

2015•2016
FACULTEIT INDUSTRIËLE INGENIEURSWETENSCHAPPEN
master in de industriële wetenschappen: elektromechanica

Masterproef

Ultrasoon spraycoaten als innovatief productieproces voor de
industrialisering van OLED's

Promotor :
Prof. dr. ir. Wim DEFERME

Promotor :
ing. INGE VERBOVEN

Philippe Nivelle , Brecht Symons

*Scriptie ingediend tot het behalen van de graad van master in de industriële
wetenschappen: elektromechanica*

Gezamenlijke opleiding Universiteit Hasselt en KU Leuven

2015•2016

Faculteit Industriële

ingenieurswetenschappen

master in de industriële wetenschappen: elektromechanica

Masterproef

Ultrasoon spraycoaten als innovatief productieproces
voor de industrialisering van OLED's

Promotor :
Prof. dr. ir. Wim DEFERME

Promotor :
ing. INGE VERBOVEN

Philippe Nivelle , Brecht Symons

*Scriptie ingediend tot het behalen van de graad van master in de industriële
wetenschappen: elektromechanica*

Woord vooraf

Deze masterproef vormt een mooi sluitstuk van onze opleiding tot Industrieel Ingenieur aan de Universiteit Hasselt in samenwerking met de KU Leuven. Ter vervollediging van deze studie hebben we ervoor gekozen om onze thesis te volbrengen in de onderzoeksinstelling IMO-IMOMECE van de UHasselt. Het gekozen onderwerp gaf ons de mogelijkheid om verder onze kennis te verbreden door nieuwe technologieën te bestuderen en implementeren. Hier hebben we ook meer inzicht gekregen in het verloop van een wetenschappelijk onderzoek.

Bij het volbrengen van deze thesis willen we onze dank betuigen aan enkele personen voor hun steun en bijdrage. Allereerst denken we hierbij aan Prof. dr. ir. Wim Deferme, de promotor van deze masterproef. Hij heeft ons bijgestaan gedurende het half jaar bij het maken van verscheidene beslissingen en gaf vaak aanleiding tot interessante inzichten. Daarnaast willen we drs. Ing. Inge Verboven bedanken voor het overbrengen van haar kennis en ervaring omtrent het onderwerp. Ook de verscheidene collega's op IMO-IMOMECE willen we zeker niet vergeten omdat ook zij mede verantwoordelijk zijn voor de goede afloop van onze thesis.

Alsook willen we onze ouders bedanken die het mede mogelijk gemaakt hebben om deze studie te voltrekken en daarbij steeds een hart onder de riem staken tijdens moeilijke momenten.

Ten slotte hopen we ook de lezer ons enthousiasme en interesse gedurende deze thesis over te dragen.

Inhoudsopgave

| | |
|---|-----------|
| WOORD VOORAF | 1 |
| LIJST VAN TABELLEN | 5 |
| LIJST VAN FIGUREN | 7 |
| ABSTRACT | 9 |
| ABSTRACT IN ENGLISH | 11 |
| 1 INLEIDING | 13 |
| 1.1 SITUERING..... | 13 |
| 1.2 PROBLEEMSTELLING | 14 |
| 1.3 DOELSTELLINGEN | 15 |
| 1.4 OPBOUW VAN DE THESIS | 16 |
| 2 LITERATUURSTUDIE | 17 |
| 2.1 WERKING OLED | 17 |
| 2.1.1 <i>Organische halfgeleiders</i> | 17 |
| 2.1.2 <i>Exciton generatie in de OLED</i> | 18 |
| 2.1.3 <i>Energieniveaus</i> | 19 |
| 2.1.4 <i>Meerlagen structuur OLED</i> | 20 |
| 2.2 VERLIEZEN OLED | 21 |
| 2.2.1 <i>Optische verliezen</i> | 21 |
| 2.2.2 <i>Elektrische verliezen</i> | 27 |
| 2.2.3 <i>Samenvatting</i> | 28 |
| 2.3 DEPOSITIETECHNIEKEN..... | 29 |
| 2.3.1 <i>Inkjet</i> | 29 |
| 2.3.2 <i>Zeefdruk</i> | 30 |
| 2.3.3 <i>Vacuümtechnieken</i> | 31 |
| 2.3.4 <i>Spincoaten</i> | 34 |
| 2.3.5 <i>Ultrasoon spraycoaten</i> | 35 |
| 2.4 KARAKTERISATIETECHNIEKEN..... | 37 |
| 2.4.1 <i>Profielmeter</i> | 37 |
| 2.4.2 <i>Atomic Force Microscopy (AFM)</i> | 38 |
| 2.4.3 <i>Scanning Elektron Microscopy (SEM)</i> | 39 |
| 2.4.4 <i>Ultraviolet-Visible (UV-VIS) Spectroscopie</i> | 40 |
| 2.5 STATE OF THE ART..... | 41 |
| 2.6 GATENINJECTIELAAG..... | 45 |
| 2.6.1 <i>PEDOT:PSS</i> | 45 |
| 2.6.2 <i>Molybdeentrioxide (MoO₃)</i> | 48 |
| 3 SPINCOATEN PEDOT:PSS | 51 |
| 3.1 VOORBEREIDINGEN | 51 |
| 3.2 SPINCOATPROCES | 52 |
| 3.3 NABEHANDELING..... | 53 |
| 3.4 KARAKTERISATIE..... | 53 |
| 3.5 OLEDS GESPINCOATE PEDOT:PSS | 55 |
| 4 SPRAYCOATEN PEDOT:PSS | 57 |
| 4.1 VOORBEREIDINGEN | 57 |
| 4.2 SPRAYCOATPROCES | 58 |
| 4.3 NABEHANDELING..... | 59 |
| 4.4 KARAKTERISATIE..... | 60 |
| 4.4.1 <i>Multi-track</i> | 60 |
| 4.4.2 <i>Multi-layer</i> | 62 |
| 4.4.3 <i>Single layer</i> | 64 |
| 4.4.4 <i>Spectroscopie PEDOT:PSS</i> | 66 |
| 4.5 OLEDS GESPRAYCOATE PEDOT:PSS | 68 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 5 | SPRAYCOATEN MOO₃ | 71 |
| 5.1 | VOORBEREIDINGEN | 71 |
| 5.2 | SPRAYCOATPROCES | 71 |
| 5.3 | NABEHANDELING..... | 71 |
| 5.4 | KARAKTERISATIE..... | 71 |
| 6 | SPINCOATEN MOO₃ | 73 |
| 6.1 | VOORBEREIDINGEN | 73 |
| 6.2 | SPINCOATPROCES | 73 |
| 6.3 | NABEHANDELING..... | 73 |
| 6.4 | KARAKTERISATIE..... | 73 |
| 6.5 | OLEDs GESPINCOATE MOO ₃ | 76 |
| 7 | CONCLUSIE | 79 |
| | LITERATUURLIJST | 81 |
| | BIJLAGEN | 85 |
| | BIJLAGE A: MICROSCOPIEBEELD VAN HET BESTE MULTI-TRACK SPROEIPATROON PEDOT:PSS..... | 85 |
| | BIJLAGE B: MICROSCOPIEBEELD VAN HET BESTE MULTI-LAYER SPROEIPATROON PEDOT:PSS | 86 |
| | BIJLAGE C: MICROSCOPIEBEELD VAN GESPINCOATE MOO ₃ MET KRISTALVORMING | 87 |

Lijst van tabellen

| | |
|---|----|
| Tabel 1: Parameters spincoater PEDOT:PSS..... | 52 |
| Tabel 2: Parameters spincoater Super Yellow..... | 55 |
| Tabel 3: Spraycoatoplossing PEDOT:PSS..... | 57 |
| Tabel 4: Parameters spraycoater multi-track PEDOT:PSS | 60 |
| Tabel 5: Parameters spraycoater multi-layer PEDOT:PSS..... | 62 |
| Tabel 6: Parameters spraycoater single layer PEDOT:PSS..... | 64 |
| Tabel 7: Parameters gekozen stalen voor UV-VIS spectroscopie..... | 66 |
| Tabel 8: Parameters spincoater MoO ₃ | 76 |
| Tabel 9: Overzicht gespincoate en gespraycoate PEDOT:PSS | 79 |

Lijst van figuren

| | |
|---|----|
| Figuur 1: Lagenstructuur OLED | 13 |
| Figuur 2: Jablonski diagram [11]..... | 18 |
| Figuur 3: Energieniveaus [4]..... | 19 |
| Figuur 4: Gaten- en elektronenbarrières [4] | 19 |
| Figuur 5: Lagenstructuur OLED | 20 |
| Figuur 6: Breking en reflectie van licht[17]..... | 22 |
| Figuur 7: Beschrijving discrete ladingen met hun positie t.o.v. een oorsprong [20]..... | 24 |
| Figuur 8: Voortplanting van oppervlakte plasmonen [25]..... | 26 |
| Figuur 9: Extra momentum nodig voor creatie van oppervlakte plasmonen polaritonen [84]... | 27 |
| Figuur 10: CIJ-printer als labeltoepassing [30] | 29 |
| Figuur 11: DOD inkjet van het IMO-IMOMEK..... | 29 |
| Figuur 12: Zeefdruk van het IMO-IMOMEK..... | 30 |
| Figuur 13: Schematische voorstelling van het thermisch opdampen [19] | 33 |
| Figuur 14: Spincoater van het IMO-IMOMEK | 34 |
| Figuur 15: Werking ultrasoon spraycoater [47] | 35 |
| Figuur 16: Dektak profielmeter met naald van het IMO-IMOMEK | 37 |
| Figuur 17: Werkingsprincipe AFM [51]..... | 38 |
| Figuur 18: Schematische voorstelling van een SEM [52] | 39 |
| Figuur 19: UV-VIS spectrofotometer UHasselt | 40 |
| Figuur 20: OLED structuur met nanodraden als anodemateriaal [62]..... | 42 |
| Figuur 21: Carbon nanotube [63]..... | 42 |
| Figuur 22: Polymeren emissielagen [67]..... | 43 |
| Figuur 23: Chemische structuur PEDOT:PSS als complex systeem [72]..... | 46 |
| Figuur 24: Massa afname door interne verbanding op 165°C [79]..... | 49 |
| Figuur 25: Cleanen van glazen staal in beker..... | 51 |
| Figuur 26: Spincoatproces | 52 |
| Figuur 27: Profielmeting gespincoate PEDOT:PSS..... | 53 |
| Figuur 28: 3D AFM-beeld van gespincoate PEDOT:PSS..... | 54 |
| Figuur 29: ITO staal..... | 55 |
| Figuur 30: Ultrasoon spraycoater [85] | 58 |
| Figuur 31: Impact sproeikop [82] | 58 |
| Figuur 32: Accumist sproeikop [46] | 58 |
| Figuur 33: Multi-track..... | 59 |
| Figuur 34: Multi-layer | 59 |
| Figuur 35: Single layer | 59 |
| Figuur 36: Multi-track sproeipatroon | 60 |
| Figuur 37: Profielmeting waarbij ruwheid de laagdikte bepaalt..... | 61 |
| Figuur 38: Sproeistraal..... | 61 |
| Figuur 39: Multi-layer sproeipatroon..... | 62 |
| Figuur 40: SEM-beeld multi-track PEDOT:PSS | 63 |
| Figuur 41: Single layer sproeipatroon..... | 64 |
| Figuur 42: Microscopiebeeld single layer PEDOT:PSS | 65 |
| Figuur 43: Afname van de ruwheid bij lagere temperatuur | 65 |
| Figuur 44: Transmissie van de geselecteerde stalen | 66 |
| Figuur 45: Absorptie van de geselecteerde stalen | 67 |
| Figuur 46: Reflectiemeting PEDOT:PSS | 67 |
| Figuur 47: Luminous efficacy i.f.v. de aangebrachte spanning | 68 |
| Figuur 48: Corrected Luminous flux i.f.v de aangebrachte spanning..... | 69 |
| Figuur 49: Dektak profielmeting gespraycoate MoO ₃ | 71 |
| Figuur 50: Microscopiebeeld gespraycoate MoO ₃ | 72 |
| Figuur 51: Ruwheid i.f.v. toerental voor gespincoate MoO ₃ | 74 |
| Figuur 52: Laagdikte i.f.v. toerental voor gespincoate MoO ₃ | 74 |
| Figuur 53: 2D AFM-beeld van gespincoate MoO ₃ | 75 |

| | |
|--|----|
| Figuur 54: 3D AFM-beeld van gesigncoat MoO ₃ | 75 |
| Figuur 55: Corrected luminous flux i.f.v. aangebrachte spanning voor gesigncoat MoO ₃ | 76 |
| Figuur 56: Luminous efficacy i.f.v. aangebrachte spanning voor gesigncoat MoO ₃ | 77 |
| Figuur 57: Randeffect gesigncoaten | 77 |

Abstract

Onderzoeksinstituut IMO-IMOMEC van de Universiteit Hasselt doet onderzoek naar OLEDs als verlichting van de nieuwe generatie. De huidige geproduceerde OLEDs hebben echter slechts een lichtuitkoppeling van ongeveer 20%. OLEDs bestaan uit verscheidene lagen die elk een eigen functie vervullen. Met deze masterproef zetten wij een eerste stap naar industrialisering door één specifieke laag te verbeteren. Eveneens wordt ultrasoon spraycoaten als innovatieve productietechniek gehanteerd en gekeken op welke manier dit de efficiëntie beïnvloedt.

Een literatuurstudie heeft uitgewezen dat er voor de gateninjectielaag waarvoor momenteel PEDOT:PSS gebruikt wordt, nog veel marge voor verbetering is. PEDOT:PSS heeft als grootste nadelen dat het sterk hygroscopisch en zuur is. Ter vervanging van PEDOT:PSS wordt een MoO_3 oplossing toegepast zowel voor het huidige spincoatproces als het ultrasoon spraycoatproces.

Als flexibel productieproces is er ultrasoon spraycoaten toegepast. De laag wordt geoptimaliseerd door parameters zoals debiet, snelheid en temperatuur te laten variëren. De invloed hiervan wordt zichtbaar gemaakt d.m.v. verschillende karakterisatietechnieken zoals profilometrie, microscopie, AFM, SEM en UV-VIS spectroscopie.

Uit de resultaten blijkt dat het spraycoatproces interessante mogelijkheden biedt aangezien er gelijkwaardige resultaten mee behaald zijn als het spincoatproces. Bij PEDOT:PSS en MoO_3 is er respectievelijk een maximale luminous efficacy van 13 lm/W en 7 lm/W gehaald.

Abstract in English

At the research facility IMO-IMOMEK which is part of the University of Hasselt, research is carried out concerning OLEDs as lighting of the future. Currently produced OLEDs feature a light extraction efficiency of approximately 20%. OLEDs are comprised of different layers, with a specific function for each layer. With this thesis we are taking the first step to an industrialization by improving one specific layer. Also ultrasonic spray coating is utilized to see in which way this influences efficiency.

A literary study pointed out that for the hole injection layer for which PEDOT:PSS is currently used, a large margin for improvement is still possible. The biggest disadvantages of PEDOT:PSS is its high hygroscopic and acidic properties. As a replacement for PEDOT:PSS a MoO₃ solution is implemented for the current spin coating process as for the ultrasonic spray coating process.

Ultrasonic spray coating is applied as a flexible production process. By varying parameters such as flow rate, speed and temperature the layers are optimized. The influence of these parameters is made visible by various characterization techniques such as profilometry, microscopy, AFM, SEM and UV-VIS spectrometry.

The results indicate that the spray coating process opens interesting possibilities since comparable results as the spin coating process have been attained. With PEDOT:PSS and MoO₃ a maximum luminous efficacy of 13 lm/W and 7 lm/W has been achieved respectively.

1 Inleiding

1.1 Situering

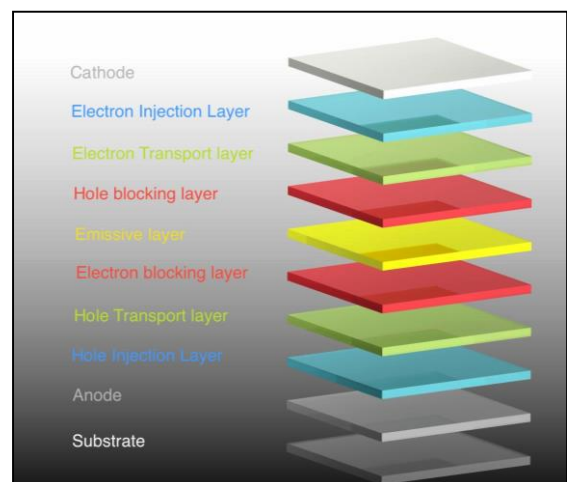
Het “Instituut voor Materiaal Onderzoek”(IMO-IMOMEK)[1] is een onderzoekscentrum van de Universiteit Hasselt waarbij verschillende onderzoeksgroepen zijn aangesloten. De onderzoeksgroep “Functional Materials Engineering”(FME)[2] voert onderzoek naar het printen en coaten van functionele materialen waarbij deze materialen diverse functies vervullen zoals het geleiden van stroom, het absorberen en uitstralen van licht,... Technieken toegepast in de laboratoria worden ook verder ontwikkeld tot implementeerbare oplossingen.

FME onderzoekt onder andere “Organic Light-Emitting Diodes” (OLEDs), waarvoor de onderzoeksgroep nauw samenwerkt met andere onderzoeksgroepen in binnen- en buitenland om specifieke vakkennis uit te wisselen. Voor de productie en karakterisering van OLEDs is kennis van verschillende organica, van nanodeeltjes en van depositietechnieken vereist waardoor een interdisciplinaire samenwerking essentieel is.

De vraag naar OLEDs ontstaat uit de nood aan goedkope, flexibele en zuinige verlichting. Er zijn 2 typen OLEDs, namelijk deze gebaseerd op kleine moleculen en deze op polymeren. Kleine moleculen OLEDs worden reeds massaal toegepast bij Actieve Matrix OLED (AMOLED) schermen voor gsm's en tv's. Hierbij worden grotendeels vacuüm depositietechnieken gehanteerd voor de productie. OLEDs op basis van polymeren worden voornamelijk gebruikt voor de productie van verlichting omdat hierbij massaproductie processen mogelijk zijn.

De ontwikkeling van OLEDs heeft tot gevolg dat verlichting nu geïmplementeerd kan worden op manieren die eerder niet mogelijk waren met conventionele verlichtingsmethoden. OLEDs produceren homogeen diffuus licht waardoor speciale lenzen en dergelijke niet meer nodig zijn om aangenaam omgevingslicht te creëren. Ze zijn bovendien zeer licht en dun, vereisen weinig materiaal en kunnen ook op flexibele substraten gebruikt worden. Deze kwaliteiten maken ze uitermate geschikt om grote oppervlakten homogeen op te lichten of om in te werken in diverse apparatuur.

Een OLED bestaat uit meerdere dunne lagen van enkele nanometers die elk een specifieke functie vervullen voor de werking van de OLED. De anode voert gaten of ladingen met vrije orbitalen aan naar de emissie laag waar de gaten van de anode recombineren met de elektronen van de kathode. Door deze recombinatie, waarop radioactief verval volgt, worden fotonen uitgestuurd in alle richtingen en kan zichtbaar licht worden waargenomen[3]. Bij de OLEDs gemaakt door IMO-IMOMEK, zijn de anode en het substraat transparant, een opstelling die ook wel een “bottom emitting” OLED wordt genoemd.



Figuur 1: Lagenstructuur OLED

Zoals figuur 1 illustreert, worden in de praktijk nog andere lagen toegevoegd om het proces efficiënter te laten verlopen. Alle lagen worden afgezet op een substraat. In de meeste gevallen is dit glas, maar ook een flexibele kunststof is mogelijk, waardoor plooibare OLEDs worden bekomen.

1.2 Probleemstelling

De slechte lichtuitkoppeling, korte levensduur en de gebruikte productietechnieken bij OLEDs zorgen ervoor dat marktintroductie voor verlichting moeilijk is. Er zijn verschillende factoren die de lichtuitkoppeling en levensduur van de OLED beïnvloeden.

Door de brekingsindexen van de verschillende functionele lagen wordt het licht afgebogen naar de zijkant en raakt het gevangen tussen verschillende lagen. Vervolgens zijn de lagen ook niet 100% transparant waardoor een deel van het licht geabsorbeerd en gereflecteerd wordt. Elke laag heeft ook een bepaalde ruwheid die, indien te hoog, voor een slechte hechting kan zorgen. Ten slotte zijn er nog verschillende fenomenen die voor extra optische verliezen zorgen [4].

De verschillende lagen moeten ook samenwerken zonder elkaar nadelig te beïnvloeden. Een voorbeeld hiervan is een organische halfgeleider "PEDOT:PSS" die momenteel veel gebruikt wordt als gateninjectielaag vanwege zijn hoge transparantie en hoge mobiliteit in het vlak. Deze stof wordt meestal gebruikt in een wateroplossing voor verwerking maar heeft verschillende nadelen bij het gebruik in OLEDs. Zo is PEDOT:PSS sterk hygroscopisch waardoor een goede barrière met de omgeving noodzakelijk is. Bovendien gedraagt deze stof zich als een licht zuur en tast het dus de andere lagen aan [5]. Deze kenmerken resulteren in een korte levensduur van de OLED en een daling van de lichtuitkoppeling op lange termijn.

Er zijn ook nog andere factoren die meespelen bij het ontwerpen van de juiste lagenstructuur. De productietechnieken die momenteel gehanteerd worden voor het vervaardigen van een OLED zijn technieken die moeilijk op te schalen zijn. Hierdoor blijven de kosten per eenheid relatief hoog en is massaproductie nog niet voor in de nabije toekomst. De gebruikte productietechniek heeft invloed op de ruwheid, dikte en homogeniteit van de gedeponeerde en daarmee dus ook op de lichtuitkoppeling en levensduur van de OLED.

1.3 Doelstellingen

De doelstelling van deze master thesis is de toepasbaarheid van de productie van OLEDs in de industrie te vergroten. Om dit te bereiken, zal er onderzocht worden of een aangepaste productietechniek kan aangewend worden om de OLEDs te produceren. Bij het omschakelen van productieproces zal uiteraard de invloed hiervan op de lichtuitkoppeling en de levensduur moeten vergeleken worden met de huidige productietechnologie in labo omgeving, namelijk spincoaten.

In detail zal er onderzocht worden of het mogelijk is een bestaand materiaal dat in de OLED gebruikt wordt kan aangebracht worden met de gekozen productietechniek. En hierbij afleiden wat de invloed hiervan is op de ruwheid en homogeniteit van de afgezette laag.

Verder zal er onderzocht worden of andere functionele materialen eveneens kunnen afgezet worden met deze technologie. Vanuit deze onderzoeken kan dan geconcludeerd worden of deze technologie geschikt is om productie van OLEDs in de industrie, op grote schaal, mogelijk te maken zonder daarvoor aan lichtuitkoppeling en levensduur van de OLEDs in te boeten.

1.4 Opbouw van de thesis

Om inzicht te krijgen in de werking van de OLED en een beeld te schetsen van deze problematiek is er allereerst een uitgebreide literatuurstudie vereist. Hierbij wordt de huidige stand van onderzoek omtrent OLEDs nagegaan en bekeken op welke manieren er verbeteringen mogelijk zijn. Na de literatuurstudie wordt er een keuze gemaakt over hoe de verschillende verliezen kunnen gereduceerd worden om zodanig de OLEDs trachten te optimaliseren.

Om te beginnen is het aangewezen om slechts één specifieke laag van de OLED aan te passen, rekening houdend met eventuele gevolgen naar de volledige lagenstructuur. Om voor deze laag een geschikt alternatief te vinden is het noodzakelijk om een diepgaande specifieke literatuurstudie uit te voeren en al de materiaaleigenschappen te vergelijken.

Momenteel worden de dunne homogene films aangebracht door middel van spincoaten en thermisch opdampen. Om het mogelijk te maken om op grotere schaal te kunnen produceren en een eventuele verbetering in efficiëntie te verkrijgen wordt er nagegaan welke depositietechnieken geschikt zijn om dunne films te deponeren.

Om een optimum te vinden in laagdikte, ruwheid en morfologie van de aangebrachte lagen zijn er verscheidene karakterisatietechnieken vereist. De toegepaste karakterisatietechnieken en de daaruit verkregen resultaten worden dan ook uitvoerig besproken.

De uitgevoerde literatuurstudie wordt in het corpus achtereenvolgens opgedeeld in verschillende hoofdstukken. Allereerst wordt de werking van de OLED uitgebreid bekeken samen met de bijhorende optredende verliezen. Hierna volgt een uiteenzetting van de mogelijke depositietechnieken en de toegepaste karakterisatietechnieken. Verder wordt er een resumé gegeven van de huidige stand van zaken omtrent OLEDs. Tenslotte wordt de te vervangen laag omschreven en vergeleken met de vervanger.

In het laatste deel van het corpus worden de verkregen resultaten en de handelingen die er toe leiden beschreven. Uit deze resultaten kunnen dan conclusies getrokken worden naar de inzetbaarheid van de ultrasone spraycoating techniek in de industrie om OLEDs te vervaardigen. Ook zullen suggesties gegeven worden over hoe in de toekomst de lichtuitkoppeling en levensduur van OLEDs vervaardigd met de nieuwe technologie, verder verbeterd kunnen worden.

2 Literatuurstudie

Omwille van de nieuwe technologieën en door de complexiteit van de theorieën die met OLEDs gepaard gaan is het van groot belang om een uitgebreide literatuurstudie uit te voeren. Eerst en vooral om de werking van de OLED te interpreteren, waarbij een uitvoerige studie van fundamentele principes vereist is. Eveneens wordt gekeken welke depositietechniek voor onze toepassing het meest geschikt is alsook een korte theoretische uiteenzetting betreffende de gebruikte karakterisatietechnieken en materialen.

2.1 Werking OLED

2.1.1 Organische halfgeleiders

Doordat OLEDs voor een groot deel opgebouwd zijn op basis van organische halfgeleiders is het van belang om werking van deze materialen eigen te maken.

Vóór een stof als organisch mag bestempeld worden moet deze een ruggengraad van koolstofverbindingen bevatten [6]. Deze organische stoffen kunnen zowel in de natuur voorkomen als door de mens gesynthetiseerd worden. De meest eenvoudige organische stoffen zijn de zogenaamde koolwaterstoffen. Deze bevatten uitsluitend bindingen van koolstof met waterstof waarvan de alkanen de meest bekende groep is [7]. Enkele voorbeelden van alkanen zijn methaan CH_4 en butaan C_4H_{10} . Ook polymeren of kunststoffen zijn voorbeelden van organische materialen, wat vanzelfsprekend is aangezien deze afgeleid zijn uit aardolie.

In 1976 ontdekte Alan J. Heeger samen met Alan MacDiarmid en Hideki Shirakawa de geleidende polymeren en hij ontving hiervoor ook de nobelprijs chemie in 2000. Zijn ontdekking heeft geleid tot de ontwikkeling van de OLED en Organic Solar Cells (OSC) en andere dunne film toepassingen. Deze organische halfgeleiders kunnen gedopeerd worden om diverse elektrische, mechanische of optische eigenschappen te verkrijgen[8].

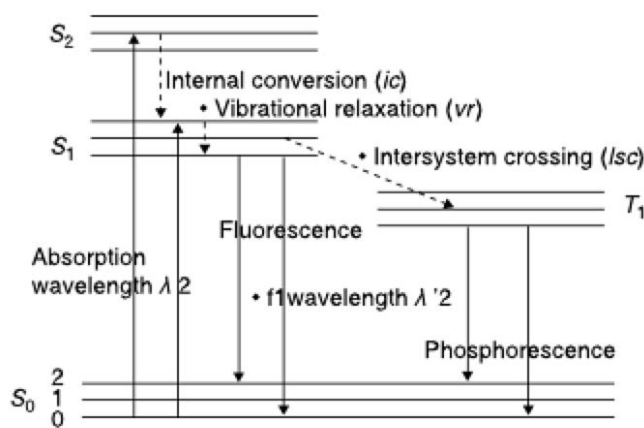
Organische halfgeleiders zijn gebaseerd op π -geconjugeerde elektronensystemen die gevormd zijn, niet alleen als louter enkelvoudige, maar ook als dubbele bindingen. De grootte van de band gap van dergelijke stoffen is afhankelijk van de grootte van het geconjugeerde π -systeem en dus ook afhankelijk van de grootte van de molecule.

Het grootste verschil tussen anorganische en organische halfgeleiders is het bindingstype tussen atomen en moleculen. De atomen in anorganische halfgeleiders vormen sterke covalente bindingen, maar de intermoleculaire krachten tussen moleculen van organische halfgeleiders zijn van het Van-der-Waals type. Dit is een zwakke binding waardoor deze materialen een lage hardheid en smeltpunt hebben[4].

2.1.2 Exciton generatie in de OLED

Eenvoudig gesteld bestaat een OLED uit een organische laag gesandwiched tussen een anode en kathode. Via de anode en kathode worden respectievelijk gaten en elektronen geïnjecteerd. Deze ladingen vloeien naar elkaar toe onder invloed van een extern aangelegd elektrisch veld en recombineren tot excitonen. Doordat de relatieve permittiviteit van organische halfgeleiders relatief klein is t.o.v. de anorganische tegenhanger, is de aantrekking tussen de gaten en elektronen veel sterker. Hierdoor wordt een exciton sneller gevormd en blijven de invloeden van onzuiverheden beperkt [9]. Dergelijk exciton wordt ook wel een Frenkel-exciton genoemd. Deze recombinatie kan radiatief of non-radiatief gebeuren. Non-radiatieve recombinatie ontstaat door fouten en onzuiverheden in het organisch materiaal. De non-radiatieve processen verlagen de efficiëntie van de OLED en vereisen een goede optimalisatie van de energieniveaus en energieoverdracht om deze te minimaliseren. De verhouding tussen de radiatieve en alle andere processen bepaalt de efficiëntie van het emitter materiaal [4].

Er bestaan 2 soorten emitters namelijk de fluorescerende en fosforescerende. Het verschil wordt duidelijk gemaakt m.b.v. het Jablonski diagram.



Figuur 2: Jablonski diagram [11]

Het diagram bestaat uit verschillende energieniveaus en energieovergangen die doorlopen worden door elke elektron in de emitter. Het grondniveau S₀ representeert de niet-geëxciteerde toestand en is een singlet status.

Er zijn meerdere scenario's die hierbij kunnen optreden:

Als eerste mogelijkheid geraakt een elektron geëxciteerd door absorptie van een elektromagnetische golf of fotonen en bevindt zich dan tussen S₁ en S₂. Het elektron kan dit energieniveau niet aanhouden omdat het een vibrationeel tussen-niveau is en zal terugvallen naar S₁. Dit proces noemt men vibrationele relaxatie. Het elektron kan vervolgens verder terugkeren naar het grondniveau en zijn overtollige energie vrijgeven in de vorm van een foton.

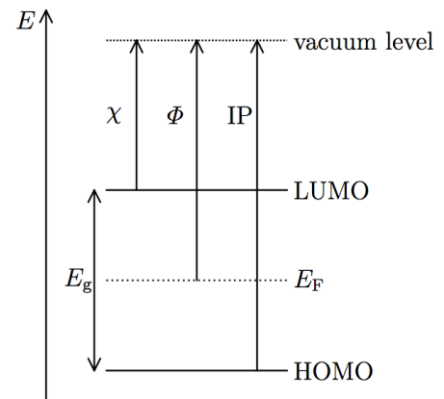
Een 2^{de} mogelijkheid is dat een elektron niveau S₂ haalt. Dit is echter ook geen stabiel niveau doordat botsingen met andere moleculen optreden en het elektron zal bijgevolg terugvallen tot niveau S₁. De overgang tussen elektronen-niveaus wordt ook wel interne conversie genoemd. De transitie terug naar S₀ verloopt hetzelfde als het eerste scenario. Zoals aangetoond in figuur 2 wordt de overgang van S₁ naar S₀ fluorescentie genoemd.

Vanuit een geëxciteerde toestand is het ook mogelijk om over te gaan naar een triplet status, de overgang van S₁ naar T₁ wordt "intersystem crossing" genoemd. Een overgang van T₁ naar de grondtoestand wordt gedefinieerd als fosforescentie.

Merk op dat het ook mogelijk is dat een elektron recombineert zonder een foton vrij te geven. Ook botsingen tussen geëxciteerde elektronen zijn mogelijk. Alle overgangen die niet-radiatief verlopen zijn verliesprocessen en worden meestal omgezet in warmte. Het energieniveau dat een elektron haalt is afhankelijk van de geabsorbeerde golflengte [10], [11].

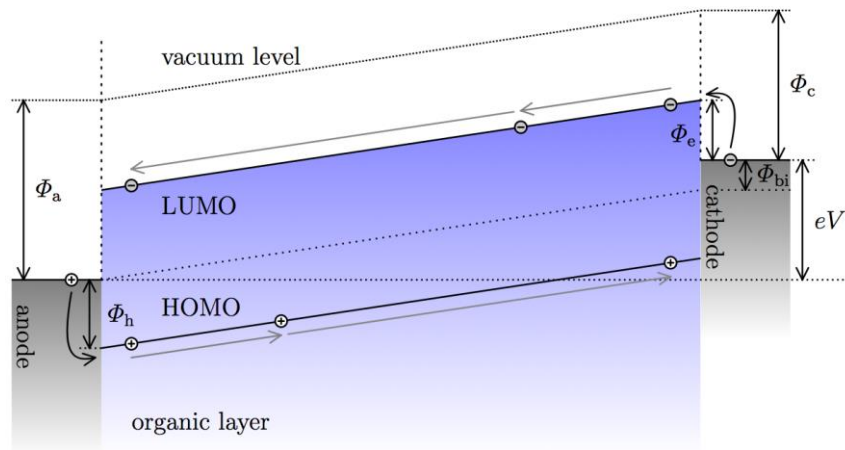
2.1.3 Energieniveaus

Het Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) en Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) niveau representeren de organische equivalent van respectievelijk de valentieband en geleidingband. Het energieverval tussen HOMO en vacuüm niveau definieert het ionisatiepotentiaal (IP). Dit is de energie die nodig is om een elektron los te maken van een molecule. Het verschil tussen het LUMO en het vacuüm niveau wordt gedefinieerd als de elektronen affiniteit χ . Het energieverval tussen het Fermi-niveau E_F en het vacuüm wordt de werkfunctie Φ genoemd. Het Fermi-niveau is het hoogste energieniveau waarbij de valentiestructuur nog aanwezig is en wordt gedefinieerd bij 0 °K. De "band gap" definieert het verschil tussen het HOMO en LUMO niveau [4].



Figuur 3: Energieniveaus [4]

Als een organisch materiaal in contact komt met een metaal ontstaat er een vacuüm niveau verschuiving in tegenstelling tot bij anorganische stoffen waarbij de vacuüm-niveaus uitlijnen. Deze vacuümverschuiving wordt veroorzaakt door overgangsdipolen. Deze dipolen kunnen ontstaan omwille van diverse redenen zoals de ladingsoverdracht overheen de overgang of de herverdeling van de ladingdichtheden [4],[12].



Figuur 4: Gat- en elektronenbarrières [4]

Deze energieniveaus zijn erg belangrijk omdat deze de energiebarrières bepalen tussen de opeenvolgende lagen. De gaten en elektronen barrières, Φ_h en Φ_e respectievelijk kunnen als volgt gedefinieerd worden:

$$\begin{aligned}\Phi_h &= \text{HOMO} - \Phi_a - \Delta_a \\ \Phi_e &= \Phi_c + \Delta_c - \text{LUMO}\end{aligned}$$

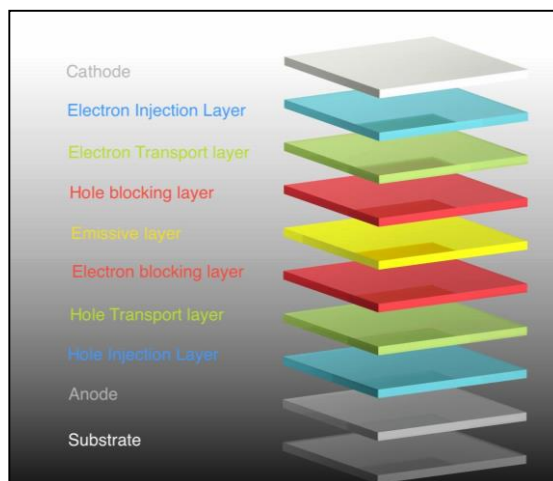
Hierbij staan Φ_a en Φ_c voor de werkfuncties van de anode en kathode, Δ_a en Δ_c vertegenwoordigen de bijhorende vacuüm verschuivingen. Het verschil in de werkfunctie van de twee elektrodes definieert het ingebouwde potentiaal Φ_{bi} .

$$\Phi_{bi} = \Phi_a - \Phi_c$$

Om ladingsdragers te kunnen injecteren moet de extern aangelegde spanning hoger zijn dan het inwendige potentiaalverschil. Om deze gaten en elektronenbarrières zo klein mogelijk te maken moeten de elektroden een werkfunctie hebben die vergelijkbaar is met de organische tussenstof. Indien $\Phi_a > \Phi_c$ hebben we te maken met een omgekeerde bias m.a.w. de elektronen worden niet getransporteerd van cathode naar de anode. Er moet dan een externe compensatie spanning aangelegd worden om deze stroom toch mogelijk te maken en daarmee het HOMO en LUMO om te draaien [4].

2.1.4 Meerlagen structuur OLED

Zoals eerder aangegeven bestaat een OLED uit een organische emissiel laag gesandwished tussen een anode en kathode. Gaten worden geïnjecteerd vanuit de anode en recombineren met elektronen die geïnjecteerd worden via de kathode. Deze recombinatie kan leiden tot de generatie van licht maar soms ook tot de generatie van warmte. Dit is echter geen efficiënt ontwerp, vaak worden meerder lagen toegevoegd waarbij elke laag een andere functie vervult. Bij het ideale theoretisch model van de OLED kunnen we elke laag één functie toewijzen binnen het geheel. Dit theoretisch model bestaat vervolgens uit een kathode, elektroneninjectielaag, elektronentransportlaag, gatenblokkeerlaag, emissiel laag, elektronenblokkeerlaag, gatentransportlaag, gateninjectielaag, anode en substraat. In de praktijk worden minder lagen gebruikt omdat eenzelfde laag meerdere functies kan invullen.



Figuur 5: Lagenstructuur OLED

Er zijn 2 verschillende opstellingen mogelijk bij OLEDs, zo zijn er top-emitting en bottom-emitting OLEDs [13],[14]. Bij top-emitting OLEDs is het kathode topcontact semi-transparant om het licht door de laten. Het grootste voordeel bij een dergelijke opstelling is dat men meer vrij is in de soorten substraten aangezien deze de werking van de OLED op zich amper beïnvloeden en niet transparant hoeven te zijn. Bottom-emitting OLEDs hebben daarentegen een semi-transparante anode op een transparant substraat nodig.

2.2 Verliezen OLED

Door imperfecties en fysische beperkingen treden er verscheidene verliezen op die de totale efficiëntie of externe kwantum efficiëntie van een OLED doen afnemen. Momenteel worden voor polymeer OLEDs externe kwantum efficiënties behaald rond de 20%. Terwijl de efficiëntie van het interne lichtgeneratieproces ook wel interne kwantum efficiëntie genaamd, bijna 100 % is. Er wordt m.a.w. veel licht gegenereerd maar slecht een beperkt deel ervan wordt volledig naar de omgeving gestraald.

Eenzijds zijn er de optische factoren die meespelen zoals transmissie, absorptie en brekingsindex van de verschillende lagen.

Anderzijds zijn er de elektrische of elektrochemische eigenschappen die ook hun bijdrage hebben tot een significante daling in efficiëntie. De mobiliteit is hierbij een belangrijk begrip.

Daarnaast hebben de verschillende lagen ook een grote invloed op elkaar, een goed voorbeeld hiervan zoals eerder aangegeven is PEDOT:PSS. Doordat PEDOT:PSS zich als een licht zuur gedraagt gaat deze de anode aantasten.

2.2.1 Optische verliezen

Licht heeft een tweeledige beschrijving. Enerzijds kan licht gezien worden als de verplaatsing van snelle deeltjes. Volgens de golftheorie kan licht beschouwd worden als een elektromagnetische(EM) golf. De voortplantingssnelheid van deze golf kan beschreven worden a.d.h.v. de volgende formule:

$$v' = \frac{v}{\sqrt{(\epsilon_r \cdot \mu_r)}} \quad (1)$$

Hierbij staat v voor de voortplantingssnelheid van een elektromagnetische golf in vacuüm en bedraagt deze $2,9979 \cdot 10^8$ m/s. De snelheid v' beschrijft de snelheid van de EM-golf door een welbepaald medium met μ_r en ϵ_r als respectievelijk de relatieve permeabiliteit en de relatieve permittiviteit van het medium. Het verband tussen de permittiviteit ϵ en de relatieve tegenhanger ϵ_r is aangegeven in (2). Waarbij ϵ_0 de permittiviteit in vacuüm is.

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (2)$$

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (3)$$

Ook voor de permeabiliteit en de relatieve tegenhanger bestaat een gelijkaardig verband aangegeven in (3).

De deeltjestheorie van licht leert ons dat een deeltje welk zich een weg baant door een medium wordt vertraagd ten gevolge van de interactie met de atomen. Een atoom van het medium kan namelijk een foton vangen, gedurende een korte tijd vasthouden en dan weer uitzenden [15]. Deze vertraging van de fotonen is afhankelijk van de permeabiliteit en permittiviteit van het media, die op hun beurt afhankelijk zijn van de frequentie van de fotonen.

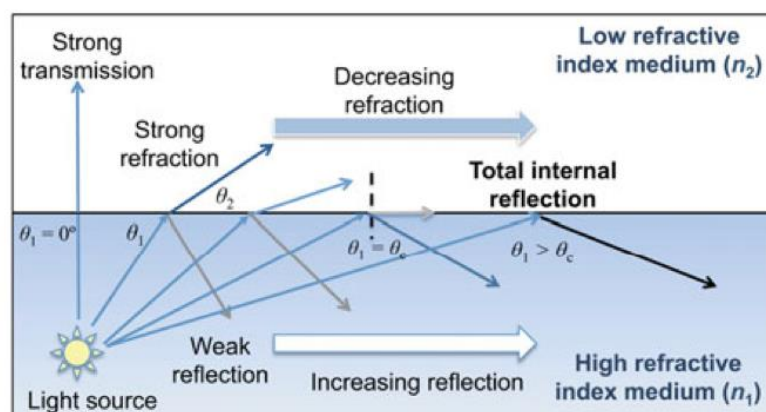
De verhouding van de snelheid in vacuüm en de snelheid in een medium noemt men de brekingsindex n . Dit is echter een vereenvoudiging aangezien de brekingsindex afhankelijk is van meerdere factoren zoals eerder aangegeven.

$$n = \frac{v}{v'} = \sqrt{\frac{\epsilon \cdot \mu}{\epsilon_0 \cdot \mu_0}} \quad (4)$$

Door het verschil in voortplantingsnelheid bij de overgang tussen twee media zal de EM-golf van richting veranderen. Volgens het principe van Fermat is de weg die een lichtstraal aflegt tussen 2 punten, de weg welke het minste tijd vergt. Zijn principe bevestigt ook de wet van Snellius, deze wet geeft aan hoe lichtstralen gebroken worden bij de overgang van het ene naar het andere medium [16].

$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{v_1}{v_2} \quad (5)$$

Wanneer een lichtstraal overgaat van een medium met brekingsindex n_1 naar een medium met n_2 wordt het transmissie/reflectie gedrag afhankelijk van de invalshoek. Hierbij moet de overgang tussen de 2 media vlak zijn. De invalshoek wordt altijd gedefinieerd t.o.v. de normaal op het oppervlak. We bekijken als voorbeeld het geval waarbij $n_1 > n_2$. Het licht beweegt dan van optisch dicht naar optisch ijl en wordt gebroken in de richting weg van de normaal. Bij een loodrechte inval treedt er een sterke transmissie op van de EM-golf. Er is enkel het absorptieverlies door het propageren door het 2^{de} medium. Zodra de invalshoek groter wordt neemt de reflectie toe in intensiteit en neemt de mate van breking af. Voorbij de kritische invalshoek θ_c treedt er een fenomeen op genaamd "totale interne reflectie". Bij totale interne reflectie wordt al het licht terug gereflecteerd naar het meer optisch dicht materiaal. Dit is het basisprincipe waarop glasvezelkabel is gebaseerd. Indien de overgang tussen 2 media meer onregelmatig is spreekt men inzake reflectie van diffuse reflectie [17].



Figuur 6: Breking en reflectie van licht[17]

Zoals eerder aangegeven zijn permittiviteit en permeabiliteit materiaaleigenschappen die nodig zijn voor het bepalen van interacties tussen materie en een EM-golf.

In de praktijk blijkt de permittiviteit niet altijd een constante maar eerder een functie afhankelijk van de frequentie van de invallende EM-golf. Deze frequentieafhankelijke permittiviteit wordt ook wel de diëlektrische functie $\epsilon(\omega)$ genoemd. Deze functie kan voor bepaalde materialen complex zijn en dus een reël en imaginair deel bevatten. Als de diëlektrische functie complex is, moet de brekingsindex dus ook complex zijn. Dit wordt dan ook heel toepasselijk de complexe brekingsindex genoemd [16].

$$\hat{n}(\omega) = n(\omega) + iK(\omega) \equiv \sqrt{\epsilon(\omega)} \quad (6)$$

Het imaginair deel representeert de absorptie van een invallende EM-golf en wordt ook de dempingscoëfficiënt K genoemd.

Doordat de lagen van een OLED meestal dunner zijn dan de golflengte van visueel licht kunnen de verschijnselen die optreden op dergelijke schaal moeilijk beschreven worden met de macroscopische fysica. Een vaak gebruikt vertrekpunt voor het verklaren van de interactie tussen EM-golven en materie zijn de wetten van Maxwell.

$$\nabla \cdot D(r, t) = \rho(r, t) \quad (7)$$

$$\nabla \cdot B(r, t) = 0 \quad (8)$$

$$\nabla \times E(r, t) = -\frac{\partial B(r, t)}{\partial t} \quad (9)$$

$$\nabla \times H(r, t) = \frac{\partial D(r, t)}{\partial t} + j(r, t) \quad (10)$$

Hierbij staat E voor de het elektrisch veld, H voor het magnetisch veld, D voor de elektrische verplaatsing, j voor de stroomdensiteit en B voor de magnetische inductie [18]. Deze vorm van de wetten van Maxwell is toepasbaar op macroscopische schaal omdat ervan uit gegaan wordt van velden met ruimtelijke gemiddeldes. Om deze vergelijkingen bruikbaar te maken in de microscopische schaal moet de stelling, dat alle materie bestaat uit geladen en ongeladen deeltjes, aanvaard worden. De vergelijkingen voor de elektrische verplaatsing en het magnetisch veld moeten dus aangepast worden.

Vóór we de totale energie van een systeem in interactie met een EM-golf kunnen beschrijven, moet eerst de staat van het systeem beschreven worden. Ladingsdichtheden en stroomdichtheden kunnen op macroschaal als continu functies beschreven worden. Op microschaal is dit echter niet mogelijk omdat de ruimtelijke verdeling van de ladingsdragers in de grootteorde van de invallende EM-golf is.

De meest algemene omschrijving van de interactie tussen licht en materie kan gevonden worden in de oplossingen van de Schrödingervergelijking.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(r, t) = \hat{H} \psi(r, t) \quad (11)$$

Waarbij \hbar de gereduceerde constante van Planck wordt genoemd en ψ (Psi) de golffunctie van het kwantum systeem [19]. De Hamiltoniaan H is een belangrijke factor in deze vergelijking waarop we later terugkomen. De gereduceerde constante van Planck wordt ook gebruikt voor het aangeven van de energie van een foton E

$$E = \hbar \cdot \omega. \quad (12)$$

Het verband tussen de gereduceerde en normale constante van Planck kan aangegeven worden met

$$h = \frac{\hbar}{2 \cdot \pi}. \quad (13)$$

Op microschaal kan de interactie tussen de atomen van een stof omschreven worden als een multipool expansie. De elektrische potentiële energie van een microscopisch systeem kan afgeleid worden uit de wetten van Maxwell door enkel de veldvectoren E en B tussen een set discrete ladingen q_n te bekijken. Voor de ladingsdichtheid ρ kunnen de volgende functies opgesteld worden.

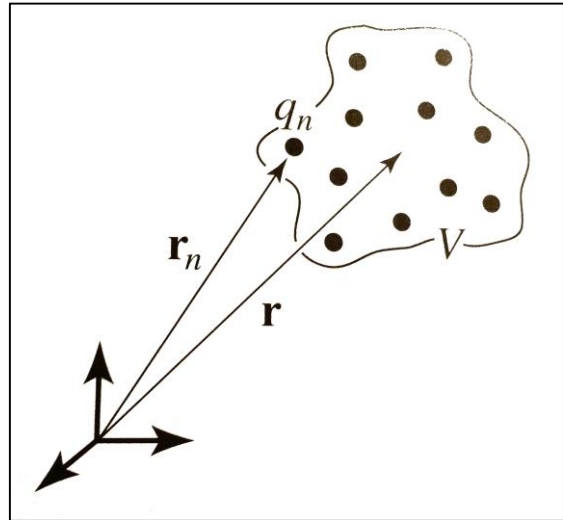
$$\rho(r) = \sum_n q_n \cdot \delta[r - r_n] \quad (14)$$

$$j(r) = \sum_n q_n \cdot \dot{r}_n \delta[r - r_n] \quad (15)$$

Waarbij r_n en \dot{r}_n respectievelijk de positievector en snelheid van de n^{de} lading zijn relatief t.o.v. oorsprong r .

Door deze functies in te werken in de wetten van Maxwell kan de elektrische permanente potentiaalenergie V_E uitgedrukt worden in termen van de individuele multipool momenten.

$$V_E = \int \rho(r, t) \cdot E(r) \quad (16)$$



Figuur 7: Beschrijving discrete ladingen met hun positie t.o.v. een oorsprong [20].

Hierop passen we een Taylor-expansie toe met als oorsprong $r(0)$.

$$V_E = - \sum_n q_n \cdot r_n \cdot E_{inc}(0) - \sum_n \frac{q_n}{2!} \cdot r_n \cdot [r_n \cdot \nabla] E_{inc}(0) - \sum_n \frac{q_n}{3!} \cdot r_n \cdot [r_n \cdot \nabla]^2 E_{inc}(0) - \dots \quad (17)$$

Hierbij staat E_{inc} voor het invallende EM-veld zonder de ladingsverdeling.

Deze vergelijking bestaat uit verschillende termen in stijgende orde. De eerste term wordt de elektrische dipool interactie genoemd en is een goede benadering indien het elektrische veld homogeen over de dimensies van de deeltjes verdeeld is. Echter wanneer er naar de interacties tussen materie groter dan een molecule wordt gekeken is dit niet voldoende. De 2^{de} term zorgt voor een verdere verfijning van de benaderingsnauwkeurigheid en wordt vertegenwoordigd door de quadrupool interactie.

De dipool interactie wordt bepaald in het midden van de ladingsverdeling terwijl de quadrupool interactie de gradiënt in het midden bepaalt.

Hierbij is het elektrisch dipoolmoment μ gedefinieerd als

$$\mu = \sum_n q_n \cdot r_n. \quad (18)$$

De elektrische permanente potentiaalenergie kan beschreven worden als

$$V_E = - \int_V P \cdot E_{inc} \cdot dV. \quad (19)$$

Doordat een EM-golf invalt op het deeltje zal de polarisatie P ervan veranderen. De hierdoor geïnduceerde potentiaal energie kan beschreven worden als

$$V_{E,ind} = -\frac{1}{2} \int_V P_i \cdot E_{inc} \cdot dV, \quad (20)$$

waarbij P_i de geïnduceerde polarisatie is. Merk op dat de geïnduceerde polarisatie de helft kleiner is dan de permanente potentiaalenergie. Dit fenomeen treedt op doordat er energie nodig is om de nieuwe polarisatie op te bouwen. De geïnduceerde magnetisatie kan ook afgeleid worden maar voor de meeste stoffen is dit praktisch nul [20].

Zoals eerder aangegeven is het de bedoeling om te werken naar een oplossing van de Schrödingervergelijking. Met de informatie die we nu bezitten betreffende de potentiële energie V_E is het mogelijk de Hamiltoniaan op te stellen, deze is nodig om de Schrödingervergelijking op te lossen.

Met de Hamiltoniaan is het mogelijk een volledige energievergelijking op te stellen die zowel het kinetisch als potentiaal deel beschouwd van zowel de invallende golf als het volledige systeem. Deze vergelijking wordt voor een groot aantal ladingen snel complex doordat zoveel verschillende factoren in acht genomen worden. Voor het opstellen van de Hamiltoniaan wordt materie opgedeeld in punten met een bepaalde massa m en lading q .

$$H_{totaal} = H_{deeltje} + H_{straling} + H_{interactie} \quad (21)$$

Deze vergelijkingen kunnen eveneens uitgebreid worden van dipool naar multipool interactie. Waarbij elke hogere orde term een extra verfijning van het model betekent. Bepaalde verfijningen zijn nodig naargelang welk soort interactie het meest dominant is, de interactie tussen dichte of verre velden.

Door de golfvergelijking van Schrödinger samen met de interactie-Hamiltoniaan als perturbatie te verwerken is het mogelijk om een absorptie waarschijnlijkheid af te leiden.

$$B = \frac{\pi \cdot M^2}{3 \cdot \epsilon_0 \cdot \hbar^2} \quad (22)$$

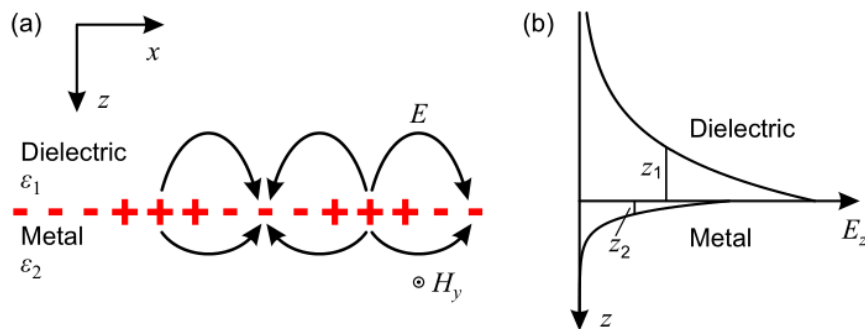
Hierbij staat M voor de som van de individuele dipoolmomenten en representeert ϵ_0 de permittiviteit van vacuum. De absorptie waarschijnlijkheid wordt ook wel de Einstein B-parameter genoemd en is de oorsprong van het spectrum indien we dit zouden uitzetten i.f.v. de golflengte [21].

Naast de dipoolinteractie binnen een multipoolsysteem van dipolen, bestaat er ook een dipool-dipool interactie tussen 2 systemen. Nabijgelegen multipool systemen oefenen coulombkrachten op elkaar uit en het is mogelijk het interactie potentiaal in een formule uit te drukken. Dit is een representatie van de kracht van het bindingstype tussen verschillende moleculen [20].

Al deze wiskunde beschrijvingen leiden tot een volledige kwantummechanische beschrijving van de permittiviteit. Om op deze manier de interactie tussen materie te schetsen wordt snel rigoures naar berekeningen toe omdat ze zo algemeen zijn. In de praktijk wordt sneller naar meer specifieke modellen gegrepen, die eventueel ook op oplossingen van de Schrödingervergelijkingen zijn gebaseerd. Zo bestaan er de Kramers-Kronig relaties, deze beschrijven een fundamentele verbinding tussen het reële en imaginair deel voor verschillende interacties tussen materie en licht zoals brekingsindex [22]. Hieruit zijn verscheidende modellen voortgekomen zoals het Forouhi-Bloomer model [23].

Het Forouhi-Bloomer model kan gebruikt worden voor het gedrag van organische dunne films te omschrijven en wordt vaak gecombineerd met de Fresnell vergelijkingen om ook het gedrag aan overgangen mee in het model in te werken.

Naast reflectie en absorptie is er nog een ander belangrijk fysisch verliesmechanisme dat optreedt binnen OLEDs genaamd “surface plasmon polaritons” (SPP). Een “plasmon” is een kwantum van een plasma oscillatie waarbij deze oscillatie kan beschreven worden als collectieve longitudinale excitatie van het geleidende elektronengas [24]. Het gedeelte “polariton” is gedefinieerd als de koppeling van een EM-golf aan de polarisatie van een bepaald materiaal. Een groot deel van het licht uitgezonden door de emitter wordt omgezet naar SPP's wat het rendement sterk doet afnemen. De zogenaamde oppervlakte plasmonen bewegen zich voort in de overgang tussen een diëlektricum en een geleider en ontstaan als een EM-golf zich koppelt aan de bulk plasmonen. SPP's zijn een vorm van oppervlaktegolven waarvan de intensiteit afneemt naar mate verder verwijderd te zijn van de overgang. Het is dus ook een “near-field” effect.



Figuur 8: Voortplanting van oppervlakte plasmonen [25]

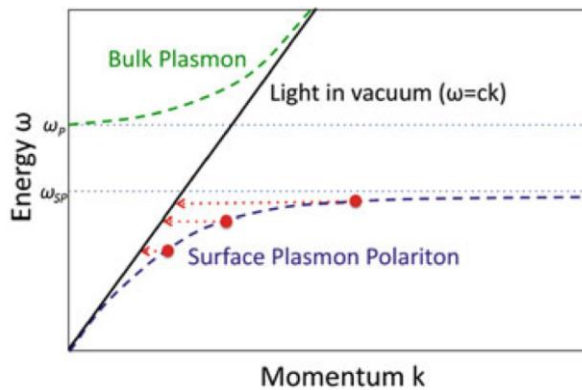
De frequentie van deze oppervlakte plasmonen ω_{sp} kan gegeven worden met het volgende verband,

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \epsilon}} \quad (23)$$

Hierbij staat ω_p voor de plasmafrequentie van de bulk plasmonen.

In ideale omstandigheden is het niet mogelijk om SPP's op te wekken omdat energie en moment niet gelijktijdig constant gehouden kunnen worden.

Toch worden deze SPP's opgewekt door de onzuiverheden in de laag, door een hogere ruwheid of door een dikkere film.



Figuur 9: Extra momentum nodig voor creatie van oppervlakte plasmonen polaritonen [81]

Bij nanodeeltjes bestaat er een speciale variant van SPP genaamd local surface plasmon polaritons (LSPP). Deze bepalen het optisch gedrag van nanodeeltjes. Het fenomeen kan kort omschreven worden als oscillaties van de ladingsdichtheden aan het oppervlak. Deze LSPP treden ook op bij gaten die vele malen kleiner zijn dan de golflengte van het invallende licht [26].

2.2.2 Elektrische verliezen

Zoals eerder aangegeven bestaan de meeste OLEDs uit verschillende lagen die elk een eigen functie vervullen. Het meest voorkomende bindingstype bij organische kristallen zijn van der Waals bindingen. Doordat de moleculen een zwakke binding hebben, is de breedte van de valentieband en geleidingsband beperkt bij organische materialen.

Deze banden worden sterk beïnvloed door de hoeveelheid wanorde in een systeem, wat verklaart dat amorfe polymeren traditioneel een lagere mobiliteit hebben dan kristallijne polymeren [27]. Volgens het klassieke drift-diffusion model mag de mobiliteit niet als een materiaal parameter beschreven worden, aangezien deze niet constant is voor een bepaald materiaal. De mobiliteit is eerder een parameter die de mate van ladingstransport aangeeft bij een halfgeleider. Deze kan gedefinieerd worden als de snelheid die een ladingsdrager in een stof ondervindt onder invloed van een extern magnetisch veld [28].

Bij een anorganische halfgeleider worden termen als valentie- en geleidingsband gebruikt om het geleidingsgedrag te beschrijven. Dit is bij een geconjugeerd halfgeleider polymeer niet mogelijk omdat het geleidingsgedrag daarbij gebaseerd is op individuele springprocessen tussen zogenaamde "localised states". Het springen van de ladingsdragers is mogelijk door het absorberen en uitzenden van fononen. Een fonon is het kwantum van een collectieve excitatie van de kristalstructuur [29]. Onzuiverheden en defecten kunnen dit proces verstoren, wat resulteert in een daling van de efficiëntie. De invloed van deze individuele springprocessen op de mobiliteit wordt benaderd m.b.v. specifieke modellen zoals het gecorreleerd wanorde model.

Een lading kan bij OLEDs pas geïnjecteerd worden als deze door de barrière kan geraken die ontstaat bij de overgang van de anode naar de gateninjectielaag. Deze barrière is afhankelijk van het HOMO en LUMO-niveau van het polymeer als gateninjectielaag en de werkfunctie van de elektrode. Afstemming van de energieniveaus is dus cruciaal om een efficiënte werking mogelijk te maken. De injectie van gaten en elektronen moet ook evenwichtig verlopen, een overdaad aan één type ladingsdrager kan de efficiëntie zeer nadelig beïnvloeden.

Ladingsdichtheden van opeenvolgende lagen moeten ook ongeveer overeenkomen om een goede overdracht van ladingsdragers te garanderen.

2.2.3 Samenvatting

Doordat de meeste lagen in een OLED een dikte hebben van slechts enkele tientallen nanometers, is een macroscopische beschrijving van de interactie tussen licht en materie een onnauwkeurige vereenvoudiging.

Een kwantummechanische beschrijving met de Schrödingervergelijking is zeer algemeen en dus ook toepasbaar op OLED's. Om deze vergelijking op te lossen is het nodig om de Hamiltoniaan op te stellen. Eén van de belangrijkste componenten van de Hamiltoniaan is de potentiële energie V_E , welke we kunnen benaderen m.b.v. een multipoolexpansie. Eenmaal de Hamiltoniaan opgesteld is, kan de Schrödingervergelijking opgelost worden. Hieruit is het mogelijk om factoren zoals de absorptiewaarschijnlijkheid B af te leiden. Dit leidt uiteindelijk tot volledige kwantummechanische beschrijving van de permittiviteit. Om op deze manier alle verliezen van een OLED aan te kaarten is mathematisch zeer copieus.

Door de microscopische dikte van de lagen worden zogenaamde "near-field" effecten zoals oppervlakte plasmonen polaritonen belangrijk. Deze oppervlakte golf ontstaat doordat invallend licht op een overgang tussen 2 materialen zich koppelt aan de bulk plasmonen.

Naast de interactie tussen licht en materie, maken de elektrische of elektrochemische verliezen ook een groot deel uit van het totale rendement. Factoren zoals mobiliteit, ladingsdichtheden, energieniveaus en het feit dat geleiding ontstaat door individuele springprocessen maken het geheel alleen meer complex. In de praktijk is het daarom vaak interessanter om gebruik te maken van modellen en metingen om het gedrag meer kwantificeerbaar te maken. Door gebruik te maken van de juiste karakterisatietechnieken en daarmee systematisch de oorzaken te identificeren is het mogelijk om deze verliezen tot een minimum te reduceren.

2.3 Depositietechnieken

Om een productieproces te vinden welk het mogelijk maakt om OLEDs te produceren op grotere schaal, zijn de meest gebruikte depositietechnieken voor het deponeren van dunne films vervolgens aangekaart. Hierbij is het belangrijk om aandacht te besteden aan de limieten van elke techniek inzake minimale laagdikte, ruwheid en toepasbaarheid van materialen. Om beter inzicht te krijgen op de toepasbaarheid en de limieten van elke techniek is alsook de werking ervan kort toegelicht.

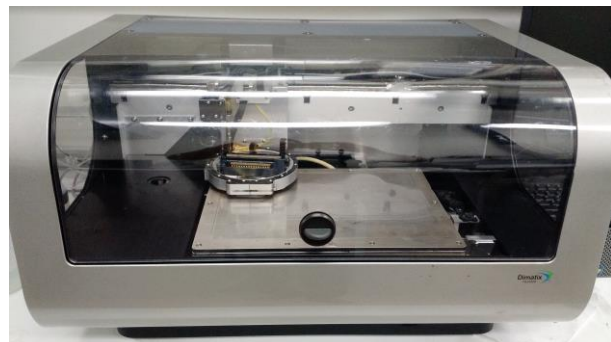
2.3.1 Inkjet

Inkjet printen is één van de meest gebruikte printtechnieken in de grafische industrie. Het wordt vooral toegepast in kleine oplages waar verschillende informatiedata vereist zijn. Het inkjet printen vindt vooral zijn toepassingen in de voedingsindustrie voor het labelen en personaliseren van verpakkingen. Alsook wordt het veelzijdig gebruikt voor kantoor en reclamedrukwerk. In de afgelopen jaren is er ook toenemende belangstelling voor deze technologie als een productietechniek voor het aanbrengen van functionele materialen. Vandaar dat deze techniek ook mogelijk interessant kan zijn voor de productie van OLEDs.

Inkjet printen is gebaseerd op het genereren van een aaneenschakeling van druppels. Dit kan worden bereikt door Continuous Inkjet (CIJ) of Drop-On-Demand (DOD) inkjet.



Figuur 10: CIJ-printer als labeltoepassing [84]



Figuur 11: DOD inkjet van het IMO-IMOME

Een CIJ-printer bevat een printkop waarbij er met een trillende stang ultrasone drukgolven gegenereerd worden die de inkt in een reeks druppeltjes opdeelt. Wanneer de druppels een elektrisch veld passeren worden er enkele druppels elektrostatisch geladen. De hoeveelheid van lading die gegeven wordt aan elke druppel bepaalt in welke mate ze afgebogen worden uit de inktstroom. Zodoende worden de geladen druppels naar de gewenste locatie gestuurd op het substraat om de gewenste afdruk te vormen. De ongeladen druppels komen in een afloop terecht en worden achteraf gerecupereerd. Over het algemeen wordt DOD inkjet het meest gebruikt, omdat vele inkten bij het CIJ printen degraderen door contact met de omgeving dat optreedt tijdens de recuperatie [30].

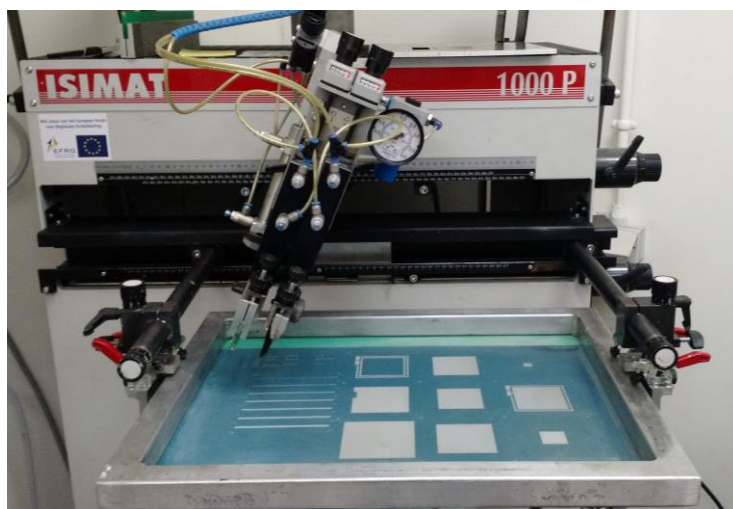
Bij DOD printen worden de druppels enkel gevormd en uitgeworpen wanneer het nodig is. De druppels worden gevormd door het aanleggen van een elektrisch signaal aan een piëzo-elektrisch element in het inktreservoir. De plotse volumeverandering die ontstaat door het buigende element veroorzaakt een tijdelijke drukgolf. De drukgolf verplaatst zich naar de spuitmond waar de vloeistof naar buiten wordt geduwd en een druppel vormt. De druppel valt wanneer de door de drukgolf opgewekte kinetische energie groot genoeg is, om de oppervlaktespanning die de druppel vasthoudt aan het mondstuk te overwinnen. De prestaties van het uitstoten van de druppels kan gekarakteriseerd worden door de snelheid, het volume, consistentie, vorm en richting van de druppel [31],[32].

Wanneer de druppels op het substraat terechtkomen zal de kinetische energie door de botsing gedeeltelijk omgezet worden, viskeuze krachten. De rest van de energie wordt omgezet in oppervlaktekrachten, wat voor de verspreiding van de druppel zorgt [33]. Tenslotte zal er een warmtebehandeling toegepast worden om een vaste afzetting van de inkt over te houden.

Het inkjet proces heeft tal van voordelen zoals: een lage kost, weinig materiaalafval, lage werkingstemperatuur. Inkjet laat ook een flexibele productie toe van elektronische componenten waarbij patroneren vereist is. Het nadeel bij inkjet is echter dat bij het patroneren de breedte van de lijn beperkt is tot een 14 à 25 μm zonder nabehandeling [34]. De inkjet techniek is niet toepasbaar voor de depositie van de ultradunne lagen door de beperking van het druppelvolumen. De inkjet is meer toepasselijk voor het patroneren dan voor het afzetten van een homogene laag.

2.3.2 Zeefdruk

Zeefdruk wordt voornamelijk gebruikt voor textielbedrukking. Enkele veel voorkomende producten die verwezenlijkt worden met zeefdruk zijn posters, etiketten en stickers. Naar industriële toepasbaarheid wordt het ook gebruikt voor de productie van printplaten en zonnecellen. Zeefdruk is misschien wel de meest veelzijdige van alle drukprocessen. Het kan namelijk gebruikt worden om te printen op verschillende soorten substraten, zoals papier, karton, kunststof, glas, metaal, stoffen en vele andere materialen. Een belangrijk kenmerk van zeefdruk is dat er een dikkere inkt kan worden aangebracht op het substraat dan bij andere druktechnieken mogelijk is [35].



Figuur 12: Zeefdruk van het IMO-IMOMECE

Bij het zeefdrukproces wordt een fijn gaas van poreus materiaal of roestvast staal gespannen over een metalen kader, waarbij de juiste spanning een cruciale rol speelt. Vervolgens wordt het te printen slabloon aangebracht op het kader. Dit sjabloon wordt gemaakt met een specifieke vorm van lithografie. Waar de lithografie heeft ingewerkt ontstaan er doorlatende plekken waar de inkt doorheen kan gedrukt worden. De zeefdrukinkt wordt aangebracht en uitgesmeerd met een rakel waardoor de inkt verdrongen wordt door de fijne mazen en het teveel aan inkt weg geschraapt wordt. De natte film volgens het gekozen sjabloon blijft achter en wordt gedroogd door het verdampen van het gebruikte solvent [36],[37].

De grootste beperking van zeefdruk is dat de gebruikte inkt een hoge viscositeit moet hebben en dat de inktformulering stabiel moet zijn. De inktviscositeit voor zeefdruk is 10 à 100 keer hoger in vergelijking met spincoating. De inkt is hoog viskeus in rust toestand en wordt minder viskeus wanneer er een schuifspanning wordt aangebracht. Om de viscositeit te verhogen kunnen er ook additieven worden toegevoegd [36].

Door deze beperking is zeefdruk een depositietechniek waarbij de lagen in dikte beperkt zijn tot minimum 10 μm [36]. Hierdoor is het niet geschikt voor het deponeren van de dunne films voor de OLED omdat deze lagen in de orde van nanometers zijn.

2.3.3 Vacuümtechnieken

Er bestaan diverse vacuümtechnieken om materialen aan te brengen op een substraat. Ze kunnen worden opgedeeld in: sputteren, ion-plating, ionenimplantatie en opdampen. Er wordt ook dikwijls een onderscheid gemaakt of een materiaal wordt aangebracht via een fysisch of een chemisch proces. Hierbij spreekt men achtereenvolgens van physical vapour deposition en chemical vapour deposition [38].

Met sputteren kunnen hechtende coatings verkregen worden door in een laag-vacuüm omgeving een elektrisch veld te creëren in een gas. Het elektrisch veld van enkele kV veroorzaakt ionisatie van het gas waarbij de atomen of moleculen van het gas één of meerdere elektronen kwijt raken. Bijgevolg ontstaat er gasontlading waarbij de elektronen zich begeven naar de anode en de protonen naar de kathode. Vervolgens gaan de atomen van het te deponeren materiaal vrijkomen van de kathode en neerslaan op het substraat. Meestal wordt er een zwaar inert gas zoals argon gebruikt omdat men zeker wil zijn dat er geen chemische reacties ontstaan [39].

Ion plating is een proces vergelijkbaar aan het sputterproces, enkel het verdampingproces wordt hier mogelijk gemaakt door het aanbrengen van een lage boogspanning [40].

Ionenimplantatie is een proces waarbij versnelde ionen op het oppervlak worden geschoten waarbij laagdiktes van om en bij de 100 à 200 μm kunnen verkregen worden [38].

Opdampen wordt gebruikt om materialen op een substraat te deponeren binnen het bereik van enkele nanometers tot verscheidene micrometers. Het depositieproces kan opgedeeld worden in verscheidene fases. In de eerste fase vindt door middel van verwarming de energieoverdracht aan het materiaal plaats, waardoor het materiaal sublimiert. De verdamping gebeurt onder hoog vacuüm om ongewenste botsingen met gasvormige vreemde materie te vermijden, dit om de zuiverheid van de dunne film te bewaren.

In de tweede fase wordt het verdampte materiaal getransporteerd naar het staal. Wanneer er speciale coatings zoals nitride, oxide en carbide gebruikt worden treedt er een reactie op tussen het verdampte materiaal en het aanwezige gas in de kamer gedurende het transport. In de laatste fase zal het materiaal neerslaan op het relatieve koude substraat waardoor er condensatie ontstaat zodat de groei van de dunne film geïnduceerd wordt.

Het opdampproces kent verschillende voor - en nadelen die kort even aangekaart worden.

Voordelen

- Verschillende samenstellingen of legeringen mogelijk door toepassing van reactieve of co-depositie processen.
- Het productieproces is toepasbaar voor een grote verscheidenheid aan materialen.
- De depositie wordt uitgevoerd onder hoog vacuüm, waardoor de kans op contaminaties verkleint.
- Door het regelen van de afzetting kan de gewenste morfologie, porositeit en textuur aangepast worden.

Nadelen

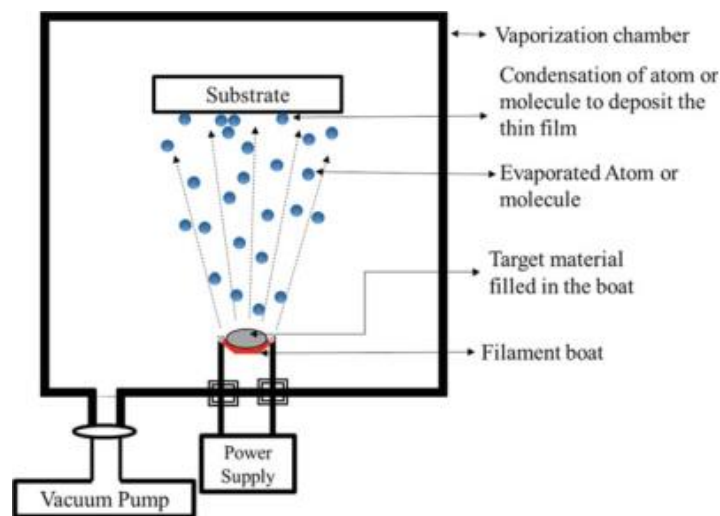
- Voor het opdampen zijn vele gesofisticeerde instrumenten vereist zoals verwarmingselementen, vacuümpompen en vacuümkamers wat ertoe leidt wat de initiële kost verhoogt.
- Slechte coating bij holten en spleten
- De afmetingen van de stalen zijn beperkt door de ruimte in de vacuümkamer
- Opschaling moeilijk

Er zijn verschillende manieren om het te verdampen materiaal te verhitten namelijk door:

- Weerstandsverwarming van gloeidraden
- Elektronenstraalverhitting gebaseerd op het versnellen van de elektronenbundel en op het materiaal te richten.
- Hoogfrequente verhitting waarbij het materiaal elektromagnetisch zwevend wordt gehouden.
- Snelle verhitting door middel van laserstraling of condensatorontlading.

De opdamptechniek die op IMO-IMOMECA veelvuldig toegepast wordt, is het opdampen via weerstandsverwarming. Deze techniek wordt alsook toegepast voor de calcium-aluminium kathode laag van de OLED aan te brengen.

Opdampen via weerstandsverwarming



Figuur 13: Schematische voorstelling van het thermisch opdampen [19]

Bij deze techniek wordt het materiaal in een geschikte houder geplaatst en verwarmd door er een hoge stroom door te sturen. Hierdoor wordt de thermische energie overgedragen waardoor sublimering plaatsvindt. Meestal worden materialen met een hoog smeltpunt zoals wolfram, molybdeen en grafiet gebruikt als houdermateriaal. Om het gewenste materiaal te verdampen wordt de houder opgewarmd volgens het Joule-principe.

Afhankelijk van de aard van het materiaal en de vacuümdruk in de kamer ondergaat het materiaal verdamping bij een verschillende temperatuur. Alvorens het opdampen te starten moeten de volgende condities geanalyseerd worden. De druk van de kamer moet lager zijn dan 10^{-5} mbar om er zeker van te zijn dat de verdampte atomen naar het substraat bewegen zonder botsingen. De houder mag niet interageren met het te verdampen materiaal bij hogere temperaturen. Om een brede waaier aan materialen thermisch te kunnen opdampen dient het houdermateriaal een hoge smelt- en lage dampdruk te hebben [41].

Vacuümtechnieken zoals thermisch opdampen zijn interessante depositietechnieken voor het deponeren van dunne films maar zijn zeer beperkt in grote, waardoor ze niet geschikt zijn voor op grotere schaal te produceren. De variatie in grootte van de stalen is beperkt doordat heel het toestel aangepast moeten worden om de verschillende groottes te kunnen accommoderen.

2.3.4 Spincoaten

Spincoaten is het productieproces wat momenteel binnen het IMO-IMOMEC gebruikt wordt om oplossingen te deponeren. Het is mogelijk dunne homogene films met een dikte in de orde van tientallen nanometers op vlakke substraten aan te brengen. Het wordt hierbij vooral toegepast in de micro-elektronica industrie voor het afzetten van fotoresisten[42].



Bij het spincoatproces wordt het substraat vastgezogen aan de roterende houder d.m.v. vacuüm. Vervolgens worden enkele druppels van de oplossing in het midden van het substraat aangebracht. Bij het starten van het proces wordt het substraat versneld aan een vooraf ingestelde versnelling tot het ingestelde toerental bereikt is. De vloeistof zal hierdoor naar buiten geslingerd worden door de werking van de centrifugale kracht en de overtollige vloeistof wordt van het substraat geworpen. De laag wordt hierbij steeds dunner tot er een evenwicht ontstaat tussen de rotatieversnellingen en de viskeuze schuifspanning die ervoor zorgt dat de vloeistof hecht aan de ondergrond.

Figuur 14: Spincoater van het IMO-IMOMEC

Wanneer het ingestelde toerental bereikt is zal het substraat blijven spinnen aan dit toerental gedurende een ingestelde tijd. Tijdens deze fase is de verdunning van de laag voornamelijk afhankelijk van de mate waarin het solvent verdampt.

Na het spinnen past men meestal een warmtebehandeling toe om de solventen verder te verwijderen uit de laag om zo de finale dikte te verkrijgen. De verkregen vloeistoflaag is hierbij meestal uniform hoewel er soms randeffecten kunnen ontstaan. Deze randeffecten treden op omdat de vloeistof gelijkmatig naar buiten vloeit en er druppels moeten vormen om de vloeistof van het staal af te zwieren. Dus afhankelijk van de oppervlaktespanning, dichtheid en toerental kan er een klein dikte verschil optreden aan de rand van het finaal staal [43].

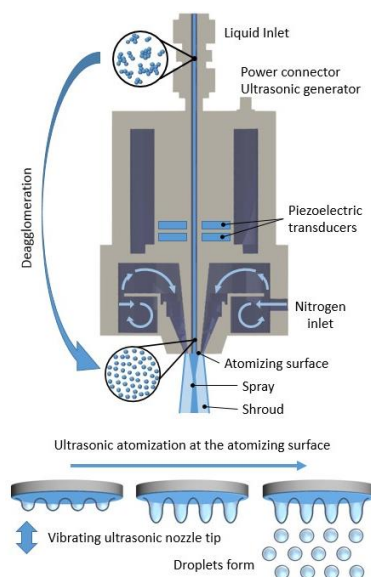
Het spincoatproces kent een sterke beperking naar opschaling toe, vanwege het feit dat het principe gebaseerd is op basis van centrifugaal krachten. De afstand waarover de oplossing geslingerd kan worden is beperkt.

2.3.5 Ultrasoon spraycoaten

Het spraycoatproces wordt reeds op grote schaal toegepast bij het lakken van koetswerken. Er bestaan verschillende spraycoatprocessen waarbij het ultrasoon spraycoaten voor ons het meest geschikt is voor het deponeren van dunne films. Het ultrasoon spraycoatproces wordt veel toegepast voor het coaten van polymeeroplossingen omwille van zijn eenvoud en de lage energiekosten dat het met zich mee brengt[44].

Met ultrasoon spraycoaten is het mogelijk om zeer fijne druppels gelijkmatig te vernevelen op een substraat. In de ultrasonische spuitkop wordt een hoogfrequent elektrisch signaal gestuurd naar 2 elektrodes die tussen 2 piëzo-elektrische omvormers geplaatst zitten. Hierdoor gaan de omvormers expanderen en terug samentrekken. De opgewekte trillingen worden vervolgens overbracht naar de hoorn van de spuitkop, waar ze zorgen voor de ultrasonische opdeling van de oplossing.

Wanneer er vloeistof door de spuitkop vloeit worden er capillaire golven gevormd door deze trillingen. Op het oppervlak wordt de kritische golfamplitude bereikt waardoor de vloeistof wordt opgebroken in een fijne nevel door de vibratie-energie. De grootte van de druppels in de nevel wordt geregeld door de trillingsfrequentie en de dichtheid van de vloeistof. Hoe hoger de frequentie hoe kleiner de druppels [45].



Figuur 15: Werking ultrasoon spraycoater [46]

Bij het spraycoatproces is het belangrijk om de gebruikte oplossing te optimaliseren rekening houdend met de verschillende invloeden van de in te stellen parameters. Dit om ervoor te zorgen dat de beste mogelijke ruwheid en morfologie verkregen worden. Om ervoor te zorgen dat de inkt of oplossing snel droogt moet het voldoen aan specifieke eisen die gedefinieerd worden door de eigenschappen van de gebruikte solventen. Eigenschappen als kookpunt, dampdruk, dichtheid en oppervlaktespanning zijn hierbij cruciaal voor het verkrijgen van een mooie homogene laag.

Om het spraycoaten mogelijk te maken moet de inkt zwak viskeus zijn, een maximum viscositeit van 4000cps wordt vaak gehanteerd. Indien de inkt viskeuzer is vereist dit hogere temperaturen of zal de oplossing verdund moeten worden. Er dient een juiste balans gezocht te worden in de solventen van de oplossing. De oplossing mag niet te snel, nog te traag zijn solventen opdrogen, dit om voldoende vloeïng te krijgen.

Bij de hechting op het substraat dient men ook rekening te houden met de aanwezige oppervlaktespanning. Een lage oppervlaktespanning voor halfgeleider oplossingen resulteert in een goede hechting op verschillende substraten [47].

Alvorens te kunnen spraycoaten moeten er verschillende parameters worden ingesteld. Enkele belangrijke parameters hierbij zijn de sproeikop-substraat afstand, de toegevoerde druk, het debiet en de snelheid.

Om te beginnen is het belangrijk om een goede afweging te maken tussen de toegevoerde druk in verhouding met de sproeikop-substraat afstand. Om de verneveling van de polymeeroplossing mogelijk te maken is er een minimum druk vereist. Bij een hogere druk verlaagt de druppelgrootte wat leidt tot een meer regelmatige film. Wanneer de druk daarentegen te hoog is zullen de druppels weggeblazen worden wanneer ze het substraat bereiken, wat leidt tot een niet aaneengesloten laag. Een grotere sproeikop-substraat afstand voorkomt dit, maar zorgt voor een groter sprayoppervlak waardoor er meer materiaal kan verloren gaan.

Het verdampingsproces is moeilijk te beschrijven, maar is in essentie gebaseerd op een evenwicht tussen de vloeistoffase van de druppel en de omliggende dampfase. Wanneer een druppel het substraat raakt zal het solvent verdampen zodat enkel het polymeer achterblijft. Om deze droogtijd te controleren is de temperatuur van cruciaal belang. De minimale temperatuur voor een film bestaande uit onafhankelijke druppels is afhankelijk van het debiet en het kookpunt van het solvent [48].

Het ultrasoon spraycoatproces kan als een zeer flexibel productieproces beschouwd worden, aangezien het eerder beperkt is door de grootte van het toestel dan het fundamentele werkingsprincipe. Naar schaalbaarheid kunnen er in principe meerder sproeikoppen langs elkaar geplaatst worden. Wanneer de gebruikte oplossing geoptimaliseerd is en de optimale spraycoatparameters gekend zijn is het een kleine stap naar een lopende band massaproductie.

2.4 Karakterisatietechnieken

Optische, elektrische, mechanische en chemische eigenschappen van dunne films zijn sterk afhankelijk van hun parameters zoals laagdikte, morfologie dewelke op hun beurt afhangen van de depositieomstandigheden.

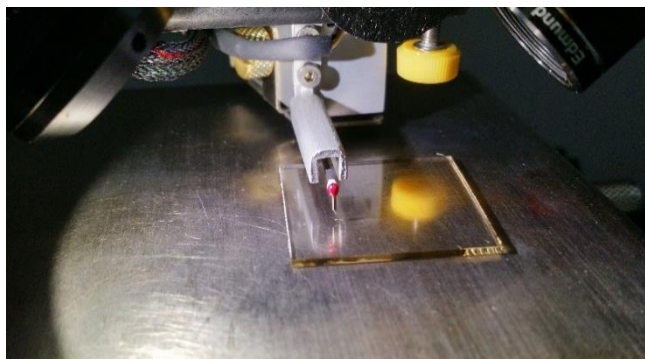
Verschillende karakterisatietechnieken worden toegepast om de eigenschappen van dunne films te bestuderen en optimaliseren. Ze verschaffen informatie die nodig is voor het bereiken van een correcte hypothese.

2.4.1 Profielmeter

Om een indicatie in laagdikte en ruwheid te verkrijgen wordt het gebruik van een profielmeter veelvuldig toegepast.

Profielmeters zijn op te delen in 2 verschillende soorten waarbij er een onderscheid gemaakt wordt tussen het gebruikte meetprincipe. Zo bestaan er contact en contactloos gebaseerde profielmeters.

Bij profielmeters waarbij contact optreedt, wordt er een diamanten naald gebruikt om verticaal en zijdelings te bewegen over het oppervlak van de dunne film. Wanneer de meting start wordt de naald neergelaten tot tegen het oppervlak en beweegt deze met een opgelegde kracht over een ingestelde afstand. De verticale verplaatsing van de naald wordt opgemeten en geregistreerd door de software, het is mogelijk met deze data informatie omtrent laagdiktes en ruwheden te verkrijgen [41].



Figuur 16: Dektak profielmeter met naald van het IMO-IMOMEC

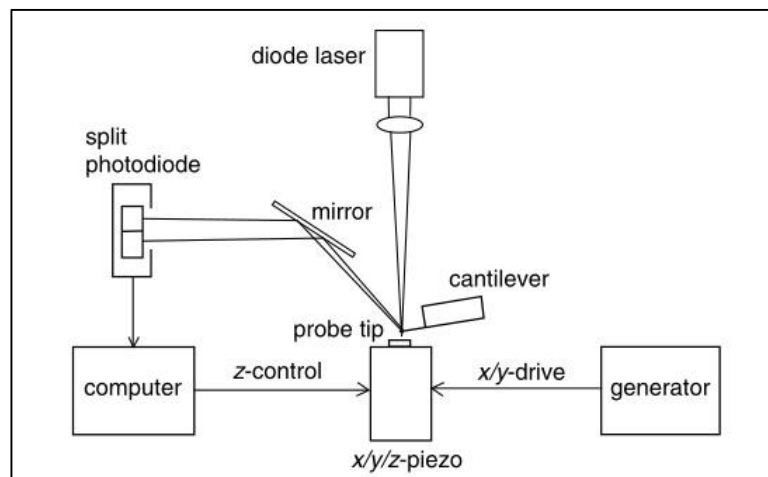
Bij de contactloze profielmeter of ook wel optische profielmeter genoemd wordt een lichtstraal gefocust op het oppervlak van het staal en de variatie in reflectietijd wordt gemonitord. Afhankelijk van het oppervlak van de dunne film induceert het reflectieproces van het licht constructieve of destructieve interferentie. Dit interferentiepatroon wordt gebruikt om het profiel van het staal weer te geven [19].

2.4.2 Atomic Force Microscopy (AFM)

Aangezien met profielmetingen geen sluitende kwantificering mogelijk is, wordt AFM als een aanvullende techniek toegepast.

Atomic force microscopy is een techniek waarbij de morfologie van lagen in de orde van nanometers kan opgenomen worden. De techniek wordt dan ook veelvuldig toegepast om met een hoge resolutie ruwheden te bepalen van dunne films. Het voordeel bij deze techniek t.o.v. andere technieken bestaat eruit dat het te meten staal hierbij niet elektrisch geleidend hoeft te zijn [49].

De meting gebeurt namelijk aan de hand van een cantilever waarbij er met een constante kracht over het oppervlak gescand wordt. Om de constante kracht te kunnen vasthouden wordt de doorbuiging van de cantilever gecorrigeerd. Om de meting vast te leggen wordt er d.m.v. een lichtbron een laserstraal neer gelaten op de cantilever. Afhankelijk in welke mate waarin de cantilever doorbuigt, zal de gereflecteerde laserstraal in een bepaalde hoek worden afgebogen via een spiegel naar een fotodiode [50].



Figuur 17: Werkingsprincipe AFM [50]

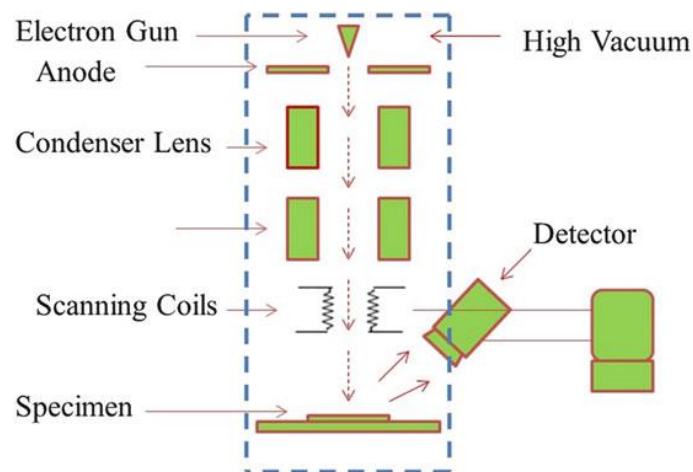
2.4.3 Scanning Elektron Microscopy (SEM)

Om een beter zicht te krijgen op de defecten in de gedeponeerde lagen is er SEM uitgevoerd, met SEM is het namelijk mogelijk om op grotere resolutie analyses uit te voeren.

Scanning elektron microscopy wordt gebruikt voor het analyseren van dunne films inzake microscopische eigenschappen zoals oppervlaktemorfologie, korrelgroottes en porositeit. Deze eigenschappen zijn belangrijk om weten om een correlatie te vormen met optredende chemische processen.

In SEM worden elektronen onder hoog vacuüm uitgezonden door het verhitten van wolfram draad. De uitgezonden elektronen worden verplaatst en versneld met een hoge energie naar het oppervlak van het staal. Wanneer invallende elektronen interageren met de kern van het staal resulteert dit in een elastische verstrooiing van elektronen. Als de energie van de verstrooide elektronen gelijk is aan de invallende elektronen verkrijgt men terugkaatsende elektronen [51].

Een ander fenomeen dat kan optreden is wanneer een invallend elektron energie levert aan een reeds aanwezig elektron in het staal en het vervolgens zijn plaats inneemt, deze elektronen worden ook wel secundaire elektronen genoemd. Deze secundaire elektronen vallen als het ware van een hoge energietoestand terug in een lagere [51]. Deze secundaire elektronen worden hierdoor uitgezonden in verschillende energieniveaus wat het moeilijker maakt om een scherpe afbeelding vast te leggen door gebruik te maken van conventionele lenzen. Daarom wordt er een andere manier gebruikt voor de afbeelding te verkrijgen namelijk via een scanprincipe.



Figuur 18: Schematische voorstelling van een SEM [51]

Vooraleer de elektronen op het staal terechtkomen worden ze gefocust in een condensor. Het scannen wordt verwezenlijkt door elektromagnetische velden, opgewekt door spoelen, loodrecht aan te brengen op de bundel om zodanig de verplaatsingsrichting te wijzigen. Door simultaan in 2 loodrechte richtingen (x-as en y-as) te scannen kan er een rechthoekig gebied (beeldraaster) verkregen worden en kan er een afbeelding van dit gebied gevormd worden door de secundaire elektronen van elk punt op het staal te verzamelen [52].

Er bestaan 2 soorten SEMs namelijk Environmental Scanning Elektron Microscopy (ESEM) en Field Emission Scanning Elektron Microscopy. Met de ESEM is het mogelijk om in een specifieke gasvormige atmosfeer elektronenmicroscopie te doen op verschillende stalen. De FESEM wordt vooral gebruikt voor zijn hoge resolutie, namelijk van enkele micrometers tot kleiner dan 10 nm laterale ruimtelijke resolutie voor de analyse van nanometerschaal stalen [51].

Met Scanning elektron microscopy zijn vergrotingen mogelijk van meer dan 100.000x met een resolutie in de nanometerschaal. Een modern SEM voorziet namelijk een afbeelding resolutie van tussen de 1 nm en 10 nm [53].

2.4.4 Ultraviolet-Visible (UV-VIS) Spectroscopie

Om een idee te krijgen in welke mate de geproduceerde stalen licht doorlaten en absorberen zijn er UV-VIS metingen uitgevoerd.

Ultraviolet-Visible Spectroscopie is een techniek die gebruikt wordt om de optische eigenschappen van materialen te bestuderen. Een spectrofotometer heeft typisch een golflengtebereik van 190 tot 900 nm. Om de golflengtes λ over het hele spectrum te kunnen meten wordt voor het UV-gebied een deuterium lamp ($\lambda = 190-400$ nm) gebruikt en voor het VIS-gebied een wolfram lamp ($\lambda = 300-900$ nm)[54].

Bij het passeren van UV-zichtbare golven ondergaan de atomen elektronische overgangen door het absorberen van bepaalde golflengtes van een invallend licht. Hierdoor worden de elektronen uit lagere energietoestand overgeheveld naar een hogere energietoestand. Wanneer een lichtstraal invalt op een dunne film zal de straal voor een deel reflecteren, doorlaten, verstrooien, absorberen of afbuigen. Het optreden van deze effecten is afhankelijk van de invalshoek van de invallende straal t.o.v. de dunne film [29].



Figuur 19: UV-VIS spectrofotometer UHasselt

In een spectrofotometer wordt het te meten licht dat bestaat uit een reeks van golflengten opgedeeld in enkele golflengten. Deze opdeling kan gebeuren op 2 verschillende manieren, enerzijds door een monochromator en anderzijds door een fotodiode array detector.

Met een monochromator wordt het invallende licht via een spleet op een parabolische spiegel weerkaatst naar een buigingsrooster. De verschillende golflengten worden in verschillende richtingen weerkaatst op een tweede spiegel en vervolgens naar buiten gebracht. Afhankelijk van in welke positie het buigingsrooster geplaatst is kunnen de gewenste golflengtes gekozen worden. Bij een fotodiode array detector wordt het licht gedetecteerd met een zeer groot aantal lichtgevoelige diodes binnen een klein golflengte interval.

Er wordt een onderscheid gemaakt tussen single-beam en double-beam spectrofotometers. Bij het single-beam principe worden het referentiestaal en het te meten staal achtereenvolgens in de spectrofotometer geplaatst. In een double-beam spectrofotometer wordt de lichtstraal gesplitst en langs 2 wegen gestuurd waardoor de referentie en het te meten staal ineens opgenomen kunnen worden. Nadat beide lichtstralen opnieuw gefocust worden zal het licht van verschillende intensiteiten invallen op de detector en een alternerende spanning genereren.

In een typische UV-Visible spectrofotometer wordt de transmissie (I/I_0) verkregen door de initiële intensiteit (I_0) en de intensiteit na het passeren door een dunne film (I) te vergelijken en vervolgens uit te drukken als percentage (%T) van de invallende lichtstraal doorgelaten door het staal.

2.5 State of the art

Om een verbetering van de huidige OLED-structuur te bekomen moet eerst gekeken worden naar welke recente ontwikkelingen gebeurd zijn. Het geeft ook een indicatie welke richting mogelijk nieuwe perspectieven kan opleveren.

Zoals eerder aangegeven is de OLED opgebouwd uit verschillende lagen met elk zijn eigen specifieke functionaliteit. Om deze huidige stand van zaken in de OLED-technologie aan te kaarten wordt er een onderverdeling aangenomen volgens functionele laag. Voor bottom-emitting OLEDs is het evident om te starten met de anode, aangezien deze de eerste laag is vertrekkende van het substraat. Over het algemeen wordt indiumtinoxide (ITO) het meest toegepast als anodemateriaal, hoewel dit materiaal enkele nadelen heeft zoals chemische instabiliteit en scheurtjes in het oppervlak die te wijten zijn aan de hoge stijfheid [55]. Alsook heeft het een hoge kostprijs omwille van de schaarsheid van de stof. Hierdoor is er reeds intensief onderzoek uitgevoerd naar mogelijke vervangers voor ITO.

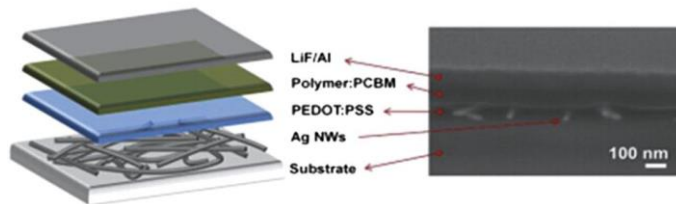
Volgens [55] zijn Galium gedopeerd TiZnO (GTZO) en aluminiumzinkoxide (AZO) interessante vervangers voor ITO. Deze materialen zijn minder vatbaar voor kristaldefecten en bezitten een hogere elektrochemische stabiliteit. Alsook hebben de materialen een betere sheet resistance en wordt er een betere lichtdoorlaatbaarheid verkregen in het visuele spectrum. Voor de GTZO gebaseerde blauwe emitter wordt er een elektroluminescentie efficiëntie behaald van 19 % in vergelijking met 18,4 % met de standaard ITO-anode.

In [56] wordt grafeen voorgesteld als vervanger voor ITO. Grafeen heeft dan ook tal van voordelen, het is namelijk zeer lichtdoorlatend met transmissies tot 97 % en heeft een sheet resistance van $60 \Omega/\text{sqr}$. Samsung omschrijft grafeen als een extreem, dun, sterk, buigzaam materiaal met een betere geleidbaarheid dan koper waardoor het voor hun als perfecte materiaal kan dienen voor het ontwikkelen van flexibele smartphones [57]. Echter bezit het materiaal ook vele nadelen zoals een lage werkfunctie, het ontstaan van hydrofobe oppervlakken [58] en de beperking tot het produceren op grotere schaal. Het materiaal wordt namelijk gedeponereerd volgens chemical vapour deposition [59].

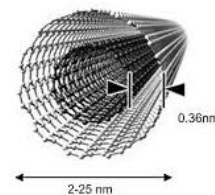
Het geconjugeerd polymeer PEDOT:PSS dat voornamelijk toegepast wordt al gateninjectielaag kan ook als anode worden beschouwd. Wanneer men PEDOT:PSS als anode wil gebruiken zal men de geleidbaarheid ervan moeten verhogen. De geleidbaarheid kan enigszins verhoogd worden door additieven toe te voegen zoals ethyleenglycol, dimethylsulfoxide (DMSO) of sorbitol [59]. Er is dan ook een commerciële inkt verkrijgbaar die een hogere geleidbaarheid bevat, namelijk de high-conductive PEDOT:PSS. In [60] wordt de geleidbaarheid van PEDOT:PSS verhoogt door een behandeling van H_2SO_4 oplossing uit te voeren. Door toevoeging van H_2SO_4 verhoogt de oppervlakteruwheid aanzienlijk, om dit te vermijden heeft men de resten van H_2SO_4 verwijderd aan de hand van "template stripping". Door de H_2SO_4 behandeling wordt de sheet resistance gereduceerd van $20000 \Omega/\text{sqr}$ naar $70.36 \Omega/\text{sqr}$ en wordt er een lichtdoorlaatbaarheid van 90 % behaald.

Als anodemateriaal kunnen er ook geleidende netwerken toegepast worden. Bij geleidende netwerken zijn er specifieke plaatsen waar er elektrische geleiding plaatsvindt en gebieden waar er licht wordt doorgelaten. Ze kunnen verder opgedeeld worden in gepatroneerde netwerken en willekeurige netwerken. Het toepassen van nanogrids via inkjet en bepaalde lithografieprocessen zijn voorbeelden van gepatroneerde netwerken.

Willekeurige netwerken zoals nanodeeltjes, nanodraden en carbon nanotubes kunnen als geschikte vervangers voor ITO worden verondersteld, maar hebben enkele nadelen. Zo zijn ze moeilijk toe te passen op grote schaal en de ruwheid die eerder aan de hoge kant is. In [59] wordt een resumé voorgesteld van de meest gebruikte willekeurige netwerken. De zilver en koper nanodraden worden hierbij naar voren geschoven als de meest interessante anodes.



Figuur 20: OLED structuur met nanodraden als anodemateriaal [61]



Figuur 21: Carbon nanotube [82]

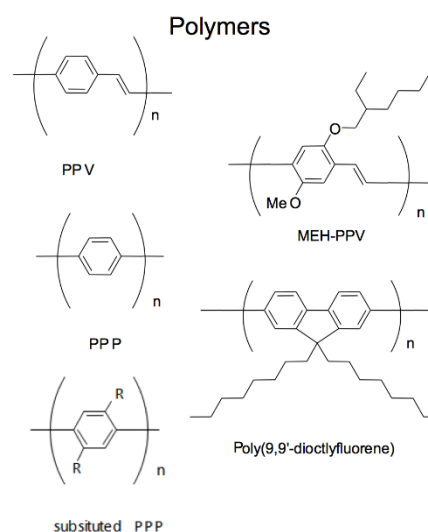
De zilver nanodraden behalen transmissies tot 85% en een sheet resistance van $13 \Omega/\text{sqr}$. Bij nanodraden is de knoopweerstand een belangrijke bijdrage aan de sheet resistance, deze weerstand die de elektronen ondervinden treedt op bij het oversteken van de zogenaamde juncties of kruispunten. De knoopweerstand kan gereduceerd worden door verwarming en elektrochemisch gloeien. De oppervlakteruwheid van onbehandelde nanodraden bedraagt rond de 100 à 200 nm. Wanneer men de nanodraden wil toepassen in OLEDs is deze hoge ruwheid cruciaal mits hierdoor lekkage of kortsluiting kan ontstaan. Het verlagen van de ruwheid kan verkregen worden door coatings of thermisch gloeien toe te passen. Bijkomend is de hechting van de nanodraden op het substraat ondermaats waardoor er een extra organische deklaag moet aangebracht worden [61]. Ondanks de uitstekende prestaties naar lichtdoorlaatbaarheid, sheet resistance en flexibiliteit moet de afweging gemaakt worden of deze vele extra behandelingen de moeite waard zijn.

Verder wordt er ook meermaals onderzoek gedaan naar het toepassen van hybridematerialen als anode om zodanig de negatieve aspecten te kunnen compenseren. In [62] wordt er bijvoorbeeld een hybride elektrode van carbon nanotubes en PEDOT:PSS voorgesteld. Door het toevoegen van PEDOT:PSS wordt er een lagere sheet resistance verkregen omwille van het opvullen van de leegtes tussen de nanotubes. In [60] is er een combinatie van PEDOT:PSS en grafeenoxide onderzocht. In vergelijking met louter PEDOT:PSS wordt er een hogere werkfunctie behaald waardoor er een verbeterde gateninjectie optreedt.

De eerstvolgende laag na de anode is de laag welke ervoor moet zorgen dat de gaten goed geïnjecteerd en getransporteerd worden naar de emissie laag. Deze laag moet daarvoor een hoge werkfunctie bezitten en voor een goede energie afstemming zorgen met de omliggende lagen. Omdat deze laag in zekere zin vereist is in de OLED-structuur is er dan ook al veel onderzoek naar gedaan. In [63] heeft men perchlooraat gedopeerde PEDOT (PEDOT-PEG) of als merknaam Aedotron toegepast als gateninjectie laag. Dit in combinatie met de PEDOT:PSS laag als gaten transport laag. Doordat Aedotron als buffer laag dient tussen ITO en PEDOT:PSS zal dit doen voorkomen dat de ITO corrosie ondervindt afkomstig van PSS. De maximale helderheid van het gefabriceerde apparaat neemt toe met 59 % zonder een lager efficiëntie te verkrijgen. Er wordt ook een verbetering in kleurzuiverheid aangegeven en het apparaat vertoont geen degradatie zelfs niet bij verhoging van de aangebrachte spanning. In de OLED-structuur wordt er een oranje polymeer gebruikt als emitterende laag, waarbij alle lagen zijn aangebracht via spincoating.

In [64] worden polythiofeen of gepolymeriseerde thiofeen films onderzocht omwille van de goede gaten transport eigenschappen, welke na warmtebehandeling onoplosbaar zijn in organische solventen. De conventionele PHT en PHOBT films zijn hierbij de meest interessante polythiophene films. De gespincoate PHOBT film verkrijgt bij hogere spanningen tevens vergelijkbare eigenschappen inzake luminantie.

De keuze van de emissie laag is vooral kleurafhankelijk en dient gekozen te worden in functie van de aangrenzende lagen om een efficiënte energie afstemming te verkrijgen. In de emissie laag treedt de recombinatie op tussen de gaten afkomstig van de anode en de elektronen afkomstig van de kathode. Onderzoek naar emissie lagen gebeurt in mindere mate aangezien deze laag weinig verliezen genereert. Enkele polymeren die gebruikt worden als emissie laag worden hieronder afgebeeld.



Figuur 22: Polymeren emissielagen [65]

Aan de kathode-zijde wordt er in de meeste gevallen een elektroneninjectielaag gecombineerd met de kathode. Als elektroneninjectielaag worden er materialen gebruikt met een lage werkfunctie zodoende dat de elektronen goed geïnjecteerd kunnen worden. In het geval van een bottom-emitting OLED moet de kathode een goede geleidbaarheid bevatten en een goede reflectie genereren zodat het licht wordt teruggekaatst.

In [66] wordt er vermeld dat metalen met een lage werkfunctie zoals lithium, calcium en magnesium als ideale kathode/gateninjectielagen combinatie kunnen beschouwd worden. Naar toepassing in OLEDs zijn deze materialen helaas weinig betrouwbaar door het sterk interagerend gedrag met de omgeving. Hierdoor wordt er in de meeste gevallen aluminium of zilver als kathode gebruikt. Deze metalen bezitten helaas een hoge werkfunctie waardoor dit voor een slechte elektroneninjectie zorgt. In dit geval is men genoodzaakt om een elektroneninjectielaag toe te voegen.

In [67] en [66] wordt aluminium als kathode gebruikt en vervolgens lithium-quinolate (LiQ) en lithiumfluoride (LiF) als elektroneninjectiemateriaal toegepast. Deze materialen kunnen als isolerend beschouwd worden waardoor ze een tweede functie vervullen, namelijk de stabiliteit van de aangrenzende lagen verhogen.

In [68] wordt er alsook een lithiumfluoride (LiF) bufferlaag toegepast als elektroneninjectielaag. Dit in combinatie met een zilver (Ag) kathode, waarbij een verbeterde elektroluminescentie efficiëntie en helderheid verkregen wordt.

2.6 Gatinjectielaag

Uit de literatuurstudie is af te leiden dat er veelvuldig onderzoek wordt uitgevoerd op anodematerialen en bufferlagen. Door het veelvuldig onderzoek naar vervangers voor het anodemateriaal ITO kunnen we constateren dat het moeilijk is om hierbij nog een noemenswaardige verbetering aan toe te voegen. In de literatuur zijn al goede anodelagen geproduceerd maar deze vragen zeer specifieke en ingewikkelde processen. In het IMO-IMOMECE wordt er eveneens gewerkt met commerciële ITO-stalen als anodemateriaal, wat interessant is naar industrialisering toe.

Onderzoek naar mogelijke vervangers als kathode gebeurt in mindere mate omdat we uit de literatuur kunnen afleiden dat er minder strenge eisen gesteld worden aan deze laag. Zo hoeft deze laag bijvoorbeeld niet transparant te zijn.

Voor de emissielaag die kleurafhankelijk gekozen wordt gebruikt men aan het IMO-IMOMECE. Super Yellow, dewelke een commerciële inkt is

De meeste bufferlagen hebben als functie het blokkeren, injecteren of transporteren van gaten of elektronen. Doordat wij slechts weinig ontwikkelingen betreffende de gatinjectielaag konden terugvinden besloten wij deze te onderzoeken. Als gatinjectielaag wordt er over het algemeen, net zoals in het IMO-IMOMECE, PEDOT:PSS toegepast omwille van het feit dat dit een commerciële inkt is die zeer goede eigenschappen bezit. Echter heeft PEDOT:PSS ook verschillende nadelen waardoor wij als extra bijdrage aan deze thesis een waardig vervanger hiervoor toepassen. Uit de literatuur komen metaaloxides aan bod als een alternatief voor PEDOT:PSS. Omdat men in het IMO-IMOMECE reeds enige ervaring heeft met het metaaloxide molybdeentrioxide (MoO_3) leek het een opportuniteit om deze toe te passen en te vergelijken met PEDOT:PSS.

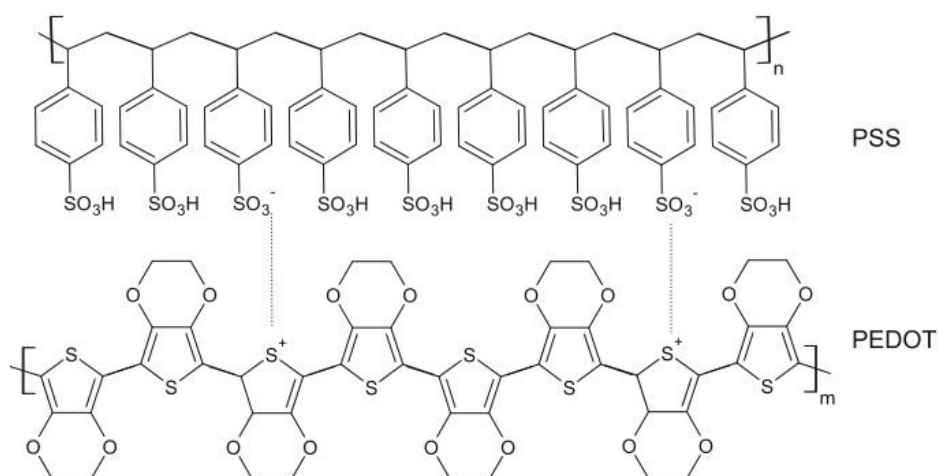
2.6.1 PEDOT:PSS

Zoals eerder aangehaald is "PEDOT:PSS" het huidige materiaal dat toegepast wordt als gatinjectielaag. Om een vergelijking te maken met het vervangend materiaal is het essentieel om de eigenschappen, voor- en nadelen van PEDOT:PSS op te sommen. PEDOT:PSS kent zijn oorsprong van het geconjugeerde polymeer PEDOT.

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) of als merknaam PEDOT is een bekend geconjugeerd polymeer mede door zijn goede geleidbaarheid van 1000 S/cm en zijn eenvoud in verwerking. In de literatuur is terug te vinden dat "PEDOT" mogelijk zijn naam te danken heeft aan de letterlijke betekenis in het Fins "beesten" [69].

Het grootste nadeel van PEDOT is dat het een onoplosbaar polymeer is. Hierdoor werd er een poly-elektrolyt genaamd polystyreensulfonaat (PSS) toegevoegd om een oplosbaar polymeer te verkrijgen [70].

Dit werd mogelijk gemaakt door polymerisatie van de thiofeen gebaseerde PEDOT bestaande uit een aromatische ring van 4 koolstofatomen en een zwavelatoom in een waterige oplossing en PSS te gebruiken als een oxidant. Hierdoor is de PEDOT geoxideerd en ontvangt het een positieve lading wat ervoor zorgt dat het geleiding toestaat. PSS levert het zogenaamde tegenion en houdt PEDOT verspreid zodat PEDOT:PSS op te vatten is als een zeer stabiel complex [5].



Figuur 23: Chemische structuur PEDOT:PSS als complex systeem [70].

Het uiteindelijke mengsel PEDOT:PSS ontwikkeld door Bayer AG is een interessante transparante halfgeleider door zijn goede filmeigenschappen inzake transmissie, chemische stabiliteit en hoge elektrische geleidbaarheid van 10 S/cm.

De hoge geleidbaarheid in het vlak is te verklaren door lamelachtige aangrenzende PEDOT-vezels, waarbij de vezels horizontaal zijn gescheiden door sterkere ingesloten PSS gebieden. De hoge geleidbaarheid in verticale richting kan worden beschreven als het variërend springen van PEDOT-vezel naar PEDOT-vezel. De geleidbaarheid kan nog enigszins verhoogd worden door additieven toe te voegen zoals ethyleenglycol, dimethylsulfoxide (DMSO) of sorbitol. Deze additieven zorgen ervoor dat de fase scheiding van PSS bevorderd wordt door de PSS-concentratie te verminderen tussen geleidende PEDOT-gebieden. De additieven realiseren ook een verhoogde interactie tussen de PEDOT ketens [5].

PEDOT:PSS wordt voornamelijk gebruikt als transparante geleider in polymeerfilms. In de beginperiode werd het vooral gebruikt als antistatische coating in fotografische films en als elektrodemateriaal voor condensatoren [71].

Naar de toepasbaarheid van OLEDs toe is PEDOT:PSS een alom gebruikte stof. PEDOT:PSS kan namelijk gebruikt worden in OLEDs om 2 functies te vervullen. Enerzijds is het mogelijk om PEDOT:PSS te gebruiken als gateninjectielaag, waarbij de functie van de laag bestaat uit het injecteren van gaten van de anode naar de emissielag. De functie van PEDOT:PSS uit zich hierbij door het meest gebruikte anodemateriaal ITO af te vlakken.

Anderzijds kan PEDOT:PSS mede dankzij zijn hoge geleidbaarheid gebruikt worden als anodemateriaal. Wanneer men PEDOT:PSS als anode wil gebruiken moet men opteren om de hoge geleidende PEDOT:PSS te gebruiken mits deze additieven bevat waardoor er een hogere geleidbaarheid verkregen wordt [72].

Samengevat heeft PEDOT:PSS tal van voordelen en nadelen waarmee rekening moet worden gehouden:

Voordelen

- Bescherming van de actieve laag tegen diffusie door aanwezigheid van zuurstof in ITO.
- Lage werkfunctie van 5,2 eV
- Voorkomen van anode recombinitie.
- Afvlakking van de anode.
- Goede hechtingseigenschappen op een substraat.

Nadelen

- Sterk zuur wat leidt tot corrosie van de anode.
- Aantrekking van vocht (hygroscopisch gedrag) wat leidt tot instabiliteit op lange termijn.
- Slechte gateninjectie bij blauwe en groene emitters door een mismatch aan energieniveaus.

2.6.2 Molybdeentrioxide (MoO₃)

Als vervanger voor PEDOT:PSS wordt het metaaloxide molybdeentrioxide (MoO₃) toegepast als gateninjectie materiaal. Hieronder worden de verschillende voor- en nadelen ten opzichte van PEDOT:PSS weergegeven.

Molybdeen, elementnummer 42 van het periodiek systeem staat vooral bekend als een element met een hoge smeltemperatuur van 2623 °C. Dit samen met zijn lage uitzettingscoëfficiënt en goede materiaaleigenschappen wordt dit element vaak toegepast in legeringen. Molybdeen gebaseerde legeringen bezitten een unieke combinatie van eigenschappen zoals een hoge sterkte bij hogere temperaturen, een hoge hardheid, goede lasbaarheid en een betere bestendigheid tegen corrosie [73].

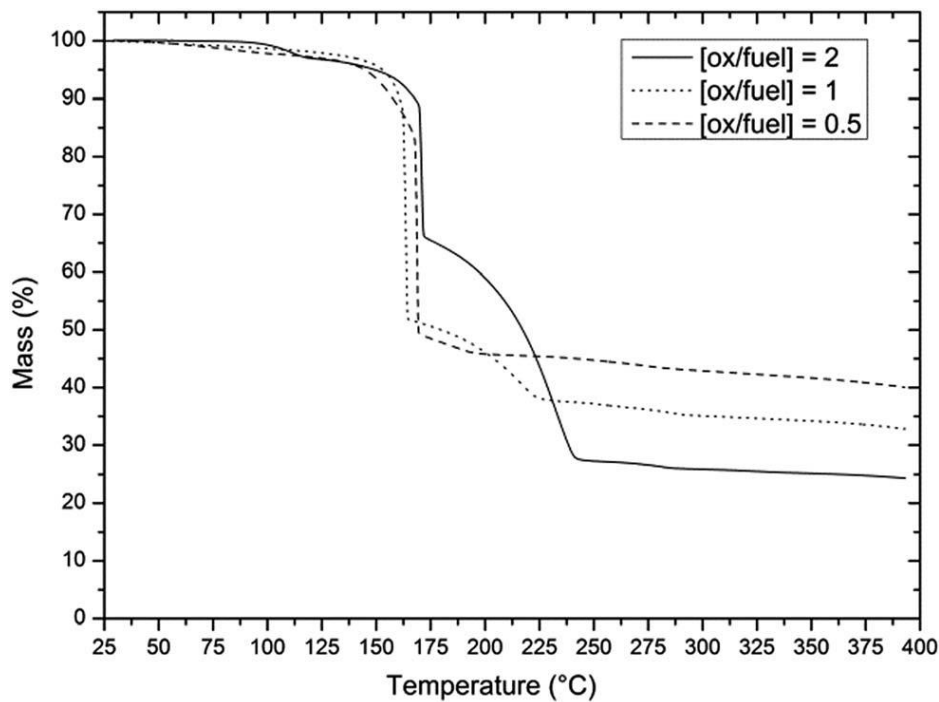
Molybdeen bezit oxidatiegetallen van -II tot VI waardoor er meerdere oxides kunnen gevormd worden. Het meest toegepaste en onderzochte oxide van molybdeen door zijn stabiele bandstructuur en oxidatieproces is MoO₃ [74].

De huidige geproduceerde OLEDs gebruikmakend van PEDOT:PSS als gateninjectielaag zijn gelimiteerd door de relatief lage werkfunctie van 5,2 eV en andere negatieve aspecten. Uit de literatuurstudie is aangetoond dat metaaloxiden zoals molybdeentrioxide (MoO₃), wolframtrioxide (WO₃) en vanadiumpentaoxide (V₂O₅) kunnen dienen als efficiëntere gateninjectielagen voor organische elektrische apparaten [75]. De verbetering wordt vooral toegeschreven aan de afname van de potentiaalsprong tussen anode en de emissielaag, welke het gevolg is van een gunstige energieniveau afstemming tussen de anode, de gateninjectielaag en de emissielaag. Dit is te wijten aan de hoge werkfunctie van 6,2 eV van MoO₃ waardoor er minder energie vereist is om ladingen te verwijderen of toe te voegen [76].

Bijkomende voordelen van MoO₃ in tegenstelling tot PEDOT:PSS zijn de betere stabiliteit op lange termijn en de niet toxische aard waardoor het de omliggende lagen niet aantast [77].

Om MoO₃ te introduceren als gateninjectie materiaal in de huidige OLED-structuur is er een geoptimaliseerde oplossing van MoO₃ vereist. Deze optimalisatie werd reeds door de afdeling chemie van de UHasselt bestudeerd en vervolgens toegepast. De MoO₃ oplossing wordt verkregen door een molybdeen precursor oplossing van 0,05 M te prepareren in methanol. Om ervoor te zorgen dat de condensatie goed verloopt en alle onzuiverheden verwijderd worden is het voor oxideoplossingen vereist dat er een warmtebehandeling boven de 500 °C plaatsvindt. Deze vereiste hoge temperatuur brengt problemen met zich mee wanneer men MoO₃ als functionele film wilt deponeren op flexibele substraten. Om deze hoge temperatuur te omzeilen wordt er een interne verbranding opgewekt door een oxidatie reactiemechanisme te laten plaatsvinden. Om het reactiemechanisme te verkrijgen kunnen nitraten worden toegevoegd. Bij het prepareren van de MoO₃ oplossing wordt hiervoor ammoniumnitraat verwerkt in het precursor systeem [77].

De interne verbranding is vooral bewezen bij poeders, naar toepassing in dunne films is men nog niet 100 % zeker of de verbranding effectief optreedt. Bij toepassing in dunne films ontstaat er namelijk een ander evenwicht in warmtedissipatie in vergelijking met poeders. In onderstaande figuur is merkbaar dat meer dan 50 % van de initiële laag verwijderd wordt door de interne verbranding en dat er toch een voldoende hoge temperatuur vereist is om er zeker van zijn dat er geen restproducten overblijven in de afgezette laag.



Figuur 24: Massa afname door interne verbranding op 165°C [77]

Door het toepassen van de interne verbranding bestaat de nodige warmtebehandeling uit verschillende stappen. Allereerst moet er gedurende 2 minuten verwarmd worden op 80 °C om ervoor te zorgen dat het solvent methanol met een kookpunt van 64,7 °C verwijderd wordt. Vervolgens moet er 2 minuten verwarmd worden op 200 °C zodat de interne verbranding in het ideale geval bij 160 °C kan starten. Tenslotte wordt er nog een warmtebehandeling van 300°C uitgevoerd om er zeker van te zijn dat alle onzuiverheden verwijderd worden [77].

Om inzicht te krijgen of MoO₃ een interessante vervanger van PEDOT:PSS kan zijn worden de verschillende voor- en nadelen van MoO₃ hieronder opgesomd t.o.v. PEDOT:PSS.

Voordelen

- Hoge werkfunctie van 6,2 eV
- Betere stabiliteit op langere termijn
- Vertoon geen zurig gedrag waardoor het de aangrenzende lagen niet aantast

Nadelen

- Hoge brekingsindex

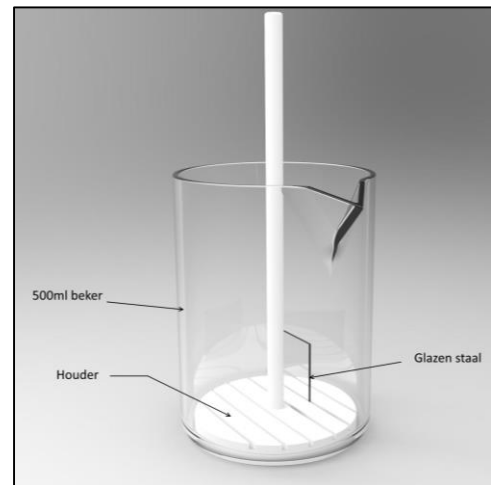
3 Spincoaten PEDOT:PSS

Het spincoaten van PEDOT:PSS wordt al enkele jaren gedaan op IMO-IMOMEC voor onderzoek rond OLEDs en organische zonnecellen. Het zal dus dienen als een referentie voor alle karakterisatietechnieken om noemenswaardige verbeteringen vast te kunnen stellen. Voor het aanbrengen van PEDOT:PSS zijn we als volgt te werk gegaan.

3.1 Voorbereidingen

Allereerst werden alle glazen substraten proper gemaakt om contaminaties te vermijden. Aangezien de laagdikte van deze lagen vele malen kleiner is dan een stofdeeltje of andere onzuiverheden kunnen deze het aanbrengen van de laag sterk verstoren. Het schoonmaak proces verloopt als volgt:

- De glazen stalen worden in een houder geplaatst
- De houder met stalen wordt in een beker geplaatst
- De beker met houder en stalen wordt gevuld met een zeepoplossing en wordt gedurende 30 min. in een ultrasoonbad geplaatst.
- De zeepoplossing wordt afgegoten en vervangen door gedemineraliseerd water en opnieuw wordt de gevulde beker in het ultrasoonbad geplaatst, nu voor 10 min.
- Het water wordt afgegoten en de beker wordt gevuld met aceton. De beker gaat dan terug 10 min. het ultrasoonbad in.
- De aceton wordt verwijderd uit de beker en in een solventen deponeertank gegoten.
- De beker wordt een laatste maal aangevuld, deze keer met IPA of 2-propanol. Dit wordt ook gedurende 10 min. in het ultrasoonbad geplaatst.
- De stalenhouder wordt uit de beker gehaald en één voor één worden de stalen uit de houder gehaald en droog geblazen met N₂.
- De stalen worden vervolgens in speciale houders geplaatst, deze worden ook wel “wafer trays” genoemd.



Figuur 25: Cleanen van glazen staal in beker

Dit is een standaardprocedure die gevolgd wordt voor het voorbereiden van substraten en dient om zoveel mogelijk organische restanten te verwijderen. De standaardafmetingen van een substraat dat gebruikt wordt voor de productie van OLEDs is 1 inch op 1 inch.

De glazen stalen krijgen na de schoonmaakprocedure een extra behandeling van UV-ozon voor verwijdering van eventuele resten van chemicaliën. Ook verbetert de behandeling de hechtingseigenschappen van het glas. Vóór het deponeren van de laag wordt elk staal 30 min. behandeld met UV-ozon. Normaliter is 15 min. voldoende om een goede hechting te bekomen. Het is echter tot onze aandacht gebracht dat de UV-lamp ook voldoende tijd nodig heeft om op te warmen, vandaar de 30 min.

3.2 Spincoatproces

De PEDOT:PSS wordt voorgefilterd met een 1 μm filter om eventuele klonters en stabilisatoren eruit te halen. Hierna volgt een 2^{de} fijnere filtering met een filter van 0,45 μm . Deze filter blijft erna ook op de spuit bevestigd bij het spuiten van de oplossing op het substraat om meer weerstand te ondervinden wat het doseren gemakkelijker maakt.

Het exact gebruikte type PEDOT:PSS is de Heraeus CLEVIOS P VP AI 4083. Het staal wordt ten alle tijden gehanteerd met een pincet.

De gebruikte spincoater betreft de Laurell WS-400BX-6NPP/LITE. Vóór het spincoaten moet allereerst de vacuümpomp en de voeding voor het display aangezet worden. Handmatig plaatsen we de gevulde spuit met filter boven de voorziene opening. Indien de nodige instellingen gemaakt zijn, kunnen we starten met druk uit te oefenen op de spuit. Deze druk blijven we aanhouden tot de druppels uitvloeien in een cirkel die net niet aan de randen van het staal rijkt. Zodra dit het geval is starten we de draaibeweging en wachten we tot het programma doorlopen is.



Figuur 26: Spincoatproces

De volgende parameters kunnen ingesteld worden :

- Tijd
- Toerental
- Versnelling

Deze parameters hebben allemaal invloed op de laagdikte en ruwheid van de laag. Maar niet elke parameter oefent evenveel invloed uit op de ruwheid en of laagdikte, de mate van invloed wordt voornamelijk bepaald door de gebruikte stof. De standaard gehanteerde parameters voor het verkrijgen van een laagdikte van 35nm zijn aangegeven in onderstaande tabel.

Tabel 1: Parameters spincoater PEDOT:PSS

| Grootheid | Waarde | Eenheid |
|-------------|--------|-----------|
| Toerental | 3500 | omw/min |
| Versnelling | 3080 | omw/min/s |
| Tijd | 40 | min |

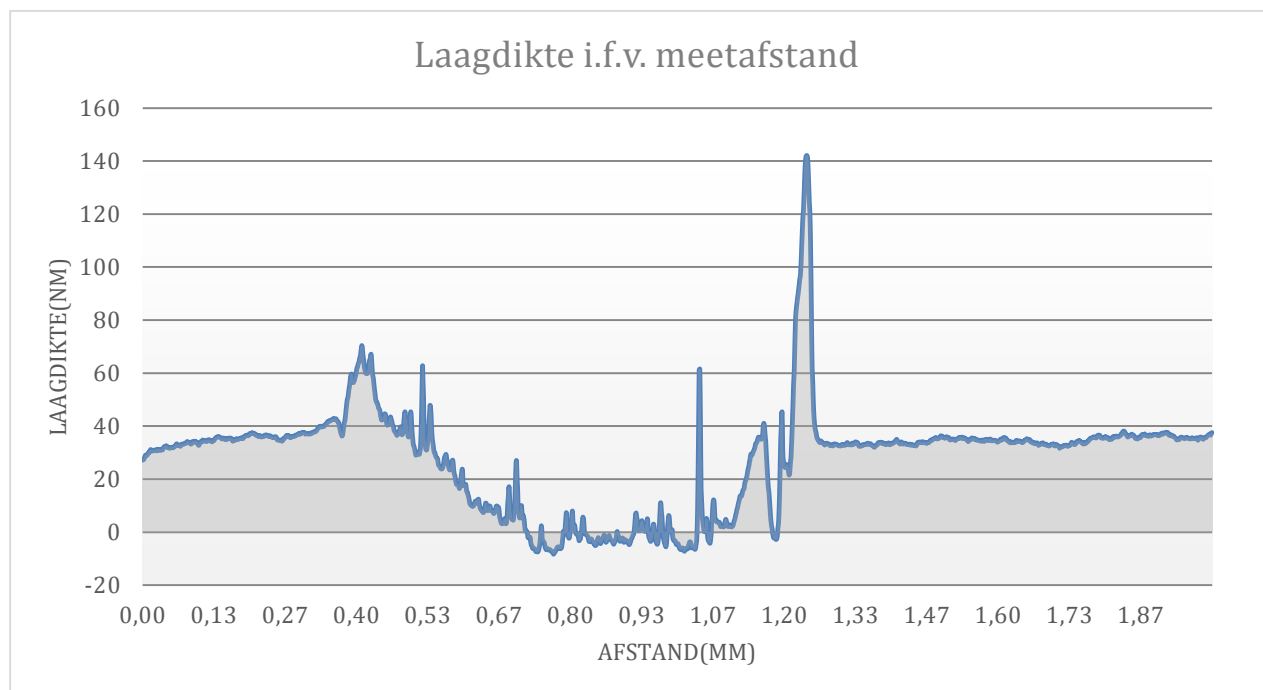
3.3 Nabehandeling

Tijdens het spincoaten verdampt een deel van de solventen uit de oplossing. Maar om te garanderen dat alle solventen niet meer in de laag aanwezig zijn wordt een thermische nabehandeling uitgevoerd. Voor PEDOT:PSS wordt een nabehandeling van 10 min. uitgevoerd op een verwarmingselement dat ingesteld staat op 120 °C. De nabehandeling vindt plaats in een N₂ bioveiligheidskast om degradatie door zuurstof te voorkomen.

Zoals eerder aangegeven gedraagt PEDOT:PSS zich als een licht zuur wat de indiumtinoxide (ITO) laag kan aantasten. Het is aangetoond dat de tijd tussen het starten van het spincoaten en de nabehandeling zo kort mogelijk moet zijn om zoveel mogelijk aantasting van de ITO-anode te voorkomen [78].

3.4 Karakterisatie

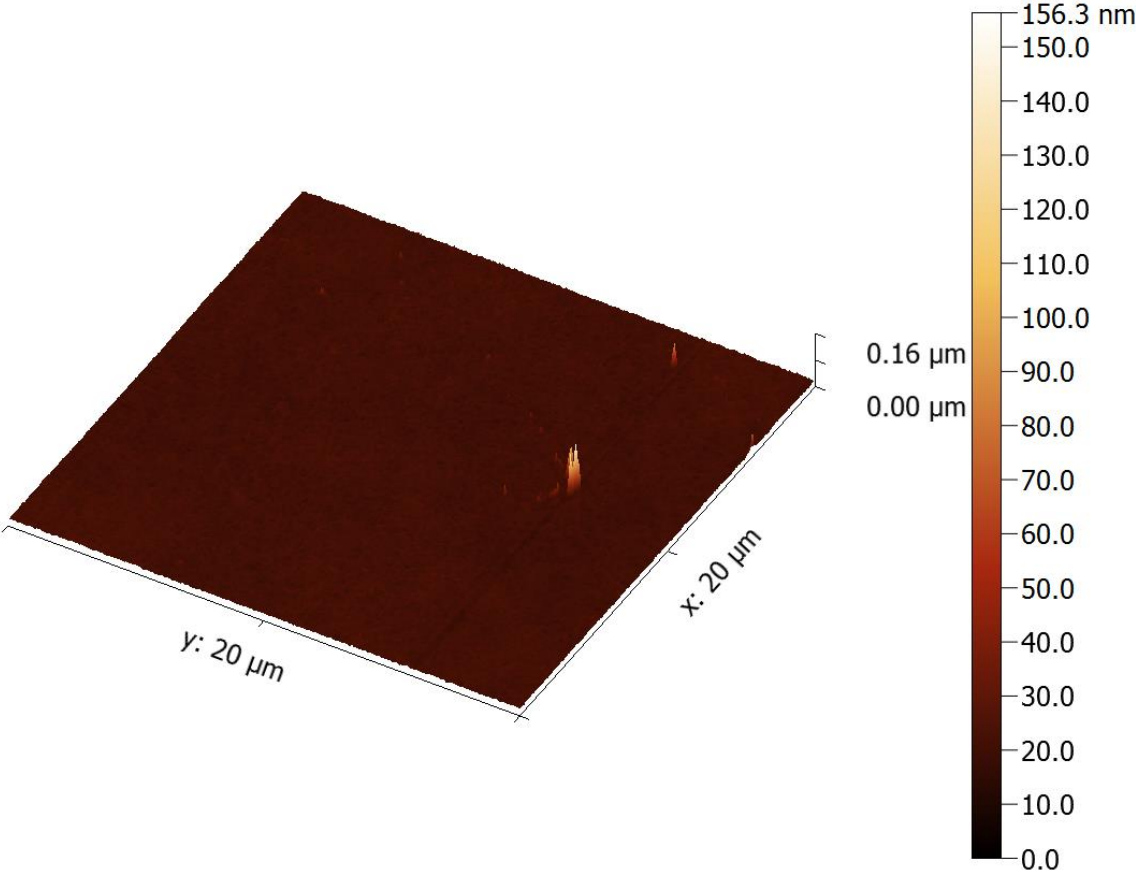
Als verificatie van de laagdikte en ruwheid die verkregen wordt m.b.v. bovenstaande parameters zijn er enkele stalen geproduceerd en vervolgens nagemeten. De gekozen verificatietechnieken zijn profielmetingen en AFM. Profielmetingen zijn hoofdzakelijk bedoeld om een eerste indicatie te geven waarbij AFM als bevestiging wordt gebruikt. Aangezien het spincoatproces een homogene laag over het hele substraat aanbrengt moeten er lijnen met een gepast solvent getrokken worden in de laag om hoogteverschillen te kunnen meten. De gebruikte profielmeter is een Bruker Dektak XT met een naald van 2 µm.



Figuur 27: Profielmeting gespincoate PEDOT:PSS

Op de meting is merkbaar dat het meten van zulke dunne lagen niet altijd vanzelfsprekend is. Deze diktes liggen veruit op de grens van wat meetbaar is met een profielmeter, maar het geeft een snelle indicatie. Om het resultaat toch betrouwbaar te houden wordt daarom uitgemiddeld over meerdere metingen. Het hoogteverschil tussen het dal en de hoogste stabiele waarde bepaalt de laagdikte. Vooral als een hoog dynamisch meetbereik vereist is, wordt het moeilijk om reproduceerbare resultaten te krijgen. Vandaar ook de hoge piek op meetafstand 1,2 mm. De meetafstand houden we beperkt tot 2 mm omdat indien we de afstand vergroten, eventuele afwijkingen in het substraat het resultaat meer zouden beïnvloeden.

Op een glazen substraat met ITO en gespincoate PEDOT:PSS zijn AFM metingen uitgevoerd waarbij een ruwheid van 1,26 nm is gehaald. Een kleine contaminatie is te zien die een piekhoogte van 156 nm geeft.



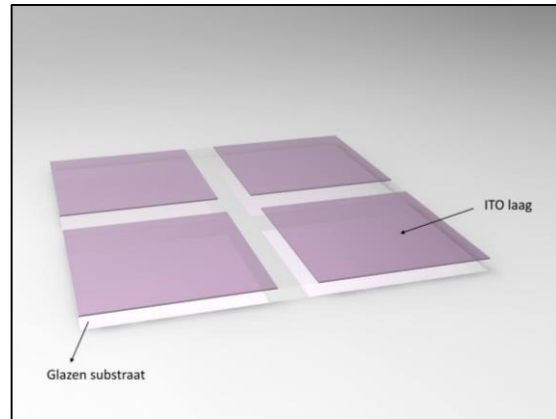
Figuur 28: 3D AFM-beeld van gespincoate PEDOT:PSS

3.5 OLEDs gespincoate PEDOT:PSS

Om de “luminous efficiacy” en “luminous flux” te kunnen meten is het vereist om een volledige OLED op te bouwen. Deze 2 factoren schetsen een beeld van de algemene efficiëntie betreffende de OLED. Om een volledige OLED te fabriceren gebruiken we glazen substraten met ITO als anode. Deze substraten met ITO worden aangekocht en zijn gepatroneerd in 4 kleine vierkantjes die elk als OLED kunnen functioneren. Over het volledige staal wordt vervolgens de PEDOT:PSS gespincoat volgens bovenstaande parameters.

Als emissie laag wordt de zogenaamde “Super Yellow” op de PEDOT:PSS laag gespincoat in de bioveiligheidskast. Gevolgd door het thermisch opdampen van het calcium en aluminium topcontact.

Deze handelingen worden uitgevoerd in nauwe samenwerking met de onderzoekers van IMO-IMOMEK.



Figuur 29: ITO staal

Voor het spincoaten van de “Super Yellow” zijn onderstaande parameters gehanteerd.

Tabel 2: Parameters spincoater Super Yellow

| Grootheid | Waarde | Eenheid |
|-------------|--------|-----------|
| Toerental | 1000 | omw/min |
| Versnelling | 500 | omw/min/s |
| Tijd | 60 | min |

Deze parameters resulteren in een laagdikte van 80nm voor “Super Yellow”. Het thermisch opdampen levert respectievelijk lagen op van 30nm en 80nm voor de calcium en aluminium.

4 Spraycoaten PEDOT:PSS

Het gekozen productieproces wordt hieronder uitgewerkt voor PEDOT:PSS. Dit productieproces is het ultrasoon spraycoatproces zoals reeds eerder aangegeven.

4.1 Voorbereidingen

De voorbereidingen betreffende het schoonmaken en het toepassen van de UV-ozon behandeling op de stalen gebeurt volgens de standaardprocedure die eerder werd aangetoond bij het spincoaten. Vanaf het single layer sproeipatroon is er gebruik gemaakt van kleinere stalen, hierdoor nam de hoeveelheid van de te behandelen stalen toe.

De gebruikte oplossing voor het spraycoaten komt voort uit de literatuur[79], waarbij we een verhouding hanteren zoals aangegeven in onderstaande tabel.

Tabel 3: Spraycoatoplossing PEDOT:PSS

| |
|---------------------------|
| 19,7 vol% PEDOT:PSS |
| 6,0 vol% H ₂ O |
| 73,0 vol% Isopropanol |
| 1,3 vol% Ethyleen glycol |

De samenstelling van de oplossing heeft veel invloed op het gedrag bij verwerking als bij de eigenschappen van de uiteindelijke laag. Meestal bestaat een oplossing voor het spraycoatproces uit solventen met een verschillend kookpunt. Het gedrag van PEDOT:PSS inzake morfologie en conductiviteit wordt sterk bepaald door de gebruikte solventen.

In de literatuur [70],[79] worden vaak solventen zoals isopropanol, water, ethyleen glycol, N-methylpyrrolidone (NMP), sorbitol gebruikt. Elk van deze solventen vervult een specifieke rol in de uiteindelijke oplossing. Solventen zoals sorbitol, NMP en ethyleen glycol worden toegevoegd om de geleidbaarheid van PEDOT:PSS te verhogen. Daarnaast heeft ethyleenglycol ook een hoog kookpunt rond de 200 °C wat zorgt voor een goede vloeijing van de oplossing tijdens verwerking. Water en isopropanol worden eerder gebruikt als verdunnende solventen. De concentratie mag namelijk ook niet te groot zijn om ultradunne filmen te kunnen deponeren.

Algemeen kan gesteld worden dat de meeste goede oplossingen voor het spraycoatproces solventen bevatten met verschillende kookpunten. Het vervaardigen van goede oplossingen voor het spraycoatproces vraagt veel onderzoek door het groot aantal variabelen.

4.2 Spraycoatproces

De spraycoater die ter beschikking staat voor het deponeren van de dunne films is een SONOTEK ExactaCoat. Zoals eerder aangegeven is het mogelijk om op flexibele wijze functionele coatings aan te brengen.

Het is in essentie een XYZ-tafel met een ultrasoon sproeikop ondergebracht in een behuizing. Deze XYZ-tafel wordt aangedreven d.m.v. stappenmotoren die m.b.v. de software geprogrammeerd en aangestuurd worden.

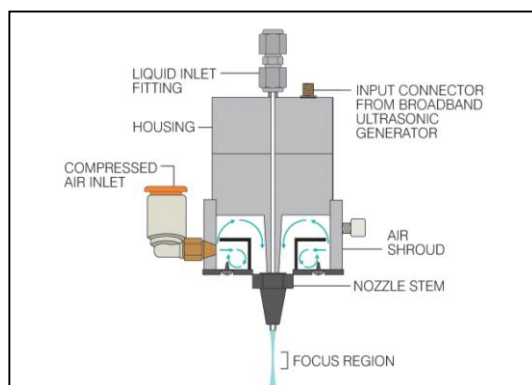
Een gasdichte spuit wat een oplossing bevat kan aangebracht worden in een daarvoor voorziene houder. In deze houder zit ook een stappenmotor ingewerkt die een spindel aandrijft waardoor de spuit met hoge nauwkeurigheid ingedrukt kan worden. De mate van draaisnelheid van de spindel bepaalt het debiet dat door de sproeikop vloeit en op het substraat terecht komt.



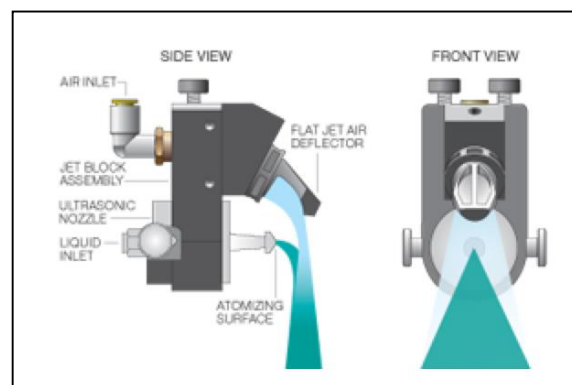
Figuur 30: Ultrasoon spraycoater [83]

Onder de XYZ-tafel is ook een verwarmingselement terug te vinden. Hiermee kan een deel van de gebruikte solventen in de oplossing verdampen bij het neerkomen op het substraat, om te veel vloeïng te voorkomen. De gehanteerde temperatuur tijdens het fabriceren van een laag is cruciaal voor het verkrijgen van een bepaalde ruwheid en morfologie.

Normaliter is de spraycoater uitgerust met 2 verschillende sproeikoppen. Een zogenaamde "Impact" voor het ultrasoon spraycoaten van grotere oppervlaktes en een "Accumist" voor het fijnere patroneren. Helaas was de Impact sproeikop defect bij aanvang van de thesis waardoor we genoodzaakt waren met de Accumist sproeikop te werken. Dit betekent praktisch dat het niet mogelijk is om een substraat van standaard grootte voor OLEDs in één keer volledig te bedekken.



Figuur 32: Accumist sproeikop [45]



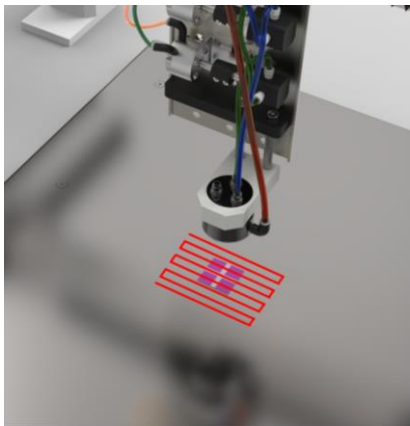
Figuur 31: Impact sproeikop [85]

De machineparameters die mogelijk hun invloed hebben op dikte, ruwheid en morfologie van een gedeponeerde laag zijn de volgende:

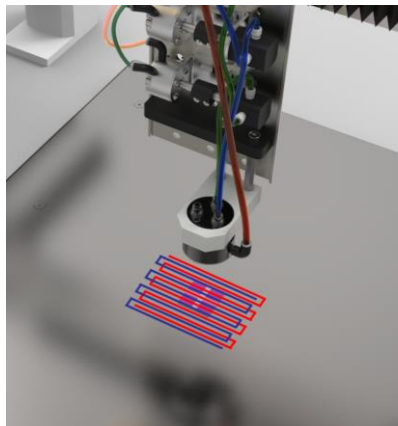
- Snelheid; de snelheid waarmee de sproeikop over het substraat beweegt.
- Debiet; het debiet dat door de sproeikop vloeit.
- Hoogte; de hoogte van de sproeikop t.o.v. het substraat.
- Sproeipatroon; de manier waarop de sproeikop het volledige substraattooppervlak vult.
- Temperatuur; de temperatuur ingesteld op het verwarmingselement.
- Vermogen; het vermogen toegekend voor het ultrasoon opdelen van de druppels.
- Accumist; het debiet aan stikstof dat de sproeistraal geleidt.

Eerst en vooral testen we welke parameters vereist zijn voor het verkrijgen van een continu straal. Er moet ook genoeg vermogen naar de ultrasoon werking van de sproeikop gaan aangezien deze een variatie aan debieten moet kunnen verwerken. Een vermogen van 3 W is gebleken voldoende te zijn voor het spraycoaten van deze oplossing. Ook een accumist instelling van 1,60 psi bleek een goede waarde te zijn voor een goede straal.

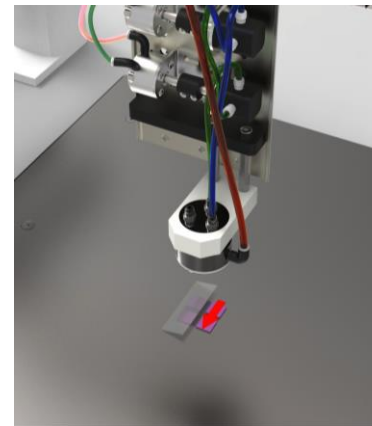
Om overzichtelijk te werk te gaan hebben we 3 mogelijke sproeipatronen bedacht en getest die mogelijk gunstig zijn met de Accumist sproeikop. Elk van deze sproeipatronen beoogt daarbij verschillende mogelijkheden.



Figuur 33: Multi-track



Figuur 34: Multi-layer



Figuur 35: Single layer

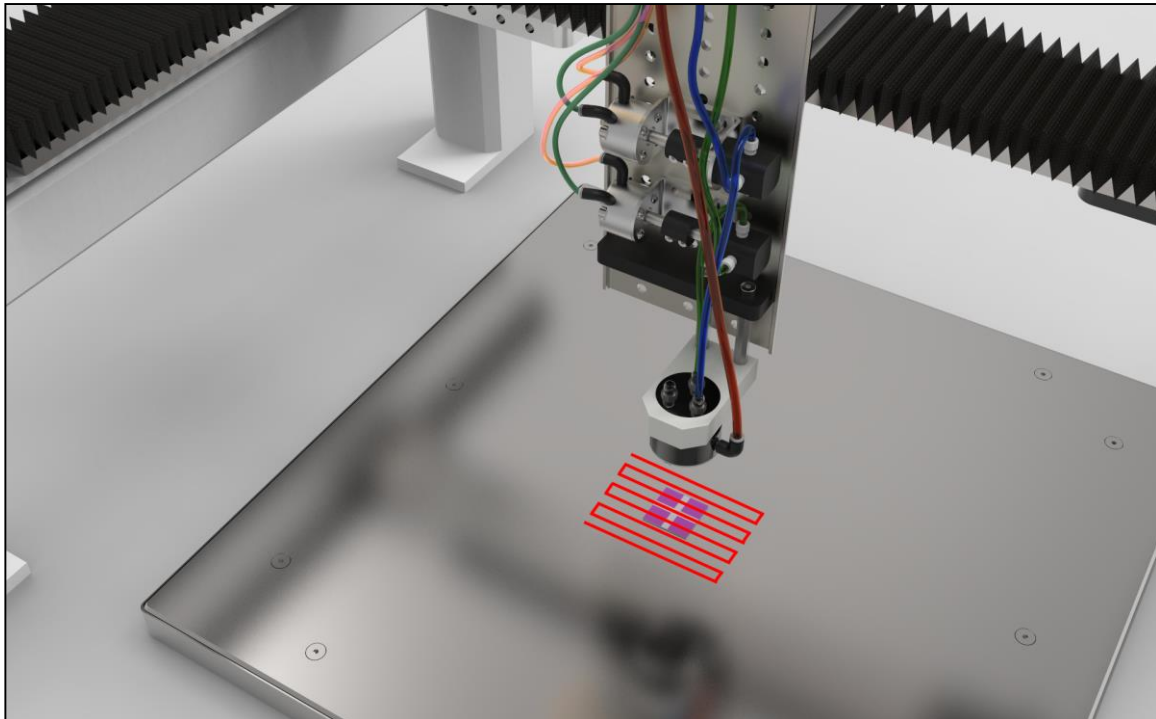
4.3 Nabehandeling

Na het produceren van de stalen wordt er eveneens een warmtebehandeling van 120 °C gedurende 10 min. in de bioveiligheidskast uitgevoerd. In tegenstelling tot het spincoaten van PEDOT:PSS worden hierbij de verschillende solventen met hoge kookpunten alsnog verwijderd.

4.4 Karakterisatie

4.4.1 Multi-track

Doordat we slechts een beperkte straaldiameter hebben zijn we genoodzaakt om m.b.v. meanders het volledige oppervlak van het substraat te vullen. Het gebruik van afzonderlijke banen brengt een extra parameter met zich mee, namelijk de afstand tussen banen, voortaan zullen we deze aangeven als spatie. De spatie tussen de banen bepaalt hoeveel de banen elkaar overlappen. Merk op dat het besproeid oppervlak groter is dan het glazen substraat. Dit is gedaan zodat de bochten die de spraycoater moet nemen niet voor materiaal ophopingen gaan zorgen. Het is ook een betere benadering van de situatie die zich zou voordoen bij lopende band massaproductie.



Figuur 36: Multi-track sproei patroon

Eerste testen met het variëren van de hoogte geven aan dat de invloed hiervan niet meetbaar is met profilometrie. Het beste staal inzake ruwheid en laagdikte met deze sproei structuur op een glazen substraat werd geproduceerd m.b.v. onderstaande parameters.

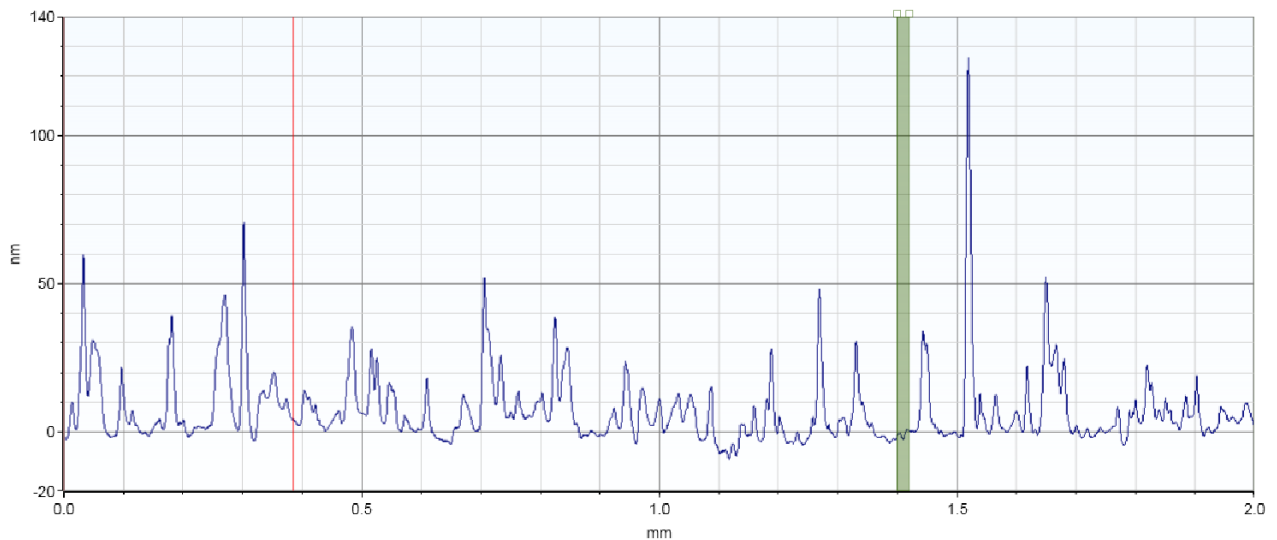
Tabel 4: Parameters spraycoater multi-track PEDOT:PSS

| | |
|--------------|-------------|
| Temperatuur: | 50 °C |
| Snelheid: | 100 mm/s |
| Debiet: | 0,35 ml/min |
| Spatie: | 4 mm |
| Hoogte: | 70 mm |

Met deze parameters is een ruwheid van ± 14 nm en een laagdikte van ± 32 nm bereikt. Ook de standaarddeviatie op de laagdikte en ruwheid is maximaal 1 nm, waardoor het als een zeer homogene laag bestempeld kan worden. Een microscopiebeeld hiervan kan teruggevonden worden in bijlage A.

Bij het variëren van de parameters is het nastreven van de benodigde laagdikte als prioriteit gesteld. Door het complexe reologisch gedrag van PEDOT:PSS is de ruwheid ook afhankelijk van de laagdikte. Het is dus enkel relevant om ruwheden van lagen met eenzelfde laagdikte rond de 30-35 nm te vergelijken.

De snelheid van de sproeikop hebben we meestal op 100 mm/s gehouden. Dit omdat een snelheidsreductie naar 75 mm/s al bij zeer lage debieten te dikke lagen gaf. Een snelheid boven 100 mm/s zorgt snel voor een onregelmatige straal wat ook mogelijk de dekking kan beïnvloeden. Een test op een snelheid van 75 mm/s gaf ook aan dat er geen meetbare verschillen zichtbaar waren inzake ruwheid.



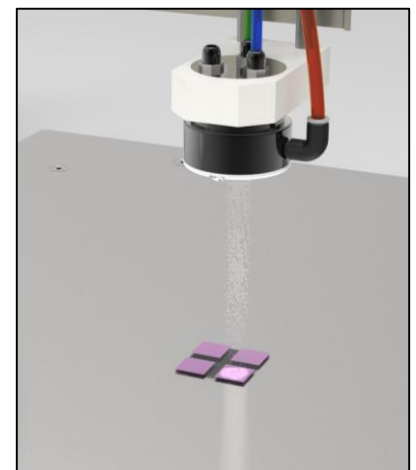
Figuur 37: Profielmeting waarbij ruwheid de laagdikte bepaalt

Dit is het profiel van een profielmeting waarop duidelijk te zien is dat de ruwheid in feite de laagdikte bepaalt. Het geeft een sterke indicatie dat we geen homogene laag hebben, maar eerder individuele eilandjes. Alle eilandjes kunnen wel verbonden zijn met elkaar maar de laagdikte is daarom niet overal constant. De microscopiebeelden bevestigen dit ook.

Het “multi-track” sproeipatroon brengt een extra moeilijkheid met zich mee. Doordat de meeste oppervlakte karakterisatietechnieken beperkt zijn in meetafstand, is het een uitdaging om variaties in de laagdikte over een langere afstand zichtbaar te maken. Zo heeft de profielmeter een betrouwbare maximale meetafstand van 2 mm.

De meest consistente resultaten worden behaald met een spatie tussen de 4 mm en 7 mm. Wanneer de spatie groter of gelijk is aan 10 mm wordt de dekking minder voorspelbaar. Dit omdat de sproeistraal een bepaalde druppelverdeling heeft over de diameter van de straal.

Het merendeel van het materiaal dat gedeponerd wordt, bevindt zich binnen een cirkel met een diameter van 10 mm. Maar ook buiten deze 10 mm wordt materiaal gedeponerd waarbij de verdeling echter niet zo homogeen is, de invloed hiervan wordt meer geprononceerd naar mate de spatie 10 mm overschrijdt.

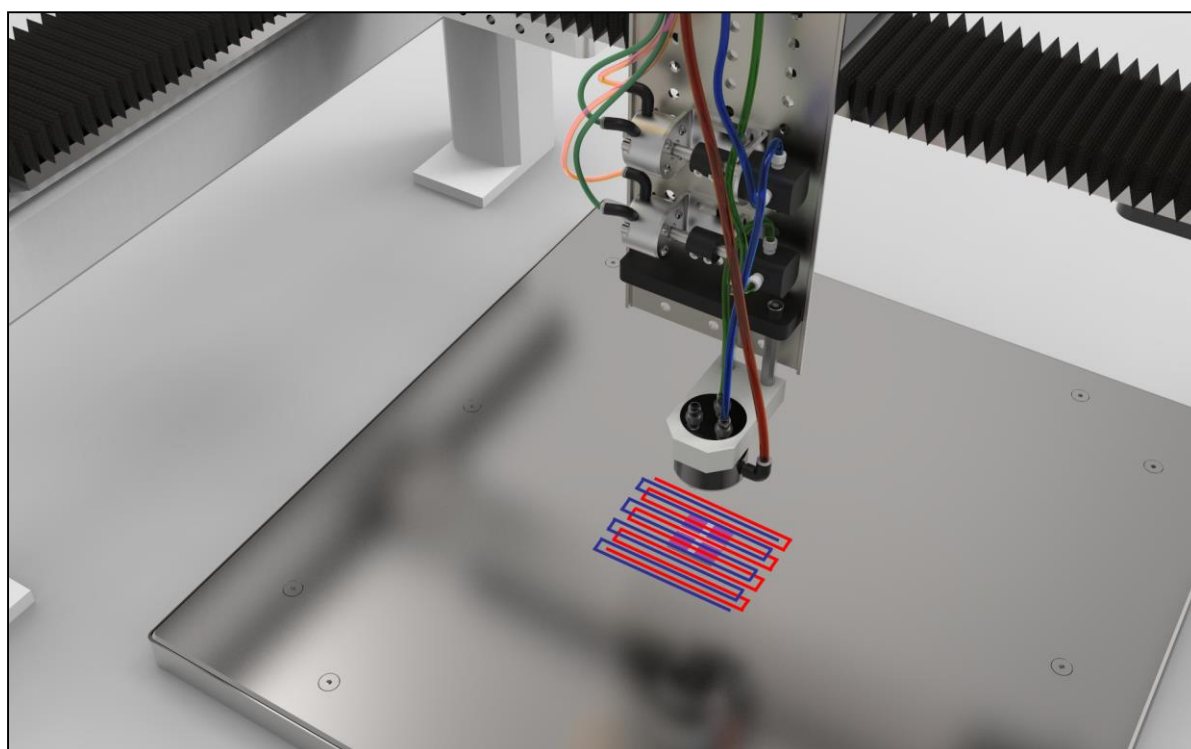


Figuur 38: Sproeistraal

4.4.2 Multi-layer

Het “multi-layer” sproeipatroon is bedacht om enkele problemen die bij het “multi-track” sproeipatroon aan het licht zijn gekomen, aan te pakken. De laagste behaalde ruwheid met een “multi-track” structuur bedraagt ± 14 nm, wat bijna een factor 10 hoger is dan de ruwheid van gespincoate PEDOT:PSS. Om de ruwheid verder naar beneden te krijgen deponeren we meerdere dunne lagen op elkaar.

Om de slaagkansen te maximaliseren wordt de volgende laag omgekeerd en met een verschuiving aangebracht. De verschuiving is altijd de helft van de spatie, waardoor in theorie eventuele verzinkingen in de laag worden opgevangen door de volgende laag. Met omgekeerd wordt bedoeld dat, als bij de eerste laag de eerste rij van links naar rechts wordt aangebracht, dit bij de volgende laag van rechts naar links zal zijn.



Figuur 39: Multi-layer sproeipatroon

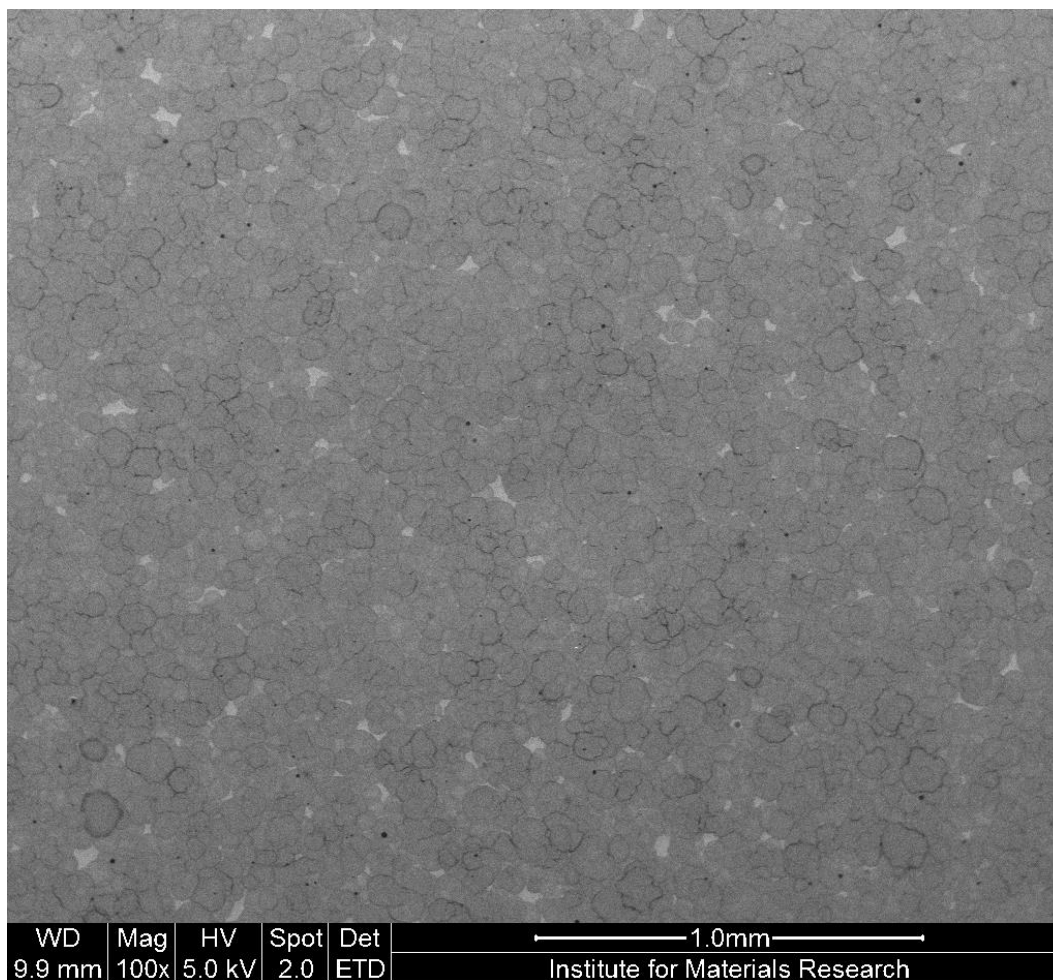
Een belangrijk nadeel bij deze sproeistructuur is dat er nog meer variabelen geïntroduceerd worden zoals aantal lagen en het reologisch gedrag dat nog minder voorspelbaar wordt. Een ruwheid van 18,64 nm met een laagdikte van 30,48 nm werd behaald op een glazen substraat met de parameters aangegeven in onderstaande tabel.

Tabel 5: Parameters spraycoater multi-layer PEDOT:PSS

| | |
|--------------|-------------|
| Temperatuur | 70 °C |
| Snelheid | 100 mm/s |
| Debiet | 0,07 ml/min |
| Spatie | 3 mm |
| Hoogte | 70 mm |
| Aantal lagen | 3 |

De sterke beperking van deze structuur is het minimale debiet van de spraycoater, dit bedraagt 0,07 ml/min. Dit stelt ons in staat om maximaal 3 lagen te deponeren met de oplossing die we gebruiken. Over het algemeen kunnen we ook stellen dat de laagdiktes bij lagen gedeponerd in 3 keer meer consistent zijn dan deze in 2 keer. Deze laag is eveneens gedeponerd op een glazen substraat met ITO.

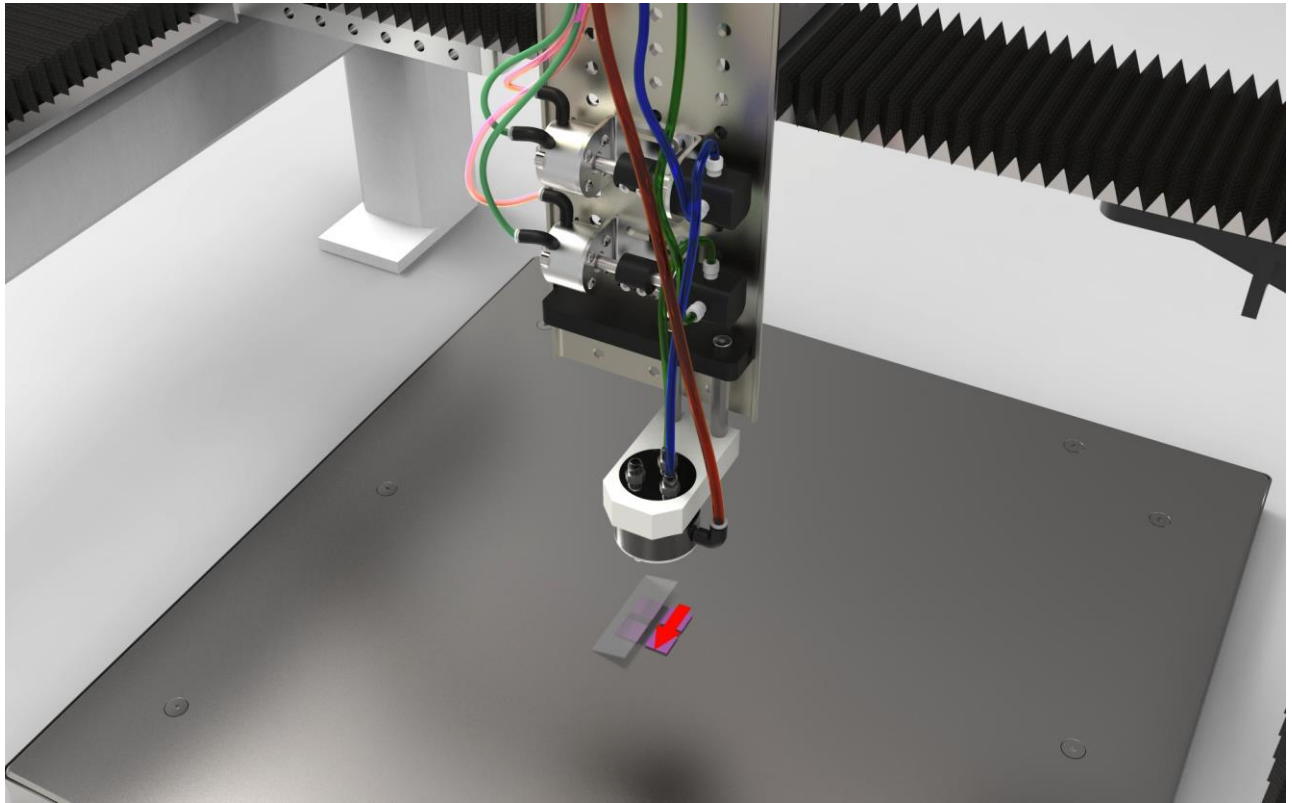
Het SEM-beeld hiervan geeft een ruwheid van 17 nm bij een laagdikte 35 nm aan, waardoor deze vergelijkbaar is met de ruwheid van het "multi-track" sproeipatroon. De microscopiebeelden in bijlage B geven ook een sterke indicatie dat de variatie van de laagdikte over grotere afstanden verbeterd is t.o.v. het vorig spraypatroon. Echter op het SEM-beeld zijn ook verscheidende openingen in de laag te zien, herkenbaar als licht vlekjes. Dit geeft aan dat het lage debiet in combinatie met de oplossing die langere tijd in contact is met het verwarmingselement zorgt voor minder vloeijing.



Figuur 40: SEM-beeld multi-track PEDOT:PSS

4.4.3 Single layer

Doordat het moeilijk is om de variaties in ruwheid en laagdikte toe te wijzen aan slechts één parameter, is het aangewezen om verder variabelen uit te sluiten. De voorgaande sproeipatronen lieten dit echter niet toe, vandaar dat het “single layer” sproeipatroon bedacht is. Naast het feit dat er slechts enkele variabelen overblijven, geeft het een sterke indicatie over wat de best haalbare ruwheid is voor het ultrasoon spraycoatproces met deze oplossing.



Figuur 41: Single layer sproeipatroon

Het “single layer” sproeipatroon bestaat zoals het aangeeft uit één enkele laag. In een korte beweging beweegt de sproeikop over het substraat.

Ondanks dat dit sproeipatroon niet bruikbaar is om grote oppervlaktes homogeen te vullen kan het wel gebruikt worden om bepaalde gepatroneerde OLEDs te vervaardigen op grote schaal. Zo kan er bijvoorbeeld een rechthoek gespreeid worden, zodat we na het vervaardigen van de volledige OLED een lichtgevend kader verkrijgen. Ook kan de kennis die we uit dit sproeipatroon opdoen meegenomen worden naar de andere patronen.

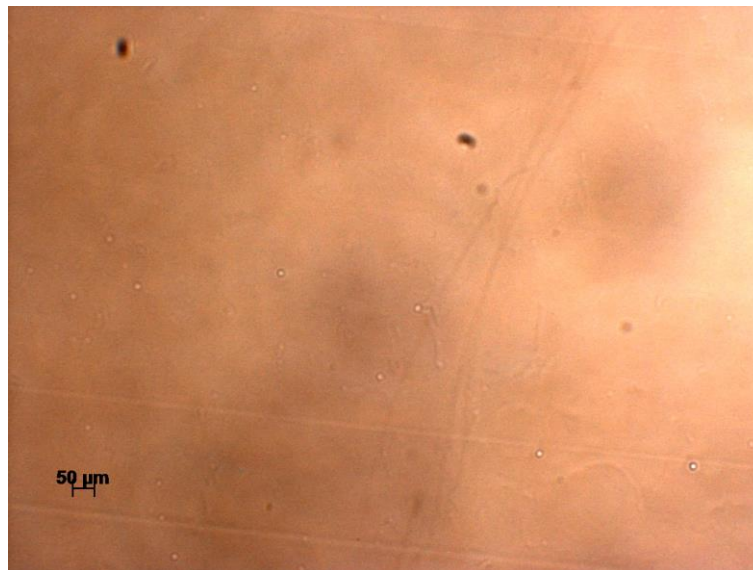
De beste laag die we m.b.v. het “single layer” sproeipatroon gefabriceerd hebben op een glazen substraat kent zijn oorsprong uit de volgende parameters.

Tabel 6: Parameters spraycoater single layer PEDOT:PSS

| | |
|--------------|------------|
| Temperatuur: | 50 °C |
| Snelheid: | 100 mm/s |
| Debiet: | 1,6 ml/min |
| Hoogte: | 70 mm |

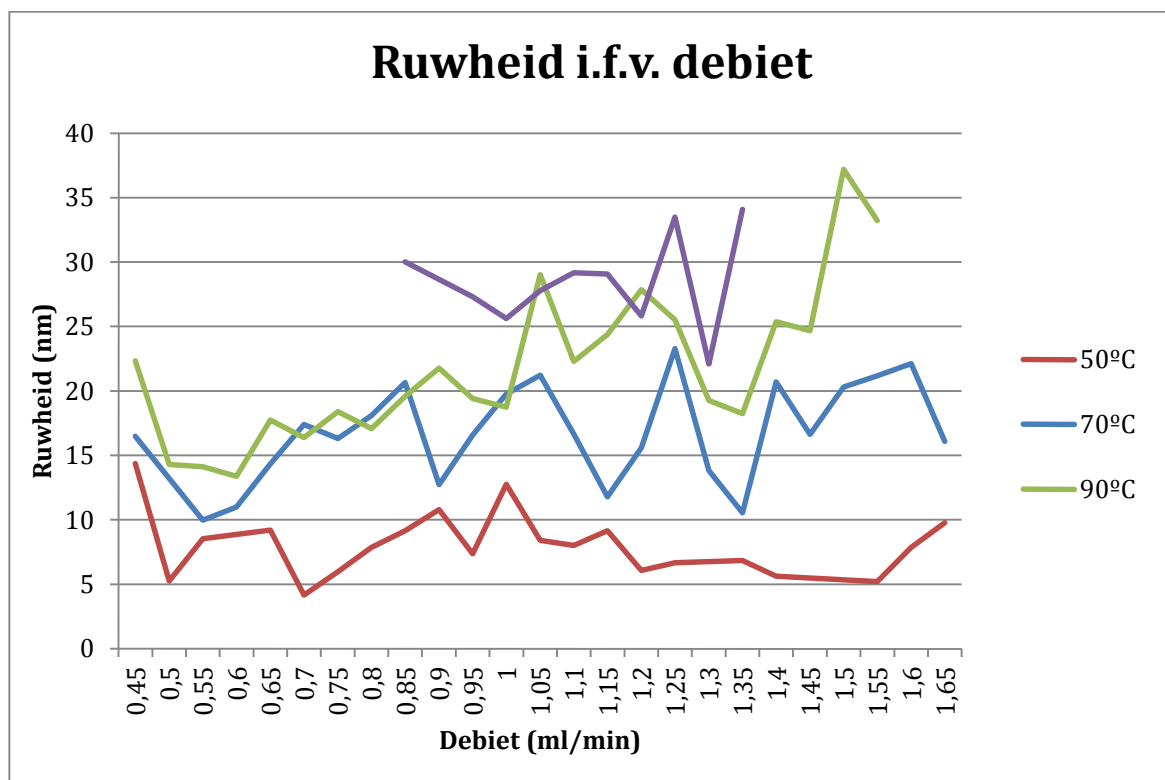
De behaalde ruwheid en laagdikte bedragen respectievelijk $\pm 7,86$ nm en $\pm 34,51$ nm. Dit verschilt slechts een factor 5 met de ruwheid van gespincoate PEDOT:PSS.

Microscopiebeelden van de beste laag met het “single layer” sproeipatroon bevestigen deze lage ruwheid. Er zijn geen uitgesproken details of individuele druppels meer terug te vinden.



Figuur 42: Microscopiebeeld single layer PEDOT:PSS

De grote hoeveelheid stalen die we kunnen verwerken door dit sproeipatroon stelt ons in staat om een zeer belangrijke relatie vast te stellen. Er is een duidelijke trend zichtbaar, namelijk dat de ruwheid vrijwel proportioneel is met de gebruikte temperatuur.



Figuur 43: Afname van de ruwheid bij lagere temperatuur

De gemiddelde ruwheid bij het deponeren op 50 °C bevindt zich beneden de 10 nm, terwijl de gemiddelde ruwheid bij 70 °C eerder rond de 15 nm ligt. De hoogste temperatuur die we hierbij getest hebben is 150 °C. Indien we deze waarde zouden overschrijven zou de PEDOT:PSS sterk degraderen. Temperaturen tussen 90 °C en 150 °C zijn ook getest maar gaven een resultaat vergelijkbaar met deze van 150 °C, wat aangeeft dat bij temperaturen boven de 90 °C de ruwheid vrijwel constant blijft voor een debiet tot 1,65 ml/min.

4.4.4 Spectroscopie PEDOT:PSS

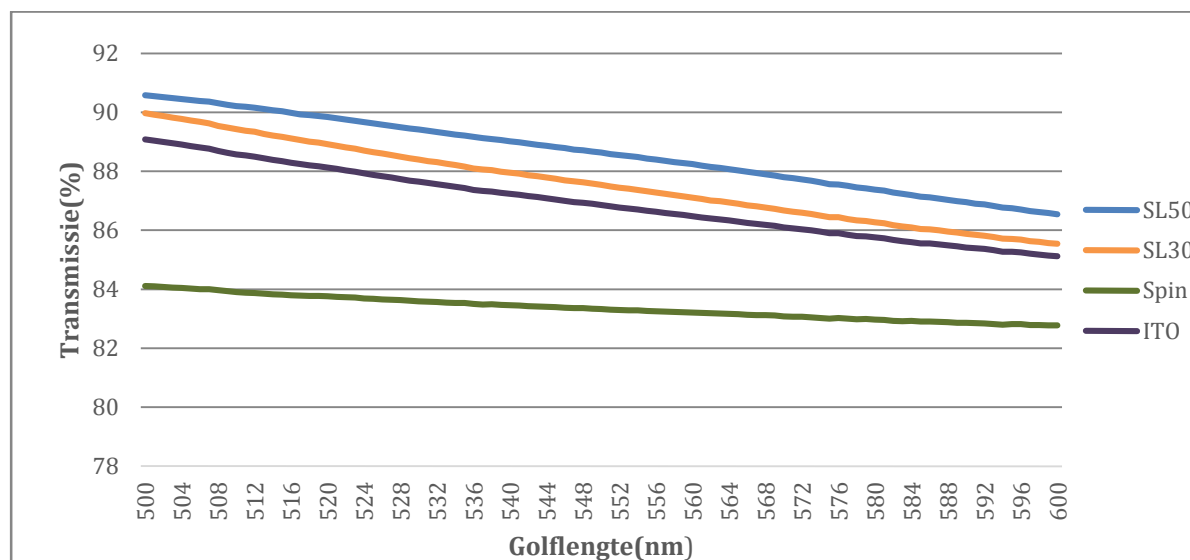
Naast oppervlakte karakterisatietechnieken, kunnen spectroscopiemetingen ook essentiële informatie bevatten. Vandaar dat we UV-VIS spectroscopie metingen hebben uitgevoerd op een select aantal stalen. Deze selectie omvat de stalen gefabriceerd met onderstaande parameters.

Tabel 7: Parameters gekozen stalen voor UV-VIS spectroscopie

| Sproeipatroon: | Multi-layer | Single layer | Single layer |
|----------------|-------------|--------------|--------------|
| Temperatuur: | 70 °C | 50 °C | 30 °C |
| Debiet: | 0,07 ml/min | 1,60 ml/min | 1,60 ml/min |
| Spatie: | 3 | / | / |
| Aantal lagen: | 3 | / | / |
| Hoogte: | 70 mm | 70 mm | 70 mm |

De keuze is gebaseerd op basis van prestatie met een voldoende diversiteit om mogelijk verschillende inzichten te verkrijgen. De reden waarom we als 3^{de} keus geopteerd hebben voor een variant die we eerder nog niet geproduceerd hebben, is omdat deze keuze volgens ons het grootste potentieel bezit. Deze laag combineert het “single layer” sproeipatroon met een nog lagere temperatuur om de ruwheid zo ver mogelijk terug te dringen.

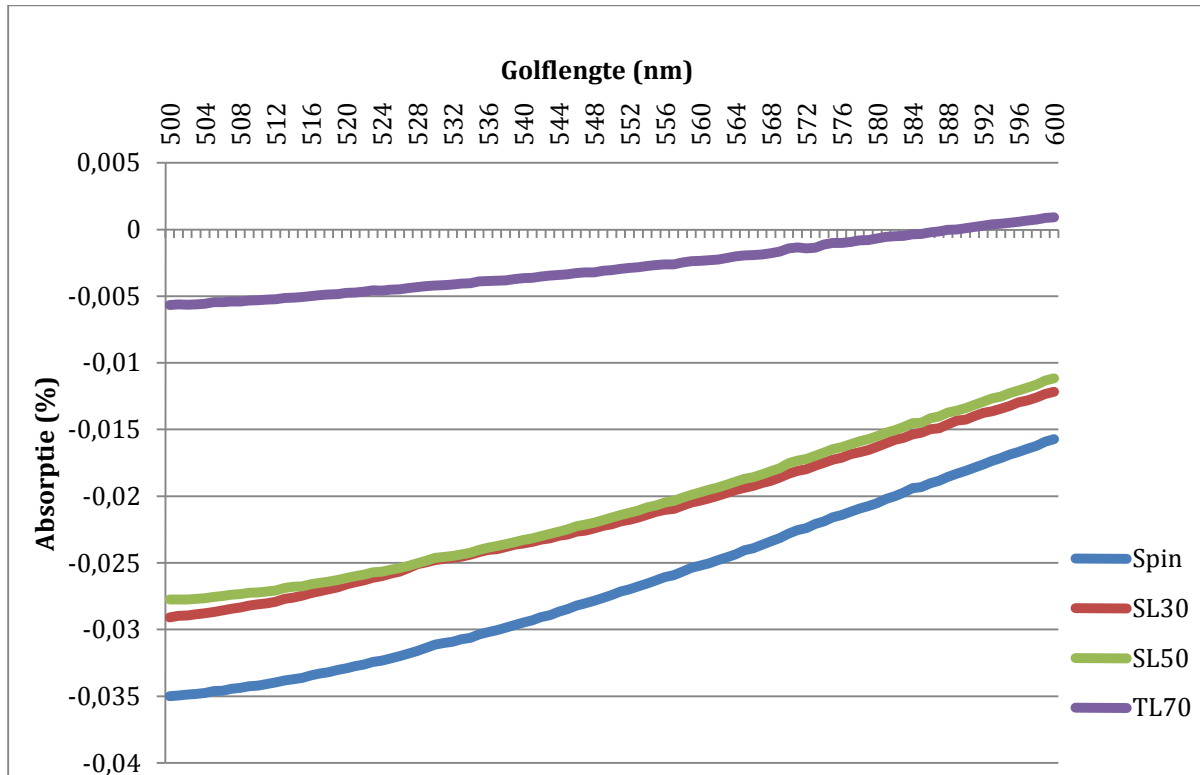
Deze lagen hebben we aangebracht op een glazen substraat met ITO aangezien we deze structuur ook aanhouden wanneer we overgaan naar een volledige OLED. Een volledige UV-VIS karakteristiek heeft een bereik van 200 nm tot 800 nm golflengte. Zoals eerder aangegeven, is de emissielag die bij het IMO gebruikt de zogenaamde “Super Yellow”. Dit is een commercieel verkrijgbare oplossing waarvan het emissiespectra rond de 575 nm golflengte ligt. Onderstaande grafiek representeert de transmissie van de geselecteerde lagen.



Figuur 44: Transmissie van de geselecteerde stalen

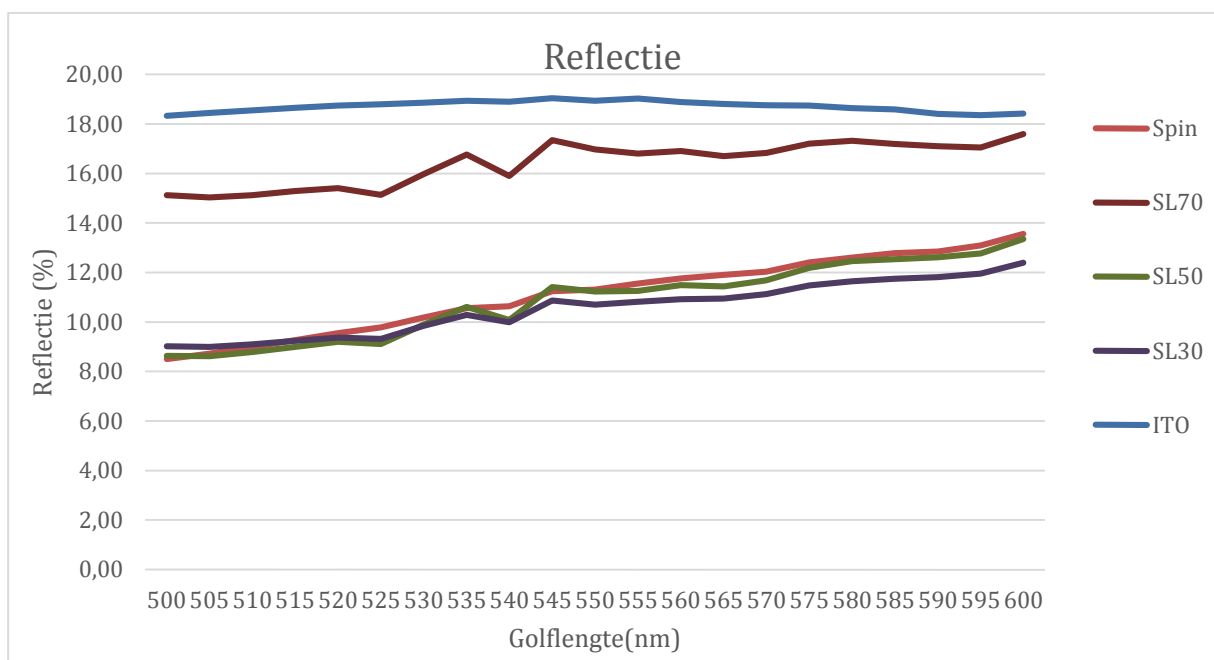
Het spectroscopiebeeld geeft aan dat het “single layer” sproeipatroon gedeponereerd bij 50 °C (SL50) veruit het meest transparant is in dit gebied. De lagen met een “single layer” sproeipatroon en louter ITO hebben allemaal een ruwheid van ongeveer 10 nm, wat hun nabije plaatsing kan verklaren. Een bijzondere vaststelling is dat de “single layer” lagen optisch meer transparant zijn dan ITO wat in feite geen gateninjectie functie heeft. Het staal met de gespincoate PEDOT:PSS presteert over het algemeen minstens 3 % slechter dan de andere stalen. Het meest ruwe staal met het “multi-layer” sproeipatroon is weggevalen ten tijde van deze meting wegens defecten.

Naast een transmissiespectrum kan er ook een absorptiespectrum opgesteld worden. Dit absorptiespectrum is een relatieve meting t.o.v. het absorptiespectrum van ITO. Het brengt een interessant fenomeen aan het licht, namelijk dat het aanbrengen van PEDOT:PSS als gateninjectielag zorgt voor minder absorptie tussen een golflengte van 500-584 nm.



Figuur 45: Absorptie van de geselecteerde stalen

Door een samenwerking met Universiteit Gent zijn er alsook reflectiemetingen uitgevoerd. De reflectie van ruwe ITO ligt opvallend hoger dan deze van de andere stalen. Het verschil tussen de minste ruwe stalen SL50, SL30 en gespincoate PEDOT:PSS is verwaarloosbaar. Het staal gefabriceerd bij 70 °C met het multi-layer sproeipatroon geeft een beduidend hogere reflectie dan de andere gespraycoate stalen.



Figuur 46: Reflectiemeting PEDOT:PSS

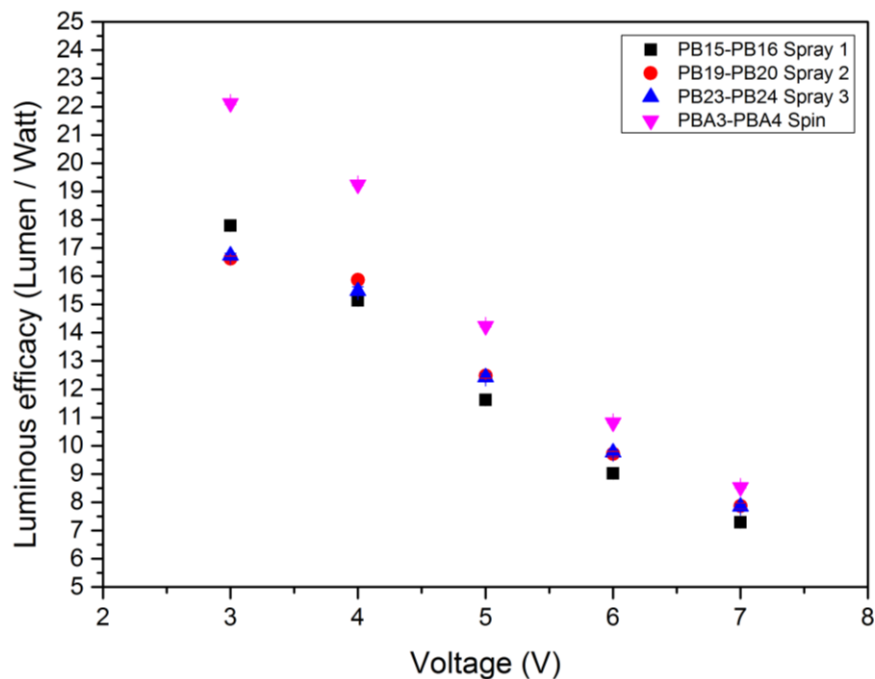
4.5 OLEDs gespraycoate PEDOT:PSS

Tot heden hebben we enkel ruwheid en laagdikte als criteria voor een goede gateninjectie laag beschouwd. Dit is echter een sterke vereenvoudiging voor alle factoren die in de werkelijkheid meespelen. De eenvoudigste manier om te onderzoeken welk van deze sproeipatronen nu de beste prestaties oplevert in een OLED, is door er OLEDs van te maken.

Bij het uitmeten van OLEDs worden verschillende parameters zoals golflengte, spanning, stroom en lichtintensiteit gemeten. Door meetresultaten te combineren en verwerken kan een “luminous efficacy” en “luminous flux” gededuceerd worden. Naast de gespraycoate stalen, is ook altijd een referentiestaal met gespincoate PEDOT:PSS gefabriceerd om noemenswaardige verschillen vast te stellen.

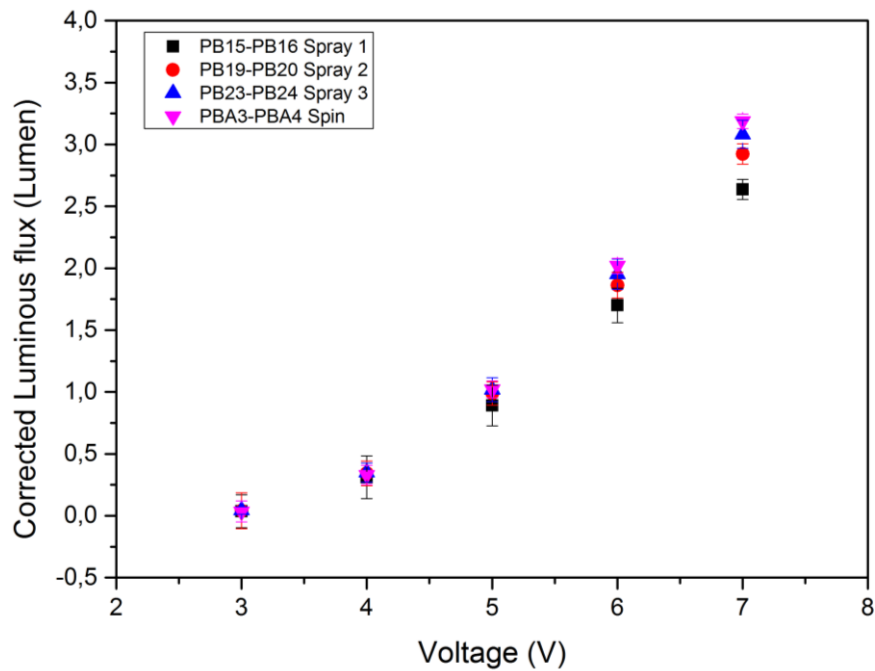
De “luminous efficacy” geeft aan hoeveel licht uitgestraald wordt bij een bepaald vermogen. Daarbij geeft de “luminous flux” de hoeveelheid licht aan i.f.v. de aangelegde spanning. De notaties spray 1, spray 2 en spray 3 representeren respectievelijk de OLEDs TL70, SL50 en SL30.

De grafiek van de “luminous efficacy” geeft aan dat de OLED met gespincoate PEDOT:PSS de hoogste waarden haalt bij de respectievelijke spanningen. Op lagere spanningen is het verschil tussen de OLEDs met gespraycoate PEDOT:PSS en gespincoate PEDOT:PSS ongeveer 5 lm/W. Dit verschil neemt gradueel af tot dit bij 7 V amper 1 lm/W bedraagt. Deze gradiënt geeft aan dat het stroomverbruik toeneemt bij een toenemende spanning en is anders voor de gespincoate als voor de gespraycoate stalen. Onder 4 V presteert de ruwste laag het beste van alle gespraycoate stalen, terwijl dit vanaf 4 V net het omgekeerde is.



Figuur 47: Luminous efficacy i.f.v. de aangebrachte spanning

Onderstaande grafiek geeft de lichtstroom weer afhankelijk van de aangelegde spanning. De benaming “corrected luminous flux” ontstaat uit een correctie die doorgevoerd wordt omdat er een ronde sensor gebruikt wordt om een vierkante OLED op te meten.



Figuur 48: Corrected Luminous flux i.f.v de aangebrachte spanning

De “corrected luminous flux” vertoont een exponentiele gradiënt. Naar mate de spanning toeneemt onderscheiden de OLEDs zich meer van elkaar. Het is opmerkelijk dat bij de hoogste spanning, de stalen zich rangschikken van lage ruwheid naar hoge ruwheid. Dit bevestigt eveneens dat het behalen van een lage ruwheid zeer belangrijk is.

Het in acht nemen van beide grafieken is belangrijk om een globaal beeld schetsen van de mogelijkheden. Afhankelijk van de toepassing moet er een keuze gemaakt worden tussen een OLED met een hoge “luminous efficacy” of met een hoge “corrected luminous flux”. De “luminous efficacy” kan gelinkt worden aan de efficiëntie, terwijl de “corrected luminous flux” eerder aan de lichtintensiteit gelinkt kan worden.

5 Spraycoaten MoO₃

Als vervangend materiaal voor PEDOT:PSS is geopteerd voor molybdeentrioxide (MoO₃). Aangezien we werken naar de industrialisering proberen we het ultrasoon spraycoatproces ook toe te passen op het metaaloxide.

5.1 Voorbereidingen

Alvorens het spraycoaten van MoO₃ te starten zijn de glazen substraten eveneens volgens de standaard schoonmaakprocedure en UV-ozon behandeling voorbereid. Om op korte tijd vele spraycoater parameters te kunnen variëren is er hier ook de keuze gemaakt om kleinere stalen te gebruiken waardoor er meerdere stalen ineens konden schoongemaakt worden. De MoO₃ oplossing die gebruikt is een precursor oplossing met een intern verbrandingseffect die zirconium(Zr) gedopeerd is.

5.2 Spraycoatproces

Het spraycoaten van MoO₃ verloopt gelijkaardig aan het spraycoaten van PEDOT:PSS. Er zijn echter wel meer maatregelen genomen voor veilig te werk te gaan. Omdat de MoO₃ oplossing het solvent methanol bevat hebben we tijdens de productie mondkapjes gedragen.

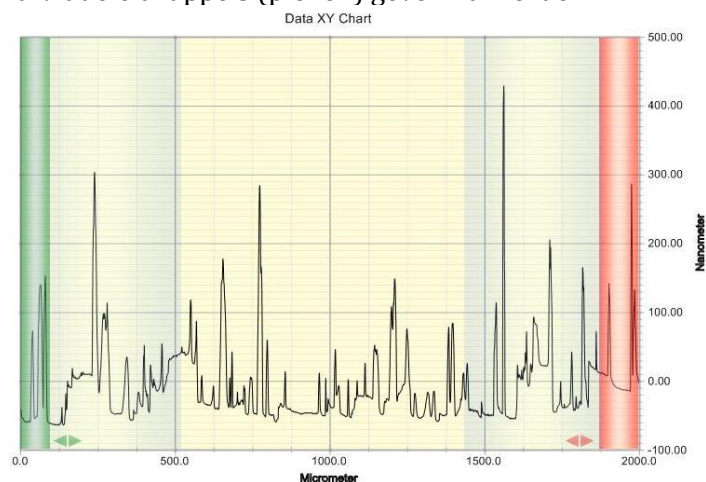
Bij het spraycoaten van MoO₃ is er eerst en vooral nagegaan of de voorziene oplossing al dan niet geschikt is voor het spraycoatproces. Hierdoor zijn er verscheidene stalen gefabriceerd met een variërend debiet bij verschillende temperaturen. De weinige metingen die we hebben kunnen uitvoeren geven snel aan dat de op

5.3 Nabehandeling

Na het spraycoaten van de verschillende stalen is er telkens een warmtebehandeling uitgevoerd bestaande uit 3 stappen. Allereerst moet er gedurende 2 minuten verwarmd worden op 80°C om ervoor te zorgen dat het solvent methanol met een kookpunt van 64,7 °C verwijderd wordt. Vervolgens moet er 2 minuten verwarmd worden op 200 °C zodat de interne verbranding in het ideale geval bij 160°C kan starten. Tenslotte wordt er nog een warmtebehandeling van 300°C uitgevoerd om er zeker van te zijn dat alle onzuiverheden verwijderd worden.

5.4 Karakterisatie

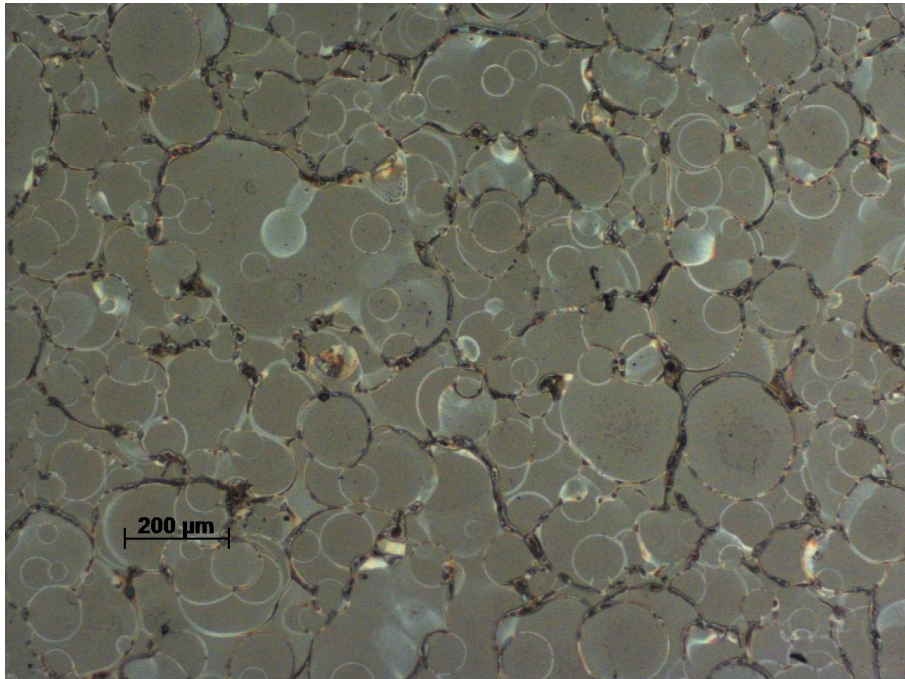
Bij het opmeten van de stalen werd snel duidelijk dat de verkregen laagdiktes gelijkaardig waren aan de ruwheid. Hieronder wordt één van de metingen voorgesteld waar het duidelijk merkbaar is dat er individuele druppels (pieken) gevormd worden.



Figuur 49: Dektak profielmeting gespraycoate MoO₃

De oppervlakteruwheid van dit staal waarbij een minimaal debiet werd ingesteld bedraagt ongeveer 40 nm en de laagdikte 46 nm.

Microscopie op het staal bevestigt deze individuele druppels in onderstaande figuur.



Figuur 50: Microscopiebeeld gespraycoate MoO₃

Het feit dat er geen aaneengesloten laag gevormd wordt is voornamelijk te wijten aan de slechte vloeïng die ontstaat door gebrek aan verschillende solventen met hoge en lage kookpunten. Bijkomend zijn binnen het bereik van de parameters van de spraycoater inzake debiet en snelheid alsnog te hoge laagdiktes verkregen. Hieruit is af te leiden dat de concentratie van de oplossing te groot is. De oplossing die enkel gebaseerd is op methanol als solvent dient hierdoor geoptimaliseerd te worden voor het spraycoatproces.

In [80] is terug te vinden dat het verdunnen van de MoO₃ oplossing kan verkregen worden door gedemineraliseerd water en acetonitril toe te voegen aan de MoO₃ oplossing. Door het toevoegen van acetonitril kan de oppervlaktespanning en de viscositeit van de oplossing verlaagd worden, welke voor een betere bevochtiging op het substraat zorgt. Door deze verdunning worden er alsook verschillende kookpunten bekomen wat voor een betere vloeïng zorgt.

Om de huidige MoO₃ oplossing eventueel te optimaliseren volgens de aangegeven procedure is er bijkomende studie vereist. De MoO₃ oplossing in de paper is namelijk niet identiek. Toevoeging van alcoholen met hoog kookpunt zoals ethyleenglycol kunnen hiervoor alsook als mogelijke oplossing toegepast worden.

6 Spincoaten MoO₃

Aangezien er voor het spraycoaten een verdere optimalisatie van de MoO₃ oplossing vereist is, is het interessant om MoO₃ aan te brengen via spincoaten. Het spincoaten vereist namelijk geen solventen met verschillende kookpunten. Aan de hand van spincoaten kan er alvast een eerste indicatie gegeven worden hoe de MoO₃ laag functioneert in de OLED-structuur.

6.1 Voorbereidingen

Bij het spincoaten van MoO₃ als gateninjectielaag wordt er dezelfde werkwijze aangehouden als bij de huidige PEDOT:PSS laag. De laag dient alsook gekarakteriseerd te worden inzake laagdikte, ruwheid en morfologie. Door het uitvallen van de Dektak profielmeter in het IMO-IMOMEK werd er een beperking opgelegd op het aantal metingen. Om alsnog een indicatie te kunnen verkrijgen is er kort samengewerkt met IMEC Leuven die hun Dektak profielmeter ter beschikking stelde gedurende twee dagen.

Om de karakterisering uit te voeren wordt er alsook met glazen substraten gewerkt die volgens de standaard schoonmaakprocedure voorbereid worden. De stalen krijgen hierbij eveneens een UV-ozon behandeling van 30 min. om de hechtingseigenschappen op het substraat te verbeteren. Enkel de finale resultaten zijn op ITO aangebracht wegens de hoge kost van de ITO-stalen.

De gebruikte oplossing is dezelfde als degene die bij het spraycoatproces gebruikt werd.

6.2 Spincoatproces

Het aanbrengen van de MoO₃ oplossing op het substraat gebeurt met een filter van 0,45 µm waarbij de oplossing niet wordt voor-gefilterd. In vergelijking met PEDOT:PSS is MoO₃ veel minder viskeus wat het aanbrengen bemoeilijkt. Om stevast evenveel oplossing aan te brengen is het belangrijk om de spuit eerst op druk te houden om achtereenvolgens 3 druppels aan te kunnen brengen in het midden van het substraat.

6.3 Nabehandeling

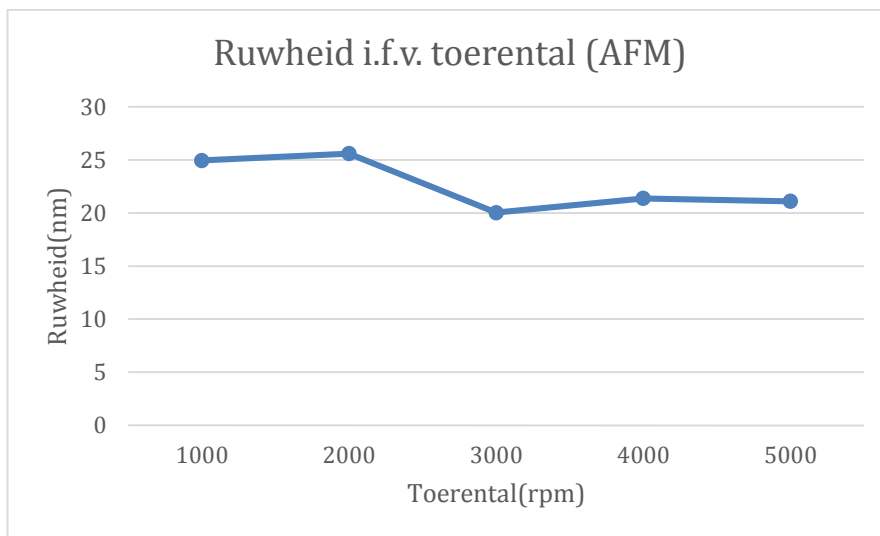
Na het spincoaten van de verschillende stalen is er telkens dezelfde warmtebehandeling toegepast als degene bij het spraycoaten van MoO₃.

6.4 Karakterisatie

Het is moeilijk vast te stellen welke laagdikte van MoO₃ de beste prestaties levert aangaande de luminous efficacy en luminous flux, omdat er maar weinig informatie beschikbaar is over de gebruikte oplossing. Om zekerheid te bieden over de optimale laagdikte voor deze oplossing is het interessant om verschillende OLEDs op te bouwen met variërende laagdiktes van MoO₃.

Om verschillende laagdiktes te verkrijgen is enkel het toerental gevarieerd, met de redenering dat er meer oplossing afgeslingerd wordt bij verhoogd toerental. Als spintijd is er steeds 30 seconden aangenomen en een versnelling van 1100 omw/min/s. Om de invloed hiervan te bevestigen zijn er ter indicatie profielmetingen uitgevoerd in het IMEC. De naald van de profielmeter van het IMEC bedraagt 12,5 μm t.o.v. 2 μm in het IMO-IMOMECEC waardoor er een groot verlies in resolutie optreedt. Het opmeten van de laagdiktes verliep hierdoor moeizaam samen met het feit dat de MoO_3 een hogere ruwheid bezit. Om de laagdiktes en ruwheden van de finale stalen te meten is er dan ook gebruik gemaakt van een andere meettechniek, namelijk Atomic Force Microscopy (AFM).

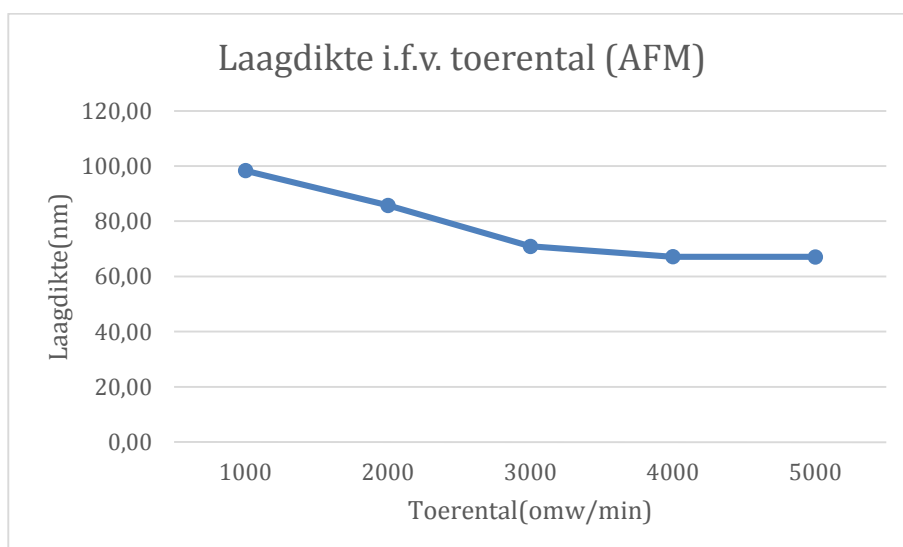
AFM-metingen van de finale stalen op ITO verkregen ruwheden gaande van 20 tot 25 nm. Deze ruwheid is aanzienlijk in vergelijking met de gespinoate PEDOT:PSS laag waarbij een ruwheid van 1,29 nm verkregen wordt.



Figuur 51: Ruwheid i.f.v. toerental voor gespinoate MoO_3

Uit de grafiek wordt duidelijk dat het toerental amper invloed heeft op de ruwheid van de laag.

Bij de AFM-metingen zijn er ook laagdiktes verkregen door gegevensverwerking met behulp van het programma Gwyddion. De laagdiktes variëren gaande van 98,37 nm tot 67,12 nm.

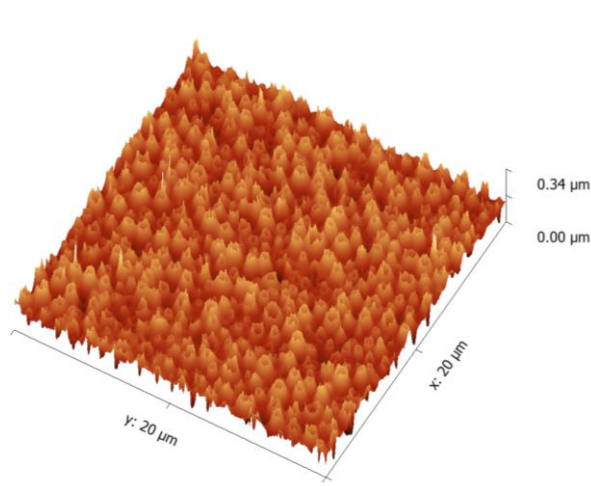


Figuur 52: Laagdikte i.f.v. toerental voor gespinoate MoO_3

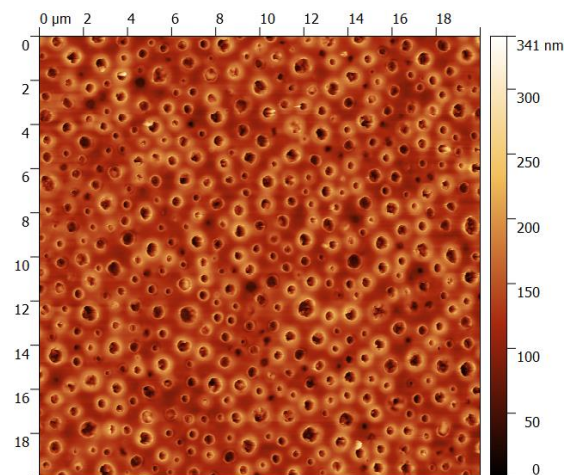
Inzake laagdikte is er enig lineair verband op te merken waarbij de curve stagneert naar het einde. De verkregen laagdikte bij een toerental van 4000 omw/min is vrijwel identiek aan de laagdikte bij een toerental van 5000 omw/min.

De reden hiervoor is mogelijk te wijten aan de limieten van de spincoater betreffende toerental. Om deze variabele uit te sluiten zijn er metingen uitgevoerd met een tachometer. De resultaten van de metingen geven aan dat er een maximaal toerental van 8000 omw/min haalbaar is met de huidige spincoater in het IMO. De oorzaak voor deze stagnering is dus mogelijk terug te vinden bij de concentratie van de oplossing. Het spraycoatproces heeft eerder aangetoond dat de concentratie aan de hoge kant was.

Om inzicht te krijgen op de morfologie zijn AFM-beelden in 3D en 2D gegenereerd.



Figuur 54: 3D AFM-beeld van gespincoate MoO₃



Figuur 53: 2D AFM-beeld van gespincoate MoO₃

Er is hierbij duidelijk merkbaar dat er een soort van kraters aanwezig zijn in de laag welke een verklaring geven voor de hogere verkregen ruwheid. De kraters zijn hoogstwaarschijnlijk te wijten aan de inwendige verbranding van de MoO₃ precursor oplossing. Deze inwendige verbranding werd eerder aangehaald in paragraaf 2.7 over Molybdeentrioxide (MoO₃).

De interactie van de stikstof in de bioveiligheidskast met de ontsnapte gassen tijdens de warmtebehandeling en de relatief snelle afkoeling na de verwarming kunnen ook in zekere mate invloed hebben op het ontstaan van de kraters. Door dergelijk invloeden staat de interne verbranding bij dunne films nog fel ter discussie in de literatuur en vergt verder onderzoek.

Bij het spincoaten van MoO₃ zijn eerder ook interessante microscopiebeelden aan het licht gekomen. Op deze beelden is grote kristalvorming te zien die vrij periodisch over het hele oppervlak voorkomen, zie bijlage C.

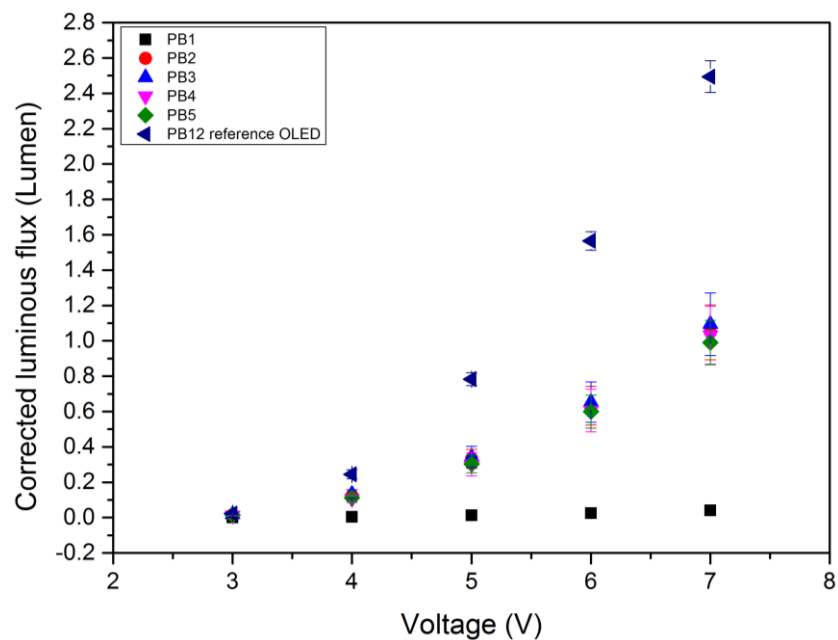
6.5 OLEDs gespincoate MoO₃

Om de invloed van de laagdikte om te zetten naar luminous efficacy zijn er OLEDs opgebouwd. De OLEDs zijn opgebouwd als voordien beschreven met een ITO anode, Super Yellow emissie laag en een calcium/aluminium kathode. Als referentie is er alsook een standaard OLED met PEDOT:PSS als gateninjectie laag gemaakt om eventuele invloeden van de andere lagen niet mee te nemen.

Betreffende corrected luminous flux en luminous efficacy zijn onderstaande resultaten verkregen waarbij:

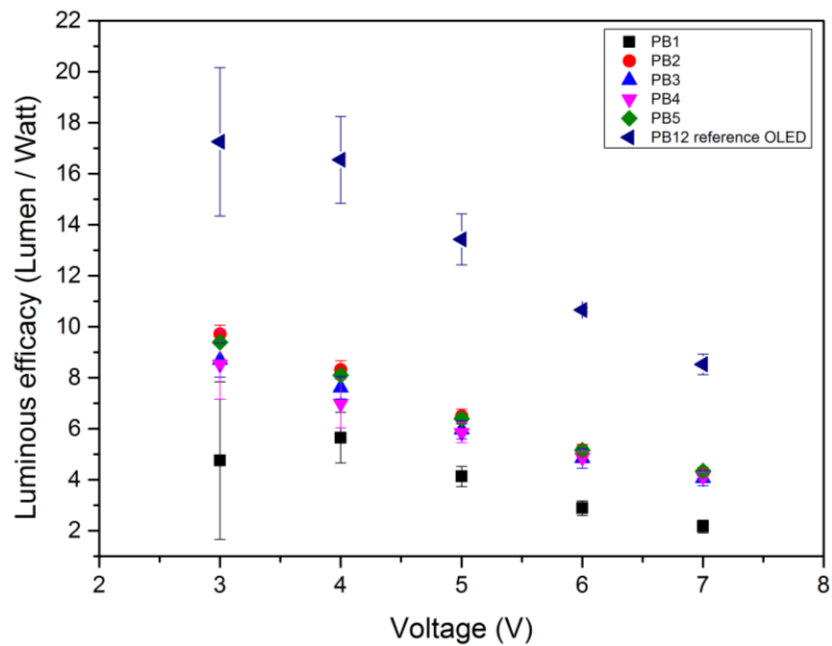
Tabel 8: Parameters spincoater MoO₃

| Staalnr. | Toerental (omw/min) | Versnelling(omw/min/s) | Tijd(s) |
|----------|-----------------------|------------------------|---------|
| PB1: | 1000 | 1100 | 30 |
| PB2: | 2000 | 1100 | 30 |
| PB3: | 3000 | 1100 | 30 |
| PB4: | 4000 | 1100 | 30 |
| PB5: | 5000 | 1100 | 30 |
| | | | |
| PB12: | gespincoate PEDOT:PSS | | |



Figuur 55: Corrected luminous flux i.f.v. aangebrachte spanning voor gespincoate MoO₃

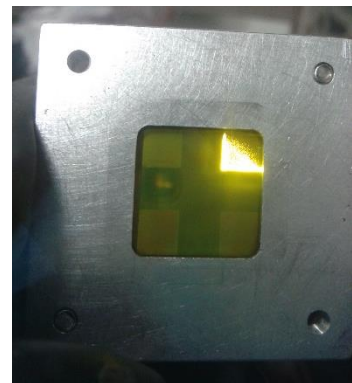
We zien duidelijk een verschil in de “corrected luminous flux” van de staal geproduceerd op 1000 omw/min t.o.v. de andere stalen. Dit geeft dat vanaf een bepaalde laagdikte de OLED amper als functioneel mag beschouwd worden. Het verschil tussen het gespincoate PEDOT:PSS staal en de MoO₃ stalen met een goede werking wordt steeds groter naarmate de aangelegde spanning toeneemt.



Figuur 56: Luminous efficacy i.f.v. aangebrachte spanning voor gespincoate MoO₃

Het staal geproduceerd op 1000 omw/min welk eerder bij de corrected luminous flux niet goed presteerde geeft nu betere resultaten. Maar dit neemt niet weg dat de andere dermate beter presteren. De luminous efficacy bevestigt dat het verschil bij alle stalen geproduceerd tussen de 2000 en 5000 omw/min zeer klein blijft.

Bij een aangebrachte spanning van 5V wordt er een corrected luminous flux van 0,34 lumen en een luminous efficacy van 6,49 lumen/watt behaald. In vergelijking met 0,78 lumen en 13,42 lumen/watt van de standaard PEDOT:PSS gebaseerde OLEDs zijn deze waarden ondermaats. Dit is te wijten aan de hoge ruwheid van de MoO₃ laag en de bijkomende randeffecten die MoO₃ met zich mee brengt door het spincoatproces. De randeffecten bevinden zich namelijk in de hoeken, net op de plaatsen waar de ITO zich bevindt en waar alsook de meting op uitgevoerd wordt. Deze randeffecten waren duidelijk merkbaar na het spincoaten en zijn dan ook terug te vinden op de uiteindelijke OLEDs. De randeffecten en beperkte informatie maken het moeilijk om een eenduidige conclusie hieruit te trekken.



Figuur 57: Randeffect spincoaten

7 Conclusie

In de tabel worden de best behaalde resultaten bij het spraycoat- en spincoat proces vergeleken.

Tabel 9: Overzicht gespincoate en gespraycoate PEDOT:PSS

| Productieproces | PEDOT:PSS | |
|-------------------------------------|------------|-------------|
| | Spincoaten | Spraycoaten |
| Ruwheid (nm) | 1,26 | 7,86 |
| Laagdikte (nm) | 35 | 34,51 |
| Corrected Luminous flux (lumen) @5V | 1 | 1 |
| Luminous efficacy (lumen/W) @5V | 14 | 13 |
| Rel. Absorptie (%) @575nm | -0,02 | -0,02 |
| Transmissie (%) @575nm | 83 | 88 |
| Reflectie (%) @575nm | 12,41 | 12,19 |

Uit de tabel wordt duidelijk dat het verschil tussen het spraycoat- en spincoatproces relatief weinig is. Dus mag het ultrasoon spraycoatproces bestempeld worden als het meer toekomstgerichte productieproces voor de industrialisering van OLEDs vanwege de mogelijkheden die het ultrasoon spraycoaten biedt. Zo is de maximale oppervlakte van de OLED die geproduceerd kan worden enkel afhankelijk van de grootte van de machine en het ontwerp van de OLED. Verder is patroneren mogelijk met de flexibiliteit van een digitale aansturing. Ook lopende band massaproductie is mogelijk met spraycoaten.

De eerste resultaten met gespincoate MoO_3 geven aan dat de prestaties lager liggen dan deze gespincoate PEDOT:PSS. Echter de verbetering van de levensduur kan hierbij nog een doorslaggevende factor blijken. De hoge brekingsindex en de randeffecten die ontstaan bij het spincoatproces hebben hier mogelijk een grote rol in gespeeld

Het spraycoaten van MoO_3 vereist een verdere optimalisatie van de oplossing. Zo moet de concentratie verlaagd en de vloeïng verbeterd worden. Dit kan door nog enkele solventen met lage en hoge kookpunten mee in de oplossing in te werken. Deze thesis heeft aangetoond dat het ultrasoon spraycoatproces toekomstperspectieven kan bieden. Naar industrialisering toe moeten we echter verder kijken om de volledige OLED-structuur te produceren met het ultrasoon spraycoatproces om een volledige industrialisering te bereiken.

In de toekomst lijkt het interessant om de MoO_3 te spraycoaten met een geoptimaliseerde oplossing. Zoals eerder aangeven zijn we interessante microscopiebeelden tegengekomen bij gespincoate MoO_3 . Hierop is een relatief periodische kristalstructuur te zien, waarbij het interessant kan zijn om deze mogelijk te gebruiken als een zogenaamde "scattering" laag. Ook goud nanodeeltjes bleken uit de literatuur een interessante manier om veel scatteringeffecten op te wekken.

Op lange termijn kan er misschien gekeken worden naar de mogelijk toepassing van metamaterialen in OLEDs. Deze kunnen interessant zijn in een poging naar het verder reduceren van de optische verliezen.

Tot slot lijkt het ons interessant een volledige modelering van de OLED-structuur uit te voeren om de invloed van alle effecten van alle lagen in kaart brengen.

Literatuurlijst

- [1] "IMO - IMOMECE." [Online]. Available: <http://www.uhasselt.be/IMO>. [Accessed: 18-Dec-2015].
- [2] "FME Functional Materials Engineering." [Online]. Available: <https://www.uhasselt.be/UH/IMO/Visit-the-groups/FME-Functional-Materials-Engineering.html>. [Accessed: 13-Jan-2016].
- [3] "Introduction to OLED technology," *OSRAM*. .
- [4] S. Nowy, "Understanding losses in OLEDs: optical device simulation and electrical characterization using impedance spectroscopy," *Inst. fur Phys. Math. - Naturwissenschaftliche Fak.*, 2010.
- [5] W. Tress, *Organic solar cells - Theory, experiment, and device simulation*. 2014.
- [6] "Americal Chemical Society." [Online]. Available: <http://www.acs.org/content/acs/en/careers/college-to-career/areas-of-chemistry/organic-chemistry.html>. [Accessed: 11-Dec-2015].
- [7] "Alkanes - Chemwiki." [Online]. Available: http://chemwiki.ucdavis.edu/Organic_Chemistry/Hydrocarbons/Alkanes. [Accessed: 18-Dec-2015].
- [8] N. Lecture, O. Solids, S. Barbara, I. Introduction, A. Macdiarmid, and H. Shirakawa, "Semiconducting and Metallic Polymers : the Fourth Generation of Polymeric," no. i, pp. 380–417, 2000.
- [9] S. Reineke and M. a. Baldo, "Recent progress in the understanding of exciton dynamics within phosphorescent OLEDs," *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 209, no. 12, pp. 2341–2353, 2012.
- [10] "Olympus Microscopy Resource Center | Jablonski Energy Diagram - Java Tutorial." [Online]. Available: <http://www.olympusmicro.com/primer/java/jablonski/jabintro/>. [Accessed: 19-Dec-2015].
- [11] A. R. Buckley, "The light emission proces," in *Organic light-emitting diodes (OLEDs) Materials, device and applications*, Philadelphia: Woodhead Publishing Limited, 2013, pp. 125–126.
- [12] P. Schulz, "Interface Dipole Formation in Organic Surface Functionalizations - Tailoring Metal Contacts for Organic Optoelectronic Devices," 2012.
- [13] J. T. Lim, C. H. Jeong, M. S. Kim, J. H. Lee, J. W. Bae, and G. Y. Yeom, "Transparent Top-Emitting Organic Light-Emitting Diodes Using a Cs / Al / Ag / ITO Semi-Transparent Cathode," vol. 51, no. 3, pp. 1147–1151, 2007.
- [14] G. Zissis, *2014 Status Report on Organic Light Emitting Diodes (OLED)*. 2014.
- [15] J. Witters, "Optica," in *Fysica -2 Structuur van de materie, Thermodynamica, Optica*, Leuven: Acco Leuven, 1999, pp. 177–188.
- [16] O. Stenzel, "The Effect of Planar Interfaces: Fresnel's Formulae," in *The physics of thin film optical spectra*, Springer, 2005, pp. 77–78.
- [17] R. C. Evans, *Applied Photochemistry*. 2013.
- [18] M. Wegener, "Extreme nonlinear optics," *NATO-Advanced-Study-Institute Front. Opt. Spectrosc.*, pp. 93–186, 2005.
- [19] S. Bandyopadhyay, "The Wavefunction and the Schrödinger Equation," in *Physics of Nanostructured Solid State Devices*, Springer, 2012, pp. 93–95.
- [20] L. Novotny and B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University, 2006.
- [21] E. Board and a L. S. a E. Siegman, *Frontiers in Optical Methods*, vol. 72. .
- [22] "Kramers-Kronig Relations and Sum Rules in Linear Optic," in *Kramers-Kronig Relations in Optical Materials Research*, Springer, 2005.
- [23] A. R. Forouhi and I. Bloomer, "Optical properties of crystalline semiconductors and dielectrics," *Phys. Rev. B*, vol. 38, no. 3, pp. 1865–1874, 1988.
- [24] "Introduction to OLED technology 1 . General characteristics," pp. 1–10.
- [25] J. Frischeisen, "Light extraction in organic light-emitting diodes," *Thesis*, p. 291, 2011.
- [26] S. Enoch, "Plasmonics," Springer, 2012, pp. 151–170.

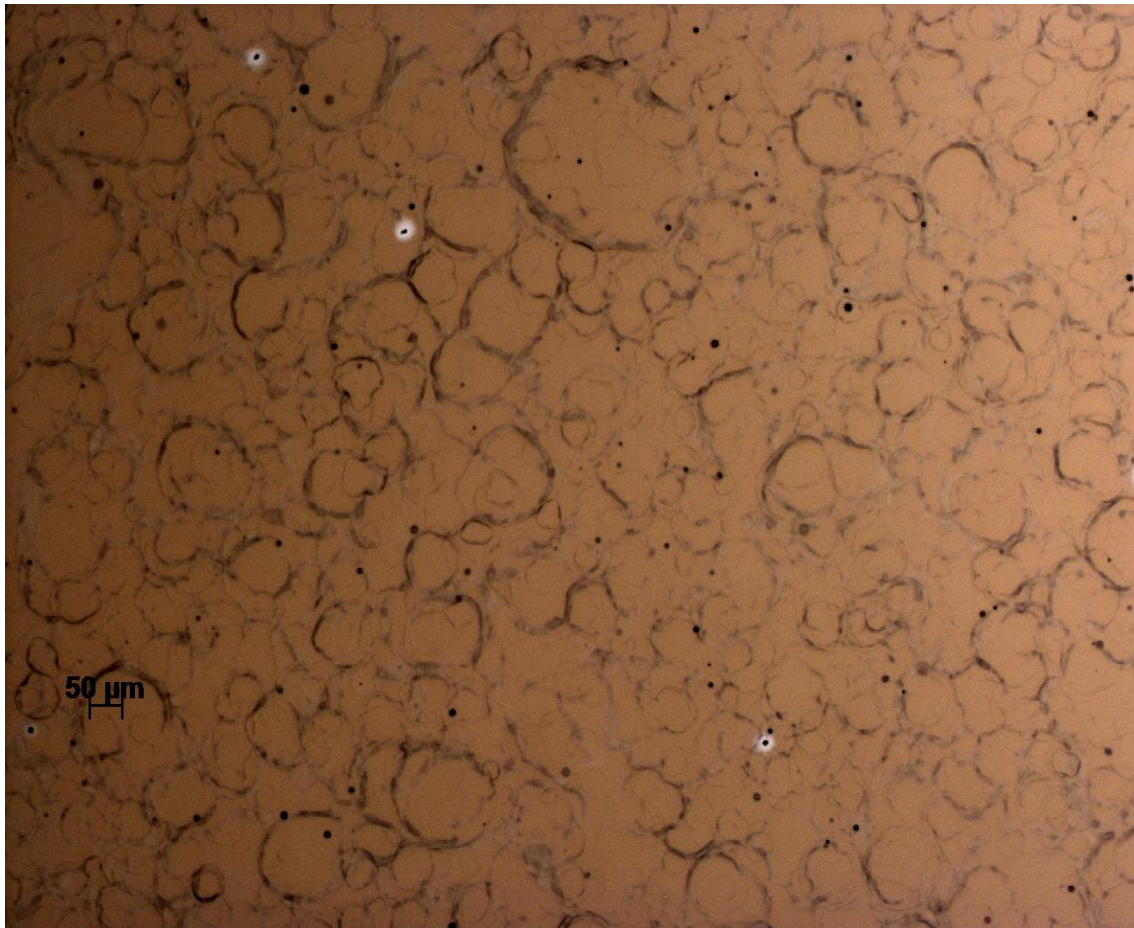
- [27] G. Hadziioannou, "Charge Transport and Injection Conjugated Polymers," in *Semiconducting Polymers*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2007, pp. 385–390.
- [28] S. Bandyopadhyay, "Charge and Current in Solids: The Classical Drift-Diffusion Model," in *Physics of Nanostructured Solid State Devices*, Springer, 2012, pp. 1–20.
- [29] K. Charles, *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- [30] G. Cummins, "Inkjet printing of conductive materials: a review," *Circuit World*, vol. 38, no. 4, pp. 193–213, 2012.
- [31] M. Singh, H. Haverinen, P. Dhagat, and G. Jabhour, "Inkjet printing-process and it's applications," in *Advanced Materials*, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2010, pp. 673–685.
- [32] H. Wijshoff, *Structure and fluid-dynamics in piezo inkjet printheads*, vol. 31, no. 0. 2008.
- [33] J. Stringer and B. Derby, "Limits to feature size and resolution in inkjet printing," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 5, pp. 913–918, 2008.
- [34] H. Meier, U. Löffelmann, D. Mager, P. J. Smith, and J. G. Korvink, "Inkjet printed, conductive, 25 μm wide silver tracks on unstructured polyimide," *Phys. Status Solidi*, vol. 206, no. 7, pp. 1626–1630, 2009.
- [35] "Printing Process Descriptions: Environment and Printing: The Printers' National Environmental Assistance Center: PNEAC: The Environmental Information Website for the Printing Industry." [Online]. Available: <http://www.pneac.org/printprocesses/screen/>. [Accessed: 19-Dec-2015].
- [36] "Screen printing." [Online]. Available: <http://plasticphotovoltaics.org/lc/lc-fabrication/lc-printing/lc-screen.html>. [Accessed: 19-Dec-2015].
- [37] M. Burgelman, "Thin film solar cells by screen printing technology," *Work. microtechnology Therm. Probl.*, pp. 129–135, 1998.
- [38] "Vacuumtechnieken." [Online]. Available: http://vereniging-ion.nl/sites/vereniging-ion.nl/files/files/10_Vacu%C3%BCmtechnieken.pdf. [Accessed: 13-Jan-2016].
- [39] P. L. Fauchais, J. V. R. Heberlein, and M. I. Boulos, *Thermal Spray Fundamentals*. 2014.
- [40] "Oerlikon Balzers Coating Services - Ion plating." [Online]. Available: <http://www.oerlikonbalzerscoating.com/bbe/dut/01-products-services/03-coating-technology/06-ionplating/indexW3DnavidW261.php>. [Accessed: 13-Jan-2016].
- [41] S. Babu and K. Moorthy, *Thin Film Structures in Energy Applications*. 2015.
- [42] D. B. Hall, P. Underhill, and J. M. Torkelson, "Spin Coating of Thin and Ultrathin Polymer Films," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 38, no. 12, pp. 2039–2045, 1998.
- [43] N. Sahu, B. Parija, and S. Panigrahi, "Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review," *Indian J. Phys.*, vol. 83, no. 4, pp. 493–502, 2009.
- [44] D. Vak, S.-S. Kim, J. Jo, S.-H. Oh, S.-I. Na, J. Kim, and D.-Y. Kim, "Fabrication of organic bulk heterojunction solar cells by a spray deposition method for low-cost power generation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 8, p. 081102, 2007.
- [45] "AccuMist Precision Ultrasonic Nozzle Spray Shaping Technology." [Online]. Available: <http://www.sono-tek.com/accumist/>. [Accessed: 19-Dec-2015].
- [46] "Precision Ultrasonic Spray Systems from Sono-Tek Corporation." [Online]. Available: <http://www.sono-tek.com/ultrasonic-nozzle-overview/>. [Accessed: 13-Jan-2016].
- [47] C. N. Hoth, R. Steim, P. Schilinsky, S. a. Choulis, S. F. Tedde, O. Hayden, and C. J. Brabec, "Topographical and morphological aspects of spray coated organic photovoltaics," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 10, no. 4, pp. 587–593, 2009.
- [48] M. Noebels and R. Cross, "Characterization of spray-coating methods for conjugated polymer blend thin films," *J. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 12, pp. 4279–4287, 2014.
- [49] S. Editors, P. A. B. Bhushan, and K. V. K. H. Sakaki, *Atomic Force Microscopy, Scanning Nearfield Optical Microscopy and Nanoscratching*, vol. 6, no. 7. 2006.
- [50] R. Holze, *Surface and Interface Analysis - An Electrochemists Toolbox*. 2009.
- [51] P. Arunkumar, S. Kuanr, and S. Babu, "Scanning Electron Microscopy," in *Thin Film Structures in Energy Applications*, Springer, 2015, pp. 31–33.
- [52] R. Egerton, "Operating Principle of the SEM," in *Physical principles of electron microscopy*, Materials Today, 2005, pp. 125–128.
- [53] R. F. Egerton, *Physical principles of electron microscopy*, vol. 8, no. 12. 2005.

- [54] H.-H. Perkampus, *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*, vol. 12. 1992.
- [55] C.-H. Chang, W.-S. Liu, S.-Y. Wu, J.-L. Huang, C.-Y. Hung, Y.-L. Chang, Y.-C. Wu, W.-C. Chen, and Y.-C. Wu, "Ga-doped TiZnO transparent conductive oxide used as an alternative anode in blue, green, and red phosphorescent OLEDs," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 36, pp. 19618–24, 2014.
- [56] J. Moon, J.-W. Shin, H. Cho, J.-H. Han, N. S. Cho, J. T. Lim, S. K. Park, H. K. Choi, S.-Y. Choi, J.-H. Kim, M.-J. Maeng, J. Seo, Y. Park, and J.-I. Lee, "Technical issues in graphene anode organic light emitting diodes," *Diam. Relat. Mater.*, 2015.
- [57] "Samsung claimt doorbraak in onderzoek 'wondermateriaal' grafeen," 2014. [Online]. Available: <http://www.nu.nl/tech/3743634/samsung-claimt-doorbraak-in-onderzoek-wondermateriaal-grafeen.html>. [Accessed: 05-Jan-2016].
- [58] X. Z. Zhu, Y. Y. Han, Y. Liu, K. Q. Ruan, M. F. Xu, Z. K. Wang, J. S. Jie, and L. S. Liao, "The application of single-layer graphene modified with solution-processed TiOx and PEDOT:PSS as a transparent conductive anode in organic light-emitting diodes," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 14, no. 12, pp. 3348–3354, 2013.
- [59] G. U. Kulkarni, S. Kiruthika, R. Gupta, and K. Rao, "Towards low cost materials and methods for transparent electrodes," *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vol. 8, pp. 60–68, 2015.
- [60] Y.-F. Liu, J. Feng, Y.-F. Zhang, H.-F. Cui, D. Yin, Y.-G. Bi, J.-F. Song, Q.-D. Chen, and H.-B. Sun, "Improved efficiency of indium-tin-oxide-free flexible organic light-emitting devices," *Org. Electron.*, vol. 15, no. 2, pp. 478–483, 2014.
- [61] W. He and C. Ye, "Flexible Transparent Conductive Films on the Basis of Ag Nanowires: Design and Applications: A Review," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 6, pp. 1–8, 2015.
- [62] B.-J. Kim, S.-H. Han, and J.-S. Park, "Properties of CNTs coated by PEDOT:PSS films via spin-coating and electrophoretic deposition methods for flexible transparent electrodes," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 271, pp. 22–26, 2015.
- [63] T. Stubhan, T. Ameri, M. Salinas, J. Krantz, F. MacHui, M. Halik, and C. J. Brabec, "High shunt resistance in polymer solar cells comprising a MoO₃ hole extraction layer processed from nanoparticle suspension," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 25, pp. 98–101, 2011.
- [64] J. Ohshita, Y. Tada, A. Kunai, Y. Harima, and Y. Kunugi, "Hole-injection properties of annealed polythiophene films to replace PEDOT-PSS in multilayered OLED systems," *Synth. Met.*, vol. 159, pp. 214–217, 2009.
- [65] A. Doust, "OLED100 Summer School," 2011.
- [66] L. Chuan-Nan, "Enhanced Brightness and Efficiency in Organic Light-Emitting Devices Using an LiF-Doped Electron-injecting Layer with Aluminium Cathode," *Chinese Phys. ...*, vol. 18, no. 1, pp. 120–122, 2001.
- [67] X. Zheng, Y. Wu, R. Sun, W. Zhu, X. Jiang, Z. Zhang, and S. Xu, "Efficiency improvement of organic light-emitting diodes using 8-hydroxy-quinolino lithium as an electron injection layer," *Thin Solid Films*, vol. 478, no. 1–2, pp. 252–255, 2005.
- [68] X. J. Wang, "Enhancement of electron injection in organic light-emitting devices using an Ag/LiF cathode," *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 7, p. 3828, 2004.
- [69] B. Clegg, "PEDOT," 2015. [Online]. Available: <http://www.rsc.org/chemistryworld/2015/02/poly-3-4-ethylenedioxythiophene-pedot-podcast>.
- [70] G. Hadziioannou and G. G. Malliaras, "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)," in *Semiconducting Polymers*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2007, pp. 154–155.
- [71] Y. Li, *Organic Optoelectronic Materials*, vol. 91. 2015.
- [72] W. Lövenich, "PEDOT-properties and applications," *Polym. Sci. Ser. C*, vol. 56, no. 1, pp. 135–143, 2014.
- [73] "Molybdenum properties." [Online]. Available: <http://www.imoa.info/molybdenum/molybdenum-properties.php>. [Accessed: 07-Jan-2016].
- [74] E. R. Braithwaite and J. Haber, "The oxide chemistry of molybdenum," in *Molybdenum: An Outline of its Chemistry and Uses*, Elsevier.

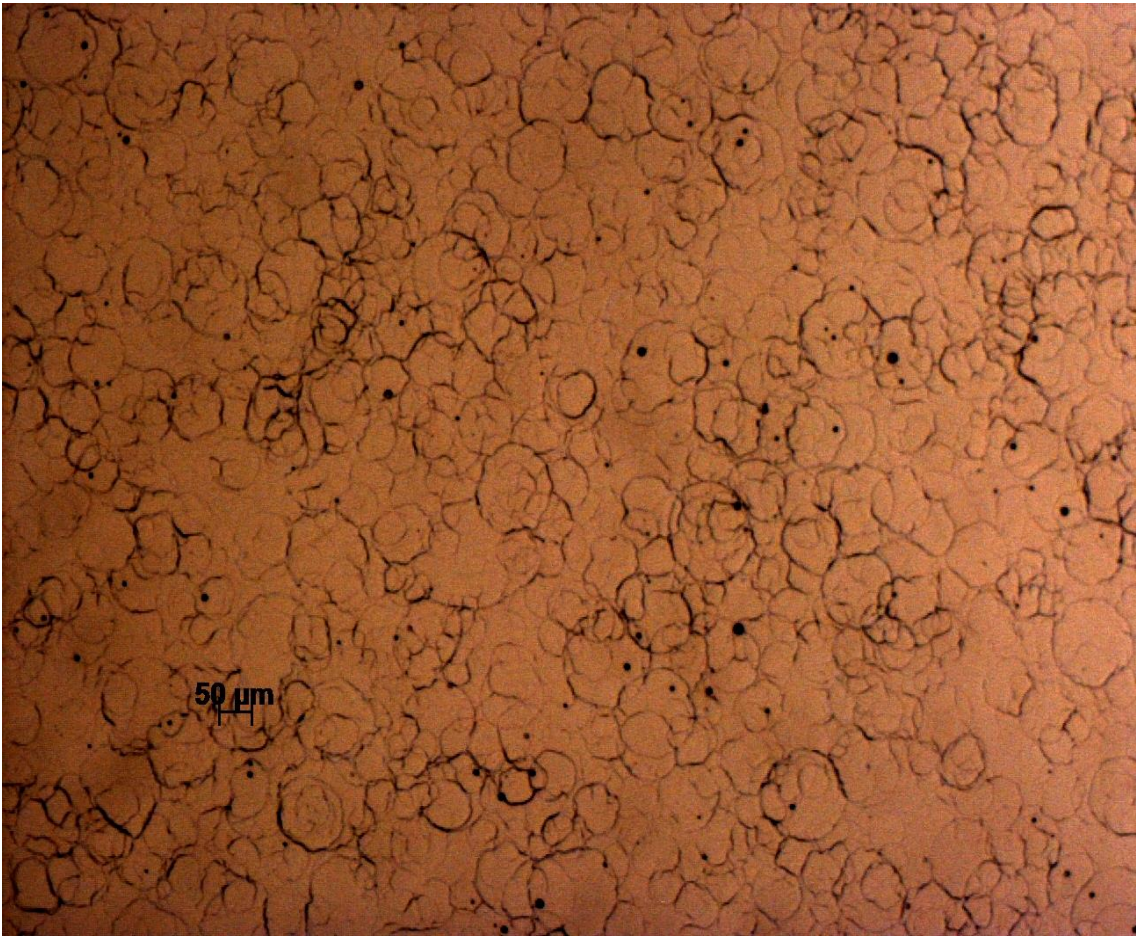
- [75] Y. Kwon, Y. Kim, H. Lee, C. Lee, and J. Kwak, "Composite film of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) and MoO₃ as an efficient hole injection layer for polymer light-emitting diodes," *Org. Electron.*, vol. 15, no. 6, pp. 1083–1087, 2014.
- [76] M. Vasilopoulou, I. Kostis, A. M. Douvas, D. G. Georgiadou, A. Soultati, G. Papadimitropoulos, N. a. Stathopoulos, S. S. Savaidis, P. Argitis, and D. Davazoglou, "Vapor-deposited hydrogenated and oxygen-deficient molybdenum oxide thin films for application in organic optoelectronics," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 230, pp. 202–207, 2013.
- [77] W. Marchal, C. De Dobbelaere, J. Kesters, G. Bonneux, J. Vandenberg, H. Damm, T. Junkers, W. Maes, J. D'Haen, M. K. Van Bael, and A. Hardy, "Combustion deposition of MoO₃ films: from fundamentals to OPV applications," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 111, pp. 91349–91362, 2015.
- [78] M. P. de Jong, L. J. van IJzendoorn, and M. J. A. de Voigt, "Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 14, p. 2255, 2000.
- [79] J. G. Tait, B. J. Worfolk, S. A. Maloney, T. C. Hauger, A. L. Elias, J. M. Buriak, and K. D. Harris, "Spray coated high-conductivity PEDOT:PSS transparent electrodes for stretchable and mechanically-robust organic solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 110, pp. 98–106, 2013.
- [80] J. Griffin, A. J. Pearson, N. W. Scarratt, T. Wang, D. G. Lidzey, and A. R. Buckley, "Organic photovoltaic devices incorporating a molybdenum oxide hole-extraction layer deposited by spray-coating from an ammonium molybdate tetrahydrate precursor," *Org. Electron.*, vol. 15, no. 3, pp. 692–700, 2014.
- [81] J. M. Pitarke, V. M. Silkin, E. V Chulkov, and P. M. Echenique, "Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons," *Reports Prog. Phys.*, vol. 70, no. 1, pp. 1–87, 2007.
- [82] "Carbon nanotubes." [Online]. Available: <http://jnm.snmjournals.org/content/48/7/1039/F1.expansion.html>. [Accessed: 05-Jan-2016].
- [83] "Ultrasoon spraycoater." [Online]. Available: <http://www.sono-tek.com/exactacoat-benchttop/>. [Accessed: 08-Jan-2016].
- [84] "BestCode continuous innovations." [Online]. Available: <http://www.bestcode.co/products>. [Accessed: 19-Dec-2015].
- [85] "Impact." [Online]. Available: <http://www.sono-tek.com/impact/>. [Accessed: 08-Jan-2016].

Bijlagen

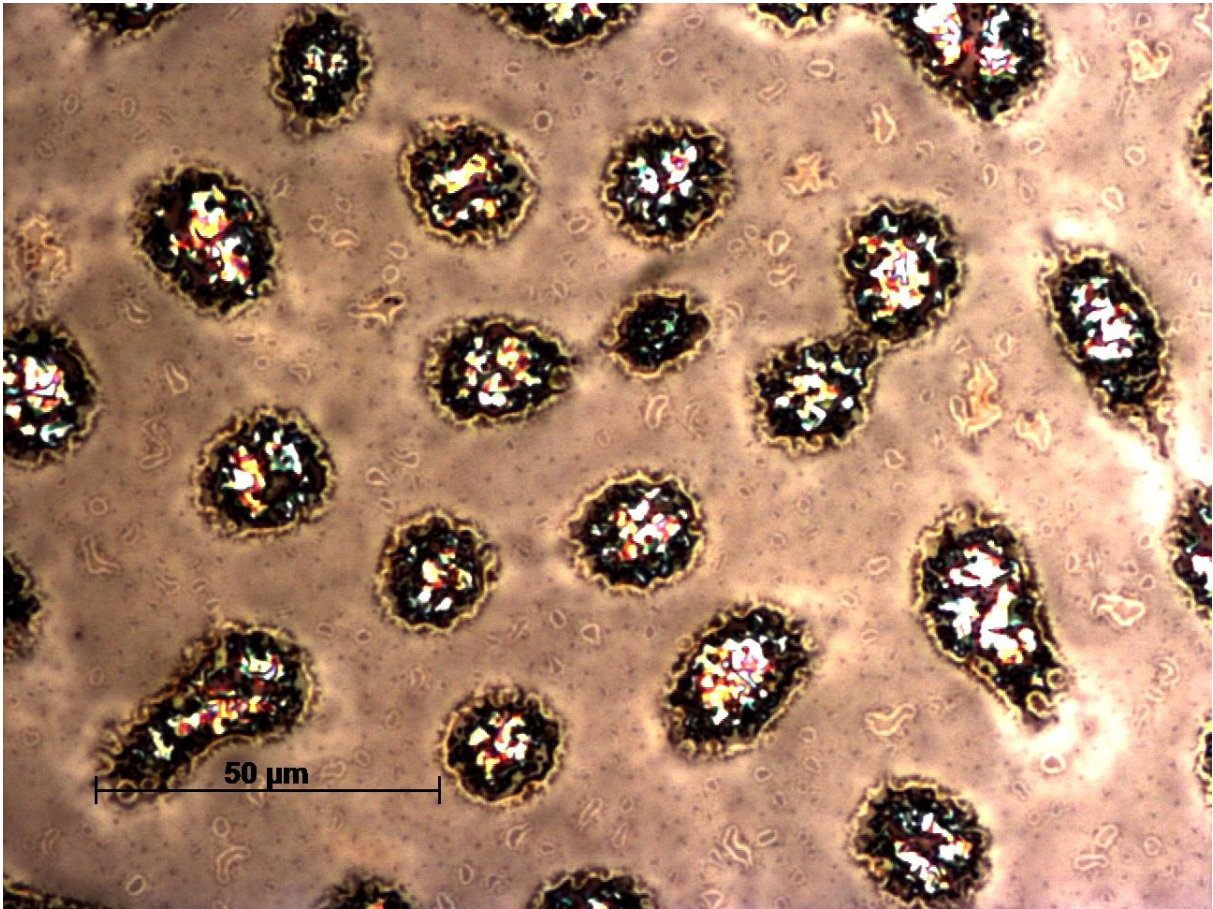
Bijlage A: Microscopiebeeld van het beste multi-track sproeipatroon PEDOT:PSS



Bijlage B: Microscopiebeeld van het beste multi-layer sproeipatroon PEDOT:PSS



Bijlage C: Microscopiebeeld van gespincoate MoO₃ met kristalvorming



Auteursrechtelijke overeenkomst

Ik/wij verlenen het wereldwijde auteursrecht voor de ingediende eindverhandeling:

Ultrasoon spraycoaten als innovatief productieproces voor de industrialisering van OLED's

Richting: **master in de industriële wetenschappen: elektromechanica**

Jaar: **2016**

in alle mogelijke mediaformaten, - bestaande en in de toekomst te ontwikkelen - , aan de Universiteit Hasselt.

Niet tegenstaand deze toekenning van het auteursrecht aan de Universiteit Hasselt behoud ik als auteur het recht om de eindverhandeling, - in zijn geheel of gedeeltelijk -, vrij te reproduceren, (her)publiceren of distribueren zonder de toelating te moeten verkrijgen van de Universiteit Hasselt.

Ik bevestig dat de eindverhandeling mijn origineel werk is, en dat ik het recht heb om de rechten te verlenen die in deze overeenkomst worden beschreven. Ik verklaar tevens dat de eindverhandeling, naar mijn weten, het auteursrecht van anderen niet overtreedt.

Ik verklaar tevens dat ik voor het materiaal in de eindverhandeling dat beschermd wordt door het auteursrecht, de nodige toelatingen heb verkregen zodat ik deze ook aan de Universiteit Hasselt kan overdragen en dat dit duidelijk in de tekst en inhoud van de eindverhandeling werd genotificeerd.

Universiteit Hasselt zal mij als auteur(s) van de eindverhandeling identificeren en zal geen wijzigingen aanbrengen aan de eindverhandeling, uitgezonderd deze toegelaten door deze overeenkomst.

Voor akkoord,

Nivelle, Philippe

Symons, Brecht

Datum: **15/01/2016**