



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 10 2006 023 074 A1 2007.12.06

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2006 023 074.4

(22) Anmeldetag: 13.05.2006

(43) Offenlegungstag: 06.12.2007

(51) Int Cl.⁸: **H01L 51/05** (2006.01)

C09K 19/04 (2006.01)

C07C 69/753 (2006.01)

C08G 75/06 (2006.01)

C23C 14/06 (2006.01)

C30B 28/12 (2006.01)

C25B 3/00 (2006.01)

C08K 5/12 (2006.01)

C08L 65/00 (2006.01)

(71) Anmelder:

Thüringisches Institut für Textil- und
Kunststoff-Forschung e.V., 07407 Rudolstadt, DE

(72) Erfinder:

Sensfuß, Steffi, 07745 Jena, DE; Schrödner, Mario,
07407 Rudolstadt, DE; Blankenburg, Lars, 07768
Kahla, DE

(74) Vertreter:

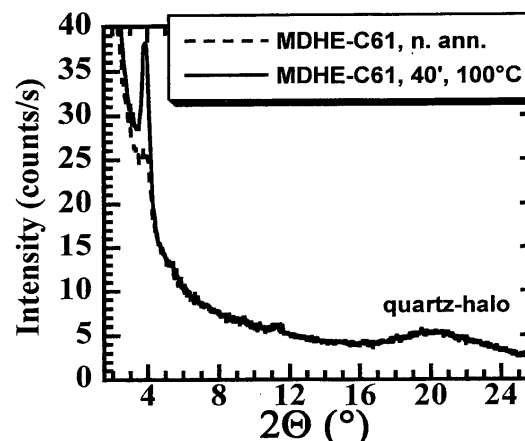
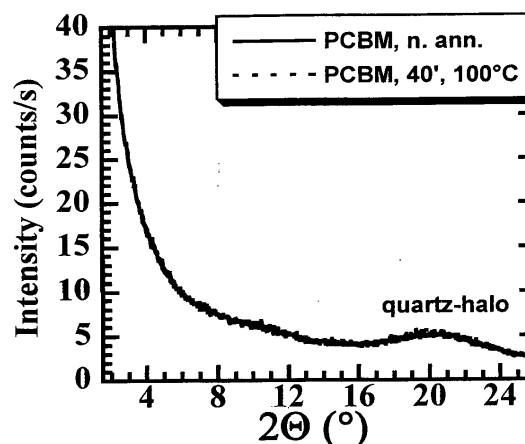
Wagner, G., Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 07749 Jena

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Organischer Feldeffekttransistor, basierend auf einem löslichen Fullerenderivat**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen n-Kanal-Feldeffekttransistor, einen ambipolaren Feldeffekttransistor sowie darauf basierende Schaltungen, die als Halbleiter lösliche Fullerenderivate oder ein Gemisch mit diesen Fullerenderivaten enthalten. Es wird ein Verfahren zur Herstellung derartiger Feldeffekttransistoren beschrieben.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen organischen n-Kanal-Feldeffekttransistor, einen ambipolaren Feldeffekttransistor und darauf basierende Schaltungen, die als Halbleiter ein Fullerenderivat oder ein Gemisch mit diesem Fullerenderivat enthalten, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Feldeffekttransistoren.

[Stand der Technik]

[0002] Organische Feldeffekttransistoren (OFET's) auf der Basis von p-Halbleitern sind in der Literatur vielfach beschrieben (vgl. z. B. D. R. Gamota, P. Brazis, K. Kalyanasundaram, J. Zang (Eds.): "Printed Organic and Molecular Electronics", Kluwer Acad. Publ. 2004 oder G. Hadziioannou and P. F. van Hutten (Eds.): "Semiconducting Polymers", Wiley-VCH 2000). Dagegen sind OFETs mit organischen n-Kanal-Halbleitern und ambipolare OFETs in der Anwendung eher selten genannt. Das liegt vor allem daran, dass organische n-Leiter meist nicht sehr stabil sind, so dass sie leicht abbauen. Die Verfügbarkeit von n-Kanal-OFETs gestattet es, ein ähnliches Schaltungsdesign zu verwenden, wie es von der anorganischen CMOS-Technik (complementary MOS) bekannt ist. Dieser Umstand bietet Vorteile im Vergleich zu den reinen n-MOS- bzw. p-MOS-Schaltungen, vor allem in Bezug auf die Leistungsaufnahme und den Störabstand der logischen Zustände.

[0003] In US 5693977 und von J.N. Haddock et al., Org. Electronics 6(2005), 182 werden n-Kanal-OFETs mit Fulleren als Halbleiter dargestellt, die durch Aufdampfen des Fulleren aus einem Ultrahochvakuum hergestellt werden. Dieses Verfahren ist jedoch nicht sehr produktiv, so dass es sich für eine preisgünstige Fertigung mit hohen Stückzahlen nicht eignet.

[0004] Ein ambipolarer OFET, dessen Halbleiter ein Gemisch aus (6,6)-Phenyl C_{61} -Buttersäuremethylester (PCBM) und einem konjugierten p-leitenden Polymer wie Poly-3-hexylthiophen oder Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)]-p-Phenylene ist, wird in EP 1306909 und von E.J. Meijer et al. Nature Mater. 2(2003),678 beschrieben. Die erzielten Elektronenbeweglichkeiten sind mit $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bis $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (EP 1306909) bzw. $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (E.J. Meijer et al.) relativ gering. Von Nachteil ist weiterhin, dass PCBM nur in einer geringen, für eine technische Anwendung nicht geeigneten Ausbeute hergestellt werden kann. Außerdem sind die Löslichkeit und Filmbildung von reinem PCBM begrenzt gut.

[0005] Organische Feldeffekttransistoren (OFETs) im Sinne dieser Erfindung umfassen zumindest folgende Schichten auf einem Substrat: eine organische Halbleiterschicht zwischen und über

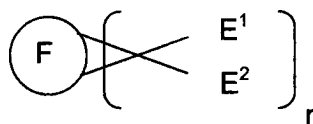
bzw. unter zumindest einer Source- und zumindest einer Drain-Elektrode, die aus einem leitenden organischen oder anorganischen Material sind, eine organische oder anorganische Isolationsschicht über oder unter der halbleitenden Schicht und eine organische oder anorganische Leiterschicht.

[0006] Integrierte organische elektronische Schaltungen enthalten mindestens zwei organischen Feldeffekttransistoren.

[Aufgabe der Erfindung]

[0007] Aufgabe der Erfindung ist es, einen organischen n-Kanal-Feldeffekttransistoren bzw. einen ambipolaren Feldeffekttransistor anzugeben, welcher eine hohe Elektronenbeweglichkeit aufweist und kostengünstig hergestellt werden kann.

[0008] Die Aufgabe erfolgt erfindungsgemäß durch den Einsatz eines löslichen, kristallisationsfähigen und kostengünstig herstellbaren organischen Halbleiters aus einem Fullerenderivat der Form



oder eines Gemisches dieses Fullerenderivates mit einem p-leitenden Polymer. Hierbei bezeichnen F besagtes Kohlenstoffcluster und E^1 , E^2 gleiche oder verschiedene Substituenten vom Typ COOR, COR, CONRR¹, P(O)(OR)₂ und SO₂R sind, wobei R, R¹ einen unverzweigten oder verzweigten, gegebenenfalls ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituierten aliphatischen H-, SH-, S-Alkyl, SS-Alkyl, NH-, OH- oder COOH-terminierten Rest mit C₁-C₂₀, bevorzugt C₁-C₁₂, darstellen, in dem bis zu jede dritte CH₂-Einheit durch O, S oder NR² ersetzt sein kann, mit R²=H oder (C₁-C₂₀)-Alkyl oder Phenyl oder Benzyl, oder R, R¹ bedeuten einen aromatischen H-SH-, S-Alkyl, SS-Alkyl, NH-, OH- oder COOH-terminierten Rest mit Phenyl, Benzyl; Naphthyl, Anthracenyl, Pyrenyl, oder R, R¹ enthalten einen unverzweigten, gegebenenfalls ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituierten aliphatischen Rest mit C₁-C₂₀ gekoppelt mit einem flüssigkristallinen Promoter bestehend aus einem starren Molekülteil (Aromat oder Cycloaliphat z.B. Phenyl, Biphenyl, Anthracenyl, Pyrazinyl, Cyclohexyl, Cholesteryl) und einer polarisierbaren Gruppe (z.B. COO, CONH, CH=N, N=N, NO=N, CH=CH, CH=CH-CH=N, C-C-Dreifachbindung) gefolgt von einem starren Molekülteil (Aromat oder Cycloaliphat, z.B. Phenyl, Biphenyl, Cyclohexyl, Cholesteryl, verknüpft mit einer Endgruppe wie Alkyl, Alkoxy, OCOAlkyl, COOAlkyl, OCOOAlkyl, CN, Halogen, NO₂, oder der flüssigkristalline Promoter besteht aus einem der besagten starren Molekülteile, verknüpft mit einer der besagten polarisierbaren Gruppen, oder der flüssigkristalline Promoter besteht

aus zwei aufeinanderfolgenden besagten starren Molekülteilen, verknüpft mit einer der besagten Endgruppen, wobei bei allen Typen der flüssigkristallinen Promoter die Alkyl, Alkoxy, OCOAlkyl, COOAlkyl, OCOOAlkyl Endruppen H-, SH-, S-Alkyl, SS-Alkyl, NH-, OH- oder COOH-terminiert sein können. Einen n-Kanal-OFET erhält man bei Verwendung des reinen Fullerenderivates, während man bei Verwendung des Gemisches aus Fullerenderivat mit einem p-leitenden Polymer einen ambipolaren Transistor erhält.

[0009] Die genannten Fullerenderivate erhält man in hoher Ausbeute durch die Cyclopropanierung nach Bingel, bei der als CH-acide leicht und gut, auch im 100 g Maßstab über zwei Syntheseschritte in hohen Ausbeuten zugängliche Malonsäuredialkylester eingesetzt werden können, die nach anschließender Kopplung mit C₆₀ oder C₇₀ oder einem höheren Kohlenstoffcluster gemäß Anspruch 1 in Gegenwart von Basen (wie z.B. NaOH) bei einfachster Reaktionsführung (z.B. Rühren bei Raumtemperatur) in nur einem einzigen Synthese- und nur einem säulenchromatographischen Reinigungsschritt zum monosubstituierten Fullerenderivat in ca. 60%iger Ausbeute führen. Das disubstituierte Fullerenderivat kann dabei gleichzeitig in ca. 10%iger Ausbeute isoliert werden. Der Vorteil dieser Fullerenderivat-Synthese nach Bingel im Vergleich zum Standardmaterial PCBM besteht daher in der Verringerung der Syntheseschritte von 5 auf 3 bei gleichzeitiger Erhöhung der Gesamtausbeute von 35 % auf 60 % bezogen auf das eingesetzte Fulleren und nur einer statt zwei säulenchromatographischen Reinigungsoperationen. Dadurch können die Kosten deutlich reduziert werden, was bedeutsam für die Markteinführung von OFETs ist, die nur gelingen kann, wenn die Kosten von z.B. Transpondern oder Sensoren, basierend auf derartigen organischen Feldeffekttransistoren, deutlich unter denen der Siliziumtechnologie liegen.

[0010] Die Variabilität der Reste R, R¹, R² in E¹ und E² gemäß Anspruch 1 gestattet es, die Löslichkeit und Filmbildung der neuartigen Fullerenderivate in einer breiten Lösungsmittelpalette gezielt so einzustellen, dass die Verwendung als hoch geordnete Elektronentransport- oder n-leitende Schicht mit hoher Ladungsträgerbeweglichkeit möglich wird. Außerdem können über die Reste R, R¹, R² in E¹ und E² gemäß Anspruch 1 sowie den Derivatisierungsgrad die Energiebandlagen (Valenzband, Leitungsband) gesteuert und gezielt auf das verwendete Elektrodenmaterial abgestimmt werden, was bedeutsam für eine effektive Ladungsträgerinjektion ist.

[0011] Ebenso können durch beispielweise schwefelhaltige Endgruppen (z.B. SH-, S-Alkyl, SS-Alkyl) in den Resten R, R¹, R² in E¹ und E² gemäß Anspruch 1 Monoschichten durch self-assembling Effekte auf Goldelektroden abgeschieden werden, die ebenfalls

hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten ergeben. CO-OH-Endgruppen in den Resten R, R¹, R² in E¹ und E² gemäß Anspruch 1 gestatten die Abscheidung durch Langmuir-Blodgett-Technik oder die chemische Anbindung an polare Substrat- oder Elektrodenoberflächen, wie SiO₂ oder transparenten leitfähigen Oxiden. Die chemische Struktur der Reste R, R¹, R² in E¹ und E² gemäß Anspruch 1 kann auch so gewählt werden, dass die Fullerenderivate flüssigkristalline Eigenschaften besitzen, was zur gezielten Erzeugung und Steuerung von Ordnung in der Fullerenphase bzw. Fullerschicht als auch zur Induzierung von Ordnung in benachbarten p-leitenden Polymerphasen genutzt werden kann.

[0012] Weiterhin erlaubt die breite Vielfalt der möglichen Reste R, R¹, R² in E¹ und E² gemäß Anspruch 1 z.B. eine optimale Abstimmung auf die chemische Struktur und Länge vorhandener Seitengruppen des zugemischten p-Halbleiters mit dem Ziel, eine möglichst hohe Ordnung, Teilkristallinität, Kristallinität zur Verbesserung der Nanophasenseparation oder des Ladungsträgertransportes und damit letztlich der Transporteigenschaften zu erreichen.

Beispiel

[0013] Aus Chloroformlösungen von [6,6]-Malonsäuredihexylester-C₆₁ (entsprechend Anspruch 1 mit F: C₆₀-Fulleren monofunktionalisiert mit E¹=E²: CO-OR, R: n-Hexyl), einem Komposit aus regioregularem Poly(3-hexylthiophen) und [6,6]-Malonsäuredihexylester-C₆₁ (1:1 Masseverhältnis) sowie einer Lösung der Referenzsubstanz [6,6]-Phenyl-C₆₁-buttersäuremethylester (PCBM) gleichfalls in Chloroform wird durch Spincoating jeweils ein Film auf einem Quarzsubstrat erzeugt. Die so erzeugten Filme werden mittels Röntgendiffraktometrie im Bragg-Bereich (XRD) im streifenden Einfall (Einfallswinkel: 0,3°; Cu K α Strahlung λ : 0.154 nm) auf kristalline Anteile untersucht. Anschließend werden die Filme in einer Glovebox mittels Heizplatte 40 min bei 100°C einer Temperaturnachbehandlung unterzogen und erneut mittels XRD untersucht (s. Abb. 1–2).

[0014] In den reinen Fullerenfilmen ([Abb. 1](#)) erkennt man sehr gut, dass lediglich das Fullerenderivat [6,6]-Malonsäuredihexylester-C₆₁ einen Kristallitpeak bei 2 Θ =3,8° (Netzabstand: 2,3 nm; Kristallitgröße: ca. 15 nm) ausbildet. Dieser Peak erhöht sich nach der Temperaturbehandlung. Die Referenzsubstanz [6,6]-Phenyl-C₆₁-buttersäuremethylester (PCBM) zeigt im Film weder vor noch nach Temperieren einen Kristallitpeak. Im Kompositfilm aus regioregularem Poly(3-hexylthiophen) und [6,6]-Malonsäuredihexylester-C₆₁ (Masseverhältnis 1:1, [Abb. 2](#)) findet man sowohl Kristallite des Poly(3-hexylthiophens) bei 2 Θ =5,3° (Netzebenenabstand d = 1.6 nm, mittlere Kristallitgröße L~10nm) als auch Kristallite des [6,6]-Malonsäuredihexylester-C₆₁ bei 2 Θ =3,8°, Net-

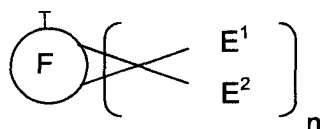
zebenenabstand $d = 2.3$ nm, mittlere Kristallitgröße $L \sim 20\text{--}30$ nm). Beide Peaks nehmen nach Temperaturbehandlung an Intensität zu. Dies ist ein Beleg dafür, dass [6,6]-Malonsäuredihexylester- C_{61} eine stärkere Fähigkeit zur Ausbildung hochgeordneter Bereiche besitzt als das Referenz- und Standardmaterial [6,6]-Phenyl- C_{61} -buttersäuremethylester, wodurch eine höhere Ladungsträgermobilität im Vergleich zu PCBM bedingt wird.

[0015] Abb. 1 Röntgendiffraktometrieaufnahmen (XRD, streifender Einfall, Einfallswinkel: $0,3^\circ$; Cu K α Strahlung λ : 0.154 nm) an einem Film der Referenzsubstanz [6,6]-Phenyl- C_{61} -buttersäuremethylester (PCBM) (links) und einem Film aus [6,6]-Malonsäuredihexylester- C_{61} (rechts) jeweils auf Quarzsubstraten ohne (n. ann.) und nach Temperaturbehandlung (40 min 100°C in einer Glovebox)

[0016] Abb. 2 Röntgendiffraktometrieaufnahme (XRD, streifender Einfall, Einfallswinkel: $0,3^\circ$; Cu K α Strahlung λ : 0.154 nm) an einem Film aus einem Komposit aus regioregularem Poly(3-hexylthiophen) und [6,6]-Malonsäuredihexylester- C_{61} (Masseverhältnis 1:1) auf einem Quarzsubstrat ohne (n. ann.) und nach unterschiedlich langer Temperaturbehandlung in einer Glovebox bei 100°C (5, 10, 15, 30 oder 40 min 100°C)

Patentansprüche

1. Organischer Feldeffekttransistor mit einer halbleitenden Schicht, welche zumindest teilweise ein Fullerenderivat der Formel I



enthält, welches aus einem Kohlenstoffcluster mit 60–960 C-Atomen, vorzugsweise 60–70 C-Atomen, und mindestens einem über einen Cyclopropanring an das Kohlenstoffcluster gebundenen Substituenten besteht, **dadurch gekennzeichnet** dass F besagtes Kohlenstoffcluster und E^1 , E^2 gleich oder verschiedenen COOR, COR, CONRR 1 , P(O)(OR) $_2$ und SO $_2$ R sind, wobei R, R 1 einen unverzweigten oder verzweigten, gegebenenfalls ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituierten aliphatischen H-, SH-, S-Alkyl, SS-Alkyl, NH-OH- oder COOH-terminierten Rest mit C $_1$ -C $_{20}$, bevorzugt C $_1$ -C $_{12}$, darstellen, in dem bis zu jede dritte CH $_2$ -Einheit durch O, S oder NR 2 ersetzt sein kann, mit R 2 =H oder (C $_1$ -C $_{20}$)-Alkyl oder Phenyl oder Benzyl, oder R, R 1 bedeuten einen aromatischen H-, SH-, S-Alkyl, SS-Alkyl, NH-, OH- oder COOH-terminierten Rest mit Phenyl, Benzyl, Naphthyl, Anthracenyl, Pyrenyl, oder R, R 1 enthalten einen unverzweigten, gegebenenfalls ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituierten aliphatischen Rest mit C $_1$ -C $_{20}$ gekoppelt mit einem flüssigkristalli-

nen Promoter bestehend aus einem starren Molekülteil (Aromat oder Cycloaliphat z.B. Phenyl, Biphenyl, Anthracenyl, Pyrazinyl, Cyclohexyl, Cholesteryl) und einer polarisierbaren Gruppe, z.B. COO, CONH, CH=N, N=N, NO=N, CH=CH, CH=CH-CH=N, C-C-Dreifachbindung, gefolgt von einem starren Molekülteil (Aromat oder Cycloaliphat z.B. Phenyl, Biphenyl, Cyclohexyl, Cholesteryl), verknüpft mit einer Endgruppe wie Alkyl, Alkoxy, OCOAlkyl, COOAlkyl, OCOOAlkyl, CN, Halogen, NO $_2$, oder der flüssigkristalline Promoter besteht aus einem der besagten starren Molekülteile, verknüpft mit einer der besagten polarisierbaren Gruppen, oder der flüssigkristalline Promoter besteht aus zwei aufeinanderfolgenden besagten starren Molekülteilen, verknüpft mit einer der besagten Endgruppen, wobei bei allen Typen der flüssigkristallinen Promoter die Alkyl, Alkoxy, OCOAlkyl, COOAlkyl, OCOOAlkyl Endgruppen H-, SH-, S-Alkyl, SS-Alkyl, NH-, OH- oder COOH-terminiert sein können.

2. Organischer Feldeffekttransistor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Derivatisierungsgrad des Fullerenes 1 bis 3 beträgt, d.h. dass über einen Cyclopropanring in [5,6]- oder [6,6]-Position an das Fullerenmolekül 1 bis 3 Funktionalitäten gebunden sind, und das monoderivatisierte, zweifach und dreifach derivatisierte Fullerenderivat isoliert oder im Gemisch eingesetzt werden.

3. Organischer Feldeffekttransistor nach Anspruch 1–2, dadurch gekennzeichnet, dass das Fullerenderivat in der Halbleiterschicht allein oder als Mischung mit einem p-leitenden Polymer oder als separate übereinanderliegende Schichten, bestehend aus dem Fullerenderivat und einer p-leitenden Polymerschicht, vorliegt.

4. Organischer Feldeffekttransistor nach Anspruch 1–3, dadurch gekennzeichnet, dass das p-leitende Material ein konjugiertes Polymer, konjugiertes Oligomer, konjugiertes Molekül frei von Wiederholungseinheiten ist oder aus Quantendots, Quantenwells oder anorganischen halbleitenden Nanopartikeln besteht.

5. Organischer Feldeffekttransistor nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das p-leitende konjugierte Polymer oder konjugierte Oligomer aus der Gruppe der substituierten oder unsubstituierten Thiophene, Phenylenvinylene, Phenylenethinylene, Phenylene, Fluorene, Acetylene, Isothianaphthene, Benzothiadiazole, Pyrrole, Triarylamine, Thienopyrazine, Polymethine, Cyanine, Polyene, Polyaniline und Kombinationen davon besteht.

6. Organischer Feldeffekttransistor nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das konjugierte Molekül frei von Wiederholungseinheiten aus einem metallfreien oder metallhaltigen Phthalocya-

nin, einem metallfreien oder metallhaltigen Porphyrin, einem substituierten oder unsubstituierten Coronen, Rubren, Pentacen oder Perylen besteht.

7. Organischer Feldeffekttransistor nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Quantendots, Quantenwells oder anorganischen halbleitenden Nanopartikel aus funktionalisiertem oder nicht funktionalisiertem CdS, CdTe, TiO₂, Cu-InSe₂, CuInS₂, Cu(In, Ga) Se₂ oder Cu(In, Ga) S₂ bestehen.

8. Organischer Feldeffekttransistor nach Anspruch 1–7, dadurch gekennzeichnet, dass das Masse zu Masse Verhältnis des Fulleren zum p-leitenden Material, wenn das Fullerenderivat als Gemisch mit dem p-leiter verwendet wird, in der halbleitenden Schicht 10:1 bis 1:10 beträgt.

9. Organischer Feldeffekttransistor nach Anspruch 1–8, dadurch gekennzeichnet, dass die Kristallinität und/oder Ordnung und/oder Orientierung und/oder Ladungsträgermobilität und/oder Ladungsträgerinjektion der halbleitenden Schicht durch thermische, elektrische, magnetische und/oder mechanische Behandlung verbessert wird.

10. Elektronische Schaltung, bestehend aus mindestens zwei organischen, polymeren oder organisch-anorganischen Feldeffekttransistoren gemäß Anspruch 1–9.

11. Verfahren zur Herstellung eines Feldeffekttransistors nach Anspruch 1–9 oder einer elektronischen Schaltung nach Anspruch 10, bei dem zur Bildung der halbleitenden Schicht mindestens eines der besagten Fulleren oder ein Gemisch aus einem p-Leiter und mindestens einem besagtem-Fulleren mit einer Flüssigkeit, die auch ein Lösemittelgemisch oder auch ein Lösemittel mit einem Anteil Nichtlöser sein kann, gemischt und danach getrocknet werden.

12. Verfahren zur Herstellung eines Feldeffekttransistors nach Anspruch 1–9 oder einer elektronischen Schaltung nach Anspruch 10, bei dem zur Bildung der halbleitenden Schicht mindestens ein besagtes Fulleren oder ein Gemisch aus einem p-Leiter und mindestens einem besagtem Fulleren aus der Gasphase abgeschieden werden.

13. Verfahren zur Herstellung eines Feldeffekttransistors nach Anspruch 1–9 oder einer elektronischen Schaltung nach Anspruch 10, bei dem die halbleitende Schicht durch Abscheidung einer separaten Schicht, bestehend aus mindestens einem der besagten p-leitenden Materialien, auf einem Substrat und Abscheidung einer separaten Schicht, bestehend aus mindestens einem der besagten Fullenderivate, auf das Substrat hergestellt wird.

14. Halbleitende Schicht, gekennzeichnet durch

ihre Herstellung nach einem der Verfahren gemäß Anspruch 11, 12 oder 13.

15. Fullerenderivat, gekennzeichnet durch eine der in den Ansprüchen 1–7 oder 8 definierten Zusammensetzungen.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

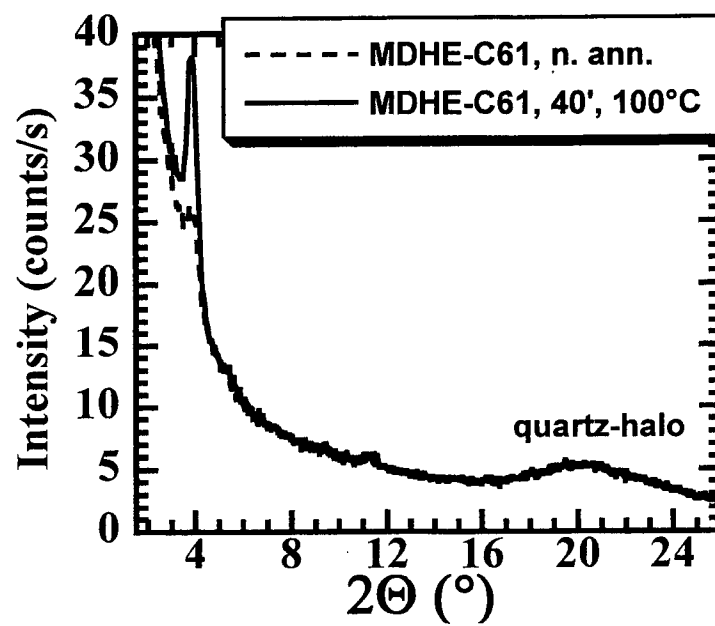
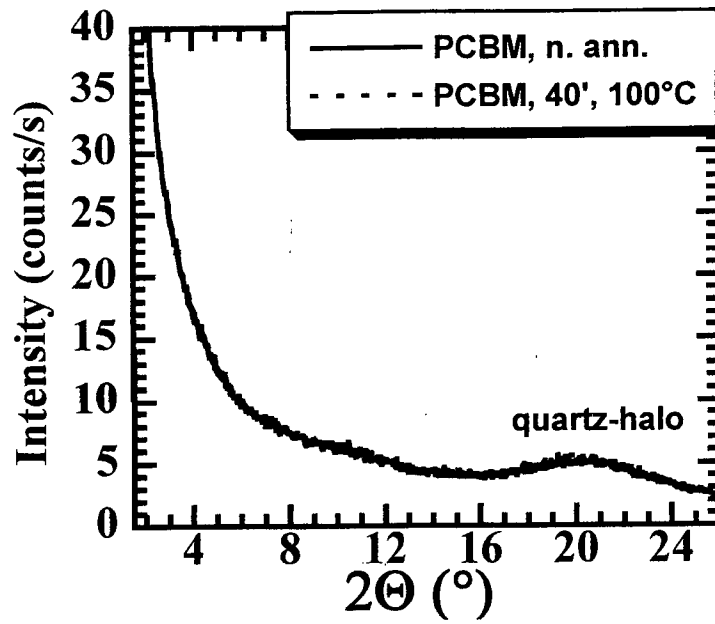


Abb. 1

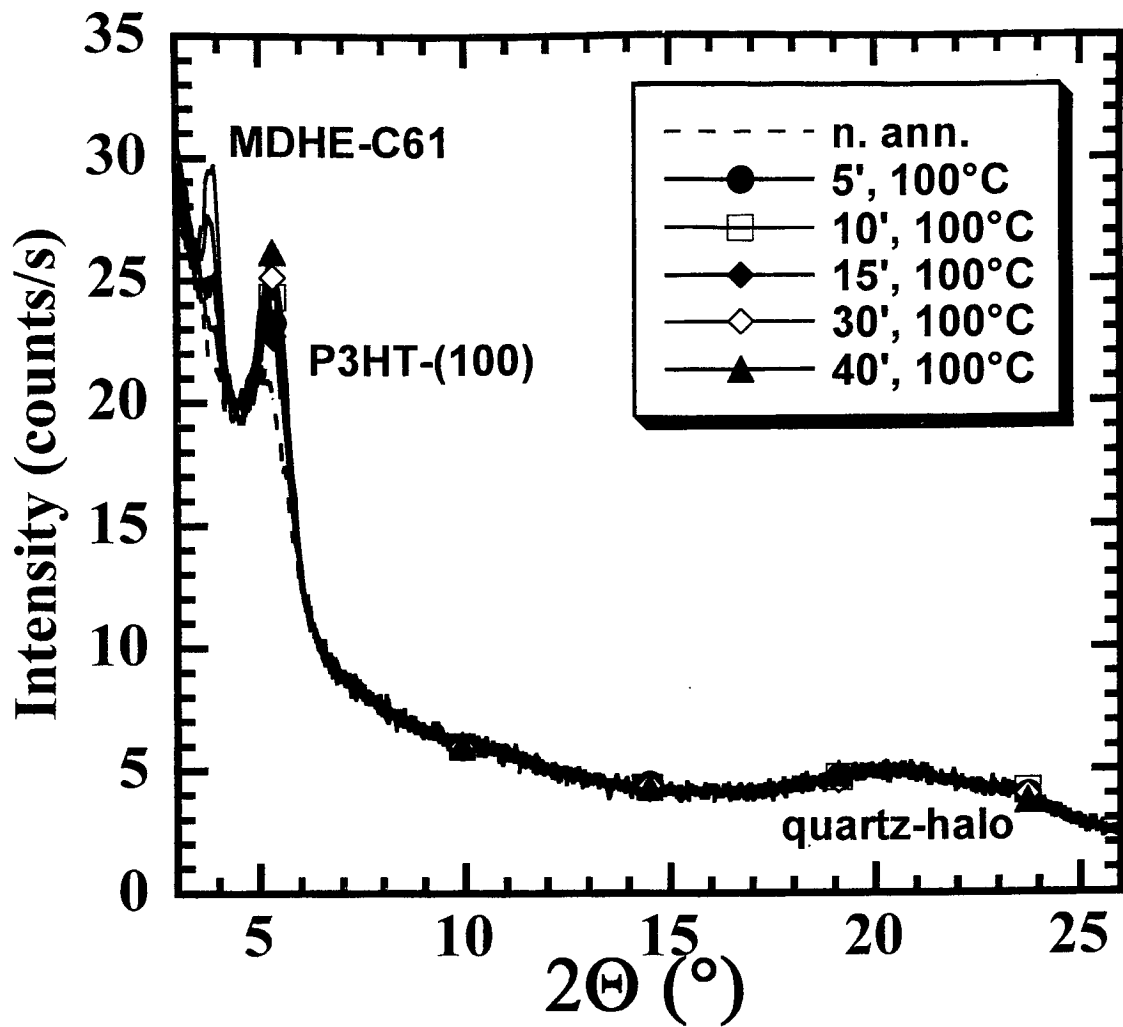


Abb. 2