



FAKULTÄT FÜR ELEKTROTECHNIK,
INFORMATIONSTECHNIK UND MEDIENTECHNIK
BERGISCHE UNIVERSITÄT WUPPERTAL

Gasdiffusionsbarrieren für die organische Optoelektronik - Prozesstechnologie und physikalische Eigenschaften

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften
(Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

von Dipl.-Phys. Andreas Behrendt

in der Fakultät 6 - Elektrotechnik,
Informationstechnik und Medientechnik
an der Bergischen Universität Wuppertal

Eingereicht am: 01.03.2016
Mündliche Prüfung am: 03.06.2016

Referenten
Prof. Dr. rer. nat. Thomas Riedl
Prof. Dr.-Ing. Patrick Görrn

2016

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20160704-101242-9

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20160704-101242-9>]

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner wissenschaftlichen Tätigkeit am *Lehrstuhl für Elektronische Bauelemente (LFEB)* an der *Bergischen Universität Wuppertal*.

An erster Stelle danke ich meinem Doktorvater Prof. Dr. rer. nat. Thomas Riedl für die Möglichkeit zur Durchführung meiner Promotion an seinem Lehrstuhl. Durch sein hohes Engagement sowie durch seine fachliche Betreuung unterstützte er meine Forschungstätigkeit und trug zum Erfolg bei. Vielen Dank!

Herrn Prof. Dr.-Ing. Patrick Görrn danke ich für die Übernahme des Koreferats und vielfältige konstruktive Gespräche sowie Ratschläge während meiner Zeit als Doktorand.

Weiterhin danke ich allen aktuellen und auch ehemaligen Mitarbeitern des *Lehrstuhls für Elektronische Bauelemente* sowie des *Lehrstuhls für Großflächige Optoelektronik (LGOE)*, namentlich sind dies Herr Dr.-Ing. Ralf Heiderhoff, Dr.-Ing. Detlef Theirich, Dr.-Ing. Kirill Zilberberg, Dr.-Ing. Morteza Fakhri, André Räumke, Sara Trost, Andreas Polywka, Andreas Makris, Lukas Hoffmann, Tim Becker, Timo Jakob, Neda Pourdavoud, Maik Wolter, Peter Teckhausen, Ting Hu, Karsten Brennecke und Kordula Kraus für fachliche Gespräche, ein sehr konstruktives sowie motivierendes Arbeitsklima als auch die schöne Zeit, die ich mit ihnen während und außerhalb der Arbeit verbringen konnte.

Ebenso danke ich meinen studentischen Hilfskräften sowie denen, die ich im Rahmen ihrer Abschlussarbeit am *LFEB* betreuen und weiterbilden durfte. Namentlich zu nennen sind hier Tobias Gahlmann, Manuel Theisen, Christian Friedenberger, Daniel Schlamm, Dennis Hansen, Hussein El Takach, Thorsten Reske, Niklas Köhler, Henry Fahl, Nurretin Gülpolat und Martin Soßna. Auch danke ich Felix Gasse, Tim Hasselmann, Kai Brinkmann, Tobias Haeger, Leonard Schwochow und Christian Tückmantel für die angenehme Zeit im Labor.

Herrn Dr.-Ing. Jens Meyer danke ich für die angenehme Zusammenarbeit während unseres Projektes, ebenso Herrn Dr. rer. nat. Thorsten Umbach für die Unterstützung bei Simulationen der OLED-Stapel sowie Herrn Dr. rer. nat. Detlef Rogalla für die Unterstützung durch RBS-Messungen.

Aus meinem vorangegangenen Physikstudium danke ich meinen ehemaligen Kommilitonen Simon Schlesinger, Sebastian Mathys, Sascha Reineke und Tobias Neumann sowie auch Herrn Dr. rer. nat. Dirk Lützenkirchen-Hecht für seine Betreuung wäh-

rend meiner Diplomarbeit, ohne die ich nicht zur Promotion gekommen wäre.

Zum Schluss gilt ein außerordentlicher Dank meiner Familie, insbesondere meiner Freundin Nadine, meinen Eltern Ursula und Joachim, meinem Bruder Stefan, seiner Freundin Leyre sowie meinen Freunden für die motivierende Unterstützung als auch ihr Verständnis während meiner Promotion.

Wuppertal, im März 2016

Andreas Behrendt

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Physikalische Grundlagen	5
2.1	Organische Halbleiter	5
2.1.1	Organische Leuchtdioden - OLEDs	6
2.1.2	Organische Photovoltaikzellen - OPVCs	12
2.2	Gasdiffusionsbarrieren	13
2.3	Abscheidungsverfahren	20
2.3.1	Atomlagenabscheidung	20
3	Probenherstellung und Charakterisierung	25
3.1	Herstellung von Bauelementen und Proben	25
3.1.1	Dünnschichtgasdiffusionsbarrieren	25
3.1.2	Organische Leuchtdioden	27
3.1.2.1	Philips Lumiblade - L0020	27
3.1.2.2	OLEDs mit Ir(ppy) ₃ Emitter	28
3.1.3	Organische Solarzellen	30
3.1.4	Weitere Materialabscheidung	30
3.2	Charakterisierung von Bauelementen und Proben	30
3.2.1	Charakterisierung der Barriereigenschaften	30
3.2.1.1	Qualität der Barriere hinsichtlich makroskopischer Defekte	31

3.2.1.2	Bestimmung der Permeationsrate durch elektrische Kalzium-Tests	35
3.2.2	Verspannungsmessung mittels Kontaktprofilometer	37
3.2.3	Vermessung von organischen Leuchtdioden	38
3.2.4	Weitere Analyseverfahren	39
4	Dünnschichtbarrieren für organische Leuchtdioden	41
4.1	Einfluss des ALD-Prozesses auf organische Leuchtdioden	41
4.2	Verkapselung mit Dünnschichtgasdiffusionsbarrieren	43
4.2.1	Dünnschichtverkapselung von Kalzium-Sensoren	43
4.2.2	Dünnschichtverkapselung von OLEDs	47
4.3	Verspannungskompensation für Dünnschichtgasdiffusionsbarrieren . .	54
4.3.1	Verspannungen in Dünnschichtgasdiffusionsbarrieren	54
4.3.2	Verspannungskompensation durch Multilagen	62
4.3.3	Langzeittest von OLEDs mit Multilagenverkapselung	68
4.4	Zusammenfassung	70
5	Transparente Leitfähige Gasdiffusionsbarrieren	71
5.1	SnO _x aus Tetrakis(Dimethylamino)-Sn	73
5.2	Kombination von SnO _x mit Metallstrukturen	86
5.2.1	SnO _x mit Dünnschichtmetallfilmen	86
5.2.2	SnO _x mit Ag-Nanodrähten	96
5.3	Zusammenfassung	106
6	Zusammenfassung und Ausblick	109
A	Anlagen und Messmethoden	113
A.1	Beneq TFS 200	113
A.2	Messmethoden	114

B Elektrisch isolierende Gasdiffusionsbarrieren	117
B.1 Statistische Kalzium-Tests mit dünnen Al_2O_3 Barrieren	117
B.2 Multilagen-Verkapselungen mit MLD-Alucone	118
C Transparente leitfähige Gasdiffusionsbarrieren	123
C.1 Bestimmung der Dosis- bzw. Pulszeiten von TDMA-Sn	123
C.2 Schichtdickenabhängigkeit der Leitfähigkeit	124
C.3 Ergänzende Daten zu SnO_x	126
C.4 Kombination von SnO_x mit Metallstrukturen	127
Publikationen	129
Literaturverzeichnis	134

Abkürzungen und Symbole

Abkürzung

A	Akzeptor (im Donator/Akzeptor-Zusammenhang)
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscopy)
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
ALD	Atomlagenabscheidung (engl. atomic layer deposition)
AZO	Aluminium dotiertes Zinkoxid
BHJ	Volumen-Halbleiterübergang der Organik (engl. bulk heterojunction)
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (engl. chemical vapour deposition)
D	Donator (im Donator/Akzeptor-Zusammenhang)
DEZ	Diethylzink
DMA	Dimethylamin
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy)
EG	Ethylenglykol
FF	Füllfaktor (engl. fill factor)
GDB	Gasdiffusionsbarriere (engl. gas diffusion barrier)
GPC	Wachstumsrate (engl. growth rate per cycle)
HOMO	höchste besetzte Molekülorbital (engl. highest occupied molecular orbital)
Ir(ppy) ₃	Tris(2-phenylpyridine)iridium(III)
ITO	Indiumzinnoxid (engl. indium tin oxide)
LiF	Lithiumfluorid
LUMO	niedrigste unbesetzte Molekülorbital (engl. lowest unoccupied molecular orbital)
MLD	Moleküllagenabscheidung (engl. molecular layer deposition)

MoO ₃	Molybdän(VI)-oxid
ND	Nanodrähte
NL	Nanolaminat
NRA	Kernreaktionsanalyse (engl. nuclear reaction analysis)
ODCB	1,2-Dichlorobenzene
OLED	Organische Leuchtdiode (engl. organic light emitting diode)
OPV	Organische Photovoltaik (engl. organic photovoltaics)
OPVCS	Organische Solarzellen (engl. organic photovoltaic solar cells)
OTR	Sauerstofftransmissionsrate (engl. oxygen transmission rate)
P3HT	Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)
PCBM	[6,6]-Phenyl-C61/71Buttersäuremethylester
PCDTBT	Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazol)]
PEALD	Plasmaunterstützte ALD (engl. plasma-enhanced ALD)
PECVD	Plasmaunterstützte CVD (engl. plasma-enhanced CVD)
PEN	Polyethylennaphthalat
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (engl. physical vapour deposition)
RBS	Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (engl. rutherford backscattering spectrometry)
REM	Rasterelektronenmikroskop (engl. scanning electron microscope (SEM))
RTS	Reflektions-Transmissions-Spektroskopie
Sb ₂ O ₅	Antimonoxid
SEM	Rasterelektronenmikroskop (REM)
SnO _x	Zinnoxid
TCGDB	Transparente leitfähige Gasdiffusionsbarriere (engl. transparent conductive GDB)
TCO	Transparentes leitfähiges Oxid (engl. transparent conductive oxide)
TCTA	4,4',4''-Tris(carbazol-9-yl)triphenylamin
Teflon [®]	Teflon [®] FEP (Fluorethylenpropylen)
TiCl ₄	Titan(IV)-chlorid
TiO ₂	Titan(IV)-oxid
TDMA – Sb	Tris(Dimethylamino)-Antimon
TDMA – Sn	Tetrakis(Dimethylamino)-Zinn
TDMA – Ti	Tetrakis(Dimethylamino)-Titan (auch: TDMAT)

TDMA – Zr	Tetrakis(Dimethylamino)-Zirkon
TMA	Trimethylaluminium
TPBi	2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazol)
TTIP	Titantetraisopropoxid
WVTR	Wasserdampftransmissionsrate (engl. water vapor transmission rate)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. x-ray photoelectron spectroscopy)
XRD	Röntgendiffraktion (engl. x-ray diffraction)
ZnO	Zinkoxid
ZrO ₂	Zirkonoxid
ZTO	Zinkzinnoxid

Symbol¹

c	Konzentrationsverteilung
d	Schichtdicke/-höhe
D	Diffusionskoeffizient
E	Elastizitätsmodul (engl. young's modulus)
E_A	Aktivierungsenergie
E_g	Bandlückenenergie
E_w	Sättigungsdampfdruck
G_c	Formänderungsenergie (engl. energy release rate)
h	Schichtdicke/-höhe
h	Plancksches Wirkungsquantum
I	elektr. Stromstärke
I_{SC}	Kurzschlussstrom (engl. short circuit current)
J	elektr. Stromdichte
J_{SC}	Kurzschlussstromdichte (engl. short circuit current density)
$J_{x,y,z}$	Permeationsrate
k	Boltzmann-Konstante
L	Leuchtdichte
n	Brechungsindex
n	Ladungsträgerdichte
p	Partialdruck
P	Permeabilität
$P_{in,max}$	Leistung

r	Biegeradius
R	Reflektion
R_{SH}	Flächenwiderstand
S	Löslichkeitskoeffizient
t	Zeit
$t_{f,s}$	Schichtdicken (Film, Substrat)
T	Temperatur
T_{av}	durchschnittliche Transmission
T_{diffus}	gestreuter Transmissionsanteil
$T_{spekular}$	direkter Transmissionsanteil
U	elektr. Spannung
U_{OC}	Leerlaufspannung (engl. open circuit voltage)
α	Absorptionskoeffizient
α	thermischer Ausdehnungskoeffizient
γ	Oberflächenenergie
ϵ	Dehnung
η	Effizienz
λ	Wellenlänge
μ	Ladungsträgermobilität
ν	Frequenz
ν	Poissonzahl
ρ	spezifischer elektrischer Widerstand
σ	spezifische elektrische Leitfähigkeit
σ	Verspannung (engl. stress)
$\sigma \cdot h$	Membrankraft (engl. membrane force)
ϕ	Austrittsarbeit

¹Einige Symbole werden für zwei physikalische Größen verwendet. An entsprechenden Stellen dieser Arbeit wird die bezeichnete physikalische Größe daher explizit benannt.

Kapitel 1

Einleitung

Durch den Einsatz organischer Elektronik mit Dünnschichten im Nanometerbereich sind neuartige und flexible Anwendungen denkbar. So lassen sich durch organische Leuchtdioden (OLEDs, engl. *Organic Light Emitting Diodes*) großflächige Bauteile realisieren, welche in der Umsetzung einer energieeffizienten Beleuchtungstechnik von Interesse sind.[1] Für den Einsatz in Displays werden bereits das Erreichen hoher Kontraststufen, geringer Reaktionszeiten sowie die entfallende Hintergrundbeleuchtung geschätzt, wodurch das Design flexibler und auch tragbarer Applikationen deutlich vielfältiger wird. Im Bereich der regenerativen Energiegewinnung gilt die organische Photovoltaik (OPV, engl. *Organic Photo Voltaics*) als „low-cost“ Technologie, mit der inzwischen Effizienzen von 12 % (NREL, Stand 2015) erreicht werden können.

Vielfältige Forschungsarbeiten galten zunächst der Optimierung organischer Materialien sowie deren Abscheidung mittels kostengünstiger Prozesstechnik zur Steigerung der Bauelementeffizienz. Als großer Nachteil für organische Halbleiterbauelemente wird jedoch deren geringe Langzeitstabilität gewertet.[2] Ausschlaggebend hierfür ist unter anderem die Sensitivität einiger Bestandteile gegenüber atmosphärischen Einflüssen wie O_2 und H_2O . Dementsprechend spielen Permeationsbarrieren gegen Gase wie Sauerstoff und Feuchte für die Langzeitstabilität organischer Bauelemente nicht nur eine entscheidende Rolle: Die Verkapselungstechnologie ist entscheidend für den kommerziellen Erfolg organischer Bauelemente, da diese insbesondere für die Etablierung neuartiger Applikationen wie flexiblen Bauteilen bei niedrigen Herstellungskosten unabdingbar ist. So wird das Marktvolumen für flexible Barrieren auf über 875 Millionen US-Dollar im Jahre 2026 geschätzt.[3]

Als Anforderung an Gasdiffusionsbarrieren (GDBs, engl. *Gas Diffusion Barriers*) wird oftmals eine Wasserdampftransmissionsrate (WVTR, engl. *Water Vapor Transmission Rate*) in der Größenordnung von $10^{-6} \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ für eine OLED-Lebenszeit von über 10 000 h angegeben, für Sauerstoff analog eine Sauerstofftransmissionsrate (OTR, engl. *Oxygen Transmission Rate*) von $<10^{-3} \text{ cm}^3\text{m}^{-2}\text{Tag}^{-1}$. [4] Eine vergleichbare Abschätzung für die Langzeitstabilität von organischen Solarzellen führt zu einem Grenzwert von $10^{-5} \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$. [3] Vergleichsweise niedrig liegt hierbei die Anforderung in der Lebensmittelindustrie, in der großflächige Gasdiffusionsbarrieren mit einer WVTR in der Größenordnung von $\sim 1 \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ mittels Kathodenzerstäubung hergestellt werden. Während OLEDs anfangs mittels einer Glasdeckelverkapselung gegen Feuchte und Sauerstoff geschützt wurden [5], steigt die Forderung nach geeigneten Dünnschichtgasdiffusionsbarrieren. [1] Gewährleisten können dies unter anderem Metalloxide, die mittels Atomlagenabscheidung (ALD, engl. *Atomic Layer Deposition*) direkt auf dem Bauteil abgeschieden werden. [6] Derartige Metalloxide stellen konform geschlossene und großflächig abscheidbare Dünnschichtgasdiffusionsbarrieren bei Prozesstemperaturen unterhalb von $150 \text{ }^\circ\text{C}$ dar. [7] Dabei wird die Barriereeigenschaft insbesondere durch die Kombination in Form von Multilagen bzw. Nanolaminaten aus beispielsweise $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ oder $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ deutlich verbessert. [8–11] Neben einer niedrigen WVTR ist die Fähigkeit der Dünnschichtgasdiffusionsbarriere zur Verkapselung statistisch auftretender makroskopischer Defekte entscheidend. [12] So können Partikel aus Herstellungsprozessen oder Staub zu Störstellen führen, an denen die WVTR um mehrere Größenordnungen ansteigen kann. [13] Hieraus resultierende Ausfälle äußern sich bei lichtemittierenden Bauelementen wie OLEDs in Form von dunklen Ausfallbereichen, die durch ihr zeitliches Wachstum die Funktionalität des Bauelements stark beeinträchtigen und bis zum Totalausfall führen können. Insbesondere in der industriellen Fertigung von OLEDs sind Störstellen aufgrund einer Kontamination mit Partikeln im Herstellungsprozess problematisch. [13] Vor diesem Hintergrund beschäftigt sich diese Arbeit in Kapitel 4 mit der Herstellung und Charakterisierung von Dünnschichtgasdiffusionsbarrieren auf Basis der Atomlagenabscheidung. Für die Handhabung der OLED-Verkapselung mit Partikeln werden Strategien in Form von verschiedenen Materialsystemen wie Metalloxiden und -nitriden unter Berücksichtigung mechanischer Eigenschaften entwickelt und untersucht. Einige Aspekte dieser Arbeit wurden dabei im Rahmen eines Industrieprojektes entwickelt.

Transparente leitfähige Gasdiffusionsbarrieren Zuvor genannte Gasdiffusionsbarrieren auf Basis von Al_2O_3 , TiO_2 oder ZrO_2 sind elektrisch isolierend. Dabei er-

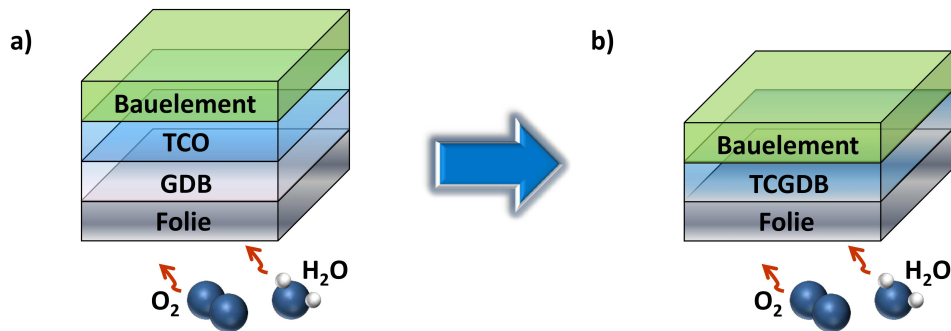


Abbildung 1.1: Abscheidung eines optoelektronischen (organischen) Halbleiterbauelements in Kombination mit einem flexiblen Foliensubstrat (a) unter Verwendung eines transparenten leitfähigen Oxids (TCO) und einer separaten Gasdiffusionsbarriere (GDB). (b) einer kombinierten transparenten leitfähigen Gasdiffusionsbarriere (TCGDB).

scheinen transparente leitfähige Gasdiffusionsbarrieren (TCGDBs, engl. *Transparent Conductive Gas Diffusion Barriers*) im Hinblick auf neuartige Anwendungen wie der Verkapselung und Kontaktierung von sensitiven Materialien als technologisch vielversprechend. Auch in der Realisierung optoelektronischer Bauelemente spielen transparente Leiter wie z.B. transparente leitfähige Oxide (TCO, engl. *Transparent Conductive Oxides*) eine wichtige Rolle.[14–16] So galt Zinn dotiertes Indiumoxid in Form von Indiumzinnoxid (ITO, engl. *Indium Tin Oxide*) als Goldstandard für den Einsatz als transparente leitfähige Elektrode in optoelektronischen Halbleiterbauelementen, auch wenn es einen hohen Anteil zu den Bauteilkosten beiträgt.[17–20] Hinsichtlich flexibler Anwendungen ist ITO allerdings nicht nur aufgrund seiner mechanischen Zerbrechlichkeit nachteilig [21], ebenso sind erforderliche Nachbearbeitungsschritte bei Temperaturen von 300 °C auf Foliensubstraten kaum umsetzbar. Die Verwendung einer ITO-Elektrode in Kombination mit Foliensubstraten erfordert aufgrund der hohen WVTR des ITOs als auch der Folien in der Größenordnung von $1 \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ eine zusätzliche Dünnschichtgasdiffusionsbarriere zum Schutz des Bauelements vor atmosphärischen Einflüssen (Abbildung 1.1 (a)).[18, 22–26] Wie in Abbildung 1.1 (b) dargestellt ermöglicht die Kombination von Gasdiffusionsbarriere und transparenter Elektrode zu einer Indium-freien TCGDB einen vereinfachten Aufbau des Bauelements. Vor diesem Hintergrund sollen im Rahmen von Kapitel 5 Konzepte zur Realisierung transparenter leitfähiger Gasdiffusionsbarrieren auf Basis von SnO_x erarbeitet und in Kombination mit Metallstrukturen für den Einsatz in optoelektronischen Bauelementen erprobt werden.

Kapitel 2

Physikalische Grundlagen

2.1 Organische Halbleiter

Als organische Halbleiter werden halbleitende konjugierte Moleküle bzw. Polymere auf Basis von Kohlenstoff bezeichnet, da in sp^2 -hybridisierter Form verbleibende p_z -Orbitale vorliegen. Während die sp^2 -Hybridorbitale zu einer σ -Bindung der Kohlenstoffatome führen, entsteht durch die p_z -Orbitale eine vergleichsweise schwächere π -Bindung. Aufgrund dieser möglichen Einfach- und Doppelbindungen entsteht ein konjugiertes und in Folge delokalisiertes π -Elektronensystem.[27] Energetisch lassen sich für dieses π -Elektronensystem zwei Zustände hervorheben, die in einer Analogie bei anorganischen Halbleitern mit dem Valenz- bzw. Leitungsband verglichen werden können: Das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO, engl. *Highest Occupied Molecular Orbital*) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO, engl. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) definieren die nach Gleichung 2.1 gegebene Bandlückenenergie E_g , welche im Bereich der Photonenenergie des sichtbaren Lichts liegen kann.

$$E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (2.1)$$

Organische Halbleiter zeichnen sich durch kurzreichweitige van-der-Waals Kräfte, niedrige Dielektrizitätskonstanten sowie niedrige Schmelz- und Siedetemperaturen als auch durch die Bildung von Elektron-Loch-Paaren als stark lokalisierte Frenkel-Exzitonen aus.[28, 29] Ebenso charakteristisch sind geringe Ladungsträgermobilitäten durch den sogenannten „Hopping“-Transport.[30, 31] Generell sei an dieser Stelle für das Studium weiterer Eigenschaften organischer Halbleiter auf fortführende Literatur verwiesen. So geben Brütting et al. einen fundierten Überblick über die Grundlagen organischer Halbleiter.[32, 33]

2.1.1 Organische Leuchtdioden - OLEDs

Erste effiziente organische elektrolumineszente Dioden wurden bereits in den 1980er Jahren publiziert.[34] Heutzutage werden organische Leuchtdioden (OLEDs, engl. *Organic Light Emitting Diodes*) aufgrund des ungebrochenen Interesses und stetiger Weiterentwicklung bereits seit Jahren industriell hergestellt und in vielfältigen Produkten kommerziell eingesetzt. Je nach Anwendung zeichnen sich OLEDs insbesondere durch hohe Kontraste in Displayanwendungen [35] oder auch die Eigenschaft, eine großflächige Lichtquelle in der Beleuchtungstechnik zu sein, aus. Hierbei ist für weiße OLEDs bereits eine Effizienz von über 130 lm/W berichtet.[36]. Neben einer Verbesserung der Farbwiedergabe, der Lichtausbeute [37] sowie der Haltbarkeit [2, 38] als auch einer wirtschaftlichen Herstellung in vakuum-freien Druckverfahren [39] bedarf es insbesondere einer kostengünstigen und hinreichenden Verkapselungstechnologie, um sensitive OLEDs kostengünstig, großflächig, flexibel und dabei insbesondere stabil anwenden zu können.

Abbildung 2.1 (a) stellt die Funktionsweise einer organischen Leuchtdiode im Betrieb schematisch dar. Hierbei sind zusätzlich zu dem Glassubstrat (nicht dargestellt), der transparenten Anode, die typischerweise aus Indium-Zinnoxid (ITO) besteht, der nicht-lichtdurchlässigen Kathode (z.B. Kalzium oder Aluminium) mit niedriger Austrittsarbeit sowie der Emissionsschicht (EML) weitere funktionelle Dünnschichten dargestellt. So dienen die Bereiche HTL sowie ETL als Transportschichten und HBL sowie EBL als energetisch nahezu unüberwindbare Blockschichten für die Ladungsträger (H=Löcher (engl. *Hole*), E=Elektronen (engl. *Electron*)). Während die Ladungsträger mittels Transportschichten zur Emissionsschicht hingeführt werden, werden diese von den gegenüberliegenden Blockschichten am weiteren Fluss Richtung Elektrode gehindert und zur Erhöhung der Wahrscheinlichkeit eines sich bildenden Exzitons in der Emissionsschicht gehalten. Die Gestaltung von Transport- sowie Blockschichten ergibt so unter Berücksichtigung unterschiedlicher Ladungsträgermobilitäten ein Gleichgewicht von Elektronen und Löchern im Grenzbereich der Emissions- zur Lochtransportschicht, da sich hier typischerweise die Photonenemission ereignet.[31] Die Emissionsschicht besteht dabei aus kleinen Molekülen oder Polymeren. Bei fluoreszenten Emittlern erfolgt die strahlende Rekombination ausschließlich mit einem Anteil von ca. 25 % im Rahmen von entstandenen Singulett-Zuständen durch den Übergang $S_1 \rightarrow S_0$ unter Beibehalt der Multiplizität. Die zu 75 % vorkommenden Triplett-Zustände rekombinieren dagegen im Übergang $T_1 \rightarrow S_0$ strahlungslos. Durch das Einbringen von schweren Metallatomen in die Molekülstruktur kommt es einerseits zu einem vermehrten *Intersystem crossing*, bei dem unter Wechsel der Multiplizität strahlungslose $S_1 \rightarrow T_1$ Übergänge stattfinden. Zu-

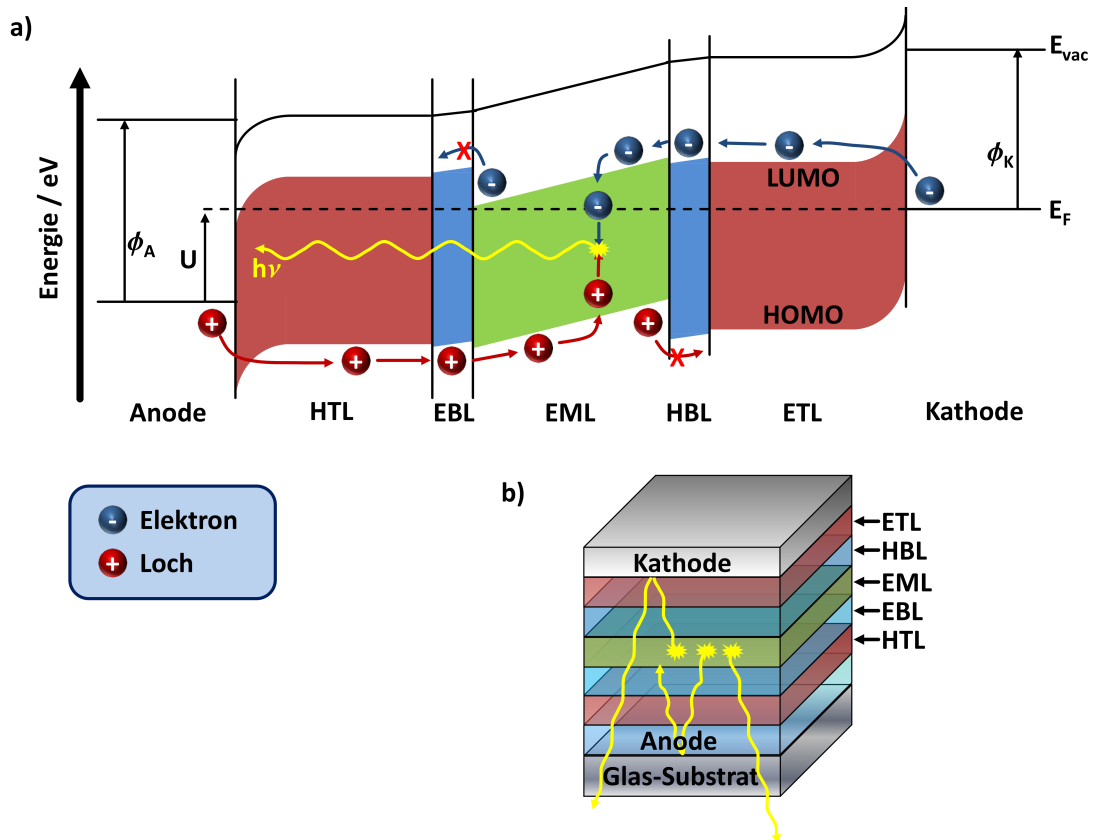


Abbildung 2.1: (a) Schematische Darstellung der Funktionsweise einer OLED-Struktur. (b) Lichtemission einer betriebenen OLED: Beispielhaft dargestellt sind Reflektionseffekte bei der Lichtauskopplung aus dem OLED-Stapel. Nach [38].

dem kommt es aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung zur Abschwächung der Auswahlregeln für verbotene Übergänge und somit zur strahlenden Rekombination gemäß dem Übergang $T_1 \rightarrow S_0$, wodurch die interne Quanteneffizienz für phosphoreszente Emitter von 25% auf bis zu 100% angehoben wird.[37] Die erzeugten Photonen können anschließend durch die Anode emittiert, oder wie in Abbildung 2.1 (b) dargestellt, an vielfachen Grenzschichten innerhalb des OLED-Stapels reflektiert werden.[38] Dabei bildet die OLED Struktur einen optischen Resonator, in dem bis zu 80% der Photonen als geführte Moden verbleiben können.[31] Hierdurch ergibt sich das Problem der Lichtauskopplung, die typischerweise im Bereich von lediglich 20 bis 25% liegt und durch zusätzliche Maßnahmen wie z.B. Halbsphären oder strukturierte Grenzflächen verstärkt werden sollte.[37] Außerdem kann der OLED-Stapel basierend auf Abbildung 2.1 durch vielfache weitere Schichten wie z.B. Lochinjektionsschichten (HIL, engl. *Hole Injection Layer*) oder Elektroneninjectionsschichten

(EIL, engl. *Electron Injection Layer*) ergänzt und optimiert werden. Insbesondere für die Erzeugung von weißem Licht bestehen dabei vielfältige Konzepte, bei denen unter anderem sogar die Abscheidung mehrerer OLED-Stapel aufeinander realisiert wird.[37, 38]

Die Effizienz der OLED kann gemäß einer photometrischen bzw. einer radiometrischen Bewertung angegeben werden. Eine photometrische Effizienz ist durch die Stromeffizienz η_C (Einheit: cd/A) nach Gleichung 2.2 mit der Leuchtdichte L (Einheit: cd/m²) und Stromdichte J (Einheit: A/m²) definiert.[37]

$$\eta_C = \frac{L}{J} \quad (2.2)$$

Hieraus ergibt sich letztlich die photometrische Lichtausbeute η_L (Einheit: lm/W) nach Gleichung 2.3 mit der Spannung U (Einheit: V) in Abhängigkeit der gemessenen Stromdichte J_{Messung} . [37]

$$\eta_L = \eta_C \frac{f_D \cdot \pi}{U (J_{\text{Messung}})} \quad (2.3)$$

Mit f_D wird die Winkelverteilung der abgestrahlten Lichtintensität $I(\theta, \phi)$ in der vorderen Halbkugel mit der nach vorne abgestrahlten Intensität I_0 berücksichtigt.[37]

Degradationsmechanismen in der OLED Für die kommerzielle Nutzung organischer Leuchtdioden ist das Erreichen einer hohen Lebensdauer unerlässlich, welche unter anderem in Abhängigkeit des Arbeitspunktes und somit der abgefragten Leuchtdichte korreliert. Die Lebensdauer wird dabei oftmals in der Halbwertszeit gemessen, nach der die Leuchtdichte der OLED bei konstanter Stromdichte auf 50 % abnimmt.[40] So werden für Displayanwendungen Leuchtdichten bis 500 cdm⁻² gefordert, für die die Halbwertszeiten für heutige weiße bzw. rote OLEDs bereits bei bis zu 3 × 10⁵ h bzw. 2 × 10⁶ h liegen.[2] Derartige Lebensdauern mit der Größenordnung mehrerer Jahre können als ausreichend erachtet werden, auch wenn sich die Halbwertszeiten unterschiedlich farbiger Emitter nochmals deutlich voneinander unterscheiden.[2] Dagegen verkürzt sich für weiße OLEDs als Leuchtmittel je nach Art der Anwendung im Indoor- (bis 1500 cdm⁻²) bzw. Outdoor-Bereich (bis 6500 cdm⁻²) die Lebensdauer auf ca. 6 × 10⁴ h bzw. 5 × 10³ h und ist spätestens für Leuchtdichten von über 25 000 cdm⁻² für die Integration in Fensterscheiben gegen Hintergrundlicht mit <3 × 10² h als ungenügend einzustufen, wie eine Abschätzung nach Scholz et al. ergibt.[2]

Dabei ist die Lebensdauer der OLED durch verschiedene Degradationsmechanismen eingeschränkt. So konnten Aziz et al. für die Abnahme der OLED-Leuchtdichte

bereits drei grundlegende Ursachen zuordnen.[41] (i) Zum einen liegt eine intrinsische Degradation der OLED mit einer Abnahme der Elektrolumineszenz bei zunehmender Betriebsdauer vor. Gemäß obiger Beschreibung bedarf es somit für den Dauerbetrieb langfristig stabiler phosphoreszenter Emittier.[35] (ii) Zum anderen führen Umgebungseinflüsse zur Entstehung von nicht-emittierenden Bereichen mit der Erscheinung als nicht emittierende (schwarze) Fehlstellen (engl. *Black Spots* bzw. *Dark Spots*). Ein besonderer Schwachpunkt ist die Kathode, die üblicherweise Materialien mit geringer Austrittsarbeit beinhaltet. Daher ist die Kathode besonders empfindlich gegen Korrosion und Oxidation. In der Folge geht punktuell die leitfähige Verbindung zum Bauelement verloren. Ebenso führt permeiertes Wasser oder Sauerstoff zur Ausbildung von Ladungsträgerfallen in der Organik sowie einer Fluoreszenzlöschung (engl. *Quenching*), die in nicht-strahlender Rekombination resultieren.[2] Neben der Ausbildung durch atmosphärische Einflüsse können nicht emittierende Fehlstellen auch unmittelbar nach dem Herstellungsprozess durch ein fehlerhaftes Aufbringen der Elektrode, Partikel, Defekte in Materialgrenzschichten oder Löcher in der Kathode vorliegen.[2, 42] Solange die Anzahl sowie Größe solcher initialen Ausfallbereiche über der Zeit konstant bleibt und kein Wachstum vorliegt, kann eine geringe Anzahl durch den Einsatz von lichtstreuenden Schichten auf dem Substrat toleriert werden. Hingegen ist eine Zunahme der Ausfallflächen durch Ausbreitung initialer sowie der Neuentstehung von schwarzen Fehlstellen kritisch, da hierdurch die OLED-Emissionsfläche mit der Zeit vollständig schwindet und das Bauteil somit ausfällt. Um die spätere Entstehung oder Ausbreitung von schwarzen Flecken zu verhindern, ist daher eine geeignete Gasdiffusionsbarriere notwendig [41], auf die in Kapitel 2.2 näher eingegangen werden soll. (iii) In sogenannten katastrophalen Fehlern tritt ein sofortiger Ausfall der Lichtemission auf. Derartige Fehler werden unter anderem durch Kurzschlüsse aufgrund von Verunreinigungen mit z.B. Partikeln oder raue bzw. inhomogene Schichten im OLED-Stapel verursacht. Obwohl solche Störstellen während des Herstellungsprozesses entstehen, kann der Fehlermechanismus zum Teil erst bei höheren Betriebsspannungen ausgelöst werden. Ebenso führen morphologische Veränderungen, wie diese z.B. durch betriebs- [43] oder umweltbedingte Temperaturerhöhung in der Organik entstehen oder auch mechanische Verspannungen bis hin zum Aufreißen und Delaminieren des gesamten OLED Stapels zu katastrophalen Fehlern (siehe Ergebnisse Kapitel 4.3).[41] Zudem geben Scholz et al. in ihrem Überblick über Degradationsmechanismen in organischen Leuchtdioden den Anstieg der Betriebsspannung durch zunehmende Injektionsbarrieren an Grenzschichten, eine mögliche Verschiebung des Arbeitspunktes bzw. Veränderung des optischen Resonators und somit des Emissionsspektrums an (iv).[2] Ebenso erfolgt eine Klassifizierung von sich zum Teil überlagernden und bedingenden Degra-

dationsmechanismen hinsichtlich ihrer Ursachen und einem entsprechenden Erscheinungsbild bei organischen Leuchtdioden, welche in Abbildung 2.2 dargestellt ist. Es zeigt sich, dass neben den intrinsischen (gelbliche Färbung) überwiegend extrinsische Ursachen und Degradationsmechanismen (bläuliche Färbung) zur Entstehung von katastrophalen Fehlern mit Direktausfall bzw. der Ausbildung von schwarzen Fehlstellen führen.[2] Dabei führen neben Beleuchtungseffekten insbesondere Einflüsse von Wasser und Sauerstoff, erhöhter Temperatur sowie der generelle Einfluss von Prozessparametern zu vielfachen Degradationsmechanismen.

Während sowohl Sauerstoff als auch Wasser eine Oxidation der Kathode bedingen können, führt Wasser bei Raumtemperatur nach Schaer et al. zu einem um drei Größenordnungen schnelleren Wachstum der Ausfallbereiche. Die Ursache liegt den Autoren nach darin, dass im Betrieb der OLED durch die elektrochemische Reduktion aus Wasser gemäß Gleichung 2.4 Wasserstoff entsteht, der verstärkend zu einer Delamination der Kathode bzw. Blasenbildung und somit Erhöhung mechanischer Spannungen als auch Unterbrechung elektrischer Verbindungen führt.[44]



Zudem entsteht Wasserstoff auch in einer nicht betriebenen OLED bei der Oxidation der Kathode durch Wasser. Diesbezüglich werden Gasdiffusionsbarrieren zur Verhinderung des Einflusses von Wasser und Sauerstoff in Kapitel 2.2 näher diskutiert und in Kapitel 4 angewendet. Zudem erfolgt eine Abschätzung von Temperatureinflüssen auf die OLED während der Gasdiffusionsbarrierenherstellung (Kapitel 4.1).

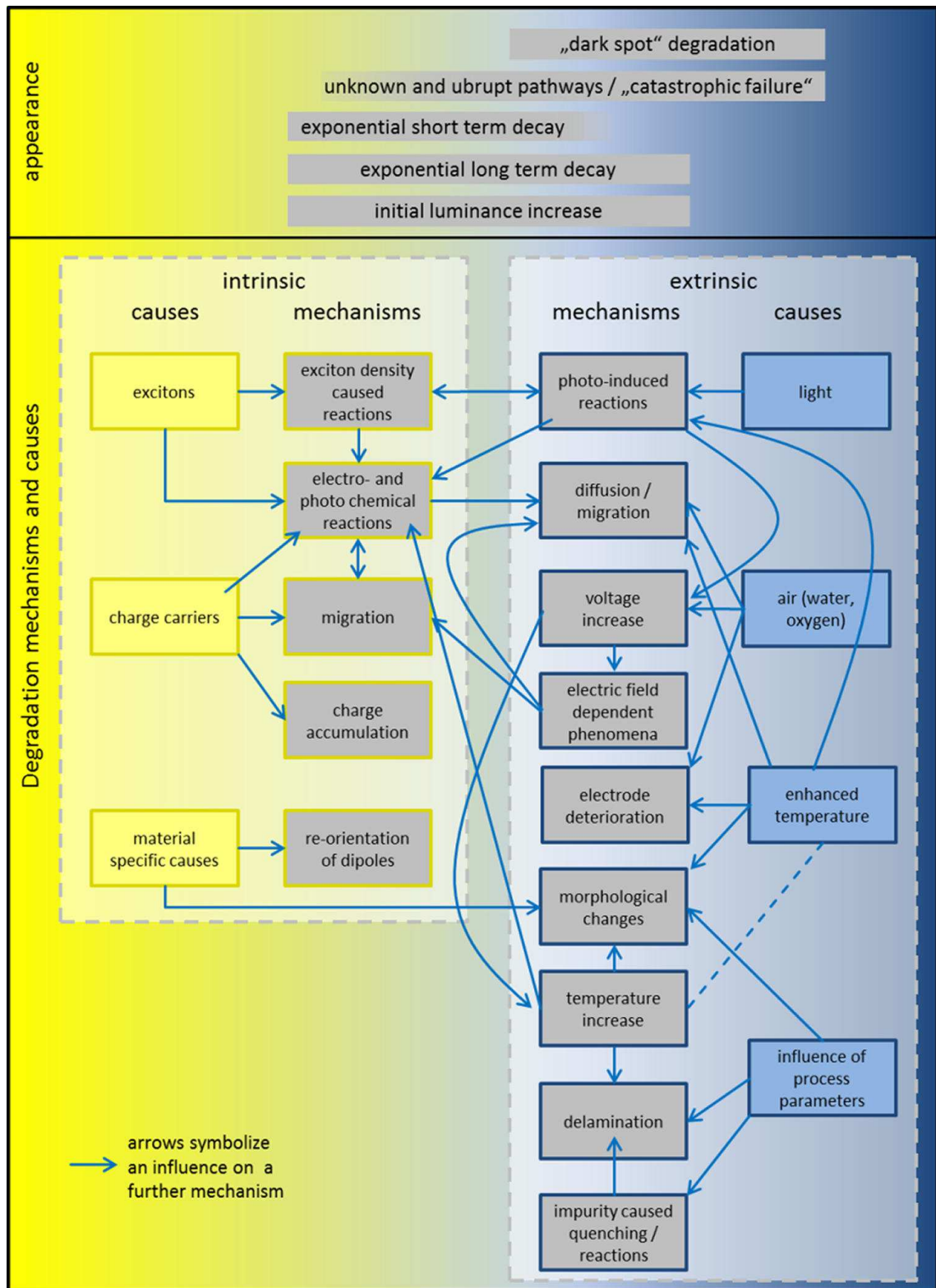


Abbildung 2.2: Übersicht von intrinsischen sowie extrinsischen Degradationsmechanismen und deren Ursachen im Hinblick auf das Erscheinungsbild bei organischen Leuchtdioden. Reprinted with permission from [2]. Copyright 2015 American Chemical Society.

2.1.2 Organische Photovoltaikzellen - OPVCs

Aufgrund der Anwendung von Gasdiffusionsbarrieren in der organischen Photovoltaik sollen einige grundlegende Eigenschaften zur OPV beschrieben werden. In Polymer-Fulleren basierten organischen Solarzellen werden Donator- Akzeptorsysteme in Form eines Volumen-Halbleiterübergangs (BHJ, engl. **Bulk HeteroJunction**) zur Dissoziation von entstandenen Exzitonen vermischt. Als Akzeptor dient hierbei oftmals das Fulleren PC₆₀BM bzw. PC₇₀BM, als Donator ein Polymer wie beispielsweise P3HT oder PCDTBT.[45] Die Vermischung in einer BHJ sorgt trotz einer geringen Diffusionslänge der Exzitonen von lediglich 5 bis 15 nm für eine effiziente Dissoziation der Ladungsträger.[46] In Abhängigkeit der Anordnung von Elektroden und verwendeten Ladungsträger-Extraktionsschichten spricht man von konventionellen bzw. invertierten Solarzellen.[45] In der konventionellen Struktur dient ein Metall mit niedriger Austrittsarbeit wie z.B. Kalzium als Kathode. Für die Löcherextraktionsschicht wird ein Material mit hoher Austrittsarbeit wie z.B. V₂O₅ oder PEDOT:PSS verwendet, das die BHJ mit der transparenten ITO-Anode verbindet. In der invertierten Struktur wird ITO dagegen als Kathode in Kombination mit einer Elektronenextraktionsschicht mit niedriger Austrittsarbeit wie z.B. TiO_x verwendet. Die Löcherextraktion erfolgt vergleichbar zum konventionellen Aufbau mittels V₂O₅ oder auch MoO₃, auf das die Anode (z.B. Ag) abgeschieden wird.[45, 46] Die Kurzschlussstromdichte J_{SC} ist nach Gleichung 2.5 direkt proportional zur externen Quanteneffizienz (η_{EQE}), die sich aus der Absorptionseffizienz eingestrahelter Photonen (η_{abs}) und somit der Erzeugung von Exzitonen, der Effizienz zur Dissoziation solcher Ladungsträgerpaare (η_{diss}) sowie der Effizienz, die entstandenen Ladungsträgerpaare zu extrahieren (η_{out}), ergibt.[21, 46]

$$J_{SC} \sim \eta_{EQE} = \eta_{abs} \cdot \eta_{diss} \cdot \eta_{out} \quad (2.5)$$

Die Effizienz der Solarzelle ergibt sich durch den Zusammenhang in Gleichung 2.6 mit eingestrahelter Leistung P_{in} .[46]

$$\eta = \frac{I_{SC} \cdot U_{OC}}{P_{in}} \cdot FF \quad (2.6)$$

Dabei ist FF der gemäß Gleichung 2.7 definierte Füllfaktor, wobei mit U_{OC} als Leerlaufspannung sowie mit I_{SC} als Kurzschlussstrom die Schnittpunkte der UI-Kennlinie mit der Abszissen- sowie Ordinatenachse bezeichnet sind. Mit U_{MPP} und I_{MPP} (engl. **Maximum Power Point**) werden der Strom und die Spannung bezeichnet, die im vierten Quadranten des UI-Diagramms den Punkt der größtmöglichen

Leistungsabgabe für die Solarzelle abbilden.[46]

$$FF = \frac{I_{\text{MPP}} \cdot U_{\text{MPP}}}{I_{\text{SC}} \cdot U_{\text{OC}}} \quad (2.7)$$

Der Füllfaktor wird dabei wesentlich von Leckströmen, interpretierbar als paralleler Shunt-Widerstand R_{sh} , unerwünschten Rekombinationseffekten sowie Serienwiderständen (R_{s}) in der Solarzelle beeinflusst.[21]

Degradationsmechanismen in der organischen Solarzelle In Analogie zu oben beschriebenen OLEDs kann die Degradation von Solarzellen in intrinsische sowie extrinsische Einflüsse eingeteilt werden. Als intrinsischer Effekt wird die Veränderung von Grenzschichten innerhalb des Bauelements [21] z.B. durch Entmischung oder auch ein Aufbrechen der Polymerketten bezeichnet. Als extrinsische Ursachen gelten die Einflüsse von Feuchte, Sauerstoff, Wärme sowie allgemein elektromagnetischer Strahlung, die zur chemischen Degradation der BHJ, Extraktions- sowie Verbindungsschichten als insbesondere auch der Elektrode mit niedriger Austrittsarbeit führen.[21, 47] Durch eine Schichtanordnung in Form einer invertierten Solarzelle ergibt sich bereits eine geringere Sensitivität gegenüber atmosphärischen Einflüssen [48], die jedoch weiterhin eine Gasdiffusionsbarriere gemäß Kapitel 2.2 erfordert. Eine Vielzahl von Degradationseffekten steht im direkten Bezug zu mindestens einer Größe η aus Gleichung 2.5 und reduziert somit den Kurzschlussstrom. So wird beispielsweise η_{abs} durch eine chemische Degradation des konjugierten Polymers in der BHJ und η_{out} aufgrund von morphologischen Änderungen und dem Verlust von leitfähigen Pfaden verringert. Eine Degradation der BHJ sowie der Extraktions- als auch Verbindungsschichten führt zur Erhöhung des Serienwiderstandes und Abnahme des Füllfaktors der Solarzelle.[21] Insgesamt ergibt sich so eine Abnahme der nach Gleichung 2.6 gegebenen Effizienz.

2.2 Gasdiffusionsbarrieren

Entsprechend vorausgegangener Kapitel bedarf es einer Verkapselungstechnologie, die das organische Halbleiterbauelement zur Gewährleistung einer hinreichenden Langzeitstabilität vor atmosphärischen Einflüssen wie Wasser und Sauerstoff schützt. Abbildung 2.3 zeigt verschiedene Konzepte zur Realisierung einer Verkapselung für organische Halbleiterbauelemente. Bereits 1994 konnten Burrows et al. die OLED-Lebensdauer durch eine Glasverkapselung in Kombination mit Epoxidkleber um zwei Größenordnung verlängern.[5] Ergänzend dazu ist in Abbildung 2.3 (a) die

Erweiterung der Glasverkapselung mittels Gettermaterial dargestellt [24, 49], der durch den Kleber permeierte H_2O Moleküle chemisorbiert. Eine derartige Verkapselungstechnologie erfüllt oben genannte Standards und ist bei kommerziellen Produkten entsprechend verbreitet.[10] Bei dieser teuren Verkapselungstechnik ist allerdings nachteilig, dass unflexible Gläser die Anwendungen der Bauelemente in zukünftig zunehmenden flexiblen Produkten einschränken.[3] Weiterhin entsteht bei großflächigen Anwendungen, ebenso wie auch bei flexiblen Gläsern, ein zusätzliches Gewicht. Aus diesem Grund wurden bereits vielfache organische [51], anorganische [25]

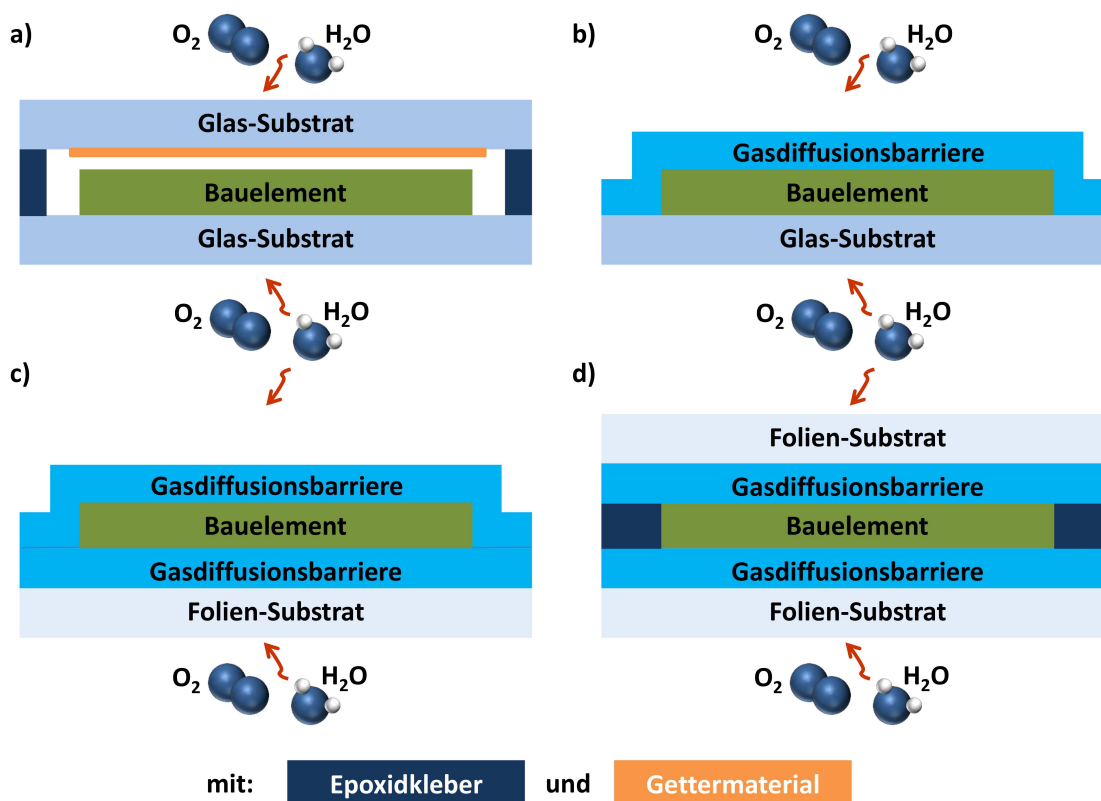


Abbildung 2.3: Organisches Halbleiterbauelement auf einem (a) Glassubstrat. Die Verkapselung erfolgt mittels zweiter Glasplatte und einer Epoxidklebeverbindung. Das Gettermaterial chemisorbiert durch den Kleber permeierte H_2O und O_2 Moleküle. (b) Glassubstrat. Die Verkapselung erfolgt mittels Dünnschichtgasdiffusionsbarriere, z.B. durch die Atomlagenabscheidung (ALD). (c) ALD-beschichteten Foliensubstrat. Abschließend erfolgt die Realisierung der oberen Dünnschichtgasdiffusionsbarriere. (d) ALD-beschichteten Foliensubstrat. Nach der Planarisierung mittels Epoxidkleber wird die obere Gasdiffusionsbarriere abgeschieden und mittels Folie laminiert. Nach [24, 50].

bzw. gemischte [52] Materialsysteme in der Verwendbarkeit als Gasdiffusionsbarriere (GDB) zur Verkapselung organischer Halbleiterbauelemente untersucht (Abbildung 2.3 (b)).[53] Im Vergleich zu anfänglich abgeschiedenen Einzelschichten zeigt die Verwendung von Multilagendünnschichtgasdiffusionsbarrieren deutliche Vorteile in der Vermeidung von Störstellen.[24] Hierbei erweisen sich insbesondere Dünnschichtgasdiffusionsbarrieren auf Basis der Atomlagenabscheidung (ALD, engl. *Atomic Layer Deposition*) als effizient [1], auf die in Kapitel 2.3.1 näher eingegangen werden soll. Wie in Abbildung 2.3 (b) dargestellt, kann durch das direkte Aufbringen der Dünnschichtgasdiffusionsbarriere auf das Bauelement die Permeation von Feuchte durch den Epoxidkleber ausgeschlossen werden. Unter Verwendung von geeigneten Foliensubstraten können so gemäß den Abbildungen 2.3 (c) und (d) flexible als auch kostengünstige Anwendungen mit verkapselten Halbleiterbauelementen realisiert werden.[54] Hierbei ist die Kombination von Folien mit effizienten Gasdiffusionsbarrieren notwendig, da Polymerfolien typischerweise Wasserdampftransmissionsraten in der Größenordnung $1 \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ aufweisen.[24–26]

Bei der Dünnschichtverkapselung sind generell makroskopische Störstellen ($d > 1 \text{ nm}$) problematisch, aufgrund derer die intrinsische Permeationsrate drastisch um mehrere Größenordnungen ansteigen kann (siehe Abbildung 2.4 (a)). Solche Störstellen entstehen durch mechanische Risse wie auch durch Löcher in der Gasdiffusionsbarriere, wie diese beispielsweise durch das gehinderte Schichtwachstum an Verunreinigungen, Partikeln oder auch Unebenheiten auftreten können. Daneben korreliert auch eine hohe Dichte von atomaren Fehlstellen ($0,1 \text{ nm} < d < 0,3 \text{ nm}$) sowie Nanodefekten ($0,3 \text{ nm} < d < 1 \text{ nm}$) bzw. kristallinen Strukturen und Korngrenzen etc. in Dünnschichtgasdiffusionsbarrieren mit einer zunehmenden Anzahl an Permeationspfaden und somit steigenden Permeationsrate.[55, 56] Hierdurch kommt es zu den in Kapitel 2.1 beschriebenen Degradationsmechanismen und einem Effizienzverlust des Bauelements. Das Unterbinden derartiger Defekte ist somit eine der größten Herausforderung in der Dünnschichtverkapselung.

Im Folgenden sollen einige Grundlagen zu Permeationsmechanismen vermittelt werden, bevor Strategien zur Vermeidung von Störstellen und der Verringerung von Defektdichten mittels ALD-Dünnschichtgasdiffusionsbarrieren diskutiert werden.

Permeationsmechanismen Als Permeation wird das Durchdringen eines Stoffes durch einen Festkörper bezeichnet, wobei als Stoff (Permeat) Flüssigkeiten (z.B. Wasser) oder Gase (z.B. Sauerstoff) bezeichnet sind. Als Ursache der Permeation gelten Druck- oder auch Konzentrationsgradienten. Das Maß der Permeation für den Permeat Wasser ist typischerweise die WVTR und für Sauerstoff die OTR.

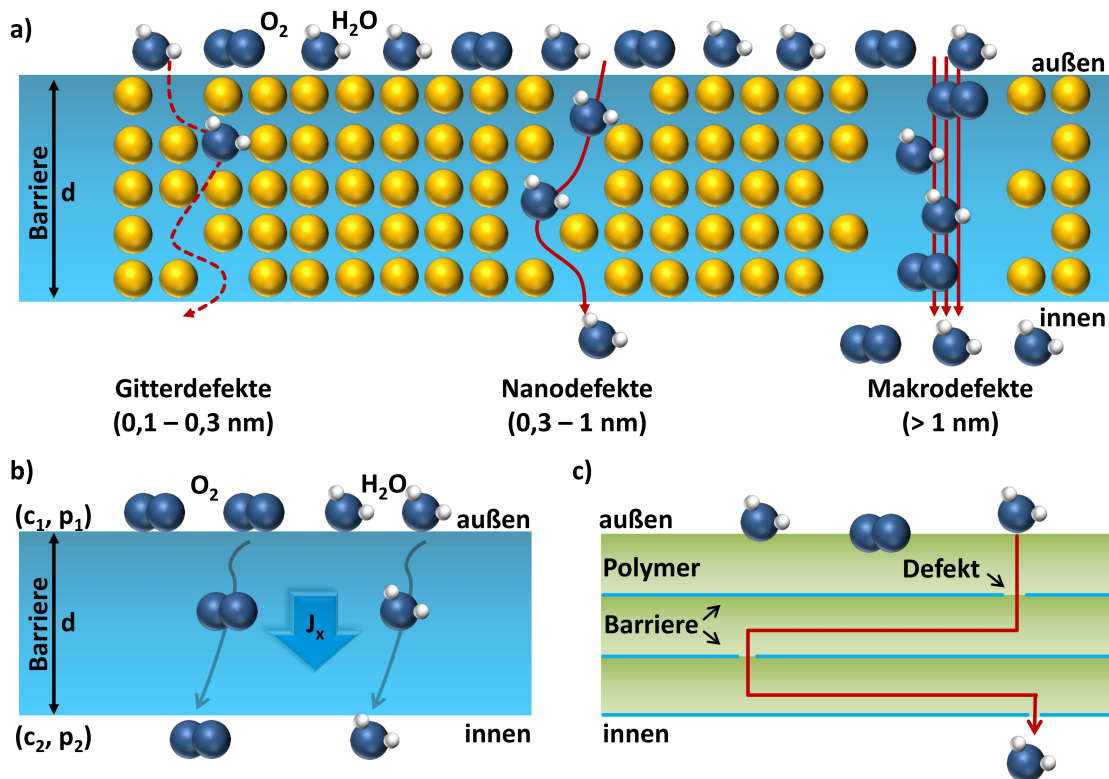


Abbildung 2.4: (a) Nach ihrer Größe unterschiedlich klassifizierte Defektarten. Nach [50, 55]. (b) Permeationsprozess mit Adsorption oben an Barriere (außen), Diffusion durch die Barriere mit Permeationsrate J_x und anschließender Desorption (innen). Nach [57]. (c) Der Einsatz von mehrerer Barrierschichten in Multilagen (bzw. auch Nanolaminaten) kann Defektstellen lokal entkoppeln und somit die Tortuosität des Permeationspfades deutlich erhöhen. Nach [50, 58].

Insgesamt lässt sich die Permeation in drei Teilschritte, die Adsorption (1), die Diffusion (2) und die anschließende Desorption (3) einteilen, bei denen die Sorptionsprozesse in einer zeitlichen Betrachtung im Vergleich zur Diffusion sehr schnell verlaufen und daher zur Bestimmung einer Rate von geringerem Einfluss sind.[59]

1. Adsorption: Bei der Adsorption wird der Permeat an der Oberfläche des Feststoffes adsorbiert und in der Folge in den Festkörper gelöst.
2. Diffusion: Anschließend erfolgt die Diffusion des Permeaten durch den Festkörper.

3. Desorption: Im letzten Schritt wird der Permeat auf der gegenüberliegenden Seite des Festkörpers desorbiert.

Mathematisch ergibt sich die Diffusion nach dem ersten (Gleichung 2.8) und zweiten Fick'schen Gesetz (Gleichung 2.9), welche hier entsprechend einer eindimensionalen Diffusionsrichtung senkrecht durch eine planare, homogene sowie isotrope Schicht angegeben sind. Dabei sind mit J_x die Permeationsrate in x-Richtung, mit D der Diffusionskoeffizient und mit $c(x,t)$ die Konzentrationsverteilung bezeichnet (Vergleich Abbildung 2.4 (b)).[59]

$$J_x = -D \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \quad (2.8)$$

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (2.9)$$

Während über Gleichung 2.8 die Permeationsrate gegeben ist, lässt sich über die Integration von Gleichung 2.9 der zeitliche Verlauf der Konzentration $c(x,t)$ in der Schicht bestimmen.[58, 59]

Die Sorption ergibt sich zusammen aus der Adsorption, die in Form der Physisorption durch Dipol-Dipol-Bindungen bzw. Chemisorption durch kovalente oder ionische Bindungen auftritt, und der Desorption, die eine z.B. thermisch zugeführte Aktivierungsenergie benötigt.[50] Die Gleichgewichtskonzentration c entsteht mit dem Löslichkeitskoeffizienten $S(c)$ und dem Partialdruck p des auf der Oberfläche adsorbierten Gases nach Gleichung 2.10.

$$c = S(c) \cdot p \stackrel{*}{=} S \cdot p \quad (2.10)$$

Für niedrige Gaskonzentrationen und Partialdrücke des adsorbierten Gases ergibt sich das mit * in Gleichung 2.10 vereinfachte Henry'sche Gesetz, in dem der Löslichkeitskoeffizient S konstant ist. Unter der Annahme einer vollständigen Permeat-Monolage auf dem Festkörper berechnet sich der Löslichkeitskoeffizient dagegen gemäß dem Langmuir Sorptionsmodell, bei Mehrfachlagen im Falle der Kondensation gemäß dem Brunauer-Emmett-Teller Sorptionsmodell.[50]

Die über Gleichung 2.11 gegebene Permeabilität P gibt für einen Feststoff an, in welchem Maß der Permeat durch diesen permeieren kann. Mit dieser folgt zusammen mit der Partialdruckdifferenz Δp und der Schichtdicke d die Permeationsrate J_x für den stationären Fall in Gleichung 2.12.[58, 59]

$$P = D \cdot S \quad (2.11)$$

$$J_x = D \cdot S \cdot \frac{\Delta p}{d} = P \cdot \frac{\Delta p}{d} \quad (2.12)$$

Hierdurch lässt sich die bis zu einem Zeitpunkt t absolute Menge Q des durch die Schicht permeierten Stoffes bestimmen. Für eine fortschreitende Zeit $t \gg t_1$ ergibt sich die Menge Q nach Gleichung 2.13.[50, 58]

$$Q(t) = J_x \cdot (t - t_1) \quad (2.13)$$

Mit t_1 ist dabei die Verzögerungszeit angegeben, nach der die Diffusion erst im stationären Fall vorliegt. Während der Verzögerungszeit liegt die Permeationsrate niedriger, weshalb eine Verlängerung von t_1 zur Langzeitstabilität des Bauteils beiträgt.[13, 58]

Die Temperaturabhängigkeit der Permeationsrate lässt sich mittels Arrhenius Gleichung für die Permeabilität $P(T)$ (Gleichung 2.14) abschätzen.[23, 25] Hierbei sind T die absolute Temperatur, E_A die schicht- und permeat-spezifische Aktivierungsenergie (Einheit: kJ/mol), k die Boltzmann-Konstante und P_0 eine spezifische Konstante des Schichtsystems. Auf Basis der verwendeten Größen lässt sich die Theorie auf die Löslichkeit und Diffusion sowie die Aufteilung der Aktivierungsenergie in Terme der Entropie sowie Enthalpie fortführen.[60]

$$P(T) = P_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k \cdot T}\right) \quad (2.14)$$

Wenn Moleküle durch makroskopische Defekte wie Löcher oder Risse permeieren (Vergleich Makrodefekte in Abbildung 2.4 (a)), kommt es nicht zwangsläufig zu einer chemischen Wechselwirkung mit der Schicht, sodass hierbei die schichtspezifische Aktivierungsenergie E_A nur einen geringen Einfluss hat.[23, 25]

Neben des diskutierten Temperatureinflusses kann die Auswirkung von erhöhter Feuchte auf die Permeationsrate mittels des Sättigungsdampfdrucks $E_w(T)$ (Einheit: hPa) abgeschätzt werden. Dies geschieht mit Hilfe der Magnus Formel, welche eine vereinfachte Näherung der Clapeyron-Gleichung darstellt.[13, 61] Obwohl die Näherung nur für den Temperaturbereich zwischen $-40^\circ\text{C} \leq T \leq 50^\circ\text{C}$ als annähernd exakt angegeben ist, soll ein Feuchte-induzierter Beschleunigungsfaktor exemplarisch für die Umstellung von $70^\circ\text{C}/70\%rF$ auf $85^\circ\text{C}/85\%rF$ über Gleichung 2.15 erfolgen, wobei sich ca. 2,3 ergibt.

$$\frac{E_w(85^\circ\text{C})}{E_w(70^\circ\text{C})} \cdot \frac{85\%rF}{70\%rF} \approx 2,3 \quad (2.15)$$

Einzel- und Multilagen Nach Abbildung 2.4 (a) ist deutlich erkennbar, dass die Wahl einer geeigneten Gasdiffusionsbarriere auf eine möglichst defektfreie Schicht fällt. Nach Graff et al. liegt die Dichte makroskopischer Defekte für gedampfte, gesputterte sowie PECVD-prozessierte Schichten² bei 10 bis 10^3 mm^{-2} mit Defektradien im μm -Bereich.[58] Mittels der in Kapitel 2.3.1 beschriebenen Atomlagenabscheidung lassen sich nicht nur extrem dichte amorphe Metalloxide mit einer vergleichbar niedrigen Defektdichte von $<1 \text{ mm}^{-2}$ abscheiden [62], es lassen sich auch dreidimensionale Strukturen konform beschichten und so die Anzahl von Makrodefekten aufgrund von Verunreinigungen reduzieren. Somit ist das ALD Verfahren für die konforme Beschichtung von OLEDs als Verkapselung aufgrund dicht-gepackter anorganischer Schichten hervorragend geeignet.[1, 6, 7, 63]

Zudem ist es vorteilhaft, die Gasdiffusionsbarriere anstelle von einer Einzelschicht mit einer Mehrlagenschicht in Form von Nanolaminaten (NL) [12, 25] auszuführen.[9] Ein NL zeichnet sich durch alternierende Schichtstrukturen mit einer jeweiligen Subschichtdicke im Nanometerbereich aus, welche problemlos mittels Atomlagenabscheidung realisiert werden kann (Kapitel 2.3.1).[64] Wie in Abbildung 2.4 (c) dargestellt, können so Defektstellen lokal voneinander entkoppelt und somit die Tortuosität möglicher Permeationspfade deutlich erhöht werden. Hierdurch kann insbesondere die Verzögerungszeit t_l aus Gleichung 2.13 um Größenordnungen bis auf mehrere Jahre erhöht und das Eintreten einer Diffusion im stationären Fall stark verzögert werden.[58] Dabei kann diese Verzögerung sogar die Anforderung an die Lebenszeit des Bauelements übertreffen.

Gemäß der Laminattheorie kann für homogene Multilagen unter Annahme einer konstanten Defektdichte die gesamte Permeabilität P_{ges} durch die jeweiligen Permeabilitäten P_i und die Gesamtdicke $d = \sum_i d_i$ gemäß Gleichung 2.16 angegeben werden.[23, 58, 60] In der Anwendung wird oftmals die mit * gekennzeichnete Näherung verwendet.[65, 66]

$$P_{ges} = \left(\sum_i \frac{d_i}{P_i \cdot d} \right)^{-1} \approx^* \left(\sum_i \frac{1}{P_i} \right)^{-1} \quad (2.16)$$

Wie später in der Auswertung gezeigt werden kann, ist dabei die Annahme einer konstanten Defektdichte nicht zwangsläufig gültig, sodass Gleichung 2.16 lediglich zur Abschätzung genutzt werden kann.

²Übersicht über gedampfte (Al), gesputterte (Al, AlO_xN_y) sowie PECVD (SiO_2 , Si_3N_4) prozessierte Schichten.

2.3 Abscheidungsverfahren

Die im Rahmen der Arbeit verwendeten Herstellungsverfahren lassen sich in die Unterbereiche der chemischen und der physikalischen Gasphasenabscheidung einordnen. Im Folgenden sollen Grundlagen der Funktionsweise sowie spezifischer Eigenschaften mit einem Ausblick auf weiterreichende Literatur gegeben werden. Die hauptsächliche Aufmerksamkeit liegt dabei auf der Atomlagenabscheidung, die als spezielle Form der chemischen Gasphasenabscheidung als wesentliches Verfahren zur Herstellung von Dünnschichtgasdiffusionsbarrieren in dieser Arbeit zum Einsatz kam.

2.3.1 Atomlagenabscheidung

Die Atomlagenabscheidung ist eine spezielle Form der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD, engl. *Chemical Vapor Deposition*) [67], die bereits im Jahre 1977 unter dem Begriff der Atomlagenepitaxie (ALE) von Suntola et al. patentiert und insbesondere seit den 1990er Jahren aufgrund der Strukturverkleinerung in der Mikroelektronik mit stetig steigendem Interesse weiterentwickelt wurde.[68] Anlass hierfür ist die konforme Abscheidung homogener elektrisch isolierender, halbleitender oder leitfähiger Schichtstrukturen unter der Gewährleistung eines hohen Aspektverhältnisses. Im Gegensatz zur chemischen Gasphasenabscheidung findet dabei durch das sequentielle und zeitlich bzw. räumlich getrennte Einbringen von Präkursoren in die Reaktionskammer eine ausschließlich auf (Substrat-) Oberflächen selbstlimitierende chemische Reaktion statt.[69] Dabei lässt sich die Atomlagenabscheidung zum Teil bei Atmosphärendruck [70] und bei niedrigen Prozesstemperaturen bis zur Raumtemperatur [71–73] für die Realisierung von einzelnen Atommono- oder Moleküllagen (MLD) [74] einsetzen. Die Anwendungen sind dabei vielfältig gestreut und reichen über die Abscheidung von „High-k“ bzw. „Low-k“ Dielektrika [75], von transparenten leitfähigen Oxiden für Ladungsträgerinjektions- bzw. Extraktionsschichten [76] oder Elektroden in optoelektronischen Bauelementen sowie der Herstellung von Dünnschichtgasdiffusionsbarrieren [1] und positionieren die Atomlagenabscheidung somit als vielseitig einsetzbare Technologie. In der Literatur ist dabei bereits eine umfassende Übersicht über die theoretischen Grundlagen der Atomlagenabscheidung, unterschiedliche Reaktordesigns, die Prozessierung verschiedener Materialsysteme wie Metalle, Metalloxide, Metallnitride, Metallsulfide etc. und entsprechende Einsatzgebiete gegeben.[1, 64, 68, 69, 77, 78] Daher soll im Folgenden lediglich das Grundprinzip der Atomlagenabscheidung und im Anhang in

Kapitel A.1 beispielhaft die verwendete Apparatur des Herstellers *Beneq* erläutert werden.

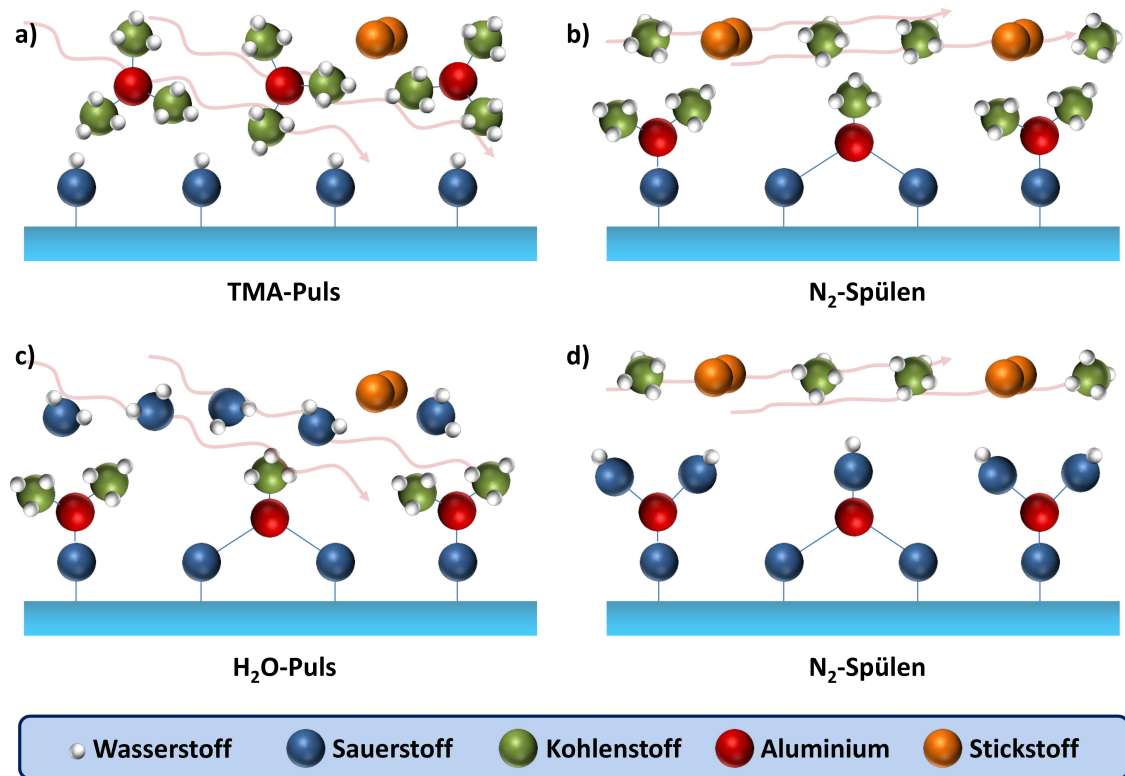
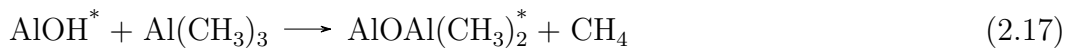


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des thermisch aktivierten ALD-Wachstumsprozesses von Al_2O_3 mit kontinuierlichem N_2 Trägergas. (a) Einbringen des Trimethylaluminium-Präkursors (TMA-Puls) zur Reaktion mit den Hydroxylgruppen. (b) Spülen der Reaktorkammer nach der selbstlimitierenden Reaktion an der Substratoberfläche mit N_2 . (c) Einbringen des Wasser-Oxidans (H_2O Puls) zur Funktionalisierung der AlCH_3 Oberflächenspezies hinsichtlich neuer Hydroxylgruppen. (d) Spülen der Reaktorkammer nach der selbstlimitierenden Reaktion an der Substratoberfläche mit N_2 . Nach [69].

Abbildung 2.5 zeigt beispielhaft die Abscheidung von Al_2O_3 aus Trimethylaluminium (TMA) und Wasser (H_2O) in einem thermisch aktivierten Wachstumsprozess unter Verwendung eines kontinuierlichen N_2 Trägergases. Hier wird zuerst der Trimethylaluminium-Präkursor durch eine kurzzeitige Öffnung eines Ventils (Puls) zur Reaktion mit den Hydroxylgruppen auf der Substratoberfläche (Oberflächenspezies) eingebracht (a). Gleichung 2.17 beschreibt die Reaktion der OH-Gruppen mit dem gepulsten TMA-Präkursor, wobei mit * die jeweilige Oberflächenspezies

angegeben ist. Die Reaktion ist dabei selbstlimitierend, da mit zunehmender Zeit keine funktionellen Hydroxylgruppen mehr vorliegen. Abbildung 2.5 (b) zeigt die entstandene Oberflächenspezies und den zweiten Schritt, eine N_2 Spülung der Reaktorkammer. Hierbei werden nicht reagierte TMA Präkursorreste und Nebenprodukte der Reaktion (CH_4) aus der Kammer entfernt. Im dritten Schritt (c) wird der zweite Reaktant, hier H_2O , dosiert, der selbstlimitierend gemäß Gleichung 2.18 die Oberfläche mit neuen Hydroxylgruppen funktionalisiert (d). Nach der Funktionalisierung wird die Kammer erneut zur Entfernung überschüssiger H_2O Moleküle und entsprechender Nebenprodukte (CH_4) mit N_2 gespült.

Die Schritte (a) bis (d) werden zusammengefasst als Zyklus bezeichnet, der in wiederholter Ausführung zum Wachstum von Al_2O_3 Filmen mit angestrebter Schichtdicke führt. Für das Schichtwachstum wird eine Wachstumsrate (GPC, engl. *Growth Rate Per Cycle*) in der Einheit $\text{\AA}/\text{Zyklus}$ bestimmt. Die für einen Zyklus bestimmte Reaktionsenthalpie liegt für Al_2O_3 bei $\Delta H = -376 \text{ kcal/mol}$ und ist somit im Vergleich zur Abscheidung anderer Metalloxide mittels ALD-Verfahren relativ hoch.[69]



In der Literatur wird der durch die Gleichungen 2.17 und 2.18 beschriebene Zyklus oftmals in der Form einer Reaktionsgleichung nach 2.19 zusammengefasst.[69] In dieser Darstellung soll in Kapitel 3.1.1 die Abscheidung der in dieser Arbeit verwendeten Metalloxide angegeben werden.



Zudem wurde in der thermischen Atomlagenabscheidung neben H_2O ebenso O_3 als Oxidans [79] verwendet.

Die vorausgegangene Beschreibung des idealen ALD Wachstums lässt sich in einen Temperaturbereich in Form eines „ALD-Fensters“ einordnen. Abbildung 2.6 veranschaulicht die Wachstumsrate der Schicht auf der Ordinatenachse in Abhängigkeit der Prozesstemperatur (Abszissenachse). Wie zu erkennen, weicht die Wachstumsrate für Temperaturen unterhalb als auch oberhalb des ALD-Fensters deutlich von der bei idealem Wachstumsverhalten ab. Für niedrige Temperaturen kann dabei eine Kondensation der Reaktanten oder lediglich eine unvollständige Reaktion mangels thermischer Aktivierung erfolgen. Dagegen ist bei hohen Temperaturen eine Desorption der für eine Reaktion benötigten Oberflächenspezies als auch dessen Dekomposition möglich, was wiederum ähnlich zur chemischen Gasphasenabscheidung

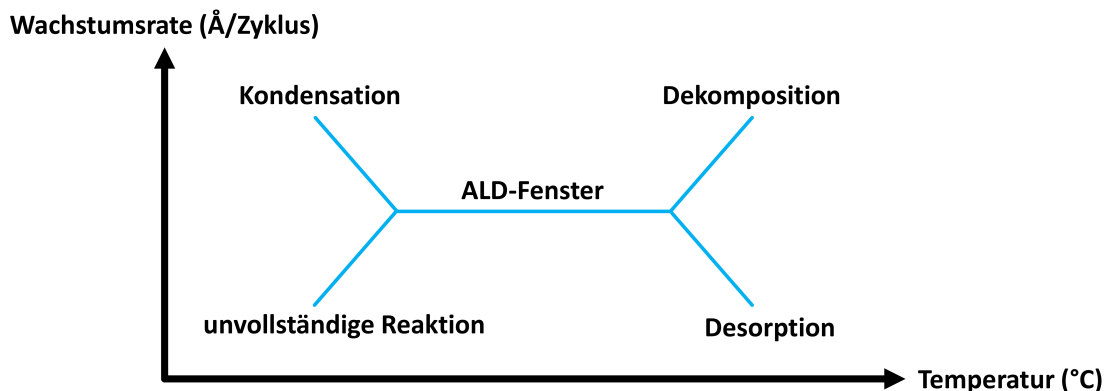


Abbildung 2.6: ALD-Fenster in Abhängigkeit der Prozess- und Wachstumstemperatur. Nach [69].

zu einer zusätzlichen Adsorption von Reaktanten führen kann.[69] Die Größe und Lage des ALD-Fensters variiert dabei in Abhängigkeit der Reaktanten, so liegt beispielsweise für die Abscheidung von TiN aus Tetrakis(Dimethylamino)-Titan (TD-MAT bzw. TDMA-Ti) und NH_3 im Gegensatz zur Verwendung von TiCl_4 überhaupt kein ideales ALD-Wachstum in Form eines ALD-Fensters vor.[69] Eine mathematische Beschreibung des Schichtwachstums erfolgte bereits unter anderem von Kim et al. in einem Filmwachstumsmodell.[80]

Alternativ zur thermischen Aktivierung kann die Reaktionsenergie ebenfalls über ein mittels Hochfrequenz (HF) gezündetes Plasma (z.B. Ar/ O_2 Gasgemisch) eingebracht werden. Hierbei werden typischerweise Ionen mit einer Energie in der Größenordnung von ca. 30 eV erzeugt.[64, 78] Dabei sind verschiedene Arten der Plasma-unterstützten Atomlagenabscheidung (PEALD, engl. *Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition*) wie die Direkt-Plasma ALD (engl. *Direct-Plasma ALD*), Fern-Plasma ALD (engl. *Remote-Plasma ALD*) sowie Radikale-unterstützte ALD (engl. *Radical-Enhanced ALD*) möglich.[78] Ein Vergleich zur thermischen Abscheidung von Al_2O_3 aus Trimethylaluminium (TMA) und H_2O ist in Abbildung 2.7 sowie der Gleichung 2.20 gegeben. Hierbei ist zu beachten, dass bei der Plasma-unterstützten Atomlagenabscheidung zusätzlich zum N_2 Trägergas eine kontinuierliche Zuführung des Ar/ O_2 Gemischs stattfindet, welches ohne Einkopplung einer elektrischen Leistung jedoch keine Reaktion mit dem Präkursor erzeugt. Dementsprechend verläuft die erste Teilreaktion analog zur thermischen Abscheidung mit H_2O (Abbildungen 2.5 (a) und (b)) aus Gleichung 2.17. Erst im zweiten Schritt findet gemäß der Gleichung 2.20 eine Reaktion der AlCH_3 Oberflächenspezies mit Sauerstoffradikalen zu AlOH statt, wobei hierbei unter anderem H_2O als Nebenprodukt entsteht.[78]

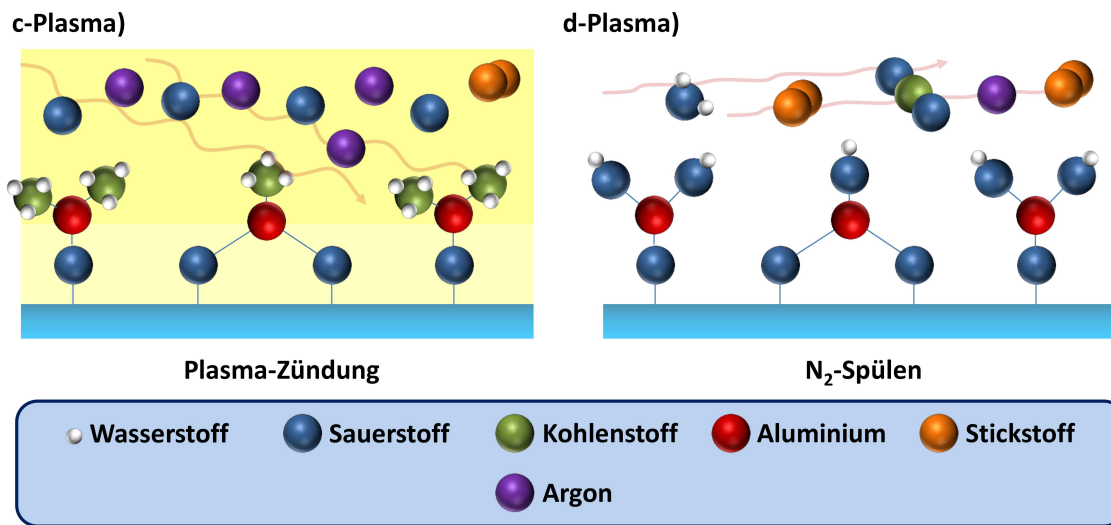
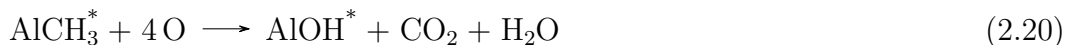


Abbildung 2.7: (**c-Plasma**) Einbringen der elektrischen Leistung und somit Zünden des Plasmas (gelb dargestellt) zur Funktionalisierung der AlCH₃ Oberflächenspezies hinsichtlich neuer Hydroxylgruppen. (**d-Plasma**) Spülen der Reaktorkammer nach der selbstlimitierenden Reaktion an der Substratoberfläche mit N₂. Nach [78].



Insgesamt sind in der Literatur einige Vorteile der Plasma-unterstützten ALD im Vergleich zur thermischen Atomlagenabscheidung berichtet, die unter anderem auf die höhere Reaktivität zurückzuführen sind. Zum einen lässt sich bereits vor der Schichtabscheidung eine direkte Vorbehandlung der Substratoberfläche bis hin zur Substratreinigung mittels Plasma durchführen. Da die für die Reaktion benötigte Energie nicht thermisch zugeführt werden muss, ist eine Schichtabscheidung bei geringeren Prozesstemperaturen möglich. Dies ist insbesondere im Hinblick der Beschichtung organischer Halbleiterbauelemente vorteilhaft (siehe Degradationsmechanismen in Kapitel 2.1.1). Weiterhin ist berichtet, dass sich mittels PEALD aufgrund hochreaktiver Radikale Präkursoren mit höherer chemischer Stabilität verarbeiten lassen. Dies erweitert den Bereich der Anwendungen, da hierdurch beispielsweise erst verschiedene Metaldünnschichten abgeschieden werden können. Zuletzt ist durch eine höhere Dichte reaktiver Oberflächenspezies eine verbesserte Kontrolle der Filmstöchiometrie, eine zum Teil höhere Wachstumsrate bzw. höhere Filmdichte sowie Beeinflussung der Störstellenanzahl und somit Veränderungen von Schichtparametern wie der elektrischen Leitfähigkeit möglich.[78]

Kapitel 3

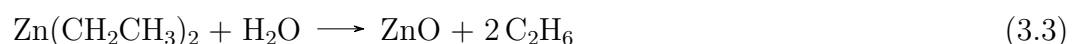
Probenherstellung und Charakterisierung

Dieses Kapitel dient zur Erläuterung von verwendeten Herstellungsparametern- sowie Charakterisierungsverfahren von Proben sowie Bauelementen. In diesem Zusammenhang sollen dabei fundamentale Parameter angegeben werden, auf deren Basis eine gezielte Parameterabänderung in späteren Experimenten erfolgen kann.

3.1 Herstellung von Bauelementen und Proben

3.1.1 Dünnschichtgasdiffusionsbarrieren

Für die konforme Beschichtung von Bauelementen und Proben mit einer Gasdiffusionsbarriere aus dicht-gepackten Metalloxiden wurde das Verfahren der Atomlagenabscheidung verwendet. Die Prozessierung erfolgte mittels einer *TFS 200* Apparatur der Firma *Beneq*, die im Anhang in Kapitel A.1 ausführlich beschrieben ist. Insgesamt wurden Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , SnO_x sowie Alucone unter Verwendung der Oxidationsmittel H_2O , O_3 sowie eines Ar/O_2 Plasmas abgeschieden. Die Reaktionsgleichungen einiger Prozesse sind in den Gleichungen 3.1 bis 3.3 angegeben.[69, 81]



Darüber hinaus wurde Alucone aus TMA und Ethylenglykol (EG) prozessiert. Da dies in den Bereich der Moleküllagenabscheidung (MLD, engl. *Molecular Layer Deposition*) fällt [74, 82], soll diesbezüglich in Kapitel B.2 näher darauf eingegangen werden. In Kapitel 5 soll zudem die Herstellung und Charakterisierung von SnO_x aus Tetrakis(Dimethylamin)-Zinn (TDMA-Sn) mit H_2O , O_3 bzw. Ar/ O_2 Plasma als Oxidans für den Einsatz als transparente leitfähige Gasdiffusionsbarriere ausführlich beschrieben werden.

Material	Präkursor	Oxidans	Wachstumsrate / Å Zyklus^{-1}	
			Messwert	Literatur
Al_2O_3	TMA	H_2O	1.1	1.1 nach [69]
		O_3	1 - 1.1	1 nach [83]
		Plasma	1.6	1.4 - 1.5 nach [78]
TiO_2	TiCl_4	H_2O	0.6 - 0.7	0.7 - 0.8 nach [84]
		Plasma	1.0	1.3 - 1.4 nach [85]
	TDMA-Ti	H_2O	0.6	0.9 nach [86]
	TTIP	H_2O	0.1 - 0.2	0.1 nach [86]
ZrO_2	TDMA-Zr	H_2O	1	1 nach [87]
ZnO	DEZ	H_2O	2.1 - 2.2	2.2 nach [69]
		O_3	0.6 - 0.7	ca. 0.6 nach [88]
SnO_x	TDMA-Sn	H_2O	0.9	ca. 1.0 - 1.1 nach [89]
		O_3	0.9	ca. 1.2 nach [90]
		Plasma	1.3	-
Alucone	TMA	EG	3	2.5 nach [82]

Tabelle 3.1: Nach dem Einfahren der Prozesse resultierende Wachstumsraten für die Materialabscheidung bei einer Prozesstemperatur von 100°C im Vergleich zur Literatur.

Das Einfahren der ALD-Prozesse zur Ermittlung der Präkursordosis- sowie Spülzeiten erfolgte individuell für alle Materialsysteme und ist im Anhang in den Abbildungen C.1 und C.2 für SnO_x exemplarisch dargestellt. Für alle anderen Materialien soll in Tabelle 3.1 die auf Si-Wafern resultierende Wachstumsrate für den eingefahrenen Prozess bei einer Reaktortemperatur von 100°C im Vergleich mit in der Literatur berichteten Werten dargestellt werden. Erwartungsgemäß ergeben sich bei der thermisch unterstützten Atomlagenabscheidung aus der Verwendung der Oxidationsmittel H_2O sowie O_3 mit Ausnahme des DEZ-Präkursors zu den Literaturwerten vergleichbare Wachstumsraten. Hier wurde bereits berichtet, dass für die Zersetzung des O_3 Moleküls und eine Reaktion mit dem Zink-Präkursor eine höhe-

re thermische Energie zugeführt werden muss.[88] Die PEALD dagegen führt unter Verwendung des Ar/O₂ Plasmas aufgrund einer höheren Dichte reaktiver Oberflächenspezies zu einem Anstieg der Wachstumsraten.[78]

Sofern in den Auswertungskapiteln nicht explizit darauf hingewiesen ist, wurden die Metalloxide Al₂O₃ aus dem Präkursor TMA, TiO₂ aus TiCl₄, SnO_x aus TDMA-Sn und ZnO aus DEZ mit jeweiligen H₂O Pulsen als Oxidans abgeschieden. Zur Herstellung von Nanolaminat-Strukturen aus alternierenden 1 nm Al₂O₃ und 1 nm TiO₂ Subschichten wurde 9fach gemäß Gleichung 3.1 und anschließend 15fach gemäß Gleichung 3.2 gepulst. Dementsprechend ergibt sich die Herstellung der 5 nm/5 nm-Nanolaminaten durch eine Multiplikation der Pulsabfolgen mit dem Faktor fünf. Beispielhaft wurden die Subschichtdicken hierfür mittels einer XPS-Tiefenprofilierung zu je 4,5 bis 5 nm verifiziert.

3.1.2 Organische Leuchtdioden

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden zwei verschiedene OLED-Typen verwendet. Zum einen wurden Untersuchungen an OLEDs des Typs *Lumiblade - L0020*, zum anderen an selbsthergestellten OLEDs auf Basis eines Ir(ppy)₃ Emitters durchgeführt.

3.1.2.1 Philips Lumiblade - L0020

Die *Lumiblade - L0020* Serie weist eine rechteckige Emissionsfläche von ca. 11,5 cm² in den Maßen von 38 mm × 30,3 mm auf und konnte für diese Arbeit in den Farben weiß, blau, grün sowie rot verwendet werden. Tabelle 3.2 fasst die Herstellerangaben der nominellen Leuchtdichte, der Lichtausbeute sowie der Leistungsaufnahme zusammen.³ Während als Trägermedium ein Glassubstrat diente, war die obere

Emissionsfarbe	Nominelle Leuchtdichte	Lichtausbeute	Leistungsaufnahme
weiße OLED	1000 cdm ⁻²	10 lmW ⁻¹	0,37 W
blaue OLED	500 cdm ⁻²	5 lmW ⁻¹	0,28 W
grüne OLED	500 cdm ⁻²	15 lmW ⁻¹	0,09 W
rote OLED	500 cdm ⁻²	6,5 lmW ⁻¹	0,24 W

Tabelle 3.2: *Lumiblade - L0020*: Herstellerangaben der nominellen Leuchtdichte, der Lichtausbeute sowie der Leistungsaufnahme

³Angaben aus dem Datenblatt der *Philips Lumiblade Panels*.

Kathodenseite zwecks experimenteller Durchführungen unverkapselt. Der genauere Aufbau des Schichtstapels ist proprietär und für die grundlegenden Erkenntnisse dieser Arbeit nicht erheblich. Einige OLED-Kacheln mit je neun OLEDs (Gesamtfläche von $103,5 \text{ cm}^2$) wiesen für entsprechende Experimente bereits initiale Fehlstellen in Form von dunklen Ausfallbereichen auf, welche durch den Fabrikationsprozess entstanden sind. Die nach der Fertigung und dem Transport ermittelte Dichte initialer schwarzer Fehlstellen betrug dabei jeweils zwischen 0 und $2,5 \text{ cm}^{-2}$.

3.1.2.2 OLEDs mit $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ Emitter

Die OLEDs mit $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ Emitter wurden gemäß einem vereinfachten Aufbau nach Meyer et al. realisiert.[91] Abbildung 3.1 (a) zeigt die Energieniveaus der in der OLED verwendeten Materialien. Für die Löcherinjektion kann beispielsweise eine WO_3 Schicht mit einer Austrittsarbeit von $6,4 \text{ eV}$ verwendet werden, die direkt auf der ITO-Anode abgeschieden wird.[91] Anstelle von WO_3 wurde in dieser Arbeit MoO_3 mit einer Austrittsarbeit von ca. $6,9 \text{ eV}$ als Löcherinjektionsschicht (HIL) verwendet.[92] TCTA (4,4',4''-Tris(carbazol-9-yl)triphenylamin) wurde als Löchertransport- (HTL) und zugleich Elektronenblockschicht (EBL) eingesetzt. Die Elektroneninjektion erfolgte dagegen über eine dünne LiF Schicht [93, 94], die den Kontakt zur Aluminiumkathode herstellt. TPBi (2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazol)) fungiert als Elektronentransportschicht (ETL) und zum Blocken von entstandenen Exzitonen. Die Rekombinationszone bestand aus TPBi (2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazol)) mit einer $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (Tris(2-phenylpyridine)iridium) Dotierung von 7%.[91] Durch die photolithographische Strukturierung des Substrates ergab sich eine aktive Fläche von $0,75 \text{ cm}^2$.

Die realisierte Stapelstruktur ist in Abbildung 3.1 (b) dargestellt. Eine Optimierung des Aufbaus hinsichtlich einer maximal erreichbaren Leuchtdichte erfolgte dabei unter Kenntnis der optischen Brechungsindizes mit Hilfe des Programms *Setfos*⁴. Abbildung 3.1 (c) zeigt für TPBi beispielhaft, wie die Dicken der funktionellen Schichten unter Berücksichtigung eines optischen Resonators [31] bestimmt wurden. Für die Prozessierung wurde ein Glas-Substrat mit einer 140 nm ITO Beschichtung verwendet. Anschließend wurden 10 nm MoO_3 , 50 nm TCTA, 15 nm TPBi mit 7% $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ Dotierung, 50 nm TPBi und abschließend 1 nm LiF mit 80 nm Al als Kathode thermisch aufgedampft. Die Herstellung erfolgte dabei in einer Cluster-Anlage bei einem Prozessdruck von 10^{-8} mbar ohne Unterbrechung des Vakuums. Für die Ver-

⁴Simulationssoftware *Setfos* von FLUXiM AG

kapselung wurden die Proben inert mittels Schleusensystem in die ALD transferiert. Der Einfluss der ALD-Verkapselung auf die Lichtausbeute ist dabei in Abbildung 4.7 in Kapitel 4.2.2 dargestellt. Abbildung 3.1 (d) zeigt eine hergestellte OLED bei einer Betriebsspannung von 6 V mit einer resultierenden Leuchtdichte von 7000 cdm^{-2} . Typischerweise wurden die OLEDs bei Leuchtdichten bis zu ca. 4500 cdm^{-2} betrieben (siehe Kapitel 4.2.2). Für 4500 cdm^{-2} lag die Lichtausbeute je nach Prozess im Bereich zwischen 20 und 25 lmW^{-1} (Vergleich: $\eta \lesssim 20 \text{ lmW}^{-1}$ bei 4500 cdm^{-2} in [91]).

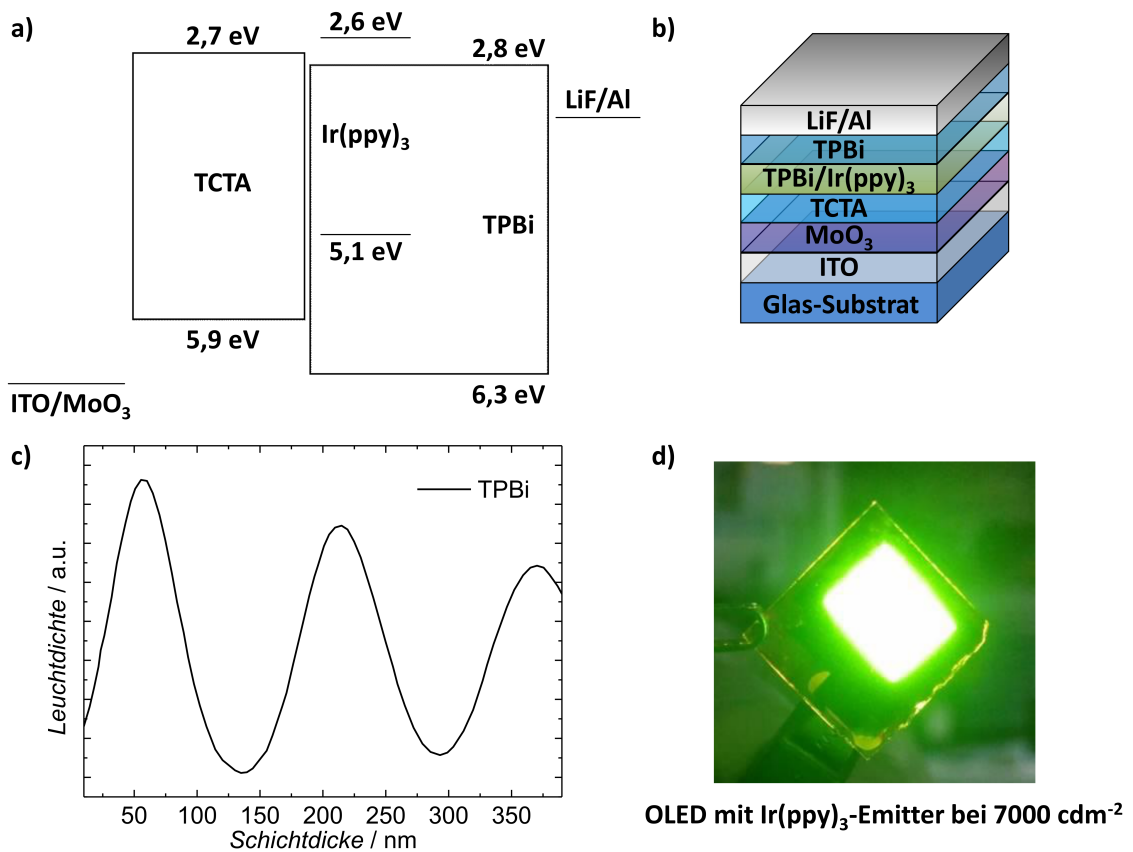


Abbildung 3.1: (a) Energieniveaus in der vereinfachten OLED-Struktur.[91] (b) Schematische Darstellung des realisierten OLED-Stapels. (c) Simulation der Leuchtdichte in Abhängigkeit der Dicke der TPBi-Schicht. (d) OLED mit 7%-Ir(ppy)₃-Dotierung bei einer Betriebsspannung von 6 V mit einer resultierenden Leuchtdichte von 7000 cdm^{-2} .

3.1.3 Organische Solarzellen

Die Realisierung des Bauelements erfolgte gemäß dem Aufbau einer invertierten organischen Solarzelle. Für die Herstellung der BHJ wurde das Polymer PCDTBT (Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazol)]) als Donator und das Fulleren PC₇₀BM als Akzeptor in einem Gewichtsverhältnis von 1:4 bestimmt und in ODCB (1,2-Dichlorobenzene) zu 20 mg/mL bei 80 °C für 24 h unter N₂ Inertgasatmosphäre gemischt. Anschließend wurde die auf 70 °C erwärmte Mischung durch einen 5 µm PTFE-Filter (Polytetrafluorethylen) bei 1000 U/min für 60 s auf das mit einer 5 nm dicken SnO_x Elektronenextraktionsschicht beschichtete ITO-Glassubstrat aufgeschleudert. Die daraus resultierende 60 nm dicke BHJ wurde in N₂ Inertgasatmosphäre für 10 min bei 70 °C ausgeheizt, bevor anschließend eine MoO₃ Schicht zur Löcherextraktion und Ag als Topelektrode aufgedampft wurden.

3.1.4 Weitere Materialabscheidung

Die Abscheidung von 7 nm dicken Silber sowie Kupfer Metallfilmen erfolgte mittels RF-Sputterprozess auf Silizium-Wafern mit nativer Oxidschicht, Glassubstraten sowie SnO_x. Für die Herstellung wurde ein Prozessdruck von 10⁻² mbar bei einem Ausgangsdruck von 10⁻⁶ mbar mittels Argon-Partialfluss von 85 sccm eingestellt. Anschließend erfolgte das Zünden des Plasmas bei einer Leistung von 27 W für Ag-Filme bzw. 50 W für Cu-Filme. Die Sputterzeit betrug jeweils 16 s.

3.2 Charakterisierung von Bauelementen und Proben

3.2.1 Charakterisierung der Barriereneigenschaften

Im Folgenden sollen verwendete Testverfahren zur Beurteilung der Verkapselungsqualität abgediegender Barrierschichten erläutert werden. Dies erfordert zunächst eine statistische Betrachtungsweise auf Basis von Kalzium-Sensoren hinsichtlich der Anwendbarkeit von Dünnschichtbarrieren zur Verkapselung von Störstellen und verbleibenden makroskopischen Defekten. Anschließend erfolgt eine Bestimmung der Permeationsraten hinsichtlich nanoskopischer Defektdichten. In der Anwendung wer-

den ebenfalls Barriere-Tests an OLEDs durchgeführt, dessen Prinzip im Kapitel 3.2.3 beschrieben wird.

Langzeittests mit beschleunigter Alterung Für eine Vielzahl von Langzeit- als auch Barrierenuntersuchungen kam ein Klimaschrank des Typs *Binder KMF 240* zum Einsatz, mit dem maximale Testbedingungen von 85 °C/85 %rF bzw. 60 °C/90 %rF erreicht werden konnten. Mittels thermischer Aktivierung und hoher Feuchtigkeit erfolgt so eine beschleunigte Alterung der Proben bzw. Bauelemente zugunsten einer zeitlich effizienten Charakterisierung abgeschiedener Gasdiffusionsbarrieren. Nach der Positionierung der Proben im Schrank können automatisierte Klimaprogramme mit zeitlichen Rampen zur Vermeidung von Kondensat auf den Proben und zur Gewährleistung reproduzierbarer Messungen ablaufen.

3.2.1.1 Qualität der Barriere hinsichtlich makroskopischer Defekte

Um eine Aussage über die Qualität einer Dünnschichtgasdiffusionsbarriere geben zu können, bedarf es einer statistischen Abschätzung, wie makroskopische Defekte in Form von Löchern (engl. *Pinholes*) und Rissen in der Barriere, verursacht durch Partikel und Inhomogenitäten im Substrat, zu Störstellen und somit zu unerwünschten H₂O und O₂ Permeationspfaden in der Gasdiffusionsbarriere führen. Hierfür kann mit Hilfe eines statistischen Verkapselungstests (im Folgenden auch Kalzium-Test genannt) eine Störstellen- oder auch „Partikeleinpackeffizienz“ der Barriere gemessen werden. Die Angabe des Messwertes erfolgt dabei als Ausfall-Wahrscheinlichkeit. Die Ausfall-Wahrscheinlichkeit entspricht gleichermaßen einem prozentualen Ausfall, für den gilt: Je geringer die Anzahl defekter verkapselter Kalzium-Sensoren ist, desto höher ist die Effizienz in der Vermeidung von makroskopischen Defekten und desto eher besteht die Möglichkeit, großflächige Verkapselungen in einer Massenproduktion zu realisieren. Wie in Abbildung 3.2 (a) dargestellt, wurden für die Untersuchung jeweils 324 verkapselte Kalzium-Sensoren mit einer Fläche von jeweils 1,75 mm² auf Glas aufgedampft. Zum thermischen Verdampfen von 150 nm Kalzium wurde eine Vakuumanlage bei einem Druck von 10⁻⁶ mbar verwendet, welche direkt an eine mit N₂ Inertgas gefüllte Handschuhbox angeschlossen war. Das Kalzium wurde vor jedem Dampfprozess in den Tiegel neu eingefüllt und dieser über PID-geregelte Heiz- sowie Kühlrampen von ±4 °Cmin⁻¹ auf eine Temperatur von 525 °C erhitzt. Anschließend wurden die Kalzium-Schichten ohne Unterbrechung der N₂ Schutzgasatmosphäre und somit unter Ausschluss einer Korrosion des Kalziums in einer Probentransferdose zur ALD-Handschuhbox transportiert und mittels ALD eine Gasdiffusionsbarriere aufgebraucht (siehe Abbildung 3.2 (a)). Die Barrieren-

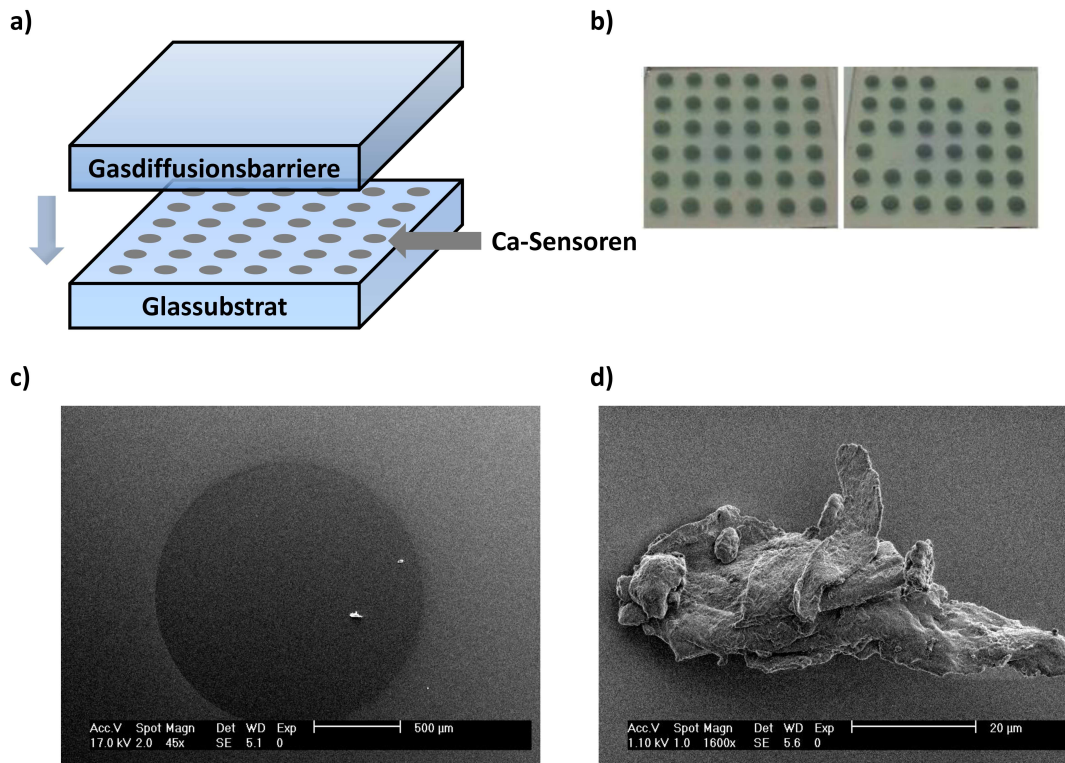


Abbildung 3.2: (a) Teststruktur mit 36 punktförmigen Kalzium-Sensoren. (b) Links: Ein mit einer 100 nm Nanolaminat-Schicht aus alternierenden 1 nm Al_2O_3 und 1 nm TiO_2 Subschichten verkapseltes Testsubstrat nach dem ALD-Prozess. Rechts: Nach 7 Tagen in $70^\circ\text{C}/70\%rF$ zeigen drei Sensoren durch ihre Transparenz einen Defekt an. Veröffentlicht in [95]. (c) REM-Aufnahme eines intakten und verkapselten Kalzium-Punktes (dunkler Bereich). Zu erkennen sind zwei Partikel (helle Stellen), die anhand eines EDX-Nachweises aus Kalzium bestehen. (d) REM-Nahaufnahme eines verkapselten Partikels aus (c).

Tests fanden entweder in der Laboratmosphäre oder im Klimaschrank statt. Hier wurden die Teststrukturen bei $30^\circ\text{C}/30\%rF$ in den Klimaschrank gebracht und die Atmosphäre, sofern in dieser Arbeit nicht explizit anderweitig angegeben, automatisiert für 7 Tage auf $70^\circ\text{C}/70\%rF$ und anschließend auf $85^\circ\text{C}/85\%rF$ eingestellt. Abbildung 3.2 (b) zeigt links ein mit 100 nm $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ Nanolaminat verkapseltes Testsubstrat mit 36 Kalzium-Sensoren. Nach 7 Tagen in $70^\circ\text{C}/70\%rF$ lassen sich bereits drei defekte Sensoren erkennen, deren Kalzium aufgrund von mindestens einem makroskopischen Defekt und somit eindringenden H_2O bzw. O_2 über eine der drei chemischen Reaktionen (in den Gleichungen 3.4 bis 3.6) zu CaO bzw. $\text{Ca}(\text{OH})_2$

reagiert und somit optisch transparent geworden ist.[96]



Bei den Kalziumstrukturen bieten gleichmäßig verstreute Partikel (Vergleich Abbildungen 3.2 (c) und 3.2 (d)) und die Oberflächeneigenschaften des Kalziums eine statistisch vergleichbare Aussage für die Erfassung einer Verkapselungseffizienz von Dünnschichtgasdiffusionsbarrieren. Mittels EDX lassen sich die Partikel dabei als Kalzium-Partikel aus dem Dampfprozess identifizieren (siehe Abbildung 3.3 (d)), die es im Folgenden zu verkapseln gilt. Dabei gibt es Partikel, die komplett defektfrei verkapselt sind und somit nicht zu einem Ausfall des Kalzium-Sensors führen (siehe Abb. 3.2 (d)). Jedoch kann mittels REM-Untersuchung nicht auf eine vollständige und defektfreie ALD-Verkapselung des Partikels geschlossen werden. Eine Vorhersage zur Klassifizierung in „makroskopische-Defekt“ verursachende Störstelle bzw. „gutartige“ Partikel ist dementsprechend auch nicht anhand der Geometrie möglich. In Abbildung 3.3 ist ebenfalls ein mit einem 100 nm $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ Nanolaminat verkapselter Kalzium-Sensor dargestellt. Obwohl dieser Sensor 7 Tage bei 70 °C/70 %rF überstanden hat, fällt dieser nach dem Umstellen auf 85 °C/85 %rF unmittelbar aus. Vor der Lagerung des Sensors im Klimaschrank ist mittels REM-Analyse (siehe Abbildungsteil (a)) wie bereits bei Abbildung 3.2 (c) ein heller Bereich aufgrund eines Kalzium-Partikels erkennbar. Anders als in Abbildung 3.2 korrodiert das Kalzium des Sensors jedoch und wird transparent. Eine erneute REM-Untersuchung nach Entnahme des Substrates aus dem Klimaschrank (Abbildung 3.3 (b)) zeigt die Welligkeit der Sensoroberfläche und makroskopische Risse, die bis zum Rand des Sensors reichen. Außerhalb ist die Verkapselung auf dem Glassubstrat abgeschlossen, sodass keine Delamination mehr auftritt und somit jeder Kalzium-Punkt mit seiner Verkapselung von den Einflüssen der anderen danebenliegenden Sensoren getrennt ist. Als Ausgangspunkt der Risse und Enthftung lässt sich die Position des zuvor detektierten Partikels festlegen, der in Abbildung 3.3 (c) vergrößert dargestellt ist. Dabei zeigen sich nicht nur fortlaufende, sondern auch kreisförmig um den Partikel angeordnete Rissmuster in der Barriere. Aufgrund einer Dichteabnahme des korrodierten Kalziums als auch durch die Partikelform entstehen Verspannungen, die mit einem anschließenden Aufplatzen der Verkapselungsschicht einhergehen.[12] Abbildung 3.3 (d) zeigt die EDX Analyse mit einer Beschleunigungsspannung von 20 keV neben (schwarze Messung) und im Zentrum des Partikels vor dem Ausfall (blaue Messung) und nach dem Ausfall (rote Messung). Vor dem Ausfall lassen sich vergleichbare Al-K α Signale der NL Barriere auf und neben dem Partikel finden, das Ti-K α -Signal auf

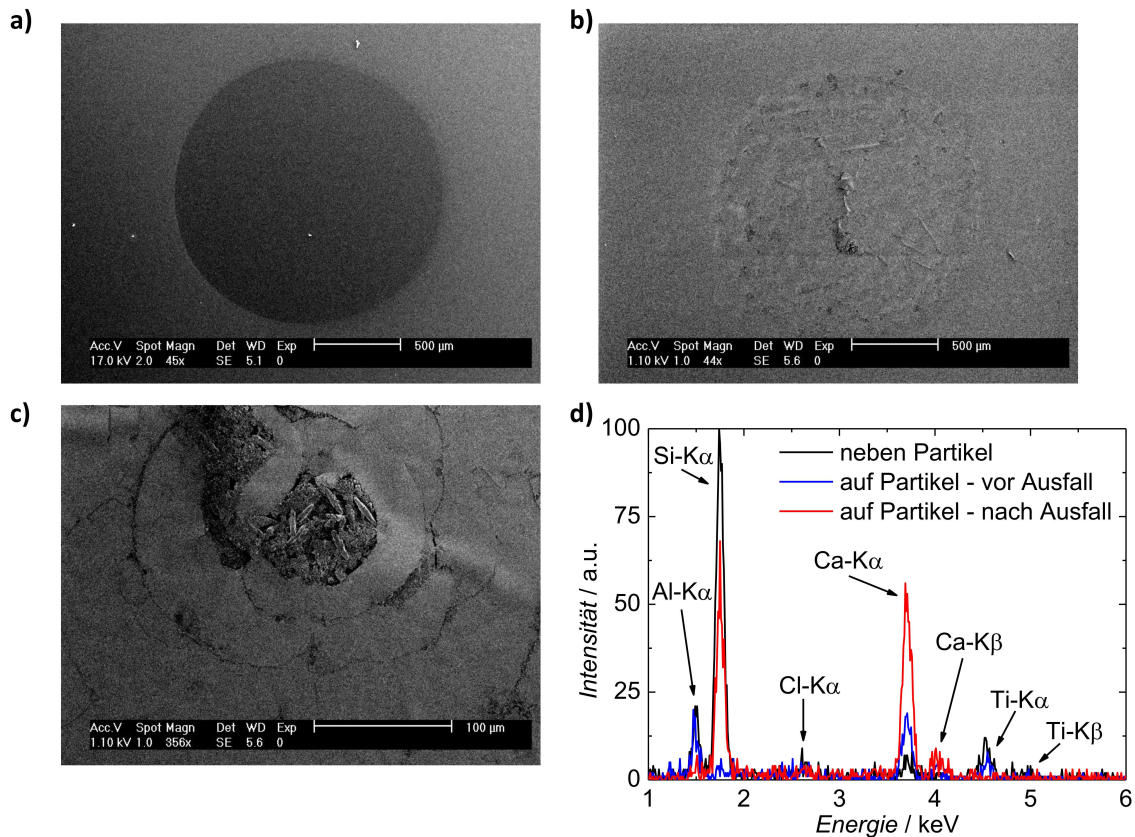


Abbildung 3.3: (a) REM Untersuchung eines Kalzium-Sensors vor dem Test im Klimaschrank. Der Sensor ist mit einer 100 nm Nanolaminat-Schicht aus alternierenden 1 nm Al₂O₃ und 1 nm TiO₂ Subschichten verkapselt. Mittig erscheint ein Partikel als heller Fleck auf dem dunkel abgebildeten Kalzium. (b) REM Untersuchung nach Entnahme des Sensors aus dem Klimaschrank. Das Kalzium ist oxidiert und ausgehend vom verursachenden Partikel ist eine Delamination der Barriere erkennbar. (c) Der Partikel zeigt sich als Ursprung von makroskopischen Rissen, die zum Teil kreisförmig um den Partikel reichen. (d) Die EDX Analyse auf dem Partikel (blau - vor dem Ausfall, rot - nach dem Ausfall) und daneben auf der intakten Barriere (schwarz) zeigt einen deutlichen Anstieg des Ca-K α -Signals im Partikelbereich und einen Defekt in der Barriere aufgrund abnehmender Al-K α - und Ti-K α -Signale sowie zunehmendem Si-K α -Signal.

dem Partikel erscheint lediglich geringfügig niedriger.[97] Bemerkenswert ist zudem, dass schwache Cl-K α -Signale auf Chlor bzw. das Nebenprodukt HCl in der Barrierschicht hinweisen, welches von der Oberfläche adsorbiert werden kann.[98, 99] Neben dem Partikel ist aufgrund der dünnen Kalziumschicht bereits das Substrat

anhand des Si-K α -Signals deutlich erkennbar. Im Bereich des Kalzium-Partikels verdeutlicht die blaue Messkurve, dass die Anregung der Röntgenfluoreszenz aufgrund einer maximalen Eindringtiefe des Elektronenstrahls von wenigen Mikrometern aus dem Glas-Substrat in den μm -großen abschirmenden Kalzium-Partikel verschoben wird (Anstieg im Ca-K α -Signal). Nach dem Ausfall zeigt der Vergleich im Zentrum des Partikels anhand der stark abnehmenden Al-K α - und Ti-K α -Signale, dass die Nanolaminatverkapselung auf dem Partikel nicht mehr geschlossen ist und Permeationspfade für H₂O und O₂ zur Verfügung stehen. Aufgrund der ungeschlossenen Schicht nimmt nicht nur das Ca-K α -Signal deutlich zu, sondern es lässt sich auch das Substrat anhand des Si-K α -Signals erkennen.

3.2.1.2 Bestimmung der Permeationsrate durch elektrische Kalzium-Tests

Mit Hilfe elektrischer Kalzium-Tests lässt sich die Permeationsrate von H₂O durch eine Dünnschichtgasdiffusionsbarriere bestimmen, welche als WVTR in der Einheit $\text{gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ angegeben wird. Insgesamt lässt sich nur eine effektive WVTR aus der Kombination aller Permeationspfade unabhängig von der Defektart bzw. des Diffusionsmechanismus messen.[13] Von einer intrinsischen WVTR wird dagegen im Falle einer defektfreien Barriere gesprochen.[13] Unter Berücksichtigung der in Kapitel 3.2.1.1 ermittelten Makrodefekte soll die Bestimmung der „intrinsischen“ Permeationsrate anhand klein-dimensionierter Sensoren erfolgen. Hierzu wurde eine nicht-automatisierte Analyse der Sensoren durchgeführt, um eventuelle makroskopische Defekte anhand eines sprunghaften Anstiegs der Permeationsrate von der Betrachtung ausschließen zu können.

In der Literatur ist bereits ein Vergleich verschiedener Messmethoden zur Bestimmung von Wasserdampftransmissionsraten gegeben.[13] Das hier verwendete Messverfahren auf Basis der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit von Kalzium aufgrund von Degradationseffekten gemäß den Gleichungen 3.4 bis 3.6 ist bereits mehrfach erprobt [8, 96] und soll im Zusammenhang mit dem Messaufbau grundlegend erläutert werden. Zudem kann im gleichen Messverfahren ebenfalls eine indirekte Abschätzung der O₂ Permeation in Form einer OTR in $\text{cm}^3\text{m}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ erfolgen.[8, 96] Das Sensorprinzip ist schematisch in Abbildung 3.4 (a) dargestellt. Zwei mittels Lithografie strukturierte Tantal-Elektroden⁵ sind in einem Abstand von 200 μm auf Glas gesputtert und bilden so die Elektroden für eine spätere Kon-

⁵Die Herstellung der Tantal-Elektroden erfolgte mittels Sputterprozess bei einem Ausgangsdruck von 10^{-6} mbar. Durch einen Argon-Partialfluss von 85 sccm wurde ein Prozessdruck von 10^{-2} mbar eingestellt, bei dem für 300 s mit einer Leistung von 100 W gesputtert wurde.

taktierung mittels vergoldeten Federkontaktstiften. Als elektrische Verbindung wird Kalzium zwischen das Tantal und jeweils ca. 1,4 mm auf jede Elektrode gedampft. Mittels Lackstift erfolgt eine erneute Strukturierung auf den Elektroden neben der Kalzium-Brücke, sodass dort ein späteres Ablösen der teilweise elektrisch isolierenden Gasdiffusionsbarrieren ermöglicht wird. Anschließend lässt sich das Kalzium

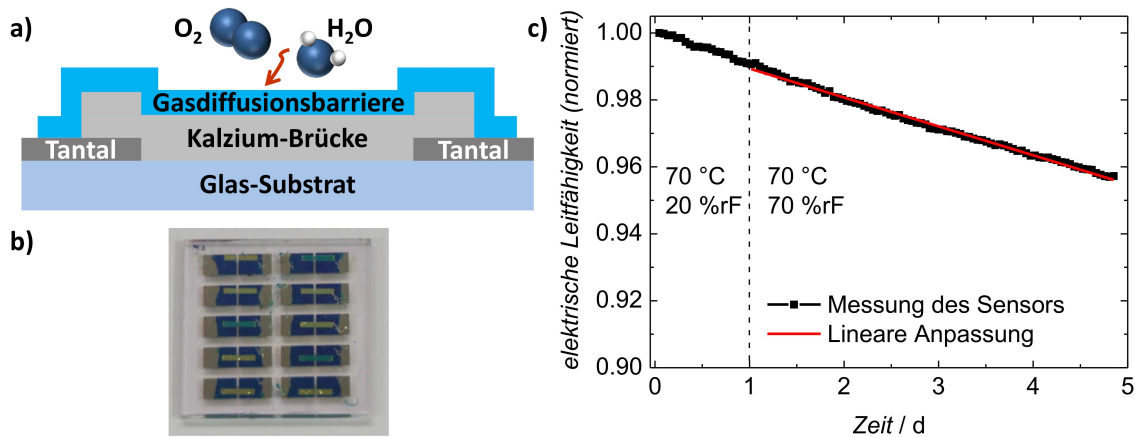


Abbildung 3.4: (a) Schematische Darstellung eines Kalzium-Sensors. (b) Struktur mit 10 Kalzium-Sensoren auf einem $17\text{ mm} \times 17\text{ mm}$ großen Glassubstrat nach der Vermessung im Klimaschrank - Die Tantal-Elektroden sind an den Rändern zur elektrischen Kontaktierung vor dem ALD-Prozess geschützt (metallfarben). Im inneren Bereich ist die Verkapselung aufgrund von Interferenzeffekten deutlich zu erkennen (blau). Mittig sind die verkapselten Ca-Sensoren als Brücke zwischen den Elektroden ausgeführt, von denen 7 korrodiert und somit defekt (gelb) und 3 intakt (grün) sind. Zur Bestimmung der WVTR werden nur intakte Sensoren verwendet werden. (c) Bestimmung der zeitabhängigen elektrischen Leitfähigkeit eines Kalziumsensors unter den Bedingungen von $70\text{ }^\circ\text{C}/70\text{ }\%rF$.

großflächig verkapseln und ist über die Tantal-Elektroden elektrisch kontaktierbar. Für eine ausreichende Statistik befinden sich auf einem Substrat jeweils zehn solcher Sensoren (siehe Abbildung 3.4 (b)), welche nach Bedarf sowohl innerhalb als auch außerhalb des Klimaschranks vermessen werden können. Wie in Abbildung 3.4 (c) dargestellt, wird hierzu die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit über der Zeit gemessen und mittels einer linearen Funktion angepasst. Die Änderung der Leitfähigkeit über der Zeit ($d(1/R)/dt$) ergibt sich aufgrund der Korrosion des Kalziums durch die Reaktion mit permeiertem H_2O als auch O_2 (siehe Kapitel 3.2.1.1). Zusammen mit den molaren Massen der Reaktanten ($M(H_2O)$ bzw. $M(O_2)$) und des Kalziums $M(Ca)$, der Dichte δ_{Ca} als auch des spezifischen Widerstandes ρ_{Ca} des

Kalziums, Länge l und Breite b der Sensorbrücke ergibt sich durch den in Gleichung 3.7 gegebenen Zusammenhang die Permeationsrate J_x . Hierzu ist mit n das Verhältnis der chemischen Reaktionen aus den Gleichungen 3.4 bis 3.6 berücksichtigt und wird für O_2 zu $n = 0,5$ und für H_2O zu $n = 2$ gesetzt. [8, 96]

$$J_x = -n \frac{M(\text{Reaktant})}{M(\text{Ca})} \cdot \delta_{Ca} \cdot \rho_{Ca} \frac{l}{b} \frac{d(1/R)}{dt} \quad (3.7)$$

3.2.2 Verspannungsmessung mittels Kontaktprofilometer

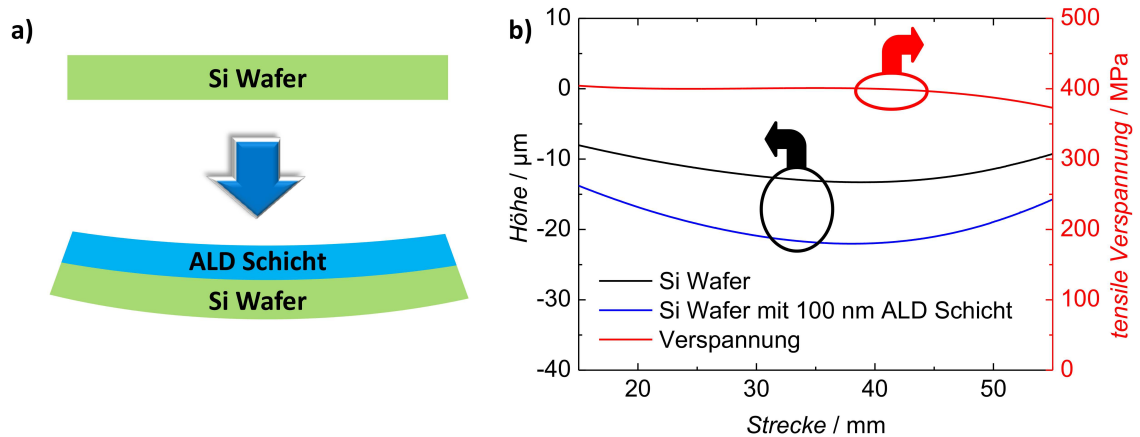


Abbildung 3.5: (a) Schematische Darstellung der Schichtverspannung durch Änderung des Krümmungsradius. (b) Aufnahme der Höhenprofile des Si Wafers vor (schwarz) und nach (blau) der Beschichtung mit einer ALD Schicht. Rot dargestellt ist die ermittelte tensile Verspannung der 100 nm ALD Schicht.

Für die Bestimmung der Schichtverspannung gemäß Abbildung 3.5 (a) kam das Kontaktprofilometer *Dektak 150* der Firma *Veeco* zum Einsatz. Als Substrate dienten jeweils 4 Zoll Si Wafer mit $\langle 100 \rangle$ Orientierung und Dicken zwischen 300 und 400 μm . Eine unterschiedliche Dotierung hatte keinen Einfluss auf das Messergebnis. Im Vorgehen wurde das Substrat auf eine lokale Position justiert und anschließend wie in Abbildung 3.5 (b) dargestellt ein Referenzprofil aufgenommen, dessen Krümmungsradius R_{vorher} errechnet wird. Zur Bestimmung von ALD-Schichtverspannungen wurde die Rückseite des zu vermessenden Wafers für den ALD-Prozess mit einem sogenannten Dummy-Wafer bedeckt. Nach der Schichtdeposition erfolgte dann die zweite Messung unter identischen Parametern zum Erhalt des Krümmungsradius R_{nachher} . Zur Kontrolle und Statistik wurden Messungen an mindestens zwei Positionen vor-

genommen. Die Auswertung erfolgte automatisiert unter Berücksichtigung der nach Stoney benannten Formel in Gleichung 3.8.[100–102]

$$\sigma = \frac{1}{6} \left(\frac{1}{R_{\text{nachher}}} - \frac{1}{R_{\text{vorher}}} \right) \frac{E}{1 - \nu} \frac{t_s^2}{t_f} \quad (3.8)$$

Dabei ist mit σ die Verspannung in MPa und mit ν die Poissonzahl angegeben. Bei der Wahl des Elastizitätsmoduls E (Einheit: Pa, engl. *Young's modulus*) ist die Waferorientierung berücksichtigt. Die Schichtdicken des Substrats sowie der abgechiedenen Schicht sind t_s sowie t_f . Für eine ALD Schicht mit 100 nm Dicke und einer tensilen Verspannung von $\sigma = 400$ MPa zeigte sich für eine wiederholte Verspannungsmessung nach Entnahme des Wafers und einer erneuten Positionierung im Kontaktprofilometer eine Abweichung von $\Delta\sigma \approx \pm(5 - 10)$ MPa, welches einem relativen Fehler von lediglich $\frac{\Delta\sigma}{\sigma} \approx \pm(1.25 - 2.5)$ % entspricht. Da die Verspannung σ proportional zu t_f^{-1} ist, erhöht sich die Abweichung für äußerst dünne ALD-Schichten wie z.B. $t_f = 5$ nm allerdings auf $\Delta\sigma \approx \pm(100 - 200)$ MPa. Eine derartige Abweichung durch Positions-Differenzen kann die erwartete physikalische Verspannung σ übersteigen und erhöht den relativen Fehler stark. Ebenso hat eine Abweichung der Schichtdicke Δt_f für äußerst dünne Schichten einen wesentlich größeren Einfluss auf $\Delta\sigma$. [102]

3.2.3 Vermessung von organischen Leuchtdioden

Die Charakterisierung der OLEDs erfolge mit Hilfe einer SMU (engl. *Source Measurement Unit, Keithley 2636*) und einer kalibrierten Si-Fotodiode (*Advanced Test TQ 8221* mit *Q82214*-Modul). Für die Bestimmung des Emissionsspektrums wurde ein Faserspektrometer (*HR4000 CG-UV-NIR*) des Herstellers *Ocean Optics* verwendet. Die Bestimmung der Leuchtdichte erfolgte mit Hilfe eines kalibrierten Leuchtdichtemessgerätes (*LS-110*) des Herstellers *Konica Minolta*, wodurch gemäß Gleichung 2.3 aus Kapitel 2.1.1 die Lichtausbeute bestimmt werden konnte.

Bestimmung der Leucht- und Kathodenfläche Für die Bestimmung der intakten Kathoden- als auch der aktiven Leuchtfläche wurden die OLEDs fotografiert bzw. eingescannt. Die Bildanalyse erfolgte mit der Software *Fiji* auf Basis von *ImageJ*. [103] In Abbildung 3.6 (a) ist eine mit 300 nm SiN_x verkapselte OLED mit Ausfallerscheinungen in Form von schwarzen Flecken nach 2 Tagen in 60 °C/90 %rF zu sehen. In *Fiji* wird ein konstanter Schwellwert für die Größe solcher Flecken

definiert und anschließend die Anzahl mit dazugehöriger Größe zur weiteren Auswertung ausgegeben (**b**). Eine Registrierung der Ausfallanzahl sowie Größe über der Zeit unter voreingestellten Klimabedingungen ermöglicht somit eine Beurteilung der Dünnschichtgasdiffusionsbarriere hinsichtlich Qualität und Verwendbarkeit für die OLED Verkapselung.

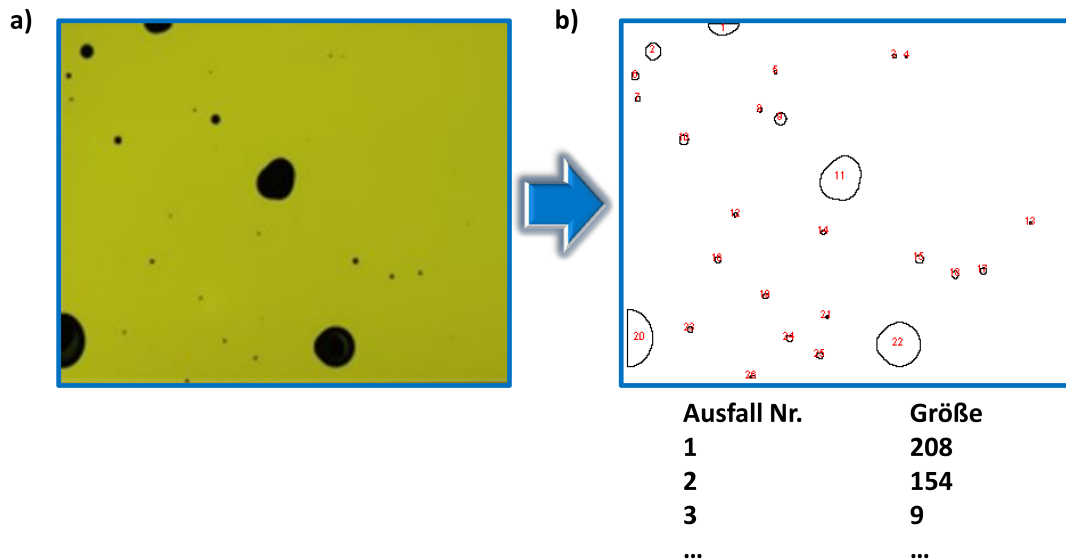


Abbildung 3.6: (a) Eine verkapselte OLED mit Ausfallerscheinungen in Form von schwarzen Flecken. (b) Nach Definition eines Schwellwertes für die Fleckengröße wird mittels *Fiji* die Anzahl sowie Größe der Ausfallbereiche registriert und bestimmt.

3.2.4 Weitere Analyseverfahren

Im Folgenden sollen weitere Analyseverfahren angegeben werden, die im Rahmen dieser Arbeit Verwendung fanden. Da die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, engl. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) sowie auch die Röntgendiffraktometrie (XRD, engl. *X-Ray Diffraction*) lediglich in geringerem Umfang zur Charakterisierung von Bauelementen und Materialien Einsatz fanden, sei hierfür an dieser Stelle auf weitere grundlegende Literatur verwiesen. Die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung des Schichtvolumens erfolgte mittels Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RBS, engl. *Rutherford Backscattering Spectrometry*) sowie der Nukleareren Reaktionsanalyse (NRA, engl. *Nuclear Reaction Analysis*). Die Messungen wurden am *RUBION* der *Ruhr-Universität Bochum* mittels 4MV Dynamitron Tandem Beschleuniger durchgeführt. Zur Detektion schwerer Elemente

wurde ein 2 MeV $^4\text{He}^+$ Ionenstrahl in der RBS-Messung, für die Detektion leichter Elemente wie z.B. Sauerstoff ein 1 MeV $^2\text{H}^+$ Ionenstrahl in der NRA-Messung verwendet. Bei Ionen mit einer Energie von 2 MeV liegt die maximale zulässige Dicke der zu analysierenden Schicht im μm -Bereich.[104] Der Ionenstrahl wird zur elastischen Wechselwirkung mit dem Coulomb-Potential der Zielatome auf die Probe gelenkt. Das Energie-Verhältnis der Ionen von nach der Streuung (E_n) zu vor der Streuung (E_0) definiert den k-Faktor. Dieser ist eine Funktion des Streuwinkels θ , der Projektillmasse (Ionenmasse) m sowie der sogenannten Zielatommasse M als Streuzentrum. Zur Bestimmung der Stöchiometrie bedarf es der Berücksichtigung der Streu-Wahrscheinlichkeit in Form des differentiellen Wirkungsquerschnittes nach Gleichung 3.9 mit den Ladungen des Projektils (Z_1) und des Streuzentrums (Z_2).[104]

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim \frac{Z_1^2 \cdot Z_2^2}{E_0^2} \frac{1}{\sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (3.9)$$

Die ergänzende NRA-Analyse erfolgt durch die Detektion charakteristischer α - bzw. γ -Strahlung, die bei der Kernreaktion eines $^2\text{H}^+$ Ions mit einem Zielatom emittiert wird.[105] Weitere ergänzende Messverfahren werden im Anhang in Kapitel A.2 angegeben.

Kapitel 4

Dünnschichtbarrieren für organische Leuchtdioden

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Reduzierung nanoskopischer Defektdichten und der Vermeidung von Störstellen-bedingten makroskopischen Defekten in ALD-Dünnschichtgasdiffusionsbarrieren für OLEDs. Hierbei erfolgt zunächst eine Abschätzung von ALD-Prozesseinflüssen auf die OLED bei der Abscheidung von Dünnschichtgasdiffusionsbarrieren. Anschließend werden unterschiedliche mittels ALD prozessierte Metalloxide wie Al_2O_3 , TiO_2 oder auch Nanolamine hinsichtlich ihrer Eignung als Verkapselung untersucht und auftretende Defekte in der Anwendung auf der OLED analysiert. Die Betrachtung mechanischer Eigenschaften von Dünnschichtgasdiffusionsbarrieren erlaubt letztendlich die Herstellung von Verkapselungen, mit denen Ausfallerscheinungen bei OLEDs unter atmosphärischen Bedingungen von über $70^\circ\text{C}/70\%rF$ deutlich reduziert werden.

4.1 Einfluss des ALD-Prozesses auf organische Leuchtdioden

Für die Verkapselung organischer Leuchtdioden mittels Atomlagenabscheidung sollen zunächst die Auswirkungen des ALD-Prozesses bei Temperaturen von bis zu 100°C auf die Betriebsparameter der OLED untersucht werden. Hierdurch soll gewährleistet werden, dass eine spätere Abscheidung optimierter ALD-Dünnschichtgasdiffusionsbarrieren ohne negative Auswirkungen auf die Effizienz organischer Leuchtdioden verbleibt. Die Prozesstemperatur sollte dabei unterhalb den Glasübergangstemperaturen T_g der Organikschichten liegen, um morphologische

Degradationseffekte weitestgehend zu verhindern.[2] Nachteilig hierbei ist jedoch, dass niedrige Abscheidungstemperaturen zu einer Zunahme von verbleibenden Hydroxylgruppen in ALD-Schichten führen, welche als Permeationspfade für H_2O nachteilig für die Gasdiffusionsbarriere sind.[106]

In Abbildung 4.1 (a) ist beispielhaft die photometrische Effizienz in Form der Lichtausbeute einer *Lumiblade - L0020*-OLED vor und nach dem Verkapselungsprozess mit 100 nm TiO_2 dargestellt. Auffällig ist eine Steigerung der Effizienz um ca. $+1 \text{ lmW}^{-1}$ bei Leuchtdichten von bis zu 3500 cdm^{-2} . Dieser Anstieg resultiert entweder aus chemischen Einflüssen des Präkursors bzw. des Oxidans oder aufgrund eines Temperatureinflusses von 100°C für eine Dauer von etwa 3 h. Da der chemische Einfluss des ALD-Prozesses nicht unabhängig von einer Temperaturerhöhung ist, wurde letztere ohne das Einpulsen von Präkursor bzw. Oxidans für eine in der ALD gelagerte OLED durchgeführt. Hierbei zeigt sich, dass durch das Heizen bereits

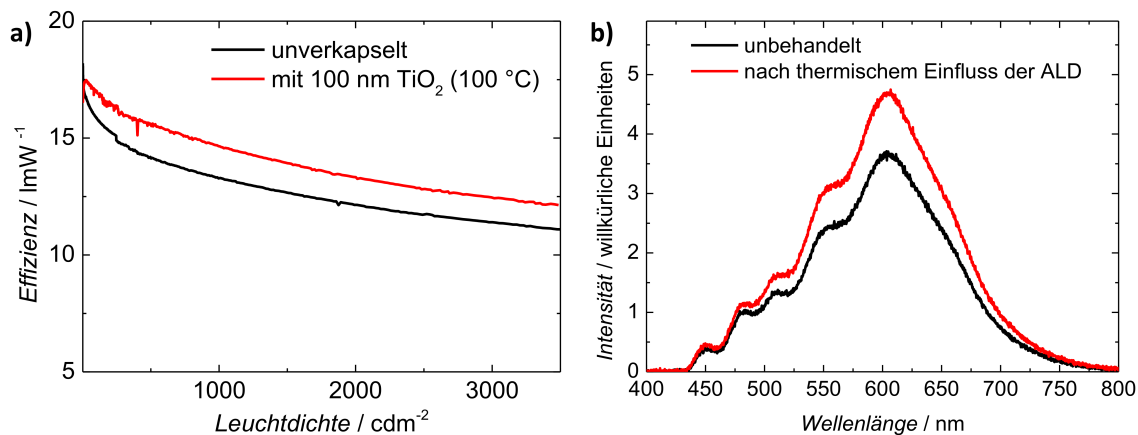


Abbildung 4.1: (a) Vergleich der Effizienz über der photometrischen Leuchtdichte einer unverkapselten zu einer mit 100 nm TiO_2 bei 100°C verkapselten OLED. (b) Es zeigt sich eine Intensitätszunahme des Emissionsspektrums aufgrund thermischer Einflüsse während des ALD-Prozesses.

ein Anstieg der Leuchtdichte von $+1 \text{ lmW}^{-1}$ resultiert (nicht dargestellt). Dadurch kann abgeschätzt werden, dass Präkursor und Oxidans keine negative Auswirkung auf die Effizienz der OLED haben.[107] Der Vergleich der spektralen Intensität vor und nach dem Heizen in Abbildung 4.1 (b) gibt Aufschluss darüber, dass bei gleichbleibender Stromdichte keine Verschiebung, sondern lediglich eine Erhöhung der Intensität des Spektrums über eine konstante Integrationszeit erfolgt. Da der Stapelaufbau der *Lumiblade - L0020*-OLED nicht bekannt ist, kann der zugrunde liegende Effekt nicht eindeutig bestimmt werden. Eine Steigerung der Photo- als auch Elek-

trolumineszenz ist in der Literatur beispielsweise bereits für Alq_3 aufgrund einer Kristallisierung berichtet (siehe Kapitel 2.1.1).[2, 108]

4.2 Verkapselung mit Dünnschichtgasdiffusionsbarrieren

Die Beurteilung einer statistischen Effizienz zur Vermeidung von makroskopischen Defekten bzw. zur Handhabung von Partikeln als verursachende Störstelle sowie die Bestimmung der WVTR für die Dünnschichtgasdiffusionsbarriere soll zunächst auf Basis von Kalzium-Sensoren erfolgen, bevor die Ergebnisse dann anschließend in Kapitel 4.2.2 auf die OLED übertragen werden.

4.2.1 Dünnschichtverkapselung von Kalzium-Sensoren

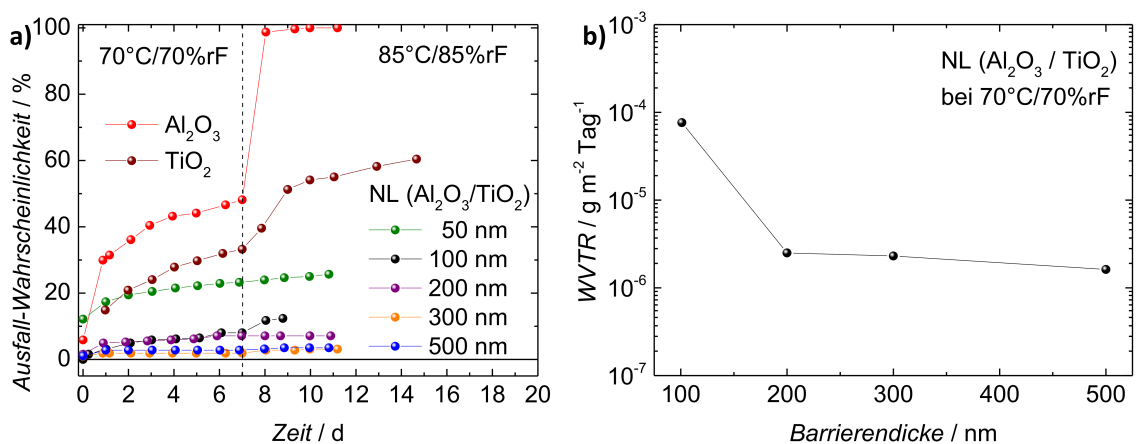
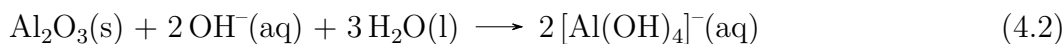
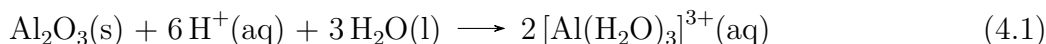


Abbildung 4.2: (a) Verwendung alternierender 1 nm Al_2O_3 und 1 nm TiO_2 Subschichten in Nanolaminaten unterschiedlicher Dicke im Vergleich zu reinen 100 nm Al_2O_3 und TiO_2 . (b) Die für 1 nm $\text{Al}_2\text{O}_3/1$ nm TiO_2 Nanolaminat bestimmten Wasserdampftransmissionsraten bei 70°C/70%rF. Veröffentlicht in [95].

Die Abschätzung der Verkapselungseffizienz erfolgt zunächst bei 80°C prozessierten ALD-Dünnschichtbarrieren. In Abbildung 4.2 (a) sind die Ausfall-Wahrscheinlichkeiten für 100 nm reines Al_2O_3 (rot) und 100 nm reines TiO_2 (braun) dargestellt, welche mit mehr als 45% und 30% bereits nach 7 Tagen bei 70°C/70%rF sehr hohe Ausfälle aufweisen. Eine Steigerung der Temperatur auf 85°C und Feuchtigkeit auf 85%rF führt anschließend nach lediglich 2 weiteren Tagen zum Ausfall

von nahezu 100 % für Al_2O_3 und mehr als 50 % für TiO_2 . So existiert eine Vielzahl von Sensoren, die erst nach einiger Zeit oder auch erst nach Erhöhung der Temperatur und Luftfeuchtigkeit aufgrund mechanischer Spannungen an Partikeln ausfallen (Vergleich Kapitel 3.2.1.1).[12] Für Al_2O_3 ist bereits eine Korrosion bei höheren Temperaturen und Feuchte gemäß den Gleichungen 4.1 und 4.2 berichtet.[66, 109] Hierbei sei ein Feststoff mit (s), eine wässrige Lösung mit (aq) und eine Flüssigkeit mit (l) markiert.



In der Schicht enthaltene Hydroxide erleichtern die Permeation von H_2O Molekülen. Aus diesem Grund wurde von Meyer et al. bereits der Schutz von Al_2O_3 vor Korrosionsprozessen durch den Einsatz von zusätzlichen Subschichten in einem Nanolaminat untersucht.[9] Ergänzend zu der Verkapselung mit 100 nm Al_2O_3 wurde für eine dünnere Barrierendicke von 20 nm Al_2O_3 bereits in Laboratmosphäre ein Ausfall von 100 % festgestellt. Eine Abhängigkeit der Ausfall-Wahrscheinlichkeit von einer steigenden Prozess Temperatur sei dabei für eine 20 nm Al_2O_3 Verkapselung in Abbildung B.1 untersucht. Da TiO_2 im Vergleich zu Al_2O_3 unempfindlicher gegenüber Feuchte ist [110], ist der hohe Ausfall in Abbildung 4.2 (a) aufgrund verbleibender Permeationspfade für H_2O und O_2 naheliegend. Die Entstehung solcher Pfade kann durch eine limitierte Benetzung der Kalziumoberfläche beim Wachstum von TiO_2 angenommen werden, da dies insbesondere bereits für das Wachstum von TiO_2 auf Kupfer berichtet wurde.[11] Weitere Permeationspfade können in Hydroxylgruppen vorliegen, die durch die Adsorption des Nebenproduktes HCl im TiCl_4 ALD-Prozess verbleiben (Abbildung 3.3 (d)).[98, 99] Die Verkapselung mit einer 100 nm Nanolaminat-Struktur (NL) aus alternierenden 1 nm Al_2O_3 und 1 nm TiO_2 Subschichten zeigt dagegen nach 7 Tagen bei $70^\circ\text{C}/70\%rF$ einen Ausfall von unter 10 % und nach 2 weiteren Tagen bei $85^\circ\text{C}/85\%rF$ lediglich einen von 12 %. Somit ist die Ausfall-Wahrscheinlichkeit im Vergleich zu reinen 100 nm Al_2O_3 und TiO_2 beachtlich reduziert. Nach Meyer et al. wurde ein ähnlicher Effekt bereits bei Nanolaminaten mit Al_2O_3 und ZrO_2 Subschichten berichtet.[9] Hier führt eine alternierende Materialstruktur vermutlich zur Reduzierung von verbleibenden -OH Gruppen (Gitterdefekten), die Al_2O_3 Subschichten zeigen eine gute Benetzung der Oberfläche und gewährleisten der Barriere eine amorphe Schichtstruktur. Das ZrO_2 schützt das Al_2O_3 vor Korrosion und erhöht die Packungsdichte des Al_2O_3 an den Grenzschichten.[9] Dieses Ergebnis kann in einem Vergleich zwischen $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ NL und $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ NL, wie in Abbildung 4.3 (a) dargestellt, ebenfalls bestätigt werden. Weiterhin ist für Al_2O_3 berichtet, dass vorhandene Defekte auch durch eine

zweite ALD Schicht gefüllt und so in ihrer Anzahl reduziert werden können.[66] Wie Abbildung 4.2 (a) zu entnehmen ist, zeigt sich für die Ausfall-Wahrscheinlichkeit der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ Nanolaminatstrukturen eine extreme Schichtdickenabhängigkeit. Während der Ausfall nach 7 Tagen bei $70^\circ\text{C}/70\%\text{rF}$ für 50 nm NL noch bei über 20 % liegt, sinkt und konvergiert dieser mit zunehmender Schichtdicke (200 nm NL ca. 8 % Ausfall) auf unter 3 % für NL-Dicken größer 300 nm. Gleichzeitig verringert sich der Einfluss von Temperatur und Feuchte, sodass ein Wechsel auf $85^\circ\text{C}/85\%\text{rF}$ faktisch ohne Auswirkungen verbleibt.

Die bei $70^\circ\text{C}/70\%\text{rF}$ gemessene Wasserdampftransmissionsrate für verschiedene Gesamtschichtdicken der Nanolaminatstrukturen ist in Abbildung 4.2 (b) gezeigt. Für 100 nm $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ NL liegt das Minimum der WVTR mit $8 \times 10^{-5} \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ ungefähr bei $6 \times 10^{-5} \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$, welche von Meyer et al. für 100 nm $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ NL berichtet wurde.[8] Ab einer Schichtdicke von 200 nm NL konvergiert die WVTR dann im Bereich von 3×10^{-6} bis $1,6 \times 10^{-6} \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$. Als Grund für die Sättigung der WVTR zu größeren Schichtdicken ist eine nach unten beschränkte Defektdichte anzunehmen.[56] Ebenfalls ist erkennbar, dass die WVTR der 200 nm NL-Schicht aufgrund der noch höheren Defektdichte innerhalb des 100 nm Nanolaminats nicht mittels Laminat-Theorie nachvollzogen werden kann. Gemäß Gleichung 2.16 ergibt sich für 2×100 nm NL eine WVTR von $4 \times 10^{-5} \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$, welche eine Größenordnung über dem gemessenen Wert von $3 \times 10^{-6} \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ für die 200 nm Nanolaminatbarriere liegt. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass ab 200 nm Schichtdicke die Defektdichte konvergiert ist und somit entsprechend der Laminat-Theorie nicht mehr berücksichtigt werden muss: So liegt beispielsweise die Wasserdampftransmissionsrate für 2×200 nm NL mit $1,5 \times 10^{-6} \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ nahe bei $1,6 \times 10^{-6} \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ für ein 500 nm Nanolaminat.

Nach Meyer et al. liegt die Aktivierungsenergie für die Permeation von H_2O bzw. O_2 durch $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ Nanolamine bei 92 kJmol^{-1} . [8] Eine hiermit und über Gleichung 2.14 erfolgte Abschätzung der WVTR für das 100 nm $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ NL zu Raumtemperatur liegt unterhalb von $10^{-6} \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ und erfüllt somit bereits den vielfach angegebenen Zielwert.[4] Kritisch für die Verkapselung von OLEDs sind lediglich makroskopische Defektstellen wie beispielsweise Löcher oder Risse in der Barriere, durch die die WVTR um mehrere Größenordnungen auf Werte oberhalb der Grenze von $10^{-6} \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ ansteigt.

In Abbildung 4.3 (a) ist ein direkter Vergleich des 100 nm $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ NL mit dem 100 nm $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ Nanolaminat für verschiedene Subschichtdicken dargestellt. Es zeigt sich, dass die Ausfall-Wahrscheinlichkeiten bei der Verwendung von TiO_2 im NL mindestens vergleichbar zum Einsatz von ZrO_2 nach Meyer et al. sind.[8]

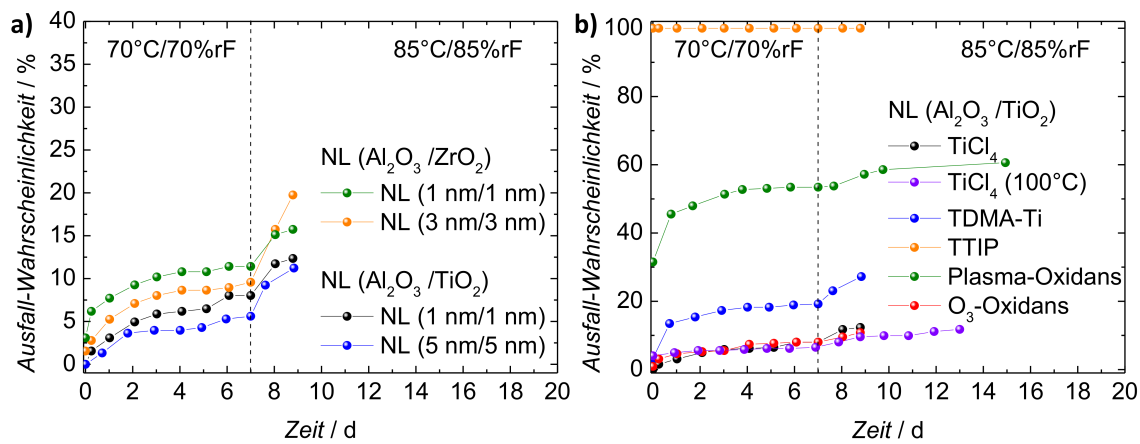


Abbildung 4.3: (a) Vergleich der Ausfall-Wahrscheinlichkeit von 100 nm Al₂O₃/TiO₂ und Al₂O₃/ZrO₂ Nanolaminaten für jeweils unterschiedliche Subschichtdicken. (b) Untersuchung der Ausfall-Wahrscheinlichkeit bei Al₂O₃/TiO₂ Nanolaminaten in Abhängigkeit ausgetauschter Präkursorer sowie Oxidationsmitteln.

Im Bereich von 70 °C/70 %rF erscheint die Ausfall-Wahrscheinlichkeit zugunsten dickerer Subschichten in den NL-Strukturen um je 2 % reduziert. Als Ursache könnte eine verbesserte Nukleation im Wachstum beim mehrfach wiederholten Pulsen zu dickeren Subschichten vorliegen [64, 111], jedoch nimmt der Unterschied im Bereich von 85 °C/85 %rF ab oder wird sogar invertiert, sodass der Einfluss im Rahmen einer signifikanten Messung nicht überinterpretiert werden soll. Abbildung 4.3 (b) untersucht den Austausch von Präkursorer sowie Oxidationsmitteln in einem 1 nm Al₂O₃/1 nm TiO₂ NL im Vergleich zur Abscheidung nach Kapitel 3.1.1. Der Austausch von TiCl₄ (schwarz) zu TDMA-Ti (blau) führt zu einem deutlichen Anstieg der Ausfall-Wahrscheinlichkeit um +12 % und könnte auch einen Hinweis zur Verwendung von ZrO₂ in Abbildung 4.3 (a) geben. Ebenso zeigt hier die Verwendung eines metallorganischen Präkursorer wie TDMA-Zr im Vergleich zu TiCl₄ eine leicht höhere Ausfall-Wahrscheinlichkeit von +4 %. Dabei führt ein Vergleich der Wachstumsraten aus Tabelle 3.1 keinen signifikanten Unterschied bei der Verwendung der beiden TiO₂ Präkursorer auf, lediglich für ZrO₂ ist eine leicht höhere Rate erkennbar. Der Austausch von TiCl₄ zu TTIP (orange in Abbildung 4.3 (b)) führt bei einer Prozesstemperatur von 80 °C zur vollständigen Oxidation aller Sensoren, welcher erst durch den Anstieg der Prozesstemperatur auf 150 °C vermieden werden kann (hier nicht dargestellt). Der Anstieg der Prozesstemperatur im TiCl₄ Prozess von 80 °C (schwarz) auf 100 °C (lila) zeigt erwartungsgemäß keine signifikante Verbesserung. Aufgrund der verwendeten Nanolaminat Struktur, einer 5fachen Schichtdicke von

100 nm und geringeren Temperaturdifferenz von lediglich +20 °C steht dieses Ergebnis nicht im Kontrast zu Abbildung B.1 (b). Der Austausch des Oxidationsmittels von H₂O (schwarz) zu O₃ (rot) in der Abscheidung von Al₂O₃ im 100 nm Nanolaminat zeigt keine bedeutende Änderung im Sensorausfall. Lediglich die Verwendung eines Ar/O₂ Plasmas (grün) anstelle des H₂O Oxidans erhöht die Anzahl registrierter Ausfälle drastisch und zeigt im Gegensatz zum Bericht von Kim et al. keinen erfolgversprechenden Ansatz.[109]

4.2.2 Dünnschichtverkapselung von OLEDs

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse aus Teil 4.2.1 auf OLEDs des Typs *Lumibla-de - L0020* übertragen werden. Vergleichbar zu den Kalzium-Sensoren aus Kapitel 4.2.1 kann bei den industriell gefertigten OLEDs von makroskopischen Partikeln ausgegangen werden, wie sie durch den Abrieb an mechanisch beweglichen Teilen wie z.B. Schleusen innerhalb der Produktionsstraßen oder auch durch eine spätere Handhabung entstehen. Insgesamt vergrößert sich jedoch der durch eine einzige Störstelle verursachte Ausfallbereich von 1,75 mm² (Größe eines Kalzium-Sensors) auf die vollständige Bauteil-Leuchfläche von 11,5 cm². Für die Untersuchung wurde jeweils eine OLED-Kachel mit neun Bauteilen verkapselt und Bedingungen von 85 °C/85 %rF für 17 h ausgesetzt. Die Atmosphäre wurde über eine Rampe erhöht, um so einen Kondensatfilm auf den OLEDs zu vermeiden. Die Wirkung einer 100 nm NL Verkapselung auf der OLED lässt abschätzen, welchen Einfluss die Defektdichte auf einen daraus resultierenden Ausschuss von Bauteilen hat.

In Abbildung 4.4 sind die Leuchflächen der mit 100 nm Al₂O₃/TiO₂ NL verkapselten OLEDs dargestellt. Die Prozesstemperatur zur Barrierenherstellung betrug 100 °C. In (a) beträgt die Dicke der Subschichten je 1 nm, in (b) je 5 nm. Insgesamt zeigen nach 17 h sieben von neun OLEDs (a) bzw. neun von neun OLEDs (b) mindestens einen Defekt in der Leuchfläche, der diese auf einen nahezu gleichen Gesamtwert von 99,1 % bzw. 99,3 % reduziert. Auffällig ist, dass die Größe der Ausfallbereiche (schwarze Fehlstellen) nicht identisch ist und somit entweder auf einen unterschiedlichen Ausfallzeitpunkt oder eine unterschiedliche Geschwindigkeit für das Wachstum der Ausfallbereiche in Abhängigkeit von der Defektgröße geschlossen werden muss.[44] Da bei der 5 nm-Substruktur auf jeder OLED mindestens ein Defekt auftritt, wird die Leuchfläche mit der Zeit aufgrund des Wachstums der schwarzen Ausfallbereiche gegen 0 % konvergieren und zum Totalausfall der OLED-Kachel führen. Sofern im Falle der 1 nm-Substruktur bei (a) keine neuen Defekte auftreten, kann zumindest von ca. 22 % erhaltender Leuchfläche über der Zeit aus-

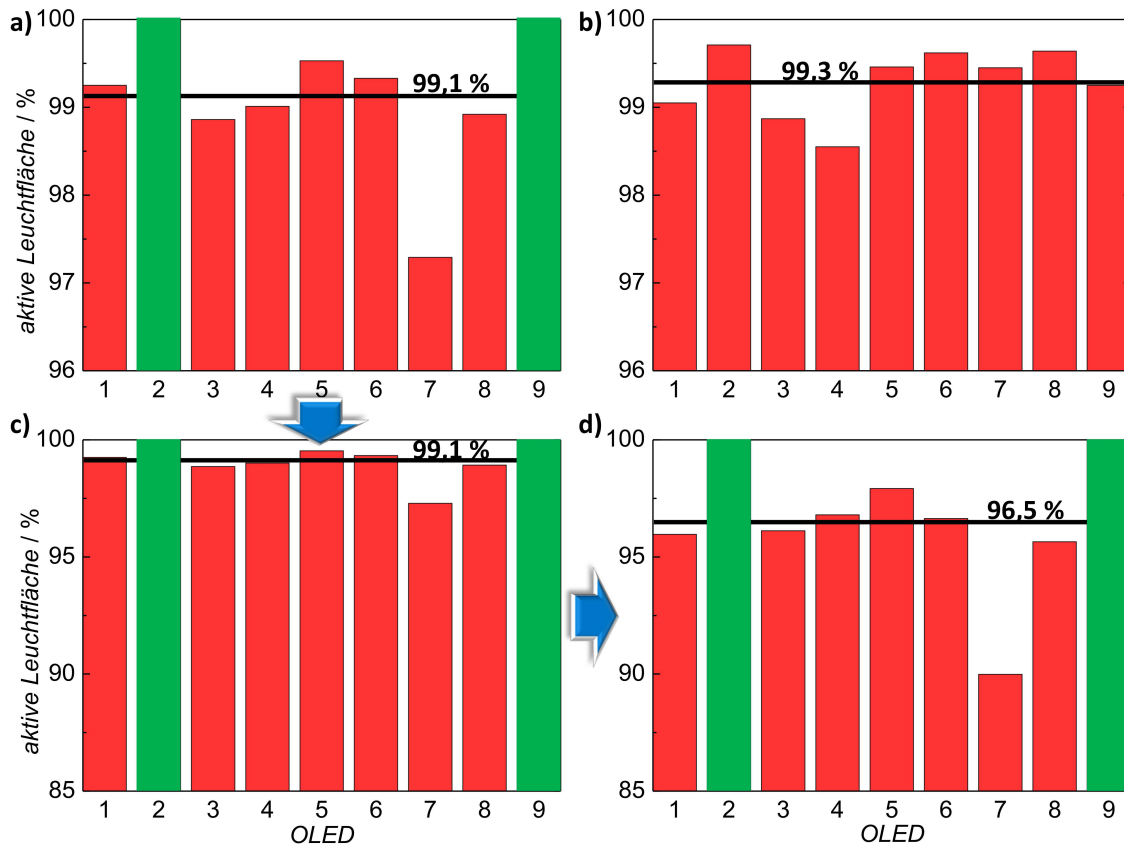


Abbildung 4.4: Aktive Leuchtfläche einzelner verkapselter OLEDs - jeweils eine Kachel mit neun Bauteilen. OLEDs ohne Defekt sind grün markiert. Dagegen sind OLEDs mit mindestens einem Defekt rot dargestellt. Die schwarze Linie gibt die mittlere aktive Leuchtfläche der Kachel an. **(a)** OLED Kachel mit 100 nm Nanolaminat Verkapselung bestehend aus je 1 nm Al_2O_3 /1 nm TiO_2 Subschichten für 17 h in $85^\circ\text{C}/85\%rF$. **(b)** OLED Kachel mit 100 nm Nanolaminat Verkapselung bestehend aus je 5 nm Al_2O_3 /5 nm TiO_2 Subschichten für 17 h in $85^\circ\text{C}/85\%rF$. **(c)** Eine erneute Verkapselung der OLED-Kachel aus Teilbild (a) mit weiteren 100 nm Nanolaminat aus je 1 nm Al_2O_3 /1 nm TiO_2 Subschichten. **(d)** Die erneut verkapselte OLED-Kachel aus Teilbild (c) nach weiteren 17 h in $85^\circ\text{C}/85\%rF$.

gegangen werden. Um die Wahrscheinlichkeit neuer Defekte zu verringern und auch entstandene Permeationspfade für H_2O und O_2 zu verkapseln, wurde die OLED-Kachel aus (a) erneut mit einem 100 nm 1 nm/1 nm-NL beschichtet. Wie in (c) dargestellt hat der zweite ALD-Prozess ergänzend zu Kapitel 4.1 keine Auswirkungen auf die Anzahl oder Größe schwarzer Fehlstellen bzw. auf die Leuchtfläche der einzelnen OLEDs. Anschließend wurde die OLED Kachel erneut für 17 h in $85^\circ\text{C}/85\%rF$

gelagert. Nach Lagerung im Klimaschrank (d) zeigt sich deutlich, dass zwar keine neuen Defektstellen entstanden und somit noch zwei von neun OLEDs fehlerfrei sind, die bestehenden Störstellen mit ihren Permeationspfaden jedoch nicht durch den zweiten ALD-Prozess verkapselt werden konnten. Dementsprechend reduziert ein weiteres Defekt-Wachstum die gesamte Leuchtfläche auf 96,5 %. Da entstandene Defekte unweigerlich zum Ausfall des Bauelements führen, müssen diese dem Nachweis entsprechend bereits nach der Bauteilfertigung vollständig verkapselt und somit vermieden werden. Während der intakte und langzeitstabile Anteil an der Leuchtfläche bei einer Verkapselung mit 100 nm NL aufgrund einer zu hohen Defektdichte noch zu niedrig ist und zu vielfachen Totalausfällen führt, weisen die Ergebnisse aus Kapitel 4.2.1 bereits auf die Vorteile dickerer Barrierschichten hin und sollen in Kapitel 4.3 auf die OLED angewandt werden.

Zunächst soll allerdings ein genaueres Verständnis über die Ausbreitung nicht-emittierender Fehlstellen gegeben sowie deren Ursache bei OLEDs untersucht werden. Hierzu wurden OLEDs des Typs *Lumiblade - L0020* zweifach mit 100 nm $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ NL verkapselt. Zwischen den Verkapselungsschritten wurde eine 600 nm Kalzium Schicht eingedampft. Das Experiment basiert damit auf der Publikation von Fung et al., in der die Ausbreitung von Ausfallbereichen durch eine 100 nm Kalziumschicht auf der Mg:Ag-Kathode deutlich verlangsamt werden konnte.[112] Weiterhin wurde berichtet, dass durch eine zusätzliche Schicht zwischen der Elektrode und der Kalziumschicht dieser positive Effekt verringert wird. In dem in Abbildung 4.5 (a) dargestellten Versuch wurde das Kalzium eingebracht und die OLED für 17 h in 85 °C/85 %rF gelagert, um den an Störstellen beginnenden Verlauf des Oxidationsprozesses zu beobachten. Das entstandene Oxidationsmuster zeigt ein Voronoi-Diagramm, in dem die hell dargestellten Defektstellen die Zentren bilden. Der Farbverlauf lässt erkennen, dass die Oxidation um Defekte aufgrund der Menge permeierter H_2O und O_2 Moleküle in mehreren Stadien abläuft. Während die Ausfallbereiche kreisförmig wachsen, lässt sich anhand von Voronoi-Regionen bereits eine ganzflächige Ausbreitung der Oxidationsmittel erkennen und jeweils einer lokalen Defektstelle zuordnen.

An Störstellen verkapselter OLEDs kann ebenso die Ausbildung von mit Wasser bzw. mit H_2 gefüllten Blasen unterhalb der Kathode beobachtet werden. Eine dieser Blasen zeigt eine ESEM Aufnahme in Abbildung 4.5 (b). Eine elektrische Kontaktierung des OLED-Stapels ist dabei unterbrochen, was zu schwarzen Fehlstellen in der Emissionsfläche führt (hier nicht dargestellt).[2] Zudem erhöht sich durch derartige Deformationen die mechanische Spannung im Schichtstapel, sodass dieser letztendlich aufreißt.[12] Eine derartige Problematik ist in den Abbildungen 4.5 (c),(d)

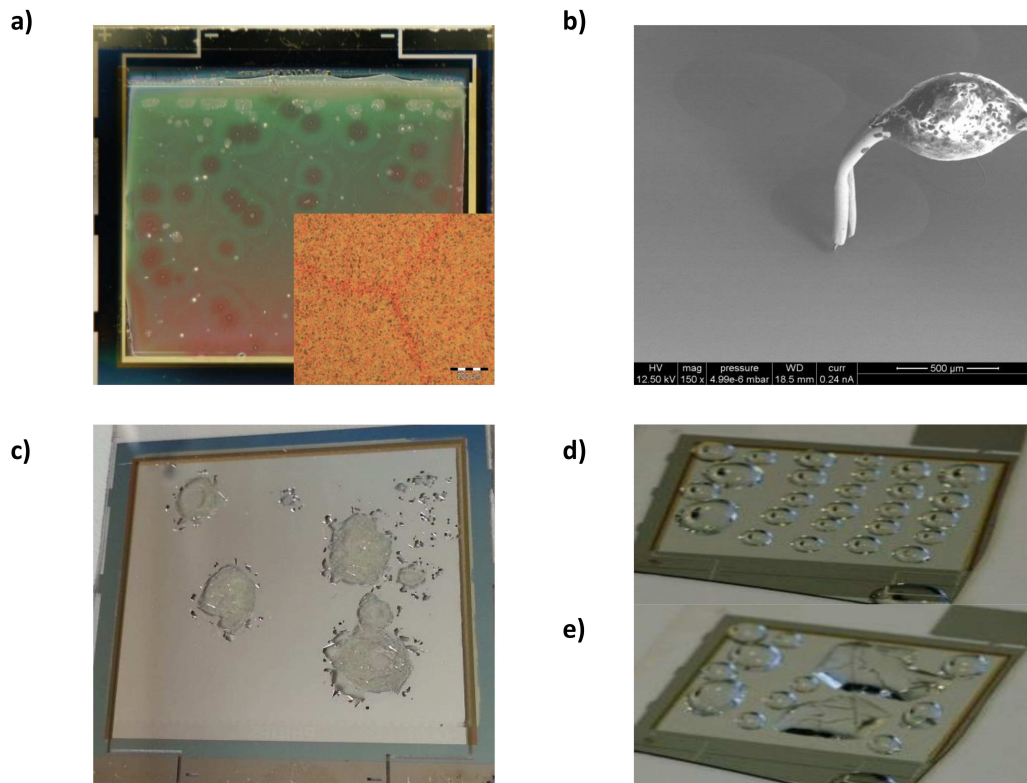


Abbildung 4.5: Visualisierung von Ausfallprozessen aufgrund extrinsischer Einflüsse von H_2O bzw. O_2 auf die verkapselte OLED. **(a)** Oxidation des Kalzium, welche an Defektstellen beginnt. Das entstandene Voronoi-Diagramm verdeutlicht dabei den lokalen Verlauf des Oxidationsprozesses. **(b)** Ansammlung von H_2O bzw. H_2 unterhalb der Barriere und Ausbildung von Blasen im ESEM-Betrieb, wodurch sich die mechanische Spannung in der Dünnschicht deutlich erhöht. **(c)** Kondensat im Klimaschrank führt an Barriere-defekten zu Wasserblasen, die aufplatzen und zur vollständigen Korrosion der Kathode sowie Organik beitragen. **(d)** Auf der Gasdiffusionsbarriere präparierte Wassertropfen, die noch nicht durch Störstellen in der Barriere in den OLED-Stapel eingedrungen sind. **(e)** Sobald die Wassertropfen Störstellen erreichen, bilden sich Risse in Kathode und Verkapselung.

und (e) dargestellt: In (c) ist das lokale Aufplatzen und somit eine Korrosion des OLED-Stapels aufgrund eines kondensierten Wasserfilms auf der Dünnschichtbarriere erkennbar. Das Wasser dringt dabei an Defektstellen ein. Abbildung (d) zeigt die gezielte Abscheidung von Wassertropfen auf der Dünnschichtbarriere. Sobald das Wasser Defektstellen in der Barriere erreicht, dringt es unter die Verkapselung und führt so durch mechanische Spannungen zum Aufreißen des Schichtstapels (e).

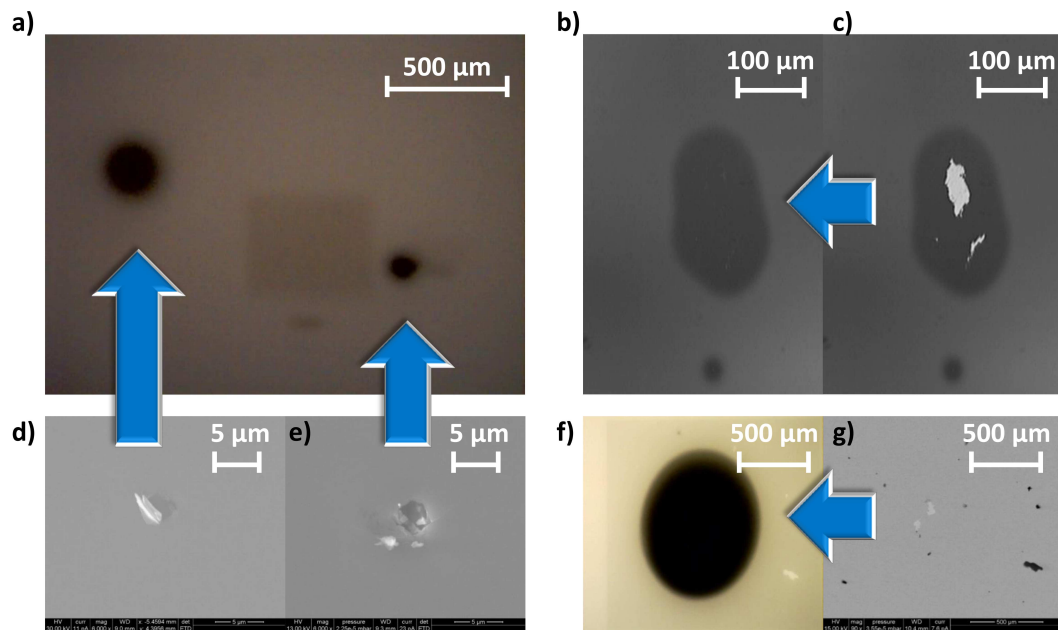


Abbildung 4.6: (a) Aufnahme von schwarzen Ausfallbereichen mittels optischem Mikroskop. (b) Optische Mikroskopie eines schwarzen Fleckes während des OLED-Betriebs. (c) Optische Mikroskopie des schwarzen Fleckes aus (b) während des OLED-Betriebs mit zugeschalteter Hintergrundbeleuchtung. (d&e) REM Aufnahmen (Sekundärelektronen) an der Rückseite von den Positionen in (a). (f) Aufnahme eines schwarzen Ausfallbereichs mittels optischem Mikroskop. (g) REM Aufnahme (Z-Kontrast) an Rückseite von Position in (f).

Für die Vermeidung von Ausfällen wurde eine stichprobenartige Analyse von Störstellen bzgl. ihrer physikalischen Beschaffenheiten wie z.B. makroskopischen Rissen oder auch Partikeln durchgeführt. Dies erlaubt im späteren eine Betrachtung, wo im Produktionsprozess der OLED Defekte entstehen. Hierzu wurden schwarze Ausfallbereiche einer mit 100 nm $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ NL verkapselten OLED untersucht. Als Aufbau diente eine Kombination aus optischem und Rasterelektronenmikroskop. Die laterale Position der mikroskopierten Bereiche wurde so abgestimmt, dass das optische Mikroskop die OLED-Leuchtfläche von unten und gleichzeitig das REM die verkapselte Kathode von oben untersuchen konnte. Die Lagerzeit der OLED wurde so gewählt, dass die Ausfallbereiche der Leuchtfläche klein sind und diese eine genaue Information für den Ort der unzureichend verkapselten Störstellen geben. Abbildung 4.6 (a) zeigt zwei schwarze Fehlstellen im Frühstadium mit einer Größe von unter $500\ \mu\text{m}$. Ebenfalls ist eine mittels Elektronenstrahl abgetastete Fläche aufgrund einer hohen eingebrachten Leistungsdichte des e^- Strahls erkennbar (dunkles

Rechteck). Als Defektursache lassen sich mittels REM korrespondierende Fehlstellen wie eine Schichtdelamination durch Rissbildung (d) und ein Loch (e) feststellen. Als Defektursache vorliegende Löcher in der Kathode lassen sich ebenfalls mittels Hintergrundbeleuchtung ((b) und (c)) bzw. aufgrund ihrer abweichenden chemischen Elementzusammensetzung im Z-Kontrast ((f) und helle Bereiche in (g)) nachweisen. Hierdurch erfolgt eine Differenzierung von ausreichend verkapselten Partikeln (dunkle Bereiche in (g)), die zu keinem schwarzen Ausfallbereich führen. Interessanterweise verhindert dabei die durch Partikel erzeugte lokale Abschirmung der aktiven Leuchtfläche vor dem e^- Strahl eine Degradation der Leuchtfläche und führt zu vergleichsweise helleren Emissionsbereichen in (f). Die Untersuchung zeigt, dass neben Partikeln auch Löcher in der Aluminium Kathode (z.B. durch Funkenentladungen beim großflächigen Aufdampfen) zu Defekten in der Verkapselung führen. Derartige Löcher erzeugen nicht nur initiale Ausfallbereiche, sondern führen aufgrund ihrer unbekanntenen und teils variierenden Materialoberfläche aus beispielsweise Polymerschichten zu einem abweichenden Wachstumsverhalten (z.B. Penetration des Präkursors in die Organik) der Dünnschichtbarriere im ALD-Prozess.[64]

Ergänzend zur Untersuchung von Verkapselungen der industriell gefertigten *Lumiblade - L0020* wurden OLEDs mit $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ Emitter wie in Kapitel 3.1.2.2 beschrieben hergestellt und verkapselt. Abbildung 4.7 (a) zeigt, dass Makrodefekte durch Partikel unabhängig von der Kontamination in der industriellen Fertigung ebenfalls bei der Herstellung unter Laborbedingungen nicht ausgeschlossen werden können. Eine nähere Untersuchung solcher Defektstellen mittels Elektronenstrahl (b) zeigt anstelle von Löchern ausschließlich Partikel als Defektursache, die zum Teil während des Betriebs bei Leuchtdichten von über 5000 cdm^{-2} zu Kurzschlüssen und Totalausfällen führen. In folgenden Tests wurden die OLEDs daher nur mit einer Leuchtdichte bis ca. 4500 cdm^{-2} betrieben. Für 4500 cdm^{-2} lag die Lichtausbeute je nach Prozess im Bereich zwischen 20 und 25 lmW^{-1} .

In Abbildung 4.7 ist jeweils die normierte Effizienz über der Leuchtdichte für eine unverkapselte (c), mit 100 nm $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ NL (d) sowie mit 40 nm NL (e) verkapselte OLED dargestellt. Wie sich feststellen lässt, liegt keine negative Auswirkung des ALD-Prozesses auf die Effizienz der OLED vor (siehe (d) und (e)). Dies entspricht somit den Untersuchungen an industriell gefertigten OLEDs aus Kapitel 4.1. Die OLEDs wurden nach dem Herstellungsprozess sowie auch nach Lagerung in Laboratmosphäre vermessen. Erwartungsgemäß sinkt die Effizienz der unverkapselten OLED in (c) bereits nach einem Tag in Atmosphäre (c) um durchschnittlich 15 %. Auch die Leuchtdichte nimmt bei konstanter Stromdichte auf 1100 cdm^{-2} ab. Nach einer Woche ist die Effizienz bei einer Leuchtdichte von 60 cdm^{-2} um 81 % stark

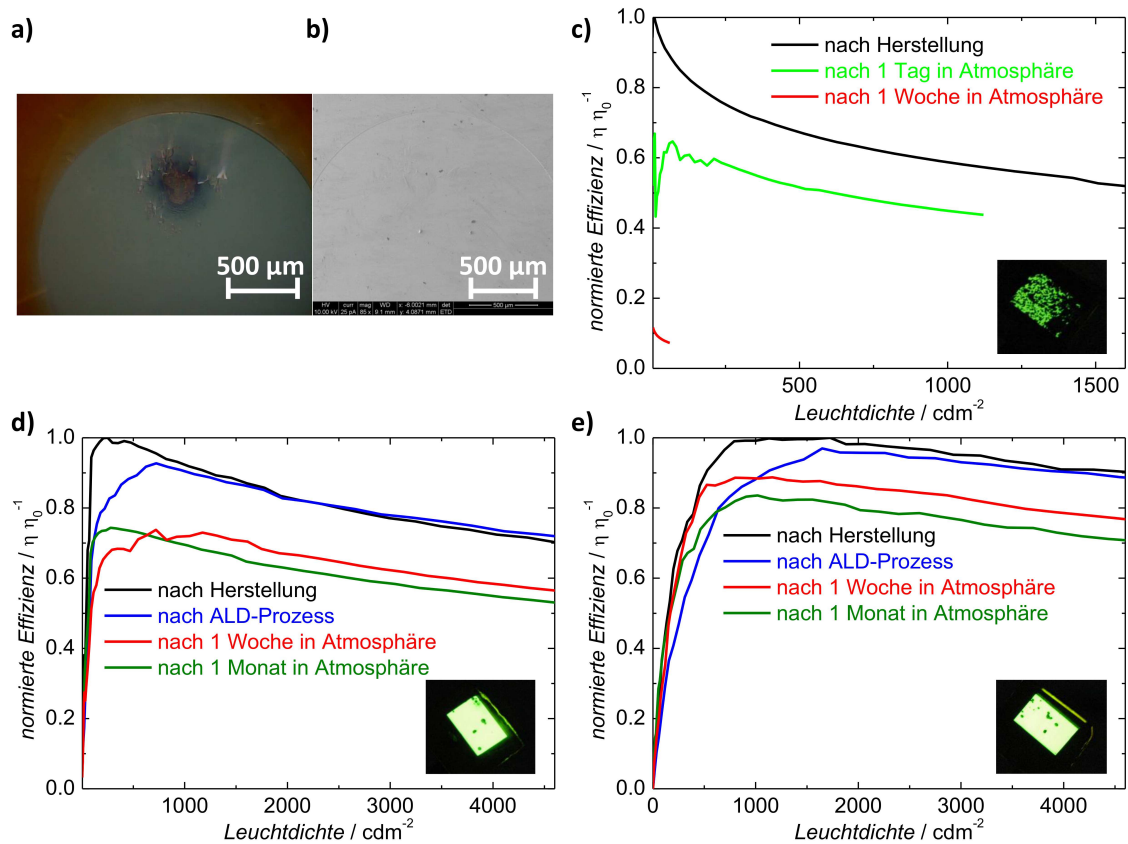


Abbildung 4.7: (a) Partikel aus der Fertigung führen bei Leuchtdichten von über $4500 - 5000 \text{ cdm}^{-2}$ zum Teil zu Kurzschlüssen der OLED. (b) Mittels REM kann dem Kurzschluss ein Partikel zugeordnet werden. (c) Normierte Effizienz einer unverkapselten OLED nach der Herstellung, einem Tag sowie einer Woche in Laboratmosphäre. Wie fotografisch dargestellt, sind nach einer Woche schwarze Ausfallbereiche auf der ganzen Leuchtfläche erkennbar. (d) Analog zu (c) eine mit $100 \text{ nm Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ NL verkapselte OLED - der Testzeitraum wurde auf bis zu einem Monat in Atmosphäre erweitert. Das Foto zeigt die OLED nach einem Monat mit wenigen, aber dennoch vorhandenen schwarzen Ausfallbereichen. (e) Analog zu (d) eine mit $40 \text{ nm Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ NL verkapselte OLED. Das Foto zeigt ebenfalls nach einem Monat entstandene schwarze Ausfallbereiche.

reduziert. Dagegen nimmt die Effizienz im Falle einer NL Verkapselung in einer Woche um lediglich 15 % (für 100 nm NL in (d)) und 11 % (für 40 nm NL in (e)) bei einer Leuchtdichte von bis zu 4600 cdm^{-2} ab, reduziert sich allerdings weiterhin im Messbereich von einem Monat. Als Ursache für den Effizienzverlust können hier Defekte in der Barriere anhand von wenigen ausgebildeten schwarzen Ausfallbereichen

identifiziert werden (siehe Fotografien). Derartige Störstellen führen in Abhängigkeit von ihrer Größe zu einem deutlichen Anstieg der Permeationsrate (extrinsische WVTR), zu der die intrinsische WVTR der beiden Nanolaminat-Strukturen im Vergleich vernachlässigbar ist. Wie in Abbildung 4.5 (a) festgestellt, gelangt so bereits durch wenige Störstellen auf der Rückseite genug H_2O und O_2 , um Degradationseffekte im gesamten Leuchtflächenbereich zu beobachten. Dementsprechend führt die Verkapselung mit 100 nm NL anstelle von 40 nm NL nach einem Monat nicht zwangsläufig zur stabileren Effizienz, vielmehr gelten unverkapselte Störstellen als entscheidender Faktor über die Langzeitstabilität.[44]

4.3 Verspannungskompensation für Dünnschichtgasdiffusionsbarrieren

Im Folgenden sollen dickere Barrieren zur Verkapselung von OLEDs untersucht werden, die nach den Erkenntnissen aus Kapitel 4.2.1 die Wahrscheinlichkeit von auftretenden Störstellen verringern. Vor der Anwendung auf die OLED soll jedoch ein kurzer Bezug zu den Verspannungen in Dünnschichten gegeben werden.

4.3.1 Verspannungen in Dünnschichtgasdiffusionsbarrieren

Wie bereits in Abbildung 4.5 in Kapitel 4.2.2 deutlich wurde, obliegt die Stabilität der OLED hinsichtlich katastrophaler Fehler dem Einfluss mechanischer Spannungen der Dünnschichtgasdiffusionsbarriere. Auch Jia et al. berichteten bereits vom Ausfall der Barrierewirkung durch Rissstrukturen in der Oxidschicht und Delaminationseffekten an Grenzschichten.[113, 114] Hinsichtlich dickerer Barrierschichten ist somit eine Betrachtung mechanischer Eigenschaften, insbesondere für eine Anwendung auf flexiblen Substraten, unerlässlich.[53, 115] Hierbei können durch äußere Kräfte, wie z.B. ein Biegen und Deformieren des Bauteils, zusätzliche extrinsische Verspannungen entstehen.

Eine intrinsische Verspannung innerhalb einzelner Schichten liegt bereits im Schichtwachstum begründet.[100, 116] Typischerweise weisen Oxide nanoskopische sowie zum Teil makroskopische Defekte auf, die neben einem Einfluss auf die Permeabilität von z.B. Gasen auch auf die Bruchfestigkeit (engl. *Fracture strength*) und als Ursprung von mechanischen Rissen wirken können.[117] Zudem können makroskopische Partikel zu einer lokalen Erhöhung der Schichtverspannung führen.[12] Insgesamt liegen Dehnungen ϵ durch Gitter- bzw. Atomfehler (engl. *Mismatch strain*)

in der Schicht vor.[100] Über den Elastizitätsmodul E ergibt sich im eindimensionalen Fall über die Gleichung 4.3 eine Verspannung σ der Schicht.

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (4.3)$$

Dabei erfolgt hinsichtlich der Dehnungsrichtung eine Einteilung in Zugverspannungen und kompressive Verspannungen. Als Fehlermechanismus lassen sich so Rissstrukturen auf Zugspannungen oberhalb der Kohäsionsfestigkeit eines Materials und Wölbungen sowie Knicke auf hohe kompressive Verspannungen zurückführen.[117, 118] Die theoretische Kohäsionsfestigkeit σ_{\max} (Einheit: Pa) eines Materials ist über Gleichung 4.4

$$\sigma_{\max} = \sqrt{\frac{E \cdot \gamma}{a_0}} \quad (4.4)$$

mit der Oberflächenenergie γ (Einheit: J/m²) und dem atomaren Abstand a_0 im ungedehnten Zustand gegeben. Dabei liegt die tatsächliche Bruchfestigkeit meist aufgrund vorliegender inhärenter Defekte innerhalb des Materials unterhalb von σ_{\max} . So beschreibt Griffith über eine Energiebilanz die Ausbreitung von Rissen an vorliegenden Defekten aufgrund einer Verspannungskonzentration. Als Ausgangsstelle kann in diesem Zusammenhang eine Beschädigung in Form eines Risses oder z.B. auch die schwache Adhäsion zwischen Grenzflächen betrachtet werden.[119] Das Griffithsche Bruchkriterium gibt für spröde Materialien die Ausbreitung von Rissen an, wenn die freiwerdende Formänderungsenergie (engl. *Energy release rate*) G_c (Einheit: J/m²) die Oberflächenenergie der Bruchoberflächen (Bruchenergie) eines Materials (2γ) nach Gleichung 4.5 erreicht.[120]

$$G_c = 2\gamma \quad (4.5)$$

Damit ergibt sich die nach dem Griffith Kriterium notwendige Verspannung in Gleichung 4.6 mit der halben Riss- bzw. Defektlänge a . [117, 119]

$$\sigma = \sigma_{\text{extrinsisch}} + \sigma_{\text{intrinsisch}} = \sqrt{\frac{2E \cdot \gamma}{\pi \cdot a}} \quad (4.6)$$

Im Falle von nicht-linearem-elastischen Verhalten erweitert sich der Term der Oberflächenenergie γ um den Term einer plastischen Verformungsenergie γ_p , für den oftmals $\gamma_p \gg \gamma$ gilt.[119] Insgesamt kann die Verspannung sowohl intrinsisch als auch extrinsisch durch äußere Einflüsse bedingt vorliegen. Beispielsweise entsteht eine thermische Verspannung aufgrund von unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Materialien (Gleichung 4.7).[117, 121, 122] Hierbei

ist die Verspannung einer Schicht σ_f aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten mit α_{Substrat} und α_f gegeben. Mit ν_f ist die Querkontraktionszahl und mit E_f ein mit dem Substrat vergleichbarer Elastizitätsmodul der Schicht definiert. Bei stark abweichenden Elastizitätsmoduln von Schicht und Substrat lässt sich die thermische Verspannung mit Hilfe des Modells von Ravichandran ermitteln.[122, 123]

$$\sigma_f = \frac{E_f}{(1 - \nu_f)} \int_{T_1}^{T_2} (\alpha_{\text{Substrat}}(T) - \alpha_f(T)) dT \quad (4.7)$$

Nach Freund et al. lässt sich das Griffith Kriterium für eine Schicht mit der Dicke h_f nach Gleichung 4.8 schreiben.[100, 113, 118]

$$G_c = \frac{1 - \nu_f^2}{2E_f} \sigma_f^2 \cdot h_f = 2\gamma \quad (4.8)$$

Dabei sind die Poissonzahl ν_f und der Elastizitätsmodul E_f im weiteren Vorgehen eher unpraktikabel. Der lineare Zusammenhang mit der Schichtdicke h_f liegt ebenso in der Beschreibung einer Membran-Kraft (engl. *Membrane Force*) in dem Produkt von Gleichung 4.9 vor, welches die physikalische Einheit einer Oberflächenspannung bzw. Grenzflächenspannung (N/m) aufweist.[100, 116]

$$(\sigma \cdot h)_f = \sigma_f \cdot h_f \quad (4.9)$$

Wie sich im Folgenden zeigen wird, ist die Verwendung der Membran-Kraft in der Einheit GPaÅ zweckmäßig. Für betrachtete Multilagensysteme mit jeweiliger Membran-Kraft $(\sigma_i \cdot h_i)$ ergibt sich über Gleichung 4.10 eine resultierende Gesamt-Membran-Kraft $(\sigma \cdot h)_{\text{ges}}$. [100]

$$(\sigma \cdot h)_{\text{ges}} = \sigma_{\text{ges}} \cdot h_{\text{ges}} = \sum_{i=1}^n \sigma_i \cdot h_i \quad (4.10)$$

Die Bestimmung der Verspannung σ erfolgt dabei wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben sowohl für Einzel- als auch für Multilagen gemäß der Stoney-Formel nach Gleichung 3.8.

Die für ALD-Dünnschichtgasdiffusionsbarrieren bestimmten Verspannungen sind in Abbildung 4.8 (a) dargestellt. Für Prozesstemperaturen von 100°C sind die Schichten im Bereich von 400–500 MPa intrinsisch zugverspannt. Ähnliche Verspannungen für ALD-prozessierte Al₂O₃ und TiO₂ Schichten wurden dabei bereits in der Literatur berichtet.[12, 124, 125] Die intrinsische Zugverspannung bei Raumtemperatur resultiert dabei aus dem Wachstumsmechanismus während des ALD-

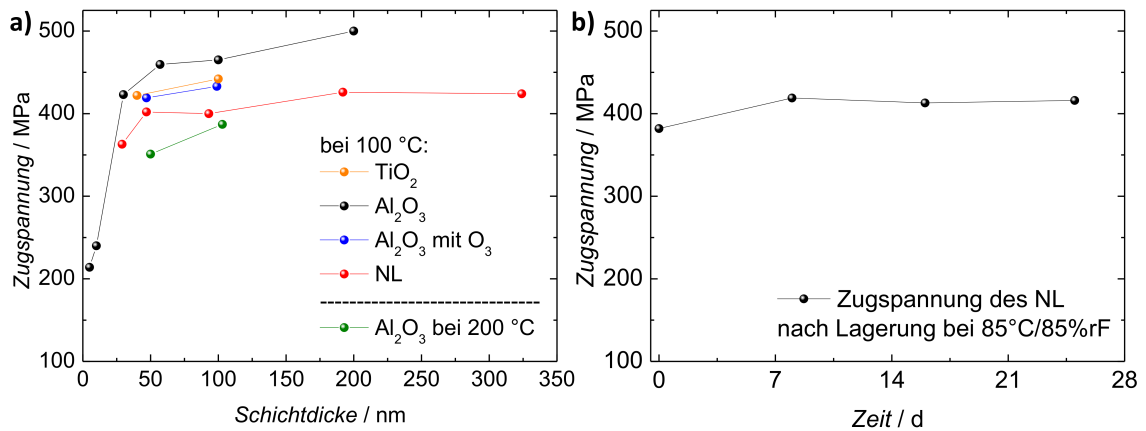


Abbildung 4.8: (a) Gemessene tensile Verspannungen für ALD-Dünnschichtgasdiffusionsbarrieren, unter anderem des Al₂O₃/TiO₂ Nanolaminats bei Variation von Schichtdicke und Prozessparametern. Veröffentlicht in [95]. (b) Nachweis einer unter Bedingungen von 85 °C/85 %rF konstanten tensilen Verspannung für ein 200 nm Al₂O₃/TiO₂ Nanolaminat.

Prozesses und nicht aufgrund von unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Dünnschichtbarriere und Substrat.[102] Eine thermische Verspannung berechnet sich für den thermischen ALD-Prozess mit einem Elastizitätsmodul von 180 GPa sowie Ausdehnungskoeffizienten von $4,2 \text{ ppmK}^{-1}$ für Al₂O₃ und 3 ppmK^{-1} für das Si-Substrat nach Gleichung 4.7 zu 20 MPa und ist somit für die Verspannung in Abbildung 4.8 nicht ausschlaggebend.[100, 122, 126] Die Zugverspannung resultiert daraus, dass benachbarte Al–OH Gruppen durch Kondensation eine Al–O–Al Bindung herbeiführen. Ebenso variiert im Falle von Al₂O₃ mit der Prozesstemperatur oder dem Oxidans die Anzahl verbleibender –OH bzw. –CH₃ Gruppen, die im Prozess nach den Gleichungen 2.17 und 2.18 nicht an der Reaktion beteiligt sind.[102] So kann für höhere Prozesstemperaturen von 200 °C im Falle von Al₂O₃ eine Reduzierung der Zugspannung nachgewiesen werden, was mit Berichten in der Literatur übereinstimmt.[102, 125] Dabei zeigt sich nach Ylivaara et al. eine Zunahme des Elastizitätsmoduls aufgrund einer Abnahme von Wasserstoffverunreinigungen (Defekten) und einer zunehmenden Dichte der Schicht zu höheren Prozesstemperaturen.[102] Als indirekter Nachweis dient der Brechungsindex, der von $n = 1,60$ bei 100 °C auf $n = 1,65$ bei 200 °C vergleichbar mit Literaturberichten ansteigt.[102, 125] Ein Austausch des Oxidans im Al₂O₃ Prozess bei 100 °C zu O₃ führt zu einer Verpannungsreduktion um ca. -30 MPa. Während die Verspannung im 100 °C Al₂O₃ Prozess oberhalb einer Schichtdicke von 50 nm nahezu konstant bleibt,

zeigt sich für sehr dünne Schichten (≤ 10 nm) eine deutliche Abnahme. Allerdings steigt die Messabweichung, wie bereits in Kapitel 3.2.2 und von Ylivaara et al. erwähnt, zu extrem dünnen Schichten stark an, sodass hier eine signifikante Aussage unter Vorbehalt bleibt.[102] Während die Abscheidung von reinem 100 nm TiO_2 zu ähnlichen Verspannungen wie 100 nm Al_2O_3 größer 400 MPa führt, ist die Kombination in Form eines 1 nm/1 nm Nanolaminats mit ca. 400 MPa weniger verspannt. Bei der Abscheidung eines $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ Nanolaminats mittels PEALD ergibt sich für 100 nm eine Verspannung von 425 MPa. In Abbildung 4.8 (b) ist der Langzeiteinfluss atmosphärischer Bedingungen auf die Zugverspannung dargestellt. Für Al_2O_3 ist bereits eine stabile tensile Verspannung bei Luftexposition berichtet.[102] Im Falle einer Lagerung von 200 nm $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ Nanolaminat bei $85^\circ\text{C}/85\%rF$ zeigt sich eine nahezu konstante Verspannung von durchschnittlich $\sigma = 408 \pm 15$ MPa.

Die intrinsischen Verspannungen der Gasdiffusionsbarrieren haben im Produkt mit der Schichtdicke als Membran-Kraft $\sigma \cdot h$ direkten Einfluss auf die Stabilität der Dünnschichtbarriere und des OLED-Stapels. So wurden nach dem in Abbildung 4.9 (a) schematisch dargestellten Konzept OLED des Types *Lumiblade - L0020* verkapselt. Abbildung 4.9 (b) zeigt eine mit 500 nm $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ NL verkapselte OLED nach dem ALD Prozess, (c) dieselbe OLED dann nach einer Lagerung von 17 h in $85^\circ\text{C}/85\%rF$. Gemäß Gleichung 4.9 und dem Nachweis einer mit der Schichtdicke annähernd konstanten Verspannung von 400 MPa (Abbildung 4.8 (a)) weist die Dünnschichtbarriere der OLED eine Membran-Kraft von $2000 \text{ GPa}\text{\AA}$ auf. Wie im Folgenden dargestellt, scheint dieser Wert oberhalb einer kritischen Membran-Kraft in Form eines Grenzwertes von $(\sigma \cdot h)_{\text{krit}}$ zu sein und somit zum vollständigen Aufreißen und Ablösen des OLED-Stapels bis zur ITO-Elektrode zu führen (Ausfall entsprechend katastrophalem Fehler). Eine kritische Membran-Kraft lässt sich gemäß Gleichung 4.8 in eine Bruchenergie bzw. die Oberflächenenergie der Bruchoberflächen übertragen, jedoch zeigt sich die Betrachtung der Oberflächenspannung $(\sigma \cdot h)_{\text{krit}}$ als praktikabel. Die Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskop in (d) zeigt, dass eine lokale Überschreitung eines solchen mechanischen Grenzwertes anfangs bei Partikeln gegeben ist und diese als Ursprung für isotrop streuende Rissstrukturen gelten (Vergleich Kapitel 3.2.1.1).[12] Hierbei ist die relaxierte Zugspannung aufgrund von μm -großen Abständen in einzelnen Rissen deutlich erkennbar (siehe auch Abbildung 4.10). Zudem zeigen sich entlang der charakteristischen Ausbreitung von Rissen [127] partiell delaminierte Bereiche (e), in denen ein Teil des OLED-Stapels als Folge einer vorliegenden Zugspannung aufrollen kann. So gibt es Bereiche, in denen sich die Organik vollständig vom Untergrund ablöst und im REM als hell erscheinende Stelle die ITO-Elektrode vorzeigen lässt. Daneben liegen dunkle Bereiche, in denen die Organik auf der Unterschicht haften bleibt. Die Unterseite

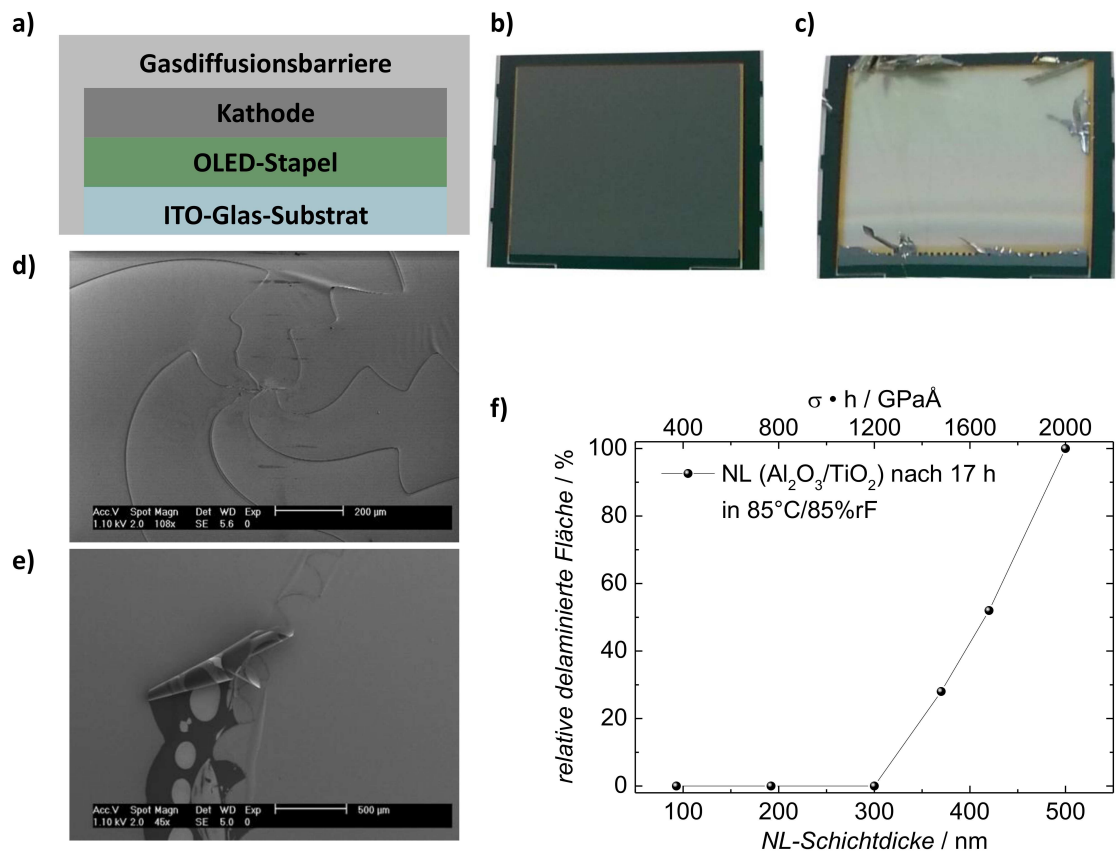


Abbildung 4.9: (a) Schematische Darstellung des OLED-Stapels mit Dünnschichtverkapselung (b) OLED mit 500 nm $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ NL nach der Verkapselung. (c) vollständig delaminierter Schichtstapel der OLED aus (b) nach 17 h in Atmosphäre von $85^\circ\text{C}/85\%rF$. (d) REM Aufnahme der von einem Partikel in alle Richtungen ausgehenden Rissbildung. (e) Entlang von Rissen delaminiert der OLED-Stapel. Das entstehende Fehlstellen-Muster kann wie folgt interpretiert werden: Hell erscheinende Bereiche sind Elektroden-Schichten, die dunklen Bereiche sind Organikschichten, die teilweise mit aufrollen und dann die hell erscheinende ITO-Elektrode zum Vorschein kommen lassen. Diese Art von Aufrollen ist dabei charakteristisch für zugverspannte Dünnschichten. (f) Relative delaminierte Fläche der OLED-Kacheln nach Lagerung für 17 h bei $85^\circ\text{C}/85\%rF$ in Abhängigkeit der Barrierendicke und dazugehörigen Membran-Kraft ($\sigma \cdot h$). Veröffentlicht in [95].

des nach oben abgerollten Stapels ist vergleichsweise exakt in den hell und dunkel erscheinenden Stellen invertiert. Die Messung mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie bestätigt in den dunklen Bereichen durch eine Elementzusammensetzung von 90,1 % Kohlenstoff, 4,7 % Stickstoff und 3,3 % Sauerstoff das Anhaften organi-

scher Verbindungen. Als Ursache dafür kann die schwache Van-der-Waals-Bindung zwischen Organikschichten bzw. zwischen der Organik und Ladungsträgerinjektionsschichten gesehen werden, die letztendlich zu einer Delaminationsschwelle von $(\sigma \cdot h)_{\text{krit}}$ führen.[128, 129]

Zur Bestimmung von $(\sigma \cdot h)_{\text{krit}}$ wurden nun OLED-Kacheln des Typs *Lumibade - L0020* mit je neun Bauelementen durch ein $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ Nanolaminat bei Schichtdicken von 100–500 nm verkapselt. Erwähnenswert ist, dass die thermische ALD Verkapselung bei 100 °C zu keiner Delamination führt. Nach Freund et al. zeigen atmosphärische Einflüsse wie eine hohe Feuchtigkeit einen großen Einfluss auf die Delaminationsschwelle. Beispielsweise ist für Ni- Al_2O_3 Grenzschichten eine Feuchtigkeits-induzierte Spannungskorrosion berichtet, die eine notwendige Bruchenergie um ca. 80 % reduziert. Auch Verunreinigungen wie Kohlenstoff oder entstandene Hydroxylgruppen führen zu einer Abnahme der notwendigen Bruchenergie bzw. Delaminationsschwelle.[100] So wurden die verkapselten OLEDs für 17 h im Klimaschrank bei Bedingungen von 85 °C/85 %rF gelagert und der Einfluss von Barrierendicke mit Feuchtigkeit untersucht. Abbildung 4.9 (f) zeigt den Verlauf der relativen delaminierten Kathodenfläche über der Schichtdicke. Während für Schichtdicken unter 300 nm keine Delamination auf der gesamten Kachel auftritt und demzufolge mechanische Spannungen auch an Partikeln hinreichend gering zu sein scheinen, zeigt sich oberhalb eine nahezu lineare Zunahme der abgelösten Flächenanteile bis hin zu 100 % für 500 nm NL (Vergleich Abbildung 4.9 (c)). Wie in (e) dargestellt, erfolgt die Delamination entlang gebildeter Risse. Für deren Entstehung wurde bereits von Jen et al. ein Zusammenhang zwischen Barrierenschichtdicke und kritischer Dehnung an Versuchen mit wärmostabilisierten Polyethylenaphthalat-Substraten (HSPEN) berichtet.[121] Die in Abbildung 4.9 (f) kritische Schichtdicke von 300 nm ergibt mit einer Verspannung von 400 MPa eine kritische Membran-Kraft von $(\sigma \cdot h)_{\text{krit}} \approx 1200 \text{ GPa}\text{\AA}$, ab der partiell Delamination auftreten kann. Ab diesem Wert erscheint die mechanische Zugspannung an Partikeln zunehmend kritisch und zuletzt für Barrierendicken von 500 nm global ausreichend zu sein, um durch ein Ablösen und Aufrollen von Schichten in einen energetisch günstigeren Zustand zu gelangen. Ein ähnliches Verhalten zur Spannungsrelaxation wurde bereits von Mei et al. für verspannte Membranen beobachtet.[130]

Ergänzend zur optischen Mikroskopie und XPS-Analyse in Abbildung 4.9 (e) wurde mittels EDX eine Störstelle mit ausgehender Rissstruktur untersucht. Die Beschleunigungsspannung betrug dabei lediglich 5 kV, sodass die Anregung der messbaren Fluoreszenz durch den Elektronenstrahl bis in Schichttiefen von maximal 250–300 nm erfolgte. Abbildung 4.10 (a) zeigt die in (b) gemessene Struktur, wobei ein-

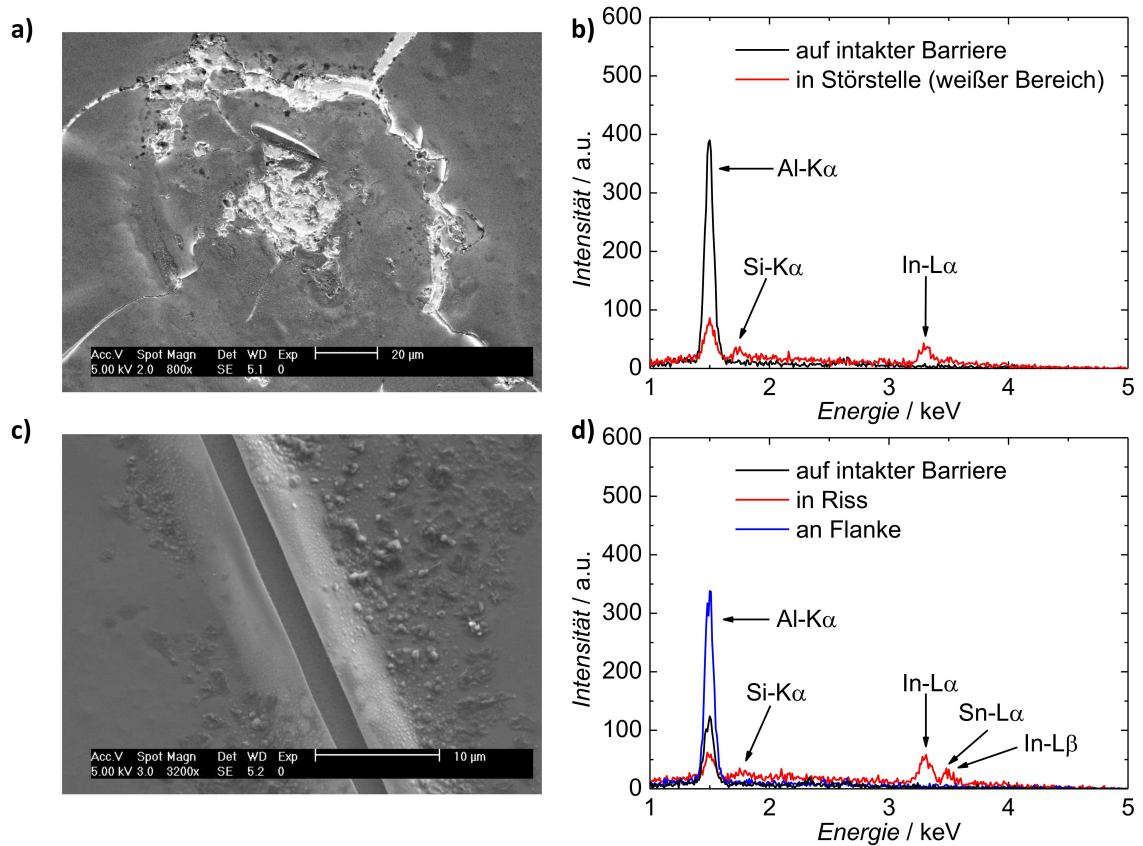


Abbildung 4.10: Kombinatorische Untersuchung von Störstelle mit Rissstruktur mittels REM und EDX (bei 5 kV) **(a)** REM Aufnahme der Störstelle (weißer Bereich) mit ausgehendem Rissverlauf **(b)** EDX Analyse in und neben der Störstelle. Das Al-K α -Signal der Kathode und der Barrieresubschichten ist im intakten Bereich deutlich zu erkennen. In der Störstelle sind zusätzlich In-L α -Signale der ITO-Anode sowie Si-K α -Signale des Glassubstrates zu erkennen. **(c)** REM-Aufnahme der durch Zugspannung auseinander gerissenen Dünnschicht. An den Flanken erscheint eine Akkumulation der Dünnschicht. **(d)** Die EDX Analyse im Riss zeigt deutliche Signalanteile der ITO-Anode (In-L α -, Sn-L α - und In-L β -Signale) sowie des Glassubstrates (Si-K α -Signal). Im Vergleich zur intakten großflächigen Barriere zeigt sich in den Flanken eine Akkumulation der Aluminium-Kathode durch einen Anstieg im Al-K α -Signal.

mal auf der intakten Dünnschichtverkapselung (schwarz) sowie einmal die direkte Störstelle vermessen wurde (rot). Im intakten Bereich ist lediglich ein deutliches Al-K α -Signal der Al₂O₃ Barrieresubschichten und der Al-Kathode zu erkennen. Die TiO₂-Subschichten sind dabei nahezu nicht detektierbar, da die Ti-K α - sowie Ti-K β -Signale bei Energien von ca. 4,5 keV bzw. 4,9 keV mit einer Strahlenergie von

5 kV kaum angeregt werden und die Wirkungsquerschnitte für Ti-L α und Ti-L β (bei 450 bis 460 eV) äußerst gering sind.[97] Die Untersuchung der Störstelle zeigt neben der Abnahme des Al-K α -Signals bereits Anteile der ITO-Anode (In-L α -Signal) sowie des Glas Substrats (Si-K α -Signal). Abbildung 4.10 (c) veranschaulicht einen ausgehenden Riss mit einer Breite von ca. 2,5 μm , an dessen Rand eine Akkumulation der Dünnschicht erscheint. In Abbildung 4.10 (d) zeigen sich mittels EDX Analyse vergleichbar zur Störstelle in Abbildung 4.10 (b) deutliche Fluoreszenzanteile der ITO-Anode (In-L α -, Sn-L α - und In-L β -Signale) und des Glassubstrats (Si-K α -Signal). In der Flanke lässt sich eine im Vergleich zur intakten Barriere deutliche Ansammlung der Aluminium-Kathode aufgrund höherer Al-K α -Intensität nachweisen, wie es während der Relaxation der Zugspannung entstanden sein könnte. Optisch vergleichbare Strukturen lassen sich für Al₂O₃ auf Teflon® FEP (Fluorethylenpropylen) finden.[121]

4.3.2 Verspannungskompensation durch Multilagen

Wie in Kapitel 4.3.1 gezeigt, sind die Auswirkungen mechanischer Verspannungen in der Dünnschichtbarriere auf die Bauteilstabilität oberhalb eines Grenzwertes von $(\sigma \cdot h)_{\text{krit}} \approx 1200 \text{ GPa}\text{\AA}$ verheerend. Dieser Grenzwert entspricht dabei mit den nach Abbildung 4.8 ermittelten Verspannungen für ALD-Barrieren in etwa einer Schichtdicke von 300 nm. Allerdings zeigt sich nach Kapitel 4.2, dass eine ausreichende Verkapselungsqualität gegenüber Störstellen erst ab Barrierendicken von 300 nm gegeben ist. Insbesondere für atmosphärische Einflüssen von 85 °C/85 %rF erscheint eine hinreichende Verkapselung erst für Barrieren ab 300 nm gegeben. Somit besteht für Barrieren dieser Dicke die Gefahr der Rissbildung. Hilfreich wäre eine Reduzierung der mechanischen Verspannung in der ALD-Barriere, sodass noch ein ausreichender Abstand zur Schwelle von $(\sigma \cdot h)_{\text{krit}} \approx 1200 \text{ GPa}\text{\AA}$ vorliegt. Allerdings zeigt sich die Zugverspannung der ALD-Schichten nahezu unabhängig von jeglichen Prozessparametern, wie es bereits in Abbildung 4.8 dargestellt ist. Als Lösung kann daher eine Kombination von zugverspannter ALD-Barriere mit mindestens einer kompressiv verspannten zweiten Schicht konstruiert werden, die im Folgenden näher erläutert werden soll.

Gemäß Gleichung 4.10 kann die Kombination von zugverspannten Gasdiffusionsbarrieren und kompressiv verspannten Schichten als Verspannungs-Kompensator zu einer Verringerung der Membran-Kraft $\sigma_{\text{ges}} \cdot h_{\text{ges}}$ führen. Floro et al. berichteten bereits über die Verspannung von Metallschichten nach dem Volmer-Weber Wachstum in Abhängigkeit ihrer Schichtdicke.[116] Insgesamt sind drei unterschiedliche

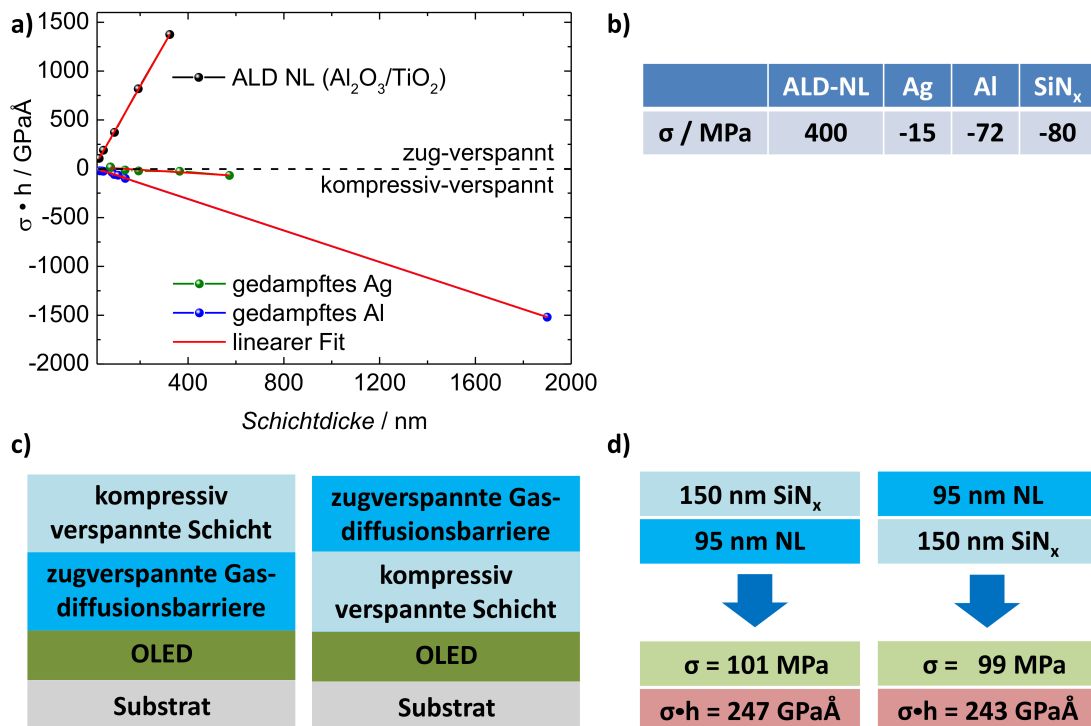


Abbildung 4.11: (a) Bestimmung der Verspannung σ mittels linearem Fit von $(\sigma \cdot h)$ für zugverspannte Al₂O₃/TiO₂ Nanolaminatbarrieren sowie kompressiv verspannte Aluminium- und Silber-Schichten (b) Mittels Fit gemittelte Verspannungen für das NL, Silber, Aluminium sowie auch für CVD-prozessiertes SiN_x (c) Schematische Darstellung möglicher Verkapselungsstrukturen in Kombination mit kompressiv verspannten Kompensationsschichten. Zudem ist ebenfalls eine beliebige Mehrfachabscheidung in beliebiger Reihenfolge denkbar. (d) Überprüfung der Kommutativität der Schichtabfolge hinsichtlich der Verspannung sowie der daraus resultierenden Membran-Kraft ($\sigma \cdot h$). Veröffentlicht in [95].

Phasen (CTC, engl. *Compressive to Tensile to Compressive*) im Schichtwachstum bekannt.[100, 114, 131–133] Zunächst erfolgt das Schichtwachstum durch Nukleation in Form von Inselstrukturen. Dabei beeinflusst die Bindung an das Substrat die Atomabstände innerhalb der Inselstruktur. Die aufgezwungenen Atomabstände unterscheiden sich dabei mit wachsender Inselgröße zunehmend von denen, die in einer (an das Substrat) ungebundenen Insel vorliegen würden, wodurch eine kompressive Verspannung entsteht. Bei zunehmender Materialdeposition erfolgt eine Koaleszenz der wachsenden Inselstrukturen. Sobald eine Verringerung der Oberflächenenergie γ erreicht werden kann, schließen sich Inseln über geringe Abstände zusammen, wo-

durch eine tensile Verspannung entsteht. Bei weiterer Materialabscheidung verwachsen sämtliche Inselstrukturen zu einer geschlossenen Schicht, wodurch in Korngrenzen überschüssige Atome platziert sind. Durch beeinflusste Atomabstände ergibt sich anschließend eine erneute kompressive Verspannung. Für eine spätere Anwendung wurden Silber- und Aluminiumschichten zu verschiedenen Schichtdicken thermisch auf Si-Wafer gedampft und die Verspannung vermessen. Abbildung 4.11 (a) zeigt die dazugehörige Membran-Kraft im Vergleich zu auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ Nanolaminatstruktur basierenden ALD-Barrieren. Aus dem linearen Verhalten kann mittels Fit eine Mittelung für die Verspannungen σ bestimmt werden (b). Während σ für das ALD-Nanolaminat bei in etwa 400 MPa liegt (Vergleich Abbildung 4.8 (a)), liegt die kompressive Verspannung für gedampft Aluminium mit -72 MPa betragsmäßig mit einem Faktor von 4,8 deutlich oberhalb der von Silber (-15 MPa). Der Vorteil von Aluminium gegenüber Silber besteht somit nicht nur in geringeren Kosten, sondern vielmehr in der stärkeren Verspannung, welche bei einer einzustellenden Membran-Kraft eine 4,8fach dünnere Schicht erlaubt. Im Weiteren wurde die Verspannung von CVD-prozessiertem SiN_x untersucht, welches bereits von Akedo et al. als Materialkomponente in Multilagen für die OLED-Verkapselung eingebracht wurde.[134] Mackenzie et al. berichten für die Verspannung des SiN_x , dass diese in Abhängigkeit mit den verwendeten Prozessparametern variiert.[135] Für einen entsprechenden Parametersatz⁶ konnte eine kompressive Verspannung von -80 MPa erreicht werden, welche in etwa vergleichbar mit Aluminium ist.

Abbildung 4.11 (c) zeigt die spätere Anwendung der integrierten kompressiv verspannten Schichten als Spannungskompensator im OLED-Stapel. Dabei ist die Abscheidung ebenso auf wie auch unter der zugverspannten Gasdiffusionsbarriere denkbar. Hierfür gilt zu beachten, dass kompressiv verspannte Metallschichten wie Silber ebenfalls Korrosionsprozessen unterliegen könnten und sich deren initiale Verspannung somit unkontrolliert verändern kann.[136] Aus diesem Grund sollte eine entsprechend verwendete Metallschicht durch eine obere Gasdiffusionsbarriere vor atmosphärischen Einflüssen geschützt werden. Beim direkten Aufbringen leitfähiger Metall-Filme auf die Bauteilrückseite besteht jedoch das Problem, dass ohne eine Strukturierung mittels Lithographie oder Schattenmaske die Anode und Kathode des Bauteils kurzgeschlossen werden können. Daraus resultierend ist eine Einbettung zwischen isolierenden Nanolaminat-Gasdiffusionsbarrieren trotz aufwendigerer Prozessabfolge sinnvoll. Die Reihenfolge der Schichten verändert die resultierende Membran-Kraft nicht (Vergleich Gleichung 4.10). Dies ist exemplarisch in Abbildung 4.11 (d) für SiN_x und NL gezeigt. Gleiches Verhalten konnte ebenfalls für die

⁶RF Leistung von 300 W und Gasflüsse von N_2 mit 1000 sccm, NH_3 mit 30 sccm sowie SiH_4 mit 50 sccm.

Kombination von Aluminium mit einer Nanolaminatstruktur nachgewiesen werden. Hierbei zeigte sich sogar durch ein nachträgliches Ätzen der Aluminiumschicht mit HCl, dass die Schichtverspannung der zugrundeliegenden Nanolaminatstruktur mit einer Abweichung von 2–10 % nach dem Ätzprozess unverändert war. Dies demonstriert, dass für Verspannungen ein additiver Prozess vorliegt und dass das Al_2O_3 durch das Aufbringen der Aluminium Schicht nicht verändert wird. Gemäß dieser experimentellen Nachweise, dass die Membrankraft von $380 \text{ GPa}\text{\AA}$ für ein 95 nm Nanolaminat durch eine Kombination mit einer kompressiv verspannten Schicht auf Werte von $\leq 260 \text{ GPa}\text{\AA}$ reduziert werden kann, ist ebenfalls ein Unterschreiten der kritischen Schwelle von $(\sigma \cdot h)_{\text{krit}} \approx 1200 \text{ GPa}\text{\AA}$ in der Kombination dickerer OLED-Verkapselungen mit kompressiven Spannungskompensatoren unter Berücksichtigung der dafür benötigten Schichtdicken möglich.

Da die Dicke der ALD-Schicht in Abbildung 4.2 (a) bereits einen großen Einfluss auf die Wirkung der Verkapselung zeigte, soll ebenso der Effekt einer zusätzlich aufgetragenen kompressiv verspannten Kompensationsschicht abgeschätzt werden. Von Keuning et al. ist berichtet, dass im Vergleich zur Verkapselung mit Al_2O_3 die Kombination von Al_2O_3 mit SiN_x die Anzahl registrierter Ausfälle reduziert.[137] Wie in Abbildung 4.12 (a) zu sehen, wurden jeweils 100 nm dicke ALD-Barrieren aus Al_2O_3 bzw. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ Nanolaminat mit 200 nm SiN_x beschichtet und vergleichend zu reinen ALD Schichten dargestellt. Die Gesamtbarrierendicke mit SiN_x entspricht dabei 300 nm und ist im Vergleich zur 300 nm NL-Schicht abgebildet. Im Falle vom kombinierten Al_2O_3 mit 200 nm SiN_x (braun) lässt sich zum Zeitpunkt der Umstellung von $70^\circ\text{C}/70\%rF$ auf $85^\circ\text{C}/85\%rF$ eine deutliche Reduzierung der Ausfall-Wahrscheinlichkeit um ca. -20% feststellen. Während Al_2O_3 bekannterweise nur mäßig für die Verkapselung größerer Störstellen geeignet ist, erfolgt hier eine unterstützende Beschichtung durch die 200 nm SiN_x Schicht.[137] Zudem ist eine Reduzierung der lokalen Verspannung denkbar, wie sie für die Barriere von Bulusu et al. an Partikeln berichtet ist.[12, 137] Nach der Umstellung auf $85^\circ\text{C}/85\%rF$ kann zwar der unmittelbar eintretende Totalausfall von nahezu 100 % verhindert werden, jedoch zeigt sich ebenso eine deutliche Korrelation zwischen atmosphärischen Bedingungen und der Ausfall-Wahrscheinlichkeit. Die Kombination von 100 nm NL mit 200 nm SiN_x (blau) halbiert die Anzahl der Ausfälle im Vergleich zur 100 nm NL Referenz über den gesamten Zeitverlauf bis zu mehreren Tagen in $85^\circ\text{C}/85\%rF$. Während die konforme Beschichtung von Störstellen sowie die Vermeidung der Al_2O_3 Korrosion durch das Nanolaminat beschrieben ist, ist ebenfalls eine Verspannungsreduktion an Unebenheiten durch das 200 nm SiN_x denkbar.[137] Weiterhin wurde versucht, Unebenheiten wie Partikel mittels 200 nm SiN_x einzuebnen. Hierzu wurde SiN_x zwischen zwei 100 nm NL Barrieren abgeschieden (grün) und

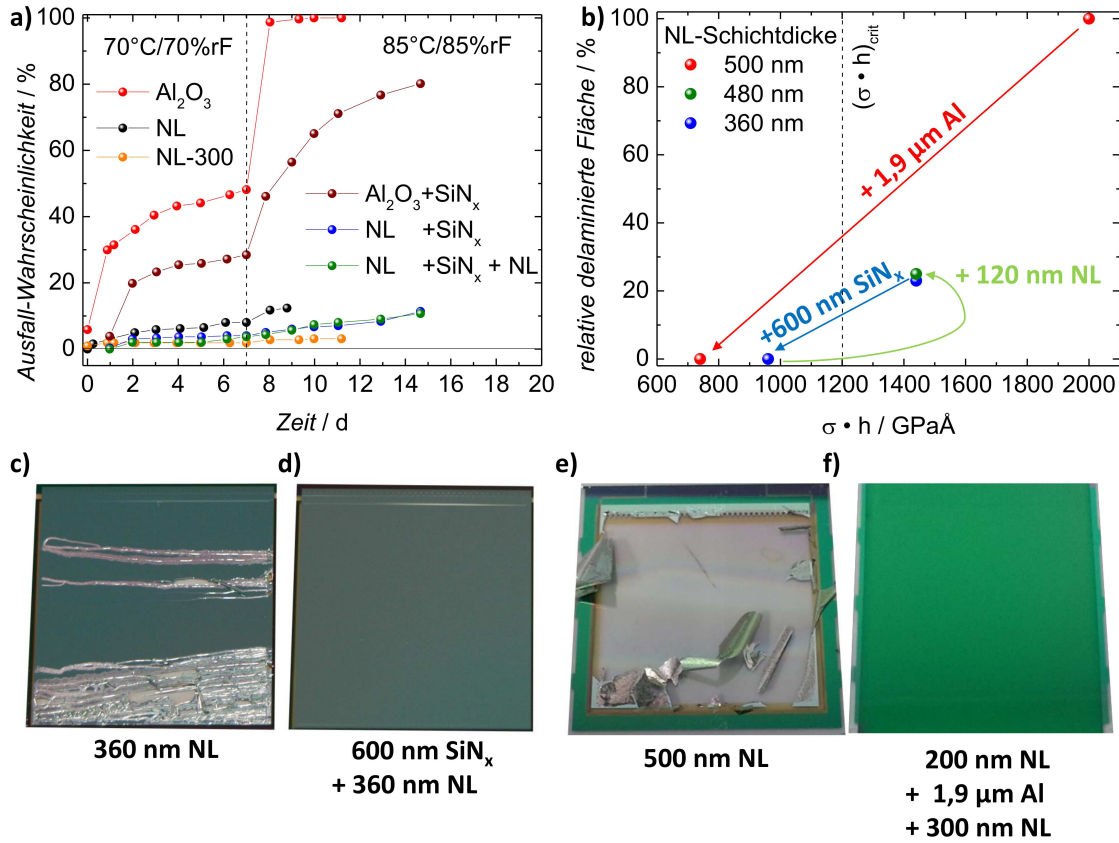


Abbildung 4.12: (a) Statistische Verkapselungstest mit Kalizum-Sensoren für 100 nm dicke ALD-Barrieren in Kombination mit 200 nm SiN_x geben eine Abschätzung des Einflusses veränderter Barrierendicken durch Spannungskompensatoren auf die Barrierenwirkung. (b) Relativer Anteil des delaminierten OLED-Stapels in Abhängigkeit der Membran-Kraft nach 17 h in 85 °C/85 %rF. Stresskompensationen können dabei ALD-Barrieren mit $(\sigma \cdot h) \geq (\sigma \cdot h)_{\text{krit}}$ in den Bereich unterhalb der Schwelle $((\sigma \cdot h)_{\text{ges}} \leq (\sigma \cdot h)_{\text{krit}})$ mit 0% Delaminationsfläche nach 17 h in 85 °C/85 %rF stabilisieren. (c) Partiiell abgelöster OLED-Stapel nach 17 h bei 85 °C/85 %rF bei einer Verkapselung durch 360 nm NL mit $1440 \text{ GPaÅ} \geq (\sigma \cdot h)_{\text{krit}}$. (d) Eine Stressreduktion von 360 nm NL mittels 600 nm SiN_x auf $960 \text{ GPaÅ} \leq (\sigma \cdot h)_{\text{krit}}$ schützt die OLED vollständig vor Delaminationen nach 17 h bei 85 °C/85 %rF. (e) Komplet delaminierter OLED-Stapel nach 17 h bei 85 °C/85 %rF bei einer Verkapselung durch 500 nm NL mit $2000 \text{ GPaÅ} \geq (\sigma \cdot h)_{\text{krit}}$. (f) Eine Stressreduktion von 500 nm NL mittels eingebrachtem 1,9 μm Aluminium auf gemessene $740 \text{ GPaÅ} \leq (\sigma \cdot h)_{\text{krit}}$ schützt die OLED vollständig vor Delaminationen nach 17 h bei 85 °C/85 %rF. Veröffentlicht in [95].

die Ausfall-Wahrscheinlichkeit bei 70 °C/70 %rF nahezu auf das Niveau der 300 nm NL-Referenz gesenkt. Bei der Umstellung auf 85 °C/85 %rF zeigte sich jedoch eine ähnliche Anfälligkeit gegenüber atmosphärischen Einflüssen wie beim System ohne 100 nm NL-Topverkapselung (blau). Der direkte Vergleich von ALD- mit kombinierten ALD-CVD-Barrieren zeigt, dass eine Verspannungskompensation mit SiN_x zusätzlich positive Auswirkungen auf die Ausfall-Wahrscheinlichkeit hat. Allerdings zeigt sich insbesondere im Bereich von 85 °C/85 %rF, dass mit CVD-prozessiertem SiN_x keine zum 300 nm NL vergleichbare Barrierenwirkung erzielt werden kann. Dies entspricht der Erwartung, dass die mittels ALD hergestellte NL-Barriere im Vergleich zum CVD prozessierten SiN_x deutlich konformer aufwächst.[137]

Im nächsten Schritt wurde die Verspannungskompensation auf der OLED angewendet. Hierzu wurden jeweils OLED-Kacheln des Typs *Lumiblade - L0020* mit einer Al₂O₃/TiO₂ Nanolaminatstruktur verkapselt, wobei die Barrierendicke mit 360 nm (blau) bzw. 500 nm (rot) zu Membrankräften von 1440 GPaÅ bzw. 2000 GPaÅ führt. Da diese nach Abbildung 4.9 (f) oberhalb der kritischen Schwelle von $(\sigma \cdot h)_{\text{krit}} \approx 1200 \text{ GPaÅ}$ liegen, tritt so wie unten gezeigt ein Aufreißen und Ablösen des OLED Stapels bei 85 °C/85 %rF auf. Zusätzlich wurden identische OLED Kacheln mit einer Kombination von Nanolaminatbarriere und Spannungskompensator verkapselt. Für den Test mit SiN_x wurde eine Kachel mit 600 nm SiN_x + 360 nm NL (blau) verkapselt, für die die Membran-Kraft nach Gleichung 4.10 bei 1440 – 480 GPaÅ und folglich um –240 GPaÅ unterhalb der Schwelle $(\sigma \cdot h)_{\text{krit}}$ liegt. Außerdem wurde der Einsatz von Aluminium als Spannungskompensator überprüft: Hierzu wurde eine OLED Kachel mit 200 nm NL + 1,9 μm Aluminium + 300 nm NL (rot) verkapselt, was zu einer (theoretischen) gemessenen Membran-Kraft von $(632 \text{ GPaÅ}) < 740 \text{ GPaÅ} < (\sigma \cdot h)_{\text{krit}}$ führt und somit Stabilität gewährleisten sollte. Hierbei wird das Aluminium durch die untere NL-Barriere elektrisch von der OLED isoliert. Anschließend wurden die OLED Kacheln für 17 h in 85 °C/85 %rF gelagert und der Anteil der delaminierten Fläche untersucht (Abbildung 4.12 (b)). Ohne Verspannungskompensation zeigen sich für die Kacheln abgelöste Stapelbereiche von 23 % für 1440 GPaÅ bzw. 100 % für 2000 GPaÅ. Die Delaminationserscheinungen sind jeweils exemplarisch in den Abbildungen 4.12 (c) und (e) dargestellt. Das Einbringen der SiN_x bzw. Aluminium-Schicht verhindert dagegen Rissbildungen (siehe Abbildungen 4.12 (d) und (f)). Um nachzuweisen, dass die beobachtete Verbesserung im Fall der 600 nm SiN_x/360 nm NL Barriere nicht einfach aus der zusätzlichen Barrierenwirkung des SiN_x resultiert, sondern ein Ergebnis der reduzierten Membran-Kraft ist, wurde auf die 600 nm SiN_x/360 nm NL Barriere nach den ersten 17 h in 85 °C/85 %rF zusätzlich 120 nm NL aufgebracht. Damit hat das resultierende Schichtsystem wieder eine Membran-Kraft von $1440 \text{ GPaÅ} > (\sigma \cdot h)_{\text{krit}}$. Eine erneute

Lagerung für 17 h in 85 °C/85 %rF zeigt, dass nun eine Delamination von 25 % der OLED-Fläche auftritt (grün in Abbildung 4.12 (b) markiert). Dies entspricht im Vergleich mit 360 nm NL der Erwartung für 1440 GPaÅ und zeigt somit, dass die vorherige Reduzierung des Ausfallbereichs auf 0 % durch das zusätzlich aufgebrachte SiN_x ein Effekt der Dünnschichtmechanik darstellt und nicht durch ein zusätzliches Vorverkapseln und Einebnen von Defektstellen erfolgt.

4.3.3 Langzeittest von OLEDs mit Multilagenverkapselung

Basierend auf den Ergebnissen aus Kapitel 4.3.2 wurden Langzeittests bei 60 °C/90 %rF durchgeführt. Zur Untersuchung des Ausbreitungsverhaltens von verbleibenden schwarzen Fehlbereichen waren die OLED-Kacheln des Typs *Lumiblade - L0020* mit einer Multilagenverkapselung beschichtet. Als Referenz zu einer mit 600 nm SiN_x + 300 nm Al₂O₃/TiO₂ Nanolaminat verkapselten OLED-Kachel (720 GPaÅ) wurde eine mit 600 nm SiN_x verkapselte OLED-Kachel sowie eine unverkapselte OLED untersucht. Insgesamt lag die resultierende Gesamt-Membran-Kraft der Verkapselungen unterhalb der Delaminationsschwelle von $(\sigma \cdot h)_{\text{krit}} \approx 1200 \text{ GPaÅ}$. Abbildung 4.13 zeigt die zeitliche Änderung emittierender OLED-Leuchtflächen für bis zu 504 h. Nach nur 24 h zeigt die unverkapselte OLED in (c) bereits eine Defektdichte von über 150 cm^{-2} , welche nahezu gleichmäßig über der Emissionsfläche verteilt erscheint. In (f) ist ein Zusammenwachsen von Ausfallbereichen sowie eine farbliche Veränderung der Leuchtfläche deutlich zu erkennen, bevor die OLED zum Messzeitpunkt nach 504 h vollständig ausfällt (i). Im Vergleich dazu ist die Anzahl der Fehlstellen nach 24 h bei der Verkapselung mit 600 nm SiN_x deutlich geringer ($2,26 \text{ cm}^{-2}$ in (a)).⁷ Von diesen Fehlstellen zeigen jedoch 86 % ein Wachstum, während die Defektdichte zu 48 h auf $2,50 \text{ cm}^{-2}$ ansteigt (d). Aufgrund des Wachstums liegen nach 504 h nahezu vollständig zusammenhängende Ausfallbereiche in insgesamt 70 % der OLED-Leuchtflächen vor (g). Dies veranschaulicht, dass eine SiN_x Barriere keine langzeitstabile Gasdiffusionsbarriere darstellt.[137] Die Verkapselung mit 600 nm SiN_x + 300 nm Nanolaminat demonstriert wirkungsvoll die kombinierte Gasdiffusionsbarriere. Die Defektdichte liegt dabei sowohl nach 24 h (b) als auch nach 48 h (e) bei $0,98 \text{ cm}^{-2}$, da nicht eine neue Fehlstelle registriert werden kann. Zudem lässt sich bei lediglich 4 % der Fehlstellen ein Wachstum nachweisen, was in etwa der Ausfall-Wahrscheinlichkeit von 3 % für ein 300 nm NL aus Abbildung 4.2 (a) entspricht. Nach 504 h zeigt sich bei fünf OLEDs eine Defektausbreitung (h), wobei bei dreien auch Defekte vom Rand wachsen, was auf mögliche Probleme beim

⁷Ein Bauteil ist aufgrund der Handhabung defekt.

Vereinzeln hindeutet. Insgesamt zeigt der Vergleich zu (g), dass die Defektausbreitung deutlich langsamer verläuft. Ein direkter Vergleich der spannungskompensierten NL-Barriere mit der alleinigen 600 nm SiN_x Verkapselung demonstriert somit die hervorragende Barriereneigenschaft der ALD-Schicht.

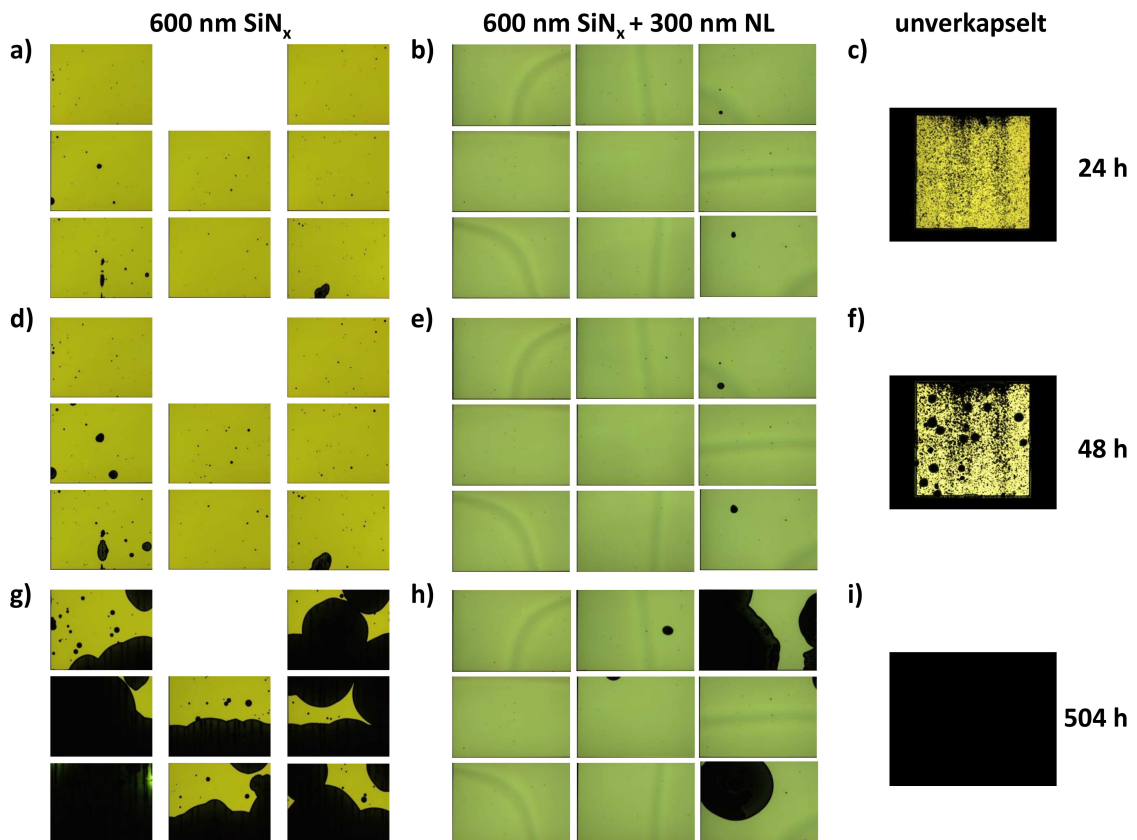


Abbildung 4.13: Langzeittest für 24 h (a,b,c), 48 h (d,e,f) und 504 h (g,h,i) bei 60 °C/90 %rF. Das jeweilige Probensystem ist in den Spalten wie folgt dargestellt: (a,d,g) OLEDs mit 600 nm SiN_x Verkapselung im Zeitraum von 24 h bis 504 h. Nach 504 h ist lediglich noch 30 % der Gesamtleuchtfläche fehlerfrei. (b,e,h) OLEDs mit 600 nm SiN_x und 300 nm $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ NL Verkapselung im Zeitraum von 24 h bis 504 h. Nach 504 h ist noch 88 % der Gesamtleuchtfläche fehlerfrei. (c,f,i) OLED ohne Verkapselung im Zeitraum von 24 h bis 504 h. Nach 504 h ist keine Lichtemission mehr möglich. Veröffentlicht in [95].

4.4 Zusammenfassung

Zu Beginn konnte gezeigt werden, dass der ALD Verkapselungsprozess die Charakteristika der OLED nicht negativ verändert. Anhand statistischer Tests wurde festgestellt, dass im Vergleich zu ALD prozessiertem Al_2O_3 oder TiO_2 die Kombination von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ in einer 100 nm Dünnschicht-Nanolaminatstruktur zu einer deutlichen Reduzierung des Ausfallverhaltens bei einer Wasserdampftransmissionsrate von $8 \times 10^{-5} \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ bei $70^\circ\text{C}/70\%rF$ führt. Jedoch ließ sich zeigen, dass auch Nanolaminatbarrieren unterhalb von 300 nm bei der Verkapselung statistischer Defekte zu Ausfallwahrscheinlichkeiten von über 5% führen und dadurch in der Anwendung auf großflächigen organischen Leuchtdioden schwarze Ausfallbereiche resultieren. Ein Wachstum der Ausfallbereiche sowie ein dadurch bedingter Totalausfall der OLED ließ sich auch durch spätere Verkapselungsprozesse nicht mehr verhindern. Es konnte gezeigt werden, dass für eine zuverlässige Verkapselung unter Anwesenheit statistisch auftretender Defekte wie Partikel eine Nanolaminat Barriere mit einer Dicke von wenigstens 300 nm benötigt wird.

Eine Untersuchung mechanischer Eigenschaften von ALD prozessierten Dünnschichtgasdiffusionsbarrieren zeigte eine intrinsische Zugverspannung im Bereich von 400 – 500 MPa, welche nahezu unabhängig vom Herstellungsprozess festgestellt werden konnte. In der Anwendung als Dünnschichtverkapselung für OLEDs ergab sich so eine kritische Membran-Kraft von $(\sigma \cdot h)_{\text{krit}} \approx 1200 \text{ GPa}\text{\AA}$, die mit einer Barrierendicke von ca. 300 nm korreliert. Oberhalb dieser Schwelle zeigte sich eine mechanische Instabilität der Verkapselung, welche mit Rissen und einer fortschreitenden Delamination zur partiellen bis vollständigen Enthftung des gesamten OLED-Stapels und somit zum Totalausfall führt.

Durch das Einbringen von zusätzlichen kompressiv verspannten Schichten (beispielsweise aufgedampfte Metallschichten oder SiN_x) konnte die resultierende Membran-Kraft dicker NL Schichten auf Werte unterhalb von $(\sigma \cdot h)_{\text{krit}}$ reduziert werden. Hierdurch ist es möglich, für OLEDs eine mechanisch robuste und hinsichtlich reduzierter Ausfälle langfristig effiziente Verkapselung bei hohen atmosphärischen Bedingungen zu realisieren.

Kapitel 5

Transparente Leitfähige Gasdiffusionsbarrieren

Die in Kapitel 4 bisher untersuchten Gasdiffusionsbarrieren sind allesamt elektrische Isolatoren. Jedoch ermöglicht die Kombination von Gasdiffusionsbarrieren mit den Eigenschaften von transparenten leitfähigen Elektroden vielfältige neue Anwendungen im Bereich optoelektronischer Halbleiterbauelemente. Sogenannte transparente leitfähige Gasdiffusionsbarrieren (TCGDBs, engl. *Transparent Conductive Gas Diffusion Barriers*) können beispielsweise als robuste Elektrode in Halbleiterbauelementen wie organischen Leuchtdioden (OLEDs) oder organischen Solarzellen (OPVCs) eingesetzt werden und gleichzeitig die Rolle der notwendigen Gasdiffusionsbarriere zum Schutz des Bauelements vor atmosphärischen Einflüssen übernehmen. Weiterhin können sensitive leitfähige Materialien wie z.B. semitransparente Dünnschichtmetallfilme, strukturierte Leiterbahnen oder Nanodrähte vor Korrosion geschützt und zeitgleich elektrisch kontaktiert werden. In Kombination mit transparenten leitfähigen Gasdiffusionsbarrieren kann hierbei eine Symbiose aus Leitfähigkeit, Haltbarkeit sowie Transparenz geschaffen werden, die so als Ersatz für etablierte transparente Elektroden aus ITO in optoelektronischen Halbleiterbauelementen dienen.[138] Die vielfältigen Gründe für den Austausch von ITO-Elektroden ergeben sich hierbei gemäß der Diskussion in Kapitel 1. Als Anforderung gilt neben einer Transmission von $T_{av} \geq 80\%$ im sichtbaren Spektralbereich eine spezifische Leitfähigkeit von $\sigma \geq 10^3 \text{ Scm}^{-1}$ bzw. ein Flächenwiderstand von $R_{SH} < 100 \Omega \text{sq}^{-1}$ [139], die nun gleichzeitig mit einer niedrigen WVTR von $10^{-6} \text{ gm}^{-2} \text{ Tag}^{-1}$ erreicht werden sollen.

In diesem Kapitel soll nach einer Einführung über den aktuellen Stand von transparenten leitfähigen Gasdiffusionsbarrieren die Abscheidung sowie Charakteri-

sierung von ALD-prozessierten SnO_x hinsichtlich einer Verwendbarkeit als TCGDB diskutiert werden. Anschließend sollen die Eigenschaften von einzelnen Dünnschichtmetallfilmen sowie Nanodrahtstrukturen als auch insbesondere eine jeweilige Kombination mit SnO_x TCGDBs untersucht werden. Die Anwendbarkeit transparenter leitfähiger Gasdiffusionsbarrieren wird dabei sowohl in organischen Solarzellen als auch in Leuchtdioden demonstriert.

Transparente leitfähige Oxide Als transparente leitfähige Metalloxide sind n-leitende Oxide auf Basis von ZnO bzw. SnO_2 bereits vielfach untersucht. Sowohl Facchetti et al. als auch Ginley et al. geben einen allgemeinen Überblick über die Koexistenz von optischer Transparenz und elektrischer Leitfähigkeit und somit den grundlegenden Eigenschaften eines transparenten leitfähigen Oxids.[15, 140] Während in undotierten Metalloxiden insbesondere Sauerstofffehlstellen als Donator dienen, kann der Einsatz von geeigneten Fremdatomen in Form einer Dotierung wie z.B. $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ bzw. $\text{ZnO}:\text{Al}$ einen Donatorzustand erzeugen und somit zur Erhöhung der Ladungsträgerdichte führen.[14, 16, 141–144] Godlewski et al. berichten von ALD-prozessierten transparenten leitfähigen Oxiden auf Basis von ZnO aus DEZ und H_2O . [145] Dabei zeigt sich ein direkter Einfluss bei der Wahl der Substrattemperatur auf die Wachstumsrate und Schichteigenschaften wie die elektrische Leitfähigkeit ($\sigma_{\text{max}} \approx 1,6 \times 10^2 \text{ Scm}^{-1}$) und Kristallstrukturen.[146] Im Falle einer Bor-Dotierung konnte bereits von Yamada et al. eine spezifische Leitfähigkeit von $1,3 \times 10^3 \text{ Scm}^{-1}$ nachgewiesen werden.[147] Parallel zur Atomlagenabscheidung wurden bereits ebenfalls mittels HF-Kathodenzerstäubung dotierte ZnO-Schichten hergestellt.[148, 149] Als kritischer Punkt ist insgesamt die geringe chemische Stabilität von ZnO für die Verwendung in einer transparenten leitfähigen Elektrode berichtet.[150] So publizierten Chou et al. transparente leitfähige Gasdiffusionsbarrieren auf Basis von ZnO [138], jedoch darf insbesondere der Einfluss von Wasser und Sauerstoff auf die Langzeitstabilität der Schichten nicht vernachlässigt werden, was im späteren Verlauf dieser Arbeit (Abbildung 5.3) noch gezeigt werden soll.

Zinnoxid Eine Übersicht über die Auswahl geeigneter transparenter leitfähiger Materialien ist dabei von Gordon gegeben.[151] Während Zinkoxid das am leichtesten durch Säuren und Basen zu ätzende transparente leitfähige Oxid darstellt, ist insbesondere Zinnoxid für dessen hohe chemische, mechanische sowie thermische Stabilität bekannt.[151] In der Rutil-Struktur des SnO_2 besitzt jedes Zinnatom sechs Sauerstoff-Nachbaratome (jedes Sauerstoffatom drei Zinn-Nachbaratome).[140, 152] SnO liegt dagegen isostrukturell zur PbO -Struktur vor (Lithargit-Struktur, engl.

litharge structure).[152] Als „wide-bandgap“ Material weist die Bandstruktur des SnO₂ eine direkte Bandlücke im Γ -Punkt auf, die nach Mishra et al. je nach Art einer Verunreinigung zwischen 4,3 und 2,25 eV variieren kann.[153] Während für undotiertes SnO₂ eine direkte Bandlücke von 3,6 eV berichtet ist, weist SnO eine kleinere Bandlücke von 2,5 – 3 eV auf.[152, 154] Die vorliegende totale Zustandsdichte (DOS, engl. *Density Of States*) des Zinnoxid ergibt sich dabei aus den partiellen Zustandsdichten der einzelnen Element-Orbitale für Zinn bzw. Sauerstoff.[153] Dabei ist für SnO₂ der obere Bereich des Leitungsbandes vor allem durch Zinn p-Zustände begründet. Das Minimum im Γ -Punkt entsteht hauptsächlich durch Zinn 5s-Zustände (Zinn s Anteil insgesamt 96 %), in dem die effektive Masse der Elektronen durch das stark gekrümmte Leitungsband lediglich ca. $(0,23 - 0,3)m_0$ beträgt.[140] Nach Batzill et al. liegt so im Γ -Punkt ein großer interner Bandabstand im Leitungsband vor, sodass die Zinn 5s-Zustände deutlich zu den Eigenschaften des SnO₂ als transparenter Leiter beitragen.[152] Im SnO dagegen sind die 5s-Zustände des Zinns an der Ausbildung des oberen Bereichs des Valenzbandes beteiligt.[152] Im SnO₂ resultiert der obere Bereich des Valenzbandes zu 60 % aus Sauerstoff 2p-Zuständen und zeigt einen flachen Bandverlauf, sodass Löcher aufgrund ihrer hohen effektiven Masse als insbesondere auch geringen Anzahldichte nur gering zur Leitfähigkeit beitragen.[140] Die Sauerstoff 2s-Zustände bilden den unteren Bereich des Valenzbandes maßgebend.[140]

Nach Kilic et al. führen im undotierten n-leitenden SnO₂ intrinsische Defekte wie Sauerstoff Fehlstellen V_O nach Gleichung 5.1 als auch Zinn Zwischengitteratome Sn_i (engl. *Interstitials*) Elektronen in das Leitungsband, ohne dabei Absorptionseffekte im sichtbaren Spektrum aufgrund direkter Bandübergänge zu erhöhen, was in einer Koexistenz von Transparenz und Leitfähigkeit resultiert.[155]

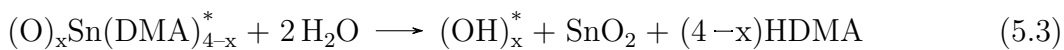


Dabei ist anzumerken, dass Zinn Zwischengitteratome Donatorzustände innerhalb des Leitungsbandes erzeugen, während Sauerstoff Fehlstellen Donatorzustände in der Bandlücke bilden.[15, 155] Zudem berichten Singh et al. für undotiertes SnO₂, dass die Leitfähigkeit weiterhin aus Wasserstoff-Verunreinigungen resultiert.[154]

5.1 SnO_x aus Tetrakis(Dimethylamino)-Sn

Im Folgenden soll die Abscheidung und Charakterisierung von SnO_x zur Herstellung transparenter leitfähiger Gasdiffusionsbarrieren mittels der Atomlagenabscheidung

beschrieben werden. Als TCGDB wurde SnO_x aus dem in Abbildung 5.1 (a) dargestellten Tetrakis(Dimethylamino)-Zinn (TDMA-Sn) Präkursor in Kombination mit den Oxidationsmitteln H₂O, O₃ sowie mit einem Ar/O₂ Plasma abgeschieden. Auf diese Art können unerwünschte Korrosionseffekte im Vergleich zu Prozessen mit Sn-Cl₄ vermieden werden.[156] Die chemische Reaktion von TDMA-Sn mit H₂O ist nach den Gleichungen 5.2 und 5.3 gegeben, wobei mit * die jeweilige Oberflächenspezies und mit x die Anzahl der in die Gasphase übergegangenen Dimethylamin-Moleküle (HDMA) während des TDMA-Sn Pulses angegeben ist.[89] Choi et al. berichten von der SnO₂-Abscheidung aus TDMA-Sn und O₃. [90] Eine vergleichbarer Prozess mittels Ar/O₂ Plasma wurde von Lee et al. berichtet, allerdings auf Basis des Präkursors Dibutylzinndiacetat.[157] Die Angabe des verwendeten Oxidans sowie der Reaktor-temperatur im ALD-Prozess soll im Folgenden unmittelbar durch SnO_x (Oxidans, Prozesstemperatur) gekennzeichnet werden, beispielsweise: SnO_x (Plasma, 100 °C) oder SnO_x (H₂O, 150 °C).



Der TDMA-Sn Präkursor wurde auf eine Temperatur von 45 °C geheizt und mit unterstützender N₂ Stickstoffaufladung in den Reaktor geleitet. Die Bestimmung der Puls- und Spülzeiten für O₃ sowie H₂O Prozesse erfolgte gemäß den Abbildungen C.1 und C.2 für den TDMA-Sn Präkursor zu (TDMA-Sn-Puls $t_1=650$ ms und N₂ Spülen $t_2=10$ s). Lediglich für Prozesstemperaturen ≤ 100 °C wurde die N₂ Spülzeit auf $t_2=15$ s angehoben, um eine Abscheidung innerhalb des ALD-Fensters zu gewährleisten. Für den O₃ Oxidans betragen die Puls- sowie Spülzeiten (O₃ Puls $t_3=300$ ms und N₂ Spülen $t_4=7$ s), für den H₂O Oxidans (H₂O Puls $t_3=500$ ms und N₂ Spülen $t_4=5$ s). Bei der Verwendung des Ar/O₂ Plasma-Oxidans betragen die Puls- und Spülzeiten für den TDMA-Sn-Präkursor aufgrund des vergrößerten Reaktorvolumens das 1,5 fache der oben angegebenen Parameter. Die Plasma-Einkoppel- und anschließende Spülzeit wurden zu (H₂O Puls $t_3=200$ ms und N₂ Spülen $t_4=10$ s) bestimmt.

In Abbildung 5.1 (b) sind die Wachstumsraten für die Abscheidung von SnO_x aus TDMA-Sn mit den Oxidationsmitteln (H₂O, O₃ sowie Ar/O₂ Plasma) für Prozesstemperaturen von 100 °C, 150 °C sowie 200 °C angegeben. Bei 100 °C ist das Wachstum bei Verwendung von H₂O sowie O₃ mit 0,9 Å pro Zyklus sehr ähnlich, reduziert sich dann aufgrund der Abnahme von Hydroxylgruppen an der Oberfläche zu hohen Temperaturen von 200 °C für O₃ auf 0,65 Å und im Falle von H₂O etwas stärker auf ca. 0,3 Å, was mit der Literatur vergleichbar ist.[89, 156] Bei der Verwendung des Ar/O₂ Plasmas liegt die Wachstumsrate aufgrund einer höheren Dichte reaktiver

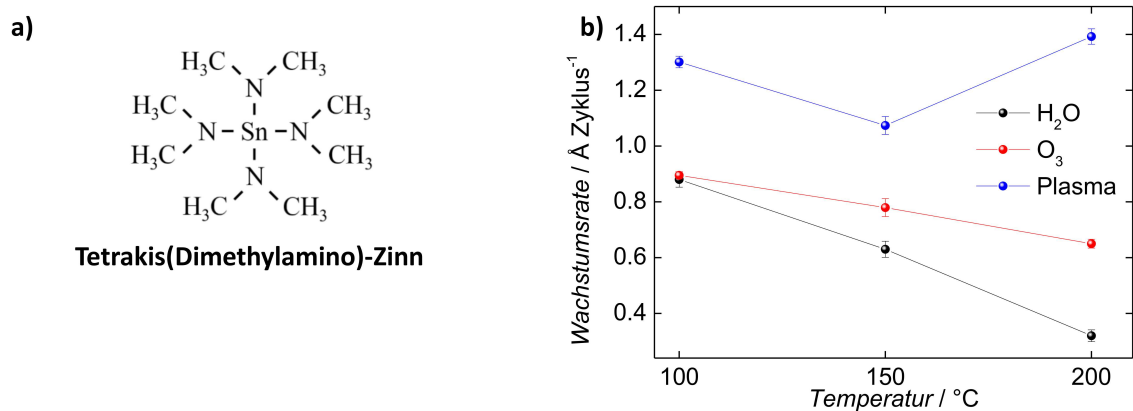


Abbildung 5.1: (a) Molekül des zur Abscheidung von SnO_x verwendeten Präkursors Tetrakis(Dimethylamino)-Zinn (TDMA-Sn) (b) Wachstumsraten von SnO_x bei der Reaktion von TDMA-Sn mit den Oxidationsmitteln (H_2O , O_3 sowie Ar/O_2 Plasma) für Prozesstemperaturen von 100 °C bis 200 °C.

Oberflächenspezies [78] insgesamt höher (1,3 Å bei 100 °C) und zeigt zudem im Gegensatz zur Verwendung von H_2O bzw. O_3 nach einer Abnahme auf 1,07 Å bei 150 °C wieder einen Anstieg auf 1,39 Å bei 200 °C. Ein vergleichbarer Verlauf mit einem lokalen Minimum der Wachstumsrate bei 150 °C und einem anschließenden Anstieg zu höheren Temperaturen wurde von Choi et al. aufgrund einer thermische Zersetzung der Oberflächenspezies und dadurch vermehrten Adsorption festgestellt.[90].

Die Leitfähigkeiten σ , Ladungsträgerdichten n , Ladungsträgermobilitäten μ , Elementzusammensetzungen und Austrittsarbeiten ϕ wurden an 200 nm dicken SnO_x Schichten ermittelt und sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Die mittels RBS gemessene Zusammensetzung der Schicht berücksichtigt dabei alle Elemente in Unabhängigkeit des entsprechenden Bindungszustandes wie z.B. SnO oder SnO_2 . Bei der Verwendung des O_3 als auch bei der des Ar/O_2 Plasma Oxidans kann eine von der Prozesstemperatur starke Abhängigkeit der Leitfähigkeit über mehrere Größenordnungen von 10^{-5} Scm^{-1} bei 100 °C zu 10^0 Scm^{-1} bei 150 °C auf $3 \times 10^2 \text{ Scm}^{-1}$ für 200 °C festgestellt werden. Während die Ladungsträgerdichte sowie Ladungsträgermobilität bei 100 °C prozessierten SnO_x Schichten aufgrund der geringen Leitfähigkeit von 10^{-5} Scm^{-1} nicht bestimmt werden konnten, nimmt die Leitfähigkeit genauso wie von Choi et al. berichtet zu höheren Temperaturen aufgrund der ansteigenden Ladungsträgerdichte zu.[90] Als erste Ursache für die steigende Ladungsträgerdichte kann aufgrund ihrer Eigenschaft als Ladungsträgerfalle die Abnahme der Kohlenstoff- und Stickstoffverunreinigungen in der Schicht von zusammen über

200 nm SnO _x	T °C	σ Scm ⁻¹	n cm ⁻³	μ cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	[C] %	[N] %	[O]/[Sn]	ϕ eV
H ₂ O	100	6×10^{-4}	1×10^{15}	4	3,6	2,1	2,2	4,3
	150	3×10^{-3}	1×10^{16}	2	3,6	1,4	2,0	4,4
	200	6×10^{-5}	(-)	(-)	1,9	0,3	1,8	4,4
O ₃	100	3×10^{-5}	(-)	(-)	12,8	6,7	2,6	4,2
	150	2×10^0	2×10^{18}	5	7,3	5,4	2,3	4,4
	200	3×10^2	2×10^{20}	10	1,8	1,4	2,1	4,7
Plasma	100	2×10^{-5}	(-)	(-)	7,6	8,6	2,8	4,3
	150	4×10^0	4×10^{19}	1	5,5	4,9	2,5	4,4
	200	3×10^2	2×10^{20}	11	1,7	2,6	2,2	4,2

Tabelle 5.1: Übersicht der Leitfähigkeit σ , Ladungsträgerdichte n sowie -mobilität μ , Elementverteilung sowie Austrittsarbeiten ϕ für SnO_x bei unterschiedlichen Prozessparametern. Ladungsträgerdichten sowie -mobilitäten, die mit (-) gekennzeichnet sind, konnten aufgrund der niedrigen Leitfähigkeit von 10^{-5} Scm⁻¹ nicht mittels Hall-Messung bestimmt werden. Veröffentlicht in [158].

16,2% bei 100 °C auf $\leq 4,3\%$ bei 200 °C gesehen werden. Dabei weisen Kohlenstoff und Stickstoff auf Dimethylamin-Reste hin, welche bei einer Prozesstemperatur von 100 °C aus einem nicht vollständigen Abbau des TDMA-Sn Präkursors resultieren. Abbildung 5.2 vergleicht das mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) gemessene O1s Signal von 200 nm SnO_x (Plasma) für Prozesstemperaturen von 100 °C bis 200 °C. Auch wenn die XPS Messung lediglich oberflächennahe Elektronen der Schicht registriert, wird die Zunahme des Sauerstoffs in einer O–Sn⁴⁺ Bindung im Vergleich zur Sauerstoffbindung mit Resten zu höheren Temperaturen deutlich. Ebenso berichten Choi et al. von einer vermehrten Bindung von Sauerstoff an Kohlenstoff und einer dadurch abnehmenden Ladungsträgerdichte zu niedrigeren Prozesstemperaturen.[90] Elam et al. bestätigen die Abnahme verbleibender Kohlenstoff- sowie Stickstoffreste zu höheren Temperaturen, wenn auch gleich der verbleibende C-Anteil mit ca. 5 % höher und der verbleibende N-Anteil mit $\leq 1\%$ bereits ab 100 °C insgesamt niedriger ausfällt.[156] Eine vergleichbare Reduzierung von Kohlenstoffanteilen mit steigender ALD-Prozesstemperatur in O₃ Prozessen wurde auch von Kim et al. in TiO_x aus TDMA-Ti festgestellt.[159] Nach den Verunreinigungen kann als zweite Ursache das Sauerstoff zu Zinn Verhältnis gesehen werden. Ein Sauerstoffüberschuss kann hierbei in Form von Hydroxylgruppen sowie durch Sauerstoff in Korngrenzen bzw. als Zwischengitteratome existieren und somit zu SnO_{2+x} führen.[158, 160] Nach Singh et al. fungieren Hydroxylgruppen in SnO_x als

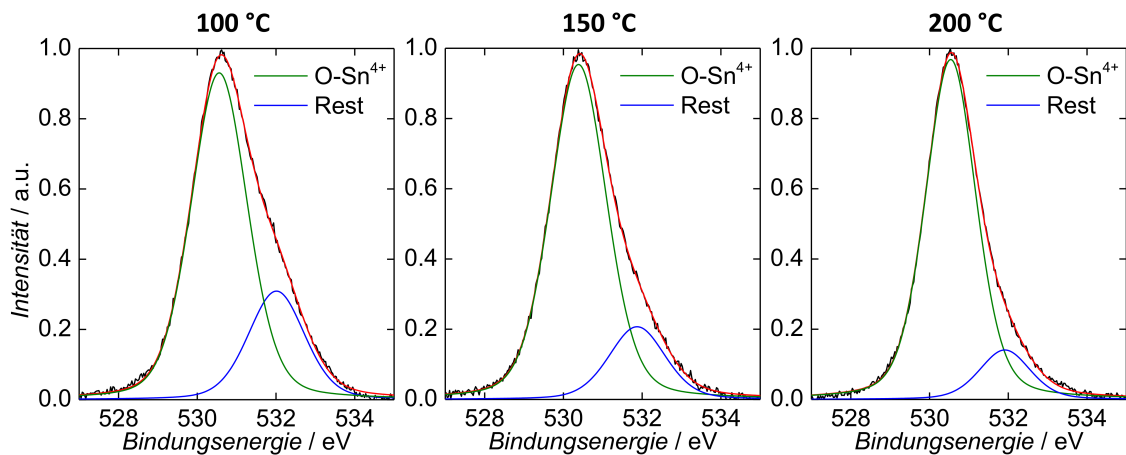


Abbildung 5.2: Mittels XPS für 200 nm SnO_x (Plasma) bei verschiedenen Prozesstemperaturen gemessenes O1s Signal mit anteiliger O– Sn^{4+} Bindung.

Elektronendonator (in Form eines *Shallow Donors*) und erhöhen somit insbesondere die Ladungsträgerdichte für SnO_x in O_3 sowie Ar/O_2 Plasma Prozessen (Vergleich Tabelle 5.1).[154] Eine weitere Ursache für die steigende Leitfähigkeit liegt in der Zunahme der Ladungsträgermobilität, die bei der Verwendung des Ar/O_2 Plasma-Oxidans um eine Größenordnung einen starken Einfluss hat. Im Vergleich dazu ist die Leitfähigkeit von H_2O prozessierten SnO_x mit 10^{-3} Scm^{-1} (150°C) zu 10^{-5} Scm^{-1} (200°C) deutlich weniger von der Temperatur abhängig. Die Ladungsträgerdichten liegen unterhalb von $\leq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und können bei 200°C ebenso wie die Ladungsträgermobilität aufgrund der niedrigen Leitfähigkeit nicht mehr bestimmt werden. Bei 150°C liegt die Ladungsträgermobilität mit $2 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ mittig zwischen der Herstellung durch O_3 bzw. Ar/O_2 Plasma. Während Mullings et al. für die Reaktion mit H_2O sogar bei niedrigen Prozesstemperaturen bis zu 30°C keine Kohlenstoff- sowie Stickstoffreste finden, lässt sich mittels RBS-Messung eine im Vergleich zur O_3 bzw. Ar/O_2 Plasma Herstellung niedrigere Konzentration der Verunreinigungen von $\leq 3,6\%$ (Kohlenstoff) und $\leq 2,1\%$ (Stickstoff) selbst für Temperaturen von 100°C feststellen.[89] Dennoch verbleibt die Ladungsträgerdichte von SnO_x (H_2O) äußerst gering, welches im Vergleich zu O_3 bzw. Ar/O_2 Plasma aus einem vergleichsweise niedrigen Sauerstoff zu Zinn Verhältnis und einer geringen Anzahl von Hydroxylgruppen resultieren könnte. Die tendenzielle Abnahme des Sauerstoff zu Zinn Verhältnisses im Schichtvolumen zu höheren Temperaturen ist bei der Verwendung der drei Oxidationsmittel ähnlich, soll jedoch bei der Untersuchung der Barriereigenschaften in Tabelle 5.2 ausführlicher thematisiert werden. Die Austrittsarbeit ϕ ist bei den H_2O Prozessen mit 4,3 bis 4,4 eV als auch bei Verwendung des Ar/O_2 Plas-

mas mit 4,2 bis 4,4 eV eher temperaturunabhängig. Die im Vergleich zu SnO₂ niedrige Austrittsarbeit resultiert dabei aus einem Sauerstoffdefizit an der Oberfläche [152], welches mittels XPS in einem Sauerstoff zu Zinn Verhältnis von 1,3 für SnO_x (Plasma, 100 °C) bis 1,2 für SnO_x (Plasma, 200 °C) bestimmt werden konnte und so eher auf SnO hindeutet. Weiterhin konnte an der Oberfläche mittels XPS für SnO_x (Plasma, 100 °C) ein Anteil von 6,1 % an metallischem Zinn am Gesamt-Zinn bestimmt werden (5,3 % für SnO_x (Plasma, 200 °C)). Bei der Verwendung des O₃ Oxidans zeigt sich dagegen eine deutlichere Temperaturabhängigkeit der Austrittsarbeit von 4,2 eV bei 100 °C bis zu 4,7 eV bei 200 °C, welche auch aus Nachbearbeitungsschritten bekannt ist.[161] Eine Schichtdickenabhängigkeit der Leitfähigkeit von SnO_x ist im Anhang in Kapitel C.2 diskutiert.

Für den Einsatz einer leitfähigen Gasdiffusionsbarriere ist entscheidend, welchen Einfluss Feuchtigkeit und Sauerstoff (Vergleich Abbildung 5.3 (a)) auf die spezifische Leitfähigkeit der Barriere haben. Chou et al. berichteten bereits von transparenten leitfähigen Gasdiffusionsbarrieren auf Basis von ZnO.[138] Hierzu soll die Änderung der spezifischen Leitfähigkeit von ZnO basierten Systemen mit SnO_x bei 85 °C/85 %rF verglichen werden. Wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, wurden für den Vergleich 200 nm ZnO-Schichten unter der Verwendung von DEZ mit H₂O bzw. O₃ abgeschieden. Die spezifischen Leitfähigkeiten bei einer Prozesstemperatur von 150 °C betragen dabei typischerweise 20 Scm⁻¹ bzw. 11 Scm⁻¹. Durch die Dotierung mit Al₂O₃ in einer Art Nanolaminat (AZO) mit einem Verhältnis von 50 Zyklen ZnO und 2 Zyklen Al₂O₃ [162] kann die spezifische Leitfähigkeit auf ca. $3,6 \times 10^2$ Scm⁻¹ gesteigert werden. Abbildung 5.3 (b) zeigt, wie die auf den Anfangswert normierte Leitfähigkeit von ZnO-basierten Schichten drastisch bei einer erhöhten Temperatur/Feuchte abnimmt. Unabhängig vom verwendeten Oxidationsmittel zeigen reine 200 nm ZnO Schichten eine Abnahme in σ um fünf Größenordnungen innerhalb von 2 Tagen. Für AZO kann eine ebenso starke Abnahme in einem Zeitraum von ca. 45 Tagen festgestellt werden. Die langsamere Abnahme der Leitfähigkeit resultiert dabei aus dem Degradationsmechanismus von ZnO-basierten Schichten, bei dem durch Chemisorption von Sauerstoff und die Bildung von -OH Gruppen die Anzahl der zur Verfügung stehenden Ladungsträger reduziert wird.[163, 164] Diese beschränkte chemische Stabilität für ZnO-basierte Schichten wurde für verschiedene Abscheideverfahren in Sputter- [165, 166], ALD- [167] sowie CVD-Prozessen [168] berichtet.[158] Nach Abbildung 5.3 (b) liegt die Leitfähigkeit von SnO_x nach fast 50 Tagen bei 85 °C/85 %rF zwei Größenordnungen über der von AZO.[158] Denkbar ist, dass Donatorzustand-bildende Zinn Zwischengitteratome zur stabileren Leitfähigkeit von SnO_x führen, da diese *Interstitials* nach Kilic et al. aufgrund der Multivalenz von Sn(IV) in SnO₂ und Sn(II) in SnO äußerst stabil sind.[155]

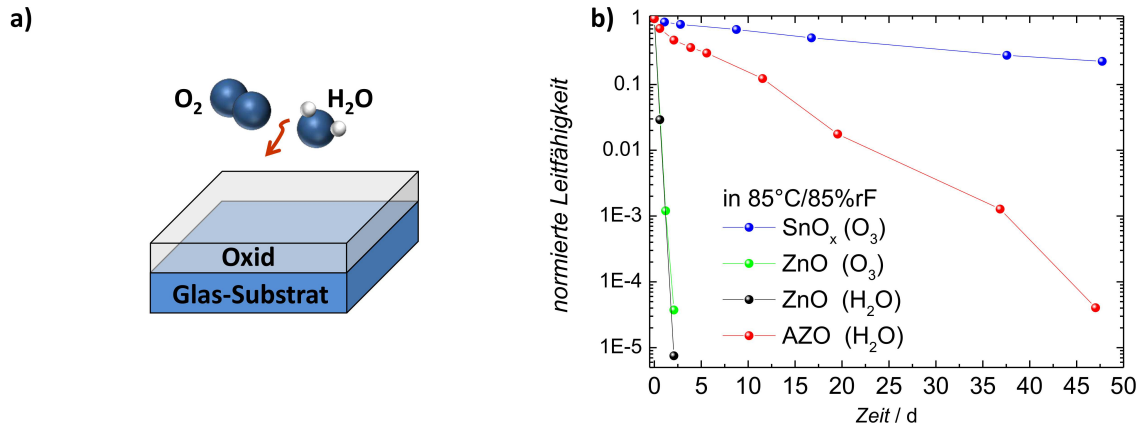


Abbildung 5.3: (a) Der Einfluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff auf die Leitfähigkeit ist entscheidend für den Einsatz eines Oxids als transparente leitfähige Gasdiffusionsbarriere. (b) Verlauf der auf die Initialwerte normierten Leitfähigkeiten von 200 nm ZnO, AZO sowie SnO_x bei 85 °C/85 %rF (abgeschieden bei jeweils 150 °C). Veröffentlicht in [158].

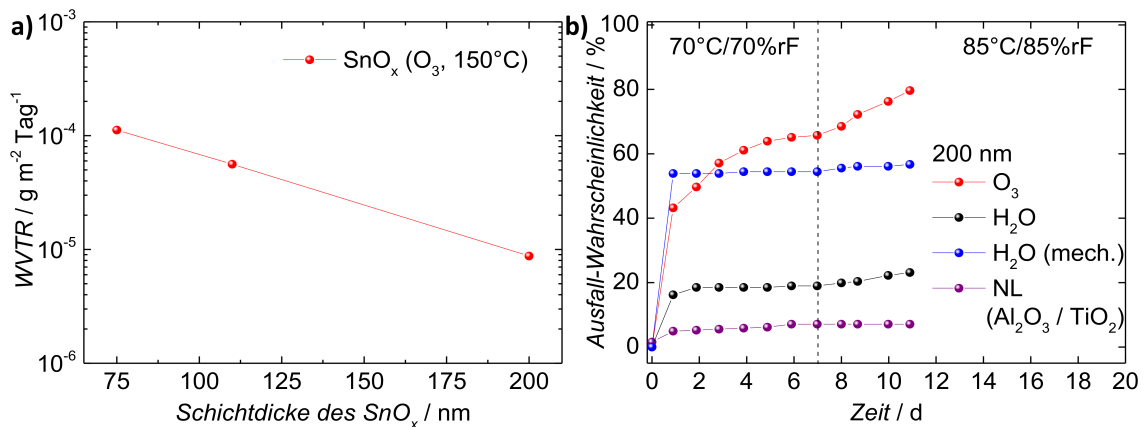


Abbildung 5.4: (a) Wasserdampftransmissionsraten für SnO_x (O₃, 150 °C) bei 70 °C/70 %rF in Abhängigkeit der Barrierenschichtdicke. (b) Statistische Verkapselungstests mit der Ausfall-Wahrscheinlichkeit für 324 mit 200 nm SnO_x (150 °C) verkapselten Kalzium-Sensoren. Mittels Klebebandtest wurde die mechanische Empfindlichkeit im Bezug auf die Ausfall-Wahrscheinlichkeit getestet (blau). Betreute Diplomarbeit [169]. Zum Vergleich dient ein 200 nm Al₂O₃/TiO₂ Nanolaminat aus Abbildung 4.2 (a) als Referenz. Veröffentlicht in [158].

200 nm SnO _x	T °C	WVTR gm ⁻² Tag ⁻¹	Dichte gcm ⁻³	[O]/[Sn]
H ₂ O	100	$(7,0 \pm 2) \times 10^{-5}$	$5,4 \pm 0,4$	$2,2 \pm 0,2$
	150	$(3,0 \pm 2) \times 10^{-5}$	$5,3 \pm 0,4$	$2,0 \pm 0,1$
	200	$(3,1 \pm 1) \times 10^{-6}$	$5,7 \pm 0,4$	$1,8 \pm 0,1$
O ₃	100	$(2,2 \pm 1) \times 10^{-4}$	$3,8 \pm 0,3$	$2,6 \pm 0,2$
	150	$(8,8 \pm 1) \times 10^{-6}$	$4,8 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,2$
	200	$(3,6 \pm 1) \times 10^{-6}$	$7,0 \pm 0,5$	$2,1 \pm 0,1$
Plasma	100	$(6,2 \pm 3) \times 10^{-5}$	$4,8 \pm 0,3$	$2,8 \pm 0,2$
	150	$(8,5 \pm 3) \times 10^{-6}$	$5,5 \pm 0,4$	$2,5 \pm 0,2$
	200	$(3,7 \pm 2) \times 10^{-6}$	$6,3 \pm 0,4$	$2,2 \pm 0,2$

Tabelle 5.2: Bei 70 °C/70 %rF gemessene Wasserdampftransmissionsraten für 200 nm SnO_x Schichten zusammen mit den aus RBS-Messungen ermittelten Dichten sowie den Sauerstoff zu Zinn Verhältnissen des Schichtvolumens. Veröffentlicht in [158].

Die Wasserdampftransmissionsraten (WVTR) wurden bei 70 °C/70 %rF für 200 nm SnO_x bestimmt und sind in Tabelle 5.2 sowie im Anhang in Abbildung C.3 (a) angegeben. Für SnO_x (H₂O) nimmt die WVTR von 7×10^{-5} gm⁻²Tag⁻¹ bei einer Prozesstemperatur von 100 °C auf 3×10^{-6} gm⁻²Tag⁻¹ für 200 °C ab. Ebenso nimmt die WVTR für SnO_x aus O₃ bzw. Plasmaprozessen mit zunehmender Prozesstemperatur auf die Größenordnung von 10^{-6} gm⁻²Tag⁻¹ ab. Die Abnahme der WVTR korreliert dabei direkt mit einer temperaturabhängigen Zunahme der Dichte der SnO_x Schicht. Ein Anstieg der Dichte mit zunehmender Prozesstemperatur wurde bereits in der Literatur berichtet und ist im Anhang in Abbildung C.3 (b) vergleichend dargestellt.[158, 170, 171] Als Ursache gilt eine zum Teil starke Abnahme von Verunreinigungen [170], wie diese auch in Tabelle 5.1 zu erkennen ist. Während die Dichte für H₂O Prozesse lediglich gering ansteigt, liegt im Falle von O₃ fast eine Verdopplung von $3,8$ gcm⁻³ bei 100 °C auf $7,0$ gcm⁻³ bei 200 °C vor. Dies entspricht in etwa der Dichte von SnO₂ mit $6,99$ gcm⁻³. [152, 171] Auffällig ist dabei, dass bei Prozesstemperaturen von 200 °C die Dichte von O₃ basierten Prozessen zwar deutlich oberhalb der von SnO_x (H₂O) liegt, die WVTR dagegen höher ist. Eine Ursache können das höhere Sauerstoff zu Zinn Verhältnis von O/Sn=2,1 im Schichtvolumen sowie ein höherer Stickstoffanteil von N=1,4 % für SnO_x (O₃, 200 °C) im Vergleich zu O/Sn=1,8 sowie N=0,3 % für SnO_x (H₂O, 200 °C) sein (siehe Tabelle 5.1). Der hohe Stickstoffanteil zeugt dabei von verbleibenden Dimethylaminresten, die gegebenenfalls aus nicht vollständig abgelaufenen Reaktionen in der Schicht verbleiben. Das Sauerstoff zu Zinn Verhältnis kann bei einem Sauerstoffüberschuss auf Hydroxyl-

gruppen hinweisen, die nach Kapitel 2.2 zu Permeationspfaden für H_2O führen.[172] Die Prozessierung mit Ar/O_2 Plasma zeigt einen Dichteanstieg von $4,8 \text{ gcm}^{-3}$ für 100°C auf $6,3 \text{ gcm}^{-3}$ für 200°C . Bei 200°C liegt die Dichte zwar unterhalb von 7 gcm^{-3} für SnO_x (O_3 , 200°C), das Sauerstoff zu Zinn Verhältnis mit 2,2 zu 2,1 sowie auch die WVTR im Rahmen der Abweichungen allerdings vergleichbar.

Für 200 nm ZnO (H_2O , 150°C) kann bei Raumtemperatur eine WVTR von $3 \times 10^{-5} \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ bestimmt werden, die deutlich oberhalb der gemessenen Raten für 200 nm SnO_x Barrieren in Unabhängigkeit des Oxidationsmittels liegt. Im Vergleich mit der WVTR eines bei 80°C prozessierten $200 \text{ nm Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ Nanolaminats (Kapitel 4.2 Abbildung 4.2 (b)) mit einer WVTR von $3 \times 10^{-6} \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ bei $70^\circ\text{C}/70\%rF$ liegt die WVTR für SnO_x zwar höher, erfüllt jedoch insbesondere für Prozesstemperaturen $>150^\circ\text{C}$ das oftmals geforderte Limit von $10^{-6} \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ zur Verkapselung von OLEDs.[4]

Da Prozesstemperaturen von 150°C noch im Grenzbereich für Anwendungen auf Folien und Organikschichten sind und die WVTR hier bereits in der Größenordnung von ungefähr $10^{-5} \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ liegt, wird für eine Verwendung der Barriere folgender Vergleich durchgeführt: Für vergleichbare Dichten von $4,8 \text{ gcm}^{-3}$ bei SnO_x (O_3 , 150°C) und $5,3 \text{ gcm}^{-3}$ bei SnO_x (H_2O , 150°C) wurden die Barriereeffizienzen hinsichtlich der statistischen Verkapselung von Verunreinigungen untersucht, um so einen Vergleich zum $200 \text{ nm Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ Nanolaminat aus Kapitel 4.2 Abbildung 4.2 (a) zu erhalten. Dazu wurden jeweils 324 Kalzium-Sensoren mit 200 nm SnO_x (150°C) verkapselt. Zusätzlich wurde die Barriere eines SnO_x (H_2O , 150°C) Systems in einem Klebebandtest (engl. *Scotch® Tape Test*) vorbehandelt (blau), um die Robustheit der Barriere gegenüber mechanischen Einflüssen zu prüfen. Abbildung 5.4 (b) zeigt den Ausfall der Kalzium-Sensoren über der Zeit für 7 Tage bei $70^\circ\text{C}/70\%rF$ und einer anschließenden Umstellung auf $85^\circ\text{C}/85\%rF$. Der Vergleich zwischen SnO_x (O_3) und SnO_x (H_2O) zeigt einen deutlich stärkeren Ausfall von $+46\%$ nach 7 Tagen zulasten einer tendenziell niedrigeren Dichte im Falle der O_3 Prozessierung, der ebenfalls nach der Umstellung auf $85^\circ\text{C}/85\%rF$ einen stärkeren Einfluss atmosphärischer Einflüsse darlegt. Doch auch die Verkapselung mit 200 nm SnO_x (H_2O) führt zu einem Ausfall von ungefähr $+13\%$ oberhalb der NL-Referenz (prozessiert bei 80°C), der nach der Umstellung auf $85^\circ\text{C}/85\%rF$ stärker ansteigt. Eine mechanische Vorbehandlung der SnO_x (H_2O) Barriere zeigt bereits zum ersten Messzeitpunkt nach einem Tag eine Verschiebung der Ausfall-Wahrscheinlichkeit um $+35\%$, die anschließend zeitlich parallel zum unbehandelten System verläuft. Die konstante Differenz zeigt dabei, dass sich die intrinsischen Schichteigenschaften durch die mechanische Vorbehandlung nicht ändern. Es werden durch das Klebeband

lediglich Verunreinigungen in Form von Partikeln unmittelbar gelöst und Permeationspfade in Form von Mikrorissen erzeugt.

Bei dem Ersatz von ITO-Elektroden in optoelektronischen Halbleiterbauelementen durch SnO_x als transparente leitfähige Gasdiffusionsbarriere muss die Schichtdicke des SnO_x zugunsten optischer Eigenschaften angepasst werden. Beispielhaft seien an dieser Stelle bereits die organischen Solarzellen in Abbildung 5.11 genannt, bei denen das verwendete SnO_x dünner als 200 nm ist. Abbildung 5.4 (a) zeigt für SnO_x (O₃, 150 °C) die Abhängigkeit der Wasserdampftransmissionsrate von der Barrierendicke bei einer Atmosphäre von 70 °C/70 %rF. So nimmt die WVTR von $9 \times 10^{-6} \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ für 200 nm SnO_x auf $1 \times 10^{-4} \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ für 75 nm Barrierendicke zu. Diese liegt dabei mit $6 \times 10^{-5} \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ bei 110 nm SnO_x (O₃, 150 °C) ähnlich zu $8 \times 10^{-5} \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ für 100 nm Al₂O₃/TiO₂ NL (elektrisch isolierende Verkapselung, Prozesstemperatur 80 °C, siehe Kapitel 4 Abbildung 4.2 (b)). Nach einer Abschätzung gemäß Gleichung 2.16 sollte die WVTR für 2x75 nm SnO_x unterhalb der für 110 nm SnO_x und oberhalb der für 200 nm SnO_x liegen, was mit $5 \times 10^{-5} \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ erfüllt wird. Dagegen liegen die abgeschätzten Wasserdampftransmissionsraten für 2x110 nm SnO_x ($3 \times 10^{-5} \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$) bzw. 4x75 nm SnO_x ($2,5 \times 10^{-5} \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$) nicht unterhalb der von 200 nm SnO_x. Somit ist die WVTR dünnerer Schichten höher als erwartet, wenn man von der 200 nm Schicht per Laminate-Theorie auf dünnere Schichten zurückrechnen würde. Dies verdeutlicht, dass die für dicke Schichten niedrige Defektdichte nicht der von dünneren Barrieren entspricht (Vergleich auch Abbildung 4.2 (b)).

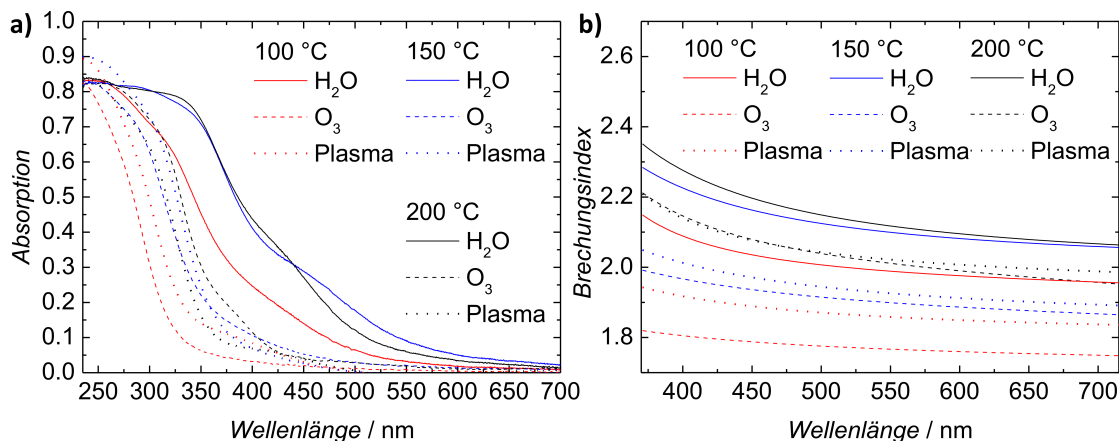


Abbildung 5.5: (a) Absorptionsmessungen an 200 nm SnO_x für verschiedene Prozesstemperaturen und Oxidantien. (b) Brechungsindex von SnO_x für verschiedene Prozesstemperaturen und Oxidantien. Veröffentlicht in [158].

In Abbildung 5.5 (a) sind die an 200 nm SnO_x auf Quarzglas gemessenen Absorptionsspektren dargestellt. Mittels Tauc-Plot wurden die Bandlückenenergien E_g für einen direkten Bandübergang bei SnO_x berechnet und sind in Tabelle 5.3 dargestellt. Bei H₂O basierten SnO_x Prozessen nimmt die Bandlücke von 3,8 eV bei 100 °C auf 3,19 eV bei 150 °C deutlich ab und bleibt anschließend mit 3,21 eV für 200 °C nahezu konstant. Im niedrigen Sauerstoff zu Zinn Verhältnis erkennbare Sauerstoff-Fehlstellen führen zu niedrigen Bandlückenenergien [173, 174], welche unterhalb von 3,6 eV für Volumen-SnO₂ und oberhalb von 2,5 – 3 eV für reines SnO liegen.[152, 154] So berichten Li et al. von einer theoretischen Abnahme der Bandlückenenergie um bis zu 0,6 eV durch Sauerstoff-Fehlstellen.[158, 175] Ebenso resultieren hieraus unscharfe Bandkanten für SnO_x (H₂O) und daher eine hohe Absorption im sichtbaren Spektralbereich für Wellenlängen bis zu 620 nm (siehe Abbildung 5.5 (a)). Im Anhang in Abbildung C.3 (d) ist die darauf basierende Gelbfärbung der SnO_x Schichten aus H₂O ab Prozesstemperaturen ≥ 150 °C deutlich zu erkennen. Die durchschnittliche Transmission sinkt dabei von ca. 78 % für SnO_x (H₂O, 100 °C) auf ca. 69 % für SnO_x (H₂O, 200 °C) im Wellenlängenbereich von 350 bis 800 nm. Dennoch zeigt die Herstellung von SnO_x mit H₂O Oxidans trotz einer im Vergleich zum Volumen-SnO₂ relativ niedrigen Massendichte von ca. 75 bis 80 % einen im Vergleich zum Volumen-SnO₂ ($n=2,08$) hohen Brechungsindex von $n=1,99$ (100 °C) bis 2,12 (200 °C) bei einer Wellenlänge von 550 nm (siehe Abbildung 5.5 (b) und Tabelle 5.3).[176] Dies kann aus enthaltenen Anteilen von SnO ($n=2,4$) resultieren [174], die entsprechend der oben erwähnten Sauerstoffdefizite ebenfalls die Bandlückenenergie des SnO_x (H₂O) verringern.[152] Eine zur Herstellung mit H₂O ähnliche Temperaturabhän-

200 nm SnO _x	H ₂ O			O ₃			Plasma		
$T / ^\circ\text{C}$	100	150	200	100	150	200	100	150	200
n (550 nm)	1,99	2,10	2,12	1,76	1,90	2,01	1,86	1,93	2,02
E_g / eV	3,80	3,19	3,21	4,23	3,88	3,67	3,91	3,63	3,71
$T_{av} / \%$	78	67	69	89	84	80	86	83	81

Tabelle 5.3: Brechungsindex n bei $\lambda = 550$ nm, Bandlückenenergie E_g sowie durchschnittliche Transmission T_{av} im Wellenlängenbereich von 350 bis 800 nm in Abhängigkeit unterschiedlicher Parameter für den SnO_x Herstellungsprozess. Veröffentlicht in [158].

gigkeit der Bandlückenenergie lässt sich bei der Verwendung des Ar/O₂ Plasmaoxidans erkennen: Hier nimmt die Bandlücke von 3,91 eV bei 100 °C auf 3,63 eV bei 150 °C ebenfalls ab, wenn auch aufgrund des höheren Sauerstoff zu Zinn Verhältnisses nicht so stark. Zu Temperaturen von 200 °C liegt die Bandlücke mit 3,71 eV

auf einem konstanten Plateau (Tabelle 5.3). Für den O₃ Oxidans nimmt die Bandlücke dagegen von 4,23 eV bei 100 °C auf 3,88 eV bei 150 °C und anschließend weiter auf 3,67 eV für 200 °C ab. Somit liegt E_g von plasmaprozessierten SnO_x Schichten bei 100 °C ähnlich zu SnO_x (H₂O), gleicht bei höheren Temperaturen ≥ 150 °C dagegen der Bandlückenenergie von SnO_x (O₃) und liegt insgesamt mit allen O₃ Prozessen oberhalb von 3,6 eV, was für SnO₂ berichtet wurde.[152, 154] Bei geringeren Prozesstemperaturen kann eine höhere Bandlückenenergie in Auswirkungen von Quanteneffekten aufgrund kleiner Kristallite in der Größenordnung des exzitonen Bohrerradius (2,7 nm in SnO₂) gebracht werden.[89, 158, 173] Derartige Kristallite sind bei der Untersuchung mittels Röntgendiffraktometrie nicht detektierbar, sodass XRD-Messungen der 200 nm ALD-SnO_x Schichten erwartungsgemäß wie bereits in der Literatur berichtet lediglich das Signal einer amorphen Schicht und des Glassubstrates aufzeigen (siehe Abbildung C.4 im Anhang).[89] Im Rückblick auf höhere Wasserdampftransmissionsraten bei niedrigeren Prozesstemperaturen, wie diese insbesondere bei der Herstellung mit O₃ auftreten, führen derartige nanokristalline Strukturen zu Korngrenzen und somit Permeationspfaden für H₂O Moleküle. Die Brechungsindizes (Abbildung 5.5 (b) und Tabelle 5.3) von SnO_x (O₃) sowie SnO_x (Plasma) liegen bei Temperaturen von 200 °C mit $n=2,01$ zu $n=2,02$ sowie bei 150 °C mit $n=1,90$ zu $n=1,93$ bei einer Wellenlänge von 550 nm sehr ähnlich. Abbildung C.3 (c) im Anhang zeigt, dass der Brechungsindex mit in der Literatur berichteten Werten übereinstimmt.[90, 156, 171] Ein Anstieg des Brechungsindex korreliert dabei mit einer zunehmende Dichte der Schicht (Vergleich Tabelle 5.2): Bei abnehmender Prozesstemperatur auf 100 °C reduziert sich der Brechungsindex im Falle des O₃ Oxidans im Vergleich zur Verwendung des Plasma-Oxidans stärker, was übereinstimmend mit der Dichte ist. Für höhere Prozesstemperaturen nehmen bereits nachgewiesene Dimethylamin-Reste ab, wodurch die Brechungsindizes sowie Dichten der SnO_x Schichten zunehmen. Der Verlauf der Absorption zeigt für die Herstellung mit O₃ sowie Ar/O₂ Plasma Oxidans (in Abbildung 5.5 (a)) im Vergleich zu SnO_x (H₂O) eine deutliche Verschiebung zu kleineren Wellenlängen. Hieraus resultiert eine durchschnittliche Transmission im sichtbaren Spektralbereich von 350 bis 800 nm von über 80 % bis 89 %, was SnO_x aus O₃ sowie Ar/O₂ Plasma in Kombination mit der hohen Leitfähigkeit sowie der Eigenschaften einer ausreichenden Gasdiffusionsbarriere für die Verwendung in optoelektronischen Bauelementen prädestiniert. Abbildung C.3 (d) im Anhang zeigt dies ebenfalls im direkten optischen Vergleich der SnO_x (O₃) mit SnO_x (H₂O) Schichten.

Für die Anwendung von SnO_x als transparente leitfähige Gasdiffusionsbarriere in flexiblen Bauelementen sind neben der Abscheidung auf Kunststoffen anschließende mechanische Biegungen des Substrates und deren Auswirkungen auf die Elektro-

de von Interesse. Zur Untersuchung werden 110 nm SnO_x (O_3 , 150°C) mit einer charakteristischen WVTR von $6 \times 10^{-5} \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ bei $70^\circ\text{C}/70\%rF$ und initialen spezifischen Leitfähigkeit von ca. $\sigma=2 \text{ Scm}^{-1}$ auf $125 \mu\text{m}$ dicken PEN (Polyethylen-naphthalat) Substraten abgeschieden. Anschließend wird das Substrat in definierten Biegeradien kontrolliert verformt und die Änderung der spezifischen Leitfähigkeit des SnO_x vermessen. Abbildung 5.6 (a) zeigt die normierte spezifische Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Biegeradius r . Während sich für Radien $\geq 20 \text{ mm}$ keine Änderung in der Leitfähigkeit feststellen lässt, nimmt diese daraufhin aufgrund von ersten Rissbildungen in der SnO_x Schicht ab. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die SnO_x Schicht für Biegeradien oberhalb von $r=20 \text{ mm}$ eine hinreichende Gasdiffusionsbarriere darstellt. Bei einer Verkleinerung des Biegeradius auf 5 mm lässt sich noch eine spezifische Leitfähigkeit von 37% des Initialwertes feststellen, bevor eine Abnahme um eine Größenordnung auf $3,6\%$ für $r=3 \text{ mm}$ erfolgt. Wie in Abbildung 5.6 (b) dargestellt, zeigen sich mittels Rasterelektronenmikroskop deutliche Rissbildungen nach der Biegung auf $r=3 \text{ mm}$. Für einen kritischen Biegeradius von $r_{\text{krit}}=5 \text{ mm}$ ergibt sich eine kritische Dehnbarkeitsgrenze von $1,2\%$, was mit Berichten für andere Metalloxidfilme übereinstimmt.[117]

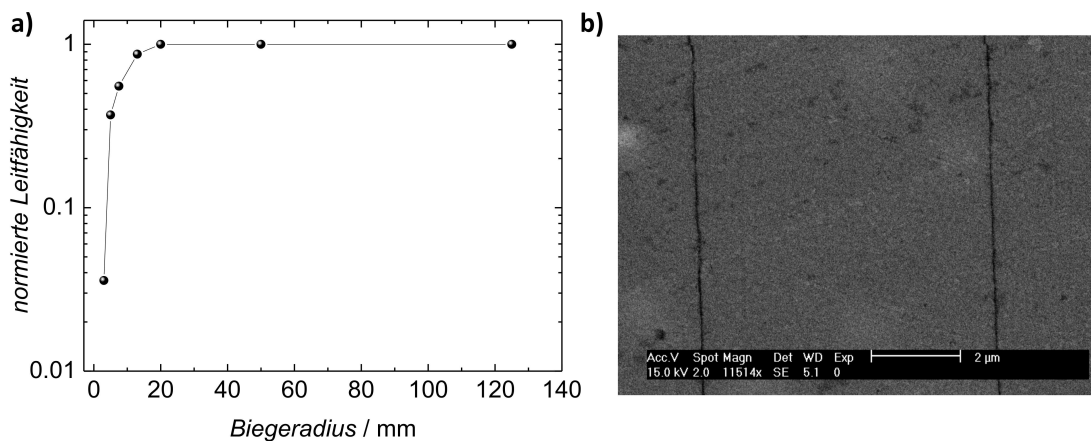


Abbildung 5.6: (a) Normierte elektrische spezifische Leitfähigkeit für auf $125 \mu\text{m}$ PEN-Substrat abgeschiedenes 110 nm SnO_x (O_3 , 150°C) bei entsprechender Biegung mit Biegeradius r . (b) Die REM-Aufnahme bei $r=3 \text{ mm}$ zeigt die Unterbrechung von leitfähigen Pfaden im SnO_x durch entstandene Risse. Veröffentlicht in [158].

5.2 Kombination von SnO_x mit Metallstrukturen

Da die spezifische Leitfähigkeit transparenter leitfähiger Gasdiffusionsbarrieren auf Basis von SnO_x mit $3 \times 10^2 \text{ Scm}^{-1}$ noch unterhalb der Anforderung an TCO-Elektroden mit $\sigma \geq 10^3 \text{ Scm}^{-1}$ liegt, soll im Folgenden die ergänzende Verwendung von Dünnschichtmetallfilmen untersucht werden.

5.2.1 SnO_x mit Dünnschichtmetallfilmen

Für die Steigerung der Leitfähigkeit der transparenten Gasdiffusionsbarrieren als Elektrode ist eine Kombination von SnO_x mit ultradünnen Metallschichten ($< 10 \text{ nm}$) denkbar. Der Einsatz von Dünnschichtmetallfilmen zur Realisierung von leitfähigen transparenten Elektroden erscheint dabei insbesondere effizient und kostengünstig.[20, 22, 177–179] Im Folgenden soll die Kombination von Silber sowie Kupfer Dünnschichtmetallfilmen mit ALD-prozessiertem SnO_x realisiert und charakterisiert werden. Hierzu werden 7 nm dicke Ag- sowie Cu-Schichten mittels RF-Sputterprozess auf SnO_x , Silizium-Wafern mit nativer Oxidschicht sowie Glassubstraten abgeschieden. Abbildung 5.7 (a) zeigt die Aufnahme einer mit 7 nm über der Perkolationschwelle liegenden und somit geschlossenen Kupferschicht mittels Rasterelektronenmikroskop nach dem Herstellungsprozess. Der gemessene Flächenwiderstand liegt bei ca. $20 \Omega \text{sq}^{-1}$ ($\cong \sigma_{\text{Cu}} \geq 7 \times 10^4 \text{ Scm}^{-1}$) mit einer durchschnittlichen Transmission im sichtbaren Spektralbereich von $T_{av} \approx 63 \%$. Im Vergleich dazu liegt der Flächenwiderstand für 7 nm gesputtertes Silber bei $\leq 9 \Omega \text{sq}^{-1}$ ($\cong \sigma_{\text{Ag}} \geq 1,6 \times 10^5 \text{ Scm}^{-1}$) mit einer durchschnittlichen Transmission von $T_{av} \approx 59 \%$. Der Transmissionsverlust resultiert dabei für beide Metallschichtsysteme durch Reflektions- sowie Absorptionseffekte. Abbildung 5.7 (b) zeigt im Falle von 7 nm Kupfer exemplarisch, wie die Ausbildung von Inselstrukturen und eine zusätzliche Degradation des Kupfers zu $\text{Cu}(\text{OH})_2$ bzw. CuO nach nur 6 min in $85^\circ\text{C}/85\% \text{rF}$ die Morphologie dünner Metall-Filme beeinflussen.[180, 181] Im Falle von Silber kann bei derartigen atmosphärischen Einflüssen die Ausbildung von Silberclustern mittels REM beobachtet werden (siehe Abbildung 5.8 (a)), die die Anzahl von leitfähigen Pfaden stark vermindern. So sind in Abbildung 5.7 (d) die normierten spezifischen Leitfähigkeit der 7 nm Cu-/Ag-Metallschichten über der Zeit in $85^\circ\text{C}/85\% \text{rF}$ aufgetragen. Während die normierte Leitfähigkeit für Silber bereits innerhalb der ersten Minute auf 6% abnimmt, erfolgt innerhalb von 6 Minuten eine Abnahme um drei und für Kupfer sogar um acht Größenordnungen.

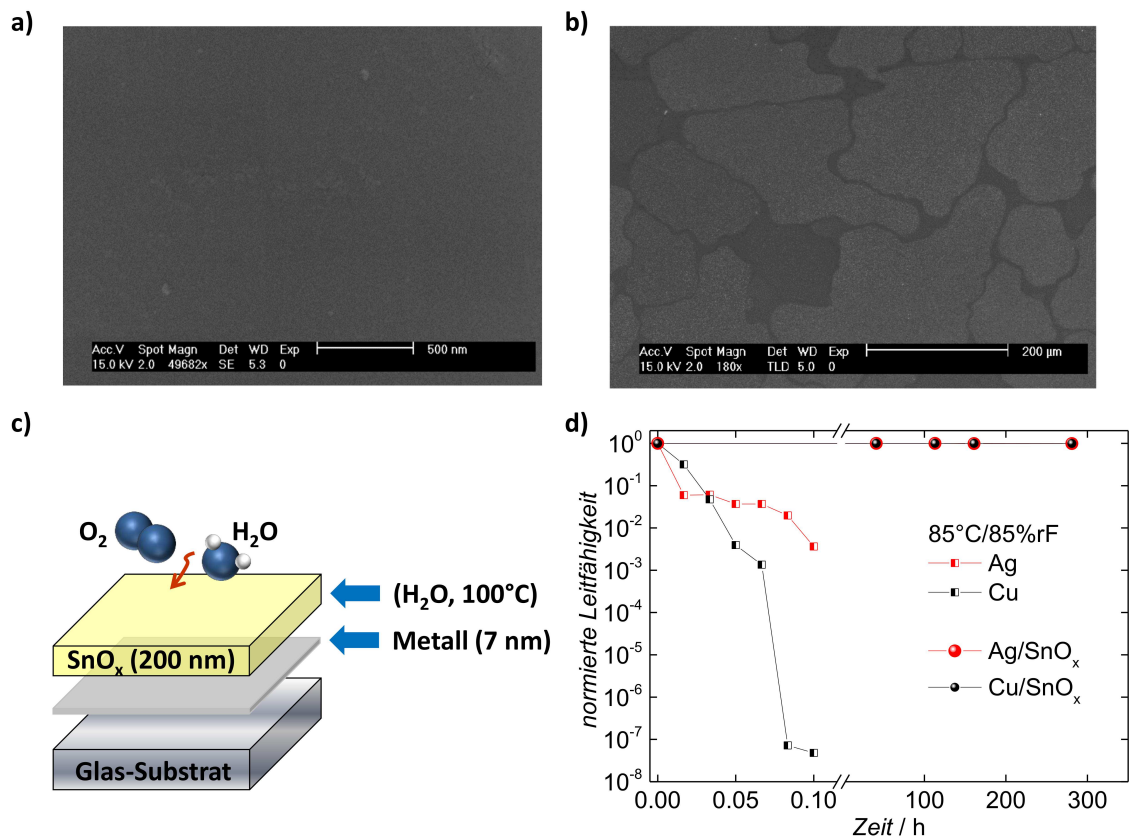


Abbildung 5.7: (a) REM-Aufnahme einer 7 nm gesputterten Kupferschicht nach dem Abscheidungsprozess. (b) REM-Aufnahme einer 7 nm gesputterten Kupferschicht nach der Lagerung für 6 min in 85 °C/85 %rF. (c) Verkapselung sensitiver Dünnschichtmetallfilme durch SnO_x (H₂O, 100 °C) als transparente leitfähige Gasdiffusionsbarriere. (d) Zeitlicher Verlauf der normierten spezifischen Leitfähigkeiten für unverkapselte 7 nm Kupfer- bzw. Silbermetallfilme sowie mit 200 nm SnO_x (H₂O, 100 °C) Verkapselung unter Bedingungen von 85 °C/85 %rF. Veröffentlicht in [158]. Betreute Diplomarbeit [169].

Zum Schutz vor atmosphärischen Einflüssen wurden die Cu-/Ag-Metallschichten mit SnO_x verkapselt (siehe Abbildung 5.7 (c)). Im Gegensatz zu einer Verkapselung mit Al₂O₃ oder TiO₂ bleibt die Metallschicht dabei elektrisch kontaktierbar. Es zeigt sich, dass für die Kombination von Dünnschichtmetallfilm und ALD-Schicht ein H₂O basierter ALD-Prozess notwendig ist. Insbesondere für Silber ist die Reaktion mit Ozon bekannt [182], sodass aufgrund der Wechselwirkung der gemessene Flächenwiderstand des Silbers um mehrere Größenordnungen ansteigt. Ein ähnliches Verhalten findet man im Fall von Kupfer. Die Verwendung von H₂O als Oxidans führt zu

keiner nachweisbaren Beeinträchtigung der Leitfähigkeit und Morphologie (5.8 (b)), solange die Prozesstemperatur $\leq 100^\circ\text{C}$ beträgt. Oberhalb von 100°C lässt sich ei-

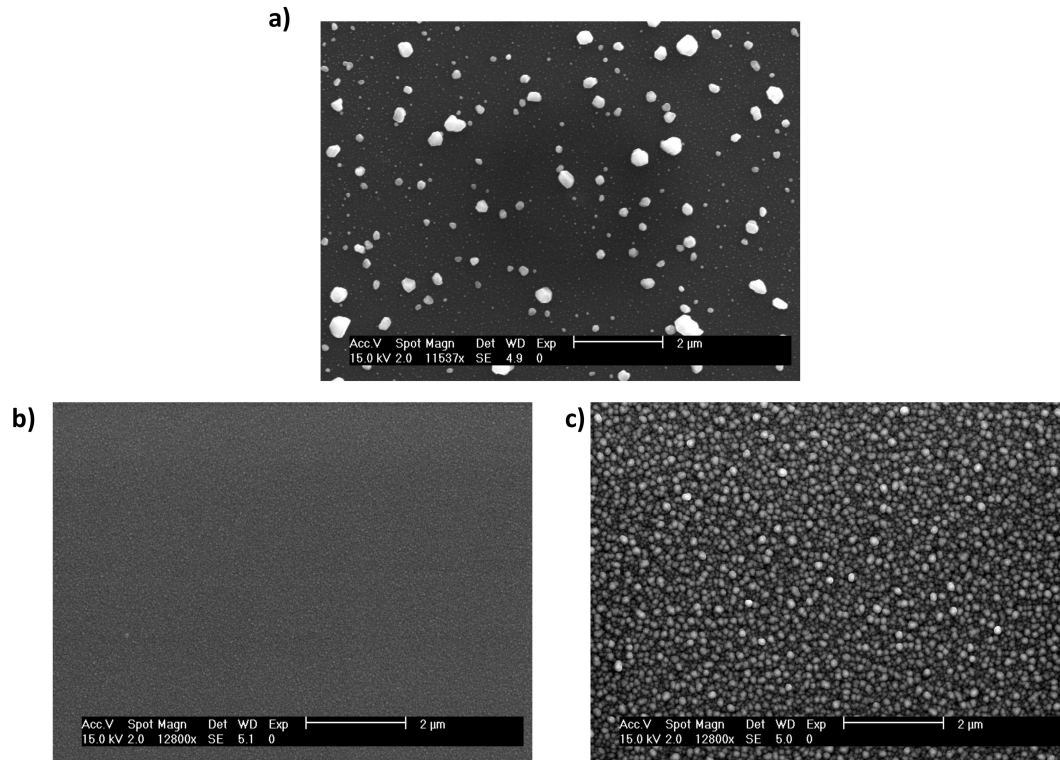


Abbildung 5.8: (a) REM-Aufnahme einer 7 nm gesputterten Silberschicht nach der Lagerung für 6 min in $85^\circ\text{C}/85\%rF$. Weiße Bereiche zeigen entstandene Silbercluster. (b) 7 nm Silberschicht nach Verkapselung mit SnO_x (H_2O , $T \leq 100^\circ\text{C}$). (c) 7 nm Silberschicht nach Verkapselung mit SnO_x (H_2O , $T = 150^\circ\text{C}$).

ne temperaturbedingte Veränderung der Morphologie der Metall-Filme feststellen, die somit ebenfalls zur unerwünschten Verringerung der Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen führt. Abbildung 5.8 (c) zeigt eine mit SnO_x (H_2O , $T = 150^\circ\text{C}$) verkapselte Silberschicht, bei der im Vergleich zu (b) bereits deutlich die Entstehung von Silberclustern erkennbar ist. In Gegenüberstellung zu Abbildung 5.8 (a) sind die beschichteten Cluster jedoch kleiner, da keine atmosphärischen Einflüssen vorlagen und während der morphologischen Änderung im ALD Prozess bereits eine Beschichtung durch die TCGDB erfolgte. Insgesamt zeigt sich, dass eine Vorverkapselung der 7 nm Metall-Filme mit lediglich 25 nm SnO_x (H_2O , 100°C) geeignet ist, um anschließende Degradationseffekte aufgrund des ALD Prozesses zu unterbinden. So kann anschließend eine Schichtdeposition mit O_3 Oxidans oder auch Ar/O_2 Plasma sowie

auch eine Steigerung der Prozesstemperatur ohne negative Auswirkungen auf die Leitfähigkeit der Metallschicht durchgeführt und somit der für TCO-Elektroden erforderliche Wert von $\sigma_{\min} \sim 10^3 \text{ Scm}^{-1}$ mit $\sigma \sim 10^5 \text{ Scm}^{-1}$ übertroffen werden. Wie in Abbildung 5.7 (c) dargestellt wurden die sensitiven Metall-Filme mit 200 nm SnO_x (H_2O , 100°C) verkapselt und atmosphärischen Bedingungen von $85^\circ\text{C}/85\%rF$ ausgesetzt. Abbildung 5.7 (d) zeigt den zeitlichen Verlauf der normierten spezifischen Leitfähigkeit verkapselter Metallschichten: Im Vergleich zur Degradation unverkapselter Metall-Filme lässt sich durch die Verkapselung auch nach 300 h keine Änderung der Leitfähigkeit feststellen. Somit ergibt die Kombination von Metallfilm und SnO_x als TCGDB eine Symbiose hinsichtlich Leitfähigkeit und Langzeitstabilität der Elektrode.

Die Transmission im sichtbaren Spektralbereich liegt im Falle reiner 7 nm Kupferschichten bzw. reiner 7 nm Silberschichten bei $T_{av} < 80\%$. Mittels Reflektionsanpassung soll eine Optimierung der Schichtdicken zusätzlicher SnO_x Barrieren hinsichtlich einer maximalen Transmission bei einer Wellenlänge von 550 bis 650 nm erfolgen. Die Reflektionsanpassung wird dabei mittels Transfermatrixrechnung unter Kenntnis der Brechungsindizes mit Hilfe des Programms *Setfos* realisiert (siehe auch Anpassung der Elektroden für OLEDs in Abbildung 5.10 und OPVCs in Abbildung 5.11). Die bei Dünnschichtmetallfilmen notwendige Abscheidung von SnO_x (H_2O , 100°C) würde bei Schichtdicken von 200 nm nach Tabelle 5.3 zu einer Transmission von $T_{av} = 78\% < 80\%$ führen. Jedoch besteht der Vorteil, dass bereits 25 nm SnO_x (H_2O , 100°C) als TCGDB für Dünnschichtmetallfilme ausreichend sind. Die Parameterwahl für weitere SnO_x Schichten unterhalb des Metalls oder auch oberhalb der 25 nm SnO_x TCGDB sind in Grenzen beliebig. Gemäß Tabelle 5.3 ist für 200 nm SnO_x Schichten auf Basis von O_3 oder Ar/O_2 Plasma Prozessen unabhängig von der Prozesstemperatur eine Transmission von $T_{av} > 80\%$ im sichtbaren Spektralbereich gegeben. Aufgrund der vorteilhaften Kombination von Prozesstemperatur, Leitfähigkeit, Barrierenwirkung und vor allem optischer Transmission ($T_{av} = 84\%$) wird SnO_x (O_3 , 150°C) ausgewählt. Der hierfür optimierte Stapelaufbau einer transparenten leitfähigen Elektrode auf Basis einer $\text{SnO}_x/\text{Ag}/\text{SnO}_x$ Struktur zur Erreichung eines Reflektionsminimums zwischen 550 und 650 nm ist in Abbildung 5.9 (a) dargestellt. Dieser besteht aus einer 75 nm SnO_x (O_3 , 150°C) Schicht mit anschließend aufgebrachtem 7 nm Metallfilm. Dieser wird durch eine 25 nm SnO_x (H_2O , 100°C) als erste TCGDB vor der Abscheidung der zweiten TCGDB (25 nm SnO_x (O_3 , 150°C)) geschützt. Im Falle eines implementierten Silberfilms ergibt sich wie in Abbildung 5.9 (c) dargestellt eine durchschnittliche Transmission von $T_{av} = 82\%$ (blau). Diese liegt deutlich oberhalb der Transmission für reine Silberfilme (59%) und erfüllt die Forderung von $T_{av} \geq 80\%$. Die Transmission der angepassten $\text{SnO}_x/\text{Ag}/\text{SnO}_x$ Elektrode ist

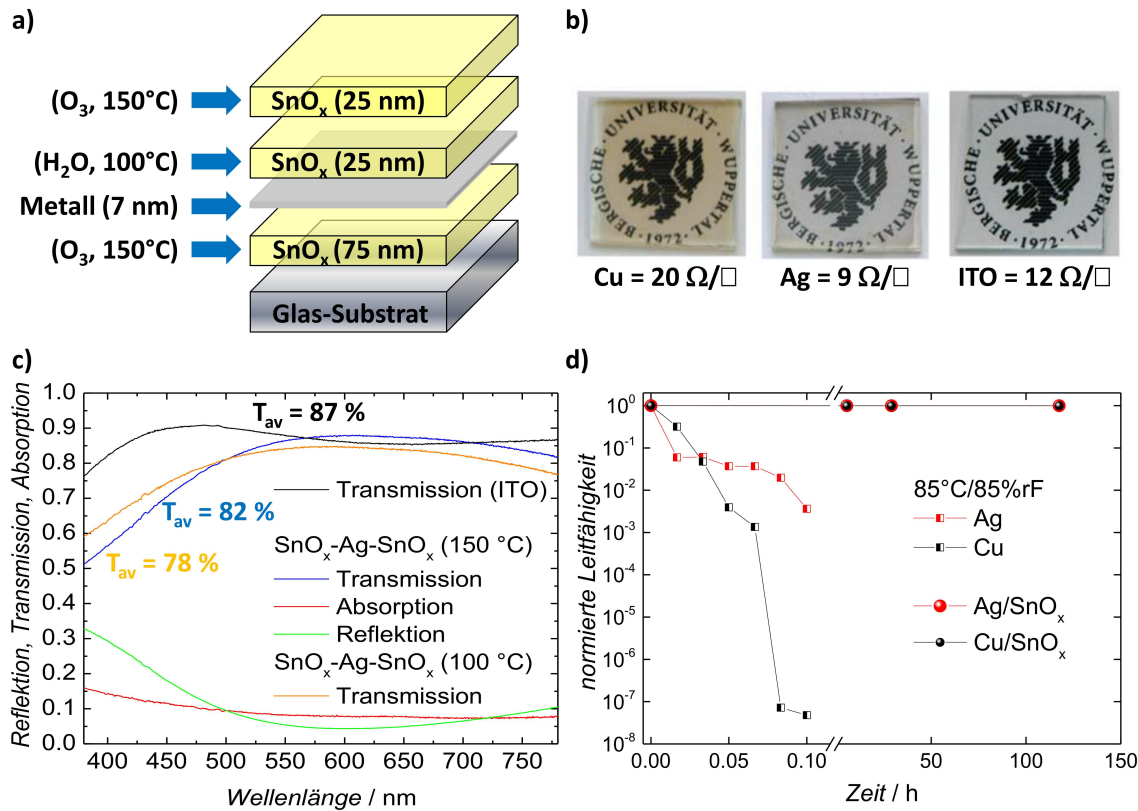


Abbildung 5.9: (a) Für eine Wellenlänge von 550 bis 650 nm Reflektions-angepasste Elektrode bestehend aus Dünnschichtmetallfilm und SnO_x TCGDBs. (b) Reflektionsangepasste Elektroden auf Basis von Kupfer- bzw. Silbermetallfilmen mit entsprechenden Flächenwiderständen im Vergleich zu einer ITO-Referenz. (c) Optische Transmission, Absorption sowie Reflektion für eine SnO_x/Ag/SnO_x Elektrode im Vergleich zur ITO-Referenz. Das Reflektionsminimum zwischen 550 und 650 nm resultiert aus entsprechender Elektrodenanpassung. (d) Zeitlicher Verlauf der normierten spezifischen Leitfähigkeiten für unverkapselte 7 nm Kupfer- bzw. Silbermetallfilme sowie der optimierten SnO_x/Metall/SnO_x Elektroden unter Bedingungen von 85 °C/85 %rF. Veröffentlicht in [158].

dabei vergleichbar mit der Transmission von 200 nm SnO_x (O₃, 150 °C) (84 %) sowie der einer ZTO/Ag/ZTO Elektrode nach Winkler et al. (82 %). [22] Insgesamt liegt die Transmission im sichtbaren Spektralbereich zwar um 5 % unterhalb der ITO-Referenz von T_{av}=87 %, kann jedoch in gewünschten Wellenlängenbereichen gezielt durch Reflektionsanpassung gesteigert werden. Abbildung 5.9 (b) zeigt neben der SnO_x/Ag/SnO_x noch die SnO_x/Cu/SnO_x Elektrode sowie die ITO-Referenz. Die

ermittelten Flächenwiderstände liegen mit $9 \Omega\text{sq}^{-1}$ im Falle von Silber und $20 \Omega\text{sq}^{-1}$ für Kupfer identisch zu unbehandelten Dünnschichtmetallfilmen und im Bereich der ITO-Referenz mit $12 \Omega\text{sq}^{-1}$. Vergleichbare Ergebnisse konnten ebenso mit Elektroden realisiert werden, bei denen eine Reduzierung der Prozesstemperaturen in den O_3 Prozessen auf 100°C erfolgte ($T_{av}=78\%$, (orange) in Abbildung 5.9 (c)).

Aufgrund des Zusammenhangs aus Abbildung 5.4 (a), dass die Barriereneigenschaft in direkter Weise von der SnO_x Dicke abhängt, soll die Stabilität der hinsichtlich optischer Transmission optimierten Elektrode untersucht werden. Im Vergleich zu Abbildung 5.7 (d) ist die TCGDB von 200 nm SnO_x (H_2O , 100°C) auf 50 nm SnO_x bestehend aus 25 nm SnO_x (H_2O , 100°C) und 25 nm SnO_x (O_3 , 150°C) reduziert. Abbildung 5.9 (d) zeigt den Verlauf der normierten spezifischen Leitfähigkeiten der optimierten $\text{SnO}_x/\text{Metall}/\text{SnO}_x$ Elektroden zusammen mit denen der unverkapselten 7 nm Metall-Filme. Vergleichbar zu Abbildung 5.7 (d) zeigt sich für die optimierten Elektroden eine Leitfähigkeit von über 99% des jeweiligen Initialwertes nach einer Zeit von über 100 h in atmosphärischen Bedingungen von $85^\circ\text{C}/85\%rF$ und somit, dass eine ausreichende Verkapselung mittels kombinierter 50 nm SnO_x TCGDB gegeben ist. In einem Szenario, bei dem die Abscheidung der optimierten Elektrode auf einem Foliensubstrat erfolgt, ist der 7 nm Metallfilm vollständig durch die untere SnO_x TCGDB sowie obere SnO_x TCGDB mit jeweiligen Barrierendicken von $\geq 50 \text{ nm}$ geschützt. Für den Einsatz der Elektrode in einem Bauelement kann die WVTR für 125 nm SnO_x Barrieren gemäß Abbildung 5.4 (a) gefolgert werden. Bestehend aus 25 nm SnO_x (H_2O , 100°C) und insgesamt 100 nm SnO_x (O_3 , 150°C) sollte die WVTR der Elektrode in vergleichbarer Größenordnung mit $6 \times 10^{-5} \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ für 110 nm SnO_x (O_3 , 150°C) bei $70^\circ\text{C}/70\%rF$ liegen.

So ergeben sich durch die Kombination von Dünnschichtmetallfilm und SnO_x transparente leitfähige Gasdiffusionsbarrieren, die aufgrund ihrer Transmissionseigenschaft im sichtbaren Spektralbereich von $T_{av}=82\%$, ihrer Flächenwiderstände von $9 \Omega\text{sq}^{-1}$, ihrer hohen Stabilität unter atmosphärischen Bedingungen sowie abschätzbaren Permeationsrate von $6 \times 10^{-5} \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ in $70^\circ\text{C}/70\%rF$ hervorragend für den Einsatz als Elektrode in optoelektronischen Bauelementen geeignet sind. Während ITO als TCO für den Einsatz als transparente leitfähige Elektrode in Nachbearbeitungsprozessen Temperaturen von $>300^\circ\text{C}$ ausgesetzt wird und aufgrund einer hohen WVTR in der Größenordnung von $1 \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ mittels zusätzlicher Gasdiffusionsbarriere ergänzt werden muss [18, 22, 23], prädestinieren sich die $\text{SnO}_x/\text{Metall}/\text{SnO}_x$ TCGDBs aufgrund deutlich geringerer Prozesstemperaturen von $\leq 150^\circ\text{C}$ für den Einsatz auf flexiblen Foliensubstraten bei gleichzeitiger Wirkung als Gasdiffusionsbarriere.

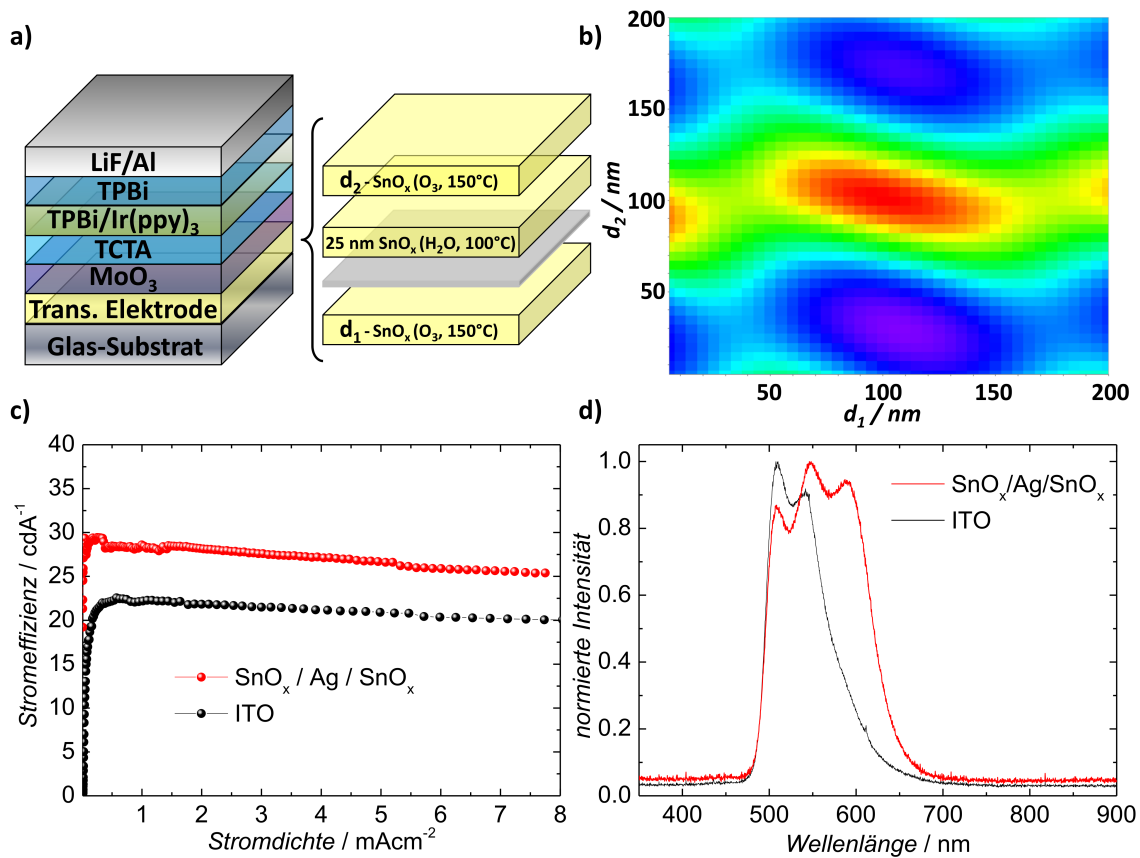


Abbildung 5.10: (a) Schematischer Aufbau des OLED-Stapels mit $\text{SnO}_x/\text{Ag}/\text{SnO}_x$ Anode. (b) Setfos-Simulation für die Bestimmung der jeweiligen SnO_x (O_3 , 150°C) Schichtdicken d_1 und d_2 in der $\text{SnO}_x/\text{Ag}/\text{SnO}_x$ Anode. Der Farbverlauf zeigt an, für welche Schichtdicken die Lichtauskopplung aus der OLED optimiert werden kann (lila = Minimum, rot = Maximum). (c) Über der Stromdichte (mAcm^{-2}) gemessene Stromeffizienz (cdA^{-1}) für OLEDs mit $\text{SnO}_x/\text{Ag}/\text{SnO}_x$ als auch ITO-Anode. (d) Der Vergleich der Emissionsspektren zeigt den Einfluss des durch die Anode modifizierten OLED-Stapels als Mikroresonator. Veröffentlicht in [158].

Im nächsten Schritt soll die Anwendung einer TCGDB-Elektrode auf Basis einer $\text{SnO}_x/\text{Ag}/\text{SnO}_x$ Struktur in einem optoelektronischen Bauelement in Form einer organische Leuchtdiode (OLED) realisiert werden. Abbildung 5.10 (a) veranschaulicht den Aufbau der OLEDs. Die transparente Anode auf Basis der $\text{SnO}_x/\text{Ag}/\text{SnO}_x$ Struktur beruht dabei auf der schematischen Darstellung in Abbildung 5.9 (a), für die die einzelnen Schichtdicken d_1 und d_2 der SnO_x (O_3 , 150°C) TCGDBs auf die Lichtauskopplung aus der OLED optimiert wurden. Wie in Abbildung 5.10 (b) zu erkennen, liegt für Schichtdicken von jeweils 110 nm SnO_x (O_3 , 150°C) eine ma-

ximale Lichtauskopplung vor. Aus der Leitfähigkeit des SnO_x in Tabelle 5.1 kann senkrecht zur Schicht ein maximaler Spannungsabfall von 10^{-3} V über dem SnO_x abgeschätzt werden.[2] Abbildung 5.10 (c) zeigt, dass die über der Stromdichte (mAcm^{-2}) gemessene leuchtdichteabhängige Stromeffizienz (cdA^{-1}) im Falle der $\text{SnO}_x/\text{Ag}/\text{SnO}_x$ Anode um $+6 \text{ cdA}^{-1}$ über der ITO-Referenz liegt. Diese Steigerung erfolgt dabei aufgrund eines veränderten Mikroresonators (engl. *Microcavity Effects*) im OLED-Stapel [38], der Lichtemissionen im Bereich von 530 nm bis 700 nm erhöht. Wie in Abbildung 5.10 (d) dargestellt, verschiebt sich somit das Emissionsspektrum in einen Bereich größerer Augenempfindlichkeit (Maximum der $V(\lambda)$ -Kurve bei $\lambda=555$ nm).[37] Insgesamt ist die Stromeffizienz bei entsprechender Stromdichte vergleichbar mit Meyer et al..[91]

Mit der Anwendung der $\text{SnO}_x/\text{Ag}/\text{SnO}_x$ Elektrode in invertierten organischen Solarzellen soll die Funktionalität der transparenten leitfähigen Gasdiffusionsbarriere in einem weiteren optoelektronischen Bauelement verifiziert werden. Abbildung 5.11 (a) zeigt den invertierten Stapelaufbau mit $\text{SnO}_x/\text{Ag}/\text{SnO}_x$ Struktur als transparente Elektrode. Während die Herstellung der Solarzelle in Kapitel 3.1.3 beschrieben ist, veranschaulicht Abbildung 5.11 (b) die Setfos-Simulation zur Bestimmung der Schichtdicken der SnO_x (O_3 , 150°C) TCGDBs für den Einsatz in der $\text{SnO}_x/\text{Ag}/\text{SnO}_x$ Elektrode zur Optimierung der Photonenabsorption in der „Bulk Heterojunction“ (BHJ). Somit kann ein Maximum für die jeweiligen SnO_x Schichten von 35 nm und 125 nm SnO_x (O_3 , 150°C) bestimmt werden. Für die Elektronenextraktion aus der photoaktiven Schicht wurde eine zusätzliche 5 nm SnO_x (H_2O , 100°C) Schicht mit hinreichend geringer Austrittsarbeit von 4,2 bis 4,3 eV verwendet.[183] Die gemäß Kapitel A.2 aufgenommenen Stromdichte-Spannungskennlinien sind in Abbildung 5.11 (c) dargestellt und zeigen eine sehr vergleichbare Charakteristik der Bauelemente. So ergeben sich sowohl für den Einsatz einer $\text{SnO}_x/\text{Ag}/\text{SnO}_x$ Elektrode als auch für die ITO-Referenz eine Leerlaufspannung von $U_{\text{OC}}=0,89$ V sowie Kurzschlussstromdichte von $J_{\text{SC}}=10,3 \text{ mAcm}^{-2}$. Insgesamt liegt der über Gleichung 2.7 definierte Füllfaktor mit lediglich -1 % im Rahmen der Messabweichung zur ITO-Referenz. Die aus Gleichung 2.6 resultierende Effizienz ist mit 5,4 % für beide Bauteilstrukturen vergleichbar, wodurch ein verlustfreier Austausch der ITO-Schicht zu einer Indium-freien transparenten leitfähigen Elektrode gegeben ist.

Im Folgenden soll anhand organischer Solarzellen die Barrierenwirkung einer SnO_x Elektrode als transparente leitfähige Gasdiffusionsbarriere zur Steigerung der Langzeitstabilität eines organischen Halbleiterbauelements demonstriert werden. Während das Bauelement von unten durch das Glassubstrat geschützt ist, wurde als

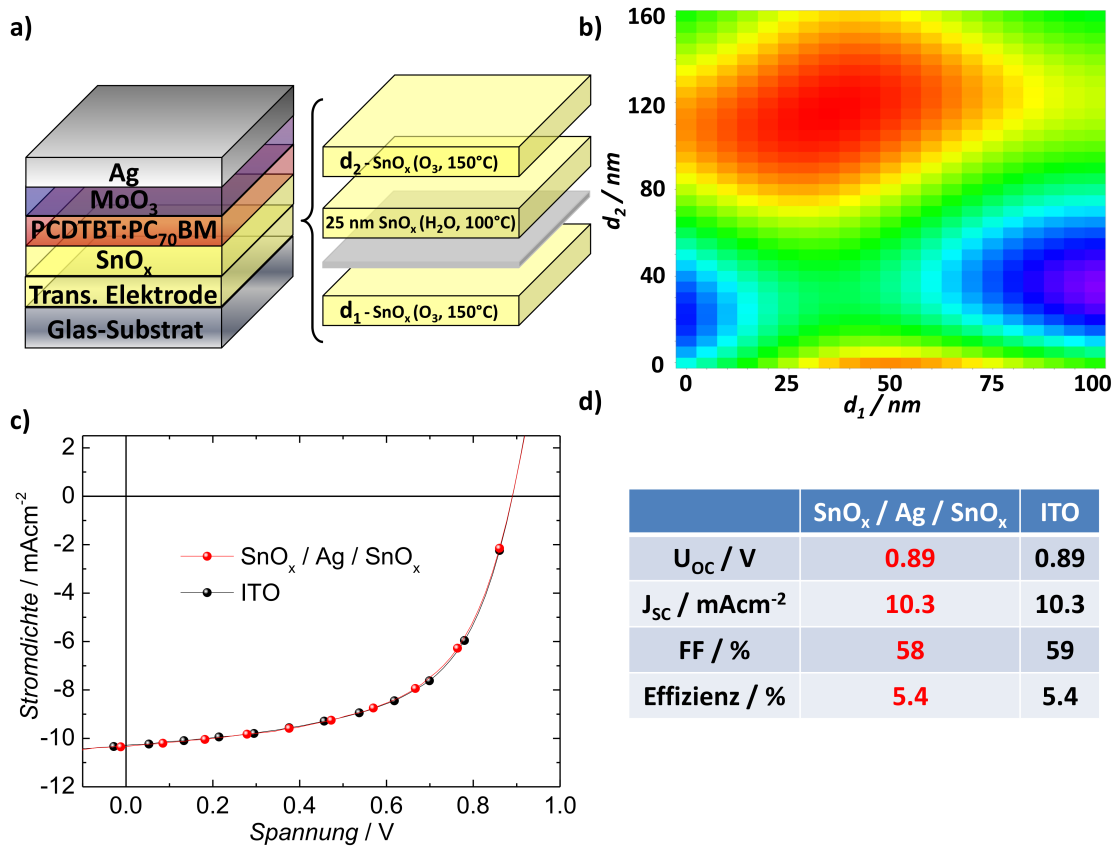


Abbildung 5.11: (a) Anwendung der $\text{SnO}_x/\text{Ag}/\text{SnO}_x$ Elektrode in einer invertierten organischen Solarzelle. (b) Setfos-Simulation der Solarzelle zur Bestimmung der SnO_x (O_3 , 150°C) Schichtdicken d_1 und d_2 der $\text{SnO}_x/\text{Ag}/\text{SnO}_x$ Elektrode. Der Farbverlauf zeigt an, für welche Schichtdicken die Photonenabsorption in der „Bulk Heterojunction“ (BHJ) optimiert werden kann (lila = Minimum, rot = Maximum). (c) Solarzellenkennlinie für Stapelaufbau mit $\text{SnO}_x/\text{Ag}/\text{SnO}_x$ und ITO-Referenz. (d) Vergleich der Leerlaufspannung, des Kurzschlussstroms, des Füllfaktors sowie der resultierenden Effizienz für beide Solarzellen-Strukturen. Veröffentlicht in [158].

Topelektrode anstelle der thermisch gedampften 100 nm Silberschicht⁸eine TCGDB auf Basis einer $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{SnO}_x$ (H_2O , 100°C) Struktur eingesetzt (Abbildung 5.12 (a) und (c)). Somit ergibt sich eine semitransparente organische Solarzelle, bei der die Elektrodenstruktur mit MoO_3 nun gleichzeitig die Funktion einer Löcherextraktionsschicht und mit SnO_x als Gasdiffusionsbarriere einnimmt. Als Referenz kommt eine $\text{MoO}_3/\text{Ag}/\text{MoO}_3$ Struktur mit thermisch gedampften MoO_3 als Topelektro-

⁸WVTR von $\sim 10^{-3} \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ nach [185].

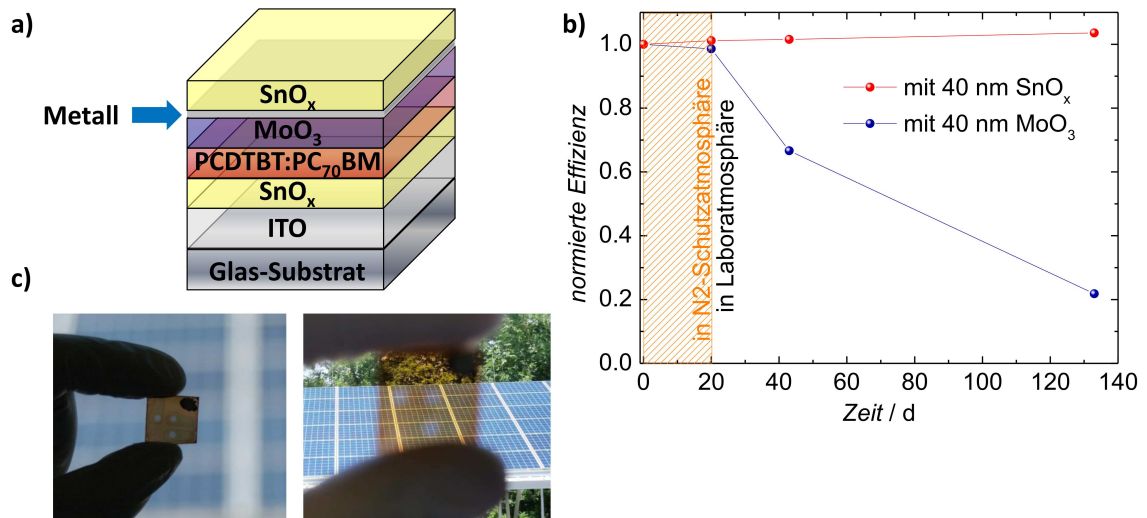


Abbildung 5.12: (a) Die MoO₃/Ag/SnO_x Struktur als Topelektrode führt zu einer verkapselten semitransparenten organischen Solarzelle. (b) Die normierte Effizienz vergleicht die Langzeitstabilität in Laboratmosphäre in Abhängigkeit der Topelektrode. (c) Fotografie dreier semitransparenter Solarzellen. Veröffentlicht in [184].

de zum Einsatz, die ebenfalls hinsichtlich einer maximalen Photonenabsorption in der Organik optimiert werden kann.[186] Durch die Simulation mittels Setfos wurden die oberen Schichten zugunsten der Photonenabsorption in der BHJ zu 40 nm MoO₃ bzw. 40 nm SnO_x (H₂O, 100 °C) bestimmt. Für die SnO_x TCGDB wird dabei gemäß Tabelle 5.2 und Gleichung 2.16 eine WVTR von $\approx 3 \times 10^{-4} \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ bei 70 °C/70 %rF errechnet. Im Hinblick auf die eingeschränkte Gültigkeit der Laminattheorie zu dünneren und defektreicheren Schichten soll dies als Abschätzung genügen. Nach der Herstellung wurden die Bauelemente für 20 Tage einer N₂ Inertgas- und anschließend der Laboratmosphäre ausgesetzt. Abbildung 5.12 (b) vergleicht die normierte Effizienz für die Bauteile mit MoO₃ sowie SnO_x Topschicht über der Zeit. Im Rahmen der Messgenauigkeit lässt sich erwartungsgemäß nach 20 Tagen in N₂ Inertgas für keine der Solarzellen eine Degradation feststellen. Dagegen zeigt der anschließende Einfluss der Laboratmosphäre bereits nach 20 Tagen eine Abnahme der Effizienz auf 67 % für die MoO₃ Topschicht, die innerhalb weiterer Tage dann auf 22 % abnimmt. Die Verwendung der 40 nm SnO_x (H₂O, 100 °C) Topelektrode verhindert die korrosiven Einflüsse des Sauerstoffs bzw. der Feuchtigkeit vollständig, sodass die Effizienz im Rahmen der Messung unverändert bleibt.

5.2.2 SnO_x mit Ag-Nanodrähten

Nanodrähte auf Silber-, Kohlenstoff- oder Kupferbasis stellen aufgrund ihrer optischen Eigenschaften, Leitfähigkeit sowie der Anwendbarkeit auf flexiblen Foliensubstraten eine Möglichkeit zur Herstellung kostengünstiger Indium-freier transparenter Elektroden dar.[187] Durch die Abscheidung aus der Flüssigphase, z.B. mittels Rotationsbeschichtung (engl. *Spin Coating*), können die Drähte dabei ohne notwendige Vakuumprozesstechnik aufgebracht werden.[188] Für eine Beschichtung der Nanodrähte zum Schutz vor äußeren Einflüssen bzw. der Verbesserung mechanischer Haftung bietet sich die ALD-Abscheidung aufgrund ihrer Fähigkeit, auch komplexe Strukturen konform zu beschichten an.[6, 189–191] So zeigten Hsu et al. bereits, dass insbesondere Kupfernanodrähte äußerst sensitiv gegenüber Feuchtigkeit sind und eine ALD-Verkapselung mit Al_2O_3 / AZO zweckmäßig ist.[192]

Mit Zilberberg et al. sind bereits Ergebnisse mit Silbernanodrähten aus Flüssigphase und anschließenden Beschichtungen des Netzwerkes mit SnO_x aus Flüssigphase (sol-gel) sowie AZO-Schichten mittels Atomlagenabscheidung publiziert. Mittels Rasterelektronenmikroskop konnte bereits gezeigt werden, dass eine unzureichende Leitfähigkeit zwischen unbeschichteten Silbernanodrähten eine flächenmäßig homogene elektrische Kontaktierung der angrenzenden Schichten verhindert und dies insbesondere für die Verwendung in Halbleiterbauelementen ungünstig ist. Dieses Problem konnte durch die Beschichtung der Silbernanodrähte durch SnO_x (sol-gel) sowie AZO-Schichten (ALD) verhindert werden.[188] Gemäß Kapitel 5.1 stellen ZnO-basierte ALD-Schichten sowie auch flüssigprozessierte Metalloxide keine Gasdiffusionsbarrieren mit geringer WVTR und hoher Stabilität gegenüber Temperatur/Feuchte dar. Aus diesem Grund sollen mittels Atomlagenabscheidung prozessierte SnO_x Schichten als transparente leitfähige Gasdiffusionsbarrieren in Kombination mit Silbernanodrahtstrukturen untersucht werden. Hierfür wird im Folgenden zunächst die Abhängigkeit der elektrischen sowie optischen Eigenschaften des unverkapselten Nanodrahtsystems in Bezug auf Prozessparameter untersucht, bevor die Verkapselung komplexer dreidimensionaler Nanodrahtgeflechte mittels ALD SnO_x erfolgt.

Für die Bestimmung der Transmission sind gemäß vorausgegangener Arbeiten mit Zilberberg et al. zwei Anteile berücksichtigt, die als Summe gemäß Gleichung 5.4 die Gesamttransmission T_{gesamt} bilden.[188]

$$T_{gesamt} = T_{spekular} + T_{diffus} \quad (5.4)$$

Hierbei ist mit $T_{spekular}$ der direkte und mit T_{diffus} der gestreute Transmissionsanteil bezeichnet. Zur Bestimmung wurden zunächst T_{gesamt} sowie $T_{spekular}$ durch Ver-

änderung des Detektor-Proben-Abstandes gemessen und T_{diffus} über die Differenz berechnet. Zum Vergleich der durchschnittlichen Transmission T_{av} im sichtbaren Spektralbereich zu vorausgegangenen Kapiteln dieser Arbeit ist mit T_{800} der Mittelwert für den Wellenlängenbereich von 350 nm bis 800 nm angegeben. Für den Vergleich mit vorausgegangenen Messungen sei zudem mit T_{900} der Mittelwert für den Wellenlängenbereich von 350 nm bis 900 nm berücksichtigt.[188]

Bei den Nanodrähten handelt es sich um Silbernanodrähte des Typs *SLV-NW-90* der Firma *Blue Nano*, die in einer Isopropanol-Suspension mit einer Konzentration von 10 mg/ml einen typischen Durchmesser von 90 nm bei einer durchschnittlichen Länge von 25 μm aufweisen.[193] Zur Abscheidung wird die Suspension zunächst aufgeschüttelt und in einem Mischungsverhältnis von 1:1 mit Isopropanol verdünnt.[188] Nach dem Abscheiden mittels Rotationsbeschichtung werden die Schichten für 5 min bei 65 °C zur Entfernung des Lösungsmittels ausgeheizt.

Abbildung 5.13 (a) zeigt den Flächenwiderstand der auf Glassubstrate aufgeschleuderten Silbernanodrähte in Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit und des Messverfahrens. Dabei ist der Flächenwiderstand antiproportional zu der räumlichen Dichteverteilung der Nanodrähte auf dem Substrat, die dabei antiproportional von der Rotationsgeschwindigkeit beeinflusst wird. Wie dem Anhang in Kapitel C.4 zu entnehmen ist, wurde die Bedeckungsdichte für eine Rotationsgeschwindigkeit von 600 Umin^{-1} zu $\approx 10^5$ Nanodrähten/ cm^2 und für 1600 Umin^{-1} zu $\approx 5 \times 10^4$ Nanodrähten/ cm^2 bestimmt. Insgesamt ergibt sich mit zunehmender Rotationsgeschwindigkeit eine lineare Zunahme von $13 \text{ m}\Omega\text{sq}^{-1}/\text{Umin}^{-1}$ unabhängig davon, ob durch den Schleuderprozess entstandene Akkumulationen von Nanodrähten am Substratrand entfernt wurden oder nicht (siehe Anhang Abbildung C.5 (c)). Dabei führt die Akkumulation am Rand bei allen Rotationsgeschwindigkeiten zu einer konstanten Reduzierung des Flächenwiderstandes um $-5 \Omega\text{sq}^{-1}$ unter Vernachlässigung der Messabweichungen. Da physikalische Randeffekte aufgeschleuderter Nanodrähte für großflächige Bauelemente vernachlässigbar sind, werden im Folgenden lediglich Proben ohne Randschicht betrachtet. Hier ergibt sich für 600 Umin^{-1} ein Flächenwiderstand von $17 \pm 2,5 \Omega\text{sq}^{-1}$, der auf $30 \pm 3,5 \Omega\text{sq}^{-1}$ für 1600 Umin^{-1} ansteigt. Der Zunahmefaktor von ca. zwei ist dabei mit der Abnahme der Bedeckungsdichte der Nanodrähte vergleichbar. Abbildung 5.13 (b) zeigt die Belegung der Substratoberfläche mit zum Teil überlagerten Nanodrähten. Abbildung 5.13 (c) gibt den Verlauf der Transmission für einen Flächenwiderstand von $16 \Omega\text{sq}^{-1}$ (bei 600 Umin^{-1}) mit einem Wert von $T_{800}=68\%$ ($T_{900}=70\%$) an. Hierbei liegt das Verhältnis von $T_{spekular}/T_{diffus}$ bei ca. 2,8 für einen spekularen Transmissionsanteil von $T_{800}=49\%$ ($T_{900}=51\%$). Bei einer Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit auf

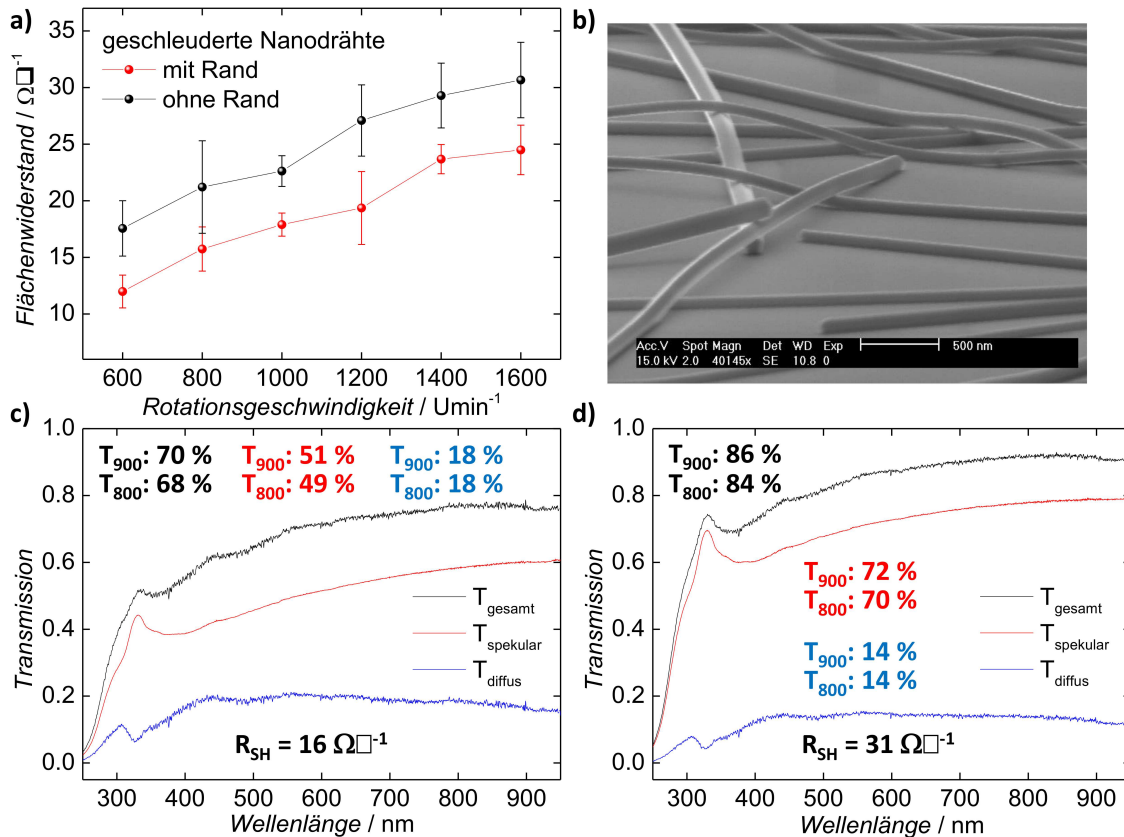


Abbildung 5.13: (a) Flächenwiderstand aufgeschleuderter Silbernanodrähte in Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit und Probennachbehandlung. (b) Aufnahme des Nanodrahtgeflechts mittels Rasterelektronenmikroskop. (c) Bestimmung der gesamten Transmission (schwarz) durch Messung der diffus gestreuten (blau) sowie direkt transmittierten (rot) spektralen Anteile. (d) Eine Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit (1600 Umin^{-1}) reduziert dabei die Dichte des Nanodrahtgeflechts, wodurch der diffus gestreute Transmissionsanteil um $\Delta T_{\text{diffus}} = -4\%$ abnimmt und der direkte Transmissionsanteil dagegen mit $\Delta T_{\text{spekular}} = +21\%$ zu einer Steigerung der Transmission um $\Delta T_{\text{gesamt}} \approx +16\%$ bei einer Verdopplung des Flächenwiderstandes führt. Betreute Diplomarbeit [169].

1600 Umin^{-1} resultiert gemäß Abbildung 5.13 (d) aus einer niedrigeren Nanodrahtdichte eine Verdopplung des Flächenwiderstand auf $31 \Omega\text{sq}^{-1}$. Gleichzeitig ist ein Anstieg der Transmission auf $T_{800} = 84\%$ ($T_{900} = 86\%$) zu verzeichnen, was oberhalb des Ergebnisses vorausgegangener Arbeiten von Zilberberg et al. mit $T_{900} = 84\%$ bei $R_{SH} = 90 \Omega\text{sq}^{-1}$ ist.[188] Durch die schnellere Rotation verschiebt sich das Verhältnis von $T_{\text{spekular}}/T_{\text{diffus}}$ zu 5,1 aufgrund einer niedrigeren Streuung an einer geringeren

Anzahl von Nanodrähten. Somit lässt sich neben dem Flächenwiderstand ebenfalls die Transmission in Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit beeinflussen und gemäß einer Anwendung anpassen. Im Vergleich mit 7 nm gesputterten Kupferschichten ($R_{SH}=20\ \Omega\text{sq}^{-1}$, $T_{800}=63\%$) aus Kapitel 5.2.1 zeigt sich, dass die Nanodrähte bei einer Rotationsgeschwindigkeit von $600\ \text{Umin}^{-1}$ hinsichtlich der Transmission sowie Leitfähigkeit vorteilhaft sind. Im Vergleich zu 7 nm gesputterten Silberschichten ($R_{SH}=9\ \Omega\text{sq}^{-1}$, $T_{800}=59\%$) besteht ebenfalls der Vorteil einer höheren Transmission, allerdings beträgt der Flächenwiderstand der Nanodrähte bei $600\ \text{Umin}^{-1}$ mit $16\ \Omega\text{sq}^{-1}$ noch fast das zweifache. Ebenso zeigt sich gemäß Abbildung 5.13 (a), dass die Streuung der Flächenwiderstände bei der Verwendung von Nanodrähten größer als bei der Prozessierung von Dünnschichtmetallfilmen und somit nachteilig ist.

Analog zu den Auswirkungen atmosphärischer Einflüsse auf Dünnschichtmetallfilme aus Kapitel 5.2.1 soll im Folgenden der Einfluss auf Silbernanodrahtsysteme untersucht werden. Abbildung 5.14 (a) zeigt den normierten Flächenwiderstand (Initialwert: $16\ \Omega\text{sq}^{-1}$) von Nanodrähten unter atmosphärischen Bedingungen von $85\ ^\circ\text{C}/85\ \%\text{rF}$ über der Zeit. Die Angabe der Zeit erfolgt dabei in logarithmischer Darstellung. Innerhalb der ersten 120 min lässt sich eine Halbierung des Flächenwiderstandes auf 47 % feststellen, deren Ursache mittels Rasterelektronenmikroskop gefunden werden kann. Im Vergleich zur unbehandelten Nanodrahtstruktur aus Abbildung 5.13 (b) lässt sich nach der Lagerung bei $85\ ^\circ\text{C}/85\ \%\text{rF}$ in Abbildung 5.14 (b) erkennen, dass die Nanodrähte durch den thermischen Einfluss deformiert werden und somit näher beieinander in einer Ebene liegen. Ebenfalls lässt sich an den Kreuzpunkten aufeinanderliegender Nanodrähte eine Vergrößerung der Kontaktfläche durch ein Zusammenschmelzen feststellen (Abbildung 5.14 (d)). Eine mögliche Ab- sowie auch Zunahme des Flächenwiderstandes in Abhängigkeit der Temperatur wurde dabei bereits mehrfach in der Literatur berichtet.[194, 195] Nach 120 min bei $85\ ^\circ\text{C}/85\ \%\text{rF}$ sind diese Prozesse, die zur Reduzierung des Flächenwiderstandes führen, vollständig abgeschlossen. Anschließend verbleibt der Flächenwiderstand über 19 Tage nahezu konstant in $85\ ^\circ\text{C}/85\ \%\text{rF}$, bevor durch Degradationseffekte ein Anstieg auf 54 % nach 60 Tagen zu verzeichnen ist. Als Degradationseffekt geben Kim et al. unter anderem eine lokale Oxidation der Nanodrähte an.[196] Dabei ist das Nanodrahtsystem auf Silberbasis im Vergleich zu Kupfernandodrähten deutlich robuster.[192] Ebenfalls zeigt sich im Vergleich zur Sensitivität von Dünnschichtmetallfilmen in Abbildung 5.7 eine deutlich größere Robustheit der Nanodrähte gegenüber Feuchte, die in einem geringeren Oberflächen zu Volumenverhältnis (A/V-Verhältnis) begründet liegt. Zudem führt der anfänglich positiv wirkende Temperatureinfluss auf die Nanodrähte zu einem Flächenwiderstand, der vergleichbar mit dem der 7 nm Dünnschichtsilberfilme ist. Abbildung 5.14 (c) vergleicht die Trans-

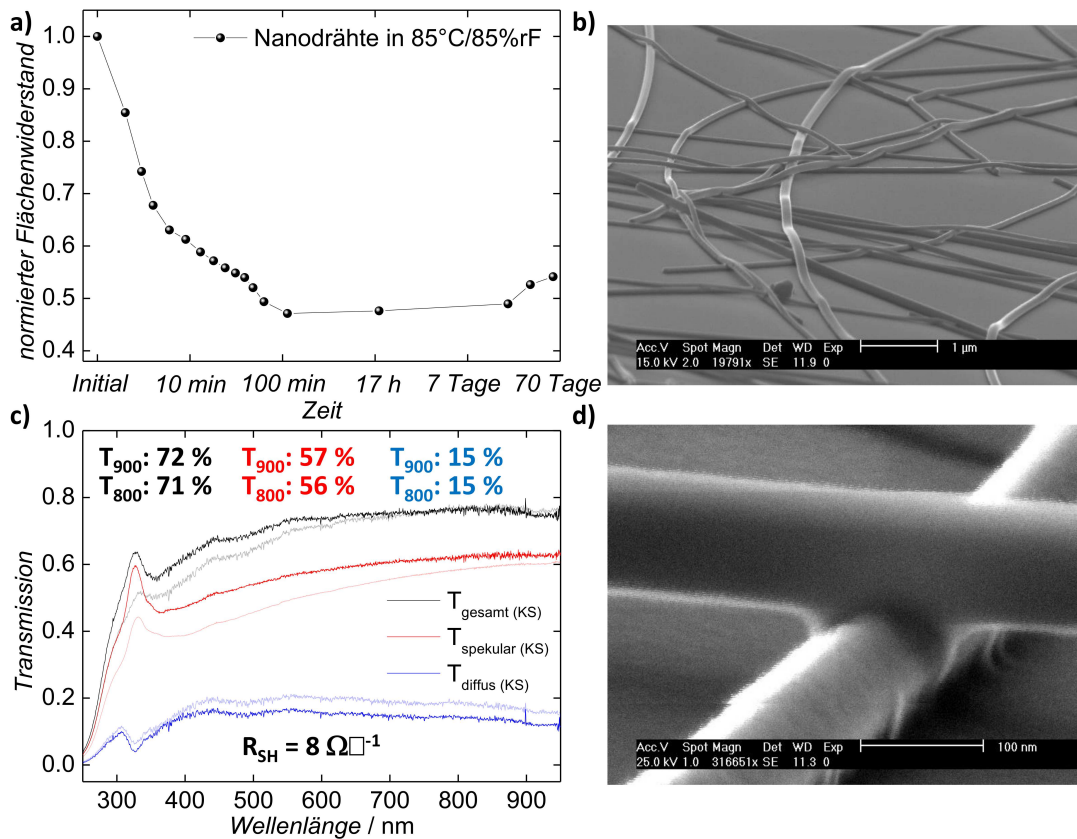


Abbildung 5.14: (a) Zeitlicher Verlauf des normierten Flächenwiderstandes eines Silbernanodrahtsystems unter atmosphärischen Bedingungen von 85 °C/85 %rF. (b) Rasterelektronenaufnahme des Silbernanodrahtsystems nach Halbierung des Flächenwiderstandes durch atmosphärische Einflüsse. (c) Transmission der Nanodrahtprobe nach und vor (transparente Messkurven) der Lagerung im Klimaschrank bei 85 °C/85 %rF. (d) Mittels REM lässt sich ein Zusammenschmelzen von aufeinanderliegenden Nanodrähten aufgrund des thermischen Einflusses feststellen. Betreute Diplomarbeit [169].

mission der Nanodrahtprobe vor (transparente Messkurven) und nach der Lagerung im Klimaschrank. Während die durchschnittliche Transmission vor der Lagerung im Klimaschrank für einen Flächenwiderstand von $16 \Omega \text{sq}^{-1}$ bei $T_{900}=70\%$ lag, verändert sich diese nun bei einem vorliegenden Flächenwiderstand von $8 \Omega \text{sq}^{-1}$ leicht auf $T_{900}=72\%$. Dabei ist zu erkennen, dass der diffus gestreute Transmissionsanteil mit $\Delta T_{diffus}=-3\%$ leicht ab- und der spekulare Transmissionsanteil mit $\Delta T_{spekular}=+6\%$ insbesondere im Wellenlängenbereich um 400 nm zunimmt. Die Ursache wird im Vergleich der Abbildungen 5.14 (b) und 5.13 (b) sichtbar. Wie bereits beschrieben

liegen die Nanodrähte aufgrund der Deformation näher beieinander in einer Ebene. Hierdurch wird die Wahrscheinlichkeit einer Mehrfach-Streuung einzelner Photonen reduziert und das Verhältnis von $T_{\text{spekular}}/T_{\text{diffus}}$ erhöht sich auf 3,8. Im Vergleich zum 7 nm Silberfilm folgt hieraus ein identischer Flächenwiderstand bei einer höheren Transmission von $\Delta T_{800} = +12\%$.

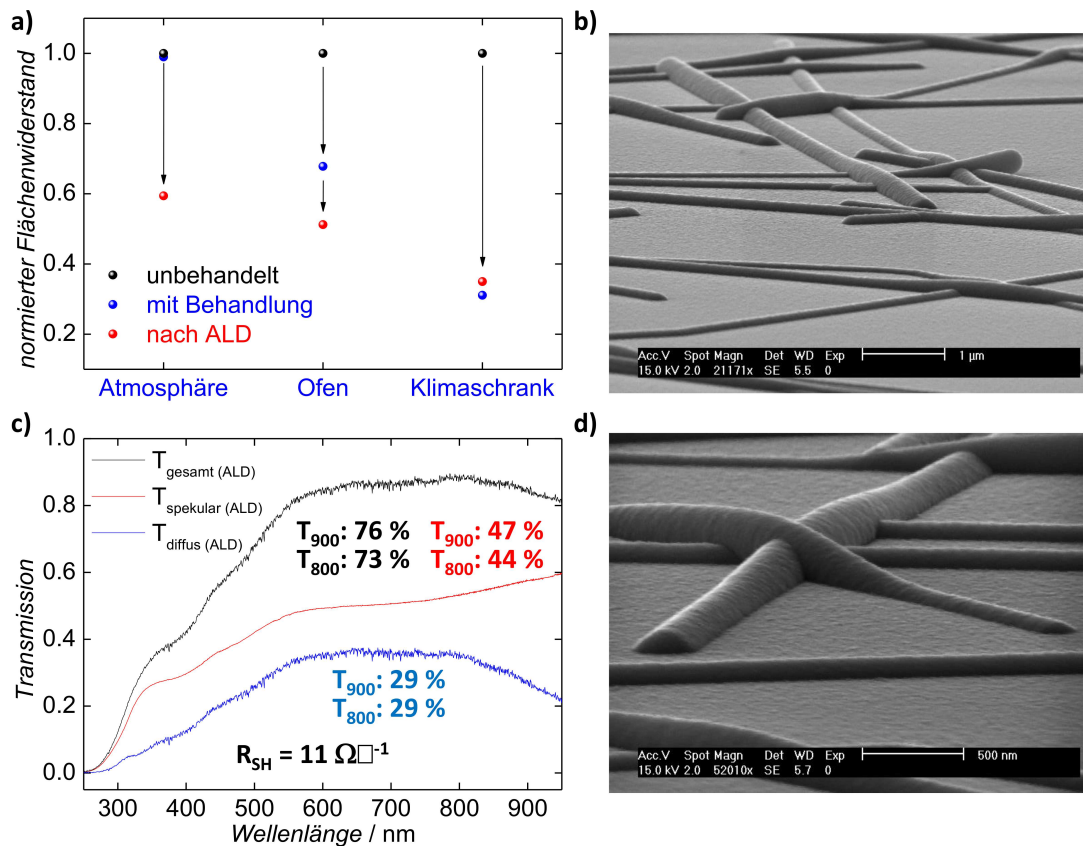


Abbildung 5.15: (a) Normierter Flächenwiderstand in Abhängigkeit der (Vor-)Behandlung sowie Verkapselung der Silbernanodrähte mit 150 nm SnO_x . (b) REM-Aufnahme eines mit 150 nm SnO_x verkapselten Silbernanodrahtsystems. (c) Transmissionsmessung für Silbernanodrähte (1600 Umin^{-1}) mit 150 nm SnO_x Verkapselung. (d) Die Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskop zeigt das vollständige Einpacken überlagerter Nanodrähte. Betreute Diplomarbeit [169].

Abbildung 5.15 (a) zeigt den normierten Flächenwiderstand abgeschiedener Silbernanodrahtstrukturen (initialer $R_{SH} \approx 23 \Omega \text{sq}^{-1}$) in Abhängigkeit einer möglichen Nachbehandlung. Dazu wurden die Nanodrahtsysteme für 120 min entweder in Laboratmosphäre, in einem Ofen bei 85°C oder im Klimaschrank bei $85^\circ\text{C}/85\%rF$ gelagert und dann jeweils vor und nach dem darauffolgenden ALD Prozess vermes-

sen. Während der Flächenwiderstand nach Lagerung in Laboratmosphäre erwartungsgemäß unverändert bleibt, fällt dieser durch den Ofen bei 85°C aufgrund oben genannter Effekte auf 68 % des Initialwertes. Die zusätzliche Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit im Klimaschrank auf 85 %rF reduziert den Flächenwiderstand dagegen auf 31 %, was mit ca. $7 \Omega\text{sq}^{-1}$ vergleichbar mit der Beobachtung in Abbildung 5.14 ist. Dort reduzierte die Vorbehandlung von 120 min in $85^\circ\text{C}/85\%rF$ den initialen Flächenwiderstand von $16 \Omega\text{sq}^{-1}$ auf ca. $8 \Omega\text{sq}^{-1}$ ($\cong 47\%$).

Eine anschließende ALD-Verkapselung mit 150 nm SnO_x (H_2O , 150°C) führt für die nicht-vorgeheizten Silbernanodrähte zu einer Reduzierung von $R_{SH,norm}$ auf ca. $13 \Omega\text{sq}^{-1}$ ($\cong 59\%$) und für Proben mit Ofen-Vorbehandlung auf ca. $12 \Omega\text{sq}^{-1}$ ($\cong 51\%$). Hierbei zeigt sich, dass Nanodrähte im Vergleich zu Dünnschichtmetallfilmen auch bei ALD-Prozesstemperaturen von $\geq 100^\circ\text{C}$ verkapselt werden können, ohne dass eine nachteilige Beeinflussung des Flächenwiderstandes resultiert. Ebenso wie bei der Vorbehandlung im Ofen bzw. Klimaschrank stellt sich zu Beginn der ALD-Verkapselung ein positiver Temperatureffekt aufgrund des Zusammenschmelzens der Nanodrähte ein (Vergleich Abbildung 5.14 (d)).[188] Vergleichbar mit der Verkapselung von Dünnschichtmetallfilmen ist es dabei vorteilhaft, die Silbernanodrähte durch eine Vorverkapselung in Form eines SnO_x (H_2O) Prozesses vor der Prozessierung mit z.B. O_3 Oxidans zu schützen.

Die Silbernanodrahtschichten aus dem Klimaschrank weisen dagegen nach der ALD-Verkapselung mit $R_{SH,norm} \approx 35\%$ keine weitere Verbesserung auf. Abbildung 5.15 (b) zeigt, wie auf dem Substrat befindlichen Silbernanodrähte im ALD-Prozess durch 150 nm SnO_x erwartungsgemäß konform beschichtet [6] sind. Dabei kann das SnO_x den Flächenwiderstand als eine Art „Verbindungs Kleber“ zwischen den Nanodrähten nicht reduzieren, jedoch zu einer homogenen elektrischen Kontaktierung zu angrenzenden Schichten beitragen.[188] In der Ebene dominieren die Nanodrähte weiterhin in der Bereitstellung leitfähiger Pfade. In Abbildung 5.15 (d) lässt sich erkennen, wie selbst überlagerte Nanodrähte trotz komplexer dreidimensionaler Struktur durch die ALD Verkapselung vollständig zusammengeklebt und nahezu alle Hohlräume verschlossen sind (siehe auch Abbildung 5.16 (a)).

Für die Realisierung einer TCGDB sollen nun die Kenntnisse zur Reduzierung des Flächenwiderstandes aus Abbildung 5.15 (a) genutzt werden. Hinsichtlich einer hohen Transmission wird zunächst eine Silbernanodrahtstruktur analog zu Abbildung 5.13 (d) bei 1600Umin^{-1} ($R_{RS} \approx 31 \Omega\text{sq}^{-1}$, $T_{900} \approx 86\%$) abgeschieden. Eine anschließende Vorbehandlung der Probe für 120 min in $85^\circ\text{C}/85\%rF$ reduziert den Flächenwiderstand auf $11 \Omega\text{sq}^{-1}$. Vergleichbar zur Verkapselung von Dünnschichtmetallfilmen erfolgte die Abscheidung von insgesamt 150 nm SnO_x durch 50 nm

SnO_x (H₂O, 100 °C) mit anschließenden 100 nm SnO_x (O₃, 150 °C). Der Schichtwiderstand ändert sich dadurch nicht. Die gemessene Transmission der TCGDB ist in Abbildung 5.15 (c) dargestellt. Aufgrund von Absorptionseffekten durch die SnO_x Schichten (Vergleich Abbildung 5.5 (a)) ergibt sich mit $T_{900}=76\%$ eine im Vergleich zur Transmission aus Abbildung 5.13 (d) um $\Delta T_{900}=-10\%$ niedrigere Gesamttransmission. Dabei wird die spekulare Transmission deutlich für Wellenlängen <500 nm aufgrund der Absorption im SnO_x reduziert. Insgesamt ergibt sich eine Abnahme um $\Delta T_{\text{spekular}}=-28\%$ auf $T_{\text{spekular}}=47\%$. Der diffus gestreute Transmissionsanteil nimmt oberhalb von 500 nm zu. Dieser Anstieg um $\Delta T_{\text{diffus}}=+15\%$ auf $T_{\text{diffus}}=29\%$ führt zu einem sehr niedrigen Verhältnis von $T_{\text{spekular}}/T_{\text{diffus}}=1,6$. Als Ursache ist eine Zunahme der Streuung denkbar, da an Nanodrähten die Luft-SnO_x Grenzflächen nicht planparallel zur Substratoberfläche liegen. Im Vergleich zur reflektionsoptimierten und glatten SnO_x/Ag/SnO_x Elektrode aus Abbildung 5.9 ist die durchschnittliche Transmission um $\Delta T_{800}=-9\%$ geringer. Im Vergleich zu vorherigen Arbeiten von Zilberberg et al. ergibt sich ein $\Delta T_{900}=-5\%$ zu Nanodrähten mit 80 nm SnO_x aus Flüssigphase sowie $\Delta T_{900}=-4\%$ zu Nanodrähten mit 80 nm AZO ALD-Beschichtung.[188] Jedoch ist bei Zilberberg et al. im Gegensatz zur Beschichtung mit 150 nm SnO_x (WVTR $\leq 6 \times 10^{-5}$ gm⁻²Tag⁻¹ bei 70 °C/70 %rF) von einer vernachlässigbaren Gasdiffusionsbarriere auszugehen.

Im Folgenden soll die Barrierequalität von ALD-SnO_x im Falle von abgeschiedenen und verkapselten Silbernanodrähten untersucht werden. Gemäß Kapitel 4.2 ist insbesondere die Fähigkeit zur Verkapselung von dreidimensionalen Inhomogenitäten von Interesse, wie diese bei Nanodrahtstrukturen als mögliche Störstellen in un abzählbarer Anzahl auftreten (Abbildung 5.16 (a)). Hierzu wurden statistische Verkapselungstests gemäß Kapitel 3.2.1.1 auf Basis von Kalzium-Sensoren durchgeführt. Zunächst wurden die Kalziumsensoren mit einer 20 nm SnO_x (H₂O, 150 °C) Schicht vorverkapselt, um so eine Degradation der Sensoren aufgrund der Flüssigphasenabscheidung der Nanodrähte zu vermeiden. Diese dünne Vorverkapselung kann unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus Kapitel 4.2.1 für die spätere Untersuchung im Klimaschrank vernachlässigt werden. Nach der Rotationsbeschichtung durch ein dichtes Nanodrahtnetz mit $R_{SH} \approx 14 \Omega \text{sq}^{-1}$ wurden weitere 200 nm SnO_x (H₂O, 150 °C) als TCGDB abgeschieden (hellgrüne Kurve). Durch das dichte Nanodrahtnetz sollen mögliche Unterschiede zum Referenzsystem, einer 200 nm SnO_x (H₂O, 150 °C) TCGDB unmittelbar auf die Kalzium-Sensoren abgeschieden (schwarze Kurve), maximiert werden. Abbildung 5.16 (b) zeigt den zeitlichen Verlauf der Ausfall-Wahrscheinlichkeit beider Systeme für unterschiedliche atmosphärische Bedingungen (t_i). Bis einschließlich t_3 (60 °C/60 %rF) lässt sich für beide Probensysteme eine vergleichbare Ausfall-Wahrscheinlichkeit feststellen. Bei t_4 zeigt eine Erhö-

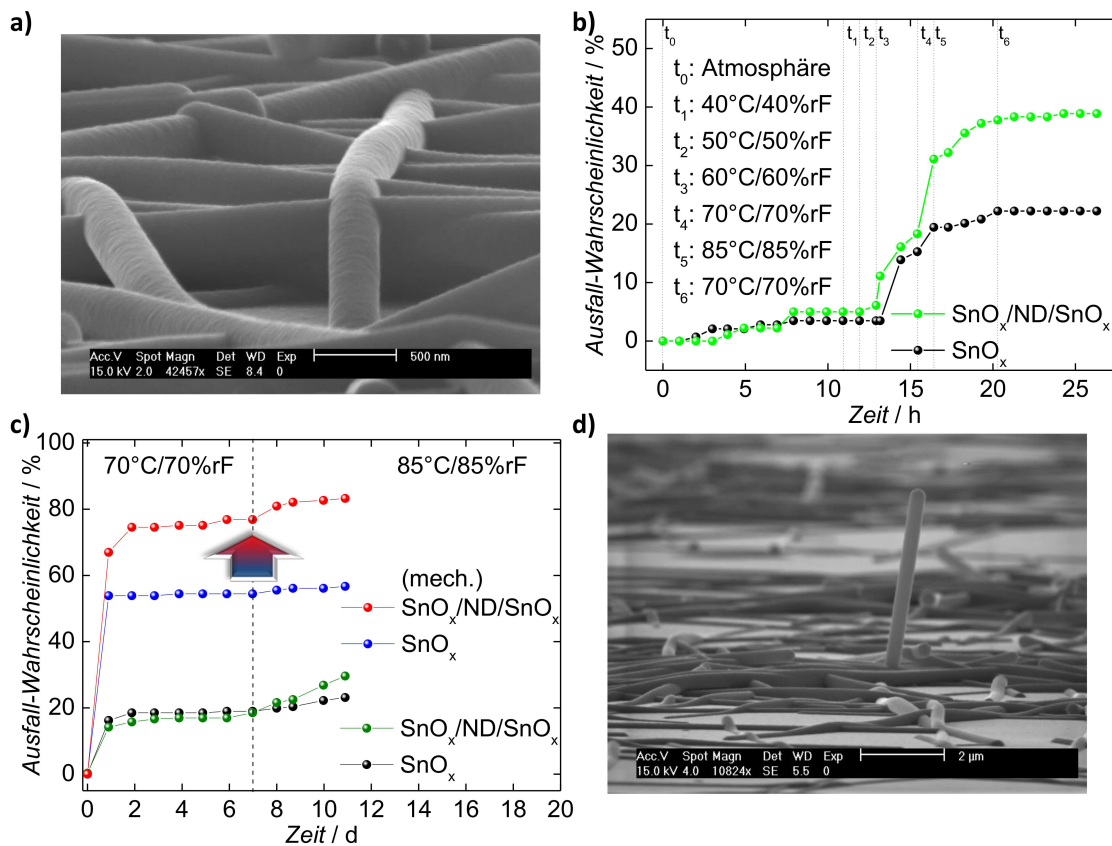


Abbildung 5.16: (a) Aufnahme des Silbernanodrahtgeflechts nach ALD-Beschichtung mit SnO_x mittels Rasterelektronenmikroskop. (b) Statistische Verkapselungstests für die Kombination von SnO_x (H_2O , 150°C) TCGDBs mit Silbernanodrähten in Abhängigkeit atmosphärischer Bedingungen. (c) Untersuchung der Auswirkungen mechanischer Einflüsse (*Scotch*[®] *Tape Test*) auf SnO_x (H_2O , 150°C) TCGDBs mit bzw. ohne Silbernanodrähten. (d) Mittels REM lassen sich einzelne herausstehende Nanodrähte finden, die sowohl Permeationspfade als auch elektrische Kurzschlüsse im Halbleiterbauelement verursachen können. Betreute Diplomarbeit [169].

Die Untersuchung auf $70^\circ\text{C}/70\%\text{rF}$ zeigt einen deutlich stärkeren Anstieg der Ausfälle im Nanodraht-System und definiert somit eine kritische Atmosphären-Schwelle bei der Verwendung von Nanodrähten zur Verbesserung der Leitfähigkeit in stabilen TCGDBs. Dies zeigt, dass das leitende Silber-Netzwerk insbesondere bei einer hohen Dichte von Nanodrähten möglicherweise nicht vollständig verkapselt wurde bzw. dass mechanische Spannungen in der nicht-planaren Barriere zu Rissen und Beschädigungen führen. [12] Abbildung 5.17 (a) veranschaulicht eine derartige Rissbildung im SnO_x exemplarisch für einen ausgefallenen Kalziumsensor. Eine genauere Untersuchung

zeigt, dass an Bruchstellen beschichtete Silbernanodrähte zerrissen sind und eine leitfähige Verbindung getrennt ist (siehe Abbildung 5.17 (b)). Bei t_5 (85 °C/85 %rF) verstärkt sich die Ausfalldifferenz, während das Referenzsystem ohne Nanodrähte mit 22 % Ausfall-Wahrscheinlichkeit im Vergleich zu 20 % aus Abbildung 5.4 (b) (ebenfalls schwarze Messkurve) erneut die hohe Reproduzierbarkeit des statistischen Verkapselungstests bestätigt. Auf Basis der Ergebnisse wurden für weitere Untersuchungen atmosphärische Bedingungen gleich bzw. oberhalb der kritischen Schwelle von 70 °C/70 %rF gewählt.

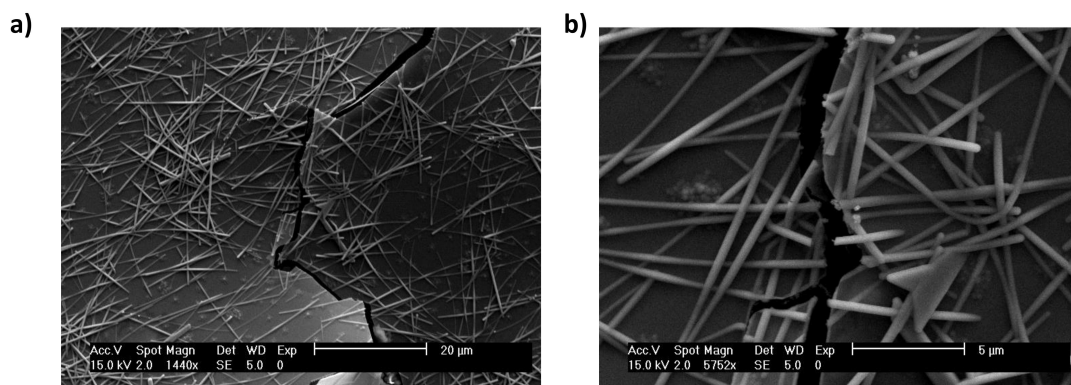


Abbildung 5.17: (a) Ausgefallener Kalziumsensor mit Riss in der Verkapselung (SnO_x und eingepackte Nanodrähte). (b) Unterbrechung des leitfähigen Silbernanodraht-Netzwerkes an Rissstruktur.

Die Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskop zeigt in Abbildung 5.16 (d), dass auch nach einer thermisch aufgetragenen SnO_x ALD-Verkapselung noch aus der Ebene herausstehende Nanodrähte aufzufinden sind, welche nicht durch thermische Einflüsse deformiert wurden. Solche aus der Oberflächenebene heraustretende Formen können zusätzlich zu anderen Defekten [197] mit einer Länge von mehreren Mikrometern Kurzschlüsse im darauf abgeschiedenen Halbleiterbauelement verursachen.[188] Eine Vermeidung derartiger Defekte durch eine Planarisierung kann durch Pressen bzw. eine Vorbehandlung mittels aufgetragtem und anschließend abgezogenem Klebeband in Form des *Scotch® Tape Tests* durchgeführt werden. Ohne Kombination mit einem Metalloxid zeigte sich in vorausgegangenen Arbeiten von Zilberberg et al. bereits, dass eine Nanodrahtstruktur durch mechanische Einflüsse (*Scotch® Tape Test*) nahezu vollständig entfernt wird und somit der Flächenwiderstand um Größenordnungen ansteigt.[188] Ein Anhaften der Nanodrähte am Substrat mittels Beschichtung führt dabei zu einer deutlich geringeren Empfindlichkeit des in der Substratebene befindlichen leitfähigen Nanodraht-Netzwerkes ge-

genüber mechanischen Einflüssen. Abbildung C.5 (d) demonstriert dies durch SnO_x beschichtete Nanodrähte nach einem Klebebandtest, bei denen nach dem Abziehen lediglich Klebereste und keine Löcher in der Schicht erkennbar sind. Eine anschließende Behandlung von beschichteten Nanodrähten im *Scotch® Tape Test* kann daher auch kein Entfernen von Kurzschluss-verursachenden Nanodrähten garantieren. Zudem liegt die Vermutung nahe, dass eine Entfernung von verkapselten Nanodrähten zu Löchern in der Barriere führt.

Im Folgenden wird die Auswirkung einer mechanischen Nachbehandlung auf die Barrierenwirkung einer mit Nanodrähten bedeckten Oberfläche in Kombination mit einer 200 nm SnO_x (H_2O , 150 °C) untersucht. Dafür wurden nun zwei weitere Barrierensysteme hergestellt, die aus einer 20 nm SnO_x (H_2O , 150 °C) Vorverkapselung mit anschließender Nanodrahtbeschichtung und einer abschließenden 200 nm SnO_x (H_2O , 150 °C) bestehen. Der Flächenwiderstand betrug hierbei jeweils $R_{SH} \approx 30 \Omega \text{sq}^{-1}$, sodass im Vergleich zur Untersuchung in Abbildung 5.16 (b) ein weniger dichtes Nanodrahtnetzwerk vorliegt. Eine der Proben wurde mittels Klebebandtest mechanisch vorbehandelt (rote Messkurve). Abbildung 5.16 (c) zeigt die Ergebnisse der statistischen Verkapselungstests in Form der Ausfall-Wahrscheinlichkeit. Für mechanisch unbehandelte Systeme zeigt sich im Kontrast zur Abbildung 5.16 (b), dass bei einer niedrigen Nanodrahtdichte für Bedingungen bis einschließlich 70 °C/70 %rF kein Unterschied in der Ausfall-Wahrscheinlichkeit für TCGDBs mit bzw. ohne Nanodrahtnetz feststellbar ist (grün und schwarz). Erst bei einer Erhöhung auf 85 °C/85 %rF lässt sich eine stärkere Zunahme der Ausfälle durch eingebrachte Nanodrähte (grün: $\Delta \text{Ausfall} = +2,7 \text{ \%Tag}^{-1}$, schwarz: $\Delta \text{Ausfall} = +1,0 \text{ \%Tag}^{-1}$) erkennen. Im Falle von verkapselten Nanodrähten wird deutlich, dass eine mechanische Nachbehandlung unter anderem einzelne Nanodrähte entfernt und dabei Defekte als Permeationspfade erzeugt. So steigt die Ausfallwahrscheinlichkeit im Vergleich zur behandelten TCGDB ohne Nanodrähte um nochmals $\Delta \text{Ausfall} = +20 \text{ \%}$ (Vergleich blau und rot) auf 75 bis 80 % an. Eine Nachbehandlung kann somit das Risiko von Kurzschlüssen verhindern, erhöht dabei allerdings die Wahrscheinlichkeit von Barrieren-Defekten massiv.

5.3 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Kapitels wurden erste stabile transparente leitfähige Gasdiffusionsbarrieren (TCGDBs) auf Basis von SnO_x hergestellt und charakterisiert. Mittels Atomlagenabscheidung prozessiertes SnO_x aus Tetrakis(Dimethylamino)-Sn erfüllt dabei in Abhängigkeit des verwendeten Oxidans und der Prozesstemperatur annä-

hernd die Mindestanforderungen an ein transparentes leitfähiges Oxid für den Einsatz als Elektrode im optoelektronischen Bauelement. Hierfür werden eine Transmission von $T_{av} \geq 80\%$ im sichtbaren Spektralbereich sowie eine spezifische Leitfähigkeit von $\sigma \geq 10^3 \text{ Scm}^{-1}$ bzw. ein Flächenwiderstand von $R_{SH} < 100 \Omega \text{sq}^{-1}$ benannt und daher oftmals Indiumzinnoxid als Goldstandard verwendet. Erste TCGDBs wurden bereits auf Basis von ZnO realisiert. Im Gegensatz zu ZnO weist SnO_x eine hohe chemische Stabilität und Robustheit unter erhöhten atmosphärischen Bedingungen auf und zeigt dabei eine niedrige Wasserdampftransmissionsrate in der Größenordnung von $10^{-6} \text{ gm}^{-2} \text{Tag}^{-1}$ bei $70^\circ \text{C}/70\% \text{rF}$. Diese Rate liegt nicht nur um Größenordnungen unterhalb der von Indiumzinnoxid ($\sim 1 \text{ gm}^{-2} \text{Tag}^{-1}$), sondern ist auch die aktuell niedrigste publizierte Rate für eine transparente leitfähige Gasdiffusionsbarriere.

	$R_{SH} / \Omega \text{sq}^{-1}$	$T_{800} / \%$	$T_{\text{spekular}} / T_{\text{diffus}}$
ITO	12	87	(-)
Cu (7 nm)	20	63	(-)
Ag (7 nm)	9	59	(-)
$\text{SnO}_x/\text{Ag}/\text{SnO}_x$	9	82	(-)
AgND (600 Umin^{-1})	16	68	2,8
AgND (600 Umin^{-1})*	8	71	3,8
AgND (1600 Umin^{-1})	31	84	5,1
AgND (1600 Umin^{-1})*/ SnO_x	11	73	1,6

Tabelle 5.4: Überblick über die Flächenwiderstände R_{SH} , die durchschnittlichen Transmissionen T_{800} im Wellenlängenbereich von $\lambda=350$ bis 800 nm sowie die Verhältnisse der Transmissionsanteile für (mit SnO_x kombinierte) Metallstruktursysteme. Mit * sind behandelte Nanodrahtsysteme (ND) gekennzeichnet.

Für eine weitere Steigerung der Leitfähigkeit konnten transparente leitfähige Gasdiffusionsbarrieren aus SnO_x mit Nanodrahtstrukturen bzw. dünnen Metallfilmen zu robusten Elektroden kombiniert werden, welche die Anforderung an den Flächenwiderstand gemäß Tabelle 5.4 erfüllen und dessen Widerstand, selbst unter atmosphärischen Bedingungen von $85^\circ \text{C}/85\% \text{rF}$, nicht ansteigt. Für reflektionsangepasste $\text{SnO}_x/\text{Ag}/\text{SnO}_x$ Elektroden konnte eine durchschnittliche optische Transmission von $T_{av}=82\%$ im sichtbaren Spektralbereich erreicht werden, welche oberhalb der Anforderung von $T_{av} \geq 80\%$ liegt. Mittels Reflektionsanpassung kann die Transmission dabei in schmalen Wellenlängenbereichen gesteigert werden.

Dementsprechend angepasste Elektroden konnten in invertierten organischen Solarzellen sowie organischen Leuchtdioden eingesetzt werden. Dabei wurde jeweils

die vergleichbare Effizienz des ITO-Bauteils erreicht oder sogar übertroffen. Eine Abschätzung der Wasserdampftransmissionsrate für reflektionsangepasste Elektroden liegt dabei in Abhängigkeit der Anwendung bei ca. $6 \times 10^{-5} \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ und ist somit nahe des geforderten Limits von $10^{-6} \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$. Weiterhin konnten durch die Anwendung von TCGDBs als Topoelektrode semitransparente organische Solarzellen realisiert werden, die über mehrere Monate eine unveränderte und somit langzeitstabile Effizienz besaßen.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Mit der organischen Elektronik sind flexible optoelektronische Bauelemente in einer Vielzahl neuartiger Anwendungen möglich. Bei der Umsetzung ist jedoch die Sensitivität einiger Bestandteile gegenüber atmosphärischen Einflüssen wie O_2 und H_2O und eine damit einhergehende geringe Langzeitstabilität kritisch. So sind für organische Leuchtdioden oder Solarzellen Gasdiffusionsbarrieren mit einer niedrigen Wasserdampftransmissionsrate in der Größenordnung von $10^{-6} \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ erforderlich. Herausragende Gasdiffusionsbarrieren wurden bereits mit dünnen Schichten auf Basis sogenannter Nanolamine (z.B. Multilagen aus Al_2O_3 und ZrO_2), welche mittels Atomlagenabscheidung hergestellt werden, erreicht. Neben einer niedrigen intrinsischen WVTR ist die zuverlässige Verkapselung statistisch auftretender Partikel eine der größten Herausforderungen bei der Anwendung von Dünnschichtgasdiffusionsbarrieren. Anderenfalls kann die effektive Wasserdampftransmissionsrate um einige Größenordnungen ansteigen und somit die Lebensdauer des Bauelementes nachteilig verringern.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich alternierende Metalloxidstrukturen in Form von Al_2O_3/TiO_2 Nanolaminen als effiziente Verkapselung von statistisch auftretenden Störstellen erweisen. In Abhängigkeit der Schichtdicke konnte für Barrieren über 300 nm eine deutlich reduzierte Ausfallwahrscheinlichkeit bei Wasserdampftransmissionsraten in der Größenordnung von $10^{-6} \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ bei $70^\circ\text{C}/70\%rF$ erreicht werden. Diese Werte repräsentieren die niedrigsten für Dünnschichtgasdiffusionsbarrieren berichteten WVTRs. Eine Anwendung der Barrieren auf OLEDs mittels ALD-Verkapselungsprozess zeigte keine negativen Einflüsse auf die optoelektronischen Charakteristika der Bauelemente. Bei dünneren Gasdiffusionsbarrieren ergab sich über die Zeit eine steigende Anzahl und Größe von Ausfallbereichen in den OLED-Leuchtfleichen. Dagegen zeigten OLEDs mit Barrieren

über 300 nm eine mechanische Instabilität bis hin zur Delamination des verkapselten OLED-Stapels. Als Ursache konnte hierfür eine prozessunabhängige intrinsische Zugverspannung in ALD-Schichten von 400–500 MPa festgestellt werden, die bei Erreichen einer kritischen Membran-Kraft von $(\sigma \cdot h)_{\text{krit}} \approx 1200 \text{ GPa}\cdot\text{\AA}$ zu Rissen in der Barriere führt. Durch die Kombination von ALD-Barrieren mit kompressivverspannten SiN_x bzw. Metallschichten konnte die Membran-Kraft gezielt auf Werte unterhalb von $(\sigma \cdot h)_{\text{krit}}$ reduziert und eine stabile sowie langfristig effiziente Dünnschichtgasdiffusionsbarriere verifiziert werden.

Im Vorherigen diskutierte Barrieren sind elektrische Isolatoren. Die Vorstellung dünner Schichten, welche nicht nur herausragende Gasdiffusionsbarrieren, sondern gleichzeitig transparent und leitfähig sind, eröffnet weitere Optionen wie die Verkapselung und elektrische Kontaktierung von sensitiven Materialien. Ebenso sind weitere Applikationen wie eine vereinfachte Herstellung von optoelektronischen Dünnschichtbauelementen möglich. Denkbar ist hier der Ersatz von Indiumzinnoxid, für den die transparenten Elektroden eine durchschnittliche Transmission im sichtbaren Spektralbereich von $T_{av} \geq 80\%$ sowie einen Flächenwiderstand von $R_{SH} < 100 \Omega\text{sq}^{-1}$ aufweisen müssen.

In dieser Arbeit wurden daher transparente leitfähige Gasdiffusionsbarrieren (TCGDBs) auf Basis der Atomlagenabscheidung hergestellt und untersucht. Für bereits berichtete TCGDBs aus ZnO konnte gezeigt werden, dass diese keine langfristig stabile Leitfähigkeit gewährleisten. Daher wurden TCGDBs auf Basis von SnO_x abgeschieden. In Abhängigkeit der Prozesstemperatur sowie des verwendeten Oxidans ließen sich hierdurch TCGDBs mit Wasserdampftransmissionsraten in der Größenordnung von $10^{-6} \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ bei $70^\circ\text{C}/70\%rF$ realisieren, welche die aktuell niedrigsten für TCGDBs publizierten Raten überhaupt darstellen und erstmals unter erhöhten atmosphärischen Bedingungen eine langfristig stabile Leitfähigkeit gewährleisten. Zur weiteren Steigerung der Leitfähigkeit konnten TCGDBs mit Nanodrahtstrukturen bzw. sensitiven Dünnschichtmetallfilmen kombiniert werden, wodurch die Anforderung an eine transparente Elektrode mit $9 \Omega\text{sq}^{-1}$ bei gewährleisteter Langzeitstabilität in $85^\circ\text{C}/85\%rF$ übertroffen wurde. Dabei liegt die durchschnittliche optische Transmission von reflektionsangepassten $\text{SnO}_x/\text{Ag}/\text{SnO}_x$ Elektroden mit $T_{av}=82\%$ über den Anforderungen und kann in gewünschten Wellenlängenbereichen gezielt durch Reflektionsanpassung gesteigert werden. Hierdurch lässt sich je nach Anwendung eine individuelle Anpassung der Elektrode vornehmen, was für Einsätze in organischen Solarzellen sowie Leuchtdioden mit identischer bzw. gesteigerter Effizienz beispielhaft demonstriert wurde. Weiterhin konnten semitransparente organischen Solarzellen mit einer TCGDB als Topelektrode hergestellt und eine Langzeitstabilität über mehrere Monate nachgewiesen werden.

Angesichts einer großflächigen Skalierung von Dünnschichtgasdiffusionsbarrieren mit insgesamt niedriger Permeationsrate erscheint eine weitere Reduzierung prozessbedingter Verunreinigungen als statistisch auftretende Störstellen in der Barriere sinnvoll, da diese anderenfalls maßgeblich mit zu der Wahrscheinlichkeit eines Ausfalls beitragen. Im Hinblick auf eine elektrische Kontaktierung sowie gleichzeitige Verkapselung sensitiver Materialien bzw. optoelektronischer Halbleiterbauelemente existiert für TCGDBs ein vielfältiges Anwendungsfeld. Neben den optischen, den elektrischen als auch den Barriereigenschaften sind hierbei insbesondere eine kosteneffiziente Abscheidung in vakuumfreien Prozessen für einen späteren kommerziellen Erfolg entscheidend. Somit ist die Herstellung von SnO_x aus Atmosphärendruck-Plasma-ALD sowie auch die Realisierung von Dünnschichtmetallfilmen mittels PEALD ein jeweils wichtiger Schritt für die *in-line* Prozessierung kostengünstiger transparenter leitfähiger Gasdiffusionsbarrieren.

Anhang A

Anlagen und Messmethoden

A.1 Beneq TFS 200

Die Atomlagenabscheidung erfolgte mittels Heißwandreaktor ($T_{\max}=500\text{ °C}$) in einer *TFS 200* Apparatur der Firma *Beneq* mit insgesamt sechs Präkursorquellen, von denen vier bei Raumtemperatur (engl. *Liquid Sources*) und zwei zur Verwendung von Präkursoren mit geringerem Dampfdruck beheizbar ($T_{\max}=300\text{ °C}$) sind (engl. *Hot Sources*). Während jede der Präkursorquellen über die Option einer N_2 Aufladung (engl. *Bubbler*) verfügt, sind die resultierenden Gasströme der vier *Liquid Sources* durch zusätzliche Nadelventile individuell einstellbar. Der „flow-type“ Reaktor lässt die eingebrachten Reaktanten parallel zur Substratoberfläche strömen und ermöglicht hierbei einen schnellen Gaswechsel in der Größenordnung von bis zu 10^2 ms. Neben der thermischen Atomlagenabscheidung bei einem Prozessdruck von 1,5 mbar lassen sich auch Plasma-unterstützte ALD-Prozesse mittels ergänzendem Plasmakopf und HF-Generator durchführen. Weiterhin ist ein Ozongenerator vorhanden, aus dem O_3 als Oxidans unmittelbar in den Reaktor geleitet werden kann. Wie in Abbildung 2.5 veranschaulicht, lassen sich thermische ALD-Prozesse typischerweise mit einem Zeittupel (t_1, t_2, t_3, t_4) beschreiben, wobei t_1 und t_3 die Präkursor- sowie Oxidationsmittel-Einlasszeiten und t_2 wie auch t_4 die jeweiligen Spülzeiten definieren. Bei thermischen ALD-Prozessen wurden die Basisparameter zur Präkursor-Dosierung aus *Liquid Sources* zu $t_1=150$ bzw. 250 ms gewählt. Die Präkursor-Dosierung mittels *Hot Sources* erfolgte ausschließlich bei einer individuell einzustellenden Heiztemperatur mit N_2 Aufladung (Gasfluss 300 sccm) und kann grundlegend für alle Präkursoren mit $t_1 < 1$ s angegeben werden. Als Basis-Spülzeit wurde $t_2=5$ s gewählt, um parasitäres Wachstum aufgrund nicht vollständig entfernter Präkursor-Reste bzw. Nebenprodukte zu vermeiden. Die Oxidans-Pulszeit t_3

betrug für H₂O ebenfalls 150 bzw. 250 ms und für O₃ $t_3=300$ ms. Die anschließende Spülzeit wurde entsprechend mit t_2 zu $t_4=5$ s gewählt. Bei der PEALD gibt t_3 die aktive Plasmazeit an, in der das Plasma im kontinuierlich einströmenden Ar/O₂ Gemisch mittels eingebrachter Hochfrequenz von 13,56 MHz bei einer Standard-Leistung von 100 W ($P_{max}=300$ W) gezündet ist. Aufgrund des im Vergleich zur thermischen ALD vergrößerten Reaktorvolumens wurde hier als Standard $t_3=2$ s und $t_4=10$ s gewählt. Ebenso wurden t_1 und t_2 standardgemäß verdoppelt. Der Standard-Gasmengenstrom liegt bei 100 sccm für O₂ sowie 100 sccm für Ar. Der Gasmengenstrom für das N₂ Prozess-/Spülgas beträgt wie für das N₂ Reaktorgas 300 sccm. Lediglich im PEALD Betrieb wird das Prozess-/Spülgas zugunsten effizienterer Prozesszeiten auf 400 sccm angehoben, sodass hieraus ein Prozessdruck von 2,0 mbar resultiert. Über ein Schleusensystem (engl. *Load Lock*) können Bauelemente und Proben unter Ausschluss einer H₂O und O₂ Kontamination direkt von und zu einer mit N₂ Inertgas gefüllten Handschuhbox transferiert werden.

A.2 Messmethoden

Van-der-Pauw und Hall-Messung Zur Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit σ , der Ladungsträgermobilität μ sowie der Ladungsträgerdichte n wurde die Van-der-Pauw Messmethode in Kombination mit der Hall-Messung durchgeführt.[198] Die Leitfähigkeit σ eines n-leitenden Materials ist dabei in Abhängigkeit der Ladungsträgermobilität μ_e , der Ladungsträgerdichte n_e und der Elementarladung e über Gleichung A.1 gegeben.

$$\sigma = e \cdot n_e \cdot \mu_e \quad (\text{A.1})$$

Die Ladungsträgermobilität ist gemäß Gleichung A.2 von der mittleren Stoßzeit τ und der effektiven Elektronenmasse m^* abhängig.

$$\mu_e = \frac{e \cdot \tau}{m^*} \quad (\text{A.2})$$

Nach Gleichung A.3 ergibt sich der spezifische Widerstand ρ in Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit bzw. des Flächenwiderstandes R_{SH} zusammen mit der Schichtdicke d .

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = R_{SH} \cdot d \quad (\text{A.3})$$

Der Flächenwiderstand R_{SH} errechnet sich mittels Van-der-Pauw Messmethode über Gleichung A.4, wobei mit f ein Korrekturfaktor und mit $R_{AB,CD}$ der Widerstand über

einer Kleeblattstruktur bezeichnet ist, der sich aus der Spannung über der Strecke \overline{CD} bei einem Konstantstrom über \overline{AB} ergibt.

$$R_{\text{SH}} = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{R_{\text{AB,CD}} + R_{\text{BC,DA}} + R_{\text{CD,AB}} + R_{\text{DA,BC}}}{4} \cdot f \quad (\text{A.4})$$

Für die Hall-Messung wurde eine magnetische Flussdichte von 0,75 T senkrecht zur Probenoberfläche erzeugt. Bei wirkender Lorentzkraft resultiert eine Änderung von $\Delta R_{\text{AC,BD}}$, mit der sich die Hall-Konstante A_H nach Gleichung A.5 berechnen lässt.

$$A_H = \frac{d}{B} \cdot \Delta R_{\text{AC,BD}} \quad (\text{A.5})$$

Hiermit folgt die Ladungsträgerdichte n_e nach Gleichung A.6 und entsprechend die Ladungsträgermobilität μ_e gemäß Gleichung A.1.

$$n_e = \frac{1}{A_H \cdot e} \quad (\text{A.6})$$

Vermessung von organischen Solarzellen Die Vermessung organischer Solarzellen erfolgte mittels SMU (*Keithley 2400-C*) unter Verwendung eines Sonnensimulators (*300 W Newport*) zur Erzeugung des Sonnenspektrums AM1.5G bei einer Strahlungsleistung von 1000 Wm^{-2} . Die Bestimmung des Füllfaktors und der Effizienz wurde gemäß den Gleichungen 2.7 und 2.6 aus Kapitel 2.1.2 durchgeführt.

Optische Charakterisierung Für die Bestimmung optischer Konstanten sowie auch Schichtdicken, z.B. in Nanolaminaten, wurde ein Ellipsometer verwendet. Eine entsprechende Übersicht über die Grundlagen der Ellipsometrie ist von Gonçalves et al. gegeben.[199] Als Fabrikat kam ein Ellipsometer des Typs *M-2000* des Herstellers *J.A. Woollam Co.* zum Einsatz, dass unter konstantem Einfallswinkel im Wellenlängenbereich von 370 bis 1000 nm arbeitet. Eine hilfreiche Zusammenfassung optischer Eigenschaften von Oxiden sowie Fluoriden ist von Shannon et al. publiziert.[200]

Die Bestimmung der optischen Absorption sowie Transmission von Proben erfolgte im Rahmen der Reflektions-Transmissions-Spektroskopie (RTS). Aus den Messdaten konnte die Bandlückenenergie E_g mittels Tauc-Plot bestimmt werden.[201, 202] Der hierfür notwendige Absorptionskoeffizient α ergibt sich gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz.[203, 204]

Rasterelektronenmikroskopie Für die REM-Untersuchung wurde ein Rasterelektronenmikroskop des Typs *XL30S FEG* des Herstellers *Philips* verwendet. Da

die verwendeten Parameter stark von der zu untersuchenden Probe abhängen, sind die individuellen Einstellungen in den Abbildungen selbst dokumentiert. Zusätzlich zur Detektion der Sekundärelektronen ist die Bestimmung des Fluoreszenzsignals mittels EDX-Detektor möglich. Die Tiefe der Fluoreszenzanregung kann dabei mittels *Electron Flight Simulator v3.1* simuliert und zur Interpretation des Messsignals genutzt werden.

Anhang B

Elektrisch isolierende Gasdiffusionsbarrieren

B.1 Statistische Kalzium-Tests mit dünnen Al_2O_3 Barrieren

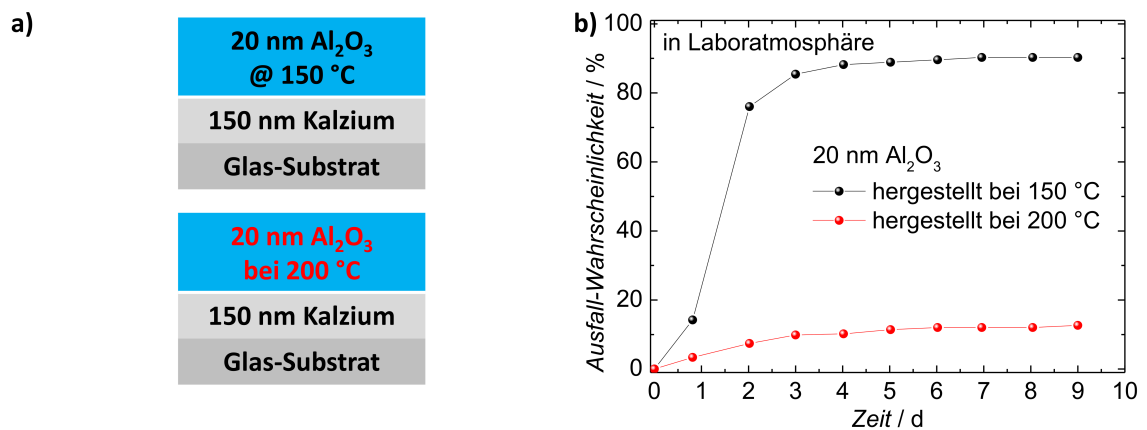


Abbildung B.1: (a) Verkapselung von Kalzium-Sensoren mit 20 nm Al_2O_3 , abgetrennt bei 150 °C bzw. 200 °C. (b) Ausfall-Wahrscheinlichkeit der Kalzium-Sensoren in Laboratmosphäre.

Ergänzend zu der Verkapselung mit 100 nm Al_2O_3 bei einer Prozesstemperatur von 80 °C in Abbildung 4.2 (a) wurde für eine dünnere Barrierendicke von 20 nm Al_2O_3 ein Ausfall von 100 % in Laboratmosphäre festgestellt. Eine Erhöhung der Prozes-

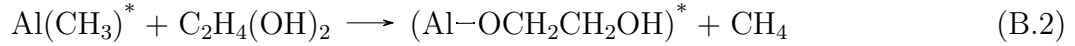
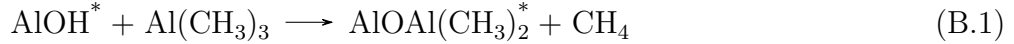
stemperatur auf 150 °C sowie 200 °C (Abbildung B.1 (a)) führt zu einer deutlichen Verbesserung. Während in Laboratmosphäre mit 20 nm Al₂O₃ Verkapselung (150 °C-Prozess) noch ca. 90 % der Kalzium-Sensoren ausfallen, reduziert sich die Anzahl von Defekten bei Prozesstemperaturen von 200 °C auf 13 % (siehe Abbildung B.1 (b)). Eine Übertragung der Ergebnisse höherer Prozesstemperaturen auf Testbedingungen von 70 °C 70 %rF bzw. 85 °C 85 %rF wurde nicht durchgeführt, jedoch kann auf Grundlage von Abbildung B.1 (b) von einem Sensor-Ausfall von 100 % für Prozesstemperaturen bis zu 150 °C ausgegangen werden. Für die Verkapselung von OLEDs mit extrem dünnen Al₂O₃ Gasdiffusionsbarrieren liegt dementsprechend keine hinreichend kühle Prozesstemperatur zur ausreichenden Verkapselung vor.

B.2 Multilagen-Verkapselungen mit MLD-Alucone

Die Verwendung von Alucone kann in Kombination mit ALD-Schichten in Nanolaminatstrukturen für die Verbesserung mechanischer Schicht- sowie Barriereigenschaften erfolgen.[205] So ist der Einsatz von Alucone als Zwischenschicht in der Grenzfläche zwischen Teflon[®] FEP (Fluorethylenpropylen) Substrat und Al₂O₃ Schicht zur Reduzierung thermisch induzierter Verspannungen möglich.[122] Ebenso wurde mittels Abscheidung von Al₂O₃ und Alucone Schichten in einer Nanolaminatstruktur eine Erhöhung der kritischen Zugdehnung, im Beispiel für reines Al₂O₃ bzw. Alucone von 0,5 – 0,6 % auf 0,98 % sowie eine Verringerung der WVTR festgestellt.[107, 206] Zhang et al. kombinierten Alucone mit ALD-Al₂O₃/ZrO₂ Nanolaminaten und erreichten ebenso eine Reduzierung der WVTR.[207] Daneben können optische Eigenschaften durch die Kombination von Al₂O₃ mit Alucone für den Einsatz in Top-Emitter-OLEDs (TEOLEDs) verbessert werden.[208] Die Herstellung des Polymers Alucone erfolgt dabei auf Basis der Moleküllagenabscheidung (MLD, engl. *Molecular Layer Deposition*) durch die Kombination von TMA-Präkursor mit Ethylenglykol (EG).[74, 82] Die Abscheidung kann dabei über das Pulsen nach einem Schema AB mit (A) TMA und (B) EG sowie nach dem Schema ABC mit (A) TMA, (B) Monoethanolamin und (C) Maleinsäureanhydrid erfolgen.[209] Ebenso wurde von einem ABC-Schema aus (A) TMA, (B) EG und (C) H₂O berichtet, wobei das Pulsen von Wasser nach Jen et al. verbleibende TMA-Reste entfernt.[122]

In dieser Arbeit wurde die Abscheidung von Alucone nach dem Schema AB durchgeführt, für die die Reaktion nach den Gleichungen B.1 und B.2 gegeben ist,

wobei * die jeweilige Oberflächenspezies angibt.[115]



Für einen ausreichenden Dampfdruck wurde das Ethylenglykol auf 80 °C erwärmt und anschließend mittels N₂ Aufladung gepulst. Die Puls- sowie Spülzeiten wurden dabei für eine Reaktortemperatur von 80 °C bzw. 100 °C zu (TMA-Puls $t_1=500$ ms, N₂ Spülen $t_2=20$ s, EG-Puls $t_3=3$ s, N₂ Spülen $t_4=2$ min, EG-Puls $t_5=3$ s, N₂ Spülen $t_6=3$ min) bestimmt. Dabei sorgt eine zweifache Pulsabfolge des EG für eine vollständige Reaktion an den Reaktor- und somit Substratoberflächen. Auffällig ist insbesondere die lange Spülzeit nach dem abschließenden EG-Pulse von 3 min, um eine nachfolgende Reaktion mit TMA in der Gasphase des Reaktors vollständig verhindern zu können. Die Wachstumsrate bei einer Prozesstemperatur von 80 °C (100 °C) lag etwa bei 4 Å pro Zyklus (ca. 3 Å pro Zyklus) und entspricht somit dem Bericht von Dameron et al. mit ca. 4 Å pro Zyklus (ca. 2,5 Å pro Zyklus) für das Wachstum nach dem AB-Schema.[82]

Zunächst wurde die Verspannung einer reinen 80 nm Alucone-Schicht nach Gleichung 3.8 zu einem Wert von 66 MPa für eine Prozesstemperatur von 100 °C bestimmt. Der Wert entspricht einer Zugspannung und liegt unterhalb der von Miller et al. mittels Mikrokantilever-Krümmung bestimmten Größe von ≥ 300 MPa für Alucone (AB-Schema). Ebenfalls wurde von einer Abnahme der Zugspannung aufgrund atmosphärischer Einflüsse berichtet.[209] Abbildung B.2 (a) zeigt, wie sich die Verspannung des Alucones unter dem Einfluss von Feuchte verändert. Nach 6 Tagen in 70 °C/70 %rF reduziert sich die Verspannung auf 27 MPa, nach 2 weiteren Tagen in Laboratmosphäre auf 18 MPa. Nach erneuter Lagerung im Klimaschrank bei 85 °C/85 %rF sowie in Atmosphäre kann eine vollständige Spannungsrelaxation auf ca. 0 MPa erreicht werden. Während von Miller et al. die Zunahme einer kompressiven Verspannung nach dem Heizen auf 160 °C und anschließendem Abkühlen berichtet wird [209], lässt sich für die vollständig relaxierte Alucone-Schicht beim Heizen auf bis zu 180 °C und darauffolgende Abkühlung keine Änderung in der Verspannung mehr feststellen. Mit Hilfe des optischen Mikroskops lässt sich die Entstehung von Rissstrukturen für die Abnahme der Zugverspannungen nachweisen.

Eine ALD-Permeationsbarriere verringert den Einfluss von Feuchte auf das Alucone und reduziert somit die Änderung der Verspannung zwecks Stabilisierung.[209] Aus diesem Grund wurde die Alucone Schicht in Form einer 1 nm Subschicht wie in Abbildung B.2 (b) dargestellt in das bereits untersuchte Al₂O₃/TiO₂ ALD-Nanolaminat eingebracht. Da ein ALD:MLD Verhältnis von 3:1 die größte kritische Zugdehnung ermöglicht, wurde lediglich jede vierte ALD-Schicht (jede zweite

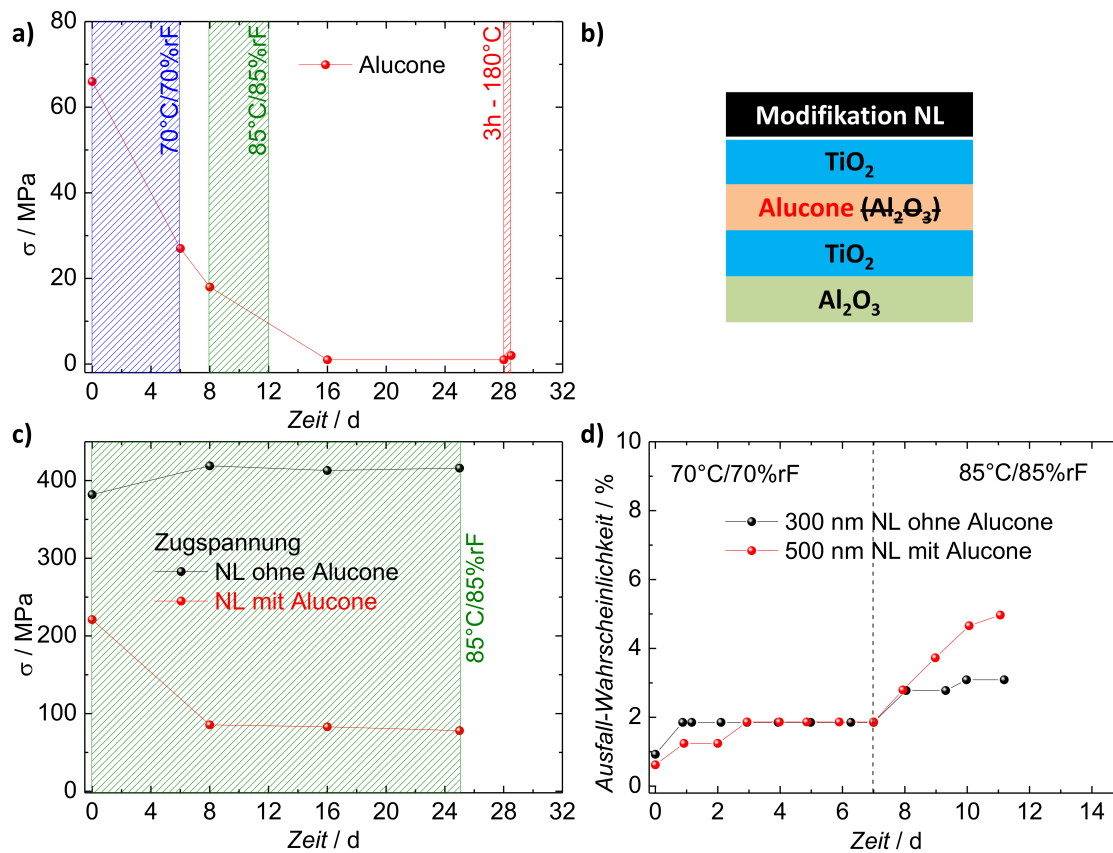


Abbildung B.2: (a) Abnahme der Zugspannung einer 80 nm Alucone-Schicht unter dem Einfluss von Feuchte. Von ursprünglich 66 MPa relaxiert die Verspannung vollständig auf 0 MPa. (b) Modifikation des ALD-Nanolaminates mit alternierender 1 nm Al₂O₃ 1 nm TiO₂ Struktur zu einem Verhältnis von 3 ALD-Schichten zu 1 MLD-Schicht (Alucone) durch den Austausch jeder zweiten 1 nm Al₂O₃ Subschicht (A-NL). (c) Spannungsverläufe der ALD-NL sowie A-NL Schichtstruktur für je 200 nm bei 85°C/85%rF. Die Zugspannung des A-NL konvergiert bei ca. 1/3 des initialen Wertes von 220 MPa. (d) Ausfall-Wahrscheinlichkeit für das ALD-NL und A-NL mit einer jeweiligen Memkrankraft von ca. $(\sigma \cdot h)_{\text{krit}} \approx 1200 \text{ GPa}\cdot\text{\AA}$. Erst nach Erreichen von 85°C/85%rF zeigt sich ein Unterschied im Ausfallverhalten durch den streng monotonen Defektanstieg im Falle des A-NL.

Al₂O₃ Schicht) durch das Alucone ersetzt.[206] Die Wasserdampftransmissionsrate durch die Barriere ist dabei stark von dem ALD:MLD Mischungsverhältnis abhängig und nimmt für höhere ALD-Anteile ab. Für ein Verhältnis von 1:1 liegt die WVTR dagegen mit ca. $1 \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ bei 38°C/85%rF [206] ähnlich zu der für reines Alucone mit $1,14 \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ bzw. einem Polyethylenphthalat (PEN) Sub-

strat ($1,04 \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$) gemessen bei $85^\circ\text{C}/85\%rF$. [210] Aus diesem Grund wurde die WVTR für reines Alucone nicht näher untersucht. Abbildung B.2 (c) zeigt nun den Verlauf der Zugspannung für ein 200 nm Alucone-Nanolaminat (A-NL) im Vergleich zu einer 200 nm reinen ALD-Nanolaminat Referenz (siehe Abbildung 4.8 (b)) bei $85^\circ\text{C}/85\%rF$. Bereits nach der Herstellung weist das A-NL mit gemessenen 220 MPa (gerechneter Erwartungswert: 317 MPa) aufgrund der mechanischen Eigenschaften des Alucone eine deutlich geringere Verspannung, insbesondere im Vergleich zur ALD-NL-Referenz auf. Während bei letzterem die Verspannung nahezu konstant bleibt, kann für das A-NL eine Relaxation auf einen Konvergenzwert von 80 MPa bereits zum ersten Messpunkt nach 8 Tagen festgestellt werden. Somit ist noch ein indirekter Nachweis der Absorption von H_2O durch das Alucone gegeben, bei der die Diffusionsgeschwindigkeit der Wassermoleküle im ALD-MLD Schichtsystem verringert wird. [210]

Basierend auf der initialen Verspannung von 220 MPa kann für das A-NL eine Schichtdicke von ungefähr 500 bis maximal 540 nm zur Verkapselung genutzt werden, bis eine aus Kapitel 4.3.1 bestimmte kritische Membrankraft von $(\sigma \cdot h)_{\text{krit}} \approx 1200 \text{ GPa}\text{\AA}$ erreicht und zur späteren Delamination eines OLED-Stapels führen könnte. Da diese Membran-Kraft einer ALD-NL-Schichtdicke von 300 nm entspricht, soll im Folgenden ein Vergleich der Barrierenwirkung 300 nm NL ohne Alucone und 500 nm NL mit Alucone erfolgen. In Abbildung B.2 (d) ist die Ausfall-Wahrscheinlichkeit beider Verkapselungssysteme dargestellt. Nach 7 Tagen bei $70^\circ\text{C}/70\%rF$ liegen die Defekte für beide Systeme mit 2% identisch, jedoch zeigt sich bei der Umstellung auf $85^\circ\text{C}/85\%rF$ eine höhere Sensitivität des A-NL durch einen streng monotonen Anstieg der Ausfälle. Solch eine Zunahme korreliert ebenfalls mit der Entstehung von Rissen, wie diese in (c) zur Spannungs-Reduzierung führen. Ähnlich zum identischen Ausfallverhalten bei $70^\circ\text{C}/70\%rF$ ist der Vergleich der Wasserdampftransmissionraten. Während die WVTR für das 300 nm $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ NL bei $2 \times 10^{-6} \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ liegt (siehe Abbildung 4.2 (b)), kann für das 500 nm Nanolaminat mit Alucone-Anteil ein vergleichbarer Wert von $3 \times 10^{-6} \text{ gm}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ bei $70^\circ\text{C}/70\%rF$ bestimmt werden. Somit ist die Barrierewirkung hinsichtlich Verkapselungseffizienz und WVTR von 300 nm ALD-NL mit dem des 500 nm A-NL bei $70^\circ\text{C}/70\%rF$ durchaus vergleichbar. Während sich bei der Umstellung auf $85^\circ\text{C}/85\%rF$ eine erhöhte Ausfall-Wahrscheinlichkeit für das A-NL ergibt, liegt der wesentliche Nachteil des A-NL aufgrund deutlich längerer Spülzeiten nach den Ethylenglykol-Pulsen insbesondere in einer unnötigen Verlängerung der Herstellungsdauer.

Anhang C

Transparente leitfähige Gasdiffusionsbarrieren

C.1 Bestimmung der Dosis- bzw. Pulszeiten von TDMA-Sn

Abbildung C.1 zeigt in (a) die Bestimmung der Dosis- bzw. Pulszeiten sowie in (b) die Bestimmung der Spülzeiten für den TDMA-Sn Präkursor bei einer Prozesstemperatur von 150 °C. Die Bestimmung der Dosis- bzw. Pulszeiten sowie der notwendigen

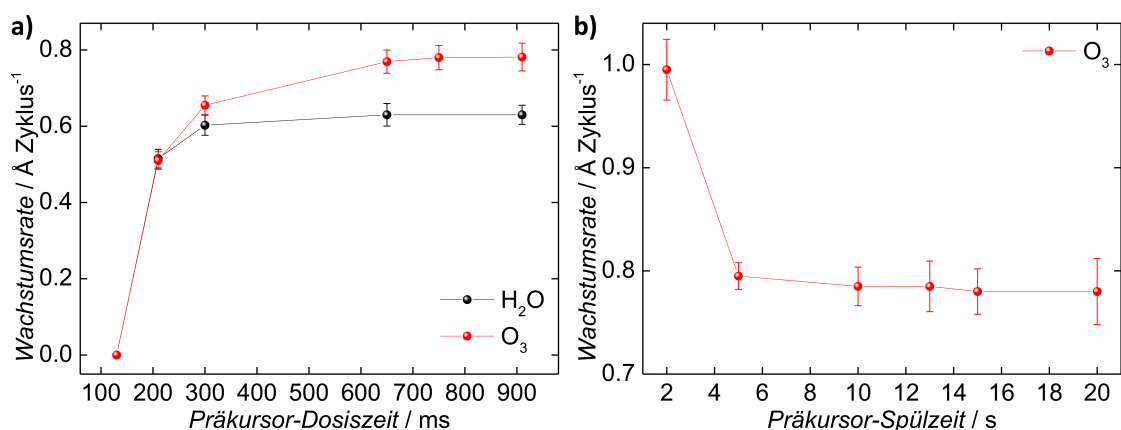


Abbildung C.1: Bestimmung der (a) Dosis- bzw. Pulszeiten (t_1) und (b) Spülzeiten (t_2) für den TDMA-Sn Präkursor bei einer Prozesstemperatur von 150 °C. Veröffentlicht in [158]. Betreute Diplomarbeit [169].

Spülzeiten für Oxidationsmittel ist in den Abbildungen C.2 (a) und (b) dargestellt.

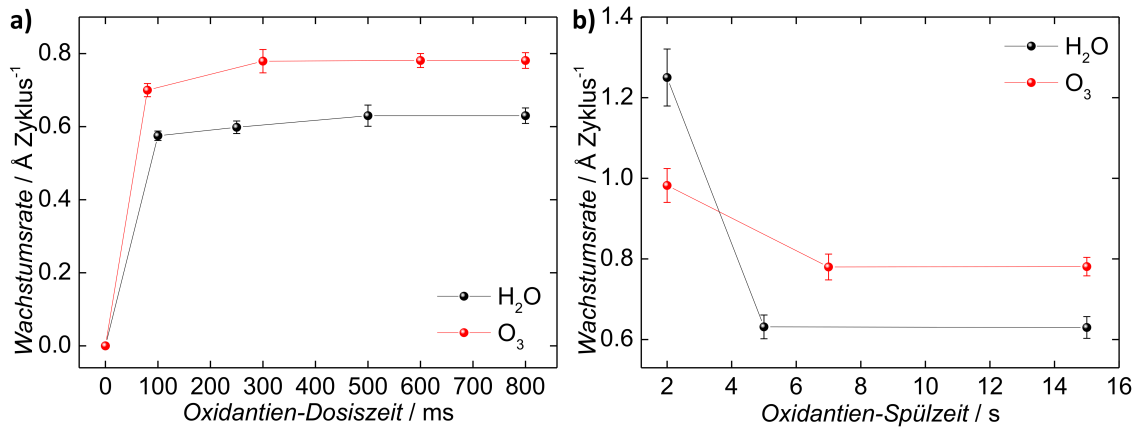


Abbildung C.2: Bestimmung der (a) Dosis- bzw. Pulszeiten (t_3) und (b) Spülzeiten (t_4) für die Oxidationsmittel O₃ und H₂O bei einer Prozesstemperatur von 150 °C. Veröffentlicht in [158]. Betreute Diplomarbeit [169].

C.2 Schichtdickenabhängigkeit der Leitfähigkeit

Ergänzend zur Leitfähigkeit für 200 nm SnO_x Schichten wurde diese ebenfalls für 50 nm Schichten bestimmt. Hierbei unterliegt die Leitfähigkeit des Volumen-SnO_x stärker den Einflüssen einer SnO_x/Luft Grenzschicht. Für die Abscheidung von SnO_x mittels Ar/O₂ Plasma sind die Elementanteile, Leitfähigkeiten, Ladungsträgerdichten sowie -mobilitäten vergleichend in Tabelle C.1 dargestellt. Die Bestimmung der Elementanteile erfolgte jeweils über RBS-Messungen. Auffällig ist, dass die Leitfähigkeit für dünnere Schichten zum Teil um Größenordnungen höher ausfällt, insbesondere bei niedrigeren Prozesstemperaturen. Dabei ist erkennbar, dass die bereits in Kapitel 5.1 diskutierten Verunreinigungen bei den 50 nm Schichten geringer ausfallen und hierdurch eine beobachtete Zunahme der Ladungsträgerdichte nahe liegt. Ebenfalls ist ein geringeres Sauerstoff zu Zinn Verhältnis erkennbar, da die in Kapitel 5.1 diskutierte Sauerstoffverarmung an der SnO_x/Luft Grenzschicht im geringeren Volumen der Schicht größeren Einfluss hat. Im 50 nm Plasma Prozess durchgeführte Variationen der O₂ und auch Ar Partialflüsse sowie der Plasmaleistung zeigten keine Steigerung der Leitfähigkeit. Im Gegenteil, bei 150 °C führt eine Halbierung des O₂ Partialflusses auf 50 sccm zum Anstieg von Verunreinigungen (C-Anteil: 4,9 %, N-Anteil: 4,3 %) im SnO_x. Dies reduziert die Leitfähigkeit auf 11 Scm⁻¹ bei einer

Plasma SnO _x	T °C	σ Scm ⁻¹	n cm ⁻³	μ cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	[C] %	[N] %	[O]/[Sn]
200 nm	100	2×10^{-5}	(-)	(-)	7,6	8,6	2,8
	150	4×10^0	4×10^{19}	1	5,5	4,9	2,5
	200	3×10^2	2×10^{20}	11	1,7	2,6	2,2
50 nm	100	2×10^0	3×10^{18}	3	5,3	5,9	2,3
	150	7×10^1	1×10^{20}	5	3,5	2,8	2,0
	200	5×10^2	2×10^{20}	9	1,0	0,8	1,9

Tabelle C.1: Vergleich der Elementanteile, Leitfähigkeiten, Ladungsträgerdichten sowie -mobilitäten für die Abscheidung von SnO_x mittels Ar/O₂ Plasma.

Abnahme der Mobilität auf $1 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ (Ladungsträgerdichte $7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Diese Leitfähigkeit entspricht dabei einer Prozessierung von 50 nm SnO_x mit O₃ Oxidans bei 150 °C ($\sigma=14 \text{ Scm}^{-1}$, $\mu=1 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$, $n=1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Ein mehrfaches Einpulsen von O₃ in Analogie zum Partialfluss im Plasma Prozess bewirkte hierbei keine Steigerung der Leitfähigkeit, sodass eine zum Plasma Prozess vergleichbare Leitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen nicht erreicht werden konnte. Die Verwendung des H₂O Oxidans für 50 nm SnO_x führte bei Prozesstemperaturen von 100 °C bis 200 °C zu Leitfähigkeiten in der Größenordnung von 10^{-2} bis 10^{-4} Scm^{-1} und somit zu keiner nennenswerten Steigerung im Vergleich zu Tabelle 5.1.

C.3 Ergänzende Daten zu SnO_x

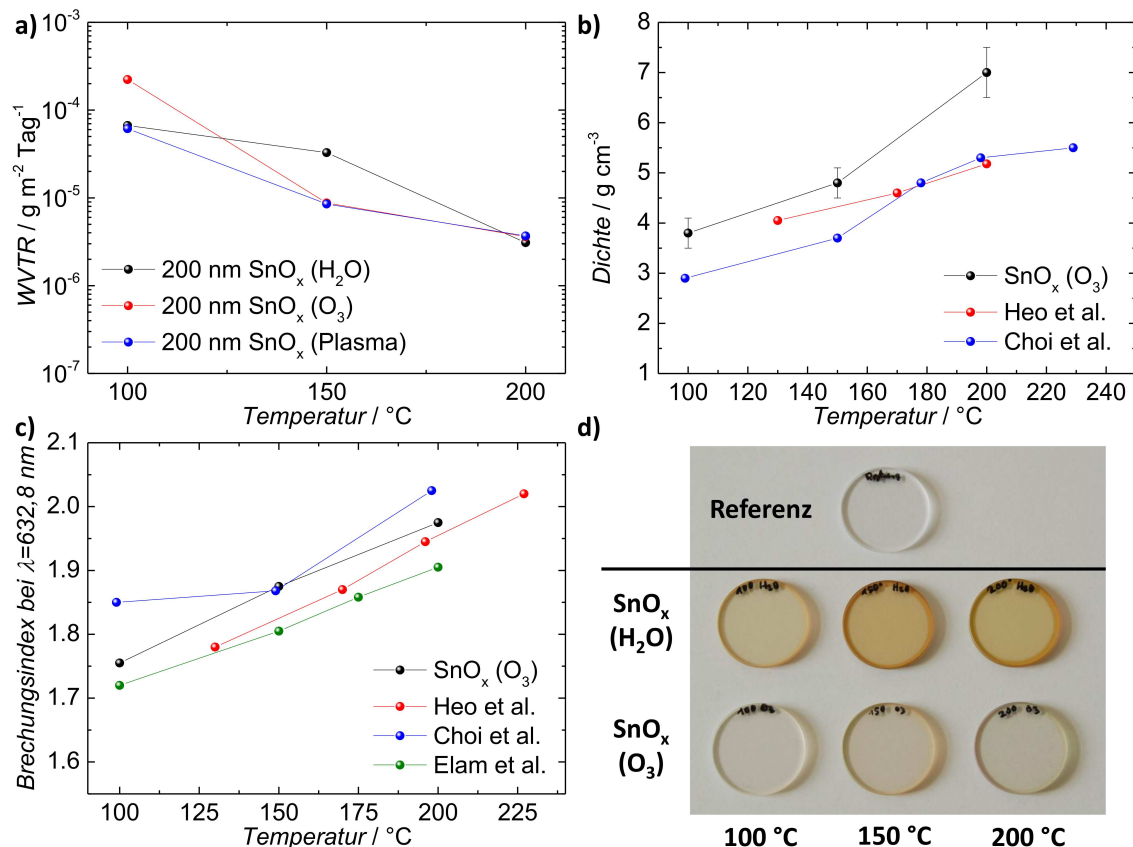


Abbildung C.3: (a) WVTR für 200 nm SnO_x in Abhängigkeit der Prozesstemperatur und des Oxidans. (b) Temperaturabhängigkeit der Dichte für SnO_x (TDMA-Sn und O₃) im Vergleich zu SnO_x aus Sn(dmamp)₂ und O₃ von Choi et al. [170] und für SnO₂ aus (N², N³ - di - tert - butyl - butane - 2,3 - diamido - Zinn(II)) mit NO von Heo et al. [171]. (c) Temperaturabhängigkeit des mittels Ellipsometrie ermittelten Brechungsindex [211] bei 632,8 nm für SnO_x (TDMA-Sn und O₃) im Vergleich zu SnO₂ aus TDMA-Sn und H₂O₂ von Elam et al. [156], SnO₂ aus TDMA-Sn mit O₃ von Choi et al. [90] und für SnO₂ aus (N², N³ - di - tert - butyl - butane - 2,3 - diamido - Zinn(II)) mit NO von Heo et al. [171]. (d) Jeweils 200 nm SnO_x auf Quarzglas im Vergleich zur Substratreferenz. Veröffentlicht in [158].

In Abbildung C.4 sind exemplarisch die mittels XRD Messungen aufgenommenen Diffraktogramme von 200 nm SnO_x Schichten für Prozesstemperaturen von 100 °C und 200 °C und der Herstellung aus H₂O bzw. O₃ Oxidans dargestellt. Alle Diffrakto-

gramme zeigen lediglich das Signal einer amorphen Schicht und des Glassubstrates.

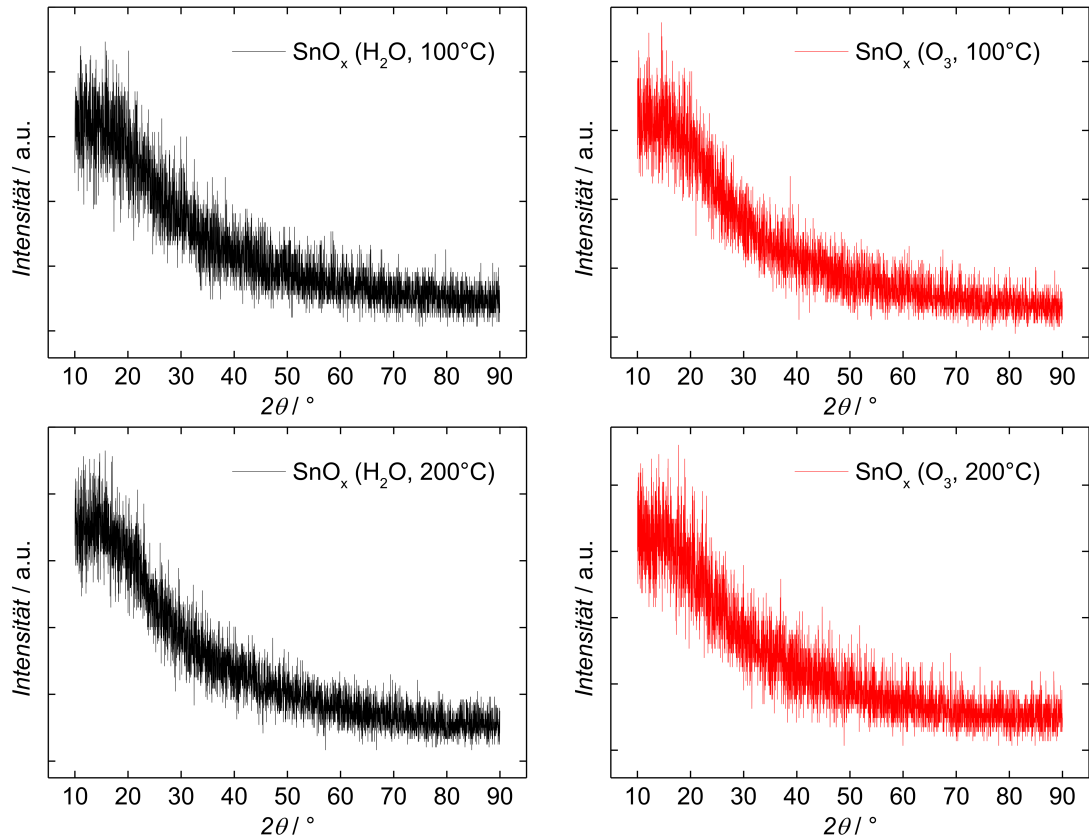


Abbildung C.4: Gemessene Diffraktogramme (Intensität über Einfallswinkel θ) für Borosilikatglas mit (a) SnO_x (H₂O, 100°C). (b) SnO_x (O₃, 100°C). (c) SnO_x (H₂O, 200°C). (d) SnO_x (O₃, 200°C). Betreute Diplomarbeit [169].

C.4 Kombination von SnO_x mit Metallstrukturen

Mittels *Fiji* wurde der mit Nanodrähten bedeckte Flächenanteil für Rotationsgeschwindigkeiten von 600 Umin⁻¹ (Abbildung C.5 (a)) sowie 1600 Umin⁻¹ (Abbildung C.5 (b)) bestimmt. Für 600 Umin⁻¹ liegt der Anteil der bedeckten Fläche bei 30 %, für 1600 Umin⁻¹ dagegen lediglich bei 15 %. Unter Vernachlässigung von überlagerten Nanodrähten lässt sich anhand der durchschnittlichen Geometrie somit eine Bedeckungsdichte von $\approx 10^5$ Nanodrähten/cm² für 600 Umin⁻¹ sowie von

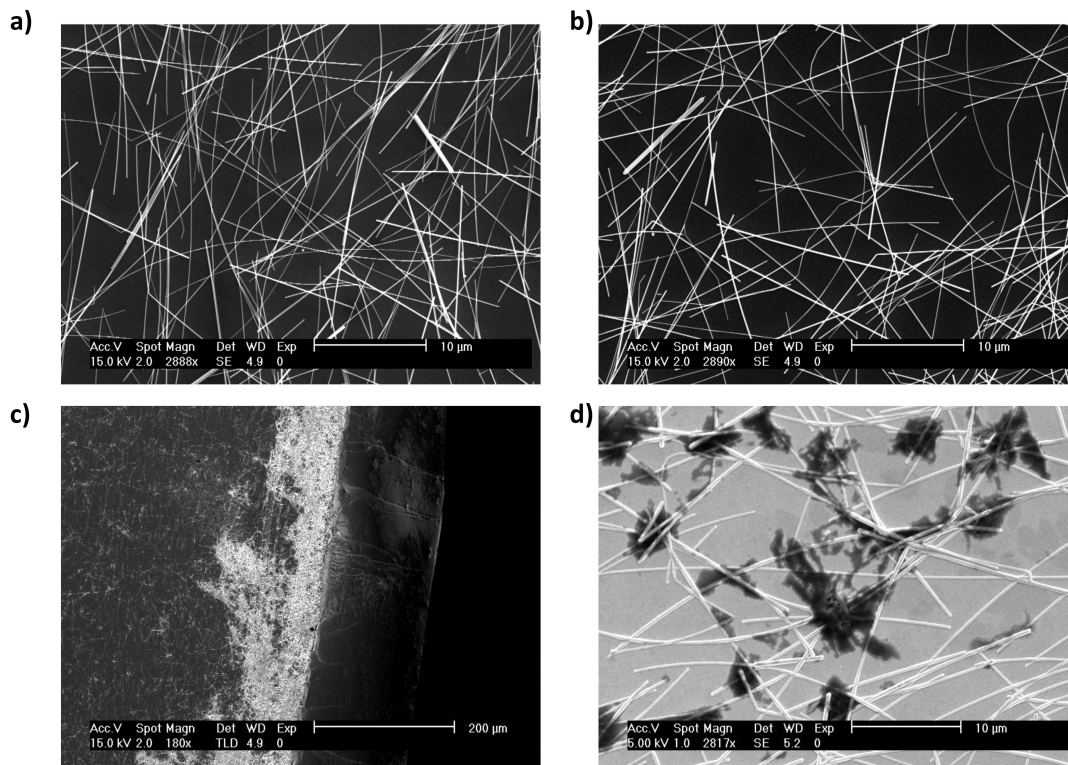


Abbildung C.5: Mittels Rasterelektronenmikroskop lässt sich der Unterschied in der räumlichen Dichteverteilung aufgeschleuderter Silbernanodrähte für (a) 600 Umin^{-1} sowie (b) 1600 Umin^{-1} erkennen. (c) REM-Aufnahme der Akkumulation von Silbernanodrähten am Substratrand. (d) Mit SnO_x beschichtete Nanodrähte nach dem Scotch[®] Tape Test. Betreute Diplomarbeit [169].

$\approx 5 \times 10^4$ Nanodrähten/ cm^2 für 1600 Umin^{-1} bestimmen. Abbildung C.5 (c) zeigt die Akkumulation von Silbernanodrähten am Substratrand nach dem Aufschleuderprozess. Für die Anwendung in großflächigen Bauelementen bleibt diese Ansammlung jedoch ohne Einfluss, sodass diese für weitere Experimente entfernt wurde. Abbildung C.5 (d) veranschaulicht mit SnO_x beschichtete Nanodrähte in der Substratebene nach dem Scotch[®] Tape Test. Herausgelöste Nanodrähte sind dabei nicht erkennbar, dafür allerdings Klebereste (schwarze Flecken).

Publikationen

Im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter sind folgende Publikationen entstanden:

1. T. Becker, S. Trost, A. Behrendt, P. Reckers, T. Mayer, D. Di Carlo Rasi, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, und T. Riedl. All-oxide interconnects for inverted organic tandem solar cells. *Materials Research Society Fall Meeting*, AA1.09, Boston, 2015
2. A. Behrendt, J. Meyer, P. van de Weijer, T. Gahlmann, R. Heiderhoff, und T. Riedl. Stress Management in Thin-Film Gas-Permeation Barriers. *ACS Applied Materials & Interfaces* 8, 4056, 2016
3. A. Behrendt, T. Gahlmann, S. Trost, A. Polywka, P. Görrn, und T. Riedl. Transparent conductive thin-film encapsulation layers. *Proceedings of SPIE* 9567, 95671C, San Diego, 2015
4. A. Behrendt, C. Friedenberger, T. Gahlmann, S. Trost, T. Becker, K. Zilberberg, A. Polywka, P. Görrn, und T. Riedl. Highly robust transparent and conductive gas diffusion barriers based on tin oxide. *Advanced Materials* 27, 5961, 2015
5. A. Behrendt, C. Friedenberger, T. Gahlmann, T. Becker, S. Trost, A. Polywka, P. Görrn, und T. Riedl. Transparent conductive gas diffusion barriers (GDBs). *25th European Symposium on Reliability of Electron Devices, Failure Physics and Analysis*, Tue-C-13:50, Berlin, 2014
6. A. Behrendt, C. Friedenberger, T. Gahlmann, M. Fakhri, S. Trost, K. Zilberberg, und T. Riedl. Highly robust transparent conductive gas diffusion barriers based on tin oxide prepared by low-temperature atomic layer deposition. *Materials Research Society Fall Meeting*, M1.06, Boston, 2013

7. M. Fakhri, M. Theisen, A. Behrendt, P. Görrn, und T. Riedl. Top-gate zinc tin oxide thin-film transistors with high bias and environmental stress stability. *Applied Physics Letters* 104, 251603, 2014
8. M. Fakhri, N. Babin, A. Behrendt, T. Jakob, P. Görrn, und T. Riedl. Facile encapsulation of oxide based thin film transistors by atomic layer deposition based on ozone. *Advanced Materials* 25, 2821, 2013
9. M. Fakhri, N. Babin, A. Behrendt, T. Jakob, P. Görrn, und T. Riedl. Facile encapsulation of oxide based thin film transistors by atomic layer deposition based on ozone. *International Conference on Materials for Advanced Technologies - ICMAT*, Q7.1-3, Singapore, 2013
10. Y. Forov, M. Paulus, P. Salmen, A. Behrendt, C. Weis, S. Dogan, J. Schulze, Karin Julius, H. Rahmann, T. Riedl, und M. Tolan. The titanium dioxide - water interface: first x-ray reflectivity studies. *Cluster of Excellence RESOLV (EXC 1069) - Workshop Research Area C*, 12:00-12:20, Bochum, 2015
11. A. Räupeke, F. Albrecht, J. Maibach, A. Behrendt, A. Polywka, R. Heiderhoff, J. Helzel, T. Rabe, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, E. Mankel, T. Mayer, P. Görrn, und T. Riedl (Invited). Highly Luminescent Monolayers Prepared by Molecular Layer Deposition. *226th ECS Transactions Fall Meeting* 64, 97, Cancun, 2014
12. A. Räupeke, F. Albrecht, J. Maibach, A. Behrendt, A. Polywka, R. Heiderhoff, J. Helzel, T. Rabe, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, E. Mankel, T. Mayer, P. Görrn, und T. Riedl. Conformal and highly luminescent monolayers of Alq₃ prepared by gas-phase molecular layer deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces* 6, 1193, 2014
13. D. Theirich, R. Müller, K. Zilberberg, S. Trost, A. Behrendt, und T. Riedl. Atmospheric Pressure Plasma ALD of Titanium Oxide. *Chemical Vapor Deposition* 19, 167, 2013
14. D. Theirich, R. Müller, K. Zilberberg, S. Trost, A. Behrendt, und T. Riedl. Atmospheric pressure plasma ALD of TiO_x for organic solar cells. *Materials Research Society Fall Meeting*, WW1.06, Boston, 2012
15. S. Trost, A. Behrendt, T. Becker, A. Polywka, P. Görrn, und T. Riedl. Tin oxide (SnO_x) as universal “light-soaking” free electron extraction material for organic solar cells. *Materials Research Society Fall Meeting*, AA8.10, Boston, 2015

16. S. Trost, P. Reckers, T. Mayer, T. Becker, A. Behrendt, A. Polywka, R. Heiderhoff, P. Görrn, und T. Riedl. Overcoming the “light-soaking” issue in organic solar cells. *SPIE Optics and Photonics*, 9567-70, San Diego, 2015
17. S. Trost, A. Behrendt, T. Becker, A. Polywka, P. Görrn, und T. Riedl. Tin oxide (SnO_x) as universal “light-soaking” free electron extraction material for organic solar cells. *Advanced Energy Materials* 5, 1500277, 2015
18. S. Trost, T. Becker, K. Zilberberg, A. Behrendt, A. Polywka, R. Heiderhoff, P. Görrn, und T. Riedl. Plasmonically sensitized metal-oxide electron extraction layers for organic solar cells. *Scientific Reports* 5, 7765, 2015
19. S. Trost, K. Zilberberg, A. Behrendt, A. Polywka, P. Görrn, und T. Riedl. Plasmonically sensitized electron extraction layers for inverted organic solar cells. *XXIII International Materials Research Congress*, Cancun, 2014
20. S. Trost, K. Zilberberg, A. Behrendt, A. Polywka, P. Görrn, P. Reckers, J. Maibach, T. Mayer, und T. Riedl. Overcoming the Light Soaking Issue in Inverted Organic Solar Cells by the Use of Al:ZnO Electron Extraction Layers. *Advanced Energy Materials* 3, 1437, 2013
21. S. Trost, K. Zilberberg, A. Behrendt, und T. Riedl. Room-temperature solution processed SnO_x as an electron extraction layer for inverted organic solar cells with superior thermal stability. *Journal of Materials Chemistry* 22, 16224, 2012
22. S. Trost, K. Zilberberg, A. Behrendt, und T. Riedl. Room-temperature solution processed SnO_x as electron extraction layer for inverted organic solar cells with improved thermal stability. *E-Materials Research Society Spring Meeting*, H14.3, Strasbourg, 2012
23. K. Zilberberg, F. Gasse, R. Pagui, A. Polywka, A. Behrendt, S. Trost, R. Heiderhoff, P. Görrn, und T. Riedl. Highly Robust Indium-Free Transparent Conductive Electrodes Based on Composites of Silver Nanowires and Conductive Metal Oxides. *Advanced Functional Materials* 24, 1671, 2014
24. K. Zilberberg, F. Gasse, R. Pagui, A. Polywka, A. Behrendt, S. Trost, R. Heiderhoff, P. Görrn, und T. Riedl. Hybrid Transparent Conductive Electrodes. *JSAP-Materials Research Society Joint Symposia*, 18a-M1-1, Kyoto, 2013
25. K. Zilberberg, A. Behrendt, M. Kraft, U. Scherf, und T. Riedl. Ultrathin interlayers of a conjugated polyelectrolyte for low work-function cathodes in efficient inverted organic solar cells. *Organic Electronics* 14, 951, 2013

26. K. Zilberberg, F. Gasse, A. Behrendt, S. Trost, R. Heiderhoff, und T. Riedl. A hybrid approach for highly conductive and transparent coatings based on composites of silver nanowires and conductive metal oxides. *Materials Research Society Fall Meeting*, F1.05, Boston, 2012
27. K. Zilberberg, G. Houssein, A. Behrendt, S. Trost, und T. Riedl. Low temperature sol-gel processing of MoO₃ as high work function charge extraction layer in stable and efficient organic solar cells. *SPIE Photonics Europe*, 8435-17, Brussels, 2012
28. K. Zilberberg, H. Gharbi, A. Behrendt, S. Trost, und T. Riedl. Low-Temperature, Solution-Processed MoO_x for Efficient and Stable Organic Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces* 4, 1164, 2012
29. K. Zilberberg, S. Trost, I. Dumsch, S. Allard, U. Scherf, A. Behrendt, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm, und T. Riedl. Efficiency Enhancement of Inverted Low-Bandgap Polymer Solar Cells. *Materials Research Society Fall Meeting*, H13.39, Boston, 2011
30. K. Zilberberg, S. Trost, J. Meyer, A. Kahn, A. Behrendt, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm, und T. Riedl. Inverted Organic Solar Cells with Sol-Gel Processed High Work-Function Vanadium Oxide Hole-Extraction Layers. *Advanced Functional Materials* 21, 4776, 2011

Betreute Abschlussarbeiten

1. Tobias Gahlmann, Herstellung und Untersuchung von transparenten leitfähigen Gasdiffusionsbarrieren mittels ALD, *Bachelor-Thesis*, 2013
2. Daniel Schlamm, Untersuchung der Auswirkungen des ALD-Verkapselungsprozesses auf OLEDs, *Bachelor-Thesis*, 2013
3. Dennis Hansen, Stabilitätsuntersuchungen zur ALD-Dünnschichtverkapselung Organischer Leuchtdioden, *Master-Thesis*, 2014
4. Martin Soßna, Kombination von SnO₂ Gasdiffusionsbarrieren mit dünnen Metallschichten zur Realisierung transparenter leitfähiger Elektroden, *Bachelor-Thesis*, 2014
5. Christian Friedenberger, Herstellung und Charakterisierung von transparenten leitfähigen Gasdiffusionsbarrieren auf Basis von SnO_x mittels Atomlagenabscheidung, *Diplomarbeit*, 2014
6. Thorsten Reske, Simultane optische und rasterelektronenmikroskopische Degradationsanalysen an OLEDs, *Bachelor-Thesis*, 2014
7. Hussein el Takach, Ausfallprozesse Organischer Leuchtdioden mit ALD-Dünnschichtverkapselung, *Master-Thesis*, 2015
8. Niklas Köhler, Transparente leitfähige SnO_x Schichten für organische Solarzellen, *Bachelor-Thesis*, 2015
9. Nurettin Gülpolat, Herstellung von transparenten leitfähigen SnO_x Gasdiffusionsbarrieren mittels plasmaunterstützter Atomlagenabscheidung, *Bachelor-Thesis*, 2015
10. Tobias Gahlmann, [Sperrvermerk], *Master-Thesis*, 2015

Literaturverzeichnis

- [1] T. Riedl, T. Winkler, H. Schmidt, J. Meyer, D. Schneidenbach, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, T. Weimann, und P. Hinze. Reliability aspects of organic light emitting diodes. *Reliability Physics Symposium (IRPS), 2010 IEEE International*, pages 327–333, 2010.
- [2] S. Scholz, D. Kondakov, B. Lüssem, und K. Leo. Degradation Mechanisms and Reactions in Organic Light-Emitting Devices. *Chemical Reviews*, 115(16):8449–8503, 2015.
- [3] H. Zervos. IDTechEx: Barrier Layers for Flexible Electronics 2016-2026: Technologies, Markets, Forecasts, 2015.
- [4] P. E. Burrows, G. L. Graff, M. E. Gross, P. M. Martin, M. Hall, E. Mast, C. C. Bonham, W. D. Bennett, L. A. Michalski, M. S. Weaver, J. J. Brown, D. Fogarty, und L. S. Sapochak. Gas Permeation and Lifetime Tests On Polymer-Based Barrier Coatings. *Proceedings of SPIE*, 4105:75–83, 2001.
- [5] P. E. Burrows, V. Bulovic, und S. R. Forrest. Reliability and degradation of organic light emitting devices. *Applied Physics Letters*, 65(23):2922–2924, 1994.
- [6] M. Knez, K. Nielsch, und L. Niinistö. Synthesis and Surface Engineering of Complex Nanostructures by Atomic Layer Deposition. *Advanced Materials*, 19(21):3425–3438, 2007.
- [7] P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, M. D. Groner, und S. M. George. Ca test of Al₂O₃ gas diffusion barriers grown by atomic layer deposition on polymers. *Applied Physics Letters*, 89(3):031915, 2006.
- [8] J. Meyer, P. Görrn, F. Bertram, S. Hamwi, T. Winkler, H. H. Johannes, T. Weimann, P. Hinze, T. Riedl, und W. Kowalsky. Al₂O₃/ZrO₂ Nanolamina-

- tes as Ultrahigh Gas-Diffusion Barriers-A Strategy for Reliable Encapsulation of Organic Electronics. *Advanced Materials*, 21(18):1845–1849, 2009.
- [9] J. Meyer, H. Schmidt, W. Kowalsky, T. Riedl, und A. Kahn. The origin of low water vapor transmission rates through Al₂O₃/ZrO₂ nanolaminate gas-diffusion barriers grown by atomic layer deposition. *Applied Physics Letters*, 96(24):243308, 2010.
- [10] J. Meyer, D. Schneidenbach, T. Winkler, S. Hamwi, T. Weimann, P. Hinze, S. Ammermann, H.-H. Johannes, T. Riedl, und W. Kowalsky. Reliable thin film encapsulation for organic light emitting diodes grown by low-temperature atomic layer deposition. *Applied Physics Letters*, 94(23):233305, 2009.
- [11] A. I. Abdulagatov, Y. Yan, J. R. Cooper, Y. Zhang, Z. M. Gibbs, A. S. Cavanagh, R. G. Yang, Y. C. Lee, und S. M. George. Al₂O₃ and TiO₂ atomic layer deposition on copper for water corrosion resistance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(12):4593–601, 2011.
- [12] A. Bulusu, A. Singh, C. Y. Wang, A. Dindar, C. Fuentes-Hernandez, H. Kim, D. Cullen, B. Kippelen, und S. Graham. Engineering the mechanical properties of ultrabARRIER films grown by atomic layer deposition for the encapsulation of printed electronics. *Journal of Applied Physics*, 118(8):085501, 2015.
- [13] G. Nisato, H. Klumbies, J. Fahlteich, L. Müller-Meskamp, P. van de Weijer, P. Bouten, C. Boeffel, D. Leunberger, W. Graehlert, S. Edge, S. Cros, P. Brewer, E. Kücükpinar, J. di Girolamo, und S. Padmanabhan. Experimental comparison of high-performance water vapor permeation measurement methods. *Organic Electronics*, 12(11):3746–3755, 2014.
- [14] P. Barquinha, R. Martins, L. Pereira, und E. Fortunato. *Transparent Oxide Electronics: From Materials to Devices*. John Wiley & Sons, 1 edition, 2012.
- [15] A. Facchetti und T. Marks. *Transparent Electronics: From Synthesis to Applications*. John Wiley & Sons, 2010.
- [16] D. S. Ginley und C. Bright. Transparent Conducting Oxides. *MRS Bulletin*, 25(08):15–18, 2000.
- [17] A. J. Medford, M. R. Lilliedal, M. Jorgensen, D. Aaro, H. Pakalski, J. Fyenbo, und F. C. Krebs. Grid-connected polymer solar panels: initial considerations of cost, lifetime, and practicality. *Optics Express*, 18(S3):A272–A285, 2010.

- [18] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, und D. C. Paine. Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics. *MRS Bulletin*, 32(03):242–247, 2007.
- [19] Z. Chen, W. Li, R. Li, Y. Zhang, G. Xu, und H. Cheng. Fabrication of highly transparent and conductive indium-tin oxide thin films with a high figure of merit via solution processing. *Langmuir*, 29(45):13836–13842, 2013.
- [20] W. Cao, J. Li, H. Chen, und J. Xue. Transparent electrodes for organic optoelectronic devices: a review. *Journal of Photonics for Energy*, 4(1):040990, 2014.
- [21] N. Grossiord, J. M. Kroon, R. Andriessen, und P. W. Blom. Degradation mechanisms in organic photovoltaic devices. *Organic Electronics*, 13(3):432–456, 2012.
- [22] T. Winkler, H. Schmidt, H. Flügge, F. Nikolayzik, I. Baumann, S. Schmale, T. Weimann, P. Hinze, H.-H. Johannes, T. Rabe, S. Hamwi, T. Riedl, und W. Kowalsky. Efficient large area semitransparent organic solar cells based on highly transparent and conductive ZTO/Ag/ZTO multilayer top electrodes. *Organic Electronics*, 12(10):1612–1618, 2011.
- [23] B. Henry, A. Erlat, A. McGuigan, C. Grovenor, G. Briggs, Y. Tsukahara, T. Miyamoto, N. Noguchi, und T. Nijima. Characterization of transparent aluminium oxide and indium tin oxide layers on polymer substrates. *Thin Solid Films*, 382(1-2):194–201, 2001.
- [24] J. Lewis und M. Weaver. Thin-Film Permeation-Barrier Technology for Flexible Organic Light-Emitting Devices. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 10(1):45–57, 2004.
- [25] J. Fahlteich, M. Fahland, W. Schönberger, und N. Schiller. Permeation barrier properties of thin oxide films on flexible polymer substrates. *Thin Solid Films*, 517(10):3075–3080, 2009.
- [26] H.-M. Kim und O.-J. Kwon. Enhanced Properties of Transparent Conductive Oxide Films Prepared on PEN Substrates with a (SiO₂)₄₀ (ZnO)₆₀ Gas Barrier Layer. *Journal of the Korean Physical Society*, 55(1):197–201, 2009.
- [27] H. Bässler und A. Köhler. Charge transport in organic semiconductors. *Topics in Current Chemistry*, 312:1–66, 2012.

- [28] C. Uhrich. *Strategien zur Optimierung organischer Solarzellen: Dotierte Transportschichten und neuartige Oligothiophene mit reduzierter Bandlücke*. Dissertation, Technische Universität Dresden, 2008.
- [29] A. Behrendt. *Untersuchung von Materialien für die Herstellung von organischen Halbleitern mit Röntgenstrahlung*. Diplomarbeit, Bergische Universität Wuppertal, 2011.
- [30] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, und J.-L. Bredas. Charge Transport in Organic Semiconductors. *Chemical Reviews*, 107:926–952, 2007.
- [31] B. Riedel. *Effizienzsteigerung in organischen Leuchtdioden*. Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, 2011.
- [32] W. Brütting und C. Adachi. *Physics of Organic Semiconductors*. Wiley-VCH, 2 edition, 2012.
- [33] W. Brütting und W. Rieß. Grundlagen der organischen Halbleiter. *Physik Journal*, 7(5):33–38, 2008.
- [34] C. W. Tang und S. A. VanSlyke. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, 51(1987):913–915, 1987.
- [35] K. Leo, B. Lüssem, A. Polte, und S. Reineke. Leuchtende Zukunft für effiziente weiße OLEDs. *Green Photonics*, 5(1):32–35, 2010.
- [36] OLED-info. Konica Minolta break their own record with world’s most efficient OLED panel (139 lm/W), 2014.
- [37] S. Reineke, M. Thomschke, B. Lüssem, und K. Leo. White organic light-emitting diodes: Status and perspective. *Reviews of Modern Physics*, 85(3):1245–1293, 2013.
- [38] K. Leo, R. Meerheim, und B. Lussem. Efficiency and Stability of p-i-n Type Organic Light Emitting Diodes for Display and Lighting Applications. *Proceedings of the IEEE*, 97(9):1606–1626, 2009.
- [39] C. Madigan, S. Van Slyke, und E. Vronsky. Inkjet printing equipment for organic LED mass production. *SPIE Newsroom*, pages 1–3, 2015.
- [40] S. Van Slyke, C. H. Chen, und C. W. Tang. Organic electroluminescent devices with improved stability. *Applied Physics Letters*, 69(15):2160–2162, 1996.

- [41] H. Aziz und Z. D. Popovic. Degradation phenomena in small-molecule organic light-emitting devices. *Chemistry of Materials*, 16(23):4522–4532, 2004.
- [42] J. McElvain, H. Antoniadis, M. R. Hueschen, J. N. Miller, D. M. Roitman, J. R. Sheats, und R. L. Moon. Formation and growth of black spots in organic light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, 80(10):6002–6007, 1996.
- [43] S. Gardonio, L. Gregoratti, P. Melpignano, L. Aballe, V. Biondo, R. Zamboni, M. Murgia, S. Caria, und M. Kiskinova. Degradation of organic light-emitting diodes under different environment at high drive conditions. *Organic Electronics*, 8(1):37–43, 2007.
- [44] M. Schaer, F. Nüesch, und D. Berner. Water vapor and oxygen degradation mechanisms in organic light emitting diodes. *Advanced Functional Materials*, 11(2):116–121, 2001.
- [45] K. Zilberberg, J. Meyer, und T. Riedl. Solution processed metal-oxides for organic electronic devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(32):4796–4815, 2013.
- [46] G. Dennler und N. S. Sariciftci. Flexible Conjugated Polymer-Based Plastic Solar Cells: From Basics to Applications. *Proceedings of the IEEE*, 93(8):1429–1439, 2005.
- [47] M. Jorgensen, K. Norrman, und F. C. Krebs. Stability/degradation of polymer solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(7):686–714, 2008.
- [48] E. L. Ratcli, B. Zacher, und N. R. Armstrong. Selective Interlayers and Contacts in Organic Photovoltaic Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2:1337–1350, 2011.
- [49] R. C. Kwong, M. R. Nugent, L. Michalski, T. Ngo, K. Rajan, Y. J. Tung, M. S. Weaver, T. X. Zhou, M. Hack, M. E. Thompson, S. R. Forrest, und J. J. Brown. High operational stability of electrophosphorescent devices. *Applied Physics Letters*, 81(2002):162–164, 2002.
- [50] H. Klumbies. *Encapsulations for Organic Devices and their Evaluation using Calcium Corrosion Tests*. Dissertation, Technische Universität Dresden, 2013.
- [51] R. Grover, R. Srivastava, und O. Rana. New organic thin-film encapsulation for organic light emitting diodes. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 1(2):23–28, 2011.

- [52] F. L. Wong, M. K. Fung, S. L. Tao, S. L. Lai, W. M. Tsang, K. H. Kong, W. M. Choy, C. S. Lee, und S. T. Lee. Long-lifetime thin-film encapsulated organic light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, 104(1):014509, 2008.
- [53] J. Lewis. Material challenge for flexible organic devices. *Materials Today*, 9(4):38–45, 2006.
- [54] M.-H. Park, J.-Y. Kim, T.-H. Han, T.-S. Kim, H. Kim, und T.-W. Lee. Flexible Lamination Encapsulation. *Advanced Materials*, 27(29):4308–4314, 2015.
- [55] A. P. Roberts, B. M. Henry, A. P. Sutton, C. R. M. Grovenor, G. A. D. Briggs, T. Miyamoto, M. Kano, Y. Tsukahara, und M. Yanaka. Gas permeation in silicon-oxide/polymer (SiO_x/PET) barrier films: Role of the oxide lattice, nano-defects and macro-defects. *Journal of Membrane Science*, 208(1-2):75–88, 2002.
- [56] A. S. da Silva Sobrinho, G. Czeremuskin, M. Latrèche, und M. R. Wertheimer. Defect-permeation correlation for ultrathin transparent barrier coatings on polymers. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 18(1):149–157, 2000.
- [57] N. Kim. Fabrication and characterization of thin-film encapsulation for organic electronics. *Dissertation*, 2009.
- [58] G. L. Graff, R. E. Williford, und P. E. Burrows. Mechanisms of vapor permeation through multilayer barrier films: Lag time versus equilibrium permeation. *Journal of Applied Physics*, 96(4):1840–1849, 2004.
- [59] S. A. Stern und J. R. Fried. Permeability of Polymers to Gases and Vapors. In *Physical Properties of Polymer Handbook*, pages 1033–1050. Springer New York, 2 edition, 2007.
- [60] Y. Tropsha und N. Harvey. Activated rate theory treatment of oxygen and water transport through silicon oxide/poly (ethylene terephthalate) composite barrier structures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 5647(1):2259–2266, 1997.
- [61] O. A. Alduchov und R. E. Eskridge. Improved Magnus Form Approximation of Saturation Vapor Pressure. *Journal of Applied Meteorology*, 35(4):601–609, 1996.

- [62] Y. Zhang, D. Seghete, A. Abdulagatov, Z. Gibbs, A. Cavanagh, R. Yang, S. George, und Y.-C. Lee. Investigation of the defect density in ultra-thin Al₂O₃ films grown using atomic layer deposition. *Surface and Coatings Technology*, 205(10):3334–3339, 2011.
- [63] A. P. Ghosh, L. J. Gerenser, C. M. Jarman, und J. E. Fornalik. Thin-film encapsulation of organic light-emitting devices. *Applied Physics Letters*, 86(22):223503, 2005.
- [64] N. Pinna und M. Knez. *Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials*. Wiley-VCH, 2011.
- [65] P. F. Carcia, R. S. McLean, M. D. Groner, A. A. Dameron, und S. M. George. Gas diffusion ultrabarrriers on polymer substrates using Al₂O₃ atomic layer deposition and SiN plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 106(2):023533, 2009.
- [66] A. Dameron und S. Davidson. Gas diffusion barriers on polymers using multilayers fabricated by Al₂O₃ and rapid SiO₂ atomic layer deposition. *The Journal of Physical Chemistry*, 112(12):4573–4580, 2008.
- [67] M. E. Alf, A. Asatekin, M. C. Barr, S. H. Baxamusa, H. Chelawat, G. Ozaydin-Ince, C. D. Petruczuk, R. Sreenivasan, W. E. Tenhaeff, N. J. Trujillo, S. Vadhiraju, J. Xu, und K. K. Gleason. Chemical vapor deposition of conformal, functional, and responsive polymer films. *Advanced Materials*, 22(18):1993–2027, 2010.
- [68] R. L. Puurunen. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process. *Journal of Applied Physics*, 97(12):121301, 2005.
- [69] S. M. George. Atomic layer deposition: an overview. *Chemical Reviews*, 110(1):111–131, 2010.
- [70] D. Theirich, R. Müller, K. Zilberberg, S. Trost, A. Behrendt, und T. Riedl. Atmospheric Pressure Plasma ALD of Titanium Oxide. *Chemical Vapor Deposition*, 19:1–7, 2013.
- [71] M. Groner, F. Fabreguette, J. Elam, und S. George. Low-temperature Al₂O₃ atomic layer deposition. *Chemistry of Materials*, 16(4):639–645, 2004.

- [72] S. Kim, S. Lee, C. Hwang, Y.-S. Min, J. Y. Won, and J. Jeong. Low temperature (< 100 C) deposition of aluminum oxide thin films by ALD with O₃ as oxidant. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(5):F69–F76, 2006.
- [73] T. O. Kääriäinen und D. C. Cameron. Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition of Al₂O₃ at Room Temperature. *Plasma Processes and Polymers*, 6(S1):S237–S241, 2009.
- [74] S. M. George, B. Yoon, and A. A. Dameron. Surface chemistry for molecular layer deposition of organic and hybrid organic-inorganic polymers. *Accounts of chemical research*, 42(4):498–508, 2009.
- [75] M. Leskelä und M. Ritala. Atomic Layer Deposition Chemistry: Recent Developments and Future Challenges. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(45):5548–5554, 2003.
- [76] E. Guzewicz, M. Godlewski, T. Krajewski, L. Wachnicki, A. Szczepanik, K. Kopalko, A. Wójcik-Glodowska, E. Przewdziecka, W. Paszkowicz, E. Lusakowska, P. Kruszewski, N. Huby, G. Tallarida, und S. Ferrari. ZnO grown by atomic layer deposition: A material for transparent electronics and organic heterojunctions. *Journal of Applied Physics*, 105(12):122413, 2009.
- [77] V. Miikkulainen, M. Leskelä, M. Ritala, und R. L. Puurunen. Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends. *Journal of Applied Physics*, 113(2):021301, 2013.
- [78] H. B. Profijt, S. E. Potts, M. C. M. van de Sanden, und W. M. M. Kessels. Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition: Basics, Opportunities, and Challenges. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 29(5):050801, 2011.
- [79] H. C. Knoops, J. W. Elam, J. A. Libera, und W. M. Kessels. Surface Loss in Ozone-Based Atomic Layer Deposition Processes. *Chemistry of Materials*, 23(9):2381–2387, 2011.
- [80] J.-H. Kim, J.-Y. Kim, und S.-W. Kang. Film growth model of atomic layer deposition for multicomponent thin films. *Journal of Applied Physics*, 97(9):093505, 2005.
- [81] J. B. Kim, D. R. Kwon, K. Chakrabarti, und C. Lee. Improvement in Al₂O₃ dielectric behavior by using ozone as an oxidant for the atomic layer deposition technique. *Journal of Applied Physics*, 92(11):6739–6742, 2002.

- [82] A. A. Dameron, D. Seghete, B. B. Burton, S. D. Davidson, A. S. Cavanagh, J. A. Bertrand, und S. M. George. Molecular Layer Deposition of Alucone Polymer Films Using Trimethylaluminum and Ethylene Glycol. *Chemistry of Materials*, 20(10):3315–3326, 2008.
- [83] M. B. M. Mousa, C. J. Oldham, und G. N. Parsons. Atmospheric pressure atomic layer deposition of Al₂O₃ using trimethyl aluminum and ozone. *Langmuir*, 30(13):3741–3748, 2014.
- [84] J. Aarik, A. Aidla, H. Mändar, und T. Uustare. Atomic layer deposition of titanium dioxide from TiCl₄ and H₂O: investigation of growth mechanism. *Applied Surface Science*, 172(1-2):148–158, 2001.
- [85] N. G. Kubala und C. A. Wolden. Self-limiting growth of anatase TiO₂: A comparison of two deposition techniques. *Thin Solid Films*, 518(23):6733–6737, 2010.
- [86] Q. Xie, Y.-L. Jiang, C. Detavernier, D. Deduytsche, R. L. Van Meirhaeghe, G.-P. Ru, B.-Z. Li, und X.-P. Qu. Atomic layer deposition of TiO₂ from tetrakisdimethyl-amido titanium or Ti isopropoxide precursors and H₂O. *Journal of Applied Physics*, 102(8):083521, 2007.
- [87] D. M. Hausmann, E. Kim, J. Becker, und R. G. Gordon. Atomic Layer Deposition of Hafnium and Zirconium Oxides Using Metal Amide Precursors. *Chemistry of Materials*, 14(10):4350–4358, 2002.
- [88] J. Park, T.-H. Jung, J.-H. Lee, H.-S. Kim, und J.-S. Park. The growth behavior and properties of atomic layer deposited zinc oxide films using hydrogen peroxide (H₂O₂) and ozone (O₃) oxidants. *Ceramics International*, 41(1):1839–1845, 2015.
- [89] M. N. Mullings, C. Hägglund, und S. F. Bent. Tin oxide atomic layer deposition from tetrakis(dimethylamino)tin and water. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 31(6):061503, 2013.
- [90] D.-W. Choi und J.-S. Park. Highly conductive SnO₂ thin films deposited by atomic layer deposition using tetrakis-dimethyl-amine-tin precursor and ozone reactant. *Surface and Coatings Technology*, 259, Part:238–243, 2014.
- [91] J. Meyer, S. Hamwi, T. Bülow, H.-H. Johannes, T. Riedl, und W. Kowalsky. Highly efficient simplified organic light emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 91(11):113506, 2007.

- [92] J. Meyer, A. Shu, M. Kröger, und A. Kahn. Effect of contamination on the electronic structure and hole-injection properties of MoO₃/organic semiconductor interfaces. *Applied Physics Letters*, 96(13):133308, 2010.
- [93] T. M. Brown, R. H. Friend, I. S. Millard, D. J. Lacey, J. H. Burroughes, und F. Cacialli. LiF/Al cathodes and the effect of LiF thickness on the device characteristics and built-in potential of polymer light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 77(19):3096–3098, 2000.
- [94] X. J. Wang, J. M. Zhao, Y. C. Zhou, X. Z. Wang, S. T. Zhang, Y. Q. Zhan, Z. Xu, H. J. Ding, G. Y. Zhong, H. Z. Shi, Z. H. Xiong, Y. Liu, Z. J. Wang, E. G. Obbard, und X. M. Ding. Enhancement of electron injection in organic light-emitting devices using an Ag/LiF cathode. *Journal of Applied Physics*, 95(7):3828–3830, 2004.
- [95] A. Behrendt, J. Meyer, P. van de Weijer, T. Gahlmann, R. Heiderhoff, und T. Riedl. Stress Management in Thin-Film Gas-Permeation Barriers. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(6):4056–4061, 2016.
- [96] R. Paetzold, A. Winnacker, D. Henseler, V. Cesari, und K. Heuser. Permeation rate measurements by electrical analysis of calcium corrosion. *Review of Scientific Instruments*, 74(12):5147–5150, 2003.
- [97] A. Thompson, D. Attwood, E. Gullikson, M. Howells, K.-J. Kim, J. Kirz, J. Kortright, I. Lindau, Y. Liu, P. Pianetta, A. Robinson, J. Scofield, J. Underwood, G. Williams, und H. Winick. *X-Ray Data Booklet*. Lawrence Berkeley Laboratory, 3 edition, 2009.
- [98] M. Ritala, M. Leskel, E. Nykfinen, P. Soininen, und L. Niinisto. Growth of titanium dioxide thin films by atomic layer epitaxy. *Thin Solid Films*, 225:288–295, 1993.
- [99] J. Leem, I. Park, Y. Li, W. Zhou, Z. Jin, S. Shin, und Y.-S. Min. Role of HCl in Atomic Layer Deposition of TiO₂ Thin Films from Titanium Tetrachloride and Water. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 35(4):1195–1201, 2014.
- [100] L. Freund und S. Suresh. *Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution*. Cambridge University Press, 1 edition, 2004.
- [101] X. Feng, Y. Huang, und A. J. Rosakis. On the Stoney Formula for a Thin Film/Substrate System With Nonuniform Substrate Thickness. *Journal of Applied Mechanics*, 74(6):1276–1281, 2007.

- [102] O. M. E. Ylivaara, X. Liu, L. Kilpi, J. Lyytinen, D. Schneider, M. Laitinen, J. Julin, S. Ali, S. Sintonen, M. Berdova, E. Haimi, T. Sajavaara, H. Ronkainen, H. Lipsanen, J. Koskinen, S. P. Hannula, and R. L. Puurunen. Aluminum oxide from trimethylaluminum and water by atomic layer deposition: The temperature dependence of residual stress, elastic modulus, hardness and adhesion. *Thin Solid Films*, 552:124–135, 2014.
- [103] M. D. Abràmoff, P. J. Magalhães, and S. J. Ram. Image Processing with ImageJ. *Biophotonics International*, 11(7):36–41, 2004.
- [104] J. Perrière. Rutherford backscattering spectrometry. *Vacuum*, 37(5-6):429–432, 1987.
- [105] G. Schatz, A. Weidinger, and M. Deicher. *Nukleare Festkörperphysik: Kernphysikalische Messmethoden und ihre Anwendungen*. Vieweg + Teubner, 4 edition, 2010.
- [106] F. Nehm, H. Klumbies, C. Richter, A. Singh, U. Schroeder, T. Mikolajick, T. Mönch, C. Hoß bach, M. Albert, J. W. Bartha, K. Leo, and L. Müller-Meskamp. Breakdown and Protection of ALD Moisture Barrier Thin Films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(40):22121–22127, 2015.
- [107] W. Xiao, D. Yu, S. F. Bo, Y. Y. Qiang, Y. Dan, C. Ping, D. Y. Hui, and Z. Yi. The improvement of thin film barrier performances of organic–inorganic hybrid nanolaminates employing a low-temperature MLD/ALD method. *RSC Advances*, 4(83):43850–43856, 2014.
- [108] D. S. Qin, D. C. Li, Y. Wang, J. D. Zhang, Z. Y. Xie, G. Wang, L. X. Wang, and D. H. Yan. Effects of the morphologies and structures of light-emitting layers on the performance of organic electroluminescent devices. *Applied Physics Letters*, 78(4):437–439, 2001.
- [109] L. H. Kim, K. Kim, S. Park, Y. J. Jeong, H. Kim, D. S. Chung, S. H. Kim, and C. E. Park. Al₂O₃/TiO₂ Nanolaminate Thin Film Encapsulation for Organic Thin Film Transistors via Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(9):6731–6738, 2014.
- [110] A. Bulusu, H. Kim, D. Samet, and S. Graham. Improving the stability of atomic layer deposited alumina films in aqueous environments with metal oxide capping layers. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(8):84014, 2013.

- [111] R. Grubbs, C. Nelson, N. Steinmetz, und S. George. Nucleation and growth during the atomic layer deposition of W on Al₂O₃ and Al₂O₃ on W. *Thin Solid Films*, 467(1-2):16–27, 2004.
- [112] M. Fung, Z. Gao, C. Lee, und S. Lee. Inhibition of dark spots growth in organic electroluminescent devices. *Chemical Physics Letters*, 333(6):432–436, 2001.
- [113] Z. Jia, M. B. Tucker, und T. Li. Failure mechanics of organic–inorganic multilayer permeation barriers in flexible electronics. *Composites Science and Technology*, 71(3):365–372, 2011.
- [114] F. Spaepen. Interfaces and stresses in thin films. *Acta Materialia*, 48(1):31–42, 2000.
- [115] D. C. Miller, R. R. Foster, Y. Zhang, S.-H. Jen, J. A. Bertrand, Z. Lu, D. Seghete, J. L. O’Patchen, R. Yang, Y.-C. Lee, S. M. George, und M. L. Dunn. The mechanical robustness of atomic-layer- and molecular-layer-deposited coatings on polymer substrates. *Journal of Applied Physics*, 105(9):093527, 2009.
- [116] J. A. Floro, S. J. Hearne, J. A. Hunter, P. Kotula, E. Chason, S. C. Seel, und C. V. Thompson. The dynamic competition between stress generation and relaxation mechanisms during coalescence of Volmer–Weber thin films. *Journal of Applied Physics*, 89(9):4886–4897, 2001.
- [117] Y. Leterrier. Durability of nanosized oxygen-barrier coatings on polymers. *Progress in Materials Science*, 48(1):1–55, 2003.
- [118] A. Abdallah, D. Kozodaev, P. C. P. Bouten, J. M. J. den Toonder, U. S. Schubert, und G. de With. Buckle morphology of compressed inorganic thin layers on a polymer substrate. *Thin Solid Films*, 503(1-2):167–176, 2006.
- [119] S. G. Croll, C. Siripirom, und B. D. Keil. Pull-Off Adhesion Test for Coatings on Large Pipes: Possible Variations in Failure Location and Mode. *ASCE Pipelines 2014*, pages 1319–1333, 2014.
- [120] W. P. Vellinga, J. T. M. De Hosson, und P. C. P. Bouten. Direct measurement of intrinsic critical strain and internal strain in barrier films. *Journal of Applied Physics*, 110(4):044907, 2011.
- [121] S.-H. Jen, J. A. Bertrand, und S. M. George. Critical tensile and compressive strains for cracking of Al₂O₃ films grown by atomic layer deposition. *Journal of Applied Physics*, 109(8):084305, 2011.

- [122] S. H. Jen, S. M. George, R. S. McLean, und P. F. Carcia. Alucone interlayers to minimize stress caused by thermal expansion mismatch between Al₂O₃ films and Teflon substrates. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5:1165–1173, 2013.
- [123] K. Ravichandran. Thermal residual stresses in a functionally graded material system. *Materials Science and Engineering: A*, 201(1-2):269–276, 1995.
- [124] M. Tripp, C. Stampfer, D. Miller, T. Helbling, C. Herrmann, C. Hierold, K. Gall, S. George, und V. Bright. The mechanical properties of atomic layer deposited alumina for use in micro- and nano-electromechanical systems. *Sensors and Actuators A: Physical*, 130-131:419–429, 2006.
- [125] R. Puurunen, J. Saarilahti, und H. Kattelus. Implementing ALD layers in MEMS processing. *ECS Transactions*, 11(7):3–14, 2007.
- [126] D. C. Miller, R. R. Foster, S.-H. Jen, J. A. Bertrand, S. J. Cunningham, A. S. Morris, Y.-C. Lee, S. M. George, und M. L. Dunn. Thermo-mechanical properties of alumina films created using the atomic layer deposition technique. *Sensors and Actuators A: Physical*, 164(1-2):58–67, 2010.
- [127] A. Abdallah, P. Bouten, J. den Toonder, und G. de With. The effect of moisture on buckle delamination of thin inorganic layers on a polymer substrate. *Thin Solid Films*, 516(6):1063–1073, 2008.
- [128] D. J. Gaspar und E. Polikarpov. *OLED Fundamentals: Materials, Devices, and Processing of Organic Light-Emitting Diodes*. CRC Press, 1 edition, 2015.
- [129] Y.-L. Chang. *Efficient Organic Light Emitting-Diodes (OLEDs)*. CRC Press, 2015.
- [130] Y. Mei, G. Huang, A. A. Solovev, E. B. Ureña, I. Mönch, F. Ding, T. Reindl, R. K. Y. Fu, P. K. Chu, und O. G. Schmidt. Versatile approach for integrative and functionalized tubes by strain engineering of nanomembranes on polymers. *Advanced Materials*, 20(21):4085–4090, 2008.
- [131] J. A. Floro, E. Chason, R. C. Cammarata, und D. J. Srolovitz. Physical Origins of Intrinsic Stresses in Volmer–Weber Thin Films. *MRS Bulletin*, 27(01):19–25, 2002.
- [132] R. Abermann. Measurements of the intrinsic stress in thin metal films. *Vacuum*, 41(4-6):1279–1282, 1990.

- [133] R. Koch, D. Hu, und A. K. Das. Compressive stress in polycrystalline Volmer-Weber films. *Physical Review Letters*, 94(14):1–4, 2005.
- [134] K. Akedo, A. Miura, H. Fujikawa, und Y. Taga. Plasma-CVD SiN_x Plasma-polymerized CN_x:H Multi-layer Passivation Films for Organic Light Emitting Diodes. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 34(1):559–561, 2003.
- [135] K. Mackenzie, B. Reelfs, M. De Vre, R. Westerman, und D. Johnson. Characterization & Optimization of Low Stress PECVD Silicon Nitride for Production GaAs Manufacturing. *The International Conference on Compound semiconductor manufacturing technology*, (727):7–10, 2004.
- [136] D. W. Rice, P. Peterson, E. B. Rigby, P. B. P. Phipps, R. J. Cappell, und R. Tremoureux. Atmospheric Corrosion of Copper and Silver. *Journal of The Electrochemical Society*, 128(2):275–284, 1981.
- [137] W. Keuning, P. van de Weijer, H. Lifka, W. M. M. Kessels, und M. Creatore. Cathode encapsulation of organic light emitting diodes by atomic layer deposited Al₂O₃ films and Al₂O₃/a-SiN_x:H stacks. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 30(1):01A131, 2012.
- [138] C. Chou, P. Yu, M. Tseng, C. Hsu, J. Shyue, C. Wang, und F. Tsai. Transparent Conductive Gas-Permeation Barriers on Plastics by Atomic Layer Deposition. *Advanced Materials*, 25(12):1750–1754, 2013.
- [139] H. Huang und J. Huang. *Organic and Hybrid Solar Cells*. Springer, 1 edition, 2014.
- [140] D. Ginley, H. Hosono, und D. Paine. *Handbook of Transparent Conductors*. Springer, 1 edition, 2010.
- [141] J. Robertson. Disorder and instability processes in amorphous conducting oxides. *Physica Status Solidi (B)*, 245(6):1026–1032, 2008.
- [142] J. Bellingham, W. Phillips, und C. Adkins. Intrinsic performance limits in transparent conducting oxides. *Journal of Materials Science Letters*, 11(5):263–265, 1992.
- [143] T. Minami. New n-Type Transparent Conducting Oxides. *MRS Bulletin*, 25(08):38–44, 2000.
- [144] N. Tsuda, K. Nasu, A. Yanase, und K. Siratori. *Electronic Conduction in Oxides*. Springer Series in Solid-State Sciences, 1991.

- [145] M. Godlewski, E. Guziewicz, G. Luka, T. Krajewski, M. Lukasiewicz, L. Wachnicki, A. Wachnicka, K. Kopalko, A. Sarem, und B. Dalati. ZnO layers grown by Atomic Layer Deposition: A new material for transparent conductive oxide. *Thin Solid Films*, 518(4):1145–1148, 2009.
- [146] H. Makino, A. Miyake, T. Yamada, N. Yamamoto, und T. Yamamoto. Influence of substrate temperature and Zn-precursors on atomic layer deposition of polycrystalline ZnO films on glass. *Thin Solid Films*, 517(10):3138–3142, 2009.
- [147] A. Yamada, B. Sang, und M. Konagai. Atomic layer deposition of ZnO transparent conducting oxides. *Applied Surface Science*, 112:216–222, 1997.
- [148] Z. Ben Ayadi, L. El Mir, K. Djessas, und S. Alaya. Effect of the annealing temperature on transparency and conductivity of ZnO:Al thin films. *Thin Solid Films*, 517(23):6305–6309, 2009.
- [149] H. J. Cho, S. U. Lee, B. Hong, Y. D. Shin, J. Y. Ju, H. D. Kim, M. Park, und W. S. Choi. The effect of annealing on Al-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering method for transparent electrodes. *Thin Solid Films*, 518(11):2941–2944, 2010.
- [150] T. Kuchiyama, K. Yamamoto, S. Hasegawa, und H. Asahi. Surface morphology and crystalline structure of high-stable polycrystalline transparent conductive zinc oxide films. *Applied Surface Science*, 258(4):1488–1490, 2011.
- [151] R. Gordon. Criteria for choosing transparent conductors. *MRS Bulletin*, 25(08):52–57, 2000.
- [152] M. Batzill und U. Diebold. The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science*, 79(2-4):47–154, 2005.
- [153] K. C. Mishra, K. H. Johnson, und P. C. Schmidt. Electronic structure of antimony-doped tin oxide. *Physical Review B*, 51(20):972–976, 1995.
- [154] A. K. Singh, A. Janotti, M. Scheffler, und C. G. Van de Walle. Sources of Electrical Conductivity in SnO₂. *Physical Review Letters*, 101(5):055502, 2008.
- [155] C. Kılıç und A. Zunger. Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO₂. *Physical Review Letters*, 88(9):095501, 2002.

- [156] J. W. Elam, D. A. Baker, A. J. Hryn, A. B. F. Martinson, M. J. Pellin, und J. T. Hupp. Atomic layer deposition of tin oxide films using tetrakis(dimethylamino) tin. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 26(2):244–252, 2008.
- [157] W. Lee, Y. Choi, N.-H. Kim, Y. Park, und J. Park. Characteristics of Plasma-Enhanced Atomic-Layer Deposited (PEALD) SnO₂ Thin Films. *Journal of the Korean Physical Society*, 46(4):756–759, 2005.
- [158] A. Behrendt, C. Friedenberger, T. Gahlmann, S. Trost, T. Becker, K. Zilberberg, A. Polywka, P. Görrn, und T. Riedl. Highly Robust Transparent and Conductive Gas Diffusion Barriers Based on Tin Oxide. *Advanced Materials*, 27(39):5961–5967, 2015.
- [159] Y.-W. Kim und D.-H. Kim. Atomic layer deposition of TiO₂ from tetrakisdimethylamido-titanium and ozone. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29(7):969–973, 2012.
- [160] J. Heo, A. S. Hock, und R. G. Gordon. Low Temperature Atomic Layer Deposition of Tin Oxide. *Chemistry of Materials*, 22(17):4964–4973, 2010.
- [161] S. Trost, K. Zilberberg, A. Behrendt, und T. Riedl. Room-temperature solution processed SnO_x as an electron extraction layer for inverted organic solar cells with superior thermal stability. *Journal of Materials Chemistry*, 22(32):16224–16229, 2012.
- [162] J. Meyer, P. Görrn, S. Hamwi, H.-H. Johannes, T. Riedl, und W. Kowalsky. Indium-free transparent organic light emitting diodes with Al doped ZnO electrodes grown by atomic layer and pulsed laser deposition. *Applied Physics Letters*, 93(7):073308, 2008.
- [163] I. Litzov, H. Azimi, G. Matt, P. Kubis, T. Stubhan, G. Popov, und C. J. Brabec. Accelerated degradation of Al³⁺ doped ZnO thin films using damp heat test. *Organic Electronics*, 15(2):569–576, 2014.
- [164] J.-H. Kim, H. Lee, S. Choi, K. H. Bae, und J. Y. Park. Impact of water corrosion on nanoscale conductance on aluminum doped zinc oxide. *Thin Solid Films*, 547:163–167, 2013.
- [165] J. I. Kim, W. Lee, T. Hwang, J. Kim, S.-Y. Lee, S. Kang, H. Choi, S. Hong, H. H. Park, T. Moon, und B. Park. Quantitative analyses of damp-heat-induced degradation in transparent conducting oxides. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 122:282–286, 2014.

- [166] M. Theelen, S. Dasgupta, Z. Vroon, B. Kniknie, N. Barreau, J. van Berkum, und M. Zeman. Influence of the atmospheric species water, oxygen, nitrogen and carbon dioxide on the degradation of aluminum doped zinc oxide layers. *Thin Solid Films*, 565:149–154, 2014.
- [167] A. Illiberi, R. Scherpenborg, M. Theelen, P. Poodt, und F. Roozeboom. On the environmental stability of ZnO thin films by spatial atomic layer deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 31(6):061504, 2013.
- [168] J. Steinhauser, S. Meyer, M. Schwab, S. Faÿ, C. Ballif, U. Kroll, und D. Borrello. Humid environment stability of low pressure chemical vapor deposited boron doped zinc oxide used as transparent electrodes in thin film silicon solar cells. *Thin Solid Films*, 520(1):558–562, 2011.
- [169] C. Friedenberger. *Herstellung und Charakterisierung von transparenten leitfähigen Gasdiffusionsbarrieren auf Basis von SnOx mittels Atomlagenabscheidung*. Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 2014.
- [170] M.-J. Choi, C. J. Cho, K.-C. Kim, J. J. Pyeon, H.-H. Park, H.-S. Kim, J. H. Han, C. G. Kim, T.-M. Chung, T. J. Park, B. Kwon, D. S. Jeong, S.-H. Baek, C.-Y. Kang, J.-S. Kim, und S. K. Kim. SnO₂ thin films grown by atomic layer deposition using a novel Sn precursor. *Applied Surface Science*, 320:188–194, 2014.
- [171] J. Heo, S. B. Kim, und R. G. Gordon. Atomic layer deposition of tin oxide with nitric oxide as an oxidant gas. *Journal of Materials Chemistry*, 22(11):4599–4602, 2012.
- [172] P. F. Carcia, R. S. McLean, und M. H. Reilly. Permeation measurements and modeling of highly defective Al₂O₃ thin films grown by atomic layer deposition on polymers. *Applied Physics Letters*, 97(22):221901, 2010.
- [173] V. B. Kamble und A. M. Umarji. Defect induced optical bandgap narrowing in undoped SnO₂ nanocrystals. *AIP Advances*, 3(8):082120, 2013.
- [174] J. Isidorsson, C. Granqvist, K. von Rottkay, und M. Rubin. Ellipsometry on sputter-deposited tin oxide films: optical constants versus stoichiometry, hydrogen content, and amount of electrochemically intercalated lithium. *Applied Optics*, 37(31):7334–7341, 1998.
- [175] Y. Li, W. Yin, R. Deng, R. Chen, J. Chen, Q. Yan, B. Yao, H. Sun, S.-H. Wei, und T. Wu. Realizing a SnO₂-based ultraviolet light-emitting diode via breaking the dipole-forbidden rule. *NPG Asia Materials*, 4(11):e30, 2012.

- [176] B. Thiel und R. Helbig. Growth of SnO₂ Single-Crystals by a Vapor-Phase Reaction Method. *Journal of Crystal Growth*, 32(2):259–264, 1976.
- [177] D. S. Ghosh, L. Martinez, S. Giurgola, P. Vergani, und V. Pruneri. Widely transparent electrodes based on ultrathin metals. *Optics letters*, 34(3):325–327, 2009.
- [178] O. Inganäs. Organic photovoltaics: Avoiding indium. *Nature Photonics*, 5:201–202, 2011.
- [179] H. Schmidt, T. Winkler, T. Riedl, und I. Baumann. Highly transparent and conductive ZTO/Ag/ZTO multilayer top electrodes for large area organic solar cells. *Energy Procedia*, 31:110–116, 2012.
- [180] R. H. Milne und A. Howie. Electron microscopy of copper oxidation. *Philosophical Magazine A*, 49(5):665–682, 1984.
- [181] S. Mäder. *Oxidation metallischer Nanofilme für single-use Vakuumsensorik*. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2011.
- [182] J.-L. Gole, R. Woodward, J. S. Hayden, und D. A. Dixon. Gas-phase oxidation of silver: the reaction of silver clusters with ozone. *The Journal of Physical Chemistry*, 20(5):4905–4908, 1985.
- [183] S. Trost, A. Behrendt, T. Becker, A. Polywka, P. Görrn, und T. Riedl. Tin Oxide (SnO_x) as Universal “Light-Soaking” Free Electron Extraction Material for Organic Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 5(17):1500277, 2015.
- [184] A. Behrendt, T. Gahlmann, S. Trost, A. Polywka, P. Görrn, und T. Riedl. Transparent conductive thin-film encapsulation layers. *Proceedings of SPIE*, 9567:95671C–95671C–1, 2015.
- [185] B. P. Rand und H. Richter. *Organic Solar Cells: Fundamentals, Devices, and Upscaling*. Pan Stanford, 1 edition, 2014.
- [186] N. P. Sergeant, A. Hadipour, B. Niesen, D. Cheyng, P. Heremans, P. Peumans, und B. P. Rand. Design of transparent anodes for resonant cavity enhanced light harvesting in organic solar cells. *Advanced Materials*, 24(6):728–732, 2012.
- [187] L. Hu, H. Wu, und Y. Cui. Metal nanogrids, nanowires, and nanofibers for transparent electrodes. *MRS Bulletin*, 36(10):760–765, 2011.

- [188] K. Zilberberg, F. Gasse, R. Pagui, A. Polywka, A. Behrendt, S. Trost, R. Heiderhoff, P. Görrn, und T. Riedl. Highly Robust Indium-Free Transparent Conductive Electrodes Based on Composites of Silver Nanowires and Conductive Metal Oxides. *Advanced Functional Materials*, 24(12):1671–1678, 2014.
- [189] M.-G. Willinger, G. N. Neri, A. Bonavita, G. Micali, E. Rauwel, T. Hertrich, und N. Pinna. The controlled deposition of metal oxides onto carbon nanotubes by atomic layer deposition: examples and a case study on the application of V₂O₄ coated nanotubes in gas sensing. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 11:3615–3622, 2009.
- [190] C. Marichy, N. Donato, M. G. Willinger, M. Latino, D. Karpinsky, S. H. Yu, G. Neri, und N. Pinna. Tin dioxide sensing layer grown on tubular nanostructures by a non-aqueous atomic layer deposition process. *Advanced Functional Materials*, 21(4):658–666, 2011.
- [191] Q. Yong, L. Seung-Mo, P. Anlian, U. Gösele, und M. Knez. Rayleigh-instability-induced metal nanoparticle chains encapsulated in nanotubes produced by atomic layer deposition. *Nano Letters*, 8(1):114–118, 2008.
- [192] P. Hsu, H. Wu, T. Carney, M. McDowell, Y. Yang, E. C. Garnett, M. Li, L. Hu, und Y. Cui. Passivation Coating on Electrospun Copper Nanofibers for Stable Transparent Electrodes. *ACS Nano*, 6(6):5150–5156, 2012.
- [193] Blue Nano Inc. SLV-series Silver Nanowires - Technical data sheet. 2011.
- [194] J.-Y. Lee, S. T. Connor, Y. Cui, und P. Peumans. Solution-Processed Metal Nanowire Mesh Transparent Electrodes. *Nano Letters*, 8(2):689–692, 2008.
- [195] H. K. Yu, S. Kim, B. Koo, G. H. Jung, B. Lee, J. Ham, und J.-L. Lee. Nano-branched transparent conducting oxides: beyond the brittleness limit for flexible electrode applications. *Nanoscale*, 4(21):6831–6834, 2012.
- [196] A. Kim, Y. Won, K. Woo, C.-H. Kim, und J. Moon. Highly transparent low resistance ZnO/Ag nanowire/ZnO composite electrode for thin film solar cells. *ACS Nano*, 7(2):1081–1091, 2013.
- [197] H. H. Khaligh und I. A. Goldthorpe. Failure of silver nanowire transparent electrodes under current flow. *Nanoscale Research Letters*, 8(1):235, 2013.
- [198] L. J. van der Pauw. A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. *Philips Technical Review*, 20(8):220–224, 1958.

- [199] D. Gonçalves und E. A. Irene. Fundamentals and applications of spectroscopic ellipsometry. *Química Nova*, 25(5):794–800, 2002.
- [200] R. D. Shannon, R. C. Shannon, O. Medenbach, und R. X. Fischer. Refractive Index and Dispersion of Fluorides and Oxides. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 31(4):931–970, 2002.
- [201] J. Tauc, R. Grigorovici, und A. Vancu. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Physica status solidi (b)*, 15:627–637, 1966.
- [202] J. Tauc. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin*, 3(1):37–46, 1968.
- [203] J. I. Pankove. *Optical Processes in Semiconductors*. Courier Corporation, 1 edition, 1971.
- [204] T. A. Kuku. Physical properties of thin SnO₂ and SnO₂:Sb films obtained by a photolytic method. *Thin Solid Films*, 142(2):241–250, 1986.
- [205] W. Xiao, D. Y. Hui, C. Zheng, D. Yu, Y. Y. Qiang, C. Ping, C. L. Xiang, und Z. Yi. A flexible transparent gas barrier film employing the method of mixing ALD/MLD-grown Al₂O₃ and alucone layers. *Nanoscale Research Letters*, 10(1):130, 2015.
- [206] S.-H. Jen, B. H. Lee, S. M. George, R. S. McLean, und P. F. Carcia. Critical tensile strain and water vapor transmission rate for nanolaminate films grown using Al₂O₃ atomic layer deposition and alucone molecular layer deposition. *Applied Physics Letters*, 101(23):234103, 2012.
- [207] H. Zhang, H. Ding, M. Wei, C. Li, B. Wei, und J. Zhang. Thin film encapsulation for organic light-emitting diodes using inorganic/organic hybrid layers by atomic layer deposition. *Nanoscale Research Letters*, 10(1):169, 2015.
- [208] S. F. Bo, D. Yu, Y. Y. Qiang, C. Ping, D. Y. Hui, W. Xiao, Y. Dan, und X. K. Wen. Fabrication of tunable [Al₂O₃:Alucone] thin-film encapsulations for top-emitting organic light-emitting diodes with high performance optical and barrier properties. *Organic Electronics*, 15(10):2546–2552, 2014.
- [209] D. C. Miller, R. R. Foster, S.-H. Jen, J. a. Bertrand, D. Seghete, B. Yoon, Y.-C. Lee, S. M. George, und M. L. Dunn. Thermomechanical properties of aluminum alkoxide (alucone) films created using molecular layer deposition. *Acta Materialia*, 57(17):5083–5092, 2009.

-
- [210] M. Park, S. Oh, H. Kim, D. Jung, D. Choi, und J.-S. Park. Gas diffusion barrier characteristics of Al₂O₃/alucone films formed using trimethylaluminum, water and ethylene glycol for organic light emitting diode encapsulation. *Thin Solid Films*, 546:153–156, 2013.
- [211] P. D. Paulson und S. S. Hegedus. Accurate determination of optical constants of textured SnO₂ using low incidence angle spectroscopic ellipsometry. *Journal of Applied Physics*, 96(10):5469–5477, 2004.