

Optimierung der Langzeitstabilität und Zyklenfestigkeit in segmentierten elektrochromen Anzeigen

Von der Fakultät Informatik, Elektrotechnik und Informationstechnik
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Julian Benedikt Remmele

aus Stuttgart

Hauptberichter : Prof. Dr.-Ing. Norbert Frühauf

1. Mitberichter : Prof. Dr.-Ing. Peter Birke

Tag der mündlichen Prüfung : 24.06.2019

Institut für Großflächige Mikroelektronik der Universität Stuttgart

2019

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	7
Kurzfassung	11
Abstract	13
1 Einleitung	15
2 Grundlagen	19
2.1 Elektrochemie	19
2.1.1 Elektrochemische Zelle	19
2.1.2 Elektrolytische Doppelschicht	23
2.1.3 Ladungstransport	26
2.1.4 Charakterisierung elektrochemischer Systeme	28
2.2 Elektrochromie	30
2.2.1 Einleitung	30
2.2.2 Elektrochrome Materialien	31
2.2.3 Das elektrochrome Polymer	34
2.2.4 Das Gegenpolymer	38
3 Elektrochrome Zellen und Anzeigen	41
3.1 Aufbau	41
3.1.1 Elektrodenmaterialien	42
3.1.2 Arbeitselektrode	44
3.1.3 Gegenelektrode	44
3.1.4 Elektrolyt	46
3.1.5 Verkapselung	48
3.2 Parameter elektrochromer Systeme	49
3.2.1 Kontrast und Transmissionsdifferenz	49
3.2.2 Färbefizienz	52
3.2.3 Schaltzeit	53

3.2.4	Energieaufnahme und Zustandsstabilität	54
3.2.5	Lebensdauer	54
3.3	Elektrische Modellierung	55
3.4	Degradationsmechanismen	58
3.4.1	Indiumzinnoxid	58
3.4.2	Elektrolyt	59
3.4.3	Elektrochrome Schichten	59
3.4.4	Fazit	61
4	Schichtabscheidung des elektrochromen Polymers	63
4.1	Lösemittel	64
4.2	Tintenstrahldruck	64
4.2.1	Funktionsprinzip	65
4.2.2	Strukturgröße und Schichtdicke	67
4.2.3	Eignung	69
4.2.4	Fazit	72
4.3	Sprühbeschichtung	72
4.3.1	Funktionsprinzip	72
4.3.2	Strukturgröße und Schichtdicke	73
4.3.3	Eignung	74
4.3.4	Fazit	76
4.4	Mist CVD	76
4.4.1	Funktionsprinzip	76
4.4.2	Strukturgröße und Schichtdicke	77
4.4.3	Eignung	78
4.4.4	Fazit	80
4.5	Aerosol-Drucker	80
4.5.1	Funktionsprinzip	80
4.5.2	Strukturgröße und Schichtdicke	81
4.5.3	Eignung	82
4.5.4	Fazit	82
4.6	Rakelverfahren	83
4.6.1	Funktionsweise	83
4.6.2	Strukturgröße und Schichtdicke	83
4.6.3	Eignung	84
4.6.4	Fazit	85
4.7	Gegenüberstellung	85

5	Prozesse zur Herstellung von segmentierten elektrochromen Anzeigen	87
5.1	Traditioneller Zellenbauprozess	88
5.1.1	Ablauf	88
5.1.2	Analyse	89
5.1.3	Fazit	92
5.2	Optimierter Prozess	92
5.2.1	Ablauf	93
5.2.2	Frontplane	96
5.2.3	Zusammenbau	97
5.3	Fazit	100
6	Langzeitstabilität und Leistungsfähigkeit von segm. elektrochr. Anzeigen	101
6.1	Vergleich und Anforderungen	102
6.2	Charakterisierung und Degradation der segmentierten elektrochromen Anzeigen . .	105
6.2.1	Einfluss der elektrochromen Schicht	105
6.2.2	Einfluss des Gegenpolymers	130
6.2.3	Zusammenfassung	134
6.3	Optimierung und Lösungen	136
6.3.1	Verringertes Oxidationspotenzial	137
6.3.2	Stromsteuerung	138
6.3.3	Schaltzeitangepasste Ansteuerung	139
7	Anwendungen	141
7.1	Siebensegmentanzeigen	141
8	Zusammenfassung und Ausblick	143
A	Anhang	145
A.1	Zusätzliche Grafiken und Diagramme	145
A.1.1	Elektrochrome Zellen	145
A.1.2	Alternative Ansteuermöglichkeiten	146
A.2	Berechnung des Schichtdickenverhältnisses aus Transmissionsmessungen	149
	Literaturverzeichnis	151
	Lebenslauf	161

Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzungen

AE	Arbeits Elektrode
CNT	Carbon Nanotubes (dt.: Kohlenstoffnanoröhren)
CV	Cyclovoltammetrie
DMP	Dimatix Materials Printer
EC	Elektrochrom / Elektrochromie
ECP	Elektrochromes Polymer
GE	Gegenelektrode
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (dt.: Höchstes besetztes Molekülorbital)
IPS	In-Plane Switching (dt.: in der Ebene schaltend)
ITO	Indium Tin Oxide (dt.: Indiumzinnoxid)
LCD	Liquid Crystal Display (dt.: Flüssigkristallanzeige)
LED	Lichtemittierende Diode
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (dt.: Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
MCCP	Minimally Color Changing Polymer (dt.: Minimal farbänderndes Polymer)
Mist CVD	Mist Chemical Vapour Deposition (dt.: Nebel(artige) Chemische Gasphasenabscheidung)
NHE	Normalwasserstoffelektrode
PE	Primäres elektrochromes Material (meist Material der Arbeitselektrode)
PEDOT	Poly-3,4-ethylendioxythiophen
PES	Polyethersulfon
PProDOP	Poly-3,4-ethylendioxypyrrol
PProDOT	Polypropylendioxythiophen
PXDOP	Polyalkylendioxypyrrol

PXDOT	Polyalkylendioxythiophen
R2R	Roll-to-Roll (dt.: Rolle-zu-Rolle)
RC-Glied . .	Elektrische Schaltung aus Widerstand (R) und Kondensator (C)
RE	Referenzelektrode
SE	Sekundäres elektrochromes Material (meist Material der Gegenelektrode)
UV	Ultraviolett (Licht)

Formelzeichen

α	Absorptionskoeffizient
ΔG	Freie Reaktionsenthalpie bzw. Gibbs-Energie
η	Überpotential einer elektrochemischen Zelle, d.h. Abweichung zwischen Elektrodenpotential bei Stromfluss und im Gleichgewichtszustand
μ_i	Chemisches Potenzial der Phase i
ν	Frequenz eines Photons
φ	Elektrodenpotential bei Stromfluss
φ_i	Elektrisches Potenzial der Phase i
$\varphi_{O,R}$	Gleichgewichtspotenzial
$\varphi_{O,R}^{\ominus}$	Standard-Elektrodenpotential
A	Absorption eines Materials
a	Aktivität eines Stoffes (hier: Redoxspezies R oder O)
c	Lichtgeschwindigkeit
C_{dl}	Doppelschichtkapazität der elektrochemischen Elektrode
d	Schichtdicke
E_0	Gleichgewichtsspannung einer elektrochemischen Zelle
E_g	Bandlücke eines Materials
I_0, I_H, I_H	Lichtintensität nach Durchlaufen einer Leermessung (Referenz, kein Material) sowie des Hell- bzw. Dunkelzustandes eines elektrochromen Materials
k_{et}	Elektronentransfer-Konstante einer Elektrode der elektrochemischen Zelle
R_{ct}	Ladungstransferwiderstand der elektrochemischen Elektrode
R_{Lsg}	Ohmscher Widerstand der Elektrolytlösung einer elektrochemischen Zelle
R_s	Serienwiderstand der elektrochemischen Elektrode
T	Temperatur

T_H, T_D Transmission im Hell- bzw. Dunkelzustand des elektrochromen Materials. Entspricht jeweils dem transmissiven bzw. gefärbten Zustand.

z_i Ladungszahl (Ionen)

Z_W Warburg-Impedanz

Chemische Symbole

O Oxidierte Spezies eines Redoxpaares

R Reduzierte Spezies eines Redoxpaares

Si Silizium

Naturkonstanten

e Elementarladung $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

h Plancksches Wirkungsquantum $h = 6,62607 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

k_B Boltzmann-Konstante $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$

N_A Avogadro-Konstante $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$

R Gaskonstante $R = k_B \cdot N_A = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt die Entwicklung von segmentierten elektrochromen Anzeigen auf Basis von konjugiert leitfähigen Polymeren und deren Auslegung auf langzeitstabilen Betrieb mit unveränderter Leistungsfähigkeit. Gegenüber bekannten Anwendungen der Elektrochromie, wie beispielsweise abblendbare Rückspiegel oder Fenster, ergeben sich dabei für segmentierte Anzeigen erhöhte Anforderungen. So muss beispielsweise ein gegenseitiger Einfluss der verschiedenen Segmente untereinander berücksichtigt werden sowie eine verbesserte elektrochemische Stabilität garantiert werden. Vergleicht man die Lebensdauer anderer elektrochemischer Systeme, wie z. B. der Akkumulatoren, ist ersichtlich, dass die dort bestehende Zyklfestigkeit von mehreren tausend Zyklen bei informationstragenden Systemen, wie den elektrochromen Anzeigen, nicht ausreichend sein kann.

Das Ziel der Arbeit ist daher die Entwicklung eines Prozesses, welcher diese neuen Anforderungen und Einschränkungen adressiert und darüber hinaus leistungs- und konkurrenzfähige elektrochrome Anzeigen ermöglicht. Zusätzlich dazu wird großer Wert auf eine kostengünstige Prozessierung und eine Integrierbarkeit von weiterer (organischer) Ansteuerelektronik gelegt. Die untersuchten Herstellungsverfahren wurden daher entsprechend ihrer Eignung zur lösungsbasierten Prozessierbarkeit und einer weitergehenden Skalierbarkeit bewertet und ausgewählt.

Das Hauptaugenmerk stellt allerdings die Untersuchung der Ursache der Degradation von elektrochromen Anzeigen und die Vermeidung derselben dar. Als Grundbaustein wird dazu im Folgenden das verwendete elektrochrome Polymer detailliert analysiert. Mit dem entwickelten Prozess hergestellte Anzeigen werden ausführlich untersucht, Änderungen in den Parametern der Anzeigen werden kontinuierlich nachverfolgt und zu den verwendeten Spannungen, Strömen sowie den spektroelektrochemischen Eigenschaften des verwendeten elektrochromen Polymers korreliert. Dies ermöglicht eine Identifizierung des der Degradation zugrundeliegenden Effektes und die Erarbeitung von Maßnahmen und Regeln bei der Auslegung der Anzeigen und deren Ansteuerung, welche eine Degradation verringern und somit eine Lebensdauer von mehreren hunderttausend Zyklen garantieren.

Abstract

This work deals with the development of segmented electrochromic displays, based on conjugated conducting polymers, and their design towards long-term stable operation with a constantly high performance. Compared to other areas of use of electrochromics, e.g. (auto-) dimming mirrors or windows, segmented displays present heightened requirements towards its processing and operation. For instance, the cross influence between neighboring segments now needs to be considered. Furthermore, a high electrochemical stability must be guaranteed, as compared to other electrochemical systems, e.g. rechargeable batteries, a higher cycle stability than a few thousand cycles is necessary for information-type system like electrochromic displays.

Hence, the goal of this work is the development of a process, which addresses these new requirements and restrictions and, moreover, to yield a high performance and competitive display. Furthermore, great care is taken that inexpensive means can be used for the manufacturing process, e.g. solution-based processing. Another goal is ease of integration of the manufacturing process to other (organic) electronics or driving circuitry.

The main focus however is the investigation of the root cause for the degradation in electrochromic displays and its prevention. As a foundation for the investigation, the used electrochromic polymer is studied with respect to its spectroelectrochemical properties. Moreover, displays manufactured with the developed process are intensely studied with regard to a change in their parameters and the underlying root cause of degradation. This enabled the identification of the effect that causes degradation and the formulation of actions and design rules to minimize degradation and ensure high life times of hundreds of thousands of cycles.

1 Einleitung

Elektrochrome Zellen sind heute allgegenwärtig. Man findet sie beispielsweise in Automobilen mit abblendbaren Rückspiegeln oder in Gebäude- bzw. Fahrzeugverglasungen. In diesen Anwendungsfällen ist die elektrochrome Zelle dafür verantwortlich, einfallendes Licht zu dämmen und somit einen Blendschutz zur Verfügung zu stellen. Ein großer Vorteil der Elektrochromie stellt dabei der geringe Energiebedarf dar, da sie zu den zustandsstabilen Technologien zählt, also einen einmal eingenommenen Zustand (z.B. transparent oder gefärbt) ohne zusätzlichen Energiebedarf halten kann. Dies unterscheidet sie von regulären Flüssigkristalltechnologien, welche eine durchgehende Ansteuerung benötigen.

Ein weiterer Vorteil von elektrochromen Systemen sind aufgrund der elektrochemischen Basis die zum Betrieb benötigten niedrigen Betriebsspannungen. Dadurch ist eine hohe Kompatibilität zu batteriebetriebenen Anwendungen gegeben. Neben dem Anwendungsgebiet der intelligenten Gläser bietet sich die Elektrochromie daher auch für informationstragende Anzeigen an, vor allem in Bereichen wo geringer Energieverbrauch gefordert ist. Als mögliche Anwendungsgebiete kommen dabei beispielsweise sogenannte Smart Labels in Betracht. Der Begriff Smart Labels ist hier ein Überbegriff für den Einsatz von elektronisch schaltbaren papierähnlichen, also passiven Technologien für die Verwendung zur Darstellung von Informationen. Hierbei kann es sich um elektrisch veränderbare Preisschilder in Ladengeschäften, dynamische Werbe- bzw. Verkaufsschilder, um einfache Anzeigen für Zahlungskarten (z. B. Gutschein- oder Kreditkarten) oder Verpackungsmaterialien handeln. Bei letzteren besteht so die Möglichkeit bestimmte Parameter über die Lebenszeit des Produktes über integrierte Elektronik zu erfassen und diese auf der Anzeige wiederzugeben. So kann beispielsweise eine Unterbrechung der Kühlkette bei Verpackungen von verderblichen Produkten überprüft und als maximale Temperatur angezeigt werden. Weitere Beispiele sind einfache Zu- bzw. Füllstandindikatoren (z. B. für Batterien, Speichermedien, usw.) und Uhrenanzeigen.

Die optimale elektrochrome Anzeige besitzt einen hohen Kontrast, schaltet schnell und verbraucht wenig Energie, da sie ihren Zustand beliebig lange halten kann. Weiterhin weist sie eine hohe Lebensdauer auf und erlaubt damit eine Vielzahl von Schaltzyklen. Während ganzflächige elektro-

chrome Zellen für Anwendungen wie abblendbare Rückspiegel oder für sogenanntes intelligentes Glas, also dimmbare Fenster, verwendet werden, spielt für informationstragende Anzeigen auch eine kostengünstige Herstellung und Integrationsmöglichkeit für Schaltungen eine große Rolle. Dies ist natürlich insbesondere dann der Fall, wenn es sich um Wegwerfprodukte oder Produkte mit geringer (zeitlicher) Lebensdauer handelt.

Als weiteres Anwendungsgebiet kommt auch die Verwendung von Aktiv-Matrix-Anzeigen in Frage und damit der Einsatz als elektronisches Papier (z. B. sogenannte E-Book-Reader). Dieses Anwendungsgebiet wird jedoch bereits von anderen Technologien, wie beispielsweise der Elektrophorese, dominiert und stellt auch aufgrund der gewünschten, sehr hohen Langlebigkeit andere Anforderungen an die genutzte Technologie. Nichtsdestotrotz bietet die Elektrochromie hier auch prinzipiell den Vorteil der Mehrfarbigkeit, vor allem im Vergleich zu den bisher realisierten elektrophoretischen Anzeigen. Bei diesen wird die Farbwiedergabe meist nur durch Farbfilter realisiert, womit keine hohe Farbsättigung erreicht werden kann.

Die vorliegende Arbeit behandelt Technologien für die Herstellung segmentierter elektrochromer Anzeigen, wie sie für Smart Labels, intelligente Preisschilder, Uhren, etc. eingesetzt werden können (vgl. Abbildung 5.11). Im Folgenden werden solche elektrochrome Anzeigen daher auf die Bedürfnisse dieser Anwendungen hin untersucht und charakterisiert. Besonderes Augenmerk wird dabei auf die Langlebigkeit, also die Zahl der möglichen Schaltvorgänge zwischen den unterschiedlichen Farbzuständen, gelegt. Bei anderen elektrochemischen Systemen (beispielsweise der Akkumulatoren) ist die Nutzungsdauer meist auf wenige tausend Zyklen beschränkt. Hier liegt auch einer der größten Unterschiede einer elektrochromen Anzeige im Vergleich zur Nutzung als intelligentes Glas: Während in solchen Anwendungen meist nur wenige Male täglich der Zustand geändert wird und daher eine geringe Zyklenzahl ausreicht, weisen informationstragende Anzeigen deutlich öfters einen Zustandswechsel auf (z. B. beim Betrieb als Uhr einmal pro Minute). Diese Tatsache wird in den meisten Forschungsgruppen allerdings nur am Rande berücksichtigt. Daher soll in dieser Arbeit auf die genauen Mechanismen der Degradation von elektrochromen Systemen eingegangen und Lösungsvorschläge erarbeitet werden, wie eine ausreichende Lebensdauer für derartige Anzeigen erreicht werden kann.

In Kapitel 2, werden die für die Arbeit wesentlichen Grundlagen der Elektrochromie erläutert. Des Weiteren wird die Funktionsweise von elektrochromen Materialien erklärt, also wie es in solchen Systemen zu einem Farbwechsel kommt. Kapitel 3 beschreibt den Aufbau und die Parametrisierung von elektrochromen Zellen und Systemen. Zusätzlich wird auf bekannte, eine Degradation auslösende Effekte eingegangen, die auf den Aufbau und die Materialauswahl Einfluss haben. In Kapitel 4 und 5 werden Verfahren und Prozesse vorgestellt, welche es erlauben langzeitstabile segmentierte elektrochrome Anzeigen herzustellen. Kapitel 6 stellt den Kernteil der Arbeit dar. Hier

wird die Degradation der elektrochromen Anzeigen untersucht und es werden Lösungsansätze erarbeitet und umgesetzt. Schließlich zeigt Kapitel 7 auf den erarbeiteten Ergebnissen aufbauende Anwendungen der segmentierten Anzeigen.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die für elektrochrome Anzeigen wichtigen Grundlagen erläutert, welche für ein tieferes Verständnis der Arbeit wichtig sind. Des Weiteren wird auf die wichtigsten Parameter, die zur Beschreibung und Untersuchung von elektrochromen Anzeigen verwendet werden, eingegangen, im Speziellen vor allem auf die Degradationsmechanismen.

Der erste Abschnitt gibt einen Einblick in die grundlegenden Prozesse der Elektrochemie, auf der die hier untersuchten elektrochromen Effekte basieren. Danach wird die Funktionsweise von elektrochromen Materialien und dem in der Arbeit verwendeten organischen Polymer genauer analysiert.

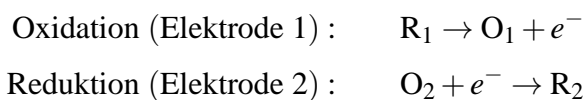
2.1 Elektrochemie

Alle in dieser Arbeit vorgestellten elektrochromen Anzeigen bestehen als Grundbaustein aus elektrochemischen Zellen. Eine weiterführende Beschreibung der vorgestellten Vorgänge findet sich in den Standardwerken der Physikalischen Chemie, der Elektrochemie und Elektrochromie [7, 26, 29, 52, 75].

2.1.1 Elektrochemische Zelle

Die Elektrochemie befasst sich mit den an einer chemischen Phasengrenze zwischen einem Ionen- und Elektronenleiter stattfindenden Reaktionen und Vorgängen [75]. Der grundlegende Prozess in einem solchen elektrochemischen System wird Reduktions-Oxidations-Reaktion (kurz: Redoxreaktion) genannt und beschreibt den Ladungsübergang zwischen Molekülen bzw. Atomen dieser Phasen. Eine Reduktion eines Atoms oder Moleküls entspricht dabei der Aufnahme eines Elektrons, während die Oxidation einer Abgabe entspricht. Im Allgemeinen reicht es dabei allerdings

nicht aus nur eine einzelne Phasengrenze zu betrachten, man benötigt mindestens zwei, um einen geschlossenen Stromkreis zu erhalten. Fügt man der betrachteten Phasengrenze nun also eine weitere, räumlich getrennte hinzu, erhält man eine elektrochemische Zelle (vgl. Abbildung 2.1). Eine solche Zelle ist meist aus zwei Metall- oder Halbleiterelektroden und einem flüssigen Elektrolyten aufgebaut. Dabei unterscheidet man Zellen, an deren Elektroden die Redoxreaktionen freiwillig ablaufen, sogenannte galvanische Zellen (Abbildung 2.1a), sowie solche, bei denen durch Anlegung einer Spannung zwischen den Elektroden eine Reaktion hervorgerufen wird (Elektrolysezelle, vgl. Abbildung 2.1b). Es findet also immer gleichzeitig, jedoch räumlich getrennt, eine Reduktions- und eine Oxidationsreaktion (Redox-Reaktion) statt, welche mit folgender Gleichung beschrieben werden kann (am Beispiel der Abbildung 2.1a, umgekehrt für Abbildung 2.1b):



Wobei $R_{1,2}$ der reduzierten Spezies und $O_{1,2}$ der oxidierten Spezies eines Redoxpaares an Elektrode 1 bzw. 2 entspricht.

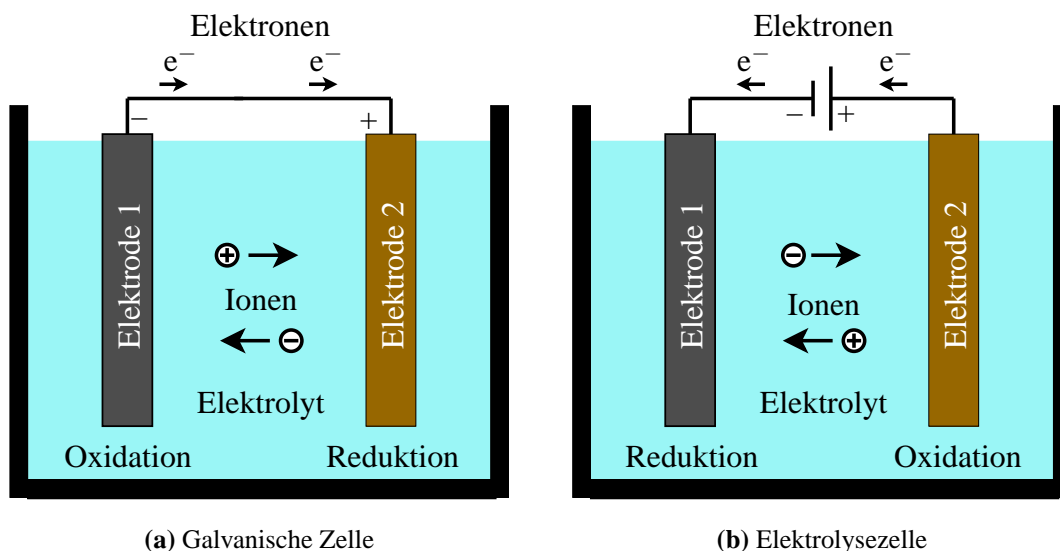


Abbildung 2.1 – Elektrochemische Zellen: (a) Galvanische Zelle: Freiwillig ablaufende chemische Reaktion erzeugt Stromfluss. (b) Elektrolysezelle: Anlegen einer externen Spannung erzeugt umgekehrte Redoxreaktion

In einer galvanischen Zelle wird also chemische in elektrische Energie umgewandelt, während in einer Elektrolysezelle der umgekehrte Vorgang abläuft. Eine klassische galvanische Zelle ist beispielsweise eine Batterie. Ein Akkumulator kombiniert beide Zellarten [52], wobei das Entladen der galvanischen Zelle und der Ladevorgang einer Elektrolyse entspricht. Wie bei einem Akkumulator handelt es sich bei den elektrochromen Anzeigen in dieser Arbeit um einen reversiblen Prozess, bei welchem sich das elektrochrome Material bei geschlossenem Stromkreis freiwillig reduziert und durch Anlegen einer Spannung oxidiert werden kann.

2.1.1.1 Zellspannung

Der Strom einer galvanischen Zelle wird durch eine freiwillig ablaufende chemische Reaktion an den Elektroden hervorgerufen. Die dabei maximal verfügbare elektrische Energie ist dabei gleich der maximalen Nutzarbeit, wenn ein Prozess rein chemisch stattfinden würde. Letztere wird als freie Reaktionsenthalpie bzw. Gibbs-Energie ΔG bezeichnet. Es gilt damit also

$$\Delta G = -nF\varphi_{\text{Zelle}} \quad (2.1)$$

Wobei n die Anzahl (in Mol) der bei der Redoxreaktion ausgetauschten Elektronen, F die Faraday-Konstante und φ_{Zelle} die Zellspannung im Gleichgewicht darstellt.

Betrachtet man zuerst eine einzelne in ein Elektrolyt eintauchende Elektrode, kann man sich verdeutlichen, warum eine Potenzialdifferenz in einer elektrochemischen Zelle aufgebaut wird, die dann einen Stromfluss verursachen kann. Taucht man beispielsweise einen Metallstab in eine Lösung seiner Ionen wird aufgrund des unterschiedlichen chemischen Potentials μ_i ¹⁾ beider Phasen ein Ausgleichsvorgang hervorgerufen, der theoretisch solange läuft, bis sich ein Gleichgewicht ausbildet, d.h. die chemischen Potentiale aneinander angeglichen sind. Im Beispiel würde sich das Metall, wenn dessen chemisches Potenzial höher als das der Lösung ist, auflösen und als Ionen in die Lösung übergehen, während Elektronen im Metallstab zurückbleiben (vgl. Abbildung 2.2a). Im umgekehrten Fall würden sich Metallionen aus der Lösung auf dem Metall abscheiden (vgl. Abbildung 2.2b).

Der chemische Gleichgewichtszustand wird allerdings nicht erreicht, da sich vorher durch die nun entstandene unterschiedliche Ladungskonzentration zwischen den beiden Phasen eine elektrische Potenzialdifferenz ausbildet, die dem Erreichen des chemischen Gleichgewichtszustands entgegenwirkt. Es kommt zur Bildung einer sogenannten elektrolytischen Doppelschicht, auf die später in Abschnitt 2.1.2 genauer eingegangen werden soll. Bei elektrochemischen Reaktionen ist daher nicht mehr nur das chemische Potenzial μ_i einer Phase i von Bedeutung, um Ausgleichsvorgänge vorherzusagen, sondern zusätzlich auch das elektrische Potenzial φ . Der sich einstellende Gleichgewichtszustand wird als elektrochemisches Gleichgewicht bezeichnet. Das elektrochemische Gleichgewicht ist jedoch dynamisch, da an der Elektrode gleichzeitig Hin- und Rückreaktio-

¹⁾Das chemische Potenzial ist ein Maß für die Änderung der freien Reaktionsenthalpie bzw. Gibbs-Energie gegenüber einer Änderung der Anzahl enthaltener Moleküle eines Stoffes (analog zur Definition des elektrischen Potentials als Maß zur Änderung der potenziellen Energie einer Ladung). Genauere Informationen hierzu sind den Referenzen [7, 29] zu entnehmen.

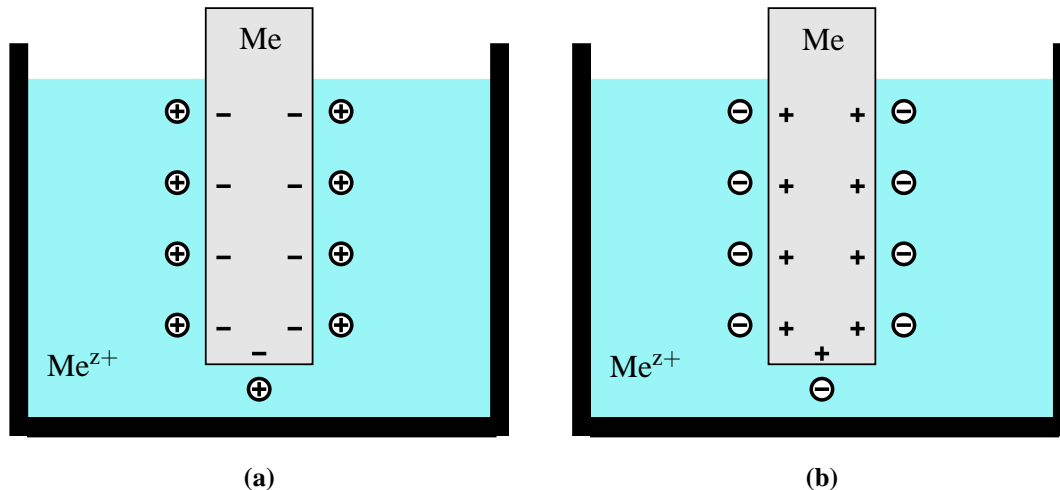


Abbildung 2.2 – Ausbildung einer Potenzialdifferenz durch Entstehung einer elektrolytischen Doppelschicht. (a) Metall (Me) mit höherem chemischen Potenzial als Elektrolyt (Lösung aus z-fach geladenen Metallionen Me^{z+}) und (b) umgekehrt (nach [29]).

nen (Oxidation und Reduktion) ablaufen, die sich gegenseitig aufheben. Im Beispiel aus Abbildung 2.2 ergibt sich also die Reaktion:



Das elektrische Potenzial des Metallstabs bei Erreichen des elektrochemischen Gleichgewichtszustand wird Redoxpotenzial $\varphi_{\text{O,R}}$ genannt. Prinzipiell lässt sich dieses im Bezug auf das Potenzial des Lösungsmittels ausdrücken. Letzteres ist allerdings als Bezugspunkt ungeeignet, weil es sich experimentell nicht bestimmen lässt. Zur Bestimmung des Potenzials wird daher eine zweite Elektrode gewählt, die als Standard- bzw. Nullpotenzial willkürlich festgelegt wurde. Hierfür wird die sogenannte Normalwasserstoffelektrode (NHE) verwendet, deren Potenzial willkürlich auf 0 V festgesetzt wurde und deren Redoxpaar (O,R) aus H_2/H^+ besteht.

Im Gleichgewichtsfall gilt für das Elektrodenpotenzial die Nernst-Gleichung:

$$\varphi_{\text{O,R}} = \varphi_{\text{O,R}}^\ominus + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left(\frac{a(\text{O})}{a(\text{R})} \right) \quad (2.3)$$

Dabei ist $\varphi_{\text{O,R}}^\ominus$ das Standard-Elektrodenpotenzial, $a(\text{O})$ und $a(\text{R})$ die Aktivitäten des entsprechenden Redoxpaares (O, R), R die universelle Gaskonstante und die z die Anzahl in der Reaktion transferierten Elektronen. Die Aktivität wird in der Elektrochemie anstelle der Stoffkonzentration verwendet, da Ionen in realen Lösungen nicht völlig frei beweglich sind. In stark verdünnten

Lösung ist die Aktivität und Stoffkonzentration etwa gleich. Bei steigender Konzentration verringert sich die Aktivität aufgrund der Wechselwirkung zwischen Ionen jedoch. Das Standard-Elektrodenpotenzial ist definiert als das Elektrodenpotenzial bei Standardbedingungen, d.h. einem Druck von 0,1013 MPa, einer dazu angegebenen Temperatur (typischerweise 25 °C) und Aktivitäten von eins.

Die Spannung über der gesamten Zelle ergibt sich dann aus der Differenz der einzelnen Elektrodenpotenziale:

$$\varphi_{\text{Zelle}} = \varphi_{\text{O}_1, \text{R}_2} - \varphi_{\text{O}_2, \text{R}_2} \quad (2.4)$$

2.1.2 Elektrolytische Doppelschicht

Für die Modellierung einer elektrochemischen bzw. elektrochromen Zelle ist die bereits erwähnte elektrolytische Doppelschicht von besonderer Bedeutung, da praktisch das gesamte Potenzial an den Doppelschichten der Elektroden abfällt und diese erheblichen Einfluss auf die Reaktionskinetik haben.

2.1.2.1 Starre Doppelschicht

Im einfachsten Modell kann die elektrolytische Doppelschicht als ein Plattenkondensator betrachtet werden. Im diesem Fall, der sogenannten starren bzw. Helmholtz-Doppelschicht, verursacht eine negative Aufladung des Metalls (beispielsweise nach Abbildung 2.2a), dass sich die im Elektrolyten befindlichen solvatisierten Überschussionen mit entgegengesetztem Ladungsvorzeichen so weit wie möglich (also bis etwa auf die Hälfte ihres Durchmessers) der Elektrode zu nähern versuchen. Wie in Abbildung 2.3a zu sehen, ändert sich in diesem Fall das Potenzial linear zwischen Metalloberfläche und der äußeren Helmholtz-Fläche (entspricht etwa dem halben Durchmesser der solvatisierten Ionen). Dieses Modell vernachlässigt allerdings den Einfluss der thermischen Bewegung der Ionen. Ein erweitertes Modell berücksichtigt auch diesen Effekt.

2.1.2.2 Diffuse Doppelschicht

Im sogenannten Sternmodell schließt an die starre Doppelschicht eine diffuse Doppelschicht an, in der sich die durch thermische Bewegung verteilten ionischen Überschussladungen befinden (vgl. Abbildung 2.2b), wodurch in diesem Bereich nun eine Raumladungszone entsteht. Während also das Potenzial im Bereich bis zur äußeren Helmholtz-Fläche weiterhin näherungsweise linear verläuft, besitzt es im Bereich der diffusen Doppelschicht einen exponentiellen Verlauf. Als Maß für die Breite χ der diffusen Doppelschicht verwendet man dabei die Entfernung zwischen der äußeren Helmholtzfläche und dem Ort x_{diff} , bei dem der Potenzialwert auf $1 - \frac{1}{e}$ des Maximalwertes $\Delta\phi_{\text{diffus}}$ angestiegen ist.

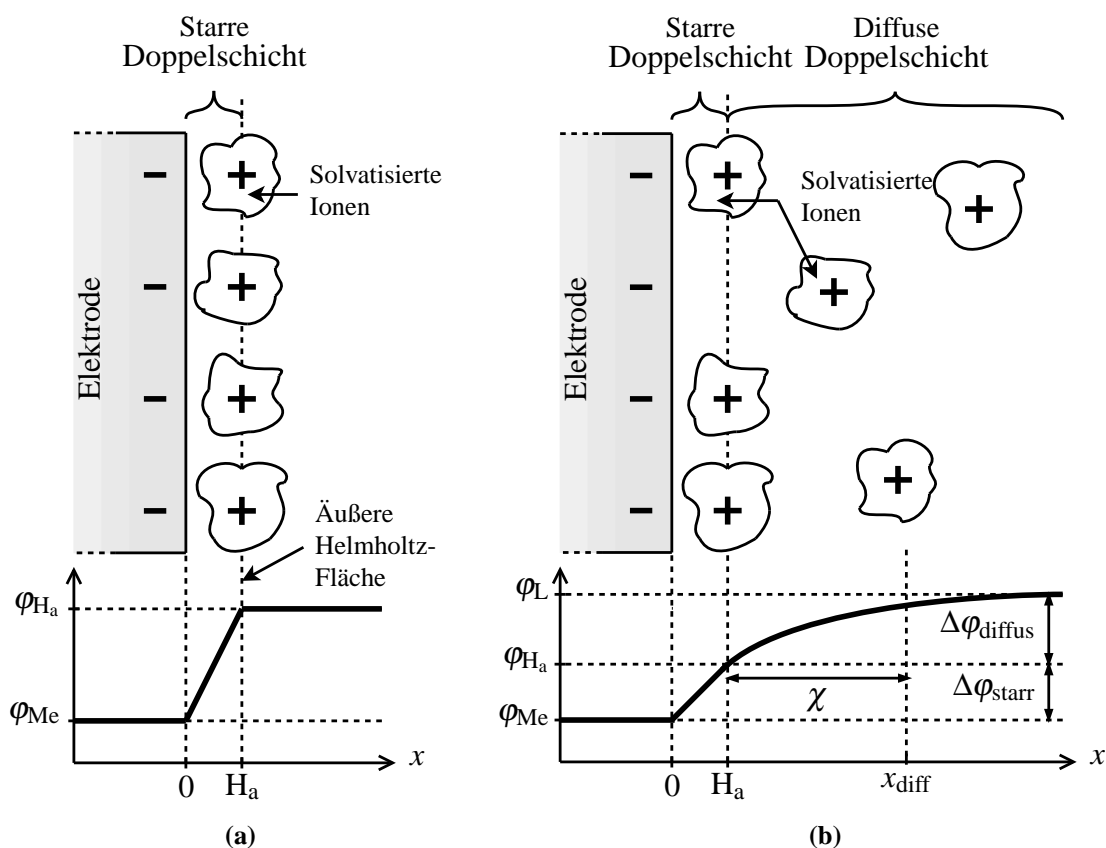


Abbildung 2.3 – Modell und Potenzialverläufe einer (a) starren Doppelschicht und (b) kombiniert mit diffuser Doppelschicht. H_a äußere Helmholtz-Fläche, Me Metall der Elektrode, L Lösung (nach [7, 29]).

Für die Verteilung der Ionen in der diffusen Doppelschicht kann man dabei die Maxwell-Boltzmann-Verteilung heranziehen [29], womit sich Folgendes für die Schichtdicke ergibt:

$$\chi = \sqrt{\frac{1000 \cdot \epsilon_0 \epsilon_r \cdot k_B T}{8\pi \cdot e^2 \cdot N_A} \cdot \frac{1}{I}} \quad (2.5)$$

Die Ausdehnung hängt proportional vom Kehrwert der Wurzel der Ionenstärke I der Elektrolytlösung ab, welche sich aus Ladungszahl z_i und der Stoffmengenkonzentration c_i aller Ionen in Lösung ergibt:

$$I = \sum_i c_i \cdot z_i^2 \quad (2.6)$$

Bei stark verdünnten Lösungen kann die Dicke mehrere Nanometer betragen, bei höheren Konzentrationen (ab ca. $0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$) fällt χ allerdings auf Werte kleiner der starren Doppelschicht ab. Man kann daher bei sehr hohen Ionenstärken näherungsweise die gesamte Doppelschicht als starr betrachten.

2.1.2.3 Adsorption

Das bisher betrachtete Modell kann wiederum zum Grahamemodell verbessert werden, in dem weitere Effekte der elektrolytischen Doppelschicht berücksichtigt werden. Das Grahamemodell erweitert die bisherigen Betrachtungen nun um eine innere Helmholtzfläche, die die Adsorption von Ionen und Lösungsmitteldipolen an der Metalloberfläche mit einbezieht. Dies führt dazu, dass die starre Doppelschicht weiter unterteilt wird. Die Adsorption kann entweder aufgrund von Van-der-Waals- oder coulombscher Wechselwirkung zwischen den Bestandteilen der Elektrolytlösung und den Elektronen auftreten.

2.1.2.4 Halbleiter als Elektrodenmaterial

Die bisherigen Betrachtungen begrenzen sich auf Metalle als Elektrodenmaterial. Die in dieser Arbeit verwendeten organischen elektrochromen Materialien (s. Abschnitt 2.2.2) sind allerdings halbleitend und entsprechende bisher angewandte Vereinfachungen für Metalle können daher nicht angewendet werden. Während bei metallischen Leitern die elektrische Aufladung der Elektrode näherungsweise auf eine einzelne Fläche konzentriert ist (vgl. Abbildung 2.3), bildet sich bei Halbleitern durch die verringerte Leitfähigkeit eine Raumladungszone auch in der Elektrode aus.

Bei den hier verwendeten und später vorgestellten organischen elektrochromen Materialien werden aufgrund der Schichtstruktur (und der Durchdringung mit Elektrolyt) die Ionen allerdings in die Polymerschicht (= Elektrode) interkaliert (ähnlich den Lithiumakkumulatoren) [11, 21, 34, 36,

48, 78]. Abbildung 2.4 zeigt das Prinzip. Näherungsweise kann man daher wieder von einem geringen Abstand zwischen Elektronen, welche sich aufgrund der Reduktion über die komplette Schichtbreite und -dicke verteilen, und den sich einlagernden Ionen, welche an den entsprechenden Stellen der Elektroden interkalieren, und somit einer verteilten Doppelschicht ausgehen. Wie sich später zeigt, ist das hier verwendete Material im neutralen Zustand reduziert. Statt Elektronen werden positive Ladungen (Elektronenfehlstellen bzw. Defektelektronen) in der Schicht erzeugt und negative statt positive Ionen werden eingelagert (vgl. auch Abbildung 2.11).

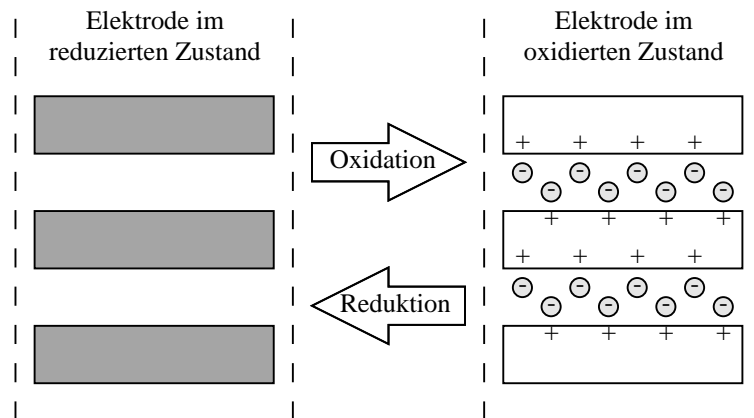


Abbildung 2.4 – Prinzip der Interkalation von Ionen in die Elektroden-schicht. Die Elektrode ist dabei zur besseren Verständlichkeit unterteilt. Im vollständig reduzierten Fall befindet sich die Elektrode im neutralen Zustand (links) und keine Ionen sind eingelagert. Wird die Elektrode nun oxidiert, werden Elektronen entnommen, es bilden sich daher Elektronenfehlstellen. Um eine Ladungsneutralität herzustellen, werden negativ geladene Ionen eingelagert.

2.1.3 Ladungstransport

Verbindet man nun, wie in Abbildung 2.1 dargestellt, zwei in einen Elektrolyten eingetauchte Elektroden (galvanische Zelle) mit unterschiedlichen Potentialen, fließen Elektronen von der Elektrode mit niedrigerem zu der mit höherem Potential. Im Fall der Elektrolysezelle fließen die Elektronen dabei in die mit dem Minuspol verbundene Elektrode. Da es sich dabei um einen geschlossenen Stromkreis handelt, müssen gleichzeitig, wie bereits in Abbildung 2.1 eingezeichnet, auch im Elektrolyten Ladungen (Ionen) fließen. Durch den Stromfluss kommt es außerdem zu einer Änderung der Elektrodenpotenziale.

Die Kinetik des Gesamtsystems wird dabei von folgenden Größen bestimmt [52], wobei der langsamste dieser drei Prozesse die Gesamtgeschwindigkeit des Systems limitiert:

- (a) Elektronentransport in den Elektrodenmaterialien
- (b) Ladungstransfer zwischen Elektrode und Elektrolyt (Elektronendurchtritt)
- (c) Ionenbewegung durch den Elektrolyten

Größe (a) hängt nur von der Leitfähigkeit der verwendeten Elektrodenmaterialien ab, die für Metalle sehr hoch ist und daher im Allgemeinen nicht zur Limitierung beiträgt. Bei Verwendung von transparenten Elektroden, wie beispielsweise Indiumzinnoxid, das deutlich geringere Leitfähigkeiten hat, kann auch dieser Prozess, abhängig von der elektrochromen "Last", limitierend sein.

Der Wert der zweiten Größe (b) wird durch den sogenannten Elektronentransferkoeffizienten k_{et} bestimmt. Dieser ist proportional zur Aktivierungsenergie, also der Energie, die nötig ist, um einen Elektronentransferprozess (Oxidation bzw. Reduktion und gleichzeitige Interkalation bzw. Dekalation) auszulösen:

$$k_{et} \propto \exp \frac{z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \quad (2.7)$$

Der Elektronentransferkoeffizient hängt wiederum direkt von der sogenannten Überspannung η ab, welche die Abweichung des Elektrodenpotenzials φ vom Gleichgewichtspotential beschreibt.

$$\eta = \varphi - \varphi_{O,R} \quad (2.8)$$

Während die ersten beiden Größen als reiner Ladungstransport (Elektronen) beschrieben werden, kann die letzte Größe (c) als Massentransport angesehen werden, weswegen sie oft der limitierende Faktor in elektrochemischen Zellen ist. Der Massentransport der Ionen setzt sich dabei aus folgenden drei Mechanismen zusammen [52, 75]:

- Migration: Bewegung der Ionen aufgrund eines elektrischen Feldes
- Diffusion: Bewegung der Ionen aufgrund eines Konzentrationsgradienten
- Konvektion: Bewegung der Ionen aufgrund eines Dichtegradienten oder durch Rühren

Konvektion tritt dabei in elektrochromen Zellen praktisch nicht auf, weswegen es hier vernachlässigt werden kann. Migration kann meist nur dann vernachlässigt werden, wenn ein System mit flüssigem Elektrolyten vorliegt. Bei Polymer- oder Festkörperelektrolyten hingegen hat es meist einen Einfluss auf den Massentransport. Der wichtigste Mechanismus für den Massentransport ist allerdings meist die aufgrund eines Konzentrationsgradienten auftretende Diffusion. Genauere Informationen hierzu können [52, 75] entnommen werden.

2.1.4 Charakterisierung elektrochemischer Systeme

Zur Charakterisierung elektrochemischer Systeme steht eine Vielzahl an analytischen Verfahren zur Verfügung. Ein auch für die später eingeführten elektrochromen Anzeigen Wichtiges ist dabei die sogenannte Cyclovoltammetrie, die im Folgenden kurz beschrieben werden soll.

2.1.4.1 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie (CV) - auch Dreieckspannungsmethode genannt - ist ein Verfahren zur Untersuchung der Redoxprozesse und der Reaktionskinetik. Da sich bei Stromfluss durch die elektrochemische Zelle die Potenziale an beiden Elektroden ändern und somit immer nur eine Messung der Spannungsdifferenz möglich ist, geht die Information einer einzelnen Elektrode verloren. Daher wird bei der Cyclovoltammetrie eine zusätzliche Referenzelektrode hinzugefügt. Diese wird nicht von Strom durchflossen, weswegen ihr Potenzial als konstant angenommen werden kann. Somit kann die Potenzialänderung der zu untersuchenden Elektrode, der sogenannten Arbeitselektrode, direkt als Spannung zwischen ihr und der Referenzelektrode gemessen werden, womit das Potenzial der Gegenelektrode keinen Einfluss mehr auf die Messung nimmt.

Es ergibt sich also ein System aus der Arbeitselektrode, einer zweckmäßig gewählten Gegenelektrode und der zuvor erwähnten Referenzelektrode (vgl. Abbildung 2.5). Alle Elektroden tauchen dabei in einen Elektrolyten ein. Zwischen Arbeits- und Gegenelektrode wird nun ein sich linear änderndes Potenzial angelegt. Am Ende des gewählten Spannungsintervalls wird das Potenzial dann wieder umgekehrt und verläuft in die entgegengesetzte Richtung, woraus sich auch der Name Dreieckspannungsmethode ergibt (vgl. Abbildung 2.6a). Im Normalfall wird dies mehrere Zyklen wiederholt. Idealerweise enthält das gewählte Spannungsintervall die Potenziale der Oxidation und Reduktion. Ein weiterer wichtiger Parameter ist die Spannungsvorschubgeschwindigkeit, also die Geschwindigkeit mit der sich die angelegte Spannung ändert. Um sinnvolle Beobachtungen durchführen zu können, muss diese der Reaktionsgeschwindigkeit der Redoxprozesse angepasst sein. Die Vorschubgeschwindigkeit variiert daher sehr stark, typisch sind jedoch Werte zwischen 5 mV/s und 1 V/s [32].

Misst man, wie in Abbildung 2.5 gezeigt, nun gleichzeitig zur angelegten Spannung bzw. der Spannung an der Referenzelektrode den Strom durch die Arbeitselektrode, können mit dem gemessenen Ergebnis Aussagen über die Reduktions- und Oxidationspotenziale und die während eines Redoxvorganges fließende Ladung gemacht werden. In der Elektrochemie wird der Stromverlauf außerdem verwendet, um beispielsweise Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Abbildung 2.6b

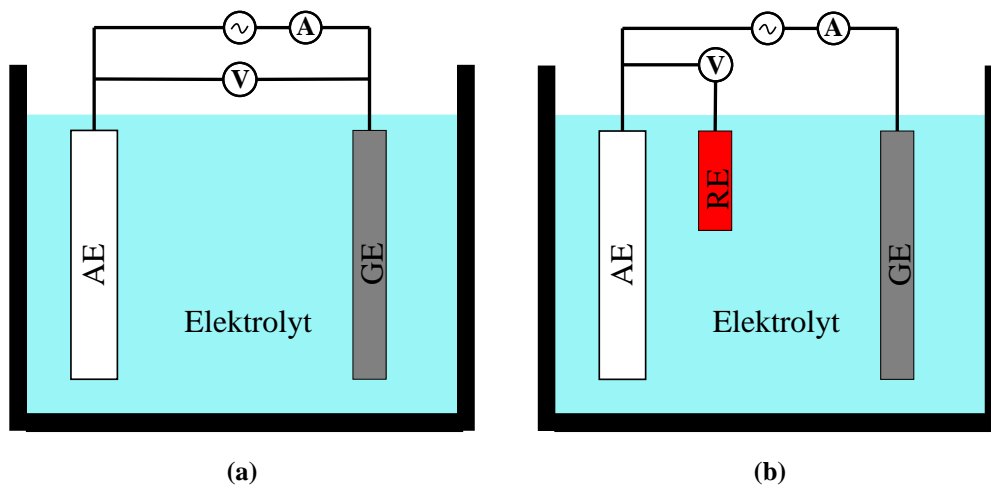


Abbildung 2.5 – Prinzipieller Aufbau einer Cyclovoltammetriemessung aus Arbeitselektrode (AE), Gegenelektrode (GE) und Referenzelektrode (RE). Ein dreieckförmiger Spannungsverlauf wird zwischen Arbeits- und Gegenelektrode angelegt. Währenddessen wird der zwischen AE und GE fließende Strom sowie die Spannung zwischen AE und GE gemessen.

zeigt das Schema einer Cyclovoltammetriemessung. Durch den Anstieg des angelegten Potentials erreicht die Arbeitselektrode das Oxidationspotential (φ_A), was durch einen starken Anstieg des fließenden Stromes bis hin zum dort auftretenden Maximalwert I_{pa} charakterisiert ist. Der Strom repräsentiert dabei den Ladungsaustausch, d.h. das Material der Arbeitselektrode wird oxidiert. Da sich ab dem Zeitpunkt des Spitzenstromes I_{pa} die Konzentration von verfügbarem oxidierbarem Material schnell erniedrigt, nimmt der Stromfluss wieder ab. Wird das Umkehrpotential φ_u^+ erreicht, nimmt außerdem die angelegte Spannung wieder ab. Bei reversiblen Materialien an der Arbeitselektrode ergibt sich nun eine negative Stromspitze I_{pc} , welche beim Reduktionspotential (φ_C) ihren maximalen Betrag annimmt. Die Gestalt ergibt sich aus analogen Überlegungen zur Oxidation. Ein irreversibles Material hingegen würde keinen Reduktionsstrom aufweisen und im oxidierten Zustand verharren.

Da es sich bei den später in Kapitel 3 vorgestellten elektrochromen Anzeigezellen um einen 2-Elektroden-Aufbau handelt, muss dort auf eine Referenzelektrode verzichtet werden. Dies ist jedoch ausreichend, da die Ergebnisse aus einer 2-Elektrodenmessung weiterhin die gesamte geflossene Ladung sowie Änderungen der Reduktions- und Oxidationspotenziale aufzeigt und somit über die Auswirkungen des Langzeitbetriebs der Zellen Auskunft geben kann. Als Kompromiss muss jedoch akzeptiert werden, dass eine Änderung der Position der Redoxpotenziale nur für das betrachtete Gesamtsystem gilt und nicht einer bestimmten Elektrode (also der Arbeits- oder Gegenelektrode) zugeordnet werden kann. Daher ist es allein durch die 2-Elektroden-Cyclovoltammetrie nicht möglich, beispielsweise degradierende Effekte einer der beiden Elektroden zuzuordnen.

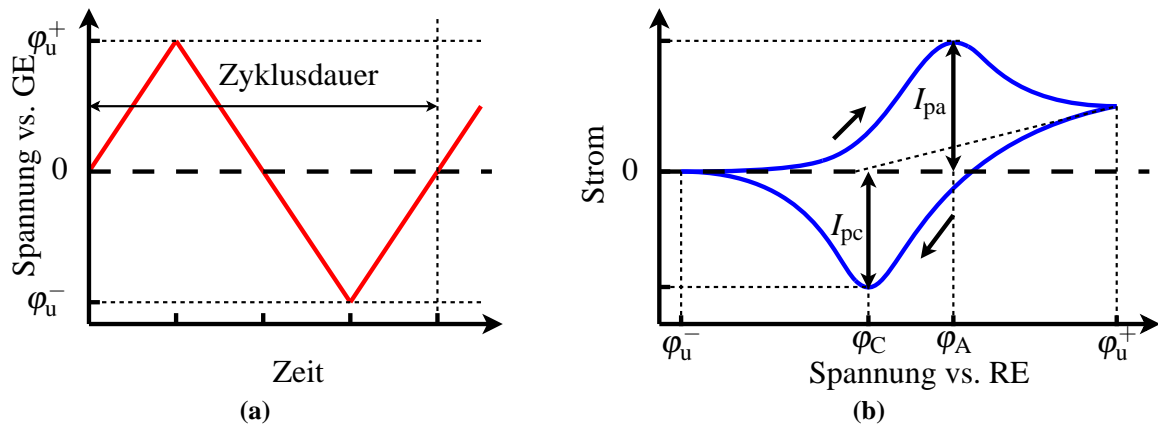


Abbildung 2.6 – (a) Verlauf der Ansteuerspannung, welche zwischen Arbeits- und Gegenelektrode angelegt wird: Linearer Anstieg bis zum positiven Umkehrpotenzial (φ_u^+), danach lineare Abnahme bis zum negativen Umkehrpotenzial (φ_u^-). (b) Schematischer Verlauf der Cyclovoltammetriemessung einer beispielhaften reversiblen Redoxreaktion: Oxidation charakterisiert durch ein positives anodisches Strommaximum bei φ_A sowie Reduktion, charakterisiert durch ein negatives kathodisches Stromminimum bei φ_C nach Umkehrung der Vorschubrichtung der Spannung.

Neben den in Abbildung 2.6b gezeigten Redoxpotenzialen können die Materialien noch weitere Oxidationsstufen besitzen, welche erst bei höheren Umkehrspannungen φ_u^+ bzw. φ_u^- sichtbar werden. Bei diesen kann es sich auch wieder um reversible oder irreversible Vorgänge handeln. Auf deren Bedeutung für die elektrochromen Anzeigen wird später in Abschnitt 2.2 eingegangen.

2.2 Elektrochromie

2.2.1 Einleitung

Unter Elektrochromie versteht man im Allgemeinen die Eigenschaft von Materialien oder Stoffen, ihre Farbe durch einen Stromfluss oder durch Anlegen einer Spannung zu ändern. Der Effekt, welcher für elektrochrome Anzeigen und Geräte die größte Aufmerksamkeit erfährt, ist der des Elektronentransfer-, also Redoxprozesses [52], wie er auch hier behandelt wird. Prominente Beispiele von realisierten elektrochromen Anwendungen sind schaltbare Verglasungen und automatisch abblendende Rückspiegel in Automobilen. Während sich ein Großteil der Literatur mit fensterartigen elektrochromen Geräten beschäftigt [52, 65], existieren jedoch bereits auch segmentierte und Aktiv-Matrix Anzeigen [12, 16, 40, 57, 88, 90].

Elektrochromie ist allerdings nicht rein auf elektrochemische Reaktionen beschränkt. Auch andere Effekte, wie beispielsweise der sogenannte Stark-Effekt in der Biologie [15, 53], können eine

Änderung des Absorptionsspektrums auslösen. Solche Effekte werden hier jedoch nicht verwendet und daher nicht weiter diskutiert.

Sowohl anorganische wie auch organische Materialien können elektrochrome Eigenschaften aufweisen. Bei anorganischen Materialien tritt Elektrochromie hauptsächlich in Übergangsmetalloxiden, wie beispielsweise Wolframoxid, und Komplexverbindungen, wie Berliner bzw. Preußisch Blau auf. Es sind allerdings auch weitere Materialien bekannt. Organische elektrochrome Materialien sind zum Beispiel bei konjugierten leitenden Polymeren sowie Bypiridinium-Salzen zu finden. Letztere sind besser unter ihrem Trivialnamen Viologen bekannt. [26, 52]

2.2.2 Elektrochrome Materialien

Elektrochrome Materialien bestehen aus elektrochemisch aktiven Stoffen, bei denen die Reduktion und Oxidation eine Änderung des Absorptionsspektrums im sichtbaren Bereich bewirkt. Idealerweise ist diese Änderung, z.B. für die Anwendung der Materialien als Anzeigen, reversibel. Beim elektrochromen Material kann es sich um ein Atom, Ion, Molekül oder Radikal handeln, das entweder gelöst oder als feste Schicht vorliegt. Weiterhin muss das Material in Kontakt mit einer Elektrode sein, damit ein Elektronentransferprozess auftreten kann [52]. Grundsätzlich unterscheidet man drei verschiedene Kategorien von elektrochromen Materialien:

- Typ I Das elektrochrome Material ist immer in Lösung (also auch während der Schaltvorgänge)
- Typ II Das elektrochrome Material ist nur in einem Schaltzustand in Lösung, im anderen wird es ein Festkörper
- Typ III Das elektrochrome Material ist in beiden Schaltzuständen ein Festkörper

Diese Arbeit handelt ausschließlich von elektrochromen Materialien des Typs III, weswegen sich die Betrachtungen auf diesen Typ beschränken.

Der Teil eines elektrochromen Systems, welcher den Farbeindruck bewirkt, wird Chromophor genannt. Im entsprechenden elektrochromen Zustand absorbieren die Chromophoren das Licht eines Teiles des Spektrums und verursachen somit die Färbung des Materials. Die Absorption von Photonen erlaubt es Elektronen zwischen verschiedenen quantisierten Energiezuständen (z.B. einem Grundzustand und einem oder mehreren angeregten Zuständen) zu wechseln. Die Wellenlänge λ

des absorbierten Lichtes steht dabei im Zusammenhang mit der Bandlücke E_g zwischen diesen Zuständen, welcher durch die Planck-Einstein-Beziehung gegeben ist [52]:

$$E_g = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (2.9)$$

Hierbei entspricht ν der Frequenz eines Photons, h dem Planckschen Wirkungsquantum und c der Lichtgeschwindigkeit. Photonen mit einer Energie nahe der Bandlücke können also vom elektrochromen Material absorbiert werden. Um eine Farbänderung hervorzurufen muss das absorbierte Licht im sichtbaren Bereich des Spektrums liegen. Der Farbeindruck ist dann komplementär zur Farbe des absorbierten Lichtes. Werden also beispielsweise die grünen und blauen Teile des Spektrums absorbiert, erscheint das durchgelassene Licht rot.

Die Bandlücke entspricht im neutralen Zustand dem Abstand zwischen Valenzband- und Leitungsbandkante. In konjugierten Kohlenwasserstoffen, wie sie in dieser Arbeit Verwendung finden, entsteht sie jedoch aus delokalisierten π -Orbitalen [43], wobei die Differenz zwischen dem höchstem besetzten Molekülorbital π (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital π^* (LUMO) dem Wert der Bandlücke entspricht. Genauere Informationen zur Entstehung des π -Elektronensystems kann der Literatur der organischen Halbleiter, beispielsweise [43, 44, 80], entnommen werden.

Elektroaktive Materialien enthalten vor und nach einem Elektronentransferprozess eine unterschiedliche Anzahl an Elektronen, was dazu führt, dass in verschiedenen Redox-Zuständen eines Materials die Energiezustände unterschiedlich besetzt sind und daher eine andere Energie E_g benötigt wird um Elektronen zu absorbieren, also einen Übergang zwischen Zuständen auszulösen. Bei den in dieser Arbeit verwendeten konjugierten elektrochromen Polymeren (ECP) entstehen beispielsweise durch die (mehrfache) Entnahme eines Elektrons bei der Oxidation neue Elektronenübergänge (vgl. Bänderstruktur nach Abbildung 2.7).

Dies bedeutet wiederum, dass jedes elektroaktive Material eine Änderung seiner spektralen Absorptionseigenschaften durch Oxidation bzw. Reduktion erfährt. Bei elektrochromen Materialien liegen diese spektralen Änderungen im Bereich des sichtbaren Spektrums. Die meisten elektrochromen Materialien besitzen einen gefärbten und einen transparenten Zustand. In ersterem werden Teile des sichtbaren Spektrums absorbiert, während im letzteren die Absorption im IR oder UV-Bereich liegt und sichtbares Licht somit nicht absorbiert wird. Des Weiteren existieren auch elektrochrome Materialien die Farben wechseln können, also beispielsweise zwischen gelb und grün wechseln [57] und solche, deren Farbänderung über mehr als zwei Redoxzustände hinausgehen, also z.B. zwischen rot, grün und transparent schalten können [56, 67].

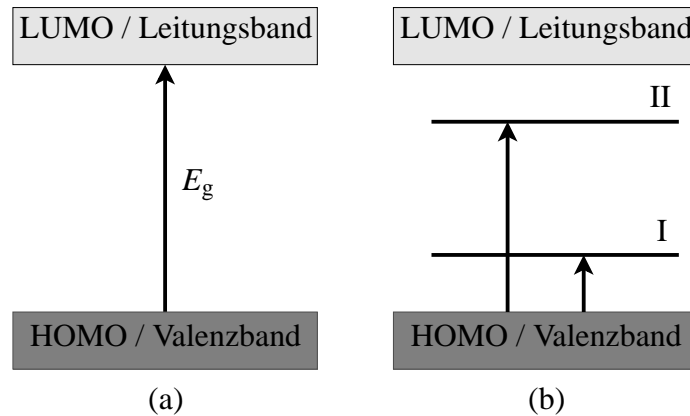


Abbildung 2.7 – Schematische Darstellung der Bänderstruktur (nach [17, 84]): (a) Bandlücke im neutralen Zustand und (b) durch ein- oder mehrfache Oxidation neu entstandene Energieniveaus

Aus obigen Überlegungen ergeben sich nun drei Möglichkeiten der Farbänderung, nämlich anodisch und kathodisch färbende sowie mehrfarbige Materialien [10, 52, 84]. Das Prinzip der ersten beiden Typen wird schematisch in Abbildung 2.8 dargestellt. Ein elektrochromes Material mit hoher Bandlücke (Absorption beginnt erst mit hoher Photonenenergie) ist im neutralen Zustand (Grundzustand) durchsichtig (vgl. Abbildung 2.8a, schwarze Kennlinie, Absorption nur im Ultraviolett-Bereich). Durch Oxidation kann das Absorptionsverhalten jedoch so geändert werden, dass eine Absorption im sichtbaren Bereich auftritt (vgl. Abbildung 2.8a, rote Kennlinie). Solche Materialien werden anodisch färbend genannt. Umgekehrt sind kathodisch färbende Materialien solche mit einer geringen Bandlücke, die im neutralen Zustand bereits eine Absorption aufweisen (vgl. Abbildung 2.8b, rote Kennlinie) und deren Absorptionsverhalten durch Oxidation in den Infrarot-Bereich verschoben wird (vgl. Abbildung 2.8b, schwarze Kennlinie).

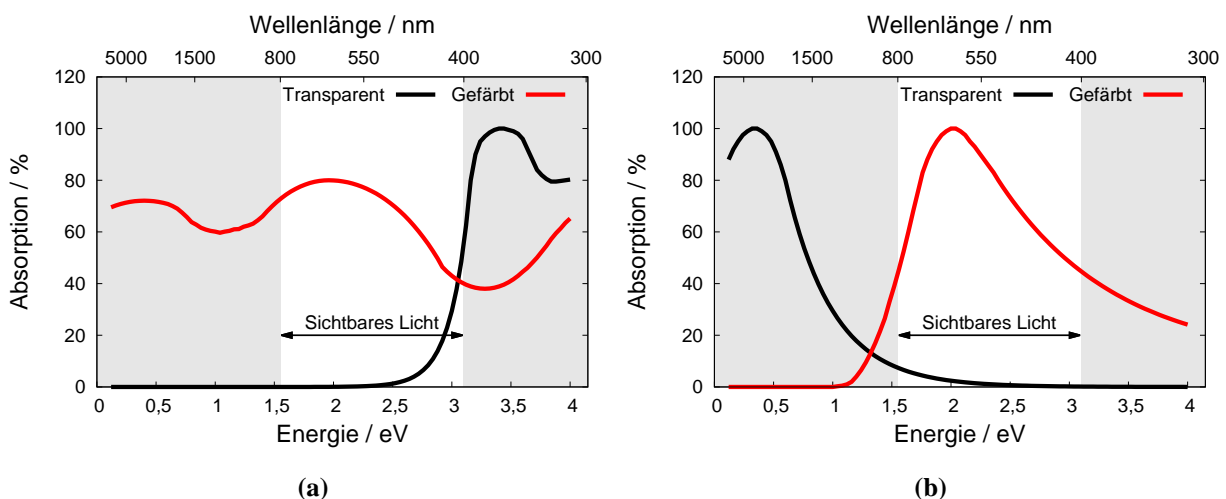


Abbildung 2.8 – Schematische Darstellung des Spektrums von (a) anodisch und (b) kathodisch färbenden elektrochromen Polymeren (nach [71, 84]).

2.2.3 Das elektrochrome Polymer

Die Entwicklung der Elektrochromie konzentrierte sich lange Zeit auf anorganische Materialien. Erst ab 1977, als metallische Eigenschaften bei Polyacetylen nachgewiesen wurden, entstand größeres Interesse an organischen Materialien, genauer konjugierten leitenden Polymeren [52], welche in Bezug auf ihre (halb-)leitenden bzw. elektrochemischen Eigenschaften untersucht wurden. Es sind mittlerweile unterschiedliche Arten von elektroaktiven konjugierten Polymeren bekannt, wie beispielsweise Pyrrole, Thiophene, Aniline und viele weitere [52]. Das in dieser Arbeit verwendete elektrochrome Polymer gehört zur Familie der Thiophenderivate. Während das Polymer Polythiophen (s. Abbildung 2.9a) jedoch wegen seiner hohen Bandlücke hauptsächlich mehrfarbiges Verhalten aufweist (unsubstituiertes Polythiophen schaltet zwischen rot und blau) [10], und damit für Anzeigen eher ungeeignet ist, existieren Derivate, welche ein kathodisch färbendes Verhalten aufweisen, d.h. sie sind im oxidierten Zustand transparent sind. Ein Beispiel eines solchen Derivats sind mit Alkoxy-Gruppen substituierte Polythiophene, sogenannte Poly-3,4-Alkylendioxythiophene (kurz: PxDOT), welche durch Elektronen abgebende Sauerstoffatome eine niedrigere Bandlücke besitzen [52]. Das prominenteste unter diesen ist das als leitfähiges organisches Material entwickelte Poly-3,4-ethylendioxythiophen (PEDOT) in Abbildung 2.9b, welches zwischen dunkelblau im neutralen Zustand und transparent-hellblau im oxidierten Zustand schaltet. Es gehört zu einem der meistverwendeten organischen elektrochromen Stoffe der letzten 25 Jahre [20]. Ein weiteres Derivat, wie es auch in dieser Arbeit verwendet wird, ist Poly-3,4-propylendioxythiophen (PProDOT) (vgl. Abbildung 2.9c). Es übertrifft PEDOT bezüglich der elektrochromen Eigenschaften, wie beispielsweise erreichbarer Kontrast oder Schaltzeiten, da die Morphologie des Polymernetzwerkes durch die längere Propylenkette geöffnet und dadurch das Eindiffundieren von ladungsausgleichenden Gegenionen begünstigt [10] wird.

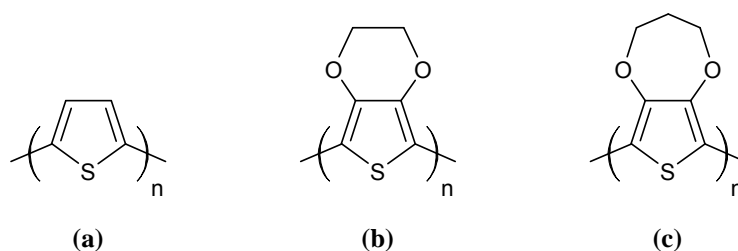


Abbildung 2.9 – Chemische Struktur von (a) Polythiophen, (b) Poly-3,4-ethylendioxythiophen (PEDOT) und (c) Poly-3,4-Propylendioxythiophene (PProDOT).

Durch weitere Substitutionen, z.B. an den in Abbildung 2.10a gezeigten Positionen (R), können weitere Optimierungen oder Änderungen erreicht werden. So lässt sich beispielsweise die Bandlücke und damit die Farbe im absorbierenden Zustand anpassen. Zusätzlich kann durch unterschiedliche Substitution auch die Löslichkeit des Materials, die benötigten Ansteuerspannungen und die Umgebungsstabilität modifiziert werden [20]. Das hier betrachtete elektrochrome Poly-

mer (ECP) PProDOT–(CH₂OEtHx)₂ besitzt zwei Ethylhexyloxymethyl (CH₂OEtHx)-Gruppen als Substituenten und ist in Abbildung 2.10b dargestellt. Im neutralen Zustand weist es eine hohe Absorption bei ca. 550 nm und 600 nm bzw. eine Bandlücke von ca. 1,9 eV auf [64]. Als Bandlücke wird hierbei die niedrigste Energie bezeichnet, bei welcher die Absorption für diesen Energiezustand einsetzt, das Maximum der Absorption findet sich dementsprechend bei höheren Energien. Das ECP absorbiert also hauptsächlich im grünen Spektralbereich und erscheint magentafarben. Im oxidierten Zustand hingegen ist es transparent mit leichtem Blauton.

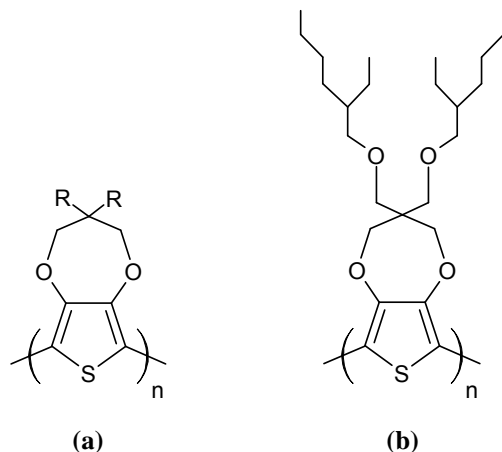


Abbildung 2.10 – (a) Modifizierbares elektrochromes PProDOT-Polymer und (b) das in dieser Arbeit verwendete PProDOT–(CH₂OEtHx)₂ [64]

Wie bereits erwähnt führt die Oxidation des elektrochromen Polymers dabei zur Ausbildung von Energiezuständen innerhalb der Bandlücke. Am Beispiel von Abbildung 2.11 (hier zur Vereinfachung nur PProDOT ohne Substituenten dargestellt) ist ersichtlich, welcher Vorgang im Polymer hierfür verantwortlich ist. Durch Entnahme eines Elektrons bildet sich ein Polaron (Abbildung 2.11b), durch Entnahme eines zweiten Elektrons entsteht ein Bipolaron (Abbildung 2.11c). Polaronen und Bipolaronen sind Quasiteilchen, wie beispielsweise Löcher in anorganischen Halbleitern, die Ladung transportieren und damit zur Leitfähigkeit des Materials beitragen, da sie sich über das π -Elektronensystem fortbewegen können. Analog zur anorganischen Halbleiterphysik spricht man hierbei manchmal von Dotierung, im Falle der Oxidation von p-Dotierung [52]. Wie bei PEDOT führt diese Dotierung zu einer erhöhten Leitfähigkeit des Polymers, das ECP ist daher im oxidierten Zustand leitfähig. Gleichzeitig mit der Entnahme der Elektronen werden aus Ladungsneutralitätsgründen Gegenionen (hier CF₃SO₃[−]) aus dem Elektrolyt in das Polymer eingelagert bzw. interkaliert.

Polaronen und Bipolaronen verursachen je zwei weitere Energiezustände in der Bandlücke ähnlich derer in Abbildung 2.7. Diese beiden Zustände sind jeweils äquidistant von der Bandlückenmitte entfernt, aber nicht notwendigerweise gleich für Polaronen und Bipolaronen. Während bei Polaronen beide Zustände ähnlich stark ausgeprägt sind, ist der obere für Bipolaronen sehr schwach und

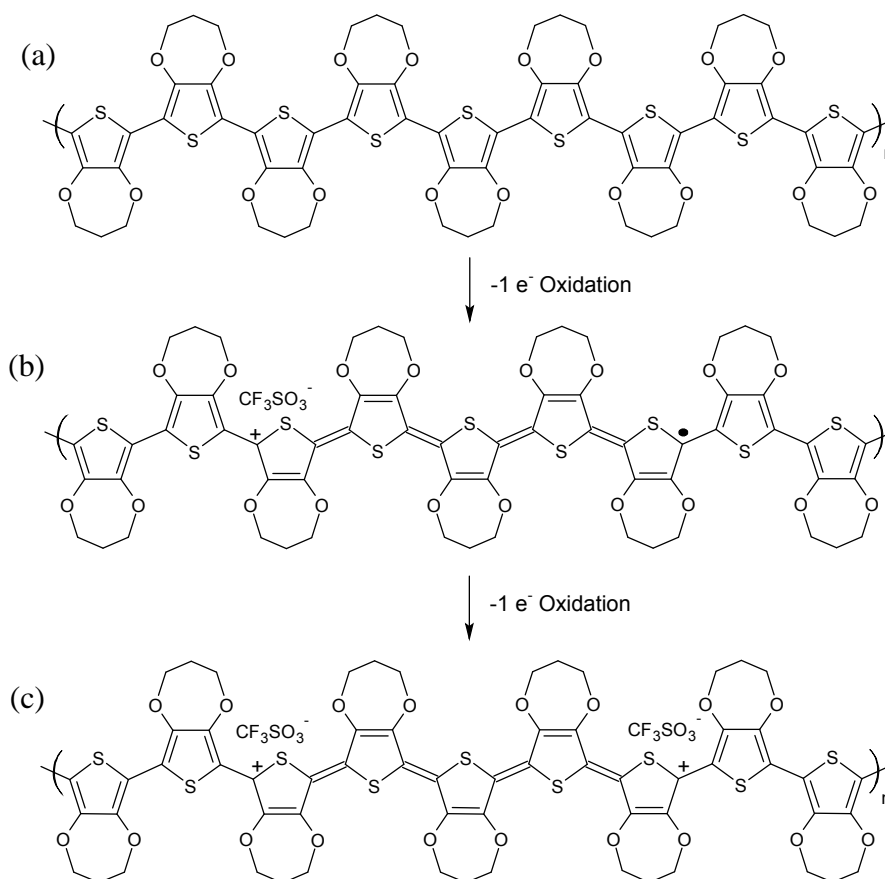


Abbildung 2.11 – Oxidation von PProDOT: Entnahme eines Elektrons e^- und Einlagerung eines negativ geladenen Ions ($CF_3SO_3^-$) zum Ladungsausgleich (nach [52, 84]) führt zur Ausbildung eines Polarons, weitere Oxidation zur Ausbildung eines Bipolarons.

wirkt sich kaum aus [20, 84]. Dieses Verhalten ist auch in den Spektren des Polymers in Abbildung 2.12 bzw. mit nahem Infrarotbereich in Referenz [64] zu sehen. Im neutralen (vollständig reduzierten) Zustand ist die oben erwähnte Absorption bei ca. 550 nm und 600 nm zu sehen, welche mit der Bandlücke von ca. 1,9 eV korreliert. Durch teilweise Oxidation der elektrochromen Schicht (graue gestrichelte Linien in Abbildung 2.12) entstehen die mit Polaronen und Bipolaronen assoziierten Energiezustände, welche eine Absorption bei ca. 950 nm (Polaronen) und 1600 nm (Polaronen und Bipolaronen) verursachen (letzteres Minimum der Transmission nur in Referenz [64] und nicht in Abbildung 2.12 sichtbar). Durch vollständige Oxidation (d.h. höhere angelegte Potenziale) formieren sich Bipolaronen [52], was dazu führt, dass das Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich fast komplett verschwindet. Des Weiteren wird das durch Polaronen verursachte Absorptionsmaximum bei 950 nm flacher und die Absorption bei 1600 nm (Bipolaronen) stärker.

Eine Möglichkeit der elektrochemischen Charakterisierung für das beschriebene Material ist die in Abschnitt 2.1.4.1 vorgestellte Cyclovoltammetriemessung. Sie gibt einen Einblick in die Potenziale, die benötigt werden um das ECP zu oxidieren bzw. reduzieren. Weiter gibt sie Aufschluss über

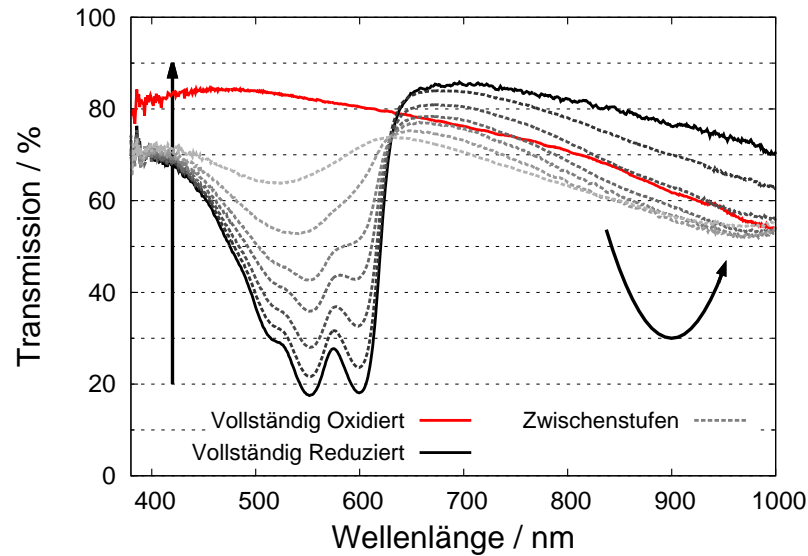


Abbildung 2.12 – Spektrum einer unstrukturierten, ganzflächigen ECP-Schicht im vollständig reduzierten Zustand (durchgezogene schwarze Linie), im vollständig oxidierten (durchgezogene rote Linie) und in Zwischenzuständen (gestrichelte graue Linien). Die Pfeile zeigen in Richtung zunehmender Oxidation an den entsprechenden Stellen.

die während eines Umschaltvorgangs geflossene Ladung. Misst man zeitgleich noch die Transmission durch die Zellen oder Schichten, können oben genannte Parameter noch mit der Transmission korreliert werden.

Abbildung 2.13a zeigt die Cyclovoltammetriemessung des elektrochromen Polymers. Es ist gut ersichtlich, dass das Polymer bereits bei geringer positiver Spannung (ca. 0,15 V) gegenüber der Referenzelektrode das Oxidationspotenzial erreicht. Wird eine höhere Spannung angelegt erreicht das Material einen sekundären Oxidationspeak, der jedoch wegen der maximal angelegten Spannung von 1,2 V nicht vollständig durchlaufen wird. Dieser trägt trotz hohen Stromes kaum mehr zur Transmissionsänderung bei. Wird die Spannung nun wieder verringert, fließt schnell ein negativer Strom, der im Reduktionspeak bei ca. -0,1 V sein Maximum erfährt. Die Reduktion des Materials ist nach Erreichen des Peaks schnell abgeschlossen und fällt auf knapp 0 mA. Bis zur negativen Umkehrspannung von -1,2 V gegenüber der Gegenelektrode (bzw. ca. -1,0 V ggü. RE) tritt hier also kein sekundärer Reduktionspeak auf.

Abbildung 2.13b zeigt im Gegensatz dazu den Unterschied zu einer 2-Elektrodenmessung. Die positiven wie negativen Strompeaks sind deutlich verschoben. Hierbei wird deutlich, dass zur Oxidation nun eine Gesamt- bzw. Differenzspannung von ca. 0,2 V und zur Reduktion von ca. -0,5 V benötigt wird. Eine Verschiebung von Strompeaks nach mehreren Zyklen (z.B. durch Degradation) ist bei der 2-Elektrodenmessungen also, wie bereits in Abschnitt 2.1.4.1 beschrieben, eine Kombination aus der gleichzeitigen Verschiebung der Potentiale der Gegen- und Arbeitselektrode (aufgrund des Wegfalls der Referenzelektrode).

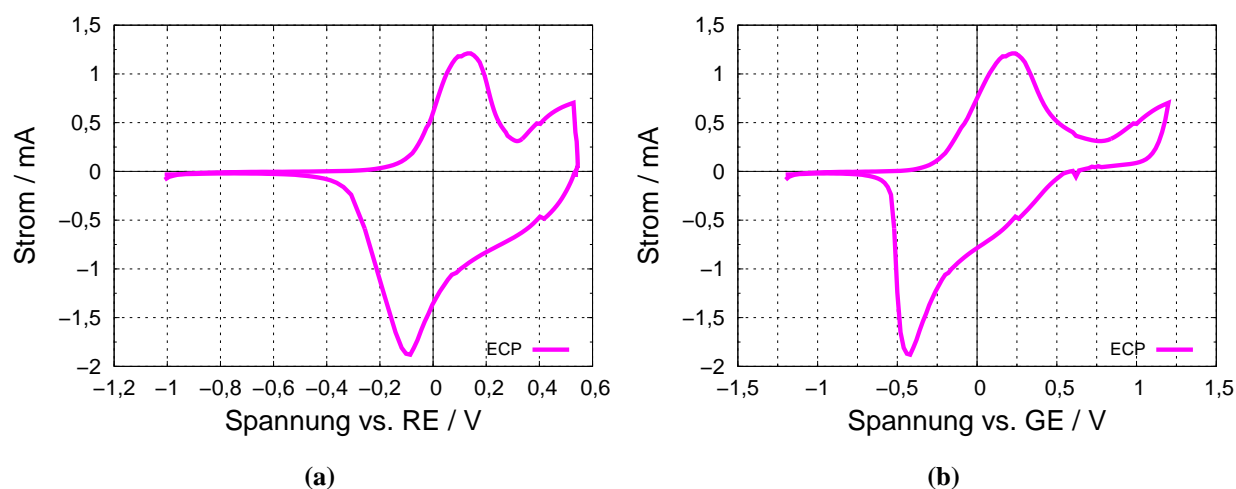


Abbildung 2.13 – Cyclovoltammogramm des elektrochromen Materials (Fläche ca. $3 \times 5 \text{ cm}^2$) mit einer (a) 3- bzw. (b) 2-Elektrodenanordnung. Als Gegenelektrode wurde Platin und als Referenzelektrode Silber verwendet. Die angelegten Umkehrspannungen betragen $\pm 1,2 \text{ V}$ und die Vorschubgeschwindigkeit $0,1 \frac{\text{V}}{\text{s}}$

Am deutlichsten wird der Unterschied in der Nähe der positiven Umkehrspannung. Solange ein positiver Stromfluss gegeben ist, steigt auch das Potenzial an der Arbeitselektrode (vs. RE) während die Potentialdifferenz aus AE und GE abnimmt. Hierbei ändert sich also hauptsächlich das Potenzial an der Gegenelektrode.

2.2.4 Das Gegenpolymer

Wie bereits in Abschnitt 2.1 beschrieben, wird für eine Redoxreaktion immer ein zweiter Reaktionspartner benötigt. Um das elektrochrome Material also schalten zu können, wird ein elektrochemisch aktives Gegenstück benötigt, welches reduziert wird (also Elektronen aufnimmt), wenn das elektrochrome Material oxidiert wird (also Elektronen abgibt) und umgekehrt. Für dieses sogenannte sekundäre elektrochrome Material (SE) gelten ähnliche Überlegungen, wie für das bisher untersuchte primäre elektrochrome Material (PE).

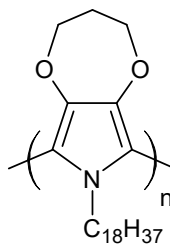


Abbildung 2.14 – Chemische Struktur des in dieser Arbeit verwendeten Polymers für die Gegenelektrode (MCCP) [45]

Bei dem hier verwendeten Material handelt es sich um ein anodisch minimal farbänderndes elektrochromes Polymer (MCCP), welches im oxidierten Zustand leicht pinkfarben und im reduzierten Zustand transparent ist. Das Polymer basiert auf dem im vorherigen Abschnitt bereits erwähnten Pyrrol bzw. genauer - wie beim elektrochromen Polymer - mit Alkoxygruppen substituiertem Pyrrol, sogenanntem Poly-3,4-Alkylendioxyppyrol (PXDOP). Wie auch schon beim elektrochromen Material kann durch weitere Substitution die Eigenschaften des Polymers verändert werden. Ein mit C_{18} -Ketten am Stickstoff des Pyrrols substituiertes PProDOP-Polymer, also PProDOP- C_{18} (vgl. Abbildung 2.14), ist als Gegenelektrode gut geeignet, da es in einem sehr kleinen Spannungsintervall von wenigen hundert Millivolt geschaltet werden kann. Aufgrund der großen Bandlücke von 2,96 eV weist es einen sehr flachen Transmissionsverlauf im optischen Bereich auf und ändert daher seine Farbe kaum. Des Weiteren ist das Polymer höchst elektroaktiv, kann also die Arbeitselektrode schnell mit Ladung versorgen bzw. von dieser aufnehmen, und es ist - für sich alleine genommen - sehr stabil über tausende Redox-Schaltvorgänge [45]. Betrachtet man die Cyclovoltammetrie des Materials (mit dem elektrochromen Material als Gegenelektrode) in Abbildung 2.15, erkennt man ein analoges Durchlaufen der Redoxpeaks. Eine Reduktion korreliert hierbei nun mit einer Oxidation des ECP während eine Oxidation des MCCP zusammen mit der Reduktion des elektrochromen Materials stattfindet. Das MCCP kann die benötigte Ladung also innerhalb der primären Redoxpeaks zur Verfügung stellen. Auch das MCCP weist keine elektrochemische Aktivität bei höheren negativen Spannungen auf. Weitere Überlegungen zur Abstimmung des MCCPs auf das ECP werden in Kapitel 3 diskutiert.

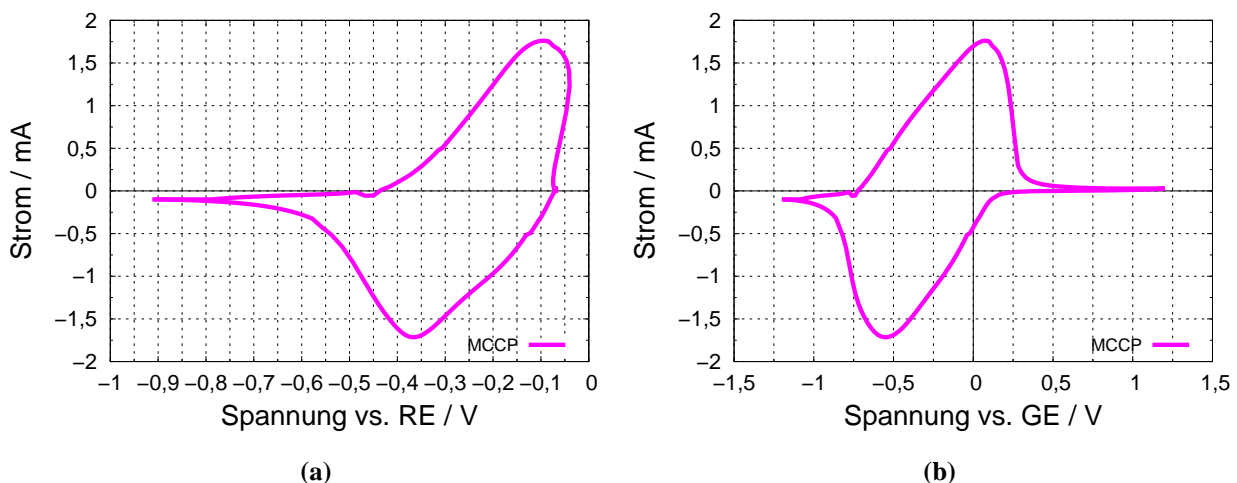


Abbildung 2.15 – Cyclovoltammogramm des Gegenpolymers (Fläche ca. $3 \times 5 \text{ cm}^2$) mit einer 3-Elektrodenanordnung. Als Gegenelektrode wurde ECP und als Referenzelektrode Silber verwendet. Die angelegten Umkehrspannungen betragen $\pm 1,2 \text{ V}$ und die Vorschubgeschwindigkeit $0,1 \frac{\text{V}}{\text{s}}$

Die Oxidation und Reduktion des Polymers läuft analog wie in Abschnitt 2.2.3 für das ECP beschrieben ab.

3 Elektrochrome Zellen und Anzeigen

3.1 Aufbau

Jede elektrochrome Zelle ist auch eine elektrochemische Zelle, wie sie im Abschnitt 2.1 dargestellt wurde. Sie besteht daher aus mindestens zwei Elektroden (Elektronenleiter) und einem Elektrolyten (Ionenleiter). Da sich diese Arbeit auf elektrochrome Materialien des Typs III, also solchen, die immer im Festzustand vorliegen, begrenzt, geht kein (Elektroden-) Material in den Elektrolyten über. Ähnlich wie bei Flüssigkristallzellen können elektrochrome Zellen transmissiv oder reflektiv betrieben werden. Abbildung 3.1 zeigt eine generelle Übersicht über eine einfache flächige elektrochrome Zelle und deren Bestandteile, welche hier kurz erläutert und in den folgenden Unterabschnitten detaillierter betrachtet werden soll.

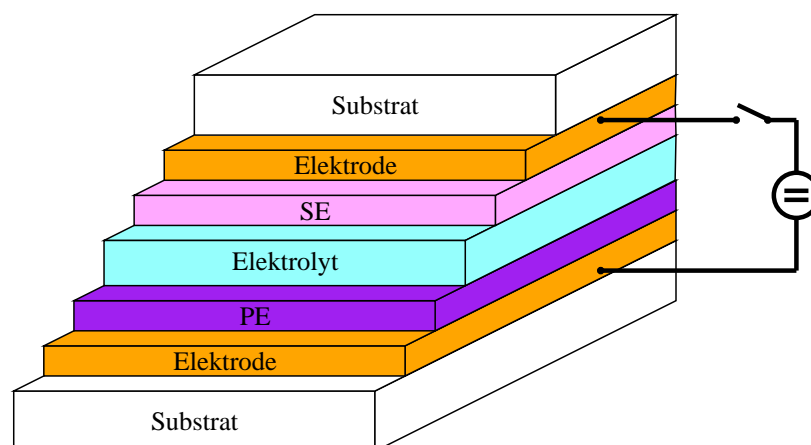


Abbildung 3.1 – Schematische Darstellung einer elektrochromen Zelle und ihrer äußeren Kontaktierung. PE und SE stehen dabei jeweils für das primäre bzw. sekundäre elektrochrome Material oder dessen Schicht.

Auf beiden Substraten (z.B. Glas oder Folie) befinden sich als erste Schicht die leitenden Elektrodenmaterialien. Im Falle des transmissiven Betriebsmodus sollten sie außerdem transparent sein, weswegen häufig transparente leitfähige Oxide verwendet werden, während bei reflektiven Zellen eine der beiden Elektroden meist aus einem reflektiven Metall besteht. Die Elektroden dienen als elektrisch leitfähige Verbindung zu einem äußeren Stromkreis, da die sich darauf befindenden

elektrochemisch aktiven Stoffe meist nur geringe Leitfähigkeiten aufweisen (das hier verwendete ECP ist beispielsweise nur im oxidierten Zustand leitfähig).

Auf der unteren Elektrode befindet sich das primäre elektrochrome Material (PE), welches hauptsächlich für den Farbeindruck verantwortlich ist. Das zweite elektrochemisch aktive bzw. sekundäre elektrochrome Material (SE) auf der gegenüberliegenden Elektrode ist hingegen nötig, um eine komplementäre Reaktion zum primären elektrochromen Material durchzuführen. Es wird daher reduziert, wenn das PE oxidiert wird und umgekehrt. Diese Schicht wird oft auch Ionenspeicher genannt, da sie, wie die elektrochrome Schicht, Ionen einlagern und beim Schalten zur Verfügung stellen kann.

Während im Allgemeinen die Kombination aus Elektrode und PE Arbeitselektrode sowie die Kombination aus Elektrode und SE Gegenelektrode genannt wird, ist im Folgenden ausschließlich das jeweilige redoxaktive Material auf der entsprechenden Elektrode gemeint.

Zwischen Arbeits- und Gegenelektrode befindet sich als letzte Schicht der Elektrolyt. Er ist bei transmissiven, wie auch bei den meisten reflektiven Zellen durchsichtig. Bei streuenden reflektiven Zellen kann aber auch der Elektrolyt eine Färbung aufweisen, z.B. erscheint er weiß, wenn in ihm oder an seiner Grenzfläche zur Elektrode TiO_2 -Partikel vorhanden sind [52].

Alternativ zu dem gezeigten Schema aus Abbildung 3.1 sind aber auch Zellkonstruktionen ähnlich den IPS-Zellen bei Flüssigkristallen möglich, in denen die Elektroden und elektrochemischen Materialien nebeneinander liegen und der Schaltvorgang in derselben Ebene stattfindet [52].

Als letztes benötigt eine solche Zelle noch eine Verkapselung, um einen flüssigen oder gelartigen Elektrolyten einzuschließen bzw. Lösungsmittelverdunstung zu verhindern.

Durch Einspeisen eines Stromes (z.B. durch Anlegen einer Spannung) zwischen den beiden Elektrodenflächen kann nun eine Redoxreaktion ausgelöst werden, die die elektrochrome Zelle ein- oder entfärbt.

3.1.1 Elektrodenmaterialien

Gut geeignete Elektrodenmaterialien für elektrochrome Anzeigen sind idealerweise chemisch inert. Wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt, muss zumindest eine Elektrode transparent sein.

Bei transmissiven Anzeigen trifft dies sogar auf beide Elektroden zu. Für transparente Leiter kommen dabei unterschiedliche Materialien infrage.

Der prominenteste Vertreter unter den transparenten leitfähigen Materialien ist Indiumzinnoxid (ITO), welches auch in den allermeisten Flüssigkristallbildschirmen oder in Touchscreens als Elektrodenmaterial angewendet wird. Weitere Vertreter der leitfähigen transparenten Oxide sind beispielsweise Aluminiumzinkoxid, fluor-dotiertes Zinnoxid und antimon-dotiertes Zinnoxid, welche in der Literatur jedoch deutlich seltener zum Einsatz kommen [68]. Außerdem sind sie auch nicht notwendigerweise chemisch inert, so kann beispielsweise auch ITO bei höheren Spannungen chemisch reduziert und oxidiert werden, was über längere Dauer zur Zerstörung des Materials führt [78]. Wie sich im Folgenden noch zeigt, sind die Redox-Potenziale von ITO allerdings größer als die vieler elektrochromer Materialien, einschließlich des hier betrachteten elektrochromen Polymers. Dies erklärt auch die hohe Verbreitung von ITO als Elektrode in elektrochromen Zellen [52].

Als weitere Möglichkeiten existieren auch organische leitende Materialien, wie die im Abschnitt 2.2.3 erwähnten konjugierten Polymere. Beispielsweise wird PEDOT oft sowohl als Elektrode, wie auch als primäres oder sekundäres elektrochromes Material verwendet [5, 12, 69]. Durch die vergleichsweise geringeren Leitfähigkeiten, ergeben sich allerdings meist erhöhte Schaltzeiten. Da diese Materialien außerdem auch oft elektrochrome Eigenschaften oder eine Veränderung der Leitfähigkeit durch Redoxreaktionen aufweisen, eignen sie sich weniger als Elektrode in einem System mit einem zusätzlichen elektrochromen Material.

Es sei ferner erwähnt, dass sich, neben den bisher betrachteten Materialien, auch Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) als Elektrodenmaterial eignen [85]. Wie organische Materialien könnten sie vor allem bei flexiblen elektrochromen Anzeigen als Ersatz für das anorganische ITO verwendet werden, dessen Leitfähigkeit auf Foliensubstraten deutlich geringer ist und das bei Biegung brechen kann. Nachteilig sind allerdings die im Vergleich zu ITO geringere Leitfähigkeit bei vergleichbarer Transparenz und Haftungsprobleme des Polymers auf einer CNT-Schicht [85].

Im Folgenden wird ITO aufgrund der einfacheren Prozessierbarkeit (Abscheidung durch Kathodenzerstäubung und folgende lithographische Verarbeitung), Verfügbarkeit und überlegenen Eigenschaften (Leitfähigkeit und Transmission) als Elektrodenmaterial verwendet. Die Stabilität von Indiumzinnoxid in elektrochromen Zellen wird im Abschnitt 3.4 genauer untersucht.

3.1.2 Arbeitselektrode

Die Arbeitselektrode besteht aus der leitfähigen Elektrode (z.B. ITO) und dem primären elektrochromen Material. Dabei kann es sich, wie bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben, um organische oder anorganische Materialien handeln. Organische Materialien bieten dabei einige Vorteile im Bezug auf ihr anorganisches Gegenstück. Während beispielsweise das häufig verwendete Wolframoxid hauptsächlich durch vakuumbasierte Prozesse wie Kathodenzerstäubung, Verdampfung oder chemische Gasphasenabscheidung hergestellt wird, versprechen viele organische Materialien eine einfachere, kostengünstigere und hochskalierbare Prozessierbarkeit, z.B. durch Abscheidung aus Lösung. Prinzipiell kann also das elektrochrome Material durch einfache Verfahren wie beispielsweise Drucken, Rotations-, Sprüh-, Schlitzdüsen- oder Rakel-Beschichtung aufgebracht werden [10]. Des Weiteren ermöglichen organische Materialien eine erhöhte mechanische Flexibilität und im Fall von konjugierten organischen Polymeren eine Einstellbarkeit ihrer elektrochromen Eigenschaften (Farbe, etc.) durch strukturelle Modifikationen [20]. Als elektrochromes Material der Arbeitselektrode kommt in dieser Arbeit das in Abschnitt 2.2.3 ausführlich diskutierte Polymer PProDOT-(CH₂OEtHx)₂ (ECP) zum Einsatz, welches die gerade beschriebenen Eigenschaften mitbringt. Im reduzierten Zustand ist es magentafarben und kann durch Oxidation transparent geschaltet werden.

3.1.3 Gegenelektrode

Als Gegenelektrode wird, wie bereits erwähnt, die Kombination aus sekundärer elektrochromer und leitfähiger Schicht (Elektrode) bezeichnet. Auch bei der sekundären elektrochromen Schicht kann es sich um ein organisches oder anorganisches Material handeln. Bekannte Beispiele für anorganische Materialien sind Ceriumoxid CeO₂ und Vanadiumoxid V₂O₅ [52, 78]. In der Literatur wird außerdem oftmals nur die leitfähige ITO-Schicht als Gegenelektrode verwendet. Dies führt zwar zu einfacheren Schichtstapeln und verringerter Absorption, jedoch eignet sich ITO schlecht als dauerhafte Ionenspeicherschicht [13, 78]. Dies liegt daran, dass ITO ein deutlich erhöhtes Spannungsfenster für Redoxreaktionen benötigt. Für das hier beschriebene Polymer werden für Zellen mit ITO als Gegenelektrode deutlich höhere Spannungen um ca. 2 V benötigt. Unterhalb von 2 V ist nur eine geringe Farbänderung am Polymer zu beobachten ist. ITO liefert somit erst bei höheren Potenzialen genügend Ladungen um einen vollständigen Schaltvorgang des ECP zu bewerkstelligen. Zum anderen weist ITO keine gute elektrochemische Stabilität auf (vgl. Abschnitt 3.4). Für Testzwecke ist eine Gegenelektrode aus ITO jedoch akzeptabel.

Wie man bereits erkennen kann, nimmt die Gegenelektrode eine sehr wichtige Rolle innerhalb der elektrochromen Zelle ein. Sie muss optimal auf das eigentliche elektrochrome Material auf der Arbeitselektrode abgestimmt sein. Dies bedeutet zum einen, dass die Oxidations- und Reduktionspotenziale der primären elektrochromen Schicht angepasst sein müssen, damit die komplementär stattfindenden Redoxreaktionen im gleichen Potenzialintervall ablaufen. Die Gegenelektrode sollte also bei einer ähnlichen Spannung reduzieren, bei der die Arbeitselektrode oxidiert wird und umgekehrt. Ist dies nicht der Fall, müssen höhere Spannungen verwendet werden, wodurch das Material der Gegen- oder Arbeitselektrode durch Überoxidation bzw. -reduktion irreversibel beschädigt werden kann. Des Weiteren muss die sekundäre Schicht so ausgelegt sein, dass sie genügend Ladungen für ein vollständiges Umschalten der Arbeitselektrode zur Verfügung stellt bzw. aufnimmt. Sie muss also ausreichend dick oder elektrochemisch aktiv sein, um bei Reduktion so viele Ladungen aufzunehmen, wie das elektrochrome Material bei vollständiger Oxidation abgibt.

Beim redoxaktiven Material der Gegenelektrode kann es sich, wie in dieser Arbeit, um ein nicht oder kaum färbendes elektrochemisch aktives Material handeln. Als zweite Möglichkeit kann ein komplementär zur Arbeitselektrode schaltendes Material dienen. Erstes bleibt während allen Betriebszuständen transmissiv, während letzteres jeweils gefärbt bzw. transmissiv ist, wenn auch die Arbeitselektrode gefärbt bzw. transmissiv ist. Bei der Gegenelektrode handelt es sich dann zum Beispiel um ein anodisch färbendes Material, während die Arbeitselektrode kathodisch färbend ist. Bei Reduktion der Arbeitselektrode wird die Gegenelektrode gleichzeitig oxidiert und beide Schichten gehen in den gefärbten Zustand. In den meisten Fällen der komplementär schaltenden Elektroden wird allerdings eine niedrigere Transmissionsdifferenz erreicht als dies mit einer dauerhaft durchsichtigen Gegenelektrode der Fall wäre [61].

Da die Gegenelektrode immer die entgegengesetzte Redoxreaktion zur Arbeitselektrode durchführt, muss sichergestellt sein, dass bei einem Zusammenbau von elektrochromen Zellen nicht beide Schichten im gleichen Zustand sind. Sind beispielsweise beide Schichten reduziert, könnte keine Oxidation der Arbeitselektrode stattfinden, da die Gegenelektrode nicht weiter reduziert werden kann. Gewöhnlich ist notwendig eines der beiden Materialien vor dem Zusammensetzen zur elektrochromen Zelle zu oxidieren oder reduzieren. Somit wird gewährleistet, dass die hergestellten Zellen und Anzeigen funktionstüchtig sind und ein vollständiges Umschalten möglich wird.

Das hier verwendete Gegenelektrodenmaterial ist das in Abschnitt 2.2.4 diskutierte Polymer PProDOP-C₁₈ (MCCP). Wie das ECP ist auch das MCCP aus Lösung prozessierbar und kann damit durch einfache Verfahren auf Substrate aufgebracht werden.

3.1.4 Elektrolyt

Der Elektrolyt ist bei den hier untersuchten Typ III-Systemen zum einen für den ionischen Ladungstransport innerhalb der Zelle sowie für die Einlagerung von Ionen in die elektrochrome Schicht verantwortlich, wobei letzteres die Ladungsneutralität an den Elektroden herstellt. Er sollte optimalerweise eine hohe ionische Leitfähigkeit aufweisen, um niedrige Schaltzeiten zu ermöglichen. Andererseits sollte er eine niedrige elektrische Leitfähigkeit aufweisen, damit es nicht zum Ladungsausgleich zwischen Gegen- und Arbeitselektrode kommt. Wie bereits erwähnt, muss er bei transmissiven Systemen außerdem transparent sein während er bei reflektiven Systemen oft mit Partikeln aus Titandioxid (TiO_2) versetzt ist, um eine weiße Reflektorschicht zu erhalten.

Bei Elektrolyten unterscheidet man drei Typen: Festkörperelektrolyte, Flüssigelektrolyte und Polymerelektrolyte.

Festkörperelektrolyte sind Elektrolyte aus festen Schichten in denen sich Ionen bewegen können. Sie weisen eine sehr gute chemische Stabilität auf und werden häufig zusammen mit anorganischen elektrochromen Materialien verwendet. Die Nachteile sind jedoch die aufgrund der Festkörperstruktur eingeschränkte Beweglichkeit von Ionen und der damit einhergehenden geringen ionischen Leitfähigkeit sowie eine schlechte mechanische Flexibilität [17, 52].

Flüssigelektrolyte bestehen in der Regel aus einem Salz, das in einem (oder mehreren) polaren organischen Lösungsmittel (z.B. Acetonitril, Ethylencarbonat oder Propylencarbonat) oder in Wasser gelöst ist. Aufgrund der flüssigen Phase besitzen diese Elektrolyte höhere Ionenbeweglichkeiten und damit höhere ionische Leitfähigkeiten. Die Handhabung von flüssigen Substanzen in elektrochromen Zellen kann jedoch zu Problemen führen, wie z. B. durch Auslaufen des Elektrolyts oder durch Verdunstung des Lösemittels bei einer Leckage der Zellen.

Bei Polymerelektrolyten wird einem Flüssigelektrolyt zusätzlich ein Polymer, wie beispielsweise Polymethylmethacrylat (PMMA) oder Polyethylenglykol (PEO) beigemischt, womit es zu einem Gel verdickt wird. Je nach Konzentration des Polymers in der Elektrolytmischung ist somit ein Spektrum vom Flüssig- über den Gel- bis nahe dem Festkörperelektrolyt möglich. Während die Polymermatrix zwar die Beweglichkeit der Ionen verringert [2, 3], erhöht es jedoch die chemische Stabilität (s. Abschnitt 3.4) und verhindert Probleme bei der Handhabung und Verarbeitung. Die Optimierung der Konzentration des Polymers zielt darauf ab einerseits eine ausreichende ionische Leitfähigkeit zu gewährleisten und andererseits eine ausreichende chemische Stabilität zu erreichen.

Bei organischen elektrochromen Materialien werden daher oft diese viskoelastischen Polymer-elektrolyte bzw. Gelelektrolyte verwendet. Als Salz kommen dabei Lithiumsalze wie beispielsweise Lithiumperchlorat LiClO_4 oder Lithiumtrifluormethansulfonat LiCF_3SO_3 zum Einsatz. Außerdem sollte darauf geachtet werden, dass weder das gewählte Lösungsmittel noch das gelöste Salz einen degradierenden Effekt auf die anderen Schichten hat. Dies könnte beispielsweise durch die Verwendung von Säuren oder bei einigen organischen Materialien durch Nutzung von Wasser auftreten.

Die Leitfähigkeit der Elektrolyten hängt - neben der Zumischung eines Polymers - von der Konzentration des Leitsalzes ab. Dabei führt eine höhere Konzentration des Leitsalzes im Lösemittel nur anfänglich zu einer erhöhten ionischen Leitfähigkeit. Diese erreicht einen Maximalwert (meist zwischen ca. $0,5\text{-}1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$) und sinkt danach wieder kontinuierlich ab. Anfänglich stehen durch die höhere Konzentration mehr Ionen zur Verfügung. Bei weiterer Erhöhung der Konzentration bilden sich durch die Vielzahl der vorhandenen Ionen allerdings eher neutrale Ionenpaare oder größere Ionentripel, welche letztendlich die Leitfähigkeit verringern [2, 3].

Zusätzlich zu den bereits genannten Elektrolyttypen existiert noch eine Kombination aus Flüssig- und Polymerelektrolyt, welches zumindest teilweise auch in dieser Arbeit Anwendung gefunden hat. Dabei wird einem Flüssigelektrolyten zusammen mit Photoinitiatoren ein UV-vernetzbares Harz beigemischt. Somit kann der Elektrolyt im beinahe flüssigen Zustand verarbeitet und nach Fertigstellung der Zellen durch UV-Licht vernetzt werden. Dies ergibt eine feste oder gelartige Struktur des Elektrolyten, wodurch die Vorteile der Verarbeitung im flüssigen Zustand mit den Vorteilen der Stabilität im gelartigen Zustand kombiniert werden. Nachteilig ist dabei eine leicht gelbliche Färbung des Elektrolytes nach UV-Vernetzung, diese wird jedoch erst ab Schichtdicken von ca. 1 mm deutlich wahrnehmbar [65].

In dieser Arbeit wird ein transparentes Elektrolyt mit Lithiumtrifluormethansulfonat LiCF_3SO_3 als Salz und Propylencarbonat als Lösemittel verwendet. Das Salz liegt dabei in einer Konzentration von $0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ vor. Zusätzlich wird entweder PMMA (meist 6 wt%) oder das bereits angesprochene UV-vernetzbare Harz verwendet. Diese lithium-basierten Elektrolyte zeichnen sich durch eine geringe Toxizität und äußerst geringe Ätzwirkung aus [68]. Typische ionische Leitfähigkeiten der Elektrolyte liegen in der Größenordnung von ca. $\sigma = 10^{-2} \text{ S/cm}$ für Flüssig-, $\sigma = 10^{-3} \text{ S/cm}$ für Polymer- und $\sigma = 10^{-4} \text{ S/cm}$ für UV-vernetzte Elektrolyte [2-4, 68].

Die Dicke der Elektrolytschicht ist prozesstechnisch vorgegeben und beträgt entweder $15 \mu\text{m}$ oder $50 \mu\text{m}$. Während dieser Unterschied in Messungen weder zu signifikanten Schaltzeit- oder Kontrastunterschieden führt, bewirken größere Schichtdicken (im hohen Sub- bzw. unteren Milimeterbereich) des Elektrolyten eine deutliche Verringerung der Transmissionsdifferenz [46].

3.1.5 Verkapselung

Eine geeignete Verkapselung von elektrochromen Zellen ist nötig um zum einen das Auslaufen oder Verdunsten des Elektrolyts und zum anderen das Eindringen von Wasser und Sauerstoff zu verhindern. Beide Effekte wirken sich negativ auf die Lebensdauer der elektrochromen Zellen aus. Obwohl ein Gelelektrolyt bereits deutliche Vorteile bezüglich des Auslaufens und der Lösemittelverdunstung vorweisen kann, würde ein Verlust von Elektrolyt die elektrochrome Zelle zumindest partiell funktionsunfähig machen. Das Eindringen von Wasser oder Sauerstoff wiederum degradiert nachweislich das elektrochrome Material und kann auch den Elektrolyten beeinflussen (vgl. Abschnitt 3.4). Dies wird auch deutlich, wenn nicht verkapselte elektrochrome Schichten längere Zeit an Umgebungsluft gelagert werden. Diese werden dadurch irreversibel oxidiert und somit unbrauchbar.

Dementsprechend stellt die sichere Verkapselung eine nicht zu vernachlässigende Herausforderung dar, welche in der Literatur jedoch oft nur nebenläufig erwähnt wird. Zusätzlich zu den bereits erwähnten Eigenschaften muss eine Verkapselung auch den chemischen Einflüssen der Materialien der Zelle, allen voran dem Elektrolyt, standhalten. Bei der Materialwahl muss daher auf gute chemische Beständigkeit geachtet werden. Wie sich in Kapitel 5 zeigen wird, dienen zur Verkapselung der elektrochromen Elemente hauptsächlich lithographische Schichten. Allerdings ist zum Versiegeln der Gesamtzelle ein Kleberahmen zwischen Front- und Backplane-Substraten erforderlich.

Hierfür sind unterschiedliche Klebstoffe in Bezug auf ihre Eignung untersucht worden. Verwendet wurden Klebstoffe auf unterschiedlicher Materialbasis um die chemische Kompatibilität zu testen. Zum einen wurden die UV-vernetzbaren Klebstoffe NOA68 und NEA123 (auf Acrylatbasis) von Norland Products eingesetzt. Des Weiteren wurde Loctite 3327 (auf Epoxidbasis) der Firma Henkel sowie die an Umgebungsluft härtenden Klebstoffe DOW 3140 und DOW 3145 (auf Silikonbasis) der Firma Dow Corning untersucht. Der Vorteil der UV-vernetzbaren Klebstoffe gegenüber an Umgebungsluft härtenden Klebstoffen ist dabei die schnelle und einfache Verarbeitung, weswegen diese bevorzugt verwendet werden sollten. Um die Eignung festzustellen, wurden Streifen der ausgehärteten Klebstoffe (auf Glas) einerseits in eine Elektrolytlösung eingetaucht, um damit die chemische Beständigkeit des Materials selbst und der Klebeverbindung zu überprüfen. Andererseits wurden Testzellen aus zwei unbeschichteten Glassubstraten hergestellt, die durch 100 µm-Abstandshalter auseinander gehalten und dazwischen mit Elektrolyt gefüllt wurden. Schließlich wurden die so entstandenen Zellen mit den Klebstoffen versiegelt.

Sämtliche UV-vernetzbaren Klebstoffe lösten sich im Elektrolytbad vom Glassubstrat ab und zerbrachen sogar teilweise (NEA123). Ähnliches zeigte sich bei den Testzellen, die näher an den realen Bedingungen für elektrochrome Anzeigen sind. Der Elektrolyt ätzte sich dabei durch die

Kleberahmen hindurch und es entstanden kleine Kanäle (vgl. Abbildung A.1), durch welche das Lösemittel verdunsten konnte. An den Stellen, wo der Klebstoff erst nach dem Füllen der Zellen mit Elektrolyt aufgebracht wurde, löste sich häufig auch der komplette Teil des Kleberahmens ab. Dieses Verhalten trat sowohl bei relativ dünnflüssigen (NOA68: ca. 5 Pa·s [59], Loctite3327: ca. 8 Pa·s [33]) wie auch bei äußerst dickflüssigen Materialien (NEA123: ca. 200 Pa·s [58]) auf. Somit wird, neben der Vermischung des Elektrolyts mit dem Klebstoff, eine Verunreinigung der Oberfläche vor Aufbringen des Kleberahmens als Ursache vermutet.

Bessere Ergebnisse wurden mit den Klebstoffen DOW 3140 und DOW 3145 erzielt. Beide basieren auf polymeren Organosiloxanen (Silikone), insbesondere Polydimethylsiloxan, welches chemisch praktisch inert ist [35] und deshalb als Alternative zu den untersuchten UV-vernetzbaaren herangezogen wurde. Es handelt sich bei beiden Klebstoffen um sehr hochviskose Materialien. Während der Klebstoff DOW3140 eine Viskosität von ca. 34 Pa·s [19] besitzt, ist DOW 3145 eine nicht-fließend Paste [18]). Wegen der damit einhergehenden schweren Verarbeitbarkeit kam es bei der Verwendung von DOW3145 oft zu nicht korrekt verschlossenen Testzellen. Daher wurde die niedriger viskose Variante DOW 3140 untersucht, welche bessere Fließeigenschaften aufweist. Als Einziger der getesteten Klebstoffe wurde DOW3145 im Elektrolytbad nicht ab- oder angelöst. Bei mit DOW 3140 hergestellten Testzellen war außerdem kein Angriff des Elektrolyts auf den Kleberahmen ersichtlich. Selbst an den bereits erwähnten nicht sauberen Oberflächen ist die Adhäsion des Materials nicht beeinträchtigt. Nachteilig ist jedoch die bereits erwähnte Trocknung an der Umgebungsluft, welche im Vergleich zur UV-Vernetzung (meist um ca. 5 min) deutlich längere Zeiträume in Anspruch nimmt (ca. einige Stunden).

3.2 Parameter elektrochromer Systeme

Elektrochrome Systeme lassen sich bezüglich mehrerer Parameter charakterisieren. Einige der wichtigsten davon sind der Kontrast, die Färbefeffizienz, die Schaltzeit, die Energieaufnahme und nicht zuletzt die Lebensdauer der hergestellten Zellen.

3.2.1 Kontrast und Transmissionsdifferenz

Ein wichtiges Leistungsmerkmal jeder Anzeige ist das Kontrastverhältnis zwischen eingeschaltetem und ausgeschaltetem Zustand. Es ergibt sich aus dem Quotienten des Transmissionswertes im

Hellzustand gegenüber dem Transmissionswert im Dunkelzustand bzw. für reflektive Anzeigen als Quotient zwischen reflektiertem Licht im ungefärbten (hellen) und gefärbten (dunklen) Zustand:

$$C = \frac{T_H}{T_D} \quad (3.1)$$

$$C = \frac{R_H}{R_D} \quad (3.2)$$

Dabei bezeichnen T_H und R_H die Transmission bzw. Reflexion im Hellzustand und T_D und R_D die Transmission bzw. Reflexion im Dunkelzustand.

Für elektrochrome Anzeigen wird in der Literatur [6, 10, 52] jedoch oft die Differenz der Transmissionswerte zwischen Hell- und Dunkelzustand verwendet und fälschlicherweise als Kontrast bezeichnet, da diese besser die Abhängigkeit des visuellen Eindrucks von der Schichtdicke des elektrochromen Materials ausdrückt:

$$\Delta T = T_H - T_D \quad (3.3)$$

Beispielsweise ist bei sehr dünner elektrochromer Schicht die Transmission im gefärbten und im lichtdurchlässigen Zustand subjektiv beinahe gleich, da beide Zustände hoch transparent sind. Es ist damit kaum ein Unterschied zwischen beiden Zuständen erkennbar. Dies drückt sich auch in einem sehr niedrigen Kontrastverhältnis aus. Im umgekehrten Fall einer sehr dicken Schichtdicke ist die Absorption in beiden Zuständen sehr hoch, womit sich auch hier kaum ein Unterschied feststellen lässt. Das Kontrastverhältnis ist jedoch groß, da dieses hauptsächlich vom Dunkelwert der Anzeigen abhängt. Als Beispiel sei eine Transmission von 0,5 % im Dunkel- und 5 % im Hellzustand genannt. Beide Zustände absorbieren das meiste Licht, ein Unterschied ist praktisch nicht erkennbar, jedoch erhält man als Kontrastverhältnis einen guten Wert von 10:1. Den besten visuellen Eindruck erhält man allerdings bei Werten zwischen den genannten Extremfällen. Dies drückt sich besser als Transmissionsdifferenz aus, wie folgende mathematische Betrachtung nochmals verdeutlichen soll.

Die Transmission im Hell- und Dunkelzustand des elektrochromen Materials ergibt sich aus dem Verhältnis zwischen Intensität nach Durchlaufen der elektrochromen Schicht (I_H bzw. I_D) und der Intensität bei Messung ohne elektrochrome Schicht (Leermessung, I_0):

$$T_H = \frac{I_H}{I_0} = e^{-\alpha_H \cdot d} \quad (3.4)$$

$$T_D = \frac{I_D}{I_0} = e^{-\alpha_D \cdot d} \quad (3.5)$$

Hierbei ist außerdem α_H bzw. α_D der (wellenlängenabhängige) Absorptionskoeffizient im Hell- bzw. Dunkelzustand und d die Schichtdicke des elektrochromen Materials. Für diese Betrachtung seien außerdem die Einflüsse anderer Schichten der Zelle vernachlässigt, da diese unabhängig vom Zustand der elektrochromen Schicht sind.

Setzt man dies nun in Gleichung 3.1 ein, ergibt sich für das Kontrastverhältnis:

$$C = \frac{T_H}{T_D} = e^{(\alpha_H - \alpha_D) \cdot d} \quad (3.6)$$

Also ein mit der Dicke des elektrochromen Materials steigender Kontrast. Im Gegensatz ergibt sich bei Einsetzen in Gleichung 3.3 die Transmissionsdifferenz zu:

$$\Delta T = T_H - T_D = e^{-\alpha_H \cdot d} - e^{-\alpha_D \cdot d} \quad (3.7)$$

Da die Absorption im Dunkelzustand immer höher als im Hellzustand ist, kann man erkennen, dass sich hierbei eine Transmissionsdifferenz mit einem Maximalwert bei einer bestimmten Dicke $d_{\Delta T_{\max}}$ ergibt, welche besser der visuellen Wahrnehmung entspricht. Diese ergibt sich zu:

$$d_{\Delta T_{\max}} = \frac{\ln\left(\frac{\alpha_H}{\alpha_D}\right)}{\alpha_H - \alpha_D} \quad (3.8)$$

ΔT wird dabei in den meisten Fällen bei der Wellenlänge λ_{\max} der größten Transmissionsdifferenz angegeben (hier: $\lambda_{\max} = 550 \text{ nm}$, vgl. Abbildung 2.12). Zur Messung der Transmissionsdifferenz wird bei den elektrochromen Zellen entweder das komplette Spektrum mit Hilfe eines Spektrometers aufgenommen oder bei Bekanntheit der Wellenlänge der maximalen Transmissionsdifferenz direkt durch Messung an dieser Position. Des Weiteren werden zur Ansteuerung der Zellen feste Spannungswerte für den Hell- bzw. Dunkelzustand verwendet.

3.2.2 Färbeeffizienz

Die Färbeeffizienz ist ein weiterer für elektrochrome Anzeigen und Zellen sehr wichtiger Parameter. Sie beschreibt wie stark sich die Färbung und damit die Absorption eines Materials durch entsprechende, in die Schicht fließende Ladung ändert. Auch hier werden die Absorptionswerte bei der Wellenlänge λ_{\max} gewählt. Es ergibt sich daher folgender Zusammenhang:

$$\Delta A = A_D - A_H = \eta \cdot Q' \quad (3.9)$$

Hierbei ist ΔA die Absorptionsdifferenz zwischen Absorption im Hell- (A_H) bzw. Dunkelzustand (A_D), Q' die pro Fläche vom elektrochromen Material aufgenommene Ladung und η die Färbeeffizienz.

Es sei außerdem erwähnt, dass es sich hierbei korrekterweise um die sogenannte Extinktion handelt, welche neben der Absorption auch die Effekte der Reflexion, Streuung und Beugung berücksichtigt. Da Streuung und Beugung bei den hier behandelten Messungen irrelevant sind und die Reflexion durch Durchführung einer Leermessung (s. Abschnitt 3.2.1) bereits berücksichtigt ist, soll hier allerdings trotzdem weiter nur der Begriff der Absorption verwendet werden.

Dabei ergibt sich die Extinktion bzw. hier Absorption im entsprechenden Zustand nach dem aus der Optik bekannten Lambert-Beerschen Gesetz zu:

$$A_H = \ln \left(\frac{I_0}{I_H} \right) = \alpha_H \cdot d \quad (3.10)$$

$$A_D = \ln \left(\frac{I_0}{I_D} \right) = \alpha_D \cdot d \quad (3.11)$$

Somit gilt für die Färbeeffizienz:

$$\eta = \frac{\Delta A}{Q'} = \frac{A_D - A_H}{Q'} = \frac{\ln \left(\frac{I_0}{I_D} \right) - \ln \left(\frac{I_0}{I_H} \right)}{Q'} = \frac{\ln \left(\frac{I_H}{I_D} \right)}{Q'} \quad (3.12)$$

Für Metalloxide liegt η dabei in der Größenordnung von ca. $10\text{-}100\text{ cm}^2\text{ C}^{-1}$ während die im Abschnitt 2.2.3 erwähnten Polymere η -Werte im Bereich von ca. $100\text{-}300\text{ cm}^2\text{ C}^{-1}$ erreichen [10, 52].

Um eine bessere Vergleichbarkeit zwischen unterschiedlichen Messungen, Materialien und Arbeitsgruppen zu gewährleisten, wird oft eine leicht abgeänderte Methode verwendet, die Färbefizienz zu bestimmen [10, 52, 68]. Hierbei wird die Ladungsmenge bestimmt, die benötigt wird um einen bestimmten prozentualen Anteil der maximalen Transmissionsänderung (meist 90 %, 95 % oder 98 %) zu erreichen. Es ist daher nötig, die Ladungsaufnahme und Transmissionsänderung in Abhängigkeit der Zeit zu messen anstatt nur Gesamt- bzw. Anfangs- und Endwerte zu kennen.

3.2.3 Schaltzeit

Abhängig von der gewählten Anwendung kann auch die Schaltzeit ein sehr wichtiges Kriterium einer elektrochromen Zelle sein. Während bei elektrochromen Fenstern meist sehr hohe Schaltzeiten akzeptabel sind, wird für Anzeigen eine deutlich schnellere Änderung des Zustands benötigt. Bei elektrochromen Anzeigen ist die Schaltzeit definiert als die Zeit, die für einen Wechsel vom Hell- zum Dunkelzustand (und umgekehrt) benötigt wird. Der Zustandswechsel kann dabei je Richtung unterschiedlich schnell sein.

Während bei Flüssigkristallanzeigen die Schaltzeit als Zeit zwischen einem Wechsel von 10 % und 90 % der maximalen Leuchtdichte (und umgekehrt) definiert ist, werden in der Literatur der elektrochromen Anzeigen häufig unterschiedliche Methoden verwendet. Für die vorliegende Arbeit wird die Schaltzeit als die Zeit definiert, die benötigt wird um eine Änderung von 90 % der maximalen Transmissions- bzw. Intensitätsdifferenz zu erreichen. Dies ist die häufigste für elektrochrome Anzeigen verwendete Methode und ermöglicht daher die beste Vergleichbarkeit. Zur Berechnung werden hierzu die gemessenen realen Transmissionswerte entsprechend auf den Bereich 0 % bis 100 % normiert. Damit ist es einfach möglich die Einschalt- bzw. Färbezeit (Änderung von 0 % auf 90 %, τ_{ein}) bzw. Ausschalt- bzw. Entfärbezeit (100 % auf 10 %, τ_{aus}) zu bestimmen.

Die Schaltzeit hängt neben dem gewählten primären und sekundären elektrochromen Material auch von den Zuleitungen und den im Abschnitt 2.1.3 erwähnten Kriterien ab. Dies bedeutet also eine Abhängigkeit von der ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten und der Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen in die elektrochrome Schicht. Des Weiteren spielt die Zellarchitektur, die Schichtdicke und -morphologie beider elektrochemischer Schichten sowie die angelegte Zellspannung eine

wichtige Rolle. Wie bei den vorhergehend beschriebenen Parametern wird auch die Schaltzeit (τ_{ein} bzw. τ_{aus}) bei der Wellenlänge λ_{max} der maximalen Transmissionsdifferenz gemessen.

3.2.4 Energieaufnahme und Zustandsstabilität

Einer der Hauptgründe für die Verwendung von elektrochromen Anzeigen und E-Paper Anzeigen im Allgemeinen liegt in der meist sehr geringen Energieaufnahme. Für die Erhaltung des Zustandes wird im Gegensatz zu Flüssigkristallanzeigen keine Energie benötigt. Elektrochrome Anzeigen sind zustandsstabil, erhalten also ihren einmal erreichten Zustand ähnlich wie Akkumulatoren ihren Ladezustand erhalten. Wie jedoch bei Akkumulatoren auch ist die Zustandsstabilität nicht perfekt und jede elektrochrome Zelle wird sich, wie Batterien, mit der Zeit selbst entladen und damit (ent)färben, sofern der Zustand nicht durch einen entsprechenden Ladestrom erneuert wird.

Die meiste Energie wird jedoch für einen Zustandswechsel benötigt. Damit weisen elektrochrome Anzeigen je nach Anwendungszweck einen sehr geringen Energieverbrauch auf, so dass beispielsweise sogar durch Solarzellen gesteuerte Demonstratoren verfügbar sind [37]. Wird jedoch ein häufiger Zustandswechsel gewünscht, kann die benötigte Energie auch ähnlich oder höher als die von Flüssigkristallanzeigen werden. Typische Anwendungen sind deshalb Anzeigetypen mit sich selten änderndem Informationsgehalt (z.B. Indikatoren, Smart Labels, o.ä.).

3.2.5 Lebensdauer

Zuletzt soll außerdem auf die Lebensdauer von elektrochromen Zellen eingegangen werden. Sie drückt aus wie viele Zyklen, also vollständige Schaltvorgänge von Hell- nach Dunkel- und wieder zurück zum Hellzustand, die Zelle durchführen kann ohne dass es zu einer erheblichen Degradation kommt. Sie ist damit ein Indikator für Beständigkeit von hergestellten Anzeigen unter Anwendungsbedingungen.

Der Ausfall bzw. die Degradation von elektrochromen Zellen kann mehrere Gründe haben. Praktisch jede Schicht der elektrochromen Zelle steht unter Last und kann damit zum Ausfall beitragen oder komplett dafür verantwortlich sein. Am häufigsten degradiert das elektrochrome Material selbst, jedoch können beispielsweise auch die leitfähigen Elektroden zersetzt oder das Elektrolyt zerstört werden. Ähnlich wie bei lichtemittierenden Dioden (LEDs) geht man bei der Elektrochromie von dem Ausfall eines Gerätes aus, wenn die Transmissionsdifferenz auf einen bestimmten

prozentualen Teil des Anfangswertes abgefallen ist. Während dies bei LEDs meist 70 % sind, wird in der Literatur der Elektrochromie häufig ein Wert von 50 % verwendet.

Da es sich bei der Lebensdauer um den für diese Arbeit wichtigsten und am ausführlichsten untersuchten Parameter handelt, sollen die bereits bekannten Degradationsmechanismen im Abschnitt 3.4 genauer erläutert werden.

Als wichtige Verfahren zur Untersuchung der Lebensdauer kommen sowohl die bereits angesprochene Cyclovoltammetrie als auch Messung per Spektrometer sowie Schaltzeitmessungen zum Einsatz. Eine Änderung über längere Zeiträume bzw. Zyklenzahlen können so mit den Messergebnissen korreliert werden und geben Aufschluss über den Grund und die Geschwindigkeit der Degradation.

3.3 Elektrische Modellierung

Um ein besseres Verständnis für Reduktions- und Oxidationskinetiken von elektrochemischen bzw. elektrochromen Zellen zu erlangen, soll in diesem Abschnitt das elektrische Ersatzbild einer elektrochemischen Zelle vorgestellt und qualitativ untersucht werden. Damit lässt sich das Schaltverhalten von elektrochromen Anzeigen erklären. Das Verhalten der elektrochromen Zelle lässt sich mit einem (elektrischen) RC-Glied vergleichen. Abbildung 3.2 zeigt das Verhalten beim Schalten eines typischen elektrochromen Elements. Wie einfach zu erkennen ist, ähnelt der Stromverlauf dem des soeben erwähnten RC-Gliedes. Beim Anlegen einer positiven Spannung fließt ein starker positiver Strom, der langsam exponentiell abklingt. Umgekehrt fließt ein betragsmäßig starker negativer Strom, sobald eine negative Spannung anliegt. Auch dieser Strom klingt exponentiell ab bis er zu null wird.

Das Verhalten ähnelt stark dem Auf- und Entladen einer Kapazität über einen vorgeschalteten Widerstand. Anders als bei dem Aufladen einer einfachen Kapazität ist aus Abbildung 3.2 jedoch bereits ersichtlich, dass es sich nicht um ein symmetrisches Verhalten handelt. Trotz betragsmäßig niedrigerer negativer Spannung fließt hier ein deutlich erhöhter Spitzenstrom bei Reduktion (Färbung) des Elements im Vergleich zum Spitzenstrom bei Oxidation (Entfärben) des Elements. Dieses Verhalten kann allein durch eine RC-Schaltung nicht beschrieben werden.

Elektrochemische bzw. elektrochrome Systeme werden daher meist mit dem Ersatzschaltbild nach Randle charakterisiert [11, 29, 68, 75, 86, 87]. Abbildung 3.3 zeigt die für eine Elektrode vorhandenen Elemente.

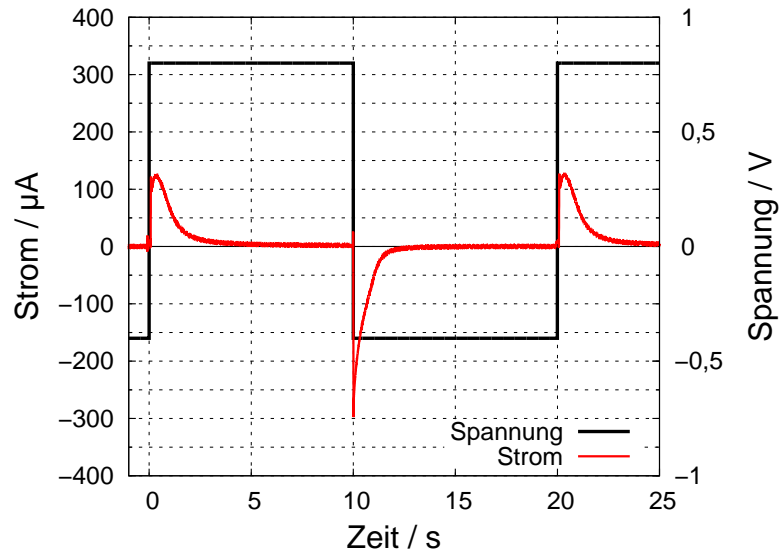


Abbildung 3.2 – Oxidations- und Reduktionsstrom für einen Schaltzyklus einer 15 mm² großen elektrochromen Zelle. Der positive Strom beginnend bei 0 s entspricht der Oxidation, der darauffolgende negative Strom bei 10 s der Reduktion. Die an der Zelle angelegte Spannung ist schwarz aufgetragen und beträgt für die Oxidation +0,8 V und für die Reduktion -0,4 V.

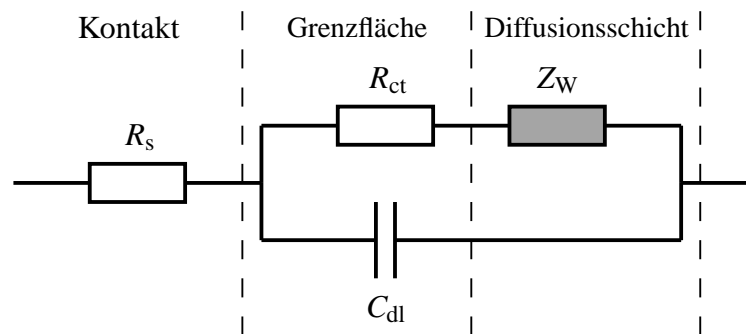


Abbildung 3.3 – Ersatzschaltbild einer Elektrode im elektrochemischen System nach Randle mit Zuordnung zu den sich aufbauenden Schichten nach 2.1.2

Als erstes tritt ein serieller Widerstand R_s auf, welcher den Kontakt- und Leitungswiderstand (hier z.B: ITO) zur elektrochromen Schicht darstellt. Es folgt eine Parallelschaltung aus der Kapazität C_{dl} mit der Reihenschaltung aus Widerstand R_{ct} und Impedanz Z_W . C_{dl} stellt dabei die Kapazität der Doppelschicht an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt (vgl. Abschnitt 2.1.2, fließender Übergang aufgrund der Interkalation) dar. Der Widerstand R_{ct} charakterisiert den Durchtritt von Ladungen bzw. Ladungstransfer zwischen Elektrolyt und Elektrode (Interkalation eines Ions aus dem Elektrolyt und Abgabe eines Elektrons in den externen Stromkreis). Das letzte Element Z_W ist die frequenzabhängige sogenannte Warburg-Impedanz, welche die Diffusion von Ionen zu und von der Elektrode beschreibt. Diese kann bei hohen Frequenzen und oft auch niedrigen Spannungen vernachlässigt werden, da die Diffusion hier keine Rolle spielt [75]. Neben der Frequenzabhängigkeit der gezeigten Elemente sind diese meist auch von der Spannung bzw. dem Redoxzustand abhängig [11, 86, 87], was aufgrund der (spannungsabhängigen) Interkalati-

on (bzw. Dekalation) von Ionen in die (bzw. aus den) entsprechenden Schichten (und der damit stattfindenden Schichtänderung) eine logische Konsequenz ist.

Fügt man zwei dieser Elektroden nun zum Gesamtsystem einer elektrochemischen Zelle zusammen, erhält man das Ersatzschaltbild nach Abbildung 3.4. Zusätzlich zu den Elektroden kommt noch der Widerstand R_{Lsg} der Elektrolytlösung hinzu.

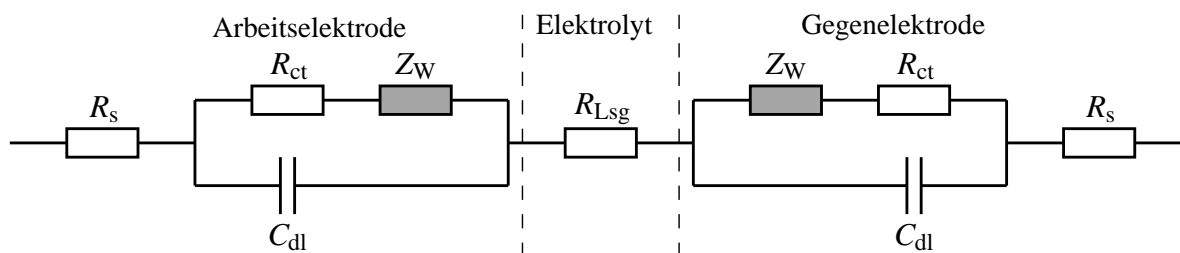


Abbildung 3.4 – Ersatzschaltbild einer elektrochemischen Zelle bestehend aus Arbeits- und Gegenelektrode sowie Elektrolyt. Die Warburgimpedanzen im Bild werden der Elektrode und nicht dem Elektrolyt zugeordnet.

Wird an die elektrochrome Zelle nach Kapitel 3 und dem Ersatzschaltbild nach Abbildung 3.4 also eine Spannung angelegt, erkennt man auch den Grund, warum eine 3-Elektrodenanordnung bei der Cyclovoltammetrie von Vorteil ist: Die Spannung teilt sich über die Grenzflächen, Diffusionsschichten und den Elektrolyten auf. Diese Aufteilung ist nicht nur abhängig von der Frequenz und Spannung, wie bereits erwähnt, sondern auch von den Elektrodenmaterialien. Durch die unterschiedlichen Größen der Widerstände, Kapazitäten und Impedanzen im Ersatzschaltbild ergibt sich daher ein System, in welchem sich die Potentiale an den Elektroden dynamisch ändern. Durch das Einbringen der zusätzlichen Referenzelektrode, an der kein Stromfluss auftritt und damit keine Potenzialänderung stattfindet, werden die Potentiale der beiden Elektroden (Arbeits- und Gegenelektrode) unabhängig voneinander charakterisierbar.

Zusätzlich gibt die Modellierung der elektrochromen Zellen, wie eingangs erwähnt, auch das Schaltverhalten und damit die Schaltgeschwindigkeit wieder. Beispielsweise bewirkt eine Erhöhung des Zuleitungswiderstandes oder eine Vergrößerung der elektrochromen Fläche eine Änderung an R_s bzw. C_{dl} und R_{ct} und führt damit zu einer Erhöhung der Schaltzeit (vgl. RC-Glied).

Durch die Abhängigkeit der Elemente von der Spannung bzw. dem Redoxzustand lässt sich außerdem erklären, warum das Färben und Entfärben der elektrochromen Schicht unterschiedliche Schaltzeiten (hier meist Oxidationszeit > Reduktionszeit) benötigt und unterschiedliche Stromverläufe aufweist.

3.4 Degradationsmechanismen

In diesem Abschnitt sollen die für die elektrochromen Anzeigen relevanten und bereits bekannten Degradationsmechanismen genauer untersucht werden. Dabei soll vor allem auf die Einflüsse der elektrischen, chemischen und elektrochemischen Belastung der Einzelschichten eingegangen werden.

3.4.1 Indiumzinnoxid

Indiumzinnoxid wird bei den im vorherigen Kapitel vorgestellten elektrochromen Anzeigen als Elektrodenmaterial und teilweise (allerdings nur zu Testzwecken) auch als Ionenspeicherschicht verwendet. Um einen vollständigen Schaltvorgang in Zellen mit ITO als Gegenelektrode des ECP auszulösen werden Spannungen von mindestens 2 V benötigt, da die Reduktions- und Oxidationspotenziale von ITO deutlich höher sind als die des elektrochromen Materials. Nichtsdestotrotz findet auch bei geringeren Potenzialen eine Oxidation bzw. Reduktion des ITOs statt, allerdings mit deutlich verringerter Geschwindigkeit und unvollständig ausgeprägt. Durch die fortgesetzte Reduktion und Oxidation zersetzt sich die ITO-Schicht [13, 52]. Die Reduktion wird dabei zunehmend irreversibel, womit Teile der ITO-Schicht keinen Beitrag zur Redoxreaktion der elektrochromen Zelle mehr liefern. Je höher die verwendeten Spannungen sind, desto schneller läuft dieser Vorgang ab. Bereits über ± 1 V ist dieser Vorgang stark ausgeprägt [13]. Des Weiteren kommt es zur Bildung von metallischem Indium an der Oberfläche der Schicht. Durch diese Vorgänge steigt zum einen der Schichtwiderstand an und zum anderen wird eine gelb-bräunliche Färbung hervorgerufen.

Außerdem kann auch ein hohes elektrisches Feld (ca. $2,2 \text{ MV/cm}$) dazu führen, dass ITO zersetzt wird und sich Indiummetall sowie Sauerstoff (Gas) bilden [17]. Obwohl dieser Wert äußerst hoch ist, kann er aufgrund der sehr dünnen elektrolytischen Doppelschicht in den elektrochromen Zellen mit ITO auftreten.

Durch die fortschreitende irreversible Reduktion und die Erhöhung des Schichtwiderstandes kommt es außerdem zu einer Verringerung der Schaltgeschwindigkeit [78], somit kann im gleichen Zeitintervall nicht mehr dieselbe Farbänderung erreicht werden. Für einen vollständigen Schaltvorgang ist somit eine kontinuierlich erhöhte Schaltzeit nötig. Diese Effekte führen dazu, dass sämtliche elektrochrome Zellen mit ITO als Gegenelektrode bereits nach wenigen Schaltvorgängen (< 100 Zyklen) deutlich an Kontrast einbüßen.

Da ITO für den längeren Betrieb nicht geeignet ist, wird eine separate Ionenspeicherschicht benötigt. Zusätzlich wird ersichtlich, dass offene ITO-Schichten (z. B. Zuleitungen, vgl. Kapitel 5) vor elektrochemischen Einflüssen geschützt werden müssen, da diese sich sonst im schlimmsten Fall komplett zersetzen und damit zum Ausfall von Zellen führen können.

3.4.2 Elektrolyt

Beim Elektrolyt handelt es sich um eine häufig angewandte Materialkombination aus Lithiumtrifluormethansulfonat und Propylencarbonat. Propylencarbonat weist dabei eine hohe elektrochemische Stabilität auf [26] und kann deshalb in einem deutlich größeren Potenzialintervall verwendet werden. Allerdings ist es wichtig, den Elektrolyten frei von Wasser und Sauerstoff zu halten [10, 14, 77]. Sauerstoff kann beispielsweise das elektrochrome Material chemisch oxidieren oder selbst reduziert werden und das organische Material angreifen. Wasser kann zersetzt werden (ab ca. 1,4 V ggü. dem Lithium im Elektrolyt) womit es zur Ausbildung von Wasserstoff (Gas) kommt [17, 26], welcher die Elektroden isoliert.

Ein weiterer Einfluss und Grund zur Degradation ist die Stabilität des Systems unter Bestrahlung mit UV-Licht [52]. Dies betrifft vor allem die organischen Polymere, welche sich in Gegenwart von salzhaltigen Lösungen befinden. Ist außerdem TiO_2 als weißer Reflektor dem Elektrolyt beigemischt (vgl. Kapitel 3), verstärkt dies den Effekt.

Zuletzt sei außerdem noch der Effekt der Verdunstung des Lösemittels des Elektrolyts genannt, welcher bereits im Abschnitt 3.1.5 erwähnt worden ist. Durch die Verdunstung von Lösemittel kommt es zu unzureichend mit Elektrolyt gefüllten elektrochromen Zellen, womit der Betrieb zumindest teilweise beeinträchtigt und die Zelle (partiell) nicht schaltbar wird.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass einerseits das verwendete Lösemittel für das Elektrolyt (Propylencarbonat) frei von Wasser und Sauerstoff gehalten werden muss um eine Degradation über Verunreinigung des Elektrolyts auszuschließen. Andererseits wird hier auch nochmals die Notwendigkeit einer Verkapselung für die Anzeige offensichtlich.

3.4.3 Elektrochrome Schichten

Einen großen Einfluss auf die Stabilität der Anzeigen haben natürlich die elektrochromen Schichten (primär und sekundär). Während eine leichte Degradation anderer Komponenten noch nicht

zur Verschlechterung der elektrochromen Zellen führen muss, sind Defekte der elektrochromen Materialien direkt als Transmissionsänderung sichtbar.

Die primäre Ursache der Degradation der Schichten findet sich dabei in der Überoxidation oder -reduktion des Materials. Diese stellt sich als irreversibler Redoxvorgang dar, nach dem der Zustandswechsel nicht mehr rückgängig gemacht werden kann. Der häufigste Grund zur Überoxidation ist dabei ein zu hohes angelegtes Potenzial an die elektrochrome Schicht (bzw. Zelle). Das Potenzial, bei welchem Überoxidation stattfindet, kann man auch in der Cyclovoltammetriemessung der Materialien untersuchen. Ein Redoxpeak (Stromspitze) ist irreversibel, wenn es beim Durchlaufen mehrerer Zyklen der Cyclovoltammetriemessung zu einer Verschlechterung der Parameter (z. B. Höhe der Stromspitze, Transmission) kommt. Anhand Abbildung 2.13 soll dies für das elektrochrome Polymer verdeutlicht werden. Hier erscheint bei positiven Spannungen am Umkehrpotenzial ein sekundärer Oxidationspeak. Dieser kann nachweislich (s. Kapitel 6) einer, zumindest teilweisen, Überoxidation zugeordnet werden. Teile der elektrochromen Schicht werden hierbei irreversibel oxidiert und tragen zukünftig nicht mehr zu einem Farbwechsel bei, sondern verursachen eine Verschlechterung der Absorption im gefärbten Zustand, da sie transparent bleiben.

Des Weiteren kann das elektrochrome Polymer, wie viele anderen organischen Materialien, unter Umwelteinflüssen, leiden. Im Vergleich zu organischen Materialien, welche beispielsweise für die Herstellung von organischen Leuchtdioden verwendet werden, wird das hier verwendete PProDOT-Derivat nur durch eine Kombination von verschiedenen Umwelteinflüssen beschädigt. Beispielsweise verursacht der alleinige Kontakt zur Umgebungsluft keine Schäden, während eine Kombination aus Umgebungsluft (Feuchte, Sauerstoff) und Licht zu Degradation führt. Beim elektrochromen Polymer führt dies zu einer irreversiblen gelblichen Färbung des Materials. Abbildung 3.5b zeigt diesen Effekt, welcher auf Überoxidation an der Luft zurückgeführt wird [54].

Es kann im Versuch gezeigt werden (vgl. auch [77]), dass unter Stickstoffatmosphäre gebaute und charakterisierte Zellen (mit Prozess nach Abschnitt 5.1 und schlechter Verkapselung mit Klebeband), eine deutlich höhere Lebensdauer besitzen als solche, die unter Umgebungsluft hergestellt werden.

Als Fazit zeigt sich also zum einen eine Abhängigkeit der Degradation von den verwendeten Ansteuerspannungen. Bei der Ansteuerung muss weiterhin darauf geachtet werden, dass keine Überoxidation des Materials stattfinden kann. Dies gilt dabei sowohl für die Arbeits- wie die Gegenelektrode. Andererseits ist es, wie bereits vorher erwähnt, auch unerlässlich eine gute Verkapselung der Zellen zu erreichen, um die Umgebungsluft vom elektrochromen Material fernzuhalten und eine Degradation zu verhindern.

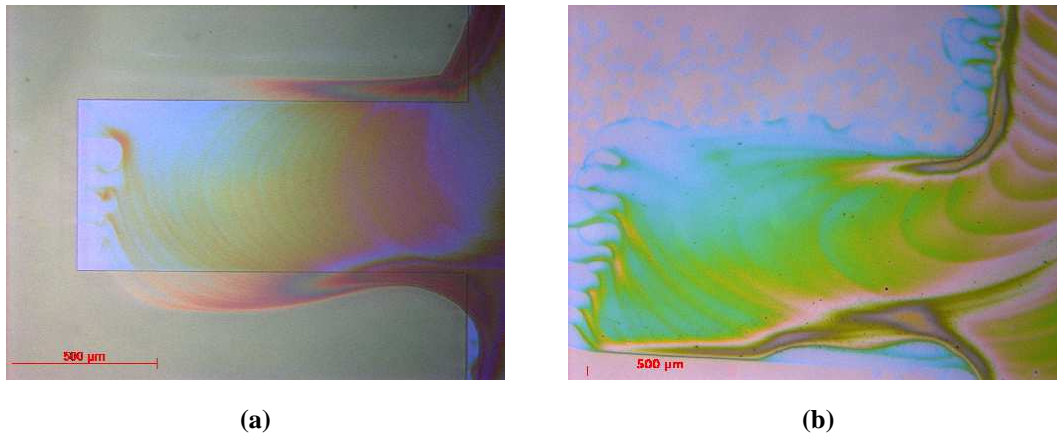


Abbildung 3.5 – Mikroskopaufnahme einer gedruckten elektrochromen Schicht (a) direkt nach dem Druck (hier: auf ITO) und (b) einer zweiten (hier: direkt auf Glas) nach einem Monat unter Einfluss von Umgebungsluft und Licht. Die Schicht wurde dabei offen bzw. unverkapselt an Umgebungsluft und unter Weißlicht (Leuchtstoffröhren) gelagert.

3.4.4 Fazit

Bei der Herstellung von elektrochromen Zellen, die keine oder wenig Degradation aufweisen sollen, müssen die beschriebenen Effekte berücksichtigt werden. Teilweise kann dies durch technologische Verfahren und den Herstellungsprozess erfolgen. Für andere äußere Einflüsse, wie die Ansteuerung, müssen entsprechende Bereiche gefunden werden, welche einen langzeitstabilen Betrieb ohne Degradation erlauben.

4 Schichtabscheidung des elektrochromen Polymers

Die Arbeitselektrode der hier betrachteten Zelle besteht aus dem bereits im Abschnitt 2.2.3 ausführlich beschriebenen kathodisch färbenden elektrochromen Polymer (ECP) PProDOT-(CH₂OEtHx)₂. Viele organische (elektrochrome) Materialien, wie auch das ECP der Arbeitselektrode, bieten den Vorteil, dass sie aus Lösung prozessierbar sind. Dies eröffnet mehrere Möglichkeiten der Abscheidung und Strukturierung des Materials. Anstelle von vakuumbasierten Prozessen, wie Kathodenzerstäubung oder Verdampfen, kann ein solches Material bei entsprechender Lösungsformulierung beispielsweise gedruckt, gesprüht oder aufgeschleudert werden. Viele dieser Verfahren vereinfachen daher den Herstellungsprozess. Zum einen ermöglichen sie oft eine direkte Strukturierung bei der Abscheidung, womit Material auch nur dort abgeschieden wird, wo es gebraucht wird. Zum anderen reduziert sich die benötigte Komplexität der Prozessierung durch den Wegfall von im Vakuum oder mit hohen Temperaturen arbeitenden Verfahren.

Wie sich später herausstellen wird, ist es unumgänglich das ECP zu strukturieren um optimale Eigenschaften für die hergestellten Anzeigen zu erhalten. Daher muss bereits bei Wahl des Abscheidungsverfahrens auf die gleichzeitige oder spätere Strukturierbarkeit eingegangen werden. Optimalerweise lässt sich das elektrochrome Material durch das gewählte Verfahren in der gewünschten Menge bzw. Schichtdicke abscheiden und strukturieren. Gleichzeitig muss eine homogene Schichtqualität mit definierten Strukturen für einen guten optischen Eindruck gewährleistet werden.

Im Folgenden werden aufgrund der verwendeten bzw. untersuchten Verfahren die Begriffe Tinte bzw. Farbe als Oberbegriff für die abzuscheidenden gelösten Substanzen und Flüssigkeiten verwendet. Zuerst soll jedoch auf die Lösemittel, welche für die Tinten mit elektrochromen Material in Betracht kommen, eingegangen werden.

4.1 Lösemittel

Das elektrochrome Material ist hauptsächlich in flüchtigen organischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise Toluol, lösbar. Weitere bereits in der Literatur verwendete Lösungsmittel sind Chloroform, Dichlormethan, Tetrahydrofuran und Benzol [64], die jedoch aufgrund ihrer Toxizität nur beschränkt eingesetzt werden sollten. Geeignete Lösungsmittel mit geringeren Verdunstungsraten sind außerdem O-Xylol, Tetralin und Mesitylen.

Tabelle 4.1 fasst untersuchte und aus der Literatur bekannte Lösungsmittel für das elektrochrome Polymer zusammen und listet Wasser, Isopropanol und Aceton als Vergleichswert. Als Maß für die Verdunstungsgeschwindigkeit wird dabei der Dampfdruck des Materials angegeben. Zusätzlich sind auch Kombinationen aus den genannten oder weiteren Lösungsmitteln möglich, um einige Eigenschaften, wie beispielsweise die Verdunstungsrate entsprechend anzupassen.

Lösungsmittel	Summenformel	Dampfdruck (20 °C) [35]	Eignung
Dichlormethan	CH ₂ Cl ₂	470 hPa	gut [64]
Aceton	C ₃ H ₆ O	246 hPa	schlecht
Chloroform	CHCl ₃	209 hPa	gut [64]
Tetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O	173 hPa	gut [64]
Cyclohexan	C ₆ H ₁₂	104 hPa	mittel
Benzol	C ₆ H ₆	100 hPa	gut [64]
Isopropanol	C ₃ H ₈ O	42,6 hPa	schlecht
Toluol	C ₇ H ₈	29,1 hPa	gut
Wasser	H ₂ O	23,0 hPa	schlecht
Butylacetat	C ₆ H ₁₂ O ₂	10,7 hPa	mittel
O-Xylol	C ₈ H ₁₀	6,7 hPa	gut
Mesitylen	C ₉ H ₁₂	2,7 hPa	gut
Ethyllactat	C ₅ H ₁₀ O ₃	2,0 hPa	schlecht
Tetralin	C ₁₀ H ₁₂	0,24 hPa	gut

Tabelle 4.1 – Lösungsmittel und ihre Eignung zur Lösefähigkeit für das elektrochrome Material nach absteigendem Dampfdruck sortiert. Die Eignung ergibt sich aus vollständiger (gut), teilweiser (mittel) oder keiner (schlecht) Lösbarkeit von 1 wt% des elektrochromen Materials im Lösungsmittel. Wasser, Aceton und Propanol werden zum Vergleich aufgeführt.

4.2 Tintenstrahldruck

Beim Tintenstrahldruck, oft auch Ink-Jet-Druckverfahren genannt, handelt es sich um eine digitale Drucktechnik bei dem ein Druckkopf Tropfen einer Tintenformulierung auf verschiedene Stellen

eines Substrates aufbringt und somit eine zuvor digital erstellte Struktur nachbilden kann. Als einfaches Beispiel lässt sich hier der Druck von Texten auf Papier nennen.

4.2.1 Funktionsprinzip

Man unterscheidet prinzipiell zwischen zwei Verfahren, dem sogenannten Continuous-Ink-Jet und dem Drop-On-Demand. Der Tintenstrahldruck erhielt seinen Namen vom zuerst entwickelten Verfahren des Continuous-Ink-Jets, da hierbei kontinuierlich ein Strahl aus der Tinte erzeugt wird. Für diesen wird die Tinte aus einem Reservoir mit Hilfe einer Hochdruckpumpe in den Druckkopf gebracht. Dort verursacht ein hochfrequent schwingender Piezokristall den Zerfall des Flüssigkeitsstrahles in einen Strahl einzelner Tropfen. Beim sogenannten Binary Deflecting Continuous-Ink-Jet Verfahren können Tropfen bei ihrer Entstehung die Tropfen über ein, durch eine nachfolgende Ladeelektrode erzeugtes, elektrisches Feld elektrostatisch aufgeladen werden. Zwischen den anschließenden Ablenkelektroden kann der Tropfenstrahl dann bei geladenen Tropfen auf einen Tropfenfänger abgelenkt werden, welcher die Tinte wieder dem Reservoir zuführt. Ungeladene Tropfen hingegen können ungehindert auf das Substrat auftreffen. Beim sogenannten Multiple Deflecting Verfahren werden die Tropfen dagegen unterschiedlich stark aufgeladen und dann, je nach Ladung, entsprechend unterschiedlich abgelenkt. Hier werden ungeladene Tropfen dem Reservoir zurückgeführt, während die geladenen Tropfen ein Druckbild ergeben [28].

Im Gegensatz dazu verwendet das Drop-On-Demand-Verfahren keinen (kontinuierlichen) Tintenstrahl. Stattdessen werden hier, wie der Name bereits andeutet, nur einzelne Tropfen auf Abruf erzeugt, also dann wenn sie benötigt werden. Die Tinte befindet sich dabei in einem Reservoir und fließt ohne Pumpe in den Druckkopf. Im Druckkopf wird dann durch Erzeugung eines Überdrucks im Tintenkanal ein Tropfen aus der Düse des Druckkopfes gedrückt, welche sich auf dem Substrat abscheidet. Zwischen der Tropfenerzeugung herrscht ein Unterdruck im Tintenkanal, sodass die Tinte nicht unkontrolliert aus der Düse herausfließen kann. Zur Erzeugung des Überdrucks werden zwei unterschiedliche Techniken verwendet. Eine Möglichkeit ist die thermische Erzeugung eines Überdrucks, bei welchem durch punktuelle Erhitzung die Flüssigkeit im Tintenkanal teilweise gasförmig wird. Durch den entstehenden Druckanstieg wird dann Tinte aus der Düse gepresst. Die zweite Möglichkeit ist die Druckerzeugung durch elektromechanische Verformung des Tintenkanals (vgl. Abbildung 4.1a). Hierzu wird ein piezoelektrisches Element verwendet, welches sich unter bestimmten elektrischen Impulsen verformen kann. Legt man eine entsprechende Spannung an, verengt sich der Tintenkanal im Druckkopf (vgl. Abbildung 4.1a unten) und schiebt damit die Tinte zur Düse, wo sich ein Tropfen ausbildet der auf dem Substrat abgeschieden wird [28, 63].

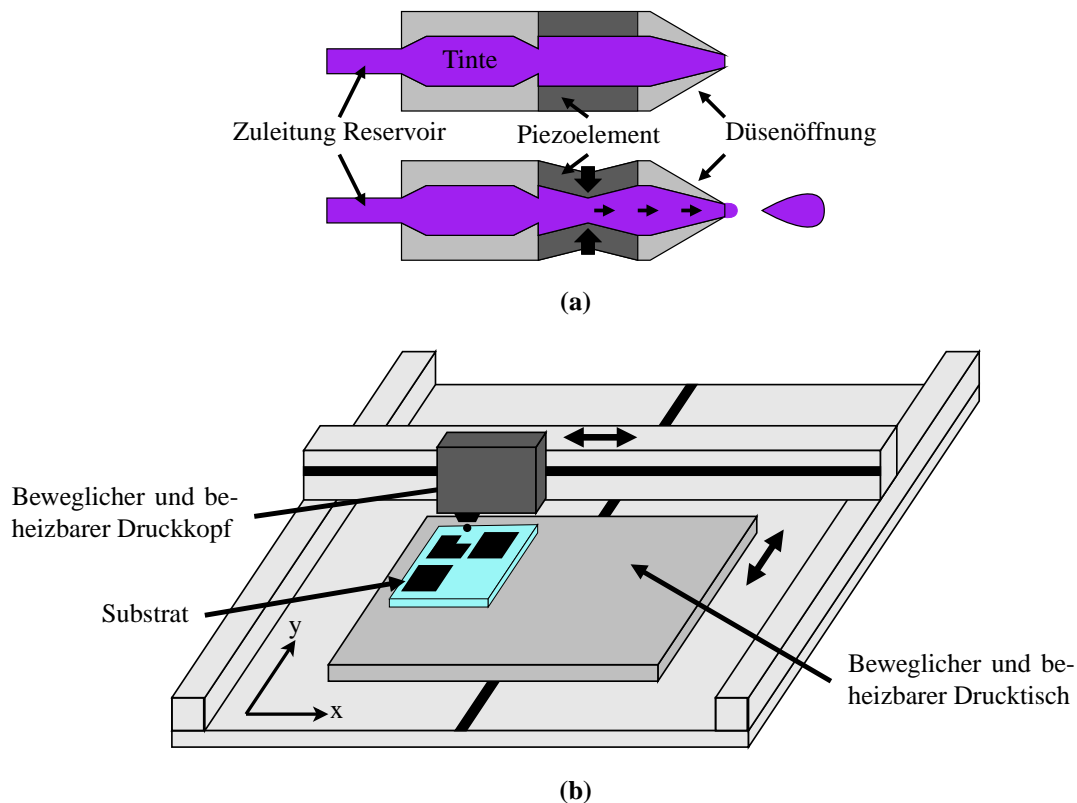


Abbildung 4.1 – Schematische Darstellung (a) einer Drop-on-Demand Druckkopfdüse mit Piezoelement im Normalzustand (oben) und bei Ausscheidung eines Tropfens (unten). (b) Darstellung eines kompletten Tintenstrahl-druckersystems mit beweglichem Druckkopf (x-Richtung) und Drucktisch (y-Richtung).

Für die wissenschaftliche Verwendung ist das piezoelektrische Verfahren, welches hier benutzt wird, am Besten geeignet, da es den größeren Anwendungsbereich abdeckt. Zum Beispiel erlaubt es modulierbare Tropfengrößen und bei unterschiedlichen Tintenformulierungen auch eine genauere Festlegung der Tropfengröße. Da die Tropfen rein mechanisch entstehen, sind diese, bei gleicher angelegter Spannung, für jede Tinte gleich und genauer definiert, während beim thermischen Verfahren auf die spezifische Ausdehnung der Tinten geachtet werden muss. Außerdem erlaubt das piezoelektrische Verfahren höhere Tropfenfrequenzen und, aufgrund der genaueren Tropfengröße, bessere Reproduzierbarkeit gegenüber dem thermischen Verfahren. Die wichtigste Eigenschaft ist allerdings, dass ein größeres Spektrum an Tinten verwendet werden kann, da beim thermischen Verfahren weder partikelhaltige noch temperaturempfindliche Tinten benutzt werden können [28, 63]. Im Vergleich zum Continuous-Ink-Jet-Verfahren ist das Drop-on-Demand-Verfahren weniger aufwendig und günstiger, unter anderem wird hier auch ein geringerer Tintenverbrauch erreicht. Nachteilig ist allerdings die Tatsache, dass die Düsen des Druckkopfes bei längerer Nichtverwendung eintrocknen und Reinigungszyklen notwendig werden können.

Um beliebige Positionen des Substrats anfahren zu können, muss nun entweder das Substrat oder der Druckkopf in zwei Dimensionen beweglich sein. Alternativ ist auch eine Kombination der beiden möglich, wie es auch im hier verwendeten und in den meisten kommerziell erhältlichen

Tintenstrahldruckern Anwendung findet (vgl. Abbildung 4.1b). Meist wird ein System verwendet, in dem der Druckkopf seitlich (x -Richtung) und der Drucktisch, auf dem sich das Substrat befindet, vor und zurück bewegen kann (y -Richtung). Während des Druckvorgangs fährt der Druckkopf also in x -Richtung das Substrat ab und scheidet an den benötigten Stellen die Tropfen ab. Der Drucktisch bewegt sich während dieses Vorgangs nicht. Danach fährt der Tisch in die nächste Druckzeile und beginnt den Druckvorgang erneut. Um unterschiedliche Substratdicken verarbeiten zu können, ist es möglich die Höhe des Druckkopfes über dem Drucktisch einzustellen. Während Papierdrucker eine automatische Ausrichtung für das Druckpapier besitzen, kann bei Labordruckern beispielsweise der Tisch noch leicht in der Ebene gedreht werden, um schräg liegende Substrate auszugleichen. Die Justage der zu druckenden Struktur muss allerdings manuell durch Setzen eines Referenzpunktes auf dem Substrat vorgenommen werden. Damit ist eine exakte Ausrichtung der zu druckenden Schicht auf bereits vorhandene Schichten möglich.

Meist ist es möglich die Druckdüsen zu beheizen. Dies erlaubt eine gewisse Steuerung der Viskosität des Materials. Zusätzlich kann noch der Drucktisch beheizt werden, um die Trocknung von Druckformulierungen zu beeinflussen. Des Weiteren bestehen Druckköpfe im Normalfall aus einer Vielzahl von einzelnen Düsen. Da diese einzeln angesteuert werden, können mehrere Druckzeilen im Druckbild gleichzeitig abgeschieden werden. Dies ermöglicht eine schnellere Anfertigung des Druckbildes, da nicht jede einzelne Druckzeile angefahren werden muss. Durch ein Verdrehen des Druckkopfes wird weiter noch ein Einstellen des Abstandes zwischen zwei Tropfen möglich: Beispielsweise erhält man bei 180° den maximalen Abstand zwischen abgeschiedenen Tropfen, da hier die Düsen rechtwinklig zur Verfahrrichtung des Druckkopfes stehen. Je weiter man sich 0° annähert, desto geringer ist der Abstand zwischen den Düsen (in y -Richtung). Hiermit ist eine Steuerung des Auflösungsvermögens beim Ink-Jet-Druck möglich, auf welches im folgenden Abschnitt genauer eingegangen werden soll. Bessere Drucker bieten außerdem an, das sogenannte Tropfengitter zu bestimmen, also, wie die Tropfen abgeschieden werden. Bei einfacheren Druckern wird meist nur eine Linienanordnung gedruckt, während bessere Drucker Tropfen beispielsweise auch nach einem hexagonalen Gittermuster abscheiden können. Des Weiteren bieten sie oft auch mehrere Druckköpfe, was wiederum ermöglicht unmittelbar eine Schicht anderen Materials auf der zuvor gedruckten Schicht aufzubringen.

4.2.2 Strukturgröße und Schichtdicke

Die minimale Strukturgröße von Tintenstrahldruckern wird zum einen durch das gerade beschriebene Auflösungsvermögen, also wie nah beieinander einzelne Tropfen abgeschieden werden können, limitiert. Hierbei hat außer dem Düsenabstand noch die Verfahrgenauigkeit des Drucktisches

und -kopfes Einfluss. Typische maximale Druckauflösungen liegen im Bereich von 5080 dpi, also einem minimalen Düsen- bzw. Tropfenabstand von ca. 5 μm . Eine weitaus größere Einschränkung ergibt sich allerdings durch die Tropfengröße. Je kleiner das Volumen eines Tropfens, desto kleinere Strukturen können prinzipiell gedruckt werden. Die hier verwendeten Druckköpfe ermöglichen dabei ein nominelles Tropfenvolumen von 1 pL und 10 pL [24], die realen Werte können je nach verwendeter Tinte und Ansteuerung des piezoelektrischen Elements abweichen. Beim Auftreffen eines Tropfens auf der Substratoberfläche ist die Schichtdicke und -breite insbesondere von der Grenzfläche Tinte / Substrat und damit der Oberflächenenergien des Substrates und der Oberflächenspannung der Tinte abhängig. Bei den hier verwendeten Tintenformulierungen für das elektrochrome Polymer ergeben sich Trockenschichtdicken im Bereich von weniger als 100 nm. Geht man beispielsweise von einer Nassschichtdicke (also vor Trocknung, direkt nach Druck) von ca. 1 μm aus, ergibt sich rechnerisch eine (kreisrunde) Strukturgröße mit einem Durchmesser von ca. 36 μm bei einem angenommenen Tropfenvolumen von 1 pL. Bei einem Tropfenvolumen von 10 pL erhöht sich dieser Wert bereits auf ca. 112 μm . Bei den hier präsentierten Strukturgrößen von mehreren Millimetern für optische Anzeigeelemente sind diese Strukturgrößenbegrenzungen allerdings keine Einschränkung.

Im Gegensatz dazu spielt die Schichtdicke eine weitaus wichtigere Rolle. Sie definiert die optischen Eigenschaften der elektrochromen Anzeige. Beispielsweise ermöglichen zu geringe Schichtdicken nur schlechte Kontraste, da sich die Transmissionswerte im transparenten, wie im gefärbten Zustand kaum unterscheiden (vgl. Abbildung 4.2). Bei zu dicken Schichten wird oft kein vollständig transparenter Zustand mehr erreicht, womit sich auch hier der Unterschied in der Transmission beider Zustände annähert und letztendlich ungenügend zur Verwendung als Anzeige wird.

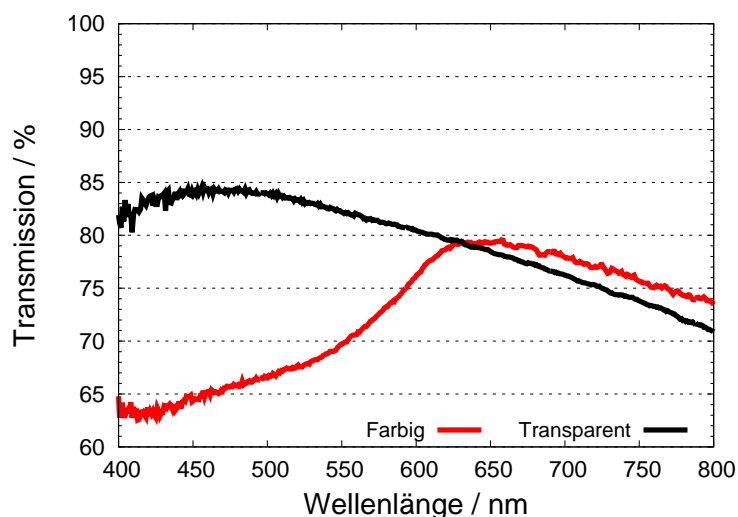


Abbildung 4.2 – Transmission einer sehr dünnen Ink-Jet gedruckten ECP-Schicht im gefärbten und durchsichtigen Zustand. Es ist nur eine minimale Transmissionsänderung ersichtlich.

Die Schichtdicke hängt, neben der zuvor erwähnten Benetzungsqualität, von der Menge des gelösten Materials im Lösungsmittel ab. Diese ist allerdings nicht beliebig änderbar, da nur ein gewisser Viskositätsbereich sinnvoll gedruckt werden kann (siehe 4.2.3). Zusätzlich ist es möglich mehrere Schichten nach- bzw. übereinander zu drucken und damit die Schichtdicke zu erhöhen. Hierbei kann allerdings die neu gedruckte Schicht den vorherigen Schichtauftrag wieder anlösen und damit erneut zum Verfließen des Materials beitragen.

4.2.3 Eignung

Beim Tintenstrahldruck werden Schichten in der gewünschten Struktur direkt aufgebracht. Die Strukturen werden vorher digital erstellt und entsprechend der Vorlage gedruckt. Es sind also keine nachfolgenden Prozessschritte mehr nötig, um, wie bei anderen Verfahren, eine ganzflächig aufbrachte Schicht noch zu strukturieren. Eine Justage auf eventuell vorher abgeschiedene Schichten ist außerdem, wie bereits erwähnt, einfach durch das Setzen von Referenzpunkten in der Drucker-Software möglich.

Für den Tintenstrahldruck werden Formulierungen benötigt, welche die passenden Viskositäten und Verdunstungsraten aufweisen. Die Viskositäten liegen dabei im Allgemeinen im Bereich von 1-50 mPa·s [70]. Die empfohlene Tintenviskosität für den hier verwendeten Dimatix Materials Printer (DMP) 2831 Ink-Jet-Drucker beträgt allerdings nur etwa 10 mPa·s [23]. Eine zu hohe Viskosität der Tinte verursacht Probleme bei der Tröpfchenbildung, da zu viel Energie benötigt wird um die Flüssigkeit aus der Düse zu befördern und von ihrer Oberfläche zu lösen. Tropfen reißen also nach Ausstoß nicht von der Düse ab, sondern werden zurückgezogen. Dies kann außerdem zur Bildung eines Films um die Düsenöffnung kommen, der dann eintrocknen und die Düse blockieren kann. Bei zu niedrigen Viskositäten kommt es vermehrt zur Satellitenbildung von Tropfen. Anstatt eines einzigen Haupttropfens bildet sich noch ein weiterer Sekundärtropfen, der, sollte er sich im Flug nicht mehr mit dem Haupttropfen vereinen, zu einem schlechten Druckbild führen kann. Zu hohe Verdunstungsraten der Tintenlösung verursachen außerdem ein Austrocknen der Druckdüsen während zu niedrige Verdunstungsraten (und Viskositäten) oft zu schlechten Trocknungseigenschaften nach dem Druckvorgang führen [63, 70]. Beispielsweise kann der sogenannte Kaffeefleck-Effekt auftreten, bei dem der in der Tinte enthaltene Feststoff bei der Verdunstung des Lösemittels nach außen getragen wird und dort ein Ring erhöhter Schichtdicke entsteht. Bei schlechtem Benetzungsverhalten der Tinte aufgrund von inkompatiblen Oberflächenspannungen und -energien (z.B. auch wegen zuvor vorhandenen Strukturen und daher auftretenden verschiedenen Oberflächenspannungen) kann allerdings auch ein Verfließen der Tinte auftreten.

Um ein gutes Druckbild zu erhalten, muss außerdem der Spannungsverlauf am Piezoelement so angepasst werden, dass Tropfen optimal aus den Düsen ausgeschieden werden. Wird mit mehreren Düsen gedruckt, müssen hierzu die Tropfengeschwindigkeiten angepasst und gleichgesetzt werden, was durch unterschiedliche Spannungen an den einzelnen Piezoelementen der Düsen erreicht werden kann. Des Weiteren muss auch gewährleistet sein, dass alle verwendeten Düsen Tropfen bilden und nicht ganz oder teilweise durch Partikel in der Düsenkammer verstopft sind. Verstopfung äußert sich meistens durch schräg oder nicht feuernde Düsen und wird durch Filtrierung aller Tinten mit einem $0,45\ \mu\text{m}$ -Filter unterdrückt. Für eine genaue Beschreibung zur Erreichung eines guten Druckbildes soll auf die Referenzen [25, 70] verwiesen werden.

Aufgrund der bisherigen Überlegungen kommen als Lösemittel für das ECP hier nur solche mit niedrigem Dampfdruck zum Einsatz. So ist aufgrund der Gefahr des Austrocknens der Düsen eine Verwendung von Toluol oder anderen Lösemitteln mit höherem Dampfdruck nicht möglich. Für die Formulierung wird daher hauptsächlich Tetralin verwendet, da sich dieses durch seine niedrige Verdunstungsrate am Besten für den Druckvorgang eignet und die Düsen nicht austrocknen lässt. Allerdings besitzt Tetralin eine so deutlich reduzierte Verdunstungsrate, dass es nach dem Druckvorgang zu Problemen im Trocknungsverhalten kommt. Um daher eine Erhöhung der Verdunstungsrate zu erreichen, werden dem Lösungsmittel noch O-Xylol, Mesitylen oder andere Additive beigemischt. Mit einer 1 [wt%] Lösung des elektrochromen Polymers ergeben sich gute Druckeigenschaften im Bereich der empfohlenen Viskositäten [23].

Die Kombination der Oberflächenenergien des verwendeten Lösemittels und der Druckoberfläche (ITO) führen zu sehr guten Benetzungseigenschaften nach dem Druck. Beispielsweise beträgt der gemessene Kontaktwinkel einer 1 wt% ECP-Lösung aus 85 vol% Tetralin und 15 vol% O-Xylol unter 10° auf einer ITO-Oberfläche. Abbildung 4.3a zeigt am Beispiel eines gedruckten Rechtecks das gute Druckbild direkt nach Aufbringen der Materialformulierung. Die langsame Verdunstungsrate von Tetralin führt jedoch zu Trocknungszeiten im Bereich mehrerer Minuten und zu Problemen bei der Abscheidung des eigentlichen elektrochromen Materials aus dem Lösemittel. Wie Abbildung 4.3b zeigt, hat sich das Druckbild nach der Trocknung dramatisch verschlechtert. Das Druckbild trocknet dabei hauptsächlich von den äußeren Rändern nach Innen. Währenddessen scheidet sich allerdings das elektrochrome Material nur teilweise ab, während der Rest mit dem verbleibenden Lösemittel weiter in die Mitte getragen wird, wo es sich dann letztendlich nach vollständiger Verdunstung des Lösemittels absetzt. Eine Erklärung hierfür könnte der sogenannte Marangoni-Effekt [70] sein. Er besagt, dass ein durch einen Konzentrations- bzw. Temperaturgradienten ausgelöster Gradient der Oberflächenspannung innerhalb der nassen Schicht einen Fluss des Materials von niedriger zu hoher Oberflächenspannung bewirken kann. Somit ergibt sich ein dem Kaffeefleck entgegengesetzter Effekt beim Druck des elektrochromen Materials.

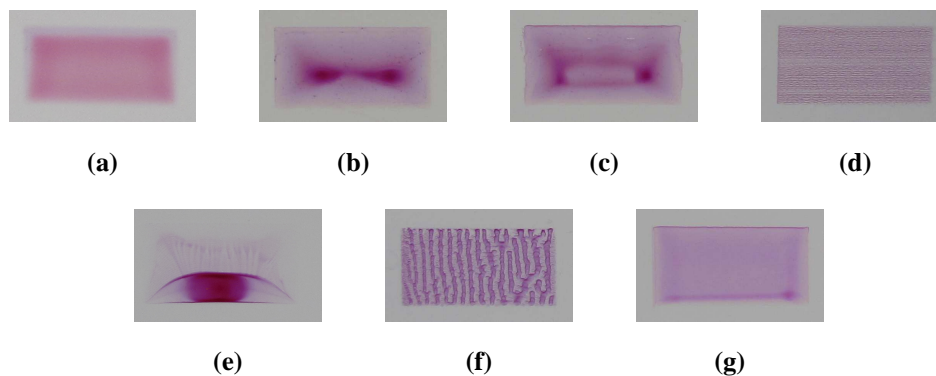


Abbildung 4.3 – Per Ink-Jet gedruckte Teststruktur (Rechteck 10 x 5 mm) des elektrochromen Materials: Druckbild und Benetzung (a) direkt nach Fertigstellung des Drucks (nass) und (b-g) nach Trocknung für unterschiedliche Lösemittel-, Temperatur- und Druckparameterkombinationen.

Zur Optimierung des Druckbildes gibt es einige Parameter, welche verändert werden können. Eine erste Möglichkeit ist die Anzahl der Druckdüsen zu reduzieren, womit deutlich weniger Material gleichzeitig ausgeschieden wird. Somit nimmt zwar die Druckgeschwindigkeit ab, allerdings trocknet dadurch das Material noch während des Drucks und ein Zusammenfließen wird deutlich unterdrückt (vgl. Abbildung 4.3c). Bei schnell verdunstendem Material, wie beispielsweise Mesitylen, führt dies jedoch zum Aufkommen eines Linienmusters (vgl. Abbildung 4.3d), da die darauffolgend gedruckten Zeilen bereits auf eine getrocknete Schicht aufgetragen werden. Dies trifft vor allem dann zu, wenn der Drucktisch höhere Temperaturen aufweist. Durch eine höhere Temperatur des Drucktisches kann das Trocknungsverhalten beschleunigt werden. Die maximale Heiztemperatur von 60° des eingesetzten Druckers erlaubt allerdings nur eine Einflussnahme in einem geringen Bereich. Eine Erhöhung der Temperatur, vor allem bis auf 60° , führt hierbei allerdings oft sogar zu schlechteren Druckbildern. Durch das schnellere Trocknen wird mehr Material von außen nach innen getragen, während sich flächig noch weniger ECP abscheidet. Dies führt zur Ausbildung eines Druckbildes, das aus einzelnen Tropfen besteht. Beim Druck mit mehreren Düsen fließt es dabei zu einem großen Tropfen zusammen (vgl. Abbildung 4.3e), beim Druck mit einer Düse fließt das Material zu einzelnen Tropfen horizontal zusammen, so dass sich mit fortschreitendem Druck mehrere Tropfen untereinander ansammeln und ein vertikales Linienmuster entsteht (vgl. Abbildung 4.3f).

Wiegt man die genannten Effekte gegeneinander ab und optimiert diese Parameter, ergibt sich das beste Druckbild, welches nur noch minimale Trocknungseffekte aufweist. Dies tritt auf bei Verwendung einer Tinte mit einer Lösemittelkombination aus Tetralin und O-Xylol, sowie bei einer mittleren Drucktemperatur von 45° und einem Druck mit einer einzelnen Düse (vgl. Abbildung 4.3g).

4.2.4 Fazit

Vorteile des Tintenstrahldruckes sind die direkte Strukturierbarkeit der abgeschiedenen Schichten und der damit einhergehende minimale Materialverbrauch. Die Wiederholbarkeit ist jedoch nur durchschnittlich, da die erwähnten Parameter für die homogene Tropfenbildung vor jedem Vorgang erneut angepasst werden müssen. Die größten Nachteile des Inkjet-Verfahrens sind jedoch die geringe Schichtdicke und die wegen des Trocknungsverhaltens nur wenig homogenen Schichten, weswegen sich das Verfahren nur mäßig zur Realisierung von Anzeigen auf Basis des elektrochromen Polymers eignet.

4.3 Sprühbeschichtung

Das Sprühbeschichtungsverfahren (auch englisch Spraycoating genannt), also Beschichten mit einer Airbrush-Spritzpistole, ist eine sehr einfache Möglichkeit zur Aufbringung von Schichten. Es wird hauptsächlich als Maltechnik eingesetzt, da es sehr feine Farbverläufe erlaubt, kann aber auch zum homogenen Schichtauftrag für andere Zwecke (z.B. Lackierung eines Automobils) verwendet werden.

4.3.1 Funktionsprinzip

Abbildung 4.4 zeigt den Aufbau und das Funktionsprinzip einer Airbrush-Spritzpistole bzw. deren Düse. Aus einem an der Oberseite der Pistole angebrachten Flüssigkeitsreservoir fließt die zu sprühende Farbe in den Innenraum, den sogenannten Farbkanal der Sprühdüse. Die Öffnung des Farbkanals ist dabei im ausgeschalteten Zustand (vgl. Abbildung 4.4a) durch eine Nadel geschlossen, welche durch einen Hebel an der Oberseite der Spritzpistole zurückgeschoben werden kann. Bei sogenannten Double-Action Airbrush-Spritzpistolen kann außerdem durch einen Druck auf den soeben erwähnten Hebel die Druckluftzufuhr in den Außenraum der Airbrushdüse aktiviert werden (vgl. Abbildung 4.4b). Wird also die Druckluft aktiviert und danach der Farbkanal geöffnet, kann Material aus der Düse herausgesprüht werden. Im Gegensatz zur landläufigen Meinung wird allerdings das Sprühmaterial nicht aus der Pistole herausgedrückt, sondern herausgesogen. Durch den Gasfluss vom Außenraum der Düse zur Düsenöffnung wird ein Unterdruck im Bereich hinter der Düse erzeugt, welcher die Farbe aus dem Farbkanal heraussaugt. Dem zugrunde liegt der Bernoulli-Effekt [9]. Dieser besagt, dass sich die Geschwindigkeit eines in einem Rohr fließendes Mediums an einer verengten Stelle des betrachteten Rohres, hier also hinter der Düse, erhöht und

damit der Druck dort niedriger ist, als an anderen Stellen. Durch die Verengung der Druckluftzuleitung auf die Düsenöffnung hin wird somit erreicht, dass der Druck im Bereich der Düsenöffnung geringer als der Atmosphärendruck der Farbe ist. Daher wird die Farbe aus dem Farbkanal gesaugt, durch die Druckluft zerstäubt, nach außen mitgerissen und kann somit auf ein Substrat gesprüht werden.

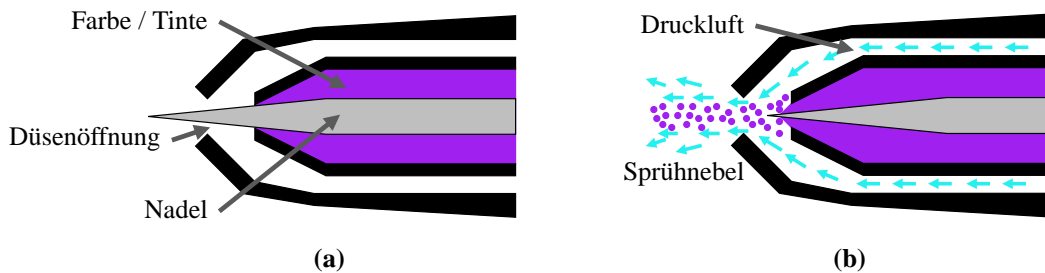


Abbildung 4.4 – Schematische Darstellung einer Airbrush-Pistole zur Sprühbeschichtung. (a) Im abgeschalteten Zustand wird keine Druckluft zugeführt und die Nadel blockiert die Ausgangsöffnung des Tintenreservoirs. (b) Im sprühenden Zustand wird die Nadel nach hinten gezogen und Druckluft über die äußeren Zuleitungen zugeführt, womit die Tinte aus dem Reservoir herausgezogen und vernebelt wird.

Zusätzlich zur hier vorgestellten und genutzten Variante der Double-Action Airbrushpistole mit oberliegendem Fließreservoir bestehen noch andere Varianten, bei denen beispielsweise das Flüssigkeitsreservoir an der Unterseite angebracht ist und die Farbe durch Ansaugen zur Düse gebracht wird oder solche, bei welchen der Hebel nur die Druckluft steuert, die Nadel jedoch separat bedient werden muss (Single-Action Airbrushpistole). Des Weiteren unterscheiden sich die Airbrushpistolen auch in der Größe der Düsen, mit der unterschiedliche Pigmentgrößen der Farben verarbeitet werden können.

4.3.2 Strukturgröße und Schichtdicke

Kommt es auf eine homogene Schichtdickenverteilung auf dem Substrat oder scharf definierte Strukturränder an, eignet sich die Sprühbeschichtung hauptsächlich zur Aufbringung vollflächiger Schichten. Die Strukturierung muss dann nachträglich, beispielsweise lithographisch, erfolgen.

Allerdings ist auch bei der Sprühbeschichtung prinzipiell eine direkte Strukturierung während des Auftragens möglich. Dazu können, ähnlich wie beim Vakuumverdampfen, Schattenmasken verwendet werden. Hierbei treten allerdings meist Schatteneffekte auf. Da die Schattenmaske immer einen minimalen Abstand zum Substrat aufweist werden auch durch Schattenmasken abgedeckte Bereiche, also vor allem solche direkt um die Öffnungen herum, wegen des Luftstroms und des kegelförmigen Strahls benetzt (vgl. Abbildung 4.5a). Strukturen erscheinen dadurch verschmiert. Dieser Effekt kann zwar durch Minimierung des Abstands zwischen Substrat und Schattenmaske

verkleinert werden, allerdings bewirken selbst kleinste Wölbungen der ca. 100 μm dünnen Schattenmaske ein unterschiedlich starkes Auftreten des Effekts an verschiedenen Stellen des Substrats. Ein weiterer Nachteil von Schattenmasken ist die schlechte Justierbarkeit der Maske auf bereits vorhandene Strukturen auf dem Substrat.

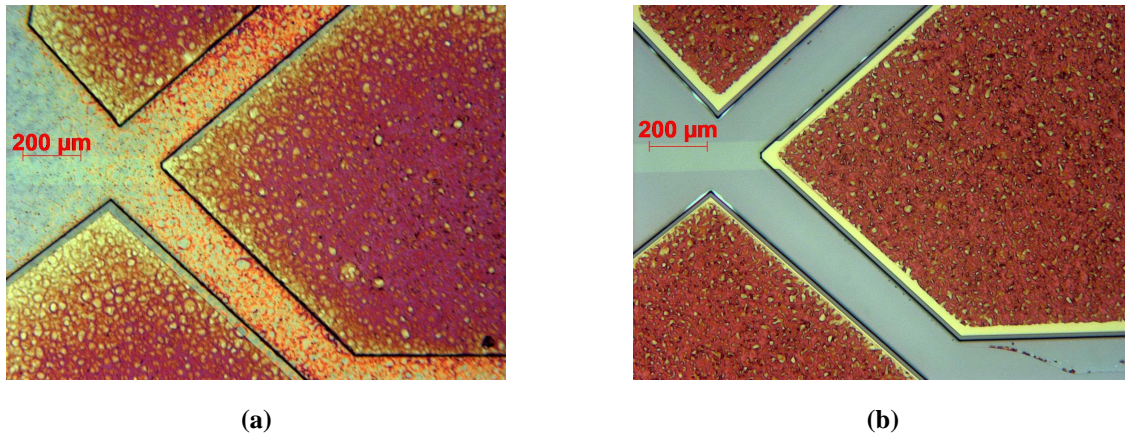


Abbildung 4.5 – (a) Schatteneffekte beim Sprühbeschichten mit Schattenmaske. Gesprühtes Material wird durch den Luftzug unter die Schattenmaske in den Bereich zwischen den Segmenten gedrückt. (b) Scharfe Kanten bei nachträglicher lithographischer Strukturierung des Materials.

Ein großer Vorteil des Verfahrens ist, dass die gewünschte Schichtdicke beim Sprühbeschichten sehr einfach durch Wahl der Beschichtungsdauer oder die verwendete Materialmenge gesteuert werden kann.

4.3.3 Eignung

Bei der Sprühbeschichtung handelt es sich um ein Verfahren zum trockenen Schichtauftrag, da die Farb- bzw. Tintenlösung optimalerweise bereits im Flug oder beim Auftreffen verdunstet und sich damit nur trockene Farb- bzw. Tintenpigmente abscheiden. Dies zeigt einen weiteren großen Vorteil, da bereits aufgrund des Verfahrens keine Trocknungs- oder Benetzungsprobleme auftreten, wie sie beim Tintenstrahldrucken zu beobachten waren. Allerdings bewirkt dies auch eine sehr raue Schichtoberfläche, wie auch auf den Mikroskopaufnahmen in Abbildung 4.5 zu sehen ist. Makroskopisch betrachtet hat dies aber keinen Einfluss auf die Anzeigenqualität, sondern trägt sogar zu einer besseren Durchdringung der Schicht mit Elektrolyt in einer fertigen Zelle bei [21, 37].

Da es sich bei der Sprühbeschichtung um ein manuelles bzw. Freihand-Beschichtungsverfahren handelt, hängt die Homogenität hauptsächlich vom gleichmäßig durchgeführten Beschichtungsprozess ab. Durch den kegelförmigen Luft- und Materialstrahl ist es allerdings sehr einfach mög-

lich eine homogene Schichtdicke herzustellen. Weitere Parameter wie der Abstand zwischen Düse und Substrat sind größtenteils unkritisch. Der Abstand sollte zwar so klein wie möglich gehalten werden, damit durch die Auffächerung des Strahles keine Farbe verloren geht, es benötigt jedoch einen minimalen Abstand von ca. 10 cm, da es sonst zu einem Nassauftrag kommt, was zur Tropfenbildung und zum Verfließen des Materials führt. Der verwendete Luftdruck ist genauso unkritisch und bewirkt nur eine schnellere Schichtabscheidung. Er wird im Normalfall im Bereich von 1-2 bar gewählt, damit eine kontrollierte manuelle Schichtabscheidung möglich ist.

Die Wiederholbarkeit der Schichtdicke ist allerdings nicht direkt durch Prozessparameter gewährleistet. Eine grobe Kontrolle besteht zwar durch Abmessung der Menge des gesprühten Materials, durch die manuelle Beschichtung eignet sich diese allerdings nur bedingt. Genauere Schichtdickenkontrolle kann beispielsweise durch zwischenzeitliches Messen der Schichtdicke, z. B. durch ein optisches Verfahren und Regelung auf eine gewünschte Absorption stattfinden. Taktile Oberflächenprofilometer eignen sich nur bedingt, da sie die sich im Aufbau befindende empfindliche Schicht mitreißen können.

Airbrushpistolen benötigen sehr geringe Viskositäten zur Schichtabscheidung, da sonst keine gleichmäßige Fließgeschwindigkeit der Farbe aus dem Farbkanal gegeben ist. Als Orientierung wird hier meist auf die Viskosität von Milch (einstelliger mPa·s-Bereich) verwiesen. Genutzte Lösungen liegen daher im Bereich von ca. 0,1 wt% des elektrochromen Materials im Lösemittel. Der Druck der Luftzufuhr sollte im Bereich von 1,5 - 3 bar liegen [30]. Da die Sprühbeschichtung ein Trockenauftragsverfahren darstellt, können hier auch flüchtige Lösungsmittel zum Einsatz kommen. Es stellt sogar einen Vorteil da, wenn wenig Lösemittelreste auf dem Substrat aufkommen und damit keine nasse Schicht zu den bereits erwähnten Benetzungs- oder Trocknungsproblemen führt. Als Lösungsmittel wurde daher aufgrund der guten Löslichkeit des elektrochromen Materials und der optimalen Verdunstungsrate Toluol verwendet.

Wie bereits aus Abbildung 4.5a ersichtlich ist, variiert die Auflösung bei direkter Strukturierung mit Schattenmaske erheblich. Im Fall der lithographischen Strukturierung (vgl. Abbildung 4.5b) lassen sich allerdings deutlich genauere Strukturen erzeugen. Probleme ergeben sich hierbei hauptsächlich an den Rändern, wo teilweise Abrisse im Bereich von ca. 10-20 μm auftreten, was allerdings für die hier verwendeten Strukturgrößen der Anzeigenelemente keine Einschränkung bedeutet, da dies für das menschliche Auge nicht sichtbar ist. Im Vergleich zur Auflösung beim Inkjet-Druck handelt es sich damit sogar um das genauere Verfahren.

4.3.4 Fazit

Das Sprühbeschichtungsverfahren eignet sich daher aufgrund der genannten Eigenschaften hervorragend um das elektrochrome Material abzuscheiden. Nachteilig ist jedoch die Tatsache, dass es erst nachträglich strukturiert werden kann und somit ein weiterer Prozessschritt nötig wird. Dies führt außerdem zu einem höheren Materialverbrauch, da der Großteil des aufgesprühten Materials durch die nachfolgende Strukturierung entfernt wird. Die Alternative der Sprühbeschichtung mit Schattenmaske führt zu unzureichenden Schichtqualitäten und ist daher nur zu Testzwecken geeignet.

4.4 Mist CVD

Ein weiteres Verfahren zur Schichtaufbringung aus Lösung ist die sogenannte Mist Chemical Vapour Deposition (Mist CVD). Das Verfahren darf nicht mit dem traditionellen Beschichtungsverfahren der chemischen Gasphasenabscheidung verwechselt werden. Bei der MIST CVD handelt es sich eher um ein dem Aerosol-Druck und der Sprühbeschichtung ähnlichen Verfahren. Allerdings findet der Schichtauftrag in einer feuchten Nebelphase statt.

4.4.1 Funktionsprinzip

Eine Lösung des aufzutragenden Materials befindet sich in der sogenannten Nebelkammer (vgl. (1) in Abbildung 4.6). Durch einen Ultraschallgenerator (2) wird das Material zerstäubt und über der Lösung entsteht ein Aerosolnebel aus Material und Lösungsmittel. Durch das Trägergas (3), meist Stickstoff, wird der Nebel über ein Schlauchsystem (4) in die Schlitzdüse (6) gebracht. Der Nebelfluss kann zusätzlich noch über eine zusätzliche Gaszufuhr (5) verdünnt werden, was unter anderem ein Abscheiden des Materials im Zuleitungsschlauch verhindern kann. In der Schlitzdüse (6) wird der Nebel dann auf einen linienförmigen mindestens substratbreiten Schlitz konzentriert, welcher als laminarer Gas- bzw. Nebelfluss austritt. Das Material scheidet sich dann auf das Substrat (7) ab, welches sich auf einem beweglichen und beheizbaren Tisch befindet. Der Tisch wird dabei auf eine genügend hohe Temperatur (meist größer 100 °C) geheizt, damit das Material optimal aus dem Aerosol abgeschieden und das Lösemittel verdampft werden kann. Gleichzeitig müssen die Gasflüsse so eingestellt werden, dass es weder im Schlauch noch in der Schlitzdüse durch Übersättigung zur Tropfenbildung kommen kann. Hierbei gilt es einen Kompromiss zu finden, der eine genügend schnelle Abscheiderate ermöglicht, aber durch Tropfenbildung entstehende

Defekte verhindert. Durch gleichmäßiges Verfahren des Tisches in die in Abbildung 4.6 gezeigten Richtungen wird über das Substrat eine gleichmäßige Schicht des elektrochromen Materials verteilt.

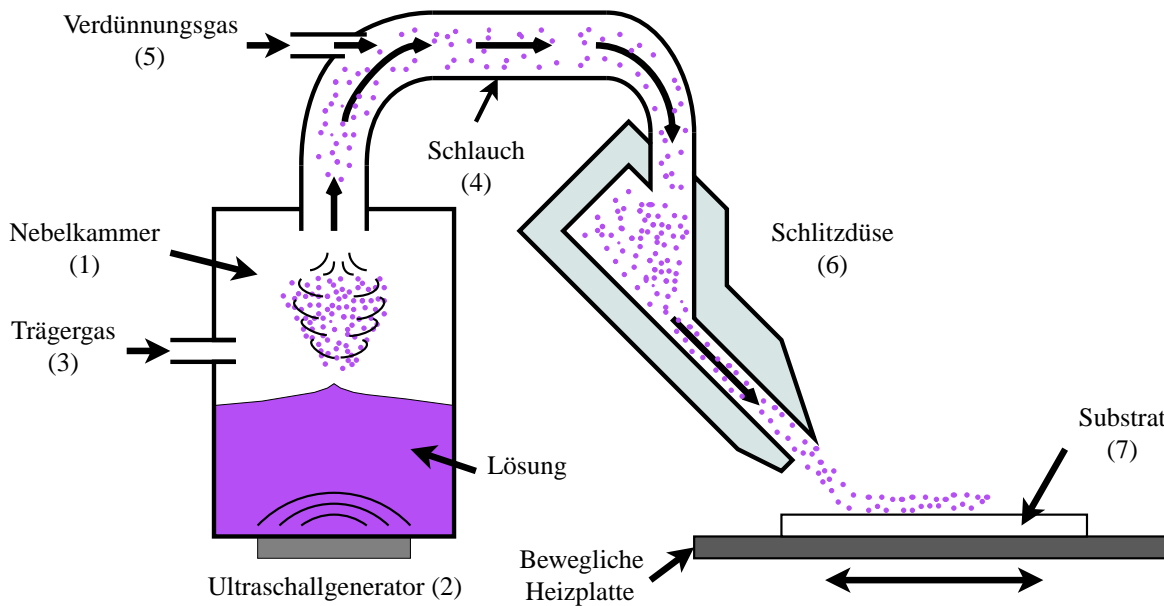


Abbildung 4.6 – Schematische Darstellung eines MIST-CVD-Systems

4.4.2 Strukturgröße und Schichtdicke

Mit der MIST CVD werden ganzflächige Schichten aufgetragen. Durch das automatische Verfahren des Substrattisches ergeben sich bei geeigneter Wahl des Lösungsmittels und der Abscheidparameter äußerst homogene Schichten, wie in Abbildung 4.6a zu sehen ist. Auch die Schichtstruktur weist, wie in Abbildung 4.6b zu sehen, große Ähnlichkeiten mit derjenigen der Sprühbeschichtung auf.

Eine Strukturierung des elektrochromen Materials muss hier wie bei der Sprühbeschichtung nachträglich erfolgen. Prinzipiell wäre hier auch eine direkte Strukturierung mit Schattenmaske möglich. Dies würde jedoch aufgrund des anisotropen Gas- bzw. Nebelflusses zu keinen befriedigenden Ergebnissen führen.

Wie bei der Sprühbeschichtung, kann auch bei der MIST CVD die Schichtdicke prinzipiell durch die Dauer des Schichtauftrages eingestellt werden.

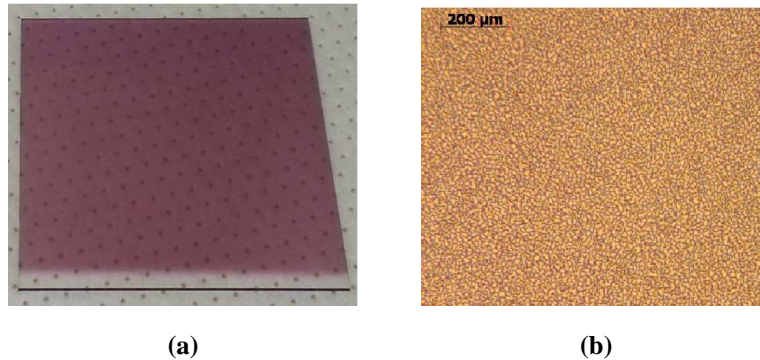


Abbildung 4.7 – Mithilfe der MIST-CVD abgeschiedene elektrochrome Schicht (a) auf einem 5x5 cm Substrat und (b) als Mikroskopbild.

4.4.3 Eignung

Bei der MIST CVD handelt es sich um ein Verfahren der Schichtabscheidung aus einer feuchten Nebelphase. Das Material wird aus gesättigter Lösemittelluft als laminarer Gasfluss auf das Substrat gerichtet. Durch das Heizen des Substrattisches wird erreicht, dass sich das im Aerosolnebel enthaltene elektrochrome Material auf dem Substrat abscheidet und das Lösemittel verdunstet wird. Durch den gerichteten Gasfluss werden jedoch auch große Teile des Materials über den Substratrand hinausgedrückt, was zu erhöhtem Materialverbrauch führt. Während das aus der Schlitzdüse austretende Gas sehr lösemittelhaltig ist, bleibt die Schicht auf dem Substrat prinzipiell durchgehend trocken. Der Schichtauftrag findet daher ähnlich der Sprühbeschichtung statt, allerdings wird allein durch die hohe Temperatur der Heizplatte eine Verdunstung und damit der Auftrag des elektrochromen Materials gewährleistet. Die gewählten Temperaturen müssen natürlich auf das verwendete Lösemittel angepasst werden, liegen aber meist weit über 100 °C.

Wichtige Parameter sind der Gasfluss, die damit zusammenhängende Lösemittelsättigung des austretenden Aerosolnebels, sowie die Temperatur der Heizplatte. Um optimale Abscheidebedingungen herzustellen, ist es beispielsweise wichtig, dass der sich abscheidende Aerosolnebel weder zu schnell noch zu langsam trocknet. Zu langsame Trocknung (d.h. zu niedrige Temperatur oder zu hohe Lösemittelsättigung) kann zur Bildung eines Flüssigkeitsfilmes auf dem Substrat und zum Verfließen desselben führen. Bei zu schneller Trocknung kann es aufgrund der Tischbewegung zur Bildung von Streifenmustern parallel zur Fortbewegungsrichtung kommen. Beide Effekte führen damit zu inhomogenen Schichten.

Die Wahl des Lösemittels ist bei der MIST CVD sehr wichtig. Da die MIST CVD ursprünglich für die Abscheidung von Zinkoxid aus einem Nebel aus einer Lösung von Zinkacetat in Wasser vorgesehen ist [47, 49], muss das optimale Lösemittel bzw. die optimale Lösemittelkombination für eine Abscheidung des elektrochromen Materials untersucht werden. Nicht möglich sind sämtliche

flüchtigen Lösemittel, da es mit diesen nicht realisierbar war einen Aerosolnebel zu generieren, welcher bis zur Schlitzdüse vordringt. Gleichzeitig ist aber auch eine Verwendung der nichtflüchtigen Materialien, z. B. Tetralin, nicht sinnvoll, da dieses bereits im Schlauch wieder als Flüssigkeitsfilm kondensiert. Da die MIST CVD hauptsächlich auf Wasser ausgelegt ist [41, 42, 47], ist es naheliegend ein dem Verdunstungsverhalten von Wasser ähnliches Lösemittel zu verwenden. Die Wahl fiel daher auf Butylacetat, da dieses die gewünschten Eigenschaften am besten erfüllt. Aufgrund seiner mittelmäßigen Eignung als Lösemittel für das ECP (s. Tabelle 4.1) ist es jedoch trotz sehr starker Verdünnung von 0,05 wt% nicht möglich das ECP vollständig zu lösen. Um eine vollständige Lösung des ECP zu erhalten, wird es daher zuerst in einer 1 wt%-Lösung aus Mesitylen angesetzt. Danach wird die Lösung mit Butylacetat verdünnt, so dass sich eine 0,05:4,95:95 wt%-Lösung aus ECP, Mesitylen und Butylacetat ergibt und damit eine für die MIST CVD passende Konzentration [41, 42, 47] aufweist.

Damit war es möglich homogene Schichten, wie beispielsweise die in Abbildung 4.7, abzuscheiden. Trotz Optimierung der Lösemittelkombination kam es jedoch zur Kondensation im Schlauch und teilweise auch an der Spitze der Schlitzdüse. Somit musste der Beschichtungsvorgang bereits vor Erreichen der Zielschichtdicke abgebrochen werden, um zu verhindern, dass die kondensierten Tropfen auf das Substrat auftreffen.

Abbildung 4.8 zeigt den Vergleich von per Sprühbeschichtung und per MIST CVD abgeschiedenen elektrochromen Schichten. Dafür wurden einfache ganzflächige Testzellen hergestellt, um neben dem neutralen gefärbten Zustand auch den transmissiven oxidierten Zustand der Schichten zu überprüfen.

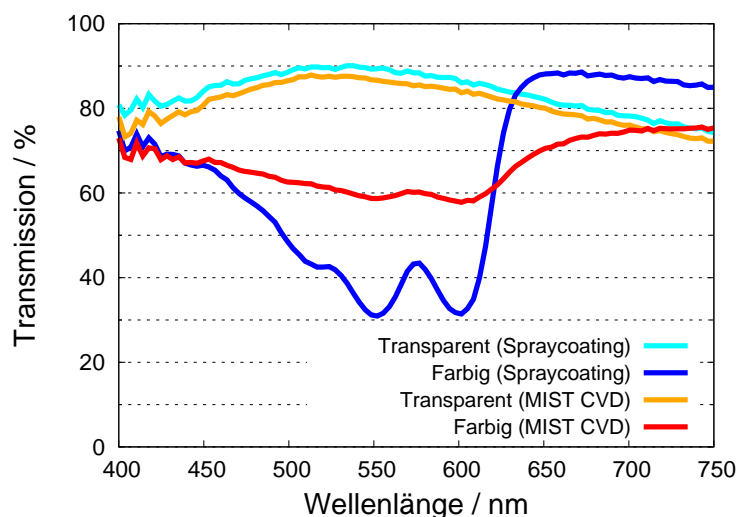


Abbildung 4.8 – Vergleich der Spektren einer ganzflächigen elektrochromen Zelle mit Schichtabscheidung durch Sprühbeschichtung und per MIST CVD jeweils im transparenten (oxidierten) und farbigen (reduzierten) Zustand. Die Referenz der Messungen ist Luft.

Wie zu erkennen ist, sind die erreichbaren Schichtdicken ungenügend um einen ähnlichen Kontrast wie bei der Sprühbeschichtung zu erreichen. Dies liegt hauptsächlich an der Absorption im gefärbten Zustand, die aufgrund der dünnen Schicht keine hohen Werte erreichen kann.

4.4.4 Fazit

Der größte Vorteil der MIST CVD ist die Automatisierung der Beschichtung und den daher entstehenden äußerst homogenen Schichten. Eine Strukturierung kann wie bei der Sprühbeschichtung durch lithographische Verfahren vorgenommen werden. Damit ist die MIST CVD prinzipiell gut geeignet zur Schichtabscheidung des ECP. Wie jedoch Abbildung 4.8 zeigt war es mit den untersuchten Lösemittelkombinationen und Abscheideparameter nicht möglich, die für einen guten Kontrast nötige Schichtdicke herzustellen, da es zur Tropfenbildung während der Abscheidung kam. Ein weiterer Nachteil ist die geringe Geschwindigkeit des Verfahrens der Abscheidung und der hohe Materialverbrauch durch Kondensation im Schlauch und aus der Schlitzdüse ausgeschiedenem Material, das sich nicht auf dem Substrat absetzt.

4.5 Aerosol-Drucker

Als eine Kombination aus Ink-Jet-Druck und Sprühbeschichtung bietet sich das Verfahren des Aerosol-Drucks an. Es handelt sich dabei wie beim Ink-Jet-Druck um ein digitales Druckverfahren bei dem Schichten nach digitaler Vorlage aufgebracht werden.

4.5.1 Funktionsprinzip

Das System ist ähnlich dem des bereits vorhergehend besprochenen Continuous Ink-Jet-Druckers aufgebaut. Es wird also ein kontinuierlicher Tintenstrahl (hier: Aerosolstrahl) erzeugt, der durch eine Blende unterbrochen werden kann, um die digital vorgegebenen Strukturen erzeugen zu können. Ein Aerosol-Drucker besteht meist aus einem beweglichen Druckkopf (4) und einem Drucktisch (7). Tinten im Reservoir (1) des Druckkopfes werden hier normalerweise durch ein Gas oder teilweise auch durch Ultraschall zerstäubt. Anschließend wird das entstandene Aerosol über ein Schlauchsystem zum Druckkopf bzw. dessen Düse gebracht. Da sich das Reservoir hier im Gegensatz zur MIST CVD direkt am oder im Druckkopf befindet sind die Transportwege für das

Aerosol sehr kurz. Über die Druckdüse wird das Aerosol nachfolgend auf die Substratoberfläche aufgebracht. Zum genauen Aufbringen des Aerosols wird im Druckkopf zusätzlich noch ein Schutzgas verwendet, welches das Aerosol einhüllt und damit fokussiert. Somit wird das bei der Sprühbeschichtung typische Auffächern des Strahles verhindert. Das Verfahren kombiniert somit die positiven Aspekte der Sprühbeschichtung, also des Aerosolauftrags und den damit optimierten Trocknungseigenschaften, der guten und optimalen Schichtbildung, sowie des Ink-Jet-Druckens im Bezug auf die direkte Strukturierbarkeit.

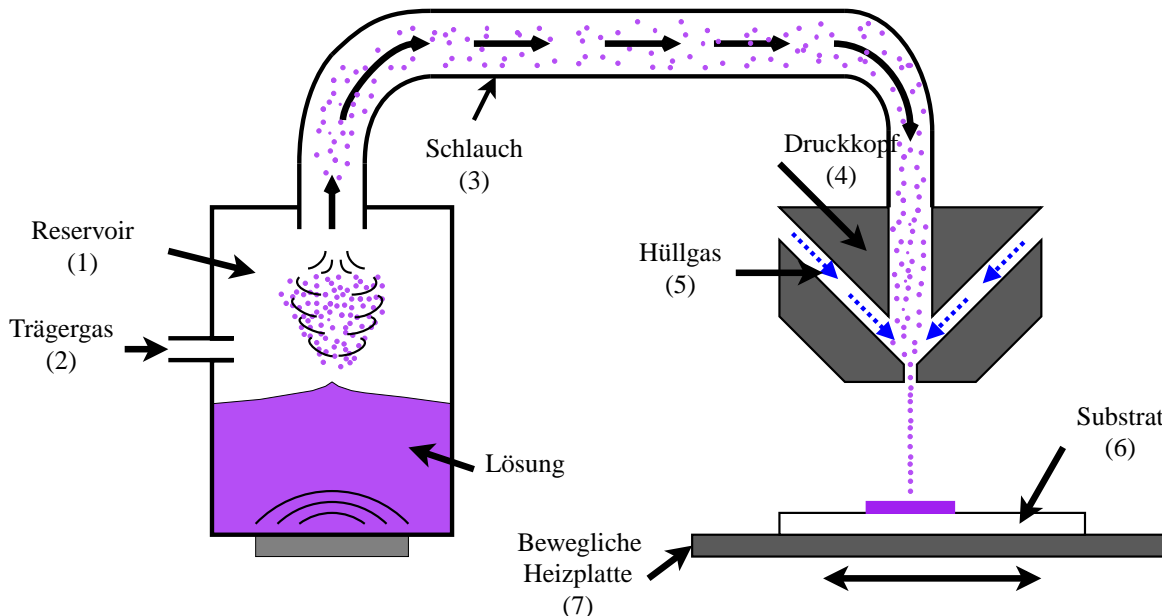


Abbildung 4.9 – Schematische Darstellung eines Aerosol-Druckers

4.5.2 Strukturgröße und Schichtdicke

Aufgrund des gebündelten Strahles ist beim Aerosoldruck prinzipiell eine höhere Auflösung als beim Inkjet möglich. Die im Strahl gebündelten Aersoltropfen besitzen einen äußerst geringen Durchmesser von ca. 1-5 μm womit typischerweise eine minimale Strukturgröße von 10 μm erreicht werden kann [60]. Im Gegensatz zur Sprühbeschichtung kann beim Aerosol-Jet allerdings nicht von einem Trockenbeschichtungsverfahren gesprochen werden, da der geringe Abstand zwischen Substrat und Druckdüse (ca. 1-5 mm) kein Trocknen in der Aufstäubephase erlaubt. Die Schichtmorphologie von abgeschiedenem elektrochromen Material ist jedoch ähnlich wie bereits beim Sprühbeschichtungs- und MIST CVD-Verfahren. Da es sich wie beim Ink-Jet-Druck um ein digitales Druckverfahren handelt, können die gewünschten Strukturen direkt aufgetragen werden. Dadurch sind keine weiteren Schritte zur Strukturierung des elektrochromen Materials nötig. Des Weiteren kann die Schichtdicke durch Wiederholung des Druckes prinzipiell gut eingestellt werden.

4.5.3 Eignung

Durch pneumatische Zerstäubung bietet der Aerosol-Druck neben den bereits genannten Vorteilen die Möglichkeit Tinten in einem breiten Viskositätsbereich (ca. 1-1000 mPa·s) zu verwenden, was einen deutlichen Vorteil gegenüber den anderen Verfahren darstellt. Das eingesetzte Hüllgas (meist N₂), sorgt darüber hinaus dafür, dass die Druckdüse keinen Kontakt zum gedruckten Material hat. Damit bleibt das System sauber und dies erlaubt im Gegensatz zum MIST CVD Verfahren längere Einsatzzeiten [31].

Es ist somit prinzipiell möglich gute Schichten des elektrochromen Materials, wie beispielsweise in Abbildung 4.10 dargestellt, herzustellen.

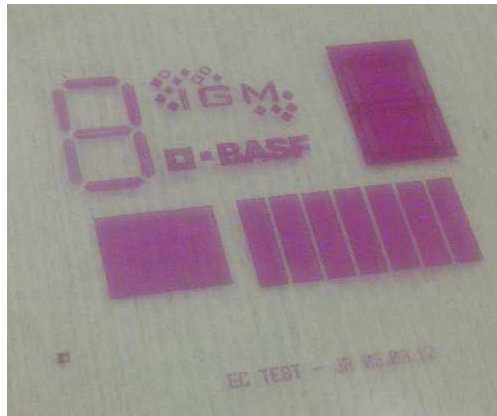


Abbildung 4.10 – Per Aerosol-Jet abgeschiedene elektrochrome Strukturen

Die Wiederholbarkeit der Schichtabscheidung ist jedoch der größte Nachteil des Verfahrens. Die Parameter zum Erreichen eines geeigneten Aerosolstrahles müssen, ähnlich wie beim Tintenstrahldruck, bei jedem Druckvorgang neu eingestellt und angepasst werden. Dies verhindert, geeignete Schichten zuverlässig herzustellen.

4.5.4 Fazit

Während der Aerosol-Druck prinzipiell eine optimale Möglichkeit darstellt das elektrochrome Material abzuschleiden, weil es die positiven Eigenschaften aus Tintenstrahldruck und Sprühbeschichtung kombiniert, führt die schlechte Wiederholbarkeit jedoch dazu, dass es nicht möglich ist eine genügend hohe Zuverlässigkeit des Verfahrens zu erreichen.

4.6 Rakelverfahren

Eine einfache Möglichkeit Schichten aus Lösung aufzubringen ist das Rakelverfahren (auch englisch Bladecoating genannt), bei dem Nassschichten abgeschieden werden. Es können somit entweder ganzflächige oder durch Nutzung von auf dem Substrat vorbereiteten Tintenwannen auch strukturierte Schichten aufgebracht werden.

4.6.1 Funktionsweise

Beim Rakelverfahren kommt als Werkzeug ein Rakel, das entweder aus Metall oder Kunststoff bestehen kann, zum Einsatz. Am Rand eines Substrates wird dazu ein Vorrat an ECP-Lösung aufgebracht. Das Rakel fährt dann von diesem Rand anfangend das Substrat ab und verteilt somit die ECP-Lösung ganzflächig (vgl. Abbildung 4.11 a). Die Nassschichtdicke ergibt sich durch den Abstand zwischen Rakelkante und Substratoberfläche. Wurde das Substrat mit Wannen für die Tinte vorbereitet, kann auch ein strukturierter Materialauftrag erfolgen. Dazu wird der Abstand zwischen Rakel und Substrat minimiert, womit die ECP-Lösung nun in die Wannen hineingerakelt wird (vgl. Abbildung 4.11 b). Optimalerweise geschieht dies ohne dass auf der restlichen Substratfläche Material abgeschieden wird. Die Nassschichtdicke ergibt sich hierbei aus der Höhe der Wannenstruktur. Zur Unterstützung der Trocknung kann der Rakeltisch beheizt werden.

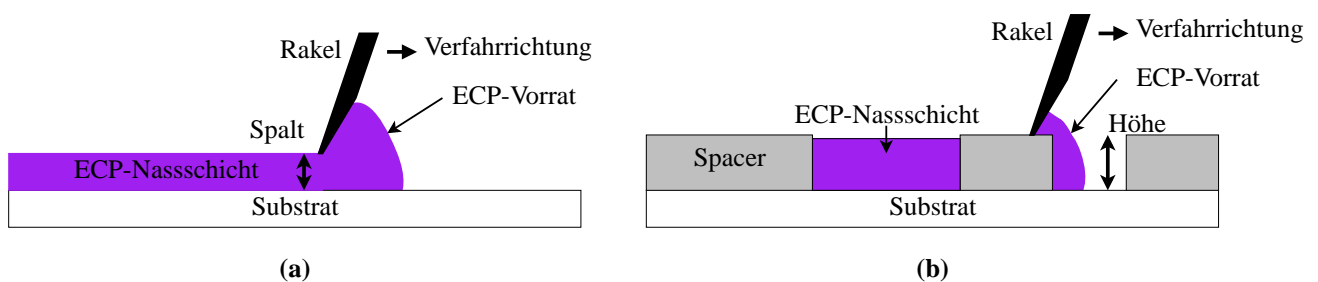


Abbildung 4.11 – Schematische Darstellung des Rakelverfahrens: (a) Ganzflächige und (b) strukturierte Beschichtung. Die Dicke der aufgetragenen Nassschicht wird durch den Spalt zwischen Rakelkante und Substratoberfläche bzw. durch die Höhe der Wannen definiert.

4.6.2 Strukturgröße und Schichtdicke

Die Strukturgröße und -qualität hängt stark von den Oberflächeneffekten der verwendeten Materialien ab. Beispielsweise kann bei lyophober Oberfläche des Wannenbodens bzw. der Wannenseitenfläche die Lösung abgestoßen und ganz oder teilweise aus der Wanne herausgedrückt werden.

Bei den meisten hier verwendeten millimetergroßen Strukturen kommt es jedoch nur zur Verdrängung des Materials von den Seitenwänden und somit zur Ansammlung des Materials in der Mitte der Wannen. Während dies einen Nachteil für die Homogenität der Schicht innerhalb der Wanne darstellt, verhindert die hydrophobe Oberfläche der Wannenstruktur ein Abscheiden der Materiallösung an den Stellen der Wannenstruktur.

Die Schichtdicke hingegen hängt einerseits von der Höhe der Nassschichtdicke und andererseits von der Konzentration des ECPs im Lösemittel ab. Bei festgelegter Wannenhöhe kann die Trockenschichtdicke also anhand der Materialkonzentration einfach eingestellt werden. Durch die Nassbeschichtung ähnelt die Schichtmorphologie eher der des Ink-Jet-Druckes.

4.6.3 Eignung

Ein großes Problem des Rakelverfahrens mit Wannenstrukturen sind die bereits erwähnten Oberflächeneffekte. Sämtliche Flächen, auf denen kein ECP aufgebracht werden soll, sind optimalerweise lyophob und verdrängen damit wie bereits oben beschrieben die Lösung des elektrochromen Materials und stoßen es in die Wannen ab. Diese wiederum sollten das Lösemittel aufnehmen und damit ein lyophiles Verhalten aufweisen. Da die Wannenwände allerdings prozessbedingt aus dem gleichen Material bestehen, wie deren Oberfläche, muss hauptsächlich der Wannenboden lyophile Eigenschaften aufweisen. Die hier verwendete ITO-Elektroden lassen sich, wie bereits beim Tintenstrahldruck betrachtet, gut von der elektrochromen Lösung benetzen.

Für das Rakelverfahren kam eine 3 wt%-Lösung aus ECP und Xylol zum Einsatz. Dadurch ließen sich Schichten herstellen, die die bereits beschriebenen Effekte aufweisen: An den Wannenrändern wurde das Material verdrängt und eine homogene Schichtdicke bildet sich nur in der Mitte der Wannen aus (vgl. Einsatzbild in Abbildung 4.11a). Auf der Wannenfläche wird die ECP-Lösung zwar größtenteils abgestoßen, einige Reste bleiben jedoch auch hier immer vorhanden.

Nachteilig waren außerdem vergrößerte Schaltzeiten im Vergleich zu Testzellen, welche mit dem Sprühbeschichtungsverfahren hergestellt wurden. Aufgrund der glatten Schichtoberfläche (vgl. Abbildung 4.11b) ist die Elektrolytdurchdringung nicht mehr optimal und die Redoxprozesse benötigen mehr Zeit.

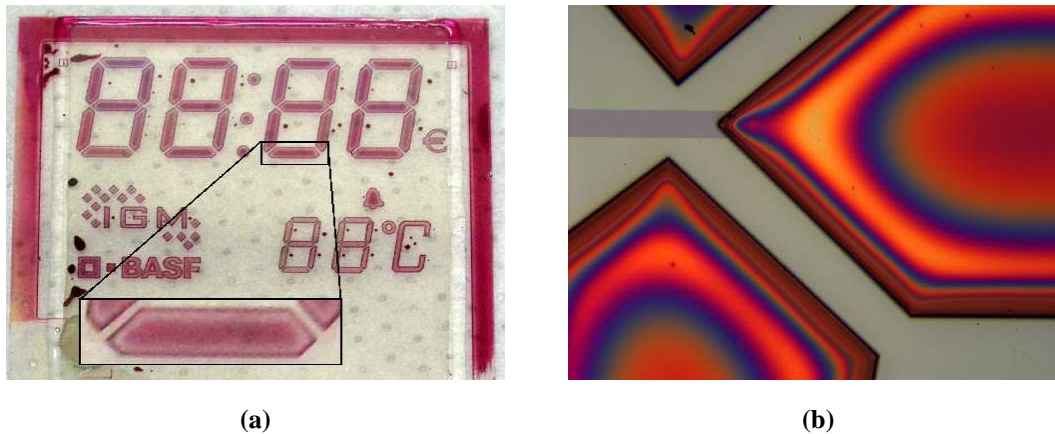


Abbildung 4.12 – (a) Testzelle mit per Rakelverfahren abgeschiedenem ECP und (b) Schichtmorphologie

4.6.4 Fazit

Das Rakelverfahren bietet eine einfache Möglichkeit elektrochrome Schichten herzustellen. Wegen der inhomogenen Schichtausbildung in den Wannern (aufgrund der erwähnten Oberflächeneffekte) lässt sich jedoch keine zufriedenstellend homogene Schicht ausbilden.

4.7 Gegenüberstellung

Abschließend sollen im Folgenden die in diesem Kapitel vorgestellten Abscheidungsverfahren für das elektrochrome Material gegenübergestellt werden. Als Bewertungskriterium dienen dazu die zuvor ausführlich diskutierten Parameter: Strukturierbarkeit, Schichtqualität, Schichtdicke, Wiederholbarkeit und Geschwindigkeit der Abscheidung. Tabelle 4.2 vergleicht diese Eigenschaften und bewertet sie dabei anhand der getätigten Aussagen von sehr gut bis sehr schlecht.

Es ist ersichtlich, dass, obwohl die nachträgliche Strukturierung des Materials einen erhöhten Aufwand verursacht, die positiven Eigenschaften des Sprühbeschichtungsverfahrens überwiegen. Aufgrund der einfachen Schichtabscheidung, der homogenen Schichtqualität und einer guten Strukturierbarkeit wird das Verfahren im Folgenden zum Auftrag der elektrochromen Schicht im Prozess zur Herstellung von elektrochromen Anzeigen (vgl. nächstes Kapitel) eingesetzt.

	Ink-Jet	Sprühbe- schichtung (SM)	Sprühbe- schichtung (LG)	MIST- CVD	Aerosol- Jet	Rakel- verfahren
Strukturierbarkeit	++	o	+	+	++	+
Strukturgröße	++	-	++	++	++	o
Schichtdicke	-	++	++	o	++	+
Schichtqualität	-	+	++	+	++	+
Wiederholbarkeit	o	+	+	++	-	+
Geschwindigkeit	+	+	o	-	+	++
Eignung	o	o	++	-	+	o

Tabelle 4.2 – Gegenüberstellung der Eigenschaften aller beschriebenen Abscheidungsverfahren für das elektrochrome Material. Wertung: ++ sehr gut, + gut, o mittel, - schlecht, – sehr schlecht. Abkürzungen: LG = Lithographisch, SM = Schattenmaske.

5 Prozesse zur Herstellung von segmentierten elektrochromen Anzeigen

Elektrochrome Zellen können in zwei Kategorien eingeordnet werden: Groß- und ganzflächige Zellen, wie beispielsweise schaltbare Fensterscheiben, und Anzeigen, welche Daten oder Bilder darstellen, wie beispielsweise segmentierte Anzeigen oder auch Lichtmodulatoren. Während bei ersteren ein einfacher Zellenbauprozess ausreichend ist, müssen für segmentierte Anzeigen komplexere Zellenbauprozesse entwickelt werden, die auf die speziellen Bedingungen und Bedürfnisse der elektrochemischen Zellen eingehen.

Neben den niedrigen Ansteuerspannungen und dem geringen Energiebedarf von elektrochromen Anzeigen ist ein weiterer Anreiz die kostengünstige Herstellung durch Druck- oder druckähnliche Prozesse, wie sie bereits im vorherigen Kapitel diskutiert wurden. Außerdem machen die genannten Eigenschaften eine direkte Integration der Anzeigen beispielsweise mit organischer Elektronik möglich [27, 81]. Dieser Gesichtspunkt spielt auch beim vollständigen Zell- bzw. Anzeigenprozess eine äußerst wichtige Rolle. Die Prozesse sollen dabei so ausgelegt werden, dass eine Integration mit organischen Schaltungen ohne Probleme möglich ist. Dazu wird eine strikte Trennung zwischen elektrochemischer Zelle, hierbei vor allem dem Elektrolyt, und darunterliegenden Schichten angestrebt. Weiterhin sollen die verwendeten Prozessschritte möglichst einfache Verfahren zur Aufbringung und Strukturierung verwenden, um kostengünstige Anzeigen herstellen zu können.

Im Folgenden soll daher zuerst der traditionelle Zellbauprozess vorgestellt werden. Dieser bildet den Ausgangspunkt für die Überarbeitung und Anpassung hinsichtlich der oben genannten Forderungen. Darauf aufbauend sollen die technologischen und technischen Einschränkungen untersucht und diskutiert, sowie ein optimierter Prozess für die Herstellung von segmentierten elektrochromen Anzeigen aufgezeigt werden. Großes Augenmerk wird dabei auf die Herausforderungen gelegt, die zur Herstellung von segmentierten elektrochromen Anzeigen bewältigt werden müssen.

5.1 Traditioneller Zellenbauprozess

5.1.1 Ablauf

Beim traditionellen, für die meisten fensterähnlichen elektrochromen Zellen verwendeten Zellenbauprozess, wird ähnlich dem Bau einer Flüssigkristallanzeige (LCD) bzw. -zelle vorgegangen. Abbildung 5.1 zeigt die prinzipielle Vorgehensweise für den Zellenbau.

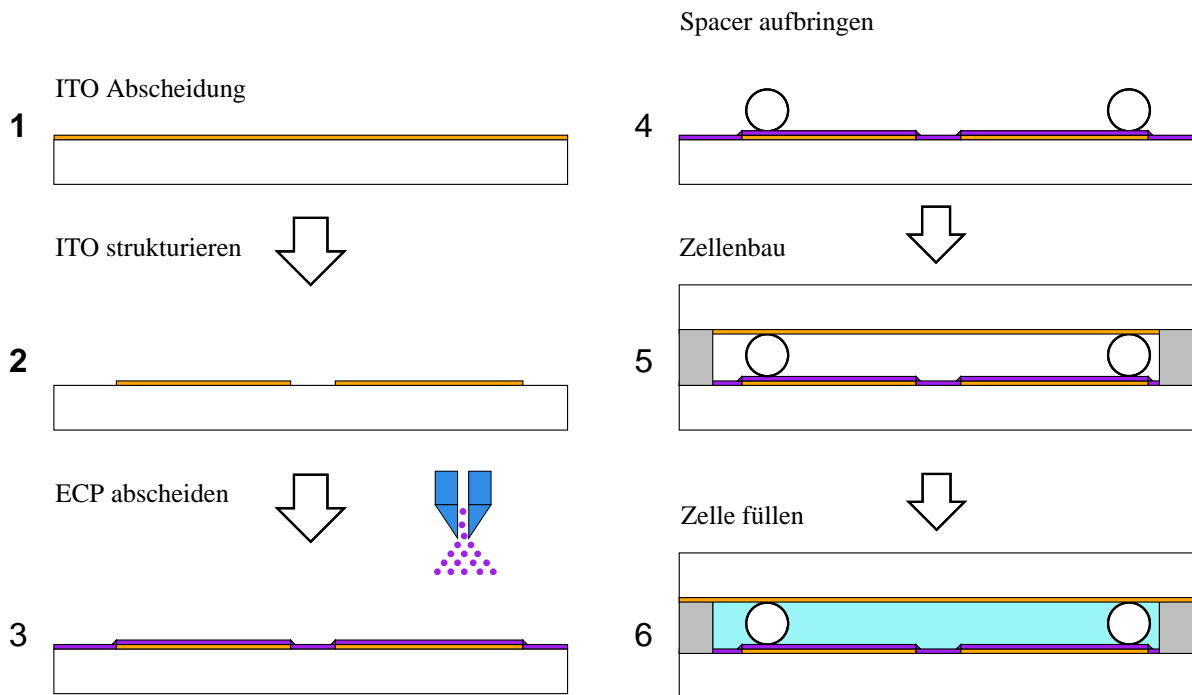


Abbildung 5.1 – Schematische Darstellung des traditionellen Zellenbauprozesses für strukturierte elektrochrome Anzeigen. Strukturgrößen sind nicht maßstabsgetreu. Eine genaue Beschreibung findet sich im Text.

Auf ein Glassubstrat, die Backplane, wird eine Schicht aus leitfähigem Material aufgebracht (1). Es handelt sich hierbei um Indiumzinnoxid (vgl. Abschnitt 3.1.1), welches per Kathodenzerstäubung abgeschieden wird. Für ganzflächige Zellen bleibt das Elektrodenmaterial unstrukturiert während es für segmentierte Anzeigen lithographisch strukturiert wird (2). Im nächsten Schritt wird das elektrochrome Material abgeschieden (3). Dies kann prinzipiell durch eines der in Kapitel 4 vorgestellten Verfahren geschehen. Aufgrund der dortigen Wahl des Spraycoatingverfahrens soll im Folgenden jedoch von diesem ausgegangen werden. Nun werden Abstandshalter (z.B. kugelförmig wie bei Flüssigkristallanzeigen) auf die Backplane aufgebracht (4). Diese können alternativ auch in den zur Verkapselung im nächsten Schritt verwendeten Klebstoff eingebracht werden, was für kleine Zellen ausreichend ist um eine konstante Zelldicke zu gewährleisten. Aufgrund der geringen Größe der hergestellten Zellen von max. $5 \times 5 \text{ cm}^2$ bietet sich diese Vorgehensweise an. Zu Testzwecken kann als Versiegelung außerdem geeignetes doppelseitiges Klebeband verwendet

werden, welches gleichzeitig als Abstandshalter fungiert. Als Zelldicken werden Werte zwischen 15 und 100 μm verwendet. In Schritt (5) wird nun die Frontplane, bestehend aus einem mit ITO (und MCCP) beschichtetem Glas- oder Foliensubstrat auf die Backplane aufgebracht. Dabei werden Front- und Backplane miteinander verklebt. Im letzten Schritt wird die Zelle mit Elektrolyt gefüllt (6). Dazu sind Öffnungen im Kleberahmen vorgesehen, durch welche das Elektrolyt durch kapillares Füllen in die Zelle eingebracht werden kann. Das Elektrolyt, welches an eine Füllöffnung gegeben wird, fließt allein durch die auftretende Kapillarwirkung in den Zellzwischenraum und füllt somit die Zelle. Eine alternative Möglichkeit besteht darin, die Zellen durch ein One-Drop-Fill-Verfahren zu füllen. Dies ist bei Nutzung eines Polymerelektrolytes, dessen Fließeigenschaften unzureichend sind, allerdings nicht ohne Lufteinschluss möglich. Vakuumbasiertes Füllen, wie es bei Flüssigkristallzellen angewandt wird, ist ebenso wenig möglich, da das Lösemittel (Propylencarbonat) aus dem Elektrolyt verdunstet und nur eine Polymermasse übrig bleibt. Nach Abschließen des Füllvorgangs werden auch die Öffnungen mit Klebstoff versiegelt.

5.1.2 Analyse

Abbildung 5.2a zeigt eine mit diesem Prozess hergestellte Testzelle im reduzierten (links) und oxidierten (rechts) Zustand der Teststrukturen (Siebensegment, Logos, Rechteck). Obwohl das ECP im Grundzustand magentafarben ist und auf die komplette Zellfläche aufgebracht wird, befindet sich diese hier durchgängig im oxidierten Zustand. Dies wird ermöglicht durch eine erhöhte Leitfähigkeit des elektrochromen Polymers im oxidierten Zustand (vgl. PEDOT), womit das ECP selbst als Elektronenleiter dient und somit über die Grenzen der strukturierten ITO-Schicht eine leitfähige Verbindung und somit ein Oxidieren ermöglicht.

Abbildung 5.3 verdeutlicht diesen Vorgang. Zu Beginn sind die Zellen ganzflächig magentafarben (a). Beim Anlegen einer positiven Spannung an ein oder mehrere Elemente der Backplane wird das ECP direkt oberhalb der Elektrode sofort oxidiert. Durch die leitfähige Verbindung der oxidierten Schicht wird nun allerdings auch die horizontal anschließende ECP-Schicht mitoxidiert, die von keiner Elektrode gesteuert werden kann (b). Dieser Vorgang geht deutlich langsamer vonstatten, allerdings lässt sich so langsam (meist ca. 1-2 min für die komplette in Abbildung 5.2 gezeigte Zelle) die komplette elektrochrome Schicht in den transparenten Zustand schalten (c).

Der Vorteil eines Aufbaus nach diesem Schema ist die äußerst homogene transparente Schicht, welche dadurch zustande kommt, dass das ECP ganzflächig aufgebracht wird und somit keine Übergänge zwischen Segmenten und benachbarten Flächen sichtbar sind. Damit kann es zu keinen



Abbildung 5.2 – Elektrochrome Siebensegmentanzeige auf Basis des traditionellen Zellbauprozesses. Die Testzelle besteht in (a) aus strukturierten ITO-Elektroden, einer ganzflächigen per Spraycoating aufgetragenen Schicht des elektrochromen Materials und wurde mit Klebeband versiegelt. Links ist der reduzierte Zustand und rechts der oxidierte Zustand der Teststrukturen (Siebensegment, Logos, Rechteck) sichtbar. Die Anzeige in (b) besitzt sowohl eine strukturierte ITO-Elektrode als auch eine strukturierte ECP-Schicht, verwendet Kugelspacern als Abstandshalter und wurde mit Klebstoff versiegelt. Die Siebensegmente für eine zwei sind reduziert, alle anderen Elemente (leicht gräulich) sind oxidiert und damit transparent.

Farbunterschieden bzw. Kanten zwischen Anzeigeelement und Umgebung kommen, wie es bei zusätzlich strukturierter ECP-Schicht vorkommt (vgl. Abbildung 5.2b).

Allerdings ergeben sich bei einer so aufgebauten segmentierten Anzeige auch Nachteile. Der Effekt der ein ganzflächiges Umschalten mit einer einzelnen strukturierten Elektrode ermöglicht, verursacht jedoch auch einen negativen Effekt: Ist die Zelle komplett transparent geschaltet und soll ein einzelnes Segment in den farbigen Zustand schalten (vgl. Abbildung 5.3d), wird dieses aufgrund der leitfähigen Umgebung Farbe ausbluten, d.h. auch die den Elektroden horizontal benachbarten Bereiche der ECP-Schicht werden durch die anfängliche Leitfähigkeit im oxidierten Zustand reduziert. Damit wird auch die nähere Umgebung farbig und die Segmente erscheinen dadurch verschwommen (vgl. Abbildung 5.3e). Dieser Effekt ist aufgrund der deutlich erniedrigten Leitfähigkeit des Polymers im reduzierten Zustand jedoch deutlich langsamer als im umgekehrten Fall. Weiteres Färben der Umgebung geschieht aufgrund von Ausgleichsvorgängen zwischen oxidierten und reduzierten Teilen der Polymerschicht. Dabei ist es irrelevant, ob eine Spannung weiter angelegt oder entfernt wird. Die reduzierten Stellen des Polymers (z. B. ECP-Schicht oberhalb der ITO-Elektroden) geben nun weiter Elektronen an die oxidierten Stellen ab, womit sich langsam ein magentafarbener Schleier in deren Umgebung ergibt (vgl. Abbildung 5.2a). Dieser Vorgang setzt sich solange und soweit fort, bis ein Gleichgewicht eingetreten ist und sich der Oxidations- bzw. Reduktionsgrad der ECP-Schicht angepasst hat. Dadurch verliert das soeben geschaltete Segment über die Zeit an Farbe, während die Umgebung diese (bzw. genauer die Elektronen) solange aufnimmt (vgl. Abbildung 5.3f) bis überall die gleiche Färbung erreicht wird.

Dieser Effekt zeigt, dass es unabdingbar ist die elektrochrome Schicht zu strukturieren. Dadurch werden sämtliche Ausgleichsvorgänge effektiv verhindert. Abbildung 5.2b zeigt eine Testzelle mit

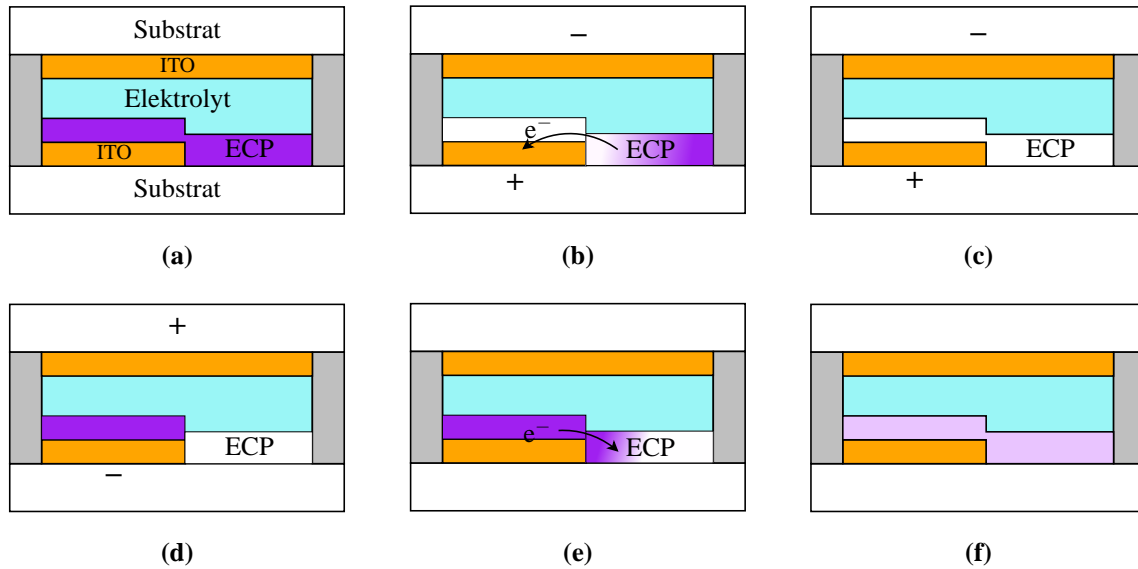


Abbildung 5.3 – Schematische Darstellung des Umschaltens einer ganzflächigen ECP-Schicht ohne direkte Elektrode. (a-c) Umschalten der gesamten ECP-Schicht durch einzelne Elektrode und (d-e) Ausbluten beim Farbschalten eines Segmentes bei vorher transparenter ECP-Schicht. Strukturgrößen sind nicht maßstabsgetreu.

nun strukturierter ECP-Schicht. Wie leicht zu erkennen ist, sind die transparent geschalteten Segmente als leicht grülicher Farbton sichtbar. Da die Umgebung der Segmente nun kein oxidiertes ECP mehr enthält, sind die Übergänge zwischen Segment und Umgebung deutlich wahrnehmbar. Dies ist in der Tatsache begründet, dass das ECP im oxidierten Zustand nicht vollständig transparent ist und noch eine geringe Absorption aufweist (vgl. Abbildung 4.8), die umgebenden Bereich allerdings nicht.

Während eine solche Zelle kein Ausbluten des farbigen Zustands mehr aufweist, kommt es allerdings zum Übersprechen einzelner Segmente untereinander. Dieser Effekt soll anhand von Abbildung 5.4 genauer erklärt werden.

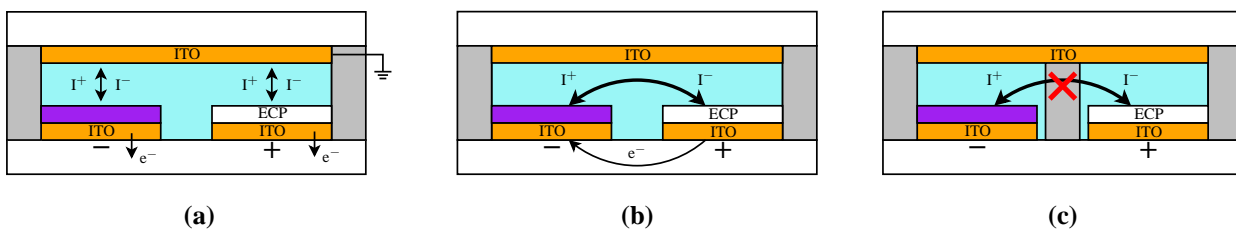


Abbildung 5.4 – Schematische Darstellung des Übersprecherhaltens von benachbarten Segmenten einer strukturierter elektrochromen Zelle. (a) Regulärer Betrieb: Spannung an Gegenelektrode und an den Segmenten. (b) Geschlossener Stromkreis durch den Ionenstrom (I^+ und I^-) im Elektrolyt von rechter zu linker Elektrode. (c) Unterbrechung des Ionenflusses und des Übersprechens durch eine Ionensperre. Strukturgrößen sind nicht maßstabsgetreu.

Im regulären Betrieb (vgl. Abbildung 5.4a) wird davon ausgegangen, dass ein Stromfluss nur in vertikaler Richtung erfolgt. Eine Spannungsquelle stellt Elektronen zur Verfügung (Reduktion)

oder nimmt sie auf (Oxidation). Der Stromkreis zur Gegenelektrode schließt sich durch den Ionenstrom im Elektrolyten (I^+ und I^-). Liegt nun beispielsweise an der Gegenelektrode (Frontplane) keine Spannung an und wird aber gleichzeitig an zwei unterschiedlichen Segmenten je eine positive und eine negative Spannung angelegt (entsprechend den Redoxpotenzialen), färben diese sich (vgl. Abbildung 5.4b). Der elektrische Stromkreis schließt sich hier in der Ebene, anstatt wie bisher vertikal. Da die Elektronen über die entsprechenden Spannungsquellen ab- oder zufließen können findet der Ionentransport (I^+ und I^-) im Elektrolyt nun horizontal zwischen benachbarten ECP-Schichten statt. Dadurch beeinflussen sich die einzelnen Segmente also gegenseitig. Dies geschieht auch im regulären Betrieb, wenn auch nicht mit derselben Ausprägung, da die vertikale Distanz einige wenige Mikrometer ($<100 \mu\text{m}$), die horizontale allerdings mehrere Millimeter beträgt. Eine Möglichkeit das horizontale Übersprechen zu verhindern ist eine Ionenbarriere einzuführen, wie sie beispielhaft in Abbildung 5.4c eingezeichnet ist. Eine mögliche technologische Umsetzung soll später im Abschnitt über den optimierten Prozess besprochen werden.

5.1.3 Fazit

Neben den genannten Nachteilen bezüglich des Ausblutens und Übersprechens ist der traditionelle Zellbauprozess sehr aufwendig und bietet beispielsweise gegenüber dem Zellprozess von Flüssigkristallanzeigen keine Vorteile. Zellen müssen weiter umständlich gebaut und gefüllt werden. Anstelle dessen würde die Nutzung eines Druck- oder Rolle-zu-Rolle-Prozesses eine einfachere Herstellungsmöglichkeit, vor allem im Hinblick auf die Integration von (organischen) Schaltungen, bieten. Der Augenmerk muss daher nicht nur auf die Eliminierung der angesprochenen parasitären Effekte gelegt werden, sondern auch auf eine kostengünstige und einfache Prozessierbarkeit sowie Integrierbarkeit mit (organischer) Schaltungstechnik. Diese Aspekte sollen im folgenden Abschnitt genauer untersucht werden.

5.2 Optimierter Prozess

Um die Defizite des klassischen Zellenbau- und -füllprozesses zu adressieren, muss also eine alternative Vorgehensweise gewählt werden. Dazu soll ein Prozess vorgestellt werden, welcher einerseits die parasitären Effekte eliminiert und zum anderen durch einfache Herstellungsverfahren eine prinzipiell kostengünstige Prozessierung ermöglicht.

5.2.1 Ablauf

5.2.1.1 Backplane

Abbildung 5.5 zeigt den prinzipiellen Ablauf der Herstellung der Backplane mit optimiertem Prozess. Zu Beginn wird auf ein Glassubstrat durch Kathodenzerstäubung das Elektrodenmaterial ITO aufgebracht und nachfolgend lithographisch strukturiert (1).

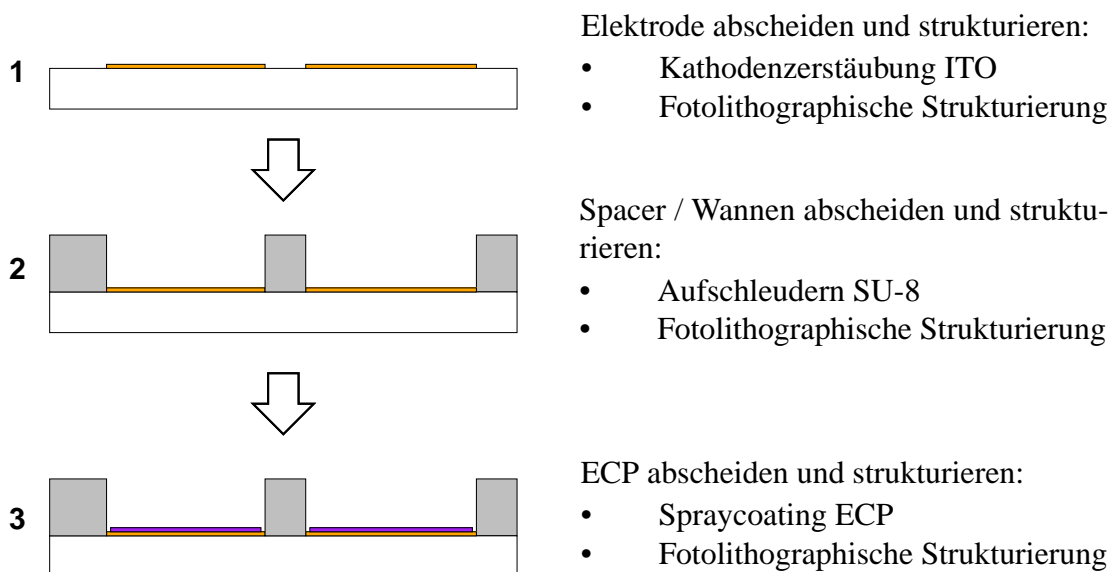


Abbildung 5.5 – Schematische Darstellung des optimierten Prozesses für die Backplane von strukturierten elektrochromen Anzeigen. Strukturgrößen sind nicht maßstabsgetreu. Eine genaue Beschreibung findet sich im Text.

Im nächsten Schritt (2) wird vor dem Abscheiden des elektrochromen Materials eine Schicht aus dem negativen Fotolack SU-8 2010 bzw. SU-8 2030 auf Epoxidbasis aufgebracht. Der Fotolack wurde hauptsächlich für mikromechanische und mikroelektronische Anwendungen entwickelt. Er besitzt ein sehr großes Aspektverhältnis, kann also sehr hohe Strukturen ($0.5\text{--}200\ \mu\text{m}$ je nach Viskosität) bei gleichzeitig geringen lateralen Abmessungen ausbilden. Zusätzlich dazu ist das Material chemisch und thermisch äußerst stabil und besitzt eine sehr hohe Transparenz im optischen Bereich [51]. SU-8 wird durch Rotationsbeschichtung aufgebracht und lithographisch strukturiert. Die eingesetzten Viskositäten (SU-8 2010 bzw. 2030) und Parameter der Rotationsbeschichtung liefern Schichtdicken von $15\ \mu\text{m}$ bzw. $50\ \mu\text{m}$. SU-8 vernetzt bereits durch die Bestrahlung mit UV-Licht (negativer Fotolack) und ist ab diesem Zeitpunkt höchst stabil. Zusätzlich wird der Lack danach durch einen Temperschnitt bei $200\ ^\circ\text{C}$ ausgehärtet. Die SU-8 Schicht erfüllt dabei mehrere Aufgaben auf einmal. Aufgrund der durch das Rotationsbeschichtungsverfahren bei SU-8 sich einstellenden homogenen Schichtdicke dient es zum einen als Abstandshalter zwischen Back- und Frontplane. Durch die chemische Stabilität ist es außerdem hervorragend dazu geeignet, die einzelnen Segmente der elektrochromen Anzeige zu verkapseln. Dazu werden, wie in Abbildung 5.5 und

Abbildung 5.6 angedeutet, Wannenstrukturen erstellt, in welche später das Elektrolyt eingefüllt werden soll. Diese Wannen werden schließlich durch das Aufbringen der Frontplane geschlossen, so dass sich für jedes Segment eine individuelle elektrochemische Zelle ergibt. Dies verhindert auch die im vorherigen Abschnitt angesprochenen Probleme des Übersprechens zwischen einzelnen Segmenten, in dem es laterale Ionenwanderung unterdrückt. Zuletzt passiviert das SU-8 außerdem die ITO-Zuleitungen zu den Segmenten (vgl. Abbildung 5.6) und verhindert damit eine elektrochemische Degradation der Elektrodenstrukturen bzw. deren Zuleitungen.

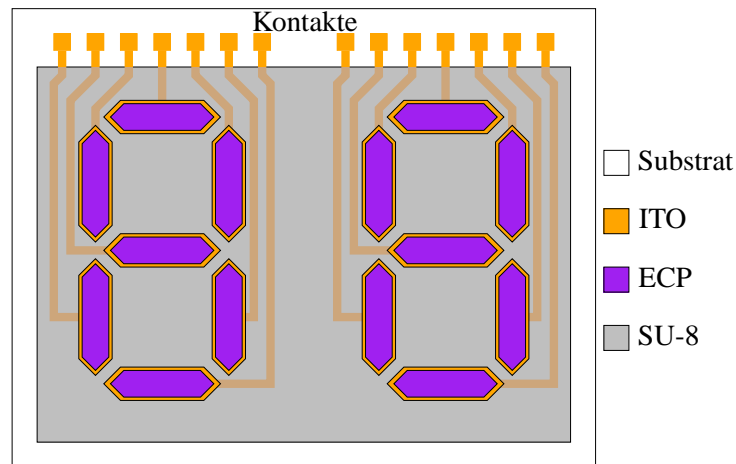


Abbildung 5.6 – Aufsicht auf zwei elektrochrome Siebensegmente auf der Backplane (schematischer Ausschnitt). Das SU-8 verdeckt die ITO-Leiterbahnen (orange-transparent) zu den Kontakten und bildet Wannenstrukturen an den einzelnen Segmenten aus.

Im nächsten Schritt (3 in Abbildung 5.5) wird das elektrochrome Material mit einer Trockenschichtdicke von ca. 200-250 nm aufgebracht. Dies hat sich in Untersuchungen als optimale Schichtdicke für höchsten Kontrast herausgestellt [55], bietet also einen Kompromiss zwischen hoher Absorption im gefärbten jedoch noch hoher Transparenz im ungefärbten Zustand. Aufgrund der Wahl des Sprühbeschichtungsverfahrens in Kapitel 4 kommt es hierbei zu erhöhten Toleranzen bei der Schichtdicke. Das abgeschiedene elektrochrome Material muss nachträglich strukturiert werden. Zu diesem Zweck ist es notwendig ein geeignetes Verfahren zu finden: Bei Verwendung von Standardlithographie, also dem Beschichten des abgeschiedenen ECP-Materials mit Fotolack, kommt es allerdings zum teilweisen, unkontrollierten Abtrag des aufgesprühten ECPs durch die nachfolgenden nasschemischen Schritte (z. B. Entwickeln). Daher wird ein Lift-Off-Verfahren zur Strukturierung eingesetzt. Abbildung 5.7 zeigt die prinzipielle Vorgehensweise.

Dabei wird ein negativer Fotolack bereits vor Auftrag des ECPs aufgebracht (2 in Abbildung 5.7). Aufgrund der Höhe der SU-8 Schicht (15 μm bzw. 50 μm) ist ein Aufschleudern des Fotolacks nicht möglich, da dieser aufgrund der SU-8 Struktur nicht gleichmäßig verteilt wird. Daher wurde zur Abscheidung des Fotolacks auch ein Sprühverfahren eingesetzt. Der verwendete negative Fotoresist (ma-N 1420 von micro resist technology) besitzt eine für das Aufsprühen bereits geeignete Viskosität von 29 mPas [50] und konnte somit ohne zusätzliche Maßnahmen verwendet

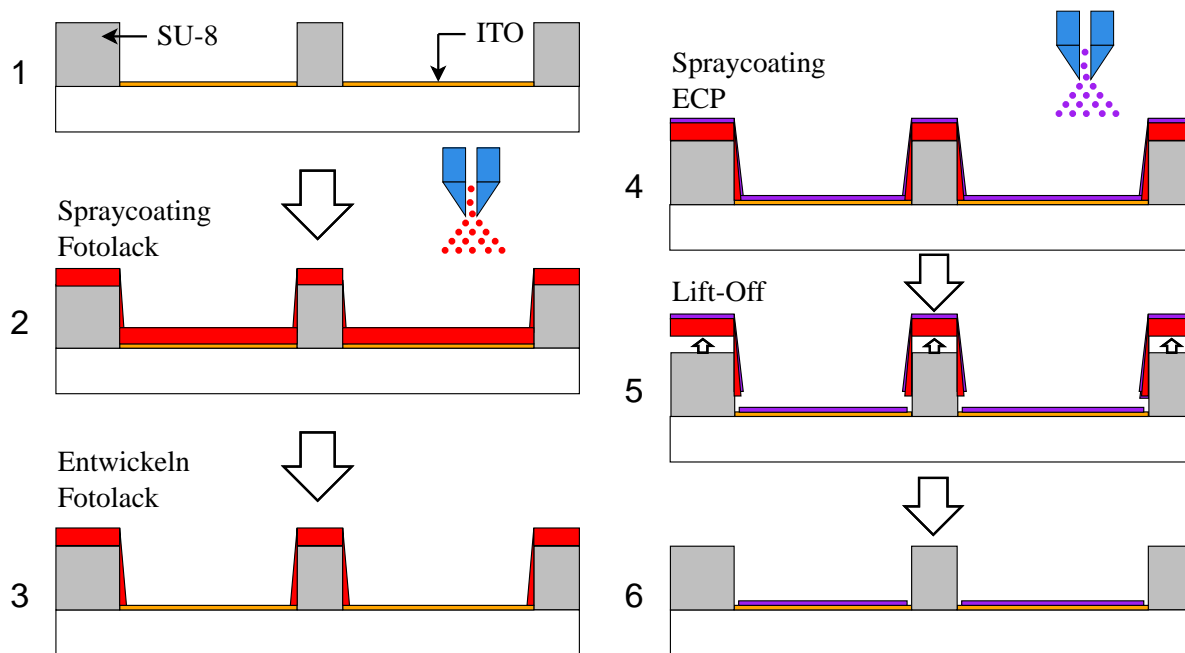


Abbildung 5.7 – Schematische Darstellung des Prozessablaufes beim Lift-Off-Verfahren für das elektrochrome Material: Spraycoating des negativen Fotolacks (2) auf das ursprüngliche Substrat (1). Danach Entwickeln des Fotolacks (3) und Spraycoating des ECPs (4). Lift-Off des vorstrukturierten Fotolacks (5) liefert das Substrat mit strukturiertem ECP (6). Strukturgrößen sind nicht maßstabsgetreu.

werden. Als Parameter werden diejenigen vom Sprühvorgang des ECPs übernommen (Abstand >10 cm und Druck 1-2 bar). Durch das Aufsprühen von ca. 1,5 ml des Fotolacks ergibt sich eine Schicht von ca. $10\ \mu\text{m}$. Um eine optimale Schichtbildung zu ermöglichen muss allerdings die Oberflächenenergie zuvor durch zweiminütiges Zerstäubungsätzen angepasst werden. Wird dieser Schritt nicht durchgeführt, kommt es beim Sprühen des Fotolacks aufgrund der verwendeten nichtflüchtigen Lösemittel (Anisol und Propylenglycolmonomethyletheracetat) zu einem Nassauftrag, welcher durch unzureichende Benetzung zu einer nicht geschlossenen Fotolackschicht führt. Aufgrund der deutlich dickeren Schichtdicke gegenüber Rotationsbeschichtung ($2\ \mu\text{m}$), ergeben sich im nächsten Schritt (3) erhöhte Entwicklungszeiten von 3-4 min. Der Vorteil eines negativen Fotolacks beim Lift-Off-Prozess ist die Tatsache, dass durch das Entwickeln ein Unterschnitt an den Seiten entsteht. Dadurch ist es einem Lösemittel später einfach möglich die Fotolackschicht anzugreifen und abzulösen. Vor dem Entwickeln werden die Stellen, an denen das ECP später entfernt werden soll mit UV-Licht bestrahlt. Hier vernetzt der Fotolack und beim Entwickeln werden nur die nicht bestrahlten Stellen entfernt. Im nächsten Schritt wird nun das elektrochrome Material durch Aufsprühen (vgl. Kapitel 4) abgeschieden (4). Die so gewonnene Schichtkombination wird in ein Aceton-Ultraschallbad gegeben, wodurch innerhalb von 10 s die Lackschicht abgelöst und das überflüssige ECP zusammen mit dem Fotolack abgelöst wird (Lift-Off, Schritt 5). Als Resultat (6) ergibt sich somit die Backplane mit SU-8-Wannen und strukturiertem elektrochromem Material (vgl. auch Abbildung 5.6 für eine Aufsicht).

Ein weiterer möglicher Ansatz ist das Aufbringen der SU-8 Schicht nach dem Strukturieren der elektrochromen Schicht. Dadurch könnte die Lackschicht wie gewohnt durch Rotationsbeschichtung aufgebracht werden. Durch die Prozessierung der SU-8 Schicht nach der ECP-Schicht ergeben sich hier, wie bereits bei der Strukturierung mit Fotolack auf dem ECP, Schichtabtragungen, die zu einer Verminderung des Kontrastes führen.

Um die Anzeigen fertigzustellen, muss nun die Frontplane prozessiert und mit der fertiggestellten Backplane verbaut werden. Die Vorgehensweise wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

5.2.2 Frontplane

Die Prozessabfolge für die Frontplane wird in Abbildung 5.8 gezeigt. Als Grundsubstrat dient eine 200 μm dicke Polyethersulfon-Folie (PES-Folie) auf der bereits eine 70 nm dicke Schicht ITO aufgebracht ist. Die Gegenelektrode wird ähnlich wie bei segmentierten LCDs nicht strukturiert, da diese immer auf Referenzpotenzial liegt.

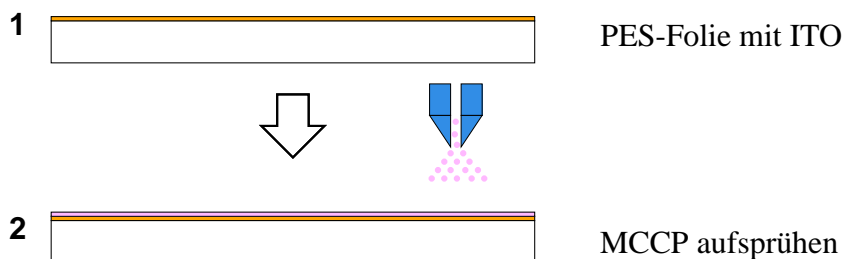


Abbildung 5.8 – Schematische Darstellung des optimierten Prozesses für die Frontplane von strukturierten elektrochromen Anzeigen. Strukturgrößen sind nicht maßstabsgetreu. Eine genaue Beschreibung findet sich im Text.

Im nächsten Schritt wird das Polymer der Gegenelektrode aufgebracht. Dieses erfolgt analog zum ECP, wird also aus einer Toluollösung (hier 1 wt%) aufgesprüht. Auch das Polymer wird nicht strukturiert. Dadurch wird zum einen eine höhere Ladungsmenge für das ECP der Arbeitselektrode zur Verfügung gestellt und zum anderen erhöht sich dadurch die Lebensdauer der hergestellten Anzeigen gegenüber dem Fall einer Strukturierung der MCCP-Schicht. Für eine optimale Ladungsbalance zwischen Front- und Backplane werden Schichtdicken ab 400-500 nm benötigt (vgl. Abschnitt 6.2.2).

Wie bereits in Kapitel 3 angesprochen, ist es beim MCCP nötig, dass sich die Schicht vor dem Zusammenbau im oxidierten Zustand befindet. Im neutralen Fall befindet sich das MCCP wie das ECP im reduzierten Zustand. Um somit ein Schalten der Zelle nach dem Zusammenbau ermöglichen zu können, muss die MCCP Schicht zuvor oxidiert werden. Würde dies nicht geschehen,

könnte die MCCP-Schicht beim Oxidieren der ECP-Schicht keine Ladungen zur Verfügung stellen, da sich diese bereits im vollständig reduzierten Zustand befindet. Ladungen könnten erst durch erhöhte Spannungen, also durch Überoxidation bereitgestellt werden. Dies wiederum führt allerdings zur Degradation des Materials und muss verhindert werden.

Die Voroxidation wird in einer Elektrolytlösung (Flüssigelektrolyt mit $0.5 \text{ mol/l LiCF}_3\text{SO}_3$ in Propylencarbonat) mit Gold als Gegenelektrode durchgeführt. Um den optimalen Oxidationspunkt zu finden, wurde zuerst eine 3-Elektroden-Cyclovoltammetrie (vgl. Abschnitt 2.1.4.1) durchgeführt. Dazu wurde die Oxidationsspannung von MCCP gegenüber Gold extrahiert und gleichzeitig über eine Platinreferenzelektrode kontrolliert, dass keine Überoxidation stattfindet. Das MCCP wird, wie in Abbildung 5.9 dargestellt, in die Elektrolytlösung getaucht. Danach wird mehrmals abwechselnd eine Spannung von $\pm 0.75 \text{ V}$ zwischen der MCCP- und der Goldelektrode angelegt. Dies ist nötig, um ein Einfahren des Redoxprozesses zu erreichen, da dieser bei den ersten Schaltvorgängen kein vollständiges Umschalten zwischen reduziertem und oxidiertem Zustand ermöglicht. Am Ende des Einfahrvorganges wird die MCCP-Schicht für 30 s mit $+0.75 \text{ V}$ oxidiert, so dass diese komplett oxidiert ist. Ist der Vorgang abgeschlossen weist die MCCP-Schicht eine leicht pinke Färbung auf.

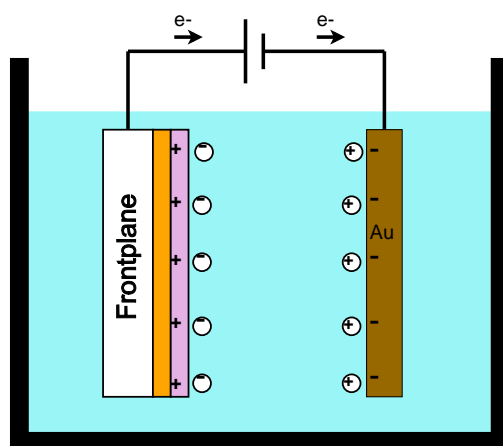


Abbildung 5.9 – Schematische Darstellung der Voroxidation für die Frontplane der elektrochromen Anzeigen. Dabei wird die Frontplane in eine Elektrolytlösung getaucht und mit Gold als Gegenelektrode (vor-) oxidiert. Strukturgrößen sind nicht maßstabsgetreu.

5.2.3 Zusammenbau

Nach Fertigstellung der Back- und Frontplanesubstrate müssen diese zusammgebaut und mit Elektrolyt befüllt werden. Durch die Abgrenzung der einzelnen Segmente der Backplane mit SU-8-Wannen, ist ein nachträgliches Einfüllen des Elektrolyts allerdings nicht möglich. Daher muss ein Verfahren verwendet werden, das die individuellen Segmentwannen bereits vor bzw. während des Zusammenbaus mit Elektrolyt befüllt.

Eine untersuchte Möglichkeit hierzu ist das Rakelverfahren, welches auch schon für das elektrochrome Material in Betracht gezogen wurde (vgl. 4.6). Hierbei kann entweder die SU-8-Schicht als Abstandhalter zwischen Wannensboden und Rakelkante verwendet werden (vgl. auch Abbildung 4.11b) oder das Rakel wird in einem definierten Abstand über die SU-8-Schicht gezogen, womit ein Elektrolytfilm auf der SU-8-Schicht entsteht. Im ersten Fall, in welchem das Rakel mit leichtem Druck gegen die SU-8-Schicht über das Substrat gezogen wird, ergeben sich allerdings nur teilweise gefüllte Wannens. Auch durch Vorbehandlung der Oberfläche bzw. SU-8-Schicht per Zerstäubungsätzen ist es nicht möglich, die Zellen ausreichend zu füllen. Es ergeben sich hierbei mehrere einzelne oder eine große Elektrolytinsel innerhalb der Wannens. Wird ein Spalt zwischen Rakel und SU-8-Oberfläche verwendet, können die Wannens zwar komplett gefüllt werden, allerdings kommt es durch die Oberflächenenergien zur Ausbildung einer Kuppel der Elektrolytlösung oberhalb der Wannens, während auf der restlichen SU-8-Oberfläche kein (auch mit Oberflächenvorbehandlung) kontinuierlicher Film entsteht. Beim Verpressen von Front- und Backplane treten folglich optische Unregelmäßigkeiten (Luft einschüsse) aufgrund der inhomogenen Verteilung des Elektrolytmaterials auf. Es sind somit zwar funktionierende Zellen möglich, jedoch sind diese unter ästhetischen Gesichtspunkten ungenügend. Weiter kommt es außerdem zur Wanderung der Luft einschüsse, die somit auch die Wannens erreichen und die Funktionalität der Zellen beeinträchtigen können.

Als eine weitere Möglichkeit wurde das Füllen der Wannens durch Lamination gefunden. Bei diesem Verfahren wird ähnlich dem Rakelverfahren eine gewisse Menge an Elektrolyt an den Rand des Backplanesubstrates aufgebracht. Von dort aus wird dann die Frontplane (PES-Folie) auflaminiert. Abbildung 5.10 verdeutlicht diesen Vorgang. Der Vorteil dieser Vorgehensweise ist, dass das Elektrolyt während des Zusammenbaus der Substrate aufgebracht wird. Durch den Anpressdruck der Laminatorrolle auf die Frontplanefolie wird das Elektrolyt gleichzeitig vorwärts über das Substrat verteilt und in die SU-8 Wannens hineingedrückt. An den angedrückten Stellen bleibt eine minimale Schicht Elektrolyt auf der SU-8 Oberfläche vorhanden, welche bereits während diesem Prozessschritt ein Ankleben der Front- an der Backplane ermöglicht.

Wird das verwendete Elektrolyt frei von Luftblasen gehalten, erlaubt das vorgestellte Laminationsverfahren ein Auf- und Einbringen des Elektrolyts ohne Luft einschluss. Abbildung 5.11 zeigt eine so hergestellte Anzeige im reduzierten gefärbten Zustand und im oxidierten transparenten Zustand. Sie besteht aus einer vierstelligen Siebensegmentanzeige (z. B. für Uhrzeit oder Preis), einer kleineren zweistelligen Siebensegmentanzeige (z. B. für Temperatur) sowie Logos und Testrechteck. Außerdem erkennt man links unten die Kontaktierung der Front- und Backplane, welche zusätzlich bei der Lamination hergestellt wird. Ein Luft einschluss würde ein Schalten des elektrochromen Materials verhindern, da kein Kontakt zum Elektrolyt besteht und somit kein Ionentransport dorthin möglich ist. Wie auf der Abbildung 5.11 zu sehen, ist dies bei so hergestellten Zellen nicht der

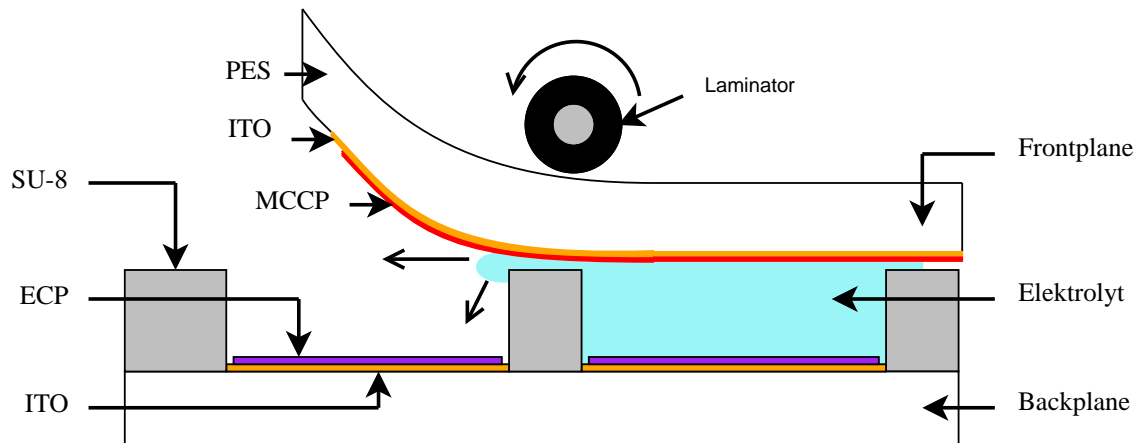


Abbildung 5.10 – Schematische Darstellung des Laminationsvorganges der Frontplane auf die Backplane mit gleichzeitiger Füllung der SU-8-Wannen mit Elektrolyt. Strukturgrößen sind nicht maßstabsgetreu.

Fall. Es lässt sich außerdem die Pinkfärbung aufgrund der voroxidierten MCCP-Gegenelektrode erkennen. Diese zeigt sich als leichter Schatten zwischen Unterkante des Testrechtecks bis hin zum obereren Rand der Gegenelektrode. Eine zu erkennende gelbliche Färbung (unterhalb des Rechtecks) hingegen stammt von der mit ITO vorbeschichteten PES-Folie.

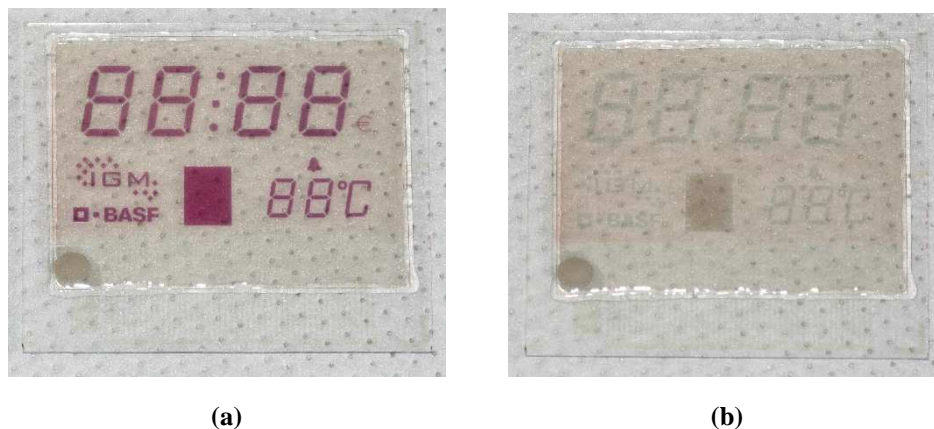


Abbildung 5.11 – Mit optimiertem Prozess hergestellte elektrochrome segmentierte Anzeige im (a) gefärbten (reduzierten) und (b) transparenten (oxidierten) Zustand. Sie besteht aus einer großen vierstelligen Siebensegmentanzeige für die Darstellung der Uhrzeit (mit Doppelpunkt) oder eines Preises (mit Punkt und Eurozeichen) sowie einer kleinen zweistelligen Siebensegmentanzeige für die Darstellung der Temperatur. Zusätzlich sind ein rechteckiger Testpixel und Logos vorhanden.

Da es äußerst homogene und ästhetische elektrochrome Anzeigen erlaubt, eignet sich das Laminationsverfahren folglich am Besten für die Füllung und den gleichzeitigen Zusammenbau von Front- und Backplane.

Wird anstelle eines Polymer- bzw. Gelelektrolyten ein UV-vernetzbares Elektrolyt (vgl. Abschnitt 3.1.4) verwendet, muss dieses nach Zusammenbau der Anzeigen noch vernetzt werden. Dies geschieht entweder durch Bestrahlung mit UV-Licht (<5 min) oder durch Bestrahlung mit Weißlicht für mehrere Stunden. Beides führt dazu, dass das zuvor flüssige Elektrolyt aushärtet.

Um ein Verdunsten des Lösemittels zu verhindern und die Zellen zu versiegeln, wird zuletzt noch ein Kleberahmen mit dem im Abschnitt 3.1.5 untersuchten, chemisch beständigen Klebstoff DOW3145 aufgebracht (vgl. Kanten der Frontplane in Abbildung 5.11).

5.3 Fazit

Trotz weitläufiger Optimierung und Ausrichtung des Prozesses auf segmentierte elektrochrome Anzeigen besteht weiterhin Optimierungsbedarf. Die im ersten Abschnitt dieses Kapitels angesprochenen Probleme des Übersprechens und des Ausblutens der elektrochromen Schicht wurden durch den beschriebenen Prozess und die Verwendung von individuellen Segmentzellen gelöst. Des Weiteren findet eine Passivierung der Elektroden-schicht statt. Diese Eigenschaften verhindern oder verzögern zumindest eine möglicherweise schädliche Beeinflussung der unterschiedlich angesteuerten Segmente untereinander oder den Ausfall einer Einzelschicht (z. B. ITO-Zuleitung) und tragen damit zur Verminderung der Degradation bei. Die Ergebnisse zur Degradationsuntersuchung werden im Kapitel 6 genauer diskutiert.

Auf dem Weg zu einer kostengünstigen Herstellung der Anzeigen wurde außerdem darauf geachtet, dass die Prozessschritte soweit möglich mit rein lösungsbasierten und vakuumfreien Verfahren durchgeführt werden können. Während komplett druckbare Anzeigen zwar noch nicht realisiert werden können, eignen sich viele der Verfahren auch für die Rolle-zu-Rolle-Prozessierung (R2R) und versprechen damit eine kostengünstige und schnelle Herstellung. Ein Beispiel hierfür ist die im letzten Abschnitt erwähnte Auflamination der Frontplane. Aber auch für die verwendeten Sprühbeschichtungsverfahren ist die Möglichkeit gegeben, diese in einem R2R-System einzusetzen [79]. Allerdings kann auf photolithographische Schritte durch die nachträgliche Strukturierung der Schichten weiter nicht verzichtet werden, was zusätzlichen Aufwand und außerdem erhöhte Kosten bei der R2R-Prozessierung mit sich bringt [76, 82].

Ferner ist der Prozess bei der Abscheidung des Elektrodenmaterials der Backplane weiterhin auf vakuumbasierte Verfahren (Kathodenerstäubung) angewiesen. Eine mögliche Verbesserung wäre hier die Nutzung von Kohlenstoffnanoröhren anstelle des Indiumzinnoxids. Diese würden zum einen eine hohe mechanische Flexibilität aufweisen, sind chemisch stabil und können durch Rotations- oder Sprühbeschichtung aufgebracht werden [73, 74]. Wie allerdings bereits in Abschnitt 3.1.1 erwähnt, weisen diese eine geringe Leitfähigkeit auf. Dies bedingt höhere Schichtdicken und führt somit zu einer niedrigeren Transmission und zu einem schlechteren Kontrast [85].

6 Langzeitstabilität und Leistungsfähigkeit von segmentierten elektrochromen Anzeigen

Die Sicherstellung der Leistungsfähigkeit und der Langzeitstabilität der mit dem Prozess aus Kapitel 5 hergestellten segmentierten elektrochromen Anzeigen ist ein wesentlicher Kernpunkt der vorliegenden Arbeit. Die optimale elektrochrome Anzeige besitzt dabei einen hohen Kontrast, schaltet schnell und verbraucht wenig Energie, da sie ihren Zustand beliebig lange halten kann. Weiterhin weist sie eine hohe Stabilität auf und erlaubt damit über ihre Lebensdauer eine Vielzahl von Schaltzyklen. Im Folgenden werden die Anzeigen anhand der im Abschnitt 3.2 vorgestellten Parameter und der beschriebenen Zielsetzung bewertet. Besonders soll dabei jedoch auf die Langzeitstabilität der Anzeigen über viele Schaltvorgänge eingegangen werden. Außerdem soll aufgezeigt werden, warum Degradation stattfindet und erörtert werden, welcher zugrundeliegende Effekt dafür verantwortlich ist. Schlussendlich sollen Lösungen vorgestellt werden, welche die parasitären Effekte adressieren und die eine konstant hohe Leistungsfähigkeit über die gesamte Lebensdauer mit mehreren hunderttausend Zyklen erlauben.

Zuerst soll der nächste Abschnitt einen Überblick über die sich in Forschung und Entwicklung befindlichen elektrochromen Anzeigen geben. Dabei soll jedoch nur auf den Bereich der informationstragenden bzw. genauer der segmentierten Anzeigen eingegangen werden, wie sie auch hier Anwendung finden. Um eine Einordnung der hier vorgestellten segmentierten elektrochromen Anzeigen zu ermöglichen sollen diese mit, anhand ihrer Leistungsfähigkeit ausgewählten, weiteren kommerziell erhältlichen oder in der Literatur beschriebenen Anzeigen sowie weiteren konkurrierenden Technologien, wie der Elektrophorese, verglichen werden. Weiter sollen die sich beim Einsatz von segmentierten Anzeigen vor allem gegenüber ganzflächigen elektrochromen Zellen ergebenden Anforderungen und ihr Einfluss auf die Langzeitstabilität untersucht werden.

6.1 Vergleich und Anforderungen

Eine Vielzahl unterschiedlicher Forschungsgruppen und Firmen beschäftigt sich mit elektrochromen Anzeigetechnologien. Tabelle 6.1 fasst eine Auswahl der Anzeigen zusammen, welche die höchste Leistungsfähigkeit bieten und gibt einen Überblick über die erreichten Parameter und das Zielanwendungsgebiet. Zusammen mit den Parametern einer elektrochromen Anzeige soll eine Einordnung der hier untersuchten Anzeigen leichter ermöglicht werden.

Wie aus Tabelle 6.1 offensichtlich wird, existiert eine Vielzahl an elektrochromen Systemen, welche einen guten Kontrast und für den Anwendungsfall adäquate Schaltzeiten erreichen. Allerdings existieren sehr wenig Daten zur Langzeitstabilität der einzelnen Anzeigen bzw. im Allgemeinen zur Stabilität von elektrochromen Systemen. Sind diese angegeben, beziehen sie sich meistens auf ganzflächige elektrochrome Zellen und periodisches Zyklisieren. Dabei werden die Anforderungen, die eine strukturierte Anzeige mit sich bringt, weitgehend vernachlässigt. Diese beinhalten unter anderem die gegenseitige Beeinflussung der einzelnen Segmente (Übersprechen, vgl. Kapitel 5) aber auch die unterschiedliche Ansteuerung in verschiedenen Anwendungsfällen. Aus diesem Grund konzentriert sich die vorliegende Arbeit hauptsächlich auf eine Optimierung der Lebensdauer und auf die Ursachenforschung der Degradation im segmentierten Anwendungsfall.

Dies soll am Beispiel der in Abbildung 5.11 dargestellten Anzeige erläutert werden. Betreibt man diese als Uhr, erkennt man im Vergleich zum reinen Zyklisieren (periodisches Umschalten zwischen transparentem und gefärbtem Zustand) eine deutlich schneller auftretende Degradation. Diese spiegelt sich in einer Verschlechterung der Transmissionswerte der jeweiligen Schaltzustände und damit des Kontrastes wider. Daneben verschlechtern sich auch weitere Anzeigenparameter, beispielsweise eine Erhöhung der Schaltzeit.

Bei der Ansteuerung der in Abbildung 5.11 dargestellten Zelle als Uhr, kann man sich den Effekt der Zustandsstabilität zu Nutzen machen. Das bedeutet, die Anzeige wird nur angesteuert, wenn ein Zustandswechsel erforderlich ist. Dies hat wiederum zur Folge, dass die Anzeige in diesem Fall nur einmal pro Minute aktualisiert werden muss und somit der Energiebedarf verringert wird. Der dann auftretende Schaltvorgang beinhaltet allerdings nicht für jedes Segment einen Zustandswechsel (farbig zu transparent oder umgekehrt), einige Segmente werden auch nur aktualisiert (farbig zu farbig bzw. transparent zu transparent).

Gruppe / Firma	Technologie (Materialbasis)	Farbwechsel	Technische Daten		Typ EC / Elektrolyt	Prozessierung	Zielanwendung	Referenz
Georgia Tech / BASF	EC (PProDOT)	Magenta / Transparent (gräulich)	$\Delta T \approx 35 - 50 \%$ $\tau < 1 \text{ s} - 3 \text{ s}^{2)}$ $U_{\text{Betrieb}} < 1 \text{ V}$	$E_V \approx 4 \text{ mJ/cm}^2$ $T_{\text{Zustand}} = 24 - 48 \text{ h}$ $N_{\text{Zyklen}} = 10^3 - 10^5$	III / Fest (Gel)	s. Kap. 4	Segmentiert / Ganzflächig	[10, 20, 64] ¹⁾
Ntera	EC (Viologen)	Blau / transparent (bläulich)	$\Delta T \approx 40 - 50 \%^{3)}$ $\tau < 1 \text{ s} - 3 \text{ s}^{2)}$ $U_{\text{Betrieb}} < 1 - 3 \text{ V}$	$E_V \approx 1 - 4 \text{ mJ/cm}^2$ $T_{\text{Zustand}} = \text{k.A.}$ $N_{\text{Zyklen}} = 10^3 - 10^6$ ⁴⁾	III / Flüssig	Siebdruck	Segmentiert	[8, 88]
Siemens	EC (Bypiridinium)	Blau / transparent (bläulich)	$\Delta T \approx 50 - 60 \%^{3)}$ $\tau < 1 \text{ s} - 3 \text{ s}^{2)}$ $U_{\text{Betrieb}} < 0.8 - 2 \text{ V}$	$E_V \leq 4 \text{ mJ/cm}^2$ $T_{\text{Zustand}} = \text{k.A.}$ $N_{\text{Zyklen}} = 10^4 - 10^6$ ⁴⁾	II / Flüssig	Siebdruck / Lamination	Segmentiert	[66, 89]
Acreo	EC (PEDOT)	Blau / transparent (bläulich)	$\Delta T \approx 40 \%^{3)}$ $\tau < 1 \text{ s} - 2 \text{ s}^{2)}$ $U_{\text{Betrieb}} < 3 \text{ V}$	$E_V \approx 1,5 \text{ mJ/cm}^2$ $T_{\text{Zustand}} \leq 15 \text{ min}$ $N_{\text{Zyklen}} = 10^4 - 10^5$ ⁴⁾	III / Fest	Rakel / Siebdruck / Lamination	Segmentiert / Aktiv-Matrix	[1, 5, 12, 39, 62, 69, 83]
Samsung	EC (Verschiedene)	RGB / transparent	$C \geq 10 : 1$ $\tau \leq 3 \text{ s} - \text{ca. } 10 \text{ s}^{5)}$ $U_{\text{Betrieb}} < 2 - 3 \text{ V}^{5)}$	$E_V = \text{k.A.}$ $T_{\text{Zustand}} \leq 5 \text{ min}$ $N_{\text{Zyklen}} = \text{k.A.}$	III / Flüssig	Lithographisch	Segmentiert / Aktiv-Matrix (mehrfarbig)	[16, 38, 56, 57]
E-Ink	EP (Farbpartikel)	Schwarz / weiß	$C \geq 15 : 1$ $\tau \leq 120 \text{ ms}$ $U_{\text{Betrieb}} = 15 \text{ V}$	$E_V < 0,1 \text{ mJ/cm}^2$ ⁶⁾ $T_{\text{Zustand}} > 10 \text{ d}^{6)}$ $N_{\text{Zyklen}} \geq 10^7$	N. / A. (Elektrophorese)	Lamination	Segmentiert / Aktiv-Matrix	[22]

Tabelle 6.1 – Gegenüberstellung unterschiedlicher elektrochromen und konkurrierender Technologien (Auswahl) und deren technische Daten (Kontrast ΔT bzw. C (für segmentierte Anzeigen), Schaltzeit τ , Betriebsspannung U_{Betrieb} , Energieverbrauch E_V eines Schaltvorgangs, Zustandsstabilität T_{Zustand} , Lebensdauer (Zyklusanzahl) N_{Zyklen} . Abkürzungen: EC = Elektrochromie, EP = Elektrophorese. Alle Angaben direkt aus den genannten Referenzen, Ausnahmen siehe Fußnoten.

¹⁾In dieser Arbeit verwendetes Material

²⁾Abhängig von der Elementgröße

³⁾Aus Absorptions-, Reflexions- oder Transmissionsdaten der genannten Referenzen extrahiert

⁴⁾Angaben nur für ganzflächige Zellen

⁵⁾Abhängig vom verwendeten Material

⁶⁾Abschätzung

Als Beispiel soll das Segment A (vgl. Abbildung 6.1) eines Siebensegments betrachtet werden, welches die einzelnen Minuten anzeigt. Im Uhrenbetrieb wird diese Anzeige einmal minütlich geschaltet und um eins inkrementiert. Dadurch durchläuft sie alle zehn Minuten die Ziffern 0 bis 9. Innerhalb dieser Zeit wird das Segment A allerdings achtmal transparent (Anzeige der Ziffern 0, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9) und zweimal farbig (1, 4) geschaltet.

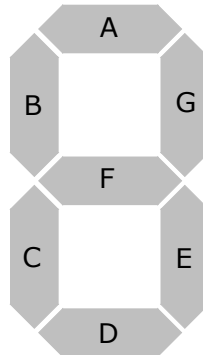


Abbildung 6.1 – Schematische Darstellung eines Siebensegments und Nummerierung der einzelnen Segmente

Es ist offensichtlich, dass dadurch einzelne Segmente mehrmals hintereinander mit der gleichen Ansteuerspannung beaufschlagt werden. Zwar kann dieses Verhalten durch eine geschickte Wahl des Ansteuerverfahrens eingeschränkt werden, indem unnötige Aktualisierungsvorgänge verhindert werden. Muss beispielsweise ein Segment in zwei nacheinander folgenden Zyklen farbig oder transparent geschaltet werden, reicht es aus nur im ersten Zyklus eine Spannung an das Segment anzulegen. Im zweiten Zyklus muss das Segment dann allerdings hochohmig angesteuert werden, da z. B. durch 0 V bereits eine Reduktion stattfinden würde. Zum einen verkompliziert dies die Ansteuerung, zum anderen sind auch hier ab einem gewissen Grad wieder Aktualisierungsvorgänge nötig, damit kein Kontrastunterschied zwischen den Segmenten sichtbar wird.

Dies führt im Gegensatz zum zeitlich symmetrischen Zyklisieren zu unterschiedlichen Belastungen des elektrochromen Materials und der Anzeige. Da dieses Verhalten auch bei anderen Verwendungszwecken, wie beispielsweise als Preisschild oder als Indikator für Verpackungen auftritt, muss also bei einer Langzeitstabilitätsuntersuchung zusätzlich zwischen (zeitlich) symmetrischer (d. h. reines Zyklisieren zwischen transparentem und gefärbtem Zustand) und der soeben erläuterten asymmetrischen Ansteuerung unterschieden werden.

6.2 Charakterisierung und Degradation der segmentierten elektrochromen Anzeigen

Der folgende Abschnitt beschreibt die Entwicklung der Leistungsparameter der elektrochromen Anzeigen über ihre Lebensdauer, wenn diese den oben beschriebenen Anforderungen ausgesetzt sind. Dabei soll speziell auf die verschiedenen Einflüsse eingegangen werden, welche einen Beitrag zur Degradation leisten und somit zur Verschlechterung der Parameter führen.

Zur Charakterisierung und Evaluation der vorgestellten Anzeigen aus Abbildung 5.11 werden Teststrukturen verwendet, welche Segmente unterschiedlicher Größe simulieren und somit deren Einfluss mitberücksichtigen können. Zusätzlich hierzu soll auch unterschiedliches Verhalten eines Segmentes gleicher Größe jedoch mit unterschiedlichen Zuleitungswiderständen (also ITO-Leiterbahnlängen) berücksichtigt werden. Daher sind die Testanzeigen so entworfen, dass die Segmente des Substrates mit unterschiedlichen Leiterbahnlängen angesteuert werden können.

6.2.1 Einfluss der elektrochromen Schicht

6.2.1.1 Potenzial

Um Degradation zu vermeiden, müssen geeignete Potenziale für den Oxidations- und Reduktionsvorgang gewählt werden. Dazu sollen die Cyclovoltammetriemessungen in unterschiedlichen Spannungsintervallen betrachtet und ausgewertet werden. Zu beachten ist, dass aufgrund der Zellanordnung der Anzeigen keine dritte Elektrode möglich ist. Daher sind die Cyclovoltammetriemessungen immer nur für die gesamte Zelle gültig. Wie bereits erwähnt führt dies dazu, dass Veränderung nur durch die Cyclovoltammetriemessung keiner einzelnen Elektrode zugeordnet werden kann, sondern rein dem Gesamtsystem. Wird im Folgenden daher von einem Potenzial statt einer Spannungsdifferenz gesprochen, ist damit das Potenzial der Arbeitselektrode gegenüber der Gegenelektrode (= Masse) gemeint.

Um den Nachteil der 2-Elektrodenanordnung auszugleichen wird außerdem gleichzeitig zur CV-Messung auch der Transmissionsverlauf bei $\lambda_{\max} = 550\text{nm}$ aufgezeichnet und die Schichtqualität des ECP optisch mit dem Mikroskop ausgewertet. Damit kann eine Änderung der primären elektrochromen Schicht (ECP) leicht nachverfolgt werden. Im Folgenden ist dabei die elektrochrome Schicht immer die Arbeitselektrode der CV-Messung.

Negatives Potenzial

Um zu überprüfen, welche Redoxpotenziale bei negativen Spannungen auftreten, sollen zuerst CV-Messungen an den elektrochromen Segmenten betrachtet werden. Dabei wird mit einem Fenster von $\varphi_u^- = -1\text{ V}$ bis $\varphi_u^+ = +1\text{ V}$ gestartet (vgl. auch Abschnitt 2.1.4.1), in welchem keine Degradation erwartet wird. Dieses Fenster wird für mehrere Zyklen durchlaufen. Danach wird das Vorgehen wiederholt, allerdings wird das negative Umkehrpotenzial um je 0,5 V gesenkt. Abbildung 6.2 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchungen, in dem gleichzeitig auch der Transmissionsverlauf der entsprechenden Segmente aufgenommen wurde.

Die erste Messung (schwarze Kennline) mit den Grenzen $\varphi_u^- = -1\text{ V}$ / $\varphi_u^+ = +1\text{ V}$ lässt die primären Oxidations- und Reduktionspotenziale, bei +0,5 V und -0,1 V erkennen. Es sei hier nochmals erwähnt, dass diese Potenziale aufgrund der 2-Elektrodenanordnung nicht den spezifischen Elektrodenpotenzialen entsprechen und daher aufgrund von Schwankungen der Schichtdicke oder Segmentgröße einen unterschiedlichen Wert annehmen können. Dieser weicht allerdings nur in einem Bereich von ca. $\pm 0,1\text{ V}$ von den genannten Potenzialen ab.

Der ab ca. 0 V fließende positive Strom bewirkt eine gleichzeitige Änderung der Transmission zu höheren Werten hin, bis beim Rücklauf ab ca. 0,75 V ein negativer Reduktionsstrom zu fließen beginnt. Dieser erreicht sein Maximum beim Reduktionspeak und fällt dann innerhalb kürzester Zeit auf Null zurück bis sich nach Umkehrung der Vorgang ab ca. 0 V wiederholt. Es tritt dabei keine (sofortige) Degradation auf, d.h. sowohl die Transmission, als auch der Stromverlauf während der Ansteuerung bleiben gleich. Es werden also in jedem Zyklus die gleiche Menge an Ladungen der elektrochromen Schicht zu- und abgeführt, was wiederum zur selben Transmissionänderung führt. Die Färbefeffizienz der Schicht ist daher in jedem Zyklus gleich.

Senkt man nun das negative Umkehrpotenzial, so erkennt man in der zweiten Messung (Abbildung 6.2a und 6.2b, rot), dass sich auf der positiven Seite weiterhin keine Unterschiede ergeben. Bei negativen Potenzialen stellen sich allerdings bereits sekundäre Oxidations- und Reduktionspeaks bei -0,75 V und -1,5 V ein. Vergleicht man diese Position mit der Transmission zu diesen Zeitpunkten bzw. Potenzialen, erkennt man, dass durch diese Redoxpotenziale keine Änderung in den optischen Eigenschaften resultieren. Über mehrere Zyklen ergeben sich jedoch auch keine Änderungen der maximalen und minimalen Transmissionswerte T_H bzw. T_D . Eine direkte Degradation ist auch hier nicht erkennbar.

Wird das negative Umkehrpotenzial weiter auf -2 V reduziert, resultieren die Strom- und Transmissionsverläufe gegenüber dem angelegten Potenzial nach Abbildung 6.2c und 6.2d. Es ist deutlich zu erkennen, dass die negativen Redoxpotenziale weiter zunehmen. Nach dem Reduktionspeak bei

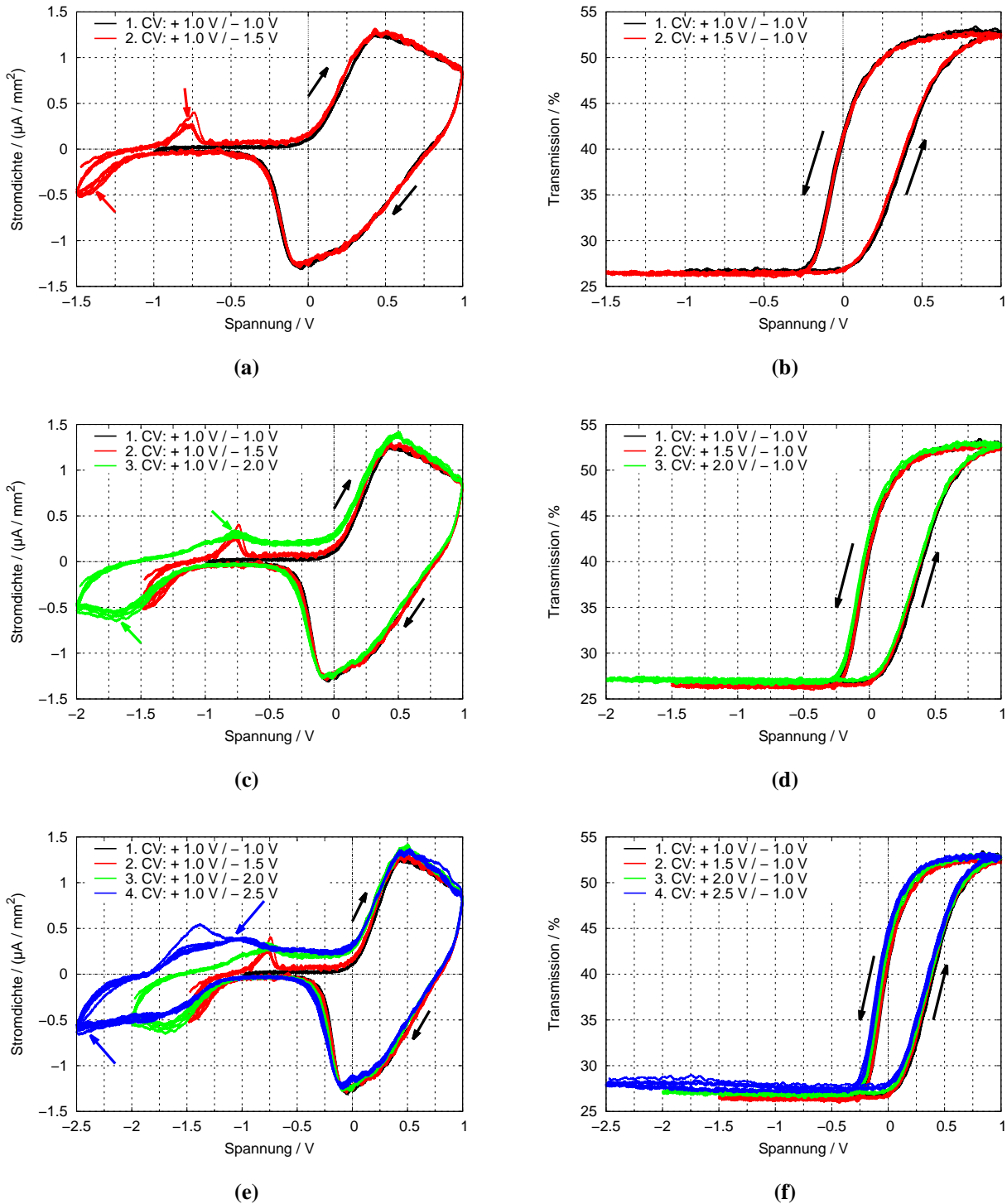


Abbildung 6.2 – Cyclovoltammetriemessungen (a,c,e) mit der Vorschubgeschwindigkeit $0,1\text{ V/s}$ und gleichzeitiger Transmissionsverlauf (b,d,f) zur Bestimmung der primären (farbändernden) und sekundären (kein Einfluss auf Transmission) negativen Redoxpotenziale. Dargestellt sind jeweils fünf Zyklen der entsprechenden Messung (pro Farbe). Die schwarzen Pfeile geben die Umlauf- bzw. Vorschubrichtung der angelegten Spannung an und die farbigen Pfeile weisen auf sekundäre Redoxpeaks in der jeweiligen Messung hin.

Spannung [V]	Ladung Oxidation [$\mu\text{C}/\text{mm}^2$]	Ladung Reduktion [$\mu\text{C}/\text{mm}^2$]	Differenz [$\mu\text{C}/\text{mm}^2$]
+1,0 / -1,0 V	9,91	-8,81	1,10
+1,0 / -1,5 V	10,47	-9,93	0,54
+1,0 / -2,0 V	12,71	-12,08	0,63
+1,0 / -2,5 V	14,46	-14,23	0,23

Tabelle 6.2 – Während der Cyclovoltammetrie (mit erhöhten negativen Spannungen) fließende Ladungen.

-2 V fließt ab ca. -1,5 V wieder ein positiver Strom. Dieser verursacht allerdings keine Transmissionsänderung, sondern extrahiert nur sämtliche Ladungen, welche zuvor beim Reduktionspeak in die elektrochrome Schicht geflossen sind. Erst ab 0 V verursacht der positive Strom wieder eine optische Änderung des ECP. Damit fließen zwar Ladungen in die Schicht hinein und wieder heraus, die keine Transmissionsänderung nach sich ziehen, allerdings verursachen sie auch keine direkte Degradation des Materials.

Ein ähnliches Verhalten wird schließlich auch bei einem Umkehrpotenzial von -2,5 V beobachtet. Die sekundären Redoxpeaks vergrößern und verbreitern sich weiter, allerdings gleichen diese sich im Bezug auf die aufgenommene und abgegebene Ladung wieder aus (vgl. Tabelle 6.2), so dass keine Änderungen von T_H bzw. T_D beobachtet werden können. Sowohl der Strom- als auch der Transmissionsverlauf in diesem Fall (vgl. Abbildung 6.2e und 6.2f) weisen nur minimale Änderungen im aktiven Bereich, also zwischen -1 V und +1 V, auf. Man erkennt eine leichte Verschiebung der Transmissionsänderung zu kleineren Potenzialen, was bedeutet, dass die primäre Oxidation früher und die primäre Reduktion später einsetzt. Während der erste Effekt einen positiven Aspekt bedeutet, weist zweiter auf eine leichte Degradation hin.

Um dies weiter zu untersuchen, wird der ursprüngliche Verlauf (schwarze Kennlinie in Abbildung 6.2) nun mit dem einer weiteren Messung mit den Grenzen $\varphi_u^- = -1 \text{ V} / \varphi_u^+ = +1 \text{ V}$, allerdings nach der soeben diskutierten Belastung, verglichen. Abbildung 6.3 zeigt auch hier eine ähnliche Verschiebung, wie bereits zuvor beobachtet. Die Oxidation beginnt bereits bei einer kleineren Spannung, die Reduktion jedoch setzt erst später ein. Dies ist auch am Stromverlauf erkennbar, wo ein früheres Abknicken der magentafarbenen Kennlinie vor 0 V ersichtlich ist. Gleichzeitig verschiebt sich der negative Reduktionspeak leicht zu kleineren Spannungen, was das spätere Einsetzen der Reduktion erklärt.

Es ergibt sich also eine minimale Degradation, sobald die elektrochromen Segmente mit betragsmäßig hohen negativen Spannungen beaufschlagt werden. Dies tritt allerdings erst bei Spannung kleiner oder gleich -2 V auf. Für den Reduktionsvorgang und die damit einhergehende Färbung des ECP muss also eine Spannung im Bereich von 0 V und -1,5 V gewählt werden, um Degradation durch Überspannung zu verhindern. Optimalerweise verkleinert man diesen Bereich auf

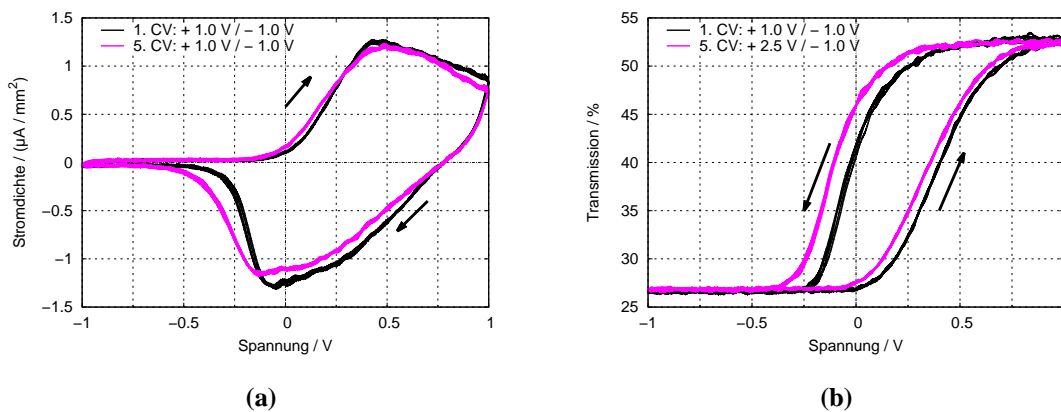


Abbildung 6.3 – Cyclovoltammetriemessungen (a) und gleichzeitiger Transmissionsverlauf (b) vor (schwarz) und nach (Magenta) der Belastung aus Abbildung 6.3. Die Vorschubgeschwindigkeit beträgt $0,1 \text{ V/s}$. Dargestellt sind jeweils fünf Zyklen der entsprechenden Messung (pro Farbe). Die schwarzen Pfeile geben die Umlauf- bzw. Vorschubrichtung der angelegten Spannung an und die farbigen Pfeile weisen auf sekundäre Redoxpeaks in der jeweiligen Messung hin.

Spannungen zwischen 0 V und $-0,5 \text{ V}$, um auftretende sekundäre Redoxpeaks, wie beispielsweise in Abbildung 6.2a, aus- und den primären Reduktionspeak vollständig einzuschließen.

Positives Potenzial

Die gleichen Betrachtungen sollen nun für positive Potentiale durchgeführt werden. Es wird jetzt also bei der CV-Messung eines elektrochromen Segmentes kontinuierlich das positive Umkehrpotential φ_u^+ erhöht, beginnend mit den Grenzen $\varphi_u^- = -1 \text{ V}$ bis $\varphi_u^+ = +1 \text{ V}$. Abbildung 6.4 stellt die Entwicklung in diesem Fall dar.

Die erste Messung (schwarze Kennlinie) zeigt wie bereits zuvor keine Veränderung im Strom- bzw. Transmissionsverlauf über das Zyklieren, was auch hier bestätigt, dass es sich beim Oxidations- und Reduktionspotential bei $+0,5 \text{ V}$ bzw. $-0,1 \text{ V}$ um die primären Redoxpotenziale handelt, welche für die Farb- bzw. Transmissionsänderung verantwortlich sind.

Sobald nun jedoch das positive Umkehrpotential auf $+1,5 \text{ V}$ erhöht wird (rot), erkennt man eine Verschiebung sowohl des Strom- als auch des Transmissionsverlaufes. Das primäre Oxidationspotential verschiebt sich dabei hin zu höheren Spannungen und der maximal fließende Strom wird gleichzeitig verringert. Am negativen primären Reduktionspotential erkennt man auch eine Abnahme des betragsmäßigen Maximalstromes und eine Verlangsamung des Übergangs zu einem Stromfluss von null. Dieser gleicht dabei, zumindest teilweise, die zusätzliche Menge an aufgenommenen Ladungen aus, welche durch das höhere Umkehrpotential in die Schicht hineingeflossen sind. Wie man erkennt, bildet sich nämlich ab ca. $1,25 \text{ V}$ ein zweiter Oxidationspeak aus. Offensichtlich ist dieser mit irreversibler Oxidation verbunden, wie sich in Abbildung 6.4b

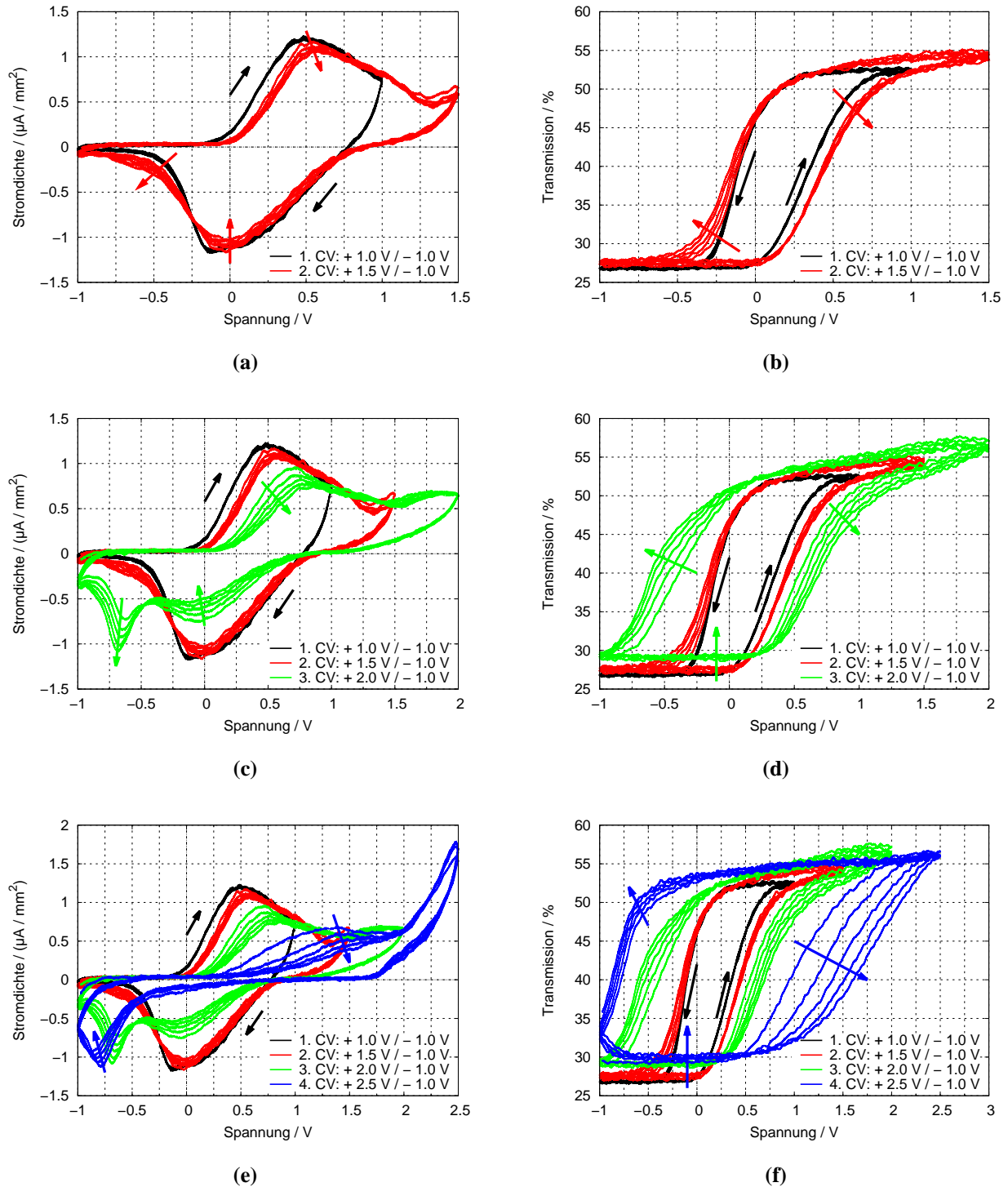


Abbildung 6.4 – Cyclovoltammetriemessungen (a,c,e) mit der Vorschubgeschwindigkeit $0,1 \text{ V/s}$ und gleichzeitiger Transmissionsverlauf (b,d,f) zur Bestimmung der primären (farbändernden) und sekundären (kein Einfluss auf Transmission) positiven Redoxpotenziale. Dargestellt sind jeweils fünf Zyklen der entsprechenden Messung (pro Farbe). Die schwarzen Pfeile geben die Umlauf- bzw. Vorschubrichtung der angelegten Spannung an und die farbigen Pfeile weisen in die Richtung der Änderung des jeweiligen Verlaufs.

Spannung [V]	Ladung Oxidation [$\mu\text{C}/\text{mm}^2$]	Ladung Reduktion [$\mu\text{C}/\text{mm}^2$]	Differenz [$\mu\text{C}/\text{mm}^2$]
+1,0 / -1,0 V	9,74	-8,79	0,95
+1,5 / -1,0 V	11,41	-8,78	2,63
+2,0 / -1,0 V	12,48	-7,81	4,67
+2,5 / -1,0 V	14,48	-4,58	9,90

Tabelle 6.3 – Während der Cyclovoltammetrie (mit erhöhten negativen Spannungen) fließende Ladungen.

zeigt. Hier erkennt man eine Verschiebung des Anstiegs der Oxidation (Zustandswechsel zu transparent) hin zu höheren Spannungen. Dies korreliert zu der Verschiebung in der CV-Messung. Die aufgrund des parasitären sekundären Oxidationspeaks auftretende Degradation bewirkt, dass eine höhere Spannung benötigt wird um die gleiche Änderung der Transmission wie zuvor zu bewirken. Dieser Effekt wird außerdem mit jedem Zyklus der CV ausgeprägter.

Weiter ist zu erkennen, dass jedoch auch bei höheren Spannungen eine Änderung der Transmission auftritt, was darauf hindeutet, dass der sekundäre Oxidationspeak weiterhin eine Farbänderung des elektrochromen Polymers erlaubt. Vergleicht man allerdings die zu diesem Zeitpunkt fließende Ladung (proportional zur Stromstärke) mit derer beim primären Oxidationspeak, erkennt man die deutlich verringerte Effizienz der Färbung. Dies bedeutet, dass, obwohl fast die Hälfte des vorherigen Stromes fließt, nur eine minimale Änderung von wenigen Prozent der Transmission auftritt.

Erhöht man nun weiterhin die positive Umkehrspannung, ist der soeben erwähnte Effekt deutlich stärker ausgeprägt. Man erkennt eindeutig die pro Zyklus stattfindende Degradation, d.h. Verschiebung der Strom- und Transmissionsverläufe. Es wird auch hier wieder eine höhere Spannung als zuvor benötigt, um eine gleiche Farbänderung auszulösen. Außerdem erkennt man eine Erhöhung des Transmissionswertes im gefärbten Zustand, welche aufgrund der irreversiblen Oxidation und des damit verbundenen Verweilen im transparenten Zustandes von Teilen des Polymers zusammenhängt. Deutlich zu erkennen ist außerdem, dass nicht nur die Oxidation später bzw. bei höheren Spannung von statten geht, sondern dies auch für die Reduktion bzw. Färbung der elektrochromen Schicht gilt. Die vorherige leichte Verschiebung des Stromverlaufes vergrößert sich hier nun bis hin zu einem zweiten Reduktionspeak, der genau wie der sekundäre Oxidationspeak kaum zur Transmissionänderung beiträgt, sondern nur deshalb entsteht, weil Überoxidation stattgefunden hat. Dieser extrahiert Teile der Ladungen des sekundären Oxidationspeaks und sorgt dafür, dass die Degradation nicht noch schneller vonstatten geht.

Im Falle einer Umkehrspannung von +2,5 V wird das Polymer innerhalb weniger Zyklen fast komplett zerstört. Eine Transmissionsänderung ist hier nur noch mit sehr hohen Spannungen überhaupt möglich. Die primären Redoxpeaks verschwinden beinahe komplett, so dass nur noch die sekundären Peaks für Farbänderungen verantwortlich sind. Es können hier auch praktisch keine der zur Oxidation eingelagerten Ladungen mehr extrahiert werden (vgl. Tabelle 6.3).

Um zu überprüfen, dass die soeben gemachten Beobachtungen irreversibel sind, wird wie bereits bei der Überprüfung der negativen Potenziale, die zuvor aufgenommene erste CV-Messung mit einer weiteren im Bereich von ± 1 V verglichen (vgl. Abbildung 6.5). Es zeigt sich dabei, dass in diesem beschränkten Potenzialintervall praktisch keine Oxidation oder Reduktion mehr möglich ist. Man erkennt zwar noch eine leichte Änderung der Transmission im Bereich von ca. 3 %, was jedoch mit einer defekten Anzeige gleichgesetzt werden kann.

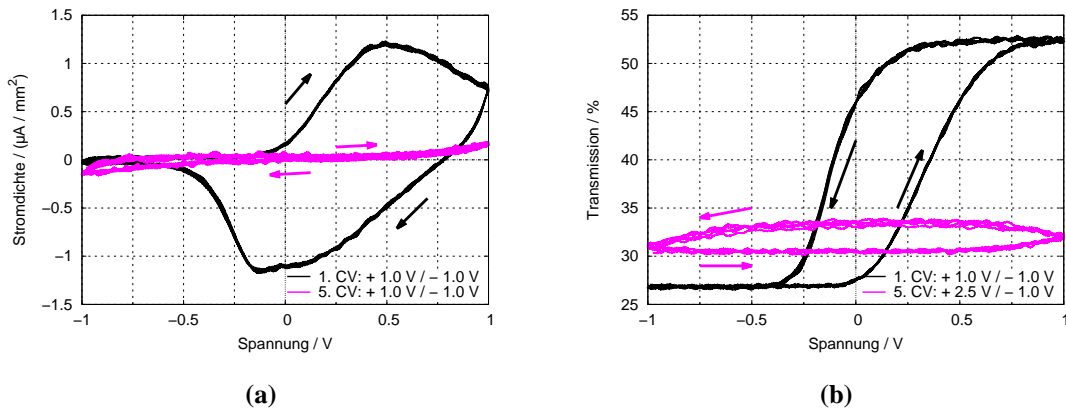


Abbildung 6.5 – Cyclovoltammetriemessungen (a) und gleichzeitiger Transmissionsverlauf (b) vor (schwarz) und nach (magenta) der Belastung aus Abbildung 6.5. Die Vorschubgeschwindigkeit beträgt $0,1$ V/s. Dargestellt sind jeweils fünf Zyklen der entsprechenden Messung (pro Farbe). Die schwarzen und magentafarbenen Pfeile geben die Umlauf- bzw. Vorschubrichtung der angelegten Spannung an.

Der ursprüngliche Kontrast kann auch durch längeres Zyklisieren oder andere Maßnahmen, wie eine erhöhte Reduktionsspannung, nicht mehr hergestellt werden. Betrachtet man die Schichtqualität der elektrochromen Schicht erkennt man den Grund hierfür. Abbildung 6.6 zeigt die elektrochrome Schicht vor, während und nach den oben durchgeführten Belastungen.

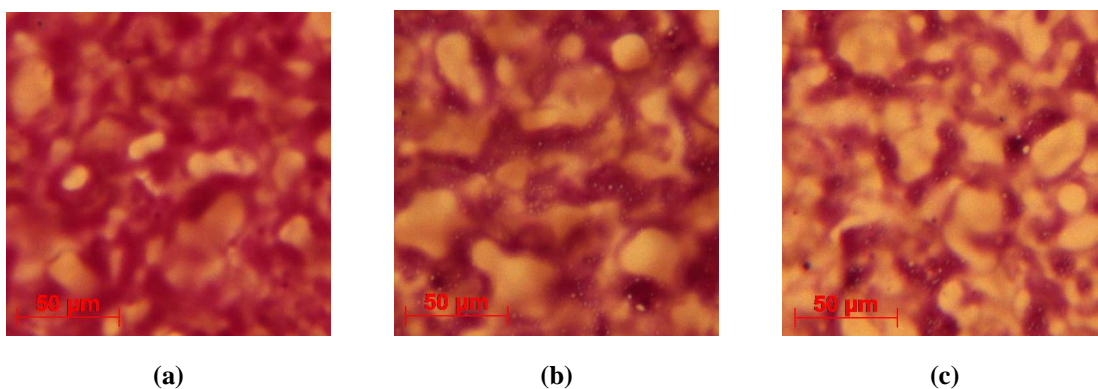


Abbildung 6.6 – Entwicklung der Schichtqualität unter den Belastungen aus Abbildung 6.4: (a) Zu Beginn der Messungen, (b) nach Zyklisieren mit der positiven Umkehrspannung von $+1,5$ V bzw. (c) nach $+2,5$ V. Die Schichten wurden für die Mikroskopaufnahmen nach der entsprechenden Messung erneut mit -1 V reduziert bzw. (soweit möglich) gefärbt.

Zu Beginn der Messungen besitzt die Schicht eine hohe Qualität ohne jegliche Defekte. Die offensichtliche Schichttraugigkeit rührt vom Sprühbeschichtungsverfahren (vgl. Abbildung 4.5) her.

Bereits nach der geringen Belastung mit +1,5 V erkennt man die Ausbildung von kleinen hellen Stellen innerhalb der magentafarbenen Schicht, welche keinen Beitrag zur Transmissionsänderung leisten. Diese Defekte ändern weder die Farbe, noch nehmen sie Ladungen auf. Sie sind also der Grund für die Verschlechterung der Transmissionswerte und die Verringerung des fließenden Stromes. Nach der Belastung mit +2,0 V und +2,5 V vergrößern sich diese Defekte so weit, dass nur noch kleine magentafarbene Stellen zwischen den entstandenen hellen Flächen vorhanden sind.

Fazit

Während höhere negative Potenziale kaum bzw. keine Degradation verursachen, wird aus den durchgeführten Betrachtungen offensichtlich, dass dies für positive Spannungen nicht gültig ist. Bereits relativ niedrige Potenziale über 1 V verursachen eine mess- bzw. sichtbare Degradation des Materials innerhalb weniger Zyklen. Es sei hier außerdem erwähnt, dass die erhöhten Spannungen ab ca. $\pm 2,5$ V bei einigen der getesteten Segmente und Anzeigen zur Generierung von Luftblasen geführt haben (vgl. 3.4). Es ist daher unumgänglich, bei der Ansteuerung der elektrochromen Anzeigen ein entsprechendes Potenzialintervall zu wählen, um eine Verschlechterung der Schichteigenschaften zu verhindern. Zur Oxidation muss daher eine Spannung unterhalb von 1 V gewählt werden, während die Spannung bei der Reduktion fast beliebig gewählt werden kann. Aufgrund des Reduktionspeaks bei ca. -0,1 V und den zuvor gemachten Überlegungen, sollte allerdings eine Spannung im Bereich von ca. -0,5 V bis 0 V gewählt werden. Ein weiteres Kriterium zur Wahl der Spannung stellt außerdem die Schaltgeschwindigkeit dar, da diese sich bei höheren Spannungen erhöht. Eine Wahl der Ansteuerspannung kann daher einen Kompromiss zwischen Schaltgeschwindigkeit und Degradationseffekten erfordern. Im späteren Verlauf soll genauer auf dieses Verhalten eingegangen werden.

Rechteckspannung

Zwar gibt die Cyclovoltammetrie Aufschluss über die verwendbaren Potenzialbereiche, allerdings handelt es sich dabei durch die langsame Vorschubgeschwindigkeit um ein quasistationäres Verfahren [29]. Bei sämtlichen Anwendungen hingegen werden die Spannungen plötzlich angelegt. Es ergibt sich daher eine sofortige Änderung zwischen gewähltem Färbe- und Entfärbepotenzial. Aus diesem Grund soll außerdem auf eine Ansteuerung per Rechtecksignal und auf eine mögliche daher rührende Änderung des Degradationsverhaltens eingegangen werden.

Abbildung 6.7 zeigt das Verhalten der elektrochromen Segmente unter Belastung mit Rechteckspannung. Dazu wird für je 20 Zyklen mit einer Periodendauer von 20 s zwischen der im oberen Teil von Abbildung 6.7a-d gezeigten positiven Färbe- und negativen Entfärbespannung hin- und hergeschaltet. Nach 20 Zyklen werden die verwendeten Spannungen wie bereits bei der Betrachtung

tung der Cyclovoltammetrie geändert. Es wird immer nur eine Spannung gleichzeitig geändert, die andere befindet sich dann im Grundzustand (hier: $\pm 0,6$ V). Zwischen den Änderungen findet jeweils eine Vergleichsmessung im Grundzustand, also bei niedrigen Spannungen statt, um wieder eine Auswirkung der höheren Potenziale auf das primäre Intervall zu erkennen.

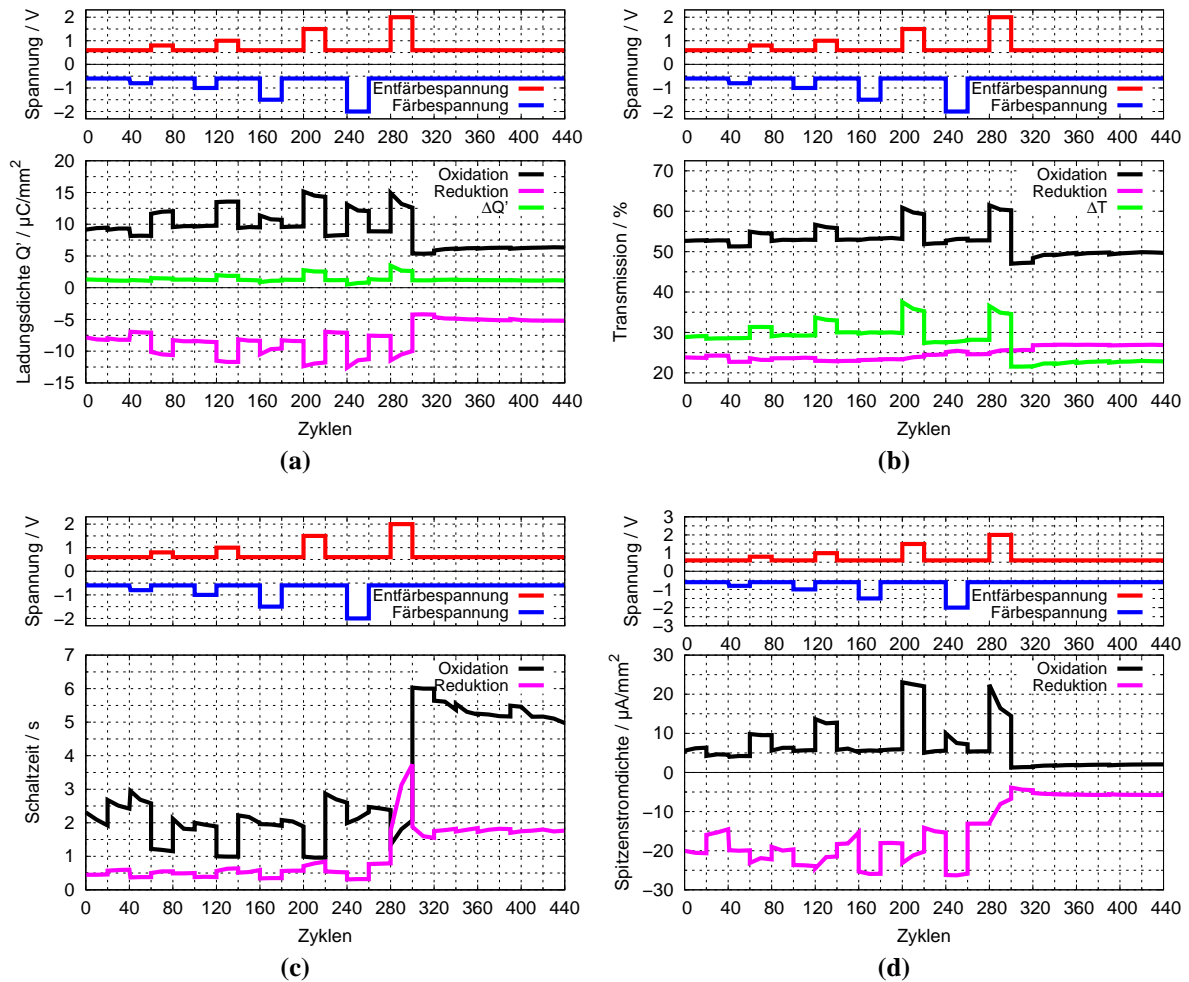


Abbildung 6.7 – Entwicklung der Parameter (Ladungsaufnahme/-abgabe, Transmission, Schaltzeiten, Spitzenstromdichte) bei Belastung mit den in der oberen Reihe gezeigten Färbe- (Reduktion) und Entfärbespannungen (Oxidation). Die entsprechenden Spannungen liegen für je 20 Zyklen bei einer Periodendauer von 20 s am Segment an und werden dann geändert. Gleichzeitig wird eine Änderung der Parameter nachverfolgt.

Betrachtet werden dabei die Änderungen an der Ladungsaufnahme bzw. -abgabe, der Transmission, Schaltzeiten und fließenden Spitzenstromdichten. Zu Beginn (Zyklen 1-40) werden die Segmente mit einer Spannung von $-0,6$ V und $+0,6$ V geschaltet. Dies entspricht der niedrigsten möglichen Spannung für Oxidation (s.o.), wenn eine Variation der Redoxpotenziale von $0,1$ V (s. o.) angenommen wird. Die Spannung zur Reduktion wurde symmetrisch dazu gewählt. Die Parameter in diesem Bereich bilden die Basis der Messung.

Im nächsten Schritt wird nun die Spannung für die Reduktion auf $-0,8$ V erniedrigt. Dadurch ergibt sich ein etwas geringerer Ladungsbedarf, da sich die Transmission (im gefärbten und farblosen

Zustand) leicht hin zu niedrigeren Werten verschiebt. Der Kontrast (Transmissionsdifferenz, grüne Kennlinie in Abbildung 6.7b) bleibt dabei jedoch gleich. Erhöht man nun die positive Spannung auf $+0,8\text{ V}$ und senkt dabei die negative wieder auf das Grundniveau, erkennt man eine deutliche Vergrößerung des Kontrastes, welche offensichtlich von der erhöhten Transmission im oxidierten Zustand verursacht wird. Es fließen dabei deutlich mehr Ladungen in die Schicht hinein- und hinaus (a) und die Oxidationsschaltzeit verringert sich stark (c). Hier wird nochmals oben gemachte Aussage deutlich, dass eine höhere Spannung eine schnellere Schaltzeit bewirkt. Wird für die nächsten 20 Zyklen (80-100) die Spannung wieder auf das Grundniveau gebracht, erkennt man, dass sich auch die Parameter wieder an das Grundniveau der ersten Zyklen anpassen. Allerdings bleibt die Oxidationsschaltzeit verringert. Wie bereits bei vorherigen Messungen erkennt man eine Optimierung dieser Zeit über die Zyklenzahl, was einem Einlaufen (engl. Break-in) der Segmente entspricht.

Erhöht man nun in den folgenden Zyklen (101-120 bzw. 121-140) jeweils die positiven und negativen Ansteuerspannungen auf -1 V bzw. $+1\text{ V}$, ergibt sich ein Verhalten, das mit dem vorherigen vergleichbar ist. Bei erhöhter negativer Spannung verändern sich die Parameter praktisch nicht, während bei erhöhter positiver Spannung wieder eine deutlich sichtbare Erhöhung der Transmission des Oxidationszustandes zu erkennen ist. Diese geht jedoch einher mit einer deutlich erhöhten Ladungsaufnahme und Spitzenströmen. Ähnlich den erhöhten Spannungen bei der CV-Messung ist die Transmissionsänderung deutlich ineffizienter, d.h. durch fast 50 % erhöhten Ladungsbedarf wird nur ein um wenige Prozent höherer Kontrast erreicht. Die Schaltzeit für die Oxidation ist auch hier durch die höhere Spannung wieder deutlich verringert. Werden die Spannungen nun wieder auf das Grundniveau zurückgesetzt, gehen wie zuvor bereits alle betrachteten Parameter auf das ursprüngliche Niveau zurück.

Wird als nächstes nun die Spannung auf $-1,5\text{ V}$ (Zyklen 161-180) bzw. $+1,5\text{ V}$ (Zyklen 201-220) erhöht, ergibt sich ein ähnliches Bild. Die negative Spannung verursacht außer einer geringen Zunahme an Ladungen und einer Erhöhung des negativen Spitzenstroms keine Änderungen. Die erhöhte Oxidationsspannung hingegen verursacht einen deutlichen Unterschied, sowohl für die aufgenommenen bzw. abgegebenen Ladungen und die Spitzenströme als auch für die Transmission und Schaltzeit. Jedoch ist wie bereits bei der CV-Messung mit einem positiven Umkehrpotenzial von $+1,5\text{ V}$ ersichtlich, dass die Schicht innerhalb kürzester Zeit degradiert. Hier wird dies anhand der Kontraständerung während den Zyklen 201-220 deutlich. Sowohl der gefärbte wie auch der transmissive Zustand verschlechtert sich dabei. Dies stimmt mit den bereits gemachten Beobachtungen überein, dass die Verschlechterung zum einen zu einer höheren Transmission im gefärbten Zustand führt und außerdem für jeden Zyklus eine höhere Spannung benötigt wird, damit die gleiche Transmission im ungefärbten Zustand erreicht wird. In den darauffolgenden Zyklen 221-240 erkennt man wieder, dass die Degradation irreversibel ist, v.a. der Reduktionszustand kehrt nicht

mehr auf das anfängliche Grundniveau zurück. Auch die Oxidationsschaltzeit ist wieder deutlich erhöht.

Anschließend wird im letzten Schritt die Spannung auf -2 V (Zyklen 241-260) bzw. $+2\text{ V}$ (Zyklen 281-300) erhöht. Während durch die negative Spannung von -2 V abermals keine Veränderungen ersichtlich sind, verursachen $+2\text{ V}$ eine erhebliche Degradation. Der Kontrast kann durch die erhöhte Spannung nochmals auf das vorher erreichte Niveau bei $+1,5\text{ V}$ gebracht werden. Allerdings degradiert dieser wieder deutlich während der betrachteten 20 Zyklen, was sich als verringerte Transmission im oxidierten und erhöhte Transmission im reduzierten Zustand ausdrückt. Äußerst deutlich ist außerdem die Zunahme der Reduktionsschaltzeit, welche in diesem Zeitraum von weniger als 1 s auf fast 4 s ansteigt. Die Schicht wird hier also massiv beschädigt und es ergeben sich ähnliche Defekte wie bereits in Abbildung 6.6c dargestellt.

Werden die Spannungen nachfolgend wieder auf das Grundniveau von $-0,6\text{ V}$ bzw. $+0,6\text{ V}$ angepasst, erkennt man, dass eine deutliche Verschlechterung sämtlicher Parameter stattgefunden hat. In den folgenden 140 Zyklen bleiben die Parameter auf konstant schlechtem Niveau. Allein eine leichte Verbesserung der Oxidationsschaltzeit kann bemerkt werden. Diese ist allerdings nach der Belastung bereits auf einen äußerst hohen Wert von ca. $5\text{-}6\text{ s}$ gestiegen und erreicht auch danach kein akzeptables Niveau mehr. Auch Versuche zur Wiederherstellung der ursprünglichen Schichtqualität, beispielsweise durch einen Tempersschritt oder durch längeres Anlegen einer erhöhten negativen Spannung erbringen keinen Erfolg und können die Degradation nicht umkehren.

Diskussion und Fazit

Die Ergebnisse zeigen bei der Ansteuerung mit Rechtecksignal also ein vergleichbares Bild, wie bereits bei der CV-Messung. Durch erhöhte negative Spannungen ergibt sich weiter praktisch keine Degradation. Wird jedoch die positive Ansteuerspannung erhöht, ist die Degradation meist unmittelbar sichtbar. Dabei kommt es zu einer Verschlechterung sowohl des gefärbten, wie auch des transmissiven Zustandes. Ersterer aufgrund der Überoxidation von Teilen der ECP-Schicht, welche damit keinen Beitrag zur Färbung mehr leisten können. Letzterer degradiert, da bei den folgenden Zyklen eine erhöhte Spannung nötig ist, um in der gleichen Zeit dieselbe Transmission zu erreichen, was wiederum vergrößerte Schaltzeiten bedeutet.

Die geflossene Ladung während den beschriebenen Belastungen muss dabei auch besondere Beachtung finden. Wie bereits erwähnt, erkennt man eine durch die höheren Spannungen ausgelöste Ineffizienz, welche sich als minimale Erhöhung des Kontrastes während einer starken Erhöhung der benötigten Ladungen zeigt. Ein auffallender Effekt ist außerdem, dass bei positiven Spannungen die zur Oxidation aufgenommene Ladungsmenge stärker zunimmt, als bei der Reduktion.

Anders ausgedrückt fließt also mehr Ladung in die Segmente bei Oxidation als während der darauf folgenden Reduktion wieder extrahiert werden können. Ein möglicher Grund hierfür ist, dass bei positiver Spannung stets bis zum Ende des Halbzyklus (10 s) ein Strom in der Größenordnung $0,1 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ bis $0,5 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ fließt. Dahingegen fällt der Strom bei negativen Spannungen schnell auf Werte deutlich kleiner $0,1 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ zurück. Dieses Verhalten der kontinuierlichen Oxidation bei höheren positiven Spannungen war bereits bei der CV-Messung ersichtlich, jedoch bei stetig steigender Spannung, und stellt somit ein Indiz für Überoxidation dar. Diese Effekte deuten wiederum auf (konstante) irreversible Überoxidation selbst bei niedrigen Spannungen hin. Teile der elektrochromen Schicht werden also überoxidiert und bleiben transparent. Auch in den folgenden Zyklen können sie nicht mehr auf ihren reduzierten Grundzustand zurückgeführt werden und tragen somit zu keiner Transmissionsänderung mehr bei.

Auch die fließenden Spitzenströme, ausgelöst durch das dem RC-Glied ähnliche Verhalten (vgl. Abschnitt 3.3), werden durch hohe positive Spannungen um ein Vielfaches größer und könnten daher für Degradation (mit-) verantwortlich sein (vgl. maximaler Ladestrom bei Akkumulatoren).

Man erkennt weiter, dass zur Ansteuerung eine gegenüber den Potenzialen der Redoxpeaks leicht erhöhte Spannung verwendet werden sollte, um einen ausreichenden Kontrast und akzeptable Schaltzeiten zu erreichen. Mit einer Spannung von $+0,6 \text{ V}$ ist die Schaltgeschwindigkeit deutlich reduziert und es ist nicht möglich die maximale Transparenz im oxidierten Zustand zu erreichen. Bereits bei der Verwendung von $+0,8 \text{ V}$ jedoch ergibt sich eine deutliche Verbesserung der Schaltzeit und eine moderate Erhöhung des Kontrastes. Weitere Messungen bestätigen außerdem, dass zur Reduktion bereits eine Spannung von $-0,4 \text{ V}$ ausreichend ist und sich dadurch keine Verschlechterung der Parameter gegenüber der hier genutzten Ansteuerspannung von $-0,6 \text{ V}$ ergeben.

Es bestätigt sich, dass positive Spannung größer oder gleich 1 V für die Ansteuerung auf jeden Fall vermieden werden sollten. Kleinere Spannungen hingegen könnten auch bereits zu Degradation führen, welche jedoch deutlich langsamer vonstatten geht. Dieses Verhalten wird daher im weiteren Verlauf genauer analysiert.

Zusammenfassend ergibt sich also eine optimale Ansteuerung der Anzeigen mit $+0,8 \text{ V}$ und $-0,4 \text{ V}$. Hiermit lassen sich Kontraste im Bereich von $\Delta T \geq 35\%$ und Schaltzeiten im Bereich von $\tau < 1 \text{ s}$ erreichen. Zu erwähnen ist jedoch, dass die Schaltzeit stark abhängig von der Segmentgröße sowie der Schichtdicke des Gegenpolymers (MCCP) ist und daher bei anderen Segmentgrößen auch bis zu $\tau = 3 \text{ s}$ (großes Siebensegment aus Abbildung 5.11) bzw. $\tau = 6 \text{ s}$ (großes Rechteck) betragen kann. Auf den Einfluss der Segmentgröße und des Gegenpolymers soll im späteren Verlauf genauer eingegangen werden.

6.2.1.2 Zyklisieren

Wie aus der Batterien- und Akkumulatortechnik bekannt, ist ein weiterer Grund zur Degradation elektrochemischer Systeme die Anzahl der Lade- bzw. Schaltzyklen. Während dort allerdings bereits wenige tausend Zyklen für die meisten Anwendungen ausreichend sind, ergeben sich für segmentierte elektrochrome Anzeigen erhöhte Anforderungen. Wird eine Anzeige beispielsweise als Uhr betrieben, ergibt sich bereits eine Änderung pro Minute, was sich somit auf 1440 Einschreibvorgänge pro Tag aufsummiert. Des Weiteren ist die beschriebene asymmetrische Ansteuerung bei dieser Art der Anzeigen zu beachten.

Um den Einfluss der Schaltvorgänge zu untersuchen, werden Anzeigen in der folgenden Betrachtung daher kontinuierlich zyklisiert. Die Schaltvorgänge werden zur Beschleunigung jedoch direkt hintereinander ausgeführt ohne ein Halten des Zustandes. Dabei werden die Segmente zwischen den Spannungen 0,8 V und -0,4 V hin- und hergeschaltet. Außerdem wird im Folgenden für die asymmetrische Ansteuerung beispielhaft ein zeitliches Verhältnis zwischen gefärbtem und ungefärbtem (bzw. umgekehrt) Zustand von 2:1 gewählt. Aufgrund der bereits erwähnten benötigten Schaltzeiten im Bereich von $\tau < 1 - 3$ s, werden die Segmente dabei für mindestens 3,3 s angesteuert (vgl. Abbildung 6.8a). Bei symmetrischer Ansteuerung also für je 3,3 s reduziert und oxidiert. Bei asymmetrischer Ansteuerung erhöht sich entweder die Reduktions- oder Oxidationszeit entsprechend auf 6,6 s (vgl. Abbildung 6.8b, c).

Dabei sind sämtliche Segmente einer Anzeige parallel geschaltet, um eventuell Auswirkungen des Zyklisierens auf unterschiedliche Segmentgrößen nachzuverfolgen. Aufgrund der häufigen Schaltvorgänge mit bis zu 200000 Zyklen werden die Parameter (Spektrum bzw. Transmission, CV- und Schaltzeitmessungen) nur bei entsprechenden Zwischenpunkten (hier: 0, 10000 (bzw. 25000), 100000 und 200000 Zyklen) überprüft.

Symmetrisch

Abbildung 6.9 zeigt die Entwicklung der genannten Parameter für ein symmetrisches Zyklisieren (3,3 s je Zustand) der Anzeigen. Wie zu erkennen ist, verschlechtern sich die Anzeigencharakteristika auch nach Durchlaufen von 200000 Zyklen nur geringfügig. Der Kontrast verbleibt sogar während der gesamten Ansteuerung bei $\Delta T_{\lambda_{\max}} = 38\%$, es kommt weder zu einer Verschlechterung des gefärbten noch des transmissiven Zustandes.

Die Cyclovoltammetriemessung in Abbildung 6.9b zeigt, dass sich die Redoxpeaks, anfänglich bei +0,5 V und 0 V, über die Belastung von 200000 Zyklen leicht verschieben und verringern. Außerdem werden sekundäre Redoxpeaks bei etwa -0,75 V und -1,5 V sichtbar. Ein Auftreten

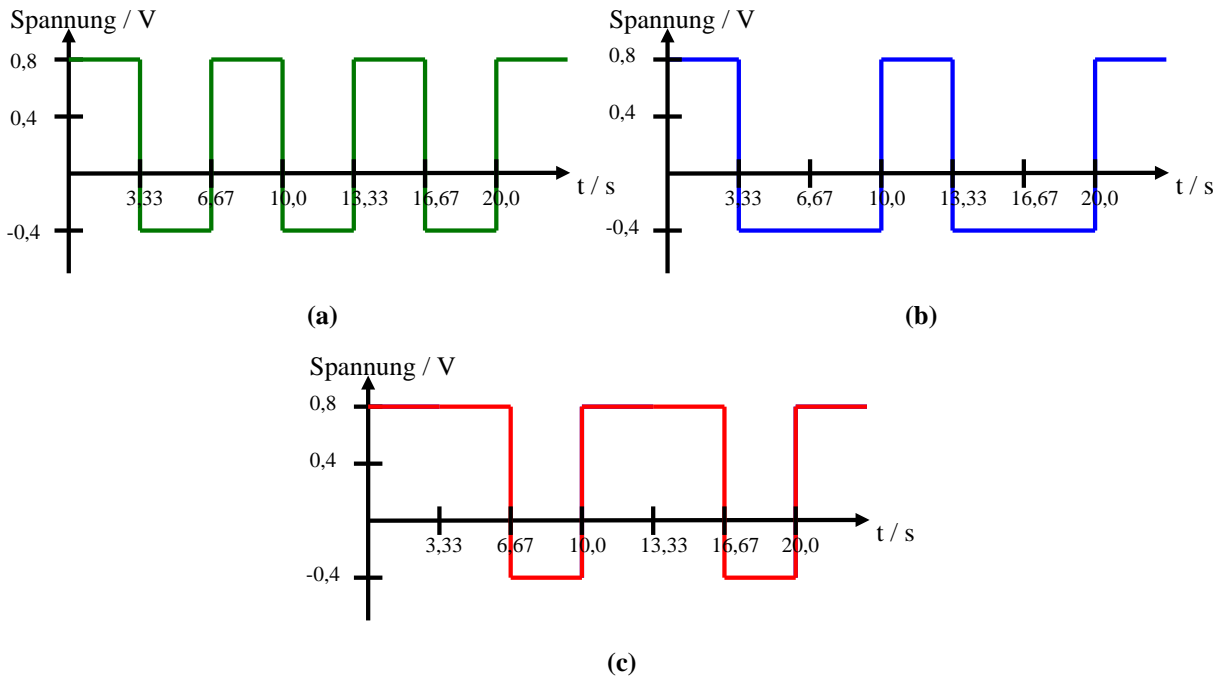


Abbildung 6.8 – Spannungsverlauf bei (a) symmetrischer und (b, c) asymmetrischer Ansteuerung der elektrochromen Anzeigen.

dieser Redoxpeaks ist ungewöhnlich, da diese bisher nur bei Belastung mit erhöhten positiven oder negativen Spannungen aufgetreten sind. Obwohl eine dadurch auftretende Degradation durch die oben gemachten Betrachtungen nicht gänzlich ausgeschlossen werden konnte, haben diese Redoxpeaks keinen Einfluss auf die Degradation, da diese sich außerhalb des gewählten Bereichs der Ansteuerspannung ($-0,4\text{ V} / +0,8\text{ V}$) befinden.

Die Verschiebung der Redoxpeaks korreliert zwar teilweise mit den erhöhten Schaltzeiten in Abbildung 6.9d, sie zeigt sich allerdings nicht in einer Änderung der Transmission. Eine Erklärung hierfür liefert die Betrachtung der unterschiedlichen Segmentgrößen. Während die Siebensegmente der Anzeigen weder Transmissionsänderungen noch optische Defekte aufweisen, tritt bei kleinen Segmenten (wie beispielsweise Logos, Punkte in Abbildung 5.11) eine Degradation auf. Dies macht sich durch Defekte in der Schicht sichtbar, wie sie bereits in Abbildung 6.6c gezeigt wurden. Die Verringerung und Verschiebung der Redoxpeaks wird daher der Degradation der kleineren Segmente zugeordnet. Dies erklärt auch, warum die Abnahme nur geringfügig ausfällt.

Obwohl große Segmente keine Verschlechterung ihrer spektroelektrochemischen Parameter aufweisen, erhöht sich die Schaltzeit um knapp über 20 % sowohl für die Reduktion, wie auch die Oxidation. Wie bereits erwähnt korreliert dies mit einer leichten Verschiebung der Redoxpotenziale zu betragsmäßig höheren Spannungen. Dies könnte zwar durch Erhöhung der Spannung angepasst werden, empfiehlt sich aufgrund der vorherigen Ergebnisse nicht, da es zu schnellerer Degradation führen würde.

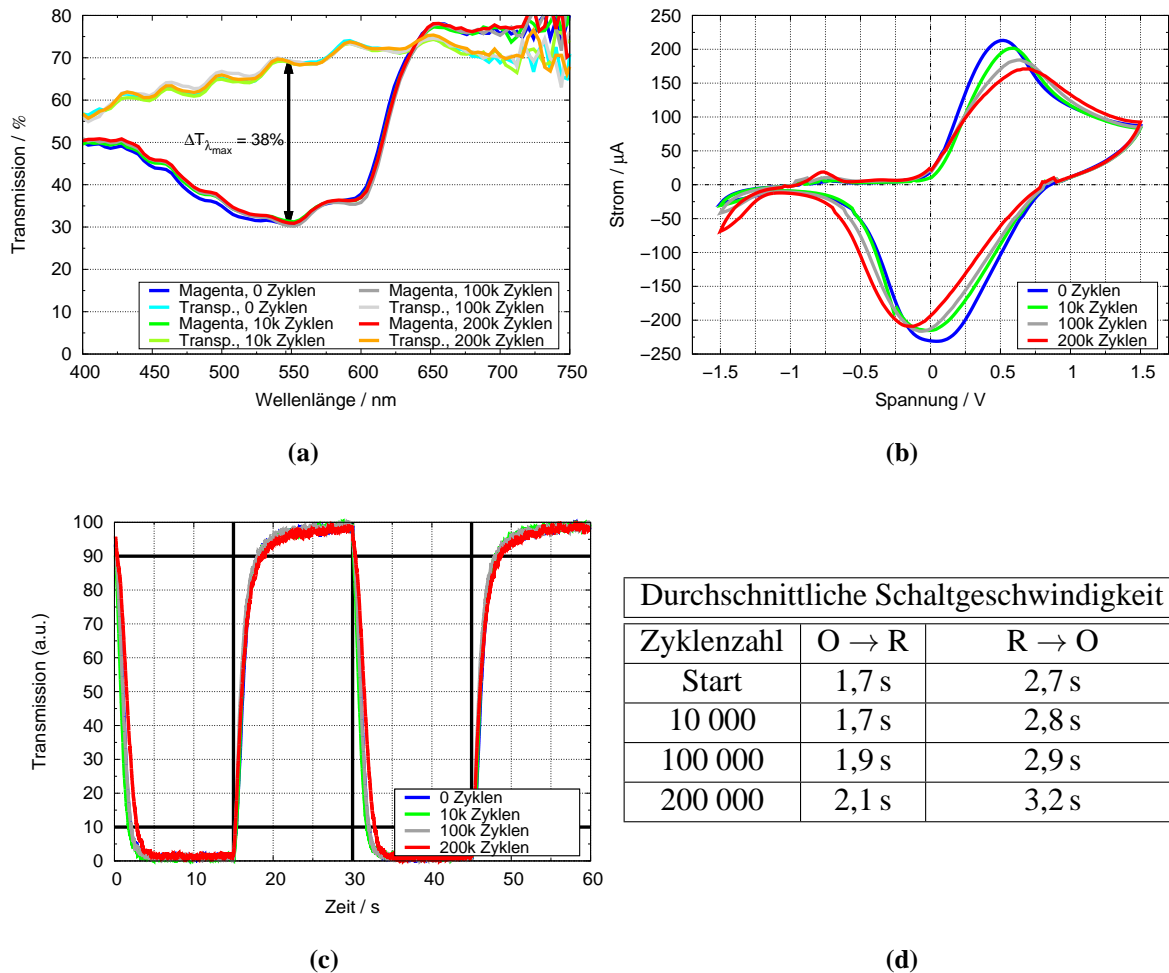


Abbildung 6.9 – Entwicklung der Parameter (a) Spektrum, (b) Cyclovoltammetrie und (c,d) Schaltzeit von symmetrisch zyklisierten Anzeigen über 200000 Zyklen mit einer Periodendauer von 6,6 s und den Spannungen +0,8 V bzw. –0,4 V. Die entsprechenden Kennlinien wurden bei 0, 10000, 100000 und 200000 Zyklen gemessen, das Zyklisieren wurde dazu unterbrochen. Die Cyclovoltammetriemessung umfasst dabei sämtliche Anzeigenelemente, weswegen auf eine Normierung der Ströme auf die Fläche verzichtet wurde. Die Spektren wurden an den großen Segmenten aus Abbildung 5.11 gemessen, (a) und (c) zeigen beispielhaft den Verlauf eines der Segmente während die Tabelle (d) die Werte aus vier Segmenten von zwei verschiedenen Anzeigen durch Durchschnittsbildung zusammenfasst. Wie bereits in Abschnitt 3.2 erwähnt, handelt es sich bei den genannten Schaltzeiten um die Zeit, die für 90 % eines Zustandswechsels benötigt wird. Der Verlauf in (c) ist normiert, womit dies leicht ersichtlich wird und außerdem eine bessere Vergleichbarkeit gefördert wird.

Asymmetrisch

Nun soll auf die Anforderungen der asymmetrischen Ansteuerung eingegangen werden. Zuerst wird dabei das Verhalten bei verlängerter negativer Ansteuerspannung untersucht (vgl. Abbildung 6.10). Betrachtet man erneut als erstes die Entwicklung des Spektrums über 200000 Zyklen, erkennt man, dass es auch hier zu fast keiner Degradation der Transmissionswerte beider Zustände kommt. Im Gegensatz zu der symmetrischen Messung nimmt der Kontrast allerdings geringfügig um ca. 3 % auf 40 % ab.

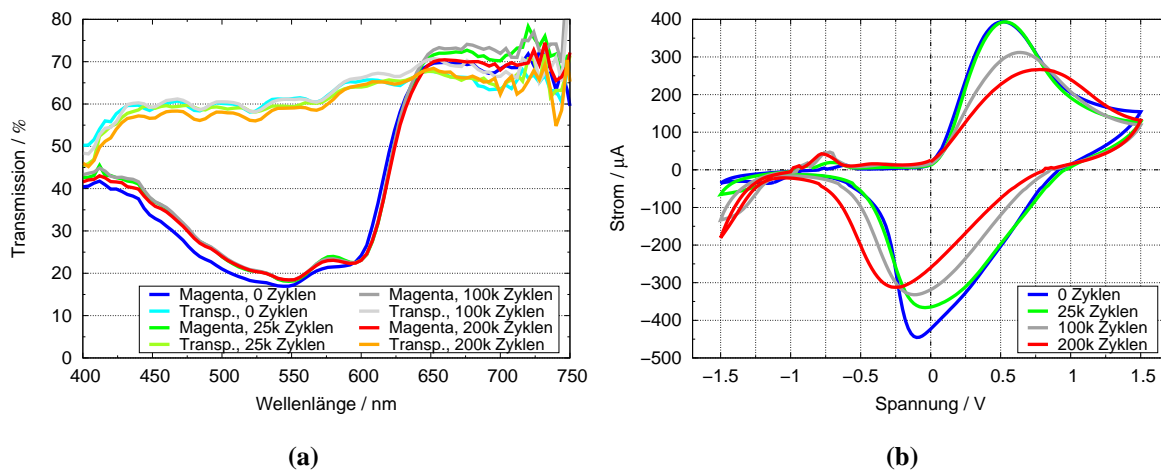


Abbildung 6.10 – Entwicklung des (a) Spektrums und der (b) Cyclovoltammetrie von asymmetrisch zyklisierten Anzeigen über 200000 Zyklen (+0,8 V für 3,3 s (Oxidation) und -0,4 V für 6,6 s (Reduktion)). Die entsprechenden Kennlinien wurden jeweils nach 0, 25000, 100000 und 200000 Zyklen gemessen. Die Cyclovoltammetriemessung umfasst dabei sämtliche Anzeigenelemente, weswegen auf eine Normierung der Ströme auf die Fläche verzichtet wurde. Die Spektren wurden an den großen Segmenten aus Abbildung 5.11 gemessen, (a) zeigt beispielhaft den Verlauf eines der Segmente.

Betrachtet man die elektrochemische Kinetik des Systems in der Cyclovoltammetriemessung erkennt man ein ähnliches Verhalten wie bereits zuvor. Zu Beginn kommt es zu nur minimaler Änderung der Redoxströme, bis diese sich dann bei höheren Zyklenzahlen sowohl verschieben als auch verringern. Kleinere Segmente degradieren ähnlich schnell wie zuvor bei symmetrischer Ansteuerung. Mikroskopbilder zeigen außerdem in den Schichten der großen Segmente eine geringfügige Anzahl an Defekten. Dies erklärt die erhöhte Abnahme und Verschiebung des Gesamtstromes in der CV-Messung gegenüber dem vorherigen Fall. Außerdem kommt es wie zuvor zur Ausbildung von sekundären Redoxpeaks, welche jedoch auch hier außerhalb des regulären Ansteuerungsbereichs liegen.

In Tabelle 6.4 erkennt man jedoch eine deutliche Zunahme der Schaltzeiten der großen Segmente von knapp über 60 % gegenüber dem ursprünglichen Wert. Dies deutet auf eine stark verlangsamte Kinetik der elektrochromen Zellen hin, wie sie sich auch in der bereits diskutierten CV-Messung widerspiegelt. Das führt dazu, dass sich die Oxidationsschaltzeiten außerhalb des Ansteuerungs-

Durchschnittliche Schaltgeschwindigkeit		
Zyklenzahl	O → R	R → O
Start	1,7 s	2,8 s
25 000	1,6 s	2,9 s
100 000	2,1 s	3,8 s
200 000	2,8 s	4,6 s

Tabelle 6.4 – Schaltzeiten zwischen oxidiertem und reduzierten Zuständen (O → R) bzw. umgekehrt (R → O). Tabelle zeigt die Werte nach asymmetrischem Zyklisieren der elektrochromen Segmente (je 3,3 s oxidiert, 6,6 s reduziert) mit der jeweils angegebenen Zyklenzahl. Bei den genannten Schaltgeschwindigkeiten handelt es sich um die Zeit, die für 90 % eines Zustandswechsels benötigt wird. Bei den Werten handelt es sich um den Durchschnitt aus zwei Segmenten.

zeitraums von 3,3 s befindet, womit keine vollständige Oxidation während des Zyklisieren mehr stattfinden kann. Für die gezeigten spektralen Verläufe wurden die Anzeigen jedoch immer dauerhaft angesteuert, damit eine vollständige Reduktion und Oxidation und damit ein Vergleich mit dem vorherigen Fall ermöglicht wird. Betrachtet man die Entwicklung in Abbildung 6.10 erkennt man nichtsdestotrotz eine weitere Degradation der Transmissionswerte und der Schaltzeiten, obwohl während des Zyklisierens keine vollständige Oxidation mehr erreicht wird.

Die Veränderung der Parameter bei längerer negativer Spannung rührt also daher, dass es während des Zyklisierens im positiven Halbzyklus nicht möglich ist, die stattgefunden Reduktion vollständig rückgängig zu machen. Trotzdem ist anhand der Messungen mit dauerhafter Ansteuerung ersichtlich, dass dies zu weiten Teilen reversibel ist, also der ursprüngliche transmissive Zustand wieder erreicht werden kann, wenn auch mit erhöhten Schaltzeiten. Es findet also keine Beschädigung der Schicht statt, nur eine Veränderung der Reaktionskinetik.

Wird nun die Entwicklung bei asymmetrischer Ansteuerung mit verlängerter positiver Ansteuerung betrachtet, ergeben sich die Verläufe nach Abbildung 6.11. Im Gegensatz zu den bisherigen Ergebnissen erkennt man sofort die äußerst starke Degradation von Beginn an. Diese führt zu einer Abnahme des Kontrastes um mehr als 15 Prozentpunkte. Es ist auch deutlich ersichtlich, dass dies hauptsächlich auf eine verringerte Absorption im gefärbten Zustand zurückzuführen ist. Die kleinere Abnahme der Transmission im oxidierten Zustand erklärt sich dadurch, dass die Anzeigen zur Messung des Spektrums dauerhaft angesteuert wurden und daher ihren Endzustand im Vergleich zum Zeitfensters beim Zyklisieren (6,6 s für die Oxidation) auf jeden Fall erreichen.

Die Degradation spiegelt sich auch in der Cyclovoltammetrie wieder. Wie zuvor verschoben und verringern sich die Redoxpeaks, allerdings geschieht dies hier deutlich schneller und stärker als zuvor. Dies geht soweit, dass sich der erste Oxidationspeak bereits mit einem in der CV nur andeutungsweise sichtbaren zweiten bei +1,5 V vereinigt. Auch die sekundären Redoxpeaks bei negativen Spannungen treten kräftiger auf als zuvor und degradieren sogar über das weitere Zyklisieren selbst. Zum Schluss fließt also nur noch ein Bruchteil der ursprünglichen Ladung in die elektro-

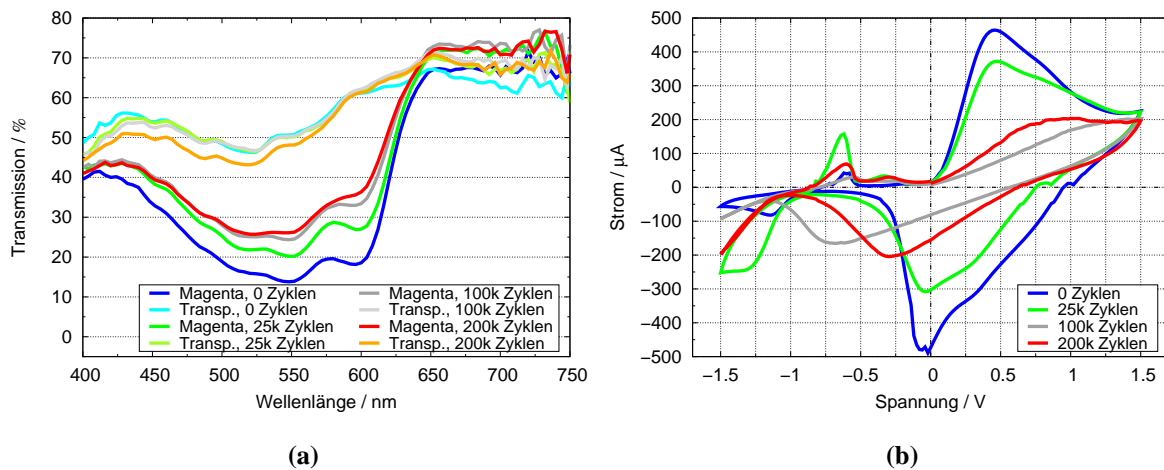


Abbildung 6.11 – Entwicklung des (a) Spektrums und der (b) Cyclovoltammetrie von asymmetrisch zyklisierten Anzeigen über 200000 Zyklen (+0,8 V für 6,6 s (Oxidation) und -0,4 V für 3,3 s (Reduktion)). Die entsprechenden Kennlinien wurden jeweils nach 0, 25000, 100000 und 200000 Zyklen gemessen. Die Cyclovoltammetriemessung umfasst dabei sämtliche Anzeigenelemente, weswegen auf eine Normierung der Ströme auf die Fläche verzichtet wurde. Die Spektren wurden an den großen Segmenten aus Abbildung 5.11 gemessen, (a) zeigt beispielhaft den Verlauf eines der Segmente.

Durchschnittliche Schaltgeschwindigkeit		
Zyklenzahl	O → R	R → O
Start	1,4 s	1,7 s
25 000	1,8 s	2,3 s
100 000	2,5 s	3,5 s
200 000	4,5 s	5,9 s

Tabelle 6.5 – Schaltzeiten zwischen oxidiertem und reduzierten Zuständen (O → R) bzw. umgekehrt (R → O). Tabelle zeigt die Werte nach asymmetrischem Zyklisieren der elektrochromen Segmente (je 6,6 s oxidiert, 3,3 s reduziert) mit der jeweils angegebenen Zyklenzahl. Bei den genannten Schaltgeschwindigkeiten handelt es sich um die Zeit, die für 90 % eines Zustandswechsels benötigt wird. Bei den Werten handelt es sich um den Durchschnitt aus zwei Segmenten.

chromen Segmente. Wie bisher beobachtet, degradieren kleinere Segmente auch hier schneller, womit diese bereits nach wenigen tausend Zyklen keinen wahrnehmbaren Kontrast mehr aufweisen.

Wie zu erwarten, verschlechtern sich außerdem die in Tabelle 6.5 für diesen Fall aufgelisteten Schaltzeiten. Diese nehmen sowohl für die Reduktion als auch die Oxidation über die betrachteten 200000 Zyklen um über 300 % zu. Hierdurch bewegt sich der Wechsel in den gefärbten Zustand aus dem Bereich der Ansteuerungszeit (3,3 s) heraus. Dadurch wird das Segment nicht mehr vollständig reduziert, während die verlängerte Ansteuerzeit mit positiver Spannung (6,6 s) noch für eine vollständige Oxidation ausreicht. Dieser Effekt beschleunigt vermutlich die Degradation, da während der Reduktionsphase die oxidierten Zustände nur teilweise in den neutralen Zustand zurückgeführt werden und folglich anfällig für eine Überoxidation durch kontinuierliches Zuführen von positiven Ladungen (bzw. Extraktion von Elektronen) sind.

Diskussion und Fazit

Es zeigt sich auch beim Zyklisieren über mehrere hunderttausend Zustandswechsel, dass positive Spannungen einen höheren Einfluss auf die Degradation des elektrochromen Materials besitzen. In diesem Fall handelt es sich jedoch um die Ansteuerzeit, der das elektrochrome Material der positiven Spannung ausgesetzt ist. Die Ergebnisse zeigen allerdings auch, dass mit dem in Kapitel 5 vorgestellten Prozess und den Untersuchungen zum Einfluss der Potenziale äußerst langlebige elektrochrome Anzeigen herstellbar sind.

Aus den bisherigen Betrachtungen lässt sich weiter schließen, dass Degradation hauptsächlich aufgrund der Höhe und Dauer der Ansteuerung mit positiver Spannung auftritt. Bei negativen Spannungen hingegen sind diese Effekte deutlich weniger ausgeprägt. Eine Erklärung hierfür ist, dass bei positiven Spannungen, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, dauerhaft ein Strom fließt, selbst wenn der optische Zustandswechsel bereits abgeschlossen ist. Diese hierbei eingebrachten Überschussladungen führen zu langsamer Degradation, da sie nicht mehr extrahiert werden können. Aufgrund der Vielzahl an untersuchten Zyklen ergibt sich hier eine verstärkte Verschlechterung der Parameter der Anzeigen.

Nichtsdestotrotz tritt selbst bei symmetrischer Ansteuerung bereits Degradation, wenn auch nur bei kleinen Segmenten, auf. Die Ursache der Degradation bei längerer asymmetrischer Ansteuerung und bei kleinen Segmenten soll daher im folgenden Abschnitt vertieft werden, indem zum einen genauer auf den Einfluss der Segmentgröße beim Zyklisieren eingegangen und zum anderen der Effekt identifiziert werden soll, der letztendlich für die Degradation verantwortlich ist.

6.2.1.3 Segmentgröße

Um die Ursache der schnellen Degradation von kleinen Segmenten zu ergründen, sollen diese im Folgenden beim Zyklisieren kontinuierlich vermessen und mit größeren Elementen verglichen werden. Betrachtet werden sollen dabei Segmentgrößen nach Tabelle 6.6. Die Frequenzen zur Ansteuerung wurden niedrig gewählt um die Segmente lange der positiven und negativen Spannung auszusetzen und die Degradationseffekte dadurch zu verstärken. Da der größte Einfluss von der Zeitdauer herrührt, in der das Segment angesteuert ist, wird hier eine symmetrische Ansteuerung gewählt. Somit kann der Einfluss von unzureichender Reduktion bzw. Oxidation aufgrund von Schaltzeiterhöhungen über einen Halbzyklus hinaus vermieden werden.

Abbildung 6.12 zeigt den Verlauf der Transmission und Ladungsaufnahme bzw. -abgabe während des Zyklisierens der Segmente unterschiedlicher Größe. Zu erkennen ist, dass bei großen Segmen-

Segment	Größe	Spannung	Frequenz
Groß: TL1	$\approx 15\text{mm}^2$	0,8 V / -0,4 V	0,05 Hz (10 s pro Zustand)
Klein: TL3	$\approx 7\text{mm}^2$	0,8 V / -0,4 V	0,25 Hz (2 s pro Zustand)
Klein: TL4	$\approx 6\text{mm}^2$	0,8 V / -0,4 V	0,05 Hz (10 s pro Zustand)

Tabelle 6.6 – Zur Bestimmung des Einflusses der Segmentgrößen betrachtete Segmente und Ansteuerparameter.

ten (TL1, Abbildung 6.12a) der Kontrast trotz langer Ansteuerungszeiten äußerst stabil und konstant bleibt. Vergleicht man dies mit einem kleinen Segment (TL4, Abbildung 6.12c) mit gleichen Ansteuerzeiten, erkennt man sofort den auftretenden Unterschied. Im gleichen Zeitraum nimmt hier der Kontrast um ca. 5 % ab, dabei degradieren sowohl der transparente, wie auch gefärbte Zustand. Die Degradation des gefärbten Zustandes erklärt sich aus Betrachtung der elektrochromen Schicht. Hier treten wieder Defekte hervor, wie sie bereits in Abbildung 6.6 dargestellt sind. Zum Rückgang der Transmission im transparenten Zustand kommt es, da hier wieder der Effekt wirksam wird, dass zum Erreichen des gleichen Zustands bei fortlaufender Degradation höhere Spannungen oder längere Schaltzeiten benötigt werden.

Wird ein kleines Segment nun allerdings mit erhöhter Frequenz von 0,25 Hz betrieben, also nur 2 s in jedem Zustand gehalten, erhält man ähnliche Ergebnisse wie sie bereits für das große Segment gesehen wurden. Das kurz angesteuerte kleine Segment (TL3, Abbildung 6.12e) weist ebenso keine Degradation des Kontrastes oder der Transmissionswerte auf. Erkennbar ist jedoch, dass aufgrund der verkürzten Ansteuerzeiten die volle Transmission nicht erreicht wird, sondern wenige Prozentpunkte unterhalb der des großen Segmentes liegt.

Betrachtet man nun parallel zur Transmission die geflossene Ladungsmenge, erkennt man auch hier ein bekanntes Verhalten. Während beim großen Segment (TL1, Abbildung 6.12b) zwar die Gesamtmenge leicht abnimmt (ca. $1\ \mu\text{C}/\text{mm}^2$), ist der Unterschied zwischen aufgenommener und abgegebener Ladung, also die Menge an Überschussladung klein ($<1\ \mu\text{C}/\text{mm}^2$). Eine leichte Abnahme der benötigten Ladungsmenge ist bereits zuvor beobachtet worden und kann mit dem Einlaufen (Break-in) der Segmente erklärt werden.

Im Gegensatz dazu erkennt man bei kleinen Segmenten (TL4, Abbildung 6.12d) eine deutlich kräftigere Abnahme der fließenden Ladungsmenge von ca. $2\text{-}3\ \mu\text{C}/\text{mm}^2$. Deutlich mehr sticht jedoch die Menge an aufgenommenen Überschussladungen heraus. Diese verdreifacht sich beinahe auf ca. $3\ \mu\text{C}/\text{mm}^2$.

Analysiert man das Verhalten eines kleinen Segmentes (TL3, Abbildung 6.12f), das jedoch kürzeren Zyklen ausgesetzt ist, erkennt man deutliche Unterschiede. Die geflossenen Ladungsmengen bleiben praktisch konstant über 2000 Zyklen. Sie sind außerdem kontinuierlich geringer als in

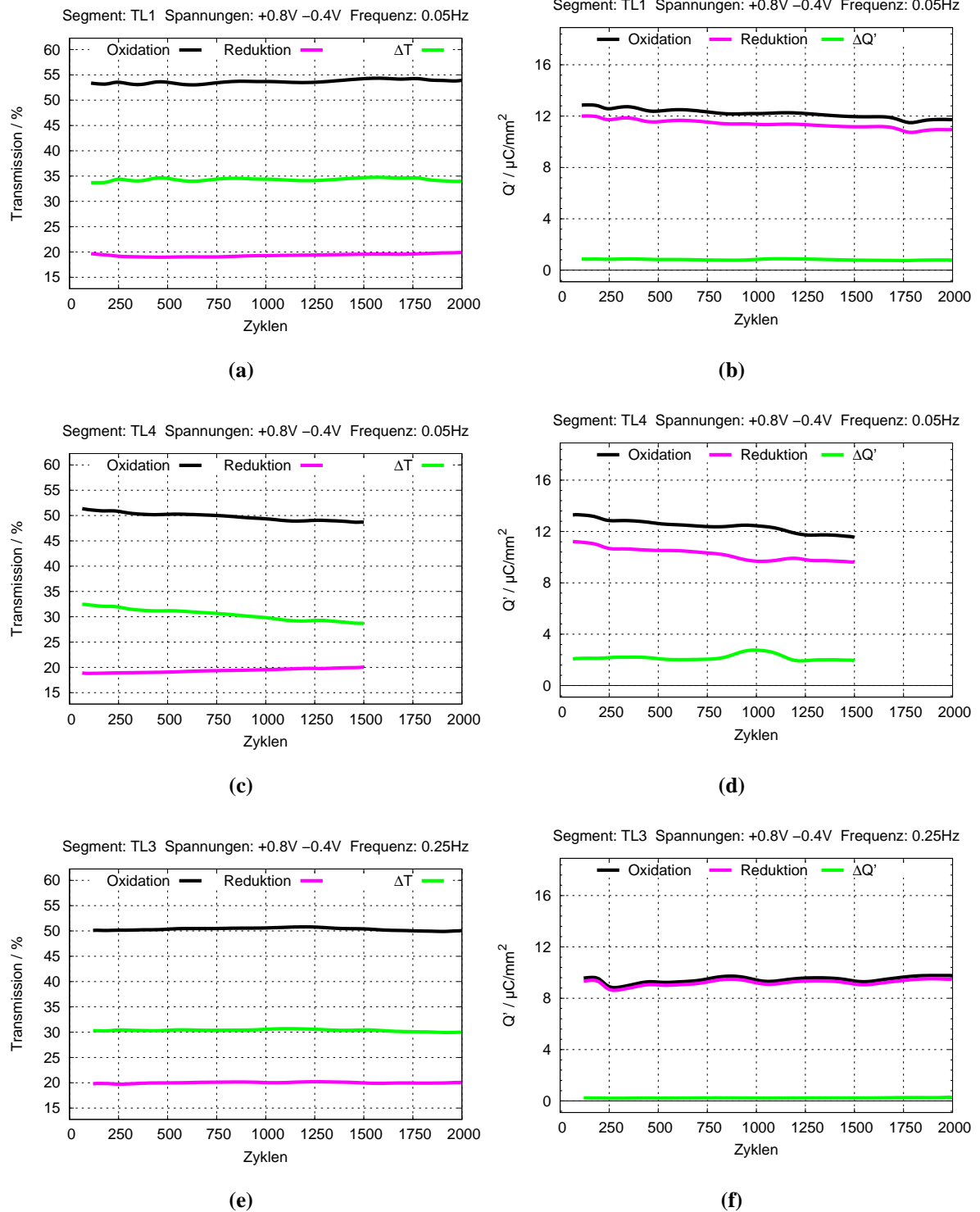


Abbildung 6.12 – Entwicklung der Transmission und Ladungsaufnahme bzw. -abgabe bei Betrieb elektrochromer Segmente unterschiedlicher Größe (vgl. Tabelle 6.6). Die Spannung beträgt 0,8 V für die Oxidation und -0,4 V für die Reduktion und die Frequenz (symmetrische Halbzyklen) 0,05 Hz (10 s pro Zustand) bzw. 0,25 Hz (2 s pro Zustand). Die Parameteränderung wird kontinuierlich während des Zyklisierens aufgezeichnet.

den vorherigen Fällen ($9-10 \mu\text{C}/\text{mm}^2$ gegenüber $11-13 \mu\text{C}/\text{mm}^2$). Außerdem ist ersichtlich, dass praktisch keine Überschussladungen fließen ($<0,3 \mu\text{C}/\text{mm}^2$), also kein Unterschied zwischen aufgenommenen und abgegebenen Ladungen pro Zyklus besteht. Offensichtlich verhindert die hohe Frequenz zum einen das Einbringen von genügend Ladung um die volle Transparenz zu erreichen, andererseits allerdings auch ein Einbringen von zusätzlichen (Überschuss-) Ladungen.

Als weitere Möglichkeit für die Degradation wurden in den vorherigen Abschnitten die Spitzenströme diskutiert, die aufgrund der spannungsgesteuerten Ansteuerung und der Ähnlichkeit einer elektrochromen Zelle zum RC-Glied auftreten. Von Akkumulatoren ist bekannt, dass hohe Lade- und Entladeströme zur Degradation der elektrochemischen Zelle beitragen können. Daher soll hier auch nochmals auf diesen Parameter genauer eingegangen werden. Abbildung 6.13 zeigt die für die Segmente nach Tabelle 6.6 fließenden Spitzenströme.

Es ist ersichtlich, dass die Werte mit denen der Ladungen korrelieren. Sowohl bei großen (TL1) wie auch kleinen (TL4) Segmentgrößen ist wieder eine Abnahme zu erkennen, wenn beide mit der gleichen niedrigen Frequenz angesteuert werden. Dem gegenüber bleibt beim kleinen Segment mit hoher Frequenz (TL3) der Wert des Stromes praktisch konstant. Die absolute Höhe der Ströme ist für beide kleine Segmente vergleichbar während sie beim größeren Segment geringer sind, was anhand der vergrößerten RC-Konstante erklärt werden kann. Obwohl das Segment TL3 also mindestens den gleichen Stromwerten ausgesetzt ist, findet hier keine Degradation statt. Die Höhe der Spitzenströme ist daher nicht ausschlaggebend für die Degradation.

Weitere Aufmerksamkeit muss der Schaltzeit der Segmente zugeordnet werden. Es ist leicht erkennbar, dass die kleinen Segmente (TL3 und TL4) jeweils niedrige Schaltzeiten von ca. $0,6 - 0,8 \text{ s}$ aufweisen. Große Segmente dagegen, befinden sich im Bereich von $1,0 - 1,3 \text{ s}$. Während die Schaltzeiten bei den nicht-degradierenden Segmenten (TL1 und TL3) nahezu konstant über das Zyklisieren bleibt, erkennt man beim Segment TL3 eine deutliche Zunahme der Schaltzeit vom transparenten in den gefärbten Zustand. Dies korreliert wiederum mit den Beobachtungen der CV-Messungen, dass durch die stattgefundenere längere Oxidation zuerst weitere nicht-transmissionsändernde Ladungen extrahiert werden müssen, bis der Reduktionsvorgang tatsächlich eine Färbung bewirkt.

Obwohl die Segmente jedoch mit denselben Spannungen angesteuert werden, kommt es zu unterschiedlichem Verhalten in der Kinetik. Wie bereits in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, ist diese abhängig von der Geschwindigkeit des Ionen- und Elektronentransports bzw. des Ladungsübergangs zwischen Elektrode und Elektrolyt. Betrachtet man ein Segment im Querschnitt (vgl. Abbildung 5.10) wird deutlich, dass das Elektrolytvolumen und damit die Menge der zur Verfügung stehenden Ionen proportional der Segmentgröße ist. Auch die Ionenbeweglichkeit ist durch ei-

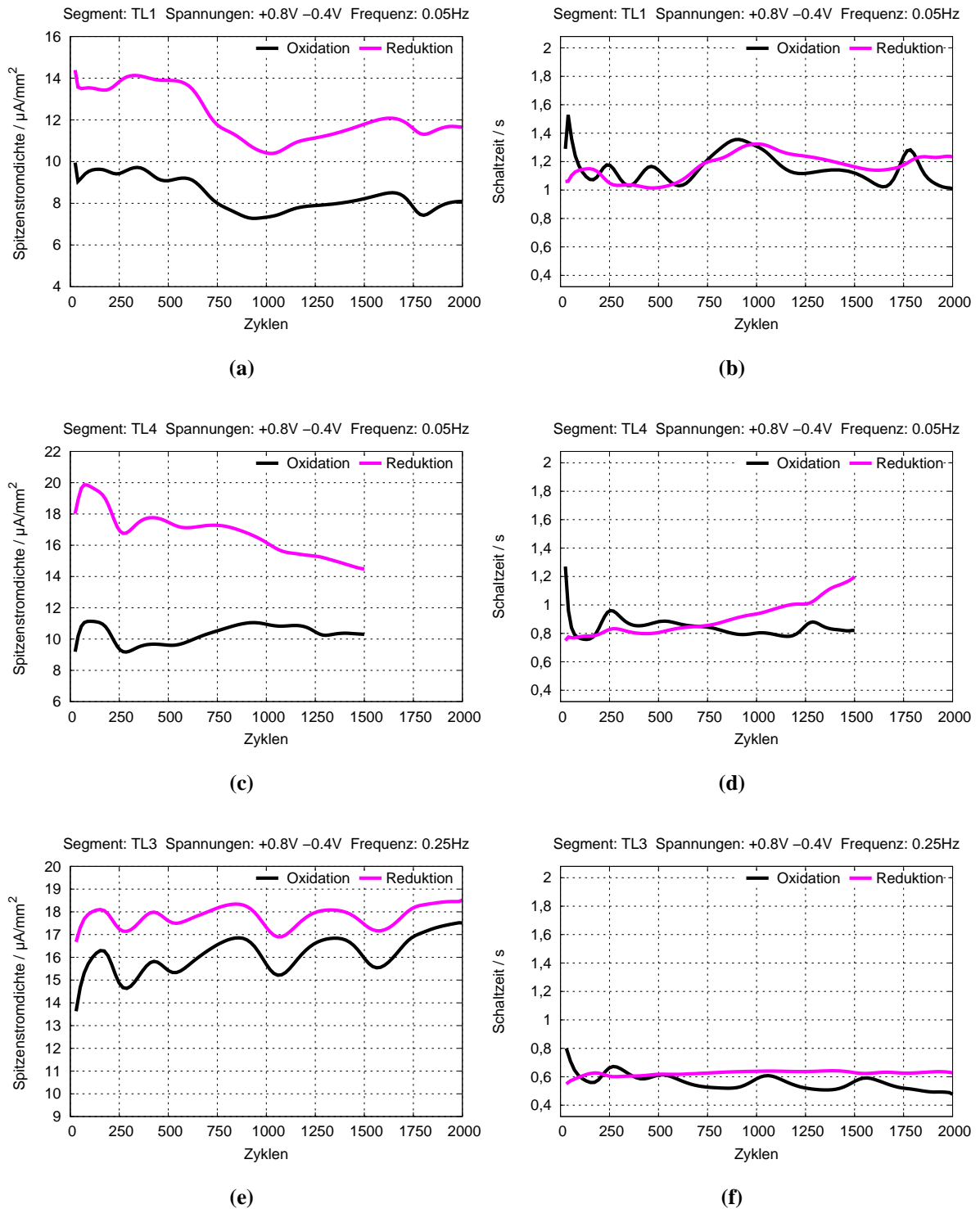


Abbildung 6.13 – Entwicklung der fließenden Spitzenströme und Schaltzeiten bei Betrieb elektrochromer Segmente unterschiedlicher Größe. Die Spannung beträgt 0,8 V für die Oxidation und -0,4 V für die Reduktion und die Frequenz (symmetrische Halbzyklen) 0,05 Hz (10 s pro Zustand) bzw. 0,25 Hz (2 s pro Zustand). Die Parameteränderung wird kontinuierlich während des Zyklisierens aufgezeichnet.

ne Vergrößerung oder Verkleinerung der Segmente nicht beeinflusst. Daher muss der Grund für die unterschiedlichen Schaltzeiten im Elektronentransport (Zuleitungswiderstände) oder dem Ladungsaustausch an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt liegen.

Vergleicht man allerdings die Kinetik bei identischen Segmenten und mit unterschiedliche Zuleitungslängen, d.h. unterschiedlichen Zuleitungswiderständen (Faktor mind. 2x), ergeben sich gleiche Schaltzeiten. Der Einfluss des Serienwiderstandes ist daher vernachlässigbar und die Ursache muss im Ladungsaustausch an der Phasengrenze zu finden sein, was im nächsten Abschnitt genauer untersucht werden soll.

Diskussion und Fazit

Die Analysen zeigen die Ursache für die Degradation der elektrochromen Segmente. Der Vergleich der verschiedenen Segmentgrößen und Ansteuerzeiten zeigt zusammen mit den Untersuchungen zur Höhe der Rechteckspannung, dass Degradation immer dann auftritt, wenn überschüssige Ladung in die Segmente eingebaut wird. Dies wiederum tritt dann auf, wenn eine erhöhte positive Spannung an das elektrochrome Segment angelegt wird oder die Zeitdauer, die das Segment der positiven Spannungen ausgesetzt ist, groß genug wird. Dabei kommt es nur auf die Länge der positiven Spannung an, eine Asymmetrie hat geringeren Einfluss. Letztere begünstigt eine fortlaufende Degradation nur, weil in der kürzeren Zeitdauer, die für die Reduktion zur Verfügung steht, die Teile der überoxidierten ECP-Schicht, welche noch reversibel sind, nicht schnell genug auf den Grundzustand reduziert werden können.

Der Grund für das Degradationsverhalten bei niedrigen Spannungen kann also im sekundären Oxidationspeak bei ca. 1,5 V in der CV-Messung gefunden werden. Abbildung 6.14 zeigt, warum selbst bei niedrigen Spannungen bereits Degradation auftritt. Der primäre und sekundäre Oxidationspeak (hier bei je ca. 0,4 V und 1,5 V) überlappen sich gegenseitig. Führt man die Ab- bzw. Zunahme des sekundären Peaks bis zu niedrigeren Spannungen fort (grüne Kurve) erkennt man, dass der sekundäre Peak selbst hier einen Einfluss hat. Wie gezeigt ist eine Oxidation der ECP-Schicht im Bereich dieses Peaks zumindest teilweise irreversibel. Ein Zyklisieren mit einer Spannung von 0,8 V bewirkt daher also bereits eine langsame Degradation.

Bei kürzerer Ansteuerzeit sind jedoch keine negativen Effekte sichtbar. Dies erklärt sich daraus, dass das Material zuerst die primäre Oxidationsstufe erreichen muss bevor eine weitere (Über-) Oxidation stattfinden kann. In dem kurzen Zeitfenster, das betrachtet wurde, ist dies allerdings nicht der Fall.

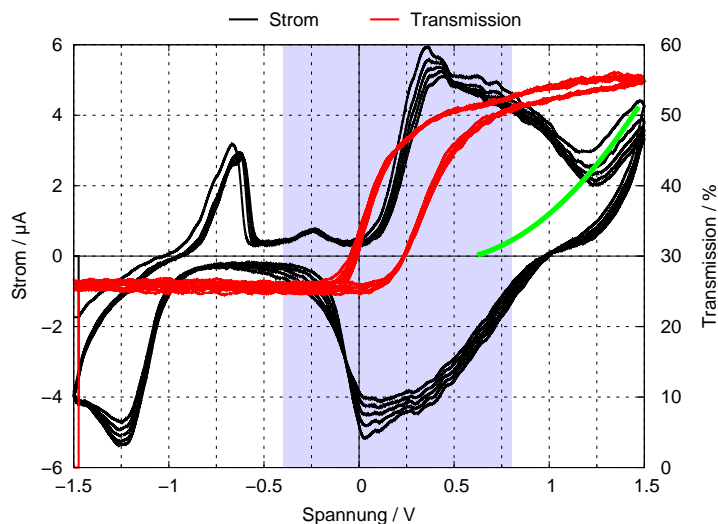


Abbildung 6.14 – Stromfluss während Cyclovoltammetrie (schwarz) im Bereich von -1,5 V bis 1,5 V und gleichzeitiger Transmissionsmessung (rot). Die grüne Kurve stellt schematisch die Verlängerung des sekundären Oxidationspeaks dar. Man erkennt, dass dieser bereits bei Spannungen ab ca. 0,6 V einen Einfluss zeigt.

Die Erklärung zeigt außerdem, warum negative Spannungen keinen Einfluss haben. Der primäre Reduktionspeak überlappt nicht mit sekundären Reduktionspeaks. Außerdem verursacht der sekundäre Reduktionspeak, wie im Abschnitt über die Cyclovoltammetriemessungen gezeigt, keine irreversiblen Schädigungen an der elektrochromen Schicht.

6.2.2 Einfluss des Gegenpolymers

Die bisherigen Betrachtungen beziehen sich hauptsächlich auf den Einfluss der primären elektrochromen Schicht. Die gewählten spektroelektrochemischen Verfahren erlauben Degradationen der elektrochromen Schicht zuzuschreiben. Einen nicht unwesentlichen Beitrag zur Leistungsfähigkeit der Zellen leistet jedoch auch das Gegenpolymer. Da dieses sowohl im reduzierten, wie auch im oxidierten Zustand (bis auf eine leichte Pinkfärbung) transparent ist, kommt es durch das MCCP zu keiner Änderung in der Transmission der einzelnen Segmente. Eine Betrachtung ist daher mit den verwendeten spektroelektrochemischen Verfahren nicht vollständig überprüfbar. Eine Degradation dieser Schicht kann sich allerdings ebenso negativ auf die Zellencharakteristika auswirken. Anhand der vorhergehenden Daten und der beschriebenen Charakteristika des MCCP soll im folgenden eine Betrachtung dieser Schicht stattfinden.

6.2.2.1 Potenzial

Während das ECP bei hohen positiven Spannungen teilweise irreversibel oxidiert wird, was sich in einer Verschlechterung der Anzeigenparameter sowie einem Auftreten von Defekten in der Schicht widerspiegelt, wird das MCCP in diesem Zeitraum reduziert. Wie das ECP ist auch beim MCCP kein sekundärer Reduktionspeak vorhanden (vgl. Abschnitt 2.2.4), eine Überreduktion kann also mangels Reduktionspotenzial im Ansteuerintervall nicht auftreten. Die Degradation aufgrund erhöhter positiver Spannungen findet daher praktisch vollständig in der ECP-Schicht statt. Die Tatsache, dass in dieser Schicht auch optisch sichtbare Defekte auftreten, unterstützt diese Analyse.

Gleichzeitig zeigen die Untersuchungen des ECPs im vorherigen Abschnitt, dass selbst hohe positive Spannungen beim MCCP (also hohe negative Spannungen beim ECP) keine oder nur minimale Degradation auslösen können. Sowohl bei den Untersuchungen zur Cyclovoltammetrie wie auch beim Zyklisieren treten in diesem Fall keine Defekte bzw. Degradation auf. Dies liegt unter anderem auch daran, dass, wie im Folgenden betrachtet wird, die MCCP-Schichtdicke so gewählt wird, dass diese deutlich mehr Ladungsmenge zur Verfügung hat als die ECP-Schicht. Somit kann es zu keiner Überoxidation des Gegenpolymers kommen, da die ECP-Schicht als Oxidationsstopper fungiert, also nach vollständiger Reduktion der ECP-Schicht kein weiterer Redoxvorgang mehr durchlaufen wird.

6.2.2.2 Ladungsaustausch

Die Hauptaufgabe der Gegenelektrode besteht darin, die für eine Reduktion oder Oxidation der elektrochromen Schicht benötigten Ladungen zur Verfügung zu stellen. Kann sie dies nicht ausreichend oder nicht schnell genug, limitiert dies die Leistungsfähigkeit der Gesamtzelle und damit der elektrochromen Anzeige. Wie bereits im vorherigen Abschnitt erkannt, muss die Ursache der unterschiedlichen Schaltzeiten von Segmenten unterschiedlicher Größe in genau diesem Mechanismus liegen.

Schaltvorgang

Wie bereits erwähnt, hängt die Schaltzeit zum einen von der Segmentgröße ab, zum anderen hat auch die MCCP-Schicht auf der Gegenelektrode einen großen Einfluss darauf. Diese stellt die Ladungen für die elektrochrome Schicht beim Schaltvorgang zur Verfügung (Redoxpaar). Daher kann die ECP-Schicht nur so schnell schalten, wie die MCCP-Schicht Ladungen aufnimmt oder

abgibt. Ist die MCCP-Schicht ausreichend dick, erreichen die Segmente (große Siebensegmente aus Abbildung 5.11) Schaltzeiten unter 1 s.

Eine Betrachtung zu diesem Verhalten zeigt Abbildung 6.15. Hierzu wird das Schaltverhalten von Anzeigen mit unterschiedlichen Schichtdickenkombinationen (ECP und MCCP) untersucht. Aufgrund der schlechten Eignung der elektrochromen Schichten im Bezug auf eine Schichtdickenmessung mit Profilometer, wird die Schichtdicke (bzw. eine dazu proportionale Größe) allerdings optisch bestimmt. Dazu wird aus den Transmissionswerten der einzelnen Schichten über die Gleichungen 3.4 bzw. 3.5 die Schichtdicke extrahiert. Eine genaue Beschreibung der Vorgehensweise findet sich im Anhang in Abschnitt A.2).

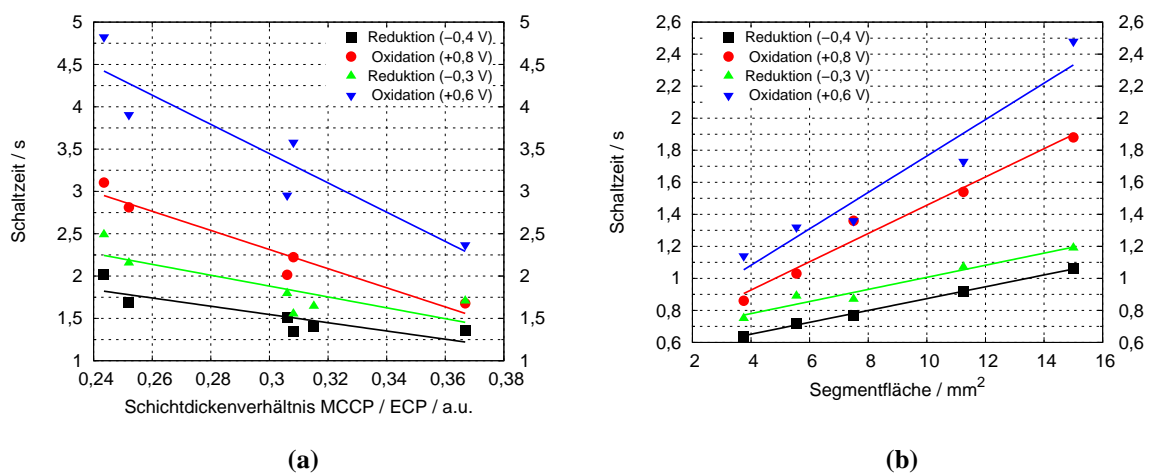


Abbildung 6.15 – Schaltzeiten in Abhängigkeit (a) des Verhältnisses der Schichtdicken aus MCCP und ECP bzw. (b) der Segmentgröße und (a+b) der Spannung. Die Linien stellen die zu den entsprechenden Messwerten passende Ausgleichsgerade dar, um die Tendenz der Änderung deutlicher zu machen. Die Messwerte bei (a) stammen von unterschiedlichen Substraten, aber gleichen Segmentgrößen. (b) entspricht den Messwerten von unterschiedlichen Segmentgrößen auf dem gleichen Substrat, also mit festem Schichtdickenverhältnis.

Es zeigt sich, dass sich die Schaltzeit mit steigendem Verhältnis zwischen der Schichtdicke des MCCP und der des ECP deutlich verringert und bestätigt somit die Annahme, dass somit mehr Ladung schneller aus der MCCP Schicht zur Verfügung steht. Die MCCP-Schicht sollte daher so dick wie möglich sein, um immer ausreichend und ausreichend schnell Ladung für das elektrochrome Polymer zur Verfügung stellen zu können. Dem entgegen steht jedoch die Pinkfärbung des Materials. Bei zu dicken Schichten tritt diese Färbung so weit in den Vordergrund, dass die Anzeigen unter mangelnder Farbneutralität leiden und somit unter ästhetischen Maßstäben nicht mehr akzeptabel sind. Die optimale Schichtdicke der MCCP-Schicht ohne negative Beeinträchtigung durch starke Pinkfärbung liegt laut Untersuchungen bei etwa 400-500 nm [77] zusammen mit den hier verwendeten ECP-Schichtdicken von 200-250 nm.

Warum existieren jedoch Unterschiede in den Schaltzeiten zwischen unterschiedlichen Segmentgrößen, wie sie bereits zuvor sowie in der Betrachtung in Abbildung 6.15b auftreten? Dazu muss

erneut auf den Aufbau der Schichten eingegangen werden, Abbildung 6.16a zeigt diesen. Werden Segmente der ECP-Schicht nun durch Anlegen einer Spannung geschaltet, beginnt der Ladungstransfer (Abbildung 6.16b). Der elektrochromen Schicht werden also Elektronen entzogen (Oxidation), während das MCCCP Elektronen aufnimmt (Reduktion), gleichzeitig findet ein Ionentransport über das Elektrolyt statt. Die ECP-Segmente nehmen sämtliche Ladung auf, die das gegenüberliegende MCCCP zur Verfügung stellen kann. Dazu gehört neben den direkten auch Ladungen aus der Umgebung. Da das MCCCP auf der Gegenelektrode ganzflächig aufgebracht ist und eine Ionenleitung unterhalb der Schicht zur Verfügung steht, können auch diese Ladungen verwendet werden. Für kleinere Segmente (linke Seite in Abbildung 6.16) ist die Ladungsmenge, die aus der Umgebung bereitgestellt wird, jedoch im Verhältnis zu ihrer eigenen Fläche deutlich höher als beim großen Segment (rechte Seite). Daher ist das kleine Segment früher geschaltet (Abbildung 6.16c), als das größere (Abbildung 6.16d).

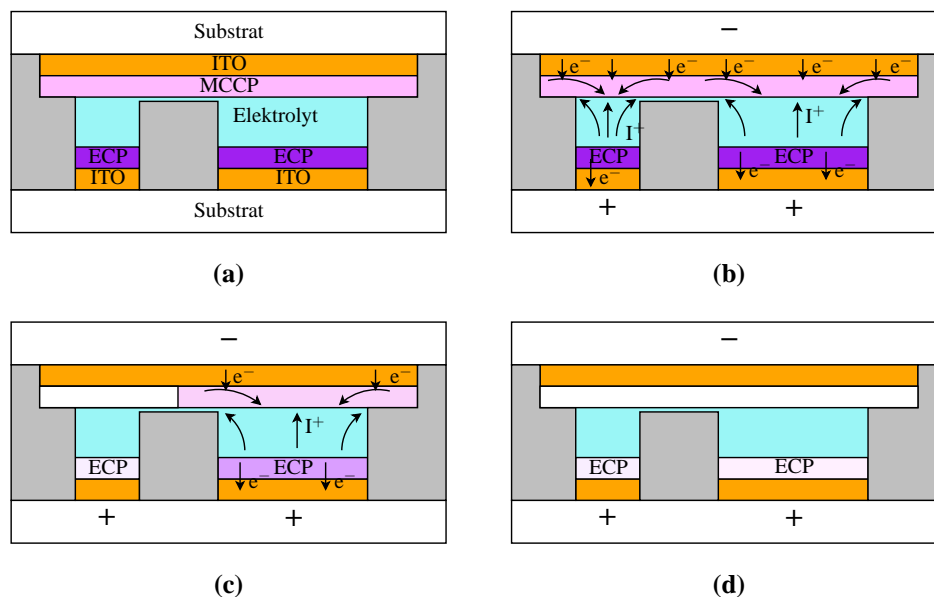


Abbildung 6.16 – Schematische Darstellung der zur Verfügungsstellung der Ladung aus der MCCCP Schicht: (a) ungeschaltete ECP-Segmente werden (b) oxidiert und erhalten Ladung aus der MCCCP-Schicht sowie deren Umgebung. Da kleine Segmente im Vergleich zu ihrer Fläche eine größere MCCCP-Umgebung aufweisen, sind diese bereits vor größeren ECP-Segmenten umgeschaltet (c, d). Strukturgrößen sind nicht maßstabsgetreu.

Für sehr große Elemente kann daher die Ladungsmenge bei den oben genannten Schichtdicken nicht ausreichend sein oder nur sehr langsam aus der Umgebung zur Verfügung gestellt werden. Beispielsweise benötigt das Testrechteck der Anzeigen in Abbildung 5.11 bei niedrigen Verhältnissen zwischen MCCCP- und ECP-Schichtdicken die zwei- bis dreifache Schaltzeit gegenüber den Siebensegmenten. Es ist beim Schaltvorgang auch deutlich sichtbar, dass sich um die Elemente eine transparente Region bildet, was darauf hinweist, dass diese Flächen ebenso reduziert werden. Im Gegensatz zum im Abschnitt 5.1.2 beschriebenen Verhalten des ECP ist es hier jedoch aufgrund der Ionenbarrieren nicht bzw. nicht so schnell möglich größere Flächen in der Umgebung zu schalten. Das Verhalten wird weiter bestätigt durch Betrachtung von Anzeigen, bei welchen auch

die MCCP-Schicht strukturiert wurde. Somit steht dem ECP nur die direkt gegenüberliegende Fläche an MCCP mit ihrer gespeicherten Ladung zur Verfügung. Bei beinahe allen Segmentgrößen reicht die so verfügbare Ladung nicht aus um das ECP komplett transparent zu schalten. Die elektrochromen Anzeigen sind somit also auf zusätzliche Umgebungsladung angewiesen. Alternativ könnte dieser Effekt durch größere Schichtdicken minimiert werden, was jedoch zu dem oben bereits genannten Problem der nicht mehr vorhandenen Farbneutralität führt.

Diskussion und Fazit

Das beobachtete Verhalten erklärt nun auch die Unterschiede bei der Degradation kleiner Elemente. Da diese, wie in Abbildung 6.15b gezeigt, eine deutlich schnellere Schaltgeschwindigkeit aufweisen (hier teilweise bis zu knapp 50 %), erreichen diese beim Zyklisieren mit gleicher Frequenz den transparent bzw. gefärbten Zustand schneller als ihr größeres Gegenstück. Zusammen mit den im vorherigen Abschnitt erlangten Erkenntnissen bedeutet dies, dass kleinere Segmente deutlich länger einer positiven Spannung ausgesetzt sind. Gleichzeitig stehen diesen im Verhältnis auch mehr Ladungen aus der MCCP-Schicht zur Verfügung, womit hier deutlich mehr, länger und einfacher Überschussladung fließen kann. Während dies beim negativen Halbzyklus praktisch keine Auswirkung hat, wirkt es sich beim positiven umso stärker aus.

Eindeutig sichtbar ist dieser Effekt in den unterschiedlichen $\Delta Q'$ -Werten von TL1 und TL4 in Abbildung 6.13b bzw. d sowie beim symmetrischen Zyklisieren in Abbildung 6.9. Die gewählte Ansteuerzeit von 3,3 s stimmt dort sehr nahe mit der Schaltzeit der großen Siebensegmente überein (2,7-3,2 s, vgl. Tabelle in Abbildung 6.9). Eine Überoxidation aus zeitlichen Gründen ist daher für größere Segmente praktisch nicht möglich, während dies bei kleineren aufgrund der verringerten Schaltzeiten auftreten kann. Um dieselben Verhältnisse bei allen Segmenten einer elektrochromen Anzeige vorzuweisen, müssten also kleinere Segmente im Hinblick auf ihre kürzeren Schaltzeiten eine kompensierte Ansteuerung aufweisen.

6.2.3 Zusammenfassung

Die vorgestellten elektrochromen Anzeigen mit ECP als aktivem Material weisen konkurrenzfähige Eigenschaften auf (vgl. Tabelle 6.1): Zusammen mit einem hohen Kontrast ($\Delta T \approx 35 - 50\%$) und niedrigen Schaltzeiten, ermöglichen sie eine einfache Integration in mit Batteriespannung betriebenen Schaltungen. Aufgrund ihrer Zustandsstabilität weisen sie in der entsprechenden Anwendung einen äußerst geringen Energiebedarf auf. Für einen Schaltvorgang wird dabei nur eine

Energie von ca. $E_V \approx 4 \text{ mJ/cm}^2$ benötigt. Sind Segmente hochohmig an eine Treiberschaltung angeschlossen, können die Segmente ihren Zustand außerdem über viele Stunden beibehalten.

Degradation in den elektrochromen Segmenten wird durch Überoxidation des elektrochromen Polymers hervorgerufen. Dies geschieht sehr schnell, wenn erhöhte (positive) Spannungen zum Betrieb verwendet werden, da diese ein parasitäres sekundäres Oxidationspotenzial mit einschließen. Während der Ansteuerung mit hohen Spannungen durchläuft das Material nicht nur die primäre Oxidation, welche einen Farbwechsel verursacht, sondern auch eine zweite Stufe, in welcher zumindest Teile der elektrochromen Schicht überoxidiert werden, die nur teilweise durch nachfolgende Reduktionsvorgänge rückgängig gemacht werden können und daher auf Dauer zu Defekten in der Schicht und Änderungen im Transmissionsverhalten führen. Bei sehr hohen Spannungen kann dies sogar innerhalb kürzester Zeit zur Zerstörung der kompletten Funktion führen. Derselbe Effekt tritt, wenn auch deutlich verlangsamt, auch bei niedrigeren Spannungen von ca. 0,8 V auf. Hier allerdings nur, wenn die Segmente dieser Spannung deutlich länger als ihre Schaltzeit ausgesetzt sind. Wie gezeigt wurde, überlappen sich primäre und sekundäre Oxidationspeaks soweit, dass selbst bei niedriger Spannung Teile der Schicht beschädigt werden können. Sobald die primäre Oxidation also beendet wird, fließt weiterhin ein minimaler Oxidationsstrom, der der sekundären Oxidationsstufe zugeordnet werden kann und somit wieder eine langsame irreversible Überoxidation hervorruft.

Kleinere Segmentgrößen weisen aufgrund der besseren Verfügbarkeit von Ladungen in der MCCP-Schicht schnellere Schaltzeiten auf. Dies führt jedoch im Betrieb der Anzeigen bei identischer Ansteuerung aller Segmente zu unterschiedlicher Degradation. Kleinere Segmente erreichen ihren Endzustand vor ihren größeren Gegenstücken und werden dementsprechend länger der positiven Oxidationsspannung ausgesetzt, was, wie oben beschrieben, wiederum zur Degradation führt. In derselben Zeit wird bei großen Segmenten jedoch noch die primäre Oxidationsstufe durchlaufen. Werden die Segmente korrekt, also schaltzeitangepasst, angesteuert wie es beispielsweise bei den großen Segmenten in Abbildung 6.9 der Fall ist, können diese bereits ohne weitere Optimierungen sehr viele Schaltzyklen mit nur minimaler Degradation durchlaufen.

Einen weiteren Einfluss hat das Schichtdickenverhältnis zwischen MCCP- und ECP-Schicht. Es beeinflusst stark die Schaltgeschwindigkeit der einzelnen Segmente und kann bei unzureichender Dimensionierung der MCCP-Schicht dazu führen, dass kein vollständiges Schalten möglich ist, da zu wenig Ladung zur Verfügung gestellt wird.

6.3 Optimierung und Lösungen

Um Degradation zu verhindern, muss also vermieden werden, dass das elektrochrome Polymer überoxidiert, also mehr Ladung eingebracht wird als durch einen nachfolgenden Reduktionsvorgang wieder extrahiert werden kann. Dies bedeutet primär die Einschränkung des verwendeten Spannungsfensters auf positive Spannungen $\leq 0,8$ V. Um auch die Einflüsse der geringen Spannungen bei kontinuierlichem Zyklisieren auf die Lebensdauer der Anzeigen abzudecken sind jedoch weitere Schritte nötig.

Die einzige Möglichkeit dies intrinsisch zu verhindern besteht darin, die zur Verfügung stehende Ladung zu begrenzen. Wird die MCCP-Schicht so dimensioniert, dass nur ausreichend Ladungen für die primäre Oxidationsstufe zur Verfügung stehen, kann eine Degradation verhindert werden. Die Schicht dient dann als Ladungsstopper und verhindert effizient ein Überoxidieren aufgrund mangelnder Reduktionsfähigkeit des Gegenpolymers im verwendeten Spannungsintervall. Diese Lösung hat jedoch den Nachteil, dass dadurch ein vollständiges Umschalten der elektrochromen Schicht praktisch nicht möglich ist und der Kontrast verringert wird. Des Weiteren vergrößern sich die Umschaltzeiten auf mehrere Sekunden. Dieses Verfahren funktioniert jedoch nur für eine einzige Segmentgröße, da für kleinere Segmente weiterhin mehr Ladungen zur Verfügung stehen würden.

Eine weitere einfache Möglichkeit bietet die Ansteuerung der Zellen mit einem reduzierten Oxidationspotenzial. Wie Abbildung 6.14 zeigt, nimmt der Einfluss der sekundären parasitären Oxidationspeaks mit kleinerer Spannung immer weiter ab. Ein Zyklisieren mit einer Spannung kleiner $0,8$ V kann daher die Degradation verlangsamen. Der größte Nachteil ist jedoch auch hier die langsamere Schaltzeit und das teilweise nicht vollständige Umschalten der Zustände und der damit einhergehenden Verringerung des Kontrastes.

Des Weiteren kann anstelle einer spannungsbasierten auch eine strombasierte Ansteuerung verwendet werden. Ähnlich wie in der Akkumulatorentechnik, bei der zum Laden der Batterie eine Stromquelle mit definiertem Konstantstrom verwendet wird. Eine intelligente Abschaltautomatik reduziert dort den Konstantstrom bei bzw. kurz vor dem Erreichen der Ladeschlussspannung, damit das Zellpotenzial keine Bereiche erreicht, welche der Batterie potenziell schaden könnten.

Schließlich bietet sich als Alternative eine auf die Schaltzeit angepasste Ansteuerung sämtlicher Segmente an. Dies ist jedoch für eine Vielzahl unterschiedlicher Segmentgrößen und verschiedener Schichtdickenverhältnisse (MCCP zu ECP) schwer durchführbar. Eine Ansteuerung müsste zum einen die Segmentgröße und zum anderen das Verhältnis MCCP zu ECP kennen und berück-

sichtigen, um daraus eine optimale Schaltzeit für das individuelle Segment zu errechnen. Während ersteres auf Basis des Designs berechnet werden kann und somit einfach zur Verfügung steht, ist letzteres beim hier verwendeten Verfahren der Sprühbeschichtung nicht ohne weiteres möglich. Außerdem erfordert dies eine intelligente und komplexe Treiberschaltung, welche einzelne Segmente ihren Bedürfnissen gerecht ansteuern kann.

6.3.1 Verringertes Oxidationspotenzial

Als einfachste Möglichkeit bietet es sich an, die verwendete positive Ansteuerspannung zu erniedrigen und damit den Einfluss des sekundären Oxidationspeak des elektrochromen Materials zu verringern. Dies ist durch Änderung der Ansteuerspannung einfach möglich.

Abbildung A.2 zeigt die Entwicklung der Transmission eines kleinen 4 mm^2 großen Segmentes kontinuierlich über die ersten 4000 Zyklen. Die verwendete Frequenz von $0,3\text{ Hz}$ ergibt dabei eine Zeit von $1,67\text{ s}$ pro Zustand. Damit ist die Ansteuerzeit um den Faktor vier bis fünf größer als die Schaltzeit (ca. $0,35\text{ s}$) und erlaubt weiteren Stromfluss nach der optischen Zustandsänderung. Wie in Abbildung A.2b zu sehen, nimmt das Segment dabei äußerst geringe Mengen an Überschussladungen auf und die Degradation ist damit deutlich verringert.

Betrachtet man die Anzeigen über hunderttausend asymmetrische Zyklen (für je $6,67\text{ s}$ mit $0,6\text{ V}$ und $3,33\text{ s}$ mit $-0,3\text{ V}$), erkennt man wieder eine minimale Veränderung des Transmissionsverhaltens der großen Segmente (vgl. Abbildung A.3a). Die zugehörige CV-Messung der kompletten Anzeige weist jedoch erneut eine Verschiebung und Verkleinerung der Oxidations- und Reduktionspeaks auf. Dies weist auf eine Degradation der hier nicht separat vermessenen kleinen Segmente hin.

Vergleicht man die Ergebnisse aus Abbildung A.3 mit denen aus derselben Messung mit erhöhter Spannung (Abbildung 6.11), erkennt man nichtsdestotrotz eine deutliche Verbesserung der Eigenschaften, was auf die niedrigere Spannung und die damit einhergehenden höheren Schaltzeiten (vgl. Abbildung A.3d) zurückzuführen ist. Es wird damit allerdings auch klar, dass selbst bei der minimal benötigten Spannung von $+0,6\text{ V}$ eine Degradation stattfinden kann und eine Verringerung der Spannung die Degradation zwar verzögert, aber nicht gänzlich verhindern kann.

6.3.2 Stromsteuerung

Bei dieser Alternative wird anstelle einer Spannungsquelle eine Stromquelle zur Ansteuerung der elektrochromen Segmente verwendet. Dadurch soll analog zur Akkumulatorentechnik eine Ladung bzw. Entladung der einzelnen elektrochromen Zelle stattfinden. Abbildung A.4 zeigt zwei so angesteuerten Segmente (ca. 4 mm^2). Beim ersten Segment (BL5, Abbildung A.4a,b) wurde der Strom beginnend mit $\pm 2,2 \mu\text{A}$ nach allen 500 Zyklen erhöht. Die Ansteuerfrequenz betrug dabei $0,05 \text{ Hz}$, die Segmente wurden also 10 s pro Zustand reduziert bzw. oxidiert. Die aufgenommene bzw. abgegebene Ladung ist proportional zum eingestellten Konstantstrom.

Es ist ersichtlich, dass für niedrige Ströme von $\pm 2,2 \mu\text{A}$ noch nicht der volle Kontrast erreicht werden kann. Die aufgenommene Ladung beträgt hier nur ca. $6 \frac{\mu\text{C}}{\text{mm}^2}$ und liegt damit deutlich unter dem schnell angesteuerten Segment aus Abbildung 6.13f. Auch die positive Endspannung erreicht nur einen Wert von $0,5 \text{ V}$. Erst bei Erhöhung des Stromes wird eine höhere Transparenz erreicht. Dabei fließt nun eine Ladung von ca. $7,5 \frac{\mu\text{C}}{\text{mm}^2}$ und eine Endspannung von knapp über $0,6 \text{ V}$ wird erreicht. Wird der Strom weiter erhöht, ergibt sich jedoch keine Änderung der Transmission mehr. Die ECP-Schicht beginnt allerdings Defekte auszubilden, so dass bei der nächsten Erhöhung des Stromes bereits eine Degradation der Transmissionswerte beginnt. In den letzten beiden Schritten fließen dabei ca. $9,5 \frac{\mu\text{C}}{\text{mm}^2}$ bzw. $11 \frac{\mu\text{C}}{\text{mm}^2}$ an Ladungen und werden Spannungen von $0,8 \text{ V}$ bzw. 1 V erreicht.

Betrachtet man den Verlauf der erreichten Endspannung, wird deutlich, dass auch das negative Potenzial eine deutliche Erhöhung erfährt, welche im Vergleich zum positiven Endwert auch bei gleichbleibenden Strömen konstant zunimmt. Dies wird darauf zurückgeführt, dass durch die Imperfektion der elektrochromen Zellen einerseits ein (elektrischer) Leckstrom durch die Zellen fließen kann und diese außerdem bestrebt sind auf ihren Grundzustand (ECP reduziert) zurückzufallen. Die Zellen gleichen sich also während der Ansteuerung bereits leicht selbstständig aus. Insgesamt nimmt also die elektrochrome Schicht mehr negative Ladung auf, als ihr im positiven Halbzyklus entzogen wird. Dieser minimale Unterschied führt somit zu einer kontinuierlichen Erhöhung des negativen Potentials.

Vergleicht man dieses Verhalten mit einer zweiten Messung, bei welcher ein gleich großes Segment durchgehend mit konstant $\pm 2,0 \mu\text{A}$ angesteuert wurde, erkennt man eindeutige Parallelen. Während die positive Endspannung praktisch konstant bleibt, nimmt die negative ab. Da der Strom konstant gehalten wird, ist diese Abnahme auch leichter als zuvor. Korreliert man dies nun zum Verhalten der Transmission, erkennt man, dass diese ebenso kontinuierlich, wenn auch nur leicht, abnimmt. Durch den oben beschriebenen Effekt kann der zuvor erreichte Ladezustand nicht mehr vollständig erreicht werden, die ECP-Schicht wird also weniger stark oxidiert.

Aufgrund der durchgeführten Betrachtungen ist zwar erkenntlich, dass es möglich ist, eine Stromsteuerung zu realisieren. Allerdings müsste diese Steuerung deutlich komplexer ausfallen und zeitgleich die aktuelle Spannung zurücklesen und den (Ent-) Ladevorgang beenden, wenn ein zu hoher Wert (positiv wie negativ) erreicht wird. Wird dies nicht beachtet, ist nicht gesichert, dass die elektrochemischen Zellen der Segmente jeweils in einem definierten Zustand sind, bevor diese mit dem Strom beaufschlagt werden. Dies ist vor allem bei Anzeigen, welche längere Zeit nicht angesteuert wurden, kritisch. Soll beispielsweise, wie bei spannungsgesteuerten Anzeigen, ein bereits oxidiertes Segment aktualisiert werden, würde ein erneuter positiver Ladungsstrom die bereits hohe Zellspannung noch weiter auf ein Niveau erhöhen, das eventuell Überoxidation und somit Degradation auslösen würde.

Eine solche Ansteuerschaltung ist im vorliegenden Fall äußerst komplex, da hier für jedes einzelne Segment die aktuelle Spannung zurückgelesen und dementsprechend der Ansteuerstrom reduziert werden müsste. Im Gegensatz zu Akkumulatoren muss dies allerdings mit einer zeitlichen Auflösung von unter einer Sekunde stattfinden. Aus diesem Grund soll im nächsten Abschnitt eine weitere Möglichkeit zur Realisierung einer Ansteuerung betrachtet werden.

6.3.3 Schaltzeitangepasste Ansteuerung

Um die durch Degradation hervorgerufenen Effekte zu unterdrücken, kann eine Ansteuerung verwendet werden, die die in diesem Kapitel gewonnenen Erkenntnisse anwendet. Eine mögliche Realisierung ist dabei eine Treiberschaltung, welche die individuellen Segmente für die ihrer Segmentgröße entsprechende Dauer ansteuern kann. Dazu muss die Schaltung jedoch fähig sein, sowohl das Oxidations- wie auch das Reduktionspotenzial (also z. B. 0,8 V und -0,4 V) sowie außerdem einen hochohmigen Zustand bereitstellen zu können. Letzterer ist unbedingt nötig, um den geschalteten Zustand halten zu können (Massenpotenzial würde bereits eine Reduktion auslösen).

Anhand der Daten aus Abbildung 6.15b kann dann der Unterschied in der Schaltzeit zwischen großen und kleinen Segmenten extrahiert werden. Mit der gewonnenen Information können je nach Design der Anzeige, die unterschiedlichen Segmente entsprechend lange angesteuert werden. Eine mögliche Realisierung der beschriebenen Ansteuerung soll im nächsten Kapitel 7 vorgestellt werden.

7 Anwendungen

In diesem Kapitel sollen die nach den Prinzipien dieser Arbeit vorgestellten Anzeigen in einer Anwendung gezeigt werden, die den Stärken der Elektrochromie entspricht. Die hergestellten Anzeigen bieten beispielsweise die Möglichkeit Uhrzeiten oder Preise anzuzeigen. Des Weiteren sind Segmente für eine Temperaturanzeige sowie unterschiedliche Logos vorgehalten. Diese Anwendungsfälle eignen sich ideal als Beispiel für den Einsatz elektrochromer Systeme. Eine Uhrenanzeige ist eine optimale Demonstration der Stärken der elektrochromen Anzeige: Hierbei ist nur einmal pro Minute eine Ansteuerung nötig, während der restlichen Zeit kann die Zustandsstabilität des elektrochromen Materials ausgenutzt und der Zustand ohne Energie gehalten werden. Trotzdem werden hier viele Schaltzyklen erreicht (1440 pro Tag). Der folgende Abschnitt soll daher ein Realisierungsbeispiel der elektrochromen Anzeigen als Uhr aufzeigen.

7.1 Siebensegmentanzeigen

Die vorgestellten segmentierten Anzeigen werden dabei mit Hilfe einer diskreten Ansteuerschaltung betrieben, die sich die Prinzipien nach Abschnitt 6.3.3 zunutze macht. Abbildung 7.1 zeigt das Beispiel einer als Uhr betriebenen Anzeige mit der realisierten Ansteuerschaltung, welche im Rahmen der Arbeit entstand [72].

Um die Ansteuerung zu realisieren wird eine von einem Mikrocontroller betriebene Treiberschaltung verwendet, mit welcher die Spannungen für die Oxidation und Reduktion im Bereich von $\pm 0 \dots 2,7$ V einstellbar sind. Zusätzlich wird ein hochohmiger Zustand bereitgestellt, der es ermöglicht den Zustand der angeschlossenen Segmente zu halten, in dem er eine (Ent-) Ladung verhindert. Die anzuzeigenden Informationen werden dabei vom Mikrocontroller aufgearbeitet (z. B. Uhrzeit, Temperatur) und als serieller digitaler Datenstrom ausgegeben. Dieser Datenstrom wird nach einer Seriell-Parallel-Umsetzung in Schieberegistern auf die digitalen Steuereingänge der nachfolgenden Analogschalter aufgeschaltet. Pro Segment ist dabei ein Analogschalter als Treiberbaustein vorgesehen, welcher die entsprechende Ansteuerspannung (positiv, negativ, hochoh-



Abbildung 7.1 – Demonstrator für segmentierte elektrochrome Anzeigen im Betriebsmodus Uhr.

mig) je nach Wert der digitalen Daten durchschaltet. Eine genauere Beschreibung der realisierten diskreten Schaltung findet sich in [72].

Um eine zeitlich unterschiedliche Ansteuerung verschieden großer Segmente ermöglichen zu können, kann die beschriebene Schaltung im Pulsweitenmodulationsbetriebmodus verwendet werden. Anstelle einer einmaligen Ansteuerung für die Zeit der maximalen Schaltdauer der elektrochromen Segmente, wird dieser Zeitrahmen in mehrere Zyklen unterteilt. Folgendes Beispiel soll dieses Vorgehen verdeutlichen: Anstelle alle Segmente der Anzeige für z. B. eine Sekunde mit der spezifischen Spannung zu beaufschlagen, wird diese Sekunde in zehn Intervalle unterteilt. Statt eines einzelnen Ansteuerintervalls von einer Sekunde sind nun zehn Intervalle zu je 0,1 s verfügbar. In jedem Intervall kann nun eine unterschiedliche Ansteuerspannung (positiv, negativ, hochohmig) verwendet werden. Somit ist es möglich, kleine Segmente beispielsweise für die ersten fünf Intervalle mit positiver Spannung und für die folgenden hochohmig anzusteuern. Größere Segmente dagegen können für alle zehn Intervalle mit einer positiven Spannung beaufschlagt werden. Damit ist es also möglich, unterschiedliche Ansteuerzeiten für die verschiedenen Segmentgrößen zu realisieren.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschreibt den prinzipiellen Aufbau elektrochromer Systeme und im speziellen segmentierter elektrochromer Anzeigen. Anhand der Leistungsparameter und Stabilitätseigenschaften wurden die für eine elektrochrome Anzeige benötigten Materialien ausgewählt. Im Speziellen wurden die konjugiert leitfähigen Polymere der Arbeits- und Gegenelektroden, welche für den elektrochromen Effekt verwendet werden, betrachtet. Deren spektroelektrochemisches Verhalten ist der Grundstein der nachfolgenden Untersuchungen zur Leistungsfähigkeit und im Besonderen der Langzeitstabilität der zu realisierenden elektrochromen Anzeigen.

Ein großer Unterschied der vorgestellten elektrochromen Anzeigen im Gegensatz zu bekannten Einsatzorten der Elektrochromie, wie beispielsweise abblendbare Rückspiegel, ist jedoch die Möglichkeit die verwendeten Materialien mit kostengünstigen lösungsbasierten Verfahren abzuscheiden. Des Weiteren besteht im Gegensatz zu ganzflächigen Anwendungen hier die Notwendigkeit der Strukturierung der elektrochromen Schicht, um Ausgleichsvorgänge zwischen verschiedenen Redoxzuständen des Polymers zu verhindern. Kapitel 4 begegnet diesen Anforderungen, diskutiert und bewertet unterschiedliche Methoden zur Abscheidung und Strukturierung des elektrochromen Materials. Den besten Kompromiss zwischen Leistungsfähigkeit und benötigtem Prozessaufwand stellt dabei das Sprühbeschichtungsverfahren mit anschließender lithographischer Strukturierung dar.

Kapitel 5 stellt einen optimierten Prozess vor, welcher auf der Grundlage des traditionellen Zellprozesses, wie er auch in ganzflächigen elektrochromen Anwendungen genutzt wird, basiert. Dieser adressiert die geänderten Anforderungen an segmentierte Anzeigen und die ursprünglichen Einschränkungen des alten Prozesses. Somit verhindern die elektrochromen Anzeigen nun intrinsisch ein Übersprechen benachbarter Segmente und Ausgleichsvorgänge zwischen diesen werden unterdrückt. Des Weiteren wurde der Prozess auf kostengünstige Herstellungsverfahren ausgelegt. Zusätzlich zur lösungsbasierten Abscheidung der elektroaktiven Materialien, wird nun anstelle eines Zellbauprozesses beispielsweise eine Lamination verwendet. Der Prozess wurde außerdem so konzipiert, dass die entstehenden elektrochemischen Zellen von anderen Schichten strikt ab-

getrennt werden, was beispielsweise eine Integration von (organischer) Elektronik auf demselben Substrat ermöglicht.

Mit dem gezeigten Prozess hergestellte Anzeigen werden in Kapitel 6 bezüglich ihrer Leistungsfähigkeit charakterisiert und mit ausgewählten kommerziell erhältlichen bzw. in der Forschung befindlichen elektrochromen Anzeigen verglichen. Besonderes Augenmerk wurde hierbei auf die Langzeitstabilität der Anzeigen unter anwendungsbezogener kontinuierlicher Ansteuerung gelegt. Hierbei wird besonders auf die erhöhten Anforderungen an die Ansteuerung einer segmentierten elektrochromen Anzeige eingegangen, da bisherige Betrachtung zur Stabilität in der Literatur ausschließlich mit ganzflächigen Zellen durchgeführt wurden und dementsprechend wenig Erkenntnisse zur Verfügung standen.

Wie von Akkumulatoren bekannt, besitzen elektrochemische Systeme oftmals eine geringe Zyklisierbarkeit von wenigen tausend Zyklen. Auch ein Zyklisieren des elektrochromen Materials führt dementsprechend zu Degradation. In Kapitel 6 wurde dieser Effekt daher detailliert analysiert. Es zeigte sich dabei, dass die Degradation durch irreversible Überoxidation ausgelöst wird. Die Ursache für Überoxidation kann dabei auf die erhöhten Ansteuerspannungen oder deutlich über die Schaltzeit hinausgehenden Ansteuerzeiten zurückgeführt werden. In beiden Fällen wird nach der gewünschten farbändernden Oxidation eine weitere Oxidationstufe durchlaufen, welche zu teilweise irreversibler Änderung der Schicht führt und damit die Leistungsparameter der Anzeigen verschlechtert. Der Effekt ist jedoch für verschiedene Segmentgrößen unterschiedlich ausgeprägt und erfasst kleinere Segmente schneller als ihre großen Gegenstücke. Dies rührt aus unterschiedlichen Schaltzeiten und verfügbaren Ladungsmengen der Ionenspeicherschicht der Gegenelektrode her. Aus den erlangten Erkenntnissen konnten daher Regeln abgeleitet werden, wie individuelle elektrochrome Segmente in einer Anzeige angesteuert werden müssen, um Degradation zu minimieren und eine Lebensdauer von mehreren hunderttausend Schaltvorgängen zu erreichen.

Schließlich zeigt Kapitel 7 die Anwendung der zuvor gewonnenen Erkenntnisse in einer Realisierung der elektrochromen Anzeige zusammen mit einer externen diskreten Ansteuerung als Uhr- und Temperaturanzeige.

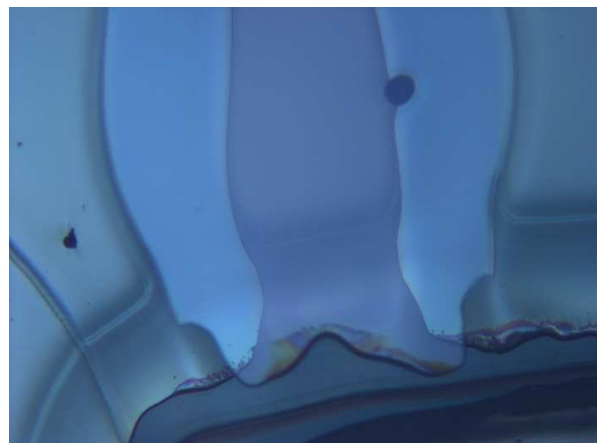
A Anhang

A.1 Zusätzliche Grafiken und Diagramme

A.1.1 Elektrochrome Zellen



(a)



(b)

Abbildung A.1 – Durch Ätzen des Elektrolytes entstandener Kanal im zur Versiegelung genutzten UV-vernetzbaeren Kleberahmens der elektrochromen Anzeigen und Zellen. Durch diesen kommt es zur Verdunstung des im Elektrolyt enthaltenen Lösemittels und damit zur Bildung von Luftblasen.

A.1.2 Alternative Ansteuermöglichkeiten

A.1.2.1 Verringertes Oxidationspotenzial

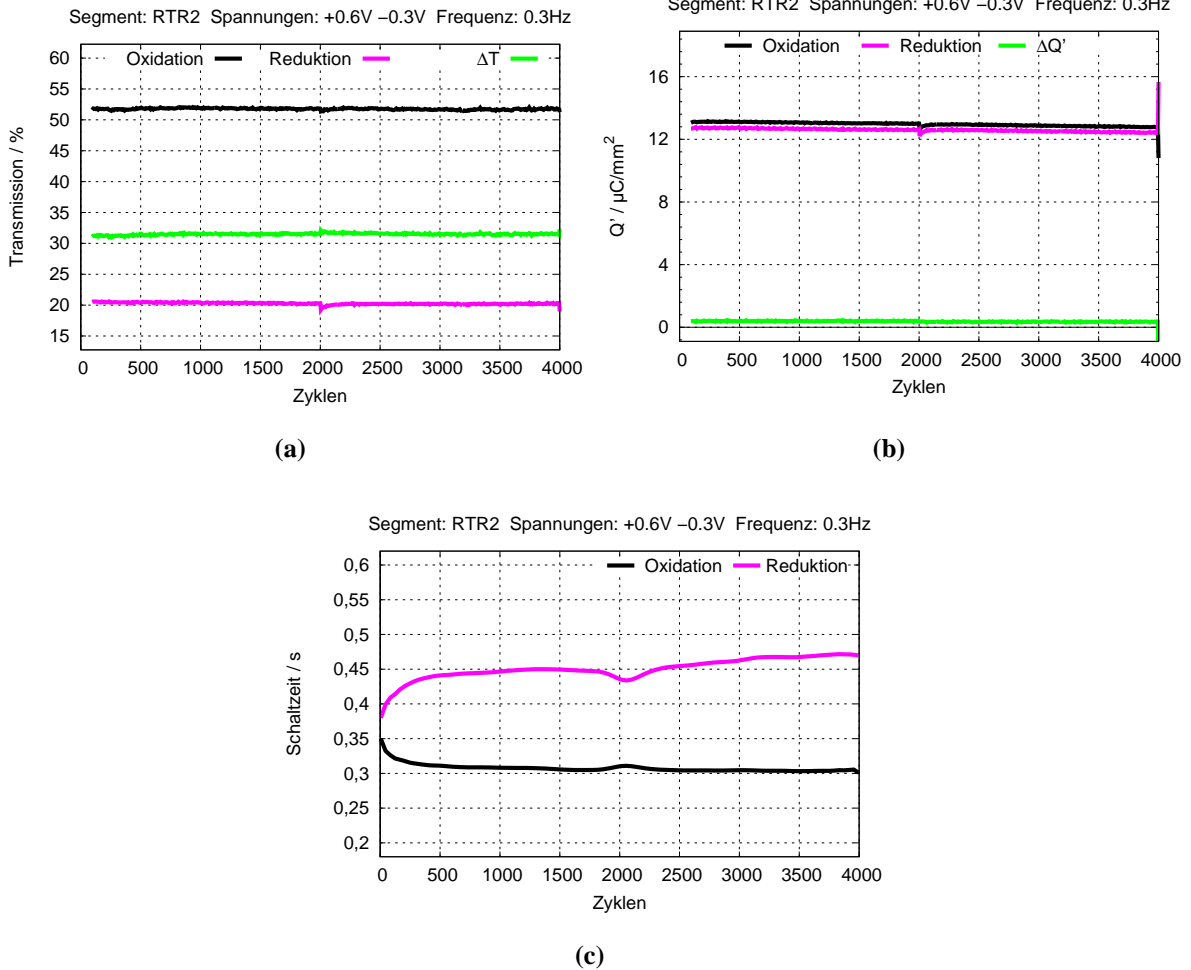


Abbildung A.2 – Entwicklung der Transmission, Ladungsaufnahme bzw. -abgabe und Schaltzeit bei Betrieb eines ca. 4 mm² großen Segments. Die Spannung beträgt 0,6 V für die Oxidation und -0,3 V für die Reduktion und die Frequenz (symmetrische Halbzyklen) 0,3 Hz (1,67 s pro Zustand). Die Parameteränderung wird kontinuierlich während des Zyklisierens aufgezeichnet.

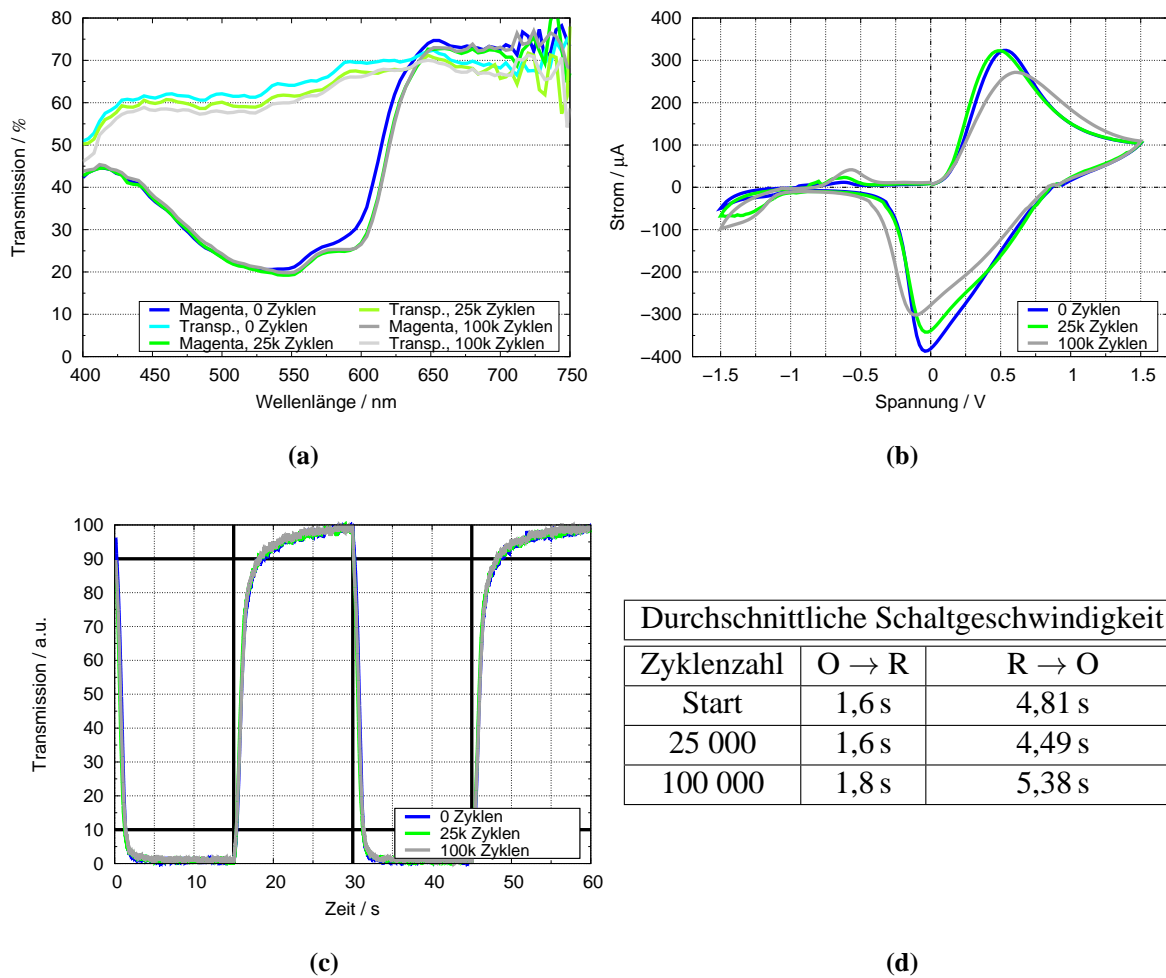


Abbildung A.3 – Entwicklung der Parameter (a) Spektrum, (b) Cyclovoltammetrie und (c,d) Schaltzeit von asymmetrisch zyklisierten Anzeigen über 100000 Zyklen mit einer Periodendauer von 6,6 s und den Spannungen +0,6 V bzw. –0,3 V. Die entsprechenden Kennlinien wurden bei 0, 25000 und 100000 Zyklen gemessen, das Zyklisieren wurde dazu unterbrochen. Die Cyclovoltammetriemessung umfasst dabei sämtliche Anzeigenelemente, weswegen auf eine Normierung der Ströme auf die Fläche verzichtet wurde. Die Spektren wurden an den großen Segmenten aus Abbildung 5.11 gemessen, (a) und (c) zeigen beispielhaft den Verlauf eines der Segmente. Wie bereits in Abschnitt 3.2 erwähnt, handelt es sich bei den genannten Schaltzeiten um die Zeit, die für 90 % eines Zustandswechsels benötigt wird. Der Verlauf in (c) ist normiert, womit dies leicht ersichtlich wird und außerdem eine bessere Vergleichbarkeit gefördert wird.

A.1.2.2 Stromsteuerung

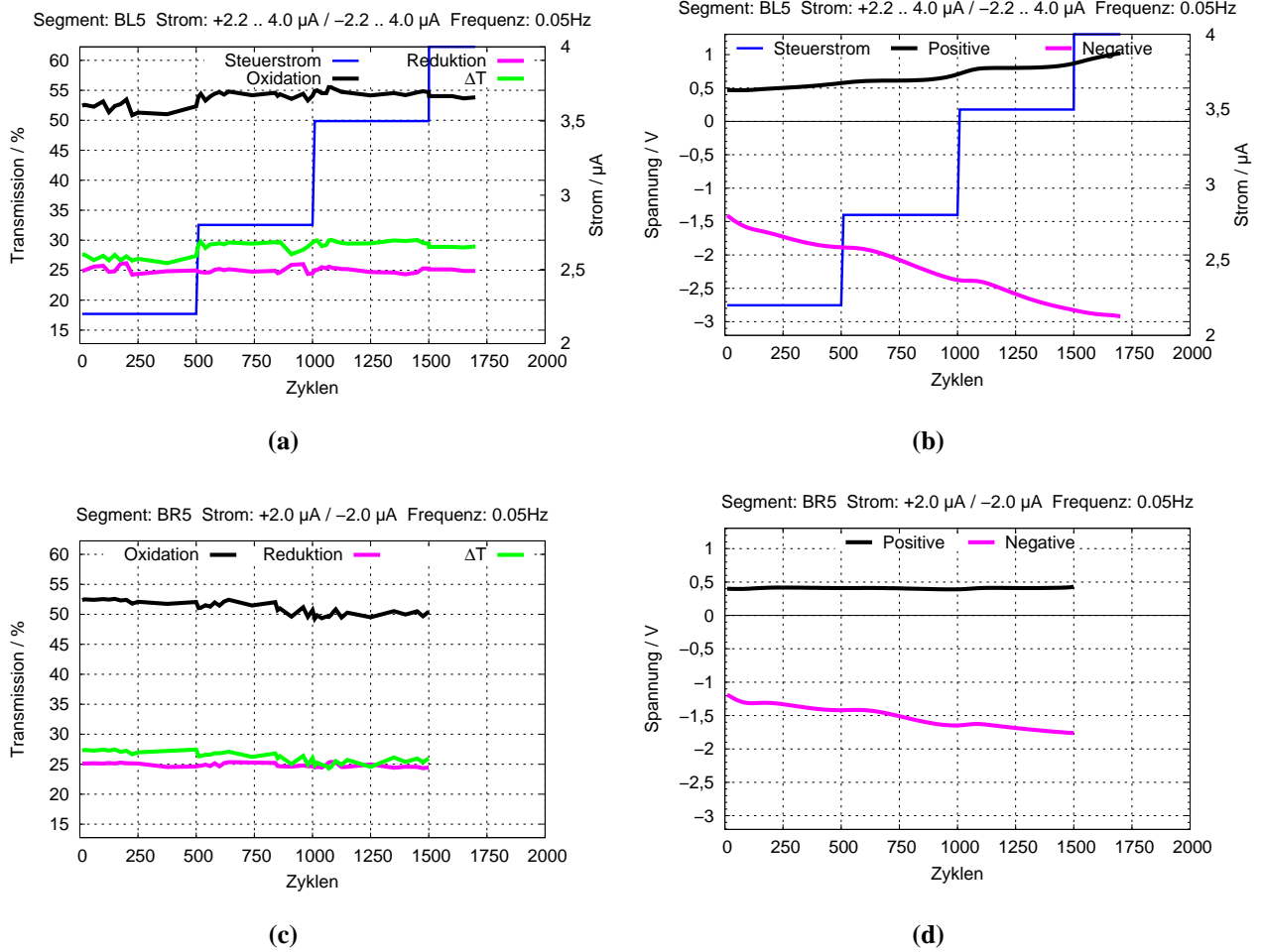


Abbildung A.4 – Entwicklung der Transmission und Zellspannung bei Betrieb eines ca. 4 mm² großen Segments. Das Segment wurde stromgesteuert betrieben, (a, b) startend mit einem Strom von $\pm 2,2 \mu\text{A}$ bis hoch zu $\pm 4 \mu\text{A}$ bzw. (c, d) konstant mit $\pm 2,0 \mu\text{A}$. Die Frequenz beträgt 0,05 Hz (10 s pro Zustand). Die Parameteränderung wird kontinuierlich während des Zyklisierens aufgezeichnet.

A.2 Berechnung des Schichtdickenverhältnisses aus Transmissionsmessungen

Um die Schichtdicke eines Materials in einer Schicht zu bestimmen kann der Transmissionswert dieser Schicht herangezogen werden. Diesen erhält man, wenn man den Schichtstapel einmal mit und einmal ohne die zu untersuchende Schicht vermisst. Aus diesem Wert kann dann über die Gleichungen 3.4 bzw. 3.5, bei Kenntnis des Absorptionskoeffizienten, die Schichtdicke bestimmt werden.

Um die Schichtdicke des MCCP zu bestimmen, wird also die Transmission eines Segmentes der Anzeige mit dem Schichtstapel nach Abbildung 5.10, welches jedoch keine ECP-Schicht enthält, gemessen $T_{\text{ECD}_{\text{oE}}}$. Als Referenz dazu, wird dieselbe Messung mit einem Segment, welches außerdem keine MCCP-Schicht aufweist durchgeführt $T_{\text{ECD}_{\text{oEM}}}$. Damit kann nun die Transmission der MCCP-Einzelschicht berechnet werden:

$$T_{\text{MCCP}} = \frac{T_{\text{ECD}_{\text{oE}}}}{T_{\text{ECD}_{\text{oEM}}}} \quad (\text{A.1})$$

Zusammen mit Gleichung 3.4 bzw. 3.5 kann jetzt die Schichtdicke der MCCP-Schicht (in Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten) berechnet werden:

$$d_{\text{MCCP}} = \frac{-\ln(T_{\text{MCCP}})}{\alpha_{\text{MCCP}}} \quad (\text{A.2})$$

Analog kann dies für das ECP durchgeführt werden. Dazu wird die Transmission der ECP-Einzelschicht aus einem Segment mit gefärbter und einem ohne elektrochrome Schicht extrahiert:

$$T_{\text{ECP}} = \frac{T_{\text{ECD}_{\text{mE}}}}{T_{\text{ECD}_{\text{oE}}}} \quad (\text{A.3})$$

Somit kann wiederum die Schichtdicke (in Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten) berechnet werden:

$$d_{\text{ECP}} = \frac{-\ln(T_{\text{ECP}})}{\alpha_{\text{ECP}}} \quad (\text{A.4})$$

Da die Absorptionskoeffizienten für das entsprechende Material (ECP bzw. MCCP) und im selben Zustand (reduziert bzw. oxidiert) konstant sind, lässt sich mit Gleichungen A.2 und A.4 das Schichtdickenverhältnis unterschiedlicher Kombinationen und in Abhängigkeit einer irrelevanten Konstante berechnen:

$$\frac{d_{\text{MCCP}}}{d_{\text{ECP}}} = \frac{\ln(T_{\text{MCCP}}) \cdot \alpha_{\text{ECP}}}{\ln(T_{\text{ECP}}) \cdot \alpha_{\text{MCCP}}} = \frac{\ln(T_{\text{MCCP}})}{\ln(T_{\text{ECP}})} \cdot \text{const.} \quad (\text{A.5})$$

Literaturverzeichnis

- [1] ACREO SWEDISH ICT AB: *Acreo Display: Driver's license*. – Technisches Datenblatt (Zitiert auf Seite 103)
- [2] AGNIHOTRY, S. A. ; PRADEEPA, S. S. S.: PMMA based gel electrolyte for EC smart windows. In: *Electrochimica Acta* 44 (1999), Nr. 18, S. 3121–3126 (Zitiert auf den Seiten 46 und 47)
- [3] AGNIHOTRY, S. A. ; PRADEEPA, S. S. S.: Li⁺ conducting gel electrolyte for electrochromic windows. In: *Solid State Ionics* 136-137 (2000), S. 573–576 (Zitiert auf den Seiten 46 und 47)
- [4] ALAMER, F. A. ; OTLEY, M. T. ; ZHU, Y. ; KUMAR, A. ; SOTZING, G. A.: Dependency of polyelectrolyte solvent composition on electrochromic photopic contrast. In: *Solar Energy Materials & Solar Cells* 132 (2014), S. 131–135 (Zitiert auf Seite 47)
- [5] ANDERSSON, P. ; FORCHHEIMER, R. ; TEHRANI, P. ; BERGGREN, M.: Printable All-Organic Electrochromic Active-Matrix Displays. In: *Advanced Functional Materials* 17 (2007), Nr. 16, S. 3074–3082 (Zitiert auf den Seiten 43 und 103)
- [6] ARGUN, A. A. ; AUBERT, P.-H. ; THOMPSON, B. C. ; SCHWENDEMAN, I. ; GAUPP, C. L. ; HWANG, J. ; PINTO, N. J. ; TANNER, D. B. ; MACDIARMID, A. G. ; REYNOLDS, J. R.: Multicolored Electrochromism in Polymers: Structures and Devices. In: *Chemistry of Materials* 16 (2004), Nr. 23, S. 4401–4412 (Zitiert auf Seite 50)
- [7] ATKINS, P. W. ; DE PAULA, J.: *Physikalische Chemie*. 5. Edition. Weinheim : Wiley-VCH, 2013 (Zitiert auf den Seiten 19, 21 und 24)
- [8] BACH, U. ; CORR, D. ; LUPO, D. ; PICHOT, F. ; RYAN, M.: Nanomaterials-Based Electrochromics for Paper-Quality Displays. In: *Advanced Materials* 14 (2002), Nr. 11, S. 845–848 (Zitiert auf Seite 103)

- [9] BATCHELOR, G. K.: *An Introduction to Fluid Dynamics*. Cambridge : Cambridge University Press, 2000 (Zitiert auf Seite 72)
- [10] BEAUJUGE, P. M. ; REYNOLDS, J. R.: Color Control in π -Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices. In: *Chemical Reviews* 110 (2010), Nr. 1, S. 268–320 (Zitiert auf den Seiten 33, 34, 44, 50, 53, 59 und 103)
- [11] BELL, J. M. ; MATTHEWS, J. P. ; SKRYABIN, I. L.: Modelling switching of electrochromic devices - a route to successful large area device design. In: *Solid State Ionics* 152-153 (2002), S. 853–860 (Zitiert auf den Seiten 25, 55 und 56)
- [12] BERGGREN, M. ; FORCHHEIMER, R. ; BOBACKA, J. ; SVENSSON, P.-O. ; NILSSON, D. ; LARSSON, O. ; IVASKA, A: PEDOT:PSS-Based Electrochemical Transistors for Ion-to-Electron Transduction and Sensor Signal Amplification. In: BERNARDS, D. A. (Hrsg.) ; MALLIARAS, G. G. (Hrsg.) ; OWENS, R. M. (Hrsg.): *Organic Semiconductors in Sensor Applications*. 1. Edition. Berlin, Heidelberg, New York : Springer-Verlag, 2008, Kap. 9 (Zitiert auf den Seiten 30, 43 und 103)
- [13] BRESSERS, P. M. M. C. ; MEULENKAMP, E. A.: The Electrochromic Behavior of Indium Tin Oxide in Propylene Carbonate Solutions. In: *Journal of the Electrochemical Society* 145 (1998), Nr. 7, S. 2225–2231 (Zitiert auf den Seiten 44 und 58)
- [14] BYKER, H. J.: Electrochromics and polymers. In: *Electrochimica Acta* 46 (2001), Nr. 13-14, S. 2015–2022 (Zitiert auf Seite 59)
- [15] CHANG, I. F.: Electrochromic and Electrochemichromic Materials and Phenomena. In: KMETZ, A. R. (Hrsg.) ; VON WILLISEN, F. K. (Hrsg.): *Nonemissive Electrooptic Displays*. 1. Edition. New York : Plenum Press, 1976, S. 155–196 (Zitiert auf Seite 30)
- [16] CHUNG, D. S. ; KIM, J. W. ; NOH, C. H. ; KIM, E. S. ; CHUN, Y. T. ; JEON, S. J. ; DAS, R. R. ; SONG, B. G. ; JIN, Y. W. ; LEE, S. Y.: 4.8QVGA Electrochromic Displays Driven by Oxide TFTs. In: *Digest of Technical Papers - Society for Information Display International Symposium* 41 (2010), Nr. 1, S. 1640–1642 (Zitiert auf den Seiten 30 und 103)
- [17] DESJEAN, A.: *Charakterisierung, Beurteilung und Modellierung des Langzeitverhaltens einer elektrochromen Kunststoffverschleißung*, Universität Kassel, Dissertation, 2013 (Zitiert auf den Seiten 33, 46, 58 und 59)
- [18] DOW CORNING: *Dow Corning® 3145 RTV MIL-A-46146 Adhesive Sealant*. 2011. – Technisches Datenblatt (Zitiert auf Seite 49)

- [19] DOW CORNING: *Dow Corning 3140 RTV Coating*. 2013. – Technisches Datenblatt (Zitiert auf Seite 49)
- [20] DYER, A. L. ; REYNOLDS, J. R.: Electrochromism of Conjugated Conducting Polymers. In: SKOTHEIM, T. A. (Hrsg.) ; REYNOLDS, J. R. (Hrsg.): *Handbook of Conducting Polymers* Bd. 1. 3. Edition. Boca Raton : CRC Press, 2007, Kap. 20 (Zitiert auf den Seiten 34, 36, 44 und 103)
- [21] DYER, A. L. ; THOMPSON, E. J. ; REYNOLDS, J. R.: Completing the Color Palette with Spray-Processable Polymer Electrochromics. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 3 (2011), Nr. 6, S. 1787–1795 (Zitiert auf den Seiten 25 und 74)
- [22] E INK: *E Ink Carta Imaging Film*. – Technisches Datenblatt (Zitiert auf Seite 103)
- [23] FUJIFILM DIMATIX: *Dimatix Materials Printer Jettable Fluid Formulation Guidelines*. Webseite. – URL http://www.fujifilmusa.com/shared/bin/Dimatix_Materials_Printer_Jettable_Fluid_Formulation_Guidelines_05-13.pdf. – Zugriffsdatum: 3. Dezember 2015 (Zitiert auf den Seiten 69 und 70)
- [24] FUJIFILM DIMATIX: *Dimatix Materials Printing System Brochure*. Webseite. – URL <http://www.fujifilmusa.com/shared/bin/PDS00090.pdf>. – Zugriffsdatum: 9. Dezember 2015 (Zitiert auf Seite 68)
- [25] FUJIFILM DIMATIX: *Dimatix Materials Printer DMP-2800 Series User Manual*. August 2008 (Zitiert auf Seite 70)
- [26] GRANQVIST, C. G.: *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*. 1. Edition. Amsterdam : Elsevier, 1995 (Zitiert auf den Seiten 19, 31 und 59)
- [27] HA, M. ; ZHANG, W. ; BRAGA, D. ; RENN, M. J. ; KIM, C. H. ; FRISBIE, C. D.: Aerosol-Jet-Printed, 1 Volt H-Bridge Drive Circuit on Plastic with Integrated Electrochromic Pixel. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 5 (2013), Nr. 24, S. 13198–13206 (Zitiert auf Seite 87)
- [28] HAFNER, S.: *Einführung Drucktechnik*, Technische Universität Darmstadt, Institut für Druckmaschinen und Druckverfahren, Vorlesungsmanuskript, Sommersemester 2011 (Zitiert auf den Seiten 65 und 66)
- [29] HAMANN, C. H. ; VIELSTICH, W.: *Elektrochemie*. 4. Edition. Weinheim : Wiley-VCH, 2005 (Zitiert auf den Seiten 19, 21, 22, 24, 55 und 113)

- [30] HARDER & STEENBECK AIRBRUSH: *Evolution Bedienungsanleitung* (Zitiert auf Seite 75)
- [31] HEDGES, M. ; MARIN, A. B.: 3D Aerosol Jet® Printing - Adding Electronics Functionality to RP/RM. In: *Proceedings of the Direct Digital Manufacturing Conference*, 2012, S. 4669–4675 (Zitiert auf Seite 82)
- [32] HEINZE, J.: Cyclovoltammetrie - die Spektroskopie des Elektrochemikers. In: *Angewandte Chemie* 96 (1984), Nr. 11, S. 823–840 (Zitiert auf Seite 28)
- [33] HENKEL: *Loctite 3327 - Technical Datasheet*. 2014. – Technisches Datenblatt (Zitiert auf Seite 49)
- [34] HEUER, H. W. ; WEHRMANN, R. ; KIRCHMEYER, S.: Electrochromic Window Based on Conducting Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Poly(styrene sulfonate). In: *Advanced Functional Materials* 12 (2002), Nr. 2, S. 89–94 (Zitiert auf Seite 25)
- [35] INSTITUT FÜR ARBEITSSCHUTZ DER DEUTSCHEN GESETZLICHEN UNFALLVERSICHERUNG: *GESTIS Stoffdatenbank*. Webseite. – URL <http://gestis.itrust.de/>. – Zugriffsdatum: 2. Dezember 2015 (Zitiert auf den Seiten 49 und 64)
- [36] J. JENSEN, M. V. M. ; KREBS, F. C.: Photochemical stability of electrochromic polymers and devices. In: *Journal of Materials Chemistry C* 1 (2013), Nr. 32, S. 4826–4835 (Zitiert auf Seite 25)
- [37] JENSEN, J. ; DAM, H. F. ; REYNOLDS, J. R. ; DYER, A. L. ; KREBS, F. C.: Manufacture and Demonstration of Organic Photovoltaic-Powered Electrochromic Displays Using Roll Coating Methods and Printable Electrolytes. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 50 (2012), Nr. 8, S. 536–545 (Zitiert auf den Seiten 54 und 74)
- [38] JIN, Y. W. ; NOH, C. H. ; KIM, J. W. ; CHUNG, D. S. ; YI, Y. J. ; JEON, S. J. ; DAS, R. R. ; JUNG, M. H. ; LEE, S. Y.: Development of Color Electrochromic Displays Based on Thin Film Transistor. In: *Proceedings of 17th International Display Workshops*, 2010, S. 1529–1532 (Zitiert auf Seite 103)
- [39] KAWAHARA, J. ; ERSMAN, P. A. ; ENGQUIST, I. ; BERGGREN, M.: Improving the color switch contrast in PEDOT:PSS-based electrochromic displays. In: *Thin Solid Films* 13 (2012), Nr. 3, S. 469–474 (Zitiert auf Seite 103)
- [40] KAWAHARA, J. ; ERSMAN, P. A. ; NILSSON, D. ; KATOH, K. ; NAKATA, Y. ; SANDBERG, M. ; NILSSON, M. ; GUSTAFSSON, G. ; BERGGREN, M.: Flexible active matrix addressed

- displays manufactured by printing and coating techniques. In: *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 51 (2013), Nr. 4, S. 265–271 (Zitiert auf Seite 30)
- [41] KAWAHARAMURA, T. ; NISHINAKA, H. ; FUJITA, S.: Growth of Crystalline Zinc Oxide Thin Films by Fine-Channel-Mist Chemical Vapor Deposition. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 47 (2007), Nr. 6, S. 4669–4675 (Zitiert auf Seite 79)
- [42] KAWAHARAMURA, T. ; NISHINAKA, H. ; KAMAKA, Y. ; MASUDA, Y. ; LU, J.-G. ; FUJITA, S.: Mist CVD Growth of ZnO-Based Thin Films and Nanostructures. In: *Journal of the Korean Physical Society* 53 (2008), Nr. 5, S. 2976–2980 (Zitiert auf Seite 79)
- [43] KLAUK, H. (Hrsg.): *Organic Electronics: Materials, Manufacturing, and Applications*. 1. Edition. Weinheim : Wiley-VCH Verlag, 2006 (Zitiert auf Seite 32)
- [44] KLAUK, H.: *Organische Transistoren*, Universität Stuttgart, Institut für Großflächige Mikroelektronik, Vorlesungsmanuskript, Wintersemester 2007 (Zitiert auf Seite 32)
- [45] KNOTT, E. P. ; CRAIG, M. R. ; LIU, D. Y. ; BABIARZ, J. E. ; DYER, A. L. ; REYNOLDS, J. R.: A minimally coloured dioxypyrrole polymer as a counter electrode material in polymeric electrochromic window devices. In: *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012), Nr. 11, S. 4953–4962 (Zitiert auf den Seiten 38 und 39)
- [46] KUMAR, A. ; OTLEY, M. T. ; ALAMAR, F. A. ; Z., Y. ; ARDENA, B. G. ; SOTZING, G. A.: Solid-State Electrochromic Devices: Relationship of Contrast as a Function of Device Preparation Parameters. In: *Journal of Materials Chemistry C* 2 (2014), Nr. 14, S. 2510–2516 (Zitiert auf Seite 47)
- [47] LUA, J. G. ; KAWAHARAMURA, T. ; NISHINAKA, H. ; KAMADA, Y. ; OHSHIMA, T. ; FUJITA, S.: Zno-based thin films synthesized by atmospheric pressure mist chemical vapor deposition. In: *Journal of Crystal Growth* 299 (2007), Nr. 1, S. 1–10 (Zitiert auf den Seiten 78 und 79)
- [48] LÜCK, J. ; LATZ, A.: A Double-Layer Model for Describing the Effect of Solvation and Adsorption of Ions on Electrode Surfaces in Batteries. In: *ECS Transactions* 69 (2015), Nr. 1, S. 125–128 (Zitiert auf Seite 26)
- [49] MELE, P. (Hrsg.) ; ENDO, T. (Hrsg.) ; ARISAWA, S. (Hrsg.) ; LI, C. (Hrsg.) ; TSUCHIYA, T. (Hrsg.): *Oxide Thin Films, Multilayers, and Nanocomposites*. 1. Edition. Cham : Springer, 2015 (Zitiert auf Seite 78)

- [50] MICRO RESIST TECHNOLOGY: *Negative Tone Photoresist Series ma-N 1400*. – Prozessierungsrichtlinien (Zitiert auf Seite 94)
- [51] MICROCHEM: *SU-8 2000 Permanent Epoxy Negative Photoresist*. – Technisches Datenblatt (Zitiert auf Seite 93)
- [52] MONK, P. M. S. ; MORTIMER, R. J. ; ROSSEINSKY, D. R.: *Electrochromism and Electrochromic Devices*. 1. Edition. Cambridge : Cambridge University Press, 2007 (Zitiert auf den Seiten 19, 20, 26, 27, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 42, 43, 44, 46, 50, 53, 58 und 59)
- [53] MURGA, L. F. ; ONDRECHEN, M. J.: Theory of the Stark Effect in Protein Systems Containing an Electron Donor-Acceptor Couple. In: *Journal of Inorganic Biochemistry* 70 (1998), Nr. 3-4, S. 245–252 (Zitiert auf Seite 30)
- [54] MUSTONEN, T.: *Persönliche Mitteilung* (Zitiert auf Seite 60)
- [55] MUSTONEN, T.: *Contrast variation as a function of thickness*. 2013. – Vortrag bei Projekt-treffen (Zitiert auf Seite 94)
- [56] NOH, C. H. ; DAS, R. R. ; JEON, S. J. ; KIM, J. W. ; LEE, S. Y.: Electrochromic Device with Multiple Colors in a Single Unit Cell. In: *Proceedings of 18th International Display Workshops, 2011*, S. 387–388 (Zitiert auf den Seiten 32 und 103)
- [57] NOH, C. H. ; LEE, J. M. ; JEON, S. J. ; DAS, R. R. ; JIN, Y. W. ; LEE, S. Y. ; SON, S. U. ; SHARMOUKH, W.: New Electrochromic Systems having Controllable Color and Bistability. In: *Digest of Technical Papers - Society for Information Display International Symposium* 40 (2009), Nr. 1, S. 1508–1511 (Zitiert auf den Seiten 30, 32 und 103)
- [58] NORLAND PRODUCTS INCORPORATED: *Norland Electronic Adhesive 121 & 123*. – Technisches Datenblatt (Zitiert auf Seite 49)
- [59] NORLAND PRODUCTS INCORPORATED: *Norland Optical Adhesive 68*. – Technisches Datenblatt (Zitiert auf Seite 49)
- [60] OPTOMECH: *Aerosol Jet 5X System*. 2014. – Technisches Datenblatt (Zitiert auf Seite 81)
- [61] PADILLA, J. ; OTERO, T. F.: Contrast limitations of dual electrochromic systems. In: *Electrochemistry Communications* 10 (2008), Nr. 1, S. 1–6 (Zitiert auf Seite 45)

- [62] PAPERDISPLAY: *Specification*. – URL <http://www.paperdisplay.se/>. – Technologische Spezifikation (Zitiert auf Seite 103)
- [63] RANDLER, M.: *Herstellung von gedruckten Flüssigkristall-Anzeigen auf Foliensubstraten mit vakuumfreiem Zellenbau*, Universität Stuttgart, Dissertation, 2001 (Zitiert auf den Seiten 65, 66 und 69)
- [64] REEVES, B. D. ; GRENIER, C. R. G. ; ARGUN, A. A. ; CIRPAN, A. ; MCCARLEY, T. D. ; REYNOLDS, J. R.: Spray Coatable Electrochromic Dioxythiophene Polymers with High Coloration Efficiencies. In: *Macromolecules* 37 (2004), Nr. 20, S. 7559–7569 (Zitiert auf den Seiten 35, 36, 64 und 103)
- [65] REMMELE, J. ; SHEN, D. E. ; MUSTONEN, T. ; FRUEHAUF, N.: High Performance and Long-Term Stability in Ambiently Fabricated Segmented Solid-State Polymer Electrochromic Displays. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 7 (2015), Nr. 22, S. 12001–12008 (Zitiert auf den Seiten 30 und 47)
- [66] RIEGER, G.: *Low Power Electrochromic Displays*. 2010. – 33. DFF Work Group Meeting (Zitiert auf Seite 103)
- [67] ROSSEINSKY, D. R. ; MONK, P. M. S.: Studies of tetra-(bipyridilium) salts as possible polyelectrochromic materials. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 24 (1998), Nr. 12, S. 1213–1221 (Zitiert auf Seite 32)
- [68] ROTH, S.: *Elektrochrome Absorber für die spektral-laterale Filterung in der Mikrooptik*, Universität Kaiserslautern, Dissertation, 2013 (Zitiert auf den Seiten 43, 47, 53 und 55)
- [69] SAID, E. ; ANDERSSON, P. ; ENGQUIST, I. ; CRISPIN, X. ; BERGGREN, M.: Electrochromic display cells driven by an electrolyte-gated organic field-effect transistor. In: *Organic Electronics* 10 (2009), Nr. 6, S. 1195–1199 (Zitiert auf den Seiten 43 und 103)
- [70] SALUN, L. ; DÖRSAM, E.: *Digitale Drucktechnologien*, Technische Universität Darmstadt, Institut für Druckmaschinen und Druckverfahren, Vorlesungsmanuskript, Wintersemester 2011 / 2012 (Zitiert auf den Seiten 69 und 70)
- [71] SAPP, S. A. ; SOTZING, G. A. ; REYNOLDS, J. R.: High Contrast Ratio and Fast-Switching Dual Polymer Electrochromic Devices. In: *Chemistry of Materials* 10 (1998), Nr. 8, S. 2101–2108 (Zitiert auf Seite 33)

- [72] SCHIMPF, S.: *Entwurf und Aufbau eines Demonstrators für elektrochrome Anzeigen*, Universität Stuttgart, Institut für Großflächige Mikroelektronik, Masterarbeit, 2014 (Zitiert auf den Seiten 141 und 142)
- [73] SCHINDLER, A. ; BRILL, J. ; FRUEHAUF, N. ; NOVAK, J. P. ; YANIV, Z.: Solution-deposited carbon nanotube layers for flexible display applications. In: *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 37 (2007), Nr. 1-2, S. 119–123 (Zitiert auf Seite 100)
- [74] SCHINDLER, A. ; LINDNER, A. ; GOETTLING, S. ; FRUEHAUF, N. ; NOVAK, J. P. ; YANIV, Z.: Solution-deposited carbon nanotube network TFTs on glass and flexible substrates. In: *Proceedings of International Thin Film Transistors Conference*, 2007, S. 304–307 (Zitiert auf Seite 100)
- [75] SCHMICKLER, W.: *Grundlagen der Elektrochemie*. 1. Edition. Braunschweig : Vieweg, 2005 (Zitiert auf den Seiten 19, 27, 55 und 56)
- [76] SCHWARTZ, E.: *Roll to Roll Processing for Flexible Electronics*, Cornell University, Materials Science & Engineering Department, Semesterarbeit, 2006 (Zitiert auf Seite 100)
- [77] SHEN, D. E.: *Understanding and Optimizing the Performance of Magenta / MCCP Devices*. 2013. – Vortrag bei Projekttreffen (Zitiert auf den Seiten 59, 60 und 132)
- [78] SHEN, D. E. ; ÖSTERHOLM, A. M. ; REYNOLDS, J. R.: Out of sight but not out of mind: the role of counter electrodes in polymer-based solid-state electrochromic devices. In: *Journal of Materials Chemistry C* 3 (2015), Nr. 37, S. 9715–9725 (Zitiert auf den Seiten 26, 43, 44 und 58)
- [79] SØNDERGAARD, R. R. ; M. HÖSEL, F. C. K.: Roll-to-Roll Fabrication of Large Area Functional Organic Materials. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 51 (2012), Nr. 1, S. 16–34 (Zitiert auf Seite 100)
- [80] STALLINGA, P. (Hrsg.): *Electrical Characterization of Organic Electronic Materials and Devices*. 1. Edition. West Sussex : John Wiley & Sons, 2006 (Zitiert auf Seite 32)
- [81] ÖSTERHOLM, A. M. ; SHEN, D. E. ; DYER, A. L. ; ; REYNOLDS, J. R.: Optimization of PEDOT Films in Ionic Liquid Supercapacitors: Demonstration As a Power Source for Polymer Electrochromic Devices. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 5 (2013), Nr. 24, S. 13432–13440 (Zitiert auf Seite 87)
- [82] TAUSSIG, C. ; COBENE, B. ; ELDER, R. ; JACKSON, W. ; JAM, M. ; JEANS, A. ; LUO, H. ; MEI, P. ; PERLOV, C. ; JEFFREY, F. ; ALMANZA-WORKMAN, M. ; BEACOM, K. ;

- BRAYMEN, S. ; GARCIA, B. ; HAUSCHILDT, J. ; KIM, H.-J. ; KWON, O. ; LARSON, D.: 3D Aerosol Jet® Printing - Adding Electronics Functionality to RP/RM. In: *Proceedings of the Direct Digital Manufacturing Conference*, 2012, S. 4669–4675 (Zitiert auf Seite 100)
- [83] TEHRANI, P. ; ISAKSSON, J. ; MAMMO, W. ; ANDERSSON, M. R. ; ROBINSON, N. D. ; BERGGREN, M.: Evaluation of active materials designed for use in printable electrochromic polymer displays. In: *Thin Solid Films* 515 (2006), Nr. 4, S. 2485–2492 (Zitiert auf Seite 103)
- [84] THOMAS, C. A.: *Donor-Acceptor Methods for Band Gap Reduction in Conjugated Polymers: The Role of Electron Rich Donor Heterocycles*, University of Florida, Dissertation, 2002 (Zitiert auf den Seiten 33 und 36)
- [85] VASILYEVA, S. V. ; UNUR, E. ; WALCZAK, R. M. ; DONOGHUE, E. P. ; RINZLER, A. G. ; REYNOLDS, J. R.: Color Purity in Polymer Electrochromic Window Devices on Indium Tin Oxide and Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 1 (2009), Nr. 10, S. 2288–2297 (Zitiert auf den Seiten 43 und 100)
- [86] VERGAZ, R. ; BARRIOS, D. ; SANCHEZ-PENA, J. M. ; POZO-GONZALO, C. ; SALSAMENDI, M. ; POMPOSO, J. A.: Impedance analysis and equivalent circuit of an all-plastic viologen based electrochromic device. In: *Proceedings of the Spanish Conference on Electron Devices*, 2007, S. 150–153 (Zitiert auf den Seiten 55 und 56)
- [87] VERGAZ, R. ; BARRIOS, D. ; SANCHEZ-PENA, J. M. ; POZO-GONZALO, C. ; SALSAMENDI, M. ; POMPOSO, J. A.: Impedance analysis and equivalent circuit of an all-plastic viologen based electrochromic device. In: *Displays* 29 (2008), Nr. 4, S. 401–407 (Zitiert auf den Seiten 55 und 56)
- [88] VLACHOPOULOS, N. ; NISSFOLK, J. ; MOELLER, M. ; BRIANCON, A. ; CORR, D. ; GRAVE, C. ; LEYLAND, N. ; MESMER, R. ; PICHOT, F. ; RYAN, M. ; BOSCHLOO, G. ; HAGFELDT, A.: Electrochemical aspects of display technology based on nanostructured titanium dioxide with attached viologen chromophores. In: *Electrochimica Acta* 53 (2008), Nr. 11, S. 4065–4071 (Zitiert auf den Seiten 30 und 103)
- [89] WAGNER, R. ; RIEGER, G. ; WEISS, R. ; KANITZ, A. ; ROTH, W. ; HERR, M.: Novel Electrochromic Systems for Flexible Displays. In: *Digest of Technical Papers - Society for Information Display International Symposium* 38 (2007), Nr. 1, S. 1470–1473 (Zitiert auf Seite 103)
- [90] YASHIRO, T. ; HIRANO, S. ; NAIJOH, Y. ; OKADA, Y. ; TSUJI, K. ; ABE, M. ; MURAKAMI, A. ; TAKAHASHI, H. ; FUJIMURA, K. ; KONDOH, H.: Novel Design for Color Electrochromic

mic Display. In: *Digest of Technical Papers - Society for Information Display International Symposium 42* (2011), Nr. 1, S. 42–45 (Zitiert auf Seite 30)

Lebenslauf

01. November 1984 Geboren in Stuttgart
- 1991 bis 1995 Besuch der Zeppelinschule (Grundschule) in Leinfelden-Echterdingen
- 1995 bis 2004 Besuch des Philipp-Matthäus-Hahn-Gymnasiums in Leinfelden-Echterdingen, Erlangung der Allgemeinen Hochschulreife
- 2004 bis 2010 Studium der Elektrotechnik und Informationstechnik an der Universität Stuttgart mit dem Abschluss Diplom-Ingenieur
- 2010 bis 2016 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Großflächige Mikroelektronik der Universität Stuttgart bei Prof. Dr.-Ing. Norbert Frühauf