

# Schlussbericht

zum

## BMBF-Projekt

im Rahmen der transnationalen ERA-SPOT-Ausschreibung

### Projekt „FLEX-OPTEC“

“Flexible Organic Photodiodes with Transparent Electrodes fabricated by wet Chemical deposition methods”

#### Teilvorhaben:

- Titel:** Entwicklung von Zinn-dotierten Indiumoxid (ITO) Schichten mit nasschemischen Beschichtungsmethoden auf flexiblen Kunststoffsubstraten für organische Photodioden
- Förderkennzeichen:** 13N9230
- Antragsteller:** Leibniz-Institut für Neue Materialien gem. GmbH (INM)
- Projektleiter:** Prof. Dr. Dr. h.c. Michael Veith
- Berichtszeitraum:** 01.03.2007 – 30.04.2008

## Inhaltsverzeichnis

Der Schlussbericht umfasst gemäß des Musters (Anlage 2 zu Nr. 3.2 BNBest-BMBF 98) je eine kurze (Punkt I) und eine eingehende (Punkt II) Darstellung. Der Erfolgskontrollbericht (Punkt III) und das Berichtsblatt (Punkt IV) werden separat angehängt.

<b>I. Kurzdarstellung</b>	<b>3</b>
1. Aufgabenstellung	3
2. Voraussetzungen, unter denen das Projekt durchgeführt wurde	3
3. Planung und Ablauf des Vorhabens	4
4. Wissenschaftlicher und technischer Stand	4
5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen	5
<b>II. Eingehende Darstellung</b>	<b>6</b>
1. Erzielte Ergebnisse	6
1.1 AP1 Auswahl des Substrats	7
1.1.1 Nanopartikuläre ITO-Schichten auf Glassubstraten	7
1.1.2 Nanopartikuläre ITO-Schichten auf Folien substraten	8
1.1.2.1 ITO Beschichtungen auf PET-Folien	9
1.1.2.2 ITO Beschichtungen auf PEN-Folien	15
1.1.2.3 Vergleich der ITO-Schichten auf PET und PEN-Folien	17
1.1.2.4 Zusammenfassung und Folgerungen der Ergebnisse von AP 1	20
1.2 AP2 Reduzierung des Schichtwiderstands der ITO-Schichten	21
1.3 AP3 Verringern der Rauigkeit der gedruckten ITO-Schichten	26
1.4 AP4 Charakterisierung der ITO-Schichten	30
1.5 AP5 Strukturierung der ITO-Schichten	30
1.6 AP6 Herstellung der organischen Photodioden	31
1.6.1 An den Projektpartner gelieferte ITO-Schichten auf Folie	31
1.6.2 Aufbau der Organischen Photodioden (OPD)	32
1.6.3 Untersuchung der Organischen Photodioden (OPD) mit gedruckten ITO-Schichten als Grundlektrode	33
1.6.3.1 Untersuchung der OPD mit gedruckten ITO-Schichten der Lieferungen 1 und 2	33
1.6.3.2 Untersuchung der OPD mit optimierten ITO-Schichten (Lieferung 4)	36
1.7 AP7 Photodioden mit transparenten ITO –Deckelektroden (Vorversuche)	38
1.8 Literatur	39
2 Eingehende Darstellung der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	40
3 Eingehende Darstellung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	40
4 Eingehende Darstellung des voraussichtlichen Nutzens, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans	40
5 Eingehende Darstellung des während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	41
6 Eingehende Darstellung der erfolgten oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr.6	42

## I. Kurzdarstellung

### 1. Aufgabenstellung

Ziel des Gesamtvorhabens im Rahmen des ERASPOT Projekts „FLEX-OPTEC“ war die Herstellung von organischen Photodioden (OPD) auf flexiblen Substraten wie z.B. Kunststofffolien. Dies sollte durch die Kombination der Kompetenzen von vier europäischen Partnern realisiert werden.

Im Rahmen dieses Gesamtprojekts war das Ziel des INM, Zinn-dotierte Indiumoxid (ITO) Schichten auf flexiblen Kunststoffsubstraten mit nasschemischen Beschichtungsmethoden herzustellen, die für die Verwendung als Elektroden in Photodioden geeignet sind. Als Beschichtungsmethode sollte dabei vorrangig die Drucktechnik (Gravurdruck bzw. Tiefdruck), zur Beschichtung von Vergleichsproben auf Glas die Schleuderbeschichtung verwendet werden.

Teilziele waren hierbei

- die Verringerung des Schichtwiderstandes  $R/sq$  der ITO-Schichten auf Folie ( $R/sq$  kleiner als  $1\text{ k}\Omega/sq$ )
- die Minimierung der Rauigkeit der ITO-Schichten: die Rauigkeit soll so klein wie möglich und zumindest  $R_a < 100\text{ nm}$  sein
- Beibehalten der hohen Transmission der Schichten ( $>78\%$  totale Transmission)
- Herstellung von Photodioden mit ITO-Schichten des INM bei Projektpartner Joanneum Research NMP

### 2. Voraussetzungen, unter denen das Projekt durchgeführt wurde

Das Leibniz-Institut für Neue Materialien (INM) ist ein Forschungs- und Entwicklungsinstitut mit 20 Jahren Erfahrung auf den Gebieten der organisch-anorganischen Komposite, des Sol-Gel-Syntheseverfahrens und der chemischen Nanotechnologie.

Im INM wurde eine neue Methode für das Aufbringen von Zinn-dotierten Indiumoxid (ITO) Schichten bei niedrigen Temperaturen entwickelt, bei der kristalline ITO-Nanopartikel in einem Lösungsmittel dispergiert werden. Nach Zugabe eines Binders und Photostarters kann die Dispersion mit verschiedenen Beschichtungsverfahren wie z.B. Schleuderbeschichtung, Tauchbeschichtung oder Druckverfahren auf verschiedenen Substraten (Glas, Kunststoff, Folien) aufgebracht und der Film durch UV-Behandlung bei niedrigen Temperaturen ( $< 130\text{ }^\circ\text{C}$ ) gehärtet werden [1-8].

Im Rahmen des transnationalen ERA-SPOT Projekts FLEX-OPTEC (“Flexible Organic Photodiodes with Transparent Electrodes fabricated by wet Chemical deposition methods”) hatte das INM die Aufgabe, ITO-Schichten auf Folie herstellen und bzgl. Schichtwiderstand und Rauigkeit weiter zu entwickeln und zu verbessern (siehe oben). Weitere Projektpartner im Rahmen des ERA-SPOT Projekts waren:

- Joanneum Research, Institute for Nanostructured Materials and Photonics (Österreich) (JR-NMP)
- Hueck Folien (Österreich)
- Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS (LCC) (Frankreich)

Die Firma Hueck Folien stellte die Foliensubstrate (Polyethylenterephthalat (PET) und Polyethylenenaphthalat (PEN) Folien) zur Verfügung, auf die im INM die ITO-Schichten mittels Tiefdruckverfahren aufgebracht wurden. Die ITO beschichteten Folien wurden vom

INM an das JR-NMP Institut gesendet und dort als Basiselektrode für organische Photodioden (OPD) verwendet. Das JR-NMP besitzt langjährige Erfahrung in der Entwicklung und Untersuchung organischer Photodioden und anderer elektrooptischer Komponenten. Das Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS (LCC) hatte die Aufgabe, neu entwickelte Farbstoffe für OPD an das JR-NMP zu senden, die dort zur Herstellung von OPD verwendet und getestet wurden.

### 3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Im Rahmen des Teilvorhabens „Entwicklung von Zinn-dotierten Indiumoxid (ITO) Schichten mit nasschemischen Beschichtungsmethoden auf flexiblen Kunststoffsubstraten für organische Photodioden“ sollten zunächst verschiedene Foliensubstrate getestet und das beste geeignete Foliensubstrat gefunden werden. Im Anschluss daran sollte der Schichtwiderstand verbessert und dann die Rauigkeit minimiert werden.

Zu Beginn des Projekts wurden auch ITO-Schichten auf Glassubstraten aufgebracht und diese Schichten zum JR-NMP zur Herstellung von OPD gesandt. Dies wurde als erster Schritt durchgeführt, da das JR-NMP bereits Erfahrungen mit der Herstellung von OPD auf Glas hatte. Die weiteren Versuche wurden auf Folie durchgeführt, da die Herstellung der ITO-Schichten auf Folie das Ziel des Projekts war.

Dabei wurden folgende Meilensteine festgelegt:

M1: Substratauswahl nach folgenden Kriterien:

- Benetzungsverhalten der ITO-Dispersion auf der Folie
- Temperaturstabilität und Rauigkeit der Folie

Vorgesehener Termin: 31.07.2007. Die Entscheidung für ein Substrat wurde während des Meilensteintreffens (Projekttreffen am 16.10.2007 als Meilensteintreffen) endgültig diskutiert und entschieden und im Meilensteinbericht (Abgabe bis 16.11.07, in Absprache mit VDI) festgehalten.

M2: Schichtwiderstand  $R/sq$  von gedruckten ITO-Schichten auf Folie soll so klein wie möglich und kleiner als  $1\text{ k}\Omega/sq$  sein. (Termin: 31.01.2008)

M3: Die Rauigkeit der gedruckten ITO-Schichten auf Folie soll möglichst gering sein. Ziel:  $R_a < 100\text{ nm}$ . (Termin: 28.02.2008)

M4: Organische Photodiode mit gedruckten ITO-Schichten auf Folie als Grundelektrode. (Termin: 31.03.2008)

In Abstimmung mit dem JR-NMP wurden mehrmals ITO beschichtete Folien zur Herstellung von organischen Photodioden (OPD) zum JR-NMP gesandt und dort OPD hergestellt und getestet.

Alle geplanten Meilensteine des INM im Verlauf des Vorhabens wurden erreicht.

### 4. Wissenschaftlicher und technischer Stand

Im Leibniz-Institut für Neue Materialien (INM) wurde eine neue Methode für das Aufbringen von ITO-Schichten bei niedrigen Temperaturen entwickelt [1- 8], bei der kristalline ITO-Nanopartikel in einem Lösungsmittel dispergiert werden. Nach Zugabe eines Binders und eines Photostarters kann die Dispersion mit verschiedenen Beschichtungstechniken wie Schleuder-Beschichtung (Spin-coating), Tauchbeschichtung, Drucken usw. auf ver-

schiedenen Substraten aufgebracht werden und der Film durch UV-Behandlung bei niedrigen Temperaturen ( $< 130\text{ °C}$ ) gehärtet werden. Diese ITO-Schichten können als transparente und leitfähige Schichten für Display-Anwendungen, Photodioden oder für antistatische Beschichtungen auf Glas oder Kunststoff verwendet werden. Die Schichten haben eine hohe Transmission im sichtbaren Bereich ( $> 80\%$ ) und eine niedrige Transmission im infraroten (IR) Bereich. Die Herstellung und die Verwendung der ITO-Nanopartikel ist in einem Patent [1], die Dispersion zur Herstellung der ITO-Schichten in mehreren Veröffentlichungen beschrieben [2-8].

Zur Durchführung des Vorhabens wurde das Patent [1] des INM verwendet.

Zur Literatur- und Patentrecherche wurden die einschlägigen Datenbanken wie CAS-Online Recherche und depatis.net verwendet.

## **5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

Um das Ziel dieses Projektes zu erreichen, war keine Zusammenarbeit mit anderen Stellen als den Projektpartnern des ERA-SPOT Projekts (siehe 2.) geplant und wurde auch nicht durchgeführt.

## **Literatur**

Die in Kapitel I zitierten Literaturstellen sind am Ende von Kapitel II.1, in Kapitel II.1.8, zusammen mit weiteren Literaturstellen aufgeführt.

## II Eingehende Darstellung

### 1. Erzielte Ergebnisse

Ziel des Gesamtvorhabens im Rahmen des ERASPOT Projekts „FLEX-OPTEC“ war die Herstellung von organischen Photodioden (OPD) auf flexiblen Substraten wie z.B. Kunststofffolien. Dies sollte durch die Kombination der Kompetenzen von vier europäischen Partnern realisiert werden.

Im Rahmen dieses Gesamtprojekts war das Ziel des INM, ITO-Schichten auf flexiblen Kunststoffsubstraten mit nasschemischen Beschichtungsmethoden herzustellen, die für die Verwendung als Elektroden in Photodioden geeignet sind. Als Beschichtungsmethode sollte dabei vorrangig die Drucktechnik (Tiefdruck bzw. Gravurdruck), zur Beschichtung von Vergleichsproben auf Glas die Schleuderbeschichtung verwendet werden.

Teilziele waren hierbei

- die Verringerung des Schichtwiderstandes ( $R/sq$  bzw.  $R_{\square}^*$ ) der ITO-Schichten auf Folie ( $R/sq$  kleiner als  $1\text{ k}\Omega/sq$  bzw.  $R_{\square}$  kleiner als  $1\text{ k}\Omega_{\square}$ )\*
- die Minimierung der Rauigkeit der ITO-Schichten: die Rauigkeit soll so klein wie möglich und zumindest  $R_a < 100\text{ nm}$  sein
- Beibehalten der hohen Transmission der Schichten ( $>78\%$  totale Transmission)
- Herstellung von Photodioden mit ITO-Schichten des INM bei Projektpartner Joanneum Research NMP

Diese Aufgaben wurden in einzelnen Arbeitspaketen (AP) bearbeitet, um die Meilensteine (M) zu erreichen:

AP1: Auswahl des Substrats

M1: Substratauswahl nach folgenden Kriterien:

- Benetzungsverhalten der ITO-Dispersion auf der Folie
- Temperaturstabilität und Rauigkeit der Folie

Vorgesehener Termin: M1: 31.07.2007. Die Entscheidung für ein Substrat wurde in Absprache mit VDI während des Meilensteintreffens (Projekttreffen am 16.10.2007 als Meilensteintreffen) endgültig diskutiert und entschieden und im Meilensteinbericht (Abgabe 16.11.07) festgehalten.

AP2: Reduzierung des Schichtwiderstands der ITO-Schichten

M2: Schichtwiderstand  $R/sq$  von gedruckten ITO-Schichten auf Folie soll so klein wie möglich und kleiner als  $1\text{ k}\Omega/sq$  sein. (Termin: 31.01.2008)

---

\* Für den Schichtwiderstand sind in der Literatur verschiedene Kurzbezeichnungen üblich, wie z.B.  $R/sq$ ,  $R_{\square}$ ,  $R/\square$ , entsprechend wird die Einheit mit  $\Omega/sq$ ,  $\Omega_{\square}$ ,  $\Omega/\square$  bezeichnet. Im Verlauf des Vorhabens wurde die Schreibweise in den Berichten, Graphen und Tabellen sowie in den Vorträgen und Veröffentlichungen auf Wunsch von  $R_{\square}$  zu  $R/sq$  (Einheit von  $\Omega_{\square}$  zu  $\Omega/sq$ ) geändert. Da im Schlussbericht Abbildungen von Anfang bis Ende des Vorhabens genutzt werden, ändert sich die Bezeichnung im Laufe des Berichts in den Graphen von  $R_{\square}$  zu  $R/sq$  und die Einheit von  $\Omega_{\square}$  zu  $\Omega/sq$ . Im Text wird einheitlich die Form  $R/sq$  und die Einheit  $\Omega/sq$  verwendet.

AP3: Reduzierung der Rauigkeit der ITO-Schichten

M3: Die Rauigkeit der gedruckten ITO-Schichten auf Folie soll möglichst gering sein.

Ziel:  $R_a < 100$  nm. (Termin: 28.02.2008)

AP4: Charakterisierung der ITO-Schichten

AP5: Strukturierung der ITO-Schichten

AP6: Herstellung der organischen Photodioden

M4: Organische Photodiode mit gedruckten ITO-Schichten auf Folie als Grundelektrode. (Termin: 31.03.2008)

AP7: Photodioden mit transparenten ITO –Deckelektroden (Vorversuche)

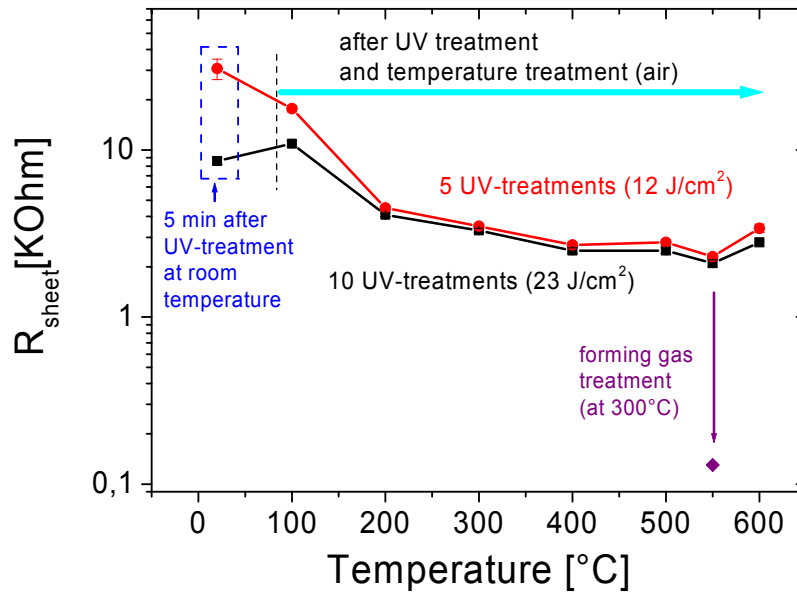
### **1.1 AP1: Auswahl des Substrats**

Zur Herstellung der Beschichtungs-Dispersion wurde eine nanopartikuläre ITO-Dispersion mit ITO-Nanopartikeln unter Verwendung eines Oberflächen-Modifikators in einem organischen Lösungsmittel (z.B. Alkohol) hergestellt. Diese Dispersion wurde mit einem anorganisch-organischen Binder (MPTS: 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane), einem Photostarter (Irgacure 819) und einem Lösungsmittel (1-Propanol) vermischt.

Es wurden für erste Versuche Glassubstrate, für die weiteren Versuche Foliensubstrate verwendet.

#### **1.1.1 Nanopartikuläre ITO-Schichten auf Glassubstraten**

Die nanopartikulären ITO-Schichten wurden mit einer ITO-Beschichtungsdispersion mit einem ITO-Gehalt von 40 Gew.% mittels Spin-Coating auf Borofloat-Glassubstraten (Größe 5 cm x 5 cm) aufgebracht. Die Schichten wurden mittels UV-Belichtung ausgehärtet (IR-UV-Trockner Fa. Beltron, siehe Abbildung 3) und anschließend bei verschiedenen Temperaturen nachbehandelt, um den Einfluss der Temperatur bei der Nachbehandlung zu untersuchen. Der Schichtwiderstand wurde mittels Vierpunktmessung (Model RT-70, RG-7S. Napson Corporation) gemessen. Nach der UV-Härtung (10 UV-Härtungs-Durchläufe, Belichtungsenergie  $23 \text{ J/cm}^2$ ) wurde ein Schichtwiderstand (R/sq) von  $8,6 \text{ k}\Omega/\text{sq}$  erreicht (Probe ITO1). Durch anschließendes Ausheizen der Schicht bei  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  (1 h) konnte R/sq auf  $2,1 \text{ k}\Omega/\text{sq}$  gesenkt werden (Probe ITO2). Nach zusätzlicher thermischer Behandlung unter reduzierenden Bedingungen unter Formiergas ( $\text{N}_2/ 5\text{vol}\% \text{ H}_2$ ) bei  $300^\circ\text{C}$  (1 h) konnte der Schichtwiderstand der Schichten auf  $0,13 \text{ k}\Omega/\text{sq}$  gesenkt werden (Probe ITO3) (siehe Abbildung 1).



**Abbildung 1:** Einfluss der Temperatur- und Formiergasbehandlung von ITO-Schichten auf Borofloatglas-Substraten auf den Schichtwiderstand.

Diese ITO-Schichten auf Glas (Proben ITO1, ITO2, ITO3) wurden zum JR-NMP gesandt und dort zur Herstellung von organischen Photodioden (OPD) verwendet. Die OPD wurden mit den ITO-Schichten auf Glas als Basiselektrode hergestellt und zeigten einen Photoeffekt. Diese Versuche mit ITO-Schichten auf Glas sollten als erster Schritt durchgeführt werden, da das JR-NMP bereits Erfahrungen mit der Herstellung von OPD auf Glas hatte. Die weiteren Versuche wurden auf Folie durchgeführt, da dies das Hauptziel des Projekts war.

### 1.1.2 Nanopartikuläre ITO-Schichten auf Foliensubstraten

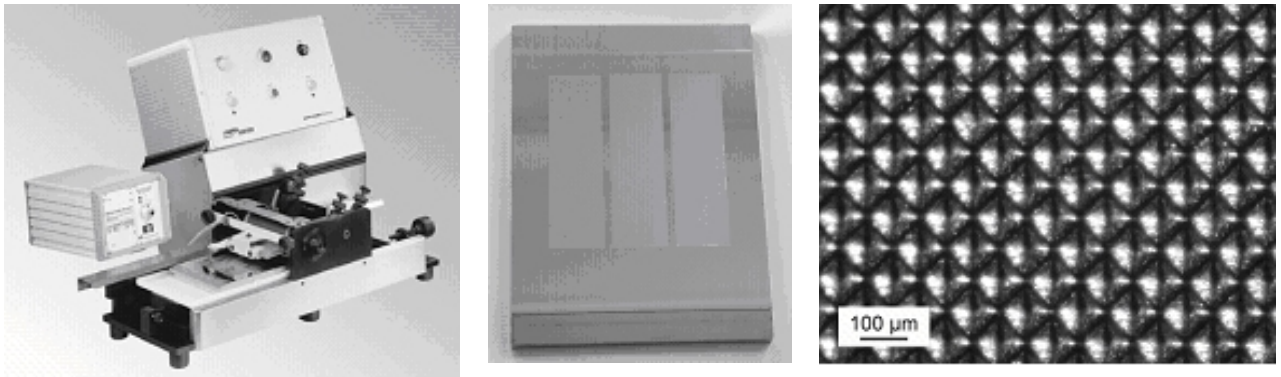
Es wurden verschiedene thermisch stabilisierte PET-Folien (siehe Tabelle 1) sowie eine Art von thermostabilsierter PEN-Folie eingesetzt und beschichtet:

- a) PET-Folien: Kemafoil TSL (75  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$ ), MTSL DY, HSPL20 (von Coveme, Italien) und Melinex ST505 (DuPont Teijin Films).
- b) PEN-Folien: Teonex Q65FA (125  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$ ) (DuPont Teijin Films).

Dabei wurden die PEN-Folien und die PET Kemafoil TSL (75  $\mu\text{m}$  Dicke) von dem Projektpartner Firma Hueck Folien zur Verfügung gestellt.

Die Folien wurden mit einer Gravurdruckmaschine (Labratester, Fa. Schläfli, Schweiz) beschichtet, wobei Druckplatten mit verschiedenen Liniendichten eingesetzt wurden (siehe Abbildung 2). Anschließend wurden die ITO beschichteten Folien mit UV-Licht belichtet und gehärtet. Dieser Schritt wurde mit einem Beltron IR/UV-Trockner durchgeführt (Abbildung 3).





**Abbildung 2:** Gravurdruckmaschine für Labormaßstab (Labratester, Fa. Schläfli) (links), Druckplatte mit 110, 160 und 210 l/cm (Mitte), Vergrößerung der Druckplatte (rechts).



**Abbildung 3:** IR/UV-Trockner (Beltron)

### 1.1.2.1 ITO Beschichtungen auf PET-Folien:

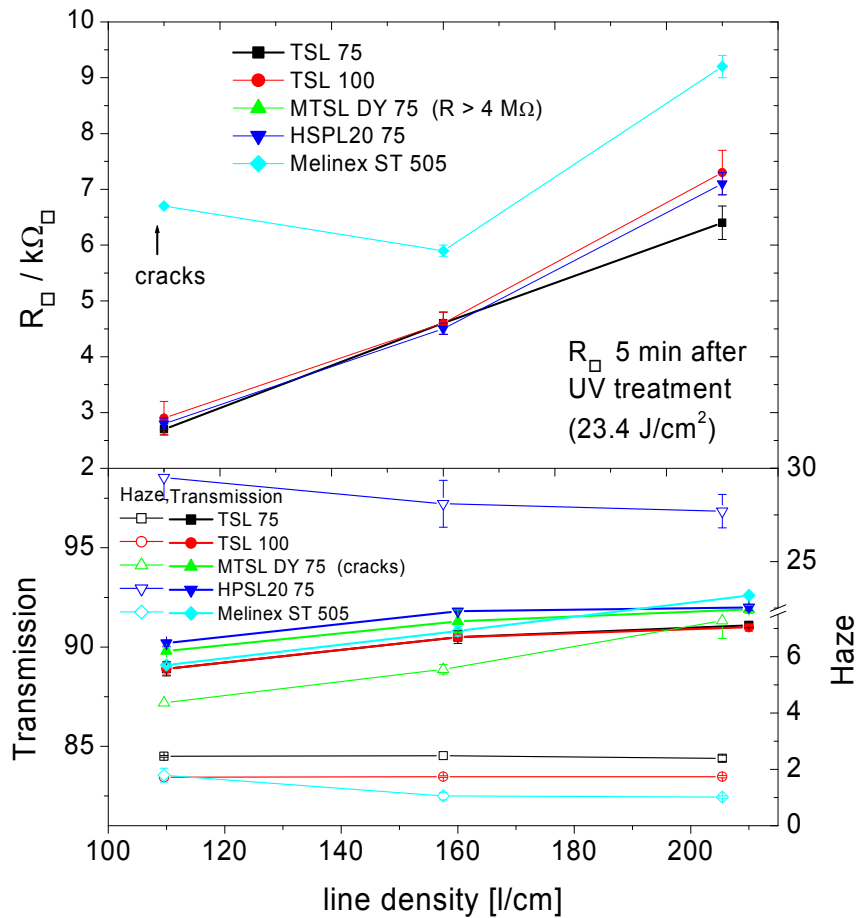
Die Eigenschaften der verwendeten PET-Folien sind in Tabelle 1 zusammengefasst:

**Tabelle 1:** Eigenschaften der verwendeten PET-Folien (MD = machine direction, TD = transverse direction)

Name	Kemafoil TSL		Kemafoil MTSL DY	Kemafoil HSPL20	Melinex ST 505
Dicke (µm)	75	100	75	75	100
Firma	Coveme	Coveme	Coveme	Coveme	DuPont Teijin Films
Schrumpf (150°C für 30 min) (ASTM D 1204)	< 0,3 % (Hueck)	MD < 0,2 % TD < 0,2 %	MD 0,2 % TD 0,1 %	MD < 0,3 % TD < 0,2 %	MD 0,10 % TD 0,03 %
Haze (%)	2,5	1,7	2,8	46	0,6
Totale Transmission (%)	90	90	94	92	93
Beschichtung	keine Beschichtung	keine Beschichtung	Beide Seiten beschichtet für bessere Adhesion	keine Beschichtung	Beide Seiten beschichtet für bessere Adhesion

Die Folien wurden mit der gleichen ITO-Beschichtungs-Dispersion (ITO-Druckdispersion) mit einem ITO- Gehalt von 49,5 Gew.% gedruckt und anschließend mit UV-Licht belichtet (Beltron, Energie: 23,4 J/cm<sup>2</sup>). Die Schichtwiderstände R/sq der ITO-Schichten (5 min nach der Herstellung mittels Vierpunktmessung (Model RT-70, RG-7S. Napson Corporation) gemessen), sowie die totale Transmission und die Trübung (Haze) sind in Abbildung 4 für die verschiedenen Liniendichten der Druckplatte (siehe Abbildung 2) aufgezeigt. Die totale Transmission und die Trübung (Haze) wurden in Anlehnung an die ASTM D1003 mit einer Ulbrichtkugel (Haze Gard plus, Byk Gardner) gemessen. Man erkennt deutlich:

- Der Schichtwiderstand nimmt mit zunehmender Liniendichte zu. Dies ist auf die Abnahme der Schichtdicke der gedruckten ITO-Schichten mit zunehmender Liniendichte zurückzuführen.
- Die Benetzung der ITO-Druckdispersion ist auf fast allen Folien gut, eine Ausnahme bildet die MTSL DY Folie. Auf dieser Folie ist die Benetzung schlecht, was zu sehr hohen Widerständen (> 4 MΩ) und hohen Haze-Werten (> 4 %) führt.
- Die Schichtwiderstände auf den beiden TSL Folien (75 und 100 μm Dicke) und auf der HPSL20 Folie sind ähnlich groß, wobei der Haze-Wert der trüben HPSL20 Folie zwar durch die Beschichtung mit ITO von 46 % auf 28 % gesenkt wird, aber für die Anwendung in OPD noch zu hoch ist.
- Die niedrigsten R/sq-Werte werden mit R/sq = 2.7 kΩ/sq für die TSL Folie von Coveme (75 μm Dicke) mit einer Liniendichte von 110 l/cm (Haze: 2.5%, T: 89 %) erreicht.
- Für ITO-Schichten auf Melinex ST505 Folien (DuPont Teijin Films) wird ein höherer R/sq Wert von 6.7 kΩ/sq erreicht, was auf die Bildung von Rissen zurückzuführen ist.



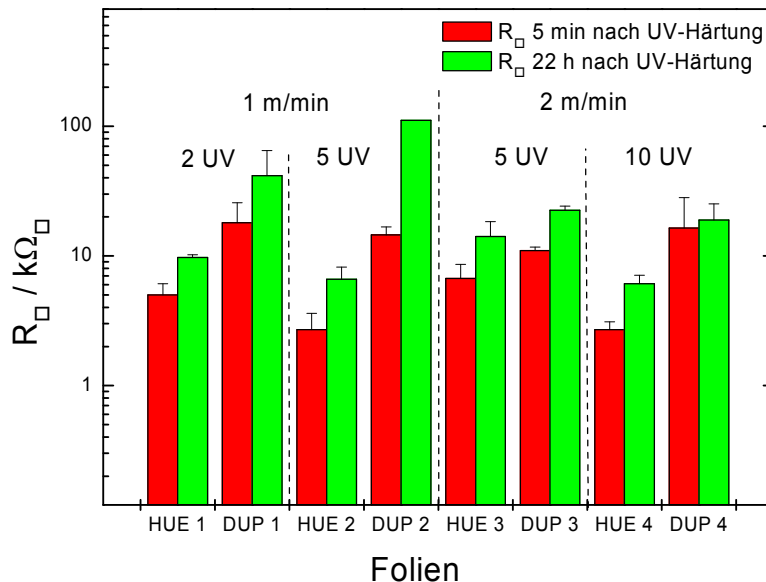
**Abbildung 4:** Schichtwiderstände  $R_{\square}$  (5 min nach der UV-Belichtung) sowie die totale Transmission und die Trübung (Haze) der ITO-Schichten, gedruckt mit verschiedenen Liniendichten der Druckplatte (siehe Abbildung 2).

Die Melinex ST505 Folie und die beste PET-Folie Kemafoil TSL von Coveme (75  $\mu\text{m}$  Dicke) wurden genauer bzgl. ihrer Eignung untersucht und verglichen: Da die ITO-Schichten auf der Melinex ST505 Folie nach 10 Belichtungsdurchläufen mit 1 m/min (Energie:  $23,4 \text{ J/cm}^2$ ) Risse aufzeigten, wurden die Schichtwiderstände der ITO-Schichten auf dieser Folie und zum Vergleich auch die der Folie Kemafoil TSL von Coveme (75  $\mu\text{m}$  Dicke) nach Belichtung mit höherer Durchlaufgeschwindigkeit und geringerer Belichtungsenergie untersucht (siehe Abbildung 5). Mit zunehmender Durchlaufgeschwindigkeit nimmt nicht nur die Belichtungsenergie, sondern auch die thermische Belastung für die Folie während des Belichtungsprozesses ab. Eine zu starke Erwärmung der Folie beim Belichtungsprozess kann zu Verformungen der Folie führen, was wiederum zum Reißen der ITO-Beschichtung und einem dadurch bedingten Anstieg des Schichtwiderstandes führen kann. Zur Verringerung der Temperaturbelastung der Folien wurden nicht nur Versuche mit 1 m/min sondern auch mit 2 m/min durchgeführt und die Anzahl der Durchläufe entsprechend erhöht, um die Belichtungsenergie konstant zu halten. Je nach Durchlaufgeschwindigkeit und Zahl der

Durchläufe bei der Belichtung (Beltron) ergeben sich unterschiedliche Belichtungsenergien. Folgende Geschwindigkeiten und Energien wurden eingesetzt:

1 m/min	2 UV-Durchläufe :	4,7 J/cm <sup>2</sup>
	5 UV-Durchläufe :	11,7 J/cm <sup>2</sup>
2 m/min	5 UV-Durchläufe :	6.4 J/cm <sup>2</sup>
	10 UV-Durchläufe :	12,8 J/cm <sup>2</sup>

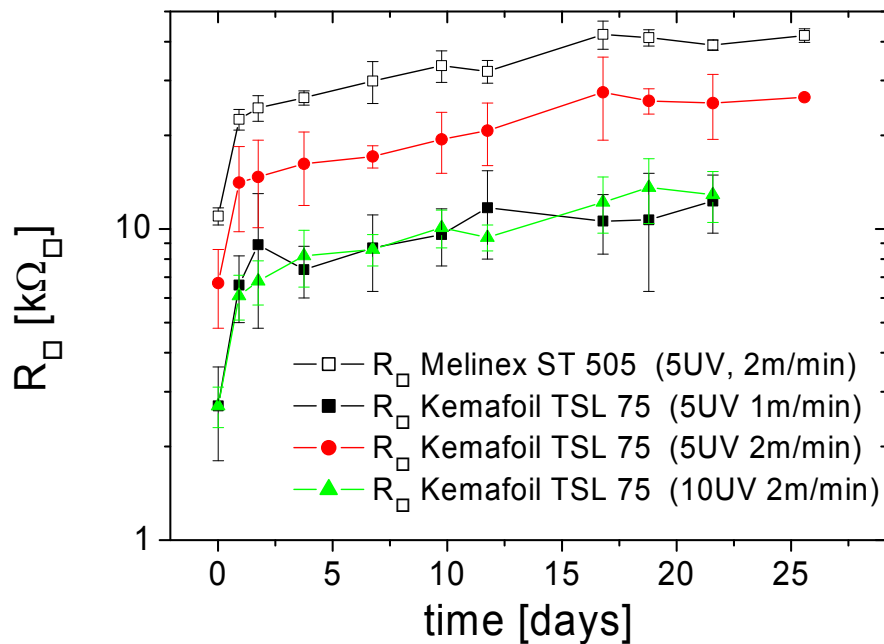
Die Schichtwiderstände (gemessen 5 min und 22 h nach der letzten UV-Härtung) sind in Abbildung 5 dargestellt. Man erkennt, dass für alle Belichtungsenergien und unabhängig von der Lagerungszeit an Luft der Schichtwiderstand der ITO-Schichten auf Kemafoil TSL Folie (75 µm dick, HUE genannt) niedriger ist als auf Melinex ST505-Folie (100 µm thick, DuPont Teijin Films, DUP genannt). Die Zunahme des Schichtwiderstandes bei Lagerung an Luft ist auf die Oxidation der ITO-Schichten an Luft zurückzuführen, da bei Lagerung im Vakuum oder unter Stickstoff-Atmosphäre der Widerstand nicht bzw. nur wenig ansteigt.



**Abbildung 5:** Schichtwiderstände  $R_{\square}$  (5 min und 22 h nach der letzten UV-Belichtung) von gedruckten ITO-Schichten auf Kemafoil TSL Folie (75 µm dick, HUE genannt) und Melinex ST505 (100 µm dick, DuPont Teijin Films, DUP genannt) ausgehärtet mit verschiedenen UV-Belichtungsenergien (siehe Text).

Die Abhängigkeit des ITO-Schichtwiderstandes von der Zeit bei Lagerung an Luft ist in Abbildung 6 für beide Folien dargestellt. Der Schichtwiderstand aller ITO-Schichten nimmt zunächst (in den ersten 20 h) stark und später langsamer zu. Die Unterschiede der Schichtwiderstände bleiben auch nach längerer Lagerungszeit erhalten. So ist  $R/sq$  von ITO-Schichten auf Melinex ST 505 Folie auch nach längerer Lagerungszeit immer noch höher als der  $R/sq$  Wert auf der TSL-Folie bei gleicher Belichtungsenergie. Man erkennt auch, dass bei

gleicher Belichtungsenergie die  $R_{\square}$ -Werte vergleichbar groß sind, unabhängig von der Lagerungszeit (5 UV-Durchläufe mit 1 m/min und 10 UV-Durchläufe mit 2 m/min).



**Abbildung 6:** Schichtwiderstände  $R_{\square}$  von gedruckten ITO-Schichten auf Kemafoil TSL Folie (75  $\mu\text{m}$  dick) und Melinex ST505 (100  $\mu\text{m}$  thick), ausgehärtet mit verschiedenen UV-Belichtungsenergien als Funktion der Lagerungszeit an Luft (siehe Text).

Die Ergebnisse zeigen, dass von den ITO-Schichten auf verschiedenen PET-Folien-substraten die ITO-Schichten auf der Kemafoil TSL-Folie (75  $\mu\text{m}$  Dicke) den niedrigsten Schichtwiderstand haben, bei niedrigem Haze (2,5 %) und hohen Transmissionswerten (89 %).

Daher wurde diese PET-Folie für die weitere Optimierung und Untersuchung der ITO-Schichten ausgewählt und zum Projektpartner (JR-NMP: Joanneum Research, Institut für Nanostrukturierte Materialien und Photonik, Weiz, Österreich) zum Bau von organischen Photodioden (OPD) versandt. Der Schichtwiderstand konnte durch Nachbehandlung der ITO-Schichten im Vakuum bzw. unter Formiergas (FG,  $\text{N}_2/\text{H}_2$ : 95/5) bei 100°C bis 120°C von 2,0 – 2,4 k $\Omega/\text{sq}$  auf 1,5 – 1,8 k $\Omega/\text{sq}$  deutlich abgesenkt werden (siehe Tabelle 2). Da die Vakuumbehandlung und die FG-Behandlung erst am nächsten Tag durchgeführt werden konnte, war der Schichtwiderstand der Proben vor der Nachbehandlung angestiegen (siehe Abbildung 6) und konnte durch die Nachbehandlung wieder abgesenkt werden. Mit reduzierender Atmosphäre wurden niedrigere Widerstände als unter Vakuum erzielt. Der erhöhte Haze-Wert nach FG-Behandlung ist darauf zurückzuführen, dass der FG-Ofen bei Einstellung 120 °C eine höhere Temperatur von bis zu 140 °C erreicht und dies zu einer Trübung der PET-Folie führt. Durch Lagerung an Luft nimmt auch der Widerstand der

nachbehandelten Proben wieder zu, ist aber deutlich niedriger als der R/sq der nicht nachbehandelten Proben bei gleicher Lagerungszeit (siehe R/sq<sup>ST10</sup>-Wert).

**Tabelle 2:** Schichtwiderstände R/sq (5 min nach der UV-Belichtung bzw. nach Formiergas- bzw. Vakuum-Behandlung, wobei die Abkühlung unter Stickstoff-Atmosphäre bzw. im Vakuum erfolgte) und R/sq<sup>ST10</sup> (R/sq nach 10-wöchiger Lagerung der Schichten an Luft, verpackt in Klarsichthüllen) sowie die totale Transmission und die Trübung (Haze) der ITO-Schichten, gedruckt mit Liniendichte 100 l/cm (siehe Abbildung 2).

Behandlung	R/sq kΩ/sq	Haze %	Totale Transmission %	R/sq <sup>ST10</sup> kΩ/sq
5 min nach UV Belichtung (23,4 J/cm <sup>2</sup> )	2,0 – 2,4*	2,7	88 - 89	11 - 12
Nach Formiergas- behandlung bei 120°C	1,5 – 1,8	8 - 9	88 - 89	4,1
nach Vakuum-Behand- lung bei 120°C	2,5 -3,0	3,5	88 - 89	6

Dem Projektpartner wurden ITO-Schichten nach UV-Belichtung sowie nach Vakuum- und Formiergasbehandlung für den Bau der OPD zugesandt (siehe Tabelle 2). Eine genaue Auflistung der Proben ist in Tabelle 3 aufgeführt. Dabei wurden 2 verschiedene Druckplatten mit verschiedenen Liniendichten (#) verwendet (siehe Abbildung 2).

**Tabelle 3:** Bezeichnung, Schichtwiderstände und Art der UV- und Nachbehandlung der ITO-beschichteten PET-Folien, die zum Projektpartner NMP zum Bau der OPD gesandt wurden (Liniendichte: #)

Bezeichnung	Platte	R/sq / kΩ/sq	Behandlung
HA 3 HA 4	A	# 100: 2,2 ± 0,1	8 x UV 1m/min
HA 5	A	#100: 1,8 ± 0,1	wie HA3, danach FG-Behandlung 100°C
HA 7 HA 8	A	#100: 2,5 ± 0,7 #100: 2,6 ± 0,2	wie HA3, danach Vakuum-Behandlung 120°C (HA 7: 1,5 h, HA 8 1 h)
HB 3 HB 4	B	#210: 6,1 ± 0,1 #160: 3,7 ± 0,1 #110: 2,0 ± 0,1	10 x UV 1m/min
HB 7	B	#110: 1,5 ± 0,1	wie HB3, danach FG-Behandlung 100°C
HB 9	B	#110: 1,5 ± 0,1	wie HB3, danach FG-Behandlung 120°C
HB 5	B	#210: 8,0 ± 0,6 #160: 4,9 ± 0,5 #110: 3,0 ± 0,3	wie HB3, danach Vakuum-Behandlung 120°C (1,5 h)

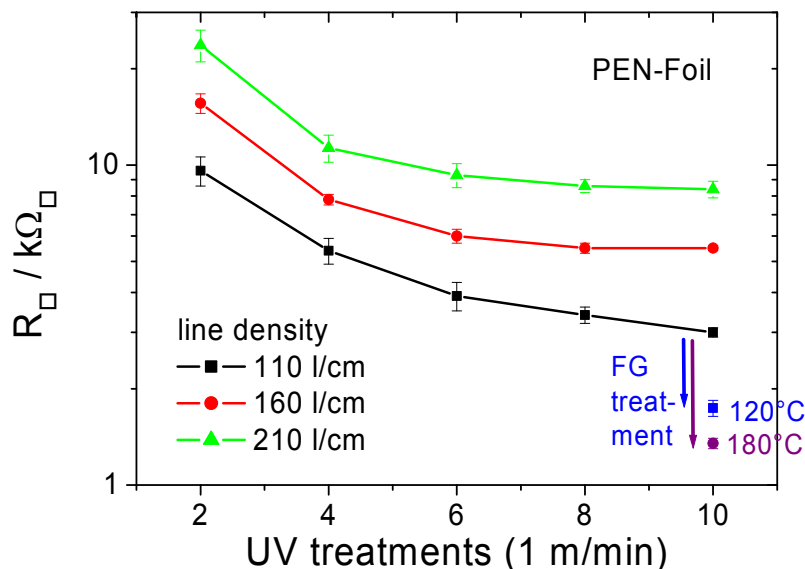
### 1.1.2.2 ITO Beschichtungen auf PEN-Folien:

Als PEN-Folie wurde die thermisch stabilisierte Teonex Q65FA Folie (125  $\mu\text{m}$  dick, DuPont Teijin Films) verwendet. Zur Beschichtung wurde die gleiche ITO-Druckpaste wie zur Beschichtung der PET-Folien verwendet. Die Druck- und Belichtungsbedingungen wurden ebenfalls gleich gewählt (1 m/min, 8 bis 10 UV-Durchläufe, 1 Durchlauf mit 1m/min entspricht einer Belichtungsenergie von 2,34 J/cm<sup>2</sup>).

Die Formiergas (FG)- und Vakuum-Behandlungen wurden 1 – 2 Tage nach der UV-Belichtung bei 120 °C und, wegen der höheren Temperaturstabilität der PEN-Folie, auch bei 180 °C durchgeführt.

Der Schichtwiderstand der ITO-Schichten nimmt (ebenso wie bei den PET-Folien) mit zunehmender UV-Belichtung ab, bis auf 3 k $\Omega$ /sq, 5,5 k $\Omega$ /sq und 8.4 k $\Omega$ /sq nach 10 UV-Härtungs-Durchläufen im IR-UV-Trockner (23,4 J/cm<sup>2</sup>) für die Liniendichten 110, 160 und 210 Linien/cm (siehe Abbildung 7). Die Schichtdicke der ITO-Schichten, die mit einem Ellipsometer (Spektral-Ellipsometer ESM-300, J.A. Woollam Co. Inc) bestimmt wurde, nimmt mit zunehmender Liniendichte ab und beträgt 710 nm, 470 nm und 330 nm für die Liniendichten 110, 160 und 210 Linien/cm.

Der Schichtwiderstand kann durch FG-Behandlung deutlich gesenkt werden. Auch durch Erhitzen im Vakuum kann der Schichtwiderstand abgesenkt werden (siehe Abbildung 7 und Tabelle 4), wobei der Schichtwiderstand der Proben vor der Nachbehandlung angestiegen war.



**Abbildung 7:** Schichtwiderstände ( $R_{\square}$ ) von gedruckten ITO-Schichten auf PEN-Folie (Teonex Q65FA Folie (125  $\mu\text{m}$  dick, DuPont Teijin Films)), als Funktion der UV-Belichtungsenergien (pro UV-Durchlauf mit 1 m/min: 2,34 J/cm<sup>2</sup>), sowie nach Formiergasbehandlung bei 120°C bzw. 180°C.

Die Schichtwiderstände R/sq nach 10 UV-Durchläufen (23,4 J/cm<sup>2</sup>), die Trübung (Haze) und die totale Transmission, sowie die R/sq Werte nach der Lagerung an Luft sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Der erhöhte Haze-Wert nach FG-Behandlung bei 180 °C ist darauf zurückzuführen, dass der FG-Ofen bei der Einstellung 180 °C eine reale Temperatur von bis zu 200 °C erreicht, was zu einer Trübung der PEN-Folie führt.

**Tabelle 4:** Schichtwiderstände R/sq (5 min nach der UV-Belichtung bzw. nach Formiergas- bzw. Vakuum-Behandlung, wobei die Abkühlung unter Stickstoff-Atmosphäre bzw. im Vakuum erfolgte) und R/sq<sup>ST3</sup> (R/sq nach 3-wöchiger Lagerung der Schichten an Luft, verpackt in Klarsichthüllen) sowie die totale Transmission und die Trübung (Haze) der ITO-Schichten, gedruckt mit Liniendichte 110 l/cm (siehe Abbildung 2).

Behandlung	R/sq kΩ/sq	Haze %	Totale Transmission %	R/sq <sup>ST3</sup> kΩ/sq
5 min nach UV Belichtung (23,4 J/cm <sup>2</sup> )	3.0	0.7	89	25.0
Nach Formiergas- behandlung bei 120°C	1.7	1.4	89	4.3
Nach Formiergas- behandlung bei 180°C	1.3	9.8	88	2.9
nach Vakuum-Behand- lung bei 120°C	3.1	1.0	89	6.0
nach Vakuum-Behand- lung bei 180°C	1.8	2.8	90	4.6

Dem Projektpartner JR-NMP wurden ITO-Schichten nach UV-Belichtung sowie nach Vakuum- und Formiergasbehandlung bei 120 °C sowie nach 180 °C für den Bau der OPD zugesandt (siehe Tabelle 4). Eine genaue Auflistung der versandten Proben (AP5) ist in Tabelle 5 aufgeführt. Dabei wurden Druckplatten mit verschiedenen Liniendichten (#) verwendet (siehe Abbildung 2).



**Tabelle 5:** Bezeichnung, Schichtwiderstände, Liniendichte (#) und Art der UV- und Nachbehandlung der ITO-beschichteten PEN-Folien, die zum Projektpartner JR-NMP zur Fertigung der OPD gesandt wurden.

Bezeichnung	Platte	R/sq / kΩ/sq	Behandlung
PEN 1	B	#210: 9,4 ± 0,4 #160: 5,6 ± 0,1 #110: 3,0 ± 0,1	9 x UV 1 m/min (Druckdatum und Härtung (UV-Belichtung): 03.09.07, 9 x UV: 12.00 Uhr)
PEN 2	B	#210: 10,2 ± 1,0 #160: 6,2 ± 0,4 #110: 3,1 ± 0,2	9 x UV 1 m/min, danach Vakuum-Behandlung 120°C, 1 h (05.09.07, Abkühlen bis 06.09.07 im Vakuum)
PEN 3	B	#110: 1,74 ± 0,09	9 x UV 1 m/min, danach FG-Behandlung 100°C, 1 h (05.09.07, Abkühlen bis 06.09.07 unter N <sub>2</sub> )
PEN 5	B	#210: 4,59 ± 0,23 #160: 3,19 ± 0,10 #110: 1,82 ± 0,01	9 x UV 1 m/min, danach Vakuum-Behandlung 180°C, 1 h (04.09.07, Abkühlen bis 05.09.07 im Vakuum)
PEN 6	B	#110: 1,34 ± 0,05	9 x UV 1 m/min, danach FG-Behandlung 180°C, 1 h (04.09.07 Abkühlen bis 05.09.07 unter N <sub>2</sub> )
PEN 7	B	#210: 9,4 ± 1,4 #160: 5,9 ± 0,7 #110: 3,3 ± 0,5	10 x UV 1 m/min (06.09.07, 10 x UV: 12.00 Uhr)

### 1.1.2.3 Vergleich der ITO-Schichten auf PET- und PEN-Folien

Zum Vergleich der PET- und PEN-Folien werden von den verschiedenen beschichteten PET-Folien nur die Kemafoil TSL-Folie (75 µm Dicke) herangezogen, da mit dieser der niedrigste Schichtwiderstand bei geringem Haze und hoher Transmission erzielt wurde (siehe 1.1.2.1).

Ein Vergleich der ITO-Schichten auf PET-Folie (Kemafoil TSL-Folie (75 µm Dicke)) und der untersuchten PEN-Folie (Teonex Q65FA Folie, 125 µm dick, DuPont Teijin Films) (siehe Tabellen 2 und 4) zeigt:

- Die Schichtwiderstände R/sq der ITO-Schichten auf PET- und PEN-Folie sind nach der UV-Belichtung etwas niedriger auf PET-Folie und sind ähnlich nach FG- und Vakuum-Behandlung (bei gleicher Temperatur).
- Die Zunahme der Trübung (Haze) ist bei 120 °C für PEN-Folien geringer, was auf die höhere Temperaturstabilität der PEN-Folie zurückzuführen ist.
- PEN-Folien haben im Gegensatz zu PET-Folien den Vorteil (+) der höheren Temperaturstabilität (PEN: bis ca. 200 °C, thermisch stabilisiertes PET: bis ca. 120 °C). Dadurch können durch Verwendung höherer Temperaturen bei der FG-Behandlung niedrigere Schichtwiderstände erzielt werden.

- PEN-Folien haben den Nachteil (-) eines deutlich höheren Preises (zum Vergleich: thermostabilisiertes PET: 8-12 €/kg, thermostabilisiertes PEN: 80 €/kg).

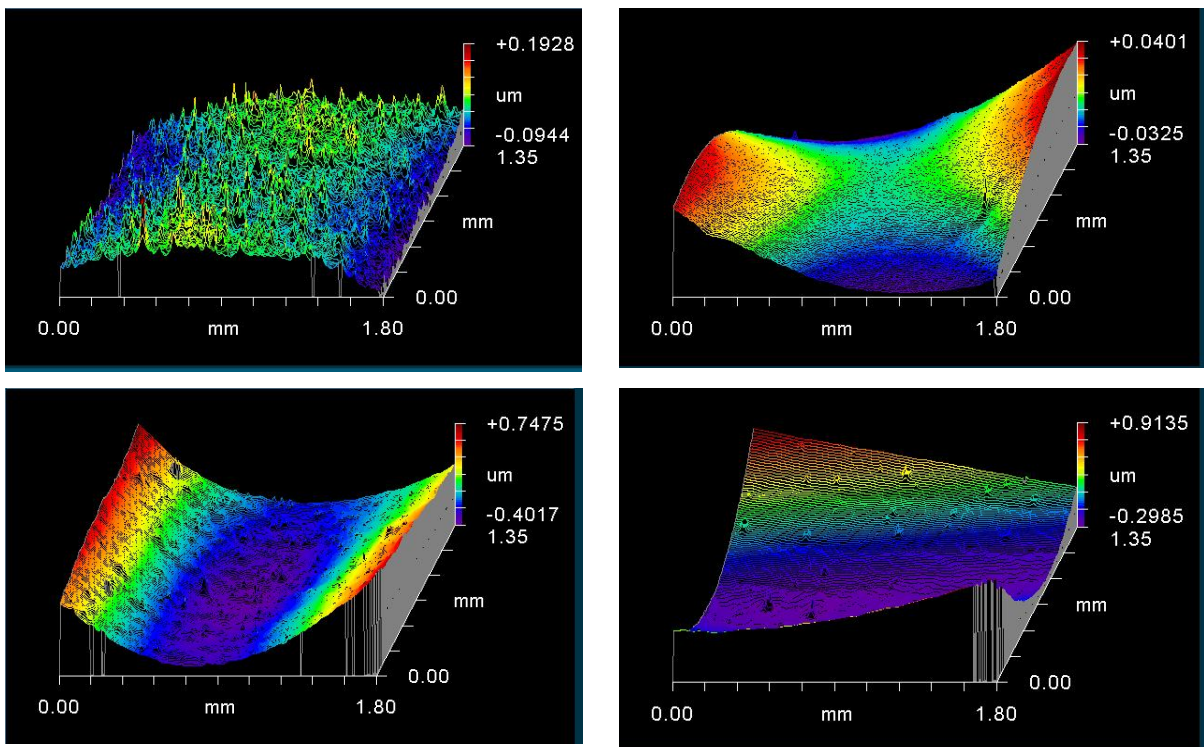
Für den Meilenstein M1 war die Substratauswahl nach folgenden Kriterien geplant:

- Benetzungsverhalten der ITO-Dispersion auf der Folie
- Temperaturstabilität und Rauigkeit der Folie

Das Benetzungsverhalten war bei allen Folien (mit Ausnahme der MTSL-DY Folie) sehr gut (siehe 1.2.1). Daher wird als weiteres Auswahlkriterium der Schichtwiderstand verwendet.

Die Schichtwiderstände der ITO-Schichten auf PET- und PEN-Folie sind ähnlich (siehe 1.2.1 und 1.2.2). Die Temperaturstabilität der PEN-Folie ist höher (bis 200°C), so dass bei Formiergasbehandlung bei höheren Temperaturen (180 °C) niedrigere Schichtwiderstände erzielt werden können und die Trübung der Folie bei 120 °C FG-Behandlung geringer ist.

Die Rauigkeit der PET-Folie (Kemafoil TSL-Folie (75 µm Dicke)) und der PEN-Folie ohne und mit ITO-Beschichtung wurde mit einem Weisslichtinterferometer (kurz: WLI, Newview 5000, Zygo) untersucht. Die dreidimensionalen Aufnahmen sind in Abbildung 8 dargestellt.



**Abbildung 8:** Aufnahmen der PET-Folie (links, Kemafoil TSL-Folie, 75 µm Dicke) und der PEN-Folie (rechts) ohne (oben) bzw. mit ITO-Beschichtung (unten) (#110 l/cm unten) hergestellt mit einem Weißlichtinterferometer.

Man erkennt in Abbildung 8, dass die PET-Folie (oben links) wesentlich rauer als die PEN-Folie (oben rechts) ist. Dies wird auch durch die Rauheitsmessungen mit dem WLI bestätigt. Die Rauheitswerte und PV-Werte (peak/valley) sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Die unbeschichtete PET-Folie hat eine Rauheit von 16 nm (Ra-Wert), während die PEN-Folie mit einer Rauheit von 1 nm sehr glatt ist. Der PV-Wert (peak/valley) zeigt einen noch deutlicheren Unterschied von 80 nm für die PET- und 3,6 nm für die PEN-Folie.

**Tabelle 6:** Die Rauheitswerte (Ra und RMS) und PV-Werte (peak/valley) der PET-Folie (Kemafoil TSL-Folie, 75 µm Dicke) und der PEN-Folie ohne bzw. mit ITO-Beschichtung (#110 l/cm unten), gemessen mit einem Weißlichtinterferometer.

Folie	PET	PEN	PET/ITO	PEN/ITO
<b>Ra (nm)</b>	16	1	39	85
<b>RMS (nm)</b>	21	1	49	98
<b>PV (nm)</b>	80	3,6	133	123

Die ITO-beschichteten PET- und PEN-Folien zeigen dagegen ähnliche Rauheit. Die Rauheiten betragen 39 nm für ITO auf PET und 85 nm für ITO auf PEN-Folie, die PV-Werte sind mit 133 nm und 123 nm ähnlich. Auch die Topographie der ITO-beschichteten PET- und PEN-Folien ist ähnlich (siehe Abbildung 8), obwohl die Substratfolien stark unterschiedliche Rauheit und Topographie zeigen. Abbildung 8 zeigt, dass mit der ca. 700 nm dicken ITO-Schicht die Rauheit der PET-Folie überdeckt wird und so bei ITO-beschichteten PET- und PEN-Folien hauptsächlich die Rauheit der ITO-Schicht zu sehen ist. Die Rauheit der ITO-Schicht soll im Rahmen des Projekts weiter abgesenkt werden, da eine hohe Rauheit Kurzschlüsse in den OPD verursachen kann (siehe AP 3).

Die betrachtete Fläche ist sehr wichtig für die Rauheitsuntersuchungen, wie der Vergleich mit AFM-Messungen zeigt: Mit AFM-Aufnahmen wurde eine Rauheit der ITO-Schichten auf PET-Folie und auf PEN-Folie von ca. 5 nm (RMS) gemessen. Bei AFM-Messungen wird eine kleinere Fläche betrachtet, so dass die Werte nicht vergleichbar sind mit denen der WLI-Messungen. Man sieht aber auch hier, dass die Rauheit der ITO-Beschichtung auf beiden Substraten gleich ist. Durch Aufbringen einer PEDOT/PSS Schicht auf der ITO-Schicht (siehe 1.3) konnte die Rauheit (gemessen mit AFM) auf 1,7 nm gesenkt werden.

Die Rauheitsuntersuchungen zeigen, dass die Rauheit der Substratfolie zwar unterschiedlich ist, durch die relativ dicke ITO-Schicht (700 nm) aber hauptsächlich die vom Substrat unabhängige Rauheit der ITO-Schicht von Bedeutung ist.

Aufgrund der ähnlichen Schichtwiderstände und ähnlichen Rauheit der ITO-Schichten auf beiden Substraten und dem deutlich höheren Preis der PEN-Folie fällt die Entscheidung für weitere Untersuchungen vorerst auf die PET-Folie. Mit der PET-Folie sollen alle weiteren

Modifizierungen der ITO-Paste zur Absenkung des Schichtwiderstandes und zur Verringerung der Rauigkeit der ITO-Schichten durchgeführt werden.

Zur endgültigen Entscheidung wurden auch die Ergebnisse des Projektpartners JR-NMP nach der Untersuchung der OPD einbezogen. Die Ergebnisse von OPD hergestellt mit ITO auf PET- und auf PEN-Folie sowie die Ergebnisse einer Standardzelle mit Cr/Au-Basiselektrode sind im Kapitel 1.6 (AP 6) aufgeführt.

Die wichtigsten Ergebnisse von AP1 (und AP6 bis zu diesem Zeitpunkt) wurden auf einem Poster auf der Tagung SPIE Organic Optoelectronics and Photonics III, Strasbourg, France, 7-10 April 2008 und in [9] veröffentlicht.

#### **1.1.2.4 Zusammenfassung und Folgerungen der Ergebnisse von AP 1**

ITO-Schichten wurden unter Verwendung einer nanopartikulären Dispersion von ITO-Nanopartikeln nasschemisch erfolgreich auf Glassubstraten und verschiedenen Foliensubstraten (mehrere PET-Folien und eine PEN-Folie) aufgebracht und mittels UV-Belichtung gehärtet. Hierbei wurde das Spin-coating Verfahren für die Beschichtung der Glassubstrate und das Gravurdruck-Verfahren (auch Tiefdruck-Verfahren genannt) für die Beschichtung der Folien eingesetzt.

Die Schichtwiderstände  $R/sq$ , die totale Transmission ( $T_t$ ) und die Trübung (H, Haze) der ITO-Schichten auf der Folie wurden nach der UV-Belichtung gemessen und verglichen.

Die ITO-Schichten mit niedrigstem Schichtwiderstand, bei hoher Transmission und niedrigem Haze wurden auf der PET-Folie Kemafoil TSL (75  $\mu m$ , Coveme) und auf der PEN-Folie (Teonex Q65FA (125  $\mu m$ , DuPont Teijin Films) erhalten.

Um eine Entscheidung zwischen diesen beiden Folien zu erzielen, wurden neben dem Schichtwiderstand, der totalen Transmission und Trübung der ITO-beschichteten Folien auch die Rauigkeit der Folien und der ITO-Schichten auf diesen Folien sowie die Stromdichte-Spannungs-(I/U) Charakteristiken der organischen Photodioden (OPD, hergestellt und untersucht mit den ITO/PET- und ITO/PEN-Schichten des INM als Grundelektrode im JR-NMP) herangezogen. Die Versuche zeigen:

- Die Schichtwiderstände  $R/sq$  der ITO-Schichten auf PET- und PEN-Folie sind etwas niedriger auf PET-Folie nach der UV-Belichtung und sind ähnlich nach FG- und Vakuum-Behandlung (bei gleicher Temperatur).
- Die Zunahme der Trübung (Haze) ist bei 120 °C für PEN-Folien geringer, was auf die höhere Temperaturstabilität der PEN-Folie zurück zu führen ist.
- Die Rauigkeit der PEN-Folie ist deutlich geringer als die der PET-Folie. Die Rauigkeit der ITO-Schichten ist auf beiden Substraten ähnlich, so dass die Rauigkeit des Substrates von der ca. 700 nm dicken ITO-Schicht überdeckt wird und daher vernachlässigbar ist.

- Die I/U-Charakteristiken der OPD mit PET/ITO und PEN/ITO als Grundlektrode sind ähnlich (siehe 1.6, AP6). Die Kurzschlussstromdichte ( $I_{sc}$ )- und die Leerlaufspannung ( $U_{oc}$ ) sowie die Photostromdichten bei -1 V sind ähnlich bei Dunkelheit und Belichtung und zeigen, dass die Kennlinien der OPD nicht vom Foliensubstrat, wohl aber von der Formiergas-Behandlung beeinflusst wird (siehe 1.6.3.1).
- PEN-Folien haben den Vorteil (+) der höheren Temperaturstabilität (bis ca. 200 °C) im Gegensatz zu PET-Folien (bis ca. 120 °C). Dadurch können bei der FG-Behandlung durch die Verwendung höherer Temperaturen niedrigere Schichtwiderstände erzielt werden.
- PEN-Folien haben den Nachteil (-), dass sie einen deutlich höheren Preis haben (zum Vergleich: thermostabilisiertes PET: 8-12 €/kg, thermostabilisiertes PEN: 80 €/kg).

### **Folgerungen:**

Da bisher bei der Untersuchung der ITO-Schichten auf PET bzw. PEN-Folie keine gravierenden Unterschiede festgestellt werden konnten, und auch die damit hergestellten OPD keine gravierenden Unterschiede in den I/U-Kennlinien zeigen, sollen die weiteren Untersuchungen mit der PET-Folie Kemafoil TSL (75  $\mu\text{m}$ , Coveme) durchgeführt werden, da sie die kostengünstigere Folie ist. **Damit ist die für den Meilenstein M1 geforderte Entscheidung getroffen und der Meilenstein M1 erfüllt.**

Die weitere Optimierung der ITO-Druck-Dispersion zur Absenkung des Schichtwiderstandes und zur Verminderung der Rauigkeit soll daher auf den genannten PET-Folien durchgeführt werden. Diese Schichten werden auch zur Herstellung der OPD zum JR-NMP gesandt werden.

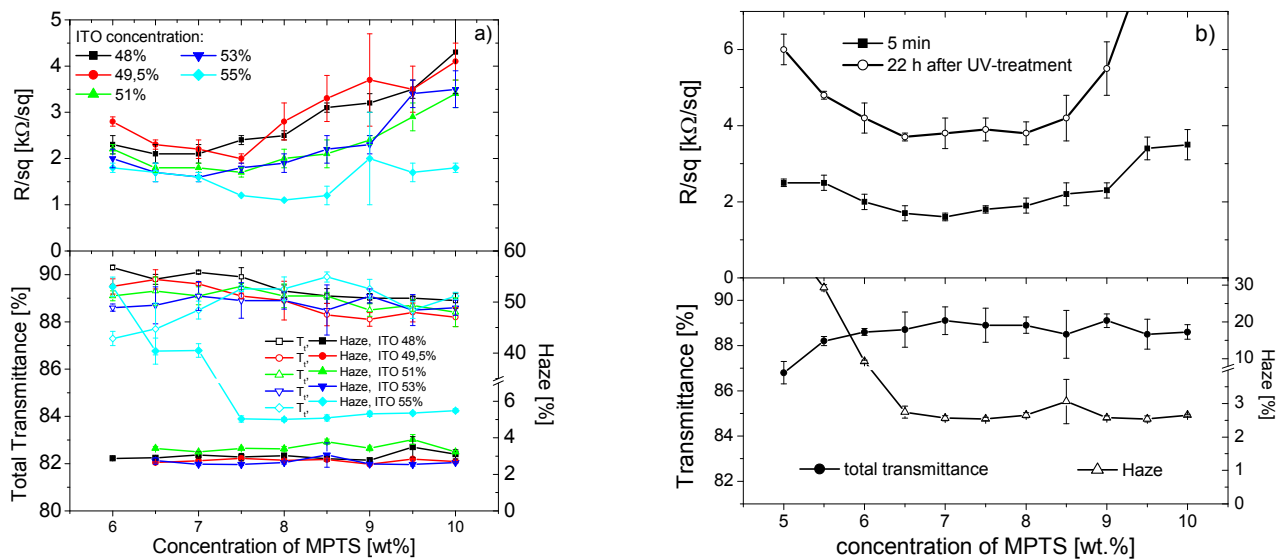
Wegen der höheren Temperaturstabilität der PEN-Folie werden bestimmte Versuche (zum Beispiel Formiergasbehandlung) auch weiterhin auf PET- und PEN-Folie durchgeführt werden, um den Einfluss der höheren Temperatur auf den Schichtwiderstand zu untersuchen.

### **1.2 AP2: Reduzierung des Schichtwiderstands der ITO-Schichten**

Wie in AP1 gezeigt wurde, kann der Schichtwiderstand der UV-gehärteten ITO-Schichten durch eine nachträgliche thermische Behandlung unter Formiergas ( $\text{N}_2/\text{H}_2 = 95/5$ ) oder im Vakuum deutlich gesenkt werden. Dies bedeutet allerdings einen zusätzlichen Arbeitsschritt. Daher wurde in AP2 versucht, durch Modifizierung der ITO-Dispersion und Optimierung der Beschichtungsparameter (Variation der Liniendichte der Druckplatte) und der Härtpungsparameter (UV-Intensität und Temperatur, Variation der Durchlaufgeschwindigkeit im IR-UV-Trockner) den Schichtwiderstand zu minimieren.

Die wichtigsten Ergebnisse hierzu wurden in einem Vortrag auf der Konferenz TCO 2008, 22. - 26. Oktober 2008, Hersonissos, Kreta, Griechenland vorgetragen und werden in einem Sonderband zur Tagung in „Thin Solid Films“ [10] veröffentlicht.

Durch Variation der Konzentration der ITO-Nanopartikel und des Binders (vorhydrolysiertes 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, MPTS) in der ITO-Dispersion konnte der Schichtwiderstand deutlich gesenkt werden. Der Einfluss der Konzentration des Binders (MPTS) und der ITO-Nanopartikel in der Druckdispersion auf den Schichtwiderstand  $R/sq$  und auf die totale Transmission und die Trübung der gedruckten ITO-Schichten auf PET-Folie nach UV-Härtung (10 Durchläufe mit 1 m/min,  $23,4 \text{ J/cm}^2$ ) sind in Abbildung 9a gezeigt.



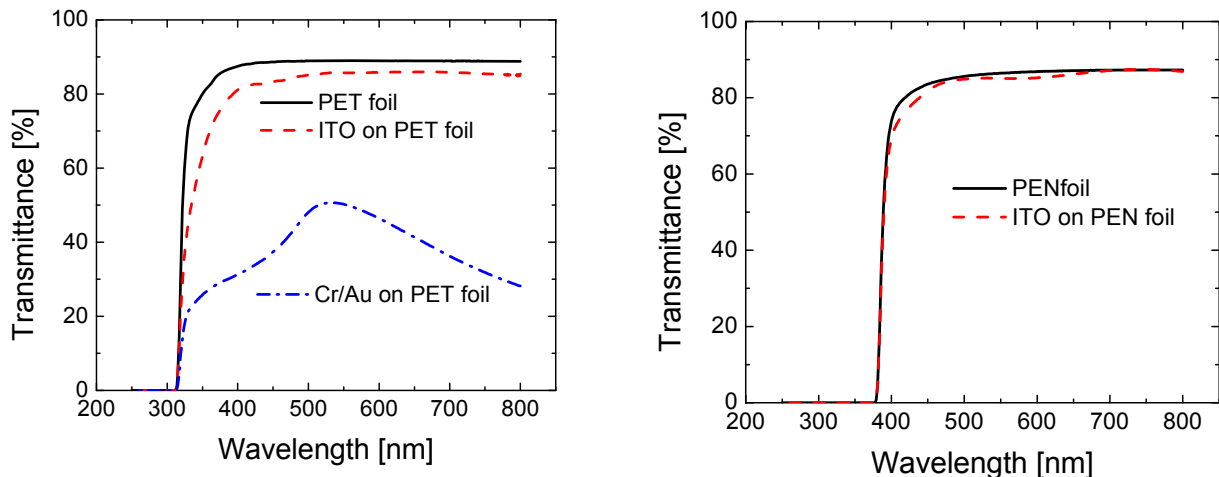
**Abbildung 9a,b:** Schichtwiderstand  $R/sq$ , Totale Transmission und Trübung (Haze) von gedruckten ITO-Schichten auf PET-Folie (Kemafoil TSL-Folie,  $75 \mu\text{m}$  Dicke) für verschiedene ITO-Konzentrationen (a) und für 53 % ITO Gehalt (b) in der Druckdispersion als Funktion der MPTS-Konzentration in der Druckdispersion. Der Schichtwiderstand  $R/sq$  wurde 5 min (a,b) und 22 Stunden nach der letzten UV-Härtung gemessen.

Der niedrigste Schichtwiderstand von  $1,1 \text{ k}\Omega/sq$  wurde bei einer ITO-Konzentration von 55 Gew% und einer MPTS-Konzentration von 8 Gew% erreicht. Die ITO-Schichten hatten eine totale Transmission von 89 %, waren aber trüb, mit einem Haze-Wert von 5 %.

ITO-Schichten mit niedrigem Haze (2.5 %), niedrigem Schichtwiderstand ( $1,6 \text{ k}\Omega/sq$ ) und hoher totaler Transmission (89 %) wurden mit 53 Gew% ITO Gehalt und 7 Gew% MPTS erhalten. Daher wurden für weitere Untersuchungen diese Konzentrationen beibehalten.

Der Einfluss der MPTS Konzentration in der Druckpaste mit 53 % ITO auf den Schichtwiderstand  $R/sq$ , die totale Transmission und die Trübung sind in Abbildung 9b) gezeigt, wobei  $R/sq$  5 min und 22 h nach der letzten UV-Härtung gemessen wurde.

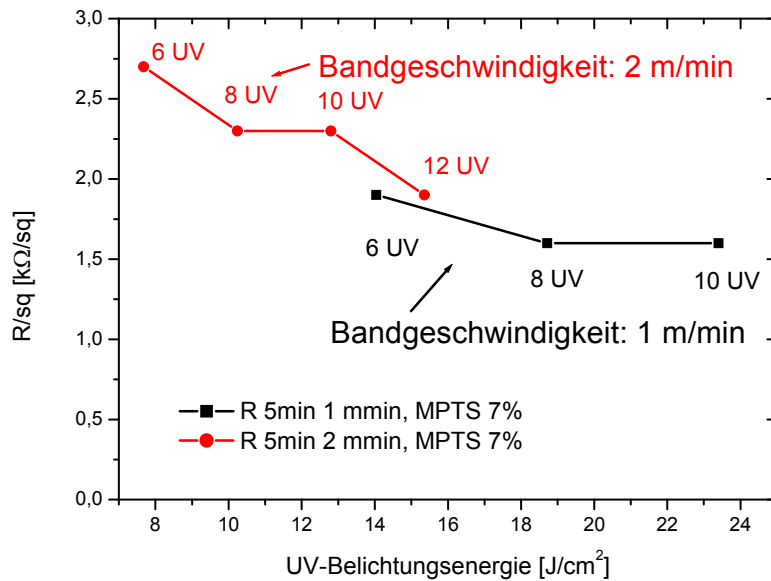
Die Transmissionsspektren von unbeschichteten und mit ITO-Schichten bedruckten PET- und PEN-Folien sind in Abbildung 10 zusammen mit dem Spektrum einer Cr/Au Standard Basiselektrode für OPD dargestellt. Man erkennt, dass die Transmission der beschichteten Folien im sichtbaren Bereich (380 nm bis 780 nm) deutlich über 80 % liegt, die ITO-Schichten selbst haben eine Transmission von mehr als 90 % im sichtbaren Bereich.



**Abbildung 10:** Transmissionsspektren einer unbeschichteten PET-Folie (Kemafoil TSL75), einer gedruckten ITO-Schicht auf PET-Folie und einer Cr/Au Schicht auf PET-Folie (links) und einer PEN-Folie (Teonex Q65FA) ohne und mit aufgedruckter ITO-Schicht (rechts).

Durch Vergrößern der Bandgeschwindigkeit am UV-Belichtungsgerät (von 1 m/min auf 2 m/min) wurden nach der gleichen Durchlaufzahl höhere Schichtwiderstände erreicht, was auf die kleinere Belichtungsenergie pro Durchlauf zurückzuführen ist (siehe Abbildung 11 und AP1).

Die UV-Belichtungsenergie beträgt  $2,34 \text{ J/cm}^2$  beim Durchlaufen der Probe durch das Belichtungsgerät mit der Bandgeschwindigkeit 1 m/min und  $1,28 \text{ J/cm}^2$  bei 2 m/min. Wie Abbildung 11 zeigt, muss bei höheren Durchlaufgeschwindigkeiten (2 m/min) die Anzahl der Durchläufe entsprechend erhöht werden, so wird z.B. nach 12 Belichtungsdurchläufen mit 2 m/min etwa die gleiche Belichtungsenergie und der gleiche Schichtwiderstand erreicht wie nach 6 Durchläufen mit 1 m/min. Um die Anzahl der UV-Belichtungsdurchläufe möglichst gering zu halten, wurden die weiteren Versuche mit der kleinsten Geschwindigkeit durchgeführt, die für die Folie bzgl. der Temperaturbelastung akzeptabel war, dies war 1 m/min.



**Abbildung 11:** Schichtwiderstand R/sq einer ITO-Schicht nach UV-Härtung mit 6, 8 und 10 Belichtungsdurchläufen mit unterschiedlichen Bandgeschwindigkeiten (1 m/min und 2 m/min) (ITO Druckpaste 53 Gew%, 7 Gew% MPTS).

Durch Variation der Liniendichte der Druckplatte (40 bis 210 Linien/cm) können unterschiedlich dicke Schichten hergestellt werden (siehe Abb. 7, AP1). Kleinere Liniendichten bewirken dickere Schichten, die in der Regel einen geringeren Schichtwiderstand als dünnere Schichten haben. Bei größeren Schichtdicken können allerdings Risse bei der Aushärtung auftreten, was zu einem höheren Schichtwiderstand und einer Zunahme der Trübung führt.

Die optimale Liniendichte für möglichst niedrigen Schichtwiderstand und niedrigen Haze Wert ist von der ITO-Konzentration der verwendeten Druckpaste abhängig, da durch Erhöhen der ITO-Konzentration die Viskosität der Druckpaste erhöht und damit auch die Dicke des Nassfilms und die der ITO-Schicht erhöht wird. Für die ITO-Konzentration der hier verwendeten ITO Druckpaste (53 % ITO) wurden Versuche mit verschiedenen Liniendichten durchgeführt. Als beste Liniendichte mit niedrigem Schichtwiderstand und geringem Haze wurde die Liniendichte 110 Linien/cm gefunden. Daher wurde diese Liniendichte für die weiteren Untersuchungen eingesetzt. Die Schichtdicke der so hergestellten ITO-Schichten betrug ca. 1000 nm.

Der Schichtwiderstand der ITO-Schichten, die mit der optimierten ITO-Dispersion hergestellt wurden, konnte weiterhin durch nachträgliche thermische Behandlung unter reduzierender Atmosphäre (Formiergas, N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=95:5) oder im Vakuum gesenkt werden. Versuche hierzu werden in [10] veröffentlicht.



Tabelle 7 zeigt den Schichtwiderstand von ITO-Schichten auf PET- und PEN-Folie nach UV-Härtung und nach zusätzlicher thermischer Behandlung unter Formiergas bzw. im Vakuum bei 120 °C für PET- und PEN-Folie und bei 180 °C für PEN-Folie. Hier wurden auch ITO-Schichten auf PEN-Folie untersucht, da diese eine höhere Temperaturstabilität haben und daher bei höheren Temperaturen behandelt werden können.

**Tabelle 7:** Schichtwiderstand R/sq und totale Transmission ( $T_t$ ) von gedruckten ITO-Schichten (Liniendichte 110 Linien/cm) auf PEN- (Teonex Q65FA, 125  $\mu\text{m}$ , DuPont Teijin Films) und PET- (Kemafoil TSL, 75 nm dick, Coveme) Folie nach UV-Härtung (23.4 J/cm<sup>2</sup>) und nach zusätzlicher thermischer Behandlung bei 120 °C (PET- und PEN-Folie) und 180 °C (PEN-Folie) unter verschiedenen Atmosphären (Formiergas (FG) und unter Vakuum). R/sq wurde 5 min nach der jeweiligen Behandlung gemessen, wobei die Abkühlung auf Raumtemperatur unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre bzw. im Vakuum erfolgte. \*R/sq<sup>ST3</sup> wurde 3 Wochen nach Lagerung der Proben in Luft gemessen, wobei die beschichteten Folien in Klarsicht-hüllen verpackt waren und in einer Box im Klimaraum aufbewahrt wurden.

Behandlung	PEN-Folie			PET-Folie		
	R/sq k $\Omega$ /sq	R/sq <sup>ST3</sup> k $\Omega$ /sq	$T_t$ %	R/sq k $\Omega$ /sq	R/sq <sup>ST3</sup> k $\Omega$ /sq	$T_t$ %
Unbeschichtete Folie	-	-	92.5 ( $\pm 0.3$ )	-	-	90.0 ( $\pm 0.1$ )
UV Belichtung (23,4 J/cm <sup>2</sup> )	1.55 ( $\pm 0.05$ )	5.14 ( $\pm 0.05$ )	90.2 ( $\pm 0.3$ )	1.50 ( $\pm 0.07$ )	5.00 ( $\pm 0.26$ )	88.7 ( $\pm 0.1$ )
Vakuum 120°C	1.76 ( $\pm 0.02$ )	4.00 ( $\pm 0.08$ )	87.7 ( $\pm 0.5$ )	1.64 ( $\pm 0.05$ )	3.64 ( $\pm 0.15$ )	87.6 ( $\pm 0.1$ )
FG 120°C	0.95 ( $\pm 0.06$ )	2.94 ( $\pm 0.14$ )	89.7 ( $\pm 0.4$ )	1.14 ( $\pm 0.06$ )	3.42 ( $\pm 0.12$ )	88.3 ( $\pm 0.4$ )
Vakuum 180°C	0.90 ( $\pm 0.07$ )	2.63 ( $\pm 0.23$ )	87.0 ( $\pm 0.7$ )	-	-	-
FG 180°C	0.50 ( $\pm 0.03$ )	1.84 ( $\pm 0.08$ )	89.0 ( $\pm 0.7$ )	-	-	-

Nach thermischer Behandlung unter Formiergasatmosphäre bei 120 °C konnte der Schichtwiderstand von 1,55 k $\Omega$ /sq auf 0,95 k $\Omega$ /sq (PEN-Folie) bzw. 1,14 k $\Omega$ /sq (PET-Folie) gesenkt werden. Nach Formiergasatmosphäre bei 180 °C konnte der Schichtwiderstand drastisch auf 0,5 k $\Omega$ /sq für ITO beschichtete PEN-Folien reduziert werden. Nach thermischer Behandlung im Vakuum konnte der Widerstand ebenfalls verringert werden.

Nach Lagerung der ITO-Schichten an Luft nimmt der Schichtwiderstand zu, doch bleibt er nach thermischer Behandlung bei niedrigeren Werten als ohne thermische Behandlung (siehe Tabelle 7,  $R/sq^{ST3}$ :  $R/sq$  nach 3 Wochen Lagerung an Luft). Die Zunahme des Schichtwiderstands an Luft ist auf eine Oxidation der ITO-Schichten zurückzuführen, welche durch die poröse Struktur der gedruckten ITO-Schichten erleichtert wird. Die Oxidation ist ein reversibler Prozess, da auch der Schichtwiderstand von gealterten ITO-Schichten durch thermische Behandlung unter Formiergas oder Vakuum verringert werden kann. Dies ist ein wichtiges Ergebnis, da es zeigt, dass gedruckte ITO-Schichten kurz vor dem Einbau in eine Anwendung, z.B. Herstellung einer OPD, durch thermische Behandlung unter Vakuum oder unter Formiergas „aufgefrischt“ werden können d.h. der Schichtwiderstand gesenkt werden kann. Die Untersuchungen zur Alterung der ITO-Schichten sind ausführlicher in [10] beschrieben.

**Meilenstein M2:** Der Schichtwiderstand  $R/sq$  von gedruckten ITO-Schichten auf Folie soll so klein wie möglich und kleiner als  $1\text{ k}\Omega/sq$  sein. (Termin: 31.01.2008)

Die Ergebnisse zeigen, dass ITO-Schichten auf Folie mit einem niedrigen Schichtwiderstand von bis zu  $1,1\text{ k}\Omega/sq$  nach UV-Härtung mit einer totalen Transmission von  $> 80\%$  hergestellt werden können. Durch nachträgliche thermische Behandlung kann der Schichtwiderstand weiter auf bis zu  $500\ \Omega/sq$  nach Formiergasbehandlung bei  $180\text{ }^\circ\text{C}$  gesenkt werden.

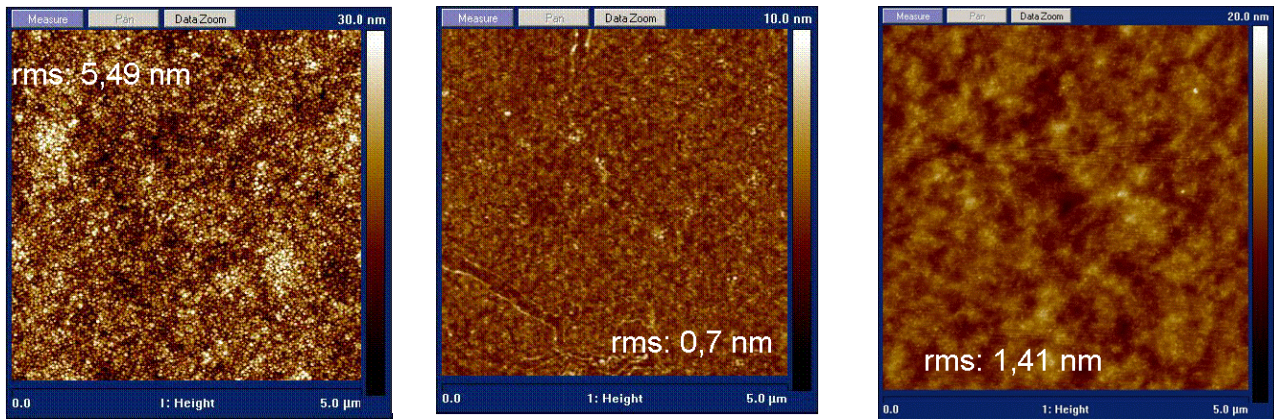
**→ Dies zeigt, dass der Meilenstein 2 ( $R/sq < 1\text{ k}\Omega/sq$ ) erreicht wurde.**

### **1.3 AP3 Verringern der Rauigkeit der gedruckten ITO-Schichten**

In AP 1 wurden bereits die mit dem Weißlichtinterferometer gemessenen Rauigkeitswerte von unbeschichteten und mit ITO-Schichten bedruckten PET- und PEN-Folien gezeigt (siehe Abbildung 8 und Tabelle 6).

Die Rauigkeiten der ca.  $700\text{ nm}$  dicken ITO-Schichten sind unabhängig vom Substrat und liegen zwischen  $49$  und  $98\text{ nm}$  (RMS) bzw. zwischen  $39$  und  $85\text{ nm}$  (Ra).

Die betrachtete Fläche ist sehr wichtig für die Rauigkeitsuntersuchungen, wie der Vergleich mit AFM-Messungen zeigt: Mit AFM-Aufnahmen wurde eine Rauigkeit der ITO-Schichten auf PET- Folie und auf PEN-Folie von ca.  $5\text{ nm}$  (RMS) gemessen. Bei AFM-Messungen wird eine kleinere Fläche betrachtet, so dass die Werte mit WLI nicht vergleichbar sind. Man sieht aber auch hier, dass die Rauigkeit der ITO-Beschichtung auf beiden Substraten gleich ist. Durch Aufbringen einer PEDOT/PSS Schicht auf der ITO-Schicht konnte die Rauigkeit (gemessen mit AFM) auf  $1,7\text{ nm}$  gesenkt werden und ist damit nur geringfügig rauer als die für OPD als Standard verwendete Cr/Au-Basiselektrode (RMS =  $0,7\text{ nm}$ , siehe Abbildung 12 und 1.6, AP 6).



**Abbildung 12:** AFM Aufnahmen der Oberfläche und Rauigkeit einer gedruckten ITO-Schicht auf PET-Folie (links), einer 8 nm dicken Cr/Au Schicht auf Glas (Standard-Basiselektrode bei OPD, Mitte) und einer 40 nm dicken PEDOT/PSS Schicht auf ITO auf PEN-Folie (rechts) (Die AFM Aufnahmen wurden vom Projektpartner JR-NMP gemacht).

Die Rauigkeiten der gedruckten ITO-Schichten auf Folie, sowie die der PEDOT/PSS-Schicht auf ITO- und der Cr/Au-Schicht, gemessen mit AFM bzw. WLI sind in Tabelle 8 gegenübergestellt.

**Tabelle 8:** Rauigkeiten der gedruckten ITO-Schichten auf Folie, der PEDOT/PSS-Schicht auf ITO auf PEN-Folie und der Cr/Au Schicht auf Glas, gemessen mit AFM bzw. WLI.

	Methode	PET	PEN	PET/ITO	PEN/ITO	PEN/ITO/ PEDOT/PSS	Glas/ Cr/Au
RMS (nm)	AFM	-	-	5.5	5.5	1.41	0.7
RMS (nm)	WLI	21	1	49	98	-	-
PV (nm)	WLI	80	3.6	133	123	-	-

Die Rauigkeit der ITO-Schichten sollte möglichst gering sein, um Kurzschlüsse bei der Anwendung der ITO-Schichten als Basiselektrode in OPD zu vermeiden. Der Schichtaufbau der OPD ist sehr dünn (ca. 100 nm), daher sollte die Rauigkeit deutlich unter 100 nm liegen.

Zur Verringerung der Rauigkeit der ITO-Schichten wurde versucht, die ITO-Dispersion und die ITO Druckpaste vor dem Druckprozess zu filtrieren. Folgende Filter wurden getestet (siehe Tabelle 9):

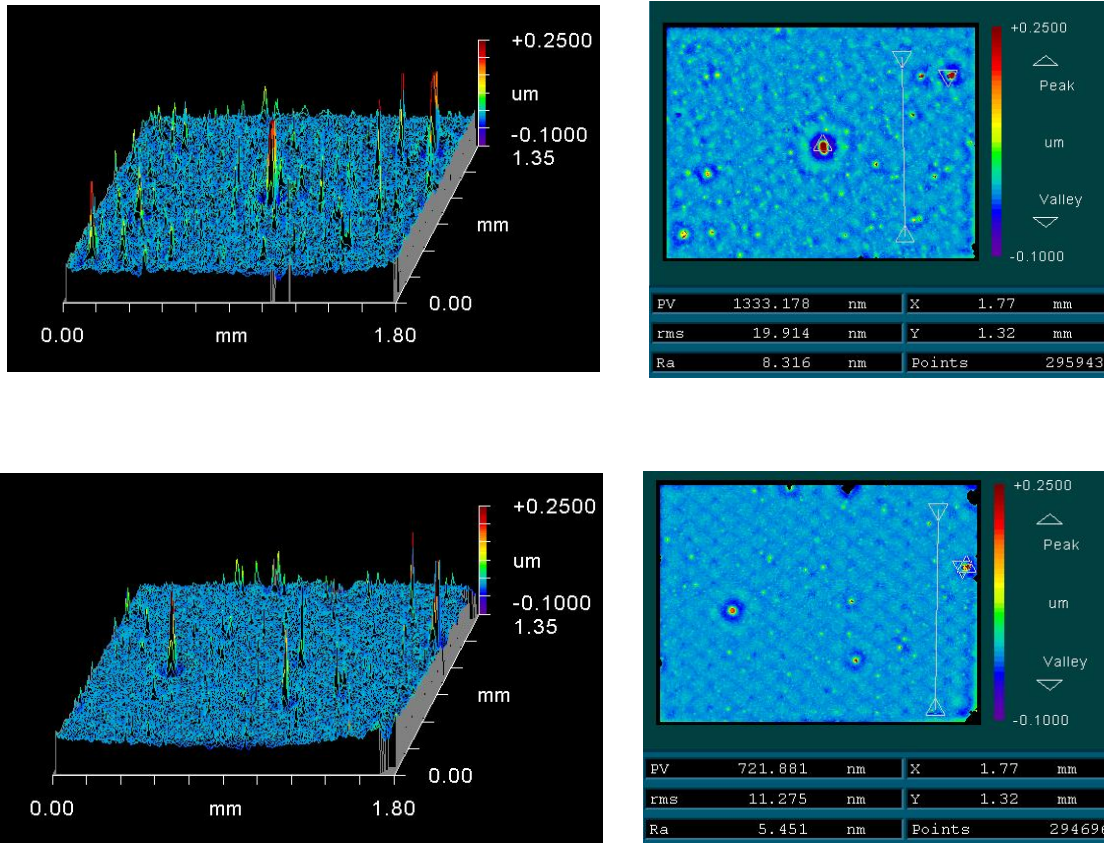
**Tabelle 9:** Zum Filtrieren der ITO-Dispersionen und ITO-Druckpasten verwendete Filter

Kurzbezeichnung	Filter	Porengröße µm
CA 0,8	<b>CA:</b> Celluloseacetat	0,8
CME 0,8	<b>CME:</b> Cellulosemischester (Celluloseacetat und Cellulosenitrat)	0,8
PTFE 1,0	<b>PTFE Membrane</b> (PTFE: Teflon)	1
Versapor 0,8	<b>Versapor Membrane</b> (Versapor Membrane: Acrylic copolymer on a nonwoven support)	0,8

Von den untersuchten Filtern waren nur die Filter aus Celluloseacetat und aus Cellulosemischester mit 0,8 µm Porengröße geeignet. Filter mit kleineren Porendurchmessern (0,45 µm) waren sofort verstopft, Teflon und Versapor Filter waren selbst mit größeren Porendurchmessern (0,8 bis 1 µm) nicht geeignet.

Durch Filtration der ITO-Dispersion und der ITO Druckpaste mit einem CME Filter der Porengröße 0,8 µm konnte die Rauigkeit der ITO-Schichten auf 11 – 20 nm (RMS-Wert, PEN- bzw. PET-Folie) gesenkt werden (gemessen mit WLI, siehe Abbildung 13).

Die Schichtwiderstände der ITO-Schichten, die mit unfiltrierten und filtrierten ITO-Dispersionen und filtrierten ITO Druckpasten hergestellt wurden, unterscheiden sich nicht im Rahmen der Messgenauigkeit, sie betragen nach UV-Härtung 1,0 bis 1,1 kΩ/sq bzw. 1,3 - 1,4 bzw. 1,3 bis 1,5 kΩ/sq, je nach Herstellungscharge (Messung 5 min nach UV-Härtung).



**Abbildung 13:** Weißlichtinterferometer (WLI) -Aufnahmen (drei- und zweidimensional) von gedruckten ITO-Schichten auf PET- (oben) und PEN-Folie (unten). Die RMS-Werte betragen 20 nm für ITO auf PET-Folie und 11 nm für ITO auf PEN-Folie.

**Meilenstein M3:** Die Rauigkeit der gedruckten ITO-Schichten auf Folie soll möglichst gering sein. Ziel:  $R_a < 100$  nm. (Termin: 28.02.2008)

**Die Ergebnisse zeigen, dass der Meilenstein M3, die Rauigkeit unter 100 nm zu senken, erreicht wurde.** Die mittels WLI gemessenen Rauigkeiten der ITO-Schichten liegen zwischen 10 und 20 nm (RMS-Wert) und zwischen 5 und 8 nm ( $R_a$ -Wert) (siehe Abbildung 13) für ITO auf PEN- bzw. PET-Folie. Die mit AFM gemessenen Rauigkeiten betragen 5 nm für beide Substrate (RMS-Wert). Diese Rauigkeiten wurden an ITO-Schichten gemessen, die nach UV-Härtung einen Schichtwiderstand von 1,0 bis 1,1  $k\Omega/sq$  hatten. Durch anschließende Formiergasbehandlung können niedrigere  $R/sq$  Werte ( $< 1 k\Omega/sq$ ) erreicht werden, ohne die Rauigkeit zu beeinflussen. Somit **ist der Meilenstein M2 ( $R/sq < 1 k\Omega/sq$ ) gleichzeitig mit erfüllt.**

➔ Die Ergebnisse zeigen, dass der Meilenstein M3 mit ITO-Schichten erreicht wurde, die auch gleichzeitig Meilenstein M2 erfüllen.

#### **1.4 AP4 Charakterisierung der ITO-Schichten**

Die ITO-Schichten wurden elektrisch und optisch charakterisiert. Weiterhin wurde die Schichtdicke gemessen und die Oberflächenstruktur untersucht.

Der Schichtwiderstand  $R/sq$  der ITO-Schichten wurde mit einem Vierpunktmessgerät (Model RT-70, RG-7S, Napson Corporation) gemessen. Die Messungen wurden in der Regel jeweils 5 min und 20 h nach der letzten UV-Behandlung durchgeführt. Bei speziellen Untersuchungen (z.B. Einfluss der UV-Belichtungsdurchläufe) wurde auch öfter gemessen (z.B. nach 2, 4, 6, 8 und 10 UV-Belichtungsdurchläufen).

Die optischen Eigenschaften der ITO-Schichten (totale Transmission  $T_t$ , Trübung (Haze)) auf Folie bzw. auf Glas wurden in Anlehnung an die ASTM D1003 mit einer Ulbrichtkugel (Haze-Gard Plus, BYK Gardner) gemessen. Die Transmissionsspektren wurden mit einem Spektrometer gemessen (Spektrometer Lambda 900, Perkin Elmer, Projektpartner JR-NMP). Die Schichtdicken ausgewählter ITO-Schichten wurden mit einem Ellipsometer gemessen (Spectroscopic ellipsometer ESM-300, J.A. Woollam Co., Inc.).

Die Oberflächenstruktur der ITO-Schichten wurde mit einem Weißlichtinterferometer (WLI - Newview 5000, Zygo) untersucht, wobei auch die Rauigkeit der Schichten gemessen wurde. AFM-Aufnahmen und die Rauigkeitsmessungen am AFM wurden vom Projektpartner JR-NMP gemacht (Nanoscope III Digital Instruments).

Die Ergebnisse sind in den jeweiligen Arbeitspaketen AP1 bis AP3 (1.1 bis 1.3) aufgeführt.

#### **1.5 AP5 Strukturierung der ITO-Schichten**

Die Strukturierung der ITO-Schichten wurde auf den Druck von 3 parallelen Streifen der Breite 3,6 cm und Länge 12,5 cm beschränkt, da sich diese Struktur gut zur Herstellung von Basiselektroden für OPD eignete (siehe 1.6, AP6) und auch für die Untersuchung des Schichtwiderstands und der optischen Eigenschaften geeignet war. Die Streifen hatten unterschiedliche Liniendichten, um den Einfluss der Schichtdicke bei einem Druck vergleichen zu können.

Es wurden 2 Druckplatten mit verschiedenen geeigneten Liniendichten bestellt, wobei auf einer Druckplatte die Liniendichten 100, 110, 125 Linien/cm und auf der anderen 70, 80, 90 Linien/cm gewählt wurde. Diese Liniendichten wurden durch Vorversuche mit Druckplatten des INM als geeignet ermittelt.

Nach Optimierung der Druckpaste (AP2) wurde die Platte mit 100/110/125 Linien/cm verwendet, da mit dieser ITO-Schichten mit den niedrigsten Schichtwiderständen und dem niedrigsten Haze erzielt wurden (110 Linien/cm, siehe AP2, 1.2)

## 1.6 AP6 Herstellung der organischen Photodioden

### 1.6.1 An den Projektpartner gelieferte ITO-Schichten auf Folie

Im Arbeitspaket AP6 wurden mit den gedruckten ITO-Schichten des INM beim Projektpartner JR-NMP organische Photodioden (OPD) hergestellt und charakterisiert.

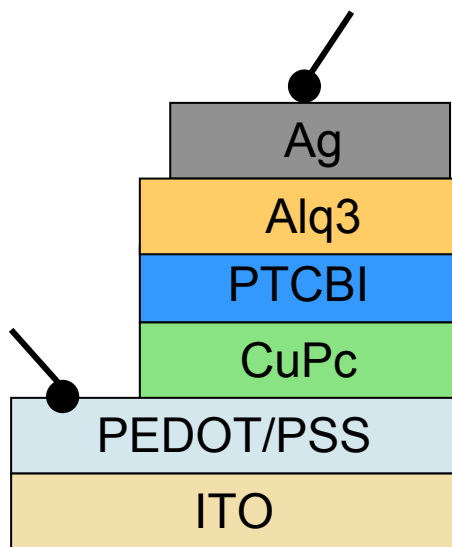
Hierfür wurden insgesamt 4 Lieferungen (siehe Tabelle 10) an ITO beschichteten Folien (PET- und PEN-Folien) vom INM an das JR-NMP gesandt. Für die gelieferten Proben wurden die bis zum jeweiligen Zeitpunkt besten bekannten Herstellungsbedingungen verwendet (siehe auch Tabellen 3 und 5 der gelieferten ITO-Schichten in AP1), so dass die jeweiligen neuen Erkenntnisse zur Verbesserung des Schichtwiderstandes einfließen konnten. Eine Übersicht ist in Tabelle 10 gegeben, wobei hier die Schichtwiderstände nach jeweils 10 UV-Härtungs-Durchläufen, sowie ggf. nach Formiergas- bzw. Vakuumbehandlung bei 120 °C bzw. 180 °C für den Druck mit der Liniendichte 110 Linien/cm angegeben sind.

**Tabelle 10:** Auflistung der Lieferungen an das JR-NMP (detaillierte Auflistung der Lieferungen 1 und 2 in Tabellen 3 und 5) zur Herstellung von OPD und der Schichtwiderstände nach jeweils 10 UV-Härtungs-Durchläufen (UV), sowie ggf. nach zusätzlicher Formiergas- (FG) bzw. Vakuumbehandlung (Vak) bei 120 °C bzw. 180 °C. Die Schichten wurden mit der Liniendichte 110 Linien/cm gedruckt. Die ITO-Dispersionen wurden z.T. filtriert. Die Schichtwiderstände wurden 5 min nach der letzten UV-Härtung bzw. nach dem Abkühlen unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre bzw. im Vakuum gemessen.

Lieferung	Datum	Foliensubstrate	Verwendete ITO-Dispersion	R/sq [kΩ/sq] (# 110 Linien/cm)
Lieferung 1	16.07.07	PET	49,5% ITO ohne Filtration	2,0 (UV) 1,5 (FG 120°C) 3,0 (Vak 120°C)
Lieferung 2	06.09.07	PEN	49,5% ITO ohne Filtration	3,0 (UV) 1,7 (FG 120°C) 3,1 (Vak 120°C) 1,3 (FG 180°C) 1,8 (Vak 180°C)
Lieferung 3	10.01.08	PET	49,5% ITO ohne / mit Filtration 0,8 µm	3,0 (UV) 2,7 (UV, mit Filtration)
Lieferung 4	07.04.08	PET PEN	53 % ITO Mit Filtration 0,8 µm Neue Druckplatte	1,3 – 1,4 (UV, mit Filtration) 1,3 – 1,5 (Vak 120°C, mit Filtration)

### 1.6.2 Aufbau der Organischen Photodioden (OPD)

Die vom JR-NMP hergestellten OPD haben einen ähnlichen Aufbau wie die organischen Photozellen, die im Jahr 1986 von Tang vorgestellt [11] wurden. Die von ihm beschriebenen Photozellen bestehen aus einer transparenten Grundelektrode (ITO), Kupferphthalocyanin CuPc als p-Halbleiter und einem Perylentetracarboxyl-Derivat PTCBI als n-Halbleiter. Die Deckelektrode bildet Silber. Der Aufbau der hier aufgebauten und untersuchten OPD ist in Abbildung 14 gezeigt. Hier wird zusätzlich zu dem oben beschriebenen Schichtaufbau der OPD von Tang auf der PTCBI-Schicht eine Alq3 (Aluminium tris(8-hydroxyquinoline)) Schicht aufgetragen. Es handelt sich dabei um einen n-Halbleiter und die Schicht dient als schützende Schicht gegen Feuchtigkeit und Sauerstoff.



**Abbildung 14:** Aufbau der untersuchten organischen Photodioden (OPD)

Als Grundelektrode wurden die ITO-beschichteten Folien des INM verwendet, wobei für die Herstellung einer OPD ein Stück der Größe 20 mm x 15 mm aus der ITO beschichteten Folie geschnitten wurde. Zum Vergleich wurden Standardzellen mit der bisher verwendeten Basis-elektrode, einer halbtransparenten Chrom/Gold (Cr/Au) Schicht auf PET-Folie verwendet. Die Schichtdicken der Elektroden und organischen Halbleiter betragen ca. 700 nm (bzw. 1000 nm, Lieferung 4) für die ITO-Schicht als Grundelektrode (Liniendichte 110 Linien/cm), 8 nm für die Cr/Au-Grundelektrode, 40 nm für CuPc, 40 nm für PTCBI und 20 nm für Alq3. Als Deckelektrode wurde eine 200 nm dicke Silberschicht verwendet. Alle Photodioden hatten eine aktive Fläche von 9 mm<sup>2</sup> und wurden in einem Reinraum der Klasse 10.000 gefertigt (laminar flow-Bereiche: Klasse 100). Zwischen den einzelnen Herstellungsschritten (Aufbringen der Grundelektrode, Aufbringen der organischen Halbleiter, Aufbringen der Deckelektrode) kamen die Photozellen mit Luft in Kontakt. Die Cr/Au-Elektrode wurde in einer Hochvakuumapparatur mittels Sputtern aufgebracht, PEDOT/PSS (Fa. Baytron, filtriert)



wurde unter Luftatmosphäre durch Spin-Coating aufgetragen (4000 rpm, 45 sec) und an Luft bei 100 °C 30 min ausgeheizt, die organischen Halbleiter sowie die Silber (Ag) Elektrode wurden aufgedampft.

### **1.6.3 Untersuchung der Organischen Photodioden (OPD) mit gedruckten ITO-Schichten als Grundelektrode**

Die Transmissionsspektren der ITO-Schichten auf Folie zeigen eine hohe Transmission aller ITO-Schichten auf PET-Folie und auf PEN-Folie (> 80 %) im sichtbaren Bereich (380 nm – 780 nm). Die Cr/Au-Elektrode, die in den zum Vergleich herangezogenen Standardzellen verwendet wird, hat eine deutlich geringere Transmission von maximal 50 % (siehe Abbildung 10).

Zur Charakterisierung der OPD wurden Strom-Spannungs-Kennlinien bei Dunkelheit und Belichtung gemessen. Die Belichtung erfolgte mit einer Halogenlampe (10 mW/cm<sup>2</sup>), wobei das weiße Licht durch die transparente ITO Elektrode gestrahlt wurde. Die Messungen wurden mit einem Parameter Analyser von MB-Technologies durchgeführt, dabei wurden die OPD mit Nadelkontakten kontaktiert.

Die Strom-Spannungs-Kennlinien von Photodioden mit ITO auf Glas bzw. auf Folie ohne Verwendung von PEDOT/PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrene sulfonate, Baytron)) als Deckschicht auf der ITO-Schicht sind fast lineare Strom-Spannungskennlinien, die bei Belichtung parallel verschoben werden. Diese Kennlinien sind eher den Kennlinien eines Photowiderstands als denen einer Photodiode ähnlich und sind hier nicht gezeigt.

Durch die Auftragung einer PEDOT/PSS-Schicht (ca. 40 nm) auf die ITO-Schicht werden Kennlinien erzielt, die denen einer Photodiode ähnlich sind. In Sperrrichtung gepolt, erhält man bei Belichtung einen deutlichen Photostrom. Bei Polung in Flussrichtung wird weder bei Dunkelheit noch bei Belichtung ein starker Anstieg des Stroms beobachtet.

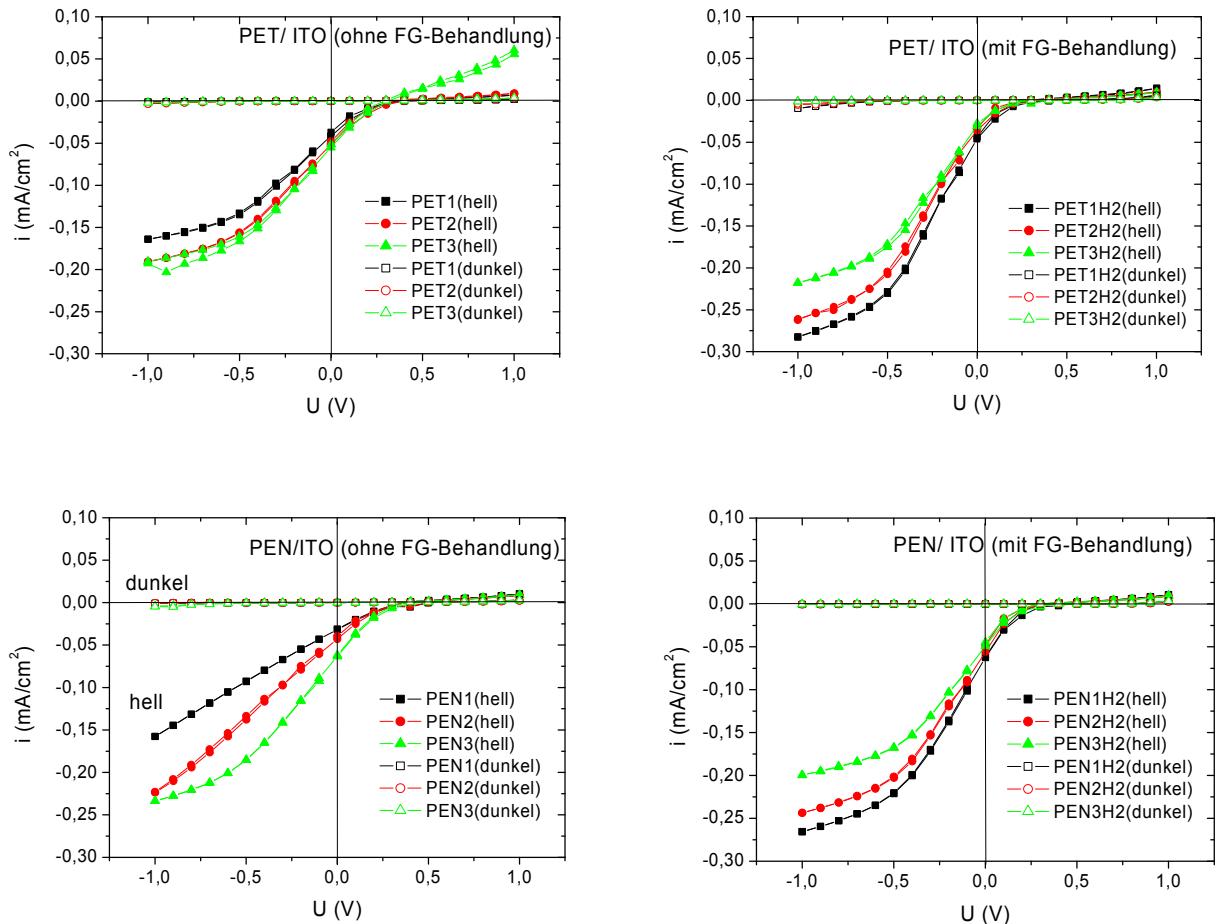
Der Einfluss von PEDOT/PSS wurde in der Literatur bereits untersucht [12]. PEDOT/PSS hat eine andere Austrittsarbeit als ITO und wird daher auch bei OLEDs als Zwischenschicht zwischen ITO und den organischen Halbleitern verwendet, um den Kontaktwiderstand zwischen ITO und organischem Halbleiter zu verringern. Zusätzlich hat PEDOT/PSS auch eine glättende Wirkung: Die Rauigkeit der ITO-Schichten auf PET- und auf PEN-Folie beträgt ca. 5 nm (RMS, gemessen mit AFM), die Rauigkeit der PEDOT/PSS Schicht auf der ITO-Schicht beträgt dagegen nur 1,7 nm (siehe Abbildung 12, AP3).

#### **1.6.3.1 Untersuchung der OPD mit gedruckten ITO-Schichten der Lieferungen 1 und 2**

Mit den ITO-Schichten des INM auf PET-Folie und auf PEN-Folie (Lieferungen 1 und 2, siehe Tabelle 10 und Tabellen 3 und 5) wurden OPD hergestellt und untersucht. Wie bereits gezeigt wurde, steigt der Schichtwiderstand der ITO-Schichten bei der Lagerung der

Schichten an Luft deutlich an. Nach verschiedenen Vorversuchen zeigte, sich, dass die Vorbehandlung der ITO-Schichten direkt vor der Herstellung der OPD im Vakuum oder unter Formiergas die Kennlinien der OPD verbessert.

Die Ergebnisse einiger OPD mit ITO auf PET- und PEN-Folie ohne und mit Formiergasbehandlung vor der Herstellung sind in Abbildung 15 gezeigt.

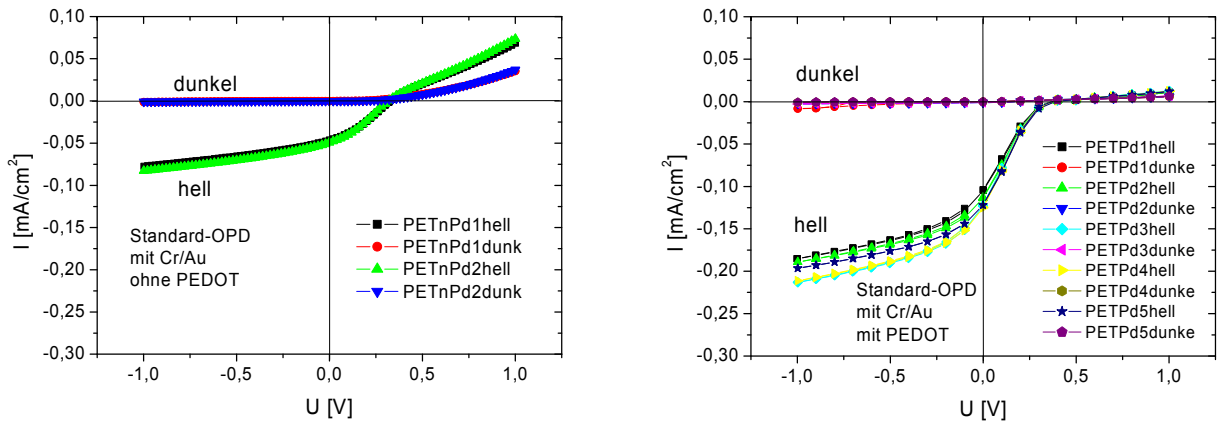


**Abbildung 15:** Stromdichte-Spannungskennlinien von OPD mit dem Aufbau Folie/ ITO/ PEDOT/PSS/ CuPC/ PTCBI/ Alq3/ Ag bei Dunkelheit und bei Belichtung. Oben: ITO auf PET-Folie, unten: ITO auf PEN-Folie. Links: keine Nachbehandlung der ITO-Schichten, rechts: Die ITO-Schichten wurden direkt vor der Herstellung der OPD unter Formiergasatmosphäre bei 120 °C nachbehandelt um den Schichtwiderstand abzusenken.

Die Herstellung eines solchen Mehrschichtsystems erfordert sehr viel Erfahrung und es kann leicht zu Kurzschlüssen kommen, die die Messungen verfälschen können. Daher wurden von jeder Substratfolie mehrere OPD hergestellt und verglichen. Eine Auswahl ist in Abbildung 15 gezeigt. Man erkennt, dass durch die Formiergasbehandlung eine höhere Photostromdichte (bei -1 V) erreicht wird.

Zum Vergleich sind in Abbildung 16 Stromdichte-Spannungs- (I-U) Kennlinien von Standardzellen mit einer Cr/Au-Elektrode an Stelle der ITO-Elektrode aufgetragen. Der Versuch wurde ohne und mit PEDOT/PSS Schicht auf der Cr/Au-Schicht durchgeführt und

es zeigte sich, dass auch hier mit PEDOT/PSS eine Verbesserung der Photostromdichte erreicht wurde.



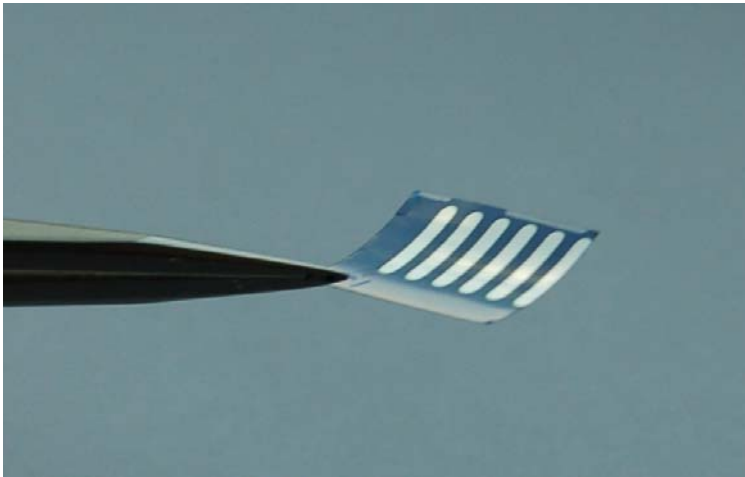
**Abbildung 16:** Strom-Spannungskennlinien von OPD mit dem Aufbau PET-Folie/ Cr/Au/ CuPC/ PTCBI/ Alq3/ Ag (links) und PET-Folie/ Cr/Au/ **PEDOT/PSS**/ CuPC/ PTCBI/ Alq3/ Ag (rechts) bei Dunkelheit und bei Belichtung.

Vergleicht man die Kennlinien der OPD mit PET/ITO bzw. PEN/ITO mit der Standardzelle mit PEDOT/PSS-Schicht, so erkennt man, dass mit PET/ITO und PEN/ITO nach Formiergasbehandlung vergleichbar große Photostromdichten von bis zu  $-0,28 \text{ mA}/\text{cm}^2$  bei  $-1 \text{ V}$  erreicht werden. Die Kurzschlussstromdichte ( $I_{sc}$ ) ist allerdings für OPD mit ITO auf Folie niedriger als für die Standardzellen mit Cr/Au-Basiselektrode und PEDOT/PSS-Schicht. Die Leerlaufspannungen ( $U_{oc}$ ) sind vergleichbar (siehe Abbildungen 15, 16 und Tabelle 11). Das Verhältnis  $I_{hell}/I_{dunkel}$  bei  $-1 \text{ V}$  ist sehr stark von der Größe (bzw. Kleinheit) des Dunkelstroms abhängig und kann daher nicht als Entscheidungskriterium herangezogen werden.

**Tabelle 11:** Die Kurzschlussstromdichten  $I_{sc}$  (Stromdichte bei  $0 \text{ V}$ ), die Leerlaufspannungen ( $U_{oc}$ ,  $I=0$ ), die Photostromdichte bei  $-1 \text{ V}$  und das Verhältnis  $I_{hell}/I_{dunkel}$  für  $U = -1 \text{ V}$  der besten OPD mit ITO auf PET bzw. PEN-Folie der Lieferungen 1 und 2 ohne und mit FG-Behandlung und einer Standardzelle ohne bzw. mit PEDOT/PSS-Beschichtung (siehe Abbn. 15,16).

Grundelektrode	- $I_{sc}$ $\text{mA}/\text{cm}^2$	$U_{oc}$ $\text{V}$	- $I$ (bei $-1\text{V}$ ) $\text{mA}/\text{cm}^2$	$I_{hell}/I_{dunkel}$ bei $U = -1\text{V}$
ITO/ PET	0,055	300	0,193	106
ITO PET mit FG-Beh.	0,046	400	0,283	31
ITO/ PEN	0,064	400	0,234	59
ITO/ PEN mit FG-Beh.	0,063	400	0,266	370
Cr/Au ohne PEDOT/PSS	0,049	320	0,083	95
Cr/Au mit PEDOT/PSS	0,125	400	0,211	273

Die Experimente zeigen, dass die nanopartikulären ITO-Schichten des INM auf PET- und PEN-Folie prinzipiell geeignet sind, um als transparente Elektrode für OPD eingesetzt zu werden. Abbildung 17 zeigt ein Photo einer OPD mit einer ITO/PET-Schicht des INM als Grundelektrode. Die Ergebnisse hierzu wurden auf einem Poster auf der Tagung SPIE Europe, Photonics Europe, Conference 6999, Organic Optoelectronics and Photonics, vom 7.-10.04.2008 in Strasbourg, Frankreich präsentiert und sind in [9] veröffentlicht.



**Abbildung 17:** Im JR-NMP hergestellte organische Photodiode mit einer ITO-Schicht auf PET-Folie des INM als Grundelektrode (Aufbau: siehe Abbildung 14, Photo: JR-NMP).

Der Unterschied zwischen den Kennlinien der OPD mit PET/ITO und PEN/ITO Basis-elektroden ist gering und im Bereich der Fehlergrenzen. Auch ein Vergleich der  $I_{sc}$ - und  $U_{oc}$ -Werte zeigt, dass die Kennlinien der OPD nicht vom Foliensubstrat (siehe AP1), wohl aber von der FG-Behandlung beeinflusst werden. Beide Proben wurden bei der gleichen Temperatur (120 °C) unter FG direkt vor der OPD-Herstellung behandelt. Durch Nachbehandlung der PEN-Folie bei höheren Temperaturen unter Formiergas kann möglicherweise noch eine Verbesserung der I/U-Kennlinien der OPD erreicht werden.

#### **1.6.3.2 Untersuchung der OPD mit optimierten ITO-Schichten (Lieferung 4)**

Nach Optimierung der ITO-Dispersion und Absenken des Schichtwiderstandes auf ca. 1,3 k $\Omega$ /sq nach 10 UV-Härtungen (AP2) und Absenken der Rauigkeit durch Filtration (siehe AP3) wurden solche optimierten ITO-Schichten zum JR-NMP gesandt (Lieferung 4) und dort zur Herstellung von OPD verwendet.

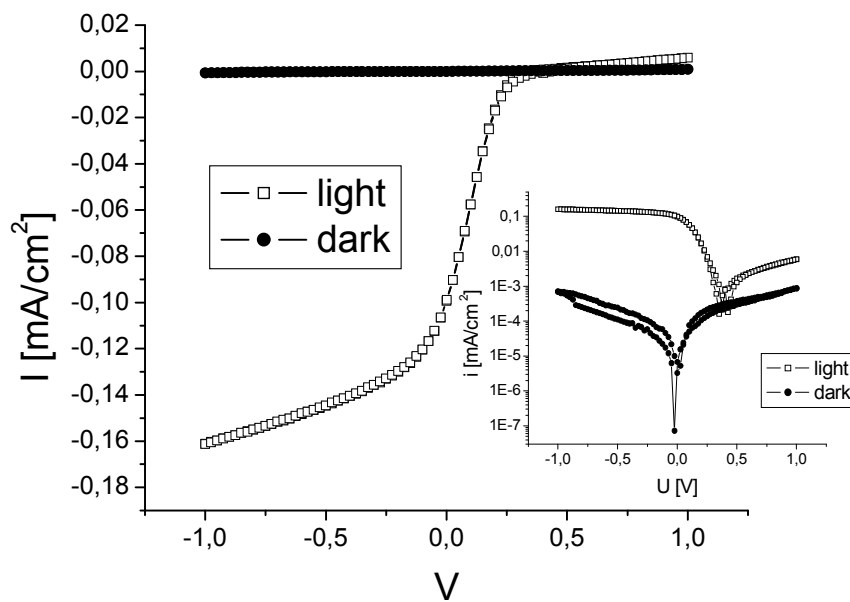
Durch die

- Optimierung der ITO-Dispersion (AP2) und
- die Absenkung der Rauigkeit durch Filtration (AP3)

konnten OPD mit besserer I/U-Charakteristik erzielt werden.

Außerdem bewirkte die Abnahme der Rauigkeit der ITO-Schichten, dass die OPD mit besserer Reproduzierbarkeit und damit höherer Ausbeute hergestellt werden konnten, was vermutlich auf die Vermeidung von Kurzschlüssen in der OPD zurückzuführen ist. Die ITO-Schichten wurden zum Teil unter Formiergasatmosphäre behandelt bevor die PEDOT/PSS und die organischen Schichten der OPD aufgebracht wurden.

Eine typische I-U-Kennlinie einer organischen Photodiode, hergestellt auf einer gedruckten ITO-Schicht als Grundelektrode, wobei die ITO-Schicht unter Verwendung einer filtrierten (CME Filter, 0,8 µm, AP3) und optimierten ITO-Dispersion (53 Gew% ITO, AP2) im INM hergestellt wurde, ist in Abbildung 18 gezeigt.



**Abbildung 18:** Typische Stromdichte-Spannungskennlinien von OPD mit dem Aufbau PET-Folie/ ITO/ PEDOT/ PSS/ CuPC/ PTCBI/ Alq3/ Ag bei Dunkelheit und bei Belichtung. Das Inset zeigt die I-U-Charakteristik mit logarithmischer Skala.

Typische Diodenparameter der OPD mit ITO/PEDOT/PSS Grundelektrode unter Verwendung der gefilterten und optimierten ITO-Dispersion unter Belichtung sind:

Leerlaufspannung  $U_{oc} = 320 \text{ mV}$ , Kurzschlussstromdichte  $I_{sc} = -0,1 \text{ mA/cm}^2$ , Stromdichte bei  $-1 \text{ V}$ :  $0,16 \text{ mA/cm}^2$ . Die Stromdichten bei  $-1 \text{ V}$  und die Kurzschlussstromdichte  $I_{sc}$  sind vergleichbar mit den Stromdichten von organischen Photodioden mit Cr/Au Grundelektrode und sonst gleichem Aufbau (siehe Abbildung 16 und Tabelle 11). Der Betrag der Stromdichte bei Belichtung ist etwa um 3 Größenordnungen höher als der Dunkelstrom.

Ein Vergleich mit den OPD, die mit den Lieferungen der nicht optimierten ITO-Schichten (Lieferungen 1 – 3) hergestellt wurden (Abbildung 15, Tabelle 11) zeigt, dass die Verwendung der filtrierten und optimierten ITO-Dispersion zu folgenden Verbesserungen führt:

- Steilerer Anstieg der I/U Kurve bei Belichtung und damit größerer Betrag der Kurzschlussstromdichte  $I_{sc} = -0,1 \text{ mA/cm}^2$  (zuvor max.  $-0,06 \text{ mA/cm}^2$ , siehe Tab. 11)
- Verhältnis  $I_{\text{hell}}/I_{\text{dunkel}}$  ist deutlich größer: ca. 3 Größenordnungen (Inset in Abbildung 18).
- Verbesserung der Reproduzierbarkeit und Ausbeute bei der Herstellung der OPD.

Auch mit den optimierten ITO-Schichten wurden die höchsten Photostromdichten mit Formiergas-behandelten ITO-Schichten (Formiergasbehandlung direkt vor der Herstellung der OPD) erreicht, wobei der Unterschied bei diesen ITO-Schichten weniger deutlich war, was auf den bereits geringen Schichtwiderstand als Ausgangsbasis zurückzuführen ist.

In Vorwärtsrichtung gepolt (positive Spannung) zeigt die Kennlinie der OPD mit gedruckter ITO Grundelektrode nur sehr kleine Stromdichten, was wir auf eine große Potentialbarriere an der Grenzfläche ITO/PEDOT/PSS/CuPc zurück führen, die zu einer geringen Löcherinjektion in den Halbleiter führt. Weitere Untersuchungen zu den OPD auf gedruckten ITO Grundelektroden sind in [9, 10, 13, 14] beschrieben.

Die Ergebnisse zeigen, dass die gedruckten ITO-Schichten für die Anwendung in optoelektronischen Anwendungen, wie z.B. OPD geeignet sind.

**Meilenstein M4:** Organische Photodiode mit gedruckten ITO-Schichten auf Folie als Grundelektrode (Termin: 31.03.2008)

**Der Meilenstein M4 wurde mit der Herstellung der OPD mit gedruckten ITO-Schichten als Basiselektrode erfüllt.**

Durch die Optimierung der ITO-Dispersion und Absenken des Schichtwiderstands (AP2) und die Verringerung der Rauigkeit der ITO-Schichten (AP3) konnte die I/U-Charakteristik der OPD deutlich verbessert werden und die Reproduzierbarkeit und Ausbeute bei der Herstellung der OPD erhöht werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass die gedruckten ITO-Schichten für die Anwendung in optoelektronischen Anwendungen, wie z.B. Basiselektrode für OPD geeignet sind.

### **1.7 AP7 Photodioden mit transparenten ITO-Deckelektroden (Vorversuche)**

Eine ITO Beschichtungsdispersion wurde vom INM zum Projektpartner Joanneum Research-NMP geschickt, damit dort Beschichtungsversuche auf organischen Photodioden (OPD) zur Herstellung der Deckelektrode (Top-Elektrode) durchgeführt werden konnten.

Es wurde versucht, die ITO-Dispersion mittels Spin-coating und mittels Auftropfen auf die OPD als Topelektrode aufzubringen, doch waren die Photodioden anschließend defekt.

Nach Auftropfen des Lösungsmittels war die OPD noch funktionstüchtig, was zeigt, dass die Zerstörung der OPD nicht durch das Lösungsmittel verursacht wird. Die Herstellung von ITO-Schichten auf Glassubstraten mittels Ink-jet Printing unter Verwendung der ITO-Dispersion

war möglich. Dies zeigt, dass die ITO-Dispersion prinzipiell zur strukturierten Herstellung von Top-Elektroden geeignet ist, doch die ersten Versuche zur Herstellung einer Top-Elektrode auf OPD mit nasschemisch hergestellten ITO-Schichten waren nicht erfolgreich. Weitere Untersuchungen sind erforderlich, um die Top-Elektrode für OPD zu entwickeln.

## 1.8 Literatur

---

- [1] R. Nonninger, C. Goebbert, H. Schmidt, R. Drumm, S. Sepeur, Verfahren zur Herstellung von Suspensionen und Pulvern auf Basis von Indium-Zinn-Oxid und deren Verwendung, US 6533966, EP 1113992, Priorität: 06.09.1998 (DE 19840527), 23.10.1998 (DE 19849048).
- [2] C. Goebbert, R. Nonninger, M.A. Aegerter, H. Schmidt, Wet chemical deposition of ATO and ITO coatings using crystalline nanoparticles redispersable in solutions, *Thin Solid Films*, **351** (1999) 79.
- [3] J. Pütz, F.N. Chalvet, G. Gasparro, N. Al-Dahoudi, M.A. Aegerter, Sol-gel and nanoparticle technologies for the development of transparent conducting oxide coatings, in: *Emerging fields in sol-gel science and technology* / ed. by Tessy M. López u.a.- Boston: Kluwer, 2003, S. 277-292.
- [4] N. Al-Dahoudi; M.A. Aegerter, Wet coating deposition of ITO coatings on plastic substrates, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **26** (2003) 693.
- [5] M.A. Aegerter ; N. Al-Dahoudi., Wet-chemical processing of transparent and antiglare conducting ITO coating on plastic substrates, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **27** (2003) 81.
- [6] N. Al-Dahoudi; A. Solieman, M.A. Aegerter, Properties of transparent conducting coatings (TCO) made by chemical nanotechnology process, *Ceramic Transactions* **148** (2004) 147.
- [7] J. Puetz, N. Al-Dahoudi, M.A. Aegerter, Processing of transparent conducting coatings made with redispersible crystalline nanoparticles, *Adv. Eng. Mater.* **6** (2004) 733.
- [8] J. Puetz, S. Heusing, M. de Haro Moro, C.M. Ahlstedt, M.A. Aegerter, Gravure Printing of Transparent Conducting ITO Coatings for Display Applications, in: Claude Amra, Norbert Kaiser, H. Angus Macleod (Eds.), *Advances in Optical Thin Films II*, Jena, Germany, 13.-15.09.2005, *Proc. of SPIE Vol. 5963* (2005) 59631E.
- [9] S. Heusing, P.W. Oliveira, E. Kraker, A. Haase, C. Palfinger, M. Veith, in: P.L. Heremans, M. Muccini, E.A. Meulenkamp (Eds.), *Organic Optoelectronics and Photonics III*, Strasbourg, France, 7-10.04.2008, *Proceedings of SPIE Vol. 6999* (2008) 69992I.
- [10] S. Heusing, P.W. Oliveira, E. Kraker, A. Haase, C. Palfinger, M. Veith, Wet chemical deposited ITO coatings on flexible substrates for organic photodiodes, wird veröffentlicht in: *Thin Solid Films, Special Issues* (2009).
- [11] C.W. Tang, Two-layer organic photovoltaic cell, *Applied Physics Letters* **48** (2) (1986) 183.
- [12] F. Zhang, M. Johansson, M.R. Andersson, J.C. Hummelen, O. Inganäs, Polymer Photovoltaic Cells with Conducting Polymer Anodes, *Adv. Mater.* **14** (2002) 662.
- [13] A. Haase, E. Kraker, J. Krenn, C. Palfinger, S. Heusing, P. W. Oliveira, M. Veith, Organic photodiodes on printed ITO coatings, wird veröffentlicht in: *International Journal of High Speed Electronics and Systems* (2009).
- [14] E. Kraker, A. Haase, G. Jakopic, J. R. Krenn, S. Köstler, C. Konrad, S. Heusing, P. W. Oliveira, M. Veith, Organic photodiodes on flexible substrates, wird veröffentlicht in: *Thin Solid Films, Special Issues* (2009).

## **II.2 Eingehende Darstellung der wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises**

Der zahlenmäßige Nachweis wurde bereits erbracht. Der Finanzierungsplan wurde eingehalten.

## **II.3 Eingehende Darstellung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Das Projekt ist abgelaufen wie geplant, die Zeit- und Arbeitspläne wurden eingehalten. Die Meilensteine M1 bis M4 wurden erreicht und sind in II.1 ausführlich beschrieben. Der Zeitplan und der Finanzierungsplan wurden eingehalten.

Dennoch wurde das Vorhaben dabei um einen Monat zuwendungsneutral vom 31.03.08 auf den 30.04.08 verlängert, da aufgrund von Umzugsarbeiten im Hause die Arbeiten verzögert wurden, da die Maschinen neu eingestellt und eingefahren werden mussten. Weiterhin war eine Wartung der Gravurdruckmaschine erforderlich, die aufgrund von Terminschwierigkeiten mit der Herstellerfirma erst im Februar durchgeführt werden konnte. Außerdem kam es zu einer Lieferverzögerung der neuen Druckplatten für die Gravurdruckmaschine, die am Ende des Projekts für die Herstellung der ITO-Schichten verwendet wurden.

## **II.4 Eingehende Darstellung des voraussichtlichen Nutzens, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans**

Zur wissenschaftlichen Verwertung der Resultate in Form von Präsentationen und Veröffentlichungen wird auf Abschnitt II.6 verwiesen.

### ***Verwertung in Industrie:***

Die gedruckten ITO-Schichten mit Schichtwiderstand um  $1 \text{ k}\Omega/\text{sq}$  und hoher Transmission ( $> 80 \%$ ) können für viele verschiedene Anwendungen in der Industrie eingesetzt werden.

Anwendungen für gedruckte ITO-Schichten sind:

- Displays
- Touch screen panels
- Gedruckte Elektronik
- Antistatische Beschichtungen
- Elektroden für Optoelektronische Anwendungen

Vorteile der gedruckten ITO-Schichten sind:

- Sie sind eine Alternative zu den ITO-Schichten die mit kosten-intensiveren Vakuumbeschichtungsverfahren hergestellt werden
- Flexibilität der ITO-Schichten → Verwendung auf flexiblen Substraten möglich



- Herstellung mit dem Rolle-zu-Rolle Verfahren möglich
- Das Drucken der ITO-Schichten ermöglicht
  - ➔ eine direkte Strukturierung und flächige Beschichtung mit einem Herstellungsprozeß mit hoher Durchlaufleistung (bis zu mehreren 100 m/min)
  - ➔ Vermeiden von Zeit- und Kostenintensiven Schritten für die Strukturierung der ITO-Schichten

Ein Nachteil der gedruckten ITO-Schichten ist der Schichtwiderstand, der mit 1 k $\Omega$ /sq im Vergleich zu gesputterten ITO-Schichten noch relativ hoch ist und bei Lagerung an Luft auf ca. 2 bis 10 k $\Omega$ /sq zunimmt.

Daher sind bisher hauptsächlich hochohmige Anwendungen möglich (1-10 k $\Omega$ /sq), wie z.B. Touchscreen Panels oder antistatische, transparente Beschichtungen. Die Verwendung als Elektroden für kleine optoelektronische Bauteile (wie organische Photodioden) ist ebenfalls möglich, wie das hier beschriebene Vorhaben gezeigt hat, sowie der Einsatz als antistatische, transparente Beschichtung für Kunststoffe und Kunststofffolien. Der Vorteil der Flexibilität der ITO-Schichten überwiegt in vielen Anwendungen den Nachteil des hohen Schichtwiderstandes, da ITO-Schichten, die mit dem Vakuumverfahren hergestellt werden, nach einmaligem Biegen einen höheren Schichtwiderstand zeigen, als die in diesem Vorhaben entwickelten nasschemisch hergestellten Schichten.

Mehrere Industriepartner aus Deutschland und dem Ausland sind sehr interessiert. Ein deutscher Industriepartner hat bereits ein Projekt mit dem INM auf dem Gebiet von nasschemisch hergestellten ITO-Schichten begonnen, ein anderes Projekt auf diesem Gebiet mit einem anderen Industriepartner befindet sich in einem konkreten Bereich der Vorbereitungsphase und ist kurz vor dem Abschluss, weitere Projekte sind in Anbahnung.

Weitere Ziele und Vorhaben sind die fortgesetzte Verbesserung (Verringerung) des Schichtwiderstands sowie Untersuchungen zum Alterungsverhalten der ITO-Schichten, um die Alterung zu vermeiden oder zu reduzieren.

## **II.5 Eingehende Darstellung des während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen**

Im Verlauf des Vorhabens sind keine besonderen Veröffentlichungen in der Literatur bekannt geworden, die es ermöglichen, ITO-Schichten mit vergleichbar niedrigen Schichtwiderständen, hoher Transmission und niedrigem Haze nasschemisch herzustellen bzw. zu drucken.

## **II.6 Eingehende Darstellung der erfolgten oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr.6**

### **a) Vorträge und Poster auf internationalen Tagungen und Konferenzen**

Die Ergebnisse, die im Laufe des Projekts erzielt wurden, wurden auf internationalen Tagungen präsentiert (die Vortragende ist jeweils unterstrichen):

- 1) Sabine Heusing, Peter William de Oliveira, Elke Kraker, Anja Haase, Christian Palfinger, Michael Veith, „Development of printed ITO coatings on PET and PEN foil for flexible organic photodiodes“, **Poster** auf der Tagung SPIE Europe, Photonics Europe, Conference 6999, Organic Optoelectronics and Photonics, vom 7. - 10.04.2008 in Strasbourg, Frankreich.
- 2) Anja Haase, Elke Kraker, Joachim Krenn, Christian Palfinger, Sabine Heusing, Peter William de Oliveira, Michael Veith: “Organic photodiodes on flexible substrates”, **Vortrag** auf der Tagung International Symposium on Flexible Electronics (ISFE), 6. - 9.04.2008, Tarragona, Spain.
- 3) Sabine Heusing, Peter William de Oliveira, Elke Kraker, Anja Haase, Christian Palfinger, Michael Veith, “Wet chemical deposited ITO coatings on flexible substrates for organic photodiodes”, **Vortrag** auf der Tagung 2<sup>nd</sup> International Symposium on Transparent Conductive Oxides (TCO 2008), 22. - 26.10.2008, Hersonissos, Crete, Greece.
- 4) Anja Haase, Elke Kraker, Christian Palfinger, Alexander Fian, Joachim Krenn, Sabine Heusing, Peter William de Oliveira, Michael Veith, “Organic photodiodes on flexible substrates”, **Vortrag** auf der Tagung 2<sup>nd</sup> International Symposium on Transparent Conductive Oxides (TCO 2008), 22. - 26.10.2008, Hersonissos, Crete, Greece.

### **b) Veröffentlichungen in internationalen wissenschaftlichen Zeitschriften**

Die Ergebnisse wurden bzw. werden in internationalen Zeitschriften veröffentlicht:

- 1) Sabine Heusing, Peter William de Oliveira, Elke Kraker, Anja Haase, Christian Palfinger, Michael Veith, in: P.L. Heremans, M. Muccini, E.A. Meulenkaamp (Eds.), Organic Optoelectronics and Photonics III, Strasbourg, Frankreich, 7.-10.04.2008, Proceedings of SPIE Vol. 6999 (2008) 69992I.
- 2) Anja Haase, Elke Kraker, Joachim Krenn, Christian Palfinger, Sabine Heusing, Peter William de Oliveira, Michael Veith: “Organic photodiodes on printed ITO coatings”, wird veröffentlicht in: International Journal of High Speed Electronics and Systems (2009).
- 3) Sabine Heusing, Peter William de Oliveira, Elke Kraker, Anja Haase, Christian Palfinger, Michael Veith, “Wet chemical deposited ITO coatings on flexible substrates for organic photodiodes”, wird veröffentlicht in: Thin Solid Films, Special Issues (2009).
- 4) Elke Kraker, Anja Haase, Georg Jakopic, Joachim R. Krenn, Stefan Köstler, Christian Konrad, Sabine Heusing, Peter W. Oliveira, Michael Veith “Organic photodiodes on flexible substrates”, wird veröffentlicht in: Thin Solid Films, Special Issues (2009).

### **c) Veröffentlichung in weiteren Zeitschriften**

- 1) M. Quilitz, S. Heusing, P.W. Oliveira “Strom in unsichtbaren Leitern”, Empowering Nano, No. 4 (2008) 20.