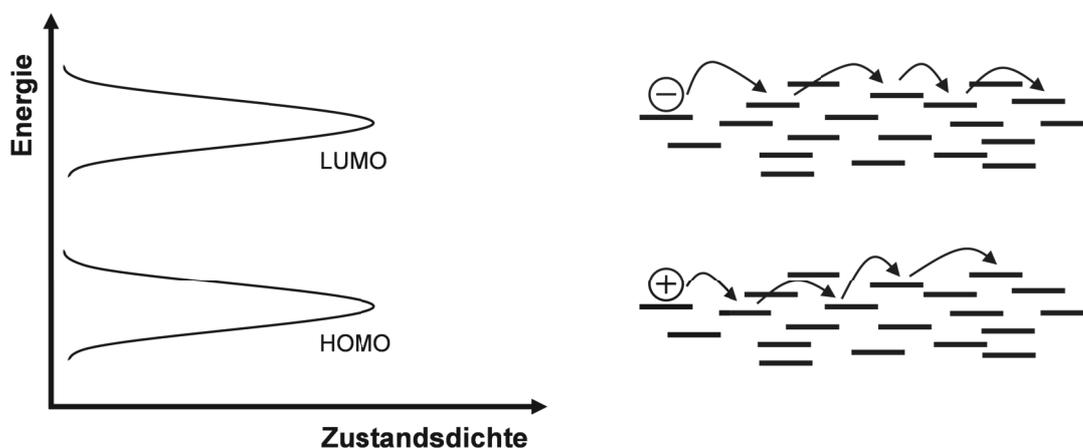


Abbildung 2.4: Gaußverteilung der Zustandsdichten für HOMO- und LUMO-Energien in amorphen organischen Halbleitern, nach [VK16]. Der Ladungsträgertransport geschieht üblicherweise durch einen Hopping-Prozess.

Bei organischen Halbleitern geschieht der Ladungsträgertransport durch thermisch aktivierte Hopping-Prozesse. Dabei wird davon ausgegangen, dass sich injizierte oder durch Lichtabsorption gebildete Ladungsträger frei auf dem HOMO bzw. LUMO des konjugierten Moleküls bewegen können (Abbildung 2.4). Das Bässler-Modell [Bäs93] beschreibt die Abhängigkeiten der Ladungsträgerbeweglichkeiten im Hopping-Transport von Temperatur und Feldstärke. Abhängig von Energiedifferenz, räumlichem Abstand der Zustände, Temperatur und elektrischer Feldstärke können die Ladungsträger von einem zum anderen Zustand tunneln oder hüpfen. Hopping-Prozesse führen dazu, dass die Ladungsträgerbeweglichkeiten in organischen Halbleitern insgesamt relativ gering sind und typischerweise im Bereich von $\mu = 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und kleiner liegen. Durch Steigerung des elektrischen Felds oder der Temperatur können die Beweglichkeiten erhöht werden. Die Beweglichkeit von Elektronen ist in den meisten organischen Halbleitermaterialien aufgrund der höheren Anfälligkeit für Fallenzustände (engl. traps) rund 10 bis 100-fach kleiner als die der Löcher [SSo4].

Anders als bei anorganischen Halbleitern ist die intrinsische Ladungsträgerkonzentration der organischen Materialien sehr gering. Da sie typischerweise Energielücken im Bereich von 1,5–

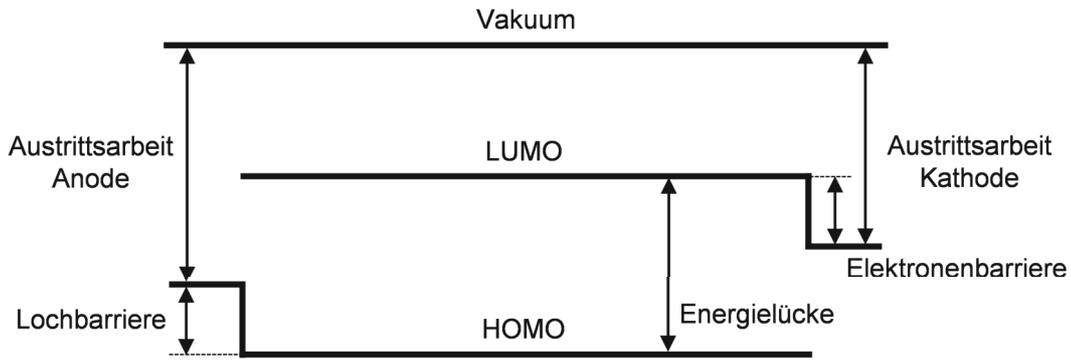


Abbildung 2.5: Energielevel in einem organischen Material bei Kontaktierung mit Elektroden mit Bezug zum Vakuumlevel, nach [AUWo6].

3 eV besitzen, sind sie in hochreiner, undotierter Form isolierend (spezifischer Widerstand $\rho > 10^{14} \Omega\text{cm}$). Analog zu konventionellen Halbleitern lässt sich die Leitfähigkeit durch chemisches Dotieren erhöhen. Dazu werden die Dotierstoffe als starke Donatoren und Akzeptoren während der Abscheidung der organischen Schicht co-verdampft. Bei einer n-Dotierung entsteht ein freies Elektron, indem der Donator ein Elektron auf das LUMO des Halbleiters überträgt. Zur p-Dotierung agiert der Dotand als Akzeptor und hinterlässt ein bewegliches Loch auf dem HOMO des Halbleiters. Die erhöhte Ladungsträgerdichte führt zu einer kontrollierten Verschiebung des Fermi-Niveaus und damit gleichzeitig zu einer Reduzierung Ohmscher Verluste in der organischen Schicht.

Neben der verbesserten Leitfähigkeit begünstigt die Dotierung auch die Ladungsträgerinjektion von den Elektroden in den organischen Halbleiter. Damit Ladungen in die organische Schicht injiziert werden können, muss die Austrittsarbeit der Elektroden nahe dem Transportniveau gewählt werden (Abbildung 2.5). Der verbleibende Energieversatz stellt eine Injektionsbarriere dar, die von den Ladungsträgern überwunden werden muss. Dadurch bildet sich eine Verarmungszone im organischen Material und der Strom wird injektionslimitiert (engl. injection limited current – ILC). Die Weite dieser Verarmungszone nimmt mit steigender Dotierkonzentration ab. Bei entsprechend großem elektrischen Feld und ausreichend dünner Injektionsbarriere können die Ladungsträger tunneln, sodass der Strom nur noch durch sich ausbildende Raumladungen begrenzt, also raumladungslimitiert (engl. space-charge limited current – SCLC) ist.

Im Idealfall des raumladungsbegrenzten Stroms sind Injektionsbarrieren verschwunden und die Stromdichte j (für einen unipolaren Strom einer Ladungsträgersorte) folgt der Mott-Gurney-Gleichung [LM70]:

$$j = \frac{9\varepsilon_r\varepsilon_0\mu V^2}{8d^3} \quad (2.1)$$

wobei ε_0 die Permittivität des Vakuums, ε_r die Dielektrizitätskonstante, μ die Ladungsträgerbeweglichkeit, V die Spannung und d die Dicke der organischen Schichten ist. Anhand der Gleichung lässt sich leicht erkennen, warum für OLEDs mit typischen geringen Schichtdicken

von 100–200 nm die vergleichsweise moderaten Ladungsträgerbeweglichkeiten genügen, um für Displayanwendungen ausreichende Stromdichten zu erzielen. Damit eine hohe Quantenausbeute bei der Elektrolumineszenz erzielt werden kann, ist es sogar notwendig, dass in der Rekombinationszone mindestens eine Ladungsträgersorte eine niedrige Beweglichkeit besitzt.

Rekombination

Treffen in der organischen Emissionsschicht Elektron und Loch aufeinander, rekombinieren diese und bilden ein Exziton. Ein Exziton erzeugt ein Photon, dessen Wellenlänge der Energielücke des Materials entspricht. Die Wahrscheinlichkeit einer Elektronen-Loch-Rekombination kann erhöht werden, wenn Elektronen und Löcher gestaut werden, d.h. wenn ihr Fluss behindert wird. Erreicht wird dieser Effekt durch die gezielte Anpassung der HOMO / LUMO Energielücken an der Grenzfläche der verschiedenen Materialschichten. Damit kann zusätzlich eine Erhöhung der Effizienz erreicht werden.

2.1.2 Aufbau und Funktionsweise von OLEDs

Organische Leuchtdioden (engl. organic light emitting diodes, kurz OLEDs) sind elektronische Bauelemente, die durch Ausnutzung von Elektrolumineszenz Licht erzeugen. Eine OLED besteht im einfachsten Fall aus einer organischen, lichtemittierenden Schicht, die zwischen zwei Elektroden eingebettet ist. Um die Auskopplung des erzeugten Lichts zu ermöglichen, muss mindestens eine Elektrode für die entsprechende Lichtemission transparent sein. Betrachtet man das Energiediagramm in Abbildung 2.6 wird die Funktionsweise dieser idealisierten, einschichtigen OLED deutlich. Durch Anlegen einer Spannung werden in das HOMO- bzw. LUMO-Niveau der organischen Schicht Löcher und Elektronen injiziert. Entsprechend dem angelegten elektrischen Feld wandern die Ladungsträger aus Anode und Kathode in entgegengesetzte Richtung. Sie bewegen sich in der Emissionsschicht soweit aufeinander zu, bis ihr Abstand kleiner als der Coulomb-Radius r_C ist [Dem18]:

$$r_C = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \quad (2.2)$$

mit der Elementarladung q , der Permittivität des Vakuums ϵ_0 , der Dielektrizitätskonstante ϵ_r , der Boltzmannkonstante k_B und der Temperatur T . Ist dieser Abstand erreicht, führt die Coulomb-Anziehung zwischen Elektronen und Löchern zur Langevin-Rekombination und es bilden sich Frenkel-Exzitonen. Das dadurch angeregte Molekül kann daraufhin in seinen molekularen Grundzustand relaxieren, indem es die Energie als Photon abgibt.

Diese idealisierte, einfache Darstellung geht davon aus, dass die gleiche Anzahl von Elektronen und Löchern zur Verfügung steht und dass die Ladungsträgerbeweglichkeiten gleich sind, sodass die Rekombination in der Mitte der organischen Schicht stattfindet. Um diesen Bedingungen in der Realität näher zu kommen, die internen Verluste im Bauelement zu minimieren und effiziente OLEDs herzustellen, bedarf es weitere funktionelle Schichten.

Tang und VanSlyke zeigten bereits 1987, dass schon durch das Hinzufügen einer weiteren organischen Schicht, der Lochleitschicht (engl. hole transport layer – HTL), die Effizienz

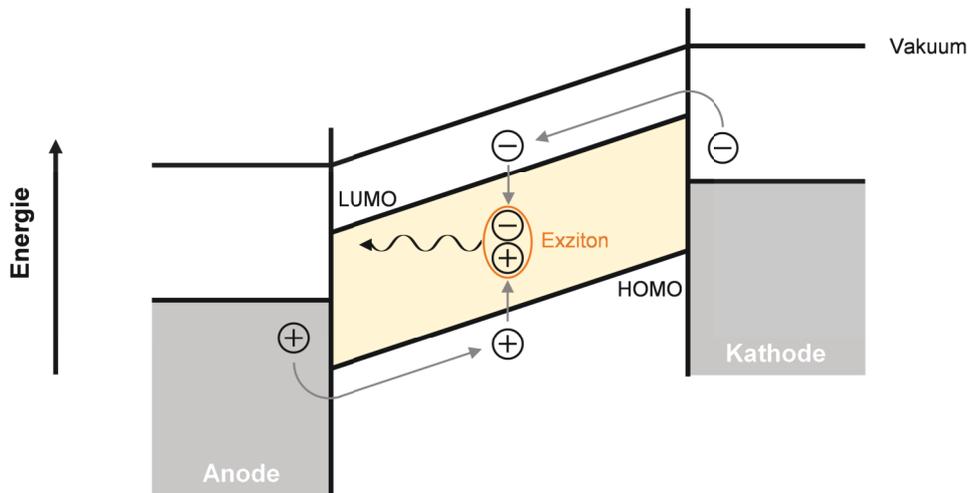


Abbildung 2.6: Energiediagramm einer idealisierten OLED, nach [Mai14]. Entsprechend dem angelegten elektrischen Feld wandern Löcher und Elektronen aus Anode und Kathode in entgegengesetzte Richtung und kombinieren in der organischen Schicht. Die Relaxation zum molekularen Grundzustand erfolgt daraufhin unter Aussendung eines Photons.

der OLED drastisch verbessert werden kann [TV87]. Durch die Tatsache, dass ein Material hauptsächlich löcherleitend, das andere im wesentlichen elektronenleitend ist, kann die Rekombinationszone an einer Position nahe der Grenzfläche festgesetzt werden.

Sind die organischen Schichten undotiert, ist zum einen die Injektionsbarriere an den Kontakten sehr hoch und zum anderen die Leitfähigkeit der Schichten gering. Beides führt dazu, dass eine hohe Betriebsspannung benötigt wird. Eine Dotierung der Emissionsschicht, wie sie 1988 von der Kodak-Gruppe patentiert wurde [TCG88] steigert den Wirkungsgrad der OLED erheblich.

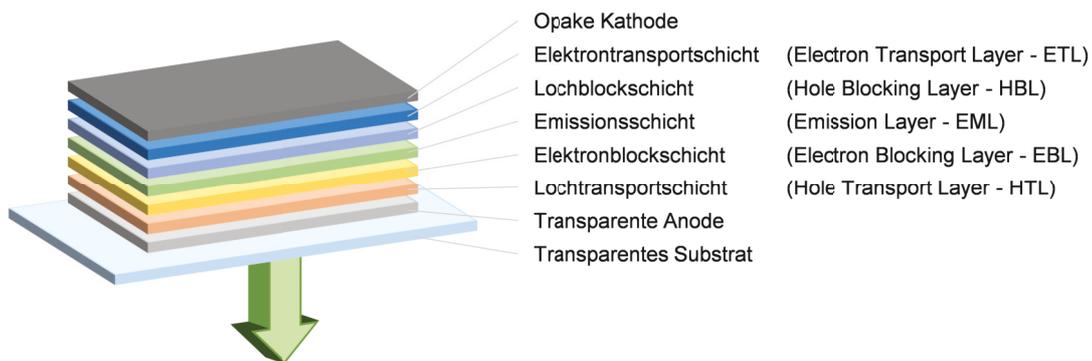


Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau einer idealisierten OLED, nach [Kwo13], mit transparentem Substrat, transparenter Anode und reflektierender Kathode. Dazwischen liegen die lichtemittierende Schicht und Ladungsträgertransport- und Blockschichten.

Heutzutage bestehen hocheffiziente, monochrome OLEDs, wie in Abbildung 2.7 dargestellt, typischerweise aus fünf organischen Schichten [Kwo13]. Dotierte Ladungsträgerinjektions- und Transportschichten bilden mit den Elektroden idealerweise einen Ohmschen Kontakt und

reduzieren so die Einsatzspannung auf die Bandlücke des Emittersmaterials [Hua02; Pfe03]. Allerdings sind diese Dotanden wie auch freie Ladungsträger potentielle Rekombinationszentren für Exzitonen, die aber zu einem strahlungslosen Zerfall (Quenching) führen. Daher gibt es zusätzlich, wie in Abbildung 2.8 dargestellt, Ladungsträgerblockschichten, die verhindern, dass Ladungsträger zur Gegenelektrode gelangen und die OLED so ungenutzt verlassen [Ada03].

Eine zusätzliche Erhöhung der OLED-Effizienz wird durch spezielle Emittersysteme erreicht, bei denen ein sehr effizientes Emittersmaterial in niedriger Konzentration in ein Matrixmaterial dotiert wird. Durch diese Isolation der Emittersmoleküle werden zum einen die Wahrscheinlichkeit der Aggregation und zum anderen die Zahl der nichtstrahlenden Rekombinationspfade verringert [BL08].

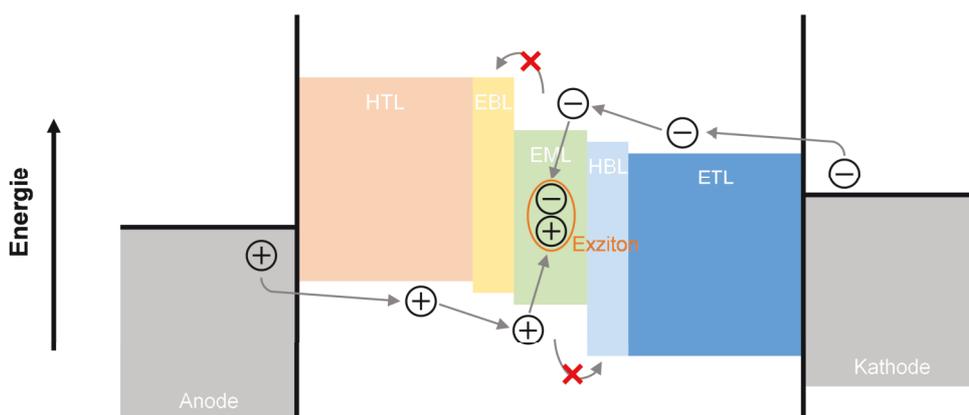


Abbildung 2.8: Energiediagramm einer OLED bei angelegter Spannung, nach [Mai14].

Klassifikation

OLEDs werden entsprechend verschiedener Kriterien in unterschiedliche Gruppen eingeteilt. Wie bereits beschrieben, ist es zur Auskopplung des erzeugten Lichts notwendig, dass mindestens eine Elektrode für den entsprechenden Wellenlängenbereich transparent ist. Wird ein transparentes Substrat genutzt, kann darauf eine Anode aus einem leitenden Oxid, z. Bsp. Indium-Zinn-Oxid (ITO) abgeschieden werden. Nach der Deposition der organischen Schichten bildet eine reflektierende Metall-Kathode den Abschluss, was zur Emission durch die Anode führt. Folglich bezeichnet man solche OLEDs als „bottom-emittierend“. Im Gegensatz dazu wird eine OLED „top-emittierend“ genannt, wenn die Lichtauskopplung durch die obere Elektrode geschieht, die dann beispielsweise eine sehr dünne (semi-)transparente Metallelektrode ist. Für Displayanwendungen mit aktiver Matrix eignen sich solche top-emittierenden OLEDs besser, da sie die Integration einer nicht transparenten Platine mit integrierten Schaltungen erlaubt. Sind beide Elektroden voll- bzw. semitransparent spricht man von transparenten OLEDs.

Abhängig von der Art der chemischen Materialien unterscheidet man weiterhin in OLEDs mit kleinen Molekülen (Small Molecule OLEDs - SMOLEDs) und Polymer OLEDs (POLEDs). Beide dieser Arten nutzen die Fluoreszenz zur Lichterzeugung. Kommt ein phosphoreszierendes Material zur Lichterzeugung zum Einsatz, spricht man von PHOLEDs.

2.1.3 Elektro-optische Charakteristik

Die elektro-optische Charakterisierung einer OLED geschieht üblicherweise mittels kombinierter Strom- und Leuchtdichte-Spannungskennlinien, dem Emissionsspektrum, Effizienz- und Lebensdauerwerten und Farbkoordinaten [KSD17].

Die Strom-Spannungskennlinie beschreibt den Strom, der zwischen Anode und Kathode der OLED bei steigender Spannung fließt. In Vorwärtsrichtung betrieben, fließt bei kleinen Spannungen ein sehr kleiner Strom bis die sogenannte Einsatzspannung erreicht ist. Diese Einsatz- oder Schwellspannung ist als der Wert definiert, der erreicht werden muss, damit die OLED eine Leuchtdichte von 1 cd/m^2 aufweist. Im Idealfall ist diese Spannung so klein wie möglich, üblicherweise kleiner als 5 V. Jenseits der Schwellenspannung steigen sowohl Stromfluss als auch Leuchtdichte der OLED quadratisch mit der Spannung an. Diese Abhängigkeit ist auf die Raumladung zurückzuführen, die auch der begrenzende Faktor im Dioden-Stromfluss ist. Nützliche Helligkeitsstufen für Displays werden typischerweise innerhalb von nicht mehr als einigen Volt oberhalb der Einsatzspannung erreicht. Abbildung 2.9 (links) zeigt typische Strom- und Leuchtdichte-Kennlinien einer OLED.

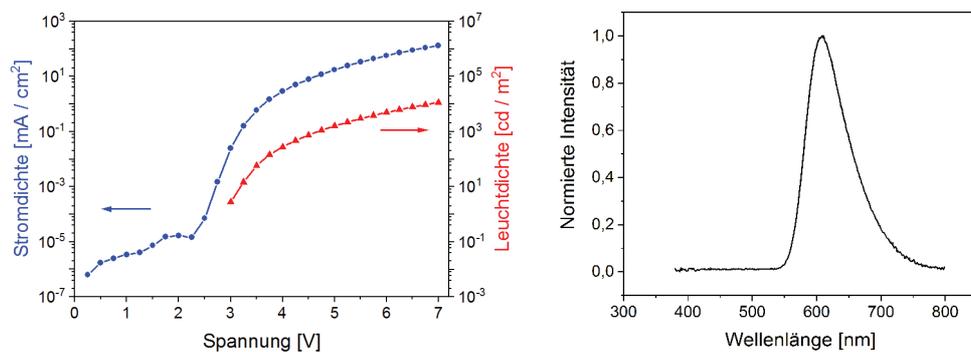


Abbildung 2.9: Kombinierte Strom- und Leuchtdichte-Spannungskennlinie (links) und Emissionsspektrum (rechts) einer OLED.

Bei angelegter Spannung kann das durch die OLED emittierte Licht außerdem spektral, wie beispielhaft in Abbildung 2.9 (rechts), dargestellt werden. Da die HOMO und LUMO der organischen Emittiermaterialien keine energetisch scharfen Zustände, sondern gaußverteilte Niveaus sind, weist das Emissionsspektrum entsprechend große Halbwertsbreiten bei den charakteristischen Peaks auf.

Aufgrund von Alterungserscheinungen fällt die Leuchtdichte einer OLED bei einer festen Stromdichte exponentiell mit der Zeit ab. Der typische Parameter dafür ist die Lebensdauer, auch Halbwertszeit $LT50$ genannt. Sie ist als die Zeit definiert, in der die Leuchtdichte auf die Hälfte ihres Anfangswerts gefallen ist. Die stattfindende Degradation ist auf vielfältige Mechanismen im Material zurückzuführen (detaillierte Erläuterungen dazu siehe auch [Azi99]). Sie äußert sich typischerweise in Leistungsverlusten wie (i) einer Erhöhung der erforderlichen Spannung, um eine eingestellte Antriebsstromdichte zu erreichen, (ii) einer Abnahme der Leuchtdichte für eine feste Antriebsstromdichte oder auch (iii) einer Farbverschiebung [DB06].

Bei OLED-Displays äußert sich die Alterung in einer veränderten Darstellung. Problematisch kann dies besonders bei OLED-Displays mit verschiedenen Emittiermaterialien für die Grundfarben werden, da deren unterschiedliche Lebensdauer eine Verschiebung der Farbbalance im Display zur Folge haben kann.

Die Emissionsfarbe einer OLED hängt von ihren Materialeigenschaften und Dotierungen ab, die wiederum Energieniveaus und Übergänge bestimmen. Beschrieben werden Farben typischerweise in Bezug auf das in Abbildung 2.10 dargestellte Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) Farbdigramm. Dabei kann jede Farbe durch die Farbkoordinaten x und y ausgedrückt werden. Durch die geltende Grundbedingung $x + y + z = 1$ lässt sich der z -Anteil rechnerisch ermitteln. Zentraler Bezugspunkt des Farbdigramms ist der Weißpunkt W , bei dem alle drei Farben $1/3$ (x, y und $z = 0,333 \dots$) ausmachen. Exakt definiert wird das CIE-Farbdigramm lediglich durch die ursprünglich experimentell ermittelten relativen Empfindlichkeiten der drei Farbrezeptoren der menschlichen Farbwahrnehmung (der sogenannte Normalbeobachter) für jede sichtbare Spektralfarbe.

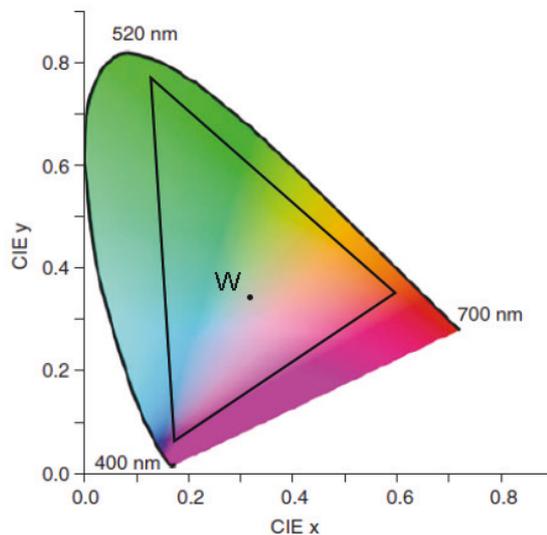


Abbildung 2.10: CIE-Normfarbtabelle. Die Farben der Grafik stellen eine grobe Orientierung innerhalb des Farbraumes dar. Die auf Ausgabegeräten darstellbaren Farben beschränken sich auf eine dreieckige Fläche im Inneren der Grafik.

2.2 OLED-Vollfarbdisplays

2.2.1 Funktionsweise und Konzepte

Um Bilder in einem Vollfarbdisplay darzustellen, bedarf es einer Vielzahl an kleinsten Bildelementen, kurz Pixel, die individuell angesteuert werden können. Jedes Pixel besteht aus Subpixeln in den Grundfarben rot, grün und blau (RGB). Durch die Steuerung der relativen Helligkeit jedes einzelnen Subpixels nimmt das menschliche Auge ab einer bestimmten Distanz zum Display eine Mischfarbe für den entsprechenden Bildpunkt wahr. Maßgebliches Merkmal eines Displays ist seine Auflösung, die durch die physische Größe der Pixel und der Pixeldichte bestimmt wird. Gängige Computerbildschirme weisen eine Pixeldichte von etwa 100 ppi auf, Fernseher typischerweise eine geringere Dichte. Sensoren von Scannern oder Digitalkameras, Smartphone- und Mikrodisplays können Pixeldichten von mehreren tausend ppi erreichen. Neuartige Anwendungen dieser Displays und Sensoren im Bereich der erweiterten und virtuellen Realität oder Projektion verlangen eine fortschreitende Auflösungs- und Leistungssteigerung, was das Streben nach noch kleineren Pixeln und höheren Pixeldichten verstärkt.

Kathodenstrahlröhrenbildschirme (Cathode Ray Tube Displays, kurz CRT-Displays) erzeugen eine Anzeige, indem Bildsignale mit abgelenkten Elektronenstrahlen auf eine Leuchtstoffmatrix projiziert werden. Durch Fluoreszenz entsteht ein farbiger Leuchtfleck mit fester Größe, definiert durch die Auflösung der Matrix. Die Anzeige von Flüssigkristallbildschirmen (Liquid Crystal Displays, kurz LCD) beruht auf dem Prinzip, dass Flüssigkristalle abhängig von der angelegten Spannung in der Lage sind, die Polarisationsrichtung des durchdringenden Lichtes zu ändern. Damit kann die Transparenz der einzelnen Pixel unabhängig voneinander gesteuert werden. Zusammen mit einer entsprechenden Hintergrundbeleuchtung und einem Farbfilter entstehen so hochauflösende Anzeigen.

OLED-Bildschirme kommen ohne jegliche Hintergrundbeleuchtung aus, da die organischen Schichten selbst elektrolumineszent sind. Im Vergleich zu LCDs führt das zum einen zu einer deutlich kontrastreichereren Darstellung und zum anderen zu einem niedrigen Leistungsverbrauch des gesamten Displays.

Die Erzeugung von RGB-Pixeln geschieht in OLED-Displays konventionell auf verschiedene Weisen, die in Abbildung 2.11 dargestellt sind und im Folgenden mit ihren praktischen Realisierungen vorgestellt werden:

- a) Nebeneinander angeordnete RGB OLEDs
- b) Weiße OLED mit Farbfilter
- c) Blaue OLED mit Konversionsschicht
- d) Vertikal angeordnete RGB OLEDs

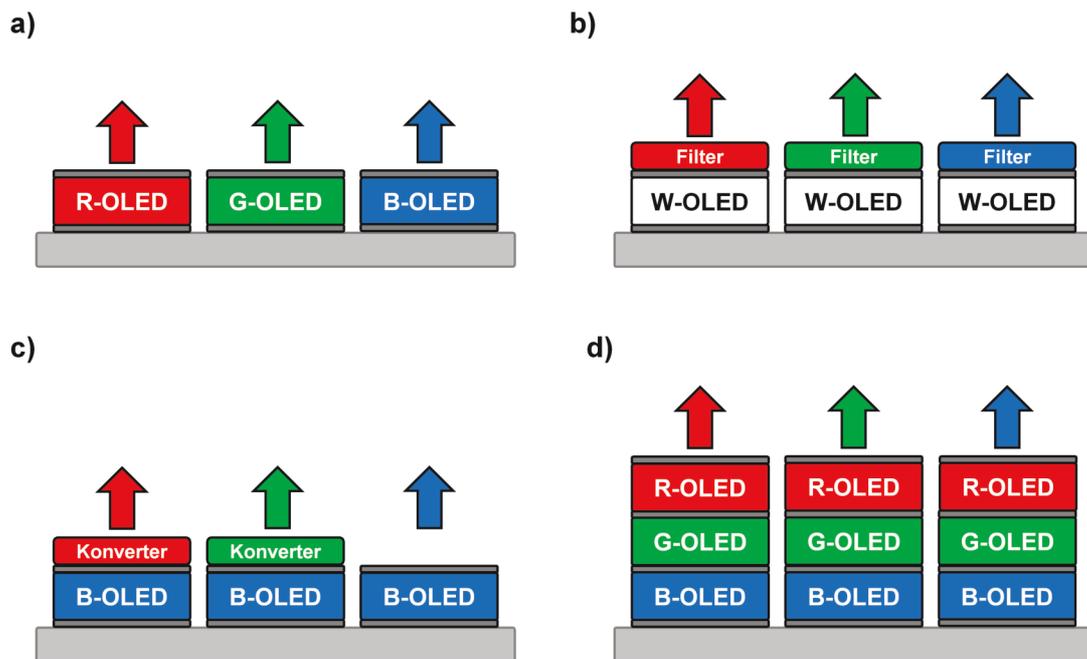


Abbildung 2.11: RGB-Ansätze zur Erzeugung von OLED-Vollfarbdisplays. Bei a) - c) sind die Subpixel nebeneinander angeordnet, wobei bei a) separate rote, grüne und blaue OLED Subpixel genutzt werden, bei b) eine weiße OLED in Kombination mit Farbfiltern und bei c) eine blaue OLED mit Konversionsschichten zum Einsatz kommt. In Ansatz d) wird eine vertikale Anordnung der RGB OLEDs genutzt, bei der die entsprechende Farbe des Subpixels elektronisch angesteuert werden muss.

2.2.2 Strukturierungsmethoden – Stand der Technik

Die größte Herausforderung bei der Strukturierung von organischen Materialien ergibt sich durch ihre vielfältige Inkompatibilität. Kontakt mit Feuchtigkeit, Sauerstoff oder hohen Temperaturen führt zu einer Degradation der Materialien und damit zum Verlust der Funktionalität des Bauelements. Konventionelle fotolithografische Strukturierungsmethoden mit wasserbasierten Chemikalien und Prozessen an Luft sind deshalb nicht anwendbar.

Strukturierung durch Schattenmasken

Die meisten OLED-Displays für mobile Endgeräte besitzen heutzutage nebeneinanderliegende RGB-Subpixel (Abbildung 2.11a), bei denen die Emittermaterialien thermisch verdampft und durch eine Schattenmaske strukturiert abgeschieden werden. Schattenmasken sind dünne Bleche aus Metall oder einer Legierung mit typischen Dicken von etwa $30\ \mu\text{m}$ und Aussparungen entsprechend der geforderten Pixelstruktur. Um eine RGB-OLED herzustellen, werden die Maskenschlitze auf eines der drei Farbsubpixel ausgerichtet, damit anschließend das entsprechende OLED-Material durch die Aussparungen auf die Pixelelektrode abgeschieden werden kann. Nach der Deposition der ersten Farbe wird die Schattenmaske zum nächsten Subpixel verschoben und der gleiche Vorgang für die anderen Farben wiederholt (Abbildung 2.12). Mit diesem Prozess können kleine Moleküle zuverlässig und kontrolliert auch in mehrschichtigen Stapelstrukturen abgeschieden werden, wodurch sich hochleistungsfähige RGB-OLEDs

mit optimierter Struktur relativ einfach herstellen lassen. Die separaten Emittiermaterialien für jede Subpixelfarbe erlauben die Abdeckung eines großen Farbraums und einen hohen Wirkungsgrad.

Konventionell erfolgt die Strukturierung der Schattenmasken durch Ätzprozesse oder Galvanotechnik [Tsu17]. Die Auflösung dieser Prozesse ist begrenzt und kann zu variierenden Schlitzbreiten von $\pm 10 \mu\text{m}$ führen. Zur Herstellung noch kleinerer Strukturen, werden bekannte Verfahren der Halbleiterprozessierung wie reaktives Ionenätzen ggf. in Kombination mit Elektronenstrahlolithografie nötig, was wiederum für eine OLED-Displayproduktion zu aufwendig und teuer ist [Kum15]. Eine Alternative bietet die Laserstrukturierung, mit der zuletzt bei $10 \mu\text{m}$ dünnen Metallmasken aus Invar Schlitzbreiten von $10 \mu\text{m}$ und Stegbreiten von $6 \mu\text{m}$ gezeigt werden konnten, was einer Auflösung von 800 ppi entspricht [Par17].

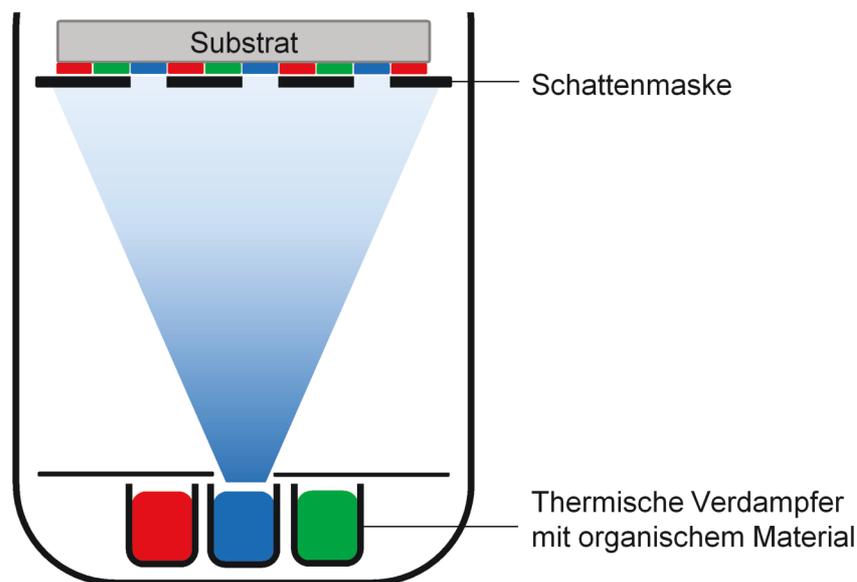


Abbildung 2.12: Prinzip der strukturierten Abscheidung von verdampfenden organischen Materialien durch eine Schattenmaske, nach [Mic15].

Eine Schattenmaskenstrukturierung bringt allerdings auch mehrere inhärente Einschränkungen mit sich, die technische Herausforderungen bei der Herstellung von OLED-Displays verursachen. Neben der Schwierigkeit der Maskenherstellung mit Mikrometereauflösung und -genauigkeit ist die Verformung der Masken bei ihrer Ausrichtung über den Substraten ein maßgebliches Problem [Kwo13]. Da die Masken einerseits so dünn wie möglich gemacht werden, um Schatteneffekte zu reduzieren, andererseits aber bei der Montage auf den Substraten stark gespannt werden müssen, resultiert daraus oft eine Maskenverformung, was wiederum zu einer Fehlausrichtung der Masken über den Substraten führt. Eine zunehmende Maskengröße erschwert dieses Problem weiter, was vor allem bei hohen Auflösungen und großen Displays zu beträchtlichen Herstellungskosten und geringen Produktionsleistungen führt [CC16]. Aus diesem Grund wird dieses Verfahren vorrangig bei kleinen Displays, wie

sie in Smartphones Anwendung finden, genutzt. Außerdem dampft das organische Material aus dem geheizten Tiegel in alle Richtungen und scheidet sich deswegen nicht nur auf dem Substrat, sondern auch an den Kammerwänden ab. Um eine ausreichende Schichthomogenität zu erreichen, befindet sich das Substrat in großer Distanz vom dampfenden Tiegel, was den Materialverlust und Reinigungsaufwand noch erhöht. Weitere Probleme umfassen den niedrigen, erreichbaren Füllfaktor des Displays, die verschiedenen schnelle Alterung der Subpixel und die hohen Produktionskosten. Diese entstehen durch den Materialverlust bei der prozessbedingt notwendigen großflächigen Abscheidung und durch die Ausfallzeit, die infolge der Reinigung der Kammerwände nötig wird.

Samsung gilt als führender Hersteller der Schattenmaskentechnologie. Ein von Samsung oft verwendetes Layout wird "PenTile" genannt und ist ein Pixel-Matrix-Schema, bei dem kleine grüne Subpixel abwechselnd mit größeren roten und blauen Subpixeln (RGBG) in jeder Einheitszelle verschachtelt sind [Broo3]. Durch die höhere Empfindlichkeit des menschlichen Auges auf die grüne Farbe kann dieses RGBG-Schema mit einem Drittel weniger Subpixel die gleiche Auflösung wie eine herkömmliche RGB-Anzeige erreichen. Andere Methoden zur Erhöhung der Effizienz und Auflösung sind die Einführung eines zusätzlichen weißen Subpixels oder spezielle Subpixel-Rendering-Methoden [FAC13].

Weißer OLED mit Farbfilter

Bei der Verwendung einer weißen OLED zusammen mit einem Farbfilter umgeht man die direkte Strukturierung der organischen Schichten. Die verschiedenen farbigen Subpixel entstehen durch die Selektion des farbtypischen Wellenlängenbereichs aus dem Emissionsspektrum einer weißen großflächigen OLED (Abbildung 2.11b). Industriell etabliert ist die Verwendung einer weißen Tandem-OLED, meist bestehend aus einer gelben und blauen Emissionsschicht. Auflösung und Füllfaktor des Displays werden lediglich durch die Abmessungen der ansteuerbaren Pixelelektroden und des Farbfilters bestimmt, die beide aus anorganischen Materialien bestehen. Damit können konventionelle Strukturierungsmethoden für die Herstellung genutzt werden und sehr kleine Strukturbreiten realisiert werden. Da zusätzlich keine Schattenmasken mehr nötig sind, ist eine Produktion auch bei großen Bildschirmen in hohen Stückzahlen möglich. Die Herstellung wird gleichzeitig günstiger und weist eine höhere Ausbeute auf. Außerdem treten keine Farbverschiebungen infolge von unterschiedlich schnell alternder Subpixel auf. Nachteilig ist allerdings die hohe Leistungsaufnahme aufgrund des lichtabsorbierenden Farbfilters und die daraus resultierende kürzere Lebensdauer, da die OLED durch einen höheren Strom angetrieben werden muss, um die erforderliche RGB-Pixelhelligkeit zu erhalten. Weiterhin ist die Abdeckung des Farbraums im Gegensatz zu individuell emittierenden Subpixeln geringer [CC16].

Praktische Anwendung findet dieser Ansatz zum einen bei den meisten konventionellen OLED-TV-Geräten (z. Bsp. der Firma LG) und zum anderen bei OLED-Mikrodisplays, bei denen sehr hohe Auflösungen gefordert sind [Tsu17; CC16; AUW06].

Blaue OLED mit Konversionsschichten

Die Verwendung einer blauen OLED mit farbkonvertierenden Schichten ähnelt zu einem gewissen Grad dem Farberzeugungsschema einer weißen OLED und Farbfilter, allerdings sind hier höhere Effizienzen möglich. Wie in Abbildung 2.11c dargestellt, kommt statt einer weißen, eine flächig abgeschiedene blaue OLED auf pixelierten Elektroden zum Einsatz, die zusammen mit strukturierten Konversionsschichten RGB-Pixel erzeugt [Hos97]. Im Gegensatz zur Farbfiltervariante, bei der nicht-gewünschte Wellenlängen absorbiert werden und die Energie ungenutzt in Wärme gewandelt wird, absorbieren die Farbkonversionsschichten (auch organische Down-Converter genannt) das blaue Licht und wandeln die Energie zur Emission um. Die Effizienz dieses Ansatzes ist höher als die der Farbfiltervariante, da zum einen das blaue Licht direkt emittiert wird und zum anderen die Farbkonversion der grünen und roten Subpixel weniger Verluste mit sich bringt als ein Farbfilter. Im Vergleich zu den nebeneinander angeordneten RGB-OLEDs ist der Wirkungsgrad allerdings geringer [Oh14].

Problematisch ist bei diesem Ansatz außerdem die unbeabsichtigte Farbumwandlung in benachbarten Subpixeln, die durch Lichtwellen verursacht wird, die an diese Pixel dringen. Weiterhin gilt als Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode, die Verwendung einer hocheffizienten und langlebigen blauen Anregungsquelle, die allerdings von allen Farben gerade die am schwersten zu beherrschende OLED darstellt. Aus diesen Gründen ist die Konversionsmethode heutzutage nicht weit verbreitet [Tsu17].

Vertikal angeordnete RGB OLEDs

Shen et al. zeigten 1997 erstmals eine RGB-OLED-Pixelanordnung wie in Abbildung 2.11d, bei der alle drei Emissionsfarben vertikal in einem Pixel angeordnet sind [She97]. Diese Stapelung bietet im Vergleich zu nebeneinander angeordneten Pixeln den Vorteil, dass die organischen Schichten nicht direkt strukturiert werden müssen, sondern flächig abgeschieden werden können. Außerdem lassen sich auf diese Weise hohe Pixeldichten erreichen. Allerdings ist diese Mehrschichtstruktur in der Herstellung sehr herausfordernd. Um die Vielzahl an organischen Schichten für jede Farbe übereinander abzuscheiden werden viele thermische Verdampfungsprozesse und Masken benötigt. Außerdem ist die elektrische Schaltung zur Ansteuerung sehr komplex, da es möglich sein muss, jedes einzelne RGB-Subpixel separat zu adressieren. Weiterhin ist die Lichtausbeute aufgrund der Mehrschichtabsorption gering, insbesondere da mehrere Kathodenschichten (üblicherweise aus Metall) übereinander vorhanden sind. Zusätzlich unterscheiden sich die Lichtemissionsspektren von jedem Subpixel in der vertikal gestapelten Struktur wesentlich von einer monochromen Bauweise, hauptsächlich aufgrund der entstehenden Mikrokavität [She97].

Aufgrund der Komplexität, dem geringen Wirkungsgrad und der schwer zu beherrschenden Spektrenvariation dieses Verfahrens wird es nicht für konventionelle OLED-Displays genutzt, sondern findet eher in der OLED-Beleuchtungssparte Anwendung [Tsu16].

Laserstrukturierung

Laserbasierte Strukturierungstechnologien zur Herstellung von nebeneinander angeordneten RGB-OLEDs werden als bedeutende Alternative zur Schattenmaskentechnik angesehen. Materialtransfer mittels Lasertechnik (engl. Laser Induced Forward Transfer, kurz LIFT) ist ein Direktschreibverfahren, das sich im Grenzbereich zwischen Laserablation, Laserstrukturierung und Laserabscheidung bewegt [ASP07]. Das grundlegende Prinzip beruht auf dem Materialübertrag von einem Trägersubstrat auf ein Empfängersubstrat. 1969 wurde diese Methode das erste Mal für die Grafikindustrie genutzt um Tinten auf ein Glassubstrat im Direktschreibverfahren mittels Laser aufzutragen [Bra69].

Zur Realisierung eines LIFT-Prozesses wird ein transparentes Substrat, auch Trägersubstrat genannt, mit dem zu transferierenden Material beschichtet. Der Laserstrahl wird durch das Substrat auf das Material fokussiert und interagiert mit diesem. Ist die Laserfluenz groß genug, löst sich das Material vom Trägersubstrat und scheidet sich auf einem nahe gelegenen Substrat, dem Empfängersubstrat, ab. Bei erfolgreicher Prozessführung führt jeder Laserpuls zu einem Materialübertrag. Nutzt man einen geformten Laserstrahl und bewegt das Substrat relativ zum Laser, ist es möglich, Materialabscheidungen beliebiger Form auf dem Empfängersubstrat zu erzeugen. Der Hauptvorteil von LIFT ergibt sich daraus, dass Trägersubstrate großflächig mit Standardtechniken zur Schichtherstellung wie Flüssigphasenabscheidung, Sputtern oder Verdampfen vorbereitet werden können. Von diesem großen Trägersubstrat kann dann selektiv nur der Teil definiert durch den Laserstrahl übertragen werden, der benötigt wird. Ebenso ist mit diesem Verfahren möglich, verschiedene Materialien nebeneinander ohne zusätzliche Fotolithografie aufzubringen [Zero2].

Eine Variante des LIFT-Prozesses, die sich in der OLED-Produktion etabliert hat, ist LITI (Laser Induced Thermal Imaging). Entwickelt und patentiert wurde LITI von Samsung [Lee02; Sun15], die auch ein Prototypen-Display zeigten, das nach diesem Verfahren hergestellt wurde [Lee04]. Kommerziell verfügbare Produkte existieren allerdings nicht. Abbildung 2.13 zeigt den LITI-Prozess, bei dem eine Umwandlungsschicht, auch LTHC-Schicht (engl. Light-to-Heat Conversion Layer) zum Einsatz kommt, die in der Lage ist, Laserlicht in Wärme zu konvertieren. Die Umwandlungsschicht absorbiert das eindringende Laserlicht, wandelt die Energie in Wärme und bewirkt damit, dass sich belichtete Flächen aufheizen. Aufgrund der Hitze verdampft das Material vom Trägersubstrat und scheidet sich auf dem Empfängersubstrat ab. Dabei kann das zu übertragene Material nicht nur eine Einzelschicht, sondern auch ein kompletter organischer Schichtstapel sein. Auf diese Weise ist es möglich, nacheinander die Schichtstapel aller drei Farben für ein OLED-Display nebeneinander entsprechend Abbildung 2.11a zu transferieren. Der Prozess eignet sich sowohl für kleine Moleküle als auch für Polymere und erreicht gute Schichteigenschaften hinsichtlich Dickenverteilung und Strukturtreue. Aufgrund der guten Positioniergenauigkeit des Lasers und der hohen Genauigkeit beim Strukturübertrag kann mit diesem Verfahren eine Genauigkeit von $\pm 2,5 \mu\text{m}$ erzielt werden. Die Betriebseigenschaften der Bauteile sind vergleichbar mit denen, die durch Standardprozesse hergestellt wurden [Lam05]. Wesentliche Nachteile des Prozesses sind die vergleichsweise hohen Produkti-

onskosten und die beschränkte Auswahl an kompatiblen Materialien. Das Trägersubstrat muss mit den entsprechenden Schichten vorbereitet werden und ist nach der Prozessierung nicht wiederverwendbar, da es sich durch die Erwärmung verformt. Die Auswahl an verwendbaren organischen Materialien beschränkt sich auf solche mit hoher Glasübergangstemperatur. Da die Schichten beim Strukturübertrag erwärmt werden, treten bei Materialien mit niedriger Glasübergangstemperatur morphologische Veränderungen auf, die zu einer verschlechterten Bauteilleistung führen.

Träger- und Empfängersubstrat werden in einem LITI-Prozess üblicherweise im Vakuum aneinandergedrückt. Der Trennvorgang nach dem Strukturübertrag und durch das Erhitzen entstehende Gase können zu einer Degradation der organischen Materialien führen. Um diesem Problem entgegenzuwirken, entwickelte Sony einen Prozess namens LIPS (Laser Induced Patternwise Sublimation) [Hiro7]. Auch bei diesem Prozess wird eine organische Schicht zuerst auf ein Trägersubstrat abgeschieden. Die Laserbelichtung der Schicht auf dem Trägersubstrat führt zu einer lokalen Sublimation des Materials und Abscheidung auf dem Empfängersubstrat. Mit dieser Methode kann lediglich eine einzelne organische Schicht übertragen werden. Zwischen den beiden Substraten wird mittels Abstandshaltern eine Lücke von 1–10 μm gehalten [Boro5]. Um ein Display herzustellen, erfolgt der Strukturübertrag der Emissionsschicht einzeln für jede Farbe, alle übrigen Schichten (Transport- und Injektionsschichten) können mittels flächiger Bedampfung direkt auf dem Empfängersubstrat abgeschieden werden. Mit dem LIPS-Verfahren ist es nicht möglich, Polymere abzuschneiden.

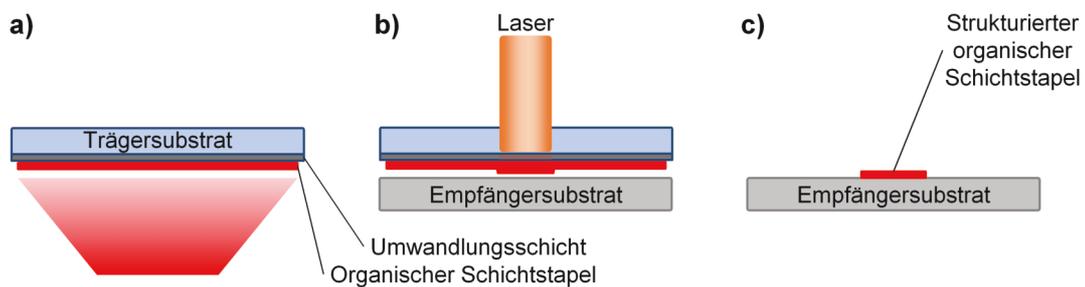


Abbildung 2.13: Prinzip der strukturierten Abscheidung durch Materialtransfer bei Belichtung mit einem Laser, kurz LITI (Laser induced thermal imaging), nach [Sun15]. Prozessablauf: a) Vollflächige Abscheidung eines organischen Materials oder Schichtstapels auf einem Trägersubstrat mit Licht-Wärme-Umwandlungsschicht. b) Transfer des Schichtstapels durch Laserbelichtung auf ein Empfängersubstrat. c) Strukturierter organischer Schichtstapel auf dem Empfängersubstrat.

Transferbedampfung mittels Blitzlampen - Flash Mask Transfer Lithography (FMTL)

Um die Vorteile des Prinzips der Strukturübertragung von einem Trägersubstrat beizubehalten, die Nachteile der Lasernutzung (z. Bsp. hohe Wartungskosten, serielle Bearbeitung) aber zu eliminieren, wurde auch die LIPS-Methode weiterentwickelt. Bei einem Flash Mask Transfer Lithography (FMTL) Prozess, wie er in Abbildung 2.14 gezeigt ist, werden zum Einbringen der Energie bzw. zum Erhitzen des Trägers Blitzlampen anstatt eines Laser genutzt [Bur13]. Die zu übertragenden Strukturen müssen dazu auf dem Trägersubstrat maskiert werden. Ein Feld von Blitzlichtlampen dient als Energiequelle. Bei der Belichtung führen stark absorbierende Bereiche der Maskierung zu einem Materialübertrag, während reflektierende Bereiche keinen Energieeintrag und damit auch keinen Materialübertrag zulassen. Durch die Verwendung einer gleichmäßigen Anordnung der Lampen kann mit einer Belichtung das gesamte Substrat bearbeitet und Material übertragen werden. Mit diesem Verfahren konnten Strukturgrößen bis zu $10\ \mu\text{m}$ gezeigt werden [Her13], kommerziell verfügbare Produkte existieren aber ebenso nicht.

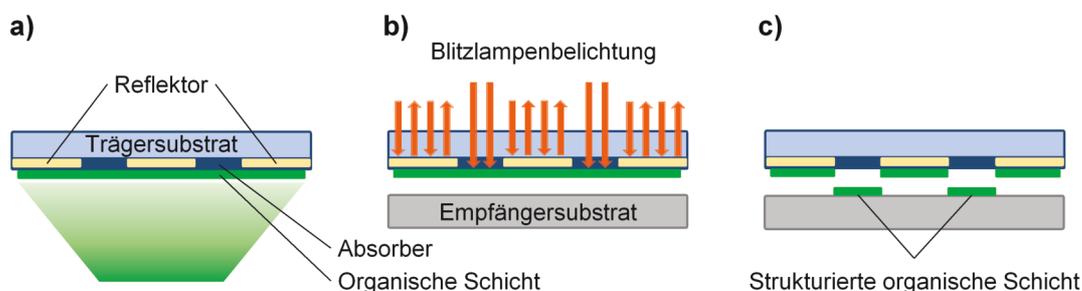


Abbildung 2.14: Prinzip der strukturierten Abscheidung durch Materialtransfer bei Belichtung mit Blitzlampenfeld, kurz FMTL (Flash Mask Transfer Lithography), nach [Bur13]. Prozessablauf: a) Vollflächige Abscheidung eines organischen Materials oder Schichtstapels auf einem vorstrukturierten Trägersubstrat mit reflektierenden und absorbierenden Bereichen. b) Transfer des Schichtstapels durch Blitzlampenbelichtung auf ein Empfängersubstrat. c) Strukturierte organische Schicht auf dem Empfängersubstrat.

Fotolithografie

Konventionelle fotolithografische Prozesse sind grundsätzlich nicht für organische Materialien geeignet, da herkömmliche Fotolacke, Entwickler und Stripper eine Degradation der Stoffe bewirken und so die Strukturierung der OLED-Display-Pixel unmöglich machen. Aufgrund der Tatsache, dass viele organische Materialien aber hydrophob oder hydrophil und daher orthogonal unlöslich sind, besteht eine chemische Beständigkeit gegen hochfluorierte Chemikalien wie Hydrofluorether (HFE) [Zako8; Tay09]. Damit wird es möglich, geeignete fluorierte Fotolacke in einem lithografischen Ansatz für die Strukturierung zu verwenden. Mit dieser sogenannten orthogonalen Lithografie konnten zusammen mit einem anschließenden Liftoff-Prozess RGB-Pixel mit einer Strukturgröße von $20\ \mu\text{m}$ hergestellt werden [Zak11].

Ein anderer fotolithografischer Ansatz ist die Verwendung eines lichtemittierenden Polymers mit fotosensitiven Eigenschaften, das durch Belichtung mit UV-Licht zu einem unlöslichen Polymer vernetzt werden kann [Mül03]. Mit dieser Methode lassen sich mehrere fotolithografische Prozessschritte wie Lackabscheidung und -entfernung eliminieren, was wesentlich zu einer Verringerung des Schädigungsrisikos der Organik beiträgt. Auch hier konnten erfolgreich RGB-Pixel demonstriert werden [Gato7], allerdings ist die Materialauswahl auf wenige Polymere begrenzt.

Während sich die Strukturierung der beschriebenen lithografischen Strukturierungsmöglichkeiten auf Polymere beschränkt, wurden in jüngster Zeit auch vielversprechende Ergebnisse von SMOLEDs veröffentlicht [Mal17]. Details der Technologie wurden nicht offengelegt, allerdings wurden monochrome Displays mit Pixeln von $2\ \mu\text{m}$ Größe und $1\ \mu\text{m}$ Pixelabstand demonstriert. Auch zweifarbige Displays mit einer Subpixelgröße kleiner $10\ \mu\text{m}$ und einer Auflösung von 1250 ppi wurden bereits gezeigt [Mal18].

Problematisch bei all diesen Ansätzen sind die beeinträchtigten elektrischen und optischen Eigenschaften der Bauelemente und die limitierte Verfügbarkeit der speziell chemisch angepassten Materialien.

Druckverfahren

Neben den bereits vorgestellten Laserverfahren, die im weiteren Sinne auch Druckverfahren sind, gibt es weitere Drucktechnologien, die in der organischen Elektronik Anwendung finden. Dazu gehören beispielsweise lösungsbasierte Verfahren wie das Tintenstrahl- und Spritzdüsendrucken, der Kontaktdruck für feste Schichten und das Dampfstrahldrucken von gasförmigen organischen Verbindungen.

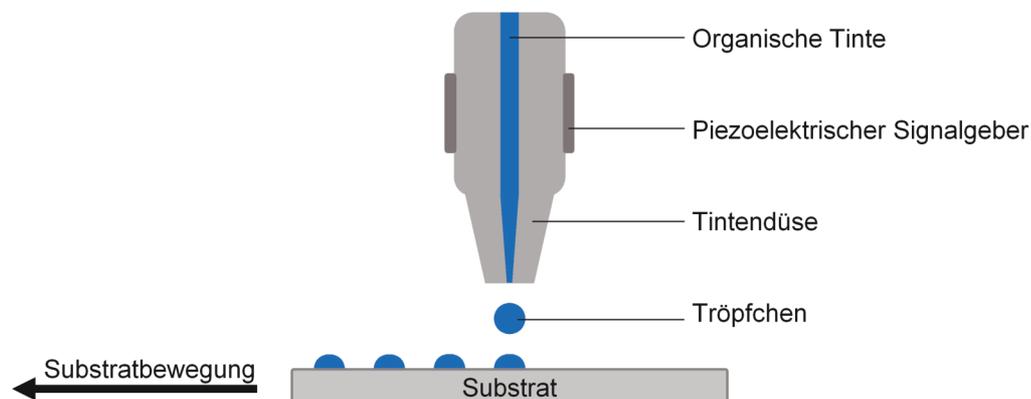


Abbildung 2.15: Prinzip des Tintenstrahldrucks organischer Materialien, nach [Mic15]. Die piezoelektrische Einheit erzeugt bei einem elektrischen Signal eine mechanische Kraft, die ein Tröpfchen organischer Tinte ausstößt. Durch gleichmäßige Substratbewegung kann so fortlaufend ein Muster abgeschieden werden.

Das Prinzip des Tintenstrahldrucks beruht auf der elektrostatischen Beschleunigung und Ablenkung von Materialtröpfchen, die aus Düsen austreten um bestimmte Muster auf einem Substrat zu bilden. Wie in Abbildung 2.15 dargestellt, wird die Flüssigkeit in eine Düse

geleitet und durch eine piezoelektrische Vorrichtung ausgestoßen, die bei entsprechendem elektrischen Signal eine mechanische Kraft erzeugt und ein Tröpfchen absondert. Das Verfahren erfordert eine angepasste Steuerung, um die gleichmäßige Abgabegeschwindigkeit der Tröpfchen und deren Winkel, Volumen und Gewicht sicherzustellen. Um ein optimales Druckergebnis zu erhalten, müssen die organischen Materialien außerdem die Eigenschaften einer guten Tinte, wie z. B. geeignete Oberflächenspannung und Viskosität aufweisen [Tsu17]. Bei tintenstrahlgedruckten OLEDs wird üblicherweise nur ein Teil der organischen Schichten gedruckt (z. Bsp. Lochinjektions-, Lochleit- und rote und grüne Emissionsschichten) [Lev16]. Die restlichen Schichten werden über Vakuumprozesse abgeschieden.

Beim Spritzdüsendrucken kommt ein kontinuierlicher Tintenfluss zum Einsatz, der im Gegensatz zum Tintenstrahldrucken keine Strukturierung der einzelnen Subpixel beinhaltet. Die OLEDs der einzelnen Farben nutzen gemeinsam Transport- und Injektionsschichten. Das hat zwar zur Folge, dass sich die Effizienz des Displays verschlechtert, allerdings kann auf diese Weise ein sehr hoher Durchsatz erzielt werden [Che11]. Anwendung finden die beiden lösungsbasierten Druckverfahren vor allem im OLED-TV-Bereich, aber auch für organische Solarzellen [Sin10].

Das Kontaktdrucken beruht auf dem Prinzip des Materialübertrags von einem elastischen Stempel auf ein hartes oder weiches Substrat. Aufgrund der Einfachheit wird diese Methode oft für additive Herstellung von mehrschichtigen Dünnschichtbauelementen im Mikro- und Nanometerbereich genutzt [Tako9]. Einschränkungen dieses Verfahrens sind insbesondere im Hinblick auf die OLED-Herstellung die relativ großen erreichbaren Strukturgrößen (50–100 μm) aufgrund der Verzerrung und Deformation der elastischen Stempel, die begrenzte Beeinflussung der Grenzflächenadhäsion aufgrund der konstanten hydrophoben Natur des Stempels und eine verringerte Effizienz der hergestellten Bauelemente aufgrund der geringen Qualität der Grenzflächenkontakte [Li16].

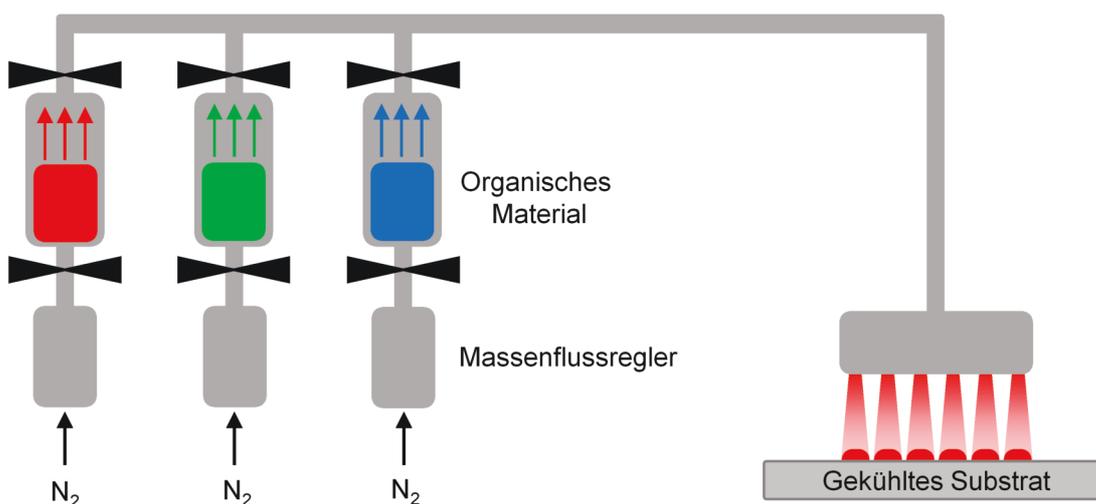


Abbildung 2.16: Prinzip des organischen Dampfstrahldruckens, nach [Tsu17]. Das organische Material wird durch das geregelte Einleiten von Trägergas transportiert, ausgestoßen und auf ein gekühltes Substrat abgeschieden.

Der organische Dampfstrahl Druck wurde von Shtein et al. für die Abscheidung von kleinen Molekülen für OLEDs entwickelt [Sht04]. Abbildung 2.16 zeigt das Verfahren, bei dem organische Moleküle zuerst in ein heißes inertes Trägergas sublimiert und dann durch eine mikroskopische Düse auf ein gekühltes Substrat in unmittelbarer Nähe ausgestoßen werden. Der Materialverbrauch ist wie bei vielen Druckverfahren effizient, da es sich um eine additive Methode handelt. Allerdings ist die Auflösung aufgrund der Dispersion des Strahlstroms aus der Düse gering. In einem Prototypen-OLED-Display konnten RGB-Subpixel von $50\ \mu\text{m} \times 220\ \mu\text{m}$ gezeigt werden [Qui17]. Darüber hinaus hängt die Auflösung auch von dem Düsenradius, dem Abstand von Düse zu Substrat und den genutzten Gasen ab. Außerdem weist die abgeschiedene Struktur eine Kegelform auf. Da der Strahlstrom normalerweise kontinuierlich betrieben wird, ist es schwierig diskrete Pixel zu drucken.

2.3 Elektronenstrahlstrukturierung

2.3.1 Wechselwirkungen von Elektronen mit Festkörpern

Das Grundprinzip jedes elektronenstrahltechnologischen Prozesses ist das Einwirken eines Elektronenstrahls auf eine zu bearbeitende Substanz. In einer Elektronenkanone wird dazu ein Elektronenstrahl erzeugt und in der Prozesskammer zum behandelnden Material geführt. Treffen die beschleunigten Elektronen auf den Werkstoff werden sie innerhalb der sogenannten Elektronenstreubirne entweder elastisch gestreut oder verlieren ihre kinetische Energie durch unelastische Stöße. Das Prinzip der Elektronenstrahlstrukturierung beruht auf der Nutzung der dabei entstehenden Energie. In Abbildung 2.17 ist die Elektronenstreubirne mit den wichtigsten Wechselwirkungsprozessen dargestellt.

Sekundärelektronen

Sekundärelektronen entstehen durch unelastische Stöße der Primärelektronen mit der Atomhülle des Probenmaterials. Alle am Auftreffort des Strahls emittierten Elektronen mit einer Energie ≤ 50 eV werden als Sekundärelektronen bezeichnet, wobei ihre wahrscheinlichste Energie im Bereich von 2–5 eV liegt [Rei13]. Die Sekundärelektronenemission erfolgt lediglich aus einer dünnen Oberflächenschicht von einigen Nanometern. Wie in Abbildung 2.18 ersichtlich, hängt die Sekundärelektronenausbeute vor allem von der Beschleunigungsspannung und dem Probenmaterial ab. Ist die Energie der Primärelektronen sehr hoch, steigt auch deren Eindringtiefe, wodurch jedoch die Austrittswahrscheinlichkeit der Sekundärelektronen wieder abnimmt [Czi13]. Bei Materialien mit kleiner Ordnungszahl kann der Elektronenstrahl tief eindringen. Ist die Ordnungszahl größer, erhöht sich ebenso die Streuwahrscheinlichkeit, was zu vorrangigen Wechselwirkungsprozessen nah an der Oberfläche führt. Bei Elektronenstrahlprozessen, bei denen die Probe hohe Temperaturen erreicht, kommt es ebenso zu einer Emission thermischer Elektronen. Ihre Emissionsdichte wird durch die Temperatur des Materials und die Probeneigenschaften bestimmt [SHP76].

Rückstreuelektronen

Rückstreuelektronen sind Primärelektronen, die aufgrund von Vielfachstreuung unterschiedlich viel Energie verloren haben. Sie treten aus der Oberfläche im Einwirkungsbereich des Primärelektronenstrahls aus, wobei der Durchmesser dieser Austrittsfläche deutlich größer als der Strahldurchmesser ist. Das Energiespektrum der Rückstreuelektronen deckt den Bereich von >50 eV bis zur Energie der Primärelektronen ab [Rei13]. Die Anzahl, das Energiespektrum und die Richtung der rückgestreuten Elektronen werden neben dem Strahlauftreffwinkel hauptsächlich durch die Ordnungszahl des Probenmaterials bestimmt.

Röntgenstrahlung und Auger-Elektronen

Eine weitere Folge der unelastischen Streuprozesse der Elektronen ist die Entstehung von Röntgenstrahlung. Sie besteht aus zwei Komponenten, der Bremsstrahlung und der charak-

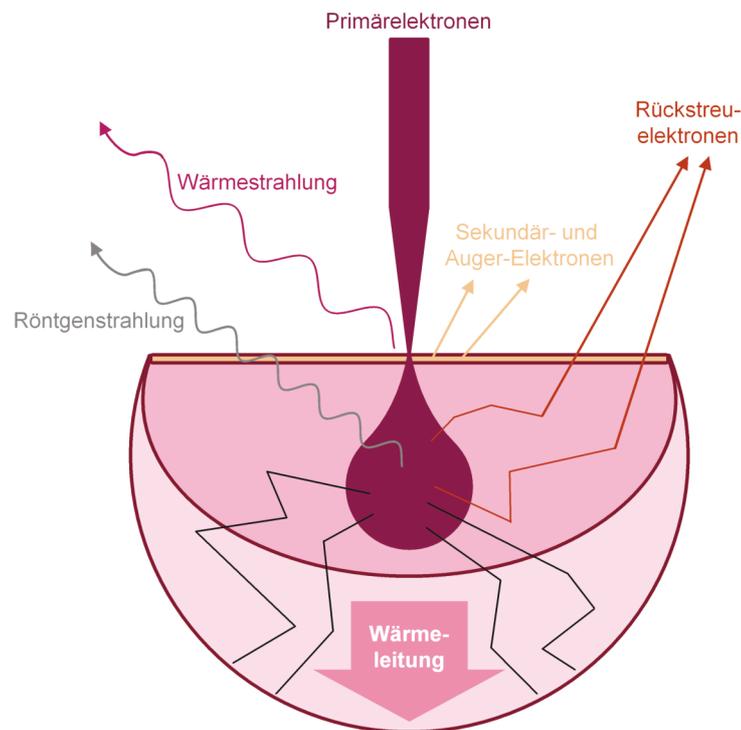


Abbildung 2.17: Elektronenstreubirne mit den Wechselwirkungen zwischen auftreffendem Elektronenstrahl und einem Festkörper, nach [SHP76].

teristischen Röntgenstrahlung [Dem16]. Bremsstrahlung entsteht durch die Abbremsung der auftreffenden Elektronen im Material und weist eine kontinuierliche spektrale Energieverteilung auf. Durch Anregung und Ionisation von inneren Atomschalen des Festkörpers entsteht elementspezifische, charakteristische Röntgenstrahlung. Wird die Energie nicht in Form eines Röntgenquants frei, sondern stattdessen auf ein anderes Hüllenelektron übertragen, verlässt dieses die Probe als sogenanntes Auger-Elektron mit einer ebenfalls für das Material charakteristischen Energie.

Wärmeleitung und -strahlung

Der größte Anteil der Strahlenergie wird bei der Wechselwirkung der Elektronen mit dem Festkörper in Wärme umgesetzt. Ein Teil davon wird durch Wärmeleitung oder -strahlung vom eigentlichen Prozessort wieder abgegeben. Die Anteile der jeweiligen Komponenten werden durch den verwendeten Werkstoff und die eingebrachte Leistung bestimmt. Bei thermischen Bearbeitungsprozessen wie Schweißen ist die Wärmestrahlung vernachlässigbar und die thermischen Energieverluste werden größtenteils durch die Wärmeleitung bestimmt. Bei Prozessen wie dem Verdampfen hochschmelzender Werkstoffe ist der Verlust durch Wärmestrahlung weitaus bedeutender [SHP76]. Elektronenstrahlunterstützte Bildgebungs- oder Analysesysteme, wie z. Bsp. Rasterelektronenmikroskope arbeiten bei so geringen Leistungseinträgen, dass die thermische Leitfähigkeit der Probe ausreicht um eine signifikante Erwärmung zu verhindern [Rei13].

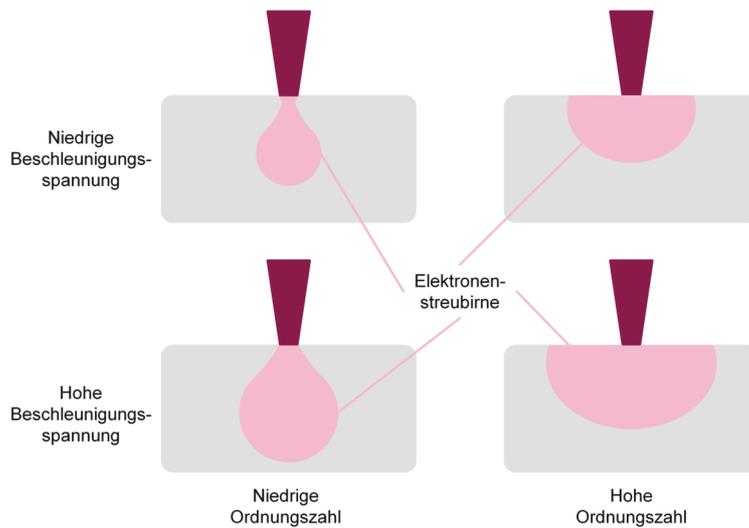


Abbildung 2.18: Querschnitt durch den Wechselwirkungsbereich einer Probe in Abhängigkeit von Beschleunigungsspannung und Ordnungszahl, nach [Rei13].

Elektronenreichweite, Leistung und Leistungsdichte

Die auftreffenden Strahlelektronen wechselwirken auf elastische und unelastische Weise mit dem Probenmaterial. Da ihre Masse im Vergleich zu den Atomen bzw. Molekülen des Festkörpers sehr klein ist, verlieren sie bei jedem Stoß nur einen geringen Teil ihrer Energie. Es bedarf folglich einer Vielzahl an Stößen bis die Elektronen ihre Energie in einer bestimmten Tiefe vollständig abgegeben haben. Der Abstand von dieser Tiefe im Material zur Probenoberfläche wird als Elektronenreichweite bezeichnet [Ard62]. Die Reichweite wird allein über die Energie der auftreffenden Elektronen und die Dichte des Materials bestimmt (siehe auch Abbildung 2.18).

Nach [Ard62] bzw. [SHP76] lässt sich die Reichweite R in cm für Elektronenstrahlenwendungen mit Beschleunigungsspannungen U_B in Volt zwischen 10 000 V und 100 000 V in einem Material mit der Dichte ρ in $[\text{g}/\text{cm}^3]$ näherungsweise wie folgt bestimmen:

$$R \approx 2,1 \cdot 10^{-21} \cdot U_B^2 / \rho \quad (2.3)$$

Bei einer typischen organischen Schicht, wie sie üblicherweise bei OLEDs genutzt wird (mit $\rho = 1,45 \text{ g}/\text{cm}^3$), beträgt die Reichweite für Elektronen mit einer Energie von 10 keV etwa $2,1 \mu\text{m}$. Elektronen mit 1 keV Energie dringen hingegen nur etwa 40 nm tief in die Schicht ein. Wie Abbildung 2.19 veranschaulicht, ist die Energieabsorption über die gesamte Reichweite nicht gleichmäßig verteilt, sondern erreicht ein Maximum, bevor sie auf null abfällt. Unabhängig von der konkreten Dichte des Materials kann in dieser Darstellung ebenso die absorbierte Leistungsdichte in Abhängigkeit von der Flächenmasse, also dem Produkt aus Dichte und Eindringtiefe abgelesen werden.

Die Leistung P des Elektronenstrahls ergibt sich als Produkt der Beschleunigungsspannung

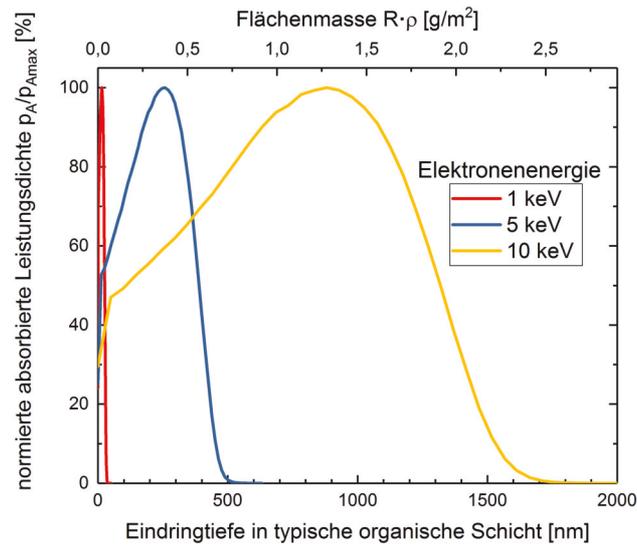


Abbildung 2.19: Relative absorbierte Leistungsdichte in Abhängigkeit von der Eindringtiefe der Elektronen in einer typischen organischen Schicht bzw. der Flächenmasse.

U_B und des Strahlstroms I_B :

$$P = U_B \cdot I_B \quad (2.4)$$

Die Stromdichte j_B am Auftreffort des Elektronenstrahls wird durch das Verhältnis aus Strahlstrom und Brennfleckfläche A_F mit einem Strahldurchmesser d_F beschrieben:

$$j_B = \frac{I_B}{A_F} = \frac{4I_B}{\pi d_F^2} \quad (2.5)$$

Die innerhalb des Volumens V der Elektronenreichweite R absorbierte Leistung, also die Leistungsdichte p_a in der Probe, ergibt sich dann wie folgt:

$$p_a = \frac{P}{V} = \frac{\eta_a \cdot U_B \cdot j_B}{R} \quad (2.6)$$

Dabei ist η_a das Verhältnis aus absorbierter zu auftreffender Strahlleistung.

Monte Carlo Simulation

Die Elektronenstreuung in verschiedenen Materialien kann mit hinreichend guter Genauigkeit auch modelliert werden. Dazu nimmt man an, dass die Elektronen kontinuierlich abgebremst werden, während eine elastische Streuung auftritt. Zur Berechnung werden dazu Monte-Carlo-Techniken eingesetzt, bei denen eine große Anzahl von zufälligen Elektronen simuliert wird. Dabei erfolgt die Berechnung schrittweise, d.h. aus den Koordinaten des jeweils letzten Streupunkts wird der nächste Streupunkt berechnet. Die Strecke, die ein Elektron zwischen zwei elastischen Streuprozessen zurücklegt, wird aus der mittleren freien Weglänge $\Lambda_{Elektron}$

bestimmt, die gegeben ist durch:

$$\Lambda_{Elektron} = \frac{A}{N_A \cdot \rho \cdot \sigma_{Elektron}} \quad (2.7)$$

mit dem Atomgewicht A und der Dichte ρ des Schichtmaterials, der Avogadro-Konstante N_A und dem Streuquerschnitt $\sigma_{Elektron}$. Der Streudurchmesser wird entsprechend des hinterlegten Streumechanismus berechnet, wobei in allen Simulationen dieser Arbeit die Mott-Streuung ausgewählt wurde. Die schrittweise Berechnung der Trajektorien wird solange fortgesetzt, bis das Elektron die Probe verlässt oder ihre gesamte kinetische Energie abgeben hat.

Die im Rahmen dieser Arbeit genutzte Software heißt *CASINO*¹. Die Eingabe in solch eine Software erfordert Parameter wie die Elektronenenergie, den Strahldurchmesser, Schichtdicken und -dichten. Zur Berechnung des Eindringverhaltens der Elektronen wurde im dargestellten Beispiel ein Siliziumsubstrat ausgewählt und dessen Dichte mit $2,336 \text{ g/cm}^3$ angegeben. Die Elektronenenergie wurde auf 20 keV bestimmt und ein Strahldurchmesser von 10 nm vorgegeben. Zur Kurvenanpassung können eine Gauß-Energieverteilung oder auch andere Funktionen genutzt werden. Um eine gute Statistik zu erhalten, muss die Energiedeposition für eine große Anzahl von Elektronen (üblicherweise 100.000 oder mehr) simuliert werden. In Abbildung 2.20 ist die Ausgabe der Simulation als grafische und quantitative Darstellung des Energieverlusts der Elektronen dargestellt. Das Bild links zeigt für 1000 Elektronen beispielhafte Trajektorien, die durch die Simulation berechnet wurden. Blau sind dabei die Bahnen der absorbierten, rot die Bahnen der rückgestreuten Elektronen markiert. Die quantitative Berechnung geschieht dann mit einer höheren Anzahl von Elektronen (hier 100.000) und liefert tiefenabhängig die Anzahl der wechselwirkenden Elektronen. Damit kann der Anteil der wirksamen Elektronen in einer gewählten Tiefe und die Reichweite der Elektronen in einer beliebigen Schicht (unabhängig der Einschränkungen wie in Gleichung 2.3) bzw. in einem definierten Schichtstapel bestimmt werden.

2.3.2 Thermische Mikrobearbeitung

Treffen beschleunigte Elektronen auf einen Festkörper wird der größte Teil ihrer kinetischen Energie in Wärmeenergie umgewandelt. Diese erzeugte Wärme lässt sich gut zum Materialabtrag bzw. zur thermisch ausgelösten strukturellen oder chemischen Materialveränderung nutzen.

Prozessführung

Die Art des durchzuführenden Prozesses bestimmt die Leistungsdichte des verwendeten Elektronenstrahls. Die Leistungsdichte auf der Materialoberfläche kann durch den Strahldurchmesser, die Beschleunigungsspannung und den Strahlstrom eingestellt werden (siehe auch Gleichung 2.6). Die Absorption der eingebrachten Leistung erfolgt innerhalb der Elektronenreichweite R . In Prozessen mit relativ hoher Leistungsdichte wird Material nur innerhalb

¹Das Akronym *CASINO* steht für Monte Carlo simulation of electron trajectory in solids.

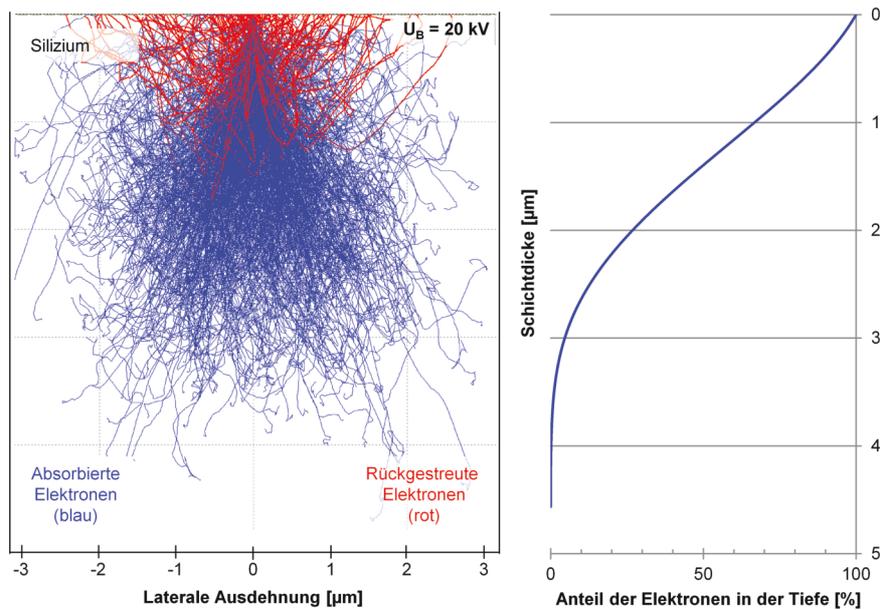


Abbildung 2.20: Monte Carlo Simulation der Elektronentrajektorien in Silizium bei einer Elektronenenergie von 20 keV. Das Diagramm zeigt als quantitatives Ergebnis der Simulation den wirksamen Anteil an Elektronen in der Tiefe.

des Strahldurchmessers auf eine hohe Temperatur erhitzt und dadurch geschmolzen oder verdampft. Voraussetzung dafür ist, dass die Strahleinwirkzeit so klein ist, dass die Wärme von ihrem Entstehungsort nicht nennenswert durch Wärmeleitung in die Umgebung abgeflossen ist. In diesem Fall der quasiadiabatischen Aufheizung ist die räumliche Temperaturverteilung annähernd durch die räumliche Verteilung der absorbierten Leistungsdichte bestimmt. Bei geringerer Leistungsdichte und damit verbundener längerer Strahleinwirkzeit steigt der Einfluss der Wärmeleitung. Die entstehende räumliche Temperaturverteilung hängt dann von der zugeführten Strahlleistung und der Wärmeleitfähigkeit des Materials ab.

Abhängig vom dominierenden thermischen Effekt können verschiedene technologische Ziele erreicht werden [Oka14]. Durch Phasenumwandlung im festen Zustand werden Härten und Oberflächenveredlungen realisiert. Der Abtrag von Material mittels Sublimation oder Verdampfung wird für Bohr-, Fräs- oder Gravieranwendungen genutzt. Mikroschweißbearbeitung kann infolge des Schmelzens erfolgen.

Weiterhin ist es möglich, durch die thermische Wirkung des Elektronenstrahls eine dünne Schicht auf einem Substrat an einem vorgegebenen Ort abzutragen und damit zu strukturieren. Im Gegensatz zur Bearbeitung kompakter Körper müssen die Prozessparameter derart gewählt werden, dass ein selektiver Abtrag der Schicht ohne Schädigung des Substrats möglich wird. Auch wenn bei der Dünnschichtbearbeitung üblicherweise mit relativ niedrigen Beschleunigungsspannungen ($<50 \text{ keV}$) gearbeitet wird, erfolgt die Energieabsorption zum überwiegenden Teil im Substrat. Eine Begrenzung der Elektronenreichweite auf die Schichtdicke würde Energien im Bereich weniger keV erfordern. Dies ist für technische Anwendungen allerdings ungeeignet, da es verschlechterte Strahleigenschaften mit sich bringt.



Abbildung 2.21: Effekte der Elektronenstrahlbearbeitung dünner Schichten mit zunehmender Bearbeitungsenergie, nach [SHP76].

Die Effekte der Dünnschichtbearbeitung sind in Abbildung 2.21 für einen schnell abgelenkten Elektronenstrahl mit steigender Leistungsdichte veranschaulicht und ausführlich in [SHP76] diskutiert. Bei einer sehr kleinen übertragenen Energie wird keine Bearbeitungswirkung oder Veränderung der Schichteigenschaften erreicht (a). Mit zunehmender Energieeinstrahlung entstehen reversible oder irreversible Veränderungen in den strukturellen Eigenschaften der Schicht, ohne dass jedoch ein Schichtabtrag erfolgt (b). Erreicht die eingebrachte Energie einen Wert, die zum Erhitzen der Schicht auf ihre Schmelztemperatur führt, setzt der Schichtabtrag ein. Die aufgeschmolzene Schicht zieht sich unter der Wirkung der Oberflächenspannung zusammen, sodass zunächst schichtfreie Inseln entstehen (c). Das übrige Material bildet zunehmend Tröpfchen (d), bevor eine weitere geringfügige Erhöhung der eingestrahelten Energie zu einem durchgehend schichtfreien Bereich führt (e). Eine fortwährende Energiesteigerung führt vorerst zur Verbreiterung der Abtragspur und schließlich zum Schmelzen und zum Abtrag des Substratmaterials. Dabei kann es beim Erweichen des Substratwerkstoffs zu Blasenbildung und Aufwölbungen der Substratoberfläche kommen (f). Platzen die Blasen, beginnt das Substratmaterial zu verdampfen (g). Ist die Energieübertragung sehr hoch und genügend schnell kann der Abtrag des Substratmaterials auch durch Eruption schmelzflüssiger Tröpfchen geschehen (h). Typische Erscheinungen beim Schichtabtrag sind die Bildung von Schichttröpfchen und Randwülsten. Ob und in welchem Ausmaß diese auftreten bzw. welchen Durchmesser die Tröpfchen annehmen, wird maßgeblich durch die Oberflächenspannung des flüssigen Schichtmaterials und die Schichtdicke bestimmt.

Vorteile der Elektronenstrahlbearbeitung

Im Vergleich zu anderen thermischen Bearbeitungsverfahren wie der Laserbearbeitung, ergeben sich zahlreiche Vorteile der Elektronenstrahlbearbeitung aus der Charakteristik des Elektronenstrahls [LS16].

Kleiner Strahldurchmesser

Die elektromagnetische Fokussierung des Strahls erlaubt extrem kleine Strahldurchmesser, die gewöhnlich im Mikrometerbereich liegen. Eine Fokussierung ist bei entsprechend geringen Strahlstromstärken auch bis in den Nanometerbereich möglich.

Hochtemperaturbearbeitung

Zusätzlich zu dem extrem kleinen Strahldurchmesser kann der Elektronenstrahl mit großen Beschleunigungsspannungen betrieben werden, womit wiederum sehr hohe Leistungsdichten (bis zu 10^{13} W/m²) [Sch64] erreicht werden können. Hohe Leistungsdichten ermöglichen eine effektive, genaue und hochauflösende Bearbeitung.

Einstellbare Energieverteilung in der Tiefe

Allein die Beschleunigungsspannung bestimmt die Eindringtiefe der Elektronen in einem festgelegten Material. Damit kann der Wärmeeintrag innerhalb des Werkstücks auch in großer Tiefe erfolgen, was die Realisierung von tiefen Schweißnähten oder auch Löchern mit hohen Aspektverhältnissen möglich macht.

Schnelle Strahlablenkung

Elektronen besitzen ein hohes Ladung-zu-Masse-Verhältnis. Daher kann die Richtung der Elektronenflugbahn leicht durch elektrostatische und elektromagnetische Kräfte gesteuert und Ablenkgeschwindigkeiten im kHz-Bereich realisiert werden. Außerdem ist es möglich, einen Elektronenstrahl gepulst zu betreiben. Eine synchronisierte Ablenkung mit der Pulsoszillation ermöglicht zum Beispiel das Bohren einer großen Anzahl von Mikrolöchern mit hoher Geschwindigkeit und hoher Genauigkeit. Auch komplexe Muster können hochautomatisiert durch den Elektronenstrahl abgefahren werden.

2.3.3 Nichtthermische Mikrobearbeitung

Beim Auftreffen von beschleunigten Elektronen mit einer kleineren Leistung als die in der zuvor beschriebenen Anwendung der thermischen Bearbeitung, kann eine strukturelle Veränderung des Materials durch die strahlenchemische oder strahlenphysikalische Wirkung des Elektronenstrahls bewirkt werden. Damit können durch lokalisierte Einwirkung der Elektronen Strukturen auf Oberflächen erzeugt werden. Die nichtthermischen Bearbeitungseffekte lassen sich bezüglich der genutzten Wirkung des Elektronenstrahls in drei Gruppen unterteilen: Energieübertragung durch strahlenchemische Effekte, Impulsübertragung durch Stoßeffekte und Ladungsübertragung durch Effekte elektrostatischer Felder bzw. Kräfte.

Hauptanwendungsgebiet solcher Verfahren ist die Mikroelektronik, da die Realisierung von submikroskopischen Strukturen ermöglicht wird. Andere Einsatzgebiete sind die Sterilisation und Desinfektion, Polymermodifikation, Lackhärtung oder Oberflächenaktivierung.

Strahlenchemische Effekte

Bei der Absorption der Elektronenenergie im bearbeiteten Material können durch Anregung und Ionisation der Moleküle strahlenchemische Reaktionen ausgelöst werden. Diese Reaktionen schaffen neue Verbindungen oder andere Bindungsverhältnisse, die im bestrahlten Material wiederum zu veränderten chemischen oder physikalischen Eigenschaften führen können [SHP76]. Zur Anregung der Moleküle können bei elektronenstrahltechnischen Prozessen nicht nur die Elektronen des Elektronenstrahls selbst, sondern auch die bei der Ionisation freigesetzten Elektronen und die thermische Energie beitragen. Die Art der Veränderungen wird neben der übertragenen Energie wesentlich durch den molekularen Aufbau der Verbindung bestimmt. Da für viele Stoffe die molekulare Beweglichkeit sehr eingeschränkt ist, beschränkt sich die strahlenchemische Veränderung auf den Ort der Energieumsetzung.

Ein bekanntes Beispiel für die strahlenchemische Wirkung ist die Elektronenstrahlolithografie. Die Elektronenbelichtung des elektronenempfindlichen Lacks führt dabei im einfachen Fall des Positivlacks zum Abbau komplexer Moleküle in kleinere Fragmente, die ein niedrigeres Molekulargewicht als die ursprüngliche Verbindung besitzen. In Negativlacken bewirkt die Elektronenbelichtung zunächst eine zunehmende Polymerisation, also die Verbindung gleichartiger Molekülen zu Kettenmolekülen. Mit zunehmendem Polymerisationsgrad steigt auch die Quervernetzung der Polymerketten, was in einem erhöhten mittleren Molekulargewicht resultiert. Das Molekulargewicht bestimmt das Lösungsverhalten der Verbindungen in Entwicklern. Die im Positivlack erzeugten Fragmente mit niedrigerem Molekulargewicht können somit durch den Lösungsmittelentwickler entfernt werden, während die vernetzten Moleküle im Negativlack für den Entwickler weniger löslich sind [MR97]. Mit sehr hochauflösender Elektronenstrahltechnik und empfindlichen Elektronenlacken können so Strukturen im Sub-10 nm-Bereich erzeugt werden [Vieoo].

Stoßeffekte

In idealen Festkörpern haben Atome eine definierte räumliche Zuordnung und sind dabei mit einer bestimmten Energie an ihren Gitterplatz gebunden. Durch den Stoß mit beschleunigten Elektronen wird auf die Teilchen ebenso Energie übertragen. Ist diese kleiner als die Bindungsenergie, wird sie über verschiedene Wechselwirkungen an das Gitter abgegeben. Überschreitet sie jedoch die Bindungsenergie des Teilchens, so kann es seinen Gitterplatz verlassen. Es entsteht ein Defekt in Form eines unbesetzten Gitterplatzes und eines irregulär ins Gitter eingebauten Teilchens. Da von der Gitterstruktur die Bindungszustände der Valenzelektronen abhängen, können durch den eingebrachten Defekt elektrische oder optische Eigenschaften des Festkörpers beeinflusst werden.

Ladungseffekte

Bei der Bearbeitung eines elektrisch isolierenden Körpers mit einem Elektronenstrahlprozess wird abhängig von Stromdichte, bestrahlter Fläche und Strahlzeit elektrische Ladung übertragen. Durch Sekundärelektronenemission und Rückstreuung verlässt ein Teil der Ladungsmenge das Material wieder, allerdings verbleibt innerhalb der Elektronenreichweite eine Ladung. Abhängig vom bearbeiteten Material, Oberflächenbeschaffenheit und Strahleinfallswinkel verbleibt am Einwirkort lokalisiert eine Ladung, die sowohl negativ als auch positiv sein kann. Die damit erzeugten Ladungsstrukturen können gegebenenfalls durch Folgeprozesse in reelle Strukturen umgesetzt werden.

3 Zielsetzung und Lösungsansatz

3.1 Ziele dieser Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung von Möglichkeiten der Elektronenstrahlstrukturierung im Bereich der organischen Elektronik. Die Wirkung beschleunigter Elektronen auf organische Materialien sollen dabei charakterisiert und Einsatzmöglichkeiten für derartige Verfahren diskutiert werden. Weiterhin soll ein alternatives Strukturierungskonzept entwickelt werden, dass die Möglichkeit bietet, ein OLED-Farbdisplay mithilfe eines Elektronenstrahlprozesses herzustellen.

Die Auswahl der konkreten Experimente und diskutierten Schwerpunkte leiten sich aus den folgenden Thesen ab, die die konkreten Fragestellungen und zu untersuchenden Aspekte der Arbeit definieren:

- Treffen beschleunigte Elektronen auf einen Festkörper, können infolge der ausgelösten Wechselwirkungen Veränderungen in den Materialien entstehen. Welche strukturellen Veränderungen entstehen durch den Elektronenbeschuss in organischen Schichten und können diese spektroskopisch charakterisiert werden?
- Eine Elektronenstrahlbehandlung mit vernachlässigbarem thermischen Einfluss bewirkt sowohl in einzelnen, organischen Schichten als auch in einer kompletten OLED strukturelle Veränderungen. Lassen sich die Veränderungen anhand der elektrischen und optischen Eigenschaften der Bauelemente charakterisieren? Hängt die Veränderung dabei von der angewandten Elektronendosis ab?
- Eine Elektronenstrahlstrukturierung mit sehr kleinen Leistungen bietet die Möglichkeit, die Elektroneneinwirkung stark lokal zu begrenzen. Treten optischen Veränderungen infolge des Elektronenbeschusses in OLEDs ebenso nur lokal bei Interaktion mit Elektronen auf? Unter welchen Bedingungen hat diese Art der Elektronenstrahlbearbeitung das Potential für eine hochauflösende Strukturierungsmethode?
- Eine thermische Elektronenstrahlstrukturierung mit größeren Leistungen kann für einen physikalischen Abtrag von Material genutzt werden. Können auch organische Schichten thermisch strukturiert werden und welche Strukturbreiten sind dabei realisierbar? Welche Auswirkungen hat eine lokale Verdampfung von organischem Material auf darunterliegende Schichten?

- Industriell etablierte Verfahren für die Realisierung eines OLED-Farbdisplays sind die strukturierte Bedampfung durch Schattenmasken bzw. der Einsatz von Farbfiltern zusammen mit einer weißen OLED. Ist es möglich, durch Nutzung der Elektronenstrahlstrukturierung ein OLED-Farbdisplay herzustellen, das gegenüber dem Stand der Technik verbesserte Eigenschaften aufweist?

Der experimentelle Teil der Arbeit gliedert sich in drei Abschnitte, in denen die verschiedenen Strukturierungskonzepte für organische Schichten und OLEDs untersucht werden. Der einfachste Fall, die Elektronenstrahlbearbeitung von organischen Einzelschichten, wird in Kapitel 5.1 behandelt. Dabei werden mithilfe von spektroskopischen Untersuchungen die Materialveränderungen in den organischen Schichten nach dem Elektronenbeschuss charakterisiert. Die elektrische Charakterisierung elektronenstrahlbehandelter Schichten, im speziellen Fall einer lochleitenden organischen Schicht wird mithilfe von sogenannten Hole-Only-Devices realisiert. Die Erweiterung der Elektronenstrahlbearbeitung auf OLEDs wird in Kapitel 5.2 beschrieben. Dazu erfolgen elektro-optische Untersuchungen von OLEDs, bei denen einzelne organische Schichten oder der gesamte Schichtstapel durch eine Elektronenstrahlbehandlung verändert wurden. Zusätzlich wird gezeigt, wie die Veränderung durch die Elektronenstrahlbehandlung für eine hochauflösende Graustufenstrukturierung genutzt werden kann. Der dritte Teil der Experimente in Kapitel 5.3 beschreibt die thermische Elektronenstrahlstrukturierung von organischen Schichten. Dazu werden die thermischen Bedingungen eines solchen Strukturierungsprozesses durch eine Simulation berechnet und dann die Ergebnisse der tatsächlichen Strukturierung mit den Simulationsergebnissen verglichen. Zuletzt wird die entwickelte Strukturierungsmethode angewendet, um unter Ausnutzung des Mikrokavität-Effekts farbige OLEDs herzustellen.

Integriert man diese Mikrokavität-OLEDs in den Farben Rot, Grün und Blau in eine geeignete Display-Architektur, wird es prinzipiell möglich, ein OLED-Farbdisplay mithilfe von Elektronenstrahlstrukturierung herzustellen. Das zugrundeliegende Prinzip der Mikrokavität-OLEDs und eine Abschätzung zur Steigerung der Effizienz wird im folgenden Kapitel erläutert.

3.2 Prinzip Mikrokavität-OLED

Top-emittierende OLEDs werden üblicherweise als Mikroresonator oder Mikrokavität beschrieben [Dem18]. Grund dafür sind die beiden Elektroden, die wie zwei parallele Spiegel ein Fabry-Pérot-Interferometer bilden. Dabei ist eine Elektrode opak, die andere halbdurchlässig. Die Dicke des organischen Schichtstapels definiert den optischen Abstand zwischen den Elektroden und damit die Resonatorlänge. Entsprechend dieser eingestellten Resonatorlänge wird die Extraktion bestimmter Wellenlängen begünstigt, während das übrige Licht des Spektrums unterdrückt wird. Zusätzlich bestimmt die Reflektivität der Elektroden die Güte der Mikrokavität. Beeinflusst werden kann der Reflexionsgrad über die Dicke der Elektroden und eine geeignete Materialauswahl [Bec97].

Im Anwendungsfall von monochromen Displays kann der Mikrokavitätseffekt als Vorteil angesehen werden, da der Schichtstapel und die Elektroden exakt auf die gewünschte Wel-

lenlänge optimiert werden können. Allerdings ist diese Optimierung auf einen bestimmten Betrachtungswinkelbereich beschränkt. Die optische Kavität bedingt gleichzeitig eine spezifische Abstrahlcharakteristik, die gerade bei Displayanwendungen berücksichtigt werden muss. Bei Vollfarb-Displays, die aus einer weißen OLED und Farbfiltern bestehen, wird das Problem noch komplexer, da der Resonatoreffekt für mehrere getrennte Wellenlängen berücksichtigt und das Design entsprechend angepasst werden muss.

Als weitere Besonderheit bei Mikrokavität-OLEDs gilt es zu beachten, dass die Rekombinationszone der OLED etwa im Maximum der Resonatorschwingung zu positionieren ist [LCS08]. Da die Resonanz nicht gleichverteilt über die gesamte Länge der Kavität auftritt, müssen sowohl die Schwingungsmoden als auch deren Maxima für die Lichtextraktion berücksichtigt werden. Abbildung 3.1 verdeutlicht die Situation. Zur Nutzung der Grundschwingung sollte die Rekombinationszone idealerweise in der Mitte der Kavität positioniert werden. Möchte man die erste Oberschwingung ausnutzen, liegen die Maxima bei einem Viertel bzw. Dreiviertel der Resonatorlänge.

Im Fall der weißen OLED, die aus einer blauen und einer gelben Emissionsschicht besteht, wird die Kavität mittels der Gesamtdicke des Schichtstapels so gewählt, dass das Maximum der Schwingung zwischen den charakteristischen Wellenlängen der beiden Emittoren liegt. Die Variation der Resonatorlänge ermöglicht die Einstellung der Farbtemperatur von warmem bis zu kaltem Weiß.

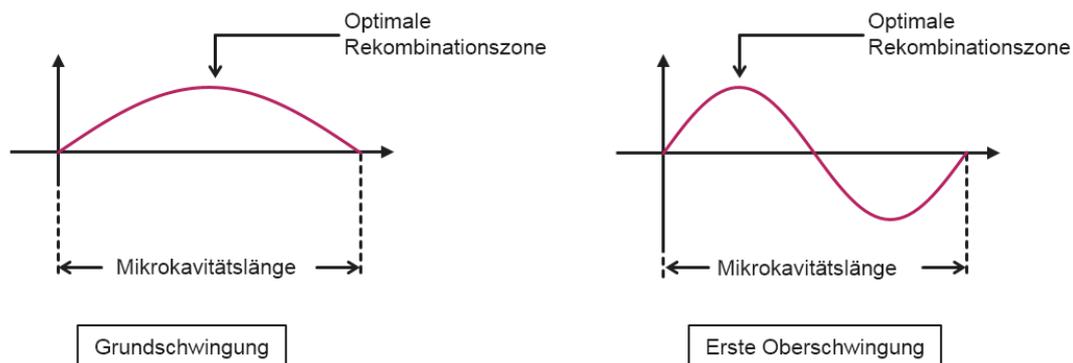


Abbildung 3.1: Darstellung der Grundschwingung und ersten Oberschwingung innerhalb einer Mikrokavität-OLED und der jeweiligen optimalen Lage der Rekombinationszone für maximale Lichtauskopplung, nach [Kar14].

Das Prinzip der Mikrokavität-OLED ist allgemein bekannt und wird intensiv bei allen top-emittierenden OLEDs zur Steigerung der Effizienz [Dodo4; Ju11] bzw. des Kontrasts [PKPo8], zur Farbdefinition [TTT99; PWK03] und zur spektralen Verengung [Bul98; Dod96] genutzt. Vorwiegend wird die Kavität jedoch nur für eine einzelne spezielle Farbe optimiert oder die weiße OLED für die Anwendung von Farbfiltern abgestimmt. Ein alternativer Ansatz besteht nun darin, einen einheitlichen Schichtstapel einer weißen OLED so auszulegen, dass durch Änderung der Resonatorlänge die RGB-Farben emittiert werden können. In der Anwendung bei einem Display könnte so prinzipiell der gleiche Schichtstapel einer weißen OLED für alle Pixel genutzt werden. Die einzelnen Pixel würden dann aber kein weißes Licht emittieren,

sondern nur den Teil des Spektrums, auf den ihre Kavität zentriert ist. In der Literatur finden sich Beispiele, in denen dieses Prinzip bereits gezeigt werden konnte. Zur Anpassung der Mikrokapazität wurden dazu allerdings zusätzliche optische Hilfsschichten eingesetzt. Diese können aus einer zusätzlichen Polymer- und Metallschicht auf der Kathode [Hou08], aus einer zusätzlichen ITO-Schicht [Ca007] oder aus einer zusätzlichen MoO₃-Schicht, die gleichzeitig als Lochinjektionsschicht dient [Liu11], bestehen. Anforderung an solch eine kavitätsdefinierende Schicht sind folgende drei Eigenschaften [Kar14]: sie sollte transparent sein, um die Emissionseigenschaften nicht zu verschlechtern, sie sollte hochleitfähig (loch- oder elektro-nenleitend) sein, um die elektrischen Eigenschaften nicht zu verschlechtern, und schließlich sollte sie gut strukturierbar sein, um einfach und rückstandslos die Dimensionen der Pixel in einem Display erzeugen zu können.

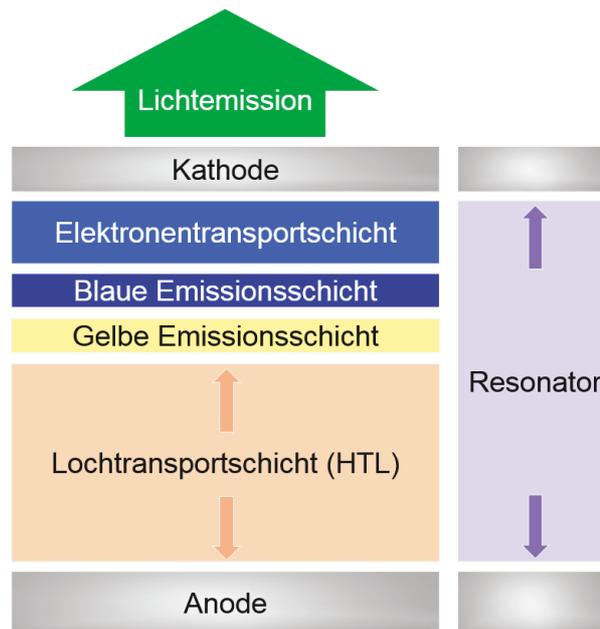


Abbildung 3.2: Prinzip der Ausbildung einer Kavität in einer OLED und Variation der Resonatorlänge durch Änderung der HTL-Dicke.

Der Ansatz, der in dieser Arbeit zur Anwendung kommen soll, beruht darauf, eine organische Schicht aus dem Schichtstapel der weißen OLED selbst zur Anpassung der Resonatorlänge zu nutzen. Ausgewählt wurde dazu die Lochtransportschicht, da sie zum einen transparent und zum anderen gut lochleitfähig ist. Noch dazu lässt sie sich gut strukturieren, da sie die erste organische Schicht auf den Metallelektroden ist. Das in dieser Form hier erstmalig gezeigte Prinzip ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Die beiden reflektierenden Elektroden der OLED bilden die Mikrokapazität. Die Dicke des Schichtstapels bestimmt die Resonatorlänge, wobei diese lediglich durch die Dicke der Lochtransportschicht verändert wird. Die gelben und blauen Emissionsschichten dienen der Erzeugung von weißem Licht. Mittels kavitätsselektiver Modenauswahl ist es nun möglich, aus dem Spektrum der weißen OLED verschiedene Farben auszukoppeln. Zur Untersuchung des Effekts können kommerzielle optische Simulationsprogramme (z. Bsp. Setfos FLUXiM) genutzt werden. Die OLED wird dabei als vertikaler

Schichtstapel mit Brechungsindizes und Extinktionskoeffizienten für die Wellenlängen des sichtbaren Bereichs von 380 bis 780 nm beschrieben und das sich in der OLED ausbreitende Lichtfeld aus Maxwell-Gleichungen durch Matrizenoptik berechnet. Die Simulationsparameter für die einzelnen Quellterme wurden aus Spektren von Photolumineszenz-Messungen ermittelt. Simuliert man nun den vorgestellten Schichtstapel mit variabler HTL-Dicke, zeigt sich, dass Lichtemission in einer Vielzahl an Farben möglich ist (Abbildung 3.3). Für die Realisierung eines RGB-Displays würde man beispielsweise 100 nm HTL für Rot, 160 nm HTL für Blau und 220 nm HTL für Grün auswählen. Dabei nutzt man für Rot die erste Oberschwingung und für Blau und Grün die zweite Oberschwingung der Mikrokavität. Vergleicht man die errechneten Effizienz- und Farbraumwerte der Mikrokavität-OLED mit der gleichen weißen OLED zusammen mit einem Farbfilter, so wird deutlich, dass man die Strahldichte auf das 3,7-fache steigern kann und gleichzeitig die Abdeckung des Farbraums vergrößert wird [Bod18].

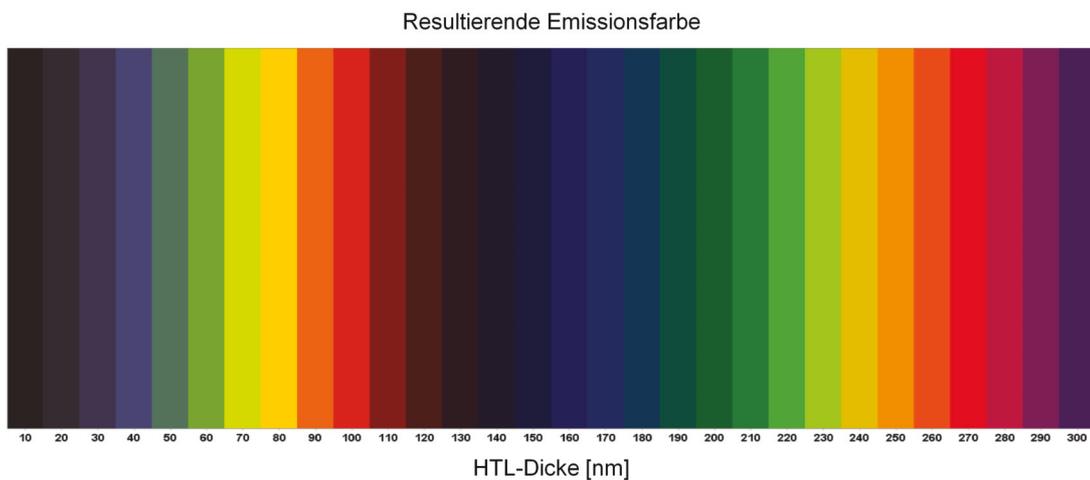


Abbildung 3.3: Resultierende Emissionsfarbe bei Variation der HTL-Dicke in einer Mikrokavität-OLED als Ergebnis der optischen Simulation.

Als Nachteil des Mikrokavität-Verfahrens kann das unausgewogene Verhältnis der Lichtintensitäten von Rot, Grün und Blau angesehen werden. Die Summe der RGB-Spektren ergibt Licht im warm-weißen Bereich mit den CIE-Farbkoordinaten $x = 0,46$ und $y = 0,45$. Für die Anwendung bei Displays wäre es erforderlich, die blauen Pixel im Vergleich zu den grünen und roten Pixeln bei einer relativ hohen Stromdichte zu betreiben, was sich aber insgesamt negativ auf die Lebensdauer der OLED auswirkt.

Ein anderes Problem kann die auftretende Winkelabhängigkeit der Emission bei Kavität-OLEDs sein. In den Simulationen ist zu beobachten, dass das Emissionsprofil der weißen Ausgangs-OLED eine leicht nach vorn ausgeprägte, aber dennoch Lambert-ähnliche Form annimmt. Die Profile für Blau und Grün sind durch die Nutzung der zweiten Oberschwingung in Vorwärtsrichtung ausgeprägt, bei Rot breitet sich das Licht dominanter in den $\pm 45^\circ$ -Richtungen aus. Aufgrund dieser unterschiedlichen Eigenschaften ändert sich mit der Summe der RGB-Spektren auch der damit verbundene Farbeindruck unter verschiedenen Betrachtungswinkeln. Durch die Simulation kann abgeschätzt werden, dass innerhalb eines relativ engen Win-

kelbereichs von etwa $\pm 10^\circ$ eine Farbstabilität realisierbar ist, die mit einer Änderung der CIE Farbkoordinaten von $x, y \pm 0,025$ einher geht. Im Vergleich zum gängigen Farbfilterverfahren ist dies keine Verschlechterung, da dort aufgrund der dicken Farbfilterschichten ($\approx 1-2 \mu\text{m}$), die sich auf potentiell noch dickeren Verkapselungs- und Kleberschichten befinden ($\approx 0,5-8 \mu\text{m}$), ebenso nur kleine Betrachtungswinkel ohne Farbveränderung möglich sind.

Die beschriebenen Einschränkungen können prinzipiell durch Optimierung des OLED-Schichtstapels, d.h. Anpassung der Materialien und Schichtdicken verbessert werden. Zur Verbesserung des RGB-Gleichgewichts im Emissionsspektrum sollte das anfängliche weiße Spektrum einen stärker ausgeprägten blauen Peak aufweisen. Außerdem gilt es zu prüfen, ob es in Bezug auf die Winkelstabilität der Farben günstiger ist, einen Ansatz zu wählen, bei dem ausschließlich die zweite Oberschwingung in der Kavität genutzt wird.

4 Methodische Untersuchungen und Charakterisierung

4.1 OLED-Testsubstrate

4.1.1 Aufbau und Layout

Die in dieser Arbeit verwendeten Proben bestehen im Wesentlichen aus Silizium-Substraten, die mit metallischen und organischen Schichten entsprechend des Layouts in Abbildung 4.1 beschichtet wurden. Die Silizium-Substrate sind aus einem kommerziell erhältlichen $\langle 100 \rangle$ -Wafer geschnitten und haben eine Dicke von $725 \mu\text{m}$. Die vier Anodenanschlüsse, meist aus Aluminium, erlauben ein separates Kontaktieren der vier Testdioden. Auf ihnen befinden sich streifenförmig die organischen Schichten und die transparente Kathode. Bei Kontaktierung erfolgt die Lichtemission an den überlappenden Stellen von Anode und Kathode nach oben, d.h. es entsteht eine top-emittierende OLED.

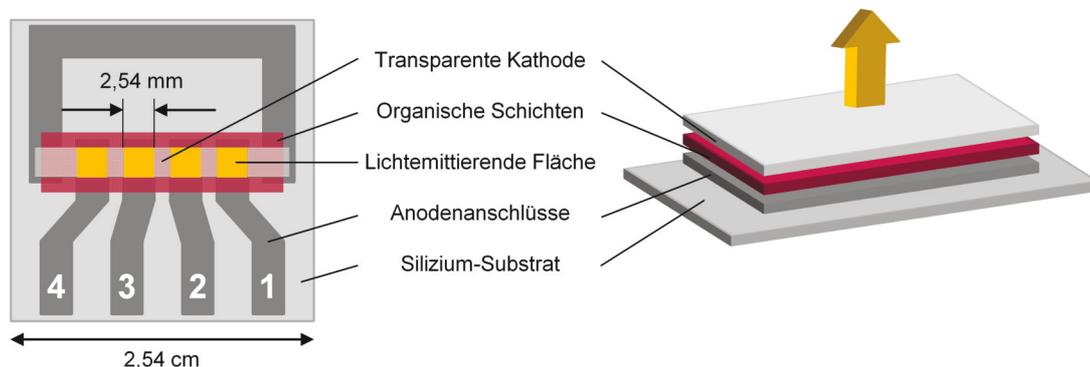


Abbildung 4.1: Layout (links) und Schichtaufbau (rechts) einer Standard-OLED. Auf einem Silizium-Substrat befinden sich die strukturierten Anodenanschlüsse aus Aluminium, darauf streifenförmig die organischen Schichten und die transparente Kathode, sodass eine top-emittierende OLED entsteht.

4.1.2 Schichtabscheidung

Die Abscheidung der Schichten erfolgte nacheinander durch thermisches Verdampfen in einer Einkammer-Vakuumanlage der Firma BesTec, wie sie schematisch in Abbildung 4.2 dargestellt ist. Die beheizbaren Quellen für die verschiedenen Materialien befinden sich am Boden der Kammer, wobei zwölf Keramiktiegel für die Verdampfung organischer Materialien und zwei Schiffchen für Metalle zur Verfügung stehen. Die Steuerung der Verdampfungsrate erfolgt über

integrierte Schwingquarz-Ratemonitore, die auf das verwendete Material kalibriert werden können. Das Substrat befindet sich über einen Meter von den Quellen entfernt an der Oberseite der Kammer. Damit erlaubt der Aufbau eine gleichzeitige Verdampfung mehrerer Materialien zur Erzeugung von Mischschichten. Mit der integrierten Substrathalterung können gleichzeitig in einem 3x3-Raster neun quadratische Standard-Proben mit einer Kantenlänge von 2,54 cm aufgenommen werden. Abdeckungen, die während der Beschichtung eingefahren werden können, erlauben das Abschatten von Teilen des Substrats oder seiner ganzen Fläche, wodurch eine Variation der Schichtdicke oder Materialzusammensetzung zwischen den Proben möglich wird. Durch das Einbringen von Masken können außerdem beliebige Strukturen erzeugt werden. Der überlappende Bereich von Anode und Kathode definiert die aktive, leuchtende Fläche und ist typischerweise 6,5 mm² groß.

Das Be- und Entladen der Proben geschieht innerhalb einer Handschuhbox in inerter Stickstoff-Atmosphäre, um den Kontakt mit Sauerstoff und Feuchtigkeit zu vermeiden. Zur weiteren Prozessierung oder Charakterisierung außerhalb der Beschichtungsanlage ist es allerdings nötig, die Proben zu verkapseln oder inert zu transportieren, damit eine Degradation der organischen Materialien minimiert wird. Da sich die für diese Arbeit genutzte Elektronenstrahlanlage nicht in unmittelbarer Nähe der Beschichtungsanlage befindet, war für die durchgeführten Versuche ein Probentransport nötig. Dieser wurde mithilfe eines gasdichten Transportbehälters realisiert, der eine Überführung der Proben in inertem Stickstoff ermöglicht. Beim Einschleusen in die Elektronenstrahlanlage wurden die Proben jedoch für kurze Zeit der Luft ausgesetzt, da die Beladekammer nicht mit einer Handschuhbox ausgestattet ist.

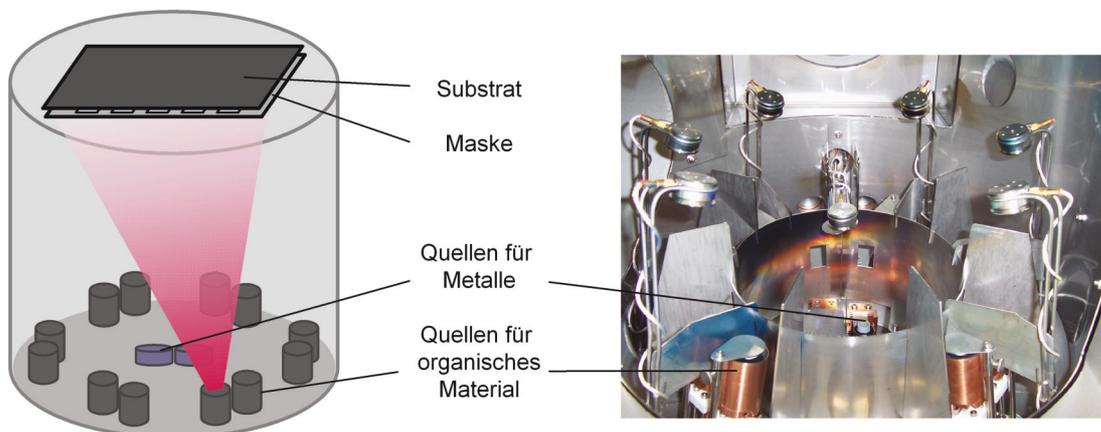


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung (links) und Foto (rechts) der BesTec Beschichtungsanlage, die zur Herstellung der OLEDs genutzt wurde. Für die Verdampfung organischer Materialien stehen zwölf Tiegel, für Metalle zwei Schiffchen zur Verfügung. Die Verdampfungsrate wird über integrierte Schwingquarz-Ratemonitore überwacht. Das Substrat befindet sich oberhalb maskiert in einem Substrathalter mit der zu beschichtenden Seite nach unten.

4.2 Elektronenstrahlbehandlung

Die Elektronenstrahlbehandlung der organischen Schichten bzw. kompletten OLEDs wurde für die Versuche dieser Arbeit im Wesentlichen an zwei Anlagen durchgeführt, deren schematischer Aufbau und Fotos in Abbildung 4.3 dargestellt sind. Die wesentlichen Anlagenparameter sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Die nichtthermische Elektronenstrahlbehandlung der Proben erfolgte in einem Zeiss Elektronenmikroskop des Modells DSM 962. Die Probenkammer des Mikroskops ist mit einem präzisen, motorgetriebenen Präparat-Tisch ausgestattet und kann sowohl lateral in XY- als auch vertikal in Z-Richtung verfahren werden. Das Vakuumsystem besteht aus einer Rotations- und einer Turbomolekularpumpe, die für ein kohlenwasserstofffreies Vakuum sorgen. Die Elektronen werden aus einer erhitzten Glühkathode emittiert und zur Anode beschleunigt, während ein Wehneltzylinder den Elektronenstrom regelt. Elektromagnetische Kondensoren sorgen für eine Verkleinerung des Strahldurchmessers und eine Objektivlinse für die Fokussierung auf der Probenoberfläche. Abhängig von Strahlstrom und Beschleunigungsspannung ergibt sich ein Strahldurchmesser auf der Probe von einigen wenigen bis zu einigen hundert Nanometern. Abbildungen der Probe können durch den integrierten Sekundärelektronendetektor erstellt werden, wobei diese Darstellungen einen hohen Topografiekontrast aufweisen. Zur Abbildung des Materialkontrasts kann der ebenso vorhandene Rückstreuelektronendetektor genutzt werden. Ein auf dem Probenhalter aufgebracht Faraday-Becher ermöglicht mithilfe der integrierten Messeinheit eine präzise Bestimmung des Strahlstroms.

	Zeiss Elektronen- mikroskop DSM 962	Focus Mikro- Schweißanlage MEBW
Spannung	1 ... 30 kV	10 ... 60 kV
Strahlstrom	1 pA ... 80 nA	200 μ A ... 33 mA
Strahldurchmesser	≥ 100 nm @ 20 kV, 10 nA	≥ 100 μ m @ 20 kV, 1 mA
Arbeitsdruck	$< 1 \cdot 10^{-5}$ mbar	$\leq 5 \cdot 10^{-4}$ mbar
Bearbeitung	Nur flächiger Scan möglich	Beliebige Strukturen programmierbar

Tabelle 4.1: Wesentliche Parameter der genutzten Elektronenstrahlanlagen Zeiss DSM 962 und Focus MEBW

Zur flächigen Elektronenstrahlbearbeitung von Schichten wurde das Mikroskop im sogenannten TV-Modus betrieben, d.h. eine durch die Vergrößerung eingestellte Scanfläche A_{Scan} wird kontinuierlich mit einer Frequenz von 25 Hz abgerastert. Mithilfe des gemessenen Strahlstroms I_B und der Bearbeitungszeit t ergibt sich die Elektronendosis D_{EB} , mit der die Probe belichtet wird:

$$D_{EB} = I_B \cdot t / A_{Scan} \quad (4.1)$$

In der Elektronenstrahlolithografie werden üblicherweise Elektronendosen von einigen hundert bis 1000 μ C/cm² genutzt um die elektronenempfindlichen Lacke zu belichten. An diesen

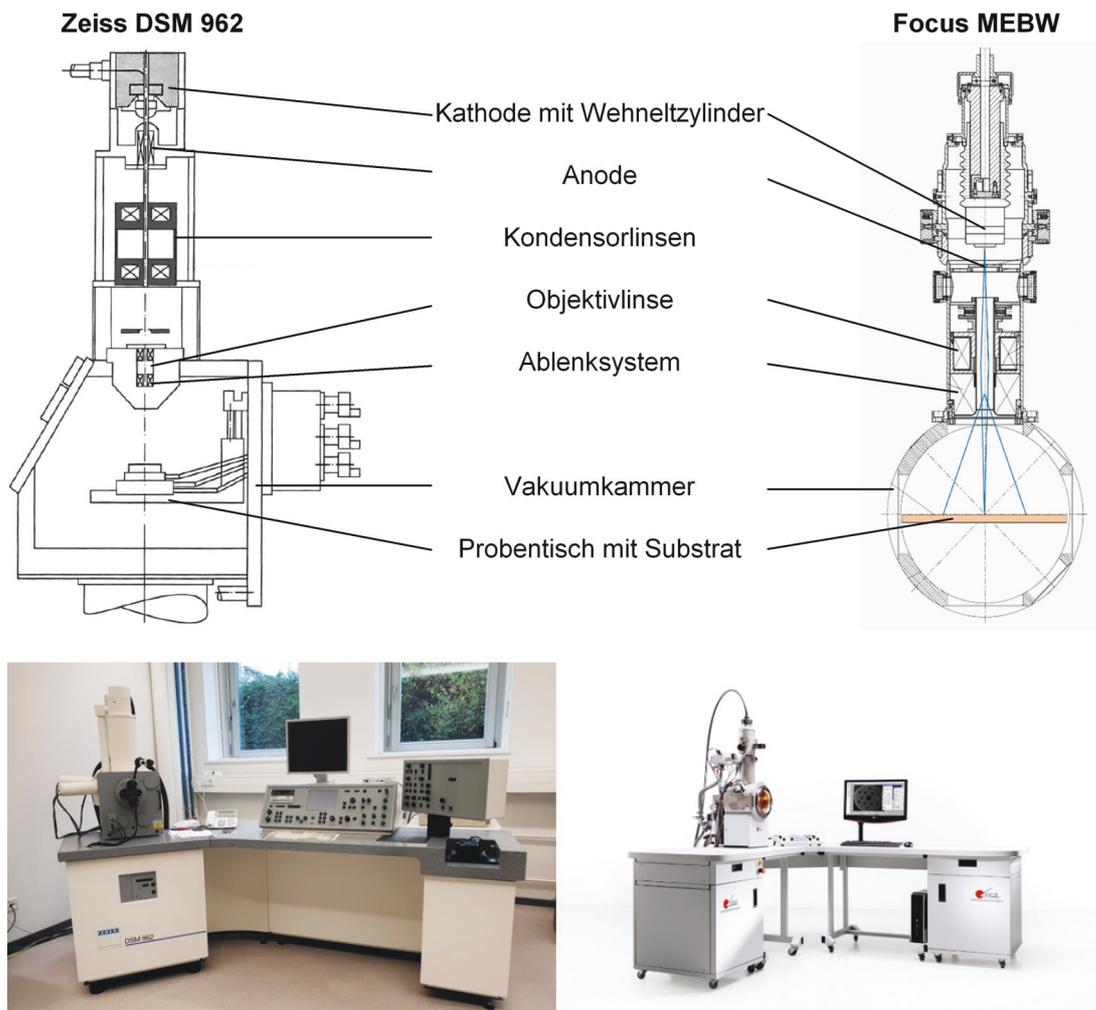


Abbildung 4.3: Links: Zeiss Elektronenmikroskop DSM 962, schematische Darstellung nach [Zei92], Foto des Mikroskops aus dem Fraunhofer FEP; Rechts Focus MEBW Anlage, schematische Darstellung nach [DVZ01], Foto aus [Foc17].

Werten orientierend, wurden auch in den Versuchen dieser Arbeiten Elektronendosen im Bereich $1 \dots 1000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ verwendet.

Aufgrund der kleinen Strahlströme und der daraus resultierenden kleinen Strahlleistungen, die in einem Elektronenmikroskop genutzt werden, ist ein thermischer Eintrag durch ein Abrastern zur Bildgebung nicht zu erwarten. Nach Reimer [Rei13] kann die Temperaturerhöhung ΔT für den statischen Fall, also für einen unbeweglichen Strahl in einem Punkt der Probe wie folgt abgeschätzt werden:

$$\Delta T = \frac{3 \cdot P}{2\pi\lambda R} \quad (4.2)$$

Dabei ist P die Elektronenstrahlleistung, λ die Wärmeleitfähigkeit des Substrats und R die Elektronenreichweite. Bei einem üblichen Strahlstrom von $I_B = 1 \text{ nA}$, einer Beschleunigungsspannung von $U_B = 20 \text{ kV}$ und einem Siliziumsubstrat, das die Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{Si} = 148 \text{ W/mK}$ hat und in das die Elektronen $3,5 \mu\text{m}$ eindringen, ergibt sich eine Tempera-

terhöhung von $\Delta T = 0,01$ K. Im realen Fall wird diese Erwärmung noch viel kleiner sein, da der Strahl über eine größere Fläche abgelenkt wird und nicht in einem Punkt steht.

Die thermische Elektronenstrahlbearbeitung zum lokalen Abtrag der organischen Schichten wurde an einer Mikroelektronenstrahl-Schweißanlage (engl. Micro e-beam welder, kurz: MEBW) der Firma Focus GmbH durchgeführt¹. Die Vakuumkammer, in der die Bearbeitung der Substrate stattfindet, hat einen Durchmesser von etwa 200 mm. Das Anflanschen der Elektronenstrahlquelle ist an einer horizontalen und einer vertikalen Position möglich, wobei für die Bearbeitung der Proben dieser Arbeiten ausschließlich die vertikale Anbauvariante verwendet wurde. Der Proben Tisch ist lateral fixiert, kann aber gedreht und in seiner Höhe verstellt werden. Die Elektronenemission erfolgt auch in dieser Anlage aus einer geheizten Wolfram-Haarnadelkathode. Der Strahl wird mithilfe eines einstufigen, elektromagnetischen Zentriersystems und eines Stigmators auf die Probenoberfläche fokussiert. Auch bei dieser Schweißanlage ist der erreichbare Strahldurchmesser abhängig von Strahlstrom und Beschleunigungsspannung, beträgt bei Strahlströmen größer 1 mA aber bereits etwa 100 μm .

Die Bearbeitung der Probe erfolgt in dieser Anlage durch eine digitale Ablenksteuerung nach definierten Formen. Dazu werden gewünschte Strukturen in einer integrierten Software programmiert, woraufhin der Elektronenstrahl örtlich und zeitlich festgelegte Sequenzen auf dem Substrat abfährt. Weiterhin besitzt die Anlage ebenso einen TV-Modus, in dem ein flächiger, kontinuierlicher Scan mit kleinem Strom durchgeführt wird. Mithilfe eines Rückstreuelektronendetektors können so Bilder der Probe erhalten werden.

4.3 Analysemethoden

4.3.1 Schichtcharakterisierung

Zur optischen Kontrolle der organischen Schichten und zur Aufnahme von Bildern der Strukturierung wurde ein Lichtmikroskop Stemi 2000C der Firma Zeiss verwendet.

Die Bestimmung der Schichtdicke bzw. die Überprüfung der Strukturierungsergebnisse erfolgte außerdem durch eine Tastschnittmessung des Oberflächenprofils mithilfe des Profilometers P15-LS von Tencor. Bei solch einer Messung wird eine diamantbesetzte Tastspitze mit konstanter Geschwindigkeit über die Oberfläche verfahren und die Topographie der Probe durch die vertikale Verschiebung der Spitze ermittelt. Das verwendete Gerät kann Stufen von bis zu 325 μm mit einer Auflösung von 8 \AA messen.

4.3.2 Elektro-optische Charakterisierung

Für die elektro-optische Charakterisierung einer OLED werden, wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben, standardmäßig kombinierte Strom- und Leuchtdichte-Spannungskennlinien und ein

¹Der größte Teil der Versuche konnte an der MEBW-Anlage des Fraunhofer FEP in Dresden durchgeführt werden. Für einige Versuche wurde jedoch die baugleiche MEBW-Anlage bei der Focus GmbH in Leipzig genutzt, da sie ein schnelleres Ablenkensystem besitzt. Bearbeitungsposition und Strahlerzeuger waren jedoch gleich, sodass die Vergleichbarkeit der Experimente gegeben ist.

Emissionsspektrum genutzt. Für die Proben dieser Arbeit erfolgte das Aufnehmen der Strom-Spannungskennlinie mit einem Multifunktionsgerät (Keithley SMU 2400) und die Messung der spektralen Strahlungsintensität mit einem kalibrierten Spektrometer (Spektralphotometer USB-4000) senkrecht zum Substrat. Bei ausgewählten Proben wurde die Charakterisierung in einem goniometrischen Aufbau fortgesetzt, um die spektrale Strahlungsintensität winkelabhängig aufzunehmen.

4.3.3 FTIR-Spektroskopie

Zur Erkennung und Analyse der strukturellen Veränderung, die ein Elektronenbeschuss in den organischen Materialien verursacht, wurden spektroskopische Untersuchungen mit infraroter (IR) Strahlung durchgeführt. IR-Strahlung liegt energetisch in einem Bereich, der zur Anregung von Schwingungen und Rotationen im Molekül führen kann. Bei der Bestrahlung einer Probe werden entsprechend der Molekülbindungen charakteristische Frequenzbereiche absorbiert, welche dann in einem Spektrum dargestellt werden können. Schwingungen von funktionellen Gruppen in einem Molekül sind in der Regel unabhängig von der übrigen Molekülstruktur, weswegen die IR-Spektroskopie im Wesentlichen dem Erkennen dieser Gruppen dient. Für weiterführende Grundlagen der IR-Spektroskopie sei auf [BS15] verwiesen.

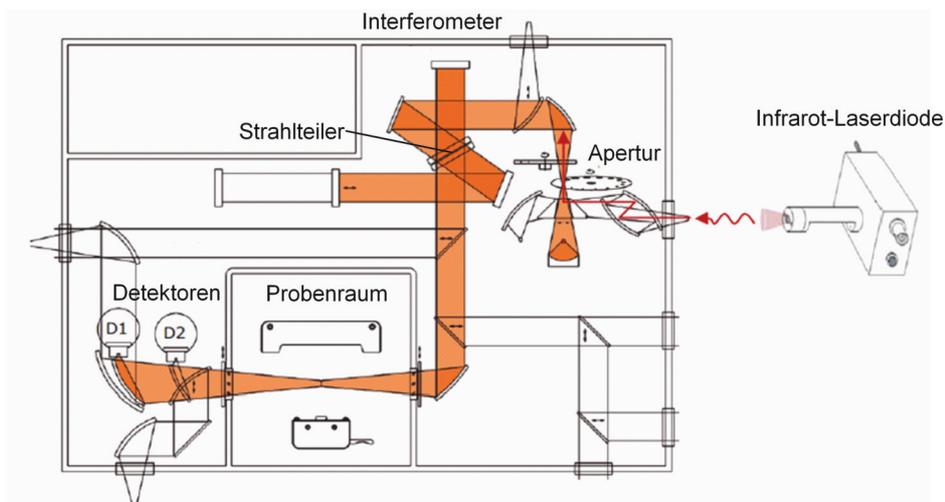


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung des Infrarot-Spektrometers Vertex 70 der Fa. Bruker, nach [Bru14].

Das Prinzip des verwendeten Fourier-Transform-Infrarotspektrometers (FTIR-Spektrometers) Vertex 70 der Fa. Bruker ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Die erzeugte IR-Strahlung wird durch eine Apertur in ein Michelson-Interferometer gelenkt und dort aufgeteilt. Die modulierte Strahlung trifft auf die Probe und wird detektiert. Die anschließende Fourier-Transformation liefert das gemessene IR-Spektrum. FTIR-Verfahren haben den Vorteil, dass alle Frequenzen des IR-Spektrums simultan erfasst werden können und kein zeitaufwendiger Wellenlängen-Scan nötig ist. Damit ist die Messung schneller, präziser und rauschärmer als bei IR-Spektrometern mit einem Zweistrahlprinzip.

Die Ermittlung des Spektrums kann in verschiedenen Messmodi erfolgen. Im Transmissionsmodus wird die Probe komplett durchstrahlt und der Anteil der IR-Strahlung gemessen, der die Probe durchdrungen hat. Bei der externen Reflexionsmessung werden Proben genutzt, bei denen die IR-Strahlung an einer glatten Oberfläche reflektiert wird. Die dritte Variante ist der interne Reflexionsmodus (engl. attenuated total reflection, kurz ATR), bei dem die IR-Strahlung in einem Reflexionselement in Totalreflexion geführt wird. Im Rahmen dieser Arbeit kam eine ATR-Messung mit speziellen mikrostrukturierten Reflexionselementen zum Einsatz, die eine erhöhte Messsensibilität ermöglichen. Details zu diesem Verfahren sind in [SKB10] erläutert.

4.3.4 Photolumineszenz-Spektroskopie

Wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, besitzen organische Halbleiter die Eigenschaft Licht zu emittieren, wenn ein Übergang von einem angeregten elektronischen Zustand in einen energetisch niedrigeren Zustand erfolgt. Lumineszenz kann in allen Aggregatzuständen auftreten. Eine notwendige Voraussetzung für Lumineszenz bei Festkörpern ist das Vorhandensein einer Bandlücke. Die Energie der Bandlücken von Halbleitern entspricht Anregungsenergien von infraroten bis ultravioletten Licht, was eine spektroskopische Charakterisierung möglich macht.

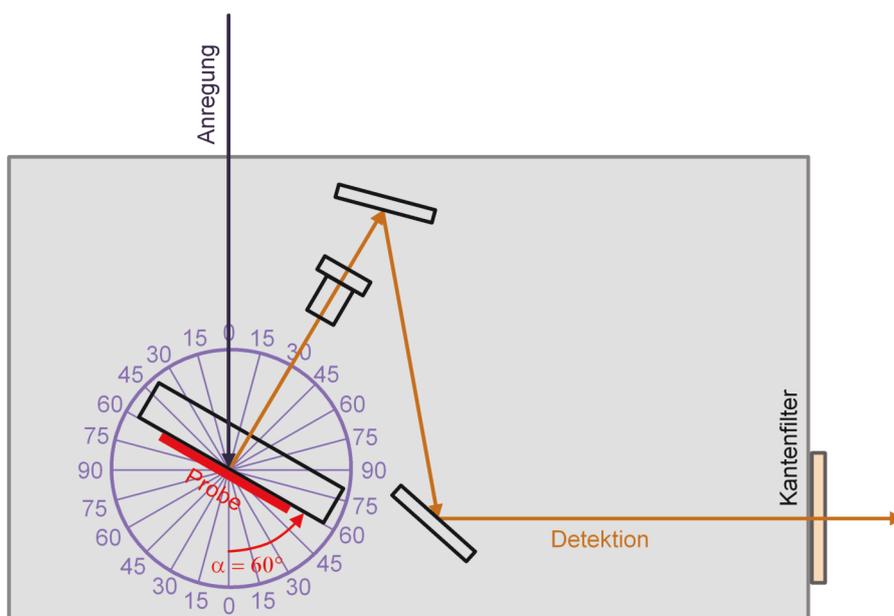


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der Photolumineszenz-Messung im Fluoreszenz-Spektrometer FluoroMax-4 der Fa. Horiba Jobin Yvon, nach [Horo6].

Bei der Photolumineszenz-Spektroskopie (kurz PL-Spektroskopie) wird das zu untersuchende Material durch die Bestrahlung mit Licht und der damit auftretenden Absorption von Photonen in einen elektronisch angeregten Energiezustand gebracht. Daraufhin emittiert das Material infolge von Fluoreszenz oder Phosphoreszenz Licht, das detektiert und zur Aufklärung der elektronischen Struktur des Materials genutzt werden kann. Auf Details zur PL-Spektroskopie wird ausführlich in [Wer14] eingegangen.

Für die PL-Spektroskopie von Proben dieser Arbeit kam ein FluoroMax-4 Fluoreszenz-Spektrometer der Firma Horiba Jobin Yvon zum Einsatz, dessen prinzipieller Aufbau in Abbildung 4.5 dargestellt ist. Das breitbandige Licht einer Xenonlampe wird mit einem elliptischen Spiegel auf den Eintrittsspalt des Anregungsmonochromators fokussiert. Das erzeugte monochromatische Licht erreicht die Probe, woraufhin das organische Material Lumineszenzlicht emittiert. Der genutzte Messwinkel von $\alpha = 60^\circ$ hat sich in Vorversuchen als optimaler Winkel für größte Lichtausbeute herausgestellt. Das erzeugte Licht wird durch eine Linse gesammelt und über Spiegel fokussiert auf einen Gitter-Monochromator gelenkt. Vor dem Detektionsspalt kann optional ein Kantenfilter montiert werden, der das Streulicht filtert. Im Monochromator wird die Strahlung durch variable Gitter spektral zerlegt und das dispergierte Licht auf den Detektor gelenkt. Dort wird das optische Signal in ein elektrisches Signal umgewandelt und kann computertechnisch ausgewertet werden.

5 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

5.1 Nichtthermische Elektronenstrahlbearbeitung von organischen Einzelschichten

5.1.1 Spektroskopische Untersuchungen

FTIR-Spektroskopie

Zur Analyse der strukturellen Veränderungen in den organischen Materialien nach einer Elektronenstrahlbehandlung wurden Untersuchungen mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR-Spektroskopie) durchgeführt. Da keine Referenzen oder Daten zu derartigen Schichten vorlagen, wurden verschiedene Messmodi getestet, um die sensibelste Variante zu erfassen. Für die Transmissionsmessungen kamen Standard-Siliziumsubstrate zum Einsatz, die zum einen einseitig und zum anderen doppelseitig poliert waren. Die Reflexionsmessung wurde mit speziellen, an der TU Dresden entwickelten Siliziumsubstraten mit mikrostrukturierten Einzelreflexionselementen (mSRE) durchgeführt. Um diese Substrate herzustellen, werden doppelseitig polierte (100) Siliziumwafer mit einem kristallorientierten anisotropen Nassätzprozess strukturiert, sodass auf der Rückseite V-förmige Rillen der $\{111\}$ -Facetten entstehen. Die entstandenen Facetten werden verwendet, um Infrarotstrahlung ein- und auszukoppeln. Diese Form der ATR-Messung hat den Vorteil, dass ohne spezielle Kollimation gearbeitet werden kann und eine erhöhte Messsensibilität erreicht wird [SKB10].

Für die Versuchsdurchführung wurden die verschiedenen Siliziumsubstrate gereinigt, ausgeheizt und einzeln im FTIR-Spektrometer vermessen, um sie später aus der Messung herausrechnen zu können. Danach folgte die Abscheidung der organischen Schichten mittels thermischer Verdampfung mit jeweils 200 nm Schichtdicke. Die Materialauswahl deckt je einen typischen Vertreter der funktionellen OLED-Schichten ab: Spiro-TTB als Lochleitschicht, NPB:Ir(MDQ)₂(acac) als Emissionsschicht und TDSF als Elektronenleitschicht. Nach der Beschichtung mit den organischen Materialien wurden die Substrate inert transportiert und erneut vermessen. Durch Subtraktion der Vormessung erhält man das Spektrum der jeweiligen organischen Schicht.

Die darauf folgende Elektronenstrahlbehandlung erfolgte in der Focus MEBW-Anlage mit der minimal wählbaren Leistung von $P = U_B \cdot I_B = 20 \text{ kV} \cdot 0,19 \text{ mA} = 3,8 \text{ W}$ und einer Fokussierung auf der Substratoberfläche. Dabei wurden alle Substrate mit dem gleichen Prozess behandelt, um auch eine Vergleichbarkeit untereinander zu ermöglichen. Die Scanfläche betrug

Verwendete Proben	
Substrat	Standard Si-Substrat (einseitig poliert) Doppelseitig poliertes Si-Substrat mSRE-Substrat
Schichtmaterialien	Spiro-TTB NPB:Ir(MDQ) ₂ (acac) TDSF
Schichtdicke	200 nm
Elektronenstrahlbehandlung	
Anlage	Focus Mikro-Schweißanlage MEBW
Spannung U_B	20 kV
Strahlstrom I_B	0,19 mA
Scanfläche A_{EB}	4,2 x 3,3 cm ² = 13,9 cm ²
Bearbeitung	Kontinuierlicher, flächiger Scan mit fester Dosis $D_{EB} = 1000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$
FTIR-Spektroskopie	
Messmodus	Transmission Reflexion
Messbereich	400 - 4000 cm ⁻¹

Tabelle 5.1: Parameter der verwendeten Proben, der durchgeführten Elektronenstrahlbehandlung und der FTIR-Spektroskopie.

13,84 cm², womit eine ganzheitliche Bearbeitung der Schichten gewährleistet wurde. Mit einer Scanzeit von 73 s konnte eine Elektronendosis von 1000 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ erreicht werden. Eine thermische Belastung der Proben kann auch im gewählten TV-Modus dieser Anlage mit dem minimal wählbaren Strom nicht ausgeschlossen werden. Durch die Wahl eines großen Scanfeldes, einer Substrathalterung aus Kupfer mit gutem Kontakt zur Ableitung der Wärme und einer Staffelung der Prozesszeit ist aber nicht von einer Temperaturerhöhung von mehr als 50 K auszugehen. Das im Anschluss an die Elektronenstrahlbehandlung aufgenommene Spektrum konnte mit dem zuvor erstellten verglichen werden, um die Veränderungen durch den Elektronenbeschuss zu beurteilen.

In Tabelle 5.1 sind alle Parameter der verwendeten Proben, der durchgeführten Elektronenstrahlbehandlung und der FTIR-Spektroskopie zusammengefasst. Die Diagramme in Abbildung 5.1 zeigen die FTIR-Spektren der Spiro-TTB-Schicht im Transmissions- bzw. Reflexionsmodus gemessen, jeweils vor und nach der Elektronenstrahlbehandlung. In Abbildung 5.2 ist das gleiche für die NPB:Ir(MDQ)₂(acac)-Schicht und in Abbildung 5.3 für die TDSF-Schicht dargestellt. Es zeigt sich, dass sowohl Transmissions- als auch Reflexionsmessungen präzise Absorptionsbanden liefern, die für jedes einzelne Material gleich sind. Beide Messmodi eignen sich folglich für die Charakterisierung dieser Verbindungen. Die jeweils unter den Spektren dargestellte schwarze Linie zeigt die absolute Transmissions- bzw. Reflexionsänderungen, die durch die Elektronenstrahlbehandlung hervorgerufen wurde. Bei allen gemessenen Kombinationen von Schichten und Messmodi, konnte jedoch keine Änderung in den FTIR-Spektren

festgestellt werden. Die absolute Änderung der Transmission bzw. Reflexion ist in allen Fällen kleiner als 1 % und liegt damit innerhalb der Messunsicherheit. Strukturelle Veränderungen in den Molekülen der organischen Materialien konnten mittels der FTIR-Spektroskopie nicht nachgewiesen werden. Folglich liegen entweder keine Bindungsänderungen in den Molekülen vor oder die Defektkonzentration ist so gering, dass sie nicht detektiert werden konnte. Auch in der Literatur [Lei10] finden sich Beispiele, bei denen eine offensichtliche, durch andere Methoden nachgewiesene Materialveränderung infolge des Elektronenbeschusses im FTIR-Spektrum nicht sichtbar war.

Auch wenn strukturelle Veränderungen durch die Elektronenstrahlbehandlung nicht direkt nachgewiesen werden konnten, lassen sich aber die drei organischen Materialien anhand ihrer Absorptionsbanden in den vorliegenden Spektren klar voneinander unterscheiden. Der allgemein als „Fingerprintbereich“ bezeichnete Wellenzahlbereich unterhalb von 1800 cm^{-1} zeigt verschiedene, für die Verbindungen charakteristische Peaks. Die Bande bei 1500 cm^{-1} ist bei allen Materialien gleich und am stärksten ausgeprägt. Sie kann sowohl einer C-C bzw. C-N-Streckschwingung als auch einer CH-Biegeschwingung zugeordnet werden, die auch allen Verbindungen gemein ist.

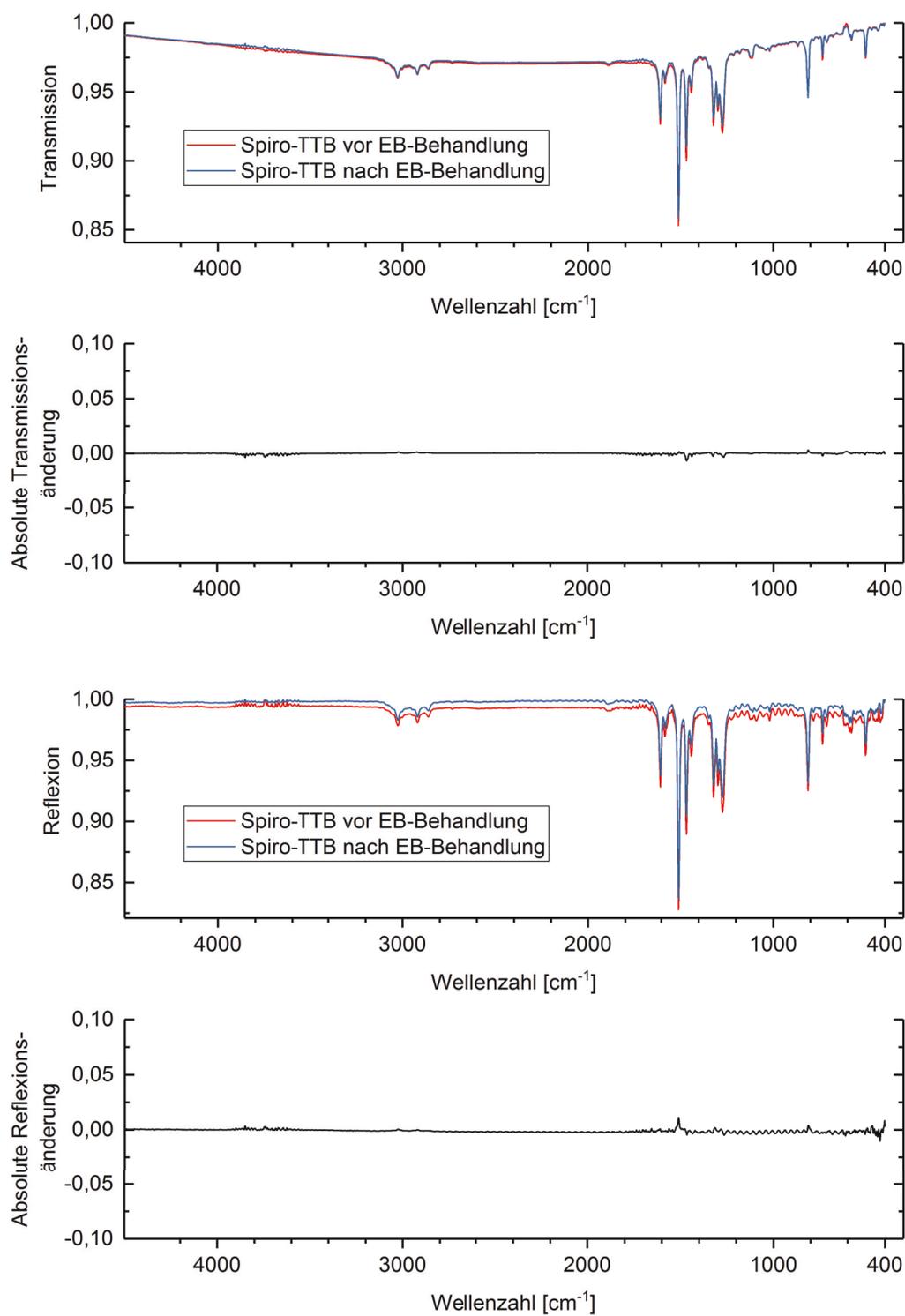


Abbildung 5.1: Transmissions- und Reflexions-FTIR-Spektrum der Spiro-TTB-Schicht vor und nach der Elektronenstrahlbehandlung mit $D_{EB} = 1000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ und absolute Transmissions- bzw. Reflexionsänderung.

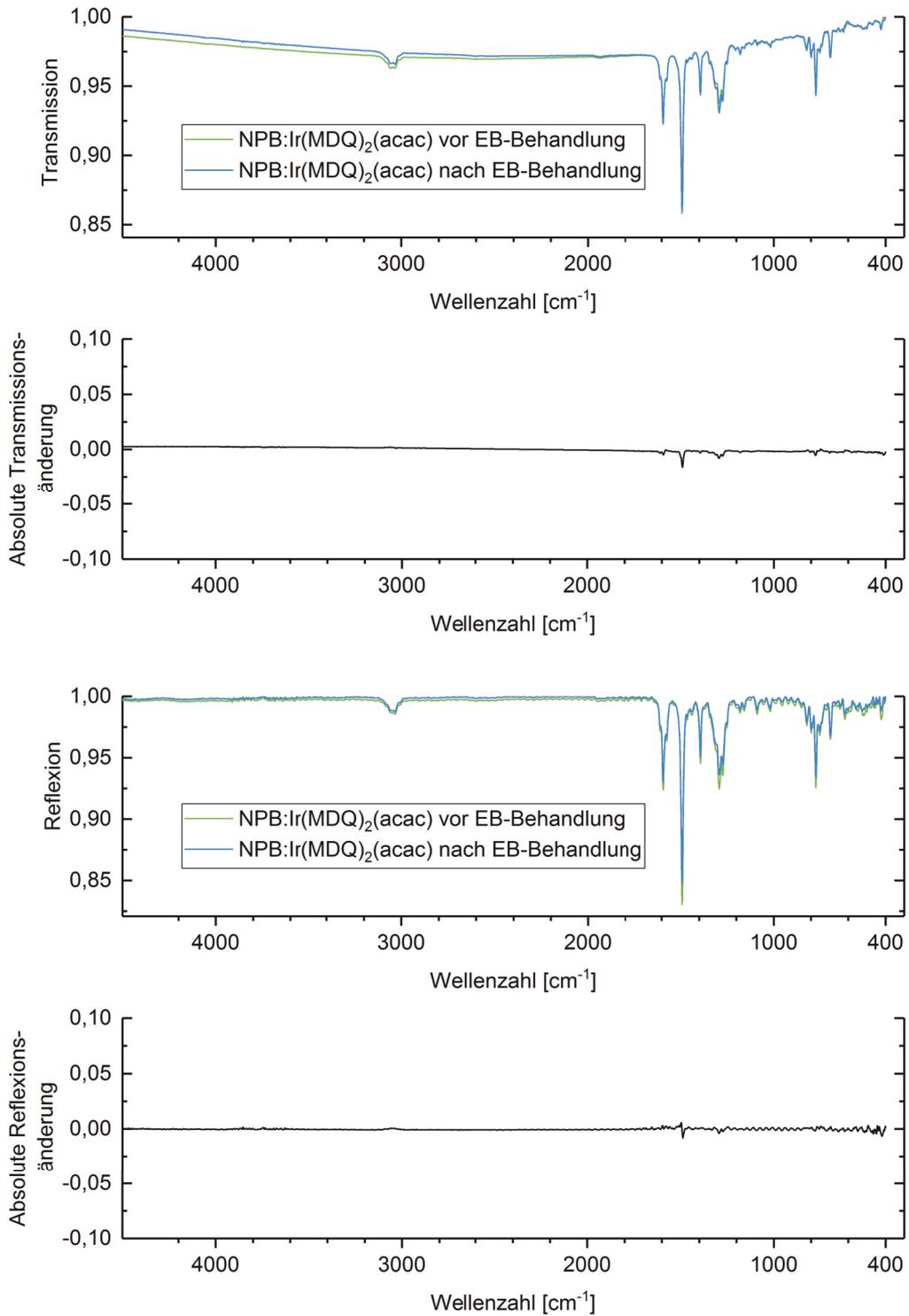


Abbildung 5.2: Transmissions- und Reflexions-FTIR-Spektrum der NPB:Ir(MDQ)₂(acac)-Schicht vor und nach der Elektronenstrahlbehandlung mit $D_{EB} = 1000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ und absolute Transmissions- bzw. Reflexionsänderung.

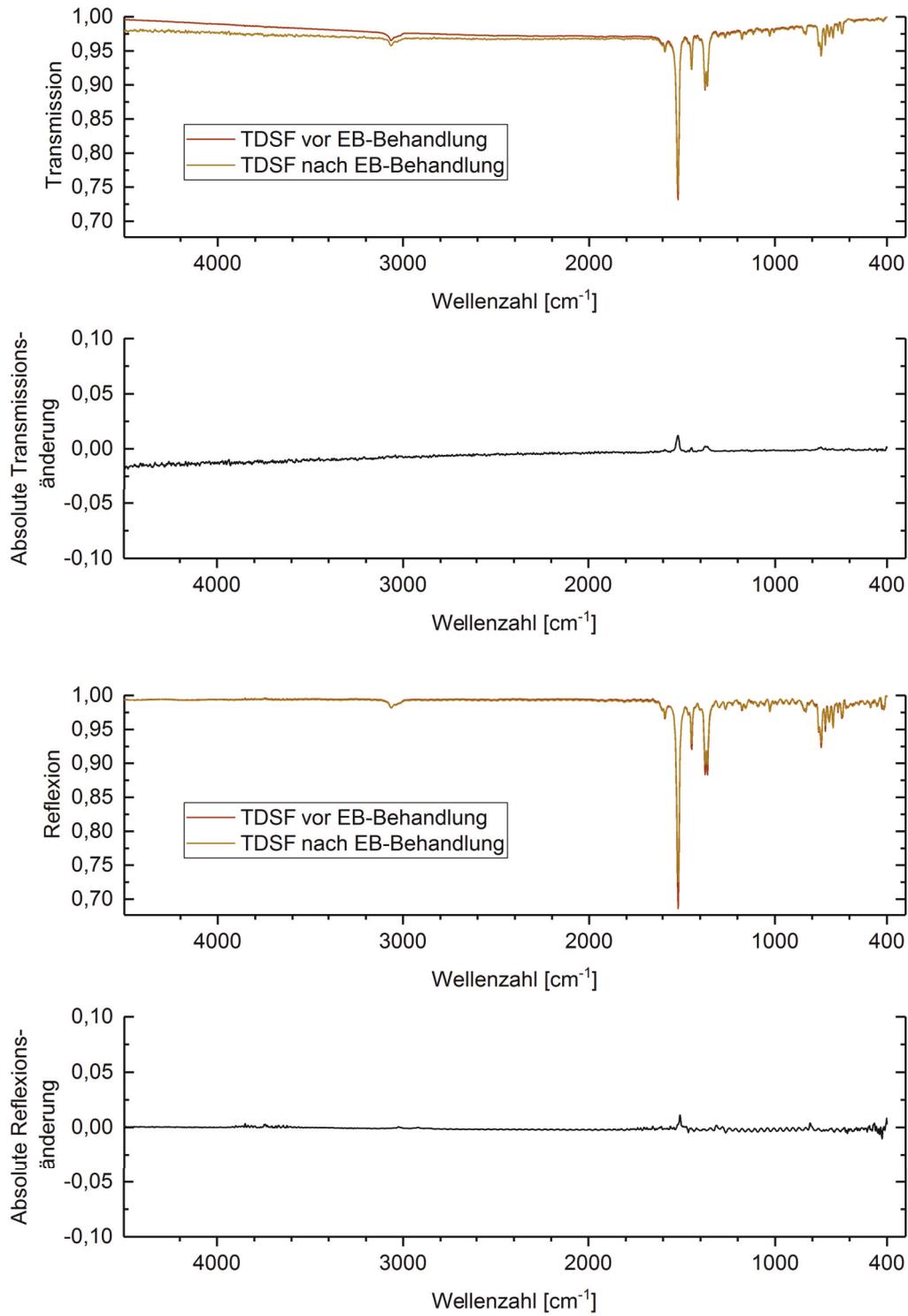


Abbildung 5.3: Transmissions- und Reflexions-FTIR-Spektrum der TDSF-Schicht vor und nach der Elektronenstrahlbehandlung mit $D_{EB} = 1000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ und absolute Transmissions- bzw. Reflexionsänderung.

PL-Spektroskopie

Zur Aufklärung der elektronischen Struktur der organischen Materialien und deren Veränderung durch Elektronenbeschuss wurden Untersuchungen mittels Photolumineszenz-Spektroskopie (PL-Spektroskopie) durchgeführt. Auch hier kamen Standard-Siliziumsubstrate zum Einsatz, die vorerst gereinigt und ausgeheizt wurden, bevor die organischen Schichten mittels thermischer Verdampfung aufgebracht wurden. In diesem Fall wurde eine Schichtdicke von 100 nm gewählt, da mit dieser Materialdicke bereits eine ausreichende Lichtausbeute erzielt werden kann. Wie schon in den FTIR-Spektroskopie-Versuchen wurden die Materialien Spiro-TTB, NPB:Ir(MDQ)₂(acac) und TDSF zur Analyse ausgewählt. Nach der Beschichtung wurden die Proben inert zur Elektronenstrahlbearbeitung am Zeiss Elektronenmikroskop DSM 962 transportiert. Die anschließende Bearbeitung erfolgte mit Fokussierung auf der Substratoberfläche und einem kontinuierlichen Scan auf einer Fläche von 37,3 mm², jedoch bei einer so kleinen Elektronenstrahlleistung von $P = U_B \cdot I_B = 20 \text{ kV} \cdot 80 \text{ nA} = 1,6 \text{ mW}$, dass ein thermischer Eintrag ausgeschlossen werden kann. Durch Variation der Zeit konnten verschiedene Elektronendosen realisiert werden. Einige Proben blieben unbearbeitet und dienten bei den folgenden Messungen als unbehandelte Referenzen.

Verwendete Proben	
Substrat	Standard Si-Substrat
Schichtmaterialien	Spiro-TTB NPB:Ir(MDQ) ₂ (acac) TDSF
Schichtdicke	100 nm
Elektronenstrahlbehandlung	
Anlage	Zeiss Elektronenmikroskop DSM 962
Spannung U_B	20 kV
Strahlstrom I_B	80 nA
Scanfläche A_{EB}	$6,9 \times 5,4 \text{ mm}^2 = 37,3 \text{ mm}^2$
Bearbeitung	Kontinuierlicher, flächiger Scan mit variierender Dosis $D_{EB1} = 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ $D_{EB2} = 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ $D_{EB3} = 1000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$
PL-Spektroskopie	
Anregungswellenlänge	365 nm
Messwinkel	60°

Tabelle 5.2: Parameter der verwendeten Proben, der durchgeführten Elektronenstrahlbehandlung und der PL-Spektroskopie.

Zur Aufnahme der PL-Spektren wurden die Proben in das in Kapitel 4.3.4 beschriebene Spektrometer eingesetzt und mit einer Lochblende mit 3 mm Durchmesser maskiert, sodass nur ein Bereich des Schichtmaterials zur Messung diene. Unter einem Messwinkel von 60° wurden bei einer Anregung mit UV-Licht mit einer Wellenlänge von 365 nm Emissionsspektren aufgenommen, die in Abbildung 5.4, 5.5 und 5.6 zu sehen sind. In Tabelle 5.2 sind alle Parameter der verwendeten Proben, der durchgeführten Elektronenstrahlbehandlung und der PL-Spektroskopie zusammengefasst.

In Abbildung 5.4 sind die PL-Spektren des Spiro-TTB-Materials als unbehandelte und elektronenstrahlbehandelte Schicht dargestellt. Die unbehandelte Schicht zeigt einen markanten charakteristischen Peak bei 408 nm und zwei ausgeprägte Schultern hin zu höheren Wellenlängen. Infolge der Elektronenstrahlbehandlung wächst mit zunehmender Elektronendosis ein charakteristischer zweiter Peak bei 488 nm. Je größer die Elektronendosis der Bestrahlung, umso deutlicher formt sich der zweite Peak aus. In der quantitativen Betrachtung wird zum einen deutlich, dass die Gesamtintensität der Photolumineszenz (also die Fläche unter der Kurve) durch die Elektronenbestrahlung abnimmt. Zum anderen zeigt sich in der Darstellung mit Normalisierung auf den ersten Peak, dass der Peak bei 488 nm intensiver wird und bei einer Elektronendosis von $1000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ sogar an Intensität überwiegt.

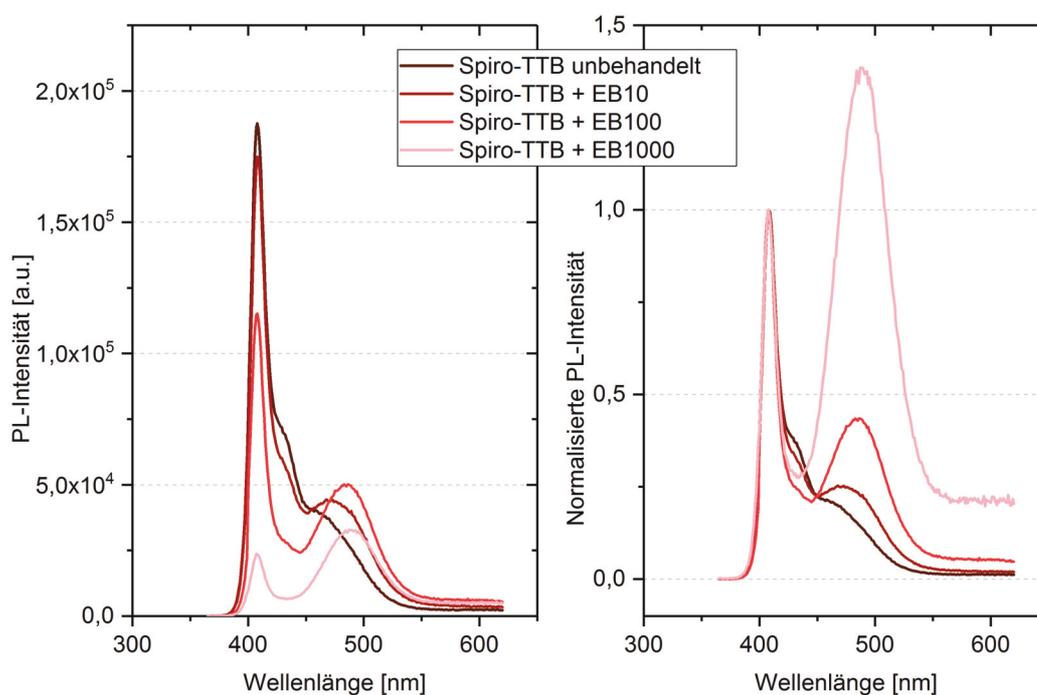


Abbildung 5.4: PL-Spektren der Spiro-TTB-Schicht (links mit absoluten Intensitäten und rechts normalisiert) vor und nach der Elektronenstrahlbehandlung mit verschiedenen Dosen $D_{EB} = 10 / 100 / 1000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

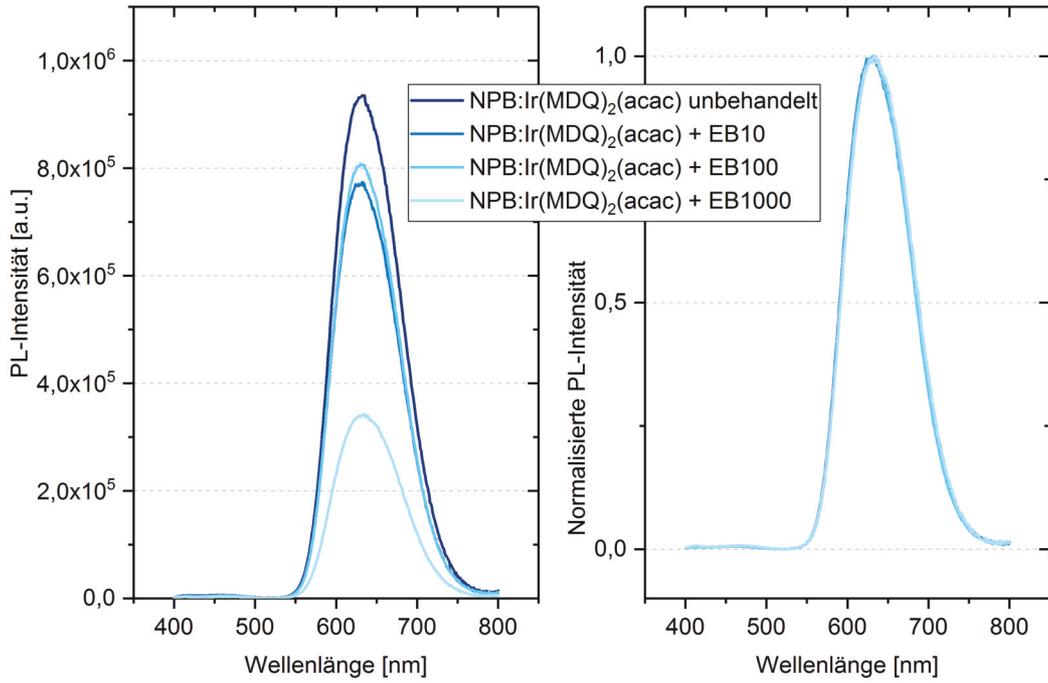


Abbildung 5.5: PL-Spektren der NPB:Ir(MDQ)₂(acac)-Schicht (links mit absoluten Intensitäten und rechts normalisiert) vor und nach der Elektronenstrahlbehandlung mit verschiedenen Dosen $D_{EB} = 10 / 100 / 1000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

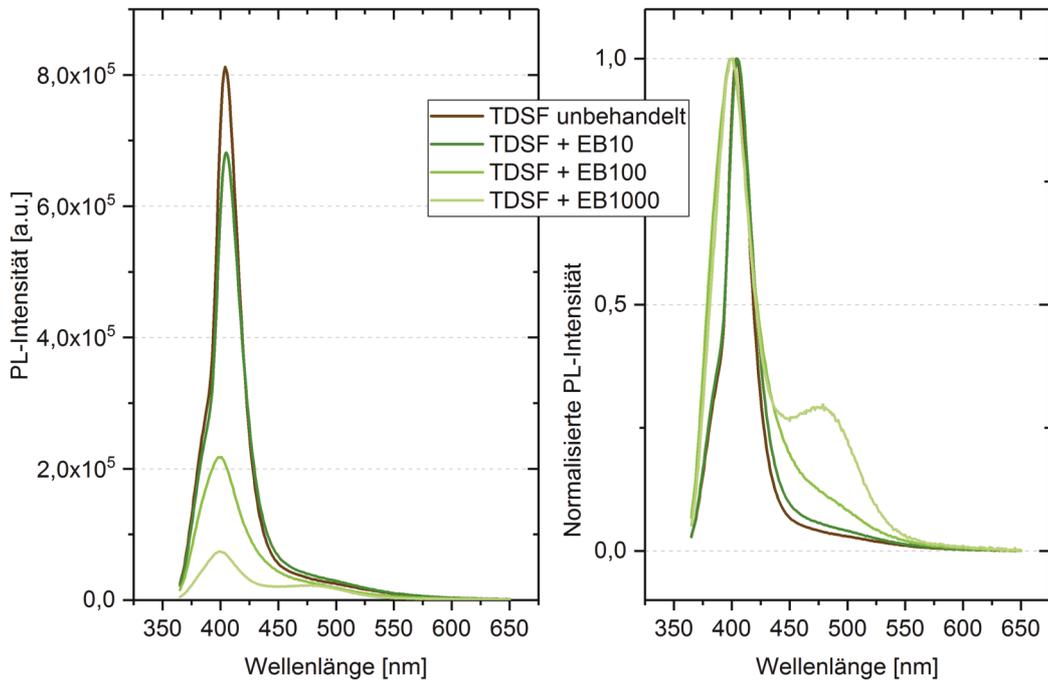


Abbildung 5.6: PL-Spektren der TDSF-Schicht (links mit absoluten Intensitäten und rechts normalisiert) vor und nach der Elektronenstrahlbehandlung mit verschiedenen Dosen $D_{EB} = 10 / 100 / 1000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Das Spektrum von NPB:Ir(MDQ)₂(acac) in Abbildung 5.5 besteht nur aus einem einzigen Peak bei 633 nm, der sich jedoch auf eine Breite von ca. 200 nm erstreckt. Die Elektronenstrahlbehandlung führt bei diesem Material sowohl bei kleinen als auch großen Dosen zu keiner spektralen Veränderung. Der Peak bleibt konstant bei 633 ± 3 nm, verliert aber mit zunehmender Elektronendosis an Intensität.

Das Ausgangsspektrum der TDSF-Schicht in Abbildung 5.6 zeigt einen schmalen charakteristischen Peak bei 404 nm und eine sehr flache Schulter hin zu höheren Wellenlängen. Infolge der Elektronenstrahlbehandlung sinkt auch hier die Gesamtintensität der Lumineszenz. Zusätzlich ändert sich geringfügig die Form des Peaks und es tritt eine geringe spektrale Verschiebung bis zu 400 nm auf. Außerdem formt sich zunehmend ein weiterer Peak bei etwa 475 nm aus, was vor allem in der normalisierten Darstellung deutlich wird.

Die Unsicherheit in der spektralen Auflösung des PL-Spektrometers ist entsprechend der verwendeten Spaltbreite und Detektorempfindlichkeit relativ gering und kann auf ± 2 nm abgeschätzt werden. Die Ungenauigkeit der Intensitätswerte ist größer und beläuft sich auf bis zu 10 %. Entgegen der Erwartung ist z. Bsp. die Intensität des PL-Peaks der NPB:Ir(MDQ)₂(acac)-Schicht nach einer Bestrahlung mit $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ niedriger als nach einer Bestrahlung mit $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, was sehr wahrscheinlich auf eine Messunsicherheit zurückzuführen ist. Grund dafür ist die manuelle Ausrichtung des schmalen Organik-Streifens zur Lochblende des Spektrometers. Die Reproduzierbarkeit ist in diesem Fall unzureichend, sodass nicht immer gewährleistet ist, die gleiche Fläche des organischen Materials anzuregen.

Die PL-Spektren und deren gezeigte Veränderungen durch die Elektronenstrahlbehandlung liefern den Nachweis, dass die elektronische Struktur der Materialien durch den Elektronenbeschuss veränderbar ist. Für alle Materialien gleich ist das Resultat, dass sich abhängig von der applizierten Elektronendosis die Lumineszenz-Intensität ändert. Die Zahl der strahlenden Rekombinationen sinkt mit steigender Elektronendosis, was bedeutet, dass das Defektniveau in der Schicht steigt. Zusätzlich entsteht sowohl bei TDSF als auch besonders ausgeprägt bei Spiro-TTB ein weiterer Lumineszenz-Peak infolge der Elektronenstrahlbehandlung. Dies weist darauf hin, dass ein zusätzliches energetisches Niveau geschaffen wird, von dem aus eine Rekombination stattfinden kann und infolgedessen Lichtemission stattfindet.

In der Literatur wird in ähnlichen Experimenten darauf verwiesen [Brä13; YMM11], dass solche durch Elektronenbeschuss generierte, strukturellen Defekte Fallenzustände (engl. traps) sein können. Sie bewirken den Übergang auf ein geschaffenes, neues Defekt-Energieniveau, in dem der Ladungsträger zeitweilig eingefangen wird und später wieder abgegeben werden kann. Es ist davon auszugehen, dass dieser Fall auch hier eintritt. Über die Anregung mit ultraviolettem Licht und die veränderten Lumineszenzeigenschaften kann dieser Effekt nachgewiesen werden, wobei die zuvor durchgeführte FTIR-Spektroskopie keine strukturellen Veränderungen zeigte. Die Defektkonzentration scheint also für ein eindeutiges Ergebnis durch die Infrarotspektroskopie zu gering zu sein. Der gleiche Effekt konnte auch in bereits zitierter Literatur [Lei10] beobachtet werden. Bei der Untersuchung des organischen Materials BA1q, bestehend aus kleinen Molekülen, wurde eindeutig die Abnahme der PL-Intensität mit steigender Elektronendosis festgestellt. Gleichzeitig blieben die FTIR-Spektren aber unverändert.

5.1.2 Elektrische Untersuchungen von Hole-Only-Devices

Da mithilfe von elektrischen Messungen sehr sensibel Schichtveränderungen und -defekte detektierbar sind, wurden im Folgenden elektronenstrahlbehandelte Schichten in einem elektrischen Bauelement charakterisiert. In der zuvor durchgeführten PL-Spektroskopie konnte festgestellt werden, dass das Spiro-TTB-Material besonders sensibel auf die Elektronenstrahlbehandlung reagiert. Aus diesem Grund wurde auch dieses Material ausgewählt, um sogenannte Hole-Only-Devices (HODs) herzustellen. Diese Bauelemente sind keine OLEDs im klassischen Sinn, denn der Schichtaufbau beinhaltet lediglich die lochleitende Schicht (HTL) eingebettet zwischen den Elektroden. Der konkrete Aufbau der Testsubstrate ist in Abbildung 5.7 dargestellt und in Tabelle 5.3 aufgeführt. Die Substrate wurden entsprechend des beschriebenen Testlayouts (siehe auch Abbildung 4.1) mit 100 nm Aluminium als erste Elektrode, 5 nm Molybdänoxid als HIL, 30 nm p-dotiertem Spiro-TTB für den besseren Ladungsträgertransport und 100 nm HTL aus Spiro-TTB beschichtet. Für die anschließende Elektronenstrahlbehandlung wurden acht der neun Proben in die Elektronenstrahlanlage transportiert. Eine weitere verblieb in der Handschuhbox der Organik-Abscheideanlage als Referenzprobe. Bei der Elektronenstrahlbehandlung wurde die gesamte Fläche einer Testdiode abgerastert und dabei sowohl die Beschleunigungsspannung als auch die Elektronendosis mittels des Strahlstroms variiert. Im Anschluss wurden die Probe zurück in die Organik-Anlage transportiert und dort mit der Beschichtung einer weiteren 30 nm dicken p-Spiro-TTB-Schicht und 100 nm Aluminium fertiggestellt.

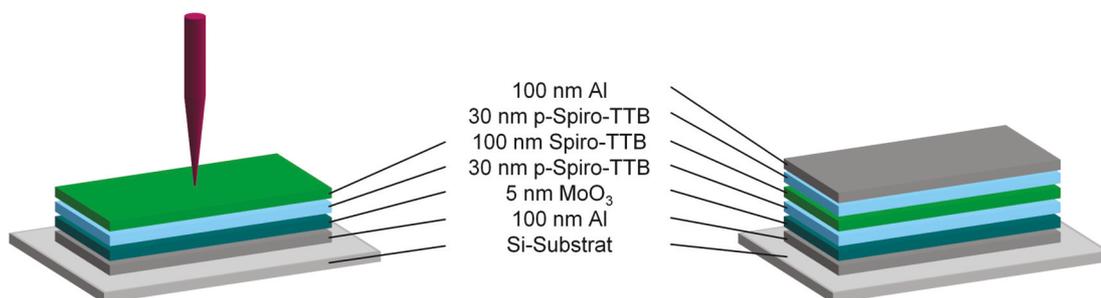


Abbildung 5.7: Schichtaufbau des verwendeten Hole-Only-Devices. Nach der Abscheidung von Al, MoO₃, p-Spiro-TTB und Spiro-TTB fand die Elektronenstrahlbehandlung mit verschiedenen Prozessparametern statt. Im Anschluss wurde erneut p-Spiro-TTB und Al abgeschieden, sodass eine Kontaktierung möglich war und das Bauelement elektrisch charakterisiert werden konnte.

Durch die Variation der Beschleunigungsspannung ist es möglich, die Eindringtiefe der Elektronen zu beeinflussen. Um diese genau für den vorliegenden Schichtstapel zu bestimmen, wurden Monte-Carlo Simulationen für 1, 2, 3 und 5 kV durchgeführt. Das Ergebnis ist als Bild mit den resultierende Elektronentrajektorien und dem quantitativen Anteil der absorbierten Elektronen in der Tiefe des Schichtstapels in Abbildung 5.8 und 5.9 dargestellt. Je nachdem, wie viele Elektronen in welcher Eindringtiefe absorbiert werden, ergeben sich unterschiedliche Interaktionen mit den entsprechenden Schichten. Bei 1 kV Beschleunigungsspannung beträgt die Reichweite der Elektronen 36 nm, womit 100 % der Elektronen in der Spiro-TTB-Schicht

absorbiert werden. Erfahren die Elektronen eine Beschleunigungsspannung von 2 kV, erhöht sich die Reichweite der Elektronen auf 110 nm, womit die Absorption immer noch zu 100 % in den beiden organischen Spiro-TTB-Schichten erfolgt. Bei einer Beschleunigungsspannung von 3 kV dringen die Elektronen bis zu 180 nm tief in den Schichtstapel ein. In diesem Fall werden nur noch 65 % der Elektronen in den organischen Schichten absorbiert. Bei 5 kV sind es schließlich nur noch 25 %. Zusätzlich gewinnen bei dieser Spannung merklich die rückgestreuten Elektronen an Einfluss, was auch anhand des Bildes der Monte-Carlo Simulation ersichtlich wird.

Verwendete Proben

Substrat	Standard Si-Substrat
Schichtstapel	100 nm Al 30 nm p-Spiro-TTB 100 nm Spiro-TTB 30 nm p-Spiro-TTB 5 nm MoO ₃ 100 nm Al

Elektronenstrahlbehandlung

Anlage	Zeiss Elektronenmikroskop DSM 962
Spannung U_B	1/2/3/5 kV
Strahlstrom I_B	5/13/31/37 nA
Scanfläche A_{EB}	$4,1 \text{ mm}^2 \times 3,2 \text{ mm}^2 = 13,1 \text{ mm}^2$
Bearbeitung	Kontinuierlicher, flächiger Scan mit variierender Dosis $D_{EB1} = 1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ $D_{EB2} = 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ $D_{EB3} = 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

Tabelle 5.3: Parameter der verwendeten Proben und durchgeführten Elektronenstrahlbehandlung zur Charakterisierung der Hole-Only-Devices.

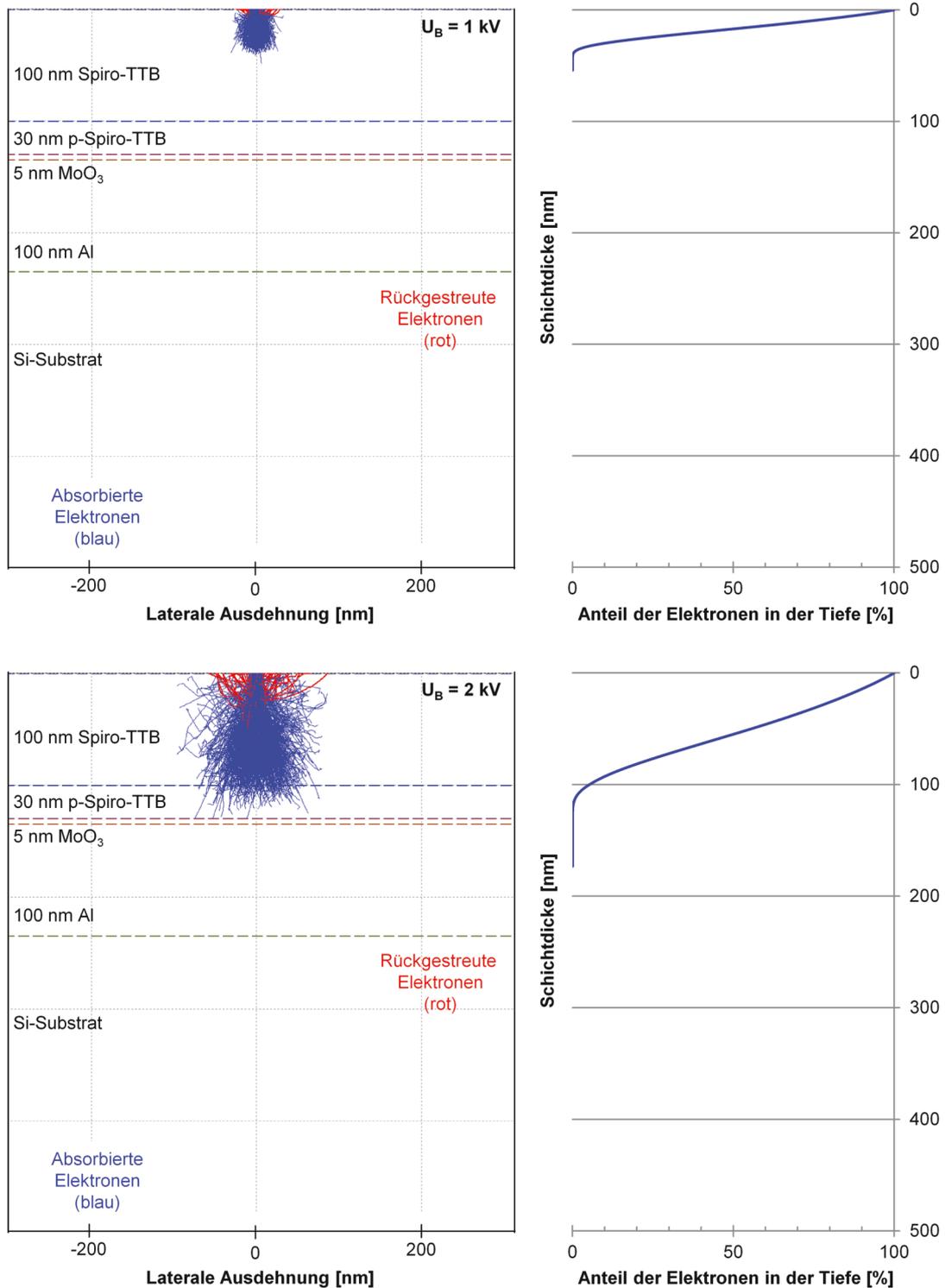


Abbildung 5.8: Monte-Carlo-Simulation der Elektronentrajektorien im HOD-Schichtstapel. Die Abbildung links zeigt eine beispielhafte Anregungsbirne der absorbierten (blau) und rückgestreuten (rot) Elektronen im HOD-Schichtstapel bei 1 kV und 2 kV Beschleunigungsspannung. Im Diagramm rechts ist der dazugehörige Anteil der Elektronen in der Tiefe des Schichtstapels dargestellt.

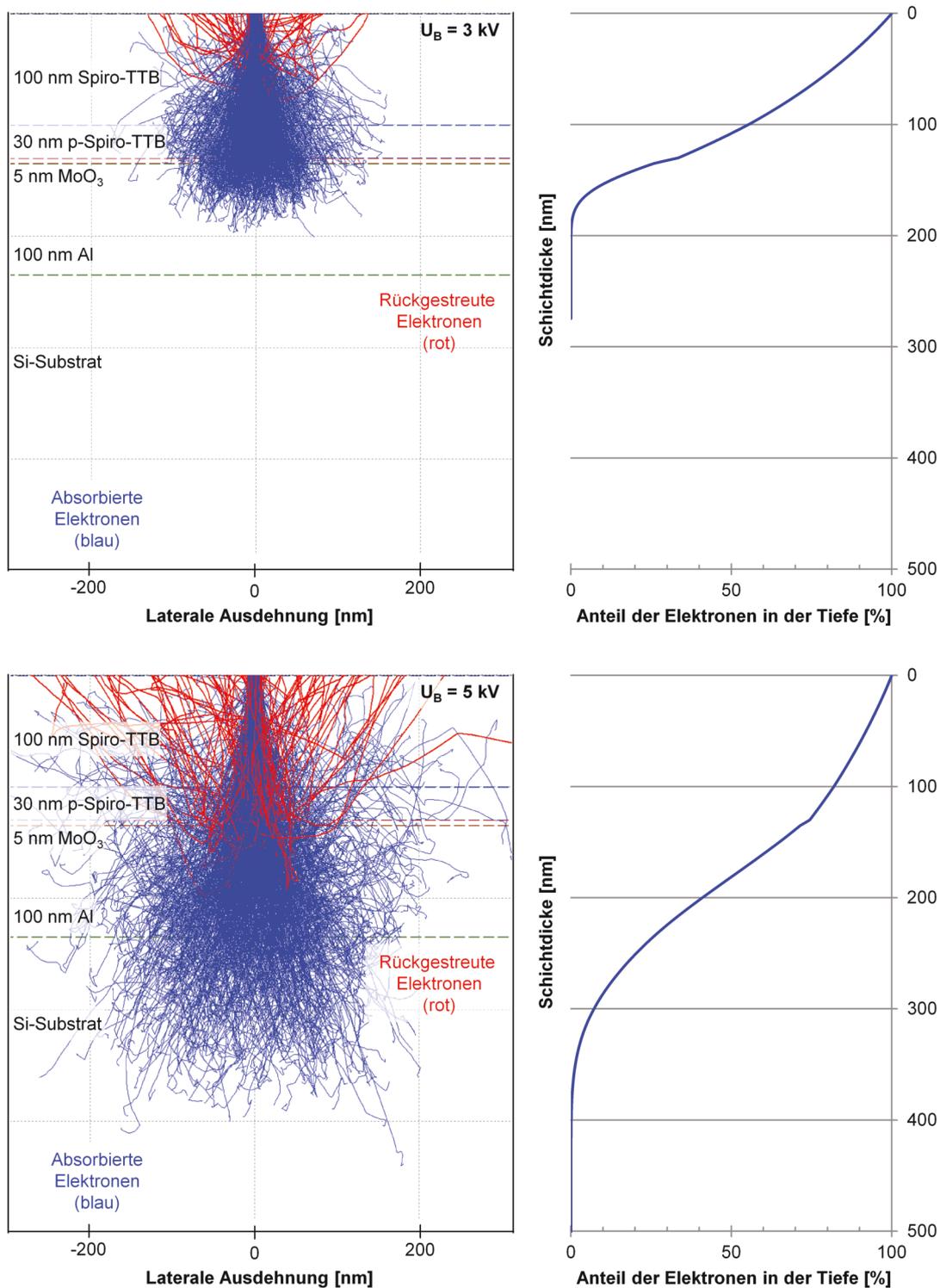


Abbildung 5.9: Monte-Carlo-Simulation der Elektronentrajektorien im HOD-Schichtstapel. Die Abbildung links zeigt eine beispielhafte Anregungsbirne der absorbierten (blau) und rückgestreuten (rot) Elektronen im HOD-Schichtstapel bei 3 kV und 5 kV Beschleunigungsspannung. Im Diagramm rechts ist der dazugehörige Anteil der Elektronen in der Tiefe des Schichtstapels dargestellt.

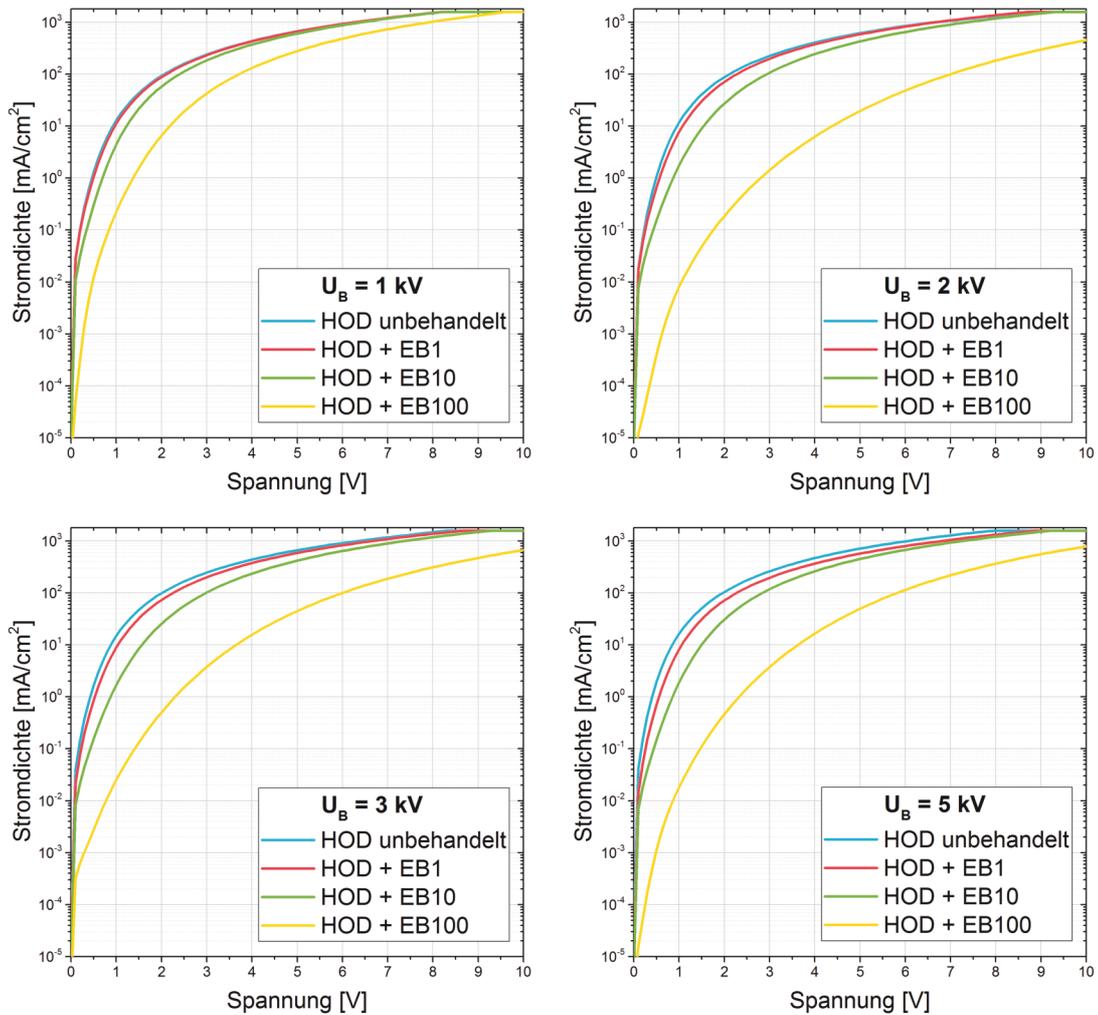


Abbildung 5.10: IV-Charakteristik von unbehandelten und elektronenstrahlbehandelten HODs. Die Diagramme zeigen die Veränderung der IV-Kennlinie durch die Elektronenstrahlbehandlung bei Erhöhung der Beschleunigungsspannung $U_B = 1, 2, 3, 5 \text{ kV}$ und der Elektronendosis $D_{EB} = 1, 10, 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Zur Charakterisierung der HODs erfolgte die Aufnahme der elektrischen Kennlinien der Bauelemente. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.10 dargestellt und zeigt die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit nach der Elektronenstrahlbehandlung mit verschiedenen Beschleunigungsspannungen und Elektronendosen. Die Kennlinien gleichen einander dahingehend, dass unabhängig von der Beschleunigungsspannung mit steigender Elektronendosis die Leitfähigkeit der Schichten abnimmt und folglich die Stromdichte sinkt. Am Beispiel des Arbeitspunktes bei einer Spannung von 4 V kann die Veränderung der Kennlinien und damit das Bauteilverhalten exemplarisch beschrieben werden. Bei der Bestrahlung mit 1 kV liegen die Kennlinien der unbehandelten Referenzprobe und der Proben mit niedrigen Elektronendosen sehr eng beieinander und erreichen bei einer angelegten Spannung von 4 V eine Stromdichte von ca. $400 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Die Kennlinie der Probe mit der stark bestrahlten Schicht erreicht bei gleicher Spannung nur $130 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Ein ähnliches Bild ergibt sich im zweiten Diagramm zur Beschleunigungsspannung von 2 kV , wobei hier der Stromdichtewert bei 4 V nach der Bestrahlung

mit $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ nur noch bei $6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ liegt. Die Kennlinien für 3 kV und 5 kV gleichen einander größtenteils. Die Variation der Elektronendosis führt zu einer Verschiebung der Kennlinien, wobei die intensivste Bestrahlung auch jeweils die kleinsten Stromdichten bei gleicher Spannung zulässt.

Noch deutlicher wird der Sachverhalt, wenn man die Kennlinien der Proben vergleicht, die bei den verschiedenen Beschleunigungsspannungen mit der größten Elektronendosis behandelt wurden. Dieser Kennlinienvergleich ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Bei 4 V sinkt die erreichbare Stromdichte von $400 \text{ mA}/\text{cm}^2$ bei der unbehandelten Probe wie oben beschrieben auf $130 \text{ mA}/\text{cm}^2$ bei 1 kV, dann auf $6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ bei 2 kV, steigt aber dann wieder auf $15 \text{ mA}/\text{cm}^2$ bei 3 kV und 5 kV an. Der Grund dafür liegt in dem zuvor durch die Monte-Carlo-Simulation errechneten wirksamen Anteil der Elektronen in den jeweiligen Schichten. Dieser ist bei 2 kV größer als bei 3 kV und 5 kV. Der Unterschied in den letzten beiden Kennlinien wird durch den zunehmenden Anteil der wirkenden rückgestreuten Elektronen aufgehoben.

Die zuvor aufgestellte Theorie der Generation von Traps scheint sich durch die elektrische Charakterisierung zu bestätigen. Je mehr wirksame Elektronen auf die organischen Schichten einwirken, umso höher wird auch das Defektlevel der Schicht. Dieses führt zu einem gehemmten Ladungsträgertransport, wodurch die Leitfähigkeit sinkt. Bei größeren Spannungen wird der Einfluss jedoch geringer, da in diesem Fall die Traps mit Elektronen gefüllt werden und der Effekt so durch ein „Überschwemmen“ mit Ladungsträgern teilweise wieder ausgeglichen werden kann.

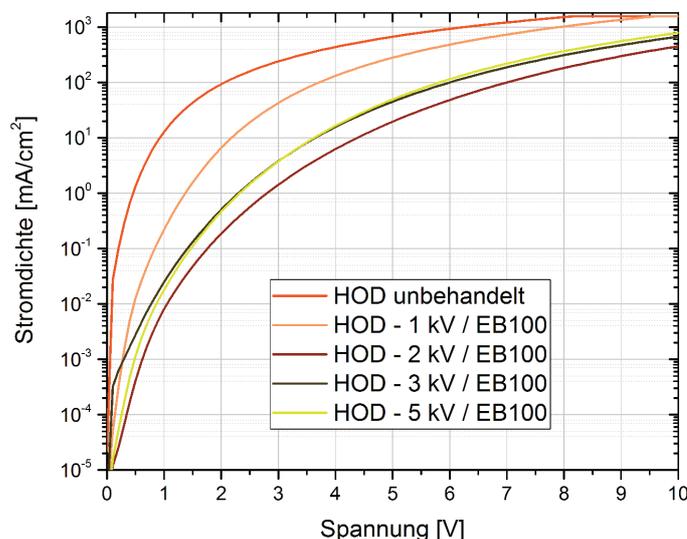


Abbildung 5.11: IV-Charakteristik von unbehandelten und elektronenstrahlbehandelten HODs bei einer Elektronendosis von $D_{EB} = 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung.

5.2 Nichtthermische Elektronenstrahlbearbeitung von OLEDs

5.2.1 Elektro-optische Untersuchungen

Nachdem im vorherigen Kapitel umfassend die Veränderungen der einzelnen organischen Schichten durch die Elektronenstrahlbehandlung charakterisiert wurden, gilt es im Folgenden zu untersuchen, welche Auswirkungen derartig veränderte Schichten auf die elektrischen und optischen Eigenschaften eines gesamten Bauelements wie die OLED haben.

Elektronenstrahlbearbeitung kompletter, verkapselter OLEDs

Für Untersuchungen an kompletten OLEDs gilt es zu beachten, dass einzelne organische Schichten nicht oder nur sehr begrenzt luft- und feuchtstabil sind (siehe Kapitel 2.2.2). Aus diesem Grund wurde dieser Teil der Versuche an verkapselten OLEDs durchgeführt, deren prinzipieller Schichtaufbau in Abbildung 5.12 dargestellt ist. Die OLEDs wurden dabei in Vakuumprozessen hergestellt und verkapselt, sodass die organischen Schichten zu keinem Zeitpunkt der Luft ausgesetzt waren.

Wählt man eine geeignete Beschleunigungsspannung, sind Elektronen in der Lage, eine dünne Verkapselung zu durchdringen und so auch die darunterliegenden organischen Schichten der OLED zu erreichen. Durch die Verwendung eines kleinen Stroms kann gewährleistet werden, dass die eingebrachte Leistung so klein ist, dass zum einen die Verkapselung intakt bleibt und zum anderen weiterhin von einer nichtthermischen Bearbeitung ausgegangen werden kann.

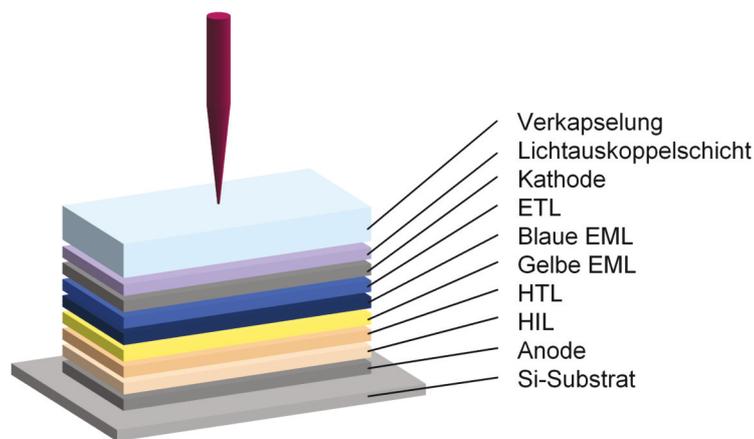


Abbildung 5.12: Schichtaufbau der verwendeten weißen OLEDs mit Lichtauskoppelschicht und Verkapselung. Durch die geeignete Einstellung der Beschleunigungsspannung können die Elektronen die Verkapselung durchdringen und werden auch in den organischen Schichten absorbiert.

Berechnet man mithilfe einer Monte-Carlo-Simulation (wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben) die Elektronentrajektorien durch solch einen Schichtstapel, erhält man für eine Beschleunigungsspannung von 15 kV das in Abbildung 5.13 dargestellte Ergebnis. Ein großer Teil der Elektronen streut in den Schichten der beschriebenen Dünnschichtverkapselung und wird dort absorbiert. Trotzdem erreicht ein nennenswerter Anteil von etwa 30 % der Primärelektronen

Verwendete Proben	
Substrat	Si-Substrat
Schichtstapel	OLED: 50 nm Anode 10 nm HIL 40 nm HTL 5 nm gelbe EML 15 nm blaue EML 25 nm ETL 15 nm Kathode Lichtauskoppelschicht: 50 nm Spiro-TTB Dünnschichtverpackung: 40 nm AL_xO_y , 600 nm Polymer, 40 nm AL_xO_y , 600 nm Polymer
Elektronenstrahlbehandlung	
Anlage	Zeiss Elektronenmikroskop DSM 962
Spannung U_B	15 kV
Strahlstrom I_B	31 / 4 / 0,4 nA
Scanfläche A_{EB}	4,6 x 3,6 mm ² = 16,6 mm ²
Bearbeitung	Kontinuierlicher, flächiger Scan mit variierender Dosis $D_{EB0,1} = 0,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ $D_{EB1} = 1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ $D_{EB10} = 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

Tabelle 5.4: Parameter der verwendeten Proben und durchgeführten Elektronenstrahlbehandlung zur Charakterisierung der weißen OLEDs.

die organischen Schichten der OLED. Diese Elektronen sind folglich in der Lage, mit den Materialien dieser Schichten zu wechselwirken. Eine kleinere Beschleunigungsspannung würde zu einer geringeren Eindringtiefe der Elektronen und damit gegebenenfalls zu einer kompletten Absorption der Elektronen in der Verkapselung führen. Die beiden oberen Darstellungen in Abbildung 5.14 zeigen solch einen Fall. Bei einer Beschleunigungsspannung von 5 bzw. 10 kV erreichen keine Elektronen die organischen Schichten der OLED.

Geht man von einem stark fokussierten Elektronenstrahl mit einem Strahldurchmesser von wenigen Nanometern aus, lässt sich feststellen, dass im Fall der Elektronen mit 15 keV Energie in der Tiefe der organischen Schichten eine beachtliche laterale Streuung mit einer Ausdehnung von etwa 1000 nm im zentralen Bereich auftritt. Dieser Streudurchmesser ist bei einem gegebenen Schichtstapel nur durch die Elektronenenergie beeinflussbar. Durch eine Erhöhung der Beschleunigungsspannung kann das Anregungsvolumen zwar derartig gestreckt werden, dass die organischen Schichten in einem schmalen oberen Bereich der Anregung liegen, allerdings nimmt so gleichermaßen auch die Elektronenstreuung zu, was mit einer weiteren Aufweitung des Strahls in der Tiefe einhergeht. Außerdem führt eine Spannung von beispielsweise 30 kV, wie in Abbildung 5.14 unten rechts dargestellt, zusätzlich dazu, dass

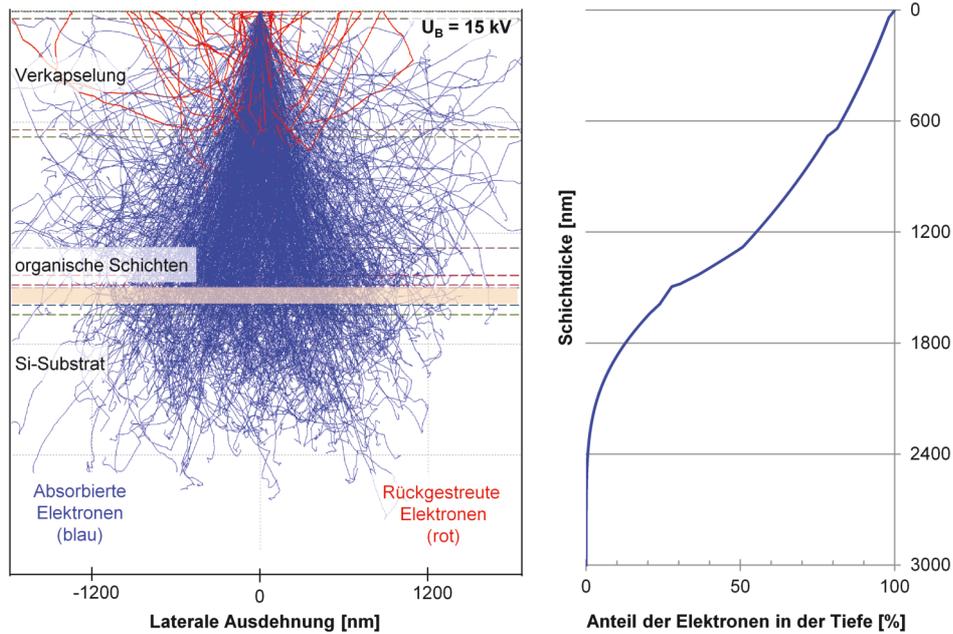


Abbildung 5.13: Monte-Carlo-Simulation der Elektronentrajektorien in einem verkapselten OLED-Schichtstapel bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV. Die mit 15 kV beschleunigten Elektronen werden zu einem großen Teil in den Verkapselungsschichten absorbiert, erreichen aber auch die organischen Schichten der OLED (orange Hervorhebung). Das Diagramm rechts zeigt den Anteil der Elektronen in der Tiefe des Schichtstapels.

auch rückgestreute Elektronen die organischen Schichten erreichen. Um im Fall der folgenden Versuche den Einfluss der rückgestreuten Elektronen zu vermeiden, wurde für die Bearbeitung eine Beschleunigungsspannung von 15 kV gewählt.

Bekannt ist dieser "Proximity-Effekt", also die Elektronenstreuung in benachbarte Bereich des Eindringorts, auch in der Elektronenstrahlolithografie. Insbesondere bei dem Schreiben von unterschiedlichen Strukturbreiten oder von nahe beieinanderliegenden Strukturen spielt dieser Effekt eine bedeutende Rolle. Zur Auflösung von sehr kleinen Strukturen mit Dimensionen von kleiner als 50 nm kommen daher Beschleunigungsspannungen von 50 kV oder auch 100 kV zum Einsatz, die die Elektronenstreuung so tief in das Substrat verlagern, dass der dünne Lack so gering wie möglich durch die Rückstreuung beeinflusst wird.

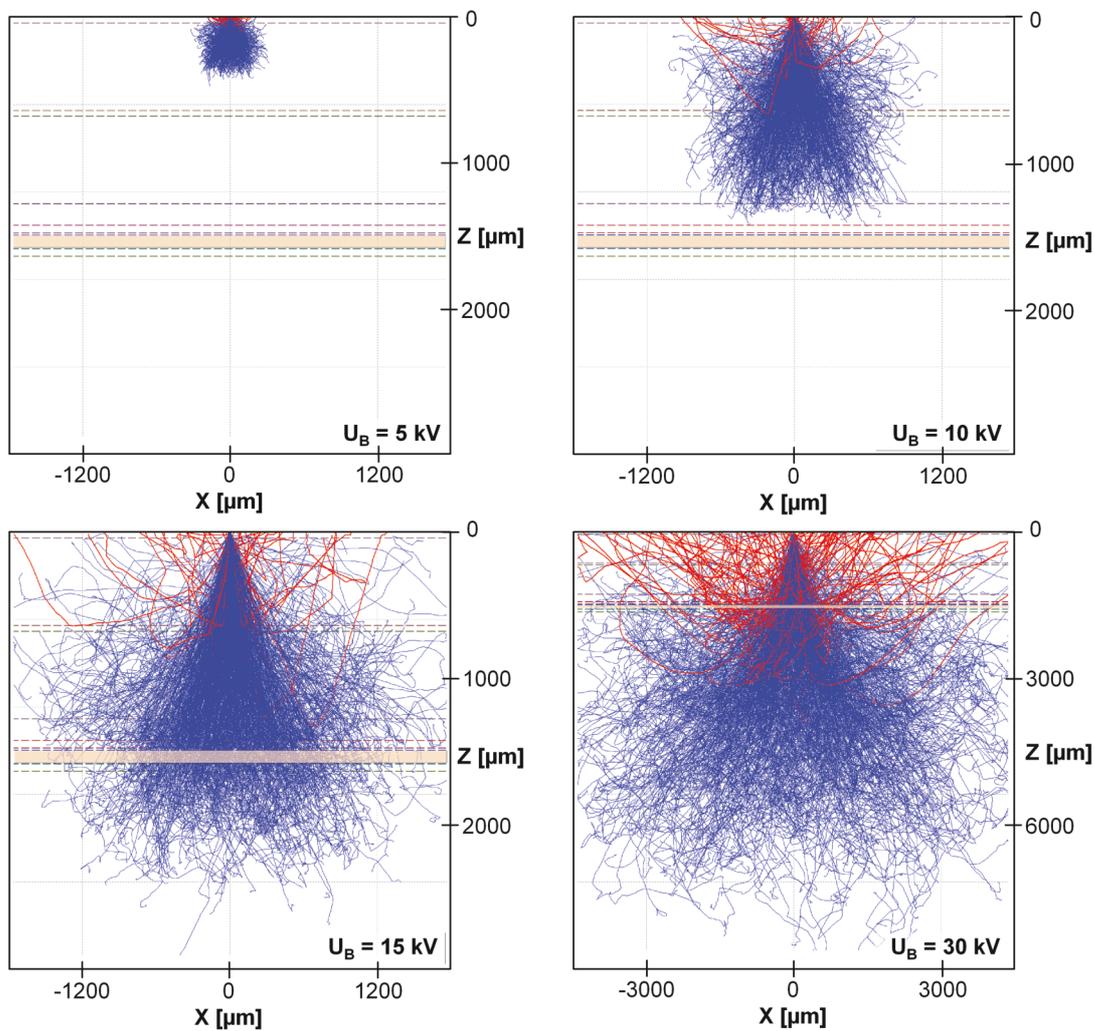


Abbildung 5.14: Monte-Carlo-Simulationen der Elektronentrajektorien in einem verkapselten OLED-Schichtstapel bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen. Entsprechend ihrer Energie dringen die beschleunigten Elektronen unterschiedlich tief in den Schichtstapel, werden gestreut und absorbiert. Die organischen Schichten der OLED sind orange hervorgehoben. Die Bahnen der absorbierten Elektronen sind blau, die der rückgestreuten Elektronen rot dargestellt.

Zur elektrischen und optischen Charakterisierung der beschriebenen weißen OLEDs wurden Versuche mit Parametern entsprechend Tabelle 5.4 durchgeführt. Für die Elektronenstrahlbehandlungen wurde dazu die ermittelte, optimale Beschleunigungsspannung von 15 kV und eine variierende Dosis genutzt. Von den vier Dioden der Testsubstrate (siehe auch Kapitel 4.1), blieb jeweils eine Diode als Referenz unbehandelt, während die anderen drei bearbeitet wurden. Dazu erfolgte ein Scan mit einer festgelegten Fläche, die den gesamten aktiven Bereich einer Diode abdeckte. Die Strahlströme und Scanzeiten wurden entsprechend angepasst, um die festgelegten Elektronendosen zu erreichen. Die anschließende elektrische und optische Charakterisierung der OLEDs zeigt die Auswirkungen der Elektronenbehandlung und ist im kombinierten Stromdichte-Leuchtdichte-Spannungsdiagramm in Abbildung 5.15 dargestellt.

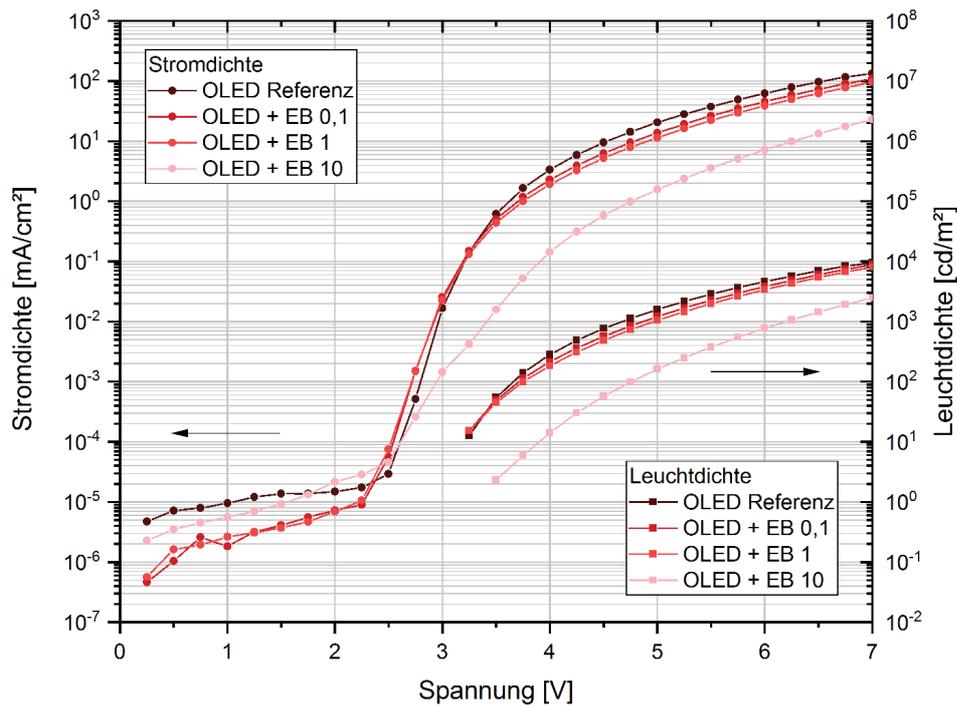


Abbildung 5.15: Kombiniertes Stromdichte-Leuchtdichte-Spannungsdiagramm für eine weiße Referenz-OLED und deren Veränderung bei verschiedenen Elektronendosen.

Die Beschreibung des Stromflusses in einer OLED ist sehr komplex, da Injektions- und Energiebarrieren, unterschiedliche Ladungsträgerbeweglichkeiten für Elektronen und Löcher in den verschiedenen Materialien und die Ladungsträgerrekombination einen Einfluss haben. Durch die Theorie der raumladungbegrenzten Ströme (SCLC, siehe Kapitel 2.1.1) lässt sich das Problem jedoch vereinfachen.

Der Strom-Spannungsverlauf der OLED kann in drei Regime unterteilt werden. Im ersten Bereich der kleinen Spannungen fließt nur ein sehr kleiner Strom proportional zur Spannung. Da nur wenige Ladungsträger injiziert werden, dominieren die intrinsischen Ladungsträger den Ladungstransport. Ist die Schwellspannung von etwa 2,5 V erreicht, überwiegen die injizierten Ladungsträger die intrinsischen und die Stromdichte steigt im zweiten Bereich exponentiell an. Die Ladungsträger werden durch die Schichtstapel transportiert und rekombinieren schließlich

in der Emissionsschicht. Folglich setzt bei etwa 3,5 V auch die Lichtemission der OLED ein und eine Leuchtdichte kann gemessen werden. Bei noch größeren Spannungen im dritten Bereich der Kennlinie können die Ladungsträger zunehmend ungehindert transportiert werden. Im Idealfall verschwinden die Injektionsbarrieren und der Strom fließt entsprechend der Mott-Gurney-Gleichung (Gleichung 2.1) lediglich raumladungsbegrenzt.

Die Elektronenstrahlbehandlung der drei Dioden führte abhängig von der Elektronendosis zu einem veränderten Verhalten der bestrahlten Dioden. Im Diagramm ist deutlich zu erkennen, wie mit steigender Elektronendosis die erreichten Strom- und Leuchtdichten bei gegebener Spannung sinken. Während also der Widerstand der OLED durch die Elektronenbehandlung steigt, nimmt in gleichem Maß auch die Leuchtkraft ab. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 5.16 die Stromausbeute der OLEDs dargestellt. Sie bleibt sowohl für die Referenz als auch für die behandelten OLEDs über den gesamten Leuchtdichtebereich nahezu konstant bei 7 bis 11 cd/A und ist für die intensivste Elektronenstrahlbehandlung sogar etwas größer.

Eine konstante und durch die Elektronenstrahlbehandlung nicht verringerte Stromausbeute ist ein Indiz dafür, dass die Emissionsschicht intakt ist und keine Schädigung erfahren hat. Folglich können alle Ladungsträger, die sie erreichen auch rekombinieren und zur Lichterzeugung beitragen. Der erhöhte Widerstand der OLED, der bei steigender Elektronendosis durch die verringerte Stromdichte deutlich wird, ist damit eine Folge von verminderter Ladungsträgerbeweglichkeit in den Transportschichten (HTL und ETL) oder eine Veränderung der Energiebarriere zwischen den Transportschichten und der Emissionsschicht (HTL zu EML bzw. ETL zu EML). Als weiteren Aspekt gilt es zu beachten, dass bei der Elektronenstrahlbehandlung nicht nur die einzelnen organischen Schichten, sondern sehr wahrscheinlich auch die Grenzflächen zwischen den Schichten von einer Schädigung betroffen sind. Gestörte Grenzschichten können zusätzlich zu einer Reduzierung der Ladungsträgerbeweglichkeit führen.

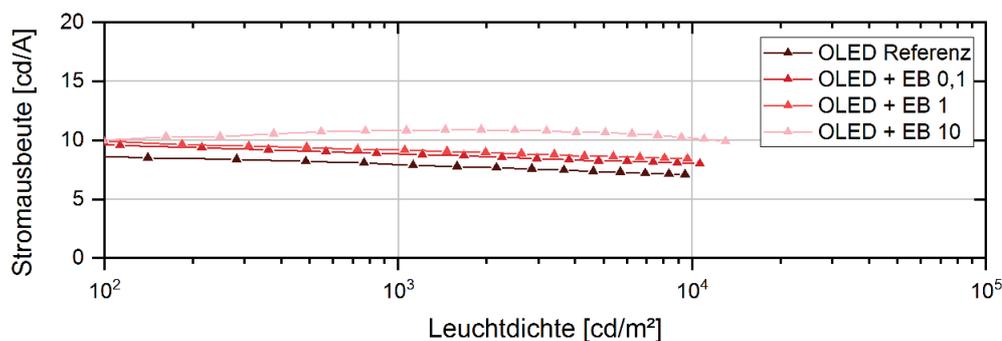


Abbildung 5.16: Stromausbeute-Diagramm für eine weiße Referenz-OLED und deren Veränderung bei verschiedenen Elektronendosen.

Die eingebrachte Elektronendosis lässt sich bei gegebener Scanfläche nur über Scanzeit und Strahlstrom einstellen. Im Rahmen dieser Versuche konnte festgestellt werden, dass die OLED-Kennlinien bei gleicher Dosis nicht variieren und damit unabhängig von der gewählten Scanzeit-Strahlstromkombination sind. Ob nun in einer kurzen Scanzeit mit höherem Strahlstrom oder in einer längeren Scandauer bei einem kleineren Strahlstrom die vorgegebene

Dosis erreicht wurde, machte in der späteren optischen und elektrischen Charakterisierung der OLED keinen Unterschied. In [SHP76] wird die strahlchemische Elektronenwirkung bei der Mikrobearbeitung von Schichten so definiert, dass Veränderungen im Material auf den Ort der Energieumsetzung begrenzt sind. Damit hängt das Bearbeitungsergebnis bei fixer Beschleunigungsspannung lediglich von der absorbierten Energiedichte ab und ist unabhängig von der Strahleinwirkdauer. Da diese Aussage in den vorliegenden Versuchen vollkommen zutrifft, kann man den Nachweis über die strahlchemische Wirkung des Elektronenstrahls hier als erbracht ansehen.

Elektronenstrahlbearbeitung einzelner organischer Schichten in einer OLEDs

In einem anschließenden Versuch wurde die Charakterisierung von elektronenstrahlbehandelten OLEDs fortgesetzt, allerdings mit dem Unterschied, dass nicht die komplette OLED, sondern nur einzelne organische Schichten durch Elektronenbeschuss verändert wurden. Damit kann zum einen die Auswirkung der Elektronenbehandlung auf die verschiedenen Schichten deutlich gemacht werden, zum anderen aber der Einfluss der gestörten Grenzschichten auf das Ergebnis minimiert werden.

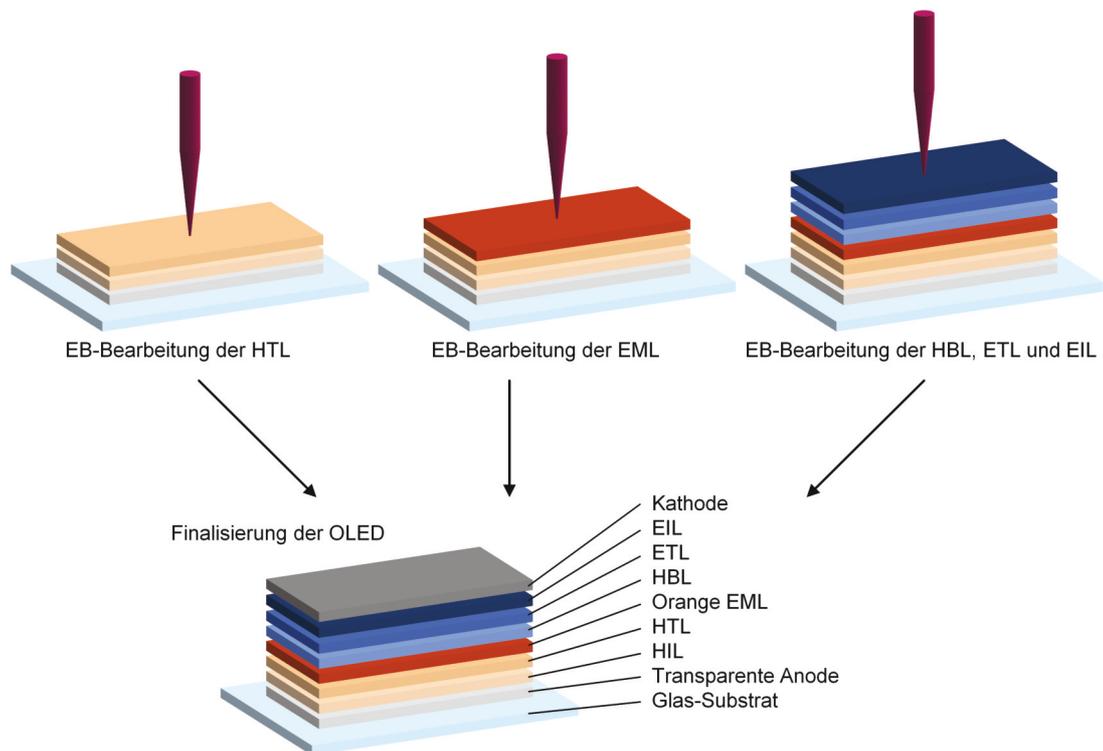


Abbildung 5.17: Prinzip der Versuche mit unterbrochener OLED-Abscheidung zur Elektronenstrahlbearbeitung verschiedener Schichten. Durch die Wahl einer geringen Beschleunigungsspannung dringen die Elektronen nur mit begrenzter Tiefe in die obersten Schichten ein.

Für diese Versuche wurden aus praktisch-technischen Aspekten bottom-emittierende OLEDs auf Glas verwendet. In Abbildung 5.17 ist das Prinzip des Versuchsablaufs dargestellt. Bei einem ersten Teil der Versuchsproben wurde auf dem Glassubstrat lediglich die HIL und HTL

Verwendete Proben	
Substrat	Glassubstrat
Schichtstapel	Transparente Anode - 50 nm ITO HIL - 10 nm HATCN HTL - 150 nm Spiro-TTB Orange EML - 20 nm NPB:IrMDQ ₂ (acac) 10% HBL - 10 nm TDSF ETL - 10 nm TDSF:Liq 50% EIL - 1 nm Liq Kathode - 100 nm Al
Elektronenstrahlbehandlung	
Anlage	Zeiss Elektronenmikroskop DSM 962
Spannung U_B	1 kV
Strahlstrom I_B	5 nA
Scanfläche A_{EB}	$9,7 \times 7,6 \text{ mm}^2 = 73,7 \text{ mm}^2$
Bearbeitung	Kontinuierlicher, flächiger Scan mit variierender Dosis $D_{EB0,1} = 0,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ $D_{EB10} = 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

Tabelle 5.5: Parameter der verwendeten Proben und durchgeführten Elektronenstrahlbehandlung von Einzelschichten in einer kompletten OLED.

abgeschieden, bevor der Elektronenstrahlprozess mit geringer Eindringtiefe durchgeführt wurde. Danach folgten die weiteren nötigen Schichten, um den Schichtstapel zu einer orange leuchtenden OLED zu komplettieren. Für einen zweiten Teil der Proben wurde die Schichtabscheidung bis zur orangen EML durchgeführt, um anschließend nur diese Schicht mit Elektronen zu behandeln. Auch dieser Schichtstapel wurde durch das weitere Abscheiden organischer Schichten zu einer OLED finalisiert. In einem dritten Versuchsteil wurde analog mit den Proben verfahren, nur dass hier die Abscheidung erst direkt vor der Kathode für die Elektronenbehandlung unterbrochen wurde. Die Elektronenbehandlung erfolgte wie in Kapitel 4.2 beschrieben, in einem Elektronenmikroskop, das sich in größerer örtlicher Distanz von der Abscheideanlage befindet. Aus diesem Grund musste ein Transport in einem inerten Druckbehälter erfolgen. Da das Elektronenmikroskop allerdings nicht über eine inerte Schleuse verfügt, mussten die Proben einige Minuten der Luft ausgesetzt werden.

Die Berechnung der Eindringtiefe der Elektronen in eine organische Schicht bei einer Beschleunigungsspannung von 1 kV erfolgte erneut mittels Monte-Carlo-Simulation und ist in Abbildung 5.18 dargestellt. Kanaya und Okayama [KO72] definieren als Eindringtiefe der Elektronen die Schichtdicke, in der 95 % der Elektronen absorbiert wurden. Im beschriebenen Fall der niedrig beschleunigten Elektronen kann aus den Trajektorien für die verwendeten organischen Schichten eine Eindringtiefe von 26 nm ermittelt werden. Die laterale Ausdehnung der Elektronenstreuung ist entsprechend des kleinen Strahldurchmessers und Anregungsvolumens ebenfalls gering und beträgt weniger als ± 10 nm vom Eindringort des Strahls.

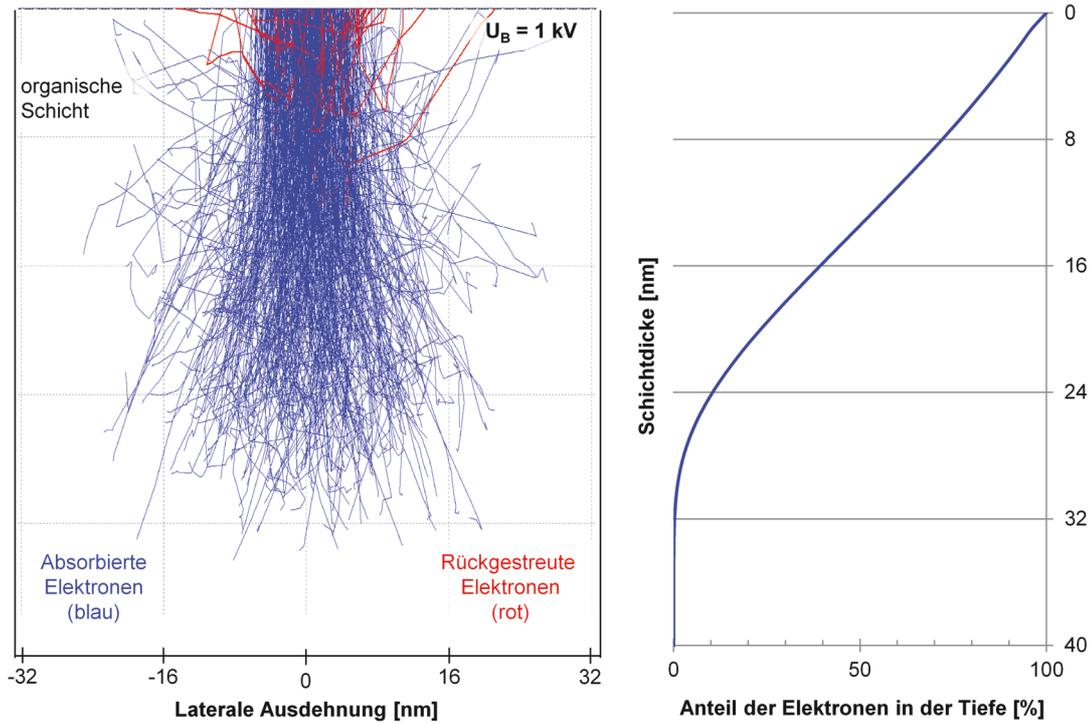


Abbildung 5.18: Monte-Carlo-Simulation der Trajektorien (links) von Elektronen mit einer Energie von 1 keV und deren Anteil in der Tiefe der Schicht (rechts).

Für die Realisierung der Versuche wurden entsprechend Tabelle 5.5 die bereits beschriebenen bottom-emittierenden orangen OLEDs auf Glassubstraten genutzt. Dabei kamen die in Kapitel 5.1.1 spektroskopisch untersuchten organischen Materialien Spiro-TTB als HTL, NPB:IrMDQ₂(acac) als EML und TDSF als HBL / ETL in der orangen OLED zum Einsatz. Die Schichtdicke des Spiro-TTB von 150 nm ist hinreichend groß, dass bei einer Eindringtiefe von 26 nm sicher alle Elektronen nur in dieser Schicht absorbiert werden. Die Dicke der EML mit 20 nm gewährleistet, dass der größte Teil (ca. 80 %) der Elektronen innerhalb dieser Schicht absorbiert wird, allerdings kann ein kleiner Teil der Elektronen auch in die darunterliegende HTL eindringen und dort wechselwirken bzw. die Grenzfläche schädigen. Gleiches gilt für HBL / ETL / EIL, die zusammen 21 nm dick sind und damit einem geringen Teil der Elektronen ebenso das Eindringen in die darunterliegende EML ermöglichen.

Die Elektronenstrahlbehandlungen erfolgten mit einer Beschleunigungsspannung von 1 kV und Dosen von 0,1 und 10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Die Bearbeitungsfläche wurde so gewählt, dass alle Testdioden eines Substrats mit einem flächigen, kontinuierlichen Scan bestrahlt werden konnten. Anschließend erfolgte die elektrische und optische Charakterisierung der OLEDs, dessen Ergebnisse in den kombinierten Stromdichte-Leuchtdichte-Spannungsdiagrammen für die Bearbeitung der HTL und der EML in Abbildung 5.19 dargestellt sind. Die OLEDs der dritten Versuchsgruppe mit bearbeiteter HBL / ETL / EIL wiesen nach ihrer Fertigstellung keine licht-optischen Aktivitäten mehr auf. Sowohl das elektrische Verhalten der unbehandelten Referenz als auch der bestrahlten OLEDs war derartig verändert, dass sie im Folgenden nicht

weiter betrachtet werden können. Elektronentransportmaterialien gelten allgemein als sehr luftempfindlich, sodass die kurze Zeit vor dem Einschleusen in das Elektronenmikroskop zu einer erheblichen Degradation der Materialien geführt haben muss, in dessen Folge die Bauelemente ihre Funktionen verloren haben.

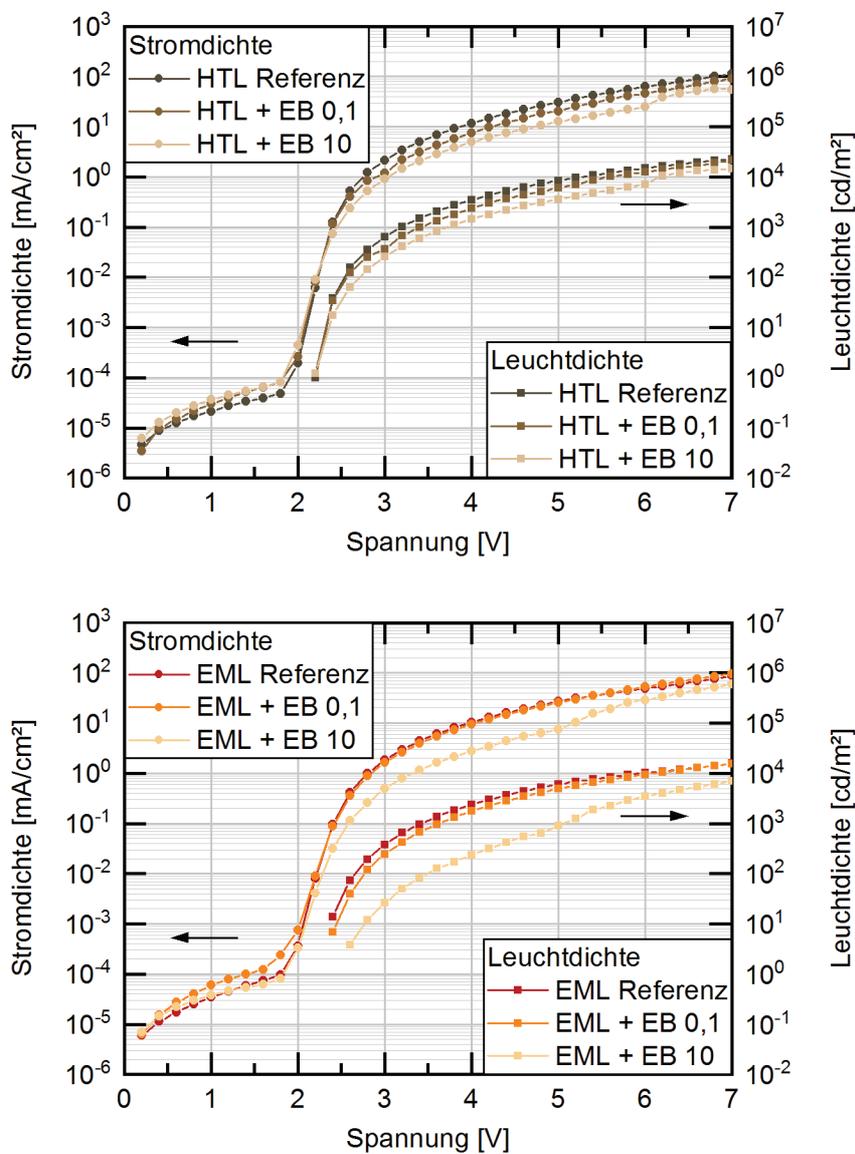


Abbildung 5.19: Kombiniertes Stromdichte-Leuchtdichte-Spannungsdiagramm für eine orange Referenz-OLED und deren Veränderung bei Elektronenstrahlbehandlung der HTL (oben) und EML (unten) mit verschiedenen Dosen.

In den beiden Diagrammen für OLEDs mit bearbeiteter HTL und EML ist wie auch schon bei den verkapselten weißen OLEDs der Einfluss der Elektronenstrahlbehandlung deutlich zu erkennen. Mit steigender Elektronendosis sinken in allen Fällen bei gegebener Spannung die erreichten Strom- und Leuchtdichtewerte. Die Strom-Spannungs-Charakteristik für die beiden unbehandelten Referenzen zeigt vergleichbare Werte. Lediglich bei der großen Elektronendosis

EB 10 ist die Widerstandserhöhung bei bearbeiteter EML drastischer als bei bearbeiteter HTL. Im lumineszenten Verhalten der OLEDs zeigen sich geringe Unterschiede. Die unbearbeitete Referenz der EML-Versuchsgruppe weist eine kleinere Leuchtdichte im Vergleich zur HTL-Referenz auf. Deutlicher wird dieser Sachverhalt bei der Auswertung der Stromausbeute der verschiedenen Dioden, die in Abbildung 5.20 dargestellt ist. Die drei HTL Proben haben unabhängig von ihrer Elektronenstrahlbearbeitung eine vergleichbare Stromausbeute, die bei niedrigen Leuchtdichten bei etwa 30 cd/A liegt und bei höheren Leuchtdichten auf bis zu 20 cd/A absinkt. Das Verhalten ist damit der weißen OLED sehr ähnlich, bei der ebenso eine konstante Stromausbeute trotz Elektronenstrahlbehandlung festgestellt werden konnte. Bei den EML-Proben weist die unbehandelte, aber ebenso transportierte und kurz der Luft ausgesetzte Referenz bereits eine reduzierte Stromausbeute von nur 20-22 cd/A bei niedrigen Leuchtdichten auf. Daraus lässt sich ablesen, dass das Emittiermaterial deutlich luftempfindlicher ist und schon bei kurzer Expositionszeit degradiert. Spiro-TTB hingegen gilt als sehr luftstabil, wie auch in [Saro7] angegeben wird. Bei den elektronenstrahlbehandelten Emissionsschichten sinkt die Stromausbeute der OLEDs signifikant ab und erreicht bei großer Elektronendosis nur noch Werte von durchschnittlich 10 cd/A. Die Schädigung dieser Schichten ist also das Zusammenspiel von Degradation an Luft und dem Einfluss des Elektronenbeschusses.

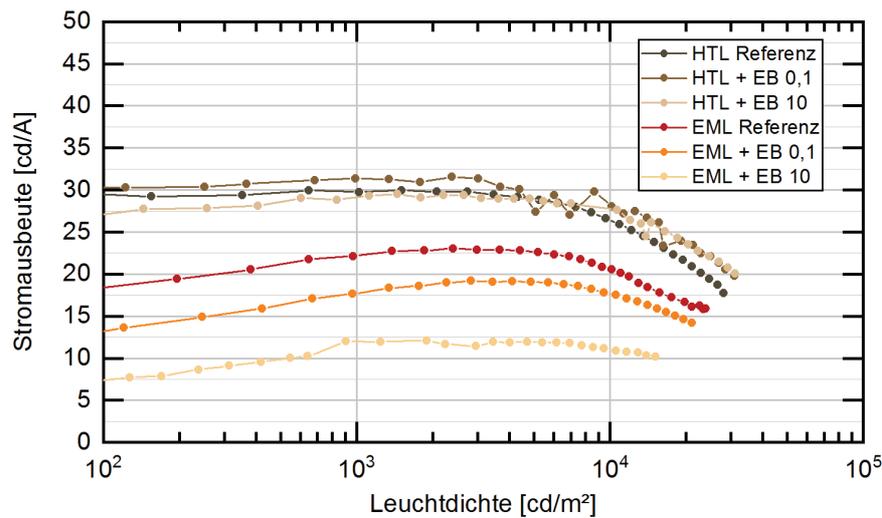


Abbildung 5.20: Stromausbeute-Diagramm für eine orange Referenz-OLED und deren Veränderung bei Elektronenstrahlbehandlung der HTL und EML mit verschiedenen Dosen.

Die weiterführende Charakterisierung der OLED-Emission führte zu den in Abbildung 5.21 dargestellten Elektrolumineszenz-Spektren. Sowohl die beiden Referenz-Proben als auch die elektronenstrahlbehandelten OLEDs weisen einen Emissionspeak bei 610 ± 2 nm auf, wobei die Abweichungen innerhalb der Messunsicherheit des Spektrometers liegen. Der Elektronenbeschuss führt folglich zu keiner spektralen Veränderung der Elektrolumineszenz, was bedeutet, dass die einzelnen Materialien in ihrer grundlegenden chemischen Struktur nicht verändert wurden.

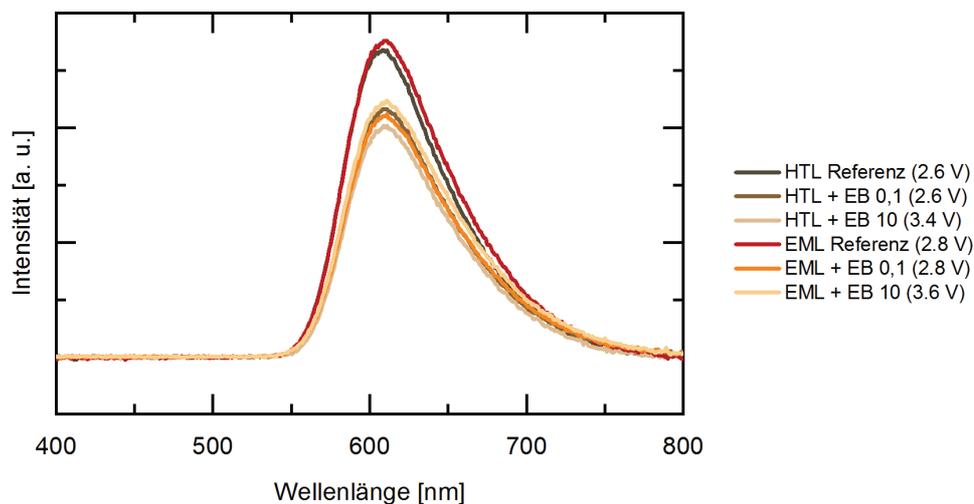


Abbildung 5.2.1: Elektrolumineszenz-Spektren der Referenzen und der elektronenstrahlbehandelten OLEDs.

5.2.2 Hochauflösende Graustufenstrukturierung

Im vorherigen Kapitel konnte gezeigt werden, dass sich bei einer vollflächigen Bestrahlung einer weißen OLED gleichermaßen Strom- und Leuchtdichte mit steigender Elektronendosis reduzieren lassen. Ob diese Schädigung aber lokal begrenzt ist oder immer für das gesamte Bauteil wirksam wird konnte aufgrund des vollflächigen Scans nicht beurteilt werden. Aus diesem Grund wurden die in Tabelle 5.4 beschriebenen Proben analog mit Elektronen bestrahlt, nur mit dem Unterschied, dass statt des vollflächigen Scans Quadrate mit einer Größe von $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ geschrieben wurden. Wie in Abbildung 5.22 zu erkennen ist, war es auf diese Weise möglich, auf einer einzigen OLED-Testfläche 25 Quadrate zu strukturieren, die mit einer Dosisstaffel belegt wurden. Die größte gewählte Dosis (Quadrat rechts unten) betrug $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, alle weiteren entsprechen einem exponentiell abklingenden kleineren Wert. Bei einer OLED-Betriebsspannung von ca. 3 V erscheinen die ersten Quadrate komplett schwarz (Grauwert = 100 und Helligkeit = 0 bedeuten schwarz). Mit sinkender Dosis werden die Flächen erst grau, dann immer heller bis sie schließlich bei sehr kleinen Dosen weiß wie die unbearbeitete OLED erscheinen.

Ausgehend von der Erkenntnis, dass lokal auf einer OLED verschiedene Grauwerte einzelner Pixel nur durch die Anwendung unterschiedlicher Elektronendosen erreicht werden kann, entstand die Idee, ein Graustufen-Bild in eine OLED-Leuchtfäche zu schreiben. Zur Realisierung wurde dafür eine Elektronenstrahlithografie-Anlage der Firma Raith gewählt, da diese Art der Steuerung über die Funktionalität des Elektronenmikroskops hinausgeht. Gewählt wurde ein Bild der Semperoper Dresden und eine Pixelauflösung von $2 \mu\text{m}$. Verglichen mit dem Wert mit der lateralen Streuung der Elektronen, die in Abbildung 5.13 durch die Monte-Carlo-Simulation ermittelt wurde, erscheint es eine realisierbare Auflösung zu sein.

Das Ergebnis der Bildstrukturierung ist in Abbildung 5.23 dargestellt. In die leuchtende OLED-Testfläche wurde ein Bild mit einer Größe von $1,8 \times 1,2 \text{ mm}^2$ geschrieben. Jeder einzelne

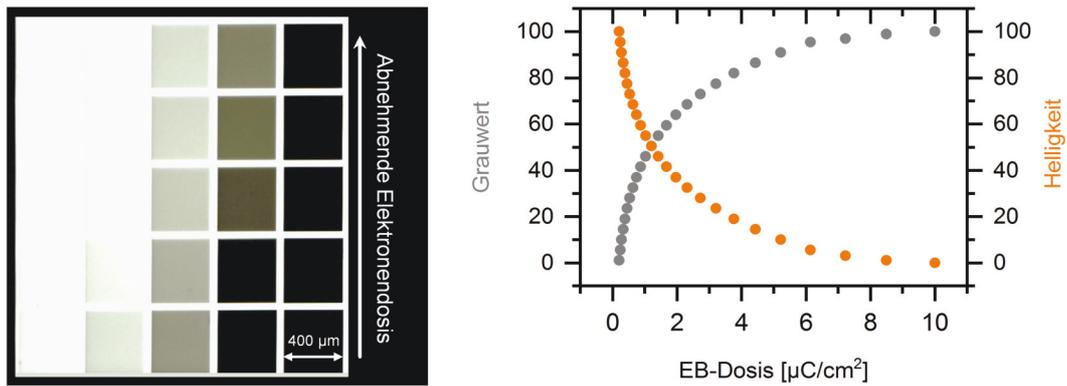


Abbildung 5.22: OLED-Testfläche mit 25 Quadraten, die mit einer Elektronenstrahl-Dosisstaffel geschrieben wurden (links) und Diagramm mit Abhängigkeit des Grauwert bzw. der Helligkeit der bearbeiteten Fläche von der Elektronendosis (rechts).

Punkt des Ausgangsfotos wurde entsprechend seines Grauwertes in eine korrespondierende Elektronendosis umgerechnet und so in die verkapselte weiße OLED geschrieben. Bei der angegebenen Bildgröße und einer Pixelgröße von $2\ \mu\text{m}$ entspricht die Auflösung einem Wert von 12 700 dpi. Die Schreibzeit für das gesamte Bild betrug 105 s. Das strukturierte Graustufenbild ist der eindeutige Nachweis, dass eine hochauflösende Strukturierung mittels Elektronenstrahl möglich ist. Die Schädigung des Elektronenbeschusses ist lokal stark begrenzt. Nur die direkt mit Elektronen wechselwirkenden Bereiche der organischen Schichten zeigen eine Veränderung, angrenzende Gebiete bleiben jedoch unbeeinflusst. Parasitäre Prozesse, die durch Elektronenbeschuss ausgelöst werden, wie z. Bsp. die Generation von Röntgenstrahlung sind so klein, dass sie die Strukturierung nicht direkt verändern. Eine quantitative Lebensdauerermessung erfolgte mit dieser Probe zwar nicht, allerdings diente sie über zwei Jahre als Ausstellungsexemplar ohne sich rein optisch zu verändern.



Abbildung 5.23: Testchip mit leuchtender OLED-Fläche und elektronenstrahlstrukturiertem Graustufenbild der Semperoper Dresden. Jeder Punkt des Bildes ist mit einer dem gewünschten Grauwert entsprechenden Elektronendosis geschrieben.

Verwendete Proben	
Substrat	Si-Substrat
Schichtstapel	Weißer OLED (siehe Tabelle 5.3)
Elektronenstrahlbehandlung	
Anlage	Zeiss Elektronenmikroskop DSM 962
Spannung U_B	15 kV
Strahlstrom I_B	4 / 31 nA
Scanfläche A_{EB}	$4,6 \times 3,6 \text{ mm}^2 = 16,6 \text{ mm}^2$
Bearbeitung	Kontinuierlicher, flächiger Scan mit variierender Dosis $D_{EB1} = 1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ $D_{EB10} = 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$
Temperprozess	
Durchführung	Heizplatte in inerter Atmosphäre in Glovebox
Tempertemperatur T_{Temper}	75 / 100 / 125 °C
Temperzeit t_{Temper}	10 / 30 / 60 min

Tabelle 5.6: Parameter der verwendeten Proben, durchgeführten Elektronenstrahlbehandlung und Temperprozesse zur Charakterisierung der weißen OLEDs.

5.2.3 Einfluss eines anschließenden Temperns

Tempern ist ein allgemein bekannter und in der Dünnschichttechnik oft angewandter Prozess der Wärmebehandlung, mit dem es möglich ist, physikalische Eigenschaften eines Materials durch Aktivierung von Diffusionsprozessen zu verändern. Die Auswirkungen des Temperns auf Bauelemente der organischen Elektronik wurden insbesondere bei OLEDs und deren sich verändernden optischen und elektrischen Eigenschaften von verschiedenen Forschungsgruppen intensiv untersucht. Prinzipiell führen hohe Temperaturen zu einer Zerstörung der organischen Materialien. Es wurde aber auch herausgefunden, dass ein gut angepasster Temperprozess die maximale Leuchtdichte und Stromausbeute erhöhen [Sar13] und auch zu einer Abnahme des OLED-Widerstands durch erhöhte Ladungsträgerbeweglichkeit führen kann [Mor15]. Außerdem ist es möglich, durch das Tempern eine Verschiebung der OLED-Farbkoordinaten zu erzeugen [Mor15; Jok15a; Jok15b].

Die in den vorherigen Kapiteln untersuchten Veränderungen bzw. die demonstrierte Graustufenstrukturierung beruht auf Degradationsmechanismen in den organischen Materialien, die durch den Einbau von Defekten hervorgerufen werden. Um diese Vermutung zu bestätigen, liegt es nahe zu untersuchen, ob die durch den Elektronenbeschuss erzeugten Defekte durch einen Temperprozess ausgeheilt werden können. Ziel der Versuche ist folglich der Vergleich des Temper-Einflusses auf unbehandelte und durch Elektronenbeschuss veränderte OLEDs. Für die Realisierung dieser Untersuchungen wurden die bereits in Kapitel 5.2.1 beschriebenen weißen OLEDs verwendet. Die Elektronenstrahlbehandlung erfolgte vollflächig, sodass der gesamte aktive Bereich einer Diode mit einem Scan abgedeckt werden konnte. Es wurden OLEDs mit zwei verschiedenen Elektronendosen bestrahlt und Referenzen zum Vergleich

unbehandelt belassen. Anschließend wurden entsprechend Tabelle 5.6 Temperprozesse mit drei verschiedenen Temperaturen (75 / 100 / 125 °C) und für drei unterschiedliche Dauern (10 / 30 / 60 min) durchgeführt.

Die Aufnahme der elektrischen Kennlinien erfolgte zuerst sowohl für nur elektronenstrahlbehandelte und nur getemperte OLEDs, um die einzelnen Effekte getrennt voneinander charakterisieren zu können. In Abbildung 5.24 (oben) sind beispielhaft die Kennlinien für OLEDs dargestellt, die mit zwei Elektronendosen behandelt wurden und die einem Temperprozess von 125 °C für unterschiedliche Dauern ausgesetzt waren. In beiden Fällen ist der allgemeine Verlauf der Diodencharakteristik nicht gestört, sondern lediglich der Strom bei gegebener Bearbeitung reduziert. Folglich steigt der Widerstand der OLEDs stromabhängig für intensiveren Elektronenbeschuss bzw. intensivere Temperatureinwirkung. Zur detaillierteren Analyse des relevanten Sättigungsbereichs der OLEDs mit Strömen größer 0,01 mA wurde im Diagramm darunter der stromabhängige Widerstand in doppelt-logarithmischer Form dargestellt. Es zeigt sich ein eindeutig linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des Widerstands R und des Strom I im Sättigungsbereich der OLED.

$$\log R \sim \log I \quad (5.1)$$

Mittels linearer Regression können die Kennlinien in guter Näherung wie folgt beschrieben werden:

$$\log R = m \cdot \log I + n \quad (5.2)$$

In den unteren Diagrammen der Abbildung 5.24 wird der parallele Verlauf der Kennlinien ersichtlich. Sie unterscheiden sich folglich nicht in ihrem Anstieg m , sondern lediglich in ihrer Verschiebungskonstante n .

$$\Delta y = \log R_2 - \log R_1 = \log \frac{R_2}{R_1} = \text{const.} = n_2 - n_1 = \Delta n \quad (5.3)$$

Der durch die Elektronenstrahlbehandlung oder das Tempern veränderte Widerstand der initialen OLED kann daher wie folgt beschrieben werden:

$$\log \frac{R_{EB/Tempern}}{R_{initial}} = \Delta n \quad (5.4)$$

$$R_{EB/Tempern} = 10^{\Delta n} \cdot R_{initial} = k \cdot R_{initial} \quad (5.5)$$

Der Widerstand einer OLED erhöht sich folglich stromunabhängig (im Sättigungsbereich bei Strömen größer 0,01 mA) um den Widerstandsfaktor k . Für die Elektronenstrahlbehandlung ist dieser Faktor in Abhängigkeit der angewandten Elektronendosis in Abbildung 5.25 dargestellt. Er beträgt 1,08 für die kleine Dosis von 1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ und 1,33 für die große Dosis von 10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Die beiden getrennt charakterisierten Prozesse der Elektronenstrahlbehandlung und des Temperns sollten im Folgenden zusätzlich kombiniert untersucht werden. Dazu wurden die

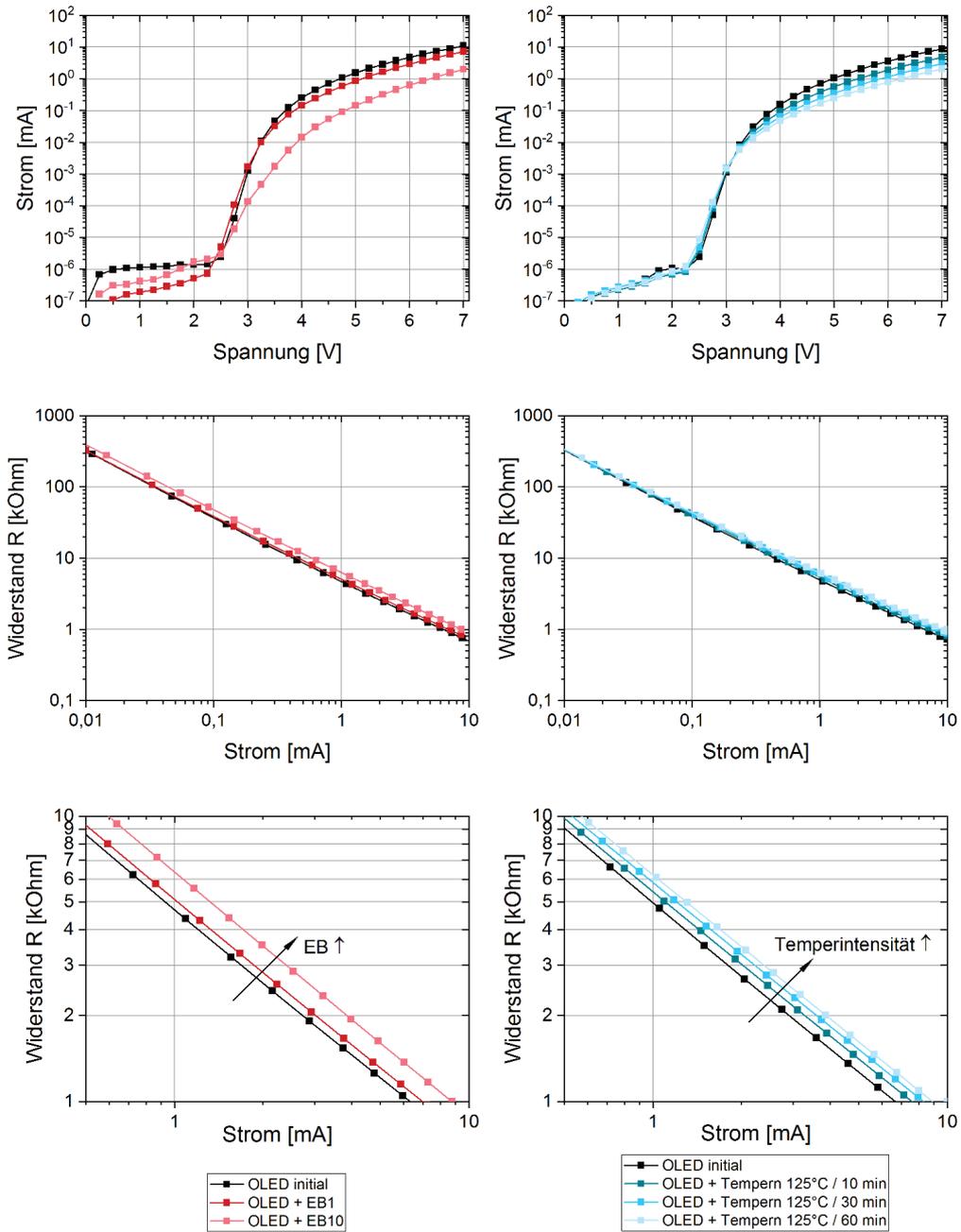


Abbildung 5.24: Veränderung der elektrischen Kennlinien bzw. des Leitwerts von OLEDs durch eine Elektronenstrahlbehandlung und durch Tempern.

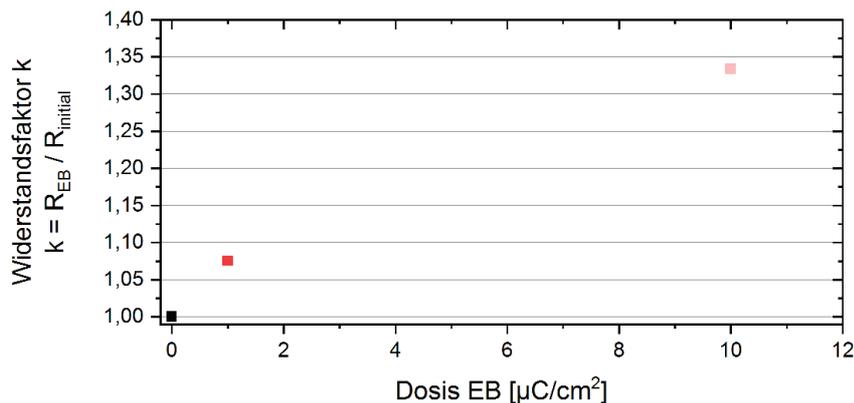


Abbildung 5.25: Widerstandsfaktor k , der die Erhöhung des OLED-Widerstands für die beiden verwendeten Elektronendosen beschreibt.

elektronenstrahlbehandelten OLEDs mit verschiedenen Temperprozessen ausgeheizt. Beispielfhaft sind die Ergebnisse in Abbildung 5.26 dargestellt. Im ersten Fall wurden OLEDs mit niedriger Elektronendosis behandelt und anschließend für 60 min bei 125°C ausgeheizt. Der Widerstandsverlauf ist im linken Diagramm aufgetragen. Die Elektronenstrahlbehandlung bewirkt bereits eine geringe Erhöhung des Widerstands, der anschließende Tempersschritt erhöht den Widerstand weiter. Die Situation ändert sich allerdings, wenn man die Auswirkungen auf eine bereits durch die Elektronenstrahlbehandlung stärker degradierte OLED untersucht. Im zweiten Fall wurden daher OLEDs mit einer hohen Elektronendosis behandelt und anschließend für lediglich 10 min bei 125°C getempert. Das Ergebnis im rechten Diagramm zeigt, dass der Temperprozess den Widerstand der OLEDs in geringfügigem Maß verringern kann.

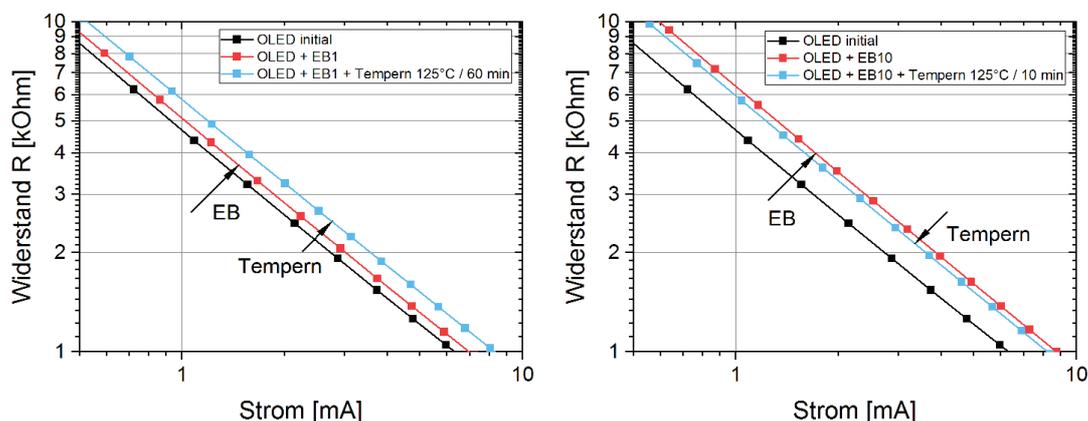


Abbildung 5.26: Veränderung des Widerstands von elektronenstrahlbehandelten OLEDs durch verschiedene Temperprozesse.

Um das Verhalten der OLEDs abhängig von ihrem Ausgangszustand bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten des Temperprozesses zu quantifizieren, wurde für alle Prozesskombinationen das elektrische Verhalten mittels Kennlinien charakterisiert. Mittels Regression

konnten so Kennwerte und Widerstandsfaktoren bestimmt werden, die alle in Tabelle A.2 im Anhang A.2 aufgeführt sind. Die ermittelten Widerstandsfaktoren sind außerdem für die verschiedenen Prozesse in Abbildung 5.27 dargestellt. Bei den Referenz-OLEDs ohne Elektronenstrahlbehandlung konnte bei jeglicher Temperatur- und Zeit-Kombination ein Anstieg des Widerstands festgestellt werden. Während bei 75 °C der Unterschied noch vernachlässigbar ist, erreicht mit steigender Temperatur und Zeit der Widerstandsfaktor Werte von bis zu 1,24, was auf eine zunehmende Degradation der organischen Materialien bei langem und intensivem Tempern hindeutet. Ein entsprechendes Verhalten der OLEDs wird auch zahlreich in der Literatur beschrieben [Yoo13; Sar13; Jok15b] und deckt sich mit den Ergebnissen dieser Arbeit.

OLED-Proben, die mit einer Elektronendosis von 1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ behandelt wurden, haben bereits einen um den Faktor 1,08 erhöhten Widerstand. Durch den Temperprozess kann dieser Faktor nicht signifikant verkleinert werden und bleibt bei Temperprozessen mit 75 °C konstant bei diesem Wert. Bei Temperaturen von 100 °C und 125 °C überwiegt die Degradation durch das Tempern und der resultierende Widerstandsfaktor nimmt weiter zu. Das Verhalten der OLEDs gleicht denen der unbehandelten Referenzproben.

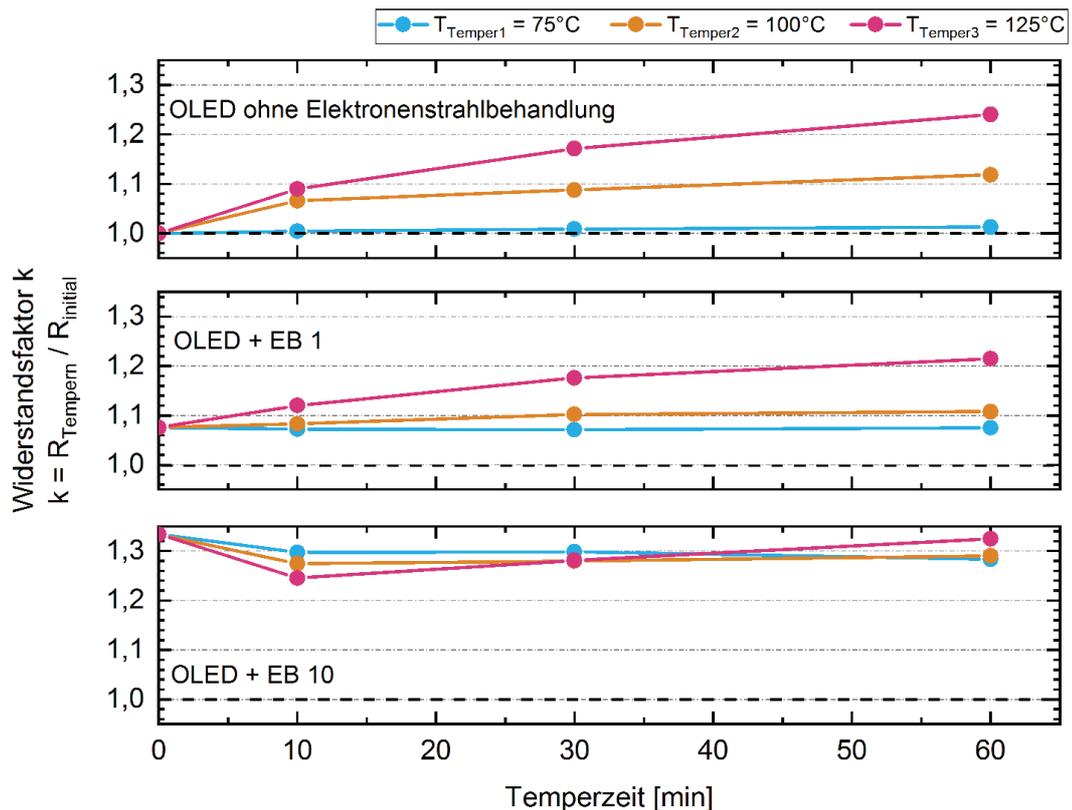


Abbildung 5.27: Änderung des Widerstandsfaktors k für OLEDs, die nur getempert wurden (oben) und OLEDs, die mit kleiner Elektronendosis (Mitte) oder hoher Elektronendosis (unten) bearbeitet und anschließend getempert wurden. Aufgetragen ist die Abhängigkeit von Temperzeit und -temperatur.

Die mit $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ behandelten OLEDs wurden durch die hohe Elektronendosis schon erheblich geschädigt. Hier verkleinerte der Temperprozess den Widerstandsfaktor der OLEDs von anfänglich 1,33 in nahezu allen Fällen. Besonders kurze Temperdauern bei höheren Temperaturen eignen sich zur Verbesserung des elektrischen Verhaltens und lassen Widerstandsfaktor auf bis zu 1,25 sinken. Bei zu langen Temperprozessen kann dieser Effekt jedoch wieder umschlagen und eine zusätzliche Schädigung durch das Tempern eintreten, wodurch sich der Widerstandsfaktor wieder erhöht. Trotzdem scheint es möglich, die durch den Elektronenbeschuss generierte Degradation zumindest teilweise wieder auszuheilen und die OLEDs so leitfähiger zu machen.

Ein Temperprozess begünstigt grundsätzlich abhängig von Zeit und Temperatur Umordnungsvorgänge in der Struktur des organischen Materials und ist damit in der Lage erzeugte Defekte auszuheilen. Ein erhöhter Widerstand im Sättigungsbereich der OLED kann prinzipiell entweder auf reduzierte Ladungsträgerbeweglichkeiten der Löcher in der HTL bzw. der Elektronen in der ETL oder eine Erhöhung der Energiebarrieren zwischen HTL und EML bzw. ETL und EML zurückgeführt werden. Da der veränderte Widerstand aber stromunabhängig um einen konstanten Faktor erhöht ist, liegt die Vermutung nahe, dass durch die Elektronenstrahlbehandlung und das Tempern die Energiebarrieren verändert wurden. Das erklärt auch, warum dieser Energieversatz teilweise durch ein gut angepasstes Tempern wieder reduziert werden kann. Die mit diesen Defekten verbundenen Energieniveaus verschwinden und der Ladungsträgertransport geschieht wie in den vorliegenden Versuchen wieder effektiver. Eine vollständige Annäherung an die Ausgangskennlinien ist unwahrscheinlich, da nicht alle erzeugten Defekte ausgeheilt werden können und zusätzlich geschädigte Grenzflächen zur Steigerung des Widerstands beitragen. Im Idealfall der OLED gilt, dass die Anode ausschließlich Löcher und die Kathode ausschließlich Elektronen injiziert und beide Kontakte rein ohmisch sind. Bei realen Halbleiterbauelementen ist dies aber meist nicht zutreffend, wodurch eine Überlagerung der Raumladungs- und Defektstellenbegrenzung im Volumenmaterial sowie einer Injektionsbegrenzung an den Kontakten auftritt [Röh18].

5.3 Thermische Elektronenstrahlbearbeitung

5.3.1 Thermische Elektronenstrahlstrukturierung organischer Schichten

Zur Realisierung der in Kapitel 3.2 vorgestellten Methode der OLED-Farberzeugung durch die Nutzung von Kavitätseffekten ist es nötig, eine dünne organische Schicht an einem vorgegebenen Ort lokal abzutragen. Dabei ist es wichtig, dass der Abtrag ohne Materialrückstände erfolgt, gleichzeitig aber das darunterliegende Substrat nicht beschädigt wird. Eine solche Strukturierung ist durch den Einsatz eines thermischen Elektronenstrahlprozesses prinzipiell möglich (Vgl. Abbildung 2.21 in Kapitel 2.3.2). Es bedarf allerdings eines optimierten Prozesses, der nicht nur auf die Eigenschaften des zu strukturierenden Schichtmaterials, sondern auch auf das Gesamtsystem Schicht-Substrat eingestellt ist.

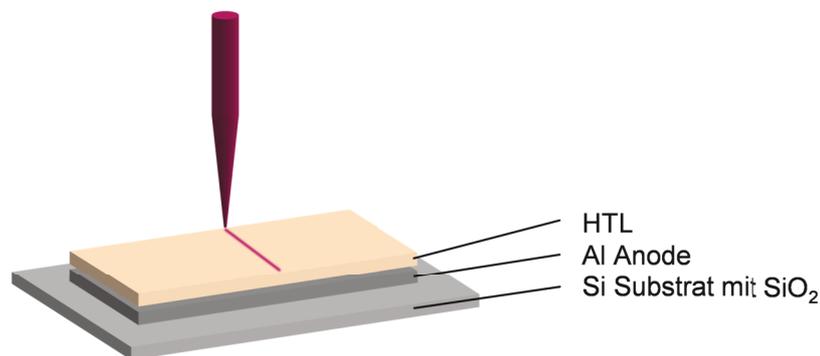


Abbildung 5.28: Schichtaufbau der Testsubstrate. Die Linienstrukturierung der organischen Schicht erfolgt auf einer Aluminium Anode und einem Silizium Substrat mit Oxidschicht.

Abbildung 5.28 zeigt den Aufbau des Testsubstrats für derartige Experimente, die das Ziel haben, einen linienhaften Abtrag der organischen Schichten mittels thermischen Elektronenstrahlprozesses zu demonstrieren. Aus einem 700 μm dicken Siliziumwafer, auf dem sich eine 500 nm dicke Siliziumdioxid-Schicht befindet, wurden dazu Substrate mit einer Größe von 25,4 x 25,4 mm^2 geschnitten. Darauf wurden die 70 nm dicke Aluminiumanode und die 200 nm dicke Organikschicht, bestehend aus dem typischen lochleitenden OLED-Material Spiro-TTB, abgeschieden. Ziel der Versuche soll es nun sein, die Spiro-TTB-Schicht lokal zu strukturieren. Aus praktischen Erfahrungen und Datenblättern ist bekannt, dass entsprechend des Dampfdrucks im Hochvakuum eine Temperatur von 200 $^{\circ}\text{C}$ sicher ausreicht, um das Material zu verdampfen. Diese Temperatur wird im Folgenden daher als Zieltemperatur genutzt.

Temperatursimulation bei einer thermischen Elektronenstrahlstrukturierung

Welcher Bearbeitungseffekt bei einem thermischen Elektronenstrahlprozess zur Strukturierung eintritt, hängt im Wesentlichen von der Leistungsdichte des Elektronenstrahls, den Temperaturleitfähigkeiten der Schicht- und Substratmaterialien und dem Verhältnis aus Strahldurchmesser zu Reichweite der Elektronen ab. Als Grundvoraussetzung wird angenommen, dass die Leistungsdichte des Strahls ausreicht, eine Erwärmung des zu strukturierenden Mate-

rials bis zu seiner Verdampfungstemperatur herbeizuführen. Überschreitet die eingebrachte Energie allerdings nur gering die zum Schmelzen der Schicht erforderliche Energie, beginnt ein Schmelzabtrag und das flüssige Material lagert sich im Randbereich der Bearbeitung ab. Außerdem kann die Wärmeleitung des Substratmaterials bewirken, dass Schichtmaterial auch außerhalb des Einwirkungsbereichs des Elektronenstrahls aufschmilzt oder thermisch verändert wird. Dies ist vorwiegend der Fall, wenn das Schichtmaterial niedrigschmelzend ist und ein kleines Verhältnis von Strahldurchmesser zu Elektronenreichweite vorliegt [SHP76]. Außerdem vergrößert sich der Abtragsbereich weit über den Einwirkungsbereich des Elektronenstrahls, wenn große Punktverweilzeiten auftreten [Ein65]. Um dies zu vermeiden, sind kurze Übertragungszeiten der Energie anzustreben, was folglich eine schnelle Ablenkung des Elektronenstrahls erfordert.

Zur Beschreibung der thermischen Verhältnisse im beschriebenen Schichtsystem und zur Abschätzung der nötigen Prozessparameter der Elektronenstrahlstrukturierung wurden mithilfe der Software „COMSOL Multiphysics“ Simulationen des Prozesses durchgeführt. Für eine ausführliche Beschreibung des genutzten Modells und dessen Evaluation sei auf [Hof17] verwiesen. In dieser Arbeit wird sich lediglich auf relevante Berechnungen zur Linienstrukturierung und den Vergleich zu experimentellen Ergebnissen beschränkt. Das verwendete Modell enthält die beschriebene Geometrie des Schichtstapels (wie auch in Abbildung 5.28 dargestellt) und die Temperaturleitfähigkeiten der verschiedenen Materialien. Die durch den Elektronenstrahl in das System eingebrachte Wärme kann durch die umgesetzte Leistungsdichte im Material und deren Ortsabhängigkeit bei einer linienförmigen Bewegung abgeschätzt werden [Saa15]. Die durch den Wärmeeintrag und die damit verbundene Strukturierung stattfindenden Phasenumwandlungen können allerdings nicht berücksichtigt werden. Alle verwendeten Werte und Gleichungen des Modells sind in Anhang A.1 aufgeführt.

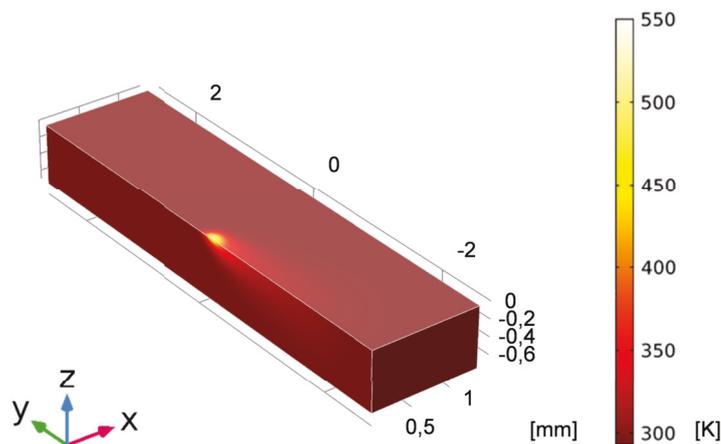


Abbildung 5.29: Grafische Darstellung der Simulation zur Temperaturverteilung bei einer Elektronenstrahl-Linienstrukturierung.

Für den simulierten Elektronenstrahlprozess wird eine Primärelektronenenergie von 20 keV angenommen. Mithilfe von Monte-Carlo-Berechnung kann damit die Elektronenreichweite im konkreten Schichtstapel auf $3,5 \mu\text{m}$ abgeschätzt werden.

Abbildung 5.29 zeigt grafisch das Ergebnis einer Simulation der Temperaturverteilung. Das als homogen dunkelrot dargestellte Substrat enthält auch die beschriebenen Schichten. Der Elektronenstrahl wird mit einer Leistung von $P = U_B \cdot I_B = 20 \text{ kV} \cdot 1 \text{ mA} = 20 \text{ W}$ über das gesamte Substrat auf einer Strecke von 3,6 mm mit einer Geschwindigkeit von 3 m/s abgelenkt. Der Strukturierungsprozess einer einzelnen Linie dauert damit 1,2 ms. In der Abbildung ist eine Momentaufnahme der simulierten Linienstrukturierung gezeigt, bei der der Elektronenstrahl etwa die Hälfte der Strecke überfahren hat. Die Temperatur des Materials wird dabei in Falschfarbendarstellung veranschaulicht. Um die Temperaturveränderung auch in der Tiefe darzustellen, ist das Substrat im Schnitt zu sehen. Es wird deutlich, dass der thermische Einflussbereich etwa 100 μm in die Tiefe reicht. Die Auswirkungen entlang der Oberfläche in x-Richtung in die Breite und in y-Richtung in Form eines „Schweifs“ auf der bereits bestrahlten Spur sind ebenso erkennbar. Allerdings scheint das Aufheizen der Spur auf einen kurzen Zeitraum beschränkt zu sein, da zum dargestellten Zeitpunkt nicht die gesamte, abgefahrene Spur eine Temperaturerhöhung zeigt. Aus den Ergebnissen der Simulation lässt sich ablesen, dass nach 0,2 ms die Oberfläche wieder Raumtemperatur erreicht hat.

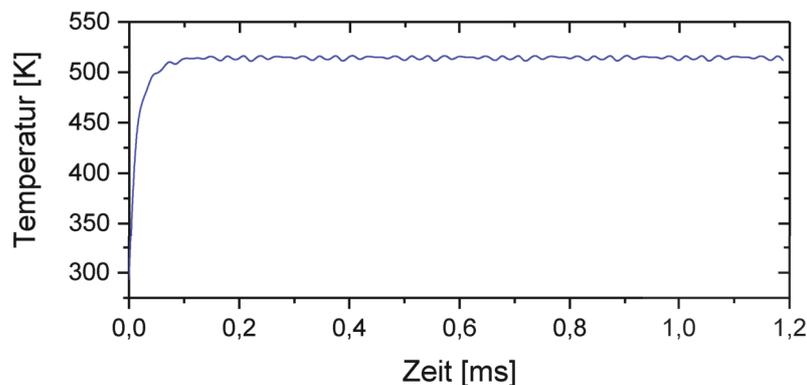


Abbildung 5.30: Maximale Temperatur an der Oberfläche bei der thermischen Elektronenstrahlstrukturierung einer Linie.

Die maximale Temperatur, die während des simulierten Prozesses auftritt, liegt bei etwa 514 K und wird nur im direkten Arbeitspunkt des Elektronenstrahls an der Oberfläche erreicht. Die Temperatur im Silizium (bei $z = -200 \text{ nm}$) ist etwa 20 K geringer als im Aluminium. Wie in Abbildung 5.30 abzulesen ist, wird innerhalb von weniger als 0,1 ms die Maximaltemperatur erreicht und dann konstant über die Dauer des gesamten Scans gehalten. Die Schwankungen der Temperatur im Bereich von 509 - 519 K in der Darstellung sind auf Ungenauigkeiten aufgrund der Diskretisierung in der Simulation zurückzuführen.

Zur Beurteilung der Temperaturverteilung in x-Richtung während des Prozesses und damit zum wesentlichen Einfluss auf die zu erreichende Strukturbreite sind in Abbildung 5.31 die Temperaturprofile an drei verschiedenen Positionen der Scanlinie dargestellt. Die einzelnen Diagramme zeigen jeweils an der ausgewählten Position auf dem Substrat den Temperaturverlauf entlang der x-Richtung, angefangen bei $x = 0$ im Strahlmittelpunkt zu verschiedenen Zeiten. Dabei ist t_1 der Zeitpunkt, bei dem der Elektronenstrahl gerade den Linienscan begonnen hat und t_{20} der Zeitpunkt, an dem der Strahl den Scan abschließt. Zwischen den einzelnen

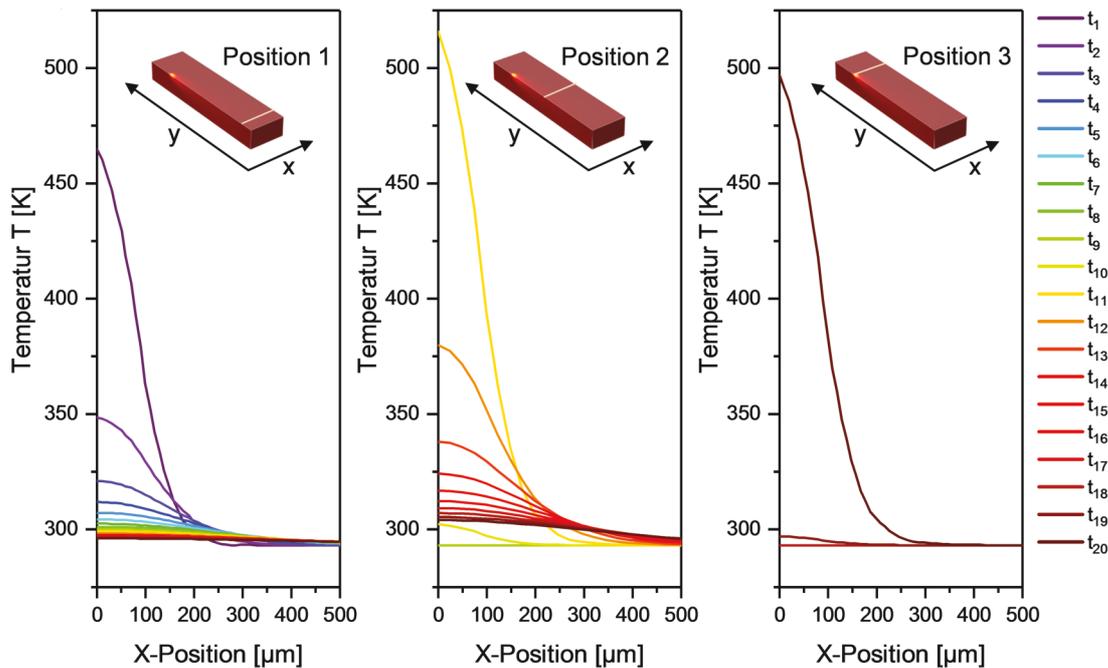


Abbildung 5.31: Veränderungen des Temperaturprofils entlang der Oberfläche in x-Richtung über den zeitlichen Verlauf einer Linienstrukturierung an drei verschiedenen Positionen.

dargestellten Zeitschritten liegen jeweils $60 \mu\text{s}$ bzw. ein Scanfortschritt von $180 \mu\text{m}$. Position 1 befindet sich direkt am Anfang des Linienscans. Bereits beim ersten Zeitpunkt t_1 ist eine Erwärmung auf 465 K zu erkennen. Mit jedem folgenden Zeitschritt nimmt die Temperatur im Maximum ab und ist nach acht Zeitschritten und damit in weniger als $0,5 \text{ ms}$ wieder auf unter 300 K abgesunken. Gleichzeitig steigt aber auch die Halbwertsbreite des Peaks (FWHM)¹ von $180 \mu\text{m}$ bei der Maximaltemperatur zum Zeitpunkt t_1 auf $210 \mu\text{m}$ beim Zeitpunkt t_5 . Die Wärmeleitung im Aluminium und Siliziumsubstrat kommt zum Tragen und sorgt für eine Temperaturerhöhung in der Breite.

Position 2 befindet sich auf der Hälfte der Scanlänge. Folglich entspricht die Temperatur während der ersten neun Zeitschritte konstant der Raumtemperatur. Zum Zeitpunkt $t_{10} = 0,6 \text{ ms}$ wird die nahende Wärmefront erstmals sichtbar. Die Maximaltemperatur von 516 K wird zum Zeitpunkt $t_{11} = 0,66 \text{ ms}$ erreicht. Die vorangegangene Wärmefront ermöglicht die Erwärmung auf eine höhere Temperatur als bei Position 1, wobei die Halbwertsbreite des Peaks konstant bei $180 \mu\text{m}$ bestehen bleibt. Wie schon im vorangegangenen Fall fällt die Temperatur innerhalb weniger Zeitschritte ab und wird in die Breite geleitet.

Position 3 liegt am Ende der Scanlinie. Während der ersten 18 Zeitschritte kann keine Abweichung von der Raumtemperatur beobachtet werden. Erst beim Erreichen des Elektronenstrahls erfolgt die kurzzeitige Aufheizung analog zu den ersten beiden Positionen.

¹Im Diagramm ist ein Schnitt des Temperaturprofils vom Strahlmittelpunkt in die positive x-Richtung dargestellt. Bei einem homogenen Schichtstapel würde das gleiche Profil spiegelsymmetrisch auch in negativer-x-Richtung auftreten. Die Halbwertsbreite wird daher für den gesamten Peak angegeben, da dies auch das relevante Maß für die zu erreichende Strukturierungsweite ist.

Verwendete Proben	
Substrat	Si-Substrat
Schichtstapel	500 nm SiO ₂ 70 nm Al 200 nm Spiro-TTB
Elektronenstrahlbehandlung	
Anlage	Focus MEBW
Spannung U_B	20 kV
Strahlstrom I_B	1 mA
Bearbeitung	Linien-Scan mit variierender Scangeschwindigkeit $v_{Scan} = 1 \dots 10 \text{ m/s}$

Tabelle 5.7: Parameter der verwendeten Proben und durchgeführten Elektronenstrahlbehandlung zur Erzeugung einer Linienstrukturierung in einer einzelnen organischen Schicht.

Als Ergebnis der Simulation kann mit den gewählten Prozessparametern angenommen werden, dass die Kombination aus Leistungsdichte und Scangeschwindigkeit für den Abtrag der organischen Schicht passend scheint. Zum einen ist die Temperatur ausreichend hoch und während des Linien-Scans konstant. Zum anderen ist die Halbwertsbreite des Peaks schmal und gleichzeitig erfolgt die Ableitung der Wärme schnell. Die Wärmeleitung in die Breite, die deutlich über den Strahldurchmesser hinausgeht, führt dort auch zu einer Temperaturerhöhung, die aber nicht in einem für den Abtrag relevanten Bereich liegt. Der Scan ist folglich schnell und die Punktverweilzeit klein genug, dass ein schmaler Abtragsbereich realisiert werden kann. Die Grenzen des Modells liegen neben der Diskretisierung der Daten vor allem in dem Fakt, dass energetische und thermische Veränderungen im System, die durch die Verdampfung des organischen Materials entstehen, nicht berücksichtigt werden.

Strukturierungsergebnisse

Zur experimentellen Demonstration der Strukturierung wurde der zuvor simulierte Fall an der Focus Mikroschweißanlage MEBW durchgeführt. Die Testsubstrate entsprachen dem bereits beschriebenen Schichtaufbau im Testlayout, wobei das Ziel in der rückstandsfreien Strukturierung der 200 nm dicken Organikschicht lag, ohne die darunterliegende Aluminiumanode zu beschädigen. Aluminium ist besonders für top-emittierende OLEDs als Anodenmaterial geeignet, da es eine hohe Reflektivität aufweist. Allerdings besitzt es eine für Metalle relativ niedrige Schmelztemperatur von ca. 660 °C und ist zusätzlich mit der geringen Schichtdicke von 70 nm ein sehr sensitives Material für einen thermischen Strukturierungsprozess.

Der Elektronenstrahlprozess wurde mit den Leistungsparametern entsprechend Tabelle 5.7 durchgeführt. Die Leistungsdichte des Strahls konnte durch gleichbleibende Fokussierung konstant gehalten werden. Die Variation der eingetragenen Energie wurde lediglich durch die Veränderung der Scangeschwindigkeit in einem Bereich von $v_{Scan} = 1, 2, 3 \dots 10 \text{ m/s}$ erzielt. Abbildung 5.32 zeigt das Ergebnis mit einer Übersicht zu den zehn strukturierten Linien. Die grünen Randbereiche entsprechen dem Siliziumsubstrat, während in dem zentralen hellgrauen

Bereich die Aluminiumschicht liegt. Der gesamte sichtbare Bereich ist mit dem organischen Material beschichtet. Die Strukturierung bewirkt bei langsamer Ablenkung (1. Linie von links) den Abtrag bis in das Substrat hinein, ab der zweiten Linie einen kontinuierlichen Abtrag der Organik und mit weiter sinkendem Energieeintrag eine nur noch teilweise und punktförmige Materialentfernung.

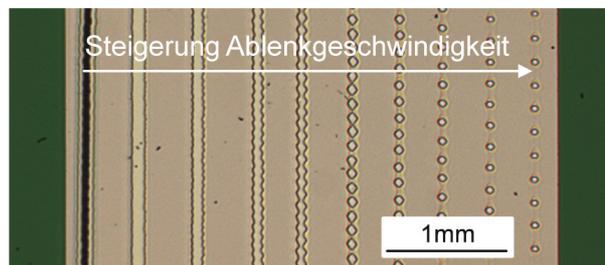


Abbildung 5.32: Übersicht der elektronenstrahlstrukturierten Linien mit steigender Ablenkgeschwindigkeit und damit sinkendem Energieeintrag.

Zusätzlich zur mikroskopischen Auswertung wurden die einzelnen Linien mittels Profilometrie untersucht, um den erzielten Abtrag zu quantifizieren. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.33 dargestellt. In der ersten strukturierten Linie erkennt man bereits optisch den Abtrag bis in das Substrat hinein. Auch die profilometrische Messung bestätigt den Abtrag bis in eine Tiefe von über 900 nm. Das anschließende Überschwingen auf eine Höhe über der Substratoberfläche ist als Messartefakt infolge eines Überschwingens anzusehen. Ab der zweiten Linie kann keine Beschädigung der Aluminiumschicht mehr beobachtet werden, dafür eine erfolgreiche Umsetzung der Zielstellung in Form eines rückstandsfreien Abtrags der Organikschicht. Linie 2 (Abbildung 5.33 Mitte) zeichnet sich durch einen homogenen durchgängigen Abtrag der Bearbeitungsspur mit einer Breite von 100 μm aus. Die Abtragstiefe entspricht der Schichtdicke des organischen Materials. Im Randbereich der Abtragsspur wird eine optische Veränderung des Materials in einer Breite von ca. 20 μm sichtbar, die auf die thermische Auslaufzone zurückgeführt werden kann. Bei der weiteren Erhöhung der Ablenkgeschwindigkeit ist eine zunehmende Punktbildung des Abtrags zu beobachten. Bei Linie 10 (Abbildung 5.33 rechts) ist der Extremfall eingetreten, dass einzelne Bereiche der Spur punktförmig verdampft sind, während der Spurbereich zwischen den Punkten topographisch unverändert ist. Optisch kann zwar ebenso eine Schichtveränderung ausgemacht werden, die wahrscheinlich infolge des Temperaturanstiegs sichtbar wird, jedoch ist die Schicht nicht kontinuierlich abgetragen. Zurückzuführen ist diese Erscheinung auf die digitale Ablenksteuerung der Elektronenstrahlanlage, deren Taktung frequenzbegrenzt ist. Bei der Anwendung der Anlage für Mikroschweißprozesse ist diese Taktung prinzipiell ausreichend, da in diesen Prozessen generell langsamere Ablenkungsgeschwindigkeiten und höhere Strahlströme genutzt werden. Bei einem sensiblen Prozess wie der Organik-Strukturierung wird diese Taktung jedoch sichtbar, da das Energiegefälle zwischen dem Verweilen auf einem Punkt und dem Sprung zum nächsten Punkt zu groß ist. Nichtsdestotrotz zeigt das Experiment erfolgreich, dass prinzipiell eine thermische Elektronenstrahlstrukturierung möglich ist und Strukturen auch kleiner 100 μm realisierbar sind. Zusätzlich ist das Verfahren vergleichsweise materialschonend und sauber,

da es in einer Vakuumumgebung durchgeführt werden kann. Vergleicht man das Ergebnis mit Strukturen, die beispielsweise durch Laserablation erzeugt wurden, sind solche Spuren häufig durch unregelmäßige Kanten und zusätzlich verunreinigte Flächen im peripheren Bereich auffällig. Ablationsprozesse zeichnen sich durch vermehrte Partikelbildung durch das Absprennen des Materials aus, während eine Materialverdampfung wie hier mit dem Elektronenstrahlprozess im Vakuum rückstandsfrei erfolgen kann.

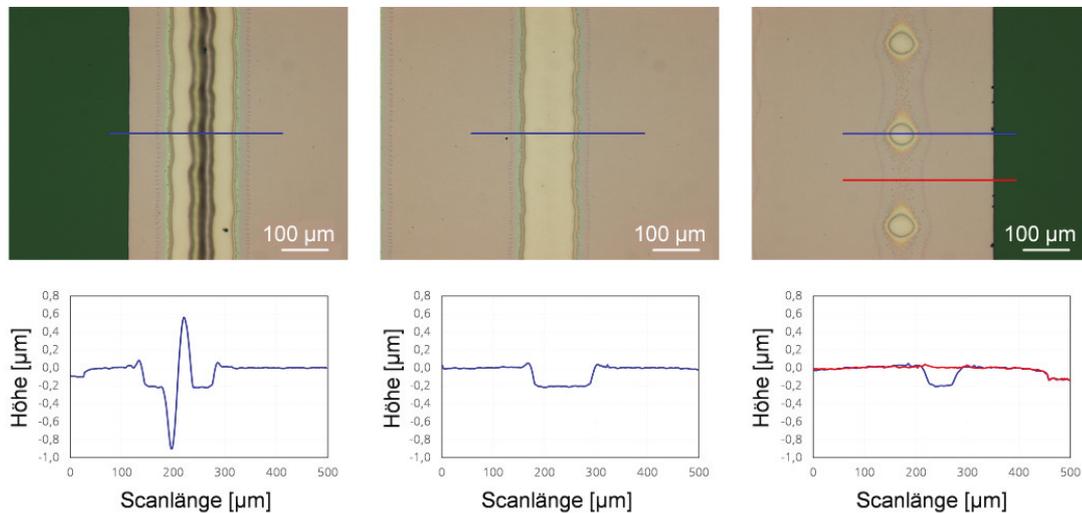


Abbildung 5.33: Detailaufnahme der elektronenstrahlstrukturierten Linien bei $v_{Scan} = 1$ m/s (links), $v_{Scan} = 2$ m/s (Mitte) und $v_{Scan} = 10$ m/s (rechts) und darunter die dazugehörigen Höhenprofile.

Der Vergleich zur Simulation zeigt, dass eine gute Übereinstimmung der Berechnungen zu den experimentellen Ergebnissen vorliegt. Die bei den Berechnungen genutzten Strahl- und Materialparameter entsprachen soweit definierbar den experimentellen Gegebenheiten entsprechend Tabelle 5.7. Bei der simulierten Geschwindigkeit von 3 m/s konnte erfolgreich ein Materialabtrag demonstriert werden (3. Linie von links in Abbildung 5.32). Die simulierte Halbwertsbreite des Peaks entsprach 180 μm während die strukturierte Linie eine Abtragsbreite von 100 μm mit zusätzlich veränderten Randbereichen in einer Breite von jeweils 20 μm aufweist. Dies kann als hinreichend gute Abschätzung für solch einen Prozess gewertet werden. Größte Unsicherheit bei einer derartigen Abschätzung ist der unzureichend kontrollierbare Strahldurchmesser. Der Strahldurchmesser wurde einmalig durch eine Strahlvermessung mittels Sensor bestimmt. In der Simulation geht man nun davon aus, dass genau dieser Strahldurchmesser und damit auch eine konstante Leistungsdichte zu jeder Zeit gegeben sind. Real hängt dies aber zum einen von dem Zustand der Wolfram-Haarnadelkathode (Qualität, Lebensdauer, usw.) und zum anderen wesentlich von der Fokussierung ab. Diese wird vor Beginn der Experimente zwar täglich eingestellt, allerdings kann sie nur durch optische Kontrolle der Bildschärfe einer Teststruktur überprüft werden. Eine erneute Vermessung ist nicht möglich. Die dadurch entstehende Unsicherheit im Strahldurchmesser kann auf ± 10 –20 μm abgeschätzt werden. Zusätzlich kann die thermische Veränderung im Gesamtsystem, die durch das Verdampfen des organischen Materials eintritt, in der Simulation nicht berücksichtigt werden.

5.3.2 Elektronenstrahlstrukturierung für Mikrokavität-OLEDs

Das Grundprinzip zur Anwendung der Elektronenstrahlstrukturierung für die Mikrokavität-OLED ist in Abbildung 5.34 dargestellt. Ausgehend von einem Substrat, das separat ansteuerbare Elektroden für die einzelnen Dioden der RGB-Subpixel besitzt, wird darauf vollflächig eine erste HTL abgeschieden. Mithilfe der Elektronenstrahlstrukturierung kann dann lokal auf zwei der drei strukturierten Anodenflächen das organische Material verdampft werden. Anschließend erfolgt eine zweite, vollflächige Abscheidung der HTL. Erfolgt eine erneute lokale Entfernung des organischen Materials, erhält man nach einer dritten HTL-Abscheidung eine Stufenstruktur in der Schicht. Es entstehen drei unterschiedliche HTL-Schichtdicken für jede RGB-Subpixelfarbe. Der Schichtstapel wird entsprechend der Standardschichten für eine weiße OLED komplettiert, d.h. es folgt die Abscheidung der gelben und blauen EML, der ETL, der reflektierenden Kathode und der Verkapselungsschichten. Die beiden Metallelektroden formen einen Resonator, dessen Länge die ausgekoppelte Lichtwellenlänge bestimmt. Im gezeigten Beispiel wird die Resonatorlänge ausschließlich von der Dicke des Schichtstapels bzw. konkret der Dicke der HTL bestimmt. Damit bietet dieser Prozess die Möglichkeit, einerseits die Größe einzelner Pixel nur über die Dimensionen der Anoden und der elektronenstrahlstrukturierten HTL zu definieren und andererseits die Farbe der Pixel nur über die HTL-Dicke zu bestimmen.

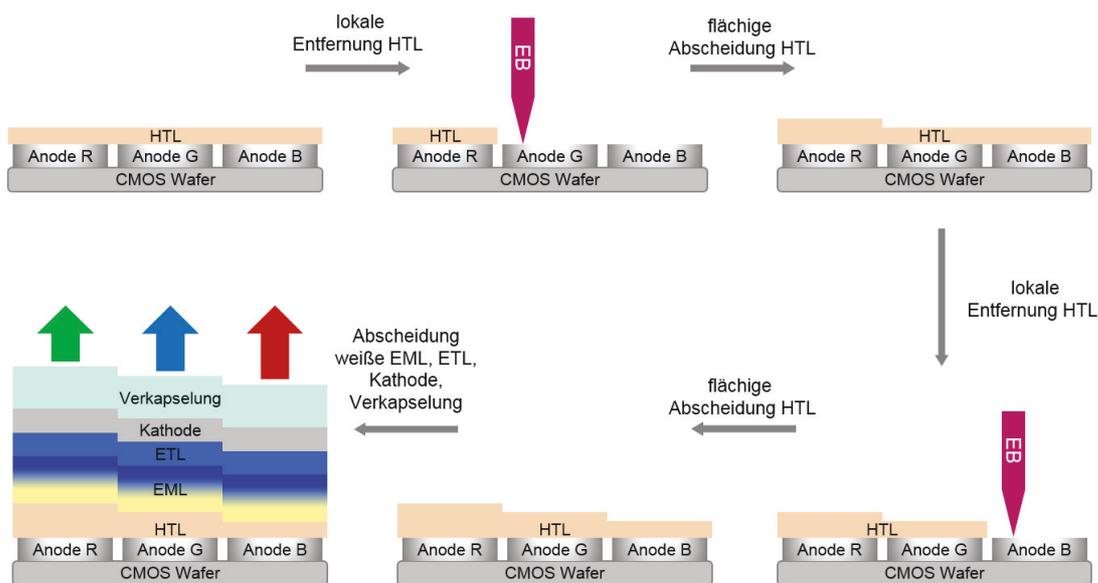


Abbildung 5.34: Konzept der RGB-Farberzeugung durch Nutzung der Elektronenstrahlstrukturierung bei Mikrokavität-OLEDs.

Mikrokavität-OLEDs als Referenzen

Zur Überprüfung der erstellten Simulation zur Farberzeugung mittels Mikrokavität-OLEDs (Kapitel 3.2) wurden OLEDs mit variierender HTL-Dicke ohne Elektronenstrahlstrukturierung, lediglich mit Einsatz von Schattenmasken, hergestellt. Damit war es möglich, die Beschichtung ohne Vakuumunterbrechung durchzuführen und qualifizierte Referenzen zu erhalten. Der

Verwendete Proben	
Substrat	Si-Substrat
Schichtstapel	100 nm Al Anode
	5 nm HIL
	80 nm p-dotierte HTL + 0-160 nm HTL
	5 nm gelbe EML
	15 nm blaue EML
	25 nm ETL
	2 nm Ca + 30 nm Ag Kathode
	50 nm Lichtauskoppelschicht + Glasverkapselung

Tabelle 5.8: Schichtaufbau der verwendeten Mikrokavität-OLEDs.

Schichtaufbau der Proben ist in Tabelle 5.8 aufgeführt. Alle OLEDs besitzen eine 80 nm dicke, p-dotierte HTL, um eine ausreichende Leitfähigkeit zu garantieren. Die erste Probe besitzt lediglich diese HTL, bei allen weiteren wurde in 20 nm-Schritten eine weitere HTL abgeschieden, sodass eine kontinuierliche Schichtdickenvariation von 80 nm bis 240 nm entsteht. Die Proben ermöglichen einen Überblick zu den realisierbaren Farben und dem elektrischen und optischen Verhalten der Kavität-OLEDs, speziell in Bezug auf die Winkelabhängigkeit.

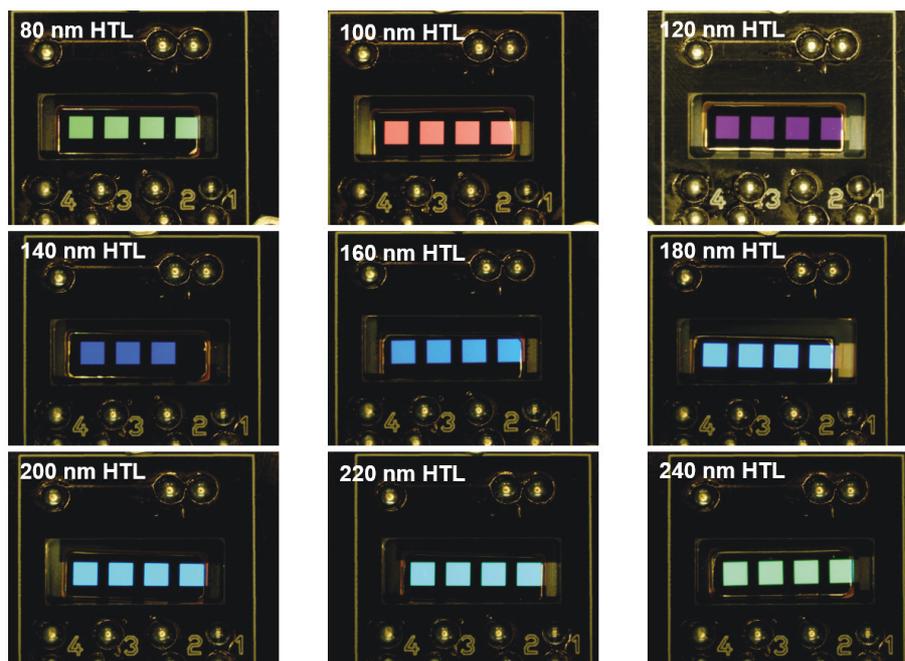


Abbildung 5.35: Fotos der neun hergestellten Referenzproben der Mikrokavität-OLEDs mit vier Testdioden und variierenden HTL-Dicken.

Das Ergebnis der Versuche ist in Abbildung 5.35 mit fotografischen Aufnahmen der neun Proben dargestellt. Die vier Testdioden der Proben leuchten jeweils in einer anderen Farbe bzw. einem anderen Farbton. Die Strom- und Leuchtdichte-Kennlinien der Mikrokavität-OLEDs mit den verschiedenen HTL-Dicken werden in Abbildung 5.36 gezeigt. Die Stromdichte-Kennlinien liegen nah beieinander und variieren nur marginal, da durch die p-Dotierung der HTL auch

bei größeren HTL-Dicken ausreichend Ladungsträger zur Verfügung stehen und so eine hohe Leitfähigkeit vorliegt. Da Ladungsträgerbeweglichkeiten und Energiebarrieren für alle OLEDs gleich sind, ist auch ihr elektrisches Verhalten sehr ähnlich. Die Leuchtdichte-Kennlinien hingegen liegen signifikanter auseinander. Während die OLEDs mit 240 nm HTL bei 5 V durchschnittlich eine Leuchtdichte von 2400 cd/m^2 aufweisen, erreichen die OLEDs mit 140 nm bei gleicher Spannung durchschnittlich nur 260 cd/m^2 .

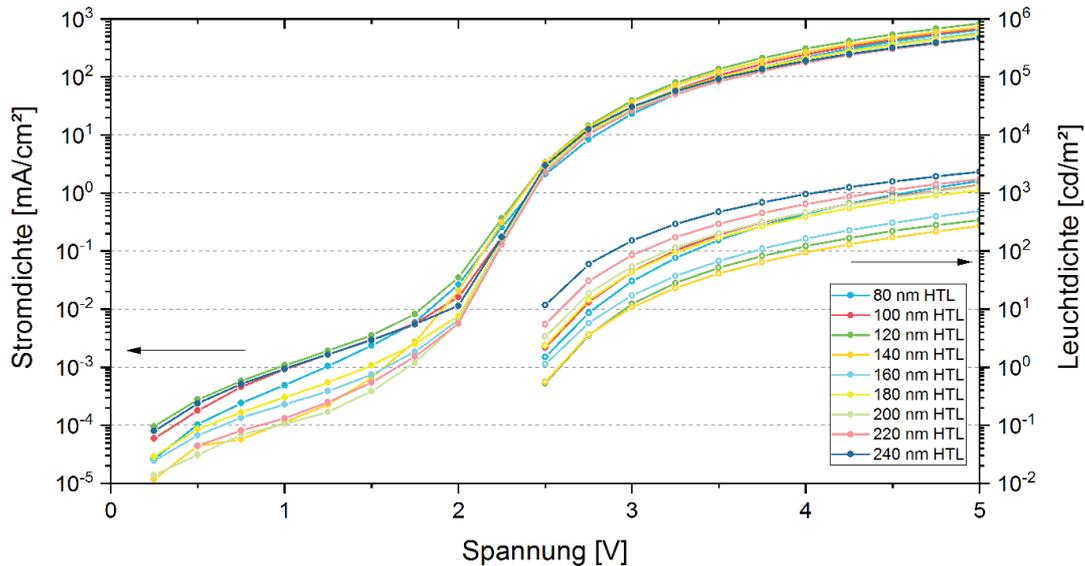


Abbildung 5.36: Kombiniertes Stromdichte-Leuchtdichte-Spannungsdiagramm für Mikrokavität-OLEDs mit unterschiedlichen HTL-Dicken.

Bei der Auswertung der Stromeffizienz wird deutlich, dass mit allen OLEDs nur relativ geringe Stromausbeuten erreicht werden können. Wie in Abbildung 5.37 dargestellt, variieren die Werte der verschiedenen Probengruppen zwischen $0,04 \text{ cd/A}$ und $0,51 \text{ cd/A}$, sind aber über den gesamten Leuchtdichtebereich für die OLEDs einer HTL-Dicke hinreichend konstant. Die insgesamt sehr kleinen Stromausbeutewerte können darauf zurückgeführt werden, dass weder die Materialauswahl noch der Schichtstapel optimal aufeinander angepasst sind. Die p-dotierte HTL sorgt zwar für eine gute Ladungsträgerinjektion, gleichzeitig bringt sie aber die Ladungsträgerbalance aus dem Gleichgewicht. Da nicht genauso viele Elektronen wie Löcher bereitgestellt werden können, kommt es zu einem Lochüberschuss in der Rekombinationszone und damit zu einer geringen Stromausbeute.

Unter Verwendung eines goniometrischen Testaufbaus ist es möglich, die Abstrahlcharakteristik und die Veränderungen der Emissionseigenschaften der OLEDs winkelabhängig zu bestimmen. Abbildung 5.38 zeigt die Abstrahlcharakteristik der OLEDs durch die winkelabhängige Darstellung der Leuchtdichte. Alle OLEDs wurden dazu mit dem nötigen Strom betrieben, um unter der Normale der Emissionsfläche (Emissionswinkel $\Theta = 0^\circ$) 1000 cd/m^2 zu erreichen. Dieser elektrische Zustand wurde beibehalten und die Veränderung der Leuchtdichte unter verschiedenen Winkeln von $\Theta = 0 \dots 90^\circ$ gemessen. Die Darstellung der Leuchtdichte-Werte unter negativen Emissionswinkeln von $\Theta = -90 \dots 0^\circ$ beruht auf den gespiegelten Werten un-

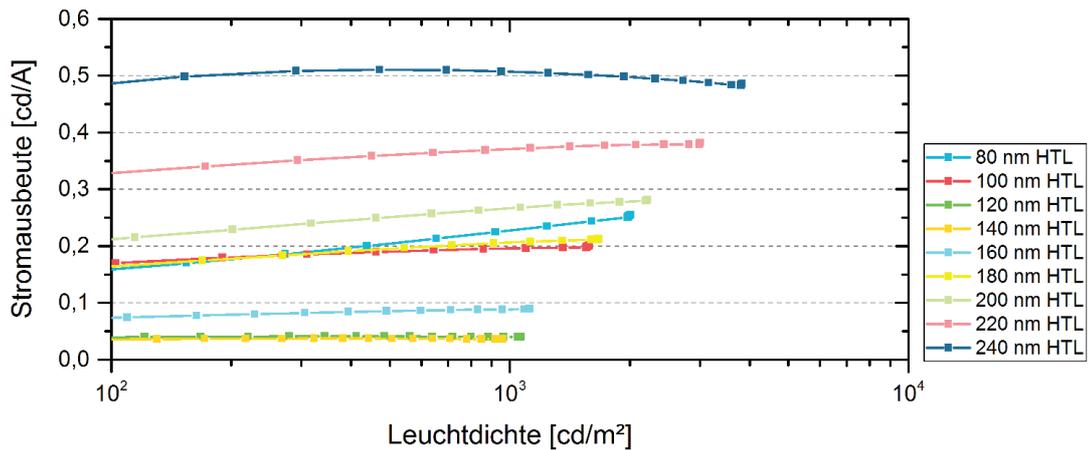


Abbildung 5.37: Stromausbeute der Mikrokapazität-OLEDs mit unterschiedlichen HTL-Dicken.

ter Annahme der gültigen Symmetrieeigenschaften. Bei OLEDs mit HTL-Dicken von 160 nm und größer ist die Winkelabhängigkeit der Leuchtdichte nicht übermäßig ausgeprägt und die Abstrahlcharakteristik ähnelt einem Lambert-Strahler. Bei HTL-Dicken unter 160 nm variiert die Leuchtdichte enorm abhängig vom Emissionswinkel und erreicht z. Bsp. bei OLEDs mit 120 nm unter einem Winkel von 55° rund 4000 cd/m^2 .

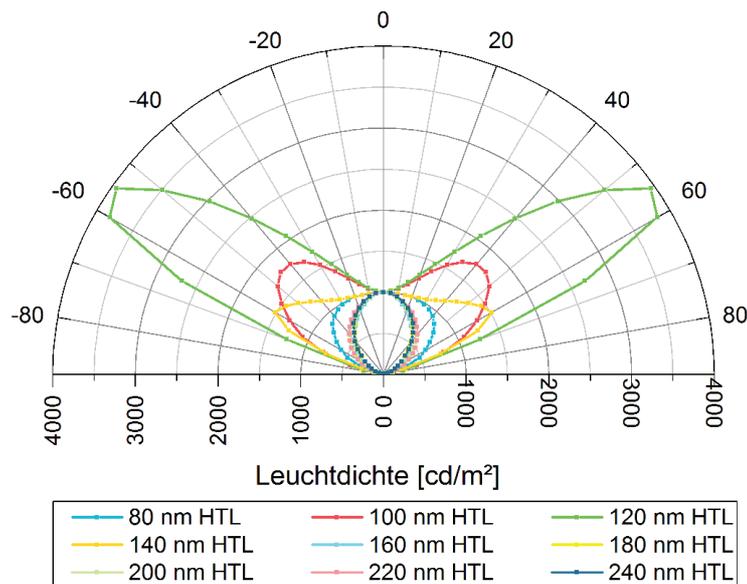


Abbildung 5.38: Leuchtdichte der Mikrokapazität-OLEDs mit unterschiedlichen HTL-Dicken in Abhängigkeit vom Emissionswinkel.

Neben der Leuchtdichte ändert sich winkelabhängig auch die Farbe der OLEDs, was in Abbildung 5.39 durch die Veränderung der Peak-Wellenlänge des emittierten Lichts in Abhängigkeit vom Emissionswinkel für die neun Test-OLEDs dargestellt ist. Bei einigen Proben wie den OLEDs mit 160 nm HTL schwankt die Wellenlänge lediglich in einem Bereich von $460 \pm 1 \text{ nm}$. Bei OLEDs mit 100 nm HTL hat das emittierte Licht senkrecht zur Emissionsfläche eine Wel-

lenlänge von 625 nm, die mit zunehmendem Winkel auf bis zu 565 nm absinkt und dann wieder steigt. Die OLEDs mit 120 nm HTL leuchten in der Betrachtung senkrecht von oben blau (460 nm), unter einem Winkel von 25° rot (655 nm) und unter 80° gelb-orange (585 nm). Für Display-Anwendungen ist diese kavitätsabhängige Abstrahlcharakteristik zwangsläufig zu berücksichtigen bzw. entsprechend der Art der Anwendung anzupassen. Bei TV-Displays wird eine konstante Emissionsfarbe über einen großen Winkelbereich gefordert, während bei kleinen Displays, die nah am Auge genutzt werden, vorwärtsgerichtete Abstrahleigenschaften deutlich vorteilhafter sind.

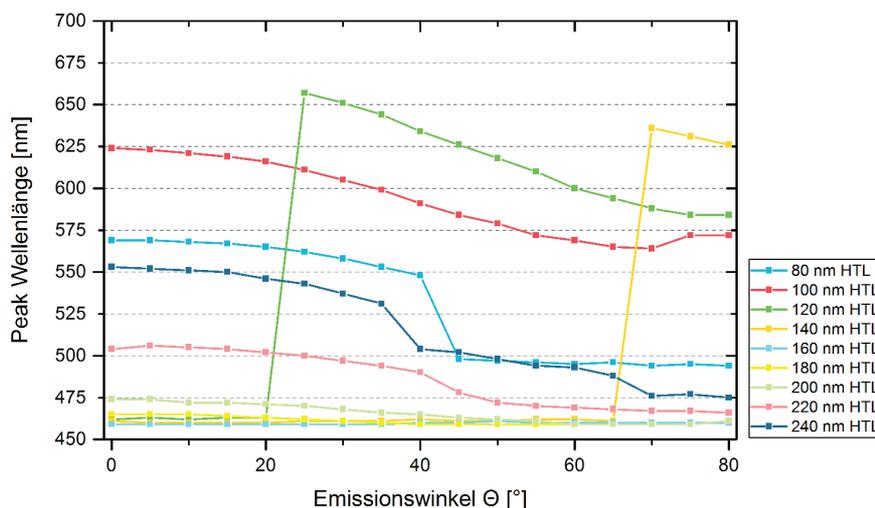


Abbildung 5.39: Peak-Wellenlänge des emittierten Lichts der Mikrokavität-OLEDs mit unterschiedlichen HTL-Dicken in Abhängigkeit vom Emissionswinkel.

Mikrokavität-OLEDs mittels Elektronenstrahlstrukturierung

Zum abschließenden Nachweis, dass farbige Kavität-OLEDs auch mittels Elektronenstrahlstrukturierung herstellbar sind und das Prinzip aus Abbildung 5.34 realisierbar und praktikabel ist, wurden rote, grüne und blaue OLEDs mit dem vorhandenen Testlayout hergestellt. Für die experimentelle Realisierung wurden erneut Testsubstrate entsprechend Tabelle 5.8 hergestellt. Die Elektrode besteht aus 100 nm Aluminium und 5 nm Molybdänoxid (MoO_3). Die Molybdänoxidschicht schützt einerseits die Anode vor Oxidation an Luft und agiert gleichzeitig als HIL für die folgenden organischen Schichten. Anschließend folgte die erste HTL aus p-dotiertem Spiro-TTB mit einer Schichtdicke von 60 nm. Nach dieser Abscheidung wurde der Vakuumprozess unterbrochen und die Proben zur Elektronenstrahlanlage transportiert. Der Transport selbst, konnte zwar in einer inerten Transportbox erfolgen, allerdings mussten die Proben kurz an Luft geholt werden, um sie in die Elektronenstrahlanlage einzuschleusen, an der keine Handschuhbox für einen inerten Schleusenprozess zur Verfügung stand. Der Elektronenstrahlprozess wurde erneut an einer Focus MEBW-Anlage durchgeführt. Das Testlayout ermöglichte nur die pixelweise Strukturierung der Schicht, sodass im Folgenden die gesamte Fläche von $6,5 \text{ mm}^2$ einer Testdiode abgetragen wurde. Dazu wurde der zuvor getes-

tete Linien-Strukturierungsprozess zu einem Prozess für einen flächigen Abtrag ausgeweitet, indem ein Feld von vielen aneinandergereihten Linien abgerastert wurde. Die Linien hatten einen Abstand von jeweils $7\ \mu\text{m}$ zueinander und wurden mit einer konstanten Scangeschwindigkeit von $1,25\ \text{m/s}$ abgefahren. Details zu dieser Prozessoptimierung finden sich in [Hof17]. Nach dem erfolgreichen Abtrag der organischen Schicht wurden die Proben zurück in die Organik-Abscheideanlage transferiert und eine zweite p-dotierte HTL aus Spiro-TTB abgeschieden. Zur Komplettierung des Schichtstapels für eine weiße OLED folgte die Abscheidung von $5\ \text{nm}$ gelber und $15\ \text{nm}$ blauer EML, einer $25\ \text{nm}$ dicken ETL und einer transparenten Kathode aus $2\ \text{nm}$ Calcium und $30\ \text{nm}$ Silber. Als Verkapselung diente eine weitere $50\ \text{nm}$ dicke Spiro-TTB-Schicht und eine Glasabdeckung.

Jedes Testsubstrat besitzt entsprechend des Layouts vier Pixel. Nach der Abscheidung der ersten $60\ \text{nm}$ HTL wurde die Schicht mithilfe des Elektronenstrahlprozesses bei zwei der vier Flächen entfernt. Die beiden unbehandelten Pixel dienten als Referenz. Bei einem ersten Teil der Proben wurde eine zweite HTL mit einer Schichtdicke von $100\ \text{nm}$ abgeschieden, was in einer Gesamtdicke der HTL von $160\ \text{nm}$ für die Referenz-OLEDs (für blau) und $100\ \text{nm}$ für die elektronenstrahlstrukturierten OLEDs (für rot) resultierte. Für einen anderen Teil der Proben wurde eine zweite HTL mit $160\ \text{nm}$ Schichtdicke abgeschieden, was zu Referenz-OLEDs mit insgesamt $220\ \text{nm}$ HTL (für grün) und elektronenstrahlstrukturierten OLEDs mit $160\ \text{nm}$ (für blau) führte. Zusätzlich wurde eine weitere Referenz-OLED mit insgesamt $100\ \text{nm}$ HTL (für rot) hergestellt.

Der Vergleich der elektrischen und optischen Eigenschaften der hergestellten OLEDs ist in Abbildung 5.40 dargestellt. Die Stromdichte-Kennlinien der drei RGB-Referenz-OLEDs liegen sehr dicht beieinander und scheinen ein ähnliches und damit von der Schichtdicke unabhängiges Verhalten aufzuweisen. Grund dafür ist die p-Dotierung der HTL, die ausreichend Ladungsträger für den Lochtransport auch durch größere Schichtdicken zur Verfügung stellt. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus Abbildung 5.36. Die beiden elektronenstrahlstrukturierten OLEDs verhalten sich ebenso ähnlich zueinander, weisen aber einen geringen Versatz zu den Referenz-OLEDs auf. Während die unbehandelten OLEDs eine Stromdichte von $100\ \text{mA}/\text{cm}^2$ bei etwa $4,2\ \text{V}$ aufweisen, wird dieser Wert bei den elektronenstrahlstrukturierten OLEDs erst bei rund $5,0\ \text{V}$ erreicht. Die Leuchtdichte-Kurven sind über einen größeren Bereich verteilt. RGB Referenz-OLEDs erreichen $100\ \text{cd}/\text{m}^2$ bei $4,0\ \text{V}$, $4,5\ \text{V}$ bzw. $3,7\ \text{V}$, die roten Elektronenstrahl-OLEDs bei $5,5\ \text{V}$ und die blauen bei $4,1\ \text{V}$.

Die insgesamt geringe Stromausbeute kann wie auch schon im vorherigen Experiment durch die nicht optimierte Ladungsträgerbalance und die begrenzte Materialauswahl an der Abscheideanlage erklärt werden. Der geringe Versatz in den Kennlinien der Elektronenstrahl-OLEDs, der mit einem erhöhten Widerstand verbunden ist, wird wahrscheinlich durch eine Veränderung des Anodenmaterials in Folge des Elektronenstrahlprozesses hervorgerufen. Prinzipiell bleibt die Anode zwar topografisch unverändert, allerdings ist sie durch den Verdampfungsprozess des organischen Materials einer thermischen Belastung ausgesetzt. Dies wiederum kann zu strukturellen Veränderungen im Aluminium bzw. Molybdänoxid führen. Zusätzlich kann der Kontakt mit Luft, der durch den Transport der Proben zwischen Organik- und Elek-

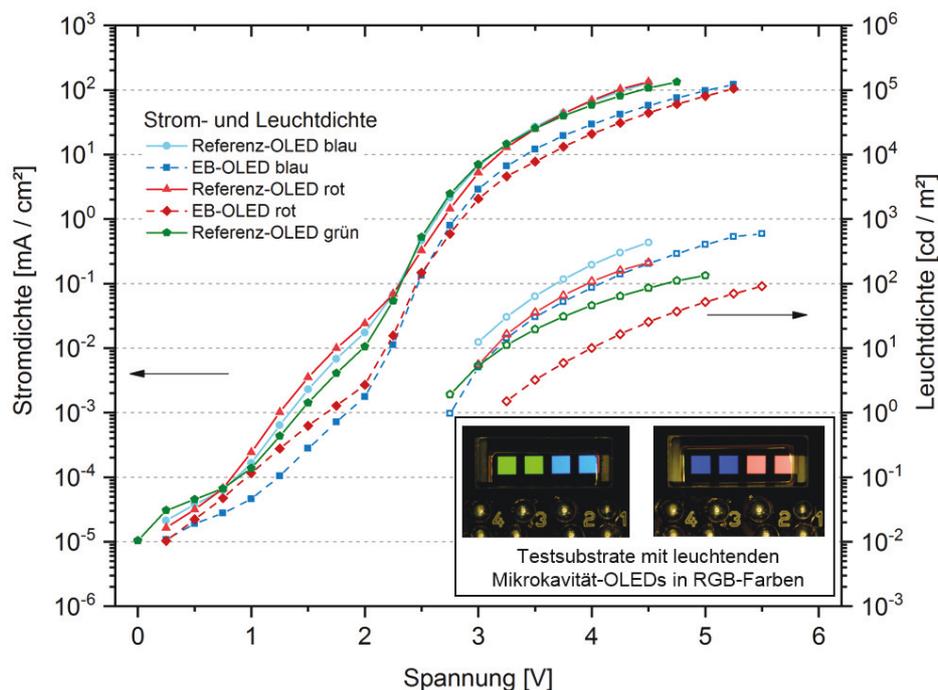


Abbildung 5.40: Gemessene Strom- und Leuchtdichte und Bilder der Testsubstrate von Referenz- und elektronenstrahlstrukturierten Kavität-OLEDs mit roter, grüner und blauer Emission.

tronenstrahlanlage zwangsläufig vorliegt, die Anodenoberfläche verändern. Die möglichen Veränderungen in der Stöchiometrie bzw. in den elektrischen Eigenschaften wären Grund für eine verminderte Ladungsträgerinjektion von der Anode in die folgenden organischen Schichten. Durch Optimierung der Prozessbedingungen scheint dieser geringe Leistungsverlust aber prinzipiell ausgleichbar.

Mit der Anwendung des Elektronenstrahls zur thermischen Strukturierung der organischen Schichten und der Nutzung des Kavitätsprinzips ist der Nachweis erbracht, dass sich Mikrokavität-OLEDs auch für Vollfarb-Displays eignen und die Elektronenstrahlstrukturierung ein praktikabler Prozess zur Herstellung dieser ist.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen durchgeführt, die das Potential der Elektronenstrahlstrukturierung im Bereich der organischen Elektronik aufzeigen. Es konnte demonstriert werden, dass verschiedene elektronenstrahlbasierte Strukturierungsmethoden eine lokale Veränderung oder auch einen örtlich begrenzten Abtrag von organischem Material hervorrufen können. Diese Ergebnisse ermöglichen zum einen die Realisierung einer hochauflösenden OLED-Graustufenstrukturierung, zum anderen konnte der prinzipielle Nachweis geliefert werden, dass die Elektronenstrahlstrukturierung eine praktikable und vielversprechende Alternative zur Herstellung von OLED-Farbdisplays ist.

Die zuvor aufgestellten Thesen zu den Schwerpunkten dieser Arbeit können mithilfe der experimentellen Ergebnisse zusammenfassend diskutiert werden.

Treffen beschleunigte Elektronen auf einen Festkörper, können infolge der ausgelösten Wechselwirkungen Veränderungen in den Materialien entstehen. Welche strukturellen Veränderungen entstehen durch den Elektronenbeschuss in organischen Schichten und können diese spektroskopisch charakterisiert werden?

Das Grundprinzip der Elektronenstrahlstrukturierung beruht auf der örtlich begrenzten Wechselwirkung der beschleunigten Elektronen mit den Atomen und Molekülen des Festkörpers. Die kinetische Energie der Elektronen wird dabei in Anregungs- bzw. Ionisationsenergie oder Wärme umgewandelt, was zu einer Veränderung im Material und damit zur Strukturierung führt. Die Generation von Sekundär- und Rückstreuелеktronen, Röntgenstrahlung sowie Wärmeleitung und -strahlung sind zusätzlich auftretende Vorgänge, die für den technologischen Strukturierungsprozess aber nachteilig sind.

Zur Analyse der strukturellen Veränderungen, die durch den Elektronenbeschuss in einzelnen Schichten hervorgerufen wurden, sind spektroskopische Verfahren wie Infrarot- und Photolumineszenz-Spektroskopie prinzipiell geeignet. Deshalb wurden diese beiden spektroskopischen Verfahren für je einen typischen Vertreter der organischen Lochleit-, Emissions- und Elektronenleitmaterialien durchgeführt. Für die Infrarotspektroskopie wurden verschiedene Messmodi und eine fortgeschrittene Substratpräparation mit einer mikrostrukturierten Oberfläche genutzt. Trotz dieser Maßnahmen für eine hohe Messsensibilität konnte keine Veränderung in den Spektren nachgewiesen werden. Die PL-Spektroskopie hingegen bestätigte, dass die Struktur der Materialien durch den Elektronenbeschuss verändert wird. Mit steigender Elektronendosis ließ sich die Lumineszenzintensität kontinuierlich reduzieren, was auf die Ausprägung eines Defektniveaus schließen lässt. Die geschaffenen Fallenzustände binden die Elektronen auf einem neu geschaffenen Energieniveau. Damit sinkt zum einen die Zahl der

strahlenden Übergänge von dem HOMO zu dem LUMO des Materials. Zum anderen kann bei einigen Materialien die Ausprägung eines weiteren Lumineszenz-Peaks beobachtet werden, was auf ein definiertes Defektniveau hindeutet.

Eine Elektronenstrahlbehandlung mit vernachlässigbarem thermischen Einfluss bewirkt sowohl in einzelnen, organischen Schichten als auch in einer kompletten OLED strukturelle Veränderungen. Lassen sich die Veränderungen anhand der elektrischen und optischen Eigenschaften der Bauelemente charakterisieren? Hängt die Veränderung dabei von der angewandten Elektronendosis ab?

Die strukturellen Veränderungen in den organischen Schichten konnten nicht nur spektroskopisch mittels der Photolumineszenz-Spektroskopie charakterisiert werden, sondern ebenso elektrisch und optisch mittels geeigneter Bauelemente. Bei der elektrischen Untersuchung von elektronenstrahlbehandelten Hole-Only-Devices konnten bereits bei kleinen Elektronendosen Änderungen in den Bauelementcharakteristiken beobachtet werden. Selbst kleine Defektkonzentrationen ließen sich mittels der Kennlinien sensitiv messen. Steigende Elektronendosen führten dabei zu einer verminderten Leitfähigkeit. Das gleiche Verhalten konnte auch bei kompletten OLEDs beobachtet werden, bei denen gleichzeitig Strom- und Leuchtdichte durch den Elektronenbeschuss reduziert wurden. Dabei sank die Leuchtdichte in gleichem Maß wie die Leitfähigkeit, womit die Stromausbeute trotz Elektronenstrahlbehandlung konstant blieb. Bei der genauen Analyse des elektrischen Verhaltens im raumladungsbegrenzten Strombereich zeigte sich, dass der Widerstand der OLEDs durch die Elektronenstrahlbehandlung oder auch durch einen Temperprozess um einen konstanten Faktor steigt. Dieser Faktor ist umso größer, je höher die angewandte Elektronendosis bzw. je intensiver der Temperprozess ist. Die Effekte der Degradation können sich addieren oder auch aufheben. So kann bei OLEDs, die bereits durch die Elektronenstrahlbehandlung stark degradiert wurden, durch ein angepasstes Tempern eine Verbesserung der Leitfähigkeit erreicht werden.

Eine Elektronenstrahlstrukturierung mit sehr kleinen Leistungen bietet die Möglichkeit, die Elektroneneinwirkung stark lokal zu begrenzen. Treten optischen Veränderungen infolge des Elektronenbeschusses in OLEDs ebenso nur lokal bei Interaktion mit Elektronen auf? Unter welchen Bedingungen hat diese Art der Elektronenstrahlbearbeitung das Potential für eine hochauflösende Strukturierungsmethode?

In den Versuchen zur Graustufenstrukturierung einer weißen OLED konnte eindeutig demonstriert werden, dass die Wirkung der Elektronen lokal auf den Ort der Interaktion begrenzt ist. Es war sogar möglich, ein hochauflösendes Bild mit Strukturbreiten von 2 µm in eine weiße OLED zu schreiben. Die einzelnen Pixel beeinflussen sich dabei nicht gegenseitig, sondern leuchten in dem durch die Elektronendosis eingestellten Grauwert. Dieser Grauwert, also die Verminderung der Leuchtdichte, lässt sich nicht nur in wenigen diskreten Schritten einstellen, sondern kann kontinuierlich mit der angewandten Elektronendosis von Weiß bis Schwarz gewählt werden. Diese Art der Strukturierung wurde an kompletten, verkapselten OLEDs durchgeführt. Das hat den Vorteil, dass die OLED-Herstellung großflächig und produktiver

realisiert werden kann, da die Strukturierung erst nachträglich stattfindet und individuell angepasst werden kann. Die Elektronen sind mit ausreichend Energie in der Lage, die Dünnfilmverkapselung zu durchdringen und bis zu den darunterliegenden organischen Schichten zu gelangen. Allerdings werden sie auf ihrem Weg zunehmend gestreut. Dieser auch aus der Elektronenstrahlolithografie bekannte Proximity-Effekt reduziert die erreichbaren Auflösungen, da auch Material in der Umgebung des Strahl-Einwirkorts mit den Elektronen wechselwirkt.

Eine thermische Elektronenstrahlstrukturierung mit größeren Leistungen kann für einen physikalischen Abtrag von Material genutzt werden. Können auch organische Schichten thermisch strukturiert werden und welche Strukturbreiten sind dabei realisierbar? Welche Auswirkungen hat eine lokale Verdampfung von organischem Material auf darunterliegende Schichten?

Die Versuche der thermischen Elektronenstrahlstrukturierung liefern den Beweis, dass sich auch organische Materialien thermisch abtragen, also lokal verdampfen lassen. Es konnte gezeigt werden, dass mit einem einfachen Elektronenstrahl-Linienscan bei angepasster Leistung ein linienhafter Abtrag realisiert werden kann, ohne die darunterliegende Elektrode zu schädigen. Ist die Leistungsdichte zu hoch, geschieht der Abtrag gleichermaßen auch für die Metallschicht, ist sie zu klein, geschieht der Abtrag nicht vollständig oder gar nicht. Die minimal erreichbare Strukturbreite lag bei den Versuchen dieser Arbeit bei 100 μm , was maßgeblich auf die Strahlqualität der genutzten Mikroschweißanlage zurückzuführen ist. Der Prozess wurde so ausgelegt, dass die nötige Verdampfungstemperatur des organischen Materials mit 200 $^{\circ}\text{C}$ zwar überschritten wird, um einen Abtrag zu garantieren. Das Metall (in diesem Fall Aluminium) wird aber nicht geschädigt, da dessen Schmelztemperatur weit darüber liegt. Eine Oxidation oder andere Reaktion kann ebenso weitestgehend ausgeschlossen werden, da der Prozess im Vakuum stattfindet. Lediglich bei den Versuchen zur Mikrokavität-OLED war ein Luftkontakt nach der Strukturierung nicht vermeidbar und somit eine Oxidation des Metalls nicht ausgeschlossen, was sich auch in einer verminderten Leitfähigkeit in den Kennlinien der OLEDs zeigte.

Die Randbereiche der prozessierten Linienstruktur sind in einer Breite von jeweils ca. 20 μm ebenso verändert. Aufgrund des Gauß-Profiles des Elektronenstrahls ist nur im zentralen Bereich der Halbwertsbreite ausreichend Leistungsdichte vorhanden, um wirklich organisches Material abzutragen. Die Randbereiche werden folglich ebenso durch Elektronenbeschuss verändert. Diese Veränderungen lassen sich einerseits durch die strahlenchemische Wirkung wie in den Versuchen zur nichtthermischen Elektronenstrahlbearbeitung charakterisieren, andererseits wird das Material zusätzlich durch Wärmeleitung beeinflusst. Bei einer Integration der Strukturierung in ein Display muss folglich zwangsläufig dieser Wärmeeinflussbereich als „Totbereich“ berücksichtigt werden. Das veränderte organische Material wird in diesen Bereichen einen erhöhten Widerstand haben und damit für verschlechterte Bauteileigenschaften sorgen. Folglich gilt es, diesen Bereich so klein wie möglich zu machen, was zum Beispiel durch Anpassung der Strahlquelle realisiert werden kann. Eine Elektronenstrahlanlage mit einem Formstrahl-System könnte an dieser Stelle deutlich bessere Ergebnisse liefern.

Industriell etablierte Verfahren für die Realisierung eines OLED-Farbdisplays sind die strukturierte Bedampfung durch Schattenmasken bzw. der Einsatz von Farbfiltern zusammen mit einer weißen OLED. Ist es möglich, durch Nutzung der Elektronenstrahlstrukturierung ein OLED-Farbdisplay herzustellen, das gegenüber dem Stand der Technik verbesserte Eigenschaften aufweist?

Die strukturierte Bedampfung mit organischem Material durch Schattenmasken ist der heute übliche Prozess für OLED-Displays aller Smartphones. Es erlaubt Strukturbreiten von aktuell 30 μm und ein angepasstes Emittermaterial für jede Subpixelfarbe. Die Effizienz der OLEDs und der abdeckbare Farbraum sind folglich sehr gut. Allerdings kann die Miniaturisierung der Strukturbreiten nicht uneingeschränkt fortgesetzt werden und gerät zunehmend an ihre Grenzen. Zum einen können so kleine Strukturen nur schwer auf den großflächigen Masken mit hinreichender Genauigkeit hergestellt werden, zum anderen erlaubt der Verzug bei der thermischen Last der Verdampfung nur eine begrenzt gute Ausrichtung. Weiterhin ist der erreichbare Füllfaktor der hergestellten Displays vergleichsweise gering. Die begrenzte Materialausbeute und die nötige, nicht umweltverträgliche, chemische Reinigung der Masken stellen weitere Nachteile dieser Strukturierungsmethode dar.

Die Nutzung einer großflächigen weißen OLED zusammen mit Farbfiltern, wie sie bei gängigen OLED-Fernsehern zum Einsatz kommt, ist ein deutlich simplerer Prozess und dahingehend vorteilhaft, dass die Materialausbeute wesentlich größer ist als bei dem Einsatz von Schattenmasken. Für Mikrodisplays können sehr hohe Auflösungen realisiert werden, indem strukturierte Elektroden auf einem Wafer für die OLED genutzt werden und lithografisch hergestellte Farbfilter zum Einsatz kommen. Maßgeblicher Nachteil ist aber die geringe Effizienz, die aus der Lichtabsorption der Filter resultiert und die daraus folgende kürzere Lebensdauer.

Das in dieser Arbeit demonstrierte Konzept der Mikrokavität-OLED beruht auf einer weißen OLED, deren Resonatorlänge derartig verändert wird, dass durch kavitätsselektive Modenauskopplung die Emission von Licht verschiedener Farben möglich wird. Dabei wird der Resonator durch die Variation der Dicke einer einzelnen organischen Schicht aus dem gesamten Schichtstapel bestimmt. Während in der Literatur hauptsächlich Ansätze vorgestellt werden, bei denen eine zusätzliche Schicht zur Einstellung der Kavität eingebracht wird, wurde in dieser Arbeit ein Ansatz verfolgt, bei der die lochleitende Schicht selbst eine variable Schichtdicke hat und somit die Resonatorlänge bestimmt.

Die Effizienz einer solchen Mikrokavität-OLED ist im Vergleich zur gleichen weißen OLED mit einem Farbfilter deutlich höher. So kann die ausgekoppelte Strahldichte bei Farbfiltern von 29 % der Intensität der weißen OLED auf 107 % bei den kavitätsangepassten OLEDs gesteigert werden [Bod18]. Die Effizienz der separaten Subpixel, bei denen die Materialien und Schichtstapel auf die einzelnen RGB-Farben optimiert sind, können die Mikrokavität-OLEDs allerdings nicht erreichen. Gleiches gilt für den mit den OLEDs abdeckbaren Farbraum, wobei dieser und auch die Effizienz maßgeblich von leistungsfähigen Materialien für die weiße OLED und einem gut angepassten Schichtstapel mit optimierten Schichtdicken abhängen. Die Nutzung des Resonatorprinzips bringt eine starke Winkelabhängigkeit der Emissionsfarbe und abgestrahlten Leuchtdichte der Mikrokavität-OLEDs mit sich, was ebenso umfassend im Rahmen dieser Arbeit analysiert wurde. Die OLED-Eigenschaften gilt es, vor allem bei Displayanwendungen zu

berücksichtigen und im Idealfall zum Vorteil zu nutzen. Mikrodisplays, die in Videobrillen oder Helmen für AR- oder VR-Anwendungen verbaut werden, benötigen hauptsächlich in einem kleinen Winkelbereich senkrecht zur Abstrahlfläche eine optimierte Emissionscharakteristik. In diesem Fall wäre die Charakteristik der Mikrokavität-OLEDs also gut integrierbar. Große Displays für Fernseher erfordern vorzugsweise gleichbleibende Abstrahleigenschaften über einen großen Winkelbereich. Hier müssten weitere Optimierungen und optische Anpassungen vorgenommen werden, um das Prinzip zum Einsatz zu bringen.

Das Prinzip der Mikrokavität-OLED wurde durch die vorliegenden Versuche nicht nur bestätigt, sondern auch mithilfe einer in den Prozessablauf integrierten Elektronenstrahlstrukturierung auf kleinen, flächigen Testdioden demonstriert. Gleichzeitig konnte ein Elektronenstrahlprozess zur Erzeugung von Strukturweiten bis 100 μm im organischen Material gezeigt werden. Das Potential zur weiteren Verkleinerung der Strukturen ist vorhanden, erfordert aber einerseits die Integration der nötigen Hardware für die Elektronenstrahlstrukturierung in das Herstellung-Cluster der OLED, um eine Vakuumunterbrechung gänzlich zu vermeiden und andererseits eine angepasste Strahlquelle. Um konkurrenzfähig gegen andere Strukturierungsmethoden zu werden, wird ein deutlich kleinerer Strahldurchmesser (im Bereich von wenigen Mikrometern) benötigt. Gleichzeitig muss der Strahl aber auch die nötige Leistungsdichte besitzen, um einen Materialabtrag zu generieren. Da eine solche Anlage bzw. Elektronenstrahltechnik kommerziell nicht verfügbar ist, würde eine Entwicklung von mehreren Komponenten der Elektronenstrahlkanone und ihrer Peripherie nötig werden, die wesentlich über den Stand der heutigen Technik hinausgeht. Mit solch einer Anlage wäre dann aber eine neuartige Strukturierung verfügbar, die nicht nur sehr kleine Pixel für Displays, sondern gleichzeitig einen sehr hohen Füllfaktor möglich macht. Dieser wäre dann nur noch durch die Ausdehnung der geschädigten Randbereiche begrenzt.

Eine Integration der Elektronenstrahlstrukturierung in eine Display-Herstellung erscheint prinzipiell praktikabel, da eine durchgehende Vakuumprozessierung gewährleistet werden kann, was z. Bsp. bei einer Laserstrukturierung nicht zwangsläufig der Fall ist. Ausstehend wäre allerdings eine umfassende Prüfung der Schädigung durch sekundäre Effekte wie Röntgenstrahlung und die Entwicklung einer intelligenten Schreib- und Anlagenstrategie. Die aus der Wärmeleitung resultierenden Effekte müssen durch angepasste Strahlableitung weitestgehend minimal gehalten werden. Weiterhin ist ein ausreichend produktiver Durchsatz zu gewährleisten, der bei Strahlverfahren oft eine Herausforderung darstellt. Dazu ist eine Strahlquelle nötig, deren Leistungsdichte so hoch ist, dass hohe Schreibgeschwindigkeiten und damit auch eine minimierte Wärmeleitung im Substrat erreicht werden können. Auch die Integration mehrerer, parallel arbeitender Elektronenstrahlkanonen wäre an dieser Stelle zur Steigerung des Durchsatzes denkbar.

Die Einsatzmöglichkeiten einer thermischen Elektronenstrahlstrukturierung mit Materialabtrag im Mikrometerbereich begrenzt sich nicht nur auf die Strukturierung organischer Schichten für Displayanwendungen. Auch für organische Photodetektoren oder organische Photovoltaik existieren Anforderungen, die durch die Elektronenstrahlstrukturierung erfüllt

werden könnten und so zu einer Verbesserung der Eigenschaften führen würde. Natürlich ist auch eine Strukturierung anorganischer Schichten denkbar, die z. Bsp. in der Mikrosystemtechnik oder in verschiedenen elektrischen und optischen System vielfältig zur Anwendung kommen.

A Technische Ergänzungen

A.1 COMSOL Simulation

Die folgenden Modell- und Parameterwerte in Tabelle A.1 stellen die Grundlage für die durchgeführte COMSOL Simulation zur Elektronenstrahl-Linienstrukturierung dar.

Kurzname	Beschreibung	Wert
$d_{Substrat}$	Dicke des Si-Substrats	700 μm
$b_{Substrat}$	Breite des Si-Substrats	25 mm
η	Wärmeumsetzungskoeffizient	0,78
D_{Strahl}	Elektronenstrahldurchmesser	300 μm
σ_{Strahl}	Standardabweichung des Strahl-Gaußprofils	100 μm
P_{EB}	Elektronenstrahlleistung	20 W
v_y	Ablenkgeschwindigkeit in y-Richtung	3 m/s
$y_{Start} \dots y_{Ende}$	Auslenkung in y-Richtung	0 ... 3,6 mm
d_{SiO_2}	Schichtdicke des SiO ₂	500 nm
d_{Anode}	Schichtdicke der Al-Anode	70 nm
b_{Anode}	Breite der Al-Anode	2,5 mm
$d_{Organik}$	Schichtdicke der Organik	200 nm
$R_{Elektronen}$	Reichweite der Elektronen im Schichtstapel	3,5 μm
$\rho_{Organik}$	Dichte des organischen Materials	1,55 g/cm ³
$k_{Organik}$	Wärmeleitfähigkeit des organischen Materials	0,2 W/(m · K)
$C_{Organik}$	Wärmekapazität des organischen Materials	1,7 kJ/(kg · K)

Tabelle A.1: Parameter bei der genutzten COMSOL Simulation für die Modellierung der Elektronenstrahl-Linienstrukturierung.

A.2 Ermittlung Widerstandsfaktor k

Betrachtet man das elektrische Verhalten einer OLED im zunehmend raumladungsbegrenzten Strombereich bei Strömen größer 0,01 mA, so zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des stromabhängigen Widerstands R und des Stroms I . Es gilt wie schon in Gleichung 5.2 dargestellt:

$$\log R = m \cdot \log I + n \quad (\text{A.1})$$

Durch eine Elektronenstrahlbehandlung bzw. durch einen Temperprozess verändert sich das elektrische Verhalten der OLED. Dabei bleibt der Anstieg der Kennlinie m gleich und verändert sich lediglich in der Verschiebungskonstante n . Der konstante Widerstandsfaktor k , um den sich der Widerstand durch die Behandlung erhöht berechnet sich wie folgt:

$$\log \frac{R_2}{R_1} = n_2 - n_1 = \Delta n \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{R_2}{R_1} = 10^{\Delta n} = k \quad (\text{A.3})$$

Die Werte der linearen Regression und des Widerstandsfaktors $k = R_{\text{Prozess}}/R_{\text{initial}}$ sind für alle Prozesskombinationen in Tabelle A.2 aufgeführt.

OLED Prozessvariante	Anstieg m	Verschiebung n	Wdst.-faktor k
OLED initial	-0,857	0,682	1
EB1	-0,854	0,714	1,075
EB10	-0,863	0,807	1,334
Tempern 75 °C - 10 min	-0,859	0,702	1,004
Tempern 75 °C - 30 min	-0,859	0,703	1,009
Tempern 75 °C - 60 min	-0,859	0,705	1,013
Tempern 100 °C - 10 min	-0,856	0,710	1,066
Tempern 100 °C - 30 min	-0,857	0,719	1,088
Tempern 100 °C - 60 min	-0,855	0,731	1,118
Tempern 125 °C - 10 min	-0,857	0,740	1,089
Tempern 125 °C - 30 min	-0,855	0,771	1,171
Tempern 125 °C - 60 min	-0,854	0,796	1,240
EB1 + Tempern 75 °C - 10 min	-0,852	0,712	1,071
EB1 + Tempern 75 °C - 30 min	-0,853	0,712	1,072
EB1 + Tempern 75 °C - 60 min	-0,853	0,713	1,075
EB1 + Tempern 100 °C - 10 min	-0,852	0,716	1,083
EB1 + Tempern 100 °C - 30 min	-0,852	0,723	1,102
EB1 + Tempern 100 °C - 60 min	-0,852	0,726	1,108
EB1 + Tempern 125 °C - 10 min	-0,859	0,734	1,120
EB1 + Tempern 125 °C - 30 min	-0,852	0,755	1,176
EB1 + Tempern 125 °C - 60 min	-0,853	0,769	1,215
EB10 + Tempern 75 °C - 10 min	-0,853	0,797	1,297
EB10 + Tempern 75 °C - 30 min	-0,851	0,797	1,298
EB10 + Tempern 75 °C - 60 min	-0,851	0,792	1,284
EB10 + Tempern 100 °C - 10 min	-0,856	0,787	1,275
EB10 + Tempern 100 °C - 30 min	-0,856	0,788	1,280
EB10 + Tempern 100 °C - 60 min	-0,854	0,792	1,290
EB10 + Tempern 125 °C - 10 min	-0,858	0,780	1,245
EB10 + Tempern 125 °C - 30 min	-0,856	0,792	1,281
EB10 + Tempern 125 °C - 60 min	-0,853	0,806	1,325

Tabelle A.2: Werte der linearen Regression zur Ermittlung des Widerstandsfaktors k für verschiedene Prozesskombinationen.

B Literaturverzeichnis

- [Adao3] Vadim Adamovich, Steven Cordero, Peter Djurovich, Arnold Tamayo, Mark Thompson, Brian D'Andrade und Stephen Forrest. „New charge-carrier blocking materials for high efficiency OLEDs“. *Organic electronics* 4.2-3 (2003), S. 77–87.
- [Ard62] Manfred von Ardenne. *Tabellen zur angewandten Physik: Bd. Elektronenphysik, Übermikroskopie, Ionenphysik*. Bd. 1. Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1962.
- [ASP07] Craig Arnold, Pere Serra und Alberto Piqué. „Laser direct-write techniques for printing of complex materials“. *MRS Bulletin* 32.1 (2007), S. 23–31.
- [AUW06] David Armitage, Ian Underwood und Shin-Tson Wu. *Introduction to microdisplays*. Bd. 11. John Wiley & Sons, 2006.
- [Azi99] Hany Aziz, Zoran Popovic, Nan-Xing Hu, Ah-Mee Hor und Gu Xu. „Degradation mechanism of small molecule-based organic light-emitting devices“. *Science* 283.5409 (1999), S. 1900–1902.
- [Bal98] Marc Baldo, David O'Brien, Yuncheng You, Andrei Shoustikov, Scott Sibley, Mark Thompson und Stephen Forrest. „Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices“. *Nature* 395.6698 (1998), S. 151.
- [Bäs93] Heinz Bässler. „Charge transport in disordered organic photoconductors a Monte Carlo simulation study“. *physica status solidi (b)* 175.1 (1993), S. 15–56.
- [Bec97] Helmut Becker, Seamus Burns, Nir Tessler und Richard Friend. „Role of optical properties of metallic mirrors in microcavity structures“. *Journal of Applied Physics* 81.6 (1997), S. 2825–2829.
- [Bey16] Axel Beyer. „Die Geschichte des Fernsehens in Deutschland“. *Medienmanagement: Medienpraxis - Mediengeschichte – Medienordnung*. Hrsg. von Otto Altendorfer und Ludwig Hilmer. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2016, S. 195–211. ISBN: 978-3-531-18815-7.
- [BLo8] Heume-Il Baek und Changhee Lee. „Electroluminescence characteristics of n-type matrix materials doped with iridium-based green and red phosphorescent emitters“. *Journal of Applied Physics* 103.5 (2008), S. 054510.
- [Bod18] Elisabeth Bodenstein, Matthias Schober, Marie Hoffmann, Christoph Metzner und Uwe Vogel. „Realization of RGB colors from top-emitting white OLED by electron beam patterning“. *Journal of the Society for Information Display* 26.9 (2018), S. 555–560.

- [Bor05] Michael Boroson, Lee Tutt, Kelvin Nguyen, Don Preuss, Myron Culver und Giana Phelan. „Non-Contact OLED Color Patterning by Radiation-Induced Sublimation Transfer (RIST)“. *SID Symposium Digest of Technical Papers* 36 (2005), S. 972–975.
- [Brä13] Dietrich Bräunig. *Wirkung hochenergetischer Strahlung auf Halbleiterbauelemente*. Springer-Verlag, 2013.
- [Bra69] Robert Stewart Braudy. „Laser writing“. *Proceedings of the IEEE* 57.10 (1969), S. 1771–1772.
- [Bra97] Ferdinand Braun. „Ueber ein Verfahren zur Demonstration und zum Studium des zeitlichen Verlaufes variabler Ströme“. *Annalen der Physik* 296.3 (1897), S. 552–559.
- [Bro03] Candice Brown Elliot, Thomas Credelle, Seokjin Han, Moon Im, Michalel Higgins und Paul Higgins. „Development of the PenTile Matrix™ color AMLCD subpixel architecture and rendering algorithms“. *Journal of the Society for Information Display* 11.1 (2003), S. 89–98.
- [Brü06] Wolfgang Brütting. *Introduction to the physics of organic semiconductors*. Wiley Online Library, 2006.
- [Bru14] Bruker. *User Guide Bruker Vertex70*. Bruker Optics. Billerica, MA, USA, 2014.
- [BS15] Joachim Buddrus und Bernd Schmidt. *Grundlagen der organischen Chemie*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2015.
- [Bul98] Vladimir Bulović, Viktor Khalfin, Gong Gu, Paul Burrows, Dmitri Garbuzov und Stephen Forrest. „Weak microcavity effects in organic light-emitting devices“. *Physical Review B* 58.7 (1998), S. 3730.
- [Bur13] Markus Burghart, Andreas Dutkowiak, Lutz Tandler, Jörk Richter, Georg Haase-mann, Harald Gross, Ulf Seyfert, Thomas Strietzel und Christian Hecht. „High Resolution Vacuum Patterning of Organic- and Metal-Layers for Organic Electronic Devices“. *SID Symposium Digest of Technical Papers* 44 (2013), S. 427–430.
- [Cao07] Jin Cao, Xiang Liu, Muhammad Khan, Wenqing Zhu, Xueyin Jiang, Zhilin Zhang und Shaohong Xu. „RGB tricolor produced by white-based top-emitting organic light-emitting diodes with microcavity structure“. *Current Applied Physics* 7.3 (2007), S. 300–304.
- [CC16] Glory Chen und Janglin Chen. „AMOLED Manufacture“. *Handbook of Visual Display Technology*. Springer, 2016, S. 1779–1797.
- [Cen11] Microsoft News Center. *Microsoft Applied Sciences – building the ultimate display*. 2011. URL: <https://blogs.microsoft.com/ai/microsoft-applied-sciences-building-the-ultimate-display> (besucht am 09.01.2018).
- [Che11] Reid Chesterfield, Andrew Johnson, Charlie Lang, Matthew Stainer und Jonathan Ziebarth. „Solution-coating technology for AMOLED displays“. *Information Display* 1.11 (2011), S. 11.

-
- [Cor17] Luminescence Technology Corp. *Product Catalog*. 2017.
- [Czi13] Horst Czichos. *Hütte: Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften*. Springer-Verlag, 2013.
- [DB06] John Dakin und Robert Brown. *Handbook of optoelectronics*. 2006.
- [Dem16] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg, 2016.
- [Dem18] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg, 2018.
- [Dodo04] Ananth Dodabalapur. „Organic Microcavity Light-Emitting Diodes“. *Organic Light-Emitting Devices*. Springer, New York, NY, 2004, S. 103–125.
- [Dod96] Ananth Dodabalapur, Lewis Rothberg, Rebecca Jordan, Thomas Miller, Richart Slusher und Julia Phillips. „Physics and applications of organic microcavity light emitting diodes“. *Journal of Applied Physics* 80.12 (1996), S. 6954–6964.
- [Dua10] Lian Duan, Liudong Hou, Tae-Woo Lee, Juan Qiao, Deqiang Zhang, Guifang Dong, Liduo Wang und Yong Qiu. „Solution processable small molecules for organic light-emitting diodes“. *Journal of Materials Chemistry* 20.31 (2010), S. 6392–6407.
- [DVZ01] Jan Dupák, Ivan Vlček und Martin Zobač. „Electron gun for computer-controlled welding of small components“. *Vacuum* 62.2-3 (2001), S. 159–164.
- [Ein65] Peter Alex Einstein. „Some Observation on the Formation of Tracks in Thin, Supported Metal Films Produced by an Electron Beam“. *Electron and ion beam science and technology*. Hrsg. von Robert Bakish. John Wiley & Sons, 1965, S. 205–219.
- [FAC13] Lu Fang, Oscar Au und Ngai-Man Cheung. „Subpixel rendering: from font rendering to image subsampling“. *IEEE Signal Processing Magazine* 30.3 (2013), S. 177–189.
- [Foc17] Focus. *Micro Electron Beam Welder, Broschüre FOCUS GmbH*. Huenstetten-Kesselbach, Deutschland, 2017.
- [Gato7] Malte Gather, Anne Koehnen, Aurelie Falcou, Heinrich Becker und Klaus Meerholz. „Solution-Processed Full-Color Polymer Organic Light-Emitting Diode Displays Fabricated by Direct Photolithography“. *Advanced Functional Materials* 17.2 (2007), S. 191–200.
- [Hei17] David Hein. *Generation Z nutzt Bewegtbildinhalte überwiegend on Demand*. 2017. URL: <https://www.horizont.net/medien/nachrichten/Initiative-Studie-Generation-Z-nutzt-Bewegtbildinhalte-ueberwiegend-on-Demand-157264> (besucht am 09.01.2019).
- [Her13] Rigo Herold, Alexander Zakhidov, Uwe Vogel, Bernd Richter, Karsten Fehse und Markus Burghart. „Sub-pixel Structured OLED Microdisplay“. *SID Symposium Digest of Technical Papers* 44 (2013), S. 330–333.

- [Hiro07] Takashi Hirano, Keisuke Matsuo, Kokichi Kohinata, Koji Hanawa, Tatsuya Matsumi, Eisuke Matsuda, Ryoko Matsuura, Tadashi Ishibashi, Akihiko Yoshida und Tatsuya Sasaoka. „Novel Laser Transfer Technology for Manufacturing Large-Sized OLED Displays“. *SID Symposium Digest of Technical Papers* 38 (2007), S. 1592–1595.
- [HMM05] Dirk Hertel, Christoph David Müller und Klaus Meerholz. „Organische Leuchtdioden: Bilderzeugung“. *Chemie in unserer Zeit* 39.5 (2005), S. 336–347.
- [HMZ05] Manfred Hesse, Herbert Meier und Bernd Zeeh. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Georg Thieme Verlag, 2005.
- [Hof17] Marie Hoffmann. „Thermische Elektronenstrahlbearbeitung von organischen Schichten“. Masterarbeit. TU Dresden, Juli 2017.
- [Horo06] Horiba. *Operation manual FluoroMax-4*. Horiba Jobin Yvon. New Jersey, USA, 2006.
- [Hos97] Chishio Hosokawa, M Eida, Motoharu Matsuura, Kenichi Fukuoka, Hiroaki Nakamura und Tadashi Kusumoto. „Organic multi-color electroluminescence display with fine pixels“. *Synthetic Metals* 91.1-3 (1997), S. 3–7.
- [Hou08] Jianhua Hou, Jiang Wu, Zhiyuan Xie und Lixiang Wang. „Realization of blue, green and red emission from top-emitting white organic light-emitting diodes with exterior tunable optical films“. *Organic Electronics* 9.6 (2008), S. 959–963.
- [Hua02] Jingsong Huang, Martin Pfeiffer, Ansgar Werner, Jan Blochwitz, Karl Leo und Shiyong Liu. „Low-voltage organic electroluminescent devices using pin structures“. *Applied Physics Letters* 80.1 (2002), S. 139–141.
- [Jok15a] Karoliina Jokinen, Alexander Bykov, Rafal Sliz, Kari Remes, Tapio Fabritius und Risto Myllylä. „Light Emission Color Conversion of Polyfluorene-Blend OLEDs Induced by Thermal Annealing“. *IEEE Transactions on Electron Devices* 62.7 (2015), S. 2238–2243.
- [Jok15b] Karoliina Jokinen, Alexander Bykov, Rafal Sliz, Kari Remes, Tapio Fabritius und Risto Myllylä. „Luminescence and spectrum variations caused by thermal annealing in undoped and doped polyfluorene OLEDs“. *Solid-State Electronics* 103 (2015), S. 184–189.
- [Ju11] Young-Gu Ju. „Micro-cavity in organic light-emitting diode“. *Organic Light Emitting Diode-Material, Process and Devices*. InTech, 2011.
- [Kar14] Bouzid Karim. „Tools and Methods for Electro-Optic Simulation“. *OLED Microdisplays*. Hrsg. von Francois Templier. Wiley-Blackwell, 2014. Kap. 4, S. 95–117.
- [KG11] Seung Hwan Ko und Costas P. Grigoropoulos. „Unconventional, Laser Based OLED Material Direct Patterning and Transfer Methods“. *Organic Light Emitting Diode*. Hrsg. von Seung Hwan Ko. Rijeka: InTech, 2011. Kap. 7.

-
- [KO72] Koichi Kanaya und Shigeo Okayama. „Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets“. *Journal of Physics D: Applied Physics* 5.1 (1972), S. 43–58.
- [KSD17] Thejo Kalyani, Hendrik Swart und Sanjay Dhoble. „Organic Light-Emitting Diode Fabrication and Characterization Techniques“. *Principles and Applications of Organic Light Emitting Diodes (OLEDs)*. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. Woodhead Publishing, 2017. Kap. 9, S. 227–252.
- [Kum15] Sundaram Kumar, Robin John, Scott Lauer, Whit Little und Bob Daul. „Electroforming Technology for Manufacturing Thin Metal Masks with Very Small Apertures for OLED Display Manufacturing“. *SID Symposium Digest of Technical Papers*. Bd. 46. 2015, S. 211–214.
- [Kwo13] Jang Hyuk Kwon, Ramchandra Pode, Hye Dong Kim und Ho Kyoong Chung. „High-performance organic light-emitting diode displays“. *Applications of Organic and Printed Electronics*. Springer, Boston, MA, 2013, S. 57–81.
- [Lam05] Sergey Lamansky, Thomas Hoffend, Ha Le, Vivian Jones, Martin Wolk und William Tolbert. „Laser induced thermal imaging of vacuum-coated OLED materials“. *Organic Light-Emitting Materials and Devices IX*. Bd. 5937. International Society for Optics and Photonics. 2005.
- [LCS08] Jaewon Lee, Neetu Chopra und Franky So. „Cavity effects on light extraction in organic light emitting devices“. *Applied Physics Letters* 92.3 (2008), S. 19.
- [Lee02] Seong Taek Lee, Jun Yeob Lee, Mu Hyun Kim, Min Chul Suh, Tae Min Kang, Yun Jin Choi, Joon Young Park, Jang Hyuk Kwon, Ho Kyoong Chung, John Baetzold, Erika Bellmann, Vadim Savvateev, Martin Wolk und Steven Webster. „A New Patterning Method for Full-Color Polymer Light-Emitting Devices: Laser Induced Thermal Imaging (LITI)“. *SID Symposium Digest of Technical Papers* 33.1 (2002), S. 784–787.
- [Lee04] Seong Taek Lee, Byung Doo Chin, Mu Hyun Kim, Tae Min Kang, Myung Won Song, Jae Ho Lee, Hye Dong Kim, Ho Kyoong Chung, Martin Wolk, Erika Bellmann, John Baetzold, Sergey Lamansky, Vadim Savvateev, Thomas Hoffend, John Staral, Ralph Roberts und Yingbo Li. „A Novel Patterning Method for Full-Color Organic Light-Emitting Devices: Laser Induced Thermal Imaging (LITI)“. *SID Symposium Digest of Technical Papers* 35.1 (2004), S. 1008–1011.
- [Lei10] Hao Lei, Yoichi Hoshi, Meihan Wang, Takayuki Uchida, Shinichi Kobayashi und Yutaka Sawada. „Electron-bombardment-induced damage to organic light emission layer“. *Japanese Journal of Applied Physics* 49.4R (2010).
- [Lev16] Peter Levermore, Thorsten Schenk, Hsin-Rong Tseng, Hsing-Ju Wang, Holger Heil, Anja Jatsch, Herwig Buchholz und Edgar Böhm. „38-1: Invited Paper: Ink-Jet-Printed OLEDs for Display Applications“. *SID Symposium Digest of Technical Papers* 47 (2016), S. 484–486.

- [Li16] Jinhai Li, Lisong Xu, Ching Tang und Alexander Shestopalov. „High-resolution organic light-emitting diodes patterned via contact printing“. *ACS Applied Materials & Interfaces* 8.26 (2016), S. 16809–16815.
- [Liu11] Rui Liu, Chun Xu, Rana Biswas, Joseph Shinar und Ruth Shinar. „MoO₃ as combined hole injection layer and tapered spacer in combinatorial multicolor microcavity organic light emitting diodes“. *Applied Physics Letters* 99.9 (2011), S. 184.
- [LM70] Murray Lampert und Peter Mark. „Current injection in solids“. (1970).
- [LP72] Stefan Lemke und Marie-Luise Pricken. *Fernsehen - Unser Fenster zur Welt*. Langensalza: Beltz, 1972. ISBN: 978-3-764-10214-2.
- [LS16] Steven Liang und Albert Shih. „Laser and Electron Beam Machining“. *Analysis of Machining and Machine Tools*. Springer, Boston, MA, 2016, S. 193–206.
- [Mai14] Tony Maindrone. „OLED: Theory and Principles“. *OLED Microdisplays: Technology and Applications*. Hrsg. von Francois Templier. Wiley-Blackwell, 2014. Kap. 1, S. 1–33.
- [Mal17] Pawel E Malinowski, Tung Huei Ke, Atsushi Nakamura, Peter Vicca, Auke Jisk Kronemeijer, Marc Ameys, Jan Laurens van der Steen, Sören Steudel, Yoshitaka Kamochi und Yu Iwai. „Photolithography as Enabler of AMOLED Displays Beyond 1000 ppi“. *SID Symposium Digest of Technical Papers* 48 (2017), S. 623–626.
- [Mal18] Pawel Malinowski, Tung-Huei Ke, Atsushi Nakamura, Ya-Han Liu, Dieter Velpen, Erwin Vandenplas, Nikolas Papadopoulos, Auke Jisk Kronemeijer, Jan Laurens van der Steen, Soeren Steudel, Che-Cheng Kuo, Yen-Yu Huang, Yu-Hsien Chen, Ming-Hua Yeh, Gerwin Gelinck und Paul Heremans. „High Resolution Photolithography for Direct View AMOLED AR Displays (Distinguished Paper)“. *SID Symposium Digest of Technical Papers* 49 (2018), S. 999–1002.
- [Mic15] Udo Heider und Roman Maisch Michael Heckmeier. „Materialien für dünne Displays“. *Physik Journal* 14.4 (2015), S. 33–38.
- [Mor15] Inês Rabelo de Moraes, Sebastian Scholz, Martin Hermenau, Max Tietze, Tobias Schwab, Simone Hofmann, Malte Gather und Karl Leo. „Impact of temperature on the efficiency of organic light emitting diodes“. *Organic Electronics* 26 (2015), S. 158–163.
- [MR97] Mark McCord und Michael Rooks. „Electron beam lithography“. *Handbook of microlithography, micromachining, and microfabrication* 1 (1997), S. 139–249.
- [Mülo3] David Müller, Aurelie Falcou, Nina Reckefuss, Markus Rojahn, Valérie Wiederhirn, Paula Rudati, Holger Frohne, Oskar Nuyken, Heinrich Becker und Klaus Meerholz. „Multi-colour organic light-emitting displays by solution processing“. *Nature* 421.6925 (2003), S. 829.

-
- [Oh14] Ji Hye Oh, Ki-Heon Lee, Hee Chang Yoon, Heesun Yang und Young Rag Do. „Color-by-blue display using blue quantum dot light-emitting diodes and green/red color converting phosphors“. *Optics Express* 22.102 (2014), A511–A520.
- [Oka14] Akira Okada. „Electron beam machining“. *CIRP Encyclopedia of Production Engineering*. Springer Berlin Heidelberg, 2014, S. 446–452.
- [Par17] Jong Kab Park, Jungyu Hur, Boram Kim, Doh Hoon Kim, Chiwoo Kim und Kiro Jung. „800 ppi FMM Processing System using Femtosecond Laser“. *SID Symposium Digest of Technical Papers* 48 (2017), S. 520–522.
- [Pfe03] Martin Pfeiffer, Karl Leo, Xiang Zhou, Jingsong Huang, Michael Hofmann, Ansgar Werner und Jan Blochwitz-Nimoth. „Doped organic semiconductors: Physics and application in light emitting diodes“. *Organic Electronics* 4.2-3 (2003), S. 89–103.
- [PKP08] Daniel Poitras, Chien-Cheng Kuo und Christophe Py. „Design of high-contrast OLEDs with microcavity effect“. *Optics Express* 16.11 (2008), S. 8003–8015.
- [PWK03] Huajun Peng, Man Wong und Hoi Sing Kwok. „Design and Characterization of Organic Light Emitting Diodes with Microcavity Structure“. *SID Symposium Digest of Technical Papers* 34 (2003), S. 516–519.
- [Qui17] William Quinn, Gregory McGraw, Siddharth Harikrishna-Mohan, Gregg Kottas, Matthew King, Benjamin Swedlove, James Kantor, Tomasz Trojacki und Julia Brown. „Organic Vapor Jet Printing, a Solvent-Less, Mask-Less Patterning Technology for OLED Displays“. *SID Symposium Digest of Technical Papers* 48 (2017), S. 119–122.
- [Rei13] Ludwig Reimer. *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*. Bd. 45. Springer, 2013.
- [Röh18] Jason Röhr, Davide Moia, Saif Haque, Thomas Kirchartz und Jenny Nelson. „Exploring the validity and limitations of the Mott-Gurney law for charge-carrier mobility determination of semiconducting thin-films“. *Journal of Physics: Condensed Matter* 30.10 (2018), S. 105901.
- [Saa15] Stefan Saager. „Tiegelfreie Elektronenstrahlverdampfung von Silizium für Elektronenstrahlkristallisationsversuche“. Diss. TU Dresden, 2015.
- [Sar07] Tobat Saragi, Till Spehr, Achim Siebert, Thomas Fuhrmann-Lieker und Josef Salbeck. „Spiro compounds for organic optoelectronics“. *Chemical Reviews* 107.4 (2007), S. 1011–1065.
- [Sar13] Mohd Sarjidan, Mohd Arif, Siti Hajar Basri und WH Abd Majid. „Annealing Effect on Small Molecules Blend Organic Light-Emitting Diodes“. *Advanced Materials Research* 795 (2013), S. 110–114.
- [Sch64] Helmut Schwarz. „Mechanism of High-Power-Density Electron Beam Penetration in Metal“. *Journal of Applied Physics* 35.7 (1964), S. 2020–2029.

- [She97] Zilan Shen, Paul Burrows, Vladimir Bulović, Stephen Forrest und Mark Thompson. „Three-color, tunable, organic light-emitting devices“. *Science* 276.5321 (1997), S. 2009–2011.
- [SHP76] Siegfried Schiller, Ullrich Heisig und Siegfried Panzer. *Elektronenstrahltechnologie*. VEB Verlag Technik, 1976.
- [Sht04] Max Shtein, Peter Peumans, Jay Benziger und Stephen Forrest. „Direct, mask-and solvent-free printing of molecular organic semiconductors“. *Advanced Materials* 16.18 (2004), S. 1615–1620.
- [Sin10] Madhusudan Singh, Hanna Haverinen, Parul Dhagat und Ghassan Jabbour. „Inkjet printing—process and its applications“. *Advanced Materials* 22.6 (2010), S. 673–685.
- [SKB10] Henrik Schumacher, Ulrich Kuenzelmann und Johann Wolfgang Bartha. „Characterization of Surface Processes During Oxide CMP by in situ FTIR Spectroscopy With Microstructured Reflection Elements at Silicon Wafers“. *MRS Online Proceedings Library Archive* 1249 (2010).
- [SSo4] Joseph Shinar und Vadim Savvateev. „Introduction to organic light-emitting devices“. *Organic Light-Emitting Devices*. Springer, New York, NY, 2004, S. 1–41.
- [Sun15] Jin-Won Sun, Tae-min Kang, Sok-Won Noh und Min-chul Suh. *Laser induced thermal imaging mask, laser irradiation apparatus including the same, and method of manufacturing organic light emitting device by using the same*. US Patent 9054314. Juni 2015.
- [SW12] Markus Schwoerer und Hans Christoph Wolf. *Organische molekulare Festkörper: Einführung in die Physik von pi-Systemen*. John Wiley & Sons, 2012.
- [Tak09] Atsushi Takakuwa. „Development of High Precision Patterning Technology by Using Micro-Contact Printing (μ CP) Method, and Application to Organic TFT“. *Molecular Electronics and Bioelectronics* 20.2 (2009), S. 111–114.
- [Tay09] Priscilla Taylor, Jin-Kyun Lee, Alexander Zakhidov, Margarita Chatzichristidi, Hon Hang Fong, John DeFranco, George Malliaras und Christopher Ober. „Orthogonal patterning of PEDOT: PSS for organic electronics using hydrofluoroether solvents“. *Advanced Materials* 21.22 (2009), S. 2314–2317.
- [TCG88] Ching Tang, Chin Chen und Ramanuj Goswami. *Electroluminescent device with modified thin film luminescent zone*. US Patent 4769292. Sep. 1988.
- [Tsu16] Takatoshi Tsujimura, Takeshi Hakii, Tomoyuki Nakayama, Hiroshi Ishidai, Toshiyuki Kinoshita, Shun Furukawa, Kazuhiro Yoshida und Ko Osawa. „Development of a color-tunable polychromatic organic-light-emitting-diode device for roll-to-roll manufacturing“. *Journal of the Society for Information Display* 24.4 (2016), S. 262–269.
- [Tsu17] Takatoshi Tsujimura. *OLED display fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2017.

-
- [TTT99] Shizuo Tokito, Tetsuo Tsutsui und Yasunori Taga. „Microcavity organic light-emitting diodes for strongly directed pure red, green, and blue emissions“. *Journal of Applied Physics* 86.5 (1999), S. 2407–2411.
- [TV87] Ching Tang und Steven VanSlyke. „Organic electroluminescent diodes“. *Applied Physics Letters* 51.12 (1987), S. 913–915.
- [Vie00] Christophe Vieu, Franck Carcenac, Anne Pepin, Yong Chen, Magaly Mejias, Amira Lebib, Laurence Manin-Ferlazzo, Laurent Couraud und Huguette Launois. „Electron beam lithography: resolution limits and applications“. *Applied Surface Science* 164.1-4 (2000), S. 111–117.
- [VK16] Niels Van der Kaap und Jan Anton Koster. „Charge carrier thermalization in organic diodes“. *Scientific reports* 6 (2016), S. 19794.
- [Wer14] Schmidt Werner. „Lumineszenzspektrophotometrie“. *Optische Spektroskopie*. Wiley-Blackwell, 2014. Kap. 5, S. 191–251.
- [YMM11] Minoru Yamada, Michio Matsumura und Yasuhiro Maeda. „Electron beam deposition system causing little damage to organic layers“. *Thin Solid Films* 519.19 (2011), S. 6219–6223.
- [Yoo13] Youngwoon Yoon, Hanju Lee, Taedong Kim, Kyoungchul Kim, Sula Choi, Hyung Keun Yoo, Barry Friedman und Kiejun Lee. „Post-annealing effect on the interface morphology and current efficiency of organic light-emitting diodes“. *Solid-State Electronics* 79 (2013), S. 45–49.
- [Zako8] Alexander Zakhidov, Jin-Kyun Lee, Hon Hang Fong, John DeFranco, Margarita Chatzichristidi, Priscilla Taylor, Christopher Ober und George Malliaras. „Hydrofluoroethers as orthogonal solvents for the chemical processing of organic electronic materials“. *Advanced Materials* 20.18 (2008), S. 3481–3484.
- [Zak11] Alexander Zakhidov, Jin-Kyun Lee, John DeFranco, Hon Hang Fong, Priscilla Taylor, Margarita Chatzichristidi, Christopher Ober und George Malliaras. „Orthogonal processing: A new strategy for organic electronics“. *Chemical Science* 2.6 (2011), S. 1178–1182.
- [Zei92] Zeiss. *Gebrauchsanleitung Digitales Raster-Elektronenmikroskop DSM 962*. G 34-910d. Carl Zeiss. Postfach 1380, 07082 Oberkochen, Aug. 1992.
- [Zero2] Ioanna Zergioti, George Koundourakis, Nikolaos Vainos und Costas Fotakis. „Laser-induced forward transfer: an approach to single-step microfabrication“. *Direct-Write Technologies for Rapid Prototyping*. Elsevier, 2002, S. 493–516.
- [Zho13] Jiaoyan Zhou, Yi Zuo, Xiangjian Wan, Guankui Long, Qian Zhang, Wang Ni, Yongsheng Liu, Zhi Li, Guangrui He und Chenxi Li. „Solution-processed and high-performance organic solar cells using small molecules with a benzodithiophene unit“. *Journal of the American Chemical Society* 135.23 (2013), S. 8484–8487.

C Abbildungsverzeichnis

1.1	Ausschnitt aus der Publikation zur Braun'schen Röhre von F. Braun 1897	3
1.2	Vision des „Magic Window“ von Microsoft	4
2.1	Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffatoms.	8
2.2	Strukturformeln typischer Vertreter organischer Materialien.	10
2.3	Jablonski-Diagramm zur Darstellung der Absorption und Emission von Licht in organischen Molekülen.	11
2.4	Gaußverteilung der Zustandsdichten für HOMO- und LUMO-Energien in amorphen organischen Halbleitern.	12
2.5	Energielevel in einem organischen Material bei Kontaktierung mit Elektroden mit Bezug zum Vakuumlevel	13
2.6	Energiediagramm einer idealisierten OLED.	15
2.7	Schematischer Aufbau einer idealisierten OLED.	15
2.8	Energiediagramm einer OLED bei angelegter Spannung.	16
2.9	Kombinierte Strom- und Leuchtdichte-Spannungskennlinie und Emissions- spektrum einer OLED.	17
2.10	CIE-Normfarbtafel.	18
2.11	RGB-Ansätze zur Erzeugung von OLED-Vollfarbdisplays.	20
2.12	Prinzip der strukturierten Abscheidung von verdampfbaren organischen Ma- terialien durch eine Schattenmaske.	21
2.13	Prinzip der strukturierten Abscheidung durch Materialtransfer bei Belichtung mit einem Laser, kurz LITI (Laser induced thermal imaging).	25
2.14	Prinzip der strukturierten Abscheidung durch Materialtransfer bei Belichtung mit Blitzlampenfeld, kurz FMTL (Flash Mask Transfer Lithography).	26
2.15	Prinzip des Tintenstrahldruckens organischer Materialien.	27
2.16	Prinzip des organischen Dampfstrahldruckens.	28
2.17	Elektronenstreubirne mit den Wechselwirkungen zwischen auftreffendem Elektronenstrahl und einem Festkörper.	31
2.18	Querschnitt durch den Wechselwirkungsbereich einer Probe in Abhängigkeit von Beschleunigungsspannung und Ordnungszahl.	32
2.19	Relative absorbierte Leistungsdichte in Abhängigkeit von der Eindringtiefe der Elektronen.	33
2.20	Monte Carlo Simulation der Elektronentrajektorien in Silizium.	35
2.21	Effekte der Elektronenstrahlbearbeitung dünner Schichten mit zunehmender Bearbeitungsenergie.	36

3.1	Darstellung der Grundschiwingung und ersten Oberschiwingung innerhalb einer Mikrokavität-OLED	43
3.2	Prinzip der Ausbildung einer Kavität in einer OLED und Variation der Resonatorlänge durch Änderung der HTL-Dicke.	44
3.3	Resultierende Emissionsfarbe bei Variation der HTL-Dicke in einer Mikrokavität-OLED als Ergebnis der optischen Simulation.	45
4.1	Layout und Schichtaufbau einer Standard-OLED.	47
4.2	Schematische Darstellung und Foto der genutzten BesTec Beschichtungsanlage.	48
4.3	Schematische Darstellung und Fotos der beiden verwendeten Elektronenstrahlanlagen.	50
4.4	Schematische Darstellung des Infrarot-Spektrometers Vertex 70 der Fa. Bruker.	52
4.5	Schematische Darstellung des Infrarot-Spektrometers Vertex 70 der Fa. Bruker.	53
5.1	Transmissions- und Reflexions-FTIR-Spektrum der Spiro-TTB-Schicht.	58
5.2	Transmissions- und Reflexions-FTIR-Spektrum der NPB:Ir(MDQ) ₂ (acac)-Schicht.	59
5.3	Transmissions- und Reflexions-FTIR-Spektrum der TDSF-Schicht.	60
5.4	PL-Spektren der Spiro-TTB-Schicht.	62
5.5	PL-Spektren der NPB:Ir(MDQ) ₂ (acac)-Schicht.	63
5.6	PL-Spektren der TDSF-Schicht.	63
5.7	Schichtaufbau des verwendeten Hole-Only-Devices.	65
5.8	Monte-Carlo-Simulation der Elektronentrajektorien im HOD-Schichtstapel bei 1 kV und 2 kV Beschleunigungsspannung.	67
5.9	Monte-Carlo-Simulation der Elektronentrajektorien im HOD-Schichtstapel bei 3 kV und 5 kV Beschleunigungsspannung.	68
5.10	IV-Charakteristik von unbehandelten und elektronenstrahlbehandelten HODs.	69
5.11	IV-Charakteristik von unbehandelten und elektronenstrahlbehandelten HODs bei 100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	70
5.12	Schichtaufbau der verwendeten weißen OLEDs mit Lichtauskoppelschicht und Verkapselung.	71
5.13	Monte-Carlo-Simulation der Elektronentrajektorien in einem verkapselten OLED-Schichtstapel.	73
5.14	Monte-Carlo-Simulationen der Elektronentrajektorien in einem verkapselten OLED-Schichtstapel bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen.	74
5.15	Kombiniertes Stromdichte-Leuchtdichte-Spannungsdiagramm für eine weiße Referenz-OLED und deren Veränderung bei verschiedenen Elektronendosen.	75
5.16	Stromausbeute-Diagramm für eine weiße Referenz-OLED und deren Veränderung bei verschiedenen Elektronendosen.	76
5.17	Prinzip der Versuche mit unterbrochener OLED-Abscheidung zur Elektronenstrahlbehandlung verschiedener Schichten.	77
5.18	Monte-Carlo-Simulation der Trajektorien von Elektronen und deren Anteil in der Tiefe der Schicht.	79

5.19	Kombiniertes Stromdichte-Leuchtdichte-Spannungsdiagramm für eine orange Referenz-OLED und deren Veränderung bei Elektronenstrahlbehandlung der HTL (oben) und EML (unten) mit verschiedenen Dosen.	80
5.20	Stromausbeute-Diagramm für eine orange Referenz-OLED und deren Veränderung bei Elektronenstrahlbehandlung der HTL und EML mit verschiedenen Dosen.	81
5.21	Elektrolumineszenz-Spektren der Referenzen und der elektronenstrahlbehandelten OLEDs.	82
5.22	OLED-Testdiode mit Dosisstaffel und Grauwert-Helligkeits-Kurve.	83
5.23	Testchip mit leuchtender OLED-Fläche und elektronenstrahlstrukturiertem Graustufenbild der Semperoper Dresden.	84
5.24	Veränderung der elektrischen Kennlinien bzw. des Leitwerts von OLEDs durch eine Elektronenstrahlbehandlung und durch Tempern.	87
5.25	Widerstandsfaktor k , der die Erhöhung des OLED-Widerstands für die beiden verwendeten Elektronendosen beschreibt.	88
5.26	Veränderung des Widerstands von elektronenstrahlbehandelten OLEDs durch verschiedene Temperprozesse.	88
5.27	Änderung des Widerstandsfaktors k für OLEDs bei verschiedenen Temperprozessen.	89
5.28	Schichtaufbau der Testsubstrate für Linienstrukturierung.	91
5.29	Grafische Darstellung der Simulation zur Temperaturverteilung bei einer Elektronenstrahl-Linienstrukturierung.	92
5.30	Maximale Temperatur an der Oberfläche bei der thermischen Elektronenstrahlstrukturierung einer Linie.	93
5.31	Veränderungen des Temperaturprofils entlang der Oberfläche.	94
5.32	Übersicht der elektronenstrahlstrukturierten Linien mit steigender Ablenkgeschwindigkeit.	96
5.33	Detailaufnahme der elektronenstrahlstrukturierten Linien und die dazugehörigen Höhenprofile.	97
5.34	Konzept der RGB-Farberzeugung durch Nutzung der Elektronenstrahlstrukturierung bei Mikrokavität-OLEDs.	98
5.35	Fotos der neun hergestellten Referenzproben der Mikrokavität-OLEDs mit vier Testdioden und variierenden HTL-Dicken.	99
5.36	Kombiniertes Stromdichte-Leuchtdichte-Spannungsdiagramm für Mikrokavität-OLEDs mit unterschiedlichen HTL-Dicken.	100
5.37	Stromausbeute der Mikrokavität-OLEDs mit unterschiedlichen HTL-Dicken.	101
5.38	Leuchtdichte der Mikrokavität-OLEDs mit unterschiedlichen HTL-Dicken in Abhängigkeit vom Emissionswinkel.	101
5.39	Peak-Wellenlänge des emittierten Lichts der Mikrokavität-OLEDs mit unterschiedlichen HTL-Dicken in Abhängigkeit vom Emissionswinkel.	102

5.40 Gemessene Strom- und Leuchtdichte und Bilder der Testsubstrate von Referenz- und elektronenstrahlstrukturierten Kavität-OLEDs mit roter, grüner und blauer Emission. 104

D Tabellenverzeichnis

4.1	Wesentliche Parameter der genutzten Elektronenstrahlanlagen Zeiss DSM 962 und Focus MEBW	49
5.1	Parameter der verwendeten Proben, der durchgeführten Elektronenstrahlbehandlung und der FTIR-Spektroskopie.	56
5.2	Parameter der verwendeten Proben, der durchgeführten Elektronenstrahlbehandlung und der PL-Spektroskopie.	61
5.3	Parameter der verwendeten Proben und durchgeführten Elektronenstrahlbehandlung zur Charakterisierung der Hole-Only-Devices.	66
5.4	Parameter der verwendeten Proben und durchgeführten Elektronenstrahlbehandlung zur Charakterisierung der weißen OLEDs.	72
5.5	Parameter der verwendeten Proben und durchgeführten Elektronenstrahlbehandlung von Einzelschichten in einer kompletten OLED.	78
5.6	Parameter der verwendeten Proben, durchgeführten Elektronenstrahlbehandlung und Temperprozesse zur Charakterisierung der weißen OLEDs.	85
5.7	Parameter der verwendeten Proben und durchgeführten Elektronenstrahlbehandlung zur Erzeugung einer Linienstrukturierung in einer einzelnen organischen Schicht.	95
5.8	Schichtaufbau der verwendeten Mikrokavität-OLEDs.	99
A.1	Parameter bei der genutzten COMSOL Simulation	111
A.2	Werte der linearen Regression zur Ermittlung des Widerstandsfaktors k	112

E Abkürzungsverzeichnis

ATR	attenuated total reflection, dt. interne Totalreflektion
BAIq	Kurzname für $C_{32}H_{25}AlN_2O_3$, Elektronenleitmaterial
CASINO	Monte Carlo simulation of electron trajectory in solids, Monte-Carlo-Simulationssoftware
CIE	Commission Internationale de l'Éclairage, Kommission für Farbnorm
CRT	cathode ray tube, dt. Kathodenstrahlröhre
dpi	dots per inch, dt. Punkte pro Zoll
EB	electron beam, dt. Elektronenstrahl
EBL	electron blocking layer, dt. Elektronenblockschicht
EML	emission layer, dt. Emissionsschicht
ETL	electron transport layer, dt. Elektronentransportschicht
FMTL	Flash Mask Transfer Lithography, dt. Transferbedampfung mittels Blitzlampen
FTIR-Spektroskopie	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
HBL	hole blocking layer, dt. Lochblockschicht
HFE	Hydrofluorether
HOD	Hole-Only-Deviace, dt. Bauelement mit HTL zwischen zwei Elektroden
HOMO	highest occupied molecular orbital, dt. höchstes besetztes Molekülorbital
HTL	hole transport layer, dt. Lochtransportschicht
ILC	injection limited current, dt. injektionslimitierter Strom
IR	Infrarot
ISC	intersystem crossing, dt. Interkombination
ITO	indium tin oxide, dt. Indiumzinnoxid
LCD	liquid crystal display, dt. Flüssigkristallbildschirm
LIFT	laser induced forward transfer, dt. laserbasiertes Strukturierungs- verfahren für organische Schichten
LIPS	laser induced patternwise sublimation, dt. laserbasiertes Strukturierungsverfahren für organische Schichten
LITI	laser induced thermal imaging, dt. laserbasiertes Strukturierungsverfahren für organische Schichten
LTHC	light to heath conversion layer, dt. Konversionsschicht, die Licht in Wärme wandelt
LT ₅₀	Halbwertszeit

LUMO	lowest unoccupied molekular orbital, dt. niedrigstes besetztes Molekülorbital
MEBW	micro electron beam welder, dt. Mikro-Elektronenstrahlschweißanlage
mSRE	mikrostrukturierte Einzelreflektionselemente
NPB:Ir(MDQ) ₂ (acac)	Kurzname für C ₄₄ H ₃₂ N ₂ :C ₄₉ H ₂₉ N ₄ O ₂ Ir, oranges Emittermaterial
OLED	organic light emitting diode, dt. organische Leuchtdiode
PHOLED	phosphorescent OLED, dt. phosphoreszierende OLED
PL	Photolumineszenz
POLED	polymer OLED, dt. polymerbasierte OLED
ppi	pixel per inch, dt. Pixel pro Zoll
PPV	Poly(p-Phenylenvinylen), leitfähiges Polymer mit photolumines- zenten Eigenschaften
RGB	Rot, Grün, Blau
SCLC	space charge limited current, dt. raumladungslimitierter Strom
SMOLED	small molecule OLED, dt. OLED basierend auf kleinen Molekülen
Spiro-TTB	Kurzname für C ₈₁ H ₆₈ N ₄ , Lochleitmaterial
TDSF	Kurzname für C ₄₀ H ₂₅ N ₃ , Elektronenleitmaterial
UV	Ultraviolett
VoD	Video-on-Demand, dt. Video auf Abruf
WOLED	weiße OLED

G Wissenschaftliche Publikationen

Paper

- **Elisabeth Bodenstein**, Matthias Schober, Marie Hoffmann, Christoph Metzner, Uwe Vogel, Realization of RGB colors from top-emitting white OLED by electron beam patterning, *Journal of the Society for Information Display*, 26, 9, 555-560 (2018).
- **Elisabeth Bodenstein**, Stefan Saager, Mario Metzner, Marie Hoffmann, Olaf Hild, Christoph Metzner, Uwe Vogel, Direct Electron Beam Micropatterning and Thermal Annealing of Organic Light Emitting Devices, *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 48, 1, 1932-1935 (2017).
- **Elisabeth Bodenstein**, Stefan Saager, Matthias Schober, Christoph Metzner, Uwe Vogel, Electron Beam Induced High-Resolution Modification of OLED Emission, *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 47, 1, 1802-1804 (2016).
- **Elisabeth Bodenstein**, Dietmar Temmler, Electron Beam Induced Etching (EBIE) with High-Purity Hydrogen - an Alternative In-Situ Dry Clean Process for Silicon Surfaces, *Proceedings of the 31st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 31, 1, 1287-1289 (2015).
- Uwe Vogel, Bernd Richter, Philipp Wartenberg, Peter König, Olaf R Hild, Karsten Fehse, Matthias Schober, **Elisabeth Bodenstein**, Beatrice Beyer, OLED microdisplays in near-to-eye applications: challenges and solutions, *Digital Optical Technologies 2017*, 10335, 1033503 (2017).
- Uwe Vogel, Bernd Richter, Olaf Hild, Philipp Wartenberg, Karsten Fehse, Matthias Schober, Stephan Brenner, Judith Baumgarten, Peter König, Beatrice Beyer, Gerd Bunk, Steffen Ulbricht, Christian Schmidt, Matthias Jahnel, **Elisabeth Bodenstein**, Stefan Saager, Christoph Metzner, Volker Kirchhoff, OLED Microdisplays - Enabling Advanced Near-to-Eye Displays, Sensors, and Beyond, *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 47, 1, 703-706 (2016).

Konferenzbeiträge

- **Elisabeth Bodenstein**, Matthias Schober, Stefan Saager, Christoph Metzner, Uwe Vogel, Electron Beam Patterning for Realization of RGB Microcavity OLEDs, *18th International Meeting on Information Display*, Busan, Korea (2018).

- **Elisabeth Bodenstein**, Matthias Schober, Marie Hoffmann, Christoph Metzner, Uwe Vogel, Realization of RGB colors from top-emitting white OLED by electron beam patterning, *Euro Display Conference*, Berlin (2017).
- **Elisabeth Bodenstein**, Stefan Saager, Mario Metzner, Marie Hoffmann, Olaf Hild, Christoph Metzner, Uwe Vogel, Direct Electron Beam Micropatterning and Thermal Annealing of Organic Light Emitting Devices, *SID Display Week*, Los Angeles, USA (2017).
- **Elisabeth Bodenstein**, Stefan Saager, Matthias Schober, Christoph Metzner, Uwe Vogel, Electron Beam Micropatterning and Thermal Processing of Organic Light Emitting Devices, *SID-ME Spring Meeting*, Dresden (2017).
- Marie Hoffmann, **Elisabeth Bodenstein**, Björn Meyer, Falk Winckler, Matthias Schober, Christoph Metzner, Direct Micropatterning of Organic Thin Films by Electron Beam Processing, *DPG Frühjahrstagung*, Dresden (2017).
- Uwe Vogel, Bernd Richter, Philipp Wartenberg, Peter König, Olaf Hild, Karsten Fehse, Matthias Schober, **Elisabeth Bodenstein**, Beatrice Beyer, OLED microdisplays in near-to-eye applications: challenges and solutions, *SPIE Digital Optical Technologies*, München (2017).
- **Elisabeth Bodenstein**, Stefan Saager, Matthias Schober, Christoph Metzner, Uwe Vogel, Micropatterning of OLED Emission by Electron Beam Processing of Single Organic Layers and Complete Devices, *16th International Meeting on Information Display*, Jeju, Korea (2016).
- **Elisabeth Bodenstein**, Stefan Saager, Matthias Schober, Christoph Metzner, Uwe Vogel, Electron Beam Induced High-Resolution Modification of OLED Emission, *SID Display Week*, San Francisco, USA (2016).
- Uwe Vogel, Bernd Richter, Olaf Hild, Philipp Wartenberg, Karsten Fehse, Matthias Schober, Stephan Brenner, Judith Baumgarten, Peter König, Beatrice Beyer, Gerd Bunk, Steffen Ulbricht, Christian Schmidt, Matthias Jähnel, **Elisabeth Bodenstein**, Stefan Saager, Christoph Metzner, Volker Kirchhoff, OLED Microdisplays - Enabling Advanced Near-to-Eye Displays, Sensors, and Beyond, *SID Display Week*, San Francisco, USA (2016).
- **Elisabeth Bodenstein**, Stefan Saager, Matthias Schober, Christoph Metzner, Uwe Vogel, OLED Micropatterning by Electron Beam Processing, *SID-ME Fall Meeting*, Berlin (2016).
- **Elisabeth Bodenstein**, Dietmar Temmler, Ellen Hieckmann, Epitaxial Crystallization of Amorphous Silicon Layers by Fast Electron Beam Scanning, *6th International Conference on Silicon Photovoltaics*, Chambéry, Frankreich (2016).
- **Elisabeth Bodenstein**, Dietmar Temmler, Electron Beam Induced Etching (EBIE) with High-Purity Hydrogen - an Alternative In-Situ Dry Clean Process for Silicon Surfaces, *31st European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, Hamburg (2015).

Patente

- Elisabeth Bodenstein, Christoph Metzner, Stefan Saager, Matthias Schober, Uwe Vogel, *Verfahren zum Einstellen der Emission einer OLED*, DE 10 2016 101 636 bzw. *Method for Adjusting the Emission of an OLED*, WO 2017 129 681, Offenlegung August 2017.
- Beatrice Beyer, Elisabeth Bodenstein, Karsten Fehse, Volker Kirchhoff, Christoph Metzner, Mario Metzner, Susan Mühl, Bernd Richter, Stefan Saager, Matthias Schober, Uwe Vogel, Philipp Wartenberg, *Verfahren zum Herstellen eines mehrfarbig leuchtenden Bauelements*, Aktenzeichen 10 2017 119 311.1, Prüfungsantrag gestellt August 2017.

H Danksagung

Ich möchte mich für die vielfältige Unterstützung bedanken, die ich erfahren konnte und die es mir ermöglicht hat, diese Arbeit zu erstellen.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Johann Wolfgang Bartha für seine wissenschaftliche und methodische Unterstützung, die ich durch seine persönliche Betreuung und zusätzlich innerhalb des Doktorandenseminars erfahren durfte. Die stetigen Diskussionen und konstruktive Kritik haben mir auf dem Weg zur fertigen Arbeit wertvolle Erkenntnisse geliefert.

Außerdem gilt mein besonderer Dank Prof. Dr. Christoph Metzner, der mir diese Arbeit am Fraunhofer FEP ermöglichte und der mich bei der Bearbeitung des Themas stets durch Diskussionen und anhaltende Hilfestellung begleitet und unterstützt hat.

Weiterhin danke ich allen aktuellen und ehemaligen Kollegen des Fraunhofer FEP, die mich in den letzten Jahren begleitet haben und so ihren Teil zu dieser Arbeit beigetragen haben:

- Prof. Dr. Ernst Hegenbarth danke ich für die anhaltende, stetige und motivierende Begleitung während der Erstellung der Dissertation. Die Diskussionen mit ihm waren für mich wertvoll, auch weil sie oft über fachliche Themen hinaus gingen.
- Dr. Uwe Vogel danke ich für all die Einblicke, die er mir in die OLED-Welt gewährt hat, die andauernde Förderung und Unterstützung meines Themas und die damit verbundenen Möglichkeiten zu bereichernden und interessanten Konferenzen reisen zu können.
- Dr. Stefan Saager danke ich für die unterhaltsame Zeit im gemeinsamen Büro, die Unterstützung bei fachlichen Fragen, insbesondere bei Simulationen aller Art, für die Hilfestellung bei Origin-Fragen zu einer Zeit, in der ich nur Excel kannte und für die Diskussionen zu allen wichtigen und unwichtigen Themen des Arbeitslebens.
- Marie Hoffmann, meiner Lieblingsstudentin, danke ich für ihre tolle Arbeit und ihre positive und fröhliche Art, die unser gemeinsames Schaffen produktiv und lustig zugleich gemacht hat.
- Allen Kollegen des Bereichs Elektronenstrahl danke ich für technische Unterstützungen in verschiedenen Belangen und das angenehme Arbeitsumfeld. Besonders danke ich Dr. Torsten Kopte und Dr. Benjamin Graffel für die gemeinsame Zeit, in denen ich sie als kompetente und kooperative Führungskräfte erleben konnte.
- Allen Kollegen des Bereichs Mikrodisplays und Sensorik danke ich für die experimentelle und analytische Unterstützung meiner Arbeit. Besonders danke ich Dr. Matthias

Schober für die zahlreiche Diskussionen und konstruktive Kritik zu allen fachlichen Fragestellungen, Dr. Beatrice Beyer für die Einführung in die PL-Spektroskopie, Mario Metzner für die zahlreichen OLED-Messungen und Dirk Schlebusch für die kreative Ader bei Fotos.

- Mandy Schreiber danke ich für die Unterstützung in vielfältigen organisatorischen und persönlichen Dingen und ihre zuversichtliche und fröhliche Art.

Gedankt sei weiterhin den Mitarbeitern des Institut für Halbleiter- und Mikrosystemtechnik, insbesondere Dr. Ulrich Künzelmann für die Unterstützung bei der FTIR-Messung und den Teilnehmern des Doktorandenseminars für die offene und gleichzeitig konstruktive Diskussionsatmosphäre.

Ich danke meinen einmaligen und besten Kommilitonen der DSMIo6 für die anhaltende Verbundenheit und Freundschaft, die seit dem ersten Semester mein Studium bereichert haben. Ohne diese stetige Motivation, den gegenseitigen Ansporn und immerwährenden Zusammenhalt wäre ich wahrscheinlich nicht soweit gekommen, eine Doktorarbeit zu schreiben.

Ich danke von Herzen meiner wunderbaren Familie, insbesondere meinen liebevollen Eltern für ihren beständigen Rückhalt, ihren uneingeschränkten Glauben an mich und ihre Förderung und Unterstützung aller Vorhaben.

Mit ganzem Herzen danke ich René für die sorgfältige und gelungene Herstellung aller Proben, seine unerschöpfliche Geduld in allen meiner Gemütslagen der Promotion und dafür, dass ich ihn an der BesTec kennenlernen durfte.

Ehrenwörtliche Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit ohne fremde Hilfe und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel selbstständig verfasst zu haben. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder nicht veröffentlichten Arbeiten anderer entnommen sind, habe ich kenntlich gemacht.

Dresden, den 1. März 2019

Elisabeth Bodenstein