2016•2017

Masterproef

Ontwerp en depositie van een gepixelde OLED op flexibele substraten aan de hand van ultrasoon spraycoaten.

Promotor : Prof. dr. ir. Wim DEFERME

Gezamenlijke opleiding Universiteit Hasselt en KU Leuven



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

FACULTEIT INDUSTRIËLE INGENIEURSWETENSCHAPPEN master in de industriële wetenschappen: elektromechanica

Copromotor : dr. ir. Jeroen DRIJKONINGEN



2016•2017 Faculteit Industriële ingenieurswetenschappen master in de industriële wetenschappen: elektromechanica

Masterproef

Ontwerp en depositie van een gepixelde OLED op flexibele substraten aan de hand van ultrasoon spraycoaten.

Promotor : Prof. dr. ir. Wim DEFERME Copromotor : dr. ir. Jeroen DRIJKONINGEN

Jeroen Cramer

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





Woord vooraf

Deze masterproef ontwerpt en onderzoekt de depositie van een gepixelde OLED aan de hand van ultrasoon spraycoaten in opdracht van het onderzoekscentrum IMO-IMOMEC te Diepenbeek. Deze scriptie vormt de bekroning van mijn masteropleiding: Industriële Ingenieurswetenschappen, Elektromechanica aan de Universiteit Hasselt en de Katholieke Universiteit Leuven.

Dit academisch onderzoek was een leerrijke ervaring die mij liet proeven van het reilen en zeilen in een onderzoekscentrum. Het chemische karakter van dit onderwerp stimuleerde mij in het verkennen van een ander wetenschappelijk domein, dat een mooie aanvulling vormt op mijn elektromechanische kennis. Daarnaast lieten de praktische experimenten mij enerzijds de tegenslagen ervaren waarmee een onderzoeker vaak te kampen heeft. Maar anderzijds was de vreugde eens zo groot wanneer met het nodige doorzettingsvermogen gunstige resultaten werden bekomen.

Ik zou graag de volgende personen willen bedanken die deze masterproef mede mogelijk maakten. Allereerst dank ik van harte mijn interne promotor Prof. dr. ir. Wim Deferme voor de geboden kans om mee onderzoek te voeren naar organische lichtgevende diodes in zijn onderzoeksgroep: Functional Materials Engineering. Vervolgens dank ik mijn externe promotor dr. ir. Jeroen Drijkoningen voor de vruchtbare samenwerking in het laboratorium en de opbouwende feedback. Ook richt ik een speciaal woord van dank naar de personeelsleden van IMO-IMOMEC en de masterstudenten die mij hielpen bij het gebruik van bepaalde labotoestellen en zorgden voor een aangename werksfeer. Dit alles was uiteraard enkel mogelijk door de jarenlange steun en motivatie van mijn ouders.

Tot slot wens ik u veel leesplezier toe en moge u het enthousiasme ervaren waarmee ik dit onderzoek gevoerd heb.

Inhoudsopgave

W	oord	vooraf	1
Li	jst va	n figuren	8
Ve	rklar	ende woordenlijst	9
Ał	ostrac	et	11
Ał	ostrac	et in English	13
1	Inlei	iding	15
	1.1	Situering	15
	1.2	Probleemstelling	16
	1.3	Doelstellingen	16
	1.4	Methodiek	17
2	Lite	ratuurstudie	19
	2.1	Organische lichtgevende diode	19 19 20 21
	2.2	Depositietechnieken	22 23 30 32
3	Ont	werp van een gepixelde, ultrasoon gespraycoate OLED op textiel	33
	3.1	Beschermlaag	34 35 36 36
	3.2	Kathode	39 39
	3.3	Electron Transport Layer	43 43 48
	3.4	Emitting Layer	51 51

	3.5	Hole Transport Layer	56 56 61
	3.6	Insulation Layer	62 63
	3.7	Anode	65 65
	3.8	Beschermlaag met verluchtingsporiën	67
4	Opti	malisatie van de Hole Transport Layer	69
	4.1	Voorbereiding	69
	4.2	Spraycoatparameters voor glazen substraten	70 70 75
	4.3	Spraycoatparameters voor PET-foliesubstraten	84 84 89
5	Real	isatie van een OLED met gepixelde Hole Transport Layer	91
	5.1	Voorbereiding	91
	5.2	Validatie van de Hole Transport Layer	93
	5.3	Lichtkarakterisatie van de OLED	95
Co	onclus	sie en vooruitblik	101
Bil	bliogr	afie	108
Bij	jlageli	ijst	114
Bijlage			115

Lijst van figuren

2.1	Eenvoudige weergave van de lagenstructuur van een OLED	20
2.2	Uitgebreide weergave van de lagenstructuur van een bottom emitting OLED	21
2.3	De ultrasone spray coater ExactaCoat SC van de fabrikant Sono-Tek	23
2.4	De ultrasone vernevelingstechniek in een vernevelingsmondstuk van de ExactaCoat SC.	
	[1]	23
2.5	De inwendige opbouw van een ultrasoon vernevelingsmondstuk. [2]	24
2.6	Het verband tussen de viscositeit, druppelgroote en nevelvorming. [2]	25
2.7	Schematische weergave van de contacthoek en de oppervlakte-energieën. [3]	26
2.8	De invloed van de substraattemperatuur en de sprayhoogte op de oppervlakteruwheid	
	en de vorming van randpieken. [4]	27
2.9	De invloed van de nozzle snelheid en de substraattemperatuur op de laagdikte. [4]	28
2.10	De invloed van de trilfrequentie op de druppelgrootte. [1]	29
2.11	De spin coater van de fabrikant Laurell Technologies met chucks op vacuüm	30
2.12	De vier stappen in het spincoatproces. [5]	30
2.13	Thermische opdamper en een source boat gevuld met goudkorrels	32
3.1	CAD-ontwerp van de OLED stack (driedimensionaalzicht)	33
3.2	CAD-ontwerp: uniforme beschermlaag op textiel.	34
3.3	De WVTR- en OTR-voorwaarden voor verscheidene toepassingen	34
3.4	De invloed van de laagdikte van SiOx en SiNx op de WVTR en de OTR. [6]	35
3.5	Doorsnede van de alternerende lagenopbouw bekomen met rasterelektronenmicrosco-	
	pie. [7]	36
3.6	De invloed van de beschermlaag op de relatieve lichtintensiteit in functie van de rela-	
	tieve levensduur. [8]	37
3.7	De dichte laagstructuur en het superhydrofoob gedrag van SAM-NP. [8]	37
3.8	Vergelijking tussen een OLED met en zonder beschermlaag, ondergedompeld in water. [8]	38
3.9	CAD-ontwerp: evenwijdige elektrodebanen die optreden als kathode	39
3.10	Productieproces van het AgNW-PEDOT:PSS-composiet. [9]	40
3.11	Vergelijking tussen de conventionele warmtebehandeling van de zilveren nanowires en	
	het AgNW-PEDOT:PSS-composiet. [9]	41
3.12	Verlaging van de sheet resistance en de oppervlakteruwheid door de PEDOT:PSS-film,	
	bekeken onder de rasterelektronenmicroscoop.	41
3.13	De sheet resistance van ITO en AgNW-PEDOT:PSS in functie van de buigcycli. [9]	42
3.14	CAD-ontwerp: pixels die optreden als Electron Transport Layer	43
3.15	Speciatiediagram voor het Zn-Ac-systeem. [10]	44
3.16	Bovenaanzichten en doorsneden van zinkoxidelagen gerangschikt volgens azijnzuur-	
	concentraties, bekomen aan de hand van rasterelektronenmicroscopie. [10]	45
3.17	De laagdikte en oppervlakteruwheid in functie van de azijnzuurconcentratie. [10]	46
3.18	De korrelgrootte en oppervlakteruwheid in functie van de azijnzuurconcentratie. [10] .	46
3.19	De optische transmissie van de zinkoxidelagen bij verschillende azijnzuurconcentraties.	
	[10]	47
3.20	Vergelijking van de oppervlakteruwheid van het geairbrushte Alq3:PS (links) met het	
	thermisch opgedampte Alq ₃ (rechts). [11]	48

3.21	Vergelijking van de contactweerstand van het geairbrushte Alq3:PS en het thermisch	
	opgedampte Alq ₃ . [11] \ldots	49
3.22	Stroom-spanningscurve van het geairbrushte Alq ₃ :PS en het thermisch opgedampte Alq ₃ . [11]	49
3.23	Vergelijking van de lichtopbrengst van het geairbrushte Alq3:PS en het thermisch op-	
	gedampte Alq ₃ . [11]	50
3.24	CAD-ontwerp: pixels die optreden als Emitting Layer.	51
3.25	Ultrasoon gespraycoate Super Yellow op basis van een THF-oplossing. [12]	52
3.26	Vergelijking tussen gespincoate Super Yellow (links) en de ultrasoon gespraycoate Su-	
	per Yellow/oDCB/mesityleen-oplossing (rechts), bekomen aan de hand van atoom-	
	krachtmicroscopie. [12]	52
3.27	De laagdikte van ultrasoon gespraycoate Super Yellow in functie van de concentratie	
	aan Super Yellow in de oDCB/mesityleen-oplossing. [12]	53
3.28	De laagdikte van ultrasoon gespraycoate Super Yellow in functie van het volumedebiet	
	Super Yellow/oDCB/mesityleen-oplossing. [12]	54
3.29	De laagdikte van ultrasoon gespraycoate Super Yellow in functie van de nozzle snelheid	
	van de ultrasone spraycoater. [12]	54
3.30	De lichtopbrengst van een OLED met een Emitting Layer van ultrasoon gespraycoate	
	Super Yellow in functie van de werkspanning. [12]	55
3.31	CAD-ontwerp: pixels die optreden als Hole Transport Layer.	56
3.32	Viscositeit, kookpunt en oppervlaktespanning van de DIW/IPA-oplossing op 25 °C in	
	functie van het volumepercentage IPA. [13]	57
3.33	Invloed van het volumepercentage IPA: 55 vol.% (a) en 81 vol.% (b) op de laagmorfo-	
	logie gevisualiseerd aan de hand van atoomkrachtmicroscopie. [13]	58
3.34	Invloed van het volumepercentage PEDOT:PSS: 9 vol.% (f), 18 vol.% (e) en 27 vol.%	
	(g), en het volumedebiet: 1,5 ml/min (h), 2,5 ml/min (e) en 3,5 ml/min (i) op de laag-	-
	morfologie gevisualiseerd aan de hand van atoomkrachtmicroscopie. [13]	58
3.35	Invloed van de substraattemperatuur: 75 °C (c) en 55 °C (d) op de laagmorfologie	50
2.26	gevisualiseerd aan de hand van atoomkrachtmicroscopie. [13]	59
3.36	Ultrasoon gespraycoate PEDOI:PSS met (links) en zonder (rechts) ultrasone vibratie	50
2 27	van het substraat, gevisualiseerd aan de hand van atoomkrachtmicroscopie. [14]	39
3.37	Ultrasoon gespraycoate PEDOI:PSS met (a) en zonder (b) ultrasone vibratie van het	60
2 20	substraat, gevisualiseerd aan de nand van profilometrie. [14]	0U 61
2.20	Structuuriormule van het molecule PEDOI:PSIFSIK. [15]	62
5.59 2.40	CAD-ontwerp: Insulation Layer vult de ruimte tussen de pixels op	62
5.40 2.41	De opbouw van het genanteerde airbrushtoestel. [16]	02
5.41	De invloed van de folatiesneineid op de laagdikte (a) en de oppervlakteruwheid (b), bij	62
2 17	De invloed van de luchtdruk en de ennemielstemwerde die eenstante metatieenelheid [16]	64
3.42	De invloed van de ontimele peremeters on het depositiogrand met gebruik van het	04
5.45	silicone solvent (a) en bevaan (b) [16]	6/
3 11	CAD ontwerp: evenwijdige elektrodebanen die optreden als enode	65
3.44	De stroomdichtheid in functie van de werkspanning voor oon OLED met oon zilvoren	05
5.45	anode (a) een zilveren anode met gefluoreerde koolstoffilm (b) en een conventionale	
	ITO-anode (c) [17]	66
	$110 \text{ under } (0) \cdot [1] \cdot \cdots \cdot $	00

3.46	De lichtopbrengst in functie van de stroomdichtheid voor een OLED met een zilveren	
	anode met gefluoreerde koolstoffilm (a) en een conventionele ITO-anode (b). [17]	66
3.47	CAD-ontwerp: uniforme beschermlaag met verluchtingsporiën	67
4.1	Schematische weergave van het begrip: gemiddelde ruwheidswaarde R_a	70
4.2	De invloed van het aantal lagen op de laagdikte en de oppervlakteruwheid, bij glazen	
	substraten.	71
4.3	De invloed van de sprayhoogte op de laagdikte en de oppervlakteruwheid, bij glazen	
	substraten	72
4.4	De invloed van de sprayhoogte op de microstructuur (20x) bij glazen substraten	72
4.5	De invloed van het volumedebiet op de laagdikte en de oppervlakteruwheid, bij glazen	
	substraten	73
4.6	De invloed van het volumedebiet op micro- (20x) en macroscopische niveau bij glazen	
	substraten	74
4.7	De invloed van de nozzle snelheid op de laagdikte en de oppervlakteruwheid, bij glazen	
	substraten	74
4.8	De invloed van het vermogen op micro- (5x) en macroscopisch niveau bij onbehandelde	
	glazen substraten	76
4.9	De invloed van een substraatbehandeling op micro- (5x) en macroscopisch niveau bij	
	een vermogen van 4 W.	77
4.10	De invloed van het aantal lagen op micro- (5x) en macroscopisch niveau bij onbehan-	
	delde glazen substraten.	78
4.11	De invloed van de substraattemperatuur op micro- (5x) en macroscopisch niveau bij	
	onbehandelde glazen substraten	79
4.12	De invloed van de sprayhoogte op micro- (5x) en macroscopisch niveau bij onbehan-	
	delde glazen substraten.	80
4.13	De invloed van een substraatbehandeling op micro- (5x) en macroscopisch niveau bij	
	een sprayhoogte van 10 mm	81
4.14	De invloed van de draaggasdruk op micro- (5x) en macroscopisch niveau bij onbehan-	
	delde glazen substraten.	82
4.15	De invloed van een substraatbehandeling op micro- (5x) en macroscopisch niveau bij	
	een draaggasdruk van 0,4 psi.	83
4.16	De invloed van het aantal lagen op de laagdikte en de oppervlakteruwheid, bij PET-	
	foliesubstraten.	85
4.17	De invloed van de sprayhoogte op de laagdikte en de oppervlakteruwheid, bij PET-	
	foliesubstraten.	86
4.18	De invloed van de sprayhoogte op de microstructuur (20x) bij PET-foliesubstraten	86
4.19	De invloed van het volumedebiet op macroscopisch niveau bij PET-foliesubstraten	87
4.20	De invloed van de nozzle snelheid op de laagdikte en de oppervlakteruwheid, bij PET-	00
4 0 1		86 00
4.21	De invioed van de nozzie sneiheid op microscopisch niveau bij PET-toliesubstraten	88
5.1	Glazen substraten bedekt met ITO in vier kwadranten. [12]	91
5.2	Pixelpatronen in het gehanteerde PET-folie schaduwmasker.	92
5.3	De microstructuur van PEDOT:PSS-pixels in verschillende groottes	93
5.4	De invloed van het volumedebiet op microscopisch niveau bij glazen substraten	96

5.5	Profilometrie van de ultrasoon gespraycoate en gepixelde Hole Transport Layer ten	
	opzichte van de Emitting Layer	96
5.6	Het hoogteverschil tussen de HTL-pixels en de Emitting Layer in functie van het aantal	
	lagen	97
5.7	OLED met ultrasoon gespraycoate en gepixelde Hole Transport Layer	98
5.8	OLED met gespincoate Hole Transport Layer	98
5.9	De stroomdichtheid in functie van de werkspanning	99
5.10	De lichtsterkte in functie van de werkspanning	100
5.11	De lichtvermogenefficiëntie in functie van de werkspanning	100

Verklarende woordenlijst

AgNW: Zilveren NanoWires
Alq3:PS: Tris(8-hydroxyQuinolinato)Aluminium PolyStyrene
CVD: Chemical Vapor Deposition
DMSO: DiMethylSulfOxide
EBL: Electron Blocking Layer
EIL: Electron Injection Layer
EML: Emitting Layer
ETL: Electron Transport Layer
HBL: Hole Blocking Layer
HIL: Hole Injection Layer
HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital
HDF-PA: HeptaDecaFluorodecPhosphonic Acid
HTL: Hole Transport Layer
IMO: Instituut voor Materiaalonderzoek
IPA: IsoPropylAlcohol
ITO: Indium Tin Oxide
LCAO: Lineaire Combinatie van AtoomOrbitalen
LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital
OCE: Outcoupling Efficiency
oDCB: orthodichloorbenzeen
OLED: Organic Light Emitting Diode
OTR: Oxygen Transmission Ratio
PDMS: PolyDiMethylSiloxaan
PEDOT:PSS: Poly(3,4-EthyleneDiOxyThiophene) PolyStyrene Sulfonate
PLED: Polymer Light Emitting Diode
PSTFSIK: Poly[4-Styrenesulfonyl (TriFluoromethyl Sulfonyl) Imide potassium salt]

PVD: Physical Vapor Deposition

SAM-NP: Self Assembled Monolayer NanoParticles

SM-OLED: Small Molecule Organic Light Emitting Diode

TCO: Transparent Conductive Oxide

WVTR: Water Vapor Transmission Ratio

Abstract

Ontwerp en depositie van een gepixelde OLED op flexibele substraten aan de hand van ultrasoon spraycoaten.

OLED's worden reeds successol geïmplementeerd in tv's en smartphones. Een volgende stap is het aanbrengen van deze organische lichtbronnen op textiel voor signalisatie- en reclamedoeleinden, maar dit gaat gepaard met enkele knelpunten. Ten eerste zijn de huidige productietechnieken te traag en te duur voor massaproductie. Daarnaast gaan de luchtdoorlaatbaarheid en flexibiliteit van het textiel verloren door een volledig dekkende OLED. Tot slot is het textiel niet bestand tegen de hoge procestemperaturen. In samenwerking met IMO-IMOMEC te Diepenbeek ontwerpt, realiseert en valideert deze masterproef een textielgeschikte OLED.

De ontworpen OLED wordt volledig vervaardigd aan de hand van ultrasoon spraycoaten, waardoor massaproductie mogelijk is. Bijkomend bestaat de dunnelagenstructuur uit diverse polymeren, die slechts lage procestemperaturen vereisen. Bovendien blijven de luchtdoorlaatbaarheid en flexibiliteit van het textiel behouden door de OLED te pixelen. Tijdens de praktische realisatie van dit ontwerp worden de spraycoatparameters van de gatentransportlaag (GTL) uit PEDOT:PSS geoptimaliseerd. Het valideren geschiedt nadien aan de hand van profilometrie en lichtmicroscopie.

De resultaten tonen een functionerende OLED met een gepixelde GTL, geproduceerd op basis van ultrasoon spraycoaten met een schaduwmasker. De pixels zonder schaduwmasker vertonen daarentegen een slecht vloeigedrag en laagmorfologie. Ten slotte kunnen pixels in combinatie met microlenzen tot een verhoogde lichtopbrengst van de OLED leiden.

Abstract in English

Design and deposition of a pixelated OLED on flexible substrates by ultrasonic spray coating.

Today, OLEDs have already been successfully implemented in TVs and smartphones. The next phase consists of depositing this organic light source on textile for signalling and advertising purposes. This is accompanied by some bottlenecks. Firstly, the current production techniques are too slow and expensive for mass production. Secondly, the air permeability and flexibility of the textile get lost due to a fully covering OLED. Finally, the textile isn't resistant to the high process temperatures. This master's thesis designs, fabricates and validates therefore a textile-friendly OLED in collaboration with IMO-IMOMEC at Diepenbeek.

The designed OLED is being completely manufactured by ultrasonic spray coating making mass production possible. Additionally, the thin layer structure consists of various polymers which only require low process temperatures. Furthermore, the air permeability and flexibility of the textile remain retained by pixeling the OLED. During the practical realization of this design the spray coat parameters of the Hole Transport Layer (HTL) made of PEDOT:PSS are optimized. The validation is subsequently carried out by profilometry and light microscopy.

The results show a functioning OLED with a pixelated HTL, fabricated by ultrasonic spray coating with a shadow mask. On the other hand, the pixels without shadow mask exhibit a poor flow behavior and layer morphology. Finally, pixels in combination with micro lenses can lead to an increased light outcoupling of the OLED.

Hoofdstuk 1

Inleiding

1.1 Situering

Deze masterproef wordt uitgevoerd in het onderzoekscentrum IMO-IMOMEC, gelegen op de universitaire campus te Diepenbeek. Het Instituut voor Materiaalonderzoek (IMO), behorende tot de UHasselt, verricht hier fundamenteel onderzoek. Daarnaast staat IMOMEC in voor het toegepaste onderzoek in samenwerking met haar industriële partners. IMOMEC is de afdeling van *Interuniversity Microelectronics Centre* (IMEC) te Diepenbeek. IMO-IMOMEC stelt 130 onderzoekers tewerk, onder wie 80 doctoraatstudenten. Deze werknemers zijn scheikundigen, fysici, ingenieurs, biomedische onderzoekers, etc. [18]

De onderzoeksgroep *Functional Materials Engineering* (FME) onder leiding van prof. dr. ir. Wim Deferme focust op drie aspecten. Allereerst worden functionele materialen, zoals geleidende inkten en slijtagebestendige coatings, onderzocht op hun printbaarheid in samenwerking met *Flanders Make* en andere onderzoeksgroepen van het IMO. Ten tweede wordt de mogelijkheid nagegaan om deze functionele materialen aan te brengen op verschillende substraten zoals glas, folie, papier en textiel. De depositietechnieken die hiervoor aangewend worden zijn inkjetprinten, spincoaten, ultrasoon spraycoaten, zeefdrukken en thermisch opdampen. Ten slotte worden deze functionele materialen onderzocht op hun toepasbaarheid in de *additive manufacturing* industrie, in samenwerking met Flanders Make, en in de industriële productie van organische elektronica zoals zonnecellen en lichtgevende diodes. [19]

1.2 Probleemstelling

In het verleden is er onderzoek gevoerd naar twee soorten organische lichtgevende diodes (OLED). De eerste die ontwikkeld werd, wordt de *Small Molecule OLED* (SM-OLED) genoemd en bestaat uit materialen met kleine molecuulstructuren. De actieve lagen van deze SM-OLED's werden enkel vervaardigd aan de hand van technieken zoals: thermisch opdampen, *Physical Vapor Deposition* (PVD) en *Chemical Vapor Deposition* (CVD). Deze methoden houden enkele nadelen in, namelijk dat er grote investerings- en werkingskosten vereist zijn, door het gebruik van vacuüm en/of plasma. Bovendien wenst men op industriële schaal hoge doorvoersnelheden en de mogelijkheid tot het bedekken van grote oppervlakken, wat niet bekomen kan worden met behulp van dergelijke technieken. [12,20]

Als oplossing voor deze nadelige productietechnieken werd een nieuw type OLED ontwikkeld, waarvan de actieve lagen uit materialen met een grote molecuulstructuur bestaan. Deze OLED wordt een *Polymer led* (PLED) genoemd en is opgebouwd uit elektroluminescente geconjugeerde polymeren. De actieve lagen van dergelijke PLED's worden aangebracht aan de hand van *solution processing* technieken, onder deze categorie vallen: inkjetprinten, spincoaten, ultrasoon spraycoaten en zeefdrukken. Tegenwoordig worden deze methoden ook gebruikt om elektroden en actieve lagen van SM-OLED's aan te brengen. Deze technieken lossen enerzijds het kostelijke aspect op, anderzijds kampt ook inkjet printing met een te lage doorvoersnelheid en met de beperking dat enkel kleine oppervlakken kunnen gecoat worden. [12, 20]

Het pixelen van OLED's gebeurt op industriële schaal door gebruik te maken van schaduwmaskers. Deze maskers worden van een bepaald gatenpatroon voorzien en geplaatst boven het substraat. Na depositie van de nodige OLED-materialen resulteert dit in een substraat voorzien van pixels. De nadelen zijn dat deze maskers sterk temperatuursgevoelig zijn, bijkomend dienen geproduceerd te worden en het aantal handelingen van de operator verhoogt. [21,22]

OLED's voorzien op textiel brengt nog een bijkomend probleem met zich mee. Een OLED moet namelijk tegen vocht- en zuurstoftransmissie beschermd worden, om zo oxidatie en bijgevolg achteruitgang van de levensduur tegen te gaan. Dit gebeurt door een beschermlaag aan te brengen over de OLED. Bij gebruik op textiel dient het lichaamsvocht door het textiel te kunnen diffunderen, maar door deze beschermlaag over de OLED wordt deze vocht- en zuurstoftransmissie verhinderd.

1.3 Doelstellingen

Er wordt getracht om mede het onderzoek te openen naar het vervaardigen van OLED's volgens het ideale productieproces zoals beschreven door F. C. Krebs. In dit proces worden alle OLED-lagen aangebracht door middel van solution processing technieken met een zo minimaal mogelijke variatie aan gehanteerde technieken. De transparante elektroden dienen geen indium te bevatten daar dit een zeer schaars en duur materiaal is. Daarnaast moeten de verscheidene materialen, waaruit de OLED is opgebouwd, oplosbaar zijn in niet-toxische solventen. Eveneens moet de mogelijkheid bestaan om OLED's aan te brengen op flexibele substraten. Ten slotte moet de OLED sterk recycleerbaar zijn en mag het productieproces geen zware ecologische impact hebben [23]. In deze masterproef wordt er concreet onderzoek verricht naar de toepassing van OLED's op textiel, waarbij de volgende eisen in acht genomen worden met het oog op het eerder besproken ideale productieproces. De flexibiliteit, vocht- en luchtdoorlaatbaarheid van het textiel blijven behouden. Deze OLED zal volledig vervaardigd worden aan de hand van de solution processing technieken: ultrasoon spraycoaten en inkjetetsen, zonder het gebruik van schaduwmaskers. Gedurende de depositie van de verschillende OLED-lagen blijft de substraattemperatuur beperkt tot 60 $^{\circ}$ C en zullen uiteindelijk de pixels een maximale grootte van 1 mm bezitten.

1.4 Methodiek

In deze materproefscriptie wordt allereerst in hoofdstuk 2 een overzicht gegeven van het ontstaan, de opbouw, de werking en de gebruikte materialen van een OLED (par. 2.1). Daarnaast worden de gehanteerde depositietechnieken nader bestudeerd, meer bepaald de werking en de karakteriserende parameters die de morfologie van de afgezette laag bepalen (par. 2.2).

Hoofdstuk 3 stelt vervolgens een ontwerp van een OLED *stack* voor die tegemoet komt aan de vooropgestelde eisen in de doelstellingen (par. 1.3).

Het experimenteel onderzoek, toegelicht in hoofdstuk 4, focust op het optimaliseren van de *Hole Transport Layer* (HTL) die vervaardigd wordt door middel van ultrasoon spraycoaten. Allereerst worden de optimale spraycoatparameters achterhaald voor de kunststof PEDOT:PSS, die in de OLED stack dienst doet als Hole Transport Layer. Dit gebeurt op zowel glazen substraten als op flexibele PET-foliesubstraten. Deze spraycoatparameters worden enerzijds bepaald voor een uniforme dekkende laag, indien men nadien pixels wenst te vervaardigen aan de hand van een schaduwmasker. Anderzijds worden ook de optimale parameters onderzocht voor *dots* via *spray on demand*. Dit is het ultrasoon spraycoaten van pixels zonder het gebruik van een schaduwmasker. Bijkomend wordt nagegaan of het behandelen van de glazen substraten en PET-foliesubstraten met UV-O₃ een effect heeft op het vloeigedrag van PEDOT:PSS tijdens de vorming van dots. Vervolgens worden de gespraycoate PEDOT:PSS-pixels, aangebracht op glas, vergeleken met een gespincoate PEDOT:PSS-laag op dezelfde substraatsoort. Het valideren geschiedt door de laagdikten en de oppervlakteruwheden te vergelijken.

In hoofdstuk 5 wordt tenslotte een ITO/glas-substraat van een gepixelde OLED voorzien waarvan het uitgestraalde licht onderzocht wordt. Deze ITO/glas-substraten zijn glazen substraten waarop reeds een laag indiumtinoxide (ITO) werd aangebracht door de fabrikant. De OLED stack wordt als volgt opgebouwd:

- een uniforme anode van indiumtinoxide;
- ultrasoon spraycoaten van een gepixelde Hole Transport Layer van PEDOT:PSS;
- spincoaten van een uniforme *Emitting Layer* (EML) van PDY-132;
- thermisch opdampen van een uniforme *Electron Transport Layer* (ETL) van calcium;
- thermisch opdampen van een uniforme kathode van aluminium.

Hoofdstuk 2

Literatuurstudie

2.1 Organische lichtgevende diode

Een Organic Light Emitting Diode (OLED) of organische lichtgevende diode is een halfgeleiderlichtbron, opgebouwd uit organische materialen, die gekenmerkt wordt door zijn dunnelagenstructuur, hoge lichtopbrengst, laag energieverbruik, hoog contrast, grote kijkhoek en laag gewicht. Dit heeft de belangstelling naar deze lichtbron, de afgelopen drie decennia, sterk doen toenemen. Enerzijds is er veelvuldig onderzoek verricht naar het toepassen van OLED's in *flat panel displays* met als resultaat dat OLED-tv's tegenwoordig op de markt terug te vinden zijn. Anderzijds maakt de dunnelagenstructuur de OLED uitermate geschikt om aan te brengen op textiel en andere flexibele substraten, omdat de flexibiliteit en rekbaarheid van deze substraten behouden blijven. Hierdoor zou de OLED zijn toepassingen kunnen vinden in signalisatiekledij voor politie en brandweer, lichtreclame, de entertainmentindustrie, etc. [24]

2.1.1 Geschiedenis

De ontdekking van elektroluminescentie bij acridine-oranje door Bernanose et al. in 1953 opende het onderzoek naar lichtgevende materialen [25]. Elektroluminescentie is namelijk het oplichten van bepaalde materialen onder invloed van een elektrisch veld. Ditzelfde effect werd 12 jaar later, in 1965, waargenomen bij monokristallen van antraceen door W. Helfrich en W. G. Schneider [26]. Tot 1987 bleef dit louter academisch onderzoek zonder enige toepassing ten gevolge van de zeer hoge spanning, in de grootteorde van 1000 V, die aangesloten diende te worden. Ook monokristallen en nanometerdunne lagen, ter verlaging van de benodigde elektrische spanning, waren moeilijk te verkrijgen met de toenmalige technologie. Een doorbraak kwam er in 1987 door C. W. Tang en S. Van Slyke [27]. Hier werd aan de hand van vacuümdepositie een tweelagenstructuur van organische materialen gecreërd met een hoge lichtopbrengst en werkende op een lage werkspanning. In 1990 volgde een tweede belangrijke ontdekking door Burroughes et al. [28], namelijk elektroluminescentie bij het geconjugeerde polymeer: poly(fenyleen-vinyleen) (PPV). Voordien werd dit fenomeen enkel waargenomen bij materialen met kleine molecuulstructuren, dat resulteerde in SM-OLED's. Door de vondst van deze polymeren ontstond zoals eerder besproken een nieuwe soort OLED: de PLED, die vervaardigd kan worden met solution processing technieken. Hierdoor werd een oplossing gevonden voor de dure vacuüm- en plasmatechnologiën die nodig zijn bij SM-OLED's. [24,29]

2.1.2 Eenvoudige opbouw en werkingsprincipe van een OLED

In zijn eenvoudigste vorm wordt een OLED opgebouwd uit drie lagen (fig. 2.1). Hierin wordt verder een onderscheid gemaakt naargelang de transparantie van de elektroden.



Figuur 2.1: Eenvoudige weergave van de lagenstructuur van een OLED.

Tussen een anode en kathode wordt een actieve, lichtgevende laag voorzien: de Emitting Layer (EML). Deze anode en kathode zijn respectievelijk de positieve en negatieve elektrode. Een OLED stack wordt typisch opgebouwd met de anode en kathode respectievelijk aan de onderen bovenzijde (fig. 2.1). Indien de anode uit een transparant materiaal wordt vervaardigd spreekt men van een *bottom emitting* OLED (fig. 2.1a). Een transparante kathode levert daarentegen een *top emitting* OLED op (fig. 2.1b). Er bestaat echter een omgekeerde stack opbouw, waarbij de anode en kathode zich respectievelijk aan de boven- en onderzijde van de Emitting Layer bevinden. In dit geval wordt de anode uit een transparant materiaal geconstrueerd en spreekt men van een *inverted OLED*. [29]

Een OLED kent de volgende werking en wordt geïllustreerd aan de hand van figuur 2.1. Wanneer een elektrische gelijkspanning wordt aangesloten tussen de elektroden, ontstaat een elektrisch veld dat de elektronen en gaten doet diffunderen naar de EML. Deze elektronen en gaten zijn respectievelijk afkomstig uit de kathode en anode en vormen de positieve en negatieve ladingsdragers in de OLED. Ter hoogte van de lichtgevende laag bevinden de elektronen zich op een hoger energetisch niveau dan de gaten of met andere woorden de elektronen situeren zich in de Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) en de gaten zich in de Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO). Hierdoor verkeren de atomen van de EML in een instabiele, aangeslagen toestand die de elektronen vervolgens doet terugvallen naar het lager, stabiel energieniveau van de gaten. Bijgevolg recombineren deze ladingsdragers tot excitonen, waarbij uiteindelijk fotonen worden uitgezonden en zich vertalen in licht. Een foton stelt een energiepakketje voor waarvan de hoeveelheid energie en de uitgezonden lichtfrequentie bepaald worden door het energieverschil tussen de HOMO en de LUMO van de lichtgevende laag. Dit energieverschil wordt de HOMO-LUMO gap genoemd en wordt gegeven door de relatie van Planck: E = h.f, met 'E' de hoeveelheid energie, 'h' de constante van Planck en 'f' de lichtfrequentie.

De termen HOMO en LUMO zijn afkomstig uit de *Frontier Molecular Orbital Theory* of grensorbitaaltheorie [30]. Deze theorie vormt een onderdeel van de molecuulorbitaaltheorie, waarbij de grensorbitalen HOMO en LUMO nader bestudeerd worden. Volgens de kwantummechanica bevindt elk elektron zich, met een waarschijnlijkheid van 95 %, in een vaste ruimtelijke verdeling met een vaste hoeveelheid energie rond een atoom. Deze gebieden worden atoomorbitalen genoemd. Indien atomen reageren en binden tot moleculen worden er vervolgens nieuwe orbitalen gevormd, genaamd molecuulorbitalen. Deze orbitalen worden wiskundig

beschreven door een lineaire combinaties van de eerdere atoomorbitalen (LCAO) [31]. Verdere diepgang van deze theorie valt buiten het bestek van deze scriptie. Maar de HOMO en LUMO kunnen eenvoudig vergeleken worden met de begrippen uit de anorganische halfgeleidertheorie. Hierin worden de verschillende energieniveaus, waar elektronen zich op kunnen bevinden, voorgesteld door energiebanden. De hoogste bezette energieband of geleidingsband komt overeen met de HOMO. De laagste niet-bezette energieband of valantieband stelt daarentegen de LUMO voor. Het energieverschil tussen deze energiebanden wordt tenslotte de *band gap* genoemd [32], analoog aan de HOMO-LUMO gap.

2.1.3 Uitgebreide opbouw van een OLED

Een uitbreiding op de eenvoudige OLED stack vormt het toevoegen van *Injection Layers*, *Transport Layers* en *Blocking Layers* (fig. 2.2).



Figuur 2.2: Uitgebreide weergave van de lagenstructuur van een bottom emitting OLED.

De elektroden van een OLED bezitten een bepaald energieniveau of werkfunctie. Dit is de energie die een elektron moet verkrijgen om uit de oppervlakte van een stof te ontsnappen. Deze werkfunctie wordt bepaald door het soort materiaal en de oppervlakte-eigenschappen van een laag, zoals: de kristalstructuur en contaminatie [33]. De kathode en anode hebben respectievelijk een lage en hoge werkfunctie. Tussen de kathode en de Electron Transport Layer (ETL), maar ook de anode en de Hole Transport Layer (HTL) bestaat een bepaald energieverschil die zo minimaal mogelijk dient te zijn om een goed ladingstransport te bewerkstelligen. De Electron Injection Layer (EIL) en de Hole Injection Layer (HIL) situeren zich op een tussenliggend energieniveau, waardoor een beter ladingstransport tussen de elektroden en Transport Layers veroorzaakt wordt met een verlaging van de werkspanning tot gevolg. Ook de HTL en ETL bevorderen het transport van gaten en elektronen naar de EML, dat de lichtopbrengst verhoogt. Ten slotte wordt een Hole Blocking Layer (HBL) en Electron Blocking Layer (EBL) aan weerszijden van de EML voorzien. Deze lagen verhinderen het wegvloeien van elektronen en gaten uit de EML zonder dat deze eerst recombineren. Hierdoor treden er meer recombinaties op in de lichtgevende laag met als gevolg dat de ohmse verliezen of lekstromen worden beperkt en de Outcoupling Efficiency (OCE) of uitkoppelingsefficiëntie van de OLED wordt verhoogd. [34, 35]

2.2 Depositietechnieken

De hoofdgroep 'Opbrengen van lagen' (DIN 8580) wordt ingedeeld op basis van de aggregatietoestand van de laag, alvorens het opbrengen ervan, en de fabricagemethode [36]. De indeling is als volgt:

- bedekken vanuit de vloeibare toestand;
- bedekken vanuit de plastische toestand;
- bedekken vanuit de breiige toestand;
- bedekken vanuit de korrelige of poedervormige toestand;
- bedekken door lassen;
- bedekken door solderen;
- bedekken vanuit de gas- of dampvormige toestand;
- bedekken vanuit de geïoniseerde toestand.

De depositietechnieken: ultrasoon spraycoaten en spincoaten, die respectievelijk in de eerste twee paragrafen aan bod komen, kunnen geplaatst worden onder de deelgroep 'bedekken vanuit de vloeibare toestand'. Deze deelgroep wordt verder onderverdeeld in [2, 36]:

- lakken door dompelen;
- lakken door vernevelen:
 - vloeistofdrukvernevelen,
 - luchtdrukvernevelen,
 - centrifugaal vernevelen,
 - elektrostatisch vernevelen,
 - ultrasoon vernevelen.

'Vernevelen' is een proces dat verwijst naar het splitsen van een vloeistofmassa in druppels [2]. Ultrasoon spraycoaten situeert zich in de categorie 'ultrasoon vernevelen'. Spincoaten bevindt zich daarentegen onder 'centrifugaal vernevelen'.

Tot slot wordt in de laatste paragraaf de depositietechniek: thermisch opdampen behandeld. Deze wijze van lagen opbrengen is terug te vinden onder de deelgroep 'bedekken vanuit de gasof dampvormige toestand'.

2.2.1 Ultrasoon spraycoaten

Opbouw en werkingsprincipe

In het Instituut voor Materiaalonderzoek wordt de ultrasone *spray coater* ExactaCoat SC (fig. 2.3) van de fabrikant Sono-Tek aangewend.



Figuur 2.3: De ultrasone spray coater ExactaCoat SC van de fabrikant Sono-Tek.

Dit toestel werd speciaal ontwikkeld voor experimenten op laboschaal. De oplossing of inkt, nodig voor deze experimenten, wordt toegevoerd via een glazen vloeistofspuit die geplaatst wordt in een injectiepomp. Deze geïnjecteerde oplossing is van organische, waterige of colloïdale aard en wordt aangebracht met behulp van verscheidene *spray nozzles* of vernevelingsmondstukken. De mondstukken: 'AccuMist' en 'ImpactEdge', respectievelijk toegespitst op het dekken van kleine en grote oppervlakken, zijn beschikbaar in het IMO. Het substraat dat ultrasoon gespraycoat dient te worden kan op een bepaalde temperatuur verwarmd worden door de verwarmde bodemplaat of *hotplate*. Tot slot transleert het vernevelingsmondstuk in drie dimensies door middel van drie lineaire geleidingen, aangedreven door stappenmotoren. [38]

In de vernevelingsmondstukken die ontwikkeld werden door Berger et al. [39], medewerkers van Sono-Tek, vindt de ultrasone verneveling plaats zoals afgebeeld in figuur 2.4.



Figuur 2.4: De ultrasone vernevelingstechniek in een vernevelingsmondstuk van de ExactaCoat SC. [1]

Figuur 2.5 toont de inwendige opbouw van een ultrasoon vernevelingsmondstuk.



Figuur 2.5: De inwendige opbouw van een ultrasoon vernevelingsmondstuk. [2]

Allereerst wordt een oplossing of inkt aangevoerd die via de vloeistofinlaat van het mondstuk doorstroomt naar het vernevelingsoppervlak. De vloeistof spreidt zich volledig uit over dit vernevelingsoppervlak, dat onderdeel is van de exciterende sectie, en vormt zo een zeer dunne laag. Het piëzoelektrisch kristal, dat zich in de middensectie bevindt, vibreert ten gevolge van een hoogfrequente wisselspanning die aangesloten wordt op de twee omhullende elektroden. Deze mechanische vibraties trillen op de eigenfrequentie van de exciterende sectie, waardoor de vloeistoflaag staande golven vormt die uiteindelijk uiteenvallen in druppels. Deze druppels worden aan de hand van stikstofgas, dat dienst doet als draaggas, naar het substraat begeleid. De spraycoatparameters dienen optimaal gekozen te worden zodanig dat na contact met het substraat de druppels samenhechten tot een droge uniforme laag [4].

Vloeistofparameters

Nevelvorming en druppelgrootte worden door verscheidene factoren beïnvloed, namelijk de vloeistofeigenschappen: oppervlaktespanning, viscositeit en dichtheid.

De ronde druppelvorm is het gevolg van de **oppervlaktespanning** van een vloeistof. Deze eigenschap verhindert enerzijds de vorming van kleine druppels tijdens het vernevelen [2]. Dit is noodzakelijk om uiteindelijk een uniforme vloeistoflaag met lage oppervlakteruwheid te bekomen. Anderzijds verhindert de oppervlaktespanning het uitspreiden van de vloeistofdruppels tot een vloeistofmassa na contact met het substraat. Deze nadelig eigenschap dient in het ultrasoon spraycoatproces geminimaliseerd te worden door het toevoegen van oppervlaktespanningsverlagende solventen.

De **viscositeit** bepaalt de stroperigheid van een vloeistof. Net zoals de oppervlaktespanning voorkomt deze vloeistofeigenschap de vorming van kleine noodzakelijke druppels [2]. Figuur 2.6 toont een schematische weergave van het verband tussen de viscositeit, druppelgroote en nevelvorming.



Figuur 2.6: Het verband tussen de viscositeit, druppelgroote en nevelvorming. [2]

Naarmate de viscositeit stijgt, neemt de druppelgrootte toe. Ook de verneveling geschiedt niet optimaal. De uiterst rechtse afbeelding toont immers dat eerst een vloeistofmassa wordt afgevuurd alvorens druppels worden gevormd. Dit zorgt nadien voor een ongewenste natte deklaag.

De **dichtheid** is een eigenschap die weerstand biedt tegen de versnelling van de druppels en zorgt eveneens voor een grote druppelvorming [2].

Na het landen van de druppels op het substraat dienen ze samen te vloeien tot een uniforme laag. Deze bevochtiging of *wettability* wordt bepaald door de **contacthoek** tussen de vloeistofdruppels en het substraat [13]. Deze grootheid wordt gedefinieerd volgens de formule van Young:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$$

De grootheden in deze formule zijn:

- θ_C : de contacthoek,
- γ_{SG} : de oppervlakte-energie tussen het substraat (S) en de omgevingsatmosfeer (G),
- γ_{SL} : de oppervlakte-energie tussen het substraat (S) en de vloeistofdruppel (L),
- γ_{LG} : de oppervlaktespanning of oppervlakte-energie tussen de vloeistofdruppel (L) en de omgevingsatmosfeer (G).

Figuur 2.7 toont een schematische weergave van een vloeistofdruppel met aanduiding van de contacthoek en de oppervlakte-energieën.



Figuur 2.7: Schematische weergave van de contacthoek en de oppervlakte-energieën. [3]

Uit de formule van Young kan geconcludeerd worden dat een grote oppervlaktespanning resulteert in een grote contacthoek of met andere woorden de druppels vormen afzonderlijke clusters die de bevochtiging van het substraat tegengaan. [13]

Substraatparameters

De **oppervlakte-energie** is de maatgevende eigenschap van een substraat. Deze energie wordt gedefinieerd als de som van alle intermoleculaire krachten gesitueerd in het oppervlak van een stof. Ook is dit een maat voor de aantrekking of afstoting die een oppervlak uitoefent op het materiaal waarmee het in contact staat. [40]

Stel dat een oplossing met een lage oppervlaktespanning wordt verneveld over een substraat met een hoge oppervlakte-energie, bijvoorbeeld glas. Dan zal ten gevolge van de grote aantrekkingskracht die het oppervlak uitoefent op de vloeistof, die overigens weinig weerstand biedt tegen vervorming, een uniforme dekking plaatsvinden. [4, 40]

Machineparameters

Naast de vloeistof- en substraatparameters wordt de uniformiteit van een deklaag ook gekarakteriseerd door de machineparameters. De gehanteerde ultrasone spray coater laat toe om de volgende parameters te wijzigen: de sprayhoogte, de substraattemperatuur, de nozzle snelheid, het volumedebiet, het aantal lagen, het generatorvermogen, de draaggasdruk en de trilfrequentie. Figuur 2.8 toont hoe de substraattemperatuur en de sprayhoogte de vorming van een uniforme laag van het biocompatibele polymeer polyvinylpyrrolidon (PVP) beïnvloeden. Dit verband kan veralgemeend worden naar andere oplossingen [4].



Figuur 2.8: De invloed van de substraattemperatuur en de sprayhoogte op de oppervlakteruwheid en de vorming van randpieken. [4]

Men onderscheidt twee regimes. Enerzijds het 'droge regime', waarbij geen randpieken worden gevormd. Anderzijds het 'natte regime' dat gekenmerkt wordt door het ontstaan van randpieken. Dit is een ongewenst verschijnsel dat veroorzaakt wordt door het 'koffieringeffect', beschreven door Deegan et al. [41]. De zogenaamde koffieringen zijn het gevolg van een capillaire werking in de neergeslagen druppels. Aan de randen verdampt de vloeistof namelijk sneller waardoor een stroming van deklaagmateriaal ontstaat van het centrum naar de randen. Plaatselijk krijgt men dus een opstapeling van materie of met andere woorden randpieken. [4]

De **sprayhoogte** wordt gedefinieerd als de afstand tussen het substraat en het vernevelingsmondstuk. Indien deze hoogte wordt gevarieerd van groot naar klein krijgt men een overgang van het droge naar het natte regime (fig. 2.8a). Door een kleine sprayhoogte in te stellen krijgen de vernevelde druppels minder tijd om reeds te drogen tijdens hun vlucht naar het substraat. Vervolgens zullen de druppels het substraat te nat bereiken, waardoor de laag zich situeert in het natte regime. Dit resulteert in een te grote mobiliteit van de vaste deeltjes, in de neergeslagen druppels, met het koffieringeffect tot gevolg. De verhoogde mobiliteit vertaalt zich eveneens in een zeer lage oppervlakteruwheid tussen de randpieken (fig. 2.8b), omdat de deeltjes de tijd krijgen zich ten opzichte van elkaar te positioneren [42]. Een grote sprayhoogte geeft de druppels voldoende tijd om te drogen alvorens ze het substraat bereiken. Hierdoor bevindt de laag zich in het gewenste droge regime (fig. 2.8b) [42]. Dit wordt verklaard door het feit dat de droge druppels die het substraat bereiken minder bewegen en zich dus niet ordenen tot een glad oppervlak. [4] Door de **substraattemperatuur** af te stemmen op de sprayhoogte kan het natte regime vermeden worden (fig. 2.8a). Immers, wanneer bij een kleine sprayhoogte de temperatuur voldoende hoog wordt gekozen zullen de natte druppels snel verdampen waardoor het nadelige transport van vaste deeltjes vroegtijdig wordt stopgezet. Bijkomend heeft de substraattemperatuur ook een invloed op de laagdikte. Dit wordt weergegeven in figuur 2.9. [4]



Figuur 2.9: De invloed van de nozzle snelheid en de substraattemperatuur op de laagdikte. [4]

Logischerwijs zou bij een constante hoeveelheid verneveld materiaal de substraattemperatuur geen invloed mogen hebben op de laagdikte. Dit fenomeen wordt echter verklaard door het feit dat, zoals eerder beschreven, bij hoge temperaturen het vloeigedrag van de neergeslagen druppels wordt stopgezet. Hierdoor blijft er meer materiaal in het centrum van de laag achter, met een laagdikte- en ruwheidstoename (fig. 2.8b) tot gevolg. [4]

Figuur 2.9 toont eveneens de invloed van de **nozzle snelheid** op de laagdikte. Door een lagere nozzle snelheid in te stellen zal het vernevelingsmondstuk trager bewegen boven het substraat. Hierdoor kan er per tijdseenheid meer materiaal afgezet worden dat resulteert in een verhoging van de laagdikte. Omgekeerd brengt een hogere nozzle snelheid een dunnere laag met zich mee. [4]

Het **volumedebiet** wordt gekarakteriseerd als de hoeveelheid inkt die per tijdseenheid door het vernevelingsmondstuk stroomt. Uiteraard is dit een bepalende factor op het gebied van laagdikte. Hoe groter het volumedebiet des te groter is de laagdikte. [4]

Het **aantal lagen** kan vrij gekozen en ingesteld worden door de operator. Naarmate de hoeveelheid lagen stijgt, neemt ook de laagdikte evenredig toe.

Het **draaggas** begeleidt de druppelnevel naar het substraat. Door een lage draaggasdruk in te stellen wordt de nevel niet gefocust, maar spreidt zich uit in radiale richting. Hierdoor bereikt de inkt het substraat niet. Echter een te hoge draaggasdruk zorgt voor het opspringen van reeds neergeslagen vloeistofdeeltjes op het substraat. Uiteraard dient een optimum gekozen te worden tussen deze twee situaties. [4]

Het **vermogen** van de gegenereerde ultrasone golven door het piëzoelektrisch kristal bepaalt het uiteenvallen van de staande vloeistofgolven op het vernevelingsoppervlak van het vernevelingsmondstuk in druppels. Bij een laag vermogen wordt niet voldoende energie overgedragen aan de staande golven om te kunnen splitsen in druppels, hierdoor vormt zich nauwelijks een nevel. Een hoog vermogen daarentegen veroorzaakt het losrukken van grote vloeistofmassa's uit de gevormde vloeistoflaag op het vernevelingsoppervlak, waardoor een nevel van grote druppelclusters wordt verkregen. [4]

Tot slot komt de **trilfrequentie** aan bod. Dit is de machineparameter die dominerend optreedt in het bepalen van de druppelgrootte. Sono-Tek en andere fabrikanten bieden vernevelingsmondstukken aan in verschillende frequenties. Figuur 2.10 toont het gamma van Sono-Tek, zijnde: 25, 35, 48, 60 en 120 [kHz].



Figuur 2.10: De invloed van de trilfrequentie op de druppelgrootte. [1]

Op de horizontale as van bovenstaande figuur vindt men de druppelgrootte terug. Door te kiezen voor een grotere trilfrequentie van het piëzoelektrisch kristal zullen ter hoogte van het vernevelingsoppervlak de knopen van de staande golven dichter bij elkaar liggen en de buiken smaller worden (fig. 2.4). Hierdoor daalt de druppelgrootte.

2.2.2 Spincoaten

In het Instituut voor Materiaalonderzoek wordt de *spin coater* WS-650MZ-23NPP (fig. 2.11a) van de fabrikant Laurell Technologies aangewend.



(a) Spin coater WS-650MZ-23NPP [43]





Ook dit toestel werd speciaal ontwikkeld voor laboratoriumtoepassingen. Een spin coater bestaat uit een draaibaar opgestelde schijf of chuck, waarop een substraat geplaatst wordt. In de handel zijn verscheidene chunks te verkrijgen die het substraat mechanisch of pneumatisch borgen via vacuüm. Figuur 2.12 geeft de verschillende stappen in het spincoatproces weer.



Figuur 2.12: De vier stappen in het spincoatproces. [5]

Allereerst wordt de oplossing, rijk aan deklaagmateriaal, in het centrum van het substraat gedruppeld (fig. 2.12, stap 1). Dit kan tijdens stilstand of rotatie van de schijf, respectievelijk, statisch en dynamische dispensie genaamd. Bij statische dispensie wordt het volledige substraat bevochtigd met inkt. In het geval van dynamische dispensie wordt tijdens het druppelen de schijf op een laag toerental rondgedraaid. Inkten die vluchtige solventen bevatten dienen op deze manier aangebracht te worden om het nadelige vroegtijdig drogen van de gedruppelde vloeistofmassa tegen te gaan. Ook wordt hier vaak minder inkt verbruikt dan wanneer het volledige substraatoppervlak dient bevochtigd te worden. Vervolgens wordt de schijf op de gewenste hoge rotatiesnelheid gedracht (fig. 2.12, stap 2). Op deze vloeistof wordt door het roteren een centrifugaalkracht uitgeoefend. Bijgevolg spreidt dit zich uit tot een laag, waarbij overschot de schijf verlaat (fig. 2.12, stap 3). De laatste stap in het proces houdt het drogen van de aangebrachte laag in en laat het achtergebleven solvent verdampen (fig. 2.12, stap 4). Dit gebeurt door het substraat een bepaalde tijd te roteren op 25 % van het oorspronkelijke hoge toerental. De laagdikte wijzigt hierdoor niet. Ook in dit spincoatproces wordt de vorming van een uniforme laag bepaald door de vloeistof-, substraat- en machineparameters. De vloeistof- en substraatparameters zijn volledig analoog aan die beschreven in voorgaande paragraaf 2.2.1 over ultrasoon spraycoaten. [45]

Machineparameters

De **rotatiesnelheid** van de schijf bepaalt de grootte van de centrifugaalkracht die inwerkt op de vloeistoflaag, maar ook de mate van turbulentie in de luchtstroming boven het substraat. Naarmate de rotatiesnelheid of toerental stijgt, neemt ook de centrifugaalkracht toe. Dit resulteert in een afname van de laagdikte. [45]

De schijf kent een zekere **versnelling** bij het aanlopen naar het gewenste toerental. Naast de centrifugaalkracht die het gevolg is van de rotatiesnelheid zorgt de versnelling voor een tangentiële kracht. Deze kracht creërt een betere dekking van het substraat, vooral bij topologische patronen die schaduweffecten zouden veroorzaken. [45]

De **droogtijd** of tijdsduur dat het solvent uit de inkt verdampt wordt enerzijds bepaald door de vluchtigheid van het solvent, anderzijds door de omgevingslucht. De luchttemperatuur en -vochtigheid zijn hierin karakteriserende factoren. Bijkomend dient te allen tijde turbulentie in de luchtstroming boven het substraat vermeden te worden. [45]

2.2.3 Thermisch opdampen

Het thermisch opdampen is een depositietechniek die gecatalogeerd wordt onder Physical Vapor Deposition (PVD) technieken. Figuur 2.13 toont een schematische weergave van een thermische opdamper en een *source boat* gevuld met goudkorrels.





(b) Source boat gevuld met goudkorrels.

(a) Schematische weergave van een thermische opdamper.



Het thermisch opdampen vindt plaats in een recipiënt of vacuümkamer. Hierin wordt de druk typisch verlaagd tot een waarde van 10^{-7} mbar. Het deklaagmateriaal wordt in de vorm van korrels toegevoegd in een source boat. De te bedekken substraten worden daarentegen in een roterende schijf boven de source boat opgesteld, zodanig dat de depositie uniform verdeeld is over de verschillende substraten. [36]

Het opdampproces start met het sturen van een hoge gelijkstroom doorheen de source boat, zodat de korrels smelten en uiteindelijk verdampen. Dit gebeurt weliswaar met een gesloten shutter, waardoor de substraten beschermd zijn tegen vuildeeltjes die tijdens de opstart vrijkomen. Na opstart opent de shutter en bewegen de vrije deklaagatomen in een rechte lijn naar de roterende substraten, waar ze condenseren en een deklaag vormen. Het hoogvacuüm wordt omwille van de volgende redenen toegepast: [36]

- beperken van de botsingen tussen de deklaagatomen en de restgasatomen;
- verlagen van de verdampingstemperatuur van het deklaagmateriaal. De verdampingstemperatuur van aluminium bedraagt bijvoorbeeld onder atmosfeerdruk 2447 °C, in vacuüm daalt dit tot 1060 °C.

Met thermisch opdampen kan metaal, glas, kunststof en keramiek van een deklaag worden voorzien. Kunststoffen die daarentegen vluchtige weekmakers bevatten dienen vermeden te worden daar deze substraten het recipiënt contamineren. Ten slotte wordt het thermisch opdampen gekenmerkt door een relatief hoge opbrengsnelheid ten opzichte van andere PVD-technieken. De laaghechting is daarentegen laag door de lage energie-inhoud van de vrije deklaagatomen. [36]

Hoofdstuk 3

Ontwerp van een gepixelde, ultrasoon gespraycoate OLED op textiel

In dit hoofdstuk wordt een OLED-ontwerp voorgesteld die tracht te voldoen aan het ideale productieproces, beschreven door F. C. Krebs [23]. Figuur 3.1 en **??** tonen deze ontworpen organische lichtgevende diode op textiel, die volledig vervaardigd wordt door middel van de solution processing technieken: ultrasoon spraycoaten en inkjetetsen. In principe kan deze top emitting OLED met en zonder schaduwmasker aangebracht worden. Uiteraard wordt er geopteerd om geen schaduwmasker te gebruiken, omdat zo de productiesnelheid wordt verhoogd. Ten slotte blijft, door dit ontwerp, de flexibiliteit, vocht- en luchtdoorlaatbaarheid van het textiel behouden.

Figuur 3.1 is een driedimensionaalzicht van de OLED stack, getekend met behulp van het CADpakket Creo Parametric 3.0 M110 van de softwarefabrikant PTC.



Figuur 3.1: CAD-ontwerp van de OLED stack (driedimensionaalzicht).

3.1 Beschermlaag

De OLED wordt aan de onder- en bovenzijde voorzien van een laag die bescherming biedt tegen het indringen van vocht en zuurstof. In figuur 3.2 wordt textiel van een beschermlaag voorzien, dat de onderzijde van de OLED vormt.



Figuur 3.2: CAD-ontwerp: uniforme beschermlaag op textiel.

De vocht- en zuurstoftransmissie worden respectievelijk gedefinieerd door de grootheden: *Water Vapor Transmission Ratio* (WVTR) en *Oxygen Transmission Ratio* (OTR). Figuur 3.3 toont dat voor OLED-toepassingen de WVTR beperkt dient te blijven tot $10^{-5} \frac{g}{m^2 dag}$ en de OTR tot $10^{-4} \frac{cm^3}{m^2 dag}$ [7].



Figuur 3.3: De WVTR- en OTR-voorwaarden voor verscheidene toepassingen.
In de volgende paragrafen worden drie soorten beschermlagen onder de loep genomen, die geschikt zijn om aan te brengen op flexibele substraten.

3.1.1 PON

PON is een meervoudige beschermlaag of *multi layer barrier* bestaande uit drie afzonderlijke lagen die vervat zitten in dit acroniem, zijnde: paryleen, siliciumoxide (SiOx) en siliciumnitride (SiNx). [6]

Paryleen wordt hier aangewend om de oppervlaktekwaliteit van de SiOx/SiNx-laag te verbeteren door oppervlaktedefecten op te vullen [46]. Deze stof beschermt eveneens tegen krassen en wordt gekenmerkt door een hoge rekbaarheid. Het vervaardigen van deze laag gebeurt in een paryleenreactor, werkende met vacuüm. [6]

Tussen siliciumoxide en siliciumnitride geldt een wisselwerking waarbij een optimum dient gekozen te worden. Dit volgt uit het verschil in vocht- en zuurstoftransmissie en optische transparantie van SiOx en SiNx. Beide stoffen worden aangebracht door middel van *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (PE-CVD), werkende met plasma en vacuüm. Door het ionbombardement gedurende dit productieproces kan een sterk hechtende laag bij lage temperatuur gecreërd worden. De werkingskosten liggen echter hoger door het gebruik van plasma en vacuüm. [6]

Figuur 3.4 geeft de invloed van de laagdikte van SiOx en SiNx op de WVTR en de OTR.



Figuur 3.4: De invloed van de laagdikte van SiOx en SiNx op de WVTR en de OTR. [6]

Bovenstaande figuur toont aan dat de kritische dikte, die nodig is om aan de WVTR- en OTRvoorwaarde te voldoen, kleiner is voor SiNx dan voor SiOx. Dit heeft tot gevolg dat SiNx een betere bescherming biedt tegen vocht- en zuurstoftransmissie dan SiOx [47]. Daarentegen stijgt de transparantie van SiOx bij een diktetoename, terwijl de transparantie van SiNx daalt. Hierdoor dient een compromis gezocht geworden tussen de dikte van beide lagen. Men kan ook kiezen voor het materiaal: siliciumoxynitride (SiON), dat de voordelen van SiOx en SiNx combineert [48]. [6]

3.1.2 Barix

Barix is tevens een meervoudige beschermlaag, bestaande uit alternerende lagen van het anorganische aluminiumoxide (Al_2O_3) en het organische polymeer polyacrylaat. Deze lagenopbouw, getoond in figuur 3.5, werd ontwikkeld door Vitex System. [7]



Figuur 3.5: Doorsnede van de alternerende lagenopbouw bekomen met rasterelektronenmicroscopie. [7]

Aluminiumoxide treedt hier op als barrière tegen vocht- en zuurstoftransmissie. Deze laag wordt vervaardigd aan de hand *Physical Vapor Deposition* (PVD). [7]

Polyacrylaat verhoogt de oppervlaktekwaliteit door oppervlaktedefecten op te vullen en beschermt de onderliggende lagen tegen krassen. Gedurende depositie worden allereerst de acrylaatmonomeren opgedampt via *flash evaporation*. Nadien wordt de opgebrachte laag met UVlicht uitgehard. [7]

Ook deze beschermlaag kampt met het probleem van hoge werkingskosten door de plasma- en vacuümtechnologieën. In de volgende paragraaf wordt hiervoor een oplossing gevonden door gebruik te maken van de goedkope solution processing techniek: ultrasoon spraycoaten.

3.1.3 SAM-NP

Self Assembled Monolayer NanoParticles (SAM-NP) is een enkelvoudige beschermlaag of *single layer barrier*, bestaande uit zelfassemblerende Al₂O₃-nanopartikels die ultrasoon gespraycoat worden in een HDF-PA-oplossing. Onderzoek heeft uitgewezen dat de lichtsterkte, stroomdichtheid en stroomefficiëntie van de OLED niet reduceren door een SAM-NP-laag aan te brengen. Figuur 3.6 toont de invloed van de beschermlaag op de relatieve lichtintensiteit in functie van de relatieve levensduur. [8]



Figuur 3.6: De invloed van de beschermlaag op de relatieve lichtintensiteit in functie van de relatieve levensduur. [8]

In bovenstaande figuur worden drie situaties met elkaar vergeleken: een OLED zonder bescherming, met een beschermlaag van Al₂O₃-nanopartikels en een beschermlaag van zelfassemblerende Al₂O₃-nanopartikels. Uiteraard kent de OLED zonder bescherming de sterkste daling. De OLED's met bescherming daarentegen stagneren op een bepaalde intensiteitswaarde. Dit toont aan dat bij een gelijke levensduur de OLED's met een nanopartikelbeschermlaag nog steeds licht uitzenden of met andere woorden de levensduur verlengt. Deze SAM-NP-laag voorkomt niet enkel het doordringen van vocht en zuurstof, maar biedt zelfs bij een geringe dikte, in de grootteorde van micrometer, bescherming tegen het onderdompelen in water (fig. 3.8). Dit is het gevolg van de dichte structuur en het superhydrofoob gedrag van deze laag, dat getoond wordt in figuur 3.7. [8]



Figuur 3.7: De dichte laagstructuur en het superhydrofoob gedrag van SAM-NP. [8]



Figuur 3.8: Vergelijking tussen een OLED met en zonder beschermlaag, ondergedompeld in water. [8]

3.2 Kathode

Figuur 3.9 toont de kathodelaag die opgebouwd is uit evenwijdige elektrodebanen.



Figuur 3.9: CAD-ontwerp: evenwijdige elektrodebanen die optreden als kathode.

In de doelstellingen (par. 1.3) werd reeds het belang van onderzoek naar alternatieven voor indiumgebaseerde materialen geduid. Wereldwijd wordt indiumtinoxide (ITO) het meest aangewend en is een standaard in *Transparent Conductive Oxides* (TCO). Echter, dit materiaal wordt gekenmerkt door een hoge kostprijs en is door zijn hoge brosheid niet geschikt voor flexibele toepassingen. Een alternatief kathodemateriaal dat veelvuldig wordt toegepast is aluminium. Dit metaal wordt thermisch opgedampt en vereist dus het nodige vacuüm en een schaduwmasker. In de volgende paragraaf wordt een composiet van PEDOT:PSS en zilveren *nanowires* bestudeerd dat opgebracht wordt door middel van het goedkope ultrasoon spraycoaten. Bovendien kan dit via Spray On Demand dat de mogelijkheid biedt tot massaproductie.

3.2.1 AgNW-PEDOT:PSS

Zoals reeds vermeld is AgNW-PEDOT:PSS een composiet van enerzijds zilveren vezels of nanowires en anderzijds het polymeer PEDOT:PSS. AgNW vormen een veelbelovend alternatief voor ITO, maar kampen door de slechte aaneenschakeling van de vezels met een verhoogde weerstand, donkere gebieden en een lage efficiëntie. Bovendien hechten deze nanowires zich slecht vast aan het substraat en zorgen voor een hogere oppervlakteruwheid. Verscheidene onderzoeksgroepen hebben de afgelopen jaren onderzoek gevoerd naar een creatieve oplossing voor deze nadelen, hieruit is het AgNW-polymeercomposiet voortgevloeid. Figuur 3.10 toont de verschillende stappen in het productieproces van dit composiet. [9]



Figuur 3.10: Productieproces van het AgNW-PEDOT:PSS-composiet. [9]

Allereerst wordt het glazen substraat of PET-folie behandeld met zuurstofplasma om een hydrofiel oppervlak te creëren. Dit verhoogt het vloeigedrag van de zilveren nanowires en voorkomt de agglomeratie ervan. Ook de druppelgrootte is een bepalende factor in het samenklitten van nanowires, aangezien een grotere druppel meer vezels bevat. Deze AgNW hebben een gemiddelde lengte en diameter van respectievelijk 30 μ m en 115 nm en worden opgelost in isopropanol. Deze inkt wordt vervolgens ultrasoon gespraycoat op kamertemperatuur, dat een voordeel biedt bij het gebruik op textiel en kunstoffen. Na deze stap zou men een warmtebehandeling toepassen om de nanowires aan elkaar te sinteren en de geleidbaarheid te verhogen. Maar door over deze nanowires een PEDOT:PSS-DMSO-oplossing te spraycoaten kan de geleidbaarheid verhoogd worden tot een waarde, die vergelijkbaar is met de warmtebehandelde nanowires. Deze laag wordt op een temperatuur van 60 °C gespraycoat om het hoge vloeigedrag van de gehanteerde inkt te beperken. Figuur 3.11 vergelijkt de conventionele warmtebehandeling van de zilveren nanowires met het AgNW-PEDOT:PSS-composiet. [9]



Figuur 3.11: Vergelijking tussen de conventionele warmtebehandeling van de zilveren nanowires en het AgNW-PEDOT:PSS-composiet. [9]

Uit de linkse figuur kan besloten worden dat een warmtebehandeling tot 140 °C de *sheet resistance* of elektrische laagweerstand doet dalen, omdat de nanowires aan elkaar worden gesinterd (*fusion*) en dus zo elektrisch contact maken. Hogere temperaturen veroorzaken het smelten van de nanowires. Hierdoor worden de elektrische contacten verbroken en neemt de weerstand toe. [9]

De rechtse figuur toont dat door een hooggeleidende PEDOT:PSS-laag te voorzien, de elektrische laagweerstand daalt. Een bijkomende verlaging treedt op wanneer aan PEDOT:PSS, DMSO wordt toegevoegd. Eventueel kan dit composiet nog warmtebehandeld worden om een verdere daling te bewerkstelligen. De PEDOT:PSS-film verhoogt niet enkel de geleidbaarheid, maar verlaagt ook de oppervlakteruwheid van de nanowires. Figuur 3.12 toont dit. [9]



Figuur 3.12: Verlaging van de sheet resistance en de oppervlakteruwheid door de PEDOT:PSS-film, bekeken onder de rasterelektronenmicroscoop.

Allereerst kan ook uit de bovenstaande figuur afgeleid worden dat de weerstand daalt. Namelijk door de hoge adhesiekrachten tussen de PEDOT:PSS-laag en het substraat vervormen de nanowires en vergroot bijgevolg het contactoppervlak tussen deze vezels. De elektrische laagweerstand daalt hierdoor. Door het afbuigen van de uitstekende nanowires en het opvullen van de open ruimtes wordt tenslotte de oppervlakteruwheid verlaagd. [9] Tot slot toont figuur 3.13 de elektrische laagweerstand van ITO en AgNW-PEDOT:PSS in functie van de buigcycli.



Figuur 3.13: De sheet resistance van ITO en AgNW-PEDOT:PSS in functie van de buigcycli. [9]

Onder invloed van de mechanische buigbelasting treden er snel scheurtjes op in het brosse ITO. Hierdoor stijgt de elektrische laagweerstand sterk (fig. 3.13). De zilveren nanowires hebben daarentegen bij buiging de neiging om los te komen van de onderliggende laag. Door bijgevolg de PEDOT:PSS-laag aan te brengen bovenop de zilveren nanowires wordt ook de adhesie van deze nanowires verhoogd. Dit heeft als resultaat dat de composietelektrode rekbaar wordt [49] en de sheet resistance nagenoeg constant blijft (fig. 3.13). In tegenstelling tot het ganbare materiaal ITO voor dergelijke anode, treedt er na 200 cycli aan buigbelastingen geen visuele defecten op in de laag. Bovendien bedraagt de optische transmissiecoëfficiënt van het composiet 84,3 %, waardoor de transparantie hoger is dan die van ITO. [9]

3.3 Electron Transport Layer

Figuur 3.14 toont de Electron Transport Layer in de vorm van pixels, die overigens vierkant of rond uitgevoerd kunnen worden.



Figuur 3.14: CAD-ontwerp: pixels die optreden als Electron Transport Layer.

Calcium is een veel gebruikt *small molecule* materiaal dat via thermisch opdampen wordt aangebracht. Zoals reeds vermeld wordt deze depositietechniek gekenmerkt door een hoge werkingskost omwille van het gebruik van vacuüm. Ook het gebruik van een schaduwmasker, om het pixelpatroon te voorzien, vertraagt de productie van een OLED. Hierdoor dient op industriële schaal gezocht te worden naar een alternatief. De volgende paragrafen gaan dieper in op twee mogelijke alternatieven. Deze materialen onderscheiden zich op basis van hun productietechniek en worden besproken volgens toenemende graad van kostenefficiëntie en massaproductie.

3.3.1 Zinkoxide

Zinkoxide is een TCO die typisch wordt aangebracht door middel van vacuümgebaseerde depositietechnieken, zoals PVD en thermisch opdampen. Indien het OLED-ontwerp wenst te voldoen aan het eerder besproken ideale productieproces, beschreven door F. C. Krebs (par. 1.3), dan dienen deze dure productietechnieken vervangen te worden door goedkopere. Dit werd tevens opgemerkt door andere onderzoekers dat de aanzet vormde voor de overstap naar de solution processing techniek: *ultrasonic spray pyrolysis* [50]. Deze variant van ultrasoon spraycoaten gebruik hoge substraattemperaturen in de grootteorde van 300 à 400 °C. Bijkomend dient volgens F. C. Krebs het aanwenden van toxische solventen ten sterkste vermeden te worden. Daarom wordt om een deklaag van zinkoxide te bekomen zinkacetaat vaak opgelost in korteketenalcoholen, helaas gekenmerkt door een hoge ontvlambaarheid [51]. In combinatie met de hoge substraattemperaturen zorgen deze alcoholen voor veiligheidsproblemen en brandgevaar op industriële schaal. Edinger et al. biedt hiervoor een veilige oplossing door het toepassen van een milieuvriendelijke, waterige oplossing met beperkte gezondheidsrisico's, namelijk een verdunde azijnzuuroplossing. [10] Een oplossing van azijnzuur en zinkacetaatdihydraat wordt aangelengd met gedeïoniseerd water om uiteindelijk een oplossing van zinkacetaat met een bepaalde hoeveelheid azijnzuur te bekomen. Het azijnzuur wordt toegevoegd om de precipitatie van zinkhydroxide te onderdrukken. Onderstaande figuur 3.15 schept hierin meer duidelijkheid. [10]



Figuur 3.15: Speciatiediagram voor het Zn-Ac-systeem. [10]

Het speciatiediagram toont aan dat onder een zuurtegraad (pH) van 6,5 geen zinkhydroxide gevormd wordt. De noodzaak om enkel zinkacetaatcomplexen in de oplossing te hebben werd aangetoond door Caillaud et al. [52] die een significant groeigedrag waarnam, in de grootteorde van 2 μ m, in het pH-bereik van 3,5 tot 4,3. De term 'groeigedrag' duidt erop dat de aangebrachte laag zich gedraagd als in een CVD-proces, waarbij tevens lagen groeien. Tot slot wordt deze oplossing aangebracht door middel van ultrasonic spray pyrolysis op een substraattemperatuur van 380 °C. [10]

Figuur 3.16 geeft vervolgens de bovenaanzichten en doorsneden weer van enkele zinkoxidelagen bekomen aan de hand van rastermicroscopie. Deze lagen zijn gerangschikt volgens de gehanteerde azijnzuurconcentraties in de inkten.



Figuur 3.16: Bovenaanzichten en doorsneden van zinkoxidelagen gerangschikt volgens azijnzuurconcentraties, bekomen aan de hand van rasterelektronenmicroscopie. [10]

Bovenstaande kristalstructuren van zinkoxide zijn typisch voor waterige oplossingen met relatief lage azijnzuurconcentraties [53]. De lange sikkelvormige korrels bij een azijnzuurconcentratie van 0,1 % induceren een hogere oppervlakteruwheid en een lagere laagdichtheid. Naarmate de azijnzuurconcentratie stijgt verkrijgen de korrels een rondere vorm en vormen zo een dichtere structuur. Figuur 3.17 toont hiervan de invloed op de laagdikte en de oppervlakteruwheid. [10]



Figuur 3.17: De laagdikte en oppervlakteruwheid in functie van de azijnzuurconcentratie. [10]

De oppervlakteruwheid kent een parabolisch verloop met een minimum van 5 nm rond een azijnzuurconcentratie van 4 %. De laagdikte daalt in het interval van 0 tot en met 6 % en stagneert nadien, bij grotere concentraties, tot een grootteorde van 80 à 90 nm. Ook de korrelgrootte wordt beïnvloed door de toegevoegde hoeveelheid azijnzuur (fig. 3.18). [10]



Figuur 3.18: De korrelgrootte en oppervlakteruwheid in functie van de azijnzuurconcentratie. [10]

De korrels bereiken namelijk een maximale grootte van 135 nm bij een azijnzuurconcentratie van 2 %. Figuur 3.19 toont tenslotte de optische transmissie van de zinkoxidelagen bij verschillende azijnzuurconcentraties. [10]



Figuur 3.19: De optische transmissie van de zinkoxidelagen bij verschillende azijnzuurconcentraties. [10]

Een onbedekt glazen substraat heeft een transmissie of lichtdoorlaatbaarheid van 90 % in een golflengtebereik van 300 tot 1000 nm. Door dit substraat te voorzien van een zinkoxidelaag aan de hand van een azijnzuuroplossing, daalt de transmissie tot 80 % in een golflengtebereik van 400 tot 1000 nm. De knik in de transmissiecurven ter hoogte van 350 nm wordt frequent waargenomen bij zinkoxidelagen, onafhankelijk van de depositietechniek [54]. Dit wordt toegeschreven aan de textuurinhomogeniteit van zinkoxidelagen langs de groeirichting. Namelijk, de eerste nanometers van de zinkoxidelagen tonen een amorfe opbouw met een vervormde elektronische structuur, waardoor een grotere vrije-excitonenergie ontstaat [54]. [10]

3.3.2 Alq₃:PS

Alq₃ is een veelgebruikt en uitvoerig onderzocht small molecule materiaal. Het polystyreen dat hieraan toegevoegd wordt treedt op als bindmiddel en verhoogt de adhesie op de onderste laag [11]. Het composiet wordt vervolgens op de elektroden aangebracht door middel van *air brushing*, een techniek die behoort tot de categorie: luchtdrukvernevelen (par. 2.2). Hier treedt lucht enerzijds op als vernevelingsmechanisme, namelijk door de luchtdruk valt de vloeistof uiteen in druppels. Anderzijds functioneert lucht als een draaggas dat de druppels naar het substraat begeleidt. Het OLED-ontwerp in dit hoofdstuk gaat uit van een ultrasoon gespraycoate Electron Transport Layer. De volgende onderzoeksresultaten, bekomen door middel van air brushing, geven de nodige aanzet in het onderzoeken van de mogelijk om Alq₃:PS ultrasoon te spraycoaten.

Om de voordelen van het geairbrushte Alq₃:PS-composiet in oppervlakteruwheid, contactweerstand, werkspanning en lichtopbrengst te duiden wordt dit vergeleken met een reeds onderzochte referentie, meer bepaald het thermisch opgedampte Alq₃. Allereerst wordt de oppervlakteruwheid van het geairbrushte Alq₃:PS met het thermisch opgedampte Alq₃ vergeleken. Figuur 3.20 toont dit.



Figuur 3.20: Vergelijking van de oppervlakteruwheid van het geairbrushte Alq₃:PS (links) met het thermisch opgedampte Alq₃ (rechts). [11]

Bovenstaande figuur toont het eerste voordeel. De substraattemperatuur is namelijk een karakteriserende parameter in het airbrushproces. Wanneer deze temperatuur geoptimaliseerd wordt zal de oppervlakteruwheid van het Alq₃:PS-composiet kleiner zijn dan die van het thermisch opgedampte Alq₃. De optimale substraattemperatuur bij air brushing bedraagt 70 °C. Deze oppervlakteruwheid bepaalt tevens de overige voordelen van Alq₃:PS. Immers, een lage oppervlakteruwheid bewerkstelligt een lage contactweerstand dat getoond wordt in figuur 3.21. [11]



Figuur 3.21: Vergelijking van de contactweerstand van het geairbrushte Alq₃:PS en het thermisch opgedampte Alq₃. [11]

Hoewel de oppervlakteruwheden van het geairbrushte Alq₃:PS en het thermisch opgedampte Alq₃ niet sterk verschillen is toch een significant verschil waar te nemen in de contactweerstand van beide materialen (fig. 3.21). Dit kan mogelijk verklaard worden door de verhoogde adhesie of aantrekkingskracht die het polystyreen uitoefent op de bovenste en onderste lagen. Deze positieve invloed op de contactweerstand dient verder onderzocht te worden. Een lagere contactweerstand vertaalt zich op zijn beurt in een toename van het transport van ladingsdragers. Dit heeft een verlaging van de werkspanning tot gevolg (fig. 3.22). [11]



Figuur 3.22: Stroom-spanningscurve van het geairbrushte Alq₃:PS en het thermisch opgedampte Alq₃. [11]

Bovenstaande figuur geeft de stroom-spanningscurve van het geairbrushte Alq₃:PS en het thermisch opgedampte Alq₃ weer. Het Alq₃:PS-composiet kent een groot stroombereik in functie van een klein spanningsbereik, in tegenstelling tot het thermisch opgedampte Alq₃ waarbij dit omgekeerd is. Dit toont aan dat wanneer Alq₃:PS wordt toegepast als Electron Transport Layer, de OLED een lagere werkspanning heeft. Nadelig hierbij zijn de hoge stroomwaarden die tot oververhitting en thermische vervorming van het flexibele substraat leiden. Dit dient opgelost te worden door middel van een uitwendige elektrische weerstand aan te sluiten die de stroomwaarde beperkt. Naast een verlaging van de werkspanning resulteert een toename van het ladingstransport ook in een verhoging van de lichtopbrengst (fig. 3.23). [11]



Figuur 3.23: Vergelijking van de lichtopbrengst van het geairbrushte Alq₃:PS en het thermisch opgedampte Alq₃. [11]

Bovenstaande figuur toont voor beide materialen de lichtopbrengst in functie van de elektrische spanning. Hieruit kan besloten worden dat het Alq₃:PS-composiet een lichtopbrengst heeft die ongeveer 30 % hoger ligt dan die voor het thermisch opgedampte Alq₃. Dit is het gevolg van een lage contactweerstand. [11]

3.4 Emitting Layer

Figuur 3.24 toont de Emitting Layer in de vorm van pixels, die wederom vierkant of rond uitgevoerd kunnen worden.



Figuur 3.24: CAD-ontwerp: pixels die optreden als Emitting Layer.

In de volgende paragraaf wordt het onderzoek van Gilissen et al. naar het elektroluminescente polymeer PDY-132, ook bekend onder de naam *Super Yellow*, besproken. Dit artikel beschrijft als eerste het ultrasoon spraycoaten van Super Yellow [12].

3.4.1 PDY-132 (Super Yellow)

Super Yellow is het geconjugeerde polymeer: poly(fenyleen-vinyleen) (PPV) dat gekenmerkt wordt door het uitzenden van typisch geelgroen licht. Derivaten van dit PPV-polymeer leveren andere kleuren op, die tevens veelvuldig gebruikt worden in de opto-elektronische industrie.

In het aangehaalde artikel werd allereerst onderzoek verricht naar een mogelijk solvent om Super Yellow op te lossen. De eerste keuze ging uit naar de cyclische ether: tetrahydrofuraan (THF), omwille van het lage kookpunt van 65 °C en het veelvuldig gebruik in het inkjetprinten van geconjugeerde polymeren [55–57]. Maar na het ultrasoon spraycoaten van Super Yellow in een oplossing van THF werd het koffieringeffect waargenomen. Dit toont figuur 3.25. [12]



Figuur 3.25: Ultrasoon gespraycoate Super Yellow op basis van een THF-oplossing. [12]

Bovenstaande figuur visualiseert duidelijk het individueel drogen van de druppels alvorens het samenvloeien tot een uniforme vloeistofmassa. Dit verschijnsel werd tevens waargenomen door Girotto et al. [58]. Om dit tegen te gaan werd een tweede solvent voorgesteld, namelijk 1,2-dichloorbenzeen of orthodichloorbenzeen (oDCB). Dit organisch oplosmiddel wordt gekenmerkt door een hoog kookpunt van 180,3 °C. Door het niet-vluchtige karakter van oDCB krijgen de druppels de tijd om samen te vloeien tot een uniforme laag en wordt zo het koffieringeffect vermeden. Niettegenstaande dit positieve aspect kampt het ultrasoon spraycoaten van Super Yellow op basis van een pure oDCB-oplossing met een contractie van de vloeistofmassa. Dit heeft tot gevolg dat in het centrum van het substraat een heuvel wordt gevormd [13]. De hoge oppervlaktespanning van oDCB is hier de oorzaak van en dient gereduceerd te worden door het toevoegen van een oppervlaktespanningsverlagend solvent. Hiervoor kwam 1,3,5trimethylbenzeen of mesityleen in aanmerking. Door hiervan een concentratie van 40 v/v% toe te voegen aan de Super Yellow/oDCB-oplossing werd een uniforme deklaag bekomen zonder morfologische afwijkingen [59]. In Figuur 3.26 wordt het resultaat van de ultrasoon gespraycoate Super Yellow/oDCB/mesityleen-oplossing vergeleken met gespincoate Super Yellow. Beide lagen werden aangebracht bovenop een gespincoate PEDOT:PSS-laag en gevisualiseerd met behulp van atoomkrachtmicroscopie. [12]



Figuur 3.26: Vergelijking tussen gespincoate Super Yellow (links) en de ultrasoon gespraycoate Super Yellow/oDCB/mesityleen-oplossing (rechts), bekomen aan de hand van atoomkrachtmicroscopie. [12]

De ultrasoon gespraycoate laag vertoont visueel een grote overeenkomst met de gespincoate referentielaag, namelijk een uniforme dekking zonder oppervlaktedefecten. Ook de opgemeten oppervlakteruwheden (Ra) van 0,72 nm voor de gespincoate laag en 0,87 nm voor de ultrasoon gespraycoate laag wijken slechts gering van elkaar af. [12]

Zoals reeds aangehaald in paragraaf 2.2.1 wordt gedurende het ultrasoon spraycoatproces de laagdikte bepaald door de polymeerconcentratie, het volumedebiet en de nozzle snelheid. Figuur 3.27 start met het weergeven van de invloed van de polymeerconcentratie op de laagdikte. [12]



Figuur 3.27: De laagdikte van ultrasoon gespraycoate Super Yellow in functie van de concentratie aan Super Yellow in de oDCB/mesityleen-oplossing. [12]

Een toename in de concentratie Super Yellow doet de gespraycoate laagdikte lineair stijgen. Een optimale laagdikte van 80 nm, bepaald door De Bruyn et al. [60], wordt verkregen bij een polymeerconcentratie tussen 2,5 en 3,0 mg/ml. Helaas is de polymeerconcentratie een vloeistofparameter en dus geen geschikte kandidaat om te wijzigen in de praktijk [61]. Immers, voor elke polymeerconcentratie dient een nieuwe hoeveelheid Super Yellow/oDCB/mesityleenoplossing gemaakt te worden. Vervolgens wordt in figuur 3.28 de invloed van het volumedebiet aan spraycoatoplossing op de laagdikte bestudeerd. [12]



Figuur 3.28: De laagdikte van ultrasoon gespraycoate Super Yellow in functie van het volumedebiet Super Yellow/oDCB/mesityleen-oplossing. [12]

Om de invloed van het volumedebiet op de laagdikte te kunnen analyseren dienen de overige parameters, zoals polymeerconcentratie en nozzle snelheid, constant te blijven. Deze grootheden worden respectievelijk vastgelegd op 2,5 mg/ml en 15 mm/s. Uit onderzoek is gebleken dat een volumedebiet lager dan 0,4 ml/min een niet-uniforme en gedeeltelijke dekking van het substraat veroorzaakt. Volumedebieten hoger dan 2,0 ml/min verhinderen daarentegen het vernevelingsproces in het vernevelingsmondstuk of met andere woorden de staande vloeistofgolven vallen moeizaam uiteen in druppels. Figuur 3.29 toont de uitwerking van de nozzle snelheid op de laagdikte. [12]



Figuur 3.29: De laagdikte van ultrasoon gespraycoate Super Yellow in functie van de nozzle snelheid van de ultrasone spraycoater. [12]

Ditmaal worden de polymeerconcentratie en het volumedebiet constant gehouden op een waarde van respectievelijk 2,5 mg/ml en 1,5 ml/min. Voorgaande figuur geeft aan dat naarmate de nozzle snelheid toeneemt, de laagdikte van ultrasoon gespraycoate Super Yellow nagenoeg lineair afneemt. Zoals besloten in paragraaf 2.2.1 kan dit fenomeen veralgemeend worden naar andere materialen. Namelijk, door een lagere nozzle snelheid beweegt het vernevelingsmondstuk trager boven het substraat. Dit heeft tot gevolg dat meer materiaal wordt afgezet of met andere woorden dat een dikkere laag wordt bekomen. Omgekeerd brengt een hogere nozzle snelheid een dunnere laag met zich mee. Figuur 3.29 toont eveneens aan dat met eenzelfde Super Yellow/oDCB/mesityleen-oplossing een breed scala aan laagdikte kan bekomen worden. Dit is uiteraard zeer gunstig voor toekomstig gebruik op industriële schaal. Figuur 3.30 visua-liseert tenslotte de lichtopbrengst van een OLED, waarvan de Emitting Layer vervaardigd werd uit ultrasoon gespraycoate Super Yellow, in functie van de werkspanning. [12]



Figuur 3.30: De lichtopbrengst van een OLED met een Emitting Layer van ultrasoon gespraycoate Super Yellow in functie van de werkspanning. [12]

Er werd reeds aangehaald dat spincoaten een standaard vormt in het vergelijken van nieuwe productietechnieken, omwille van het feit dat met spincoaten lage oppervlakteruwheden en laagdikten kunnen bekomen worden. Zo kan ook uit deze figuur geconcludeerd worden dat de lichtopbrengst van een OLED met een Emitting Layer op basis van ultrasoon gespraycoate Super Yellow beduidend lager ligt dan dit voor gespincoate Super Yellow. Een mogelijke verklaring hiervoor dient gezocht te worden bij de omgevingsinvloeden. Immers, het ultrasoon spraycoaten van Super Yellow vond niet plaats in een beschermende atmosfeer. Chemische degradatie van Super Yellow treedt op wanneer energie van de aangeslagen moleculen in de Emitting Layer overgedragen worden naar de omringende zuurstofmoleculen. Hierdoor splitsen deze moleculen in afzonderlijke atomen of zuurstofradicalen die nadien het Super Yellow aanvallen en aantasten [62]. Het spincoaten van Super Yellow vond daarentegen wel plaats in een *glove box*, waarin een beschermende atmosfeer van stikstofgas wordt voorzien. [12]

3.5 Hole Transport Layer

Figuur 3.31 toont de Hole Transport Layer in de vorm van pixels, die wederom vierkant of rond uitgevoerd kunnen worden.



Figuur 3.31: CAD-ontwerp: pixels die optreden als Hole Transport Layer.

In de eerste paragraaf wordt het veelvuldig onderzochte organisch geleidend polymeer PE-DOT:PSS bestudeerd. Eveneens wordt de positieve invloed van het ultrasoon trillen van het substraat op de laagmorfologie, gedurende het ultrasoon spraycoaten van PEDOT:PSS, nagegaan. Hoewel PEDOT:PSS zijn toepassing als transparante, flexibele elektrode in verscheidene applicaties zoals: OLED's [63,64], fotovoltaïsche cellen [65,66], sensoren [67] en antistatische coatings [68] heeft bewezen kampt dit polymeer toch met enkele nadelen. PEDOT:PSS wordt namelijk gekenmerkt door hygroscopiciteit en zuurgedrag, waarvoor in de tweede paragraaf een oplossing wordt geboden. Hier wordt de ontwikkeling door Hofmann et al. van het nieuwe materiaal PEDOT:PSTFSIK besproken, dat een lagere hygroscopiciteit en zuurtegraad heeft.

3.5.1 PEDOT:PSS

PEDOT:PSS is een organisch geleidend polymeer die oplosbaar is in water. Helaas wordt water gekenmerkt door een grote oppervlaktespanning. Zoals reeds aangehaald in paragraaf 2.2.1 veroorzaakt dit een grote contacthoek, waardoor de druppels op het substraat niet samenvloeien tot een uniforme laag. De oppervlaktespanning dient bijgevolg verlaagd te worden door een oppervlakteactieve stof toe te voegen aan het solvent. Het nadeel is dat deze stof soms achterblijft in de uitgeharde laag en de elektrische eigenschappen van deze laag negatief beïnvloedt. Het tweesolventensysteem biedt een betere oplossing, die overigens ook in deze masterproef wordt toegepast. Hiermee wordt namelijk in het volgende hoofdstuk de Hole Transport Layer van de OLED ultrasoon gespraycoat. Allereerst wordt PEDOT:PSS opgelost in het primaire solvent: gedeïoniseerd water (DIW). Het secundaire solvent, isopropanol (IPA), dat hieraan wordt toegevoegd bezit een lagere oppervlaktespanning dan het primaire solvent. Hierdoor zal het mengsel in totaliteit een lagere oppervlaktespanning hebben. Dit toont figuur 3.32. [13]

Uit deze figuur kan geconcludeerd worden dat naarmate het volumepercentage IPA toeneemt de oppervlaktespanning van de DIW/IPA-oplossing daalt [69]. Bij hogere volumepercentages



Figuur 3.32: Viscositeit, kookpunt en oppervlaktespanning van de DIW/IPA-oplossing op 25 °C in functie van het volumepercentage IPA. [13]

IPA daarentegen stagneert deze oppervlaktespanning, waardoor het verder toevoegen van IPA geen zin heeft. Vereisten voor dit secundaire solvent zijn: een goede oplosbaarheid en een hogere dampdruk dan het primaire solvent. Door de hogere dampdruk of lagere kookpunt verdampt dit tweede solvent sneller dan het eerste, waardoor minder van deze stof achterblijft in de uitgeharde laag. De negatieve invloeden op de elektrische eigenschappen worden dus beperkt. Bijkomend werd door Fanton et al. aangetoond dat dit tweesolventensysteem een betere laagspreiding veroorzaakt door het optredende Marangoni-effect [70]. Hierdoor stroomt ook vloeistof naar gebieden die niet direct werden voorzien van vloeistof. Het Marangoni-effect zorgt tevens voor een verlaging van de oppervlakteruwheid, opgemerkt door Kojima et al. [71,72]. [13]

Allereerst werd door Girotto et al. de correcte hoeveelheden PEDOT:PSS, DIW en IPA bepaald om nadien ultrasoon te spraycoaten. Indien IPA met een volumepercentage lager dan 55 vol.% wordt toegevoegd, zal de oppervlaktespanning van de (PEDOT:PSS):DIW:IPA-oplossing initieel een lage waarde aannemen zoals weergegeven in figuur 3.32. Maar door de hoge dampdruk van IPA verdampt deze stof snel uit de oplossing met een toename van de oppervlaktespanning tot gevolg. Uiteindelijk komt de oppervlaktespanning van de oplossing overeen met die van puur gedeïoniseerd water. Dit resulteert in een contractie van de vloeistoflaag naar het centrum van het substraat. Een heuvel van meer dan 1 μm wordt gevormd (fig. 3.33a), die ook door Liu et al. werd waargenomen [73]. [13]

De ondergrens opdat een gebalanceerde verdamping van IPA gegarandeerd is is een volumepercentage van 55 vol.%. Een bovengrens is daarentegen ook aanwezig op 81 vol.%. Immers, bij dit volumepercentage IPA breekt de ultrasoon gespraycoate vloeistofmassa op in kleine druppels die een grote contacthoek bezitten (fig. 3.33b). Dit is in tegenspraak met de logica dat naarmate meer IPA wordt toegevoegd de contacthoek van de oplossing die van pure IPA zou benaderen. Dit valt te verklaren doordat de bovengrens dicht bij de azeotroop van de (PEDOT:PSS):DIW:IPA-oplossing gelegen is. Bij een volumepercentage van 87,9 vol.% IPA is de dampfase boven het substraat namelijk rijker aan water dan aan IPA. Hierdoor absorbeert de vloeistofmassa meer water, met lokale oppervlaktespanningsgradiënten tot gevolg. Fanton et al. merkte dit fenomeen eveneens op en toonde aan dat dit enkel optreedt bij deze specifieke combinatie van solventen [70]. [13]



Figuur 3.33: Invloed van het volumepercentage IPA: 55 vol.% (a) en 81 vol.% (b) op de laagmorfologie gevisualiseerd aan de hand van atoomkrachtmicroscopie. [13]

Door Girotto et al. wordt allereerst de invloed van de vloeistofparameter: polymeerconcentratie nagegaan, bij een constante substraattemperatuur van 30 °C. Het volumepercentage PE-DOT:PSS werd gevarieerd tussen 9 vol.% (fig. 3.34f), 18 vol.% (fig. 3.34e) en 27 vol.% (fig. 3.34g). Hieruit blijkt dat de laagdikte lineair stijgt bij toenemend volumepercentage. Grotere hoeveelheden PEDOT:PSS bewerkstelligen een toename in de viscositeit van de oplossing, met een slechte reologie en dekking tot gevolg. De ideale laagdikte van 40 nm werd verkregen bij een volumepercentage PEDOT:PSS van 18 vol.%. Dit wordt in deze masterproef geverifieerd en in het volgende hoofdstuk besproken. [13]



Figuur 3.34: Invloed van het volumepercentage PEDOT:PSS: 9 vol.% (f), 18 vol.% (e) en 27 vol.% (g), en het volumedebiet: 1,5 ml/min (h), 2,5 ml/min (e) en 3,5 ml/min (i) op de laagmorfologie gevisualiseerd aan de hand van atoomkrachtmicroscopie. [13]

Vervolgens wordt de invloed van de machineparameters: volumedebiet en substraattemperatuur op de (PEDOT:PSS):DIW:IPA-oplossing 18:9:73 vol.% onderzocht. Het volumedebiet neemt respectievelijk waarden van 1,5 ml/min (fig. 3.34h), 2,5 ml/min (fig. 3.34e) en 3,5 ml/min (fig. 3.34i) aan. Hieruit blijkt geen diktetoename, zoals verwacht, maar een constante laagdikte tussen 30 nm en 40 nm. Eveneens de oppervlakteruwheid varieert slecht over een klein interval tussen 6,6 nm en 7,6 nm. [13]

De substraattemperatuur is een cruciale parameter die de reologie en de verdampingstijd van de vloeistoflaag bepaald. Een temperatuur van 75 °C, dicht bij het kookpunt van IPA, zorgt voor het onmiddellijk verdampen van de druppels bij contact met het substraat. Dit resulteert in een onvolledige dekking en het koffieringeffect (fig. 3.35c). Een verdampingstijd van 5 s wordt bekomen bij een substraattemperatuur van 55 °C, maar blijkt niet voldoende te zijn om het koffieringeffect te vermijden (fig. 3.35d). Verdere verlaging tot een temperatuur van 30 °C zorgt daarentegen wel voor een volledige dekking van het substraat zonder het optreden van het koffieringeffect (fig. 3.34e). Helaas bedraagt de verdampingstijd meer dan 20 s, waardoor het spraycoatproces sterk vertraagd wordt. [13]



Figuur 3.35: Invloed van de substraattemperatuur: 75 °C (c) en 55 °C (d) op de laagmorfologie gevisualiseerd aan de hand van atoomkrachtmicroscopie. [13]

Het onderzoek van Zabihi et al. toont aan dat de laagmorfologie verder verbeterd kan worden door tijdens het ultrasoon spraycoaten van PEDOT:PSS, maar ook andere materialen, het substraat ultrasoon te vibreren. Dit wordt *Substrate Vibration-Assisted Spray Coating* (SVASC) genoemd. Hiermee wordt allereerst een significante reductie in oppervlakteruwheid bekomen (fig. 3.36). [14]



Figuur 3.36: Ultrasoon gespraycoate PEDOT:PSS met (links) en zonder (rechts) ultrasone vibratie van het substraat, gevisualiseerd aan de hand van atoomkrachtmicroscopie. [14]

Figuur 3.36 geeft het verschil in oppervlakteruwheid weer van ultrasoon gespraycoate PE-DOT:PSS met en zonder ultrasone vibratie van het substraat. Zonder deze ondersteuning treden diepe dalen op in de uitgeharde laag met een risico op laagbreuk tot gevolg (fig. 3.37b). Door het vibreren worden deze dalen opgevuld, resulterend in een uniforme laag met zelfs bij bepaald spraycoatparameters een ruwheidsverlaging van meer dan 50%. [14]



Figuur 3.37: Ultrasoon gespraycoate PEDOT:PSS met (a) en zonder (b) ultrasone vibratie van het substraat, gevisualiseerd aan de hand van profilometrie. [14]

Het verhoogde vloeigedrag van de aangebrachte vloeistofmassa reduceert enerzijds de oppervlakteruwheid. Anderzijds zorgt dit ervoor dat ook onbehandelde gebieden van het substraat bevochtigd worden en men zo grotere oppervlakken bedekt. Dit resulteert rechtstreeks in een afname van de laagdikte. [14]

Ten slotte wordt de elektrische geleidbaarheid van de PEDOT:PSS-laag, door de opgelegde trilling, vier keer verhoogd ten opzichte van een laag zonder deze ultrasone vibratie van het substraat. De bekomen geleidbaarheid is vergelijkbaar met die van conventionele tijdsintensieve technieken ter verhoging van de geleidbaarheid zoals: warmtebehandelingen of specifieke solventen [74]. [14]

3.5.2 PEDOT:PSTFSIK

PSTFSIK is een polyanion opgebouwd uit een polystyreenketen met TFSI-zijgroepen. Polyelektrolyten zoals dit polyanion staan bekend om hun gebruik in lithiumbatterijen [75]. Om het polymeer PEDOT te stabiliseren in waterige oplossingen dienen de positief geladen elementen in de polymeerruggengraat gebonden te worden met negatief geladen zijgroepen (fig. 3.38). In voorgaande paragraaf waren dit PSS-zijgroepen, hier worden PSTFSIK-zijgroepen aangewend. De synthese van dergelijke polyelektrolyten werd als eerste uitgevoerd door Armand et al. [75]. [15]



Figuur 3.38: Structuurformule van het molecule PEDOT:PSTFSIK. [15]

In het gevoerde onderzoek door Hofmann et al. worden de thermische, reologische en optoelektronische eigenschappen van PEDOT:PSTFSIK onderzocht. Hieruit blijkt dat dit polymeer stabiel blijft tot een temperatuur van 180 °C en geen glasovergangs- of kristallisatietemperatuur bezit. Daarnaast wordt dit polymeer gekenmerkt door een gelachtige reologie die uitermate geschikt is voor de solution processing techniek: zeefdrukken. Verder onderzoek dient uit te wijzen welke solventen noodzakelijk zijn om de viscositeit te verlagen en dit materiaal dus geschikt te maken voor ultrasoon spraycoaten. Bijkomend is PEDOT:PSTFSIK chemisch stabiel, waardoor dit polymeer maanden bewaard kan worden in normale omgevingsomstandigheden zonder te degraderen. Met het oog op de mogelijke toepassingen in de elektronica werden de opto-elektronische eigenschappen van dit polymeer nagegaan. PEDOT:PSTFSIK toont een geleidbaarheid die te vergelijken is met het veelgebruikte PEDOT:PSS. In het verleden werd reeds aangetoond dat door aan PEDOT:PSS solventen met een hoog kookpunt, zoals DMSO (par. 3.2.1), toe te voegen de geleidbaarheid drastisch stijgt [63, 76, 77]. Ditzelfde fenomeen werd waargenomen voor PEDOT:PSTFSIK, waarbij een gering gewichtspercentage DMSO van 5 wt% een geleidbaarheid veroorzaakt die 80 keer hoger is dan intrinsiek PEDOT:PSTFSIK. Daarnaast wordt dit PEDOT:polyanion-composiet gekenmerkt door een optische absorptiecoëfficiënt die drie keer kleinere is dan die van PEDOT:PSS. Dit is een veelbelovend resultaat voor toepassing zoals OLED's en fotovoltaïsche cellen. [15]

3.6 Insulation Layer

Figuur 3.39 toont de Insulation Layer die de ruimte tussen de pixels opvult en zo kortsluiting van de verschillende geleidende lagen verhindert.



Figuur 3.39: CAD-ontwerp: Insulation Layer vult de ruimte tussen de pixels op.

In deze paragraaf wordt het airbrushen van het siloxaangebaseerd elastomeer PDMS bestudeerd. De opbouw van het gehanteerde depositietoestel valt te vergelijken met dit van een spincoater (fig. 3.40).



Figuur 3.40: De opbouw van het gehanteerde airbrushtoestel. [16]

Figuur 3.40 toont een roterende schijf waarop een substraat star bevestigd wordt. Boven dit substraat wordt een airbrushpistool gemonteerd, werkende op basis van het venturi-effect. Namelijk, door middel van de gegenereerde luchtstroom wordt in de plaatselijke vernauwing een onderdruk gecreërd, waardoor PDMS uit een flesje wordt aangezogen en verneveld. In het gevoerde onderzoek door Choonee et al. wordt de invloed van de machineparameters: rotatiesnelheid en luchtdruk op de laagdikte en de oppervlakteruwheid nagegaan [16].

3.6.1 PDMS

PDMS wordt veelvuldig aangewend in de microtechnologie omwille van zijn niet-toxische karakter en biocompatibiliteit. PDMS is intrinsiek hydrofoob van aard, maar kan door een UVozonbehandeling hydrofiel gemaakt worden. Hierdoor hecht PDMS beter aan oxidegebaseerde materialen zoals de beschermlaag van SAM-NP, bestaande uit Al₂O₃-nanopartikels [78, 79]. PDMS is eveneens door zijn hoge flexibiliteit uitermate geschikt om aan te brengen op textiel. Ten slotte bezit dit elastomeer een optische transparantie voor golflengtes boven 300 nm. Uit deze positieve eigenschappen van PDMS wordt geconcludeerd dat dit materiaal voldoet aan de eisen opgesteld door F. C. Krebs [23] om toegepast te worden in het ideale productieproces (par. 1.3). [16]

Een vereiste om te kunnen airbrushen of ultrasoon spraycoaten is een lage viscositeit [80, 81]. Dit wordt enerzijds bekomen door aan het PDMS een silicone vloeistof met een korte ketenlengte toe te voegen [82]. Anderzijds kan hexaan toegevoegd worden, die als voordeel een hoge dampdruk bezit. Hierdoor verdampt het hexaan alvorens contact met het substraat. Een nadeel is het toxische karakter van hexaan, waardoor het onderzoek van Choonee et al. vooral focust op het silicone solvent. [16]

Figuur 3.41 toont de invloed van de rotatiesnelheid op de laagdikte (a) en de oppervlakteruwheid (b), bij constante luchtdruk.



Figuur 3.41: De invloed van de rotatiesnelheid op de laagdikte (a) en de oppervlakteruwheid (b), bij constante luchtdruk. [16]

De drie curven in figuur 3.41a hebben dezelfde helling, dat impliceert dat de laagdikte in functie van de depositieduur, of met andere woorden de depositiegraad, onafhankelijk is van de rotatiesnelheid. Figuur 3.41b toont aan dat naarmate de rotatiesnelheid toeneemt, de oppervlakteruwheid afneemt. Dit is het gevolg van een stijgende centrifugaalkracht die meer materiaal naar buiten slingert en zo topologische onregelmatigheden afvlakt. [16] Figuur 3.42 geeft vervolgens de invloed van de luchtdruk op de oppervlakteruwheid weer, bij constante rotatiesnelheid.



Figuur 3.42: De invloed van de luchtdruk op de oppervlakteruwheid, bij constante rotatiesnelheid. [16]

Uit deze figuur blijkt dat een verlaging in de oppervlakteruwheid wordt bekomen door te kiezen voor een hogere luchtdruk. Ten slotte werden de airbrushparameters geoptimaliseerd naar een sprayhoogte van 50 mm, een luchtdruk van 60 psi en een rotatiesnelheid van 600 rpm. Figuur 3.43 toont de invloed van deze ideale parameters op het depositiegraad, met gebruik van het silicone solvent (a) en hexaan (b). [16]



Figuur 3.43: De invloed van de optimale parameters op het depositiegraad, met gebruik van het silicone solvent (a) en hexaan (b). [16]

Bij gebruik van hexaan wordt tenslotte een hogere depositiegraad verkregen dan bij het silicone solvent. [16]

3.7 Anode

Figuur 3.44 toont de anodelaag die net zoals de kathode is opgebouwd uit evenwijdige elektrodebanen.



Figuur 3.44: CAD-ontwerp: evenwijdige elektrodebanen die optreden als anode.

Zoals reeds aangehaald wordt vandaag de dag nog steeds veelvuldig gebruik gemaakt van indiumtinoxide (ITO) als anode, omwille van de hoge optische transmissiecoëfficiënt. Aangezien dit een schaars en duur materiaal is dient, met het oog op massaproductie, hiervan afgestapt te worden.

Het onderzoek van Li et al. [17] stelt de mogelijkheid voor om OLED's aan beide zijden van zilveren elektroden te voorzien. Hiermee wordt een aanzet gegeven om de elektroden van de textielgeschikte OLED in dit hoofdstuk aan beide zijden te vervaardigen uit AgNW-PEDOT:PSScomposiet.

3.7.1 AgNW-PEDOT:PSS

Evenwijdige elektrodenbanen uit AgNW-PEDOT:PSS-composiet (par. 3.2.1) worden haaks op de kathodegeleiders ultrasoon gespraycoat. Deze laag doet dienst als anode. In globaal perspectief zullen de elektroden aan beide zijden elkaar loodrecht kruisen en bijgevolg een passieve matrix vormen. De pixels van deze passieve matrix kunnen met de nodige elektronische schakelingen afzonderlijk aangestuurd worden, waardoor een beeldscherm wordt gecreërd.

De zilveren elektroden, die door Li et al. aan beide zijden van de OLED werden voorzien, werden door middel van thermisch opdampen aangebracht. In dit onderzoek toonde men twee eigenschappen aan. Het gebruik van twee zilveren elektroden zorgt enerzijds voor een verhoogde lichtopbrengst ten gevolge van het microcaviteitseffect [83]. Anderzijds bezit zilver een hoge werkfunctie (4,4 eV), waardoor het energieverschil tussen de elektroden en de overige lagen te groot is en het ladingstransport bijgevolg wordt afgeremd [84,85]. Een mogelijke oplossing die wordt geboden is *interface modificatie*, waarbij tussen de zilveren anode en de aangrenzende laag een gefluoreerde koolstoffilm van 0,3 nm wordt voorzien via PVD [86]. [17]

Figuur 3.45 geeft de stroomdichtheid in functie van de werkspanning weer voor een OLED

met een zilveren anode, een zilveren anode met gefluoreerde koolstoffilm en een conventionele ITO-anode.



Figuur 3.45: De stroomdichtheid in functie van de werkspanning voor een OLED met een zilveren anode (a), een zilveren anode met gefluoreerde koolstoffilm (b) en een conventionele ITO-anode (c). [17]

Deze figuur toont aan dat een onbehandelde zilveren anode een zeer lage stroomdichtheid bezit in het volledige werkspanningsbereik of met andere woorden er treedt een slecht ladingstransport op bij dergelijke elektrode. De zilveren anode die met gefluoreerde koolstoffilm behandeld werd heeft daarentegen bij een constante werkspanning een hogere stroomdichtheid dan de ITO-anode. Figuur 3.45 geeft ten slotte de lichtopbrengst in functie van de stroomdichtheid weer voor een OLED met een zilveren anode met gefluoreerde koolstoffilm en een conventionele ITO-anode. [17]



Figuur 3.46: De lichtopbrengst in functie van de stroomdichtheid voor een OLED met een zilveren anode met gefluoreerde koolstoffilm (a) en een conventionele ITO-anode (b). [17]

Figuur 3.46 toont aan dat een OLED die voorzien werd van een zilveren anode die behandeld werd met een gefluoreerde koolstoffilm een drie maal hogere lichtopbrengst bezit dan een OLED met een ITO-anode. Dit verschijnsel wordt door Li et al. niet toegeschreven aan het toegenomen ladingstransport ten gevolge van de behandeling van de elektrode. Het ladingstransport zorgt namelijk voor een verlaging van de werkspanning en zelfs voor een afname in lichtopbrengst door ladingonbalans [86]. Het verschijnsel wordt zoals eerder aangehaald veroorzaakt door het microcaviteitseffect dat optreedt tussen de twee zilveren elektroden aan weerszijde van de OLED. Indien de afstand tussen beide elektroden in de buurt van de golflengte van het uitgestraalde licht gelegen is zullen de lichtgolven, door interne reflectie, heen en weer botsen tegen de elektroden of met andere woorden resoneren. Hierdoor worden ook meer atomen in de Emitting Layer aangeslagen, waardoor uiteindelijk meer fotonen de OLED stack verlaten [87]. [17]

Verder experimenteel onderzoek dient uit te wijzen of de elektroden van AgNW-PEDOT:PSScomposiet eveneens een hoge werkfunctie en bijgevolg een slecht ladingstransport bezitten. Ook het optreden van het microcaviteitseffect en de daaruit volgende verhoogde lichtopbrengst dient bestudeerd te worden.

3.8 Beschermlaag met verluchtingsporiën

In figuur 3.47 wordt ten slotte de bovenzijde van de OLED stack bedekt met een beschermlaag, die bescherming biedt tegen het doordringen van vocht en zuurstof. Daarnaast wordt de vrije ruimte tussen de pixels voorzien van verluchtingsporiën, die de diffusie van lichaamsvocht en zuurstof doorheen het textiel toelaten.



Figuur 3.47: CAD-ontwerp: uniforme beschermlaag met verluchtingsporiën.

De beschermlaag van SAM-NP wordt allereerst vervaardigd aan de hand van ultrasoon spraycoaten. De verluchtingsporiën worden vervolgens in deze beschermlaag voorzien door het injetprinten van een oplosmiddel of etssolvent. Dit oplosmiddel zal de beschermlaag en de Insulation Layer lokaal wegetsen zodat het textiel vrijkomt. Het etssolvent dient zodanig gekozen te worden dat het textiel niet wordt beschadigd. Dit procedé wordt *inkjet etching* genoemd.

Hoofdstuk 4

Optimalisatie van de Hole Transport Layer

Het praktisch gedeelte van deze masterproef heeft tot doel een functionerende OLED te creëren waarvan de Hole Transport Layer ultrasoon gespraycoat en gepixeld wordt. Dit hoofdstuk start met het bestuderen van verscheidene spraycoatparameters op twee substraatsoorten: glas en PET-folie. Vervolgens wordt op basis van het vloeigedrag en de laagmorfologie van de gepixelde Hole Transport Layer uit PEDOT:PSS de optimale spraycoatparameters geselecteerd. Het pixelen van deze laag geschiedt met en zonder schaduwmasker.

4.1 Voorbereiding

Alvorens PEDOT:PSS kan gespraycoat worden op de glazen en PET-foliesubstraten (25 mm x 25 mm) dienen deze substraten gereinigd te worden om contaminatie van de aangebrachte laag te voorkomen. De substraten worden in een ultrasoon reinigingsbad geplaatst en achtereenvolgens in contact gebracht met de volgende stoffen:

- 15 minuten in een waterige zeepoplossing;
- 30 minuten in gedeïoniseerd water;
- 15 minuten in aceton;
- 15 minuten in isopropanol.

Nadien worden de substraten gedroogd aan de hand van stikstofgas. Afhankelijk van het experiment in de volgende paragrafen worden de substraten ten slotte onderworpen aan een UV-O₃-behandeling.

Vervolgens wordt een (PEDOT:PSS):DIW:IPA-oplossing (18:9:73 vol.%) bereid, die toegespitst is op het ultrasoon spraycoaten van PEDOT:PSS [13].

Door het hydrofiel karakter van PEDOT:PSS dienen de aangebrachte lagen ten slotte gedroogd te worden, zodanig dat het opgenomen vocht volledig verdampt. Dit gebeurt door de substraten in een stikstofoven te plaatsen op een temperatuur van 120 °C gedurende 15 minuten.

4.2 Spraycoatparameters voor glazen substraten

4.2.1 Ultrasoon spraycoaten van een uniforme laag

De invloed van enkele spraycoatparameters op de laagdikte en de oppervlakteruwheid van ultrasoon gespraycoate PEDOT:PSS-lagen op glas wordt in deze paragraaf onderzocht. Nadien kunnen hiermee pixels gecreërd worden door gebruik te maken van een schaduwmasker.

De onderzochte spraycoatparameters zijn:

- aantal lagen: 1 5 10 15 20 [-];
- sprayhoogte: 35 40 45 50 55 60 65 [mm];
- volumedebiet: 0,10 0,15 0,20 0,25 0,30 0,35 [ml/min];
- nozzle snelheid: 5 10 15 20 25 30 [mm/s].

Een volledige bespreking van de substraatparameters, de machineparameters en de vloeistofparameters die het ultrasoon spraycoatproces karakteriseren wordt gegeven in paragraaf 2.2.1.

De oppervlakteruwheid die bestudeerd wordt is de gemiddelde ruwheidswaarde of R_a -waarde en wordt bepaald door het rekenkundig gemiddelde van de afstanden (y_1, y_2, y_n) tussen het ruwheidsprofiel en de middellijn beschouwd over een meetlengte.

Wiskundige formulering:

 $R_a = \frac{y_1 + y_2 + \dots + y_n}{n}$



Figuur 4.1: Schematische weergave van het begrip: gemiddelde ruwheidswaarde R_a .

De Ra-waarde toont de grootte van de gemiddelde ruwheidspiek. Een toevallig defect in het materiaaloppervlak heeft hierdoor geen significante invloed op het eindresultaat.
Figuur 4.2 geeft de invloed van het **aantal lagen** op de laagdikte en de oppervlakteruwheid weer, waarbij de overige parameters de volgende constante waarden bezitten:

- sprayhoogte: 45 mm,
- volumedebiet: 0,10 ml/min,
- nozzle snelheid: 10 mm/s,
- substraattemperatuur: 30 °C,
- draaggasdruk: 1,4 psi,
- vermogen: 2,5 W.

Figuur A.1 tot en met A.5 tonen in bijlage de profilometrische, microscopische en macroscopische beelden van de meetpunten in onderstaande grafieken.



Figuur 4.2: De invloed van het aantal lagen op de laagdikte en de oppervlakteruwheid, bij glazen substraten.

De laagdikte kent allereerst in functie van het aantal lagen een lineair stijgend verband (fig. 4.2a). Doordat de overige parameters constant gehouden worden bezit elke laag eenzelfde dikte en neemt de totale laagdikte van PEDOT:PSS toe in veelvouden van één laag. Dit verklaart het lineair stijgende verloop. Ook de ruwheid neemt lineair toe in functie van de laagdikte (fig. 4.2b), waarbij een toevallige uitschieter bij vijf lagen PEDOT:PSS wordt opgemerkt.

Figuur 4.3 geeft vervolgens de invloed van de **sprayhoogte** op de laagdikte en de oppervlakteruwheid weer, waarbij de overige parameters de volgende constante waarden bezitten:

- aantal lagen: 15,
- volumedebiet: 0,10 ml/min,
- nozzle snelheid: 10 mm/s,
- substraattemperatuur: 30 °C,
- draaggasdruk: 1,4 psi,
- vermogen: 2,5 W.

Figuur A.6 tot en met A.12 tonen in bijlage de profilometrische, microscopische en macroscopische beelden van de meetpunten in onderstaande grafieken.



Figuur 4.3: De invloed van de sprayhoogte op de laagdikte en de oppervlakteruwheid, bij glazen substraten.

De laagdikte in functie van de sprayhoogte toont een licht parabolisch dalend verloop (fig. 4.3a). In het sprayhoogte-interval van 35 mm tot en met 55 mm kent de grafiek een sterk lineair verband. Vanaf een sprayhoogte van 55 mm wordt een kantelpunt waargenomen. Dit parabolisch verloop is eveneens waar te nemen bij de oppervlakteruwheid in functie van de sprayhoogte (fig. 4.3b), met een toevallige uitschieter bij een sprayhoogte van 40 mm. Dit verschijnsel is in tegenspraak met de eerder besproken overgang van het natte naar het droge regime (par. 2.2.1). Namelijk, door een kleine sprayhoogte in te stellen krijgen de vernevelde druppels minder tijd om reeds te drogen tijdens hun vlucht naar het substraat. Vervolgens zullen de druppels het substraat te nat bereiken, waardoor de laag zich situeert in het natte regime. Dit zou zich moeten vertalen in een lage oppervlakteruwheid. Een grote sprayhoogte geeft daarentegen de druppels voldoende tijd om te drogen alvorens ze het substraat bereiken. Hierdoor bevindt de laag zich in het gewenste droge regime dat gekenmerkt zou moeten worden door een hogere oppervlakteruwheid. Rekening houdend met deze theorie zou bovenstaande grafiek 4.3b een parabolisch stijgend verband moeten vertonen met een kantelpunt dat de overgang aangeeft tussen beide regimes.

Onderstaande figuur 4.4 toont de invloed van de sprayhoogte op de microstructuur van de PEDOT:PSS-laag en bevestigt wel de eerdere theorie.



(a) Sprayhoogte: 35 mm

(b) Sprayhoogte: 65 mm



De sprayhoogte van 35 mm vertoont een glad uniform oppervlak, waardoor dit zich situeert in het natte regime. De microstructuur bij een sprayhoogte van 65 mm bestaat daarentegen uit afzonderlijke druppels die niet samenvloeide tot een uniforme vloeistofmassa, dit kenmerkt het droge regime. Niet tegenstaande dit, is de dalende oppervlakteruwheid bij toenemende sprayhoogte een onverwacht resultaat.

Figuur 4.5 geeft vervolgens de invloed van het **volumedebiet** op de laagdikte en de oppervlakteruwheid weer, waarbij de overige parameters de volgende constante waarden bezitten:

- aantal lagen: 15,
- sprayhoogte: 45 mm,
- nozzle snelheid: 10 mm/s,
- substraattemperatuur: 30 °C,
- draaggasdruk: 1,4 psi,
- vermogen: 2,5 W.

Figuur A.13 tot en met A.18 tonen in bijlage de profilometrische, microscopische en macroscopische beelden van de meetpunten in onderstaande grafieken.



Figuur 4.5: De invloed van het volumedebiet op de laagdikte en de oppervlakteruwheid, bij glazen substraten.

De laagdikte stijgt lineair in functie van het volumedebiet, dat bepaalt hoeveel materiaal er wordt afgezet (fig. 4.5a). Indien het volumedebiet wordt verhoogt met een constante waarde zal ook de laagdikte met een constant increment toenemen. De oppervlakteruwheid in functie van het volumedebiet vertoont een onverwacht lineair stijgend verband (fig. 4.5b). Op microscopisch niveau neemt namelijk het vloeigedrag toe, bij stijgend volumedebiet, waardoor de afzonderlijke druppels samenvloeien tot een vloeistofmassa (fig. 4.6a en fig. 4.6b). Dit natte regime zou een daling in de oppervlakteruwheid teweeg moeten brengen. Weliswaar werd boven een volumedebiet van 0,25 ml/min laagbreuk waargenomen die zelfs op macroscopisch niveau zichtbaar is (fig. 4.6c).







(a) Volumedebiet: 0,10 ml/min (b) Volumedebiet: 0,25 ml/min



Figuur 4.6: De invloed van het volumedebiet op micro- (20x) en macroscopische niveau bij glazen substraten.

Figuur 4.7 geeft ten slotte de invloed van de **nozzle snelheid** op de laagdikte en de oppervlakteruwheid weer, waarbij de overige parameters de volgende constante waarden bezitten:

- aantal lagen: 15,
- sprayhoogte: 45 mm,
- volumedebiet: 0,10 ml/min,
- substraattemperatuur: 30 °C,
- draaggasdruk: 1,4 psi,
- vermogen: 2,5 W.

Figuur A.19 tot en met A.24 tonen in bijlage de profilometrische, microscopische en macroscopische beelden van de meetpunten in onderstaande grafieken.



Figuur 4.7: De invloed van de nozzle snelheid op de laagdikte en de oppervlakteruwheid, bij glazen substraten.

De laagdikte in functie van de nozzle snelheid kent een duidelijk parabolisch dalend verloop (fig. 4.7a). Door een lagere nozzle snelheid in te stellen zal het vernevelingsmondstuk trager bewegen boven het substraat. Hierdoor kan er per tijdseenheid meer materiaal afgezet worden dat resulteert in een verhoging van de laagdikte. Omgekeerd brengt een hogere nozzle snelheid een dunnere laag met zich mee. De oppervlakteruwheid daalt daarentegen lineair in functie van de nozzle snelheid (fig. 4.7b). De nozzle snelheid heeft net zoals het aantal lagen geen significante invloed op de microstructuur.

4.2.2 Ultrasoon spraycoaten van dots

In deze paragraaf wordt de invloed van enkele spraycoatparameters op het vloeigedrag en de laagmorfologie van PEDOT:PSS-dots onderzocht op onbehandelde glazen substraten en op UV- O_3 behandelde glazen substraten. Deze *dots* werden bekomen zonder gebruik te maken van een schaduwmasker.

De onderzochte spraycoatparameters zijn:

- vermogen: 2,5 3,0 3,5 4,0 [W],
- aantal lagen: 1 2 3 4 5 [-],
- substraattemperatuur: 30 35 40 45 50 [°C],
- sprayhoogte: 1 5 10 15 [mm],
- draaggasdruk: 0,4 0,6 0,8 1,0 1,4 [psi].

Een volledige bespreking van de substraatparameters, de machineparameters en de vloeistofparameters die het ultrasoon spraycoatproces karakteriseren wordt gegeven in paragraaf 2.2.1.

Algemeen kan besloten worden dat bij elke gevarieerde spraycoatparameter en op beide glazen substraten een slechte laagmorfologie wordt bekomen. Door daarentegen de glazen substraten te behandelen met UV-O₃ wordt wel het vloeigedrag van de afgezette PEDOT:PSS-dots verbeterd, maar met een nadelige groottetoename tot gevolg. De volgende figuren tonen telkens de invloed op micro- en macroscopisch niveau van de uiterste waarden van de desbetreffende spraycoatparameter.

Figuur A.25 tot en met figuur A.28 geven in bijlage de invloed van het **vermogen** op micro- en macroscopisch niveau weer bij onbehandelde glazen substraten. Figuur A.48 tot en met figuur A.51 geven vervolgens de invloed van het vermogen op micro- en macroscopisch niveau weer bij UV-O₃ behandelde glazen substraten. De overige parameters bezitten de volgende constante waarden:

- aantal lagen: 5,
- substraattemperatuur: 30 °C,
- sprayhoogte: 10 mm,
- draaggasdruk: 1,4 psi,
- volumedebiet: 0,10 ml/min,
- klepopeningstijd: 0,1 s.

Uit onderstaande figuren is geen opmerkelijk verschil waar te nemen tussen de uiterste waarden van het onderzochte vermogeninterval (fig. 4.8). De macroscopische boonvormige PEDOT:PSSdots zijn niet gewenst in pixeltoepassingen. Dit duidt op een slecht vloeigedrag ten gevolge van het koffieringeffect. Op microscopisch niveau zijn twee gebieden waar te nemen. Enerzijds een centrale vloeistofmassa, anderzijds een sterke *overspray* van afzonderlijke druppels. Deze slechte laagmorfologie veroorzaakt een hoge contactweerstand en is hierdoor onbruikbaar in optoelektronische toepassingen.



(a) Vermogen: 2,5 W



(b) Vermogen: 2,5 W



Figuur 4.8: De invloed van het vermogen op micro-(5x) en macroscopisch niveau bij onbehandelde glazen substraten.

Figuur 4.9 toont aan dat een UV-O₃-behandeling van de glazen substraten het vloeigedrag van de PEDOT:PSS-dots verbetert. Zo blijkt uit figuur 4.9d dat de boonvorm in een meer cirkelvormige dot verandert. Maar de laagmorfologie verslechtert daarentegen door het uitvloeien van de centrale vloeistofmassa over de eerder vermelde overspray (fig. 4.9c). Dit verhoogt de oppervlakteruwheid en bijgevolg ook de contactweerstand.



(a) Onbehandelde glazen substraten



(c) UV-O₃ behandelde glazen substraten



(b) Onbehandelde glazen substraten



(d) UV-O $_3$ behandelde glazen substraten

Figuur 4.9: De invloed van een substraatbehandeling op micro- (5x) en macroscopisch niveau bij een vermogen van 4 W.

Figuur A.29 tot en met figuur A.33 geven in bijlage de invloed van het **aantal lagen** op micro- en macroscopisch niveau weer bij onbehandelde glazen substraten. Behandelde glazen substraten met UV- O_3 worden hier niet bestudeerd. De overige parameters bezitten de volgende constante waarden:

- vermogen: 3,0 W,
- substraattemperatuur: 30 °C,
- sprayhoogte: 10 mm,
- draaggasdruk: 1,4 psi,
- volumedebiet: 0,10 ml/min,
- klepopeningstijd: 0,1 s.

Onderstaande figuur 4.10 toont het verschil tussen de uiterste waarden van de onderzochte hoeveelheid lagen. De trapsgewijze opstapeling van de verschillende PEDOT:PSS-lagen is duidelijk op te merken op microscopisch niveau (fig. 4.10d). Naarmate het aantal lagen toeneemt vergroot tevens de overspray.





(c) Aantal lagen: 5

(d) Aantal lagen: 5

Figuur 4.10: De invloed van het aantal lagen op micro-(5x) en macroscopisch niveau bij onbehandelde glazen substraten.

Figuur A.35 tot en met figuur A.38 geven in bijlage de invloed van de **substraattemperatuur** op micro- en macroscopisch niveau weer bij onbehandelde glazen substraten. Behandelde glazen substraten met $UV-O_3$ worden hier niet bestudeerd. De overige parameters bezitten de volgende constante waarden:

- vermogen: 3,0 W,
- aantal lagen: 5,
- sprayhoogte: 10 mm,
- draaggasdruk: 1,4 psi,
- volumedebiet: 0,10 ml/min,
- klepopeningstijd: 0,1 s.

Volgende figuur 4.11 toont aan dat een toename van de substraattemperatuur de mobiliteit van de aangebrachte vloeistofdruppels beperkt. Dit heeft tot gevolg dat de dotgrootte afneemt bij toenemende temperatuur. Weliswaar treedt het nadelige koffieringeffect op met een boonvormige PEDOT:PSS-dot tot gevolg (fig. 4.11d). De trapsgewijze laagmorfologie en de sterke overspray worden door een temperatuurstoename niet teniet gedaan (fig. 4.11c).



Figuur 4.11: De invloed van de substraattemperatuur op micro-(5x) en macroscopisch niveau bij onbehandelde glazen substraten.

Figuur A.39 tot en met figuur A.42 geven in bijlage de invloed van de **sprayhoogte** op micro- en macroscopisch niveau weer bij onbehandelde glazen substraten. Figuur A.52 tot en met figuur A.55 geven vervolgens de invloed van de sprayhoogte op micro- en macroscopisch niveau weer bij UV-O₃ behandelde glazen substraten. De overige parameters bezitten de volgende constante waarden:

- vermogen: 3,0 W,
- aantal lagen: 5,
- substraattemperatuur: 30 °C,
- draaggasdruk: 1,4 psi,
- volumedebiet: 0,10 ml/min,
- klepopeningstijd: 0,1 s.

Figuur 4.12a toont op microscopisch niveau een sterk verspreide PEDOT:PSS-dot, die nauwelijks zichtbaar is op macroscopisch niveau (fig. 4.12b). Dit wordt veroorzaakt door een grotere sprayhoogte waardoor de kegelvormige straal van het draaggas een groter gebied bereikt. Figuur 4.12c visualiseert daarentegen een sterk vervormde PEDOT:PSS-dot. Het vloeigedrag van deze dot werd tijdens het drogen beïnvloed door het draaggas, omwille van een te kleine ingestelde sprayhoogte.



(a) Sprayhoogte: 15 mm



(b) Sprayhoogte: 15 mm



(c) Sprayhoogte: 1 mm

(d) Sprayhoogte: 1 mm

Figuur 4.12: De invloed van de sprayhoogte op micro-(5x) en macroscopisch niveau bij onbehandelde glazen substraten.

Figuur 4.13 toont wederom aan dat een UV-O₃-behandeling van de glazen substraten het vloeigedrag van de PEDOT:PSS-dots verbetert. Zo blijkt uit figuur 4.13d dat de torusvorm (fig. 4.13b) in een meer cirkelvormige dot verandert. De slechte laagmorfologie blijft daarentegen ongeschikt voor industriële toepassingen.



(a) Onbehandelde glazen substraten



(c) UV-O $_3$ behandelde glazen substraten



(b) Onbehandelde glazen substraten



(d) UV-O $_3$ behandelde glazen substraten

Figuur 4.13: De invloed van een substraatbehandeling op micro- (5x) en macroscopisch niveau bij een sprayhoogte van 10 mm.

Tot slot geven figuur A.43 tot en met figuur A.47 in bijlage de invloed van de **draaggasdruk** op micro- en macroscopisch niveau weer bij onbehandelde glazen substraten. Figuur A.53 tot en met figuur A.60 geven vervolgens de invloed van de draaggasdruk op micro- en macroscopisch niveau weer bij UV-O₃ behandelde glazen substraten. De overige parameters bezitten de volgende constante waarden:

- vermogen: 3,0 W,
- aantal lagen: 5,
- substraattemperatuur: 30 °C,
- sprayhoogte: 10 mm,
- volumedebiet: 0,10 ml/min,
- klepopeningstijd: 0,1 s.

Figuur 4.14 toont het verschil tussen de uiterste waarden van het onderzochte draaggasdrukinterval. Het verlagen van de draaggasdruk doet de kegeldiameter van de draaggasstraal verkleinen waardoor kleinere PEDOT:PSS-dots worden bekomen (fig. 4.14d). Het nadelige koffieringeffect neemt echter toe met duidelijk zichtbare randpieken, die eerder werden besproken in paragraaf 2.2.1.



(a) Draaggasdruk: 1,4 psi



(b) Draaggasdruk: 1,4 psi



(c) Draaggasdruk: 0,4 psi



(d) Draaggasdruk: 0,4 psi

Figuur 4.14: De invloed van de draaggasdruk op micro-(5x) en macroscopisch niveau bij onbehandelde glazen substraten.

In onderstaande figuur 4.15 is het toegenomen vloeigedrag ten gevolge van een UV-O₃-behandeling van de glazen substraten duidelijk zichtbaar op macroscopisch niveau. De slechte laagmorfologie en het ongecontroleerd vervormen van de PEDOT:PSS-dot blijft een knelpunt.



(a) Onbehandelde glazen substraten



(b) Onbehandelde glazen substraten



(c) UV-O $_3$ behandelde glazen substraten



(d) UV-O $_3$ behandelde glazen substraten

Figuur 4.15: De invloed van een substraatbehandeling op micro-(5x) en macroscopisch niveau bij een draaggasdruk van 0,4 psi.

4.3 Spraycoatparameters voor PET-foliesubstraten

4.3.1 Ultrasoon spraycoaten van een uniforme laag

De invloed van enkele spraycoatparameters op de laagdikte en de oppervlakteruwheid van ultrasoon gespraycoate PEDOT:PSS-lagen op PET-folie wordt in deze paragraaf onderzocht. Nadien kunnen hiermee pixels gecreërd worden door eveneens gebruik te maken van een schaduwmasker.

De onderzochte spraycoatparameters zijn:

- aantal lagen: 1 5 10 15 20 [-];
- sprayhoogte: 35 40 45 50 55 60 65 [mm];
- volumedebiet: 0,10 0,15 0,20 0,25 [ml/min];
- nozzle snelheid: 5 10 15 20 25 30 [mm/s].

Een volledige bespreking van de substraatparameters, de machineparameters en de vloeistofparameters die het ultrasoon spraycoatproces karakteriseren wordt gegeven in paragraaf 2.2.1. Figuur 4.16 geeft de invloed van het **aantal lagen** op de laagdikte en de oppervlakteruwheid weer, waarbij de overige parameters de volgende constante waarden bezitten:

- sprayhoogte: 45 mm,
- volumedebiet: 0,10 ml/min,
- nozzle snelheid: 10 mm/s,
- substraattemperatuur: 30 °C,
- draaggasdruk: 1,4 psi,
- vermogen: 2,5 W.

Figuur B.1 tot en met B.5 tonen in bijlage de profilometrische, microscopische en macroscopische beelden van de meetpunten in onderstaande grafieken.



Figuur 4.16: De invloed van het aantal lagen op de laagdikte en de oppervlakteruwheid, bij PET-foliesubstraten.

De laagdikte kent allereerst in functie van het aantal lagen een lineair stijgend verband (fig. 4.16a), met een sterke uitschieter ter hoogte van 20 PEDOT:PSS-lagen. Ook de ruwheid neemt lineair toe in functie van de laagdikte (fig. 4.16b), waarbij enkele uitschieters worden waarge-nomen.

Figuur 4.17 geeft vervolgens de invloed van de **sprayhoogte** op de laagdikte en de oppervlakteruwheid weer, waarbij de overige parameters de volgende constante waarden bezitten:

- aantal lagen: 15,
- volumedebiet: 0,10 ml/min,
- nozzle snelheid: 10 mm/s,
- substraattemperatuur: 30 °C,
- draaggasdruk: 1,4 psi,
- vermogen: 2,5 W.

Figuur B.6 tot en met B.12 tonen in bijlage de profilometrische, microscopische en macroscopische beelden van de meetpunten in onderstaande grafieken.



Figuur 4.17: De invloed van de sprayhoogte op de laagdikte en de oppervlakteruwheid, bij PET-foliesubstraten.

De laagdikte in functie van de sprayhoogte bij PET-foliesubstraten toont net zoals bij glazen substraten een dalend verloop (fig. 4.17a). In het sprayhoogte-interval van 35 mm tot en met 55 mm kent de grafiek eveneens een lineair verband. Vanaf een sprayhoogte van 55 mm wordt ook hier een kantelpunt waargenomen, dat duidt op de overgang van het natte naar het droge regime. Dit parabolisch verloop is eveneens waar te nemen bij de oppervlakteruwheid in functie van de sprayhoogte (fig. 4.17b). Dit verband is net zoals bij glazen substraten in tegenspraak met de eerder besproken overgang van het droge naar het natte regime (par. 2.2.1). Rekening houdend met deze theorie zou bovenstaande grafiek 4.17b een parabolisch stijgend verband moeten vertonen met een kantelpunt dat de overgang aangeeft tussen beide regimes.

Onderstaande figuur 4.18 toont de invloed van de sprayhoogte op de microstructuur van de PEDOT:PSS-laag.



(a) Sprayhoogte: 35 mm

(b) Sprayhoogte: 65 mm

Figuur 4.18: De invloed van de sprayhoogte op de microstructuur (20x) bij PET-foliesubstraten.

Het natte regime is bij een sprayhoogte van 35 mm duidelijk waar te nemen door de grote vloeistofclusters (fig. 4.18a). Het droge regime bij een sprayhoogte van 65 mm vertaalt zich in kleine vloeistofdruppels die niet samenvloeide tot een vloeistofmassa (fig. 4.18b).

Figuur B.13 tot en met B.15 geven in bijlage de invloed van het **volumedebiet** op macroscopisch niveau weer. Aangezien bij volumedebieten groter dan 0,10 ml/min laagbreuk optreedt, konden geen laagdikte en oppervlakteruwheidsmetingen bekomen worden. De overige parameters bezitten de volgende constante waarden:

- aantal lagen: 15,
- sprayhoogte: 45 mm,
- nozzle snelheid: 10 mm/s,
- substraattemperatuur: 30 °C,
- draaggasdruk: 1,4 psi,
- vermogen: 2,5 W.

Figuur 4.19 toont twee voorbeelden van laagbeuk bij een volumedebiet groter dan 0,10 ml/min. In figuur 4.19a is een lokale laagbreuk op te merken in het centrum van de ultrasoon gespraycoate PEDOT:PSS-laag. Figuur 4.19b visualiseert een volledige laagbreuk die zich manifesteerde over de volledige lengte van de PEDOT:PSS-laag.



(a) Volumedebiet: 0,15 ml/min



(b) Volumedebiet: 0,25 ml/min

Figuur 4.19: De invloed van het volumedebiet op macroscopisch niveau bij PET-foliesubstraten.

Figuur 4.20 geeft ten slotte de invloed van de **nozzle snelheid** op de laagdikte en de oppervlakteruwheid weer, waarbij de overige parameters de volgende constante waarden bezitten:

- aantal lagen: 15,
- sprayhoogte: 45 mm,
- nozzle snelheid: 10 mm/s,
- substraattemperatuur: 30 °C,
- draaggasdruk: 1,4 psi,
- vermogen: 2,5 W.

Figuur B.16 tot en met B.19 tonen in bijlage de profilometrische, microscopische en macroscopische beelden van de meetpunten in onderstaande grafieken.



Figuur 4.20: De invloed van de nozzle snelheid op de laagdikte en de oppervlakteruwheid, bij PET-foliesubstraten.

De laagdikte en de oppervlakteruwheid kennen beiden in functie van de nozzle snelheid een licht parabolisch dalend verloop (fig. 4.20). Bijkomend daalt op microscopisch niveau het vloeigedrag bij stijgende nozzle snelheid. Dit wordt verklaard doordat bij hogere nozzle snelheden kleinere hoeveelheden inkt en bijgevolg ook solvent worden afgezet op het substraat. Dit zorgt voor het snel opdrogen van de PEDOT:PSS-laag, zodanig dat de vloeistofdruppels onvoldoende mobiliteit bezitten om samen te vloeien tot een vloeistofmassa (fig. 4.21a en fig. 4.21b).



Figuur 4.21: De invloed van de nozzle snelheid op microscopisch niveau bij PET-foliesubstraten.

4.3.2 Ultrasoon spraycoaten van dots

In deze paragraaf wordt de invloed van enkele spraycoatparameters op het vloeigedrag en de laagmorfologie van PEDOT:PSS-dots onderzocht op onbehandelde PET-foliesubstraten. PET-folie verhoogt reeds het vloeigedrag, waardoor een UV-O₃-behandeling overbodig is. Deze *dots* werden ten slotte bekomen zonder gebruik te maken van een schaduwmasker.

De onderzochte spraycoatparameters zijn:

- vermogen: 2,5 3,0 3,5 4,0 [W],
- aantal lagen: 1 2 3 4 5 [-],
- substraattemperatuur: 30 35 40 45 50 [°C],
- sprayhoogte: 1 5 10 15 [mm].

Een volledige bespreking van de substraatparameters, de machineparameters en de vloeistofparameters die het ultrasoon spraycoatproces karakteriseren wordt gegeven in paragraaf 2.2.1.

Algemeen kan besloten worden dat bij elke gevarieerde spraycoatparameter een slechte laagmorfologie wordt bekomen. De eigenschap van PET-folie om het vloeigedrag te bevorderen heeft een nadelig effect op de dotgrootte. Die overigens te groot is voor opto-elektronische toepassingen zoals: pixels. De figuren B.20 tot en met B.37 tonen in bijlage telkens de invloed van de desbetreffende spraycoatparameter op macroscopisch niveau.

Hoofdstuk 5

Realisatie van een OLED met gepixelde Hole Transport Layer

Dit hoofdstuk valideert allereerst de laagdikte en de oppervlakteruwheid van een ultrasoon gespraycoate, gepixelde Hole Transport Layer ten opzichte van de conventionele gespincoate variant (par. 5.2). Nadien wordt deze PEDOT:PSS-laag in een OLED stack geïmplementeerd en worden de optredende knelpunten geduid (par. 5.2). Ten slotte wordt het uitgezonden licht van een functionerende OLED met gepixelde Hole Transport Layer gekarakteriseerd ten opzichte van een conventionele OLED met gespincoate Hole Transport Layer (par. 5.3).

5.1 Voorbereiding

De anode van de OLED stack wordt vervaardigd uit indiumtinoxide (ITO) en werd reeds door de fabrikant aangebracht op glazen substraten (25 mm x 25 mm). Volgende figuur 5.1 toont de gehanteerde glazen substraten bedekt met ITO in vier kwadranten.



Figuur 5.1: Glazen substraten bedekt met ITO in vier kwadranten. [12]

Alvorens de dunnelagenstructuur van de OLED kan aangebracht worden op de ITO/glas-substraten dienen deze substraten gereinigd te worden om contaminatie van de OLED en bijgevolg defecten te voorkomen. De substraten worden in een ultrasoon reinigingsbad geplaatst en achtereenvolgens in contact gebracht met de volgende stoffen:

- 15 minuten in een waterige zeepoplossing;
- 30 minuten in gedeïoniseerd water;
- 15 minuten in aceton;
- 15 minuten in isopropanol.

De anode uit indiumtinoxide heeft een negatieve invloed op het vloeigedrag van de Hole Transport Layer uit PEDOT:PSS, die bovenop de anode wordt afgezet. Om het vloeien te bevorderen worden de ITO/glas-substraten, na het reinigen, met UV-O₃ behandeld. Vervolgens wordt een (PEDOT:PSS):DIW:IPA-oplossing (18:9:73 vol.%) bereid, die toegespitst is op het ultrasoon spraycoaten van PEDOT:PSS [13]. Het spincoaten van de Emitting Layer gebeurt door Super Yellow op te lossen in orthodichloorbenzeen (oDCB), met een polymeerconcentratie van 2,5 mg/ml [20].

Het schaduwmasker dat ten slotte wordt aangewend om de gepixelde Hole Transport Layer te vervaardigen bestaat uit PET-folie en is van pixelpatronen voorzien door middel van *laser cutting*. Figuur 5.2 toont de vorm en de afmetingen van de pixelpatronen in het schaduwmasker.

r	Ø 0,5 m	m 1	-	Ø1mm			Ø 2 mm		
8 8 8 8		::			0 0				
Onderlinge afstand 0,5 mm	1 mm	2 mm	1 mm	2 mm	 4 mm	□ □ □	4 mm	□ 8 mn	

Figuur 5.2: Pixelpatronen in het gehanteerde PET-folie schaduwmasker.

5.2 Validatie van de Hole Transport Layer

Figuur 5.3 geeft de microstructuur van PEDOT:PSS-pixels in verschillende groottes, die tevens toegepast worden in de OLED stack in paragraaf 5.3. Deze pixels werden ultrasoon gespraycoat met een schaduwmasker op onbehandelde glazen substraten. De spraycoatparameters die aangewend werden zijn:

- aantal lagen: 15,
- sprayhoogte: 45 mm,
- volumedebiet: 0,10 ml/min,
- nozzle snelheid: 10 mm/s,
- substraattemperatuur: 30 °C,
- draaggasdruk: 1,4 psi,
- vermogen: 2,5 W.



(a) PEDOT:PSS-pixel van 1 mm (20x)



(c) PEDOT:PSS-pixel van 0,5 mm (20x)



(b) PEDOT:PSS-pixel van 1 mm (5x)



(d) PEDOT:PSS-pixel van 0,5 mm (5x)

Figuur 5.3: De microstructuur van PEDOT:PSS-pixels in verschillende groottes.

De laagmorfologie in figuur 5.3a en 5.3c bestaat uit afzonderlijke druppels die slechts lokaal clusters vormen. Hieruit kan geconcludeerd worden dat niet de optimale spraycoatparameters werden geselecteerd. Het samenvloeien tot een uniforme vloeistofmassa wordt bevorderd door een kleinere sprayhoogte of een groter volumedebiet in te stellen (par. 4.2.1). De randen van de vierkante pixelvorm in figuur 5.3b zijn licht vervaagd doordat de kleine opening tussen het schaduwmasker en het substraat overspray toelaat.

In figuur 5.3d is de vierkante pixelvorm daarentegen nauwelijks te herkennen. Dit wordt veroorzaakt door het feit dat een pixelgrootte van 0,5 mm te dicht in de buurt ligt van de resolutie van de gehanteerde laser cutter, namelijk 0,2 mm. Gelijkaardige resultaten zijn in bijlage terug te vinden voor figuur C.3 en C.4, waarbij deze pixels ultrasoon gespraycoat werden op PET-foliesubstraten.

Figuur C.1 tot en met C.4 tonen bijkomend in bijlage de profilometrische beelden van de eerder besproken pixels. Vervolgens wordt de laagdikte en de oppervlakteruwheid van één ultrasoon gespraycoate PEDOT:PSS-laag vergeleken met één gespincoate PEDOT:PSS-laag, beiden op glazen substraten. Spincoaten is een depositietechniek die veelvuldig wordt toegepast en vormt een uitstekende maatstaf om een nieuwe techniek zoals ultrasoon spraycoaten mee te vergelijken.

De spraycoatparameters bedragen:

- aantal lagen: 1,
- sprayhoogte: 45 mm,
- volumedebiet: 0,10 ml/min,
- nozzle snelheid: 10 mm/s,
- substraattemperatuur: 30 °C,
- draaggasdruk: 1,4 psi,
- vermogen: 2,5 W.

De volgende spincoatparameters werden verkregen uit het onderzoek van Gilissen et al. waarbij een functionerende OLED werd bekomen [12]:

- aantal lagen: 1,
- rotatiesnelheid: 3500 rpm,
- versnelling: 1100 rpm/s,
- droogtijd: 40 s.

De ultrasoon gespraycoate PEDOT:PSS-laag bezit een laagdikte van 44,83 nm, die in dezelfde grootteorde gelegen is als die van de gespincoate laag, namelijk 50,39 nm. Maar de oppervlakteruwheid van de ultrasoon gespraycoate laag (17,33 nm) is ongeveer dubbel zo groot als die van de gespincoate laag (7,58 nm). Dit valt te verklaren door het niet-optimale volumedebiet of sprayhoogte, waardoor de druppels niet samenvloeide tot een uniforme vloeistofmassa. Na het optimaliseren van één van deze spraycoatparameters kan gesteld worden dat ultrasoon spraycoaten een waardig alternatief is voor het conventionele spincoaten.

5.3 Lichtkarakterisatie van de OLED

De lichtkarakteristieken van de OLED met ultrasoon gespraycoate en gepixelde Hole Transport Layer worden vergeleken met die van een conventionele OLED met gespincoate Hole Transport Layer. De verschillende functionele lagen worden aangebracht op de reeds besproken ITO/glassubstraten (par. 5.1). Deze uniforme indiumtinoxide doet dienst als anode. Vervolgens wordt de Hole Transport Layer uit PEDOT:PSS enerzijds ultrasoon gespraycoat met het PET-folie schaduwmasker uit paragraaf 5.1 (44,83 nm). De volgende spraycoatparameters worden hiervoor ingesteld:

- aantal lagen: 1 5 10 15,
- sprayhoogte: 45 mm,
- volumedebiet: 0,10 ml/min,
- nozzle snelheid: 10 mm/s,
- substraattemperatuur: 30 °C,
- draaggasdruk: 1,4 psi,
- vermogen: 2,5 W.

Anderzijds worden enkele OLED stacks van een gespincoate Hole Transport Layer uit PE-DOT:PSS (50,39 nm) voorzien. De spincoatparameters bedragen [12]:

- aantal lagen: 1,
- rotatiesnelheid: 3500 rpm,
- versnelling: 1100 rpm/s,
- droogtijd: 40 s.

Door het hydrofiel karakter van PEDOT:PSS worden in beide gevallen de lagen gedroogd op 120 °C gedurende 15 minuten in een stikstofoven, zodanig dat het opgenomen vocht volledig verdampt. Nadien wordt de Emitting Layer uit Super Yellow (PDY-132) (80 nm) in een inerte atmosfeer van stikstofgas gespincoat met de volgende parameters [12]:

- aantal lagen: 1,
- rotatiesnelheid: 1000 rpm,
- versnelling: 500 rpm/s,
- droogtijd: 60 s.

Tot slot worden de Electron Transport Layer uit calcium (30 nm) en de kathode (80 nm) uit aluminium thermisch opgedampt in een vacuüm van 10^{-7} mbar.

De OLED's met ultrasoon gespraycoate en gepixelde Hole Transport Layer, die aan de hand van de voorgaande spraycoatparameters werden vervaardigd, geven helaas geen licht omwille van de volgende mogelijke redenen. Enerzijds een slechte laagmorfologie van de HTL door een te grote sprayhoogte of te laag volumedebiet (fig. 5.3). Anderzijds een te grote laagdikte van de HTL waardoor deze pixels niet bedekt worden met Super Yellow en dus kortsluiting maken.

Het eerste probleem wordt verholpen door het volumedebiet te verhogen van 0,10 ml/min naar 0,20 ml/min. De verbeterde laagmorfologie op glazen substraten wordt in volgende figuur 5.4 getoond.



(a) Volumedebiet: 0,10 ml/min

(b) Volumedebiet: 0,20 ml/min

Figuur 5.4: De invloed van het volumedebiet op microscopisch niveau bij glazen substraten.

Het tweede probleem verklaart zich nader in figuur 5.5. Deze figuur toont profilometrische beelden van de ultrasoon gespraycoate en gepixelde Hole Transport Layer ten opzichte van de Emitting Layer, voor 1 PEDOT:PSS-laag en 15 PEDOT:PSS-lagen.



Figuur 5.5: Profilometrie van de ultrasoon gespraycoate en gepixelde Hole Transport Layer ten opzichte van de Emitting Layer.

Uit deze figuur wordt geconcludeerd dat de HTL-pixels een te grote laagdikte bezitten waardoor deze door de Emitting Layer uitsteken en kortsluiting veroorzaken. Volgende figuur 5.6 visualiseert de verscheidene hoogteverschillen tussen de HTL-pixels en de Emitting Layer in functie van het aantal lagen PEDOT:PSS.



Figuur 5.6: Het hoogteverschil tussen de HTL-pixels en de Emitting Layer in functie van het aantal lagen.

Bijgevolg bestaat er bij elke hoeveelheid PEDOT:PSS-lagen een hoogteverschil. Dit kan enerzijds opgelost worden door de laagdikte van de Emitting Layer te verhogen. Praktisch betekent dit een lagere rotatiesnelheid tijdens het spincoaten van Super Yellow. Anderzijds biedt het toepassen van een Insulation Layer (par. 3.6) een mogelijke oplossing. Hierdoor wordt de overige ruimte tussen de pixels opgevuld en start de Emitting Layer aan de bovenzijde van de Hole Transport Layer.

Figuur 5.7 toont ten slotte de ontwikkelde OLED's met ultrasoon gespraycoate en gepixelde Hole Transport Layer. Om aan voorgaande problemen tegemoet te komen werd de HTL ultrasoon gespraycoat aan de hand van de volgende parameters:

- aantal lagen: 1 5 10 15,
- sprayhoogte: 45 mm,
- volumedebiet: 0,20 ml/min,
- nozzle snelheid: 10 mm/s,
- substraattemperatuur: 30 °C,
- draaggasdruk: 1,4 psi,
- vermogen: 2,5 W.

De Emitting Layer werd daarentegen gespincoat door middel van de volgende parameters:

- aantal lagen: 1,
- rotatiesnelheid: 1000 rpm,
- versnelling: 500 rpm/s 1000 rpm/s,
- droogtijd: 60 s.







(a) Pixelgrootte: 1 mm, Werk-spanning: 3V.

(b) Pixelgrootte: 1 mm, Werk-spanning: 6V.

(c) Pixelgrootte: 1 mm, Werk-spanning: 6V.



(d) Pixelgrootte: 0,5 mm, Werkspanning: 3V.

- (e) Pixelgrootte: 0,5 mm, Werkspanning: 5V.
- (f) Pixelgrootte: 0,5 mm, Werkspanning: 5V.

Figuur 5.7: OLED met ultrasoon gespraycoate en gepixelde Hole Transport Layer.



Figuur 5.8: OLED met gespincoate Hole Transport Layer.

De PEDOT:PSS-pixels van deze OLED's bezitten een verbeterde laagmorfologie door het hogere volumedebiet. De laagdikte van het Super Yellow is verdubbeld door het halveren van de rotatiesnelheid. Maar deze Emitting Layer is slechts voldoende dik voor één PEDOT:PSS-laag. De overige OLED's met een groter aantal PEDOT:PSS-lagen gaven geen licht. De gerealiseerde OLED's vertonen nog een bijkomend probleem. Het Super Yellow rond de PEDOT:PSS-pixels geeft eveneens een beperkte hoeveelheid licht. Hieruit wordt geconcludeerd dat het toevoegen van een Insulation Layer noodzakelijk is, zodanig dat meerdere PEDOT:PSS-lagen kunnen toegepast worden en het Super Yellow enkel ter hoogte van de pixels oplicht.

Naarmate de werkspanning verhoogt neemt de lichtsterkte toe (fig. 5.7). Dit verband wordt eveneens afgeleid uit figuur 5.10. De randen van de vierkante pixelvormen in bovenstaande figuur zijn bijkomend licht vervaagd door overspray, dat bestudeerd wordt in paragraaf 5.2. De donkere punten of *pinholes* in figuur 5.7e en 5.7f zijn ten slotte lokale onbevloeide gebieden ten gevolge van gevormde gasbelletjes tijdens het spincoaten van het Super Yellow.

Figuur 5.9 visualiseert het verloop van de stroomdichtheid in functie van de werkspanning. Er dient opgemerkt te worden dat de stroomdichtheid in figuur 5.9a en 5.9c wordt uitgedrukt in mA/cm^2 . De eenheid van de stroomdichtheid in figuur 5.9b bedraagt A/cm^2 . De OLED met een gespincoate HTL doet ten slotte dienst als referentie.



Figuur 5.9: De stroomdichtheid in functie van de werkspanning.

Ten eerste wijkt het stroomdichtheidsverloop van de OLED met een pixelgrootte van 0,5 mm af van de overige OLED's, tussen een werkspanning van 0 V en 3 V (fig. 5.9a). Ten tweede vloeit een zeer hoge stroomsterkte door de OLED met een pixelgrootte van 1 mm. De stroomdichtheid van deze OLED is 55 maal hoger dan die van de conventionele OLED met een gespincoate HTL (fig. 5.9b). De stroomdichtheid van de OLED met een pixelgrootte van 0,5 mm is daarentegen slechts 2 maal hoger dan die van de OLED met een gespincoate HTL. Deze resultaten worden veroorzaakt door een te lage elektrische weerstand, die op zijn beurt het gevolg is van een te dunne Emitting Layer. Figuur 5.10 toont vervolgens de lichtsterkte of *illuminance* in functie van de werkspanning.



Figuur 5.10: De lichtsterkte in functie van de werkspanning.

De lichtsterkte in functie van de werkspanning kent voor de onderzochte OLED's een lineair stijgend verband. Weliswaar liggen de lichtsterkten van de OLED's met een pixelgrootte van 0,5 mm en 1 mm, respectievelijk, 3 en 1,5 maal lager dan die van de OLED met een gespincoate HTL. Figuur 5.11 toont tot slot de lichtvermogenefficiëntie of *luminous power efficacy* in functie van de werkspanning. Hier dient opgemerkt te worden dat de volgende grafieken een verschillende schaalverdeling bezitten.



Figuur 5.11: De lichtvermogenefficiëntie in functie van de werkspanning.

Ten eerste kennen de OLED's met een ultrasoon gespraycoate en gepixelde HTL een dalend verloop van de lichtvermogenefficiëntie, in tegenstelling tot het stijgend verloop bij de conventionele OLED met een gespincoate HTL. Ten tweede liggen de onverwachte waarden van deze grootheid 20 maal hoger in vergelijking met de gevonden resultaten in de literatuur (fig. 3.30) [12].

Conclusie en vooruitblik

In deze masterproef wordt allereerst een potentieel ontwerp voor een textielgeschikte OLED voorgesteld. Daarnaast bespreekt het praktische aspect van dit onderzoek enkel het ultrasoon spraycoaten en pixelen van de Hole Transport Layer. De overige lagen van de organische lichtgevende diode vormen hierdoor de basis voor verder materiaaltechnisch onderzoek met als uiteindelijk doel het ideale productieproces, voorgesteld door F. C. Krebs.

In het tweede gedeelte van deze masterproef wordt de invloed van de verscheidene spraycoatparameters op de laagmorfologie en het vloeigedrag van de Hole Transport Layer uit PEDOT:PSS bestudeerd. Dit gebeurt op glazen substraten en PET-foliesubstraten. Eveneens wordt aangetoond dat door middel van een schaduwmasker de Hole Transport Layer gepixeld kan worden in de grootteorde van 0,5 mm. De randen van deze vierkante pixelvorm zijn weliswaar licht vervaagd ten gevolge van overspray en de lage resolutie van de gehanteerde laser cutter. Hier dient verder onderzoek de voorgestelde optimalisaties toe te passen. De pixels die daarentegen zonder schaduwmasker, of met andere woorden via 'Spray On Demand', worden verkregen tonen een slechte laagmorfologie en vloeigedrag door het optredende koffieringeffect. Het vloeigedrag kan verbeterd worden door het substraat te onderwerpen aan een UV-O₃-behandeling, maar de slechte laagmorfologie blijft helaas ongewijzigd.

Ten slotte werd een functionerende OLED bekomen met een ultrasoon gespraycoate en gepixelde Hole Transport Layer. Hier werd aangetoond dat meer dan één PEDOT:PSS-laag resulteert in HTL-pixels met een te grote dikte. Hierdoor steken deze pixels door de Emitting Layer uit en veroorzaken bijgevolg kortsluiting. Eveneens blijkt uit de lichtkarakterisatie dat de Emitting Layer ook rond de pixels oplicht. Beide problemen kunnen verholpen worden door het gebruik van een Insulation Layer, dat verder onderzoek dient te implementeren en te karakteriseren. Ten slotte bezitten de OLED's met een ultrasoon gespraycoate en gepixelde HTL een stroomdichtheid en lichtsterkte die respectievelijk 55 maal hoger en 3 maal kleiner zijn dan die van een OLED met een uniforme, gespincoate Hole Transport Layer. Dit is het gevolg van een te dunne Emitting Layer die op zijn beurt veroorzaakt wordt door te dikke HTL-pixels. Door voorgaande problemen op te lossen met een Insulation Layer zal tevens vooruitgang geboekt worden op dit vlak.

Bibliografie

- [1] Engle, R. Advantages of Ultrasonic Spray Coatings of Biomaterials onto Devices and Implantables. International Coating Science and Technology Symposium.
- [2] Elliotte Equipment. Atomization. [Online]. http://www.elliottequipment.com/ MediaLibraries/ElliottEquipment/PDFs/Ask%20Elliott/ATOMIZ_1.PDF. [Geopend: 07 april 2017].
- [3] Wikipedia. Contact angle. [Online]. https://en.wikipedia.org/wiki/Contact_angle. [Geopend: 08 april 2017].
- [4] Bose, S.; Keller, S. S.; Alstrom, T. S.; Boisen, A.; Almdal, K. Process optimization of ultrasonic spray coating of polymer films. Langmuir : The ACS Journal of Surfaces and Colloids. 29(23):p. 69119.
- [5] Hellstrom, S. L. Basic Models of Spin Coating. [Online]. http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom1/. [Geopend: 11 april 2017].
- [6] Wuu, D. S.; Chen, T. N.; Wu, C. C.; Chiang, C. C.; Chen, Y. P.; Horng, R. H.; Juang, F. S. *Transparent Barrier Coatings for Flexible Organic Light-Emitting Diode Applications*. Chemical Vapor Deposition. 12:p. 220 – 224.
- [7] Park, J. S.; Chae, H.; Chung, H. K.; Lee, S. I. *Thin film encapsulation for flexible AM-OLED: a review.* Semiconductor Science and Technology. 26(3):p. 34001.
- [8] Han, J.; Bong, J.; Lim, T.; Lee, K. H.; Yang, H.; Ju, S. Water repellent spray-type encapsulation of quantum dot light-emitting diodes using super-hydrophobic self-Assembled nanoparticles. Applied Surface Science. 353:p. 338 – 341.
- [9] Choi, D. Y.; Kang, H. W.; Sung, H. J.; Kim, S. S. Annealing-free, flexible silver nanowire-polymer composite electrodes via a continuous two-step spray-coating method. Nanoscale. 5(3):p. 977 – 983.
- [10] Edinger, S.; Bekacz, J.; Richter, M.; Hamid, R.; Wibowo, R. A.; Pei, A.; Dimopoulos, T. Influence of the acetic acid concentration on the growth of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis of aqueous solutions. Thin Solid Films. 594:p. 238 – 2443.
- [11] Aleksandrova, M.; Andreev, S.,; Kolev, G.; Harkin-Jones, E. Spray deposition of organic electroluminescent coatings for application in flexible light emitting devices. Cogent Engineering. 2(1):1014248.
- [12] Gilissen, K.; Stryckers, J.; Manca, J.; Deferme, W. Towards fully spray coated organic light emitting devices. Proceedings of SPIE. p. 918311-1 - 918311-8, 2014.
- [13] Girotto, C.; Moia, D.; Rand, B. P.; Heremans, P. *High-performance organic solar cells with spray-coated hole-transport and active layers*. Advanced Functional Materials. 21(1):p. 64 72.

- [14] Zabihi, F.; Eslamian, M. Substrate vibration-assisted spray coating (SVASC): significant improvement in nano-structure, uniformity, and conductivity of PEDOT:PSS thin films for organic solar cells. Journal of Coatings Technology Research. 12(4):p. 711 – 719.
- [15] Hofmann, A. I.; Smaal, W. T. T.; Mumtaz, M.; Katsigiannopoulos, D.; Brochon, C.; Schtze, F.; Hadziioannou, G. An Alternative Anionic Polyelectrolyte for Aqueous PEDOT Dispersions: Toward Printable Transparent Electrodes. Angewandte Chemie -International Edition. 54(29):p. 8506 – 8510.
- [16] Choonee, K.; Syms, R. R. A.; Ahmad, M. M.; Zou, H. Sensors and Actuators A : *Physical Post processing of microstructures by PDMS spray deposition*. 155:p. 253 – 262.
- [17] Li, Y. Q.; Tang, J. X.; Xie, Z. Y.; Hung, L. S.; Lau, S. S. An efficient organic light-emitting diode with silver electrodes. Chemical Physics Letters. 386(1-3):p. 128 131.
- [18] UHasselt. About IMO-IMOMEC Preface. [Online]. http://www.uhasselt.be/UH/IMO/About-IMO-IMOMEC/Preface.html. [Geopend: 25 oktober 2016].
- [19] UHasselt. Visit the groups Functional Materials Engineering. [Online]. http://www.uhasselt.be/UH/IMO/Visit-the-groups/ 38170-Functional-Materials-Engineering.html. [Geopend: 15 oktober 2016].
- [20] Gilissen, K. Upscaling of Organic Light Emitting Devices: a focus on innovative materials, versatile printing techniques and state-of-the-art post-treatments. UHasselt, 2016.
- [21] BusinessKorea. Electrochemical Processing Method Improves Success Rate of Manufacturing OLED Displays. [Online]. http://www.businesskorea.co.kr/english/news/sciencetech/ 7762-better-success-rate-electrochemical-processing-method-improves-success-rate. [Geopend: 29 oktober 2016].
- [22] LEDinside. Japans New Technology Upgrades OLED Panels Resolution to 500 ppi. [Online]. http://www.ledinside.com/news/2014/9/japans_new_technology_ upgrades_oled_panels_resolution_to_500_ppi. [Geopend: 29 oktober 2016].
- [23] Krebs, F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. Solar Energy Materials and Solar Cells. 93(4): p. 394 412.
- [24] Geffroy, B.; le Roy, P.; Prat, C. *Organic light-emitting diode (OLED) technology: Materials, devices and display technologies.* Polymer International. 55(6): p. 572 – 582.
- [25] Bernanose, A.; Comte, M.; Vouaux, P. A new method of light emission by certain organic compounds. J. Chim. Phys. Physico-Chimie Biol. 50: p. 64 – 68.
- [26] Helfrich, W.; Schneider, W. G. Phys. Rev. Lett. 14: p. 229.
- [27] Tang, C. W.; Van Slyke S. Appl. Phys. Lett. 51: p. 913.

- [28] Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature*. 347: p. 539.
- [29] Chen, S.; Deng, L.; Xie, J.; Peng, L.; Xie, L.; Fan, Q.; Huang, W. Recent Developments in Top-Emitting Organic Light-Emitting Diodes. Advanced Materials. 22(46): p. 5227 – 5239.
- [30] Fukui, K.; Yonezawa, T.; Shingu, H. A Molecular Orbital Theory of Reactivity in Aromatic Hydrocarbons. The Journal of Chemical Physics. 20(4): p. 722.
- [31] Siriwardane, U. Chapter 2: Molecular Structure and Bonding.
- [32] Bollela, V. R. *Mind the gap!*. Medical Education. 42(5): p. 519.
- [33] Wikipedia. Work function. [Online]. https://en.wikipedia.org/wiki/Work_function. [Geopend: 30 oktober 2016].
- [34] Ogawa, S. Organic Electronics Materials and Devices: Progress of Device Structures.
- [35] Yersin, H.; Finkenzeller, W. J. *Triplet Emitters for Organic Light Emitting Diodes: Basic Properties.* Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials.
- [36] Warnecke H.-J. Inleiding in de productietechniek.
- [37] ONBoard Solutions. Sonotek MediCoat System, Ballon Mounted Catheter Coating. [Online]. http://www.onboardsolutions.com.au/equipment/ other-technologies/medical-devices/. [Geopend: 08 april 2017].
- [38] IMO-IMOMEC. Spray coater protocol IMO-IPC.
- [39] Berger, H. L.; Paul, A.; Broe, W. J. Unitary axial flow tube ultrasonic atomizer with enhanced sealing.
- [40] AdhesiveandGlue.com. Surface energy Surface tension Definition and examples. [Online]. http://www.adhesiveandglue.com/surface-energy.html. [Geopend: 09 april 2017].
- [41] Deegan, R.; Bakajin, O.; Dupont, T. Capillary Flow as the Cause of Ring Stains from Dried Liquid Drops. Nature. 389:p. 827 – 829.
- [42] Perfetti, G.; Alphazan, T.; van Hee, P.; Wildeboer, W. J.; Meesters, G. M. H. *Relation* Between Surface Roughness of Free Films and Process Parameters in Spray Coating. Eur. J. Pharm Sci. 42:p. 262 – 272.
- [43] The Dean Lab. Wafer spin coater. [Online]. http://www.deanlab.com/pages/52ae643ae84b1b0200000005. [Geopend: 11 april 2017].
- [44] Micro Nano Tools. Vacuum Chucks for Round Substrate on KW-4A spin coater, shipping included. [Online]. https://www.micronanotools.com/collections/ coating-equipment/products/vacuum-chucks-for-kw-4a-spin-coater. [Geopend: 11 april 2017].

- [45] University of Louisville. Spin Coating Theory.
- [46] Martin, P. M.; Graff, G. L.; Burrows, P. E.; Gross, M. E. 46th Annual Conference of Society Vacuum Coaters.
- [47] Vogt, M.; Hauptmann, R. Surf. Coating Technol. 74/75:p. 676.
- [48] Sugimoto, A.; Ochi, H.; Fujimura, S.; Yoshida, A.; Miyadera, T.; Tsuchida, M. IEEE J. Quantum Electron. 10:p. 107.
- [49] Lee, J. Y.; Shin, D.; Park, J. Fabrication of silver nanowire-based stretchable electrodes using spray coating. Thin Solid Films. 608:p. 34 43.
- [50] Habas, S. E.; Platt, H. A. S.; van Hest, M. F. A. M.; Ginley, D. S. *Low-cost inorganic solar cells: fromink to printed device.* Chem. Rev. 110:6571.
- [51] Paraguay, F. D.; Estrada, W. L.; Acosta, D. R. N.; Andrade, E.; Miki-Yoshida, M. Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis. Thin Solid Films. 350:192.
- [52] Caillaud, F.; Smith, A.; Baumard, J. F. *Effect of pH of the solution on the deposition of zinc oxide films by spray pyrolysis.* J. Am. Ceram. Soc. 76:998.
- [53] Kenanakis, G.; Katsarakis, N.; Koudoumas, E. Influence of precursor type, deposition time and doping concentration on themorphological, electrical and optical properties of ZnO and ZnO:Al thin films grown by ultrasonic spray pyrolysis. Thin Solid Films. 555:62.
- [54] Mosquera, A. A.; Horwat, D.; Rashkovskiy, A.; Kovalev, A.; Miska, P.; Wainstein, D.; Albella, J. M.; Endrino, J. L. *Exciton and core-level electron confinement effects in transparent ZnO thin films*. Sci. Rep. 3.
- [55] Tekin, E.; Holder, E.; Kozodaev, D.; Schubert, U. S. Controlled Pattern Formation of Poly[2-methoxy-5- (2-ethylhexyloxyl)1,4-phenylenevinylene] (MEHPPV) by Ink-Jet Printing. Advanced Functional Materials. 17(2):p. 277 – 284.
- [56] Wang, M.; Yang, G. Z.; Wang, M.; Liu, T. Effect of film thickness controlled by ink-jet printing method on the optical properties of an electroluminescent polymer. Polymers for Advanced Technologies. 21(6):p. 381 – 385.
- [57] Hoth, C. N.; Choulis, S. A.; Schilinsky, P.; Brabec, C. J. *High Photovoltaic Performance* of *Inkjet Printed Polymer:Fullerene Blends*. Advanced Materials. 19(22):p. 3973 3978.
- [58] Girotto, C.; Rand, B. P.; Genoe, J.; Heremans, P. Exploring spray coating as a deposition technique for the fabrication of solution-processed solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells. 93(4):p. 454 – 458.
- [59] Hoth, C.N.; Steim, R.; Schilinsky, P.; Choulis, S. A.; Tedde, S. F.; Hayden, O.; Brabec, C. J. *Topographical and morphological aspects of spray coated organic photovoltaics*. Organic Electronics. 10(4):p. 587 593.
- [60] De Bruyn, P.; Moet, D. J. D.; Blom, P. W. M. All-solution processed polymer light-emitting diodes with air stable metal-oxide electrodes. Organic Electronics. 13(6):p. 1023 – 1030.
- [61] Spreitzer, B. H.; Becker, H.; Kluge, E.; Kreuder, W.; Schenk, H.; Demandt, R. Soluble Phenyl-Substituted PPVs New Materials for Highly Efficient Polymer LEDs. Advanced Materials. 10(16):p. 1340 – 1343.
- [62] Wikipedia. Poly(p-phenylene vinylene). [Online]. https://en.wikipedia.org/wiki/Poly(p-phenylene_vinylene). [Geopend: 22 april 2017].
- [63] Crispin, X.; Jakobsson, F. L. E.; Crispin, A.; Grim, P. C. M.; Andersson, P.; Volodin, A.; van Haesendonck, C.; Vander Auweraer, M.; Salaneck, W. R.; Berggren, M. Chem. Mater. 2006. 18:p. 4354 – 4360.
- [64] Hau, S. K.; Yip, H. L.; Zou, J.; Jen, A. K. Y. Org. Electron. 2009. 10:p. 1401 1407.
- [65] Ahlswede, E.; Muhleisen, W.; bin Moh Wahi, M. W.; Hanisch, J.; Powalla, M. Appl. Phys. Lett. 2008. 92:p. 143307.
- [66] Po, R.; Carbonera, C.; Bernardi, A.; Tinti, F.; Camaioni, N. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2012. 100:p. 97 – 114.
- [67] Khodagholy, D.; Rivnay, J.; Sessolo, M.; Gurfinkel, M.; Leleux, P.; Jimison, L. H.; Stavrinidou, E.; Herve, T.; Sanaur, S.; Owens, R. M. Nat. Commun. 2013. 4:p. 2133.
- [68] Jonas, F.; Morrison, J. T. Synth. Met. 1997. 85:p. 1397 1398.
- [69] Lide, D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 85th Edition, CRC press.
- [70] Fanton, X.; Cazabat, A. M. Langmuir 1998. 14:p. 2554.
- [71] Kojima, S.; Moriga, T.; Takenouchi, K. Polym. Eng. Sci. 1993. 33:p. 1320.
- [72] Kojima, S.; Moriga, T.; Takenouchi, K. Polym. Eng. Sci. 1995. 35:p. 1949.
- [73] Liu, C.; Bonaccurso, E.; Butt, H. J. Chem. Phys. 2008. 10:p. 7150.
- [74] Kim, K. J.; Kim, Y. S.; Kang, W. S.; Kang, B. H.; Yeom, S. H.; Kim, D. E.; Kim, J. H.; Kang, S. W. Inspection of Substrate-Heated Modified PEDOT:PSS Morphology for All Spray Deposited Organic Photovoltaics. Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 94:p. 1303 – 1306.
- [75] Meziane, R.; Bonnet, J. P.; Courty, M.; Djellab, K.; Armand, M. Electrochim. Acta 2011. 57:p. 14 – 19.
- [76] Na, S. I.; Kim, S. S.; Jo, J.; Kim, D. Y. Adv. Mater. 2008. 20:p. 4061 4067.
- [77] Gasiorowski, J.; Menon, R.; Hingerl, K.; Dachev, M.; Sariciftci, N. S. Thin Solid Films 2013. 536:p. 211 – 215.

- [78] McDonald, J. C.; Duffy, D. C.; Anderson, J. R.; Chiu, D. T.; Wu, H.; Schueller, O. J. A.;
 Whitesides, G. M. *Fabrication of microfluidic systems in polydimethyl siloxane*.
 Electrophoresis. 21:p. 27 40.
- [79] Bhattacharya, S.; Datta, A.; Berg, J. M.; Gangopadhyay, S. Studies on surface wettability of poly(dimethyl) siloxane (PDMS) and glass under oxygen-plasma treatment and correlation with bond strength. J. Microelectromech. Syst. 14:p. 590 – 597.
- [80] Pham, N. P.; Burghartz, J. N.; Sarro, P. M. Spray coating of photoresist for pattern transfer on high topography surfaces. J. Micromech. Microeng. 15:p. 691 697.
- [81] Ishizuka, M.; Houjou, H.; Motakawa, S.; Mizuno, J.; Momma, T.; Osaka, T.; Shoji, S. Metalization on three dimensions microstructures using photoresist spray coating for microdirect methanol fuel cell. Jpn. J. Appl. Phys. 45:p. 7944 – 7948.
- [82] Kopetz, S.; Cai, D.; Rabe, E.; Neyer, A. *PDMS-basedopticalwaveguidelayer for inte*gration in electrical-optical circuit boards. Int. J. Electron. Commun. 61:p. 163 – 167.
- [83] Neyts, K.; De Visschere, P.; Fork, D. K.; Anderson, G. B. J. Opt. Soc. Am. 17:p. 114.
- [84] Ishii, H.; Sugiyama, K.; Ito, E.; Seki, K. Adv. Mater. 11:p. 605.
- [85] Hill, I. G.; Rajagopal, A.; Kahn, A.; Hu, Y. Appl. Phys. Lett. 73:p. 662.
- [86] Hung, L. S.; Zheng, L. R.; Mason, G. Appl. Phys. Lett. 78:p. 673.
- [87] Jordan, R. H.; Rothberg, L. J.; Dodabalapur, A.; Slusher, R. E. Appl. Phys. Lett. 69:p. 1997.

Bijlagelijst

A. Spraycoatparameters voor glazen substraten	115
Ultrasoon spraycoaten van een uniforme laag	115
A.1 Aantal lagen: 1, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W	115
A.2 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W	115
A.3 Aantal lagen: 10, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W	116
A.4 Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.	116
A.5 Aantal lagen: 20, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s Substraattemperatuur: 30 °C Draaggasdruk: 14 psi Vermogen: 2.5 W	116
A.6 Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 65 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s. Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggaadruk: 1,4 psi, Vormogen: 2,5 W.	117
A.7 Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 60 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10	117
A.8 Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 55 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10	11/
mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W A.9 Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 50 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10	117
mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W A.10 Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10	118
mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W A.11 Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 40 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10	118
mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W	118
 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W. A 13 Aantel lagen: 15 Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0.1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 	118
mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.	119
A.14 Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedeblet: 0,15 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.	119
A.15 Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,20 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W	119
A.16 Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,25 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W	120
A.17 Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,30 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W	120

A.18 Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,35 ml/min, Nozzle snelheid: 10	
mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W	120
A.19 Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Nozzle snelheid: 5	
mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W	121
A.20 Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Nozzle snelheid: 10	
mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W	121
A.21 Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Nozzle snelheid: 15	
mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W	121
A.22 Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Nozzle snelheid: 20	
mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W	122
A.23 Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Nozzle snelheid: 25	
mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W	122
A.24 Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Nozzle snelheid: 30	
mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W	122
	104
Ultrasoon spraycoaten van dots	124
A.25 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	124
A.26 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	124
A.27 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	124
A.28 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 4,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	125
A.29 Aantal lagen: 1, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	125
A.30 Aantal lagen: 2, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	125
A.31 Aantal lagen: 3, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	126
A.32 Aantal lagen: 4, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	126
A.33 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	126
A.34 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	127
A.35 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
35 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	127
A.36 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
40 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	127
A.37 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
45 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	128
A.38 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
50 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	128
A.39 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 15 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	128

A.40 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	129
A.41 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 5 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30	
°C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	129
A.42 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 1 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30	
°C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.	129
A.43 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	130
A.44 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 1,0 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	130
A.45 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 0,8 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	130
A.46 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 0,6 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	131
A.47 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 0,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	131
A.48 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	131
A.49 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	132
A.50 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	132
A.51 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 4,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	132
A.52 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 15 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	133
A.53 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	133
A.54 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 5 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30	
°C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	133
A.55 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 1 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30	
°C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	134
A.56 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	134
A.57 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 1,0 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	134
A.58 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 0,8 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	135
A.59 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 0,6 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	135
A.60 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 0,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	135

B. Spraycoatparameters voor PET-foliesubstraten	136
Ultrasoon spraycoaten van een uniforme laag	136
B.1 Aantal lagen: 1, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W	136
B.2 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattamperatuur: 30 °C. Draaggaadruk: 1.4 psi. Varmagan: 2.5 W	136
B.3 Aantal lagen: 10, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10	150
mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W B.4 Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10	136
mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W B.5 Aantal lagen: 20, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10	137
mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W B.6 Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 65 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10	137
mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W	137
mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W	138
mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.	138
B.9 Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 50 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W	138
B.10 Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W	139
B.11 Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 40 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W	139
B.12 Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 35 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1.4 psi, Vermogen: 2.5 W.	139
B.13 Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,15 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s. Substraattomportuur: 20 °C. Draaggaadruk: 1.4 psi. Vormogen: 2.5 W.	140
B.14 Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,20 ml/min, Nozzle snelheid: 10	140
mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W B.15 Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,25 ml/min, Nozzle snelheid: 10	140
mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W B.16 Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Nozzle snelheid: 5	140
mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W	141
mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W	141
B.18 Aantal lagen: 15, Spraynoogte: 45 mm, volumedeblet: 0,10 ml/min, Nozzle snelheid: 15 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.	141
B.19 Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Nozzle snelheid: 20 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W	142

Ultrasoon spraycoaten van dots	143
B.20 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	143
B.21 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	143
B.22 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	143
B.23 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 4,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	144
B.24 Aantal lagen: 1, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	144
B.25 Aantal lagen: 2, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	144
B.26 Aantal lagen: 3, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	145
B.27 Aantal lagen: 4, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	145
B.28 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	145
B.29 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	146
B.30 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
35 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	146
B.31 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
40 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	146
B.32 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
45 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	147
B.33 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
50 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	147
B.34 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 15 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	147
B.35 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur:	
30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	148
B.36 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 5 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30	
°C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	148
B.37 Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 1 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30	
°C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s	148

C. Validatie van de Hole Transport Layer	149
C.1 Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Nozzle snelheid: 10	140
C.2 Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Nozzle snelheid: 10	149
mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W. \ldots .	149
mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W	149
C.4 Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W	150
D. Lichtkarakterisatie van de OLED	150
D.1 Profilometrie van de ultrasoon gespraycoate en gepixelde Hole Transport Layer ten opzichte van de Emitting Layer.	150

Bijlage

A. Spraycoatparameters voor glazen substraten

Ultrasoon spraycoaten van een uniforme laag



(c) Macroscopische foto

(a) Profilometrie

(b) Lichtmicroscopie (20x)

Figuur A.1: Aantal lagen: 1, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



(a) Profilometrie

(b) Lichtmicroscopie (20x)

(c) Macroscopische foto

Figuur A.2: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



(a) Profilometrie

(b) Lichtmicroscopie (20x)

(c) Macroscopische foto

Figuur A.3: Aantal lagen: 10, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



(a) Profilometrie(b) Lichtmicroscopie (20x)(c) Macroscopische foto

Figuur A.4: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



Figuur A.5: Aantal lagen: 20, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



Figuur A.6: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 65 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



Figuur A.7: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 60 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



Figuur A.8: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 55 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



(a) Profilometrie

(b) Lichtmicroscopie (20x)

(c) Macroscopische foto

Figuur A.9: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 50 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



Figuur A.10: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10





Figuur A.11: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 40 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



Figuur A.12: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 35 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



(a) Profilometrie

(b) Lichtmicroscopie (20x)

(c) Macroscopische foto

Figuur A.13: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



Figuur A.14: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,15 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



(b) Lichtmicroscopie (20x)

(c) Macroscopische foto

Figuur A.15: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,20 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



(a) Profilometrie

(b) Lichtmicroscopie (20x)

(c) Macroscopische foto

Figuur A.16: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,25 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



(a) Macroscopische foto

Figuur A.17: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,30 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



(a) Macroscopische foto

Figuur A.18: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,35 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



Figuur A.19: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Nozzle snelheid: 5 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



Figuur A.20: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



(a) Profilometrie

(b) Lichtmicroscopie (20x)

(c) Macroscopische foto

Figuur A.21: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Nozzle snelheid: 15 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



(a) Profilometrie

(b) Lichtmicroscopie (20x)

(c) Macroscopische foto

Figuur A.22: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Nozzle snelheid: 20 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



Figuur A.23: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Nozzle snelheid: 25 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



Figuur A.24: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Nozzle snelheid: 30 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.

Ultrasoon spraycoaten van dots



(a) Lichtmicroscopie (5x)

(b) Macroscopische foto

Figuur A.25: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Lichtmicroscopie (5x)



(b) Macroscopische foto

Figuur A.26: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Lichtmicroscopie (5x)



(b) Macroscopische foto

Figuur A.27: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Lichtmicroscopie (5x)

Figuur A.28: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 4,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Lichtmicroscopie (5x)

(b) Macroscopische foto

Figuur A.29: Aantal lagen: 1, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.







(b) Macroscopische foto

Figuur A.30: Aantal lagen: 2, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Lichtmicroscopie (5x)

Figuur A.31: Aantal lagen: 3, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Lichtmicroscopie (5x)



(b) Macroscopische foto

Figuur A.32: Aantal lagen: 4, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Lichtmicroscopie (5x)



(b) Macroscopische foto

Figuur A.33: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Lichtmicroscopie (5x)

Figuur A.34: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Lichtmicroscopie (5x)

(b) Macroscopische foto

Figuur A.35: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 35 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Lichtmicroscopie (5x)



(b) Macroscopische foto

Figuur A.36: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 40 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Lichtmicroscopie (5x)

Figuur A.37: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 45 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Lichtmicroscopie (5x)

(b) Macroscopische foto

Figuur A.38: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 50 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Lichtmicroscopie (5x)



(b) Macroscopische foto

Figuur A.39: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 15 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Lichtmicroscopie (5x)

Figuur A.40: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Lichtmicroscopie (5x)

(b) Macroscopische foto

Figuur A.41: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 5 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Lichtmicroscopie (5x)



(b) Macroscopische foto

Figuur A.42: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 1 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Lichtmicroscopie (5x)

Figuur A.43: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Lichtmicroscopie (5x)



(b) Macroscopische foto

Figuur A.44: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,0 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Lichtmicroscopie (5x)



(b) Macroscopische foto

Figuur A.45: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 0,8 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Lichtmicroscopie (5x)

Figuur A.46: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 0,6 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Lichtmicroscopie (5x)



(b) Macroscopische foto

Figuur A.47: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 0,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Lichtmicroscopie (5x)



(b) Macroscopische foto

Figuur A.48: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Lichtmicroscopie (5x)



(b) Macroscopische foto

Figuur A.49: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Lichtmicroscopie (5x)



(b) Macroscopische foto

Figuur A.50: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



⁽a) Lichtmicroscopie (5x)



(b) Macroscopische foto

Figuur A.51: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 4,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Lichtmicroscopie (5x)



(b) Macroscopische foto

Figuur A.52: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 15 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Lichtmicroscopie (5x)



(b) Macroscopische foto

Figuur A.53: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Lichtmicroscopie (5x)



(b) Macroscopische foto

Figuur A.54: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 5 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Lichtmicroscopie (5x)

Figuur A.55: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 1 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Lichtmicroscopie (5x)



(b) Macroscopische foto

Figuur A.56: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Lichtmicroscopie (5x)



(b) Macroscopische foto

Figuur A.57: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,0 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Lichtmicroscopie (5x)

Figuur A.58: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 0,8 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Lichtmicroscopie (5x)



(b) Macroscopische foto

Figuur A.59: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 0,6 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Lichtmicroscopie (5x)



(b) Macroscopische foto

Figuur A.60: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 0,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.

B. Spraycoatparameters voor PET-foliesubstraten

Ultrasoon spraycoaten van een uniforme laag



Figuur B.1: Aantal lagen: 1, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



Figuur B.2: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



(a) Profilometrie

(b) Lichtmicroscopie (20x)

(c) Macroscopische foto

Figuur B.3: Aantal lagen: 10, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



(a) Profilometrie

(b) Lichtmicroscopie (20x)

(c) Macroscopische foto

Figuur B.4: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



(b) Lichtmicroscopie (20x)

(c) Macroscopische foto

Figuur B.5: Aantal lagen: 20, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



Figuur B.6: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 65 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



Figuur B.7: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 60 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



Figuur B.8: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 55 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



Figuur B.9: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 50 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



Figuur B.10: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



Figuur B.11: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 40 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



Figuur B.12: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 35 mm, Volumedebiet: 0,1 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



(a) Macroscopische foto

Figuur B.13: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,15 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



(a) Macroscopische foto

Figuur B.14: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,20 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



(a) Macroscopische foto

Figuur B.15: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,25 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



Figuur B.16: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Nozzle snelheid: 5 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



Figuur B.17: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



Figuur B.18: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Nozzle snelheid: 15 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



Figuur B.19: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Nozzle snelheid: 20 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.
Ultrasoon spraycoaten van dots



(a) Lichtmicroscopie (5x)

(b) Macroscopische foto

Figuur B.20: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Macroscopische foto

Figuur B.21: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Macroscopische foto

Figuur B.22: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 3,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Macroscopische foto

Figuur B.23: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 4,0 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Macroscopische foto

Figuur B.24: Aantal lagen: 1, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Macroscopische foto

Figuur B.25: Aantal lagen: 2, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Macroscopische foto

Figuur B.26: Aantal lagen: 3, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Macroscopische foto

Figuur B.27: Aantal lagen: 4, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Macroscopische foto

Figuur B.28: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Macroscopische foto

Figuur B.29: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Macroscopische foto

Figuur B.30: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 35 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Macroscopische foto

Figuur B.31: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 40 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Macroscopische foto

Figuur B.32: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 45 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Macroscopische foto

Figuur B.33: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 50 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Macroscopische foto

Figuur B.34: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 15 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Macroscopische foto

Figuur B.35: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 10 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Macroscopische foto

Figuur B.36: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 5 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.



(a) Macroscopische foto

Figuur B.37: Aantal lagen: 5, Sprayhoogte: 1 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W, Klepopeningstijd: 0,1 s.

C. Validatie van de Hole Transport Layer



(a) PEDOT:PSS-pixel van 1 mm (b) PEDOT:PSS-pixel van 1 mm (c) PEDOT:PSS-pixel van 1 mm - profilometrie (20x) (5x)

Figuur C.1: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



(a) PEDOT:PSS-pixel van 0.5 mm (b) PEDOT:PSS-pixel van 0,5 mm (c) PEDOT:PSS-pixel van 0,5 mm - profilometrie (20x) (5x)

Figuur C.2: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



(a) PEDOT:PSS-pixel van 1 mm (b) PEDOT:PSS-pixel van 1 mm (c) PEDOT:PSS-pixel van 1 mm - profilometrie (20x) (5x)

Figuur C.3: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.



(a) PEDOT:PSS-pixel van 0,5 mm (b) PEDOT:PSS-pixel van 0,5 mm (c) PEDOT:PSS-pixel van 0,5 mm - profilometrie (20x) (5x)

Figuur C.4: Aantal lagen: 15, Sprayhoogte: 45 mm, Volumedebiet: 0,10 ml/min, Nozzle snelheid: 10 mm/s, Substraattemperatuur: 30 °C, Draaggasdruk: 1,4 psi, Vermogen: 2,5 W.

D. Lichtkarakterisatie van de OLED



Figuur D.1: Profilometrie van de ultrasoon gespraycoate en gepixelde Hole Transport Layer ten opzichte van de Emitting Layer.

Auteursrechtelijke overeenkomst

Ik/wij verlenen het wereldwijde auteursrecht voor de ingediende eindverhandeling: Ontwerp en depositie van een gepixelde OLED op flexibele substraten aan de hand van ultrasoon spraycoaten.

Richting: master in de industriële wetenschappen: elektromechanica Jaar: 2017

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,

Cramer, Jeroen

Datum: 6/06/2017