



Abschlussbericht

zum Kooperationsprojekt zwischen Allresist GmbH (AR) und Fraunhofer IAP im Rahmen des Innovationsclusters „Sichere Identität“

Laufzeit: Juni 2009 – Dezember 2010

**Teilbericht Fraunhofer IAP:
Entwicklung vernetzbarer Epoxystyrene für OLED-,
OFET- bzw. Mikrostrukturierungs-Anwendungen**

Ausführende Forschungsstelle:

Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung (IAP)

Projektleitung und –bearbeitung:

IAP: Dr. Armin Wedel
Dr. Hartmut Krüger
Eileen Katholing
Steffi Kreissl

Berichtstermin: 30.08.2011

1. Darstellung des Gesamtprojektes

Ziel dieses Projektes ist es, durch die Kombination moderner Resisttechnologien mit der Entwicklung neuer effizienter Materialien für die organische Elektronik qualitativ verbesserte und technologisch einfacher, aus der Lösung herzustellende Bauelemente, wie organische lichtemittierende Dioden (OLED) oder organische Feldeffekttransistoren (OFET) mit verbesserten Eigenschaften prozessieren zu können. Im Rahmen des Vorhabens sollen insbesondere alternative Vernetzungsverfahren, die aus der Resisttechnologie bekannt sind, auf für die genannten Anwendungen relevanten Polymermaterialien übertragen werden. Dabei sollen eine vollständigere Vernetzungsreaktion, kürzere Prozesszeiten und niedrigere Vernetzungstemperaturen realisiert werden. Des Weiteren werden die Vernetzungsverfahren für spezielle Anwendungen in der Mikroelektronik optimiert. Sowohl für leitfähige als auch für isolierende Schichten bzw. Strukturen besteht in der Photolithographie und besonders in der Elektronenstrahlolithographie ein großes Interesse.

Im Allgemeinen zeigen Mehrschicht-OLEDs im Vergleich zu Einschicht-OLEDs durch die Trennung von Ladungstransport und Emission eine höhere Performance und eine deutlich verbesserte Lebensdauer. Beim Aufbau lösungsprozessierter Mehrschicht-OLEDs tritt jedoch bei der Auftragung der nächsten Schicht durch Drucktechniken oder im einfachsten Fall durch Spin-coating ein Anlösen der vorherigen Schicht und damit eine Mischung beider Schichten ein. Zur Lösung dieses Problems werden vernetzbare Schichtsysteme angewendet, die jeweils separat vernetzt werden und somit im nachfolgenden Schichtauftrag unlöslich sind.

Für den Aufbau von OFET-Strukturen als Basisbauelementen für eine organische Elektronik werden polymere Dielektrika benötigt. Momentan verwendete Dielektrika führen wegen ihrer großen Schichtdicke (ca. 1 μm) zu hohen Betriebsspannungen ($> 20\text{ V}$) im Bauelement. Zur Absenkung dieser Spannung ist eine Verringerung der Schichtdicke des Dielektrikums unerlässlich. Dieses bedeutet aber auch, dass bei den derzeit verwendeten Dielektrika bei Schichtdicken $< 100\text{ nm}$, die für niedrigere Betriebsspannungen wünschenswert wären, keine zuverlässige elektrische Isolation mehr realisiert werden kann (elektrische Durchschläge). Für solche sehr dünnen Dielektrikaschichten sind ebenfalls vernetzbare Polymere zu entwickeln und an das jeweilige aktive, halbleitende Polymer anzupassen. Vernetzte Polymerschichten sollten eine zuverlässigere und stabilere Schicht liefern.

Beide Bauelemente stellen im Rahmen des Fraunhofer-Innovationsclusters "Sichere Identität" zentrale Entwicklungsschwerpunkte dar. Mit dem Kooperationsprojekt zwischen der Allresist GmbH und dem Fraunhofer IAP sollen anwendungsrelevante Entwicklungen, die im Innovationscluster entwickelt wurden, umgesetzt werden.

2. Stand der Arbeiten

Die Arbeiten im Projekt verliefen planmäßig. Die Kooperation zwischen dem IAP und Allresist kann als gut eingeschätzt werden. Die wesentlichen Ziele wurden zum geplanten Zeitpunkt erreicht. In der Folgezeit werden die erreichten Projektergebnisse am Fraunhofer IAP in weiterführenden Arbeiten zur Herstellung von Multischicht-PLEDs und als Dielektrika für den Aufbau von OFETs genutzt. Hierzu werden noch weitere Applikationstests über den Projektzeitraum hinaus nötig. Folgende konkrete Ergebnisse wurden am Fraunhofer IAP realisiert.

3. Vom Fraunhofer IAP zu bearbeitende Arbeitspakete

AP 2 Synthese von gut definierten Polystyrensystemen, einfache, nicht aktive Polystyrene, Terpolymere mit aktiven Gruppen für PLEDs, thermisch vernetzende Polystyrene für PLEDs

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes sollten am IAP verschiedene Polystyrene hergestellt werden. Ziel ist eine gute Filmbildung und eine enge Molmasseverteilung der hergestellten Polystyrene. Die erhaltenen Polymere wurden hinsichtlich chemischer Zusammensetzung mittels NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und ICP-OES (Ir-Gehalt im Falle der PLED-Materialien),

Molmasse und deren Verteilung (mittels GPC), Absorption, Photolumineszenz und hinsichtlich thermischem Verhalten (mittels DSC) charakterisiert.

AP 2.1 beinhaltet die Synthese und Charakterisierung einfacher, nicht aktiver (im Sinne PLED) Polystyrene, die thermisch oder photochemisch vernetzbar sind. Hierfür wurden Copolymere des Styrens mit 4-Epoxystryren mit drei verschiedenen Zusammensetzungen hergestellt (Bild 1).

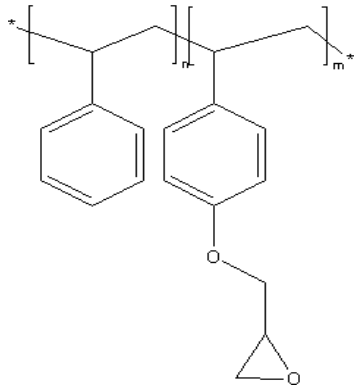


Bild 1: Struktur der Copolymere Styren/4-Epoxystryren.

Das Comonomer 4-Epoxystryren wurde zuvor in einem einstufigen Syntheseprozess hergestellt (Bild 2).

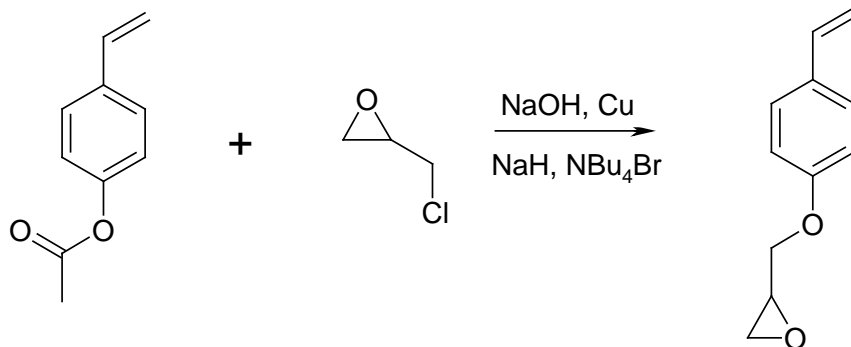


Bild 2: Syntheschema zur Herstellung von 4-Epoxystryren.

Die Copolymere werden anschließend durch radikalische Polymerisation in THF mit AIBN als Radikalbildner bei 50 °C hergestellt. Die erhaltenen Daten der drei Copolymere sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Übersicht zu den Charakterisierungsdaten der Copolymere aus Styren und 4-Epoxystryren

Copolymer	m Monomermischung	m CP-Zusammensetzung ¹ HNMR	M _n g/mol	M _w g/mol	Ausbeute % / mg
CI027	0,05	0,01	9.100	17.800	42 / 600
CI028	0,10	0,04	11.400	18.100	43 / 611
CI029	0,15	0,11	11.800	18.800	45 / 644

Der Gehalt an vernetzbaren Monomerstrukturen wurde im Bereich von 1 bis 11 Mol% variiert. Die Molmassen sind mit ca. 10.000 (M_n) bzw. ca. 18.000 g/mol (M_w) relativ gering, jedoch erweisen sich die Copolymere als ausreichend filmbildend. Die Copolymere (jeweils ca. 600 mg) wurden der Fa. Allresist im Oktober 2009 für weiterführende Untersuchungen zum Vernetzungsverhalten übergeben.

AP 2.2 beinhaltet die Herstellung von Polystyrenen, die im Sinne OLED aktive Strukturen zeigen. Dafür wurde zunächst eine gängige Lochtransportstruktur (TPD) als Monomer synthetisiert und anschließend polymerisiert (Bild 3). Die Lochtransportschicht wird in der Regel bei der Fertigung von OLEDs als erste aufgebracht, so dass es nahe lag, diese vernetzbar auszurüsten.

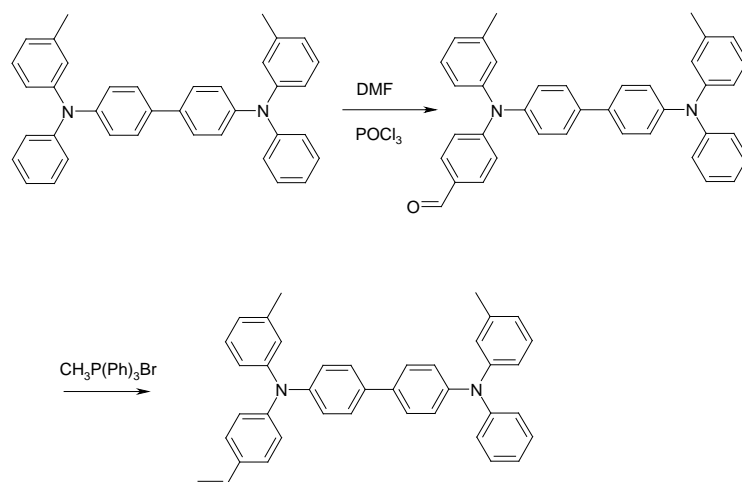


Bild 3: Syntheseweg zum polymerisationsfähigen TPD-Monomer.

Die radikalische Polymerisation in THF bei 50 °C mit AIBN als Radikalstarter führte zu Molmassen von 38.800 (M_n) bzw. von 73.100 g/mol (M_w). Die Uneinheitlichkeit nach entsprechenden Reinigungsschritten ist mit 1,88 für radikalische Polymerisationen relativ gering. Mittels DSC wurde eine Glasübergangstemperatur von 177 °C bestimmt. Das Absorptions- und Photolumineszenzverhalten des erhaltenen Polymers mit der Bezeichnung FL2b ist in Bild 4 dargestellt.

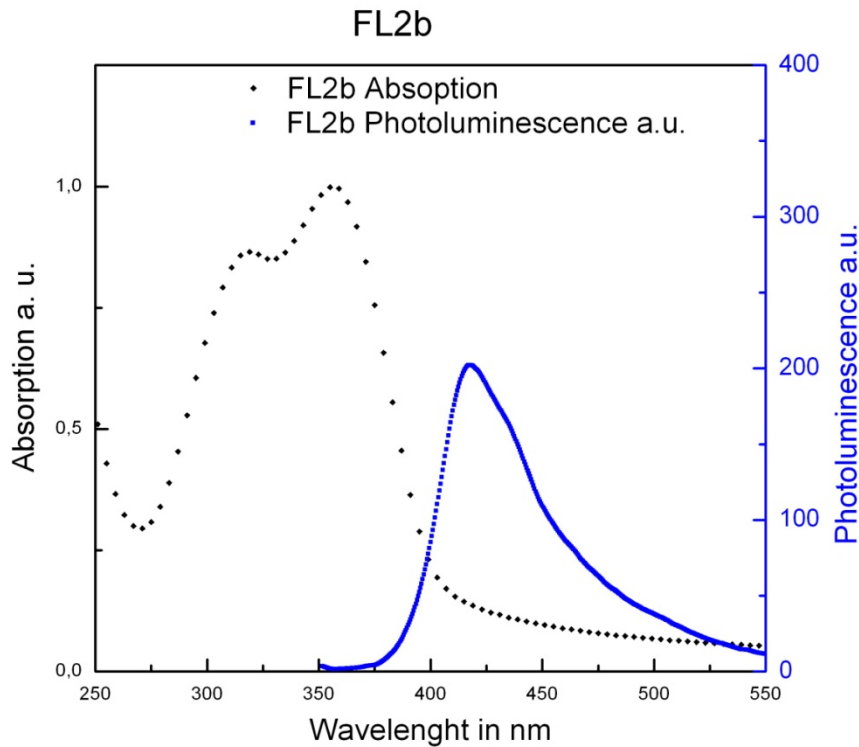


Bild 4: Absorptions- und Photolumineszenzverhalten von FL2b.

Das Polymer FL2b weist ein Absorptionsmaximum von 360 nm und ein Photolumineszenzmaximum von ca. 425 nm auf. Dem Kooperationspartner Allresist wurden im April 2010 ca. 1 g dieses Polymers für Vernetzungsexperimente übergeben.

Zur orientierenden Testung von Polystyrenen, die alle aktiven Komponenten eines Triplettemittersystems, also auch den phosphoreszenten Iridium-Komplex, als Seitengruppe beinhalten, wurde ein entsprechendes Copolymer MT542 synthetisiert (Bild 5). Mit diesem Copolymer sollte der Einfluß der Vernetzungsreaktion auf die Stabilität eines Emitters abgeschätzt werden.

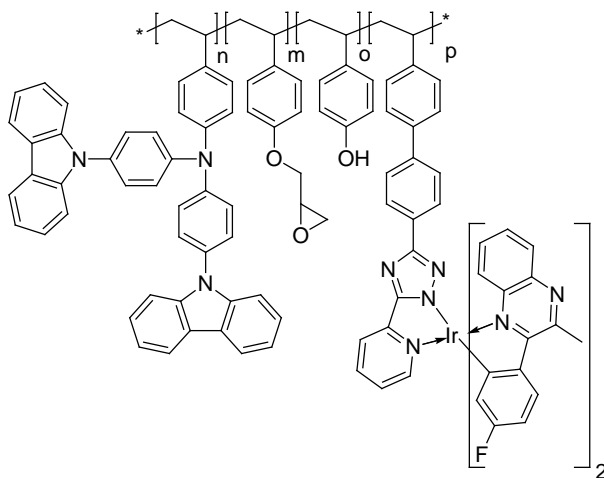


Bild 5: Copolymerstruktur MT542 mit Iridium-Emitter.

Die Copolymerzusammensetzung wurde wie folgt bestimmt: n – 0,884, m – 0,044, o – 0,044 und p – 0,028. Damit sind 2,8 Mol% Emitter enthalten. Als Lochtransport-Komponente wurde eine vom bekannten TCTA abgeleitete Monomerstruktur gewählt. Die Molmasse des Copolymers wurde mittels GPC in THF mit PS-Standards bestimmt (M_n – 13.500 g/mol, M_w –

32.100 g/mol, PDI – 2,38). Mit dem Copolymer können aus der Lösung (z.B. aus Toluol) gute Filmqualitäten erhalten werden. Die Glasübergangstemperatur wurde mittels DSC zu 242 °C bestimmt und liegt damit wesentlich höher als bei FL2b. Das Copolymer ist in THF, Toluol, Chloroform und Chlorbenzen gut löslich. Der Fa. Allresist wurden 100 mg des Copolymers im Januar 2011 übergeben.

Damit wurden die Arbeiten zur Synthese verschiedener Copolystyrene erfolgreich abgeschlossen.

AP 8 Umsatzgradbestimmung (FTIR)

Die von der Fa. Allresist durchzuführenden Untersuchungen zur Vernetzung von Copolystyrenen sollen am IAP hinsichtlich des erreichten Umsetzungsgrades quantifiziert werden. Hierfür steht ein FTIR mit eingebautem ATR-Messplatz zur Verfügung, das zusätzlich auch temperaturabhängige Untersuchungen gestattet. Der Umsatzgrad der Epoxygruppe kann beispielsweise durch Abnahme der Epoxybande bei 910 cm^{-1} in Bezug zur Referenzbande (CH-Valenzschwingung bei 2900 cm^{-1}) bestimmt werden.

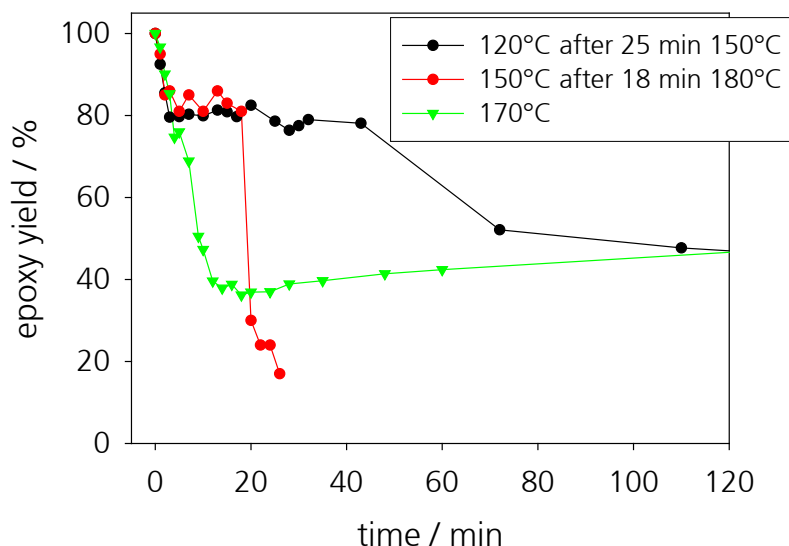


Bild 6: FTIR-Analyse der Vernetzung von Epoxy- und Hydroxy-haltigen Copolystyrenen am Beispiel des Polymers CI029.

Es ist zu erkennen, dass bei Verwendung einfacher thermisch vernetzender Copolystyrene mit epoxy- und hydroxy-Seitengruppen erst bei 180 °C eine effiziente Vernetzung mit Umsätzen von größer 90 % erreicht werden kann. Demgegenüber ist bei 120 °C der Umsatz auf 20 % beschränkt.

Mit der Photovernetzung, die von Allresist für die synthetisierten Copolystyrene entwickelt wurde, werden bei sehr viel geringeren Temperaturen deutlich höhere Umsätze erreicht.

Die erhaltenen Ergebnisse dienen zur weiteren Optimierung der Vernetzung der Copolystyrene (AP 6).

AP 10 Übertragung der optimierten Vernetzungsregime auf Einfach- und Mehrschichtsysteme

AP 10.1 Auswahl der Schichten und Schichtsysteme

Im einfachsten Aufbau besteht eine polymere LED aus einer Polymerschicht, welche sich zwischen zwei elektrischen Kontakten befindet. Davon wird der eine Kontakt transparent gewählt (ITO), für den anderen wird ein Metall mit geringer Austrittsarbeit für Elektronen eingesetzt (Barium, Kalzium mit Silber oder Aluminium abgedeckt).

Die Polymere werden aus der Lösung verarbeitet und durch spin-coating aufgebracht. Die Herausforderung besteht bei diesen Prozessen darin, den Polymerfilm sehr dünn (ca. 80 nm), möglichst homogen und uniform aufzutragen. Dabei müssen nachträglich die Anschlusskontakte frei gelegt werden, da auch dort das Polymer abgeschieden wurde. Das kann man durch zwei Methoden erreichen. Eine Methode ist die Maskierung vor dem spin-coaten eine andere Methode ist die Entfernung durch Lösemittel nach dem spin-coaten.

Aufbau der OLED mit den entwickelten Materialien in Einschicht- und Mehrschichtaufbauten

Für den Aufbau von polymeren LEDs ist weiterhin eine leitfähige Zwischenschicht zwischen der ITO-Elektrode und dem Polymermaterial notwendig. Sie hat die Funktion der Glättung der ITO-Oberfläche und der Anpassung der Injektionsbarriere zwischen dem ITO und dem Polymermaterial.

Diese Schicht wird aus einem kommerziellen Produkt von Heraeus, dem Clevios CH8000 und Al4083 realisiert. Damit sich das Material gut verarbeiten lässt (spin-coating), muss die ITO-Oberfläche zuvor einem Sauerstoffplasma ausgesetzt werden. Die erreichten Schichtdicken liegen im Bereich zwischen 60 nm und 80 nm (Dektak).

Auf diese Anpassungsschicht wird dann das aktive Material durch spin-coating aufgebracht und anschließend wurde eine Barium/Aluminiumelektrode aufgedampft.

Mit dem Polymer FL2b wurde dann ein System aufgebaut, welches einen Elektronentransportmaterial und einen Triplettemitter enthält.

AP 10.2 Charakterisierung von OLED Strukturen

Das synthetisierte Polymer FL2b wurde mit den anderen Komponenten mit Schichtdicken von 70-80 nm realisiert, die für diesen Device-Aufbau ein Optimum darstellen. Die Helligkeits-Spannungs-Charakteristik eines Devices ist in Bild 5 dargestellt.

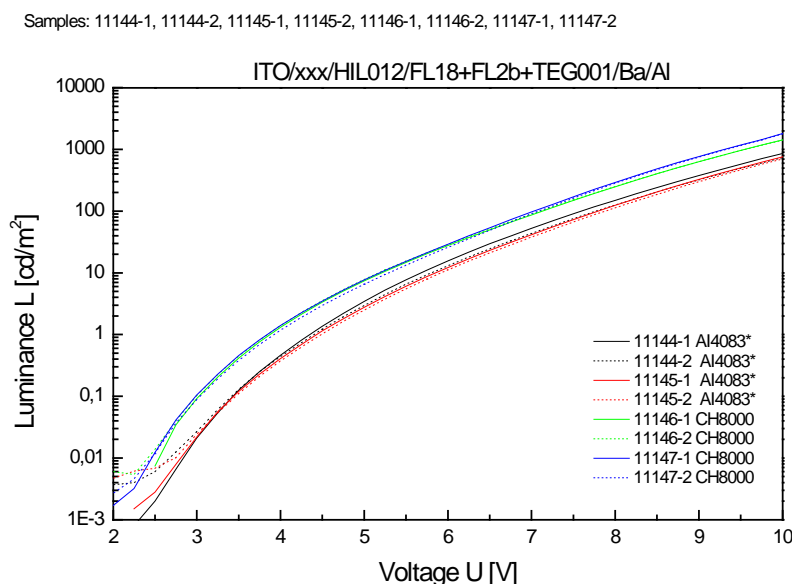


Bild 5: Helligkeits- und Strom-Spannungs-Kennlinie der OLED.

Diese OLED wurden dann in der Glove-Box randverkapselt, indem auf ein zweites Glassubstrat am Rand ein UV-vernetzender Klebstoff aufgebracht wurde. Nach einer Temperung ist das Device luft- und wasserdicht verschlossen.

Somit eignet sich das Polymer FL2b grundsätzlich als Komponente für den OLED-Aufbau.

Im weiteren Projektverlauf wurden die entwickelten Materialien mit anderen kommerziell verfügbaren Materialien (HIL012, Merck) im Mehrschichtaufbau getestet und verglichen.

Die Beschichtungsparameter wurden wie folgt festgelegt: eine Schleuderdrehzahl von 1000 rpm führt zu einer Schichtdicke von 54 nm, eine Schleuderdrehzahl von 2000 rpm führt zu dünneren Schichten im Bereich um 25 nm. Die Temperung erfolgte für 25 min bei 95°C. Zur Vernetzung wurde eine UV Lampe mit einer Leistung von 0,6 mW/cm² für 15 s verwendet.

Samples: 11610, 11611, 11612-1, 11613-1, 11614-1, 11615-1, 11616-1, 11617-1

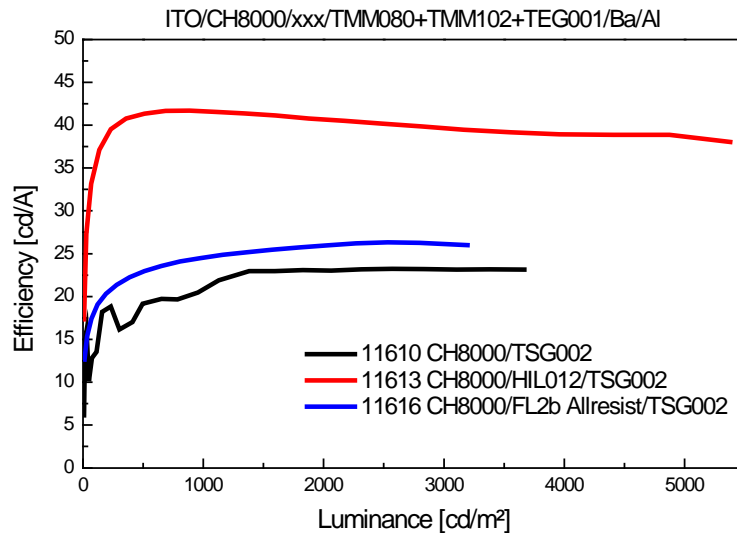


Bild 6: Effizienz-Spannungs-Charakteristik von Tripletemittersystemen mit und ohne vernetzbarer Lochinjektionsschicht.

Bei den Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass die im Projekt entwickelten vernetzbaren Lochinjektionsschichten zum Aufbau von lösungsbasierten Mehrschichtsystemen geeignet sind. Das ist auch im Bild 7 an der Helligkeits-Spannungs-Charakteristik zu erkennen.

Samples: 11610, 11611, 11612-1, 11613-1, 11614-1, 11615-1, 11616-1, 11617-1

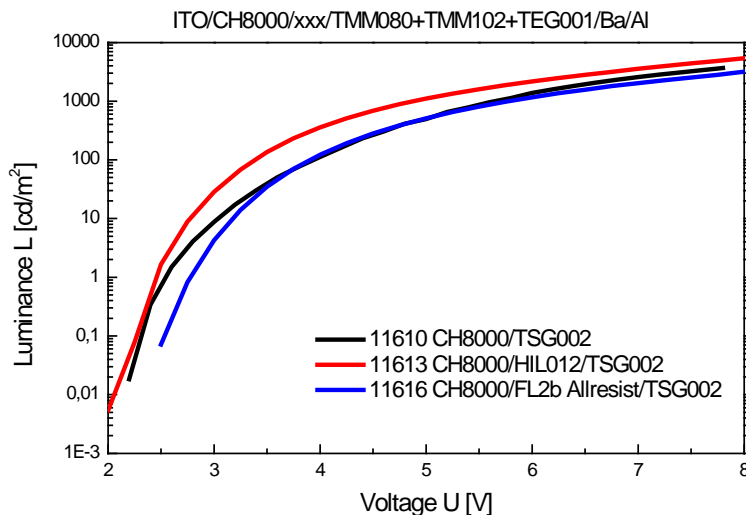


Bild 7: Helligkeits-Spannungs-Charakteristik von Tripletemittersystemen mit und ohne vernetzbarer Lochinjektionsschicht.

Die Lochinjektionsschichten mit finalen Schichtdicken von ca. 20nm (FL2b) vernetzen sehr gut.

Im Weiteren wurde der Einfluss der eingesetzten Materialien auf die Lebensdauer der Device-Strukturen untersucht. Das Bild 8 zeigt, dass Lochinjektionsschichten, wie das im Projekt entwickelte FL2b und das kommerziell erhältlich HIL 012, für eine OLED Device unbedingt erforderlich sind. Das im Projekt entwickelte Material FL2b eignet sich dafür sehr gut.

Samples: 11610, 11611, 11612, 11613, 11614, 11615, 11616, 11617
Luminance as a function of time CH8000/xxx/TSG002

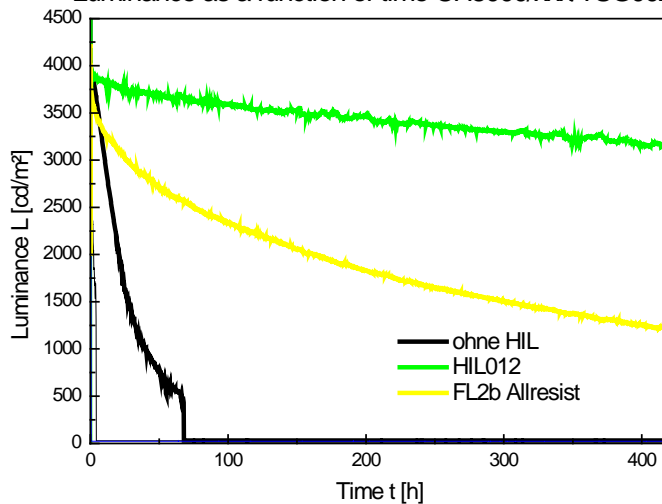


Bild 8: Lebensdauer Charakteristik von Triplettemittersystemen mit und ohne vernetzbarer Lochinjektionsschicht.

Als Vernetzungssubstanz wurden dann unterschiedliche Materialien (z.B. Bisazide) eingesetzt. Die Aufgabe bestand darin, die optimalen Anteile des Vernetzer zum Lochinjektionsmaterial herauszufinden. In den Bildern 9 und 10 sind die Abhängigkeiten der unterschiedlichen Vernetzer und deren Anteile zu erkennen.

Samples: 11883-1, 11884-1, 11885-1, 11886-1, 11887-1, 11888-1, 11889-1, 11890-1, 11891-1, 11892-1, 11893-1, 1189

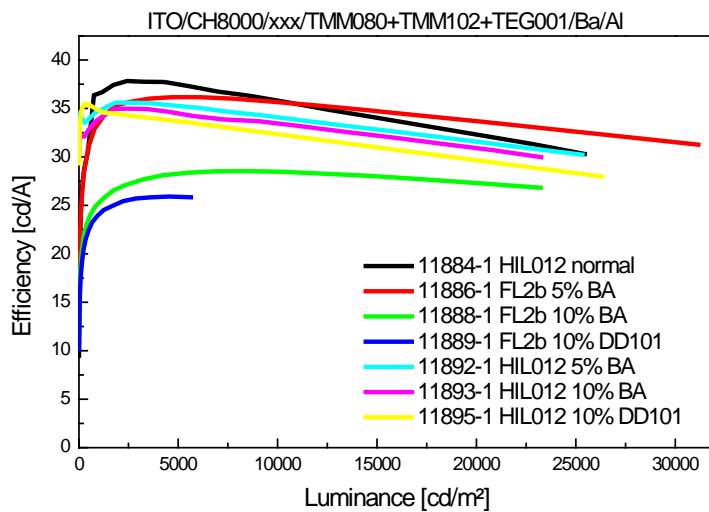


Bild 9: Effizienz-Helligkeits-Charakteristik von OLEDs aufgebaut mit Lochinjektionsschichten mit unterschiedlichen Vernetzern (Bisazid BA, DD101).

Samples: 11883-1, 11884-1, 11885-1, 11886-1, 11887-1, 11888-1, 11889-1, 11890-1, 11891-1, 11892-1, 11893-1, 1189

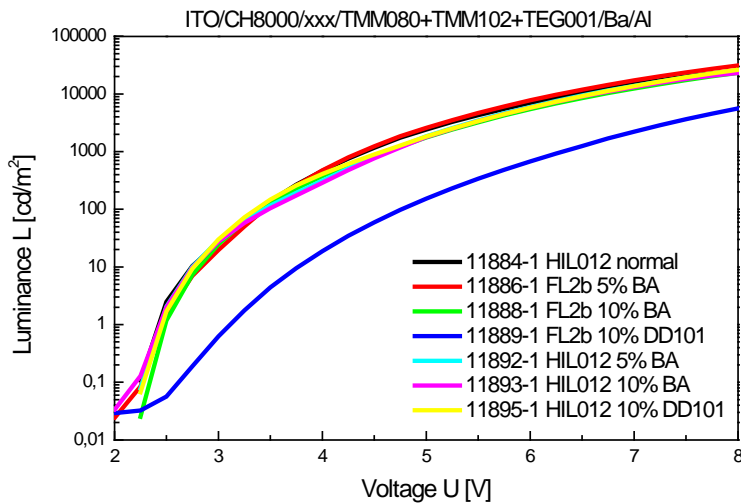


Bild 10: Effizienz-Spannungs-Charakteristik von OLEDs aufgebaut mit Lochinjektionsschichten mit unterschiedlichen Vernetzern (Bisazid BA, DD101).

Der Anteil der Bisazide oder des DD101 zeigen jedoch nur einen geringen Einfluss auf die Performance der damit hergestellten OLEDs. Nur 10 % DD101 hat einen störenden Einfluss auf die Eigenschaften der OLEDs.

Es musste dann die Lebensdauer der so aufgebauten Systeme untersucht werden. Die Ergebnisse sind im Bild 11 zu finden.

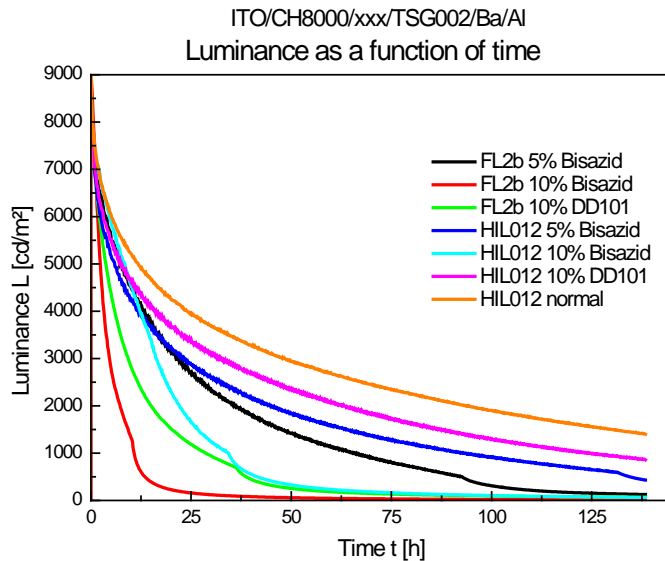


Bild 11: Lebensdauer von OLEDs aufgebaut mit Lochinjektionsschichten mit unterschiedlichen Vernetzern (Bisazid BA, DD101).

Tendenziell zeigen die OLEDs mit einem größeren Anteil Bisazid oder DD101 eine geringere Lebensdauer. Das ist auf die Wirkung der Vernetzer im Device zurückzuführen, die dann auch mit anderen Materialien in der Device-Struktur wechselwirken können.

Beim Aufbau von Hybridsystemen, also OLEDs bestehend aus lösungsbasierten Schichten und Schichten, die aufgedampft werden müssen, sind vernetzende Lochtransportstrukturen unabdingbar. Die im Projekt entwickelten Lochtransportmaterialien wurden dann in einem völlig neuen OLED-Aufbau, in dem sogenannte Halbleiter Nanopartikel (Quantum Dots) als Emitter dienen, getestet (Bild 12).

Samples: 11809-1, 11809-2, 11810-1, 11810-2, 11811-1, 11811-2, 11812-1, 11812-2

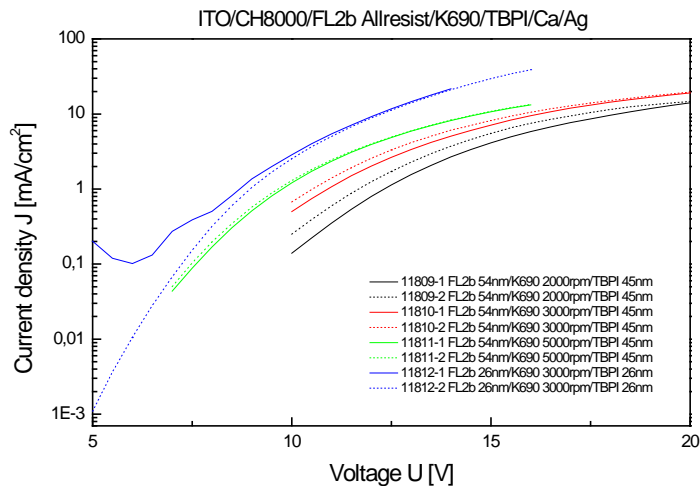


Bild 12: Strom Spannungs-Kennlinien von Quantum Dots OLEDs.

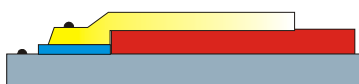
Hier konnten bisher noch keine hohen Helligkeiten erreicht werden, jedoch sind die im Projekt entwickelten Lochtransportschichten für den OLED Aufbau erforderlich.



Bild 13: Quantum Dot OLED mit vernetzbarer Lochtransportschicht, entwickelt im Projekt.

AP 10.3 Untersuchungen zu polymeren Dielektrika

Zur Untersuchung der entwickelten Materialien für den Einsatz als Dielektrikum wurde folgender Device-Aufbau gewählt. Zwischen zwei Elektroden befindet sich das Material und wird als dünne Schicht aufgetragen. Prinzipiell können hiermit Leckströme gemessen werden, die Aufschluss auf die isolierenden Eigenschaften des Materials geben können.



- Electrode
- p-type polymer
- Substrat mit PEDOT
- Isolation

Bild 14: Experimenteller Aufbau zur Untersuchung der elektrischen Eigenschaften einer dünnen Schicht.

Dann wurde das zu untersuchende Material sowohl in Vorwärts- als auch Rückwärtsrichtung vermessen (Bild 15).

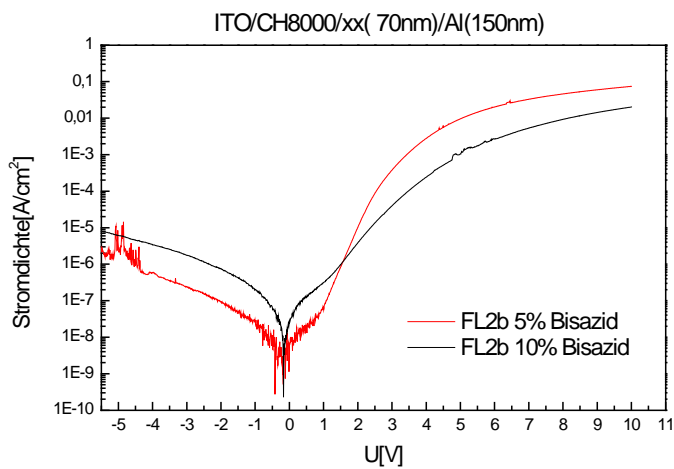


Bild 15: Strom-Spannungs-Kennlinie der zu untersuchenden Substanz

Deutlich erkennbar ist ein sehr gutes Sperrverhalten in einer Diodenanordnung, Gleichrichtungsverhältnis $> 10^5$, welches die Schlussfolgerung zulässt, dass dieses Material in Sperrichtung ein guter Isolator ist.

Weiterhin wurde ein anderes Polymermaterial (PMMA) mit einem Vernetzungsmaterial als Dielektrikum getestet. Die zu untersuchenden Materialien waren PMMA (2% in Ethylbenzene) mit dem Vernetzter 20% Bisazid, welche eine Schichtdicke von 65nm zur Folge hatte. In einer weiteren Untersuchung wurde dem PMMA (3% in Dichlorbenzene) mit dem Vernetzter 20% Bisazid eine elektronenleitende Substanz C_{60} hinzugegeben (C_{60} -Anteil ca. 62%), welche zu Schichten von ebenfalls 65 nm führten. Die Strom-Spannungs-Kennlinien wurden unter Gatespannungsbedingungen in organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) aufgenommen.

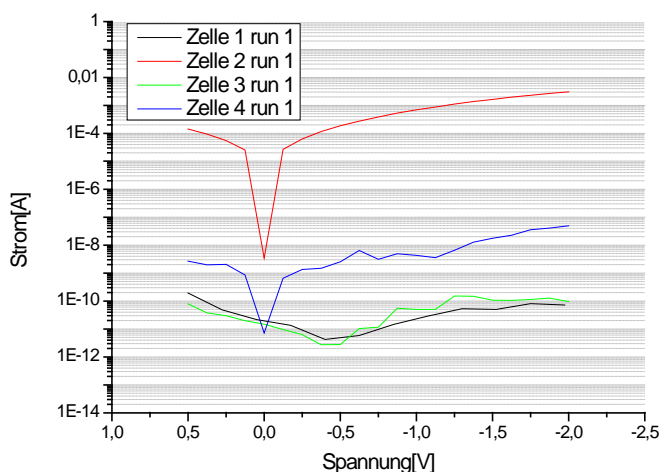


Bild 16: PMMA (2% in Ethylbenzol) mit 20% Bisazid in einer Isolatoranordnung (OFET).

In diesem Fall liegen die Ströme im Bereich $10^{-12} - 10^{-10}$ A, welche für einen Isolator hervorragend geeignet sind.

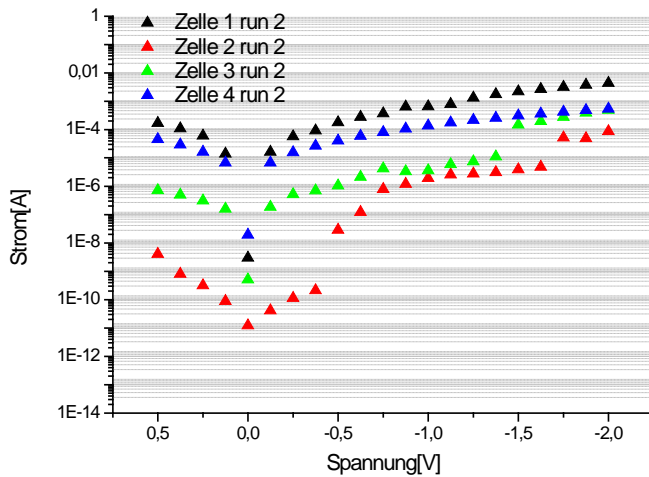


Bild 17: PMMA/C₆₀ (3% in Dichlorbenzol) mit 20% Bisazid in Isolatoranordnung (OFET).

In diesem Fall liegen die Ströme im Bereich 10^{-10} – 10^{-6} A und liegen somit um 2-4 Größenordnungen höher. Deutlich wird hier der Einfluss der elektronenleitenden Substanz.

Zusammenfassung:

Die im Projekt entwickelten Materialien (Lochinjektionsmaterial vom Fraunhofer IAP und Vernetzungsmaterial und Entwicklung eines geeigneten Regimes von Allresist) konnten umfassend in der Präparation von OLEDs eingesetzt und mit kommerziell erhältlichen Materialien verglichen werden. Die im Projekt entwickelten Materialien zeichnen sich gegenüber den bisher kommerziell verfügbaren Materialien durch eine vollständige Unlöslichkeit auf, welche für die Abscheidung der nachfolgenden Schichten unabdingbar ist. Die OLEDs wurden sowohl mit einem Tripletemittersystem als auch mit einem System mit Quantum Dots als Emittiermaterial aufgebaut. In beiden Fällen waren die im Projekt entwickelten Materialien sehr entscheidend, sowohl für die Verbesserung der Performance als auch auf die Erhöhung der Lebensdauer.

Das im Projekt entwickelte Lochtransportmaterial wurde in Dioden eingesetzt und zeigt ein sehr gutes Sperrverhalten ($> 10^5$), in einer entsprechenden Deviceanordnung ist diese Material als Isolator in OFETs zu verwenden. Weiterhin wurde PMMA mit unterschiedlichen Vernetzungsmaterialien ebenfalls als Isolatormaterial getestet und zeigten nur Leckströme von weniger als 10^{-10} A. Damit sind diese Materialien hervorragend als polymere Dielektrika einzusetzen. Zusätzlich kann man die Eigenschaften durch Zugabe von elektronenleitenden Substanzen steuern.