

Diss. ETH No. 20208

**Optimising the fabrication of organic light-emitting diodes  
by laser-induced forward transfer**

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

JAMES ROBERT HOUSTON SHAW STEWART

Master of Natural Sciences,

University of Cambridge

born 04.04.1986

citizen of the United Kingdom of Great Britain

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Alexander Wokaun, examiner

Prof. Dr. Christophe Copéret, co-examiner

PD Dr. Thomas Lippert, co-examiner

Prof. Dr. Frank Nüesch, co-examiner

2012

# Abstract

*Laser-induced forward transfer* (LIFT) has been used to print different types of *organic light-emitting diode* (OLED) pixels: *Polymeric OLEDs* (PLEDs), *small molecule OLEDs* (SMOLEDs), and *phosphorescent OLEDs* (PhOLEDs). The LIFT process uses an intermediate *dynamic release layer* (DRL) to provide the propulsion force. The DRL material is a *triazene polymer* (TP), which decomposes, at least in part, photochemically meaning that thermal build-up is limited. The use of LIFT for all types of thin-film OLED materials has been enhanced by the reduction of the environmental pressure and the introduction of a well-defined donor-receiver substrate gap. In addition, theoretical insights into the LIFT process have been obtained through both experiments and numerical simulations, which look particularly at the flyer velocity, laser pulse length and thermal effects.

Fundamental analysis into TP ablation and the LIFT process has been investigated in a number of different ways. Two analytical modelling approaches have been outlined for UV TP ablation: a thermal model which has been used to evaluate the proportion of heat lost into the substrate for both frontside and backside ablation, and a flyer velocity model based on the explosive Gurney model. The model is compared to velocity results obtained at reduced pressure from shadowgraphy, and the large loss in energy from the laser to the flyer has been compared with the thermal energy in the substrate from the thermal model. TP ablation with different laser pulse lengths shows that shorter pulse lengths give a lower ablation depth per pulse, suggesting smaller thermal energy losses for shorter pulse lengths when analysed using the thermal model. Thermal ablation has been investigated experimentally by ablation of TP films using pulsed laser heating of a silicon substrate, and measuring the flyer by reflectometry.

Complementing the theoretical understanding of the LIFT process, pixel deposition of various types of OLED pixels (known as *LIFTed* pixels) has been optimised. LIFT of both Al / poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene) (MEH-PPV) and Ag / poly(9,9-dioctylfluorene-2,7-diyl) (PFO) bilayer pixels, at atmospheric pressure, has been improved by modification of the receiver substrate to improve interfacial adhesion. Early successes with Al / MEH-PPV pixels at atmospheric pressure have been followed up by studies into the effects of a reduction in the environmental pressure and variation of the donor-receiver gap with a spacer. The reduction of atmospheric pressure, combined with a controlled donor-receiver gap of  $\sim 15 \mu\text{m}$ , has been used to deposit a number of different types of OLEDs: tri-colour PFO-based PLEDs and PhOLEDs; aluminium tri-8-hydroxyquinoline

(Alq<sub>3</sub>) SMOLEDs; and alcohol-soluble polyfluorene (PFN) PLEDs. In addition to normal LIFTed PFN / Al bilayer pixels, sequential LIFT of single-layer PFN and Al films has also fabricated functional devices. All the OLEDs pixels fabricated using reduced pressure were LIFTed onto receiver substrates comprising of ITO / poly(3,4-ethylenedioxythiophene) blended with poly(sytrenesulfonate) (PEDOT:PSS) / poly(N-vinylcarbazole) (PVK).

The device performances of all the pixels mentioned above have been analysed, through current density - voltage - luminance (J-V-L) characteristics and electroluminescence (EL) spectra. Conventionally fabricated devices of all materials have been made for comparison with the LIFTed pixels: MEH-PPV, PFO (PLEDs and PhOLEDs), PFN, and Alq<sub>3</sub>. In some cases the LIFTed pixels exhibited superior device characteristics to their conventional counterparts (MEH-PPV & PFO), and in some cases slightly less good device characteristics (green PFO PhOLEDs & Alq<sub>3</sub>), but in all cases the performances were comparable. Even the sequentially transferred PFN pixels, despite high operating voltages, demonstrated reasonable efficiencies. Attempts were made to improve the devices with various electron-injecting materials at the cathode / light-emitting layer interface: poly(ethylene oxide) (PEO), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, and tetrabutylammonium hydroxide (TBA). The TBA was particularly successful with LIFTed PFO and Alq<sub>3</sub> pixels, improving the efficiencies by over 50 % (100 % for Alq<sub>3</sub>).

The application of OLED pixels in flat-panel displays has been predicted for a long time, but is only now becoming a commercial reality. One of the main barriers to low-cost high-throughput OLED displays is the patterning of multi-colour pixels, with commercial approaches dominated by thermal evaporation of SMOLEDs, which wastes a large amount of expensive material. Ink-jet printing of soluble PLEDs is a good alternative, but requires significant optimisation of both the process and the polymeric materials to improve reliability. Laser-based deposition techniques are showing enormous potential, both for obtaining the sufficient high-definition of the pixels, and for low material wastage. The version of LIFT outlined in this study is unique amongst the laser-based techniques in that it transfers intact thin films across a  $\mu\text{m}$ -scale gap. The functionality of the PLED, SMOLED and PhOLED pixels presented here demonstrate the wide range of possibilities for OLED fabrication by LIFT.

# Zusammenfassung

*Laser-induced Forward Transfer* (LIFT) wurde genutzt, um verschiedene Arten *organischer lichtemittierender Dioden* (OLEDs) herzustellen: *Polymer OLEDs* (PLEDs), *Small Molecule OLEDs* (SMOLEDs), und *phosphoreszente OLEDs* (PhOLEDs). Der LIFT Prozess verwendet eine *Dynamic Release Layer* (DRL) welche die benötigte Vorschubkraft erzeugt. Bei den DRL Materialien handelt es sich um *Triazen Polymere* (TP), welche zumindest teilweise photochemisch zersetzt werden, wodurch ein starker Temperaturanstieg limitiert wird. Der Nutzen von LIFT für alle Arten von OLED Dünnfilmmaterialien wurde durch eine Reduktion des Umgebungsdrucks und der Bestimmung eines optimalen Abstands zwischen Ausgangs- und Empfängersubstrat gesteigert. Außerdem wurden theoretische Erkenntnisse über den LIFT Prozess sowohl durch Experimente als auch numerische Simulationen gewonnen; insbesondere durch genauere Betrachtung der Geschwindigkeit der Transferschicht (Flyer), der Laserpulsdauer und thermischer Effekte.

Grundlegende Untersuchungen der TP-Ablation und des LIFT Prozesses wurden auf verschiedene Weisen untersucht. Zwei analytische Modellansätze wurden für die UV TP-Ablation behandelt: ein thermisches Modell, welches verwendet wurde, um den Wärmeverlust in das Substrat für vorder- und rückseitige Ablation zu bestimmen, sowie ein Modell zur Bestimmung der Geschwindigkeit des Flyers basierend auf dem Gurney Modell für Explosionen. Die Ergebnisse des zweiten Modells wurden verglichen mit Geschwindigkeiten, die aus Shadowgraphy Messungen bei reduziertem Druck gewonnen wurden. Daraufhin wurde der große Verlust an Energie zwischen Laserpuls und kinetischer Energie des Flyers verglichen mit der thermischen Energie im Substrat, welche mittels des ersten Modells berechnet wurde. TP-Ablation mit verschiedenen Laserpulsdauern zeigten, dass kürzere Pulse geringere Ablationstiefen pro Puls zur Folge haben, was nach dem thermischen Modell geringere thermische Verluste für kürzere Pulsdauern nahelegt. Rein thermische Ablation wurde experimentell untersucht über die Ablation eines TP Filmes auf einem mittels Laserpulsen geheiztem Siliziumsubstrat und Reflektometriemessungen des Flyers.

Ergänzend zum theoretischen Verständnis des LIFT Prozesses wurde die Abscheidung diverser OLED-Pixel optimiert. LIFT unter Atmosphärendruck von Al / Poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen vinylen) (MEH-PPV) and Ag / Poly(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl) (PFO) Doppelschichtpixeln wurde durch eine Modifikation des Empfängersubstrats verbessert, welche die Adhäsion vergrößerte. Auf frühe Erfolge mit Al / MEH-PPV Pixeln, hergestellt unter Atmosphärendruck, folgten Studien zu den Auswirkungen eines

verringerten Umgebungsdrucks und einer Variation des Abstandes zwischen Ausgangs- und Empfängersubstrat. Die Reduktion des Drucks kombiniert mit einem kontrollierten Abstand von  $\sim 15 \mu\text{m}$  zwischen Ausgangs- und Empfängersubstrat wurde verwendet um eine Reihe verschiedener OLED-Typen abzuscheiden: dreifarbig PFO-basierte PLEDs und PhOLEDs; Aluminium tri-8-hydroxyquinolin ( $\text{Alq}_3$ ) SMOLEDs; und in Alkohol lösliche Polyfluoren (PFN) PLEDs. Neben mittels LIFT hergestellten PFN / Al Doppelschichtpixeln wurde auch sequentielle LIFT von einzelnen Schichten von PFN und Al durchgeführt um funktionsfähige Einheiten herzustellen. Sämtliche OLED-Pixel, welche bei reduziertem Druck hergestellt wurden, wurden durch LIFT auf Substrate übertragen, welche aus Indium dotierten Zinn-oxid (ITO) / Poly(3,4-ethylenedioxythiophen) gemischt mit Poly(syrenesulfonat) (PEDOT:PSS) / Poly(N-vinylcarbazol) (PVK) bestanden.

Die Effizienz aller oben beschriebenen Pixel wurde mittels Stromdichte-Spannung-Lumineszenz (J-V-L) und Elektrolumineszenzspektroskopie (EL) untersucht. Einheiten aller Materialien wurden außerdem konventionell hergestellt zum Vergleich mit den LIFT-Pixeln: MEH-PPV, PFO (PLEDs und PhOLEDs), PFN, und  $\text{Alq}_3$ . In einigen Fällen zeigten die LIFT-Pixel bessere Eigenschaften als ihre konventionellen Gegenstücks (MEH-PPV und PFO), und in einigen Fällen geringfügig weniger gute Eigenschaften (grüne PFO PhOLEDs und  $\text{Alq}_3$ ). In allen Fällen jedoch waren die Effizienzen vergleichbar. Sogar die sequentiell transferierten Pixel zeigten, abgesehen von hohen Betriebsspannungen, vergleichbare Effizienzen. Es wurden Versuche unternommen die Einheiten mit verschiedenen elektronen-injizierenden Materialien: Poly(ethylen oxide) (PEO),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , und tetrabutylammonium hydroxid (TBA) an der Grenzfläche zwischen Kathode und lichtemittierender Schicht zu verbessern. Insbesondere, die Nutzung von TBA war bei PFO und  $\text{Alq}_3$ -LIFT-Pixeln mit gesteigerten Effizienzen von über 50 % (100 % bei  $\text{Alq}_3$ ) erfolgreich.

Die Verwendung von OLED Pixeln in Flachbildschirmen wird seit langer Zeit vorhergesagt. Eine kommerzielle Nutzung ist allerdings gerade erst Realität geworden. Eine der Hauptbarrieren für günstige und lichtstarke OLED-Bildschirme ist das Design von Multi-farbpixeln, welches kommerziell durch thermisches Verdampfen (von SMOLEDs) erzielt wird, was allerdings einen hohen und somit teuren Materialverbrauch mit sich bringt. Tintenstrahldruck löslicher PLEDs ist eine vielversprechende Alternative, erfordert jedoch noch entscheidende Optimierungen des Prozesses und der Polymere. Laserbasierte Abscheide-techniken zeigen ein hohes Potential um ausreichend gut definierte Pixel bei einem geringen Maß an Materialverschwendungen zu erhalten. Die LIFT-Technik, welche in dieser Studie behandelt wurde, ist einzigartig unter den laserbasierten Techniken, da sie intakte Filme über eine Entfernung einiger Mikrometer übertragen kann. Die Funktionalität von PLED-, SMOLED- und PhOLED-Pixeln, die hier vorgestellt werden, demonstrieren die vielseitigen Möglichkeiten der OLED-Herstellung mittels LIFT.