

Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

**Laserstrukturierte Oberflächen für OLEDs und organische Photovoltaik
(LipSOLEED)**

der Forschungsstellen

Nr. 1: Fraunhofer-Gesellschaft e.V. Fraunhofer-Institut für Werkstoff und Strahltechnik

Nr. 2: Institut für Angewandte Photophysik, Technische Universität Dresden

Das IGF-Vorhaben 16784 BR der Forschungsvereinigung Europäische Forschungsgesellschaft
Dünne Schichten e.V. - EFDS wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Dresden, 29.7.2015

Ort, Datum

Prof. Karl Leo

Name und Unterschrift
an der/den Forschungsstelle(n)

Prof. Andrés Lasagni

des/der Projektleiter(s)

Inhalt

1.	Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse im Berichtszeitraum	1
2.	Einleitung.....	2
3.	Materialien und Methoden	4
3.1	Materialien.....	4
3.1.1	Indiumzinnoxid (ITO).....	4
3.1.2	Aluminiumdotiertes Zinkoxid (AZO).....	4
3.1.3	PET Melinex ST504 und FTB3-125	5
3.2	Lasermaterialbearbeitung.....	5
3.2.1	Bestimmung der Laserabtragsschwelle	5
3.2.2	Direkte Laserinterferenzstrukturierung	6
3.2.3	Laserbearbeitungssystem	8
3.3	Herstellung organischer Solarzellen (OPV).....	8
3.3.1	DCV-5T Zellen	8
3.3.2	Kaskadenzellen.....	8
3.4	Herstellung organischer Leuchtdioden (OLED).....	9
3.5	Charakterisierungsmethoden	11
3.5.1	Konfokalmikroskopie	11
3.5.2	Rasterkraftmikroskopie (AFM).....	11
3.5.3	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	11
3.5.4	UV-VIS-Spektrometer	12
3.5.5	Vierpunktmessung des elektrischen Widerstandes.....	12
3.6	Optische und elektrische Simulation	12
4.	Ergebnisse und Diskussion	13
4.1	Grundlagenuntersuchungen zur Strukturierung von PET- und TCO-Substraten- (AP 1 und AP 2: Fst. 1 - IWS)	13
4.2	Untersuchungen zur Wahl und Abscheidung eines geeigneten Elektrodensystems auf PET und Integration in die organische Dünnschicht-Technologie (AP 3: Fst. 2 - IAPP).....	15
4.3	Integration eines neuartigen TCOs in die organische Dünnschicht-Technologie (AP 4: Fst. 2 - IAPP).....	17
4.4	PET-Strukturierung durch direkte Laserinterferenz - (AP 5: Fst. 1 - IWS).....	17
4.5	TCO-Strukturierung durch direkte Laserinterferenz DLIP - (AP 6: Fst. 1 - IWS) ..	23
4.6	Integration Solarzelle - (AP 7: Fst. 2 - IAPP)	31
4.7	Integration organische Leuchtdiode - (AP 8: Fst. 2 - IAPP).....	35
4.8	Charakterisierung der TCO und PET Substrate sowie der in dem organischen Baulement verwendeten Schichten und der Bauelemente selbst - (AP 9: Fst. 2 - IAPP).....	38

4.9	Optische und elektrische Simulation - (AP 10: Fst. 2 - IAPP).....	45
4.10	Cost of Ownership-Abschätzungen für den DLIP-Prozess- (AP 11: Fst. 1 - IWS)	50
5.	Zusammenfassung	54
6.	Wirtschaftliche Bedeutung für KMU	57
6.1	Nutzen der angestrebten Forschungsergebnisse.....	57
6.2	Beitrag zur technischen und wirtschaftlichen Wettbewerbsfähigkeit der KMU	57
6.3	Aussagen zur voraussichtlichen industriellen Nutzung der FuE-Ergebnisse nach Projektende	57
7.	Ergebnistransfer in die Wirtschaft.....	58
8.	Einschätzung der Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts	60
9.	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	60
10.	Literatur.....	61

2. Einleitung

Organische Solarzellen (organic photovoltaics, OPV) haben in den letzten Jahren enorm an Effizienz gewonnen. Lag diese vor 15 Jahren bei unter 4 %, so konnte die Fa. Heliatek im Januar 2013 einen Rekord von 12 % aufstellen. Allerdings besteht, im Vergleich zu konventionellen Siliziumsolarzellen oder CdTe- bzw. CIGS-basierten Zellen mit Wirkungsgraden von mehr als 20 % noch ein erhebliches Verbesserungspotential. Eine große Herausforderung für die OPV ist dabei die weitere Steigerung der Leistungseffizienz unter anderem durch eine optimierte Lichteinkopplung.

Vergleichbare Fortschritte gab es im Bereich der lichtemittierenden Bauelemente wie organischer Leuchtdioden (organic light emitting diodes, OLEDs). In den letzten Jahren wurde die Effizienz stetig erhöht und das IAPP konnte Zellen mit hervorragenden 90 lm/W zeigen. Die OLED-Technologie ist bereits in industriell gefertigten Displays, z. B. bei Samsung im Einsatz. Jedoch erweisen sich bei OLED-Flächenstrahlern interne Reflexionen und geführte Moden als große Verlustmechanismen. Ganz ähnlich zur OPV kann die Effizienz von OLEDs durch die Erhöhung der Lichtauskopplung gesteigert werden.

Eine Möglichkeit, um das Licht in die Solarzellen ein- bzw. aus den OLEDs auszukoppeln, ist das Einbringen von Mikrostrukturen. Diese Topographien, die an unterschiedlichen Stellen im Schichtsystem (z. B. Absorberschicht) der OPV aufgebracht werden können, verlängern den Weg des Lichtes innerhalb der Solarzelle. Somit können die limitierten elektrischen Transporteigenschaften der Absorberschicht besser genutzt und die Gesamtabsorption kann erhöht werden. Bei OLED-Systemen hindern optische Effekte (z. B. interne Reflexion und Modenführung) in den Dünnschichten das Licht daran, aus dem Lichtelement auszutreten. Eine entsprechende Streustruktur kann diese Verluste minimieren und die Lichtauskopplung und somit die Effizienz steigern.

Derartige Oberflächenstrukturen können prinzipiell mit unterschiedlichen Verfahren, z. B. mittels lithographischer oder Prägeverfahren hergestellt werden. Nachteil lithografischer Verfahren ist, dass sie aus mehreren Fertigungsschritten (Beschichten, Belichten, Entwickeln, Transferätzen, Photolack entfernen, Säubern) bestehen und somit aufwendig und teuer sind. Wird der Photolack nicht entfernt, sondern direkt als Oberflächenstruktur genutzt, kann es zur Reduzierung der Transparenz durch parasitäre Absorption im Strahlengang kommen. Des Weiteren sind Lackstrukturen typischerweise nicht langzeitstabil und verkürzen somit die Lebensdauer der Bauelemente.

Die für OPV und OLED geeigneten Oberflächenstrukturen umfassen einen weiten Bereich von Strukturgrößen (ca. 200 nm - 5 µm) und –geometrien (z. B. Punkt-, Linien-,

Kreuzstrukturen). Geordnete Strukturen mit Abmessungen im Bereich der Lichtwellenlänge können gegenwärtig nur mit hohem Aufwand gefertigt werden und sind damit nicht für die industrielle Fertigung geeignet. Bis auf wenige Spezialfälle werden deshalb aktuell meist stochastische Oberflächenstrukturen z. B. durch Ätzen auf die TCO-Schichten aufgebracht. Diese sind jedoch aufgrund ihrer hohen Rauheit (Kurzschlussgefahr durch Topographiespitzen) für organische Bauelemente nur bedingt geeignet.

Andererseits ist für die Verwendung von Prägetechniken ein Master notwendig. Das Ausstatten dieser Stempel mit hochpräzisen Mikrostrukturen, z. B. durch Lithographie, ist sehr teuer (etwa 60.000-200.000 EUR pro Mastersleeve bei einer Länge von 600 mm und einem Durchmesser von 200 mm) und besteht ebenfalls oft aus mehreren Teilschritten. Derartige Stempel unterliegen beim Prägen ständigem Verschleiß und müssen regelmäßig erneuert werden. Ein zusätzlicher Nachteil ist, dass nicht alle Substratmaterialien umgeformt werden können und teilweise zusätzliche Lackschichten auf das Substrat aufgebracht werden müssen. Beispielsweise ist das Prägen von transparenten leitfähigen Oxiden (transparent conducting oxide, TCO) aufgrund ihrer Sprödigkeit nicht möglich.

In diesem Projekt wurden daher erfolgreich folgende Ziele verfolgt: Die Effizienz von organischen Solarzellen und Leuchtdioden durch optimierte periodische Oberflächenstrukturen zu verbessern und einen geeigneten, kostengünstigen Laserprozess zur Herstellung dieser Strukturen zu entwickeln.

Dazu ist die Technik der direkten Laserinterferenzstrukturierung (direct laser interference patterning, DLIP) weiterentwickelt und die Herstellung von diffraktiven Oberflächenstrukturen auf TCO-Schichten und Polyethylenterephthalat (PET) untersucht worden.

Die Größen und Geometrien der benötigten Oberflächenstrukturen wurden durch theoretische Betrachtungen und einen systematischen iterativen Entwicklungsprozess zwischen IAPP und IWS optimiert, um eine Effizienzsteigerung von mehr als 20 % (relativ zum Referenzmaterial) bei Leuchtdioden und Solarzellen zu erreichen. Durch geeignete Bauelementgeometrien und Oberflächenstrukturen wurden zunächst einzelne physikalische Effekte separiert, um deren theoretisches Verständnis zu vertiefen und auf der gewonnenen Grundlage eine optimierte Struktur mit angepassten Bauelementen zu entwickeln.

Die hohe Flexibilität der direkten Laserinterferenzstrukturierung ermöglichte dabei die Herstellung verschiedener Strukturen wie z. B. Linien (Zweistrahlinterferenz) mit Perioden im Bereich von 500 nm bis 10 μm und Strukturturen von einigen 10 nm bis 2 μm , sowie komplexere Strukturen z. B. Kreuzstrukturen durch die Überlagerung mehrerer Linienmuster bzw. Punktstrukturen durch die Verwendung von drei Laserstrahlen.

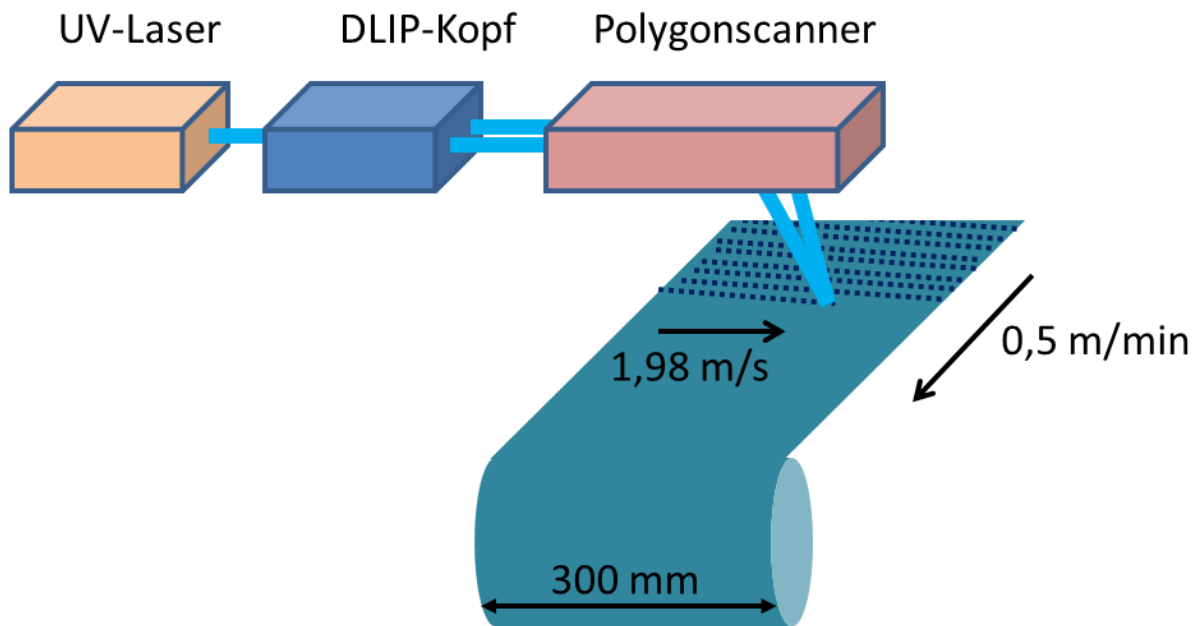


Abbildung 40: Schematische Darstellung eines Aufbaus zur Rolle-zu-Rolle Strukturierung mit integriertem Polygonscanner und einem Lasersystem mit hohen Pulsfrequenzen (> 1 KHz).

5. Zusammenfassung

Es konnte erfolgreich nachgewiesen werden, dass sich PET-Folien sowie AZO- und ITO-Schichten mittels eines Nanosekunden UV-Lasers strukturieren lassen. Es ergaben sich hierbei Schwellfluenszen der Materialien von 80 mJ/cm^2 (PET), 100 mJ/cm^2 (ITO) und $210 - 270 \text{ mJ/cm}^2$ (AZO). Die Schwellfluensz bei AZO ist hierbei ein Funktion der Schichtdicke.
IAPP: AP3: Untersuchungen zur Wahl und Abscheidung eines geeigneten Elektrodensystems auf PET und Integration in die organische Dünnschicht-Technologie

Es wurden erfolgreich zwei verschiedene PET-Folienmaterialien (PET-Melinex und PET-FTB3-125) mit Linien-, Kreuz- und Lochstrukturen ausgestattet. Unter Verwendung moderater Fluenszen wurden homogene und qualitativ hochwertige Strukturen mit Periodizitäten bis in den Submikrometerbereich erzeugt. Dabei ergaben sich maximale Strukturiefen bei der Single-Pulsbearbeitung zwischen 100 nm ($\lambda = 500 \text{ nm}$, Linien) und $1,74 \mu\text{m}$ ($\lambda = 2,6 \mu\text{m}$, Linien), so dass ein Aspektverhältnis von maximal 0,7 erreicht wurde.

Die hier gezeigten Ergebnisse demonstrieren das Potential der direkten Laserinterferenzstrukturierung mit UV-Lasern, PET-Oberflächen mit Strukturen bis in den Submikrometerbereich auszustatten. Aufgrund der hohen Flexibilität und der guten Skalierbarkeit ist es möglich, große Flächen mit den gewünschten periodischen Topographien auszustatten.

Im Rahmen dieses Projektes wurden erfolgreich zwei verschiedene TCO-Elektrodenmaterialien (AZO und ITO) mit Linien-, Kreuz- und Lochstrukturen texturiert. Unter Verwendung von UV-Laserpulsen (Wellenlänge 355 nm) und Laserfluenzen (zwischen 100 und 400 mJ/cm²) konnten homogene und qualitativ hochwertige Strukturen mit Periodizitäten zwischen 0,5 µm und 5 µm erzeugt werden. Dabei ergaben sich maximale Strukturiefen bei der Single-Pulsbearbeitung zwischen 100 nm (ITO, Linien) und 400 nm (AZO, Linien) bei einer Periode von jeweils 1 µm, so dass ein Aspektverhältnis von maximal 0,1 bzw. 0,4 erreicht wurde.

Für AZO Schichten zeigt sich, dass mit steigender Pulsanzahl die Strukturtiefe erhöht werden kann. Beim Mehrfachbestrahlen von ITO führt eine Erhöhung der Pulsanzahl zur Strukturierung des Glassubstrates. Hohe Laserfluenzen (z. B. > 400 mJ/cm²) und Pulsanzahlen insbesondere bei kleinen Strukturperioden ($\Lambda = 500$ nm) können bei AZO zur Zerstörung der Schicht durch Abplatzungen und Mikrorissen führen.

Die Ergebnisse zeigen, dass TCO-Schichten mittels DLIP erfolgreich strukturiert werden können. Aufgrund der hierfür notwendigen relativ geringen Laserfluenzen und der damit möglichen hohen Prozessgeschwindigkeiten qualifiziert sich das DLIP auch für eine Inline-Prozessierung.

Untersuchungen zum Einfluss der Laserstrahlung auf die elektrischen Eigenschaften der TCO-Schichten zeigten, dass die mit den Nanosekunden Laserpulsen einhergehende Erwärmung der Schicht den Schichtwiderstand verringern kann. Bei der DLIP wird dieser Effekt teilweise durch den Materialabtrag und eine dadurch bedingte Erhöhung des Oberflächenwiderstandes überkompensiert. Für die DLIP zeigte sich weiter, dass kleinere Strukturperioden von z. B. 1,4 µm vorteilhaft sind und zu einer geringeren Erhöhung des Oberflächenwiderstandes führen.

Als transparente Elektroden erwiesen sich dünne Schichten des leitfähigen Polymers Pedot:PSS als gut geeignet. Die Schichten wurden durch Spincoating aufgebracht und durch AFM-Messungen charakterisiert. Die Schichten scheiden sich konform an und führen nicht zu zusätzlichen Kurzschlüssen in den Bauelementen.

Durch die lineare Abhängigkeit der Strukturhöhe von der Pulsanzahl (bis 10) war die Vertiefung der Strukturen v.a. mit größeren Perioden (größer/gleich 2 µm) unter Verwendung moderater Laserfluenzen machbar. Höhere Fluenzen bzw. Pulsanzahlen führten zur Zerstörung der Mikrostrukturierung und teilweise zur Ausbildung von Kegelstrukturen mit Durchmessern von etwa 10 µm und Höhen von etwa 4 µm. Eine Multipulsbearbeitung mit Perioden unter 2 µm war nicht möglich.

Es wurden an den strukturierten PET-Substraten, sowie an den PEDOT:PSS Elektroden spektrometrische Untersuchungen durchgeführt. Bei den strukturierten PET-Substraten

wurde die totale mit der diffusen Transmission verglichen. Es zeigte sich ein außerordentlich hoher Trübungswert (Haze) von 50% bis 90%. Dies bedeutet, dass der Anteil des Lichtes, der das Substrat unter einem Winkel verlässt über einen breiten Wellenlängenbereich überwiegt. Dieses Experiment konnte wiederum mit den angefertigten Solarzellen bestätigt werden, bei denen die hohe Trübung mit hoher Gesamttransmission des PETs und der PEDOT:PSS Elektrode zu längeren Absorptionspfaden führte, die sich in höheren Kurzschlussströmen äußerten.

Es wurden verschiedene Solarzellen auf die strukturierten Substrate aufgebracht. Die Zellen zeigen einen merklichen Anstieg des Kurzschlussstromes, der durch den verlängerten Absorptionsweg erwartet wird. Dabei fällt der Gewinn im Kurzschlussstrom mit kleinerer Gitterperiode durchweg höher aus. Des Weiteren ist bei drei von vier Zellarten ein Anstieg des Füllfaktors zu verzeichnen, was für einen verbesserten Ladungstransport spricht. Die besten Ergebnisse wurden mit Thiophenderivaten als Absorber erreicht. Für die Zelle, die auf der glatten Seite des strukturierten Substrates mit 2 μm Gitterperiode prozessiert wurde, zeigt sich eine Effizienz von **7,63%**, was einem Gewinn von **35%** gegenüber ihrer unstrukturierten Referenzzelle entspricht.

Es wurde erfolgreich OLED auf strukturierten Substraten abgeschieden. Nachteilig ist ein Anstieg der Leckströme. Dieser ist insbesondere ausgeprägt für die planare Referenz. Durch den DLIP Prozess wird, analog zu den rot-emittierenden OLEDs, die Fläche von Oberflächenrauigkeiten kuriert. Für OLEDs mit periodischen Linienstrukturen wurde kein Anstieg der Effizienz beobachtet, für kubisch-symmetrisch und hexagonal strukturierte Elektroden wurde ein Anstieg der Quanteneffizienz und Leistungseffizienz um bis zu **50%** gegenüber der planaren Referenz gemessen werden.

Durch die Simulation konnten wertvolle Aussagen über die Effizienz der Strukturen gewonnen werden. Es lassen sich anwendungsspezifische Formen der Emissionsspektren vorher berechnen und optimieren. Für die Abhängigkeit der Effizienz von den Gitterkonstanten wurde ein sehr komplexes Verhalten beobachtet. Für die meisten untersuchten Gitterkonstanten steigt die Effizienz für steigende Aspektverhältnisse an.

Die Abschätzungen zu den Betriebskosten bei einer Rolle-zu-Rolle Strukturierung von PET-Folien ergeben, dass bei gängigen Bandlaufgeschwindigkeiten von 0,5 m/min. (Bandbreite 30 cm) Strukturierungskosten zwischen 1,05 €/m² und 1,29 €/m² erreicht werden. Diese Berechnungen zeigen, dass die effektiven Prozesskosten von der Wahl eines geeigneten Lasersystems abhängen. Mehrkosten von ~1 €/m² bei der Herstellung von OPV oder OLED sind nach Angaben von Herstellern wie der Fa. Heliatek akzeptabel.