

Selective Ablation for Patterning Organic Electronics

Selectieve ablatie voor patroondefinitie van organische elektronica

Sanjeev Naithani

Promotor: prof. dr. ir. G. Van Steenberge  
Proefschrift ingediend tot het behalen van de graad van  
Doctor in de Ingenieurswetenschappen: Elektrotechniek

Vakgroep Elektronica en Informatiesystemen  
Voorzitter: prof. dr. ir. R. Van de Walle  
Faculteit Ingenieurswetenschappen en Architectuur  
Academiejaar 2014 - 2015



## Samenvatting

De elektronica markt evolueert meer en meer naar compactere en lichtere devices. In elk aspect van ons dagelijks leven worden deze devices gebruikt en verbruikt. Het wordt moeilijk om ons een wereld voor te stellen zonder GSM, e-mail, computer of televisie. De recente ontwikkelingen in de elektronica richten zich niet alleen op miniaturisatie maar ook op lichtere en flexibele devices. Klassieke elektronica worden gefabriceerd met anorganische materialen zoals silicium en germanium. De ontwikkeling van flexibele elektronica vereist het gebruik van flexibele materialen zoals elektrisch geleidende polymeren of lichtgevende polymeren. Deze applicaties worden geklassificeerd als organische elektronica of flexibele elektronica, waarbij de werkingsprincipes vergelijkbaar zijn met deze van anorganische elektronica, met dien verstande dat de energie bandgap gedefinieerd wordt door het energieverval tussen de LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) en de HOMO (highest occupied molecular orbital). Doordat deze devices uit een opeenstapeling van dunne films van (geleidende) polymeren bestaan, verlaagt dit het gewicht en verhoogt dit de mechanische flexibiliteit.

Het onderzoek naar organische elektronica kwam in een stroomversnelling aan het eind van de jaren tachtig wanneer de eerste OLED (organic light emitting device) ontwikkeld werd. Sindsdien is de OLED technologie verder ontwikkeld en wordt deze beeldschermtechnologie gebruikt in toestellen zoals televisieschermen, computerschermen, schermen van GSMs. De OLED-displays zijn veel lichter, met bredere kijkhoeken, betere helderheid, een snellere responstijd en bieden ook perspectief wat betreft een lagere kost. Deze voordelen maakt OLEDs geschikt om de Liquid Crystal Displays (LCDs) in televisie of computer schermen te vervangen. Naast OLED, zijn ook organische zonnecellen (OSC) of organische fotovoltaïsche cellen (OPVs) van groot maatschappelijk belang, en veel wetenschappelijk onderzoek is besteed aan hun ontwikkeling. Organische zonnecellen heb-

ben een brede waaier van toepassingen, maar de meest fascinerende eigenschap is hun mechanische flexibiliteit, waardoor we ze kunnen integreren in apparaten zoals auto's, ramen en textiel, om maar een paar voorbeelden te geven. In het algemeen is organische elektronica opgebouwd uit een opeenstapeling van zeer dunne lagen met een dikte van enkele honderden nanometer. De belangrijkste aspecten bij de productie zijn de depositie en de patroondefinitie van dergelijke hoog kwalitatieve dunne lagen. Deze lagen kunnen aangebracht worden via opdamming, of via coating en printing uit een oplossing. Hierbij zijn de homogeniteit en masker selectiviteit cruciale eigenschappen/-parameters bij de selectie van de depositiemethodes. Dunne films in OLED of OPV worden doorgaans gedeponerd via methodes zoals screen printing, gravure coating of lithografie, waarbij iedere methode zijn voor- en nadelen heeft. Hierbij zijn, afhankelijk van de applicatie, resolutie en feature size meestal de doorslaggevende factoren.

In dit proefschrift wordt selectieve laser ablatie onderzocht als methode voor patroondefinitie van dunne lagen bij de productie van organische elektronica, met nadruk op dunne lagen gebruikt voor de opbouw van OLED of OPV. Laser ablatie wordt gekenmerkt door enkele uitzonderlijke eigenschappen die voordelig kunnen zijn voor het patterneringsproces: snellere uitvoering (minder uit te voeren stappen), geen gebruik van nat-chemische methodes, weinig impact op het milieu door minimale productie van afvalstoffen en potentiële integratie in een roll-to-roll productie proces. Twee grote doelstellingen worden naar voor geschoven in dit werk. Ten eerste is er de selectieve verwijdering van dunne organische lagen die deel uitmaken van een OLED opbouw, met als finale demonstrator een OLED vervaardigd op een flexibel substraat. Hierbij is de grootste uitdaging om de onderliggende lagen (organisch of anorganisch) niet te beschadigen tijdens ablatie. De tweede grote doelstelling bestaat erin om een laser met een golflengte in het infrarood gebied aan te wenden voor de selectieve ablatie van dunne organische lagen in een OPV cel. Bij deze techniek wordt het principe van resonante infrarood ablatie (RIA) gebruikt. Bij deze RIA techniek wordt de golflengte van de laser aangepast aan de energie nodig voor een moleculaire vibrationele transitie van het te ableren organisch materiaal.

Het eerste deel van deze thesis handelt over selectieve patternering van dunne organische films die relevant zijn voor de productie van een OLED op flexibele drager. Dit werk werd uitgevoerd in sa-

menwerking met het Holst Centre in Nederland. De eerste opdracht in dit onderzoek bestond uit het optimaliseren van de barriere laag in functie van de patternering via laser ablatie. Een barriere laag die beter bestand is tegen penetratie van zuurstof en water is nodig voor de verlenging van de levensduur van OLED en OPV devices. Om dit doel te bereiken werden verschillende barriere multilagen ontworpen gebaseerd op hun optische absorptie eigenschappen, om zo schade in de barriere laag tijdens laser ablatie van een bovenliggende laag te vermijden. Deze barriere multilagen bestaan uit alternerende lagen van organische en anorganische dunne films die een aanzienlijke vertraging van de zuurstof en vochtpenetratie vertonen. De invloed van de optische absorptie van deze verschillende barriere multilagen op de laserablatie van bovenliggende organische dunne films (248 nm UV eximeer laser) werd onderzocht. De dunne organische films die onderworpen waren aan dit onderzoek zijn: lichtemitterende polymeren, zoals LEP, en elektrisch geleidende polymeren zoals PEDOT:PSS (Poly3,4ethylenedioxythiophene: polystyrene sulfonaat). Gebaseerd op de resultaten werd n type barriere multilaag geselecteerd voor de vervaardiging van een functionele flexibele OLED. De functionaliteit van deze laser gepatroniseerde OLED werd aangetoond onder standaard omgevingscondities, dus niet in een gecontroleerde stikstofomgeving. De hermetische sluiting van de OLED is vooral kwetsbaar aan de overgang tussen de barriere multilaag en de encapsulatie laag er bovenop. Tussen beide lagen mogen er geen restanten meer aanwezig zijn van de tussenliggende (geableerde) organische film. Op die manier kan de penetratie van vocht langs de zijkant fors gereduceerd worden. Zelfs een resterende monolaag van de organische dunne film kan voor een vochtbrug zorgen, wat catastrofaal is voor de levensduur van de OLED. Om dit te onderzoeken werden de geableerde regio's geanalyseerd met TOF-S-SIMS (Time of flight static secondary ion mass spectroscopie). Deze techniek analyseert de bovenste monolaag van het oppervlak. Verschillende geableerde zones al dan niet behandeld met een zuurstof plasma of een reactief ionen plasma, werden onderzocht, samen met zuiver PEDOT:PSS en zuivere barriere lagen als referentie. De conclusie van dit onderzoek was dat RIE nabehandeling nodig is om alle residuele componenten van de ablatie te verwijderen. Tot slot werd er nog een ultrasnelle pico seconde laser gebruikt voor dezelfde ablatie doelstellingen. Drie golflengtes (355 nm, 532 nm en 1064 nm) werden gebruikt om dunne lagen van

PEDOT:PSS en Plexcore (een commerciële organische conductieve inkt op basis van PEDOT derivaten) selectief te verwijderen. De ablatie drempel werd bepaald en de invloed van de golflengte werd bestudeerd.

Het tweede gedeelte van dit eindwerk bestaat uit de selectieve ablatie van OPV lagen met behulp van een laser met golflengtes in het mid-infrarood (mid-IR) gebied. Dit werk kadert in het Europees project IMPROV. In de eerste fase werd het principe van resonante infrarood ablatie aangetoond voor een relatief eenvoudig polymeer zijnde polymethylmethacrylaat (PMMA). Daarna werden gaten transport lagen en absorberende materialen uit een OPV stack gepat-terneerd via RIA met infrarood nano seconde en pico seconde laser pulsen. De nanoseconde experimentele opstelling is gebaseerd op een commerciële laser met een golflengte van 1064 nm, die een resonerende optische parametrische oscillator (OPO) pompt, gebouwd rond een periodiek polig lithiumniobaat kristal met verschillende quasi-phase matching periodes. De laser levert meer dan 0.30 W aan infrarood vermogen (met een golflengte rond 3  $\mu\text{m}$ ), wat bij een puls frequentie van 20 Hz overeenkomt met een puls energie van 15  $\mu\text{J}$ . De picoseconde laser opstelling is gebaseerd op optische parametrische versterking (OPA) op een soortgelijk kristal, waardoor een directe vergelijking tussen beide pulslengte regimes mogelijk was. De golflengte van de mid-infrarood laser kan afgesteld worden op een golflengte waarbij het te ableren materiaal absorbeert door een moleculaire vibratoire transitie. De infrarood absorptie van typische organische materialen werd hiertoe bepaald met behulp van IR spectroscopie. In het bijzonder werden de infrarood gebieden bestudeerd die overeenkomen met het golflengte gebied dat kan geadresseerd worden door de infrarood laser. Drie verschillende functionele materialen van een organische zonnecel werden in beschouwing genomen: planarizatie laag (PEDOT:PSS), twee gaten transport lagen die alternerend gebruikt worden in OSCs (BPAPF en  $\alpha$ -NPB); en hoog efficiënt absorberende materialen (HDR014 van Heliatek en DCV4T-Et2). BPAPF en  $\alpha$ -NPB worden doorgaans gebruikt als gaten transport lagen in organische zonnecellen en OLEDs. Het ablatieproces van deze dunne film materialen werd succesvol aangetoond voor selectieve patterning en de invloed van de laser parameters werd besproken.

De resultaten van dit eindwerk zijn nuttig in de verdere ontwikkeling en optimalizatie van laser ablatie technieken voor het selectief

verwijderen van dunne organische lagen. Daarnaast werd een breed gamma aan golflengtes (UV tot IR) aangewend voor verscheidene substraten van glas tot flexibele barriere folies in dit onderzoek. Deze onderzoeksresultaten kunnen leiden tot een robuust industrieel proces voor de patterning van dunne lagen tijdens de roll-to-roll productie van OLED en OPV.



## Summary

Electronics world is becoming compact and lighter, each and every day. Indeed, electronics devices are used in every aspect of life in our day-to-day activities and it is hard to imagine the world without mobile phones, electronic mail, computer or television. The recent trends in electronics are not only limited to the miniaturization but also in the development of lighter and flexible devices. The conventional electronics devices are fabricated with inorganic materials such as Silicon or Germanium. However, in order to achieve the flexibility, the device needs to be fabricated in a flexible package with organic materials such as conducting polymers or small molecules. The field of electronics and material science, in which the devices are fabricated with conducting organic materials, is referred to as organic electronics. Organic electronics devices work in a similar manner as of their inorganic part, however the energy band gap of organic materials is defined as the energy difference between Lowest Unoccupied Molecular Orbitals (LUMO) and Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO). As these devices consist of various thin films of conducting polymers or small molecules, making them lighter in weight and flexible in nature, therefore organic electronics is also known as plastic electronics.

The research on organic electronics boomed around late 1980s, when the first working Organic Light Emitting Diode (OLED) was demonstrated. Since the time of its invention, the OLED technology has been very well established and its applications are very common in daily life such as in television screens, computer monitor displays, portable devices like mobile phones. The OLED displays are lightweight, having wider viewing angles, better brightness, faster response time and lower costs in future. These advantages made OLEDs suitable to replace the Liquid Crystal Displays (LCDs) in television or computer screen. In addition to OLED, the Organic Solar Cells (OSCs) or Organic Photovoltaics (OPVs) have been of prime



importance and a lot of scientific research work has been devoted in their development. Organic solar cells have wide range of applications, but the most fascinating feature is their flexibility to embed into devices like cars, windows and cloths, to name a few. In general, the organic electronics devices (OLED and OPV) are made of very thin organic films of thicknesses about 100s of nanometer. Most important aspect in the fabrication of these devices is the processing and patterning method, either solution processed or vacuum evaporated or printed. Layer homogeneity and mask selectivity are very crucial step in the process selection for patterning of thin films. The OLED or OPV thin films are generally processed by deposition methods such as screen printing, gravure coating or lithography. These printing methods have their merits and demerits as well, it depends particularly on the application, resolution or feature size needed.

In this dissertation, we propose selective laser ablation as an alternative patterning technology for organic electronics. This work is mainly focused on the patterning of thin organic films used in OLED or OPV stack. The drive for using laser patterning as an alternative method is due to its exceptional advantages, for instance: faster processing (fewer processing steps), no wet-chemicals, no environmental pollution due to chemical waste and possibility to integrate with roll-to-roll (R2R) production. There are two main objectives in this work, first is to selectively pattern the thin organic films, which are a part of OLED stack and then demonstrate a fully functional OLED on a flexible substrate. It is a challenging task to selectively pattern one thin organic film on a polymeric substrate or another thin organic film, without damaging the underneath layer. The second objective is to apply Resonant Infrared Ablation (RIA) technique, for selective patterning of thin organic films used in the OPV stack. This is a noble approach to use RIA for patterning application in organic electronics, where the laser wavelength is tuned to the molecular vibrational transition of the organic material (film) to be ablated.

The first part of this PhD work, which has been conducted in collaboration with Holst Center (The Netherlands), the focus is on selective patterning of thin organic films which are relevant to the fabrication of an OLED device. The primary task was to optimize the barrier foil in terms of laser patterning. In fact, a barrier foil with better tolerance against water or oxygen permeation into an OLED or OPV stack is necessary, as this penetration will lead to shortening the

---

life time of the device. For this purpose, five different kinds of multilayered barrier foils are designed based on their absorption properties. The proposed multilayered barrier, consisting of different inorganic and organic thin films combination, which plays a vital role in slowing down the Water Vapor Transmission Rate (WVTR) and Oxygen Transmission Rate (OTR) into the stack. The influence of barrier optical absorption on laser patterning, has been investigated using ultraviolet (248 nm) excimer laser for thin organic films of Light Emitting Polymer (LEP) and Poly 3,4 ethylenedioxythiophene: polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS). Hence, an optimized multilayered barrier foil is selected for further investigation. Afterward, the thin films of an OLED stack are selectively patterned and structured on the multilayered flexible barrier foil, using excimer laser. A laser patterned fully functional flexible OLED device has been demonstrated in environmental conditions. Since the sealing of the barrier (bottom layer) to encapsulation (top layer) is highly responsible for the protection of OLED device, hence it is important that there is no organics left after selective laser processing. Even a monolayer of left-over organics is enough to degrade the sealing of barrier-encapsulation layers, which will in turn lead to ingress of oxygen or moisture into the fabricated OLED stack. In order to investigate the surface of the laser patterned regions, Time Of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS) technique is used, it provides the chemical composition of the surface even if there is a monolayer organics left after laser processing. The TOF-SIMS spectra are measured for a variety of samples: laser patterned areas without any contamination or change on the surface, laser patterned areas with Reactive Ion Etching (RIE) treatment, laser patterned with  $O_2$  plasma treatment, the pure (un-ablated) PEDOT:PSS surface and pure Silicon Nitride surface. The conclusion of this analysis is that a post RIS treatment is necessary to remove all residues from the thin organic film ablation. Alternatively, the selective thin films patterning has been performed with ultrafast laser system. Picosecond laser pulses are used to selectively pattern PEDOT:PSS and Plexcore (an organic conducting ink from Plextronics) thin films with 355 nm, 532 nm and 1064 nm wavelengths. Eventually, the thin films ablation thresholds are determined and influence of wavelength on patterning is compared.

In the second part of this PhD work, which has been carried out in the framework of European Project “IMPROV”, the major focus

is on selective patterning of OPV layers using a mid-infrared (mid-IR) wavelengths. First, the proof-of-concept for resonant infrared ablation (RIA) has been demonstrated for PolyMethyl Methacrylate (PMMA), as a sample material. Next, hole transport materials and absorber materials of an OPV stack, are patterned using RIA technique employing nanosecond and picosecond laser pulses. The nanosecond experimental set-up is based on a commercial laser at 1064 nm, pumping a singly resonant Optical Parametric Oscillator (OPO) built around a Periodically-Poled Lithium Niobate (PPLN) crystal with several Quasi-Phase Matching (QPM) periods. The laser delivers more than 0.30 W of mid-IR power (at the wavelength of around 3  $\mu\text{m}$ ) at 20 Hz, corresponding to 15  $\mu\text{J}$  pulses. The picosecond laser set-up is based on Optical Parametric Amplification (OPA) in a similar crystal, allowing for a direct comparison between both pulse length regimes. The wavelength of the mid-infrared laser can be tuned to one of the molecular vibrational transitions of the organic material to be ablated. For that reason, the IR absorption spectra of the organic materials used in a typical organic photovoltaic device were characterized in the wavelength region that can be reached by the laser setups. Focus was on three types of materials prototypical for organic solar cells: as a planarization layer (the polymer PEDOT:PSS); as hole transport layer two typical materials that can be used alternatively in OSCs (BPAPF and  $\alpha$ -NPB); and as typical high-efficiency absorber materials (like Heliatek's HDR014 and DCV4T-Et<sub>2</sub>). BPAPF and  $\alpha$ -NPB are widely used as hole transport materials in organic solar cells and organic light-emitting diodes. In a nutshell, the ablation process has been successfully demonstrated for selective thin film patterning, and the influence of the various laser parameters is discussed.

This dissertation work is useful in developing and optimizing the laser process for patterning thin films. Furthermore, a broad range of wavelengths (from ultraviolet to infrared), and different substrates (rigid glass to flexible barrier foil) have been investigated in this study. All these investigations could lead to a robust industrial process for patterning OLED or OPV in R2R manner.