

Substratfunktionalisierungen zur Optimierung tintenstrahlgedruckter opto-elektronischer Bauteile

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER INGENIEURSWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
angenommene

DISSERTATION

von

M.Sc. Stefan Schlißke

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Januar 2021

Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Lemmer
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Martin Dienwiebel



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung -
Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

Die Musik wirkt nicht auf die Forschungsarbeit, sondern beide werden aus derselben Sehnsuchtsquelle gespeist und ergänzen sich bezüglich der durch sie gewährten Auslösung.

Albert Einstein, 1928

Kurzfassung

Das Drucken funktioneller, elektrisch (halb-)leitender Schichten eröffnet neue Möglichkeiten zur Implementierung elektrischer Komponenten in einer neuen Generation Bauteil. Insbesondere der digitale Tintenstrahldruck eröffnet dabei ein Höchstmaß an Personalisierung und Gestaltungsfreiheit zur Erschließung neuer Märkte. Hieraus resultieren deutlich andere Anforderungen an den Druckprozess, das Substrat oder die Tinte, als beim etablierten graphischen Druck, was die Entwicklung neuartiger Bauelemente notwendig macht. Diese müssen meist als Gesamtsystem individuell optimiert und angepasst werden. Diese Arbeit setzt an der Seite des Substrats an und führt drei neuartige Methoden zur Substratfunktionalisierung für die Optimierung tintenstrahlgedruckter (opto-)elektronischer Bauteile ein.

Zunächst wurde der Einfluss der Oberflächenenergie auf die Druckauflösung untersucht. Hierzu wurden in einem neuartigen Prozess siloxanbasierte selbst-organisierende Monolagen (SAM) auf ein Glassubstrat abgeschieden, wodurch die Oberflächenenergie zwischen 47 und 13 mN/m variiert werden konnte. Hierdurch konnte die Auflösung, in Bezug auf die Einzeltropfengröße, um bis zu 70 % gesteigert werden. Durch die substratunabhängige Silanisierungsreaktion konnte die Oberflächenenergie verschiedener Substrate aneinander angeglichen werden, so dass die Tintenentwicklung vom Substrat entkoppelt werden kann. Basierend auf diesen Ergebnissen, wurde in einem weiteren Schritt die Strukturierung der Oberflächenenergie untersucht, um die Ausbreitung und den Fluss der Tinte auf dem Substrat gezielt zu steuern. Durch die Kombination der Oberflächenstrukturierung mit den Vorteilen des digitalen Tintenstrahldrucks, konnte die Druckauflösung Tinten- vor allem aber auch Strukturunabhängig merklich erhöht werden. Hierdurch ist es möglich, Elektroden mit einem Abstand von 25 μm in einem einzelnen Druckdurchgang herzustellen. Auf Basis dieser Substratfunktionalisierungen konnten funktionale organische Feldeffekttransistoren hergestellt werden, um den Einfluss der SAM auf die elektrischen Eigenschaften zu untersuchen. Die elektrische Charakterisierung der Bauteile enthüllte, dass durch die Oberflächenmodifikation die Druckauflösung gesteigert werden kann, ohne dass die elektrischen Eigenschaften beeinflusst werden. Ein weiterer Ansatz spiegelt die Leistungsfähigkeit des Tintenstrahldrucks wider. Durch die Entwicklung einer druckbaren, jedoch hochkonzentrierten Tinte, konnten fluoreszente Schichten auf der Substratrückseite von tintenstrahlgedruckten Perowskit-Solarzellen abgeschieden werden. Hierdurch konnte eine größtmögliche Flexibilität in Bezug auf Form und Farbe der Solarzellen erreicht werden, wobei die Gesamtleistung der Solarzelle nur um bis zu 17 % reduziert wurde.

Abstract

Printing of functional and electrically (semi-)conductive layers opens up new possibilities for implementing electrical components in a new generation of devices. Digital inkjet printing in particular allows for a high degree of personalization and freedom of design to open up new markets. This leads to significantly different requirements for the printing process, the substrate or the ink compared to well-established graphical printing. Because of that, the development of novel concepts, inks, and substrates is necessary, which typically require the individual optimization and adaption as an entire system. This work addresses the substrate and introduces three novel substrate functionalization methods for the optimization of inkjet printed (opto-)electrical components.

First, the influence of the surface energy on the printing resolution was investigated. For this purpose, siloxane-based self-assembled monolayer (SAM) were deposited in a novel process on glass substrates. The surface energy could be varied between 47 and 13 mN/m, which increased the resolution, in terms of the single drop size, by up to 70 %. In addition, the substrate-independent silanization reaction made it possible to match the surface energies of different substrates, so that the ink development can be decoupled from the substrate itself. Based on these results, the structuring of the surface energy was investigated in a second step. This aims on the specific control of the spread and flow of the ink on the substrate. By combining the surface structuring with the advantages of digital inkjet printing, the print resolution could be significantly increased, independent of ink and structure. This made it possible to produce electrodes with a distance of 25 μm in a single print pass. In addition, functional organic field effect transistors were produced on the basis of these substrate functionalizations to investigate the influence of SAM on the electrical properties. The electrical characterization of the components revealed that the surface modification could increase the print resolution without affecting the electrical properties. Another approach reflects the performance of inkjet printing. By developing a printable but highly concentrated ink, fluorescent layers could be deposited on the backside of the substrate of inkjet printed perovskite solar cells. This allowed the highest possible flexibility in terms of shape and color of the solar cells, while reducing the overall performance of the component by only up to 17 %.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract.....	iii
Inhaltsverzeichnis.....	v
Publikationen, Konferenzbeiträge und betreute studentische Arbeiten	vii
1 Einleitung.....	1
1.1 Zielsetzung und Stand der Technik	4
1.2 Gliederung der Arbeit.....	5
2 Theoretische Grundlagen	7
2.1 Druck- und Beschichtungstechnologien	7
2.1.1 Grundlagen des digitalen Tintenstrahldrucks	8
2.1.2 Rakeln.....	18
2.2 Substrate und Tinten.....	19
2.2.1 Oberflächenenergie und Benetzung.....	19
2.2.2 Oberflächenspannung von Flüssigkeiten	25
2.2.3 Benetzungs-Einhüllende	26
2.3 Druckprozess	27
2.3.1 Substrat-Tinten-Interaktion	28
2.3.2 Trocknung.....	32
2.4 Selbst-Organisierende-Monolagen	33
2.5 Physikalische Grundlagen halbleitender und organischer Bauteile	36
2.5.1 Organische Halbleiter	36
2.5.2 Perowskite	42
2.5.3 Organische Feldeffekttransistoren.....	45
2.5.4 Solarzellen	49
3 Materialien, Herstellung- und Charakterisierungsmethoden	53
3.1 Verwendete Materialien	53
3.1.1 Substrate	53
3.1.2 Siloxane	54
3.1.3 Organische Halbleiter	55
3.1.4 Lumineszenz-Abwärtskonversion.....	55
3.1.5 Tinten	56
3.2 Herstellungsmethoden.....	57
3.2.1 Tintenstrahldruck.....	57
3.2.2 Rotationsbeschichtung.....	58
3.2.3 Thermische und chemische Gasphasenabscheidung	58
3.2.4 Plasmastrukturierung	60
3.3 Charakterisierung.....	60
3.3.1 Tropfenkonturanalyse	60
3.3.2 Optische Mikroskopie.....	63

3.3.3	Profilometrie.....	63
3.3.4	Rasterkraftmikroskopie.....	64
3.3.5	Rheometrie.....	65
3.3.6	Optische Spektroskopie.....	67
3.3.7	Elektrische Charakterisierung.....	68
4	Siloxan basierte, substratunabhängige Modifikation der Oberflächenenergie.....	71
4.1	Einleitung.....	71
4.2	Anpassung der Oberflächenenergie.....	72
4.2.1	Dynamische Kontaktwinkel.....	76
4.2.2	Rasterkraftmikroskopie.....	77
4.3	Design der Oberflächenenergie.....	78
4.4	Angleichung der Oberflächenenergie verschiedener Substrate.....	80
4.5	Beeinflussung der Strukturgröße.....	82
4.6	Zusammenfassung.....	87
5	Zweidimensionale Strukturierung der Oberflächenenergie zur Verbesserung des Tintenstrahldrucks.....	89
5.1	Einleitung.....	89
5.2	Erzeugung von Entnetzungsstrukturen.....	90
5.3	Oberflächenenergiegetriebene Entnetzung gerakelter Silber-Tinte.....	93
5.4	Optimierung des Tintenstrahldrucks durch Strukturierung der Oberflächenenergie.....	95
5.5	Zusammenfassung.....	99
6	Einfluss der Oberflächenmodifikation auf die elektrische Bauteilleistung.....	101
6.1	Einleitung.....	101
6.2	Minimierung der Elektrodenbreite auf flächigen SAMs.....	102
6.3	Vollständig lösemittelbasierte Herstellung von Transistoren.....	106
6.4	Zusammenfassung.....	109
7	Substratfunktionalisierung zur Farbgebung von tintenstrahl-gedruckten Perowskit-Solarzellen ..	111
7.1	Einleitung.....	111
7.2	Tintenentwicklung.....	113
7.3	Schichtoptimierung.....	115
7.4	Implementierung im Bauteil.....	119
7.5	Zusammenfassung.....	121
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	123
9	Literaturverzeichnis.....	127
10	Anhang.....	145
10.1	Ergänzende Daten.....	145
10.2	Abkürzungsverzeichnis.....	148
10.3	Abbildungsverzeichnis.....	150
10.4	Tabellenverzeichnis.....	153
	Eidesstattliche Erklärung.....	155
	Danksagung.....	157

Publikationen, Konferenzbeiträge und betreute studentische Arbeiten

Publikationen:

1. Y. J. Donie, **S. Schliske**, R. H. Siddique, A. Mertens, V. Narasimhan, F. Schackmar, M. Pietsch, I. M. Hossain, G. Hernandez-Sosa, U. Lemmer und G. Gomard: *Phase-separated nanophotonic structures by inkjet printing*, eingereicht **2021**
2. **S. Schliske**, S. Rath, L. A. Ruiz-Preciado, U. Lemmer, K. Exner und G. Hernandez-Sosa: *Surface energy patterning for ink-independent process optimization of inkjet-printed electronics*, Flexible and Printed Electronics, **2021**, 6 (1), 015002
3. M. Pietsch, **S. Schliske**, M. Held, N. Strobel, A. Wiczorek und G. Hernandez-Sosa: *Biodegradable Inkjet-printed Electrochromic Display For Sustainable Short-Lifecycle Electronics*, Journal of Materials Chemistry C, **2020**, 8 (47), 16716-16724
4. **S. Schliske**, C. Rosenauer, T. Rödlmeier, K. Giringer, J. J. Michels, K. Kremer, U. Lemmer, S. Morsbach, K. Daoulas und G. Hernandez-Sosa: *Ink Formulation for Printed Organic Electronics: Investigating Effects of Aggregation on Structure and Rheology of Functional Inks Based on Conjugated Polymers in Mixed Solvents*, Advanced Materials Technologies, **2020**, 2000335
5. N. Strobel, N. Droseros, W. Köntges, M. Seiberlich, M. Pietsch, **S. Schliske**, F. Lindheimer, R. R. Schröder, U. Lemmer, M. Pfannmöller, N. Banerji und G. Hernandez-Sosa: *Color-Selective Printed Organic Photodiodes for Filterless Multichannel Visible Light Communication*, Advanced Materials, **2020**, 32 (12), 1908258
6. M. Pietsch, T. Rödlmeier, **S. Schliske**, J. Zimmermann, C. Romero-Nieto und G. Hernandez-Sosa: *Inkjet-Printed Polymer-based Electrochromic and Electrofluorochromic Dual-mode Displays*, Journal of Materials Chemistry C, **2019**, 7 (23), 7121-7127
7. L. Merklein, D. Daume, F. Braig, **S. Schliske**, T. Rödlmeier, M. Mink, D. Kourkoulos, B. Ulber, M. Di Biase, K. Meerholz, G. Hernandez-Sosa, U. Lemmer, H. M. Sauer, E. Dörsam, P. Scharfer und W. Schabel: *Comparative Study of Printed Multilayer OLED Fabrication through Slot Die Coating, Gravure and Inkjet Printing, and Their Combination*, Colloids and Interfaces, **2019**, 3 (1), 32

8. M. Ruscello, T. Sarkar, A. Levitsky, G. M. Matrone, N. Droseros, **S. Schlisske**, E. Sachs, P. Reiser, E. Mankel, W. Kowalsky, N. Banerji, N. Stingelin, G. L. Frey und G. Hernandez-Sosa: *Nanocomposite of nickel oxide nanoparticles and polyethylene oxide as printable hole transport layer for organic solar cells*, Sustainable Energy and Fuels, **2019**, 3 (6), 1418-1426
9. J. Zimmermann, **S. Schlisske**, M. Held, J.-N. Tisserant, L. Porcarelli, A. Sanchez-Sanchez, D. Mecerreyes und G. Hernandez-Sosa: *Ultrathin Fully Printed Light-Emitting Electrochemical Cells with Arbitrary Designs on Biocompatible Substrates*, Advanced Materials Technologies, **2019**, 4 (3), 1800641
10. **S. Schlisske***, F. Mathies*, D. Busko, N. Strobel, T. Rödlmeier, B. S. Richards, U. Lemmer, U. W. Paetzold, G. Hernandez-Sosa und E. Klampaftis: *Design and Color Flexibility for Inkjet-Printed Perovskite Photovoltaics*, ACS Applied Energy Materials, **2019**, 2 (1), 764-769
11. L. Inzelberg, M. D. Pur, **S. Schlisske**, T. Rödlmeier, O. Granoviter, D. Rand, S. Steinberg, G. Hernandez-Sosa und Y. Hanein: *Printed facial skin electrodes as sensors of emotional affect*, Flexible and Printed Electronics, **2018**, 3 (4), 045001
12. N. Baroni, A. Turshatov, M. Adams, E. A. Dolgoplova, **S. Schlisske**, G. Hernandez-Sosa, C. Wöll, N. B. Shustova, B. S. Richards und I. A. Howard: *Inkjet-Printed Photoluminescent Patterns of Aggregation-Induced-Emission Chromophores on Surface-Anchored Metal–Organic Frameworks*, ACS Applied Materials and Interfaces, **2018**, 10 (30), 25774-25762
13. L. Ahrens, **S. Schlisske**, K.-P. Strunk, F. Hinkel, C. Melzer, U. H. F. Bunz, U. Lemmer, G. Hernandez-Sosa, D. Jänsch, J. Freudenberg und K. Müllen: *Solubility Modulation of Polyfluorene Emitters by Thermally Induced (Retro)-Diels–Alder Cross-Linking of Cyclopentadienyl Substituents*, Chemistry of Materials, **2018**, 30 (12), 4157-4167
14. **S. Schlisske**, M. Held, T. Rödlmeier, S. Menghi, K. Fuchs, M. Ruscello, A. J. Morfa, U. Lemmer und G. Hernandez-Sosa: *Substrate-independent surface energy tuning via siloxane treatment for printed electronics*, Langmuir, **2018**, 34 (21), 5964-5970

Konferenzbeiträge:

S. Schliske, T. Rödlmeier, M. Held, S. Menghi, A. Hausmann, K. Fuchs, M. Ruscello, U. Lemmer und G. Hernandez-Sosa: *Chemical and Mechanical Substrate Modification to Improve Printing of Functional Materials*, MRS 2018 Boston USA, **Vortrag**

S. Schliske, A. Hausmann, T. Rödlmeier, M. Held, U. Lemmer und G. Hernandez-Sosa: *Substrate-Independent Surface Modification for Improved Printing of Functional Materials* E-MRS 2018 Strasbourg, **Vortrag**

S. Schliske, S. Menghi, T. Rödlmeier, A. Morfa, U. Lemmer und G. Hernandez-Sosa: *Tuning Surface Energy for Printing Applications using Siloxane Treatment*, E-MRS 2017 Strasbourg, **Poster-Präsentation**

Betreute Studentische Arbeiten:

Joshua Münch: *Plasmabehandlung organischer Halbleiter zur Änderung der Oberflächenenergie*, PC-Forschungsbericht Uni-Heidelberg, **2020**

Oskar Weinfurtner: *Thin Film Morphology Optimization Using a Custom Vacuum Drying System for Organic Electronics*, Bachelorarbeit Uni Heidelberg **2020**

Maximilian Elter: *Oberflächenmodifikation durch Silane mit einer Ankergruppe und der Einfluss verschiedener SAMs in elektronischen Bauteilen*, PC-Forschungsbericht Uni Heidelberg **2018**

Kathleen Fuchs: *Oberflächenmodifikation verschiedener Substrate mittels Silanisierung für die Anwendung in gedruckten elektronischen Bauteilen*, PC-Forschungsbericht Uni-Heidelberg, **2017**

1 Einleitung

Was die Erfindung des Buchdrucks mit beweglichen Lettern durch Johannes Gutenberg 1450 für die Verbreitung von Informationen war, ist die Erfindung des funktionellen Bipolartransistor durch Bardeen, Shockley und Brattain im Jahre 1947^[1] für die Mikroelektronik. Die gedruckte Mikroelektronik, als Kombination aus beiden Technologien, könnte die Wissenschaft und Technik in ähnlicher Art und Weise revolutionieren, neue Märkte erschließen und neuartige Anwendungen und Bauteile ermöglichen. Gedruckte Sensoren in Millionen Stückzahlen, transparente Photovoltaik oder bioabbaubare Mikroelektronik haben das Potential unser alltägliches Leben und unseren Umgang mit elektronischen Bauteilen fundamental zu verändern.

Die Grundlagen hierfür wurden 1977 mit der Entdeckung von elektrisch leitfähigen Kunststoffen durch Heeger, MacDiarmid und Shirakawa geschaffen, wofür sie im Jahr 2000 mit dem Chemie-Nobelpreis ausgezeichnet wurden.^[2] Zusammen mit der durch Tang und Van Slyke 1987 erstmals beobachteten Elektrolumineszenz in amorphen, organischen Molekülen^[3], entwickelte sich nun das neue Forschungsgebiet ‚organische Elektronik‘, das disziplinübergreifend die Physik, Chemie und Materialwissenschaft mit der Verfahrenstechnik, dem Maschinenbau und der Elektrotechnik vereint. Diese erfolgreiche Zusammenarbeit führte 1990 zur ersten lösemittelbasierten Herstellung einer polymerbasierten organischen Leuchtdiode (OLED).^[4] Diese Herstellungsmethode legte den Grundstein für ein neues Teilgebiet der organischen Elektronik – die gedruckte Elektronik. Durch die nahezu unendlichen Möglichkeiten, die sich durch die organische Chemie eröffnen und der Verwendung einer Drucktechnologie zur Herstellung elektrischer Bauteile rückte nun die Herstellung transparenter, flexibler, dehnbarer, ultra-dünner, großflächiger, vor allem aber kosteneffizienter (opto-)elektronischer Systeme in greifbare Nähe.

Zwar sind industrierelevante Drucktechnologien bereits heute hoch entwickelt und weit verbreitet, jedoch genügen die Anforderungen des grafischen Drucks nicht denen, die die gedruckte Elektronik fordert. Da das menschliche Auge Strukturen unterhalb 150 µm meist nicht mehr auflösen kann^[5], sind bei der Herstellung gedruckter Schaltkreise und elektronischer Bauteile mit Strukturgrößen im Bereich weniger Mikrometer, sowie Schichtdicken im Bereich einiger Nanometer weitaus höhere Qualitätsstandards im Hinblick auf Präzision und

Wiederholgenauigkeit gefordert. Auch die beim graphischen Druck geforderte Farbtreue, Deckkraft und Durchsatzrate spielen beim funktionellen Druck nur eine untergeordnete Rolle. Hier müssen die (opto-)elektronischen Eigenschaften, resultierend aus dem chemischen Design des Halbleiters, übertragen und beibehalten werden.^[6,7] Aus diesen Anforderungen ergibt sich dementsprechend ein komplexes Optimierungsproblem, in dem zahlreiche Prozess-, Tinten- und Substratparameter, wie Viskosität, Oberflächenspannung oder Benetzungsverhalten miteinander wechselwirken.^[8-10] Zusätzlich stellt jede verwendete Drucktechnologie individuelle Anforderungen an das Gesamtsystem aus Tinte und Substrat.^[11,12] Durch intensive Forschung können mittlerweile eine Vielzahl elektronischer Bauteile – z.T. vollständig – gedruckt werden. Dies beinhaltet Solarzellen^[13,14], Fotodioden^[15,16], Leuchtdioden^[17,18], Transistoren^[19] oder vollständige integrierte Schaltkreise^[20]: Dies demonstriert eindrucksvoll die Leistungsfähigkeit dieser Technologie.

In den letzten Jahren hat sich beim funktionellen Druck der digitale Tintenstrahldruck zu einer vielversprechenden Technologie entwickelt um großflächig und kosteneffizient Funktionsmaterialien abzuscheiden. Dies findet bereits bei der industriellen Fertigung von hochauflösenden Displays Anwendung.^[21] Der moderne Tintenstrahldruck basiert auf einer Erfindung von Steven Zoltan aus dem Jahr 1972^[22] und zeichnet sich dadurch aus, dass die Tinte in einzelnen Tropfen auf dem Substrat abgesetzt werden kann, die nur dann erzeugt werden, wenn das Druckmuster dies erfordert. Das führt im Vergleich zu anderen Drucktechnologien zu einem viel geringeren Materialverbrauch. Zusätzlich lassen sich die Druckmuster vollständig am Computer erzeugen, weshalb der Tintenstrahldruck die Möglichkeit bietet hochgradig individuell anpassbare Bauelemente in nahezu beliebiger Form und Komplexität zu erzeugen, ohne dass im Zuge dessen, die Herstellung von Sieben, Druckzylindern oder Masken notwendig ist.^[13,23]

Resultierend aus der Erzeugung und Abscheidung einzelner Tintentropfen auf dem Substrat, ergibt sich für den Tintenstrahldruck ein besonders komplexes Zusammenspiel der fluidphysikalischen Eigenschaften der Tinte, der Benetzungsfähigkeit des Substrats und der Funktionalität der gedruckten Struktur. Hierdurch wird die Übertragung von Prozessparametern und Ergebnissen auf andere Systeme erheblich erschwert.^[10] Ein zentrales Problem der gedruckten Elektronik mittels Tintenstrahldruck ist die Kontrolle der Ausbreitung und des Materialflusses einer Tinte auf dem Substrat unmittelbar nach der Abscheidung.^[24-26] Insbesondere die Steuerung des Benetzungsverhaltens einer Tinte auf einem gegebenen Substrat ist von zentraler Bedeutung um die Druckauflösung und Funktionalität zu beeinflussen. Diese Druckauflösung wird maßgeblich durch die Interaktion zwischen Substrat und Tinte

bestimmt.^[27,28] Hierdurch ergeben sich zwei Schlüsselemente im funktionellen Tintenstrahldruck: Zum einen die druckbare Tinte und zum anderen das Substrat. Da die Entwicklung einer druckbaren Tinte bereits sehr komplex ist^[29,30], wird das Substrat meist nur aufgrund seiner mechanischen, physikalischen oder chemischen Eigenschaften ausgewählt und nicht weiter beachtet.

Neueste Ansätze beziehen jedoch auch das Substrat in die Gesamtheit der Prozessentwicklung mit ein. Durch eine Funktionalisierung des Substrats über die Rolle als Trägermaterial für das Bauteil hinaus, konnte zum Beispiel durch das Aufbringen von Antireflexions- oder Selbstreinigungsschichten für Solarzellen^[31–34] oder dem Einprägen von Mikrolinsen in ein Polymersubstrat für OLEDs^[35] die Bauteilleistung bzw. Effizienz deutlich gesteigert werden. Weitere Ansätze auf der bauteilzugewandten Seite des Substrats, um beispielsweise die Adhäsion nachfolgender Schichten zu steigern oder aber die Benetzung zu beeinflussen, verwenden unterschiedliche chemische und physikalische Methoden um damit die Oberflächenenergie oder Topographie zu beeinflussen. Beispiele aus der Literatur sind dabei die Behandlung mit verschiedenen Plasma-Arten^[36,37], das Abscheiden von selbst-organisierenden Monolagen^[38–40] und das Aufbringen einer überlagerten Mikrostruktur, wie beispielsweise beim Lotuseffekt.^[41,42] Meist wird auch eine Kombination aus den verschiedenen Methoden verwendet. Einiger dieser Ansätze, wie die Änderung der Oberflächentopographie lassen sich jedoch auf mechanisch stabilen Substraten wie Glas nur schwer realisieren. Zusätzlich würden diese aufgrund der Strukturgröße im Mikrometer-Bereich die nachfolgende Abscheidung dünner Schichten erheblich erschweren. Dementsprechend wird meist lediglich eine Plasmabehandlung mit Sauerstoff, Argon oder aber fluorhaltigen Verbindungen durchgeführt, mit dem Ziel die Oberflächenenergie deutlich zu erhöhen oder zu verringern, um damit die Benetzungseigenschaften zu beeinflussen.^[36,43,44]

Durch ein prognostiziertes Wachstum von mehr als 20 % in den nächsten fünf Jahren entwickelt sich der Markt für gedruckte Elektronik stetig wachsend.^[45] Insbesondere durch die Entwicklung und Eröffnung neuer Märkte im Bereich Internet-der-Dinge (*engl. internet-of-things, IoT*) und tragbarer Elektronik (*engl. wearables*) wird ein enormes Wachstumspotential erwartet.^[46] Dies macht die Entwicklung neuartiger Tinten und Substrate notwendig. Hierdurch ergeben sich neue Gesamtsysteme, die individuell optimiert und angepasst werden müssen. Um diesen neuen Anforderungen gerecht zu werden. Zur Optimierung und Adaption bestehender Systeme, bietet sich demnach die Substratfunktionalisierung für tintenstrahldruckte Bauteile an. Hierdurch ist es möglich die Druckauflösung zu erhöhen, Prozesse zu vereinfachen und schließlich das volle Potenzial der gedruckten Elektronik ausschöpfen zu können.

1.1 Zielsetzung und Stand der Technik

Diese Arbeit konzentriert sich auf die Substratfunktionalisierung für tintenstrahlgedruckte (opto-)elektronische Bauteile. Durch die Einführung von drei Substratfunktionalisierungsmethoden soll der Druckprozess als Ganzes verbessert, ermöglicht und einfacher übertragbar werden.

Hierzu soll zunächst durch die Herstellung flächiger und zweidimensional-strukturierter siloxan-basierter selbst-organisierender Monolagen (*engl. self-assembled monolayer, SAM*) eine Änderung der Oberflächenenergie (OFE) der Substrate erreicht werden. Hierdurch soll die vollständige Kontrolle über die Benetzungseigenschaften erhalten werden, sowie die Ausbreitung der Tinte auf dem Substrat gesteuert werden. Die Oberflächenmodifikation mittels siloxan-basierter SAMs ist ein in der Industrie weit verbreiteter und etablierter Prozess. Siloxan-SAMs werden meist zur Erzeugung von Antihaftbeschichtungen, als Haftvermittler und Quervernetzer, sowie zur Anpassung der Austrittsarbeit von Elektroden für beispielsweise Solarzellen, eingesetzt.^[47–51] Dementsprechend ist die SAM-Bildung und deren Einfluss auf die Oberfläche bereits weitgehend untersucht und verstanden.^[52,53] Zudem existiert aufgrund der unterschiedlichen industriellen Anforderungen eine große Auswahl kommerziell erhältlicher Siloxan-Monomere. Dies erlaubt durch die Herstellung einer solchen SAM einen größtmöglichen Einfluss auf die Oberflächeneigenschaften der Substrate zu nehmen. Jedoch werden diese Siloxane in der Literatur meist aus der Gasphase oder durch ein langwieriges Eintauchen in einer Siloxan-Lösung abgeschieden.^[38,54–56] Beide etablierten Prozesse sind deshalb für einen skalierbaren Druckprozess mit hohem Durchsatz nicht geeignet, weshalb ein neuartiger Beschichtungs- und Herstellungsprozess entwickelt werden muss. Durch die substrat- und tintenunabhängige Oberflächenmodifikation soll so die Prozess- und Tintenentwicklung vom Substrat entkoppelt werden. Hierdurch sollen bestehende Druckprozesse einfacher auf andere Substrate übertragbar werden und neue Druckprozesse ermöglicht werden. Der praktische Nutzen der vollständigen Kontrolle der Benetzungseigenschaften durch die chemische Oberflächenmodifikation wird durch die Herstellung von organischen Feldeffekttransistoren eindrucksvoll gezeigt.

Ein weiterer Ansatz zur Substratfunktionalisierung zeigt die ganze Leistungsfähigkeit des digitalen Tintenstrahlendrucks und rückt die meist nicht berücksichtigte Substratrückseite in den Fokus. Hier werden in einer Machbarkeitsstudie fluoreszente Farbschichten auf Solarzellen abgeschieden um den Farbeindruck der typischerweise schwarz/braunen Solarzellen zu ändern. Eine veränderte Farbwahrnehmung wurde in der Literatur bisher durch das Aufbringen von

Schichten mit selektiver Absorption oder Reflexion erreicht, die jedoch den Photonenfluss in Richtung Solarzelle deutlich verringern.^[57–59] Aus diesem Grund rückten fluoreszente Farbstoffe in den Fokus der Forschung. Diese Farbstoffe absorbieren hochenergetische Photonen, d.h. im UV/blauen Wellenlängenbereich und emittieren diese wieder bei geringeren Energien, bei denen klassische Solarzellen auch meist höhere Quanteneffizienzen zeigen.^[60–63] Typischerweise wurden in der Vergangenheit diese Farbstoffe in die Verkapslung der Solarzelle eingearbeitet, wodurch Schichtdicken im Millimeter-Bereich erreicht werden konnten.^[64] Dies erlaubt jedoch keine ausreichend große Gestaltungsfreiheit in Bezug auf Form oder Farbe. Deshalb muss für diesen Substratfunktionalisierungsansatz zunächst eine druckbare Tinte sowie ein Druckprozess entwickelt werden, der zu homogenen Schichten mit geringer Absorption bei gleichzeitig hoher Quantenausbeute führt. Durch die Kombination mit tintenstrahlgedruckten Perowskit-Solarzellen soll zudem der Einfluss dieser farbgebenden Schicht auf die Gesamtbauteilleistung untersucht werden.

Durch die in dieser Arbeit eingeführten Konzepte, soll dem Substrat, über die Rolle als Trägermaterial hinaus, ein Mehrwert gegeben werden. Dieser Mehrwert erlaubt dann, bestehende Prozesse zu verbessern, Druckauflösungen zu erhöhen durch neue Funktionen die Herstellung neuartiger elektronischer Bauteile zu ermöglichen.

1.2 Gliederung der Arbeit

Diese Arbeit führt drei Konzepte der Substratfunktionalisierung zur Optimierung tintenstrahlgedruckter (opto-)elektronischer Bauteile ein, mit dem Ziel das Drucken zu ermöglichen, zu vereinfachen, die Druckauflösung zu erhöhen sowie die Farbwahrnehmung von Solarzellen zu beeinflussen. An diese Einleitung anschließend, folgt in Kapitel 2 eine theoretische Beschreibung der Grundlagen des funktionellen Tintenstrahldrucks, der selbst-organisierenden Monolagen und der physikalischen Grundlagen organischer Halbleiter sowie deren Bauelemente. Kapitel 3 beschreibt die verwendeten Materialien sowie die experimentellen Grundlagen. Kapitel 4 behandelt die Substratfunktionalisierung mittels flächiger, selbst-organisierender Monolagen zur substrat-unabhängigen Modifikation der Oberflächenenergie. Weiterhin wird der Einfluss der Oberflächenenergie auf die Druckauflösung untersucht. Das anschließende Kapitel 5 greift die Ergebnisse des vorangegangenen Kapitels auf und beschreibt die Untersuchung zur Strukturierung der siloxan-basierten selbst-organisierenden Monolagen. Die so erzeugte energetisch anisotrope Oberfläche wurde dazu verwendet, die Qualität von tintenstrahlgedruckten Strukturen zu verbessern und die Druckauflösung weiter zu steigern. In

Kapitel 6 wird anschließend der Einfluss der Substratfunktionalisierung auf die elektrische Bauteilleistung untersucht. Hierzu wurden organische Feldeffekttransistoren hergestellt und elektrisch charakterisiert. Kapitel 7 rückt die nichtgenutzte Substratrückseite in den Mittelpunkt. In einem neuartigen Ansatz wurde eine fluoreszente Farbschicht auf tintenstrahlgedruckte Perowskit-Solarzellen gedruckt. Durch die Entwicklung einer hochkonzentrierten Tinte, konnte eine deutliche Änderung der Farbwahrnehmung erreicht werden. Durch die Verwendung des funktionalen Tintenstrahlodrucks konnte zudem die größtmögliche Designfreiheit in Bezug auf Form und Farbe erreicht werden. Die Ergebnisse der einzelnen Kapitel werden im abschließenden Kapitel 8 zusammengeführt und abschließend im Hinblick auf die Einsatzbereiche und deren Herausforderungen für zukünftige Anwendungen in der gedruckten Elektronik beurteilt.

2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel behandelt die theoretischen Grundlagen der Drucktechnologie im Allgemeinen und des digitalen Tintenstrahldrucks im speziellen im Abschnitt 2.1. Weiterhin werden die Grundlagen der Substrate, Tinten und der Bestimmung der Oberflächeneigenschaften in Abschnitt 2.2 erläutert. In Abschnitt 2.3 wird auf den Druckprozess im Ganzen eingegangen. Das Kapitel schließt mit der Darstellung der Oberflächenmodifikation mittels selbst-organisierender Monolagen in Abschnitt 2.4 und mit der theoretischen Beschreibung der physikalischen Grundlagen organischer Halbleiter, Perowskite und deren Bauelemente in Abschnitt 2.5.

2.1 Druck- und Beschichtungstechnologien

Mit der Erfindung des Buchdrucks durch Johannes Gutenberg Mitte des 15. Jahrhunderts konnten zum ersten Mal Informationen verhältnismäßig kostengünstig vervielfältigt und der Allgemeinheit zur Verfügung gestellt werden. Die stetige Weiterentwicklung bestehender Technologien aber auch neuer Technologien macht die Drucktechnik im täglichen Leben heute allgegenwärtig. So werden Zeitungen und Magazine mit Geschwindigkeiten mit mehreren Metern-pro-Sekunde^[65], Dekorfuniere im Quadratmetermaßstab^[66], das Mindesthaltbarkeitsdatum für Lebensmittel in hunderttausenden Stückzahlen^[67] aber auch elektrische Schaltkreise am Fließband^[68] sowie ganze Bauteile im modernen 3D-Druck hergestellt^[69]. Dabei lässt sich im Allgemeinen der Prozess des ‚Druckens‘ entsprechend DIN 16500 als *„Vervielfältigen, bei dem zur Wiedergabe von Informationen (Bild und/oder Text) Druckfarbe auf einen Bedruckstoff unter Verwendung eines Druckbildspeichers (z. B. Druckform) aufgebracht wird“*^[70] definieren. Entsprechend dieser Definition lassen sich die drei Grundkomponenten eines Druckverfahrens identifizieren: i) die Druckfarbe bzw. Tinte, ii) das Substrat und iii) die Druckform. Um optimale Druckergebnisse zu erhalten müssen alle Komponenten an das entsprechende Druckverfahren angepasst werden. Grundsätzlich wird, je nach verwendeter Technik, zwischen konventionellen und digitalen Druckverfahren unterschieden. Dies ist beispielhaft in **Abbildung 2.1** dargestellt. Ein Hauptunterschied zwischen den konventionellen und digitalen Druckverfahren ist dabei die Notwendigkeit einer der Druckform. So werden bei den konventionellen Druckverfahren, Druckformen wie Siebe, Zylinder oder Klischees benötigt, wohingegen bei den digitalen Druckverfahren die zu druckenden Information vollständig am Computer erzeugt und direkt in den Druckbefehl umgewandelt wird. Gerade dies erlaubt ein Höchstmaß an Personalisierung und der Wahl des Designs, da dies sich nahezu beliebig

verändern und anpassen lässt, ohne dass dabei die Herstellung von, meist teuren, Druckformen notwendig ist.^[7,71]

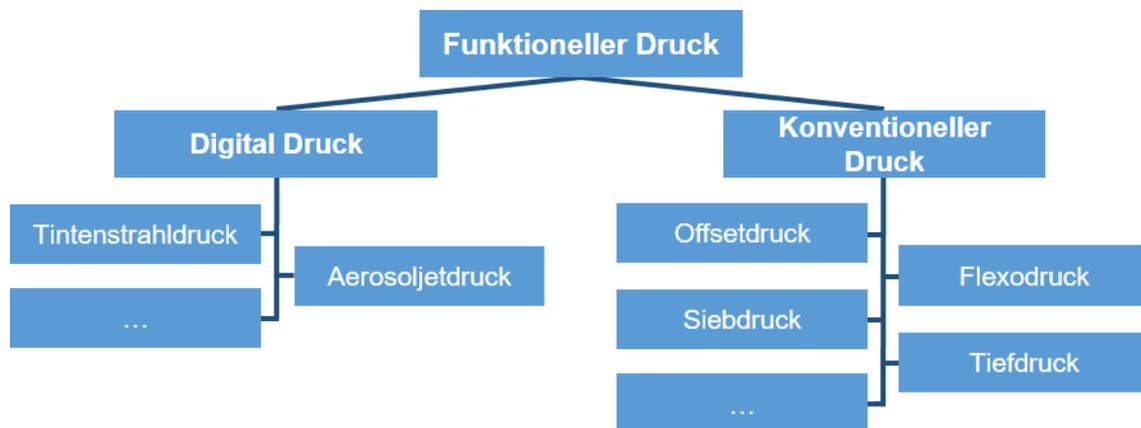


Abbildung 2.1: Überblick über konventionelle und digitale Drucktechnologien für den funktionellen Druck.

Ein weiterer Vorteil des Digitaldrucks ist, dass es sich hierbei meist um ein kontaktlose Druckverfahren handelt, d.h. anders als bei konventionellen Druckverfahren ist der Druckkopf (Druckform) während des Drucks nicht in Kontakt mit dem Substrat. Durch die hierdurch geringere mechanische Belastung während des Druckprozess können auch empfindliche Substrate bedruckt werden und Kontaminationen und Verunreinigungen der Substratoberfläche vermieden werden. Zusätzlich zeichnen sich die digitalen Druckverfahren gerade im Bereich des funktionellen Drucks dadurch aus, dass lediglich in den Bereichen Tinte abgeschieden wird, in denen dies auch vorgesehen ist. Hierdurch sind diese Verfahren besonders sparsam, was insbesondere bei teuren Halbleiter basierten Lösungen Kosten einspart.^[7,72,73]

Da sich diese Arbeit mit der Anwendbarkeit des Tintenstrahldrucks sowie mit Möglichkeiten der Substratvorbehandlung für den Tintenstrahldruck befasst, folgt nun eine detaillierte Beschreibung der Grundlagen, des Funktionsprinzips und der technischen Voraussetzungen des digitalen Tintenstrahldrucks.

2.1.1 Grundlagen des digitalen Tintenstrahldrucks

Die Entwicklung kommerziell genutzter Tintenstrahldrucksysteme geht zurück in die 1950er Jahre und wurde überwiegend für Anwendungen im graphischen Druck eingesetzt. Durch weitere Prozessentwicklung und Kostenreduktion hat sich der Tintenstrahl Druck mittlerweile zu einer allgegenwärtigen Technologie entwickelt und wird heute im Büro, Verpackungs- oder Dekordruck aber auch bei der Herstellung von Leiterbahnen, Solarzellen, pharmazeutischer Dosierung oder dem 3D-Druck, dem sogenannten funktionellen Druck, eingesetzt. Die

verschiedenen Anwendungsgebiete fordern den Tintenstrahl Druck in unterschiedlichen Bereichen. So sind beim Dekordruck hohe Druckgeschwindigkeiten und Reproduzierbarkeit gefordert, wobei kleinere Abweichungen vom menschlichen Auge nicht mehr aufgelöst werden können. Beim funktionellen Druck hingegen, sind eine hohe Auflösung und gleichbleibend hohe Qualität gefragt. Resultierend aus diesen unterschiedlichen Anforderungen haben sich eine Vielzahl an Druckköpfen entwickelt. Unabhängig vom Druckkopftyp lässt sich im Allgemeinen der Tintenstrahl Druck in die Schritte Tropfenerzeugung, –kontrolle und die Abscheidung auf einem meist gut benetzbaren, porenfreien und nicht absorbierendem Substrat unterscheiden. Diese Schritte laufen dabei hochdynamisch ($< 500 \mu\text{s}$) ab, wobei die Tropfen einen Durchmesser im Bereich von $10 \mu\text{m}$ aufweisen, sodass die allgemeinen Benetzungsregeln nur bedingt gelten. Die verschiedenen Schritte können zwar unabhängig voneinander optimiert und eingestellt werden, jedoch muss stets das Gesamtsystem aus Tinte, Substrat und Funktionalität betrachtet werden. Die detaillierte Beschreibung der einzelnen Tintenstrahltypen, der einzelnen Prozessschritte, sowie deren Einfluss und Optimierung sind in den nachfolgenden Abschnitten zu finden.

Druckkopftypen

Grundsätzlich lassen sich aufgrund ihres Funktionsprinzips und der Kontinuität in der Tropfenerzeugung, zwei verschiedene Tintenstrahl Drucksysteme unterscheiden. Dies ist zum einen das kontinuierliche Tintenstrahl System (*engl. continuous inkjet system, CIJ*) und zum anderen das nicht-kontinuierliche Druckverfahren (*engl. drop on demand, DOD*).^[74] Die Grundlagen zum modernen Tintenstrahl Druck wurden bereits in der Mitte des 19. Jahrhunderts mit der Untersuchung zur Erzeugung von Tropfen sowie ihrer Stabilität durch Lord Kelvin und Lord Rayleigh gelegt^[75,76], jedoch dauerte es bis 1951, als das erste CIJ-System auf den Markt kam.^[77] In diesem System wurde ein unter Druck stehendes Fluid durch eine Düse geleitet, wodurch ein kontinuierlicher Strahl an Tropfen erzeugt wird. Diese Tropfen werden elektrisch geladen und mittels eines elektrischen Deflektors entweder auf das Substrat geleitet oder zurück in einen Sammelbehälter und wiederverwendet. Aufgrund der elektrischen Behandlung der Tinte, ist diese Technologie für den funktionellen Druck insbesondere von organischen Halbleitern nicht geeignet. Jedoch findet die CIJ-Technologie heute noch im Verpackungsdruck für beispielsweise das Mindesthaltbarkeitsdatum und EAN-Codes Anwendung. Ein schematische Darstellung dieses Verfahrens ist in **Abbildung 2.2 a)** dargestellt.

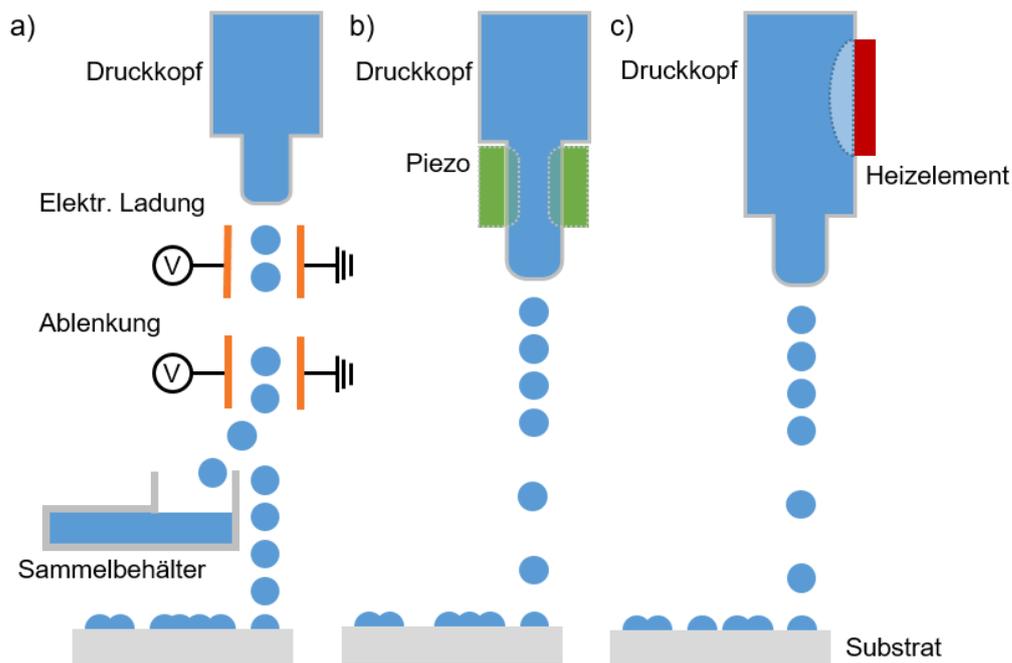


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Funktionsweise von Tintenstrahldruckköpfen: a) CIJ-System mit elektrischer Ablenkung, b) piezoelektrischer DOD-Druckkopf und c) thermoelektrischer DOD-Druckkopf. Graphische Darstellung angelehnt an ^[10].

Ab den 1970er Jahren wurde dann das erste DOD-System basierend auf dem piezoelektrischen Effekt entwickelt und 1972 durch Zoltan zum Patent angemeldet.^[22] In diesem System erzeugt ein piezoelektrischer Aktuator durch einen Spannungspuls (*engl. waveform*) einen Druckpuls im Tintenreservoir des Druckkopfs, der dann wiederum zur Erzeugung des Tropfens führt. Dieser Druckpuls wird jedoch nur dann erzeugt, wenn beim Überfahren der entsprechenden Position des Druckkopfs über dem Substrat ein Tropfen benötigt wird. Aufgrund der Anordnung und Funktionsweise des piezoelektrischen Aktuators im Druckkopf lassen sich weitere Sub-Typen unterscheiden. In diesem ersten DOD-Druckkopf war der Aktuator unmittelbar an der Düse angebracht und wird entsprechend als Press-Modus (*engl. squeeze-mode*) bezeichnet. Die Funktionsweise ist schematisch in **Abbildung 2.2 b)** dargestellt. Hierauf basierend wurde weiterhin der Biege- (*engl. bend-mode*), Druck- (*engl. push-mode*) und Schermodus (*engl. shear-mode*) entwickelt, die sich prinzipiell nur durch die Anordnung des Aktuators im Druckkopf unterscheiden. Weiterhin entwickelte Canon den thermischen Tintenstrahldruck. Bei diesem Druckkopf erhitzt der Spannungspuls ein Heizelement im Druckkopf. Hierdurch verdampft Lösemittel und sodass eine Gasblase entsteht. Durch die Erzeugung der Blase und deren anschließenden Kollaps entsteht der tropfenerzeugende Druckimpuls. Dies ist **Abbildung 2.2 b)** dargestellt. Durch die zyklische thermische Belastung der Tinte, ist dieses Verfahren insbesondere für sensitive Materialien wie organische Halbleiter ungeeignet.

Die in dieser Arbeit verwendeten Druckköpfe basieren auf der piezoelektrischen DOD-Technologie, so dass in den nachfolgenden Abschnitten im Detail auf die Tropfen Erzeugung und die Anforderungen an die Tinte für diese Technologie beschrieben wird.

Fluidphysikalische Eigenschaften der Tinte

Die Erzeugung einzelner Tropfen beim Tintenstrahldruck unterliegt der Fluidmechanik und wird durch komplexe Wechselwirkungen gekennzeichnet. Wie bereits im Abschnitt beschrieben hängt die Tropfenbildung maßgeblich von der Viskosität und der Oberflächenspannung. Eine dünnflüssige Tinte, d.h. mit geringer Viskosität, kann nahezu ungehindert in den Druckkopf fließen, so dass dieser immer gefüllt ist. Eine geringe Viskosität dämpft aber auch die verbleibenden Druckwellen im Druckkopf nicht ausreichend ab, wodurch eine hohe Druckfrequenz schwer zu erreichen ist. Weiterhin verbessert eine hohe Oberflächenspannung die Bildung eines einzelnen und sphärischen Tropfens. Ist diese jedoch zu hoch, kann sich der Tropfen nicht von der Düse ablösen; ist sie zu gering, bildet sich kein einzelner Tropfen oder die die Tinte durch den Druckkopf fließen.

Um die Verdruckbarkeit einer Tinte abzuschätzen, können bei der Tintencharakterisierung verschiedene Theorien und Modelle angenommen werden. Die häufigste Anwendung finden dabei die dimensionslosen Kennzahlen *Reynolds-* (*Re*), *Weber-* (*We*), *Ohnesorge-* (*Oh*) und *Z-Zahl* die auf der *Navier-Stokes* Strömungsgleichung basieren und aus der Strömungslehre entnommen sind. Diese werden entsprechend den Gleichungen (2.1)-(2.4) berechnet.

$$Re = \frac{v \cdot \rho \cdot l}{\eta} \quad (2.1)$$

$$We = \frac{v^2 \cdot \rho \cdot l}{\sigma} \quad (2.2)$$

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\eta}{\sqrt{\sigma \cdot \rho \cdot l}} \quad (2.3)$$

$$Z = \frac{1}{Oh} \quad (2.4)$$

Mit der Dichte ρ [kg/m³], der dynamischen Viskosität η [Pa s], der Oberflächenspannung der Tinte σ [N/m] sowie der Tropfengeschwindigkeit v , die in dieser Arbeit mit 5 m/s festgelegt wird und einer charakteristischen Länge l [m], die beim Tintenstrahldruck dem Düsendurchmesser entspricht. Die *Ohnesorge* bzw. *Z-Zahl* verknüpfen *We* mit *Re* und charakterisieren damit eine Tinte mit einer einzelnen Ziffer, mit der die Verdruckbarkeit einer Tinte charakterisiert werden

kann. Zur graphischen Abschätzung der Tinteneigenschaften lassen sich die Tinten entsprechend **Abbildung 2.3** in einem Diagramm darstellen.

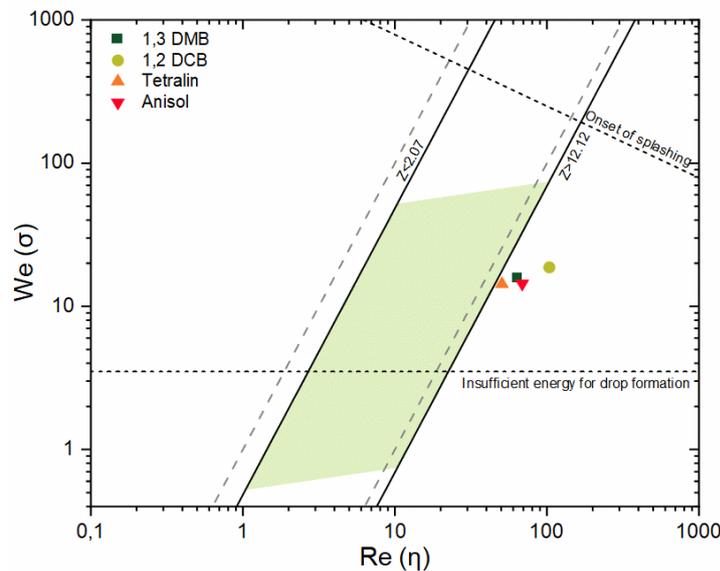


Abbildung 2.3: Graphische Darstellung der Kennzahlen für Tinten zur Anwendung im Tintenstrahldruck und der Abgrenzung für Dimatix DMC 16110 Druckköpfe (grün). Zur Übersicht sind die We- und Re-Zahlen für 1,3-Dimethoxybenzol^[78], 1,2-Dichlorbenzol^[79], Tetralin^[80] und Anisol^[81], als typische Lösemittel in der gedruckten Elektronik aufgetragen.

Hierbei sind verschiedenen Bereiche abgegrenzt. Für $We < 3,5$ reicht die eingebrachte Energie nicht aus um Tropfen zu erzeugen für $We > 2500/x^{0,5}$ besitzen die erzeugten Tropfen eine so hohe Energie, dass sie beim Auftreffen auf dem Substrat zerspringen. Weiterhin kennzeichnen die Bereiche für $Z < 1$ den Bereich in dem die Tinte zu viskos ist um das Reservoir zu füllen und $Z > 10$ den Bereich in dem aufgrund der geringen Oberflächenspannung und zu geringen Viskosität die Bildung von Satelliten Tropfen begünstigt wird. In theoretischen Abschätzungen wurde der Bereich $1 < Z < 10$ als ideal druckbarer Bereich definiert. Dieser Bereich ist aber weiterhin vom verwendetet Druckkopf abhängig. Wie in **Abbildung 2.3** zu sehen ist der Bereich für Dimatix DMC 16110 Druckköpfe in grün dargestellt und leicht zu höheren Z-Zahlen verschoben. Zusätzlich wurden die We- und Re-Zahlen für vier Lösemittel aufgetragen, die typischerweise in der gedruckten Elektronik verwendet werden. Auffallend ist hierbei, dass die Viskosität der reinen Lösemittel meist zu gering sind und durch Hinzugabe eines Solvats erhöht werden müssen.

Neben den oben beschriebenen physikalischen Eigenschaften einer Tinte, spielen aber auch noch der Siedepunkt, Dampfdruck und Partikelzuschlag eine wichtige Rolle. Bei einem niedrigen Siedepunkt in Verbindung mit erhöhten Dampfdruck, kann das Lösemittel an der Düse

abdampfen, die Tintenzusammensetzung ändern und im schlimmsten Fall während des Druckprozesses eintrocknen. Lösemittel mit einem Siedepunkt $> 150\text{ °C}$ haben sich in der Praxis als ideal dargestellt. Auch beim Verdrucken von nanopartikulären Tinten muss darauf geachtet werden, dass eine Größe von etwa $1/100$ des Düsendurchmessers nicht überschritten wird. Dies ist insbesondere bei Nanoröhrchen oder -drähten wichtig, da sich diese leicht im Tintenkanal verhaken können und damit die Druckqualität negativ beeinflussen können. Theoretisch ideale Werte für den in dieser Arbeit verwendeten Dimatix DMC 16110 Druckkopf sind in der nachfolgenden **Tabelle 1** dargestellt, die dem technischen Datenblatt entnommen wurden^[82]:

Tabelle 1: Druckkopf- und Tinteneigenschaften für Dimatix DMC 16110 Druckköpfe

Parameter	Einheit	Wert
Dichte ρ	[kg/m ³]	≈ 1000
Viskosität η	[mPa·s]	2-15
Oberflächenspannung σ	[mN/m]	20-40
Düsendurchmesser l	[μm]	21
Tropfengeschwindigkeit v	[m/s]	1-10

Die Viskosität und Oberflächenspannung sind Temperaturabhängig und verringern sich meist mit steigender Temperatur, so dass die Tinteneigenschaften durch eine entsprechende Änderung der Temperatur angepasst werden können. Zur Abschätzung der Änderung der Viskosität kann die Andrade-Gleichung^[83] (2.5) und zur Änderung der Oberflächenspannung die Eötvössche-Gleichung^[84] (2.6) herangezogen werden.

$$\eta = A \cdot e^{\frac{b}{T}} \quad (2.5)$$

$$\sigma = \frac{k \cdot (T_c - T)}{V_m^{2/3}} \quad (2.6)$$

Im Falle der Andrade-Gleichung entsprechen A und b empirischen Materialkonstanten und im Falle der Eötvösschen-Gleichung handelt es sich bei k um die Eötvös-Konstante, T_c um die kritische Temperatur der Flüssigkeit und bei V_m um das molare Volumen.

Viskosität

Die Viskosität der Tinte spielt eine entscheidende Rolle während des Druckprozess. Sie bestimmt unter anderem maßgeblich die Verdruckbarkeit der Tinte. Grundsätzlich stellt die Viskosität den Widerstand der Flüssigkeit gegenüber einer Scherbeanspruchung dar und definiert sich als Proportionalitätsfaktor zwischen Scherbelastung und Scherbeanspruchung entsprechend

Gleichung (2.7). Hierbei entspricht F der notwendigen Kraft eine Fläche A im Abstand x parallel zur einer Oberfläche mit der Geschwindigkeit v zu bewegen.^[85]

$$F = \eta \cdot A \frac{dv}{dx} \quad (2.7)$$

Im Idealfall ist die Viskosität unabhängig von der Scherrate $\dot{\gamma}$, so dass die anliegende Schubspannung τ linear von der Scherrate abhängt (siehe **Abbildung 2.4**). In diesem Fall handelt es sich um ein Newtonsches Fluid. Weiterhin kann die Viskosität mit steigender Scherrate zunehmen (dilatant bzw. scherverdickend) oder abnehmen (pseudoplastisch bzw. scherverdünnend). Die entsprechenden ansteigenden und absteigend Fließkurven sind **Abbildung 2.4 b)** dargestellt. Wird die gemessene Viskosität durch die Dichte geteilt, so ergibt sich aus der dynamischen Viskosität die kinematische Viskosität.^[7,85,86] Abhängig vom Lösemittel, Konzentration und chemischer Struktur des gelösten Stoffes (Solvat) bestimmen maßgeblich die Viskosität der Tinte. Durch die Kombination mit weiteren Lösemitteln oder Solvaten ergeben sich teils komplexe Zusammenhänge, die nicht mehr theoretisch vorausgesagt werden können.^[87–90] Zusätzlich können sich auch zeit- und temperaturabhängige Effekte (siehe Gleichung (2.5)) in der Viskosität beobachten lassen.^[83,91]

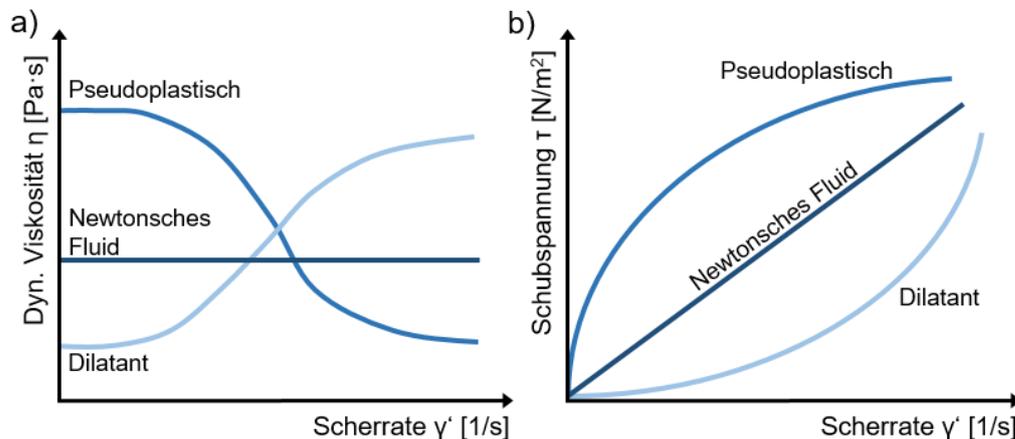


Abbildung 2.4: Rheologische Bestimmung der Viskosität: a) Viskositätskurve und b) Fließkurve in Abhängigkeit der Scherrate für newtonsche, pseudoplastische (scherverdünnende) oder dilatante (scherverdickende) Fluide.

Für eine erfolgreiche Tropfenerzeugung ist dementsprechend ein detailliertes Verständnis über die Viskosität der Tinte notwendig. Die Viskosität selbst, kann mittels den in Abschnitt 3.3.5 beschriebenen Techniken untersucht werden. Gerade im Bereich des Tintenstrahldrucks sollte die Tinte im Idealfall eine nahezu konstante Viskosität über einen großen Scherraten-Bereich ($>10^6$ 1/s) besitzen um so die Tropfenerzeugung nicht zu beeinflussen. Zeigen die Tinten

beispielsweise scherverdünnendes Verhalten, können die erzeugte Tropfen, ohne die Scherbelastung, direkt an der Düsenplatte kollabieren und sich nicht von der Platte ablösen.^[10,29]

Tropfenerzeugung

Wie bereits erwähnt, spielt bei der Erzeugung von Tropfen im digitalen Tintenstrahl Druck die an den Piezo-Aktuator angelegte Waveform eine entscheidende Rolle. Hierbei führt die Ausdehnung des Aktuators zu einem Druckimpuls im Druckkopf. Ist die dabei übertragene Energie groß genug um die an der Düse vorliegende Oberflächenspannung, sowie die Dämpfung durch die Viskosität zu überwinden, kann sich ein Tropfen ablösen. Abhängig vom verwendeten Druckkopf und der entsprechenden Ansteuerungssoftware lassen sich verschiedene Parameter einer Waveform ändern, um so Einfluss auf die Tropfenerzeugung zu nehmen. Bei diesen Parametern handelt es sich meist um die Spannungshöhe, Dauer, Form sowie in manchen Fällen die Anzahl der Pulse. Unabhängig vom verwendeten Druckkopf wird zwischen vier Phasen der Waveform und der Tropfenerzeugung unterschieden. Diese sind in **Abbildung 2.5** schematisch für einen FujiFilm Dimatix DMP 2831 Tintenstrahl drucker dargestellt.

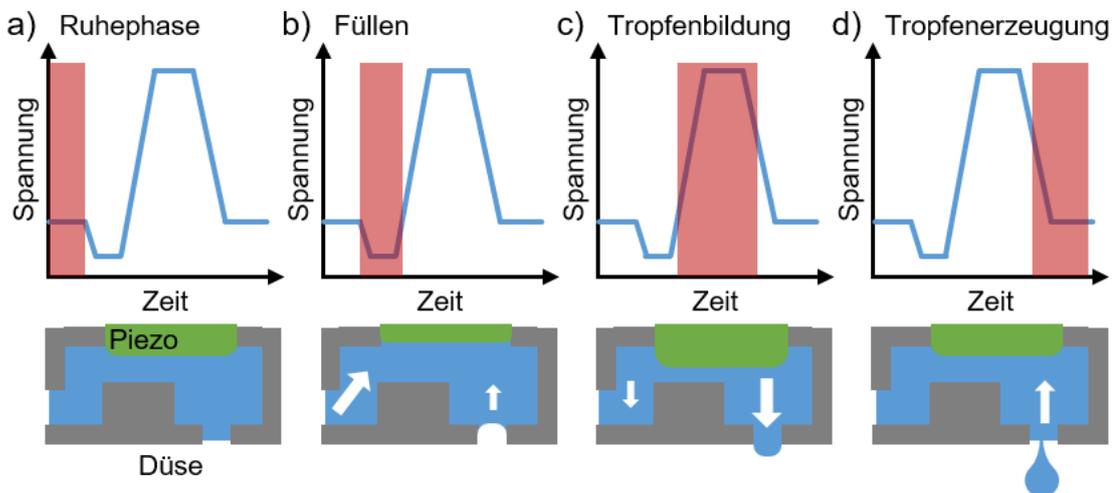


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung einer Waveform und der Tropfenerzeugung in einem piezoelektrischen DOD-Druckkopf: Die Vorgänge sind unterteilt in vier Phasen a) Ruhephase, b) Füllen, c) Tropfenbildung und d) Tropfenerzeugung. Die hier dargestellte Waveform entspricht einer Einfachpuls-Waveform in FujiFilm Dimatix DMP Tintenstrahl druckern.

In einer ersten Phase ist der Piezoaktuator leicht angeregt und das gesamt System in Ruhelage [siehe **Abbildung 2.5 a**]]. Durch Verringerung der angelegten Spannung wird das Piezoelement entspannt und ein leichter Unterdruck entsteht im Druckkopf, so dass Tinte hauptsächlich aus dem Reservoir, aber auch aus Richtung der Düse nachfließt [siehe **Abbildung 2.5 b**]]. Sollte der entstandene Unterdruck zu stark sein, kann zusätzlich Luft durch die Düse in die Kammer

einströmen was die nachfolgende Tropfenbildung maßgeblich stört. Durch die anschließende starke Erhöhung der angelegten Spannung dehnt sich der Piezoaktuator aus und eine Druckwelle entsteht, die die Tinte aus der Düse drückt [siehe **Abbildung 2.5 c**]. Durch die abschließende Absenkung der Spannung löst sich die Tinte abschließend von der Düse ab und ein Tropfen wurde erzeugt, der sich abhängig von der Oberflächenspannung zu einem einzelnen, sphärischen Tropfen zusammenzieht [siehe **Abbildung 2.5 d**]. Der zugrundeliegende Prozess hinter der Tropfenerzeugung ist dabei die Erzeugung von zwei durch den Piezoaktuator ausgelöste, gegenläufige Schallwellen. Eine Schallwelle wird an der Düsenöffnung ohne Phasenübergang reflektiert, die zweite am Übergang zum Reservoir mit 180° Phasenverschiebung reflektiert. Diese beiden Wellen treffen nun erneut am Piezoelement zusammen und wird durch die Rückführung des Piezoelements in den Grundzustand zusätzlich Energie auf die Druckwelle übertragen, wird hierdurch die am Reservoir reflektierte Welle im Idealfall verstärkt, wobei die andere ausgelöscht wird. Diese verstärkte Welle hat nun genügend Energie um einen Tropfen an der Düse ablösen zu können. Eine derartige Waveform hat typischerweise eine Gesamtlänge von 10 – 20 μs wodurch sich Tropfen mit einer Frequenz von bis zu 10 kHz erzeugen lassen. Theoretisch wären weitaus höhere Frequenzen möglich ($f=1/t$), was jedoch in der Praxis aufgrund der zuvor beschriebenen Schallwellen in der Tintenkammer nur bedingt möglich ist. Da die Tinte im Kanal nach der Tropfenerzeugung meist noch durch die Schallwelle gestört ist, kann ein neuer Spannungspuls nicht sofort angelegt werden.^[92] Erst nachdem die Druckwellen entweder durch die Viskosität der Tinte oder durch das Einfügen eines zweiten, präzise abgestimmten Spannungspulses ausgelöscht wurden, kann ein weiterer Tropfen erzeugt werden. Für eine detaillierte Beschreibung dieses Zusammenhangs ist der Leser an K.-S. Kwon *et al.* verwiesen.^[92]

Einfluss der Waveform auf die Tropfenerzeugung

Bei einem einfachen Einzel-Puls bestimmen maßgeblich die Pulshöhe und -dauer die Tropfengeschwindigkeit und Tropfengröße, mit dem einfachen Zusammenhang, je höher und größer der Spannungspuls, desto schneller und größer werden die erzeugten Tropfen. Über den Spannungsanstieg oder -abfall lassen sich die Erzeugung von Satellitentropfen steuern. Weiterhin kann aber auch mittels Spannungsplateaus die Qualität einzelner Tropfen verbessert werden. Über die Anzahl der Spannungspulse können zudem noch vorhandenen Störungen gezielt ausgeglichen werden, wodurch gerade im Hinblick auf Hochgeschwindigkeitsdruck, die maximal mögliche Tropfenerzeugungsfrequenz erhöht werden kann. Die Komplexität des Designs der Waveform erhöht sich weiterhin durch den Einfluss der Druckkopftemperatur, die die Viskosität der Tinte verringert, sowie aus der Kombination aller Parameter. Da jeder Druckerhersteller

auch eigene Ansteuerungselektronik verwendet, kann eine einmal für eine Tinte entwickelte Waveform nicht auf einen anderen Drucker übertragen werden, auch nicht bei gleichen Druckköpfen. Die präzise Anpassung der Waveform ist dabei maßgeblich abhängig von den fluidphysikalischen Eigenschaften der Tinte, da zur Tropfenerzeugung sowohl die Oberflächenspannung überwunden aber auch die Viskosität die eingetragene Energie abdämpft. Dementsprechend ergeben sich verschiedene Randbedingungen für die Verwendbarkeit von Tinten. Der Einfluss der Parameter der Waveform auf die Tropfenerzeugung ist dabei exemplarisch in **Abbildung 2.6** dargestellt.

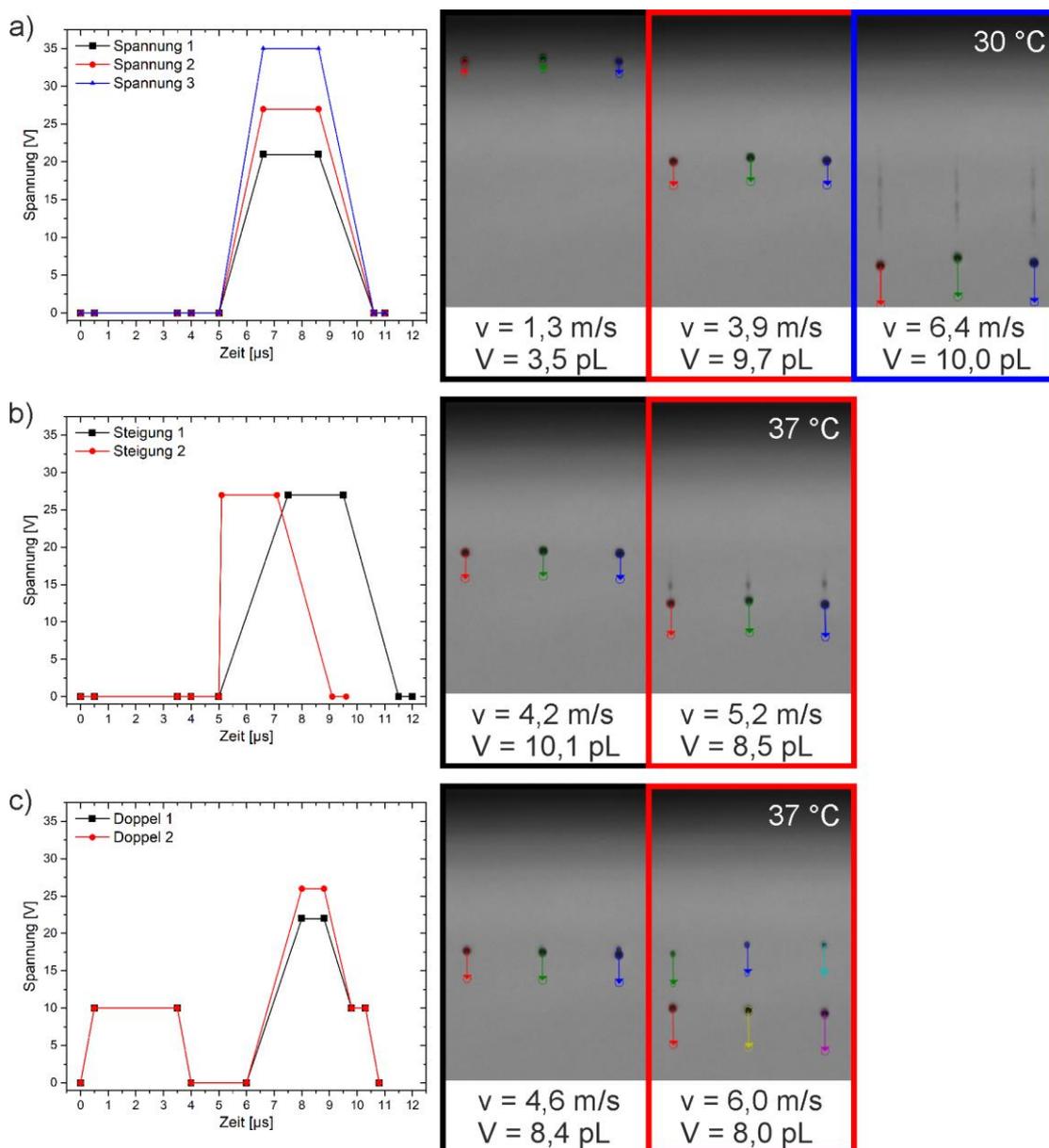


Abbildung 2.6: Einfluss der Waveform auf die Tropfenerzeugung: a) Pulshöhe und –größe, b) Anstieg der Flanke und c) Einfluss von Doppelpulsen.

2.1.2 Rakeln

Im ursprünglichen Sinne wird als Rakel ein Werkzeug bezeichnet um viskose Stoffe von einer festen Unterlage abzustreifen. Beim Tief- oder Siebdruck dient eine Rakel dazu, die überschüssige Tinte von der Druckform zu entfernen. In diesen Fällen ist die Rakel in direktem Kontakt mit der Oberfläche. Durch Anheben der Rakel lässt sich aber auch gezielt eine lateral unstrukturierte Schicht abscheiden und ist mittlerweile ein etablierter Prozess zur Herstellung von OLEDs, Solarzellen oder Transistoren. Die Filmdicke wird dabei über den Rakelabstand, die Rakelgeschwindigkeit sowie über die Konzentration der Tinte bestimmt.^[93] Der Prozess ist schematisch in **Abbildung 2.7** dargestellt. Das genaue Verhalten der Tinte kann mittels der Dimensionslosen Kapillar-Zahl (*engl. capillary, Ca*) vorhergesagt werden. Diese ergibt sich entsprechend Gleichung (2.8) aus dem Verhältnis der Weber- zu Reynolds-Zahl.

$$Ca = \frac{\eta \cdot v}{\sigma} = \frac{We}{Re} \quad (2.8)$$

Ca repräsentiert hierbei das Verhältnis von Viskose-Kräften zur Oberflächenspannung und beschreibt damit die Tendenz einer Flüssigkeit aufgrund der Oberflächenspannung die kleinstmögliche Oberfläche einzunehmen, wobei die Viskosität entgegenwirkt.

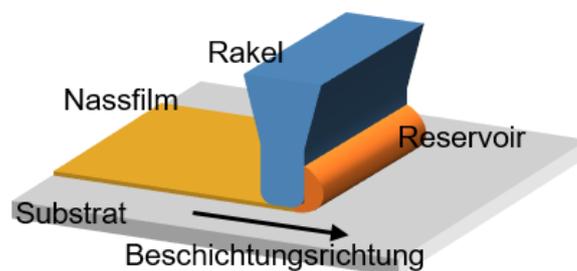


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Beschichtung mittels Rakeln.

Für herkömmliche Systeme mit $Ca > 0,06$ ($v > 200$ mm/s) entspricht die Nassfilmdicke in etwa dem halben Rakelabstand. Wird die Geschwindigkeit zunehmend verringert, so schwindet die Dosierwirkung der Rakel wodurch auch die Nassfilmdicke abnimmt.^[93] In diesem Fall hängt die Nassfilmdicke hauptsächlich von der Oberflächenspannung und der Viskosität der Tinte, aber auch von der Geometrie und Material der Rakel selbst ab. Die Voraussage der Filmdicke ist dementsprechend komplex und lässt sich meist nur durch einen iterativen Prozess ermitteln und optimieren.

2.2 Substrate und Tinten

Entsprechend der DIN 16500 ist das Substrat, bzw. Bedruckstoff, elementarer Bestandteil des Druckens.^[70] Als Substrat wird in dieser Arbeit die Gesamtheit aller Schichten bezeichnet auf die eine weitere Schicht abgeschieden wird. Im einfachsten Fall handelt es sich dabei lediglich um das Trägermaterial selbst, d.h. ein Glasstück, ein Siliciumwafer, eine Plastik- oder Metallfolie. Wurden in einem vorangehenden Prozess bereits zusätzliche Schichten abgeschieden, z.B. Elektroden, Monolagen etc., so entspricht diese Kombination für die nachfolgende Schicht dem Substrat, wobei die Oberflächeneigenschaften der obersten Schicht entscheidend für die Substrat-Tinten-Interaktion ist. Auch für eine mögliche thermische Nachbehandlung der gedruckten Schicht muss diese Definition herangezogen werden. So bestimmt die Schicht mit der niedrigsten maximalen Temperatur die maximal mögliche Temperatur für die thermische Nachbehandlung. Neben der chemischen, mechanischen und thermischen Stabilität sind auch die Oberflächenenergie sowie Topographie und Porosität von entscheidender Bedeutung bei der Betrachtung und Beurteilung von Substraten für den Tintenstrahldruck.

2.2.1 Oberflächenenergie und Benetzung

Als Oberflächenenergie γ wird die Energie bezeichnet, die benötigt wird, um bei der Erzeugung einer neuen Oberfläche die chemischen Bindungen aufzubrechen, unabhängig davon ob es sich dabei um eine Flüssigkeit oder Feststoff handelt.^[94] Die Einheit der Oberflächenenergie ist N/m. Zur besseren Unterscheidung wird bei Feststoffen von der Oberflächenenergie γ_s und bei Flüssigkeiten von der Oberflächenspannung σ_L gesprochen. Die Messung dieser Energie ist insbesondere bei Festkörpern schwierig, da die Schaffung einer neuen Oberfläche meist auch mit einer mechanischen Verformung einhergeht, wodurch zusätzliche Energie benötigt wird. Mit der Kenntnis über die Oberflächenenergie können auch Abschätzungen bezüglich Adhäsionsmechanismen oder des Benetzungsverhaltens getroffen werden.

Die Rolle der Oberflächenenergie bei Benetzungsprozessen wurde bereits zu Beginn des 19. Jahrhundert durch Thomas Young anhand einzelner, ruhender Tropfen auf einer festen Oberfläche untersucht. Die nach ihm benannte Young'sche Gleichung (2.9), gilt dabei für Dreiphasensysteme im thermodynamischen Gleichgewicht für ideale, d.h. glatte und chemisch homogene Festkörper und reine Flüssigkeiten.^[95] Sie bildet die Grundlage für alle weiteren Modelle zur Bestimmung der Oberflächenenergie von Festkörpern mittels Kontaktwinkelmessung und wird wie folgt beschrieben werden:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\sigma_{LG}} \quad (2.9)$$

In dieser Gleichung beschreiben γ_{SG} und σ_{LG} die Wechselwirkung des Substrats bzw. der Flüssigkeit (*engl. liquid*) mit dem umgebenden Gas und sind, zumindest für reine Lösemittel und Feststoffe, meist literaturbekannt. Der Beitrag γ_{SL} hingegen beschreibt die Wechselwirkung der Flüssigkeit mit dem Substrat und ist nicht direkt messbar und systemabhängig. Der Kontaktwinkel wird in diesem Fall an der Dreiphasenlinie Substrat, Gas und Flüssigkeit bestimmt. Dieser Sachverhalt ist schematisch in **Abbildung 2.8** dargestellt.

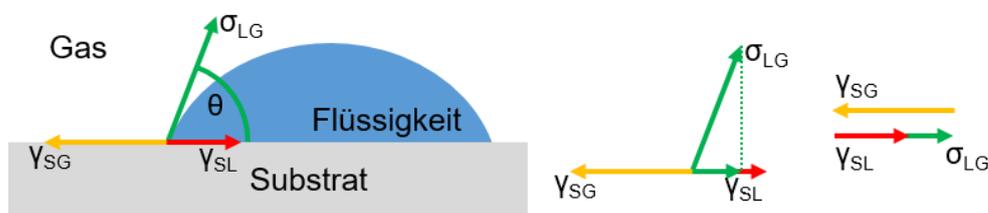


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Bildung und Bestimmung des Kontaktwinkels nach Young: Im Gleichgewichtszustand heben sich die Beiträge aus Oberflächenspannung σ_{LG} , projiziert auf die Substratoberfläche, Oberflächenenergie γ_{SG} und Wechselwirkung zwischen Substrat und Flüssigkeit γ_{SL} auf.

Anhand des auftretenden Kontaktwinkels einer Flüssigkeit kann zwischen vier verschiedenen Benetzungsgraden unterscheiden werden. Dies ist schematisch in **Abbildung 2.9** dargestellt, wobei bei einem Kontaktwinkel von 0° von vollständiger Benetzung, bei einem Kontaktwinkel zwischen 0 und 90° von partieller Benetzung, bei einem Kontaktwinkel zwischen 90 und 180° von partieller Entnetzung und bei einem Kontaktwinkel von 180° von vollständiger Entnetzung gesprochen wird. Kontaktwinkel größer als 130° können meist nur durch eine zusätzliche topographische Strukturierung erreicht werden.^[96,97]

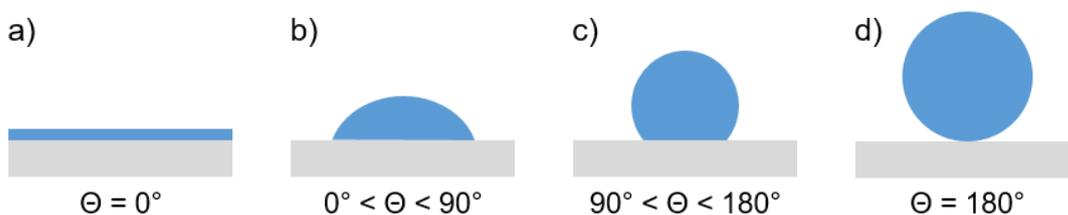


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung des Benetzungsgrads einer Flüssigkeit auf einer Oberfläche: a) vollständige Benetzung; b) partielle Benetzung; c) partielle Entnetzung; d) vollständige Entnetzung.

Bei der Verwendung von Wasser als Fluid, wird bei Kontaktwinkeln $< 90^\circ$ von hydrophilen (von griechisch: wasserliebend) und bei Kontaktwinkeln $> 90^\circ$ von hydrophoben (von griechisch:

„wassermeidend“) Oberflächen gesprochen. Eine hydrophile Oberfläche wechselwirkt stark mit Wasser oder anderen polaren Stoffen, wohingegen hydrophobe Oberflächen besser mit unpolaren Stoffen wechselwirken. Bei einer Oberfläche, die sehr stark wasserabweisend ist, wird weiterhin von Superhydrophobie gesprochen.

Mithilfe der hier dargestellten Zusammenhänge lassen sich durch die Bestimmung des Kontaktwinkels von bekannten Flüssigkeiten auf einem unbekanntem Substrat Rückschlüsse auf die Oberflächenbeschaffenheit und insbesondere der Oberflächenenergie getroffen werden. Dies gilt auch umgekehrt. Da jedoch die Grenzflächenenergie γ_{SL} nicht direkt zugänglich ist, müssen weitere Annahmen getroffen sowie Modelle angewendet werden, die die Grenzflächenenergie γ_{SL} durch besser zugängliche Parameter ausdrückt. Dies wird im nachfolgenden Abschnitt behandelt.

2.2.1.1 Modelle zur Bestimmung der Grenzflächenenergie

Abhängig davon wie die Oberflächenenergie γ_{SG} selbst definiert ist, ob diese in mehrere Einzelkomponenten zerlegt werden kann oder welche Annahme für die Grenzflächenenergie γ_{SL} getroffen werden, kann die Oberflächenenergie γ_{SG} eines unbekanntem Feststoffes auf unterschiedliche Arten ermittelt werden. Hierbei ist es wichtig, lediglich ähnlich ermittelte Oberflächenenergien, d.h. mit den gleichen Testflüssigkeiten und dem gleichen Modell berechnet, miteinander zu vergleichen. Dies gilt auch für die Ermittlung der Kontaktwinkel, das heißt mit welcher Methode die exakten Winkel extrahiert wurden.

Zisman-Theorie^[98]

Bei der Zisman-Theorie wird davon ausgegangen, dass die Oberflächenenergie eines Feststoffes gleich der Oberflächenspannung der höchstenergetischen Testflüssigkeit, egal ob existent oder imaginär, die die Oberfläche vollständig benetzt. Diese Methode wird dementsprechend auch als Ein-Komponenten-Modell bezeichnet. Zur Bestimmung der Oberflächenenergie nach Zisman müssen die Kontaktwinkel einer Vielzahl an Testflüssigkeiten ausgewertet werden, und der Kosinus des Kontaktwinkels über der Oberflächenspannung aufgetragen werden. Durch Extrapolation kann eine Oberflächenenergie für die eine Flüssigkeit einen Kontaktwinkel von 0° erhalten werden. Diese Methode gilt jedoch lediglich auf überwiegend unpolaren Oberflächen, weshalb diese im Zuge dieser Arbeit nicht angewendet wird.

Fowkes-Theorie^[99]

Bei der Methode nach Fowkes wird davon ausgegangen, dass die Oberflächenenergie einen dispersiven γ_{SG}^D und einen nicht-dispersiven γ_{SG}^{nD} Anteil besitzt und zusätzlich lediglich gleiche

Phasen miteinander wechselwirken können, d.h. γ_{SG}^D mit σ_{LG}^D und γ_{SG}^{nD} mit σ_{SG}^{nD} . Es handelt sich hierbei entsprechend um ein Zwei-Komponenten-Modell. In diesem Fall gilt folgender Zusammenhang:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SG}^D + \gamma_{SG}^{nD} \quad (2.10)$$

Weiterhin wird die Adhäsionsenergie I_{SL} nach Dupre, dazu verwendet einen Ausdruck für die Grenzflächenspannung γ_{SL} zu finden. So ergibt sich der folgende Zusammenhang:

$$I_{SL} = \gamma_{SG} + \sigma_{LG} - \gamma_{SL} \quad (2.11)$$

$$I_{SL} = 2 \cdot \left(\sqrt{\gamma_{SG}^D \cdot \sigma_{LG}^D} + \sqrt{\gamma_{SG}^{nD} \cdot \sigma_{LG}^{nD}} \right) \quad (2.12)$$

Diese Methode macht es möglich Oberflächenenergie eines Feststoffes mithilfe einer vollständig dispersiven Testflüssigkeit, meist Diiodmethan, und einer weiteren Testflüssigkeit, meist Wasser, zu bestimmen. Durch die Messung des Kontaktwinkels einer vollständig dispersiven Testflüssigkeit entfallen die nicht-dispersiven Beiträge und die Oberflächenenergie lässt sich mit Hilfe von Gleichung (2.13) berechnen.

$$\gamma_{SG}^D = \frac{\sigma_{LG} \cdot (\cos\theta + 1)^2}{4} \quad (2.13)$$

Durch die Bestimmung der Kontaktwinkel von lediglich zwei Testflüssigkeiten ist diese Methode jedoch auch anfälliger für Messungenauigkeiten.

Oos, Good-Theorie^[100–102]

Bei diesem Modell setzt sich die Oberflächenenergie aus einem dispersiven Anteil, einem Lewis-Säureanteil sowie einem Lewis-Basenanteil zusammen. In Anlehnung an die Säure-Base-Theorie nach Lewis wechselwirken der Elektronenakzeptor (+) mit einem Elektronendonator (-), so dass sich für die Grenzflächenspannung folgender Zusammenhang ergibt:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SG} + \gamma_{SG} - 2 \cdot \left(\sqrt{\gamma_{SG}^D \cdot \sigma_{LG}^D} + \sqrt{\gamma_{SG}^- \cdot \sigma_{LG}^+} + \sqrt{\gamma_{SG}^+ \cdot \sigma_{LG}^-} \right) \quad (2.14)$$

Wird nun die Oberflächenenergie mit dieser Methode berechnet werden mindestens zwei Flüssigkeiten benötigt mit bekannten sauren und basischen Anteilen, sowie eine rein disperse Flüssigkeit. Zusätzlich sollte Wasser verwendet werden, da es als Neutralpunkt auf der Lewis-Skala dient. Dieses Modell wird entsprechend als Dreiphasen-Modell bezeichnet. Diese

Methode wird meist für inorganische, organometallische und ionenenthaltende Oberflächen verwendet und findet in dieser Arbeit auch keine Anwendung.

Owens, Wendt, Rabel und Kaelble-Modell^[103,104]

Ähnlich wie bei der oben beschriebenen Fowkes-Methode, unterscheidet die Methode nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK) ebenfalls zwischen zwei verschiedenen Anteilen, jedoch in diesem Fall zwischen einem dispersiven (D) und einem polaren Anteil (P). Der dispersive Anteil berücksichtigt dabei überwiegend Van-der-Waals-Kräfte und der polare Anteil Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrücken-Bindungen. Weiterhin gilt ebenfalls die Annahme, dass lediglich gleichphasige Anteile miteinander wechselwirken können, d.h. polare mit polaren und dispersive mit dispersiven Anteilen. Die Grenzflächenenergie γ_{SL} wird dabei als geometrisches Mittel der verschiedenen Wechselwirkungen betrachtet. Es folgt entsprechend folgender Zusammenhang:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SG} + \sigma_{LG} - 2 \cdot \left(\sqrt{\gamma_{SG}^D \cdot \sigma_{LG}^D} + \sqrt{\gamma_{SG}^P \cdot \sigma_{LG}^P} \right) \quad (2.15)$$

Mit Hilfe dieser Annahme kann nun Gleichung (2.9) in einen linearen Zusammenhang der Form $y = m \cdot x + c$ überführt werden wodurch sich nun Gleichung (2.16) ergibt:

$$\frac{\sigma_{LG}(1 + \cos\theta)}{2 \cdot \sqrt{\sigma_{LG}^D}} = \sqrt{\gamma_{SG}^P} \cdot \sqrt{\frac{\sigma_{LG}^P}{\sigma_{LG}^D}} + \sqrt{\gamma_{SG}^D} \quad (2.16)$$

Hierdurch besteht nun die Möglichkeit die Oberflächenenergie eines unbekanntes Substrats durch die Bestimmung des Kontaktwinkels von mindestens zwei beliebiger Flüssigkeiten mit bekanntem polaren und dispersiven Anteil zu ermitteln. Im Gegensatz zur Methode nach Fowkes ist bei der OWRK-Methode die Verwendung einer rein dispersiven Testflüssigkeit, wie Diiodmethan, nicht zwingend notwendig. Werden nun die Kontaktwinkel [siehe **Abbildung 2.10 a-c)**] in über der entsprechenden Flüssigkeitsparameter aufgetragen lässt sich über den y-Achsenabschnitt der linearen Extrapolation der dispersive Anteil der Oberflächenenergie des Substrats bestimmen. Über die Steigung der Linearen Anpassung lässt sich zusätzlich der polare Anteil bestimmen. Diese Bestimmung der Oberflächenenergie ist für ein Glas-Substrat exemplarisch in **Abbildung 2.10 d)** dargestellt. Typischerweise werden für die Bestimmung der Oberflächenenergie über die OWRK-Methode Diiodmethan, Ethylenglycol und Wasser eingesetzt und kann zur Steigerung der Genauigkeit auf beliebig viele Testflüssigkeiten ausgeweitet werden, solange diese nicht chemisch mit dem Substrat interagieren, d.h. anlösen

oder reagieren. Zusätzlich kann diese Methode auch dazu verwendet werden, um die dispersiven und polaren Anteile einer unbekanntes Flüssigkeit zu ermittelt. Hierzu werden die Kontaktwinkel der Flüssigkeit auf einem Referenzsubstrat mit bekannter Oberflächenenergie ermittelt. In diesem Fall wird meist ein PTFE-Substrat eingesetzt, das nach allgemeiner Annahme eine Oberflächenenergie von $\gamma_{SG} = 18 \text{ mN/m}$ ohne polaren Anteil besitzt.^[105] Nach Umstellen der Gleichung (2.16) ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\sigma_{LG}^D = \frac{\sigma_{LG}^2 (\cos\theta_{PTFE} + 1)^2}{72} \quad (2.17)$$

$$\sigma_{LG} = \sigma_{LG}^D + \sigma_{LG}^P \quad (2.18)$$

Hierfür ist es notwendig die gesamt Oberflächenspannung der Tinte bzw. Testflüssigkeit zu kennen. Diese kann über die sogenannte Hängende-Tropfen-Methode bestimmt werden. Diese wird im nachfolgenden Abschnitt 2.2.2 beschrieben.

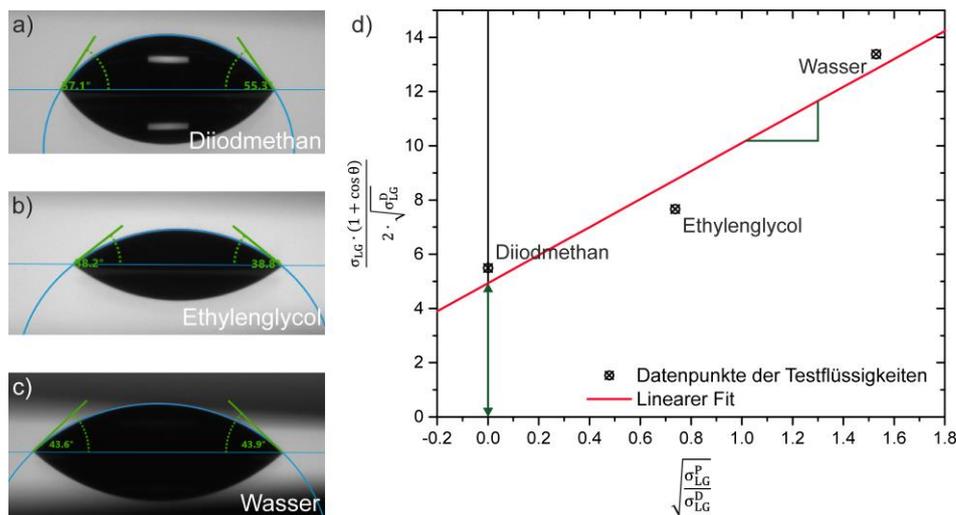


Abbildung 2.10: Bestimmung der Oberflächenenergie: Fotografien der Kontaktwinkel von a) Diiodmethan, b) Ethylenglycol und c) Wassern, sowie d) Berechnung der Oberflächenenergie eines Glassubstrats mittels OWRK-Methode.

Cassie-Baxter-Benetzung

Die vorangegangenen Modelle beschreiben die Situation bei homogenen und ideal flachen Oberflächen. Liegen heterogene Oberflächen vor, so lässt sich der Kontaktwinkel einer Flüssigkeit und damit das Benetzungsverhalten mittel der Cassie-Baxter Benetzung beschreiben. Ausgehend von der Betrachtung realer, d.h. rauer Oberflächen, führt Wenzel den sogenannten Rauheitsfaktor r ein, der das Verhältnis zwischen tatsächlicher und idealer Oberfläche

beschreibt. So ergibt sich die sogenannten Wenzel-Gleichung (2.19) mit der die Benetzung auf realen Oberflächen abgeschätzt werden kann.^[106]

$$\cos\theta_{real} = r \cdot \cos\theta_{Young} \quad (2.19)$$

Im Falle der Cassie-Baxter-Benetzung befindet sich unterhalb des Tropfens Luft, die in der Oberflächenstruktur eingeschlossen ist. Hierdurch ergibt sich folgender Zusammenhang für heterogen benetzende Oberflächen mit x_{sub} und x_{Luft} den Flächenanteilen von Feststoff und Luft unter dem Tropfen auf einem Substrat.

$$\cos\theta_{real} = x_{Sub} \cdot \cos\theta_{Young} - x_{Luft} \quad (2.20)$$

Diese Betrachtung kann auch auf ideal flache, jedoch chemisch heterogene Oberflächen erweitert werden. So ergibt sich die Cassie-Baxter-Gleichung (2.21), die die Kontaktwinkel nach Young auf den entsprechenden homogenen Oberflächen entsprechend ihrer Flächenanteile in einen linearen Zusammenhang bringt.

$$\cos\theta_C = x_A \cdot \cos\theta_A + x_B \cdot \cos\theta_B \quad (2.21)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung lassen sich ebenfalls die Oberflächeneigenschaften von Mehrkomponenten Systemen abschätzen. Hier gilt dann der folgende Zusammenhang (2.22):

$$\cos\theta_{real} = \sum_{k=1}^N x_k \cdot \cos\theta_k \quad \text{mit} \quad \sum_{k=1}^N x_k = 1 \quad (2.22)$$

Diese Betrachtungen sind jedoch lediglich gültig, wenn die Oberflächenstruktur, chemisch oder physikalisch, deutlich kleiner als die Tropfen sind, sowie für Tropfen im thermodynamischen Gleichgewicht. Weiterhin sei hier angemerkt, dass mit Hilfe dieser Methode lediglich die heterogene Zusammensetzung an der Oberfläche eines Substrats oder Schicht ermittelt werden kann. Hierdurch ergeben sich keine Rückschlüsse auf eine vertikale Verteilung der Komponenten. Hierzu müssen weitergehende Untersuchungen durchgeführt werden.

2.2.2 Oberflächenspannung von Flüssigkeiten

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung σ_{LG} einer unbekanntenen Flüssigkeit kann die hängende Tropfen (*engl. pendant-drop*)-Methode angewendet werden. Hierzu wird anhand der Kontur eines an einer Kanüle hängenden Tropfens die Form und Größe des Tropfens ermittelt um dann basierend auf der Young-Laplace-Gleichung (2.9) die Oberflächenspannung der Flüssigkeit errechnet.

$$\Delta p = \sigma_{LG} \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.23)$$

Δp entspricht hierbei der Druckdifferenz zwischen Tropfen und umgebender Phase und r_1 bzw. r_2 den Krümmungsradien des Tropfens. Aufgrund der Schwerkraft weicht der Tropfen von der idealen Kugelform ab, wobei sich aufgrund des höhenabhängigen hydrostatischen Drucks innerhalb des Tropfens die charakteristische Birnen-Form ergibt. Über den Grad der Abweichung von der Kugelform lässt sich dann bei bekannter Dichte der Flüssigkeit die Oberflächenspannung des Tropfens ermitteln.

2.2.3 Benetzungs-Einhüllende

Nachdem nun sowohl die Oberflächenenergie γ_{SG} , die Oberflächenspannung σ_{LG} und deren entsprechenden dispersiven und polaren Anteile ermittelt wurden lässt sich über die sogenannten Benetzungs-Einhüllenden (*engl. wetting envelope*) eine Abschätzung über das Benetzungsverhalten einer Flüssigkeit auf einem bestimmten Substrat treffen. Wetting-Envelopes für ein Substrat lassen sich über die Adhäsionsarbeit W_A berechnen. Diese ist wie folgt definiert:

$$W_A = \sigma_{LG} \cdot (1 + \cos\theta) \quad (2.24)$$

σ_{LG} entspricht dabei der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit und θ dem entsprechenden Kontaktwinkel auf dem Substrat. Zur Berechnung des WE wird nun die Adhäsionsarbeit aus Gleichung (2.24) mit der Young-Gleichung (2.9) und dem OWRK-Modell verknüpft. Der Kontaktwinkel θ erhält einen beliebigen Wert, jedoch meist 0° . Hierdurch ergibt sich dann folgender Zusammenhang:

$$\sigma_{LG} \cdot (1 + 1) = 2 \cdot \left(\sqrt{\gamma_{SG}^D \cdot \sigma_{LG}^D} + \sqrt{\gamma_{SG}^P \cdot \sigma_{LG}^P} \right) \quad (2.25)$$

$$\sigma_{LG}^D + \sigma_{LG}^P = \left(\sqrt{\gamma_{SG}^D \cdot \sigma_{LG}^D} + \sqrt{\gamma_{SG}^P \cdot \sigma_{LG}^P} \right) \quad (2.26)$$

Durch Gleichsetzen der Anteile der Oberflächenspannung der Flüssigkeit mit $\sigma_{LG}^P = y$ sowie $\sigma_{LG}^D = x$ ergibt sich die folgende implizite Gleichung:

$$x + y = \sqrt{\gamma_{SG}^D \cdot \sqrt{x}} + \sqrt{\gamma_{SG}^P \cdot \sqrt{y}} \quad (2.27)$$

Durch Auftragen in einem Koordinatensystem ergibt sich nun eine Menge an Flüssigkeiten (real oder imaginär), die auf dem entsprechenden Substrat einen Kontaktwinkel von 0° ausbilden. Durch das Einsetzen von Kontaktwinkeln $\theta \neq 0$ in Gleichung (2.24) können auch zusätzliche Benetzungseinhüllende ermittelt werden. Dies ist schematisch in **Abbildung 2.11** dargestellt. Hier sind die Benetzungseinhüllenden für 0 , 30 und 60° für das Substrat aus Abschnitt 2.3.1 dargestellt. Zusätzlich lassen sich durch entsprechende Eintragung beliebiger Flüssigkeiten die Kontaktwinkel auf dem gegebenen Substrat abschätzen und damit die Verwendbarkeit als Tinte für den digitalen Tintenstrahldruck. So ergeben sich für Flüssigkeit A ein Kontaktwinkel von $\theta = 0^\circ$, für Flüssigkeit B von $30 < \theta < 60^\circ$ und für Flüssigkeit C von $\theta = 30^\circ$. Für Wasser würde sich ein Kontaktwinkel von $\theta > 60^\circ$ ergeben.

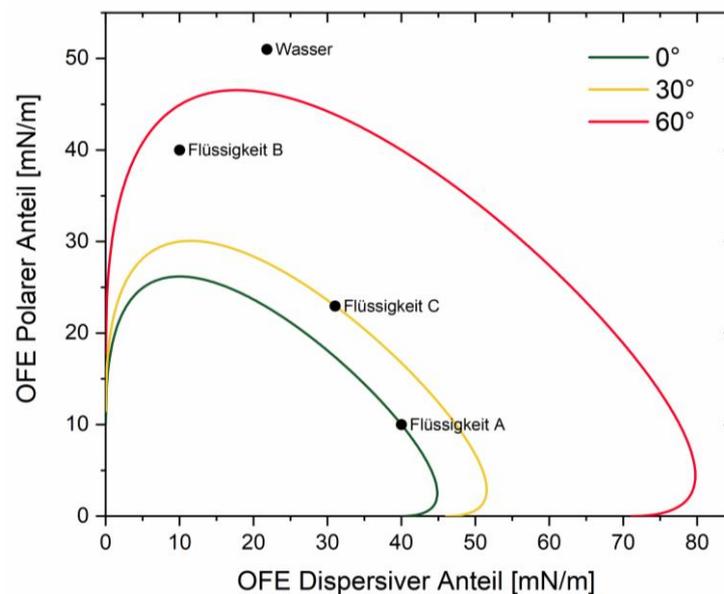


Abbildung 2.11: Exemplarische Darstellung einer Benetzungseinhüllenden: Berechnet für das in Abschnitt 2.3.1 beschriebene Substrat, sowie der Auftragung einiger Flüssigkeiten und Wasser mit verschiedenen polaren und dispersiven Beiträgen.

2.3 Druckprozess

Wurden bis jetzt sowohl die Tropfenerzeugung bzw. Tinte und das Substrat unabhängig voneinander beschrieben, wird in diesem Abschnitt der Tintenstrahldruckprozess als Ganzes betrachtet. Diese gemeinsame Betrachtung ist von elementarer Bedeutung, da beispielsweise durch die reine Optimierung der Tropfenerzeugung Tinten entwickelt werden könnten, die auf einem gegebenen Substrat nicht abgeschieden und somit keine Schicht bilden können oder aber durch eine reine Optimierung der Benetzung eine Tinte entstünde, bei der keine Tropfen entstehen. Dementsprechend werden Tinten meist gezielt zum Bedrucken eines definierten

Substrats und zum Erreichen einer definierten Schichtdicke entwickelt, wodurch sich einmal entwickelte Prozesse nur bedingt auf andere Systeme übertragen lassen.

2.3.1 Substrat-Tinten-Interaktion

Wurde im Druckkopf durch Optimierung der verschiedenen Parameter ein einzelner, sphärischer Tropfen erzeugt, so erreicht dieser mit einer gewissen Geschwindigkeit und damit kinetischer Energie das Substrat. Das Verhalten des Tropfens kann unmittelbar nach dessen Auftreffen auf dem Substrat durch das komplexe Zusammenspiel von Trägheits-, Kapillar- und Gravitationskräften beschrieben werden. Neben den bereits beschriebenen *Weber-*, *Reynolds-* und *Ohnesorge-Zahl* muss folglich auch noch die sogenannte *Bond-Zahl* (Bo) berücksichtigt werden, die sich unter Berücksichtigung der Erdbeschleunigung g entsprechend Gleichung (2.28) ergibt.^[107]

$$Bo = \frac{\rho \cdot g \cdot r^2}{\sigma} \quad (2.28)$$

Eine Abschätzung mit den typischerweise vorliegenden Tinten-Parametern (siehe **Tabelle 1**) ergibt $Bo \ll 1$, weshalb Beiträge durch die Gravitation bei der Betrachtung der Substrat-Tinten-Interaktion vernachlässigt werden können. Bei der Untersuchung von Flüssigkeiten mit kleiner Weber-Zahl schlugen Schiaffino und Sonin vor den Gesamtvorgang in zwei Teilprozesse zu unterteilen: i) Impulsgetrieben, d.h. abhängig von der kinetischen Energie des Tropfens und ii) Kapillar-getrieben, und damit abhängig von der Weber-Zahl, wobei der Übergang maßgeblich von der Viskosität der Tinte abhängt.^[108] Durch weitere Untersuchungen von Yarin *et al.* konnten weitere Bereiche und deren Zeitskalen identifiziert werden.^[109] Der erste, impulsgetriebene Prozess läuft in unter $1 \mu s$ ab. Hieran anschließend breitet sich der Tropfen zunächst aus, zieht sich zusammen und beginnt zu Oszillieren. Dieser Vorgang wird zunächst von der Viskosität beeinflusst und später durch die Oberflächenspannung kontrolliert. Die Ausbreitung erreicht den Gleichgewichtszustand nach etwa 1-10 ms.^[109-111] Abhängig von der Oberflächenenergie, Oberflächenspannung, Viskosität und Tropfengeschwindigkeit kann ein auftreffender Tropfen auf dem Substrat ein komplexe Morphologie einnehmen^[109], die zusätzlich durch weitere, in der Zwischenzeit abgesetzte Tropfen aber auch durch die überlagerte Druckkopf-/Druckbettgeschwindigkeit beeinflusst werden kann^[112,113], so dass diese theoretische Beschreibung lediglich als Richtlinie betrachtet werden kann und eine Optimierung meist in einem iterativen Prozess durchgeführt wird.

Für den finalen Gleichgewichtszustand lassen sich weitere Abschätzungen treffen, mit denen die Substrat-Tinten-Interaktion beschrieben werden kann, sowie Druckergebnisse verstanden und optimiert werden können. So kommt es abhängig von der Oberflächenspannung der verwendeten Tinte und der Oberflächenenergie des zu bedruckenden Substrats zu verschiedenen Effekten. An dieser Stelle werden zunächst wieder nur ideal glatte, nicht absorbierende Oberflächen, sowie nicht trocknende Flüssigkeitsfilme berücksichtigt. Bei der einfachsten Struktur, einem einzelnen Tropfen, bestimmen die Oberflächenspannung der Tinte und Oberflächenenergie des Substrats den Kontaktwinkel und damit den Durchmesser. Entsprechend dem in dieser Arbeit verwendeten OWRK-Modell (Abschnitt 2.2.1.1) müssen hier die polaren und dispersiven Anteile berücksichtigt werden. Dieses Verhalten ist beispielhaft in **Abbildung 2.12** dargestellt.

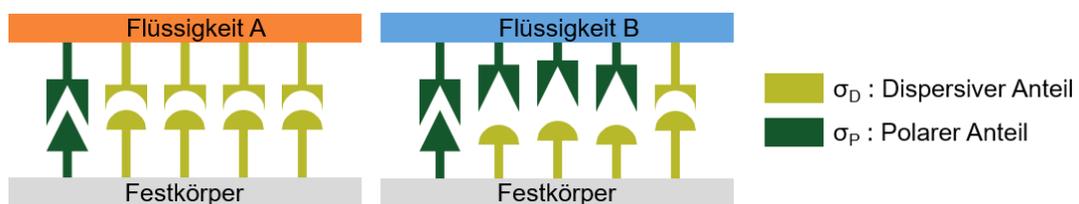


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Substrat-Tinten-Interaktion entsprechend des OWRK-Modells. (Basiert auf ^[114]).

Die hier dargestellte Situation zeigt, dass ein detailliertes Wissen über die Substratbeschaffenheit und die verwendete Tinte notwendig ist, um die Interaktion zwischen Tinte und Substrat vorherzusagen. So verfügen zwar beide (fiktiven) Flüssigkeiten und das Substrat über eine gesamt Oberflächenenergie bzw. Spannung von 50 mN/m , jedoch mit unterschiedlichen polaren und dispersiven Beiträgen. Da die Beiträge im Fall I identisch sind, ergibt sich eine vollständige Benetzung mit entsprechendem Kontaktwinkel von $\Theta = 0^\circ$. Bei unterschiedlichen Beiträgen (Fall II) ergibt sich ein Kontaktwinkel von $\Theta = 53^\circ$. Siehe an dieser Stelle auch **Abbildung 2.11**.

Aufgrund der sich verringernden Kontaktfläche mit steigendem Kontaktwinkel reduziert sich bei gleichbleibendem Volumen demzufolge auch der Tropfendurchmesser und damit die kleinstmögliche Struktur. Bei gleichbleibendem Tropfenabstand ergibt sich auf einem höherenergetischen Substrat mit kleinerem Kontaktwinkel bereits eine zusammenhängende Linie, wohingegen Tropfen mit kleinem Durchmesser, d.h. große Kontaktwinkel noch separiert sind. Bei einem Tropfenabstand, der zu einer halben Überdeckung führt, ergibt sich dann allerdings auch ein geringerer Tropfenabstand für kleinere Tropfen (DS_2) im Vergleich zu größeren Tropfen (DS_3). Aufgrund des geringeren Tropfendurchmessers lassen sich allerdings mit kleineren

Tropfen dünnere Linien herstellen ($LW_1 < LW_2$). Dieser Sachverhalt ist in **Abbildung 2.13** schematisch dargestellt. Die kleinstmögliche Strukturgröße und Linienbreite wird dabei vom Durchmesser des einzelnen Tropfens bestimmt.

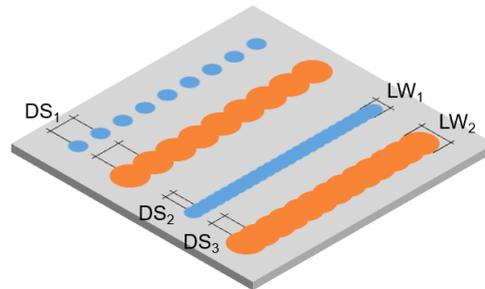


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Substrat-Tinten-Interaktion: Tropfen mit kleinem Durchmesser (blau) führen bei gleichbleibendem Tropfenabstand (DS_1) zu nicht geschlossenen Linien. Die Linienbreite (LW) ist bei halber Überlappung deutlich geringer als bei Tropfen mit großem Durchmesser (orange).

Durch ein weiteres Aneinanderreihen einzelner Tropfen können dann komplexere Strukturen gedruckt werden. Hierzu wird die zu druckende Struktur am Computer erzeugt und mit dem Auflösungsgitter, das sich aus dem gewünschten Tropfenabstand ergibt, überlagert. Der Druckkopf bewegt sich dann in Druckkopfrichtung über das Substrat und erzeugt beim Überfahren der Kreuzungspunkte einen entsprechenden Tropfen. Der Bereich den der Druckkopf in einem Durchgang überstreicht wird Einzelbandbreite genannt. Wird die Auflösung zu gering gewählt, werden die Strukturen nur ungenau abgebildet, wodurch es insbesondere bei runden oder schrägen Strukturen zu einer Sägezahnstruktur kommt. Dies ist in **Abbildung 2.14** dargestellt. Durch eine Verringerung des Tropfenabstandes, d.h. Erhöhung der Auflösung, kann die gewünschte Struktur genauer abgebildet werden, wobei hierdurch ebenfalls das abgesetzte Tintenvolumen und damit die Nassfilmdicke steigt. Dies hat zur Folge, dass insbesondere feine Strukturen nahe der Auflösungsgrenze nicht exakt dargestellt werden können.

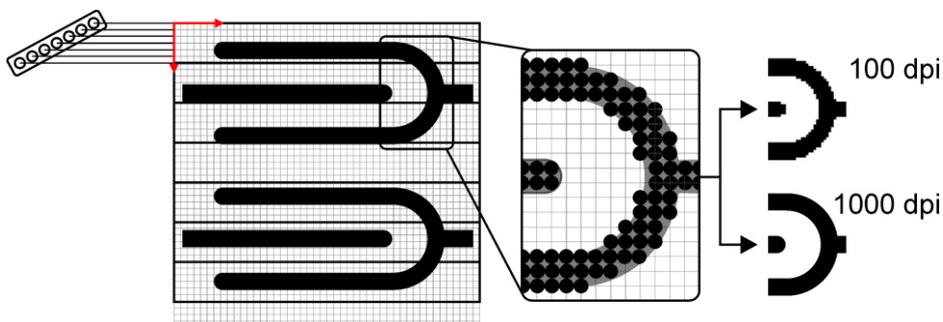


Abbildung 2.14: Erstellung des Druckmusters: Überlagerung der digital erzeugten Struktur mit einem Auflösungsgitter (Links) und des daraus resultierenden Druckmusters (Mitte). Einfluss der gewählten Auflösung auf die Strukturtreue einer runden Struktur (Rechts).

Abhängig vom gewählten Druckmuster, der Auflösung sowie der Kombination aus Substrat und Tinte, kann auch weiterhin die Funktionalität des gesamten Bauteils beeinflusst werden. Beim Abscheiden einer Tinte wird ebenfalls zwischen Benetzung, Über-Benetzung oder Entnetzung unterschieden. Im Idealfall entspricht bei normaler Benetzung die gedruckte Struktur der Druckvorlage [**Abbildung 2.15 i)**]. Bei zu hohen Oberflächenenergien kann es zu einer Über-Benetzung kommen und die gedruckten Strukturen zerlaufen auf dem Substrat. Dies führt im schlimmsten Fall zu einem nicht funktionalen Bauteil [**Abbildung 2.15 ii)**]. Zu geringe Oberflächenenergien führen hingegen zu einer Entnetzung der gedruckten Struktur. Es können sich einzelne nicht zusammenhängende Tintenflächen bilden, die ebenfalls zu einem nicht funktionierenden Bauteil führen [**Abbildung 2.15 iii)**]. Auch führt die zuvor beschriebene Ausdehnung und Oszillation der abgeschiedenen Tropfen dazu, dass sich räumlich getrennt voneinander abgesetzte Tropfen wieder vereinen können. Hierdurch kann es insbesondere bei hoch aufgelösten Strukturen, wie sie für Transistoren notwendig sind zu einer Verschmelzung zweier benachbarter Elektroden kommen und damit zu einem nicht funktionierenden Bauteil.

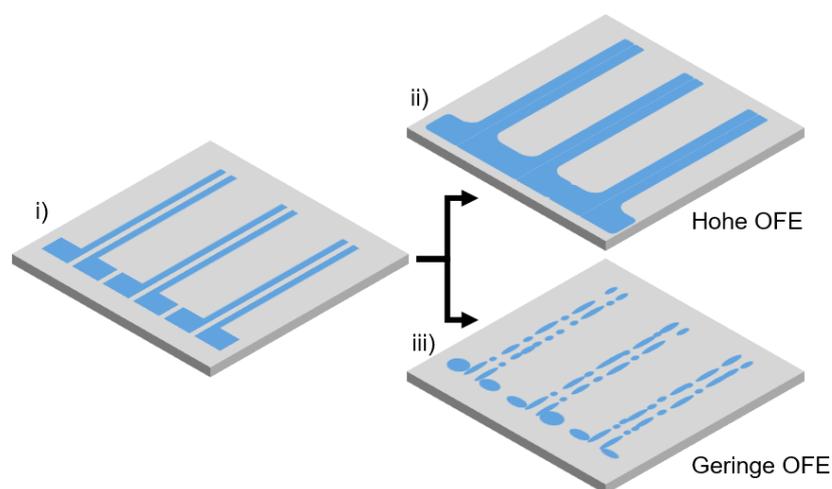


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der Benetzung: i) Zustand unmittelbar nach Abscheiden der Tinte, ii) Überbenetzung und iii) Entnetzung bei gedruckten Strukturen.

Durch eine Modifikation der Oberfläche kann dieses Verhalten verstärkt, abgeschwächt oder ganz unterdrückt werden. So kann durch eine Anpassung der Oberflächenenergie der Durchmesser eines Einzeltropfens verringert werden, wodurch kleinere Strukturen gedruckt werden können. Weiterhin kann durch eine topographische Veränderung der Oberfläche ein Zerlaufen der Tinte verhindert werden, was das Drucken auf niederenergetischen Substraten verbessern kann.

2.3.2 Trocknung

Die zuvor beschriebenen Effekte treten natürlich auch bei realen Tinten auf. Da diese Tinten meist einen hohen Lösemittelanteil besitzen und auf ein nicht absorbierendes Substrat gedruckt wird ist dementsprechend die Trocknung der abgeschiedenen Filme von entscheidender Bedeutung. Wird beim konventionellen, graphischen Druck meist auf das Lösemittel absorbierende Substrate, wie Papier, gedruckt, wodurch die Pigmente immobilisiert werden, wird beim konventionellen Druck meist auf nicht-absorbierende Substrate wie Glas oder Plastikfolien gedruckt. Auf diese Weise entsteht ein Nassfilm, der gezielt getrocknet werden muss, um die gelösten Partikel, Polymere, etc. zu immobilisieren. Hierbei treten verschiedene Effekte auf, die die Morphologie der trocknenden Schicht beeinflussen können. Verdunstet das Lösemittel zu schnell, trocknen die Einzelbänder unabhängig voneinander und es kommt zu einer Streifenbildung [Abbildung 2.16 a)]. Hierdurch ergibt sich beispielsweise bei OLEDs eine inhomogene Lichtemission.

Ein weiterer prominenter Effekt ist der Kaffee-Ring (*engl. coffee stain/-ring*). Hierbei handelt es sich um eine Randüberhöhung der getrockneten Schicht, ausgelöst durch ungleiche Verdampfungsraten an der Dreiphasenlinie im Vergleich zur Flächenmitte. Hierdurch kommt es zu einem Volumenstrom von der Mitte zum Rand hin, wodurch sich ebenfalls mehr Material am Flächenrand ablagern kann [Abbildung 2.16 b)]. Durch Optimierung der Prozessparameter können diese Effekte gezielt unterdrückt werden, um idealerweise eine homogene und flache Schicht zu erhalten. Für eine detaillierte Beschreibung der Bildung des Coffee-Stain-Effekts ist der Leser an die einschlägige Literatur verwiesen.

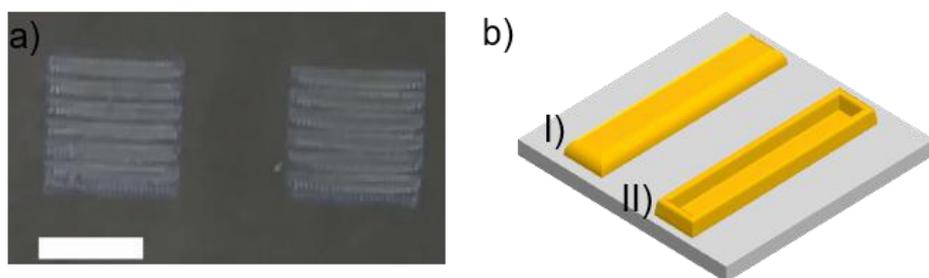


Abbildung 2.16: Darstellung von Trocknungseffekten beim Tintenstrahldruck: a) Einzelband-Bildung durch zu schnelle Trocknung der Einzelbänder (Skala entspricht 1 mm). b) Im Idealfall liegt nach der Trocknung eine homogene Struktur vor (I); der Coffee-Stain-Effekt führt zu einer Randüberhöhung der gedruckten Schicht (II).

2.4 Selbst-Organisierende-Monolagen

Selbst-organisierende Monolagen sind in der Literatur ein weit verbreitetes Werkzeug zur Änderung der Oberflächeneigenschaften einer Vielzahl an Substraten und Materialien. Von besonderem Interesse ist dabei unter anderem die gezielte Anpassung der Austrittsarbeit, des Redox-Potentials und der Oberflächenenergie von Substraten im Bereich der (opto-) Elektronik, Katalysatoren oder Oberflächeninertisierung, beispielsweise bei Antihafvermittlern.^[50,52,115,116] Generell bilden bei der Herstellung einer selbst-organisierenden Monolage einzelne Moleküle auf einer Substratoberfläche eine zusammenhängende Einzelschicht, die abhängig vom molekularen Design und Reaktionsbedingungen mit den sogenannten Ankergruppen kovalent an das Substrat binden und eine bestimmte Orientierung einnehmen wobei die aktive Seitengruppe hauptverantwortlich für die entsprechende Oberflächenmodifikation ist.^[52,115] Die Moleküle besitzen meist ein Zentralatom an dem bis zu drei reaktive organische Seitengruppen gebunden sind und entsprechend eine organische Seitengruppe die zur Änderung der Oberflächeneigenschaft führt. Bis auf wenige Ausnahmen findet eine Reaktion der einzelnen Moleküle meist mit einer oxydischen Oberfläche statt. Für eine erfolgreiche Herstellung einer Monolage müssen dementsprechend Hydroxy-Gruppen (OH) vorhanden sein. Dabei können, abhängig von der Ankergruppe und des Zentralatoms, verschiedene Typen von Molekülen bzw. Monolagen unterschieden werden. Die bekanntesten sind unter anderem Phosphonate, Carboxylate, Amine, Thiole oder Silane bzw. Siloxane.^[52,117] In dieser Arbeit wurde der Einsatz von Siloxanen zur Modifizierung der Oberflächenenergie untersucht. Eine detaillierte Beschreibung dieser Materialklasse, sowie der zugrundeliegende Reaktionsmechanismus wird nachfolgend genauer beschrieben.

Silane & Siloxane

Die Modifikation von Oberflächeneigenschaften durch eine Monolage aus Alkylsilanen ist in der Literatur weit verbreitet. Entsprechend der Nomenklatur der *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) lediglich Verbindungen aus Silicium- und Wasserstoffatomen als Silane bezeichnet werden, was auch für deren Derivate mit Kohlenwasserstoffen oder anderen funktionellen Gruppen gilt.^[118] Bei der Herstellung von Silicium-basierten Monolagen liegen aber zusätzlich organische Verbindungen mit Sauerstoffbeteiligung vor. Diese gesättigten Silizium-Sauerstoff-Hydride mit unverzweigten oder verzweigten Ketten aus abwechselnden Silizium- und Sauerstoffatomen werden entsprechend den Richtlinien der IUPAC als Siloxane bezeichnet, wobei hier jedoch meist langkettige Oligomere gemeint sind.^[118] Die in dieser Arbeit verwendeten auf Silicium basierten Moleküle haben die allgemeine Form $A_{4-x}\text{-Si-R}_x$. Hierbei steht

A für eine Alkoxygruppe und R für einen oder verschiedene organischen Restgruppen. Aufgrund der Anwesenheit einer Si-O-Verbindung werden die verwendeten Moleküle zur besseren Unterscheidung als Siloxane bezeichnet. Dies spiegelt auch die spätere Monolage genauer wieder, da Moleküle ein untereinander verzweigtes Netzwerk mit Si-O-Si Verbindungen bilden.

Die Verwendung von Siloxanen zur Herstellung von kovalent gebundenen Monolagen, wurde erstmals 1980 durch Jacob Sagiv^[119] beschrieben und bietet die Vorteile, dass die Restgruppen nahezu frei gewählt werden können, was eine enorme Freiheit der Oberflächenmodifikation bietet, und die Abscheidung bei geringen Temperaturen aus der Lösung oder aber auch bei erhöhten Temperaturen aus der Gasphase durchgeführt werden kann.^[52,115,120] Insbesondere die Abscheidung aus einer Lösung führt, abhängig vom Lösemittel, Temperatur, der Abgangsgruppe und der Präsenz von Wasser zu einer vergleichsweise schnellen Bildung einer Monolage. Voraussetzung in beiden Fällen ist jedoch die Präsenz von Hydroxylgruppen auf der Substratoberfläche.^[52] Sind diese vorhanden, kann die Reaktion und Bildung von Monolagen im besten Fall substratunabhängig erfolgen. Siloxane waren und sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen und werden in vielen Bereichen zur gezielten Einstellung der Oberflächeneigenschaften von Glas^[47], Metallen^[121], Polymeren^[122] und Textilien^[55] eingesetzt.

Reaktionsmechanismus

Wie zuvor beschrieben können Siloxan-Monomere verschiedene Abgangsgruppen besitzen. Am weitesten verbreitet sind Chlor oder Alkoxy-Gruppen. Unabhängig von der weiteren chemischen Struktur, d.h. der organischen Restgruppen, können die Monomere eine Vielzahl an Reaktionen eingehen. An dieser Stelle wird lediglich auf die Bildung einer Monolage basierend auf trifunktionalisierten Siloxanen mit Ethoxy-Seitengruppe eingegangen, wobei die Reaktionen mit beliebigen Alkoxy-Gruppen ($-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$) äquivalent abläuft. Diese Ethoxy-Gruppen werden hydrolysiert und können mit Hydroxyl-Gruppen des Substrats reagieren, wodurch eine stabile und kovalent gebundene Monolage gebildet wird.^[52,53] Der zugrundeliegende Reaktionsmechanismus ist in **Abbildung 2.17** dargestellt.

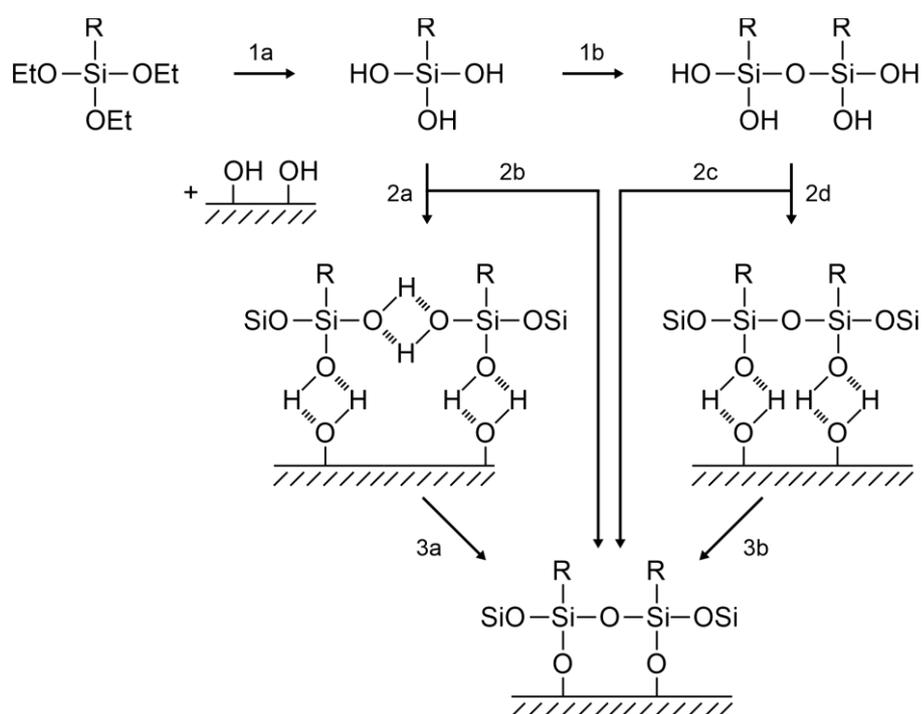


Abbildung 2.17: Reaktionsmechanismus der Silanisierung nach Krüger:^[53] 1) Hydrolyse der Siloxane zu Silanolen, 2) Abscheidung der Silanole und 3) Reaktion und kovalente Bindung an der Oberfläche.

Diese sogenannte Silanisierungsreaktion lässt sich im Allgemeinen in drei Einzelschritte unterteilen: (1) Hydrolyse der Siloxane in Silanole; (2) Abscheidung der Silanole auf einer Oberfläche; (3) Reaktion und kovalente Bindung der Silanole an der Oberfläche. Diese Prozesse laufen oft zeitgleich ab. Besitzt ein Siloxan wie im Beispiel trifunktionalisierte Ankergruppen, hydrolysiert dieses in einem ersten Schritt zu Silantrien (1a), die dann weiter zu Siliconen oligomerisieren können (1b). Die monomeren Silanole sowie die Oligomere bilden in einem weiteren Schritt Wasserstoffbrücken mit dem Substrat aus und scheiden sich dann in einer Konkurrenzreaktion auf der Substratoberfläche ab (2a+2b <-> 2c+2d). Die Abscheidung der Oligomere kann dabei zu einem inhomogenen und mehrlagigen Film führen, so dass dieser Reaktionsweg möglichst unterdrückt werden sollte. Dies kann durch die Verwendung von unpolaren Lösemitteln und einer wasserfreien Umgebung erreicht werden. Dieser Ansatz erhöht jedoch die benötigte Hydrolysezeit.^[53,54,123] Sollten jedoch auf dem Substrat keine oder nur eine geringe Anzahl an Hydroxylgruppen vorhanden sein, ist es möglich, dass die Oligomere, diese Bereiche überbrücken können und so zu einer homogenen Oberfläche führen. Generell zeigen Siloxan-Monolagen, die aus der Lösung abgeschieden werden meist morphologische Inhomogenität auf, was ihren Einsatz für technische Anwendungen unter Umständen

einschränken.^[124] Abhängig vom Einsatzgebiet müssen die Vor- und Nachteile der Anzahl, Reaktivität der Abgangsgruppe sowie der Beschichtungsmethode gezielt abgewägt werden.

2.5 Physikalische Grundlagen halbleitender und organischer Bauteile

In den nachfolgenden Abschnitten werden nun die theoretischen Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten organischen Halbleitern und anorganisch-organischen-Hybridperowskiten sowie der verwendeten (opto-) elektrischen Bauteile beschrieben. Vorausgesetzt werden Kenntnisse zur Bandmodell-Theorie und Ladungsträgertransport in Halbleitern und Metallen. Die einschlägige Literatur zu den Grundlagen der Festkörperphysik bietet hierbei einen tiefergehenden und detaillierteren Einblick.^[125–128]

2.5.1 Organische Halbleiter

Die Materialklasse der organischen Halbleiter kombinieren die Vorteile klassischer, kristalliner Halbleiter mit den chemischen und mechanischen Eigenschaften organischer Verbindungen aus denen Kunststoffe bestehen, wodurch flexible, biegsame und lösliche aber auch elektrisch leitfähige Materialien entstehen. Diese Materialklasse umfasst dabei kleine Moleküle und Polymere, die sich aus sich wiederholenden Untereinheiten bestehen. Grundsätzlich befasst sich die organische Chemie mit Molekülen bestehend aus Kohlenstoff- (C) und Wasserstoffatomen (H) in Verbindung mit einigen weiteren Einzelatomen unter Anderem aus den Elementen Sauerstoff (O), Stickstoff (N) oder Schwefel (S). Absorption und Lichtemission sowie elektrische Leitfähigkeit werden dabei über die Molekülstruktur aber auch über die Intermolekulare Ordnung bestimmt und lassen sich durch die chemische Synthese individuell und nahezu beliebig modifizieren und gezielt einstellen.^[125,126] Gegenüber den klassischen Halbleitern wie beispielsweise Silicium (Si) oder Germanium (Ge) haben die organischen Halbleiter den Vorteil, dass sie, abhängig von der Molekülstruktur, sowohl durch Vakuumsublimation aber auch gelöst in organischen Lösemitteln durch konventionelle Drucktechnologien abgeschieden werden können. Gerade letzteres erlaubt die Herstellung elektrisch (halb-)leitender Bauelemente in großen Stückzahlen.^[128] Eine detaillierte Beschreibung des molekularen Aufbaus organischer Halbleiter sowie die Ableitung der optischen und elektrischen Eigenschaften wird nun in den nachfolgenden Abschnitten dargestellt.

Molekularer Aufbau organischer Halbleiter

Alle organischen Halbleiter besitzen ein Grundgerüst aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen. In seinem Grundzustand besitzt Kohlenstoff sechs Elektronen, wovon sich zwei im sogenannte 1s-Orbital und zwei weitere im 2s-Orbital befinden. Die verbleibenden Elektronen besetzen dabei zwei der drei p-Orbitale ($2p_x$, $2p_y$ und $2p_z$).^[126,127] In diesem Zustand kann ein C-Atom lediglich zwei kovalente Bindungen eingehen. Durch Anheben eines Elektrons aus dem 2s-Orbital in ein unbesetztes p-Orbital können vier kovalente Bindungen ausgebildet werden, wobei die benötigte Energie durch den Energiegewinn aufgrund von maximierten Bindungen gewonnen wird. Durch die Ausbildung vier kovalenter Bindungen werden die 2s- und 2p-Orbitale hybridisiert und es bilden sich $2sp^3$ -Orbitale. Diese energetisch gleichwertigen Orbitale zeigen dabei in die Ecken eines gleichseitigen Tetraeders mit einem Winkel von $109,5^\circ$. Werden diese kovalenten Bindungen mit weiteren Kohlenstoffatomen eingegangen entsteht in diesem Fall Diamant, bei der Bindung mit vier Wasserstoffatomen entsteht Methan. Abhängig von den Bindungspartnern, können sich aus den 2s- und 2p Orbitale des Kohlenstoffs aber auch $2sp$ - oder $2sp^2$ bilden. So kommt es im Falle von Ethen zu einer $2sp^2$ -Hybridisierung, wobei ein Kohlenstoffatom jeweils zwei kovalente Bindungen mit zwei Wasserstoffatomen eingeht und eine Doppelbindung mit einem weiteren Kohlenstoff-Atom, das wiederum kovalent mit zwei Wasserstoffatomen gebunden ist. Die $2sp^2$ -Orbitale befinden sich dabei in der xy-Ebene mit einem Winkel von 120° , das vierte Elektron befindet sich im $2p_z$ -Orbital, das senkrecht zur xy-Ebene steht. Dies ist schematisch in **Abbildung 2.18** dargestellt. Im Falle von Ethin, das heißt einer Dreifach-Bindung mit einem weiteren Kohlenstoffatom bildet sich ein $2sp$ -Orbital in einem Winkel von 180° , wobei das $2p_z$ - und das $2p_y$ -Orbital unverändert bleibt.^[126–128]

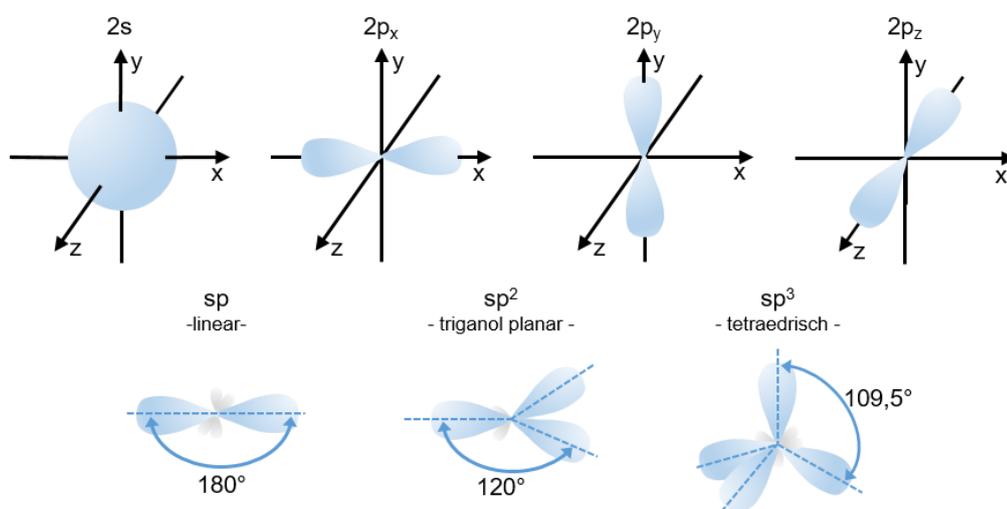


Abbildung 2.18: Vereinfachte und schematische Darstellung der Atomorbitale: Dargestellt sind die 2s und 2p-Atomorbitale sowie deren sp -, sp^2 - und sp^3 -Hybridisierung.

Abhängig von der Bindung und damit von der Hybridisierung ändern sich ebenfalls die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen. Im Fall von Methan und der $2sp^3$ -Hybridisierung liegt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Bindungspartnern. Diese Bindung wird σ -Bindung bezeichnet. Im Falle von Ethen und der $2sp^2$ -Hybridisierung besitzen die Kohlenstoffatome jeweils zwei σ -Bindungen mit den Wasserstoffatomen und eine mit dem weiteren Kohlenstoffatom. Die Elektronen im $2p_z$ -Orbital überlappen nur schwach und bilden ein π -Bindung aus. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit dieser Elektronen liegt ober- und unterhalb der xy -Ebene. Die Elektronen der σ -Bindungen sind dabei stark an die Atomkerne gebunden und sind zwischen den Bindungspartnern lokalisiert, wohingegen die Elektronen der π -Bindung nur schwach gebunden sind und sich delokalisiert in einer Art Elektronenwolke oberhalb und unterhalb des Moleküls aufhalten. Wechseln sich nun in einem größeren Molekül Einfach- und Doppelbindungen ab, werden diese als konjugierte Bindungen bezeichnet die sogenannte mesomere Systeme ausbilden, deren Elektronen über den gesamten konjugierten Bereich delokalisiert sind und nur einen geringen Beitrag zur Gesamtbindungsenergie des Moleküls beitragen.^[126] Ein Beispiel hierfür ist das Benzolmolekül, das in **Abbildung 2.19 a)** dargestellt ist.

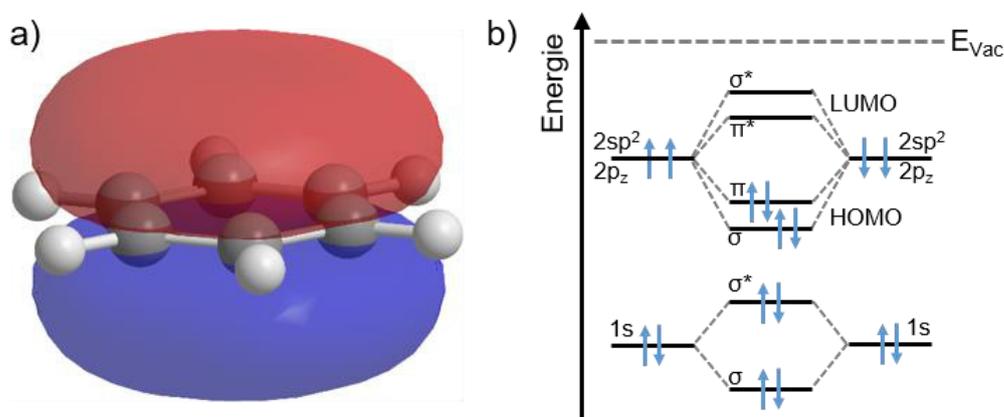


Abbildung 2.19: Molekülorbitalverteilung und Energiediagramm: a) π -Molekülorbitalverteilung in einem Benzolring und b) Energiediagramm der Aufspaltung der Atomorbitale zu bindenden und anti-bindenden-Molekülorbitalen sowie die entsprechenden Elektronenbesetzung.

Durch eine Linearkombination der Atomorbitale lässt sich die Energie der Molekülorbitale annähern. Durch konstruktive Interferenz der Wellenfunktion der Elektronen kommt es zu einer höheren Ladungsdichte zwischen den Kernen und damit zu einem bindenden Molekülorbital. Destruktive Interferenz führt zu einer geringeren Ladungsdichte zwischen den Kernen, die die Abstoßung nicht mehr abschirmen kann, wodurch es ein anti-bindendes Molekülorbital entsteht, das durch σ^* bzw. π^* gekennzeichnet wird. Die entsprechenden Energieniveaus sind

in **Abbildung 2.19 b)** dargestellt. Dabei bestimmt das Überlappungsintegral, wie weit die jeweiligen Atomorbitale überlappen und sind so maßgeblich für den energetischen Abstand zwischen bindenden und anti-bindenden Molekülorbitalen verantwortlich. Aufgrund des großen Überlapp der sp^2 -Orbitale die größte Aufspaltung, im Gegensatz zu den nahe am Kern liegenden $1s$ -Orbitalen, die nur schwach interagieren. Die Besetzung der Orbitale mit Elektronen folgt dabei streng dem Pauli-Prinzip, wobei das höchst besetzte Molekülorbital (*engl. highest occupied molecular orbital, HOMO*) in diesem Fall ein π -Orbital ist und das nächst höhere, unbesetzte Orbital (*engl. lowest unoccupied molecular orbital, LUMO*) dem π^* -Orbital entspricht. Zwischen HOMO und LUMO entsteht so eine Energielücke, die im weitesten Sinne mit der Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband anorganischer Halbleiter vergleichbar ist. Diese Energielücke zwischen HOMO und LUMO beträgt zwischen 1 und 3 eV, wohingegen die Energielücke zwischen den bindenden und anti-bindenden σ -Orbitalen eine deutlich höhere Energiedifferenz aufweist. Aus diesem Grund handelt es sich bei Molekülen die lediglich aus σ -Bindungen bestehen zumeist um Isolatoren, die keine halbleitenden Eigenschaften besitzen.^[129]

Optische Eigenschaften organischer Halbleiter

Die zuvor beschriebene Energielücke zwischen HOMO und LUMO kann von einem Elektron durch Absorption eines Photons mit ausreichend Energie überwunden werden. Hierdurch entsteht ein molekül-gebundenes Elektron-Loch-Paar, ein sogenanntes Frenkel-Exziton.^[130] Die notwendige Mindestenergie entspricht dabei der optischen Bandlücke und kann grob über den energetischen Abstand zwischen HOMO und LUMO abgeschätzt werden. Basierend auf quantenmechanischen Beschreibungen der Übergangswahrscheinlichkeit für verschiedene Schwingungszustände des Moleküls beschreibt dabei das Frack-Condon-Prinzip ob ein Elektron tatsächlich angeregt werden kann, wobei rotations-, vibrations- und elektronische Anregung berücksichtigt werden.^[131] Ein elektronischer Zustand S_0 und S_1 wird hierbei in verschiedene Vibrationszustände $S_{0,n}$ und $S_{1,n}$ unterteilt, wobei eine Anregung wahrscheinlicher wird, je ähnlicher die Vibrationszustände in ihrem Abstand zum Kern sind [**Abbildung 2.20 a)**]. Aus diesem Grund erhöht sich die Wahrscheinlichkeit für bestimmte Übergänge, wodurch sich das charakteristische wellenlängenabhängige Absorptionsverhalten erklärt. Da der Abstand zwischen den einzelnen Zuständen größer ist als die bei Raumtemperatur verfügbare thermische Energie ($E_{\text{therm}} = k_b T \approx 25 \text{ meV}$), liegen die Moleküle meist in ihrem Grundzustand, $S_{0,0}$, vor. Befindet sich das Molekül in einem angeregten Zustand, d.h. $S_{1,n \neq 0}$, relaxiert das Molekül ohne Emission von Strahlung in den vibronischen Grundzustand $S_{1,0}$.^[126,128]

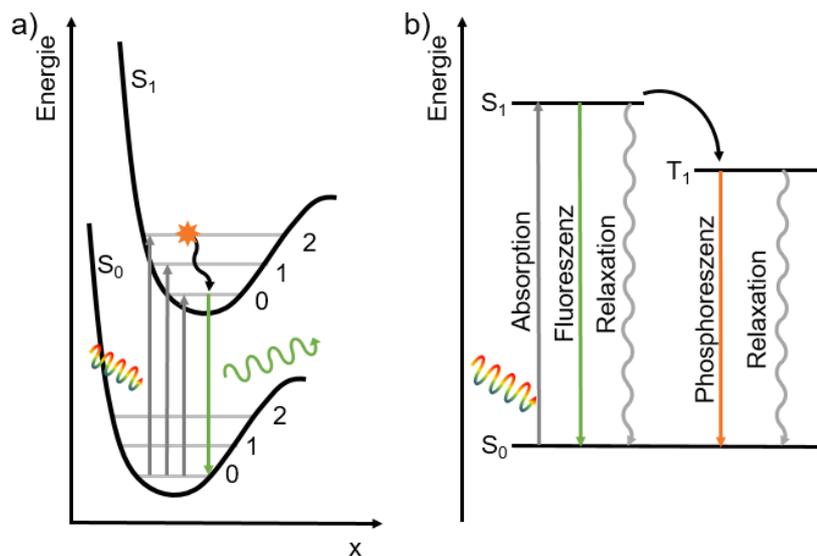


Abbildung 2.20: Schematische Darstellung der optischen Übergänge in organischen Halbleitern: a) Optische Anregung elektronischer Übergänge und b) Absorption, Fluoreszenz, Relaxation und Phosphoreszenz in einem organischen Molekül.

Durch eine optische Anregung eines Elektrons und der damit verbundenen Anhebung vom HOMO ins LUMO, geht das Molekül ebenfalls von seinem Grundzustand $S_{0,0}$ in einen angeregten Zustand $S_{1,n}$ über, wobei dieser angeregte Zustand wiederum unter Abgabe von Wärme in seinen Grundzustand $S_{1,0}$ übergeht. Das Exziton kann nun strahlend rekombinieren, wobei ein Photon mit der Energie entsprechend der Energiedifferenz zwischen $S_{1,0}$ und $S_{0,0}$ emittiert wird (siehe **Abbildung 2.20**). Bei dieser Anregung muss jedoch der Spin der Elektronen berücksichtigt werden. Wird der ursprüngliche Spin beibehalten wird vom Singlettzustand gesprochen und bei der strahlenden Rekombination dieses Zustandes von der Fluoreszenz, wobei sich diese in einem Zeitraum von $10^{-10} - 10^{-7}$ s abläuft. Durch die Anregung kann es jedoch auch zu einer Spinumkehr kommen, wodurch ein sogenannter Triplettzustand $T_{1,n}$ entsteht dessen Energiezustand geringer ist als $S_{1,n}$. Da die verbliebenden Elektronen in HOMO und LUMO einen parallelen Spin besitzen verbietet das Pauli-Prinzip eine entsprechende direkte Rekombination. Durch ein im Vergleich zur Fluoreszenz langsam strahlenden Übergang von $T_{1,n}$ zum Grundzustand $S_{0,n}$ relaxiert das Gesamtsystem (siehe **Abbildung 2.20**). Dieser strahlende Übergang wird Phosphoreszenz bezeichnet und hat eine Lebensdauer von bis zu 10^2 s. Dementsprechend ist ein nicht-strahlender Übergang unter Freisetzung von Wärme deutlich wahrscheinlicher.^[126–128,132]

Elektrische Eigenschaften organischer Halbleiter

Zwar weisen organische und anorganische Halbleiter einige parallelen bezüglich der elektrischen Eigenschaften auf, jedoch lässt sich das Bändermodell nur bedingt anwenden, da es sich bei organischen Halbleitern nicht um hochgeordnete (ein-)kristalline Systeme, sondern vielmehr um

eine Vielzahl an individuellen Molekülen, die untereinander wechselwirken können. Weiterhin reicht in anorganischen Halbleitern die vergleichsweise geringe thermische Energie bei Raumtemperatur aus um geformte Exzitonen zu dissoziieren, wodurch freie Ladungsträger entstehen. In organischen Halbleitern hingegen, werden die einzelnen Moleküle lediglich durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. Hierdurch sind die erzeugten Exzitonen stark an das jeweilige Molekül gebunden, da sich die gegengesetzten Ladungen und die hierdurch resultierenden Coulomb-Wechselwirkungen durch die Umgebung nicht ausreichend genug abgeschirmt und ausgeglichen werden können. Hierdurch wird auch der Ladungsträgertransport erschwert. Abhängig von der Struktur des organischen Halbleiters müssen verschiedene Szenarien berücksichtigt werden und es muss beim Ladungsträgertransport zwischen amorphen, semi- oder polykristallinen und einkristallinen Systemen unterschieden werden. Diese haben durch unterschiedliche inter- und intramolekulare Wechselwirkungen auch unterschiedliche elektrische Eigenschaften bezüglich des Ladungsträgertransports.^[126,133]

Grundsätzlich findet in organischen Halbleitern der Ladungsträgertransport von einem besetzten zu einem unbesetzten Molekülorbital statt, wobei der Elektronentransport im LUMO stattfindet und der Lochtransport im HOMO. Wird ein idealisierter, organischer Einkristall betrachtet können die Ladungsträger aufgrund der Periodizität der elektrischen Wechselwirkungen von Molekül zu Molekül springen, was einem quasi bandartigen Ladungstransport entspricht.

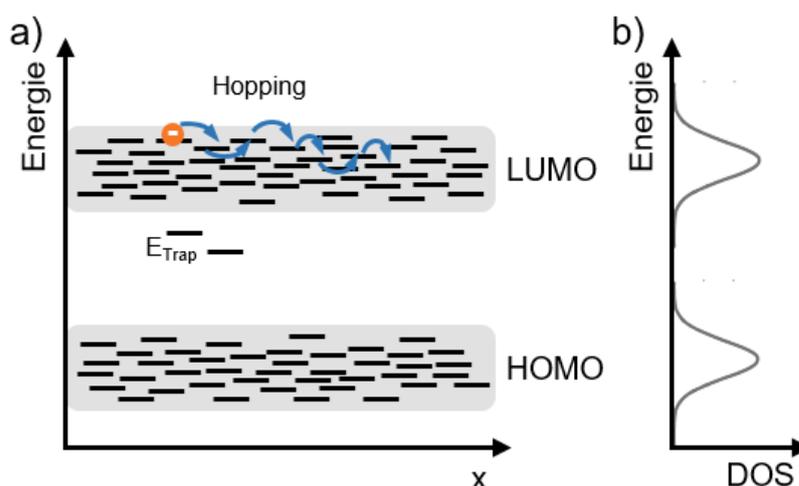


Abbildung 2.21: Ladungsträgertransport und Energieverteilung: a) Ladungsträgertransport in organischen Halbleitern durch Hüpff-Prozesse (*engl. hopping*) und Fallenzustände (E_{Trap}) und b) Energieverteilung der Zustandsdichte (*engl. density of states, DOS*).

Allerdings kommt es aufgrund verschiedener Defekte, wie Moleküldefekte, Verunreinigungen, Schichtdefekte bei Polykristallinität oder amorphen, glasähnlichen Zuständen in der Realität

selten zu einer ausgedehnten Fernordnung. Benachbarte HOMO und LUMO Zustände unterliegen so einer natürlichen Variation wodurch es zu einer Ansammlung verschiedener energetischer Zustände kommt. Die Gesamtheit dieser Zustände wird auch als Zustandsdichte (*engl. density of states, DOS*) bezeichnet und lässt sich als gaußverteilte Energieniveaus beschreiben. Ladungsträger können sich dementsprechend nur lokal begrenzt nahezu frei bewegen, beispielsweise innerhalb eines kristallinen Bereiches oder entlang einer Polymerkette. Bei geringer Energiedifferenz (<25 meV) zwischen verschiedenen Zuständen können die Ladungsträger auch zwischen Zuständen verschiedener Moleküle wechseln. Der Ladungsträgertransport in organischen Halbleitern kann demnach als Hüpfprozess (*engl. hopping transport*) bezeichnet werden. Dieser Prozess ist schematisch in **Abbildung 2.21** dargestellt. Im Gegensatz zum Bandtransport ist dieser Mechanismus in seiner Effizienz reduziert und stark temperaturabhängig. Durch eine Temperaturerhöhung kommt es zu starken Molekülschwingungen. Diese als Phononen bezeichneten Schwingungen wechselwirken durch Streuung mit den Ladungsträgern und vermindern so den Ladungsträgertransport, das heißt die Leitfähigkeit sinkt. Allerdings begünstigt eine erhöhte Temperatur den Hopping-Mechanismus, da die Energiedifferenzen zwischen den Zuständen leichter überwunden werden können. Allgemein lässt sich sagen, dass der Ladungsträgertransport von den elektronischen Wechselwirkungen der verschiedenen Energieniveaus, sowie deren räumliche Ausrichtung zueinander abhängt. Dementsprechend ist für begünstigten Ladungsträgertransport eine hohe molekulare Nah- und Fernordnung erstrebenswert, sowie möglichst geringe Defekte und Fallenzustände.^[126,130,133]

Ein tiefes Verständnis der physikalischen und chemischen Vorgänge in organischen Halbleitern machte es möglich gezielt Moleküle für den Einsatz in einer Vielzahl an elektrischen Bauelementen wie organische Leuchtdioden, Solarzellen oder Feldeffekttransistoren (OFET) zu synthetisieren.^[125,126,134] Diese Arbeit befasst sich mit der Herstellung OFET-Bauteilen, weshalb sich die weitere Beschreibung organischer (opto-)elektronischer Bauteile lediglich mit den Grundlagen und Charakterisierung von OFET in Abschnitt 2.5.3 befasst.

2.5.2 Perowskite

Die Materialklasse der Perowskite findet bereits heute eine breite Anwendung in industrierelevanten Bauelementen. So werden beispielsweise die ferro- und piezoelektrischen Materialien Bariumtitanat (BaTiO_3) oder Bleizirkonat bzw. Bleititanat ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$) als Werkstoffe in der Mikroelektronik und Sensorik eingesetzt, beispielsweise auch als piezoelektrischer Aktuator in Tintenstrahldruckköpfen. Der Begriff Perowskit bezeichnet im Allgemeinen das

Mineral Kalziumtitanat (CaTiO_3) das 1839 von Gustav Rose erstmalig entdeckt und nach dem russischen Mineralogen Lev Perovski benannt wurde, wird aber heute als Überbegriff für eine Vielzahl an Materialien mit der allgemeinen Summenformel ABX_3 verwendet.^[135,136] Bei den Atomen bzw. Ionen auf den Gitterpositionen A und B handelt es sich meist um metallische Kationen, und bei den Atomen und Ionen auf der Gitterposition X um ein Anionen, meist Sauerstoff. Die entsprechende Kristallstruktur ist in **Abbildung 2.22** dargestellt. Hierbei bilden die A-Atome ein orthorhombisch-primitives Grundgitter. Die Flächemitten sind mit den X-Atomen besetzt, wodurch im Zentrum eine Oktaederlücke entsteht, in der sich das B-Atom befindet.^[137] Mit der erstmaligen, synthetischen Herstellung von Cäsium-Bleijodid (CsPbI_3) und Cäsium-Bleibromid (CsPbBr_3) im Jahre 1893, wobei die Identifizierung der Perowskitstruktur erst 1958 gelang, wurde der Grundstein für die Herstellung einer Vielzahl von synthetisch hergestellten und für die unterschiedlichen Anwendungsgebiete optimal angepasste Materialien gelegt.^[136,138] So konnte 1978 der erste organisch-anorganische Hybridperowskit synthetisiert werden, bei dem Cäsium (Cs) durch Methylamonium (CH_3NH_3^+ , MA) ersetzt wurde.^[139]

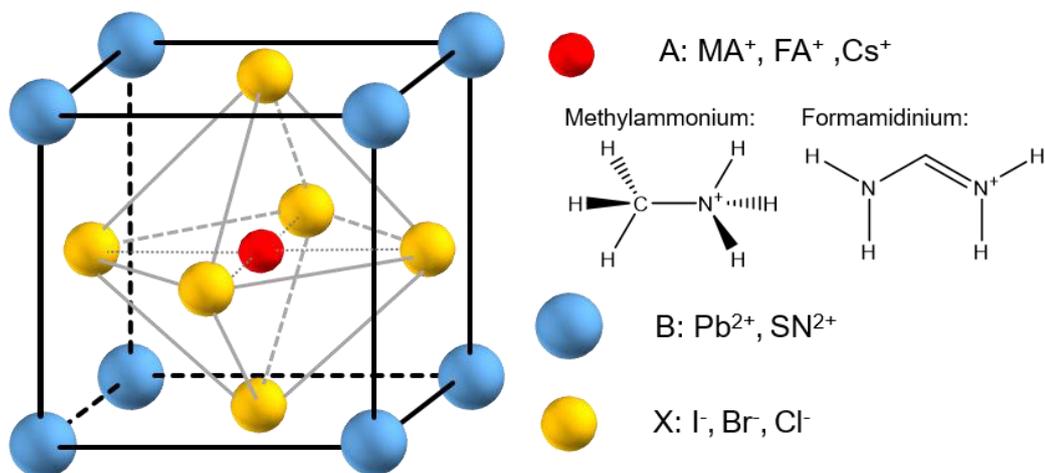


Abbildung 2.22: Kristallstruktur von Perowskit der Form ABX_3 und den beispielhaften Ionen: Dargestellt ist die kubische Elementarzelle mit B-Atomen auf $0|0|0$; A-Atome besetzen die Oktaederlücke der X-Atome.

Diese Materialklasse wird heute als Metallhalogenid-Perowskit bezeichnet. Der Vorteil dieser Materialklasse liegt in der vergleichsweise einfachen, lösemittelbasierenden Synthese und der gleichzeitigen (opto-)elektronischen Eigenschaften, deren Verwendbarkeit in Transistoren und LEDs untersucht wurde.^[140–146] Eine detaillierte Beschreibung der (elektrischen) Materialeigenschaften der Metall-Halogenid-Perowskite kann dem nachfolgenden Abschnitt entnommen werden.

Perowskit als Halbleiter

Die (opto-)elektronischen Eigenschaften der Metall-Halogenid-Perowskite sind maßgeblich von der Zusammensetzung abhängig. Je nach organischem Kation, auf der A-Position, zweiwertigem Metallkation, auf der B-Position, und Halogenidanion, auf der X-Position, können sich aufgrund der unterschiedlichen Atom- bzw. Molekülgröße unterschiedliche Kristallsysteme mit verschiedenen Gitterparametern ausbilden. Deren Stabilität unterliegt dabei dem Goldsmid-Toleranzfaktor t , der entsprechend Gleichung (2.29) aus den Atom- bzw. Molekülradien r_x berechnet werden kann.^[147,148]

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_X)} \quad (2.29)$$

So kann die Kristallstruktur von orthorhombisch ($0,8 < t < 0,89$), über kubisch ($0,89 < t < 1,02$) bis tetragonal ($t > 1,02$) variiert werden.^[149] Von besonderem Interesse für lösungsmittelherstellbare Solarzellen ist dabei der Metallhalogenid-Perowskit MAPbI₃, bei dem aufgrund der Ionenradien bei Raumtemperatur eine tetragonale Struktur vorausgesagt wird, die bei 53 °C in die quasi-kubische Phase übergeht und beide Kristallphasen photoaktiv sind.^[149–154] Die optischen Eigenschaften werden hauptsächlich durch die Halogene und das Blei aufgrund der starken Spin-Bahn-Kopplung bestimmt.^[155,156] Theoretische Berechnungen zeigen für MaPbI₃ einen direkten Halbleiterübergang des 5p Orbitals des Iods zum 6 p Orbital des Bleis. Diese Bandlücke kann durch Ersetzen des organischen Kations durch Formamidium (FA) verkleinert werden oder durch das Ersetzen von Blei durch Cäsium wird die Bandlücke vergrößert.^[157–162] Zusätzlich lässt sich die Bandlücke weiterhin durch das Halogenid gezielt verändern. So steigt die Bandlücke von 1,6 eV bei Iod (MAPbI₃) über 2,3 eV bei Brom (MAPbBr₃) auf 3,1 eV bei Chlor (MAPbCl₃).^[163–166] Diese Vergrößerung der Bandlücke resultiert aus der Verringerung des Ionisationspotentials durch die Bildung des 3p und 4p Orbitals bei der Verwendung von Brom bzw. Chlor.^[164] Die Bandlücke lässt sich durch Mischkristalle aus Iod und Brom aber auch aus MA und FA nahezu beliebig über den gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich einstellen.^[164]

Die Möglichkeit der Anpassung der Bandlücke verbunden mit der lösemittelbasierten Herstellung machen die Materialklasse der Metall-Halogenid-Perowskite zum idealen Kandidaten für gedruckte Solarzellen.^[167] So konnte innerhalb kürzester Zeit die Effizienz auf >17 % für vollständig gedruckte Solarzellen gesteigert werden.^[168] Eine detaillierte Beschreibung der Grundlagen von Solarzellen folgt in Abschnitt 2.5.4.

2.5.3 Organische Feldeffekttransistoren

Ähnlich der Beschreibung der physikalischen Vorgänge in organischen Halbleitern, dient bei der Analyse von organischen Feldeffekttransistoren das Metall-Oxid-Silicium-Feldeffekttransistor (MOSFET)-Modell der klassischen Halbleiterphysik als Grundlage zur Beschreibung der Vorgänge. Die nachfolgende Beschreibung organischer Feldeffekttransistoren basiert auf den Ausführungen von Newman *et al.*^[134]

Grundsätzlich besteht ein OFET aus drei Elektroden mit je einer dazwischenliegenden dielektrischen und halbleitenden Schicht. Dabei dienen zwei mit dem organischen Halbleiter (OHL) in Kontakt stehende Elektroden als Quelle (*engl. source*) und Senke (*engl. drain*) und sind durch ein Dielektrikum von der dritten Gatter- (*engl. gate*) Elektrode getrennt, wobei im Grundzustand auch keinerlei elektrische Spannung anliegt. Dies ist schematisch in **Abbildung 2.23 a)** dargestellt. Dieser Aufbau ist vergleichbar mit dem eines elektrischen Kondensators. Durch Anlegen einer Spannung zwischen Gate und Source/Drain kommt es durch das elektrische Feld zu einer Ladungsträgerakkumulation an der Grenzfläche zwischen OHL und Dielektrikum und es bildet sich ein elektrisch leitfähiger Kanal (gelb) [siehe **Abbildung 2.23 b)**]. Durch Variation der Spannung zwischen Source und Drain lassen sich nun diese Ladungsträger in diesem leitfähigen Kanal transportieren, wobei die Menge an Ladungsträger durch die Gate-Spannung kontrolliert wird. Abhängig vom Verhältnis zwischen Gate-Spannung und Drain-Spannung lassen sich nun verschiedene Zustände beschreiben, in denen der leitfähige Kanal vollständig zwischen Source- und Drain-Elektrode ausgebildet ist (linearer Bereich), sich gerade von der Source-Elektrode ablöst („Pinch-off“) oder nicht mehr vollständig ausgebildet ist (gesättigter Bereich). Diese Zustände sind schematisch in **Abbildung 2.23 b-d)** dargestellt. Der leitfähige Kanal ist abhängig vom Material lediglich einige Nanometer dick und betrifft dabei nur einige Moleküllagen an der Grenzfläche zum Dielektrikum. Abhängig vom Aufbau des Transistors, d.h. der Anordnung der Elektroden bzw. Schichtabfolge können verschiedene Typen unterschieden werden und kann nahezu frei gewählt werden, wobei der OHL stets durch ein Dielektrikum von der Gate-Elektrode getrennt sein muss. Der in **Abbildung 2.23** dargestellte Aufbau wird als *Bottom-Contact-Top-Gate* bezeichnet und wird ebenfalls bei der Herstellung von Transistoren in dieser Arbeit verwendet. Dieser Aufbau hat unter anderem den Vorteil, dass das Dielektrikum u.U. bereits als Verkapselung des OHL dient. Der Abstand der Source- und Drain-Elektrode wird dabei als Kanallänge (L) bezeichnet und der Bereich in dem die beiden Elektroden parallel verlaufen wird als Kanalbreite (W) bezeichnet, wobei meist auch lediglich das Verhältnis (L/W) dieser beiden Werte angegeben wird.

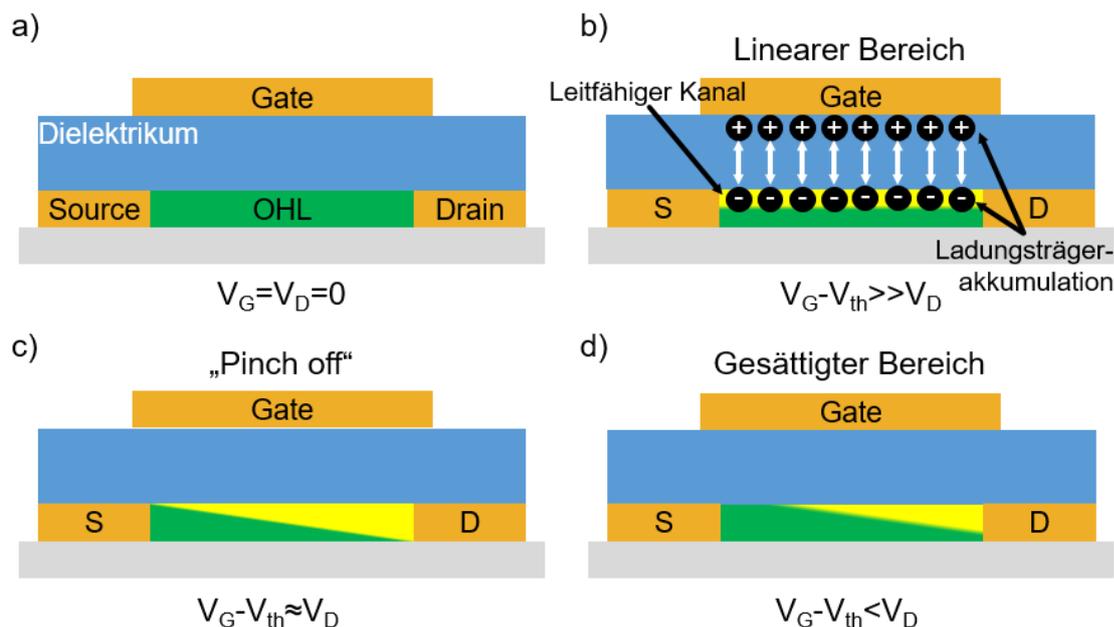


Abbildung 2.23: Schematische Darstellung und Funktionsprinzips eines Feldeffekttransistors: a) Schematische Darstellung eines *Bottom-Contact-Top-Gate-OFET*, b) Ausbildung des leitfähigen Kanals (gelb) durch Anlegen einer Gate-Spannung (linearer Bereich), c) Einschnürung des Kanals bis zum „Pinch off“ und d) nicht mehr vollständig ausgebildeter leitfähiger Kanal (gesättigter Bereich). (Basiert auf ^[134]).

Um das Funktionsprinzip eines (organischen) Feldeffekttransistors genauer zu beschreiben bietet sich die Darstellung mittels Energieleveldiagrammen an. Diese sind in der nachfolgenden **Abbildung 2.24** dargestellt. Im Grundzustand (*engl. off-state*), d.h. für $V_G = V_D = 0$ V, sind HOMO und LUMO des OHL in einem definierten Abstand zum Fermi-Niveau der Elektroden angeordnet [**Abbildung 2.24 a**]. Wird nun eine, in diesem Fall negative, Gate-Spannung angelegt, entsteht ein elektrisches Feld an der Grenzfläche zwischen Dielektrikum und Halbleiter, wodurch positive Spiegelladungen im Halbleiter erzeugt, die den Halbleiter p-dotieren, wodurch das Fermi-Niveau abgesenkt wird und HOMO und LUMO objektiv angehoben werden [**Abbildung 2.24 b**]. Löcher können nun nahezu ungehindert in das HOMO fließen, so dass durch die Variation der Drain-Spannung ein elektrischer Strom zwischen Source- und Drain-Elektrode fließen kann [**Abbildung 2.24 c**]. Liegt eine positive Spannung an, werden entsprechend negative Ladungsträger induziert.

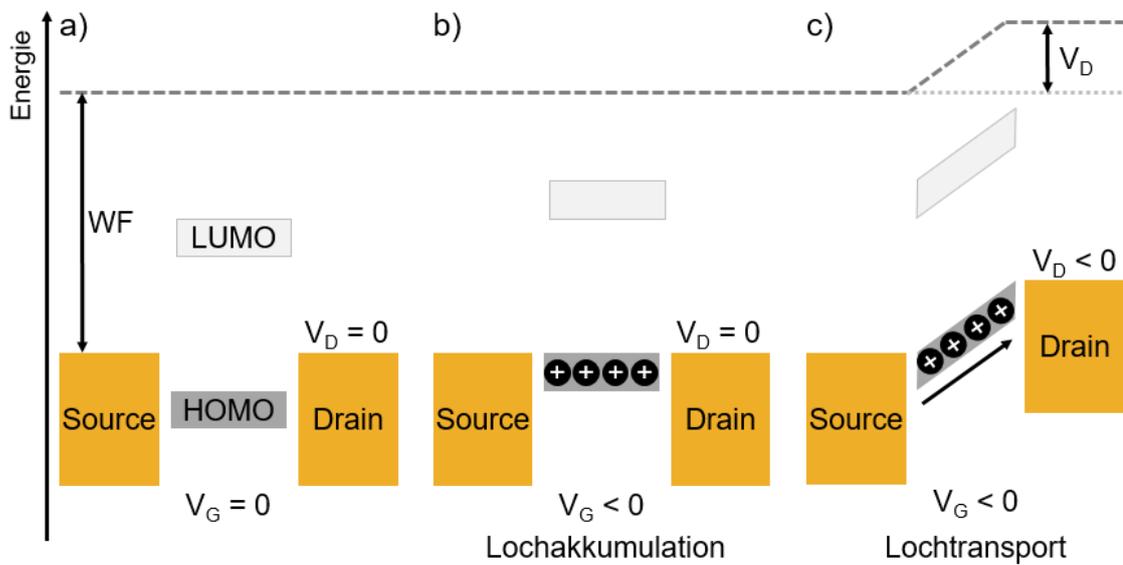


Abbildung 2.24: Idealisierte Darstellung der Energiediagramme für einen OFET: a) im Grundzustand bei $V_G = V_D = 0$ V, b) im Falle der Lochakkumulation für $V_G < 0$ V und c) für den Lochtransport für $V_D < 0$ V. (Basiert auf ^[134]).

In dieser idealisierten Betrachtung wird von einem ohmschen Kontakt zwischen Elektrode und Halbleiter ausgegangen. Beim Kontakt von organischen Halbleiter mit einem Metall entstehen allerdings meist elektrische Aufladungseffekte die einen Dipol an der Grenzfläche verursachen, wodurch eine Bandverbiegung beobachtbar ist. Aus diesem Grund und aufgrund einer hohen Anzahl an niederenergetischen Fallenzuständen (vgl. **Abbildung 2.21**) oder anderen Defekten muss eine sogenannte Schwellenspannung (*engl. threshold*, V_{th}) definiert werden, die überwunden werden muss um freie Ladungsträger zu injizieren und so einen leitfähigen Kanal zu erzeugen. In einer idealisierten Betrachtung kann die Ladungsträgerdichte im Kanal über die folgende Gleichung (2.30) mit $n(x)$, der Anzahl der Ladungen im Kanal an einer Position x , e der Elementarladung und d der Schichtdicke der geladenen Schicht im Halbleiter sowie C_{ox} der Flächenkapazität [nF/cm^2], abgeschätzt werden:

$$q_{ind}(x) = n(x) \cdot e \cdot d = C_{ox}(V_G - V_{Th} - V(x)) \quad (2.30)$$

Hierdurch ergibt sich vergleichbar mit **Abbildung 2.23 b)** für $V_G < 0$ V und $V_D = 0$ V eine gleichmäßige Ladungsträgerkonzentration im Kanal, da V_{th} idealerweise unabhängig von x ist. Wird V_D nun variiert, wobei $V_D < V_G$, entsteht ein linearer Gradient in der Ladungsträgerkonzentration (vgl. **Abbildung 2.23 c)**. Zur Bestimmung des Strom-Spannungs- (IV) Verhaltens kann nun zunächst das Ohm'sche Gesetz mit der Definition der elektrischen Leitfähigkeit σ entsprechend Gleichung (2.31) verwendet werden.

$$\frac{I_D}{d \cdot W} = \sigma \frac{V_D}{L} \Rightarrow I_D = \frac{W}{L} (n_{ind}^{av} \cdot e \cdot d) \mu \cdot V_D \quad (2.31)$$

Hierbei beschreibt μ die Ladungsträgerbeweglichkeit und n_{ind}^{av} die mittleren Ladungsträgerkonzentration im Kanal. Durch Verknüpfen der Gleichungen (2.30) und (2.31) ergibt sich nun

$$I_D = \frac{W}{L} C_{ox} \mu \left[(V_G - V_{th}) - \frac{V_D}{2} \right] V_D \Rightarrow I_D = \frac{W}{L} C_{ox} \mu \left[(V_G - V_{th}) V_D - \frac{V_D^2}{2} \right] \quad (2.32)$$

Gleichung (2.32) beschreibt den linearen Bereich entsprechend b,c für Situationen $V_D < (V_G - V_{th})$, wobei deutlich wird, dass der Strom linear mit der Gate-Spannung skaliert und quadratisch mit der Drain-Spannung. Für Situationen in denen $(V_G - V_{th}) \gg V_D$ kann der Term $V_D^2/2$ auch vernachlässigt werden wodurch sich aus (2.32)

$$I_{D,lin} = \frac{W}{L} C_{ox} \mu_{lin} [(V_G - V_{th}) V_D] \quad (2.33)$$

ergibt (2.33) wodurch sich nun mittels zweier Ableitungen die sogenannte Feldeffektmobilität der Ladungsträger im linearen Bereich entsprechend (2.34) die *Transconductance* g_m und entsprechend (2.35) die *Conductance* g_d bestimmen.

$$g_m = \left. \frac{\partial I_D}{\partial V_G} \right|_{V_D} = \frac{W}{L} C_{ox} \mu_{lin} V_D \quad (2.34)$$

$$g_d = \left. \frac{\partial I_D}{\partial V_D} \right|_{V_G} \sim \frac{W}{L} C_{ox} \mu_{lin} (V_G - V_{Th}) \quad (2.35)$$

Für jede dieser Ableitungen lässt sich nun für eine konstante Gate- bzw. Drain-Spannung die Mobilität entsprechend der nachfolgenden Gleichung (2.36) berechnen:

$$\frac{dg_m}{dV_D} = \frac{dg_d}{dV_G} = \frac{W}{L} C_{ox} \mu_{lin} \quad (2.36)$$

Für Situationen in denen $(V_G - V_{th}) < V_D$ ergibt sich wie in **Abbildung 2.23 d)** zu sehen kein vollständiger Kanal mehr da ab $(V_G - V_{th}) = V_D$ der Kanal einschnürt **Abbildung 2.23 c)**. Eine weitere Steigerung der Drain-Spannung führt nicht zu einer Steigerung des Stromflusses, in anderen Worten der Stromfluss ist *saturiert*. Durch Einsetzen dieser Randbedingung in Gleichung (2.33) ergibt sich die IV-Charakteristik für den Transistor in Sättigung:

$$I_{D,sat} = \frac{W}{2L} C_{ox} \mu_{sat} (V_G - V_{th})^2 \quad (2.37)$$

Auch hier lassen sich analog zum linearen Bereich die Mobilitäten entsprechend über die Ableitung der Transconductance ermitteln. Die elektrische Charakterisierung von OFETs wird typischerweise mit zwei IV-Messungen durchgeführt. Hierfür wird zum Einen bei konstanten Gate-Spannungen die Drain-Spannungen variiert und der Strom gemessen, wodurch sich die sogenannte Ausgangs- (*engl. output*) Kennlinie ergibt [Abbildung 2.25 a)]. Wird hingegen bei konstanten Drain-Spannungen die Gate-Spannung variiert und der entsprechende Strom gemessen ergibt sich die Transfer-Kennlinie [Abbildung 2.25 b)]. Im zweiten Fall kann auch über das Verhältnis des Aus- (*engl. off*) und des An- (*engl. on*) Stroms das on-off-Verhältnis ermittelt werden. Zusätzlich lässt sich über Gleichung (2.38) der Unterschwellenanstieg (*engl. subthreshold swing*) ermitteln, der angibt wie schnell ein Transistor zwischen Aus- und An-Zustand wechselt.

$$S = \frac{dV_G}{d(\log I_D)} \quad (2.38)$$

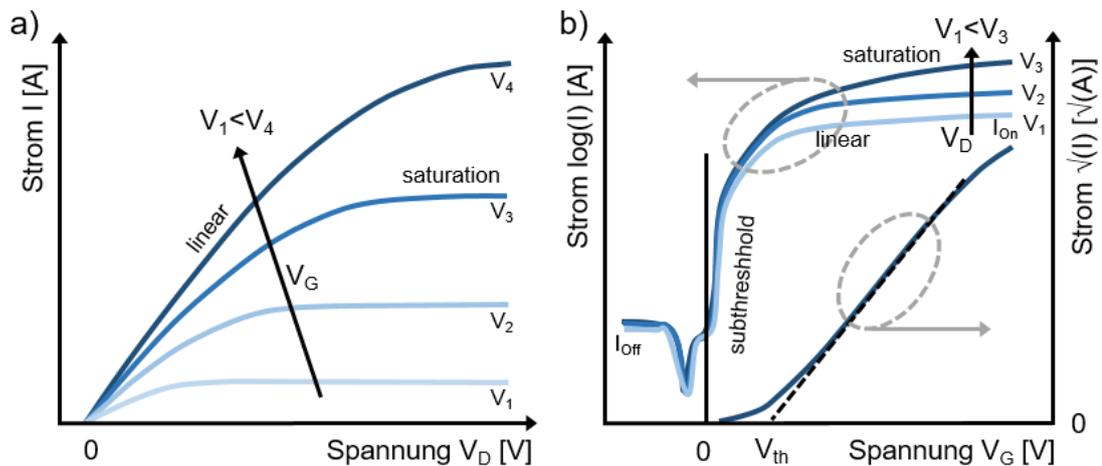


Abbildung 2.25: IV-Kennlinien organischer Feldeffekttransistoren: a) Ausgangskennlinien für $V_G = V_1 < V_4$ und b) Transferkennlinien für $V_D = V_1 < V_3$. Graphische Darstellung angelehnt an Newman *et al.*^[134]

2.5.4 Solarzellen

Als das Zentralgestirn versorgt die Sonne die Erde jährlich mit einer Gesamtenergie von 3 YJ ($3 \cdot 10^{24}$ J), was dabei dem 10 000-fachen Energiebedarf der Menschheit entspricht. Die abgestrahlte Energie ist so groß, dass in der Sahara bereits eine Fläche von etwa 700 km² ausreicht, um den Energiebedarf der Menschheit für ein Jahr zu decken.^[169] Das Spektrum der elektromagnetischen Strahlung reicht dabei von kurzwelligem UV-Licht über das sichtbare Spektrum hin zu langwelliger IR-Strahlung. Diese Beispiele zeigen deutlich welches Potential in der Nutzbarmachung von Solarzellen steckt. Grundsätzlich geht das Funktionsprinzip von

Solarzellen dabei auf den photoelektrischen Effekt der 1839 von Edmond Becquerel bei der Erzeugung von Ladungen durch UV-Licht beobachtet und durch Albert Einstein theoretisch beschrieben wurde, wofür er 1921 den Nobelpreis für Physik erhielt. Die nachfolgende Beschreibung der Grundlagen von Solarzellen orientiert sich an der einschlägigen Grundlagenliteratur.^[125,170]

Generell lassen sich die physikalischen Vorgänge durch den sogenannten inneren Photoelektrischen Effekt an einem p-n-Halbleiterübergang beschreiben, bei dem durch die Absorption eines Photons mit einer Energie, die größer ist als die der Bandlücke, eine elektrische Spannung aufgebaut werden kann. Hierbei wird ein Elektron vom Valenz- ins Leitungsband angeregt, wobei ein Loch zurückbleibt. Handelt es sich hierbei um einen reinen Halbleiter, kann das so entstandene Exziton rekombinieren. Um dies zu verhindern werden in Solarzellen Bereiche p- oder n-dotiert. Durch das auftretende Ladungsträgerkonzentrationsgefälle diffundieren die zusätzlichen Ladungsträger in die gegensätzlichen Bereiche und können dort ebenfalls rekombinieren. Aus diesem Grund kommt es nun zu einer Verarmung an Ladungsträgern an der Grenzfläche, wodurch die Dotieratome nun ein elektrisches Feld aufbauen können, das dem Diffusionsstrom entgegengerichtet ist. Im Gleichgewichtszustand sind in diesem Bereich keine freien Ladungsträger mehr vorhanden, was als Raumladungszone (RLZ) bezeichnet wird.

Bei der Bestrahlung mit Licht, werden nun weitere Exzitonen gebildet, deren Bindungsenergie in Silizium- und Perowskit-Solarzellen so gering ist, dass sich die Elektronen und Löcher quasi frei bewegen können. Ohne zusätzlichen Verbraucher werden die Elektronen in den n-dotierten Bereich gezogen, die Löcher entsprechend in den p-dotierten Bereich, wodurch es zu einer Ladungsträgerakkumulation kommt und sich die sogenannte offene Klemmspannung U_{oc} (*engl. open circuit*) bildet. Werden n- und p-dotierte Bereiche kurzgeschlossen, fließt der maximale Strom, der auch als Kurzschlussstrom I_{sc} (*engl. short circuit*) bezeichnet wird. Für eine effiziente Stromerzeugung ist es notwendig die Absorption der Photonen zu maximieren. Dies kann durch dickere Schichten gewährleistet werden, oder durch zusätzliche Konversionsschichten, die die Energie der Photonen von ineffizienten Bereichen zu effizienteren Bereichen konvertieren können. Der erzeugte Photostrom wird dabei durch Störstellen wie Fremdatome, Gitter- und Kristallfehler oder anderen Fallenzuständen reduziert.

Charakterisierung von Solarzellen

Im Allgemeinen lässt sich der Ladungsträgertransport und Charakterisierung einer Solarzelle mit Hilfe einer idealen Diode beschreiben, wobei in dieser theoretischen Beschreibung der Einfluss

von thermischen Rauschen vernachlässigt wird. Der verfügbare Gesamtstrom setzt sich in diesem Fall aus dem generierten Photostrom I_L , dem Dioden-/Dunkelstrom I_D und dem an dem seriellen und parallelen Widerstand abfallenden Strom I_R zusammen. Das entsprechende Ersatzschaubild ist in **Abbildung 2.26 a)** dargestellt. Durch Verwenden der zweiten Kirchhoffschen Regel sowie einer exponentiell abhängigen Beschreibung des Diodenstroms wird der Gesamtstrom entsprechend Gleichung (2.39) ausgedrückt werden.

$$I = I_L - I_0 \cdot \left(e^{\frac{V+I \cdot R_S}{n \cdot k_B \cdot T}} - 1 \right) - \frac{V + I \cdot R_S}{R_P} \quad (2.39)$$

In diesem Ausdruck wird die angelegte Spannung V , der Serien- und Parallelwiderstand R_S bzw. R_P , sowie die Boltzmannkonstante k_B , die Temperatur T und der Idealitätsfaktor n , der den dominierenden Rekombinationsprozess darstellt, berücksichtigt. R_S ist dabei Abhängig von der elektrischen Leitfähigkeit des Halbleiters, den Kontakten und den Kontaktwiderständen der einzelnen Grenzflächen. Der Parallelwiderstand R_P spiegelt weiterhin Beiträge aus Rekombinationsprozessen wider. Für eine ideale Solarzelle ergibt sich in unbeleuchteten Zustand ein typisches Diodenverhalten der sich unter Beleuchtung entsprechend des Photostroms entlang der y -Achse verschiebt. Aus der so entstanden IV-Kennlinie [siehe **Abbildung 2.26 b)**] lassen sich dann die wichtigsten Bauteilparameter extrahieren. ^[171]

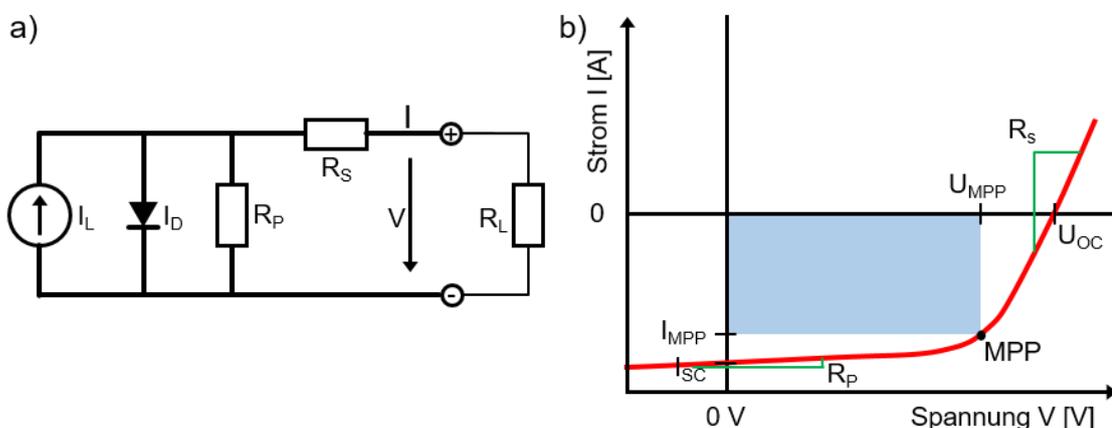


Abbildung 2.26: Ersatzschaubild und IV-Kennlinien einer Solarzelle: a) Idealisierte Darstellung entsprechend des Ein-Dioden-Modells. b) Bestimmung der Bauteilparameter einer realen Solarzelle unter Beleuchtung mit Kurzschlussstrom I_{SC} und offener Klemmspannung U_{OC} , sowie dem Punkt maximaler Leistung (MPP), der graphischen Darstellung des Füllfaktors (blaues Rechteck) und der Extraktion des seriellen und parallelen Widerstands R_S bzw. R_P .

Aus dem y -Achsenabschnitt ($U = 0 \text{ V}$) ergibt sich der Kurzschlussstrom I_{SC} und für den Nulldurchgang ($I = 0 \text{ A}$) die offene Klemmspannung U_{OC} . Der Arbeitspunkt, d.h. der Punkt maximaler Leistung (*engl. maximum power point, MPP*) ergibt sich für das größtmögliche

Produkt aus Strom und Spannung, für $I_{MPP} \cdot U_{MPP}$. Weiterhin lässt sich der Wirkungsgrad der Solarzelle (*engl. power conversion efficiency, PCE*) durch das Verhältnis aus maximaler Leistung P_{MPP} und Eingangsleistung P_0 berechnen. Letztere wird durch eine kalibrierte Standardbeleuchtung ermittelt. Es folgt der entsprechende Zusammenhang:

$$PCE = \frac{P_{MPP}}{P_0} = \frac{I_{MPP} \cdot U_{MPP}}{P_0} = \frac{U_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF}{P_0} \quad (2.40)$$

In Gleichung (2.40) beschreibt der sogenannte geometrische Füllfaktor (*engl. fill factor, FF*) die Abweichung der Kennlinie von einem idealen Rechteck entsprechend Gleichung (2.41), und ist in **Abbildung 2.26 b**) als blaues Rechteck dargestellt:

$$FF = \frac{I_{MPP} \cdot U_{MPP}}{I_{SC} \cdot U_{OC}} \quad (2.41)$$

Weiterhin lassen sich aus den Steigungen der Kennlinie für I_{SC} und U_{OC} der serielle und parallele Widerstand ermitteln, so dass gilt:

$$\left. \frac{\partial I}{\partial U} \right|_{I=0} \sim \frac{1}{R_S} \quad \text{bzw.} \quad \left. \frac{\partial I}{\partial U} \right|_{U=0} \sim \frac{1}{R_P} \quad (2.42)$$

3 Materialien, Herstellung- und Charakterisierungsmethoden

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Materialien und Chemikalien in Abschnitt 3.1 beschrieben. Auf die Herstellung der Oberflächenmodifikation und Bauteile wird anschließend in Abschnitt 3.2 eingegangen. Das Kapitel schließt mit der Beschreibung der Analyse- und Charakterisierungsmethoden der Schichten und Bauteile in Abschnitt 3.3. Sofern nicht angegeben wurde die experimentelle Arbeit in einem Klasse ISO-8 Reinraum sowie weiteren Laboren am InnovationLab in Heidelberg durchgeführt.

3.1 Verwendete Materialien

In dieser Arbeit wird die Modifikation der Substrateigenschaften im Hinblick auf tintenstrahlgedruckte (opto-)elektronischen Bauteile untersucht. Dementsprechend bilden das Substrat, sowie die zusätzlichen Modifikationsschichten die zentrale Rolle in der vorliegenden Arbeit. Diese werden in den nachfolgenden Abschnitten tiefergehend beschrieben. Der Einfluss der Modifikation auf die Bauteilleistung wurde anschließend mit Hilfe von literaturbekannten OFET und Perowskit Solarzellen untersucht. Diese Bauteile und Beschichtungsparameter wurden im Zuge dieser Arbeit nicht weitergehend optimiert, weshalb der Leser in den entsprechenden Ergebniskapiteln an die Referenzliteratur verwiesen wird.

3.1.1 Substrate

Die Verwendung des digitalen Tintenstrahldrucks hat den Vorteil, dass dieser substratunabhängig ist. Dies spiegelt sich auch in der Vielzahl der in dieser Arbeit verwendeten Substrate wieder. Als Standardsubstrat zur Untersuchung der Oberflächenmodifikation wurde Glas (Borofloat 33, Schott) verwendet. Zusätzlich wurde die Änderung der Oberflächenenergie mittels Silanisierung auf Indium-Zinn-Oxid (ITO, *Kintec*), n-dotierte Silicium (Si)-Wafer mit nativem Siliciumdioxid (SiO₂)-Schicht (*ABC GmbH*), Kupferfolie, Polyethylenterephthalat (PET, *Pütz Folien GmbH*) und Kalk-Natron-Glas (*engl. soda-lime glass, VWR*) untersucht. Des Weiteren wurde für die additive Fertigung farbiger Perowskit-Solarzellen die Rückseite strukturierter ITO-Substrate (*Kintec*) verwendet. An dieser Stelle sei, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, angemerkt, dass es sich bei dem Begriff „Substrat“ um die Gesamtheit, der auf der Trägerschicht

abgeschiedenen Schichten handelt, bzw. um die Oberfläche der zuletzt abgeschiedenen Schicht. Alle Substrate wurden, sofern nicht abweichend beschrieben, vor der Verwendung der nachfolgend beschriebenen Reinigungsroutine unterzogen.

Die Substrate wurden in einem Ultraschallbad in Isopropanol und Aceton für 10 min gereinigt und nach jedem Reinigungsschritt unter Stickstoff getrocknet. Um weitere (an-)organische Anhaftung zu entfernen und eine konstant hohe Oberflächenenergie zu erhalten, d.h. gute Benetzung, wurden die Substrate anschließend für 5 min einer Sauerstoffplasma-Behandlung (*Diener, Tetra 30*) unterzogen.

3.1.2 Siloxane

Zur Herstellung der selbst-organisierenden Monolagen wurden die folgenden Siloxan-Monomere verwendet: 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) (*Acros Organics 99%*), Triethoxyphenylsilan (TEPS) (*Sigma-Aldrich >98%*), Pentafluorophenyltriethoxysilan (PFPTS) (*Sigma-Aldrich 97%*), Trimethoxy-(3,3,3 trifluoropropyl)silan (TTFPS) (*Alfa Aesar 97%*), Triethoxyoctylsilan (TEOS) (*Sigma-Aldrich 98%*) und 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltriethoxysilan (PFDTs) (*Alfa Aesar 97%*). Die entsprechenden Strukturformeln sind in **Abbildung 3.1** dargestellt. Alle Siloxane verfügen über jeweils drei Abgangsgruppen, entweder Ethoxy- oder Methoxy-Gruppen, und über eine funktionelle Seitenkette. Um eine größtmögliche Oberflächenänderung zu erhalten wurden die Siloxane entsprechend ihrer funktionellen Gruppe ausgewählt. Die Bandbreite reicht von Aminoalkylketten über fluorinierte und nicht-fluorinierte Phenylgruppen, bis hin zu lang- und kurzkettigen fluorinierten und nicht-fluorinierten Alkylketten. Auf zusätzlich reaktive Seitengruppen, wie z.B. Epoxy- oder Carboxyl-Gruppen wurde bewusst verzichtet um einen möglichen Einfluss einer chemischen Reaktion auf die Oberflächenenergie auszuschließen. Alle Siloxane sind bei Raumtemperatur flüssig und lassen sich problemlos, nahezu unbegrenzt in polaren Lösemitteln mischen und verdünnen. Die Siloxane wurden unmittelbar vor der Abscheidung in verschiedenen Volumen-Konzentrationen mit Ethanol (EtOH) (*Merck 99%*) gemischt und durch Rotationsbeschichtung auf die Substrate abgeschieden. Die Silanmischungen wurden stets unmittelbar vor der Abscheidung hergestellt, da die Abgangsgruppen sensitiv auf Luftsauerstoff und Luftfeuchte reagieren und in der Ethanol-Mischung, die in Abschnitt 2.4 näher beschriebene, Selbsthydrolyse einsetzt. Hierdurch können die Abgangsgruppen abreagieren, so dass die Siloxane keine kovalenten Bindungen mit dem Substrat eingehen können.

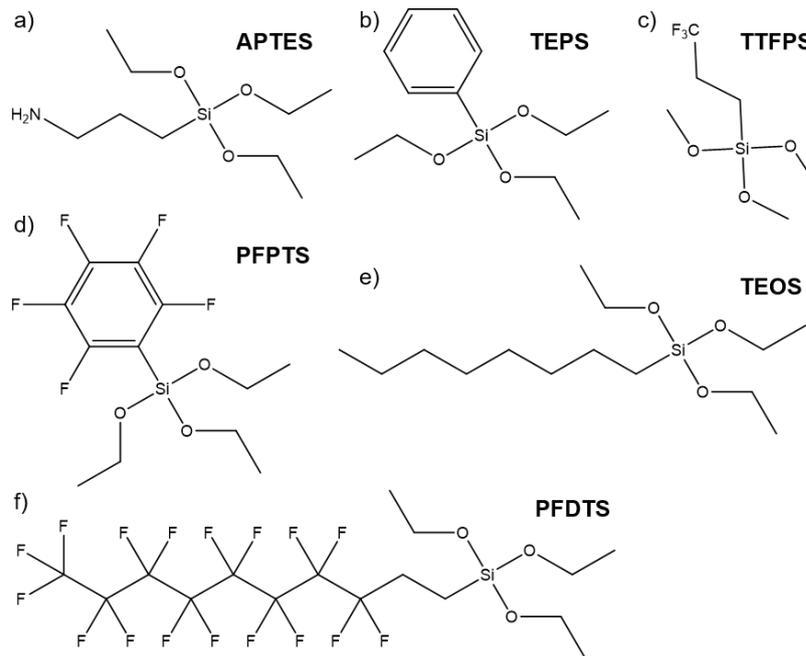


Abbildung 3.1: Die in dieser Arbeit verwendeten Siloxan Monomere: a) 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES), b) Triethoxyphenylsilan (TEPS), c) Trimethoxy-(3,3,3 trifluoropropyl)silan (TTFPS), d) Pentafluorophenyltriethoxysilan (PFPTS), e) Triethoxyoctylsilan (TEOS) und f) 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltriethoxysilan (PFDTS).

3.1.3 Organische Halbleiter

Zur Herstellung der Transistoren in Abschnitt 6.2 wurden Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT, *Sigma-Aldrich* M_n 54 000, 75 000) verwendet. Dies wurde mit einer Konzentration von 8 g/l aus Chlorbenzol mittels Rotationsbeschichtung auf dem Substrat abgeschieden und anschließend bei 100 °C für 5 min in inerter Stickstoffatmosphäre ausgeheizt. Für die Transistoren in Abschnitt 6.3 wurde XPRD01B06 (*BASF SE*) mit einer Konzentration von 0,75 %_{gew.} in einer Mischung aus Mesitylen, o-Xylol und Tetralin gelöst und mittels Tintenstrahldruck abgeschieden.

3.1.4 Lumineszenz-Abwärtskonversion

Zur Herstellung der lumineszenten Farbschichten wurde auf die kommerziell erhältlichen fluoreszenten Farbstoffe der LumogenF-Reihe (*BASF SE*) zurückgegriffen. Diese Farbstoffe sind meist Perylen oder Naphtalimid-Derivate. In dieser Arbeit wurden die Farbstoffe *LumogenF R300*, *LumogenF O240*, *LumogenF Y083* und *LumogenF V570* untersucht. Die molekularen Strukturen der Farbstoffe *LumogenF R300* sowie *LumogenF V570* sind in **Abbildung 3.2** dargestellt. Diese Farbstoffe besitzen eine hervorragende Lichtstabilität sowie starke

Farbgebung und hohe Lumineszenz. Zusätzlich wurden diese in der Literatur bereits ausgiebig charakterisiert und vielfach untersucht.^[61,172–174]

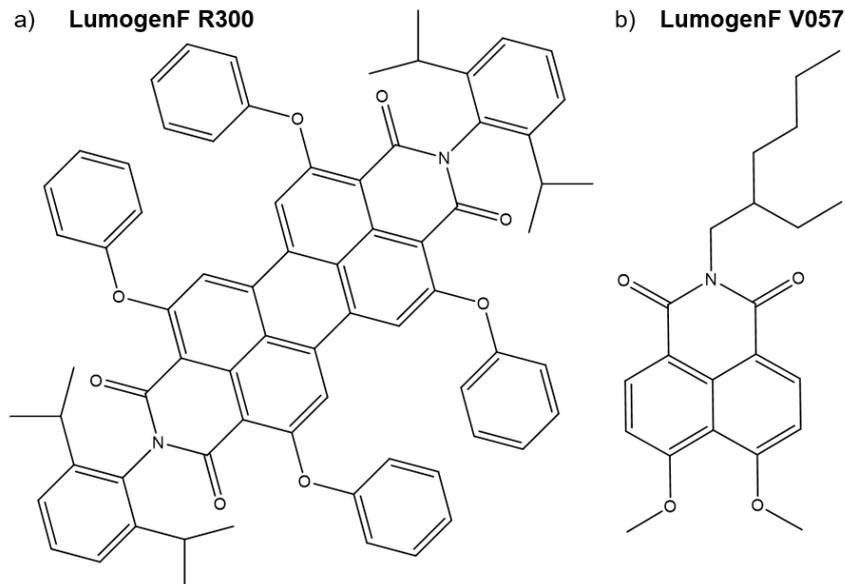


Abbildung 3.2: Chemische Struktur der fluoreszenten Farbstoffe: a) Der perylenbasierte Farbstoff *LumogenF R300* (BASF)^[175] und b) der naphthalimidbasierte Farbstoff *LumogenF V570* (BASF SE).^[176]

Diese Farbstoffe werden überwiegend in einem Host-Guest-System eingesetzt. Als Host-Polymer hat sich Polymethylmethacrylat (PMMA) in der Literatur als vorteilhaft erwiesen.^[172] Im Zuge dieser Arbeit wurde dementsprechend ebenfalls hoch transparentes PMMA unterschiedlicher Molekulargewichte als Wirtspolymer eingesetzt.

3.1.5 Tinten

Zur Herstellung der gedruckten elektrischen Bauteile und zur Untersuchung des Einflusses der Oberflächenenergie auf die Druckauflösung wurden kommerziell erhältliche Tinten verwendet. Dies hat den Vorteil, dass diese in gleichbleibender Qualität und in ausreichender Menge zur Verfügung stehen, um die Änderung der Oberflächenbeschaffenheit konsistent beurteilen zu können. Es wurde die nanopartikuläre Silber-Tinte *ANP-DGP 40LT 15C „Silverjet“* (*Sigma-Aldrich*) im Tintenstrahldruckverfahren sowie beim Rakeln eingesetzt. Weiterhin wurde die nanopartikuläre Gold-Tinte *DryCure Au-J-1010B (C-Inks)* verwendet. Die entsprechenden fluidphysikalischen Eigenschaften der Tinte sind im WeRe-Diagramm in **Abbildung 3.3** dargestellt.

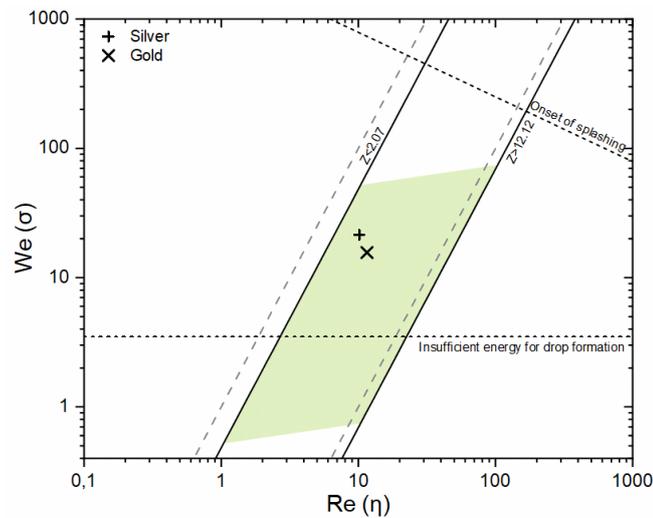


Abbildung 3.3: Auftragung der Reynolds (Re) und Weber (We)-Zahl der kommerziell erhältlichen nanopartikulären Silber- (+) und Gold-Tinte (X).

Zusätzlich wurden eigen entwickelte Tinten zur Herstellung der (opto-)elektronischen Bauteile verwendet. Diese sind in den entsprechenden Ergebniskapiteln (Kapitel 7) näher beschrieben.

3.2 Herstellungsmethoden

3.2.1 Tintenstrahldruck

Den Einfluss der Substratmodifikation auf die Substrat-Tinten-Interaktion wurde mittels Tintenstrahldruck untersucht. Die Grundlagen und Funktionsprinzipien können dem Abschnitt 2.1.1 entnommen werden. In dieser Arbeit wurden die Drucksysteme Dimatix DMP 2850 (FujiFilm) sowie PixDro LP50 (MeyerBurger) eingesetzt. Insbesondere letzteres zeichnet sich durch eine große Freiheit in der Wahl der Prozessparameter aus, bei dem beispielsweise die Druckauflösung, -geschwindigkeit oder -richtung frei gewählt werden. Unabhängig vom Drucksystem wurden Dimatix DMC 16110 Druckköpfe eingesetzt. Diese besitzen 16 individuell ansteuerbare Düsen mit einem Durchmesser von $21\ \mu\text{m}$ und einem nominellen Tropfenvolumen von 10 pl. Die entsprechenden Prozessparameter, wie Substrat- und Druckkopftemperatur und die verwendete Druck-Auflösung sind detailliert in den Ergebniskapiteln beschrieben.

Sofern nicht anders angegeben wurden die gedruckten Silber und Gold-Strukturen in Umgebungsatmosphäre auf einer Heizplatte bei $120\ \text{°C}$ für 10 min ausgeheizt.



Abbildung 3.4: Fotografien der in dieser Arbeit verwendeten Tintenstrahldrucksysteme: a) Dimatix DMP 2831 und b) PixDro LP50, sowie des verwendeten Druckkopfes DMC 16110 mit 10 pL Tropfenvolumen (c).^[177,178]

3.2.2 Rotationsbeschichtung

Ein Standardprozess zur Herstellung dünner Schichten ist die Rotationsbeschichtung (*engl. spincoating*). Hierbei werden die Substrate auf einer drehbaren Halterung platziert. Anschließend wird eine definierte Menge Flüssigkeit bzw. Tinte aufgebracht. Der Probenhalter wird in Rotation versetzt und erreicht typischerweise 500 – 5000 Umdrehungen pro Minute (*engl. revolutions per minute, rpm*). Über die Beschleunigung lassen sich die anliegenden Scherkräfte und damit die Verteilung der Flüssigkeit beeinflussen. Über Konzentration des gelösten Stoffs, Viskosität des Lösungsmittels und der Rotationsgeschwindigkeit lassen sich homogene und reproduzierbare Schichtdicken > 10 nm erreichen. Die Rotationsbeschichtung wird überwiegend im Labormaßstab eingesetzt, da dieser Prozess nur bedingt skalierbar und vor allem durch einen hohen Materialverlust gekennzeichnet ist.

3.2.3 Thermische und chemische Gasphasenabscheidung

Thermische Gasphasenabscheidung

Eine sowohl im Labor- als auch Industriemaßstab verwendbare Standardmethode zur Herstellung hochreiner und dünner Schichten ist die physikalische Gasphasenabscheidung (*engl. physical vapor deposition, PVD*). Hier werden im Hochvakuum ($p < 10^{-6}$ mbar) Metalle, Metalloxide aber auch organische Moleküle sublimiert und auf Substraten abgeschieden. Die Materialien werden in Quarztiegeln oder Wolfram-Behältern platziert und als Quellen bezeichnet. Durch eine elektrische Beheizung gehen die Materialien in die Gasphase über. Der so entstandene Dampf kondensiert auf den unbeheizten Substraten wodurch eine Schicht entsteht. Die Schicht lässt sich durch die Platzierung der Substrate auf einer Schattenmaske strukturieren, so dass sich beispielsweise Elektroden herstellen lassen. Die Qualität der hergestellten Schicht lässt sich über die Abscheidungsrate und den Druck beeinflussen, wobei

die Rate mithilfe einer Quarzwaage gemessen und über die angelegte elektrische Leistung gesteuert werden kann. Da nach dem Einbauen der Substrate das Vakuum erzeugt werden muss, ist dieser Prozess sehr zeitaufwendig und nicht für die großindustrielle Beschichtung in einem Rolle-zu-Rolle Prozess geeignet. Ein weiterer Nachteil ist, dass ein Großteil des Materials im Laufe des Prozesses an den Wänden der Kammer und nicht auf dem Substrat abgeschieden wird. Dies ist insbesondere bei der Verwendung von Edelmetallen wie Gold sehr kostenintensiv. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Aufdampfanlage handelt es sich um eine *MB-ProVap 3G* von *M.Braun*.

Chemische Gasphasenabscheidung

Für die dielektrische Schicht für Teile der hergestellten Transistoren wurde in dieser Arbeit Parlyene C verwendet (*Speciality Coating SystemsTM*) [siehe **Abbildung 3.5 I**]. Die Abscheidung dieser Schicht wurde mithilfe der chemischen Gasphasenabscheidung (*engl. chemical vapour deposition, CVD*) im Hochvakuum durchgeführt. Das Ausgangsmaterial bildet dabei das Monomer, das zunächst bei 200 °C verdampft wird, wodurch sich ein Dimer bildet. Dieses zerfällt bei 650 °C und polymerisiert auf dem Substrat zu einer geschlossenen Schicht (**Abbildung 3.5**).^[179] Die Schichtdicke wird in diesem Fall durch die in den Reaktor eingebrachte Menge des Monomers eingestellt. Vergleichbar mit der thermischen Gasphasenabscheidung ist auch dieser Prozess nur bedingt für einen Rolle-zu-Rolle Prozess in einer großtechnischen Anwendung anwendbar.

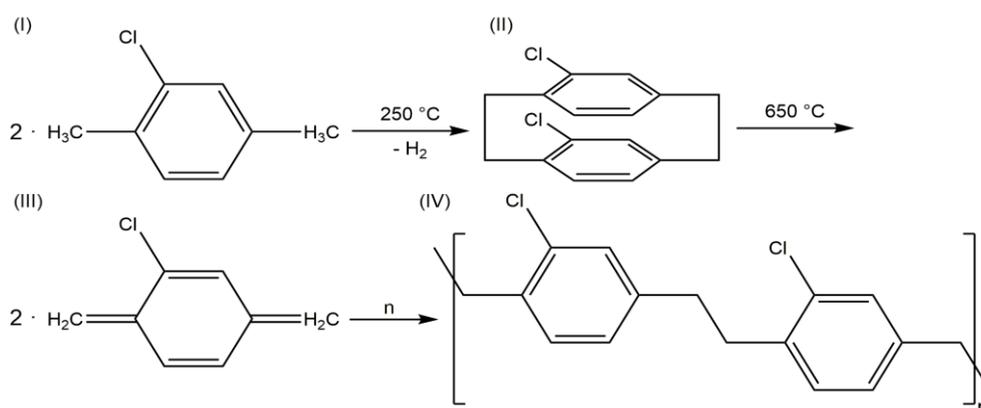


Abbildung 3.5: Strukturformel und Reaktionsmechanismus des Parylene C Monomers zur Herstellung dielektrischer Schichten: Die Monomere (I) reagieren unter Abspaltung von Wasserstoff zu Dimeren (II). Diese spalten sich auf (III) und polymerisieren auf der Substratoberfläche (IV).^[179]

3.2.4 Plasmastrukturierung

Zur Reinigung der Substrate sowie zur Strukturierung der Oberflächenenergie wurde für diese Arbeit Sauerstoff- bzw. Argon-Plasma verwendet. Dieses wurde bei einem Basisdruck von 0,3 mbar mit einem hochfrequenten Wechselfeld in einem *Diener Tetra 30* erzeugt. Zur Reinigung der Substrate und zur Erzeugung der Hydroxylgruppen vor der Herstellung der SAM auf den verschiedenen Substraten wurde ein Sauerstoffplasma verwendet, dem die Substrate für 5 min ausgesetzt sind. Bei der Strukturierung der Oberflächenenergie wurden die Substrate für variable Zeiten entweder Sauerstoff- oder Argon-Plasma ausgesetzt. Die Strukturierung erfolgte mit Hilfe konventioneller Schattenmasken.

3.3 Charakterisierung

3.3.1 Tropfenkonturanalyse

Die Tropfenkonturanalyse, oftmals auch als Kontaktwinkelmessung bezeichnet, wird hauptsächlich dafür verwendet Grenzflächenspannungen zu bestimmen. Dies kann zum einen die Grenzfläche eines Feststoffes mit der umgebenden Atmosphäre sein und zum anderen die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und umgebender Atmosphäre. Hierzu kommen verschiedene Verfahren der Kontaktwinkelbestimmung zum Einsatz. Bei Feststoffen werden zum Beispiel liegende Tropfen bestimmter Testflüssigkeiten verwendet, wohingegen bei der Bestimmung der Grenzflächenspannung von Flüssigkeiten hängende Tropfen verwendet werden. Weiterhin kann zwischen dynamischer und statischer Kontaktwinkelmessung unterschieden werden. Die Bestimmung der Kontaktwinkel im Zuge dieser Arbeit wurde, unabhängig von der Methode, mittels eines Tropfenkonturanalyse-Aufbaus *DSA 100 (Krüss)* durchgeführt (siehe **Abbildung 3.6**).



Abbildung 3.6: Darstellung des Tropfenkonturanalyse-Systems Krüss DSA 100. Entnommen von ^[180].

Generell werden bei der Kontaktwinkelmessung lediglich die Konturen einzelner, liegender oder hängender Tropfen ermittelt. Bei der Untersuchung liegender Tropfen kann durch eine zusätzliche Ermittlung der Substratoberfläche der entsprechende Kontaktwinkel errechnet werden, oder bei hängenden Tropfen durch Ermittlung der Kanülenöffnung die Tropfenkontur und damit das Tropfenvolumen bestimmt werden. In beiden Fällen werden die Tropfen zwischen einer Lichtquelle und einer hochauflösenden Kamera platziert. Bei der Analyse der liegenden Tropfen wurde die Kamera um 2° geschwenkt um die Triplepunkte besser darstellen zu können. Bei der Untersuchung hängender Tropfen wurde die Kamera horizontal, d.h. 0° Neigung, zu den Tropfen ausgerichtet um die Tropfenkontur nicht zu verzerren. Siehe hierzu **Abbildung 3.7**. Mittels Videoaufnahmen und der Hilfe einer Software lässt sich nun die Kontur des Tropfens bestimmen.

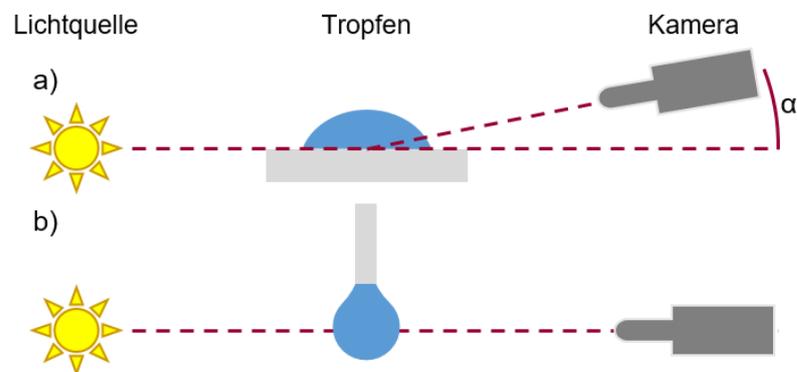


Abbildung 3.7: Positionen der Lichtquelle, des Tropfen und der Kamera bei der Bestimmung der Kontaktwinkel: a) Für liegende Tropfen mit geschwenkter Kamera um $\alpha = 2^\circ$ und b) für hängende Tropfen mit horizontal ausgerichteter Kamera.

Liegender Tropfen:

Bei der Untersuchung der Oberflächeneigenschaften eines Substrats bzw. SAM wurden die Testflüssigkeiten Wasser, Diiodmethan und Ethylenglycol verwendet. Hierzu wurden jeweils mindestens drei Tropfen einer Flüssigkeit mit einem nominellen Volumen von $0,75 \mu\text{l}$ auf dem Substrat abgesetzt und anschließend mit Hilfe der Software die entsprechenden statischen Kontaktwinkel mit dem Substrat bestimmt. Zur Untersuchung des dynamischen Benetzungsverhaltens der sogenannten Kontaktlinien-Fixierung (*engl. pinning*) wurden zusätzlich die dynamischen Kontaktwinkel ermittelt. Mit Hilfe dieser dynamischen Kontaktwinkel kann der Fortschrittwinkel (FW) und der Rückschrittwinkel (RW) bestimmt werden. Im ersten Fall wird das Volumen des Tropfens kontinuierlich erhöht und die Änderung des Kontaktwinkels ermittelt. Dies hat den Vorteil, dass immer an einer frisch benetzten Oberfläche gemessen und Verdunstungseffekte vernachlässigt werden können [**Abbildung**

3.8 a)]. Im zweiten Fall wird das Tropfenvolumen kontinuierlich verringert und bietet den Vorteil das Entnetzungsverhalten auf einer Oberfläche zu ermitteln [**Abbildung 3.8 b)**]. Diese Messmethode erlaubt zudem Rückschlüsse auf die Rauheit des Substrats. Diese ergibt sich aus dem Verhältnis zwischen Fortschritt- und Rückschrittwinkel entsprechend Gleichung (3.1).

$$P = \frac{FW}{RW} \quad (3.1)$$

Ändern sich sowohl der Fortschrittwinkel als auch der Rückschrittwinkel während der Messung nicht, so liegt eine ideal flache Oberfläche ohne *Pinning* vor. Bei einem idealen *Pinning* wären die Triple-Linien gepinnt und der Rückschrittwinkel würde sich mit kleinerem Tropfenvolumen 0° annähern. Dieser Zusammenhang ist schematisch in **Abbildung 3.8 b)** dargestellt. Im Zuge dieser Arbeit wurden zur Bestimmung der dynamischen Kontaktwinkel jeweils ein Tropfen ($0,75 \mu\text{l}$) der Testflüssigkeit auf dem Substrat abgesetzt, das Tropfenvolumen kontinuierlich auf $2,75 \mu\text{l}$ erhöht und anschließend mit derselben Rate auf $0,25 \mu\text{l}$ verringert. Durch entsprechende Auswertung der Videoaufnahmen wurden die maximalen und minimalen Kontaktwinkel bestimmt und diese zur Berechnung des *Pinnings* herangezogen.

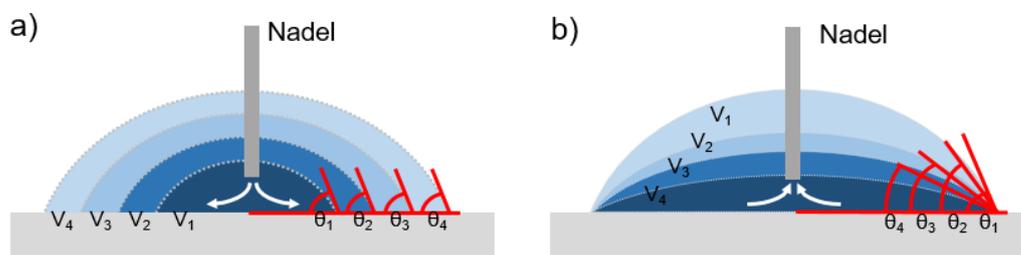


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der dynamischen Kontaktwinkel: a) Fortschrittwinkel bei kontinuierlicher Erhöhung des Tropfenvolumens ($V_1 \ll V_4$) ohne *Pinning* ($\theta_1 = \theta_4$) und b) Rückschrittwinkel bei kontinuierlicher Verringerung des Tropfenvolumens ($V_1 \gg V_4$) mit *Pinning* ($\theta_1 \gg \theta_4$).

Die Werte der Oberflächenspannungen, sowie deren polarer und dispersiver Anteil, für die verwendeten Testflüssigkeiten wurden der Software entnommen und basieren auf Werten aus der Literatur. Diese sind in der nachfolgenden **Tabelle 2** zusammengefasst.

Tabelle 2: Oberflächenspannung der Testflüssigkeiten

	Oberflächenspannung [mN/m]	Polarer Anteil [mN/m]	Dispersiver Anteil [mN/m]
Diiodmethan	50,8	50,8	0,0
Ethylenglycol	47,7	30,9	16,8
Wasser	72,8	21,8	51,0

Hängender Tropfen:

Für die Bestimmung der Oberflächenspannung einer Tinte bzw. Testflüssigkeit mittels hängendem Tropfen wurde das Kamerabild mit Hilfe der auch später verwendeten Spritzenkanüle kalibriert. Die Kanüle hatte einen nominellen Durchmesser von 2 mm. Das Volumen des hängenden Tropfens wird kontinuierlich erhöht, bis sich der Tropfen von der Kanüle ablöst. Das Tropfenvolumen und die Kontur wurden unmittelbar vor dem Abreisen des Tropfens mit Hilfe der Kamera bestimmt. Die Berechnung der Oberflächenspannung wurde durch die Software durchgeführt.

3.3.2 Optische Mikroskopie

Die hergestellten Schichten und Strukturen wurden mit einem optischen Mikroskop untersucht. Das verwendete Mikroskop *Eclipse 80i* (Nikon) ist mit einer 5,0-Megapixel Kamera im optischen Strahlengang ausgestattet, so dass Bilder aufgenommen werden können und mit einer Software (Nikon Basic Research) Abstandsmessungen durchgeführt oder Strukturgrößen bestimmt werden können. Zusätzlich lassen sich durch entsprechende Filter Fluoreszenzaufnahmen, Hell- oder Dunkelfeld Aufnahmen, sowie Differentialinterferenzkontrast-Darstellungen aufnehmen.

3.3.3 Profilometrie

Taktile Profilometrie

Aufgrund der in der gedruckten (organischen) Elektronik typischerweise geringen Schichtdicken im Bereich von zehn bis hundert Nanometer, werden Messmethoden mit entsprechenden Auflösungsgrenzen benötigt. Hierzu wird ein taktiles Profilometer verwendet werden, bei dem eine Diamantnadel mit einer vorgegebenen Kraft und Geschwindigkeit über die Probenoberfläche gerastert wird. Die Nadel befindet sich dabei in direktem Kontakt mit der Oberfläche. Die Auslenkung wird als Höhenprofil aufgenommen. Durch die Höhendifferenz an einer Kante oder einem Kratzer in der Schicht kann die absolute Schichtdicke bestimmt werden. Das in dieser Arbeit verwendete Profilometer *DEKTAK 150* (Bruker Veeco) besitzt eine Diamantnadel mit einem Spitzendurchmesser von 12,5 μm mit einer einstellbaren Kontakt-Kraft von 1 bis 15 mg. Die Auflösung in z-Richtung liegt dabei >10 nm.

Weißlicht-Interferometer

Gegenüber der taktilen und zweidimensionalen Profilometrie bietet die Weißlichtinterferometrie den Vorteil einer dreidimensionalen Profilometrie, basierend auf kontaktloser Lichtinterferometrie und konfokaler Mikroskopie. Das in dieser Arbeit verwendetet

Interferometer *Sensofar PLu neox* (Newport) verwendet unterschiedliche optische Pfadlängen zwischen einer als Referenz dienenden Fläche und der untersuchten Oberfläche, was zu einem räumlichen Interferenzmuster führt. Dieses Muster enthält Höheninformationen der Probe und kann durch abtasten in z-Richtung ermittelt werden. Zusätzlich kann ein konfokales Rasterverfahren genutzt werden in dem eine Blende in der konfokalen Ebene des Objektivs lediglich fokussiertes Licht passieren lässt. Auf diese Weise lassen sich sowohl zweidimensionale als auch dreidimensionale Bilder aufnehmen, in dem die Blende verschiedene Ebenen scannt. Mit dieser Technik können Strukturen mit einer lateralen Auflösung von etwa 5 μm und einer vertikalen Auflösung von 1 nm aufgelöst werden. Zusätzlich ermöglicht ein motorisierter Probenstisch die Untersuchung von großflächigen Schichten im mm und cm-Bereich.

3.3.4 Rasterkraftmikroskopie

Um die Topographie der Oberfläche im Detail zu untersuchen kann ein Rasterkraftmikroskop, (*engl. atomic/scanning force microscope, AFM*), verwendet werden. Hierbei wird eine (Metall-)spitze über die Oberfläche einer Probe gerastert. Die Topographie wird dabei über die Interaktion der Metallspitze mit der Probenoberfläche ermittelt. Die laterale Auflösung wird hauptsächlich durch die abgetastete Probenfläche und den Radius der Spitze selbst bestimmt. Lateral kann eine Auflösung von 1 nm und vertikal von <1 nm erreicht werden.^[181]

Im Zuge dieser Arbeit wurde ein *DualScope™ 95 (Micro Engineering A/S)* verwendet um die Oberflächentopographie zu ermitteln. Die Untersuchungen wurden in Umgebungsatmosphäre und in kontaktlosem Tapping-Modus durchgeführt. Dabei wurden AFM-Spitzen mit einem Spitzenradius von <10 nm verwendet. Der entsprechende schematische Aufbau ist in **Abbildung 3.9** dargestellt. Die Messnadel (*engl. cantilever*) rastert die zu untersuchende Proben in x- und y-Richtung parallel zur Oberfläche ab. Durch Interaktionen mit der Oberflächenstruktur erfährt die Messnadel eine Ablenkung die mit Hilfe eines Lasers sowie eines Photodetektors erfasst wird. Ein Rasterkraftmikroskop kann dabei in verschiedenen Modi betrieben werden. Es wird grundsätzlich zwischen i) Kontakt-, ii) Nicht-Kontakt und iii) Intermittierender-Modus unterschieden [siehe **Abbildung 3.9 b**]. Im ersten Fall stehen die Messnadel und die Probenoberfläche permanent in Kontakt, was zu hohen Belastungen der Oberfläche und der Messnadel führt. Beim Nicht-Kontakt-Modus wird die Messnadel extern zu einer Schwingung angeregt. Durch Interaktion mit der Probenoberfläche ändert sich die Schwingungsfrequenz, worüber auf die Topografie rückgeschlossen werden kann. Beim intermittierenden Modus (*engl. tapping mode*) wird die Messnadel extern bei einer Frequenz nahe der Resonanzfrequenz angeregt. Wie beim Nicht-Kontakt-Modus ändert sich durch eine Wechselwirkung mit der

Probenoberfläche die Amplitude und wird hierdurch meist abgedämpft. Die Steuerelektronik versucht die Amplitude konstant zu halten und regelt die Anregung entsprechend nach. Dieses Regelsignal wird dazu verwendet die Topografie zu ermitteln. Die Amplituden-Dämpfung ist dabei annähernd linear abhängig von der Entfernung der Messspitze zur Probenoberfläche, so dass die Topografie der Probenoberfläche präzise bestimmt werden kann.

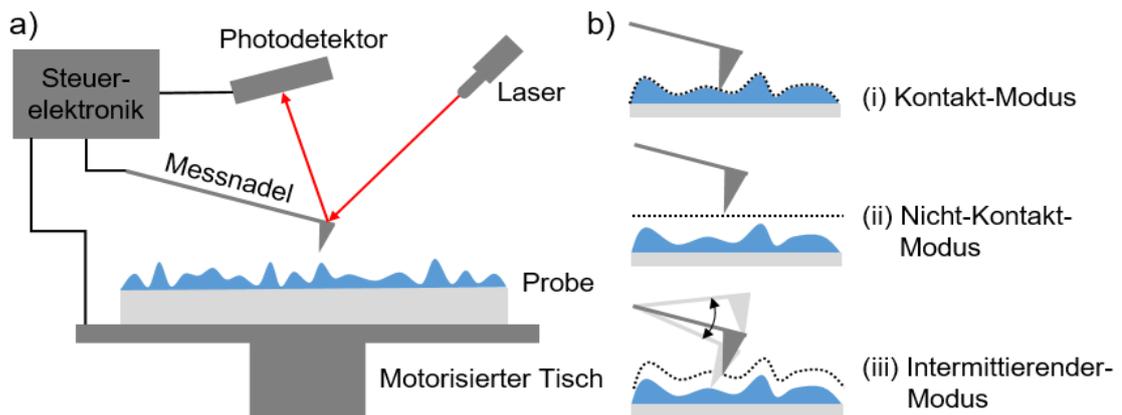


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips eines Rasterkraft-Mikroskops: a) Messaufbau mit motorisiertem Tisch und Steuerelektronik und b) Darstellung der verschiedenen Mess-Modi mit i) Kontakt-, ii) Nicht-Kontakt und iii) Intermittierender-Modus.

Das Regelsignal kann mithilfe einer Software graphisch dargestellt werden. Weiterhin kann auch über die Datenpunkte des Höhenprofils das quadratische Mittel (*engl. root-mean square, rms*) gebildet werden. Dieser Wert ist ein Maß für die Rauheit einer Oberfläche und entspricht der Abweichung des Höhenprofils. Hier gilt der folgende Zusammenhang mit n als Gesamtheit der Datenpunkte und z_i als Differenz des i -ten Datenpunkts vom Mittelwert der Höhe aller Datenpunkte. Zusätzlich stellt der Wert Z_0 den maximalen Wert des Höhenprofils dar.

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_i^2} \quad (3.2)$$

3.3.5 Rheometrie

Zur Bestimmung der dynamischen Viskosität werden die in dieser Arbeit entwickelten Tinten mit Hilfe zweier Rheometer untersucht. Dies ist zum einen ein Rotations-Rheometer (*HAAKE Mars*) und zum anderen ein Mikrofluidik-Rheometer (*Rheosense mVroc*). Der Aufbau und die individuellen Besonderheiten werden in den nachfolgenden Abschnitten detailliert beschrieben. Bei einem Rotations-Rheometer befindet sich die untersuchte Tinte in einem Spalt zwischen

zwei Körpern, wovon einer stationär ist und der andere in Rotation versetzt werden kann. Durch Messen der Drehzahl und des Drehmoments und bei bekannter Geometrie, kann die anliegende Schubspannung ermittelt werden, aus der die Viskosität entsprechend Gleichung (2.7) errechnet werden kann. Bei der Bestimmung der Viskosität mittels Rotations-Rheometer wurde im Zuge dieser Arbeit eine Kegel-Platte-Geometrie gewählt, bei der aufgrund der koaxialen Platte eine homogene Schergeschwindigkeitsverteilung gewährleistet wird. Der Aufbau ist schematisch in **Abbildung 3.10 a)** dargestellt. Da es sich bei diesem System um ein offenes System handelt, kann zum einen Lösemittel während der Messung verdampfen, wodurch sich die Tintenzusammensetzung ändert und sich die Viskosität erhöht und zum anderen bei hohen Scherraten Tinte an den Seiten austreten, wodurch die Messung ebenfalls verfälscht wird. Deshalb eignet sich diese Messmethode meist zur Bestimmung der Viskosität bei Scherraten bis 1000 1/s.

Bei einem Mikrofluidik-Rheometer handelt es sich hingegen um ein geschlossenes System mit einem Sensor-Chip auf dem sich ein Mikrofluidik-Kanal mit definierter Geometrie und entsprechenden Drucksensoren befindet. Der schematische Aufbau eines derartigen Sensorchips ist in **Abbildung 3.10 b)** dargestellt. Durch einen definierten Volumenstrom und dem gemessenen Druckabfall im Kanal lässt sich dann entsprechend des Hagen-Poiseuille-Gesetz (siehe Gleichung (3.3)) die dynamische Viskosität des untersuchten Fluids bestimmen.

$$\dot{V} = \frac{dV}{dt} = \frac{\pi \cdot r^4}{8 \cdot \eta} \cdot \frac{\Delta p}{l} \quad (3.3)$$

Hierbei entspricht \dot{V} dem Volumenstrom, r dem Innenradius und l der Länge des Kanals, η entspricht der dynamischen Viskosität und Δp der Druckdifferenz zwischen Anfang und Ende des Kanals. Der hier dargestellte Zusammenhang gilt für kreisförmige Kanalquerschnitte, kann aber auch durch entsprechende Annahmen auf rechteckige Kanäle übertragen werden.^[182,183] Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass sehr hohe Scherraten mit bis zu $1,3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ erreicht werden können. Da es sich zudem um ein geschlossenes System handelt, kann ein Verdampfen des Lösemittels ausgeschlossen werden. Dies ist insbesondere bei der Messung bei erhöhten Temperaturen ein entscheidender Vorteil gegenüber offenen Systemen, wie dem Rotations-Rheometer.

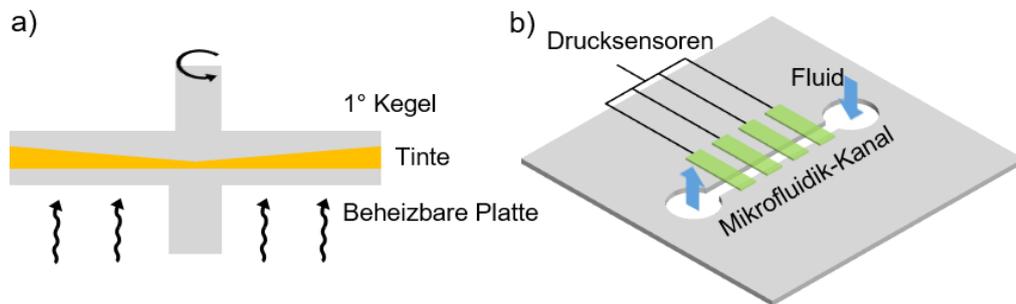


Abbildung 3.10: Bestimmung der Viskosität: Schematische Darstellung der a) Kegel-Platte-Geometrie des verwendeten Rotations-Rheometers und b) des Messensors für Mikrofluidik-Viskosimetrie.

3.3.6 Optische Spektroskopie

Zur Charakterisierung organischer Halbleiter und Materialien kann die optische Spektroskopie verwendet werden. Die optische Bandlücke dieser Materialien liegt meist zwischen 1 und 3,6 eV und damit im sichtbaren und ultravioletten Bereich. Werden dünne Schichten oder Lösungen der Materialien optisch angeregt so werden Photonen einer bestimmten Wellenlänge absorbiert. Wird diese Absorption wellenlängenspekttral aufgelöst, ergeben sich hieraus Informationen über die optische Bandlücke, elektronische Struktur und Morphologie. Im Zuge dieser Arbeit wurde ein *Avantes UV-Vis* Absorptionsspektrometer mit einer Deuterium-Halogen-Lampe (*AvaLight-DH-S-BAL*) und einem Spektrometer (*AvaSpex-ULS3648*) verwendet. Die Absorption der Schichten wurde in Transmission und außerhalb einer Ulbricht-Kugel gemessen, d.h. die Probe wurde zwischen Glasfasern positioniert und gestreutes Licht wurde nicht detektiert. Es konnte ein Spektralbereich von 200 bis 1100 nm gemessen werden.

Weiterhin wurden Fluoreszenzspektren in einem speziell angefertigten optischen System gemessen, das über eine Ulbrichtkugel (*Labsphere*) mit einem Durchmesser von 15 cm verfügt. Der Aufbau beinhaltet einen 532 nm Diodenlaser (*Thorlabs DJ532-40*), der in einer temperaturstabilisierten Halterung (*Thorlabs TCLDM9*) montiert ist, und die Proben entsprechend anregt. Der Laser wird über einen Laserdiodencontroller (*Thorlabs ITC4001*) angesteuert. Zur Einstellung der Laserleistung wurde ein computergesteuerter, drehbarer Neutraldichtfilter (*ThorlabsNDC-100C-2*) verwendet. Die absoluten Photolumineszenzquantenausbeute (engl. *photoluminescent quantum yield*, PLQY)-Werte wurden nach dem in der Literatur angegebenen 3M-Verfahren berechnet.^[184,185] Eine 1-mm-Faser (*Thorlabs FP1000URT*) wurde verwendet, um die Emission in der Ulbricht-Kugel aufzufangen und anschließend in ein CCD-Spektrometer (*Avantes AvaSpec-ULS2048X64TEC*) zu übertragen. Die ermittelten Rohspektren wurden mit dem Wert der Integrationszeit korrigiert, wobei die

Linearität des Signals gegenüber der CCD-Integrationszeit experimentell bestätigt wurde. Mit einer Kalibrierlampe (*Ocean Optics HL-3plus-INT-CAL*) wurde die spektrale Empfindlichkeit des gesamten Detektionssystems kalibriert und dieser Korrekturfaktor dann auf die Leistungsspektren angewendet. Zur Korrektur eines in der Ulbricht-Kugel stark ausgeprägten Reabsorptionseffektes wurde das Emissionsspektrum der Proben auch außerhalb der Ulbricht-Kugel mit einer *Barefiber* und dem gleichen Spektrometer gemessen. Mit diesen Spektren wurde der Korrekturfaktor auf die geschätzten *PLQY*-Werte in der Ulbricht-Kugel nach Würth *et al.* bestimmt.^[186]

Außerdem wurden die Farbwahrnehmung einzelner gedruckten Schichten unter AM1.5G simuliertem Sonnenlicht mit einem Farbmessgerät (*KonicaMinolta Chroma Meter CS-200*) gemessen.

3.3.7 Elektrische Charakterisierung

Organische Feldeffekt-Transistoren

Die elektrische Charakterisierung der in Kapitel 6.2 hergestellten OFETs wurden mit einem *Agilent 4156C Semiconductor Parameter Analyzer* durchgeführt. Die Strom-Spannungskennlinien wurden unmittelbar nach der Herstellung der Transistoren an Luft aufgenommen. Für die Bestimmung der Ausgangskennlinien wurde die Drain-Spannung (V_D) von 0 bis -100 V variiert und die Gate-Spannungen V_G von 0 bis -80 V in 10 V Schritten geändert. Die Transferkennlinien wurden bei einer konstanten Drain-Spannung von -60 V aufgenommen, wobei V_G in 1 V Schritten von 20 auf -100 V abgetastet wurde. Die Sättigungsmobilität μ_{sat} und die Schwellenspannung V_{th} wurden direkt aus der Transferkennlinie abgeleitet. Der Kontaktwiderstand R_C sowie der Kanalwiderstand R_{Ch} wurde mittels Transmissionslinie-Methode aus den Ausgangskennlinien bestimmt. R_C ergibt sich hierbei aus dem y-Achsenabschnitt der linearen Anpassung von des Gesamtwiderstands $R_{tot} \cdot W$ aufgetragen gegenüber der Kanallänge $L \cdot R_{Ch}$ ergibt sich aus der Steigung dieser linearen Anpassung. Weiterhin entspricht der x-Abschnitt der linearen Anpassung der Transferlänge.*

Von den Transistoren, die im Verlauf von Kapitel 6.3 hergestellt wurden, wurde für die Bestimmung der Ausgangskennlinien die Drain-Spannung von 5 bis -30 V variiert und Gate-Spannungen von 5 bis -30 V in 7 V Schritten geändert. Für die Bestimmung der Transferkennlinien wurde die Gate-Spannung von 30 bis -30 V variiert wobei V_D bei -5 und -30 V konstant

* Die Transistoren wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Martin Held (LTI) ausgewertet.

gehalten wurde. Die Auswertung und Bestimmung der Bauteilparameter erfolgte automatisiert durch eine Software.*

Vier-Punkt-Methode

Der Flächenwiderstand elektrisch leitfähiger Bauteile wurde in dieser Arbeit auf Basis der Vier-Punkt-Methode ermittelt. Hierbei werden vier linear angeordnete Messspitzen auf die Oberfläche des Substrats gebracht. Fließt über die beiden äußeren Elektroden ein bekannter Strom, kann an den beiden inneren Elektroden eine Spannung gemessen werden. Bei diesem Verfahren spielt der Übergangswiderstand zwischen Elektrode und Substrat nahezu keine Rolle. Ist die Schichtdicke deutlich kleiner und die Gesamtfläche deutlich größer als der Abstand der Messspitzen zueinander so ergibt sich für Messspitzen mit gleichem Abstand der Flächenwiderstand R_{\square} entsprechend Gleichung (3.4):

$$R_{\square} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I} = 4,532 \frac{U}{I} \quad (3.4)$$

Der Messaufbau ist schematisch in **Abbildung 3.11** dargestellt.

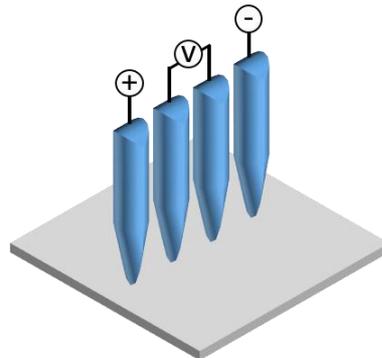


Abbildung 3.11: Schematischer Messaufbau der Vier-Punkt-Methode.

Solarzellen

Die Solarzellen wurden unter Umgebungsbedingungen charakterisiert. Die Stromdichte-Spannungs-(IV) Messungen wurden mit einem Sourcemeter (*Keithley 2601B*) durchgeführt. Der Solarsimulator (gefilterte 1000 W Xenon Lampe) wurde auf 100 mW cm^{-2} unter 1,5-fachen globalen (AM 1,5G) Luftmassen-Solarbedingungen kalibriert.

* Die Transistoren wurden in Zusammenarbeit mit Sebastian Rath (BASF SE) charakterisiert.

4 Siloxan basierte, substratunabhängige Modifikation der Oberflächenenergie

Im folgenden Kapitel wird die gezielte Änderung der Oberflächenenergie eines Substrats und deren Einfluss auf die Benetzung einer Flüssigkeit untersucht. Nach einer kurzen Einleitung und der Formulierung der Zielsetzung in Abschnitt 4.1 wird im Abschnitt 4.2 die Änderung der Oberflächenenergie mittels selbst-organisierender Monolagen bestehend aus Siloxan-Verbindungen mit verschiedenen Seitengruppen untersucht. Durch die Mischung von Siloxanen wird in Abschnitt 4.3 untersucht, ob sich Oberflächenenergien frei gestalten lassen. In Abschnitt 4.4 wird die Anpassung der Oberflächenenergie verschiedener Substrate untersucht. Der Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Strukturgröße wird in Abschnitt 4.5 untersucht. Das Kapitel schließt mit einer Zusammenfassung der Ergebnisse in Abschnitt 4.6. Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden 2018 in ähnlicher Form in Langmuir veröffentlicht.^[187]

4.1 Einleitung

Die Interaktion zwischen Substrat und Tinte spielt eine zentrale Rolle in der gedruckten Elektronik. Die Kombination aus Oberflächenspannung der Tinte und Oberflächenenergie des Substrats nimmt maßgeblich Einfluss auf die Ausbreitung und Fluss der Tinte auf dem Substrat und damit auch auf die minimal mögliche Strukturgröße.^[24,26,27,72,188] Ein kontrollier- und einstellbares Benetzungsverhalten einer Tinte auf einem Substrat ist daher wünschenswert um die Bauteilgröße und Funktionalität der gedruckten Struktur zu beeinflussen. Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Eigenschaften verschiedener Substrate, wie Kunststoff, Glas oder Metall, müssen Tinte und Substrat meist aufwendig aufeinander abgestimmt werden, was die Übertragung von Ergebnissen auf andere Materialsysteme nahezu unmöglich macht und so den Druckprozess verkompliziert.

Neben dem bekannten Beispiel des Lotus-Effektes, bei dem eine Mikrostruktur zu superhydrophoben Oberflächen führt^[41,42], wurden in der Vergangenheit auch Plasma-Behandlungen^[36,37] oder die Erzeugung von selbst-organisierten Monolagen^[38–40] dazu verwendet die Benetzungseigenschaften von Substraten gezielt zu beeinflussen oder aneinander anzupassen. Diese Modifikationen sind aber nur bedingt übertragbar, da

beispielsweise die Herstellung einer Mikrostruktur auf Glassubstraten komplex ist oder die Schichtbildung in Dünnschichtbauteilen negativ beeinflussen kann.

Im Zuge dieses Kapitels wird daher die Verwendung einer Siloxan basierten, selbstorganisierenden Monolage zur Kontrolle der Oberflächenenergie untersucht. Die große Auswahl an verfügbaren Siloxanen bietet die Möglichkeit die Oberflächenenergie eines Substrats auf definierte Werte einzustellen und die von verschiedenen Substraten aneinander anzugleichen.^[189] Durch das Mischen zweier unterschiedlicher Siloxane soll zusätzlich eine frei einstellbare Oberflächenenergie erhalten werden. Durch ein neu entwickeltes Verfahren wurden die Siloxan-Monolagen aus einer Lösung abgeschieden, was eine schnelle und kosteneffiziente Herstellungsweise ermöglicht. In einem weiteren Schritt wird der Einfluss der Oberflächenenergie auf die Größe tintenstrahlgedruckter Teststrukturen untersucht, so dass durch eine Optimierung der Oberflächenenergie eine Maximierung der Druckauflösung erreicht werden kann. Die Abscheidung von Siloxanen erfolgt mit dem Ziel die Oberflächenenergie eines beliebigen Substrats so anzupassen, dass der Druckprozess von den chemischen Eigenschaften des Substrats entkoppelt und damit der Gesamtprozess vereinfacht wird. Kern dieses Kapitels ist daher, die Funktionalisierung des Substrats zur Kontrolle der Benetzungseigenschaften.

4.2 Anpassung der Oberflächenenergie

Zur Änderung der Oberflächenenergie von Glassubstraten wurden die in Abschnitt 3.1.2 vorgestellten Siloxane verwendet. Diese wurden aus einer Ethanol-Lösung durch Rotationsbeschichtung auf Glas abgeschieden. Als reproduzierbar und verlässlich erwies sich die Verwendung einer 5 %_{vol.} Siloxan-Lösung in Ethanol mit einer thermischen Nachbehandlung bei 95 °C. Die Oberflächenenergie der so hergestellten SAMs wurde mittels Messung der Kontaktwinkel verschiedener Testflüssigkeiten untersucht, wobei zur Berechnung der Oberflächenenergie das OWRK-Model herangezogen wurde (vgl. Abschnitt 2.2.1.1). Die Ergebnisse der statischen Kontaktwinkel-Messung von silanisierendem Borofloat-Glas mit den drei Testflüssigkeiten Wasser, Diiodmethan und Ethylenglycol sind in **Tabelle 3** dargestellt. Hierbei ist ersichtlich, dass die verschiedenen Siloxan-Monolagen abhängig von der Seitengruppe einen erheblichen Einfluss auf die Kontaktwinkel der verwendeten Testflüssigkeiten nehmen. So ändert sich der Kontaktwinkel von Wasser von $60,3^\circ \pm 2,1^\circ$ auf einer APTES Monolage auf bis $104,2^\circ \pm 4,0^\circ$ auf einem mit PFDTs behandelten Substrat. Die Kontaktwinkel der anderen Testflüssigkeiten ändern sich ebenfalls.

Tabelle 3: Statische Kontaktwinkel der Testflüssigkeiten auf verschiedenen Siloxan-Monolagen auf Glas

Substrat	Kontaktwinkel		
	Wasser [°]	Diiodmethan [°]	Ethylenglycol [°]
Glas	63,4 ± 2,1	46,3 ± 2,0	45,3 ± 1,6
APTES	60,3 ± 2,1	38,3 ± 2,2	41,6 ± 2,2
TEPS	63,1 ± 1,6	47,0 ± 0,5	44,9 ± 0,4
PFPTS	72,7 ± 1,4	61,1 ± 1,2	56,7 ± 1,4
TTFPS	87,2 ± 4,3	72,1 ± 0,5	71,5 ± 1,5
TEOS	84,3 ± 3,4	74,5 ± 2,7	74,1 ± 2,3
PFDTs	104,2 ± 4,0	93,3 ± 1,8	90,2 ± 4,3

Die Kontaktwinkelaufnahmen von Wasser sind in **Abbildung 4.1** dargestellt. Die ermittelten Werte sind vergleichbar mit Werten aus der Literatur, die für die gleichen Siloxane erhalten wurden. Dies spricht dafür, dass das hier vorgestellte Verfahren zu einer, makroskopisch betrachtet, vollständig ausgebildeten Monolage führt. Das heißt alle etwaigen Inhomogenitäten sind deutlich kleiner als der Durchmesser der Tropfen der Testflüssigkeiten. Jedoch kann über eine mikroskopische Ordnung durch die alleinige Messung des Kontaktwinkels keine Aussage getroffen werden.

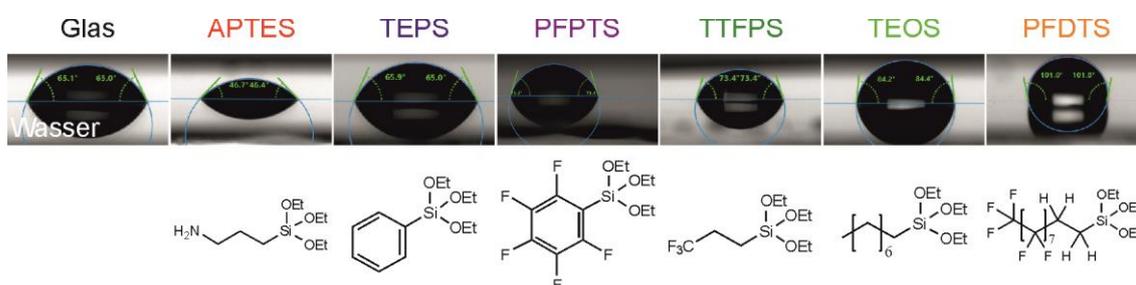


Abbildung 4.1: Darstellung der Kontaktwinkel von Wasser auf unbehandeltem Glas und silanisierem Glas. Zusätzlich sind die chemischen Strukturformeln der verwendeten Siloxan-Monomere dargestellt. Adaptiert mit Erlaubnis aus *Langmuir* 2018, 34, 21, 5964–5970. ©2018 American Chemical Society.

Entsprechend der Änderung der Kontaktwinkel, lässt sich auch eine Änderung des Benetzungsverhaltens der Substrate ableiten. Wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben ändert sich das Benetzungsverhalten für mit PFDTs behandelte Substrate von partieller Benetzung zu partieller Entnetzung, was Rückschlüsse auf die Oberflächenenergie zu lässt. So deuten die hohen Kontaktwinkel, wie beispielsweise bei einer PFDTs Monolage, auf eine geringe Oberflächenenergie hin. Basierend auf den in **Tabelle 3** dargestellten Kontaktwinkeln wurden mit Hilfe des OWRK-Modells die entsprechenden Oberflächenenergien berechnet. Diese sind mit den entsprechenden dispersiven und polaren Beiträgen nachfolgend in **Tabelle 4** dargestellt.

Tabelle 4: Oberflächenenergie ermittelt entsprechend des OWRK-Modells

	Oberflächenenergie [mN/m]	Polarer Anteil [mN/m]	Dispersiver Anteil [mN/m]
Glass	43.3 ± 0.6	12.0 ± 0.2	31.3 ± 0.3
APTES	46.6 ± 0.7	12.4 ± 0.3	34.2 ± 0.4
TEPS	39.3 ± 0.2	5.9 ± 0.1	33.4 ± 0.1
PFPTS	34.6 ± 0.3	10.1 ± 0.1	24.5 ± 0.2
TTFPS	24.8 ± 0.2	5.3 ± 0.1	19.5 ± 0.1
TEOS	23.5 ± 0.7	6.4 ± 0.3	17.1 ± 0.4
PFDTs	13.4 ± 0.4	2.7 ± 0.2	10.6 ± 0.2

Deutlich zu erkennen ist, dass die Oberflächenenergie von unbehandeltem Glas mit 43 mN/m auf 47 mN/m bei einer Behandlung mit APTES ansteigt und auf 13 mN/m bei einer Behandlung mit PFDTs sinkt. An dieser Stelle sei angemerkt, dass das weit verbreitete Teflon eine Oberflächenenergie von etwa 18 mN/m besitzt.^[105,190] Diese deutlichen Änderungen spiegeln eine große Bandbreite der Anpassbarkeit der Oberflächenenergie wider. Weiterhin wird deutlich, dass die Änderung der Oberflächenenergie und damit des Kontaktwinkels stark von der chemischen Struktur der Siloxan-Seitenketten abhängig ist.^[189] So neigen polare Seitenketten, wie z.B. Aminoalkylgruppen (bei bspw. APTES) dazu, kleinere Kontaktwinkel für polare Flüssigkeiten zu verursachen, während fluorierte Seitenketten zu größeren Kontaktwinkeln für polare Flüssigkeiten führen, die dann zusätzlich ein Entnetzungsverhalten zeigen.^[120,189]

Durch die Wahl eines bestimmten Siloxans lassen sich nun Glassubstrate mit hydrophilem oder hydrophoben Eigenschaften herstellen. Entsprechend des verwendeten OWRK-Modells erhöht sich der Kontaktwinkel polarer Flüssigkeiten bei der Abnahme des polaren Anteils der Oberflächenenergie des Substrats deutlich, wodurch sich für die verschiedenen Oberflächen das Benetzungsverhalten von Tinten abschätzen lässt.^[27] Das Benetzungsverhalten lässt sich weiterhin durch die Berechnung sogenannter Benetzungseinhüllenden (*engl. wetting envelope*) graphisch darstellen. Die Berechnung erfolgt wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben. Die ermittelten Benetzungseinhüllenden für die verschiedenen Siloxane sowie Glassubstrate sind in **Abbildung 4.2** dargestellt. Die graphische Darstellung der Oberflächenenergie durch die Benetzungseinhüllenden verdeutlicht die deutliche Änderung der Oberflächenenergie durch die entsprechende Silanisierung. Der zusätzliche Auftrag der Oberflächenspannungen einiger typischer Lösemittel zeigt zudem, dass für die meisten niederenergetischen Siloxane ein partiell entnetzendes Verhalten erwartet werden kann. Das heißt die Bildung eines definierten Kontaktwinkels, da sich die Lösemittel außerhalb der entsprechenden Benetzungseinhüllenden befinden. Gleichzeitig wird auch deutlich, dass das verwendete Sauerstoffplasma zur Aktivierung der Oberfläche, die Oberflächenenergie auf >70 mN/m erhöht. Durch Spülen der so aktivierten

Glasoberfläche mit reinem Ethanol verringert sich die Oberflächenenergie auf 62 mN/m, das heißt die Größe der Benetzungseinhüllenden sinkt. Basierend auf diesen Ergebnissen kann geschlussfolgert werden, dass die Änderung der Oberflächenenergie nach der Rotationsbeschichtung mit Siloxan-Lösung auf eine erfolgreiche Silanisierung der Oberfläche und SAM-Bildung zurückzuführen ist.

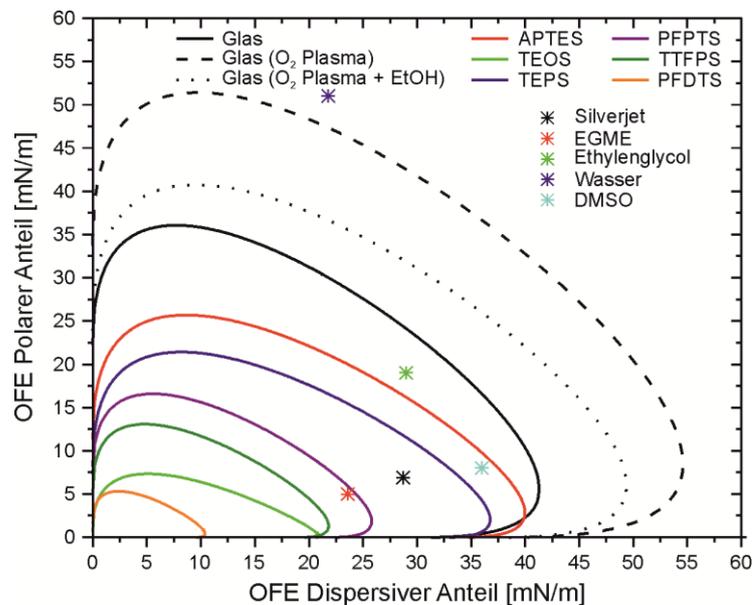


Abbildung 4.2: Darstellung der Benetzungseinhüllenden: Von Glas (schwarz), O₂-Plasma behandeltem Glas vor (gestrichelt) und nach spülen mit Ethanol (gepunktet) sowie nach erfolgter Silanisierung (Die Farben entsprechen denen, der anderen Abbildungen). Zusätzlich sind zum Vergleich die Oberflächenspannungen einiger im funktionellen Druck verwendeter Lösemittel und der in dieser Arbeit verwendeten Silber-Tinte (schwarzer Stern) dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Standardabweichung verzichtet. Adaptiert mit Erlaubnis aus *Langmuir* 2018, 34, 21, 5964–5970. ©2018 American Chemical Society.

Zusätzlich zur Bestimmung der statischen Kontaktwinkel wurden ebenfalls die dynamischen Kontaktwinkel der Testflüssigkeiten untersucht. Hierdurch kann das *Pinning* von Tinten abgeschätzt werden. Ein erhöhtes *Pinning* kann dabei ein Indiz für eine topographische Änderung der Oberfläche durch die Silanisierung sein. Letzteres wurde mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht. Beides dient dazu abzuschätzen, ob die verschiedenen Seitenketten unterschiedlich stark mit den Testflüssigkeiten wechselwirken und ob die Silanisierung zu einer inhomogenen Monolage führt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in den nachfolgenden Abschnitten dargestellt.

4.2.1 Dynamische Kontaktwinkel

Die dynamischen Kontaktwinkel wurden, wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben, an liegenden Tropfen untersucht. Das Tropfenvolumen der Testflüssigkeiten wurde dabei kontinuierlich erhöht und anschließend wieder verringert. Hierdurch ergeben sich der Fortschrittswinkel (FW) und bei Verringerung des Volumens der sogenannte Rückschreitwinkel (RW). Da die absoluten Werte der einzelnen Kontaktwinkel von der Oberflächenenergie abhängen, wurde zur besseren Vergleichbarkeit das Verhältnis zwischen Fortschrittswinkel und Rückschreitwinkel ermittelt und dargestellt. Hierbei entspricht ein Wert von 1 einer Oberfläche ohne Kontaktwinkel-Hysterese, d.h. ohne *Pinning*. Je größer dieser Wert wird, desto stärker ist die Kontaktwinkelhysterese und damit auch das *Pinning* des Tropfens. Die ermittelten Ergebnisse sind in der nachfolgenden **Tabelle 5** dargestellt.

Tabelle 5: Dynamische Kontaktwinkel der Testflüssigkeiten auf verschiedenen Substraten

	Wasser			Diiodmethan			Ethylenglycol		
	FW [°]	RW [°]	$\frac{FW}{RW}$	FW [°]	RW [°]	$\frac{FW}{RW}$	FW [°]	RW [°]	$\frac{FW}{RW}$
Glas	72,7	34,1	2,1	44,4	37,5	1,2	45,7	22,5	2,0
APTES	41,5	8,4	4,9	39,0	22,4	1,7	40,9	22,5	1,8
TEPS	73,5	48,6	1,5	63,5	59,0	1,1	72,4	55,7	1,3
TEOS	91,3	62,0	1,5	50,9	45,9	1,1	55,5	32,2	1,7
PFPTS	99,0	73,9	1,3	99,3	85,3	1,2	94,4	73,7	1,3
TTFTS	91,4	67,0	1,4	73,6	64,2	1,1	70,8	43,5	1,6
PFDTs	78,7	53,4	1,5	58,7	44,9	1,3	48,7	28,0	1,7

Für die unterschiedlichen Testflüssigkeiten ergeben sich auf den unterschiedlichen Oberflächen z.T. deutliche Unterschiede in der Kontaktwinkelhysterese. Es zeigt sich, dass die polaren Testflüssigkeiten meist eine etwas stärker ausgeprägte Hysterese zeigen als Diiodmethan. Jedoch ist kein eindeutiger Trend zu erkennen. Die Hysterese ist weder bei längeren Seitenketten stärker ausgeprägt, noch zeigt sich ein Trend zu geringer Hysterese bei fluorinierten Seitenketten. Bis auf APTES zeigen alle silanisierten Gläser eine geringe Hysterese im Vergleich zum unbehandelten Glas. Durch die Plasma-Behandlung können etwaige Adsorbate oder Unreinheiten auf der Glasoberfläche entfernt werden was zu einer homogeneren Oberfläche führt. Jedoch muss hier auch angemerkt werden, dass die Tropfen einen Durchmesser von ≈ 1 mm besitzen wodurch lediglich makroskopische Einflüsse untersucht

werden können. Um eine mikroskopische Inhomogenität in der Größenordnung von wenigen Nanometern zu evaluieren wurden rasterkraftmikroskopische Untersuchungen durchgeführt.

4.2.2 Rasterkraftmikroskopie

Die Glassubstrate wurden vor und nach erfolgreicher Silanisierung mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie charakterisiert. Zusätzlich wurde ein Glassubstrat direkt nach der Aktivierung mit Sauerstoffplasma (O_2 Plasma) untersucht. Diese Untersuchung erlaubt Rückschlüsse darüber, ob sich ein homogener Film bildet und ob dieser zu einer erhöhten Rauheit der Glasoberfläche führt. Die entsprechenden AFM Aufnahmen sind in **Abbildung 4.3** dargestellt.*

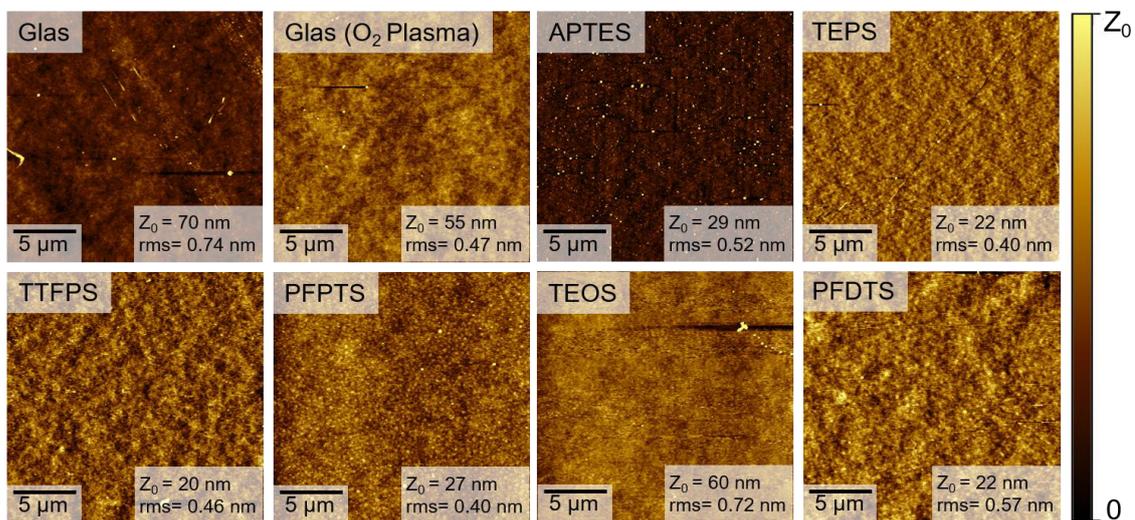


Abbildung 4.3: Exemplarische AFM Aufnahmen von Glasoberflächen: Vor und nach erfolgter Silanisierung mit einer Fläche von $20 \times 20 \mu m^2$. Zusätzlich sind die ermittelten Werte für die Rauheit (rms) und Z_0 dargestellt. Nachgedruckt mit Erlaubnis aus *Langmuir* 2018, 34, 21, 5964–5970. ©2018 American Chemical Society.

Zunächst wird deutlich, dass alle Substrate jeweils eine rms Rauheit von unter 1 nm aufweisen. Das unbehandelte Glassubstrat besitzt im Vergleich die höchste Rauheit mit $rms = 0,74$ nm und zeigt diverse kleinere Anlagerungen auf der Oberfläche. Diese Adsorbate konnten durch die Exposition mit Sauerstoffplasma entfernt werden. Hierdurch verringerte sich sowohl Z_0 auf 55 nm als auch der rms-Wert auf 0,47 nm. Weiterhin ist ersichtlich, dass sich die Rauheit des Substrats durch Abscheiden der Siloxane und der damit verbundenen SAM-Bildung in einer ähnlichen Größenordnung ändert. Vielmehr verbleiben die Werte für Z_0 sowie für rms immer

* Die rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen entstanden in Zusammenarbeit mit Dr. Marta Ruscello (IHF TU Braunschweig)

unterhalb derer, die für unbehandeltes Glas ermittelt wurden. Bis auf die TEOS-Schicht bewegt sich Z_0 für die übrigen Substrate unterhalb 30 nm und für rms unterhalb 0,57 nm. Diese Ergebnisse, zusammen mit den Ergebnissen der dynamischen Kontaktwinkelmessung, erlauben daher den Rückschluss, dass die Silanisierung keinen Einfluss auf die Rauheit nimmt und sich homogene und geschlossene Filme bilden. Es wird deutlich, dass die Silanisierung mit unterschiedlichen Siloxanen die Oberflächentopographie des Substrats nicht beeinflusst und damit eine Änderung der Benetzung lediglich auf die Änderung der Oberflächenenergie zurückzuführen ist.^[191] Zusätzlich lässt sich sagen, dass die Bestimmung der Oberflächenenergie mittels Kontaktwinkelmessung zumindest im Rahmen des angewendeten OWRK-Modells, valide Ergebnisse liefert und angewendet werden kann, da die Bildung des Kontaktwinkels nicht durch eine, die Oberflächenenergie überlagernde Rauheit, beeinflusst wird.

4.3 Design der Oberflächenenergie

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, dass durch die Herstellung einer Siloxan-Monolage die Oberflächenenergie gezielt geändert werden kann, wobei der resultierende Wert abhängig von der Seitengruppe des Siloxans ist. Mit dem so entwickelten Ansatz ist es jedoch nur möglich diskrete Änderungen der Oberflächenenergie, basierend auf der Seitenkette des verwendeten Siloxans, zu erhalten. Im Folgenden wird deshalb untersucht in wie weit sich durch Mischen zweier unterschiedlicher Siloxane die Oberflächenenergie beliebig einstellen lässt. Dieser Ansatz wurde in ähnlicher Weise durch Bulliard *et al.* dazu verwendet, die Austrittsarbeit von Elektroden für Solarzellen einzustellen.^[50] Um einen möglichst großen Bereich der Oberflächenenergie abzudecken, wurden jeweils zwei deutlich unterschiedliche Siloxan-Monomere verwendet um binäre Mischungen herzustellen. Hierbei handelt es sich um die zwei niederenergetischen Siloxane PFDTs (13,4 mN/m) und TEOS (23,5 mN/m) sowie um die zwei höherenergetischen Siloxane TEPS (39,3 mN/m) und APTES (46,6 mN/m). Mischungen aus TEPS und TEOS und Mischungen aus APTES und PFDTs wurden hergestellt und abgeschieden. Diese Mischungen wurden ausgewählt, da bei den homogenen SAMs nicht nur die gesamten Oberflächenenergien sehr unterschiedlich sind, sondern auch die individuellen polaren und dispersiven Beiträge zur Gesamtoberflächenenergie Unterschiede aufweisen.

Die Oberflächenenergie dieser binären Monolagen wurde über die Kontaktwinkel der Testflüssigkeiten errechnet. Die entsprechenden dispersiven und polaren Anteile der Oberflächenenergie der Siloxan-Mischungen sind in **Abbildung 4.4** dargestellt. Für die Darstellung wurde der Anteil der Siloxane in molaren Verhältnissen angegeben. In beiden Fällen

ist ein direkt proportionales Verhalten der Oberflächenenergie in Abhängigkeit zum Mischungsverhältnis erkennbar, so dass mit steigendem Anteil des höherenergetischen Siloxans auch die Oberflächenenergie ansteigt.

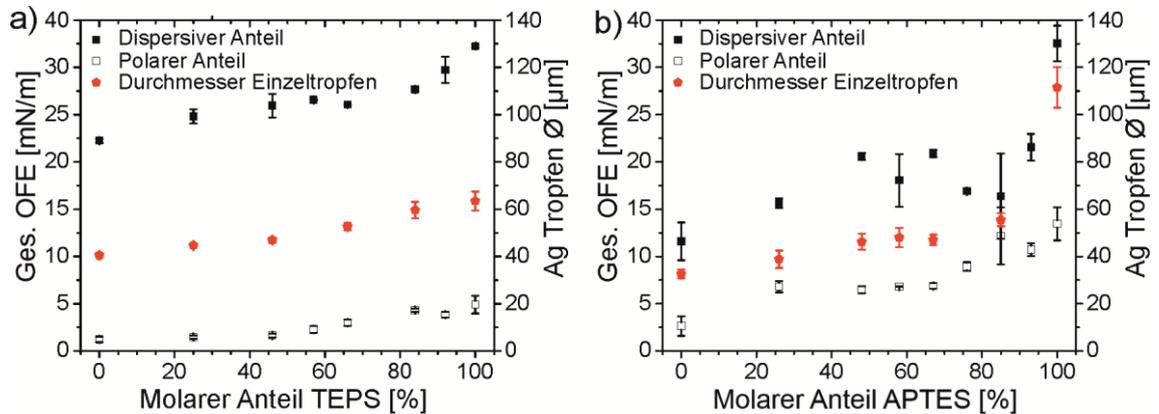


Abbildung 4.4: Änderung der Oberflächenenergie durch Siloxanmischungen: Für Mischungen aus a) TEOS und TEPS bzw. b) PFDTs und APTES. Zusätzlich dargestellt sind die Durchmesser von tintenstrahlgedruckten Silber Einzeltröpfen (rot). Die Fehlerbalken repräsentieren die ermittelte Standardabweichung. Nachgedruckt mit Erlaubnis aus *Langmuir* 2018, 34, 21, 5964–5970. ©2018 American Chemical Society.

Für die Benetzung einer chemisch anisotropen Oberfläche wird entsprechend der *Cassie-Baxter-Benetzung* und Gleichung (2.21) ein linearer Zusammenhang der Flächenanteile zur Änderung des Kontaktwinkels vorausgesagt. Jedoch lässt sich bei beiden Mischungen im Bereich zwischen 60 und 90 %_{mol.} des höher energetischen Siloxans eine Abweichung von der erwarteten Linearität erkennen.

Diese Abweichung ist insbesondere für die Mischung aus APTES und PFDTs sehr deutlich. Aufgrund der Tatsache, dass die Kontaktwinkelmessung an verschiedenen Stellen auf dem Substrat durchgeführt wurde und hier keine eindeutige Abweichung auftrat (siehe Anhang), kann eine makroskopische Phasentrennung ausgeschlossen werden. Jeder aufgetragene Tropfen der Testflüssigkeiten zeigte eine homogene Form auf der mit der Mischung behandelten Oberfläche, daher können Inhomogenität in der Oberflächenenergie über 1 mm (Tropfendurchmesser der Testflüssigkeiten) ausgeschlossen werden. Die starke Abweichung von der erwarteten Linearität bei der APTES/PFDTs-Mischung kann sich darauf zurückführen lassen, dass im Falle von APTES sowohl die Ethoxy-Ankergruppen als auch die Amino-Gruppe mit der Oberfläche reagieren können. Hierdurch ergeben sich unterschiedliche Oberflächenenergien, die die Abweichung erklären können.^[52,192]

Die mikroskopische Ordnung der einzelnen Siloxan-Moleküle und der Moleküle bei den Mischungen wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Die Bildung von Cluster oder dem Auftreten lokaler Entmischung sollte weitergehend untersucht werden. Diese hypothetischen, nanoskaligen Defekte oder Inhomogenitäten sollten jedoch für Anwendungen im makroskopischen Bereich keinen Einfluss haben, da die Kontaktwinkelmessung in derselben makroskopischen Größenordnung liegt und hier keine Inhomogenität festgestellt werden konnte. Mit dem hier gezeigten Ansatz ist es nun möglich, die Oberflächenenergie von Borofloat-Glas auf einen definierten Wert mit frei einstellbarem dispersiven und polaren Beitrag zur gesamt Oberflächenenergie einzustellen.

4.4 Angleichung der Oberflächenenergie verschiedener Substrate

Wie bereits in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, ist eine grundlegende Voraussetzung für die Silanisierungsreaktion und der damit verbundenen Bildung einer SAM, die Präsenz einer ausreichenden Anzahl an Hydroxygruppen auf einer Substratoberfläche. Im Folgenden wurde nun versucht, die in Abschnitt 4.2 gewonnenen Erkenntnisse zur Silanisierung von Glas auf weitere Substrate zu übertragen. Das Ziel bestand darin, herauszufinden ob die Verwendung der gleichen Siloxan-Monomere auf unterschiedlichen Substraten zu gleichen Oberflächenenergien führt. Hierzu wurden die in der gedruckten Elektronik typischerweise verwendeten Substrate ITO, Kupfer, PET, Kalk-Natron-Glas (*engl. soda-lime*) und n-dotiertes Silizium verwendet. Die Silanisierung wurde unverändert durch Rotationsbeschichtung durchgeführt und nach erfolgter Beschichtung die Oberflächenenergie durch Kontaktwinkelmessung bestimmt. Die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung sind dem Anhang (Abschnitt 10.1.1) zu entnehmen.* Die gesamt Oberflächenenergie der verschiedenen Substrate vor und nach erfolgter Silanisierung sind in der nachfolgenden **Abbildung 4.5** dargestellt. Die unterschiedlichen Oberflächenenergien der unbehandelten Substrate, sind auf die unterschiedliche chemische Natur der Substrate selbst zurückzuführen. Diese wird durch die Oberflächenaktivierung mit Sauerstoffplasma jeweils deutlich erhöht, so dass eine Bildung von Hydroxygruppen erwartbar ist. Durch die Behandlung der verschiedenen Substrate mit den Siloxanen ist ebenfalls eine Änderung der Oberflächenenergie beobachtbar. Durch Behandlung mit den gleichen Monomeren kommt es zusätzlich zu einer deutlichen Angleichung der Oberflächenenergie der verschiedenen Substrate. Zu erkennen ist weiterhin, dass insbesondere die Silanisierung mit APTES zu zwei

* Die Kontaktwinkelmessung wurde durch M.Sc. Kathleen Fuchs durchgeführt.

unterschiedliche Oberflächenenergien führt. Ein Grund hierfür ist die chemische Struktur des Siloxan-Monomers, die es, wie zuvor beschrieben ermöglicht, sowohl durch die Ethoxy-Gruppen an die Oberfläche zu binden aber auch durch die Amino-Gruppe.^[52,192]

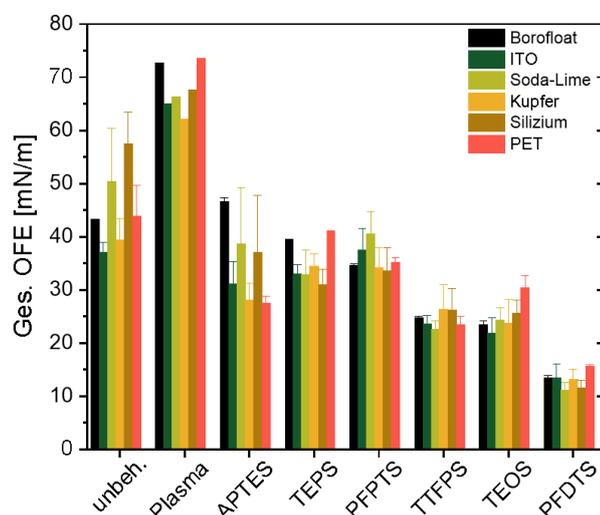


Abbildung 4.5: Anpassung der Oberflächenenergie: Auftragung der gesamt Oberflächenenergie von Borofloat Glas (schwarz), ITO-Glas (grün), Kalk-Natron-Glas (hellgrün), Kupfer (orange), Silizium (braun) und PET-Folie (rot) vor und nach O₂-Plasma Behandlung sowie nach der Silanisierung mit verschiedenen SAMs. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung der Messwerte dar. Adaptiert mit Erlaubnis aus *Langmuir* 2018, 34, 21, 5964–5970. ©2018 American Chemical Society.

Hierdurch ergeben sich zwei mögliche Zustände, die sich durch die zwei verschiedenen Oberflächenenergien darstellen. Weiterhin sind bei den silanisierten PET-Substraten z.T. deutliche Abweichungen der Oberflächenenergien erkennbar. Ein Grund hierfür könnte die geringe Anzahl an Hydroxy-Gruppen sein, die durch die initiale Sauerstoff-Plasma Aktivierung auf die Substratoberfläche aufgebracht werden können. Weiterhin ist an dieser Stelle auch anzumerken, dass auch die umgebende Atmosphäre die Bestimmung der Oberflächenenergie, aber auch die Bildung der SAM, beeinflussen kann. So haben insbesondere die Luftfeuchte einen teils erheblichen Einfluss auf die Oberflächeneigenschaften.^[193,194] Trotz Reinraumbedingungen können bspw. Schwankungen in der Luftfeuchte nicht ausgeschlossen werden.

Mit diesem Ansatz ist es nun möglich, die Oberflächenenergie unterschiedlichster Substrate durch einen einmal etablierten Prozess anzugleichen. Dies wird auch in **Abbildung 4.6** verdeutlicht. Vor der Silanisierung durch PFDTs zeigt das Glas- bzw. Kupfer-Substrat deutlich unterschiedliche Wasser-Kontaktwinkel von 43° bzw. 89°, die sich nach der Silanisierung auf denselben Wert, in diesem Fall 111°, angleichen.

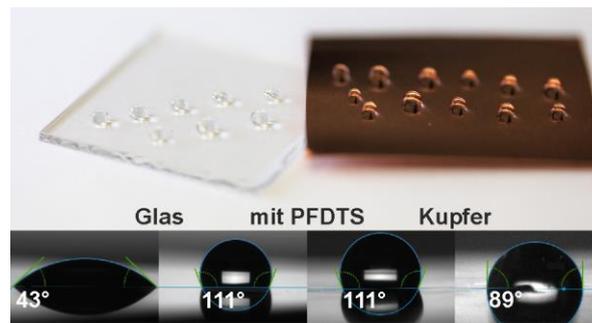


Abbildung 4.6: Repräsentative Darstellung des Angleichs der Oberflächenenergie von Glas und Kupfer nach Behandlung mit PFDTs: Die Kontaktwinkel von Wasser erhöhen sich nach der Silanisierung von 43° auf Glas bzw. 89° auf Kupfer auf in beiden Fällen 111°. Nachgedruckt mit Erlaubnis aus *Langmuir* 2018, 34, 21, 5964–5970. ©2018 American Chemical Society.

Die Ergebnisse dieses Kapitels zusammengefasst lassen den Rückschluss zu, dass durch den eingeführten Silanisierungsprozess zu einem makroskopisch homogenen und geschlossenen Film führt. Außerdem kann durch den Vergleich mit Werten aus der Literatur auf die Bildung einer Monolage geschlossen werden.

Der hier beschriebene Ansatz ermöglicht durch die große Anzahl an kommerziell erhältlichen Siloxanen, die Oberflächenenergie unterschiedlicher Substrate, dauerhaft und chemisch robust gezielt zu verändern. Basierend auf dem vorgestellten Prozess lassen sich auch weitere Siloxane, die dieselbe Ankergruppe besitzen auf Substraten abscheiden. Mit der Änderung der Oberflächenenergie eines Substrats, ändert sich offensichtlich auch das Benetzungsverhalten. Dies kann nun dazu verwendet werden, die Bedruckbarkeit eines Substrats mit einer Tinte gezielt einzustellen. Der Einfluss dieses geänderten Benetzungsverhalten auf die Bedruckbarkeit und Strukturgröße wird in dem nachfolgenden Abschnitt untersucht.

4.5 Beeinflussung der Strukturgröße

In einem weiteren Schritt wurde der Einfluss der Oberflächenenergie auf die Bedruckbarkeit eines Substrats durch tintenstrahlgedruckte Teststrukturen untersucht. Hierzu wurde eine kommerziell erhältliche nanopartikuläre Silber-Tinte verwendet, da hier größere Mengen (>50 ml) in gleichbleibender Qualität und Zusammensetzung zur Verfügung stehen. Die Oberflächenspannung der Silber-Tinte wurde durch Eckstein *et al.*^[195] bestimmt (siehe Abschnitt 3.1.5). Wie in **Abbildung 5.4** dargestellt, befindet sich diese Tinte innerhalb der Benetzungseinhüllenden von Glas, APTES und TEPS, jedoch außerhalb der Benetzungseinhüllenden von PFPTS, TTFPS, TEOS und PFDTs. Hierdurch kann für die ersten beiden Siloxane ein benetzendes Verhalten erwartet werden und für die letzten vier ein

entnetzendes Verhalten, d.h. die Bildung eines diskreten Kontaktwinkels. Als Teststrukturen zur Untersuchung des Einflusses der Oberflächenenergie bieten sich eine Anordnung von Einzeltröpfen sowie Linien aus Einzeltröpfen an (siehe Abschnitt 2.3). Auf Rechtecke und beliebige Freiformen wurde an dieser Stelle bewusst verzichtet, da hier weitere Prozessoptimierungen notwendig sind, die einen direkten Vergleich schwierig machen. Die Prozessparameter, wie Auflösung, Druckgeschwindigkeit, Substrat- und Druckkopftemperatur wurden für diese Teststrukturen konstant gehalten und nicht an die individuellen Substrate angepasst, so dass durch eine Änderung der Tropfendurchmesser oder Linienbreite direkt auf den Einfluss der Oberflächenenergie geschlossen werden kann.

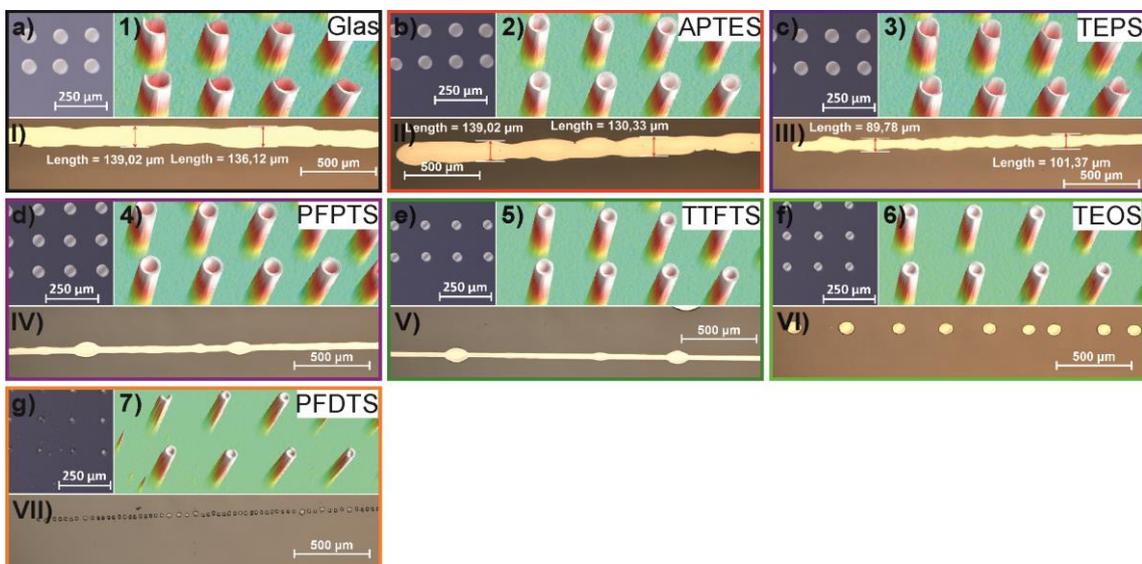


Abbildung 4.7: Einfluss der Oberflächenenergie auf gedruckte Strukturen: a-f) Mikroskopaufnahmen der gedruckten Einzeltröpfen, 1-7) Aufnahmen mit dem Weißlichtinterferometer der gedruckten Einzeltröpfen und I-VII) Mikroskopaufnahmen der gedruckten Linien. Die Rahmenfarben entsprechen den Farben aus Abbildung 4.1 und 4.2. Adaptiert mit Erlaubnis aus *Langmuir* 2018, 34, 21, 5964–5970. ©2018 American Chemical Society.

Für die Untersuchung des Einflusses der Oberflächenenergie auf die Strukturgröße wurden die Teststrukturen mittels Tintenstrahldruck auf den Substraten abgesetzt. Dies bietet den Vorteil, dass bei gleichbleibenden Druckparametern die abgesetzten Tropfen stets das gleiche Volumen haben und bei gleicher Geschwindigkeit gedruckt werden. Auftretende Unterschiede des Durchmessers und der Linienbreite können dann mit einer Änderung der Oberflächenenergie korreliert werden. In **Abbildung 4.7 a-g)** sind lichtmikroskopische Aufnahmen der gedruckten Einzeltröpfen und Einzellinien, sowie in **Abbildung 4.7 1-7)** Weißlichtinterferogramme der Einzeltröpfen zu sehen. Hierbei wird deutlich, dass sich der Durchmesser der Einzeltröpfen abhängig vom verwendeten Siloxan-Monomer ändert. Der Durchmesser der

Tropfen variiert zwischen $71,3 \pm 2 \mu\text{m}$ auf einer APTES-Monolage und $22 \pm 2 \mu\text{m}$ bei mit PFDTs behandelten Glassubstraten. Gleichzeitig steigt mit der Reduktion des Durchmessers, wie in den Aufnahmen mit dem Weißlichtinterferometer zu erkennen, die Höhe der Punkte an, da das Volumen der abgeschiedenen Tropfen konstant bleibt. Zusätzlich wurden, wie in **Abbildung 4.7 I-VII)** gezeigt, mit konstanten Druckparametern Linien mit einer Gesamtlänge von 2 mm erzeugt. Diese bestehen aus Einzeltropfen mit einem jeweiligen Tropfenabstand von $25 \mu\text{m}$, was einer Auflösung von 1016 dpi entspricht. Es ist deutlich zu erkennen, dass die erhaltene Linienbreite auf den verschiedenen Substraten variiert, mit der Änderung des Tropfendurchmessers korreliert und damit ebenfalls von der Oberflächenenergie abhängt. Die Linienbreite reduziert sich $132 \pm 18 \mu\text{m}$ auf einem unbehandelten Substrat auf $51,3 \pm 20 \mu\text{m}$ auf einer PFPTS-Monolage. Dies entspricht einer Reduktion von mehr als 61 %. Zusätzlich ist zu erkennen, dass es auf den Substraten mit TEOS- oder PFDTs-Monolagen nicht mehr zu einer Linienbildung kommt. In diesen beiden Fällen ist die energetische Differenz zwischen Oberflächenspannung und Oberflächenenergie mit 12 mN/m bzw. $22,1 \text{ mN/m}$ am größten. Zusätzlich besitzt die Oberflächenenergie beider SAMs nahezu keinen polaren Beitrag, wohingegen die Oberflächenspannung der Silber-Tinte einen polaren Anteil von $6,8 \text{ mN/m}$ besitzt. Der energetische Unterschied zwischen Tinte und Substrat ist in diesen Fällen so groß, dass ein entnetzendes Verhalten beobachtet werden kann und es, wie erwartet, energetisch nicht mehr möglich ist, eine geschlossene Linie zu bilden.

Wie in nachfolgender **Abbildung 5.4 a)** zu sehen ist, nimmt im Falle von silanisiertem Borofloat-Glas, in allen Fällen der Durchmesser der Einzeltropfen mit sinkender Oberflächenenergie ab, so dass bei der Auftragung des Tropfendurchmessers über der Gesamtoberflächenenergie ein direkt proportionaler Zusammenhang zwischen diesen beiden Parametern erkennbar ist. Abweichungen können ergeben sich aus den unterschiedlichen dispersiven und polaren Beiträgen zur Gesamtoberflächenspannung. Dieser Trend ist, bis auf PET, auch auf allen anderen Substraten zu erkennen [siehe **Abbildung 5.4 b)**]. Bei den unbehandelten Substraten, d.h. bei hohen Oberflächenenergien, ergeben sich aufgrund der unterschiedlichen polaren und dispersiven Beiträge die größten Abweichungen. Die Abweichung bei PET könnte aus der, oben beschriebenen, nicht vollständigen Silanisierung resultieren. Diese unvollständige Silanisierung und damit energetisch anisotrope Oberfläche spiegeln auch die großen Fehlerbalken wider. Durch die Angleichung der Oberflächenenergie und der damit verbundenen Angleichung der Durchmesser der Einzeltropfen könnten somit Druckprozesse einfacher auf andere Substrate übertragen werden, ohne die Prozessparameter und Tintenzusammensetzung aufwendig anpassen zu müssen.

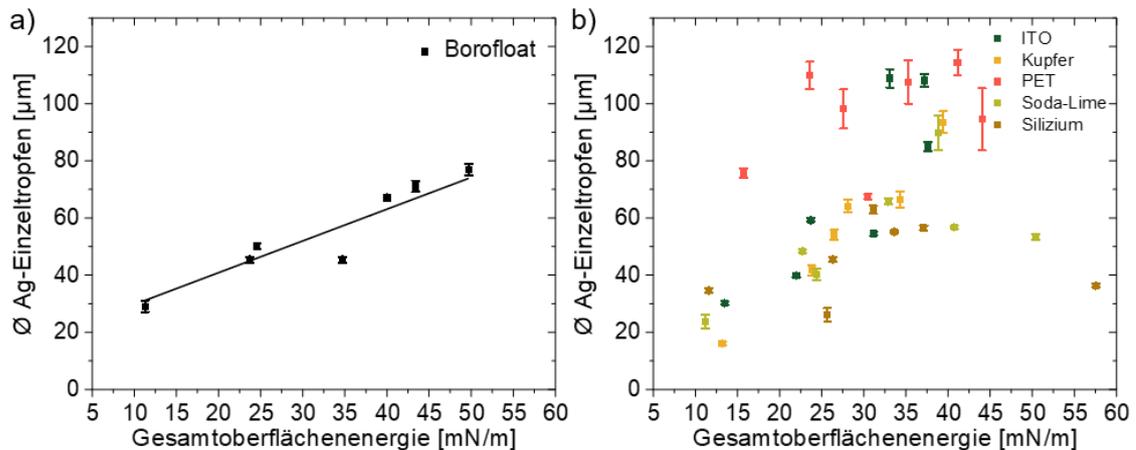


Abbildung 4.8: Änderung des Durchmessers tintenstrahlgedruckter Silber-Tropfen in Abhängigkeit der Gesamt-Oberflächenenergie: Auf a) Borofloat-Glas und b) auf den übrigen Substraten.

Da durch die dynamischen Kontaktwinkelmessungen und AFM-Untersuchungen (siehe Abschnitt 4.2.1 und 4.2.2) keine eindeutigen Unterschiede für die verschiedenen Siloxane ermittelt wurden, kann die Änderung der Tropfendurchmesser und Linienbreite auf die Änderung der Oberflächenenergie zurückgeführt werden. Dieses Verhalten wird auch vom OWRK-Model vorausgesagt, da bei gleichbleibendem Volumen und sinkender Oberflächenenergie der Kontaktwinkel zunimmt, wodurch sich die Kontaktfläche des Tropfens auf dem Substrat ebenfalls verringert. Der zugrundeliegende Effekt in dieser Beziehung ist dabei das unterschiedliche Benetzungsverhalten: Wie vom WE erwartet, benetzt und bildet Silverjet eine geschlossene Linie auf unbehandeltem Glas, APTES- und TEPS-Monolagen, da die Oberflächenenergien 46,6 bzw. 39,3 mN/m und die Oberflächenspannung der Tinte 35,5 mN/m betragen. Aufgrund der geringen Oberflächenenergie von TEOS und PFDTs mit $<23,5 \text{ mN/m}$ ist es nicht mehr möglich, geschlossene Linien für diese Oberflächen zu erhalten. Durch die energetisch priorisierte Entnetzung bleiben stattdessen einzelne Tropfen zurück, die auf eine Diskrepanz zwischen der Tinte und der Oberflächenenergie des Substrats zurückzuführen ist.

Überraschenderweise sind die gedruckten Linien auf PFPTS- und TTFPS-Oberflächen geschlossen, obwohl der entsprechende WE eine partielle Entnetzung vorhergesagt. Sie zeigen jedoch einige tropfenförmige Fehler, die aufgrund eines Überschusses an Tinte bei zu geringem Tropfenabstand entstehen können.^[196] Dieses Verhalten könnte sich durch das *Pinning* der Tinte auf dem Substrat erklären.^[106] Allerdings zeigte sich bei der Untersuchung des *Pinnings*, wie zuvor beschrieben, kein erhöhtes *Pinning* auf mit Siloxanen behandelten Substraten. Dies könnte bedeuten, dass die Benetzung der gedruckten Silberlinien auf diesen beiden SAMs nur auf einen metastabilen Zustand zurückzuführen ist, in dem die Tinte vor der vollständigen

Entnetzung trocknet und damit immobil wird. Die in **Abbildung 4.2** dargestellten Benetzungseinhüllenden zeigen den Zustand für eine vollständige Benetzung, d.h. ein Kontaktwinkel von 0° . Eine Positionierung der Tinte außerhalb der Benetzungseinhüllenden besagt, dass diese Tinte mit dem gegebenen Substrat einen Kontaktwinkel von $>0^\circ$ ausbildet und damit noch als druckbar gilt.

Dies trifft auch für die Fälle Glas, APTES und TEPS zu, in denen die Positionierung der Silber-Tinte in den Benetzungseinhüllenden einen erwartbaren Kontaktwinkel von 0° voraussagt. Die ermittelten Strukturgrößen ändern sich jedoch mit sinkender Oberflächenenergie. Dies spiegelt die Grenzen der Anwendbarkeit des OWRK-Modells wieder. So werden bei kommerziellen Tinten oft Benetzungsmittel (*engl. surfactants*) hinzugefügt, deren Einfluss in dieser theoretischen Modellbetrachtung nicht exakt abgebildet werden können, so dass die Darstellung von Benetzungseinhüllenden nur als Unterstützung bei der Abschätzung der Benetzbarkeit und Druckbarkeit betrachtet werden kann.

Trotzdem lässt sich sagen, dass die Strukturgröße systematisch von der Oberflächenenergie des Substrats abhängt, die über die Einzel-Tropfengröße der Tinte auf dem behandelten oder unbehandelten Substrat definiert wird. Dieser hier beobachteter Zusammenhang gilt für jedes in Abschnitt 4.4 verwendete Substrat. Im Bereich des statistischen Fehlers ist meist eine nahezu lineare Beziehung zwischen Oberflächenenergie und Tropfendurchmesser zu sehen, wobei die Abnahme des Durchmessers der Einzeltröpfen mit abnehmender Oberflächenenergie in direktem Zusammenhang mit der Young'schen Gleichung (2.9) steht. Durch eine weitere Optimierung der Druckparameter, d.h. Auflösung, Substrattemperatur oder Druckgeschwindigkeit könnte die Qualität der gedruckten Linien deutlich verbessert werden.^[44,196,197] Auf diese individuelle Optimierung der Druckparameter wurde an dieser Stelle bewusst verzichtet, da hierdurch der alleinige Einfluss der Oberflächenenergie auf die Strukturgröße überlagert würde und sich somit eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse untereinander als schwierig erwiesen hätte.

Da sich beim digitalen Tintenstrahldruck die Strukturen aus Einzeltröpfen zusammensetzen (vgl. Abschnitt 2.3), definiert der Durchmesser dieser Einzeltröpfen auch die kleinstmögliche Ausdehnung und damit die kleinstmögliche gedruckte Struktur. Um eine höhere Auflösung für gedruckte Strukturen zu erreichen ist es daher notwendig auf niederenergetische Substrate zurückzugreifen. Dies sind meist Kunststofffolien, die jedoch über eine geringere thermische und chemische Stabilität als z.B. Glas verfügen. Dementsprechend bietet der in dieser Arbeit

vorgestellte Ansatz zur Erzeugung einer niederenergetischen SAM eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Druckauflösung bei gleichbleibender thermischer und chemischer Stabilität.

4.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Änderung der Oberflächenenergie durch Abscheiden verschiedener Siloxan-Monolagen und deren Einfluss auf die Strukturgröße untersucht. So konnte gezeigt werden, dass sich die Oberflächenenergie von Glas mit Hilfe der Siloxane gezielt auf definierte Werte einstellen lässt, ohne dabei die Oberflächentopografie zu beeinflussen. Durch diese Substratfunktionalisierung ergibt sich die Möglichkeit für eine weitgehende Kontrolle der Benetzungs- und Entnetzungsseigenschaften von Tinten in digitalen Druckprozessen. Mit diesem Ansatz konnte gezeigt werden, dass die Größe von tintenstrahlgedruckten Strukturen, basierend auf einer nanopartikulären Silber-Tinte, um bis zu 70 % reduziert werden kann. Durch den Transfer dieses Ansatzes auf weitere Substrate, die typischerweise in der gedruckten Elektronik eingesetzt werden, konnte eine Anpassung der Oberflächenenergie und damit der Benetzungseigenschaften von chemisch unterschiedlichsten Substraten erreicht werden. Durch die Mischung von Siloxanen besteht weiterhin die Möglichkeit, die Oberflächenenergie nahezu beliebig, mit frei gewünschten polaren und dispersiven Anteilen, einzustellen und damit auch die Strukturgröße. So ist es nun möglich ein Substrat an die fluid-physikalischen Eigenschaften einer beliebigen Tinte anzupassen, ohne dabei die mechanischen oder physikalischen Eigenschaften des Substrats selbst zu verändern. Mit dem in diesem Kapitel entwickelten Ansatz der Substratfunktionalisierung, konnte durch die Optimierung der Oberflächenenergie die Druckauflösung verbessert und damit die Bauteildichte gesteigert werden.

Dieser Ansatz lässt sich auf beliebige andere Materialkombinationen aus Substrat und Tinte übertragen, wobei die individuelle Strukturgröße von der Substrat-Tinten-Interaktion abhängt. Basierend auf den allgemeinen Regeln der Benetzung und der Hilfe von Benetzungseinhüllenden lassen sich geeignete Siloxane auswählen, wobei diese in einem iterativen Prozess optimiert werden müssen. Ist ein geeignetes Siloxan gefunden, lässt sich die Oberflächenenergie substratunabhängig anpassen und die Strukturgröße minimieren und damit die Druckauflösung maximieren.

5 Zweidimensionale Strukturierung der Oberflächenenergie zur Verbesserung des Tintenstrahldrucks

In diesem Kapitel werden die im vorhergehenden Kapitel 4 gewonnenen Erkenntnisse zur Beeinflussung und Strukturierung der Oberflächenenergie dazu genutzt, den Einfluss auf die Druckqualität zu untersuchen. Nach einer Einleitung und der Zielsetzung in Abschnitt 5.1, wird in Abschnitt 5.2 die Erzeugung von Entnetzungsstrukturen untersucht. Die Oberflächenenergie-getriebene Entnetzung der so hergestellten Strukturen wird in Abschnitt 5.3 untersucht. In einem weiteren Ansatz werden diese zwei-dimensionalen Entnetzungsstrukturen in Abschnitt 5.4 dazu verwendet, gezielt die Druckauflösung sowie Strukturtreue eines Tintenstrahldruckprozesses zu verbessern. Das Kapitel schließt mit einer kurzen Zusammenfassung in Abschnitt 5.5. Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden in ähnlicher Form 2021 in IOP Printed and Flexible Electronics veröffentlicht.^[198]

5.1 Einleitung

Durch die siloxanbasierte, flächige Oberflächenmodifikation, die im vorhergegangenen Kapitel eingeführt wurde, konnte die Oberflächenenergie mehrerer Substrate gezielt beeinflusst und geändert werden. Dies führte zu einer optimierten Substrat-Tinten-Interaktion und damit zu einer Steigerung der Druckauflösung. Obwohl diese isotrope Oberflächenbehandlung reproduzierbare Oberflächenbedingungen unabhängig vom Substrat ermöglicht, ist die Druckauflösung immer noch an die physikalischen Prozesse zwischen der ‚neuen‘, beschichteten Substratoberfläche und der Tinte gekoppelt.^[10] Dies hat die Entwicklung von Substratmodifikationsprozessen gefördert, die die Oberfläche mit einer lateralen Information überlagern, so dass die erreichbare Auflösung durch einen lokalen Oberflächenenergie-Unterschied weiter erhöht werden kann. In der Literatur wurden dazu beispielsweise die Verwendung physikalischer Barrieren^[24,25,195,199] oder so genannter Entnetzungsstrukturen^[200–202] untersucht. Die Verwendung derartiger Strukturen führt zu einer energetisch anisotropen Oberfläche, die die Ausbreitung der abgeschiedenen Tinte über hydrophile und hydrophobe Bereiche oder durch Kapillareffekte begrenzt und steuert.^[203] Ein Nachteil dieser physikalischen Barrieren ist jedoch, dass die Barrieren Höhen im Bereich von mehreren Mikrometern erreichen

können, was die Herstellung von Mehrschichtbauelementen komplizierter gestalten kann. Alternativ wurde in der Literatur die Strukturierung von SAMs diskutiert, um zweidimensionale Entnetzungsstrukturen ohne eine solche überlagerte Höheninformation zu erhalten. Diese Ansätze wurden in letzter Zeit zur Unterstützung der Herstellung von lösemittelbasierten organischen Feldeffekttransistoren (OFET) verwendet.^[200,201,204] In diesen Beispielen benetzt die Tinte vorzugsweise Bereiche mit einer passenden Oberflächenenergie und wird an anderer Stelle abgestoßen, wodurch die verwendeten Beschichtungsprozesse eine zweidimensionale Strukturierungsfähigkeit erhalten. Die diskutierten Ansätze erfordern jedoch meist eine Anpassung des Abscheideprozesses, der Tintenzusammensetzung oder der Struktur selbst. Insbesondere ist es üblich, Tinten auf der Basis von Lösungsmitteln mit hoher Oberflächenspannung zu verwenden, um die Benetzungs-/Entnetzungseffekte zu maximieren. Dies ist jedoch bei der Verwendung kommerziell erhältlicher Tintenstrahlentinten nicht in vollem Umfang anwendbar, da eine Änderung ihrer Formulierung die Stabilität der Tropfenbildung oder die Materialfunktionalität im getrockneten Film verändern könnte.^[29,205]

In diesem Kapitel dieser Arbeit wird eine Substratfunktionalisierung durch die Strukturierung von SAMs untersucht. Dies soll die Herstellung von Elektrodenstrukturen durch Rakeln ermöglichen. Weiterhin wurde die Kombination der Substratfunktionalisierung mit der Präzision des Tintenstrahldrucks untersucht um damit die strukturelle Integrität und Qualität gedruckter Strukturen zu verbessern. Ein Hauptaugenmerk liegt dabei auf der universellen Einsetzbarkeit des entwickelten Prozesses, d.h. dass weder die kommerziellen Tinten, noch die gewünschten Strukturen an den Abscheideprozess angepasst werden müssen.

5.2 Erzeugung von Entnetzungsstrukturen

Zur Herstellung von Entnetzungsstrukturen muss die Oberflächenenergie zweier benachbarter Bereiche eine gewisse energetische Differenz aufweisen, so dass eine Tinte vorzugsweise einen der beiden Bereiche priorisiert benetzt. Eine solche bevorzugte Benetzung auf einer bestimmten Fläche wurde in vergleichbaren Studien in der Literatur gefunden, wenn der Kontaktwinkel der Tinte eine Differenz von $>30^\circ$ zwischen den beiden Flächen aufweist.^[195,202,204] Die notwendige energetische Differenz hängt jedoch auch weiterhin von etwaigen topographischen Unterschieden zwischen den beiden Flächen ab, so dass eine geeignete Oberflächenbehandlung meist in einem iterativen Prozess gefunden werden muss. Die fluidphysikalischen Eigenschaften der im Zuge dieses Kapitels untersuchten Silbernanopartikel- und Goldnanopartikel-Tinten sind für die Verwendung im Tintenstrahldruck optimiert und zur Benetzung auf niederenergetischen

Substraten vorgesehen, was sich auch in der Oberflächenspannung der Tinten widerspiegelt. So besitzt die Silber-Tinte eine Oberflächenspannung von 35,5 mN/m mit einem polaren Beitrag von 6,8 mN/m und einem dispersiven Beitrag von 28,7 mN/m^[195] und die Gold-Tinte 32,6 mN/m mit einem polaren Beitrag von 28,4 mN/m und einem dispersiven Beitrag von 4,2 mN/m. Somit ist weiterhin eine schlechte Benetzung auf polaren Substraten, wie beispielsweise Glas zu erwarten.^[103,104] Daher sollte bei der Abscheidung der Tinte auf Glassubstraten die Oberflächenenergie des abstoßenden, niederenergetischen Bereichs eine geringe Oberflächenenergie mit kleinen dispersiven und polaren Beiträgen besitzen, um damit die notwendige Kontaktwinkeldifferenz zwischen den verschiedenen Bereichen zu erreichen. Um die optimale Substratbehandlung für diesen Zweck zu finden, wurde zunächst das Benetzungsverhalten der Tinten auf Glas untersucht, das mit drei verschiedenen SAMs auf Siloxanbasis behandelt wurde. Die SAMs wurden aufgrund ihrer funktionellen Gruppen ausgewählt, die zu einer niedrigen gesamt Oberflächenenergie führen: I) Trimethoxy-(3,3,3-Trifluorpropyl)-silan (TTFPS), II) Triethoxyoctylsilan (TEOS), III) 1H,1H,2H,2H-Perfluordecyltriethoxysilan (PFDTs). Die Auswahl basierte auf den Ergebnissen des vorhergehenden Kapitels 4. Zur besseren Übersicht sind die polaren und dispersiven Beiträge zur Oberflächenenergie nochmals in nachfolgender **Tabelle 6** dargestellt.

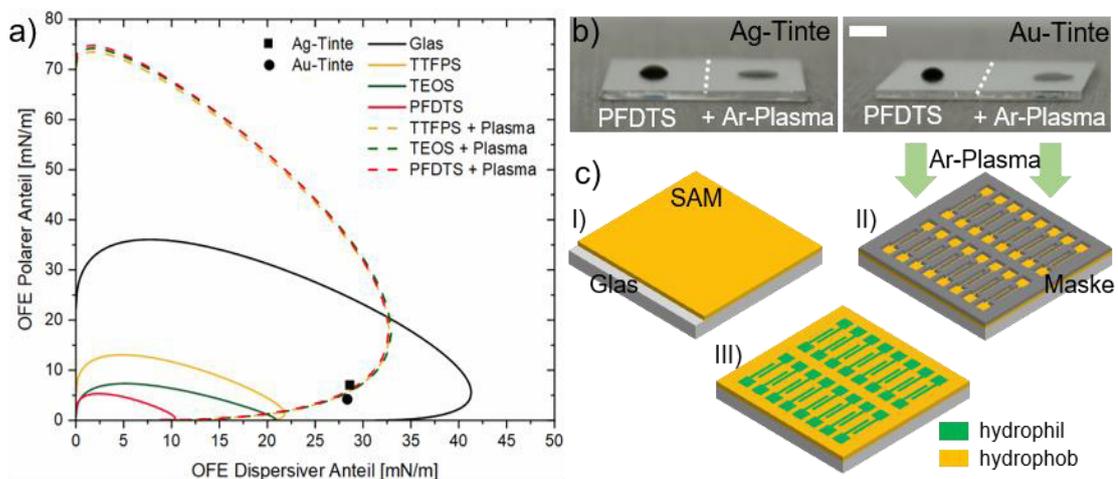


Abbildung 5.1: Benetzungseigenschaften, Kontaktwinkel und Strukturierungsprozess: a) Benetzungseigenschaften von Glas (schwarz), TTFPS (gelb), TEOS (grün) und PFDTs-SAMs (rot). Die Ar-Plasma behandelten SAMs sind gestrichelt dargestellt. b) Fotografien der Kontaktwinkel der Silber- und Gold-Tinte auf strukturiertem PFDTs-Glas (weißer Balken entspricht 5 mm) c) Schematische Darstellung des Strukturierungsprozesses: i) Herstellung der flächigen SAM, ii) Strukturierung durch Exposition gegenüber Ar-Plasma durch eine Schattenmaske, iii) Anisotrope energetische Oberfläche mit hydrophilen (grün) und hydrophoben (orange) Bereichen. Adaptiert mit Erlaubnis aus *IOP Printed and Flexible Electronics* 2021, 6, 1, 015002. © IOP Publishing. Alle Rechte vorbehalten.

Um das Benetzungsverhalten der Tinten abzuschätzen zu können, wurden nun nochmals die Oberflächenspannung der Tinten mit den Benetzungseinhüllenden der drei verschiedenen Glas-/SAM-Substrate verglichen. Zur Berechnung der Benetzungseinhüllenden ist an dieser Stelle auf Abschnitt 2.2.3 dieser Arbeit verwiesen. Die so ermittelten Benetzungseinhüllenden sind in **Abbildung 5.1 a)** dargestellt und beschreiben die polaren und dispersiven Komponenten einer Tinte, die einen Kontaktwinkel von 0° relativ zur Substratoberfläche ergeben würden. Qualitativ gesehen, kann eine gute Benetzung erwartet werden, wenn die Tinte aufgrund ihrer Oberflächenspannung innerhalb einer Benetzungseinhüllenden zu finden ist. Befindet sich die Tinte dagegen außerhalb der Benetzungseinhüllenden, bildet sie einen deutlichen Kontaktwinkel: je weiter außerhalb, desto größer ist der Kontaktwinkel.

Wie aus **Abbildung 5.1 a)** hervorgeht, befinden sich beide Tinten außerhalb der Benetzungseinhüllenden der SAM-behandelten Substrate, so dass die Bildung eines deutlichen Kontaktwinkels zu erwarten ist. Um nun eine laterale Strukturierung der Oberflächenenergie zu erhalten, wurde weitergehend die Entfernung der SAMs durch das Einwirken von Plasma untersucht. Dies ist in der Literatur ein gängiger und beschriebener Prozess.^[201,204] Die vollständig und flächig silanisierten Glassubstrate wurden durch konventionelle Schattenmasken einem Ar-Plasma ausgesetzt. Wie in **Abbildung 5.1 b)** exemplarisch zu sehen ist, nimmt der Kontaktwinkel der Ag- bzw. Au-Tinte deutlich ab, nachdem das mit PFDTs-behandelte Substrat dem Ar-Plasma ausgesetzt wurde. Die Optimierung des Strukturierungsprozess kann zusätzlich dem Anhang entnommen werden (**Tabelle 16** in Abschnitt 10.1.2). Hier hat sich gezeigt, dass eine Expositionszeit von mindestens 15 s mit Ar-Plasma ausreicht, um den Kontaktwinkel der Testflüssigkeit – in diesem Fall Wasser – konstant unter 10° zu halten. Diese Verringerung des Kontaktwinkels wird durch einen deutlichen Anstieg des polaren Beitrags der Oberflächenenergie nach der Entfernung der SAM mit Ar-Plasma verursacht. Dies spiegelt sich auch in den Benetzungseinhüllenden in **Abbildung 5.1 a)** wieder.

Die resultierenden Kontaktwinkel, sowie deren Differenz, sind für beide Tinten auf den drei verwendeten SAMs sowie nach deren Entfernung mit Ar-Plasma in **Tabelle 6** dargestellt. Für die unbehandelten SAMs nehmen die Kontaktwinkel mit abnehmender Oberflächenenergie erwartungsgemäß ab und erreichen auf den PFDTs-behandelten Substraten ein Maximum von $63,7^\circ$ für die Silber-Tinte und von $71,4^\circ$ für die Gold-Tinte. In allen Fällen sinken die Kontaktwinkel auf unter 20° , nachdem das Substrat mit Ar-Plasma behandelt wurde. Das heißt außer der Kombination von TTFPS und Ag-Tinte, weisen alle Substrat/Tinten-Kombinationen im Vergleich mit und ohne Ar-Plasmabehandlung eine Kontaktwinkeldifferenz von $>30^\circ$ auf.

Tabelle 6: Kontaktwinkel der Silber- und Gold-Tinte auf strukturierten und unstrukturierten SAMs

SAM	OFE [mN/m]		Kontaktwinkel Ag-Tinte [°]			Kontaktwinkel Au-Tinte [°]		
	dispersiv	polar	auf SAM	+ Ar-Plasma	ΔCA	auf SAM	+ Ar-Plasma	ΔCA
TTFPS	19.5 ± 0.1	5.3 ± 0.1	35.4 ± 0.3	13.6 ± 0.2	21.8	49.4 ± 0.2	< 10	39.4
TEOS	17.1 ± 0.4	6.4 ± 0.3	43.2 ± 0.1	13.9 ± 0.4	29.3	57.9 ± 0.1	< 10	47.9
PFDS	10.6 ± 0.2	2.7 ± 0.2	63.7 ± 0.2	18.9 ± 0.4	44.8	71.3 ± 0.2	10.0 ± 0.89	61.3

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Exposition von mit SAM-behandelten Substraten gegenüber Ar-Plasma die Herstellung von Bereichen mit deutlich unterschiedlicher Oberflächenenergie ermöglicht und damit die Herstellung von 2D-Entnetzungsstrukturen mit hinreichend großem energetischen Kontrast erlaubt.

5.3 Oberflächenenergiegetriebene Entnetzung gerakelter Silber-Tinte

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde eine Untersuchung zur Verbesserung der Druckauflösung von Silber-Strukturen gemäß des in **Abbildung 5.1 c)** dargestellten Schemas durchgeführt. Für alle weiteren Experimente wurde aufgrund des größten Kontaktwinkel- bzw. Oberflächenenergie-Unterschieds PFDS-behandelte Substrate verwendet.

Zunächst wurden die im vorgehenden Abschnitt hergestellten funktionalisierten Substrate dazu verwendet, mittels einer einfachen, unstrukturierenden Beschichtungsmethode qualitativ hochwertige Elektrodenstrukturen zu erzeugen. Hierzu wurde Silber-Tinte mittels Rakeln auf den Substraten abgeschieden. Dieser Abscheidungs- und Entnetzungsprozess wurde auf Basis der Kapillar-Zahl (Ca) optimiert. Diese dimensionslose Kennzahl wird entsprechend Gleichung (2.8) berechnet und verknüpft dabei die Viskosität mit der Abscheidegeschwindigkeit und Oberflächenspannung. Sie stellt damit das Verhältnis der viskosen Kräfte zur Oberflächenenergie dar und beschreibt die Neigung einer Flüssigkeit, aufgrund der Oberflächenspannung eine möglichst kleine Oberfläche zu bilden, was jedoch durch die Viskosität der Flüssigkeit unterdrückt wird (siehe Abschnitt 2.1.2). Um eine gute Entnetzung zu erreichen, wird eine Tinte und Beschichtungsprozess mit niedriger Ca benötigt, damit die viskosen Kräfte den Entnetzungsprozess nicht unterdrücken können.^[201,206] Dies wird meist durch eine Änderung der Tintenzusammensetzung, z.B. durch Erhöhung der Oberflächenspannung, oder aber durch Änderung der Abscheideparameter erreicht. Da in diesem Fall eine kommerzielle Tinte verwendet wurde, wurden lediglich die

Abscheideparameter optimiert, um die Stabilität und Funktionalität der Tinte durch Ändern der Zusammensetzung nicht zu beeinträchtigen.

So wurden unterschiedliche Rakelgeschwindigkeiten und Rakelspalten getestet, wobei die besten Ergebnisse mit der geringsten Rakelgeschwindigkeit von 1 mm/s erreicht wurden. Dies führte ebenfalls zur geringsten Ca mit $CA = 4,3 \cdot 10^{-4}$. Wie in **Abbildung 5.2 a)** zu sehen ist, können durch die Substratfunktionalisierung und die oberflächenspannungsgesteuerte Selbstausrichtung der Silber-Tinte Fingerstrukturen mit Linienbreiten von nur $59,3 \pm 3,7 \mu\text{m}$ mit einem Abstand von $100 \mu\text{m}$ gebildet werden. Die Qualität und Strukturtreue der Strukturen ist dabei unabhängig von der Orientierung in Bezug auf die Beschichtungsrichtung (dargestellt durch weiße Pfeile). Allerdings ist auch zu erkennen, dass trotz der niedrigen Kapillarzahl nicht alle Strukturen gebildet wurden und dass sich miteinander verbundene Elektroden und zufällig verteilte Silber-Rückstände entstanden [siehe **Abbildung 5.2 b,c)**, rote Kreise]. Bei der Verkleinerung des Linienabstands auf unter $50 \mu\text{m}$ [siehe **Abbildung 5.2 d,e)**] konnte zusätzlich beobachtet werden, dass diese Instabilitäten in einigen Fällen die Bildung von definierten Elektroden verhindern. Diese beiden Artefakte – Rückstände und verbundene Linien – hätten sicherlich einen negativen Einfluss auf die Bauteilleistung im Falle der Herstellung von Transistoren, so dass dieser Prozess nicht für die Fertigung von Elektroden verwendet werden kann. Die Entstehung dieser Artefakte kann vermutlich auf die geringe Oberflächenspannung der Silber-Tinte zurückgeführt werden, die eine optimale Entnetzung unterdrückt. So ist diese z.T. deutlich geringer als die der wasserbasierten Tinten vergleichbarer Studien aus der Literatur.^[24,25,201] Weiterhin könnten aber auch die nicht-optimierten Strukturen die vollständige Entnetzung behindern, da die Tinte im ersten Beispiel in **Abbildung 5.2 a)** auf $>80 \%$ der Fläche nicht benetzen darf.

Die Menge der Artefakte und Qualität der Strukturen könnte durch eine Erhöhung der Oberflächenspannung der Tinte verringert werden. So erzielten beispielsweise Pierre *et al.* gute Ergebnisse und optimierten die Ausbeute ihrer Strukturen durch Verringerung von Ca , indem sie die Tintenzusammensetzung durch Zugabe von Lösungsmittelzusätzen mit hoher Oberflächenspannung anpassten.^[201] Eine Änderung der Tintenzusammensetzung ist jedoch aus unterschiedlichen Gründen nicht immer anwendbar, da dies einen negativen Einfluss auf die Stabilität der Tinte oder die Funktionalität des getrockneten Films haben könnte. Auch in dieser Arbeit wurde, wie bereits erwähnt, hierauf verzichtet. Da die verwendeten Tinten ursprünglich für Tintenstrahlanwendungen optimiert wurden, wurde weitergehend die Abscheidung mittels Tintenstrahldruck untersucht. Dies birgt den Vorteil, dass die Tinte lediglich in den hydrophilen Bereichen abgesetzt werden kann um so die Brücken- und Fleckbildung aktiv zu unterdrücken.

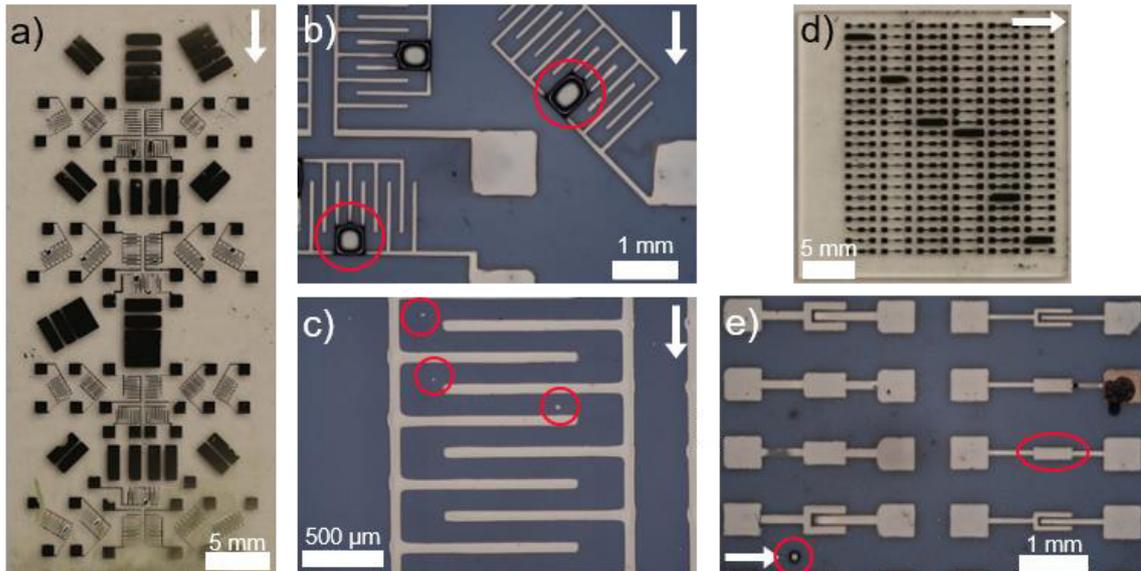


Abbildung 5.2: Fotografien der durch Rakeln erzeugten Strukturen: a) Transistor-Elektroden, b) Kurzgeschlossene-Elektroden, c) Silber Rückstände in den Transistor-Kanälen, d) und e) Verringerung der Strukturgröße. Die weißen Pfeile repräsentieren die Beschichtungsrichtung. Adaptiert mit Erlaubnis aus *IOP Printed and Flexible Electronics* 2021, 6, 1, 015002. © IOP Publishing. Alle Rechte vorbehalten.

5.4 Optimierung des Tintenstrahldrucks durch Strukturierung der Oberflächenenergie

Zwar bietet der digitale Tintenstrahldruck die Möglichkeit der strukturierten Beschichtung, besitzt aber im Vergleich zu anderen Drucktechniken eine vergleichsweise geringe Auflösung, da die einzeln abgesetzten Tropfen nach der Abscheidung auf dem Substrat zerfließen und sich verbinden können.^[8,195,207] Durch die Nutzung der Substratfunktionalisierung durch eine strukturierte Oberflächenenergie wurde nun untersucht, ob die Ausbreitung der Tinte im Vergleich zu einer nicht strukturierten Oberfläche aktiv unterdrückt und ob dieser Ansatz zur weiteren Erhöhung der Auflösung genutzt werden kann. Hierzu wurde die technische Zeichnung der Schattenmaske, die zur Strukturierung der Oberflächenenergie verwendet wurde, in ein Druckmuster übertragen. Damit soll die Tinte gezielt innerhalb der höher-energetischen Bereichen abgesetzt werden, so dass eine Brücken- und Fleckbildung ausgeschlossen werden kann. Zusätzlich kann somit sichergestellt werden, dass die Auflösung der gedruckten Linien auf die Größe der Oberflächenenergie-Kontrastbereiche beschränkt ist.

Wie in **Abbildung 5.3** zu sehen ist, ist der Vorteil eines vorstrukturierten und funktionalisierten Substrats immens. So beträgt die Öffnung in der Schattenmaske $50,99 \pm 0,95 \mu\text{m}$. Durch

Vorstrukturierung der SAM und dem Drucken der Silber-Tinte in die Bereiche mit hoher Oberflächenenergie konnten diese Maße annähernd reproduziert werden. Dies führt im Fall der Silber-Tinte zu Linienbreiten von $53,2 \pm 0,63 \mu\text{m}$. Bei den Ergebnissen für die wasserbasierte Gold-Tinte wurden Linienbreiten von bis zu $50,9 \pm 1,37 \mu\text{m}$ erreicht. Im Vergleich zu unbehandeltem Glas konnte die Linienbreite der gedruckten Strukturen um 117 % für gedruckte Silber- und um 72 % für die gedruckten Goldlinien reduziert werden. Im Vergleich zu den gedruckten Linien auf Ar-Plasma-behandeltem Glas konnte die Linienbreite durch die Substratfunktionalisierung bei Silber um 67 % und bei Gold um 256 % verringert werden.

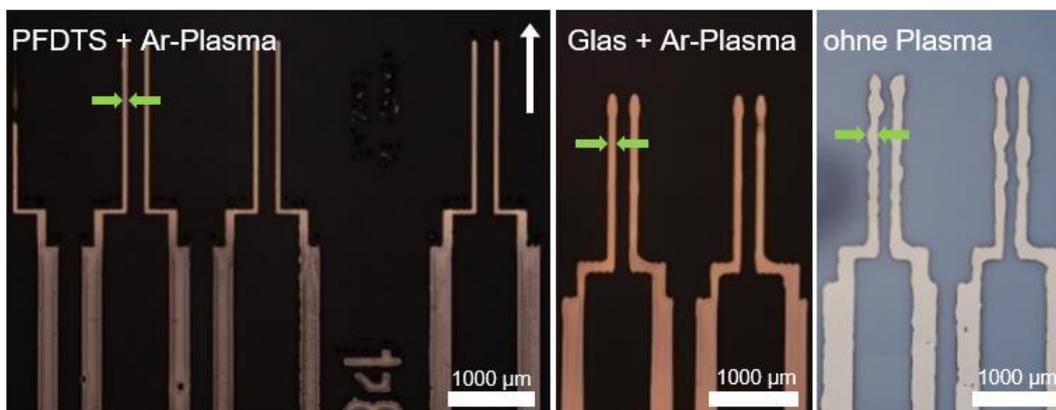


Abbildung 5.3: Einfluss der Strukturierung auf die Qualität der Linien: Auf PFDTs-strukturierten Substraten (Links), Ar-Plasma behandeltem Glas (Mitte) und unbehandeltem Glas (Rechts). Der weiße Pfeil repräsentiert die Druckrichtung. Adaptiert mit Erlaubnis aus *IOP Printed and Flexible Electronics* 2021, 6, 1, 015002. © IOP Publishing. Alle Rechte vorbehalten.

Ein Vergleich der Linienbreiten ist in **Tabelle 7** dargestellt. Weiterhin ist erkennbar, dass bei den gedruckten Linien auf den mit Ar-Plasma strukturierten PFDTs-Substraten die Variation der Linienbreiten entlang der Elektrode nur 1,2 % bzw. 2,7 % für die Silber- und Gold-Tinte beträgt. In den anderen Fällen weichen die Linienbreiten um bis zu 17 % ab. Meist ist diese Abweichung bei herkömmlichen Substraten am Ende von Linien bzw. Elektroden besonders ausgeprägt wo meist eine typische Wölbung entsteht.^[44] Diese Ergebnisse zeigen also, dass durch die Substratfunktionalisierung die Ausbreitung der Tinte unterdrückt und damit die strukturelle Integrität von gedruckten Strukturen erhöht werden kann.

Tabelle 7: Vergleich der Maskenöffnung und erreichten Linienbreite auf strukturierten und unstrukturierten Substraten

	Linienbreite [μm]			Maskenöffnung [μm]
	PFDTs + Ar-Plasma	Glas + Ar-Plasma	Glas unstrukturiert	
Ag-Tinte	$53,20 \pm 0,63$	$89,32 \pm 0,53$	$115,73 \pm 19,21$	$50,99 \pm 0,95$
Au-Tinte	$50,90 \pm 1,37$	$181,53 \pm 2,98$	$87,61 \pm 4,85$	

Beim Vergleich der Linienbreite mit dem Durchmesser gedruckter Einzeltropfen wird verdeutlicht das Potential des eingeführten Strukturierungsprozesses. Auf den plasmabehandelten Flächen beträgt der Durchmesser eines Einzeltropfen der Silber-Tinte $64,39 \pm 0,85 \mu\text{m}$ und $67,17 \pm 1,07 \mu\text{m}$ für die Gold-Tinte [siehe **Abbildung 5.4** a,b)]. In beiden Fällen ist der Durchmesser des einzelnen Tropfens höher als die erhaltene Linienbreite auf den SAM-strukturierten Substraten (siehe **Abbildung 5.3**). Die SAM begrenzt die Spreitung der Tinte, so dass sich diese nur innerhalb der schmalen Bereiche mit hoher Oberflächenenergie ausbreiten kann, die durch die Plasmabehandlung hergestellt wurden. Dieses Verfahren erlaubt demnach die Herstellung von Strukturen unterhalb der nativen Auflösung. Aufgrund der geringen Oberflächenenergie auf der PFDTs-SAM selbst, werden zwar Tropfendurchmesser von $37,48 \pm 0,48 \mu\text{m}$ für die Silber-Tinte bzw. $7,24 \pm 0,48 \mu\text{m}$ für die Gold Tinte erhalten, jedoch wird basierend auf den Ergebnissen aus Abschnitt 4.5 ein entnetzendes Verhalten erwartet, so dass keine Linienbildung möglich ist.

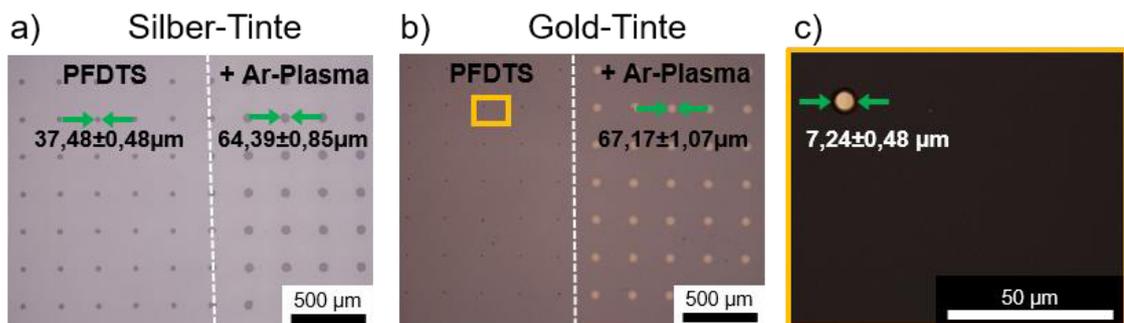


Abbildung 5.4: Mikroskopische Aufnahmen von Einzeltropfen auf PFDTs-SAM vor und nach Ar-Plasma-Behandlung: a) Silber-Tinte, b) Gold-Tinte und c) Vergrößerte Darstellung eines Gold-Einzeltropfens auf einer PFDTs-SAM. Adaptiert mit Erlaubnis aus *IOP Printed and Flexible Electronics* 2021, 6, 1, 015002. © IOP Publishing. Alle Rechte vorbehalten.

Untersuchung der Strukturtreue

Wie zuvor gezeigt wurde, kann durch die Kombination des Tintenstrahldrucks und der SAM-Strukturierung eine verbesserte Strukturtreue erreicht werden und Schattenmasken nahezu 1:1 reproduziert werden. Dieser Ansatz kann auch dazu verwendet werden beliebige Freiformen zu erzeugen. Wie in **Abbildung 5.5 a)** zu sehen ist, lassen sich derartige Strukturen, die nicht parallel oder senkrecht zur Druckrichtung ausgerichtet sind, normalerweise nur schwer herstellen und zeigen häufig sägezahnartige Kanten, die aus der Erstellung der Druckvorlage resultieren (siehe hierzu Abschnitt 2.3.1 und **Abbildung 2.14**). Durch die Verwendung einer Schattenmaske können jedoch scharfe Kanten erzeugt werden. Die bevorzugte Benetzung der Tinte in den hochenergetischen Bereichen, hilft dabei die Bildung dieser sägezahnartigen Strukturen zu

unterdrücken. Dies führte zu glatten und definierten Konturen und Kanten, da der Fluss der Tinte durch den Oberflächenenergie-Kontrast gezielt gestoppt wird. Auch die Herstellung von runden Strukturen ist mit diesem Ansatz möglich. Dies ist exemplarisch in **Abbildung 5.5 b)** dargestellt.

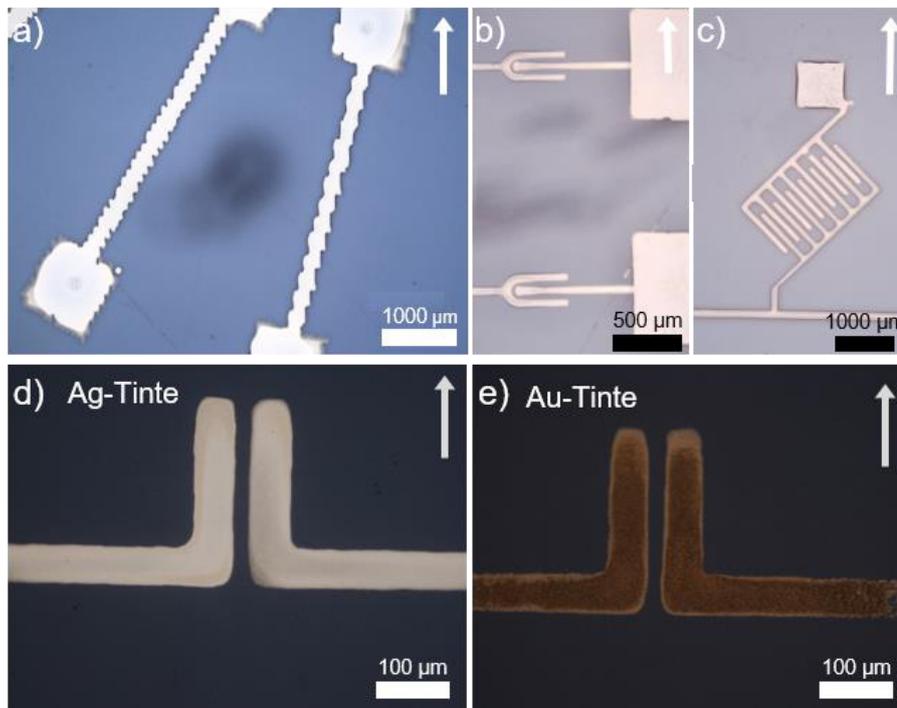


Abbildung 5.5: Exemplarische Fotografien zur Darstellung der verbesserten Strukturtreue: a) Sägezahnartige Kanten bei nicht optimierten Strukturen; b) Halbrunde Fingerstrukturen und c) Fingerstrukturen für Transistoren auf strukturierten Substraten. Minimierung der Elektrodenabstände auf oberflächenenergie-strukturierten Substraten mit d) Silber- und e) Gold-Tinte. Adaptiert mit Erlaubnis aus *IOP Printed and Flexible Electronics* 2021, 6, 1, 015002. © IOP Publishing. Alle Rechte vorbehalten.

Diese verbesserte Strukturtreue wirkt sich insbesondere bei der Herstellung von Fingerstrukturen von Transistoren vorteilhaft aus. Durch die Unterdrückung der Ausbeulung und der Herstellung von glatten Strukturen, besitzen auf diese Weise hergestellte Transistoren eine definierte Kanalgeometrie, die über die gesamte Kanallänge konstant bleibt [siehe **Abbildung 5.5 c)**]. Ausbeulungen und lokale Abweichungen in der Kanalgeometrie können zu einer inhomogenen Verteilung des elektrischen Feldes führen und im schlimmsten Fall zu einem Kurzschluss. An dieser Stelle muss jedoch auch angemerkt werden, dass die Qualität der mit diesem Verfahren hergestellten Strukturen auch maßgeblich von der Qualität der verwendeten Schattenmaske abhängt. So ist die Ausbeulung am Ende der Elektrode in **Abbildung 5.5 b)** auf eine Abweichung in der Maskenöffnung zurückzuführen.

Durch die Verwendung der strukturierten SAMs in Kombination mit dem Tintenstrahldruck von nanopartikulärer Silber- und Gold-Tinte konnten hochgradig strukturtreue und definierte Strukturen erzeugt werden. In einem weiteren Ansatz wurde nun untersucht ob dieser Ansatz auch dazu verwendet werden kann die Bauteilgröße zu verringern. Technisch können Tropfen zwar mit weniger als 20 μm Abstand voneinander platziert werden^[208], diese fließen aber zuweilen aufgrund des Aufpralls und der Substrat-Tinten-Interaktion zusammen, wodurch getrennte Linien in einem derartigen Größenmaßstab nur schwer in einem einzelnen Druckprozess realisiert werden können. Zusätzlich beträgt die Linienbreite des Nassfilms oftmals ein Vielfaches der getrockneten Line.^[207] Mit dem hier vorgestellten Ansatz war es möglich Elektroden mit einem Abstand von 25 μm in einem einzigen Druckdurchgang herzustellen. Dies war bis jetzt weder in einem für die industrielle Fertigung relevanten Prozess, noch durch die Verwendung von physikalischen Barrieren oder anderer vorteilhafter Effekte, wie dem Coffee-Stain-Effekt möglich. In der gängigen Literatur wurden Transistoren mit solchen Kanallängen bislang noch nicht beschrieben.^[24,195,199]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Verwendung eines SAM-strukturierten Substrats für den Tintenstrahldruck von Funktionsmaterialien vorteilhaft ist, um insbesondere die strukturelle Integrität und die Auflösung der gedruckten Strukturen zu verbessern. Strukturen, die üblicherweise durch thermische Verdampfung oder Lithographie hergestellt werden, können jetzt durch Tintenstrahldruck hergestellt werden, ohne dass aufwendige Vakuumanlagen oder mehrere sequentielle, materialaufwendige Schritte erforderlich sind. Bei der Herstellung von Elektroden für z.B. Transistoren können die glatten Kanten zu einer homogenen Feldverteilung innerhalb des schmalen Kanals und damit zu besseren, vollflächig gedruckten Transistoren führen.

5.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Substratfunktionalisierung durch die Strukturierung von SAMs untersucht. Eine derartige zweidimensionale Oberflächenstrukturierung kann bei einer lateral unstrukturierten Beschichtungsmethode wie dem Rakeln, gezielt definierte Strukturen erzeugen, deren Qualität unabhängig von der Beschichtungsrichtung ist. Durch die Kombination der Oberflächenenergie-Strukturierung mit digitalen Abscheidungstechniken können qualitativ hochwertige Strukturen hergestellt werden, die typischerweise unter der bisherigen Auflösungsgrenze liegen. Diese Strukturen können sogar kleiner als die Durchmesser der Einzeltropfen der entsprechenden Tinte sein. Die energetischen Unterschiede benachbarter

Bereiche helfen dabei die Ausbreitung der Tinte zu unterdrücken und verbessern damit die strukturelle Integrität. Durch die Verwendung konventioneller Lithographiemasken konnte in einem einzelnen Druckvorgang Strukturgrößen von $<25\ \mu\text{m}$ erreicht werden, ohne dass aufwendige Vakuumaufbauten, mehrere Lithographieschritte oder die Optimierung der Struktur selbst erforderlich waren. Das entwickelte Verfahren ist nahezu unabhängig von den fluidphysikalischen Eigenschaften der Tinte, was insbesondere bei der Verwendung kommerziell erhältlicher Tintenstrahl-tinten von Vorteil ist. Die Kombination einer vorstrukturierten quasi-2D-Oberfläche mit der Tintenstrahltechnologie ist von besonderer Bedeutung, da dies die Herstellung beliebiger Formen ermöglicht, ohne die negativen Auswirkungen berücksichtigen zu müssen, die sich aus dem Design, den Abscheidungsparametern oder der Substrat-Tinten-Wechselwirkung ergeben.

Da die Bildung von Siloxan-basierten SAMs substratunabhängig ist, kann dieser Prozess nach der Entwicklung leicht auf andere Tintensysteme, Substrate oder Layouts übertragen werden, ohne dass eine Optimierung der Druckparameter oder der Tinte erforderlich ist, was zu einer verkürzten Entwicklungszeit führt. Für zukünftige Anwendungen könnte die Oberflächenenergie-Strukturierung mit einem digitalen Verfahren wie der LASER-Ablation helfen, vollständig digital verarbeitete Strukturen herzustellen und die Auflösungsgrenzen der gedruckten Elektronik weiter nach unten zu verschieben.

6 Einfluss der Oberflächenmodifikation auf die elektrische Bauteilleistung

Basierend auf den Ergebnissen der vorangegangenen Kapitel 4 und 5 wird in diesem Kapitel der Einfluss der Substratfunktionalisierung auf die elektrische Bauteilleistung untersucht. Hierzu werden organische Feldeffekttransistoren auf den strukturierten und unstrukturierten Siloxan-SAMs hergestellt und vollständig elektrisch charakterisiert. Nach einer kurzen Einleitung in Abschnitt 6.1 werden die Transistoren auf den unstrukturierten SAMs in Abschnitt 6.2 untersucht. Anschließend folgt die Herstellung der Transistoren auf den zweidimensional-strukturierten SAMs in Abschnitt 6.3. Das Kapitel schließt mit einer Zusammenfassung in Abschnitt 6.4. Die Ergebnisse aus Abschnitt 6.2 wurden in ähnlicher Form 2018 in Langmuir veröffentlicht^[187] und die Ergebnisse aus Abschnitt 6.3 wurden in ähnlicher Form 2021 in IOP Printed and Flexible Electronics veröffentlicht.^[198]

6.1 Einleitung

Durch die in den vorhergehenden Kapiteln 4 und 5 eingeführten Methoden zur Substratfunktionalisierung und zur Kontrolle der Benetzungseigenschaften, konnten die Oberflächeneigenschaften unterschiedlicher Substrate gezielt angeglichen, die Auflösung gesteigert werden. Durch die Einführung zweidimensionaler Entnetzungsstrukturen konnte der Fluss der Tinte auf dem Substrat beeinflusst werden, wodurch ebenfalls die erreichbare Druckauflösung erhöht werden. Die gezielte Reduzierung der Strukturgröße spielt gerade beim funktionellen Druck von beispielsweise organischen Feldeffekttransistoren eine wichtige Rolle. So kann hier durch die Verkleinerung der Elektrodenbreite die Anzahl der Elektroden pro Fläche erhöht und damit auch die Bauteildichte gesteigert werden. Dies ermöglicht vor allem die Herstellung von Fingerstrukturen und kann die Bauteilleistung verbessern. Typischerweise wird die Abscheidung von selbst-organisierenden Monolagen in der Mikroelektronik zur Änderung der Austrittsarbeiten von Elektroden, Anpassung der Grenzflächen oder Beeinflussung des Schichtwachstums verwendet.^[52,116,209] Diese Modifikationen haben meist einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Ladungsträgerbeweglichkeit, -injektion oder -extraktion und sollten gegebenenfalls vermieden werden.

Um einen Einfluss der SAM auf die elektrischen Eigenschaften auszuschließen, werden im Laufe dieses Kapitels funktionsfähige Dünnschichtfeldeffekttransistoren hergestellt und entsprechend der in Abschnitt 2.5.3 beschriebenen elektrischen Charakterisierung untersucht. Mit Hilfe der Transfer- und Ausgangskennlinien wurden die Bauteileigenschaften extrahiert und auf einen möglichen Einfluss der SAM auf die elektrischen Bauteileigenschaften hin untersucht.

6.2 Minimierung der Elektrodenbreite auf flächigen SAMs

Basierend auf den Ergebnissen aus Abschnitt 4.5 wurde für die Herstellung von Transistoren auf unstrukturierten SAMs ein mit PFPTS behandeltes Glassubstrat verwendet um die Elektrodenbreite für OFETs gezielt zu optimieren. Unbehandelte Glassubstrate dienen als Referenz. Um einen möglichen Einfluss der Siloxan-Monolage auf die elektrische Bauteilleistung zu untersuchen, wurden weiterhin OFETs mit konventionell aufgedampften Elektroden hergestellt. Die Bauteilarchitektur ist schematisch in nachfolgender **Abbildung 6.1 a)** dargestellt und entspricht dem *Bottom-Contact-Top-Gate* Aufbau, d.h. die Source- und Drain-Elektroden werden als erstes direkt auf das Substrat gedruckt, danach der Halbleiter und das Dielektrikum abgeschieden und abschließend die Gate-Elektrode aufgebracht. Als organischer Halbleiter wurde in diesem Fall P3HT verwendet, das durch Rotationsbeschichtung abgeschieden wurde. Als Dielektrikum wurde Parylene C verwendet, das durch chemische Gasphasenabscheidung abgeschieden wurde. Die Silber-Gate-Elektroden wurden bei den Referenz-Bauteilen mittels thermischer Gasphasenabscheidung hergestellt und für die partiell gedruckten Bauteile mittels Tintenstrahldruck.

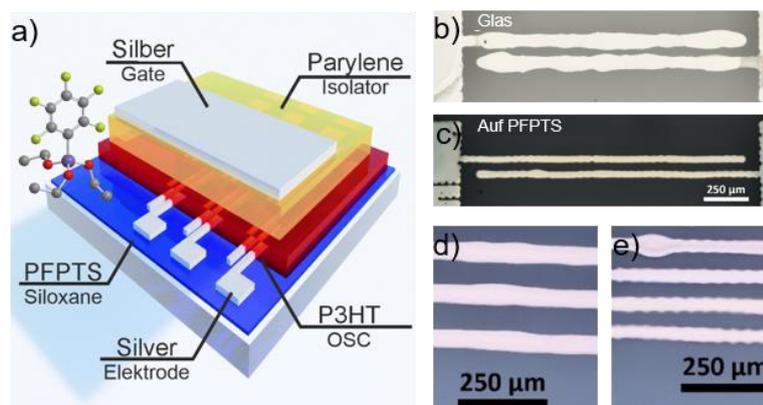


Abbildung 6.1: Aufbau des Transistors und Fotografien der Elektroden: a) Schematische Darstellung des hergestellten *Bottom-Contact-Top-Gate* Transistors. Mikroskopaufnahmen der auf unbehandeltem Glas (b) und PFPTS behandeltem Glas (c) hergestellten Elektroden sowie Darstellung der Erhöhung der Elektrodendichte durch die Silanisierung (d, e). Adaptiert mit Erlaubnis aus *Langmuir* 2018, 34, 21, 5964–5970. ©2018 American Chemical Society.

Ein wichtiger Unterschied im Vergleich zu literaturbekannten SAM-Modifikationen bei Transistoren ist die Tatsache, dass sich die in diesem Fall verwendete SAM unterhalb der Elektroden befindet und nicht dazu verwendet wird, die Austrittsarbeit der Elektroden zu beeinflussen. Durch Optimierung der Druckparameter ergibt sich eine Elektrodenbreite von $81,0 \pm 18,3 \mu\text{m}$ auf unbehandeltem Glas sowie von $42,9 \pm 2 \mu\text{m}$ auf der PFPTS-Monolage [siehe **Abbildung 6.1 b,c**]. Diese Reduktion der Elektrodenbreite um 47 % führt zu einer Verringerung der Substratabdeckung, d.h. die Fläche der gedruckten Silberlinien pro Gesamtfläche von 33 % auf Glas hin zu 23 % auf der PFPTS-Monolage [siehe **Abbildung 6.1 d,e**]. Hierdurch können mehr Linien, d.h. mehr Elektroden pro Quadratmillimeter gedruckt werden, was die PFPTS-Behandlung besonders bei der Herstellung von Fingerstrukturen vorteilhaft macht. Zudem führt die Siloxan-Vorbehandlung zu einer verbesserten Strukturtreue und Kantenqualität der Elektroden. Dies spiegelt sich beispielsweise in der Abweichung der Linienbreite wider. Die PFPTS-Behandlung führt hierdurch zu homogenen elektrischen Feldern innerhalb der Transistoren und einer zuverlässig kontrollierbaren Kanalgeometrie, wodurch die Streuung der Bauteilleistung verringert werden kann.

Das Verhalten eines Transistors und damit die Bestimmung der Bauteilparameter hängt wie in Abschnitt 2.5.3 beschrieben, wesentlich von der Kanallänge L , der Kanalbreite W und der Dicke des Dielektrikums ab. Da das Dielektrikum für alle Transistoren gleichzeitig abgeschieden wurde, ergibt sich hier keine Abweichung zwischen den Transistoren. Allerdings zeigen die Elektroden der Transistoren in **Abbildung 6.1 b,c** lokale Ausbeulungen, die die Kanallänge lokal verringern. Dies hat aber im Vergleich zur Gesamtabweichung der Kanalgeometrie nur eine untergeordnete Bedeutung. Der ideale Kanal, d.h. ohne Ausbeulung und Artefakte, hat eine ideale Breite von $W_{\text{ideal}} = 1100 \mu\text{m}$ und eine ideale Länge $L_{\text{ideal}} = 50 \mu\text{m}$, dementsprechend also ein $(W/L)_{\text{ideal}} = 22$. Die Ausbeulungen können auf einer Breite von $\Delta W \approx 50 \mu\text{m}$ die Kanallänge auf $30 \mu\text{m}$ verringern. Hierdurch ergibt sich $(W/L)_{\text{imperfekt}} = 1050/50 + 50/30 = 1133/50$. Daher übersteigt $(W/L)_{\text{imperfekt}}$ $(W/L)_{\text{ideal}}$ um 3,3 %, d.h. die Ausbeulung führt zu einem Fehler von 3,3 %. Diese Abschätzung wurde zusätzlich für alle Bauteile durchgeführt, die für die Transferlinienmethode verwendet wurden. Hierzu wurden die Kanallängen und -breiten an drei Punkten gemessen, wodurch sich in allen Fällen vergleichbare relative Standardabweichungen von $(W/L = 12,2 \pm 3,65 \%, 12,3 \pm 5,06 \%, 13,7 \pm 2,82 \%, 22,8 \pm 3,13 \%, 25,4 \pm 2,22 \%, 27,5 \pm 4,28 \%)$ ergaben. Diese Abweichungen der Werte für W bzw. L wurden bei der linearen Anpassung von $R_{\text{tot}} \cdot L$ gegen W berücksichtigt, wodurch eine zusätzliche Berücksichtigung von $(W/L)_{\text{imperfekt}}$ durch Fehlerfortpflanzung keinen Einfluss auf die weiteren, aus den IV-Kennlinien extrahierten Parametern R_{ch} , R_{c} , μ und V_{th} hat.

Die hergestellten Transistoren wurden wie in Abschnitt 3.3.7 elektrisch charakterisiert um zum Einen die Funktionalität und zum Anderen den Einfluss der Siloxan-Behandlung zu untersuchen.* Zur Charakterisierung der Transistoren wurden zunächst Ausgangskennlinien aufgenommen. Alle Transistoren zeigten typisches Verhalten mit Ohm'schen Kontakten, d.h. der Drain-Strom zeigt einen deutlichen linearen Bereich und einen Nulldurchgang bei 0 V. Exemplarisch sind die Geometrie-korrigierten Ausgangskennlinien in **Abbildung 6.2 a,b)** dargestellt. Weiterhin ist zu erkennen, dass bei den Drain-Strömen kein deutlicher Unterschied zwischen den Transistoren mit auf silanisierendem und unbehandeltem Glas hergestellten Elektroden zu erkennen ist.

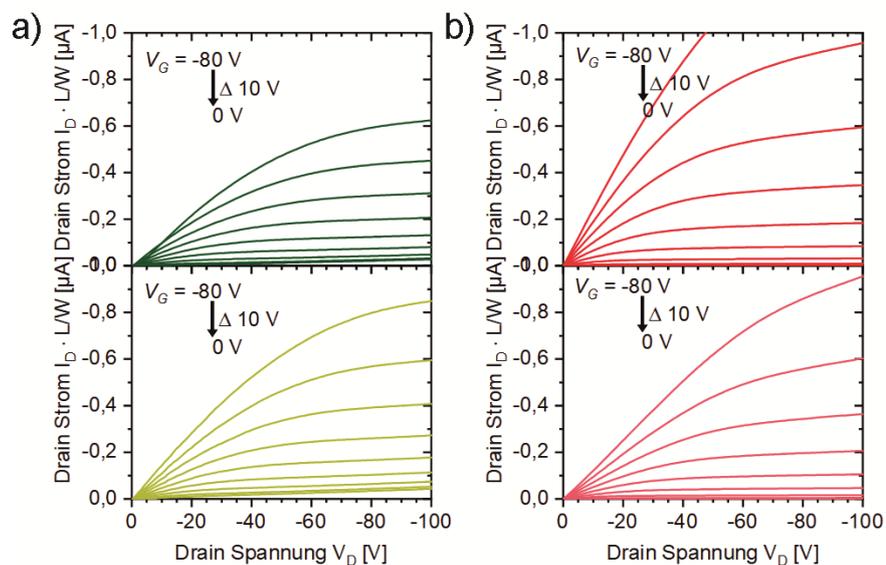


Abbildung 6.2: Ausgangskennlinien der Transistoren: a) Mit gedruckten Elektroden und b) aufgedampften Elektroden auf silanisierendem Glas (oben) und unbehandeltem Glas (unten). Adaptiert mit Erlaubnis aus *Langmuir* 2018, 34, 21, 5964–5970. ©2018 American Chemical Society.

Dieses Verhalten ist auch in den Transfer-Kennlinien deutlich zu erkennen. Beim Vergleich der Transferkennlinien in **Abbildung 6.3** fällt auf, dass bei hohen Gate-Spannungen trotz ähnlicher Einschaltströme die Ausschaltströme bei den Transistoren mit gedruckten Elektroden höher sind. Hierdurch ergibt sich bei den gedruckten Elektroden ein Ein/Aus-Verhältnis ≈ 50 und bei verdampften Elektroden von Ein/Aus-Verhältnis $\approx 3 \cdot 10^3$. Dies kann auf das Drucken der Gate-Elektrode in Umgebungsatmosphäre zurückgeführt werden, in der der Halbleiter mit Sauerstoff und Wasser in Kontakt kommen kann. Dies kann dann zu unbeabsichtigter Dotierung des Halbleiters führen, durch die sich die höheren Ausschaltströme für die gedruckten Elektroden ergeben. Die geringeren Ausschaltströme für die aufgedampften Elektroden führen weiterhin auch zu einer höheren Steigung der Transferkurve. Aus diesem Grund übersteigt die

* Die Transistoren wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Martin Held (LTI) ausgewertet.

Sättigungsmobilität von $\mu_{\text{sat}} \approx 0.15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ für die aufgedampften Elektroden die der gedruckten Elektroden-Transistoren mit $\mu_{\text{sat}} \approx 0.05 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Hier ist zu beachten, dass beide Werte nicht um den Kontaktwiderstand korrigiert sind. Dies deutet im Wesentlichen auf dotierungsinduzierte Fallen im Halbleiter hin. Die unbeabsichtigte Dotierung senkt die Schwellenspannung V_{th} zusätzlich von -20 V auf -4 V für die gedruckten Elektroden.

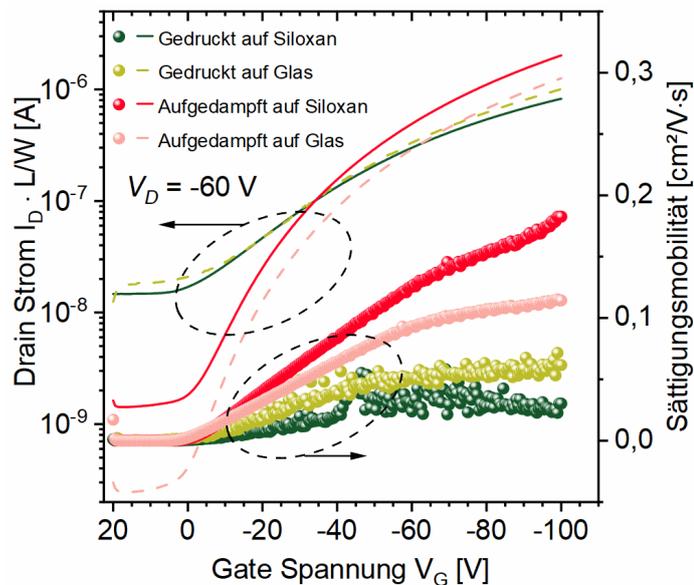


Abbildung 6.3: Transferkurven und errechnete Sättigungsmobilität der Transistoren: Mit gedruckten Elektroden (grün) und aufgedampften Elektroden (rot). Die Transferkennlinie der Elektroden auf unbehandeltem Glas sind gestrichelt dargestellt. Adaptiert mit Erlaubnis aus *Langmuir* 2018, 34, 21, 5964–5970. ©2018 American Chemical Society.

Um mögliche Auswirkungen der Elektrodengrenzfläche auf die Beweglichkeit und die Schwellenspannung auszuschließen, wurde das lineare Regime der Ausgangskennlinien **Abbildung 6.2 a,b)** zur Berechnung des kanallängenabhängigen Gesamtwiderstandes R_{tot} , des Kanalwiderstandes R_{ch} und des Kontaktwiderstandes R_{c} nach der Transferlinien-Methode verwendet. Die ermittelten Kontakt- und Kanalwiderstände sind in **Abbildung 6.4** dargestellt. Auch hier zeigt sich, dass die Widerstände durch die Siloxan-Behandlung nicht wesentlich beeinflusst werden, bzw. in der Messunsicherheit untergehen. Durch die Geometrie des Transistors und den $\sim 100 \text{ nm}$ dicken Elektroden wird ein mögliches Dipolmoment der Siloxan-Moleküle nachhaltig abgeschirmt, wodurch der Kanalwiderstand durch die Siloxan-Behandlung ebenfalls nicht beeinflusst wird.

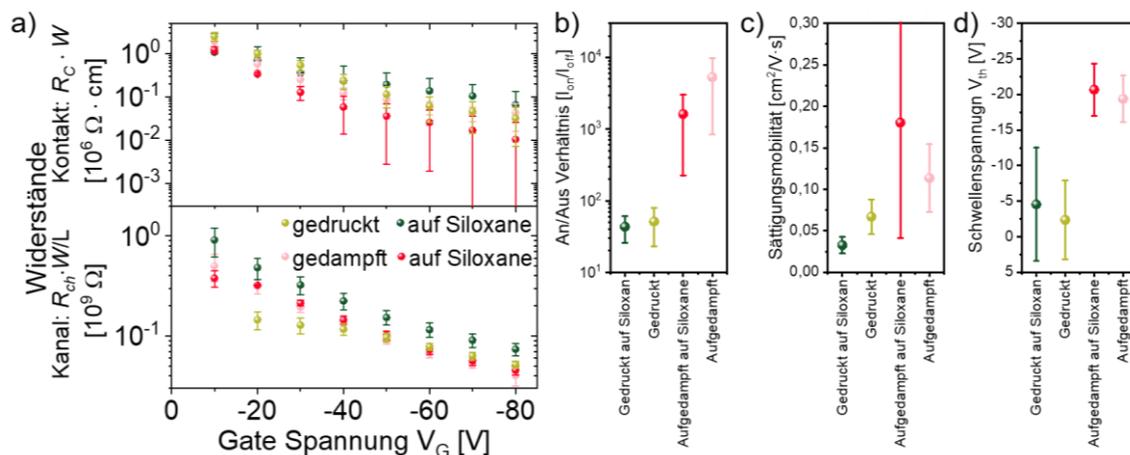


Abbildung 6.4: Berechnete und Extrahierte Bauteilparameter: a) Kontakt- und Kanalwiderstände, b) An-Aus-Verhältnis, c) Sättigungsmobilität und d) Schwellenspannung. Adaptiert mit Erlaubnis aus *Langmuir* 2018, 34, 21, 5964–5970. ©2018 American Chemical Society.

Beim Vergleich der Kontaktwiderstände der gedruckten und aufgedampften Elektroden wird deutlich, dass diese nicht durch die Herstellungsmethode der Elektroden beeinflusst werden. Beide Herstellungsmethoden führen zu vergleichbaren Austrittsarbeiten des Silbers. So ergibt sich eine Austrittsarbeit von $W = 4,63 \text{ eV}$ für gedrucktes Silber und von $W = 4,66 \text{ eV}$ für aufgedampftes Silber. Bei der Berechnung des Kanal-Widerstands zeigt sich, dass auch hier der Ladungsträgertransport in der Akkumulationszone an der Oberfläche der halbleitenden Schicht nicht durch die SAM unterhalb des Halbleiters beeinflusst wird. Dementsprechend lässt sich hier sagen, dass die initiale SAM Behandlung keinen negativen Einfluss auf die Bauteilleistung hat.

6.3 Vollständig lösemittelbasierte Herstellung von Transistoren

Auch bei der zweidimensionalen Substratfunktionalisierung wurden zur Demonstration der Leistungsfähigkeit dieses Prozesses in einem finalen Schritt vollständig druckbare Transistoren hergestellt. Dies diente auch dazu einen Einfluss der zusätzlichen Siloxanbehandlung auf die Bauteilleistung auszuschließen. Mit dem in Abschnitt 5.4 eingeführten Prozess konnten Transistorstrukturen repliziert werden, die üblicherweise durch Lithographie und Verdampfungstechniken hergestellt werden. Die *Bottom-Source-Drain*-Elektroden wurden, wie zuvor beschrieben, mittels Tintenstrahldruck hergestellt. Aufgrund der geringen Oberflächenenergie der SAM, die nach der Herstellung der Elektroden noch im Transistorkanal vorhanden ist, konnte der Halbleiter zunächst nicht abgeschieden werden. Die verbleibende SAM wurde ebenfalls mit einer 15 s Argon-Plasmabehandlung entfernt. Dieser Prozess wurde so

optimiert, dass er die Leitfähigkeit der Elektroden nicht beeinträchtigt, jedoch die erfolgreiche Entfernung der SAM gewährleistet. Das Ar-Plasma hat kaum Einfluss auf die Leitfähigkeit der Elektroden. Der spezifische Widerstand blieb mit $25,1 \pm 2,6 \mu\Omega \text{ cm}$ für die Silberelektroden und $23,2 \pm 3,4 \mu\Omega \text{ cm}$ nach der Exposition gegenüber 15 s Ar-Plasma nahezu identisch. Dies wird durch die Ergebnisse für den Schichtwiderstand bestätigt, die während des Optimierungsprozesses entstanden sind, die der **Tabelle 16** aus dem Anhang zu entnehmen sind.

Der Herstellungsprozess für die *Bottom-Contact-Top-Gate*-Transistoren ist in **Abbildung 6.5 a)** schematisch dargestellt. Mit diesem Ansatz konnten vollständig lösemittelherstellbare Transistoren mit Source- und Drain-Elektroden aus Gold und Silber realisiert werden, die aus nicht für den Tintenstrahldruck optimierten Strukturen bestehen.* Wie aus dem Detailbild in **Abbildung 6.5 b)** ersichtlich ist, eignet sich dieses Verfahren auch für großflächige Substrate mit Flächen $>25 \text{ cm}^2$. Auch hier wurden Transistoren mit einer Kanallänge von bis zu $25 \mu\text{m}$ hergestellt und untersucht [siehe **Abbildung 6.5 c)**].

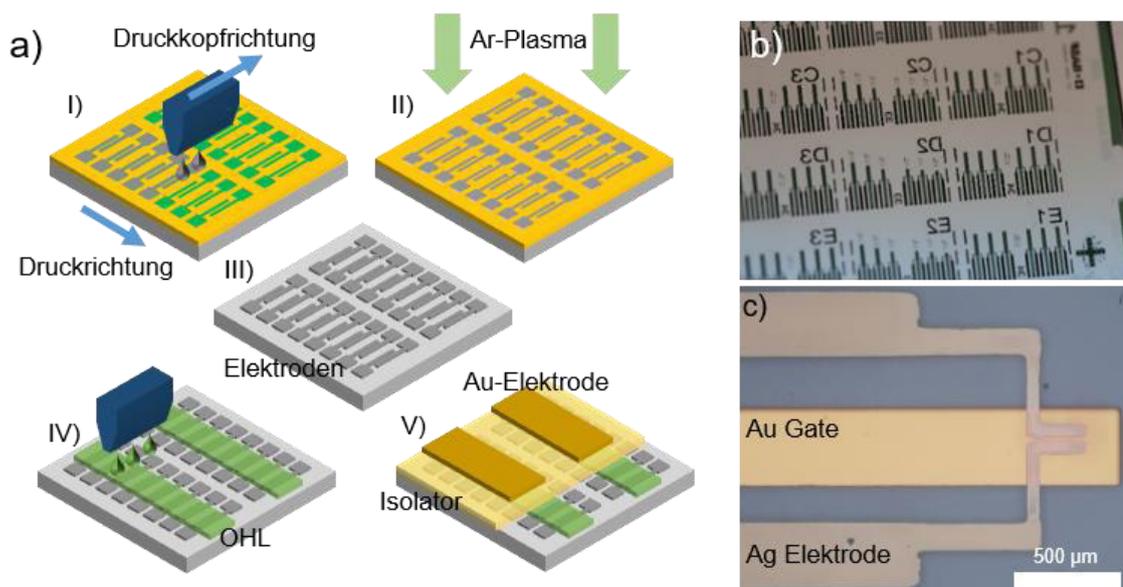


Abbildung 6.5: Herstellungsprozess und Fotografien der Transistoren auf SAM-strukturierten Substraten: a) Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses nach der Strukturierung der Oberflächenenergie, b) Fotografie der Transistoren auf einem $5 \times 5 \text{ cm}^2$ SAM-strukturierten Glassubstrat und c) Mikroskopaufnahme eines Transistors mit $25 \mu\text{m}$ Kanallänge. Adaptiert mit Erlaubnis aus *IOP Printed and Flexible Electronics* 2021, 6, 1, 015002. © IOP Publishing. Alle Rechte vorbehalten.

Die auf diese Weise hergestellten Transistoren wurden elektrisch analysiert, indem die Ausgangs- und Transferkennlinien bestimmt wurden. Bei allen Transistoren weisen die

* Halbleiter, Dielektrikum und Gate-Elektroden dieser Transistoren wurden von Sebastian Rath (BASF SE) abgeschieden.

Ausgangskennlinien ein ohmsches Verhalten auf [siehe **Abbildung 5.4 a)**], so dass ein negativer Einfluss der SAM- und Plasmabehandlung auf die elektrischen Eigenschaften ausgeschlossen werden kann. Auch im Vergleich der Transferkennlinien in **Abbildung 5.4 b)** fällt auf, dass trotz des höheren spezifischen Widerstands der gedruckten Elektroden (Silber: $2,5 \cdot 10^{-7} \Omega \text{ m}$; Gold: $1,0 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ m}$) im Vergleich zu Werten aus der Literatur (Silber: $1,6 \cdot 10^{-8} \Omega \text{ m}$; Gold: $2,4 \cdot 10^{-8} \Omega \text{ m}$)^[210] ihre Gesamtleistung vergleichbar ist. Die extrahierten Bauteileigenschaften sind in **Tabelle 8** dargestellt.*

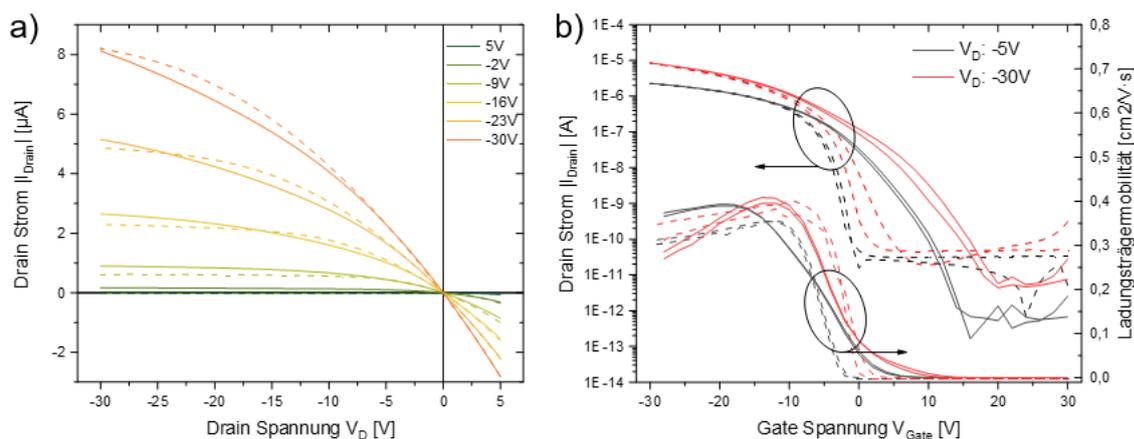


Abbildung 6.6: Elektrische Charakterisierung der Transistoren: a) Ausgangskennlinie der gedruckten Silber-Elektroden und aufgedampften Gold-Elektroden (gestrichelt); b) Transfercharakteristik und errechnete Mobilität des linearen (schwarz) und Sättigungs-Bereichs (rot) der gedruckten Elektroden (zusammenhängende Linie) und Referenzbauteile (gestrichelte Linie). Adaptiert mit Erlaubnis aus *IOP Printed and Flexible Electronics* 2021, 6, 1, 015002. © IOP Publishing. Alle Rechte vorbehalten.

Die Transistoren, die aus den gedruckten Elektroden bestehen, weisen eine etwas geringere lineare und gesättigte Beweglichkeit und höhere Ein-/Aus-Strom-Verhältnisse auf. Dies kann auf den höheren spezifischen Widerstand der gedruckten Elektroden zurückgeführt werden.

Tabelle 8: Zusammenfassung und Vergleich der Transistorkennzahlen

	μ_{lin} [$\text{cm}^2 \text{Vs}^{-1}$]	μ_{sat} [$\text{cm}^2 \text{Vs}^{-1}$]	on/off lin.	on/off sat.	$V_{\text{th}}^{\text{lin.}}$ [V]	$V_{\text{th}}^{\text{sat.}}$ [V]
Ag gedruckt	0.40 ± 0.03	0.41 ± 0.01	100 000	100 000	-2.12	2.07
Au gedruckt	0.10 ± 0.1	0.10 ± 0.01	50 000	100 000	2.92	1.55
Au gedampft	0.47 ± 0.05	0.57 ± 0.1	1 000 000	1 000 000	-4.85	-0.18

* Die elektrische Charakterisierung der Transistoren wurde in Zusammenarbeit mit Sebastian Raths (BASF SE) durchgeführt.

Nichtsdestotrotz führt der entwickelte Prozess zu funktionalen Bauelementen und die SAM-Strukturierung hat keinen Einfluss auf die elektrische Leistung. Da sich auch in diesem Fall die SAM bzw. die durch das Ar-Plasma zerstörte SAM, unterhalb der Elektroden befindet, wird wie bei den Transistoren aus Abschnitt 6.2 ein eventuell entstandener Dipol erfolgreich durch den organischen Halbleiter abgeschirmt. Einen Einfluss dieser Strukturierung bei anderen (opto-)elektronischen Bauelementen muss weitergehend untersucht werden.

6.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde durch die Herstellung von Feldeffekttransistoren untersucht, ob die Substratfunktionalisierung mittels strukturierter und unstrukturierter auf Siloxanen basierender selbst-organisierender Monolagen einen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften hat. Durch die elektrische Charakterisierung mittels Ausgangs- und Transferkennlinien konnten die Bauteilparameter ermittelt werden. Sowohl im Fall der unstrukturierten und strukturierten Substratfunktionalisierung konnte kein negativer Einfluss durch die Silanisierung beobachtet werden. In beiden Fällen zeigten die Ausgangskennlinien Ohm'sches Verhalten und die Transferkennlinien ein deutliches Ein- und Ausschaltverhalten. Durch die Herstellung von *Bottom-Contact-Top-Gate*-Transistoren befindet sich die passive SAM unterhalb des Halbleiters. Beim Betrieb des Transistors entsteht der leitfähige Kanal an Grenzfläche zwischen Halbleiter und Dielektrikum. Ein mögliches elektrisches Feld ausgelöst durch ein Dipolmoment der Siloxan-Monolage wird somit durch den Bauteilaufbau erfolgreich abgeschirmt. Lediglich durch die geringere elektrische Leitfähigkeit der gedruckten Elektroden zeigen die Transistoren eine geringere Leistungsfähigkeit als die Transistoren mit aufgedampften Elektroden.

Sowohl die flächige als auch die strukturierte Modifikation der Oberflächenenergie, bieten die Möglichkeit der Anpassung, Optimierung und Steigerung der Auflösung und vereinfachen somit die Herstellung hochaufgelöster funktioneller Bauteile. Gerade die Verwendung der zweidimensionalen Strukturierung bietet die Möglichkeit tintenunabhängige, voll funktionsfähige Transistoren herzustellen. Allerdings muss bei der Herstellung weiterer organischer (opto-)elektronischer Bauteile, wie OLEDs oder Solarzellen, ein möglicher Einfluss der Siloxan-Monolage auf die elektrischen Eigenschaften geprüft werden. Sobald jedoch eine ideale Funktionalisierung gefunden wurde, kann substrat- und tintenunabhängig die Auflösungsgrenze in der gedruckten Elektronik weiter verringert werden.

7 Substratfunktionalisierung zur Farbgebung von tintenstrahlgedruckten Perowskit-Solarzellen

Dieses Kapitel behandelt die Substratfunktionalisierung von tintenstrahlgedruckten Perowskitsolarzellen mit zusätzlichen fluoreszenten Farbschichten und beschreibt die Vorteile des digitalen Tintenstrahlendrucks in Bezug auf Gestaltungsfreiheit und additiver Herstellung. Die Motivation für dieses Kapitel wird in Abschnitt 7.1 beschrieben. Abschnitt 7.2 behandelt die Herstellung einer hochkonzentrierten und druckbaren Tinte. Auf Basis dieser Stammtinte wird in Abschnitt 7.3 der Einfluss der Farbstoffkonzentration auf Absorption und Quanteneffizient untersucht. In Abschnitt 7.4 folgt eine Machbarkeitsstudie zur Herstellung von Perowskit-Solarzellen kombiniert mit fluoreszenten Farbschichten um eine größtmögliche Gestaltungsfreiheit in Bezug auf Farbe und Form zu erhalten. Das Kapitel schließt mit Abschnitt 7.5 mit einer Zusammenfassung. Die Ergebnisse dieses Kapitels sind in Zusammenarbeit mit Dr. Florian Mathies (LTI) und Dr. Efthymios Klampaftis (IMT) entstanden und wurden 2019 in ACS Applied Energy Materials veröffentlicht. Dr. Florian Mathies war hierbei für die Herstellung und Charakterisierung der Perowskit-Solarzellen verantwortlich.^[211]

7.1 Einleitung

Die installierte Jahreskapazität von Photovoltaik (PV)-Modulen hat allein im Jahr 2019 mehr als 130 GW erreicht, mit einer geschätzten Produktionskapazität von 200 GW.^[212] Mit einer beeindruckenden jährlichen Gesamtwachstumsrate von fast 40 % seit 2006, überschritt die kumulierte installierte Gesamtkapazität im Jahr 2017 die Marke von 400 GW^[212,213] und könnte bereits 2022 das 1 TW-Niveau erreichen.^[214] Die Fortsetzung dieses raschen Wachstums dürfte die PV bis 2040 zur größten kohlenstoffarmen Energiequelle machen.^[215] In diesem Zusammenhang muss die PV-Industrie ihre Produktpalette diversifizieren, um den spezifischen Bedürfnissen neuer, aufstrebender Märkte gerecht zu werden. Hierzu gehören unter anderem die gebäudeintegrierte Photovoltaik sowie die fahrzeugintegrierte Photovoltaik sowie andere Bereiche wie tragbare Elektronik. Für diese Märkte geht das Kriterium über die einfache Verwendung eines dunkel gefärbten und sehr effizienten PV-Moduls hinaus. Benötigt wird hier

eine breite Palette von Farben, verschiedenen Formen, variabler Lichtdurchlässigkeit und flexiblen Designs.^[60,216,217]

Die Herausforderung, die Farbe von dunkel gefärbten PV-Modulen zu ändern, kann durch den Einsatz geeigneter lumineszierender Materialien angegangen werden.^[60] Der Hauptvorteil dieses Ansatzes ist das Potenzial, die elektrische Leistung von PV-Modulen durch eine Lumineszenz-Abwärtskonversion (*engl. luminescent downshifting, LDS*) der kürzeren Wellenlängen, die im einfallenden Sonnenspektrum enthalten sind, beizubehalten, oder in günstigen Fällen sogar zu erhöhen.^[60,61,218]

Dies ist nicht möglich, wenn Techniken verwendet werden, die auf selektiver Absorption und/oder Reflexion von Licht basieren, da diese intrinsisch mit einer Verringerung des Photonenflusses in Richtung einer Solarzelle verbunden sind.^[57–59] LDS-Schichten funktionieren über die Absorption von hochenergetischen Photonen im Sonnenspektrum. In diesem ultravioletten/blauen Bereich ist der Quantenwirkungsgrad vieler Solarzellentechnologien typischerweise deutlich niedriger als im sichtbaren Bereich. Daher führt die LDS-Technologie über die Emission von sichtbaren Photonen entweder i) zu einer Farbänderung des Bauelements über die Lumineszenz, die aus dem Bauelement austritt und das menschliche Auge erreicht, oder ii) zur Erzeugung von Photostrom über die Lumineszenz, der die darunterliegende Solarzelle erreicht. Für eine effiziente LDS-Schicht und damit zur Erhöhung der elektrischen Gesamtleistung von PV-Modulen werden lumineszierende Materialien mit einer hohen - idealerweise einheitlichen - Photolumineszenzquantenausbeute (*engl. photoluminescent quantum yield, PLQY*) benötigt, die in geeigneter Weise in die Gesamtarchitektur des PV-Moduls integriert sind. Das Potenzial der LDS-Technologie als Mittel zur Erzielung eines hohen Energieumwandlungswirkungsgrades (*engl. power conversion efficiency, PCE*) und größerer Gestaltungsmöglichkeiten bei der Farbgebung wurde für eine breite Palette von PV-Technologien einschließlich Perowskiten nachgewiesen.^[60–63,219]

Bei der Entwicklung von Solarzellen spielt neben einer optimierten Bauteilarchitektur und effizienten Absorberschichten auch das Substrat eine zentrale Rolle. Um den Lichteinfall nicht zu behindern, muss das Substrat transparent sein und über die notwendige Stabilität gegenüber Umwelteinflüssen verfügen. In einer Vielzahl an Studien wurde bereits gezeigt, dass eine Substratfunktionalisierung durch das Aufbringen von Antireflexionsschichten oder durch eine Oberflächenhydrophobisierung, zu einem gesteigerten Lichteinfall führen kann.^[220–223]

Im Zuge dieses Kapitels wird die Substratfunktionalisierung durch eine tintenstrahlgedruckte LDS-Schicht für Solarzellen untersucht. In dieser Machbarkeitsstudie wird ein

Metallhalogenidperowskit als Absorbermaterial verwendet, das derzeit Gegenstand einer Vielzahl an wissenschaftlicher Studien ist.^[224–226] Die Verwendung von Metallhalogenidperowskiten bietet die Möglichkeit hoch-effiziente Perowskit-Solarzellen (PSC) durch lösungsmittelbasierte Fabrikationsmethoden herzustellen, die Effizienzen von mehr als 20 % erreichen.^[227–232] Durch die Verwendung von tintenstrahlgedruckten Absorberschichten und der zusätzlichen LDS-Schicht soll so eine vollständige Designfreiheit in Bezug auf Farbe und Form erreicht werden, ohne dass dabei die Effizienz des Gesamtbauteils abnimmt. Hierzu werden organische Fluoreszenzfarbstoffe in einer unabhängig von der Solarzelle entwickelten und optimierten LDS-Schicht dazu verwendet den Farbeindruck der Solarzelle gezielt zu verändern. Diese Farbstoffe können ebenfalls aus Lösungen abgeschieden werden und besitzen eine Emission im sichtbaren Wellenlängenbereich.^[233]

7.2 Tintenentwicklung

Basierend auf vorrangegangenen Untersuchungen durch Klampaftis *et al.*^[60,61,219] wurde basierend auf PMMA als Wirtspolymer eine druckbare Tinte entwickelt. Ziel war es hohe Schichtdicken bei gleichzeitiger homogener Topografie zu erzielen, um damit einen möglichst homogenen Farbeindruck zu erhalten. Hierzu wurde zunächst PMMA mit unterschiedlicher Kettenlänge in 1,3-Dimethoxybenzol bei einer konstanten Konzentration von 150 g/L gelöst und anschließend die Viskosität bestimmt. Diese ist in **Abbildung 7.1 a)** dargestellt. Mit steigender Kettenlänge steigt die Viskosität bei einer Scherrate von $11,6 \text{ s}^{-1}$ und einer Temperatur von 30 °C von $9,1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ für PMMA mit einem Molekulargewicht (M_w) von $M_w = 15\,000$, auf $368 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ für $M_w = 350\,000$. Deutlich zu erkennen ist auch, dass die Scherratenabhängigkeit der Viskosität mit steigender Kettenlänge zunimmt, was bei Tintenstrahl-Tinten unerwünscht ist. Zur weiteren Tintenoptimierung wurde dementsprechend das kurzkettige PMMA verwendet. Durch den geringen Beitrag des PMMA zur Viskosität konnte die Konzentration weiter erhöht werden, um dickere Schichten zu erhalten. Für eine maximale PMMA-Konzentration von 230 g/L ergab sich bei 37 °C und relevanten Scherraten von $>10^5 \text{ s}^{-1}$ eine Viskosität im Bereich $12,3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (siehe **Tabelle 9**). Die Temperatur wurde im Vergleich zur initial durchgeführten Untersuchung gesteigert um bei höherer Konzentration die Viskosität zu verringern. Diese Tinte konnte anschließend gedruckt werden. Wie in **Abbildung 7.1 b)** zu sehen ist, kam es aufgrund unvorteilhafter Trocknung zu einem ausgeprägten Coffee-Stain-Effekt und damit zu einer deutlichen Randüberhöhung. Dieser Effekt konnte durch die Zugabe Hexylbenzol von als Lösemitteladditiv, verringert werden. Die besten Ergebnisse wurden bei 5 %_{vol.} erreicht, wobei bereits bei 10 %_{vol.} der gegenteilige Effekt auftritt und die Tinte zur Flächenmitte hin trocknet.

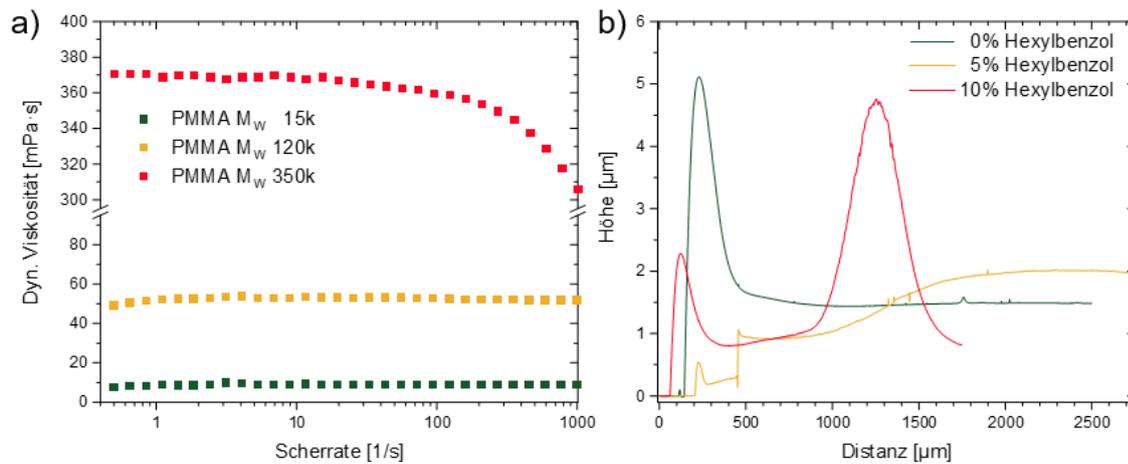


Abbildung 7.1: Tintenentwicklung für die Herstellung der LDS-Schicht: a) Scherratenabhängigkeit der Viskosität von PMMA mit verschiedenen Molekulargewichten in 1,3-Dimethoxybenzol: $M_w = 15\text{ k}$ (grün), 120 k (gelb) und 350 k (rot) bei $30\text{ }^\circ\text{C}$. b) Einfluss von Hexylbenzol auf die Schichtbildung.

Für die weiteren Untersuchungen wurde dementsprechend eine Stammtinte mit 230 g/L PMMA in 1,3-Dimethoxybenzol + $5\text{ }_{\text{vol.}}\%$ Hexylbenzol verwendet. Die fluidphysikalischen Eigenschaften dieser Tinte sind in **Tabelle 9** dargestellt. Diese änderten sich durch Hinzugabe des fluoreszenten Farbstoffs *LumogenF R300* nur unwesentlich.

Tabelle 9: Überblick über die fluid-physikalischen Tinteneigenschaften

	Stammlösung	+ <i>LumogenF R300</i> $5\text{ }_{\text{gew.}}\%$
Dichte [kg/m]	$0,962 \pm 0,3$	$0,980 \pm 0,2$
Oberflächenspannung [mN/m]	$32,9 \pm 1,4$	$31,3 \pm 0,8$
Dyn. Viscosity [mPa·s] ($37\text{ }^\circ\text{C}$)		
$\dot{\gamma} = 10\ 000\ 1/\text{s}$	$12,2 \pm 0,2$	$12,5 \pm 0,6$
$\dot{\gamma} = 50\ 000\ 1/\text{s}$	$12,5 \pm 0,4$	$11,9 \pm 0,5$
$\dot{\gamma} = 100\ 000\ 1/\text{s}$	$12,4 \pm 0,6$	$12,3 \pm 0,7$

Wie in **Abbildung 7.2** zu erkennen ist, befinden sich somit sowohl die Stammlösung, d.h. Tinte ohne Farbstoff, als auch die finale Tinte mit Farbstoff im druckbaren Bereich. Als Referenz sind ebenfalls die fluidphysikalischen Eigenschaften von 1,3-Dimethoxybenzol dargestellt.^[234] Die oberflächenspannungsabhängige Weber-Zahl änderte sich nur unwesentlich durch die Hinzugabe von PMMA, wohingegen die Viskosität deutlich zunimmt, d.h. die Reynolds-Zahl sinkt.

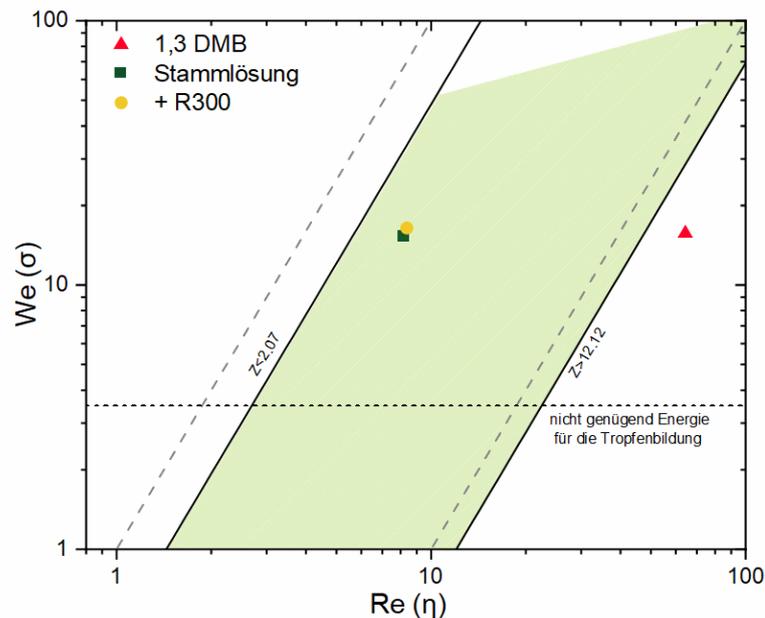


Abbildung 7.2: Darstellung des druckbaren Bereichs eines DIMATIX DMC Druckkopfes (grün) und der verwendeten Tinte: Sowohl die Stammlösung (grünes Quadrat) als auch nach Zugabe von R300 (gelber Kreis) befinden sich die Tinten im druckbaren Bereich des Dimatix Druckkopfes. Das reine Lösemittel 1,3-Dimethoxybenzol (rotes Dreieck) ist aufgrund zu geringer Viskosität außerhalb des druckbaren Bereichs.

7.3 Schichtoptimierung

In einem weiteren Schritt wurden nun die Druck- und Prozessparameter optimiert um geschlossene, homogene Schichten zu erhalten. Optimale Ergebnisse wurden bei einem Tropfenabstand von $25\ \mu\text{m}$ (1016 dpi), einer Substrattemperatur von $25\ ^\circ\text{C}$ und einer anschließenden Vakuumtrocknung bei Raumtemperatur und 15 mbar erreicht. Dies führte bei einer Einzelschicht zu einer Schichtdicke von etwa $2\ \mu\text{m}$ [siehe hierzu **Abbildung 7.1 b**]. Wie in **Abbildung 7.3 a** zu erkennen ist, ist es möglich durch das Drucken einer weiteren Lage auf eine getrocknete Schicht die Dicke deutlich zu erhöhen. Durch viermaliges Drucken derselben Schicht konnten Schichtdicken von bis zu $7,5\ \mu\text{m}$ erreicht werden, wobei jedoch auch die Randüberhöhung durch das Anlösen der unterliegenden Schichten deutlich zunahm. Durch das Drucken weiterer Lagen, ließe sich die Gesamtdicke weiter steigern. Dies führt jedoch zu einer erhöhten Prozesszeit, so dass auf diesen Ansatz für die weitere Untersuchung verzichtet wurde. Wie in **Abbildung 7.3 b** gezeigt, lassen sich hierdurch homogene Schichten und Strukturen erzeugen, wobei sich durch den sequentiellen Druck ein Trocknungsgradient von oben nach unten ergibt.

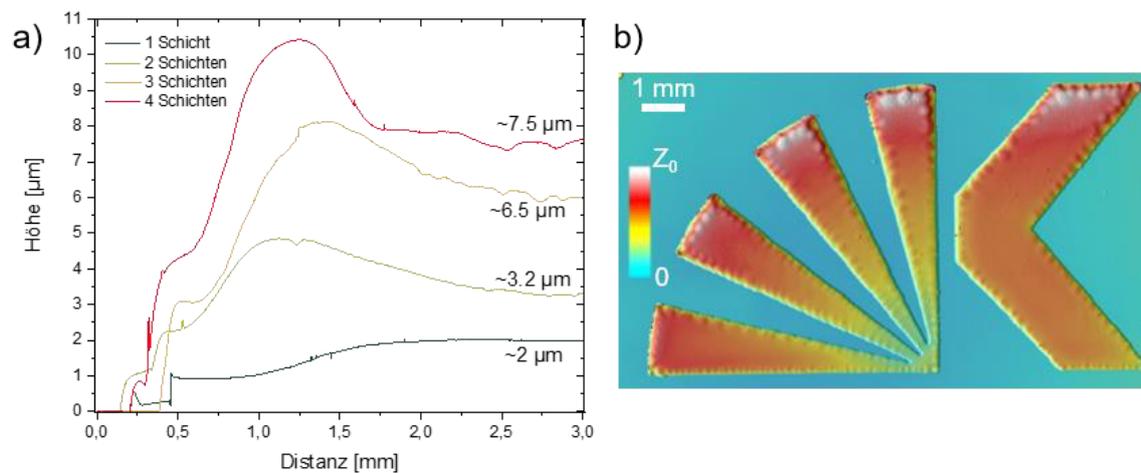


Abbildung 7.3: Multischichtdruck der LDS-Schicht: a) Schichtdicke in Abhängigkeit der Anzahl der abgesetzten Schichten und b) Weißlichtinterferometer-Aufnahme einer einzelnen Schicht in Freiform-Design. Adaptiert mit Erlaubnis aus *ACS Appl. Energy Mater.* 2019, 2, 1, 764–769. ©2018 American Chemical Society.

Mit den so optimierten Prozessparametern wurde in einem weiteren Schritt der Einfluss der Konzentration des fluoreszierenden Farbstoffs untersucht. Hierzu wurden Tinten mit 7,0; 5,0; 2,5; 1,0 und 0,5 %_{gew.} LumogenF R300 bezogen auf die Masse des gelösten PMMA in der Stammlösung hergestellt. Auf Basis dieser Tinten wurden nun Quadrate mit jeweils 1 - 4 Schichten hergestellt und deren Absorption und PLQY untersucht.* **Abbildung 7.4 a)** zeigt hierbei die Teststrukturen unter UV-Beleuchtung. Deutlich zu erkennen ist, dass sich der Farbeindruck sowohl mit steigender Schichtdicke als auch mit steigender Farbstoffkonzentration ändert. Dies spiegelt sich in der Absorption und PLQY in **Abbildung 7.4 b)** wider. Aufgrund der längeren optischen Pfadlänge, nimmt die Absorption generell mit steigender Schichtdicke zu. Zusätzlich sinkt die Absorption aber auch mit sinkender Farbstoffkonzentration. So wird bei einer Farbstoff-Konzentration von 0,5 %_{gew.} selbst bei 4 Schichten eine Absorption von weniger als 20 % erreicht, was geringer ist als für alle anderen Schichten höherer Konzentration. Zeitgleich erreicht diese Schicht mit >80 % auch die höchste PLQY. Die Verluste, das heißt die Abweichung von 100 % PLQY, sind zum einen auf Streuung aber auch auf Fluoreszenzauslöschung durch Farbstoff-Farbstoff-Wechselwirkungen zurückzuführen, die innerhalb des Wirtspolymers nicht vollständig unterdrückt werden können.^[235] Basierend auf diesen Ergebnissen wurde für die weitere Untersuchung eine Konzentration von 0,5 %_{gew.} beibehalten. Eine weitere Erhöhung der Konzentration um etwa eine stärkere Farbgebung zu erzielen, führt, deutlich erkennbar, zu einer deutlichen Reduktion der PLQY (< 25 %).

* Die Bestimmung der Absorption und Photolumineszenzquantenausbeute wurde durch Dr. Dmitry Busko (IMT) durchgeführt.

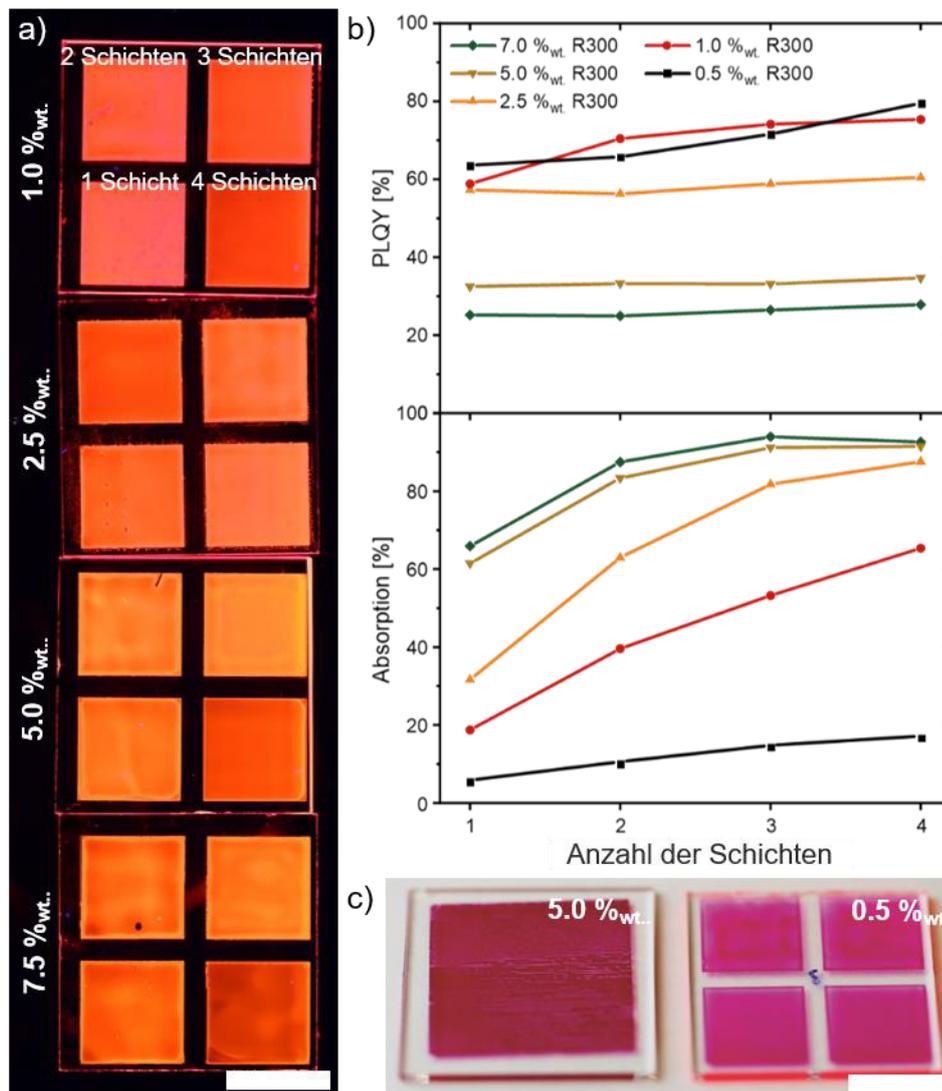


Abbildung 7.4: Einfluss der Konzentration des Farbstoffs: Fotografien von PMMA-basierten LDS-Schichten mit a) Lumogen F R300 in verschiedenen Konzentrationen und Schichtdicken unter UV-Licht, b) Messung der PLQY und der Absorption in Abhängigkeit der Schichtdicke und c) Fotografie der fluoreszierenden Schichten mit 5%_{gew.} (links) und 0.5%_{gew.} (rechts) unter normaler Beleuchtung. Der Maßstab entspricht 1 cm. Adaptiert mit Erlaubnis aus *ACS Appl. Energy Mater.* 2019, 2, 1, 764–769. ©2018 American Chemical Society.

Dieses Verhalten lässt sich auch in **Abbildung 7.4 c)** deutlich erkennen. Die LDS-Schicht mit einer Farbstoffkonzentration von 5%_{gew.} (links) weist sowohl eine geringere Emissionsintensität als auch einen deutlich unterschiedlichen Farbeindruck auf. Dies ist auf die hohe Lichtabsorption innerhalb der schlecht emittierenden LDS-Schicht zurückzuführen und kann mit der niedrigsten Farbstoffkonzentration von 0,5%_{gew.} kontrastiert werden [siehe **Abbildung 7.4 c)** rechts]. An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass dies bereits etwa das Dreifache der höchsten Konzentration ist, die in vergleichbarer Literatur verwendet wurde.^[219,236] Die

Fluoreszenzlöschung bei LDS-Schichten mit Schichtdicken $>500 \mu\text{m}$ für beispielsweise Silizium-Solarzellen kann durch eine hinreichend niedrige Farbstoffkonzentration vernachlässigt werden.^[64] Geringer konzentriertere LDS-Schichten, d.h. mit einer Farbstoffkonzentration unter $0,5 \text{ \%}_{\text{gew.}}$ wurden in dieser Arbeit nicht untersucht, da der Zeitaufwand für die Erreichung einer hohen Farbgebung, mit steigender Anzahl von gedruckten Schichten zunimmt. Vergleichbares Verhalten lässt sich auch bei den weiteren untersuchten Farbstoffen der *LumogenF*-Serie beobachten. Die Absorption ist bei allen Farbstoffen für Konzentrationen von $0,5 \text{ \%}_{\text{gew.}}$ durchweg geringer als bei $1 \text{ \%}_{\text{gew.}}$ [siehe **Abbildung 7.5 a**]. Auch die *PLQY* zeigt ein konzentrationsabhängiges Verhalten. Wie in **Abbildung 7.5 b**) zu sehen ist, ergeben sich die höchsten *PLQY* für Farbstoffkonzentrationen von $0,5 \text{ \%}_{\text{gew.}}$. Allerdings zeigt sich auch im direkten Vergleich mit den Ergebnissen für *LumogenF R300*, dass die Absorption bei den anderen Farbstoffen zwar durchgehend geringer ist, jedoch die *PLQY* ebenfalls z.T. geringer ausfällt als bei *LumogenF R300*.

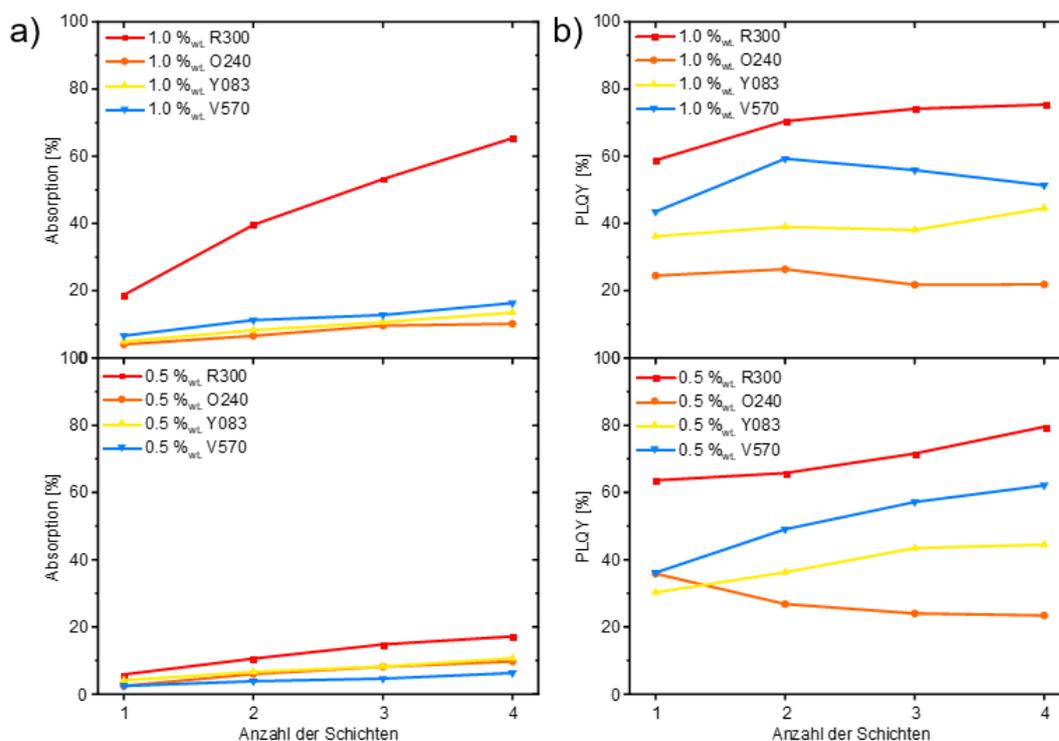


Abbildung 7.5: Charakterisierung der weiteren Farbstoffe: Abhängigkeit der a) Absorption und b) der *PLQY* von der Farbstoffkonzentration und der Anzahl der Schichten.

Dieses Verhalten ist wiederum in der in **Abbildung 5.4** dargestellten Fotografie zu erkennen. Schichten mit geringer *PLQY* zeigen eine deutlich geringere Helligkeit. An dieser Stelle, sei angemerkt, dass die Absorption und *PLQY* der Farbstoffe nicht nur von der Konzentration und Schichtdicke abhängt, sondern auch von der Qualität der Schichten und der chemischen Struktur des Wirtpolymers.^[172,219,235]

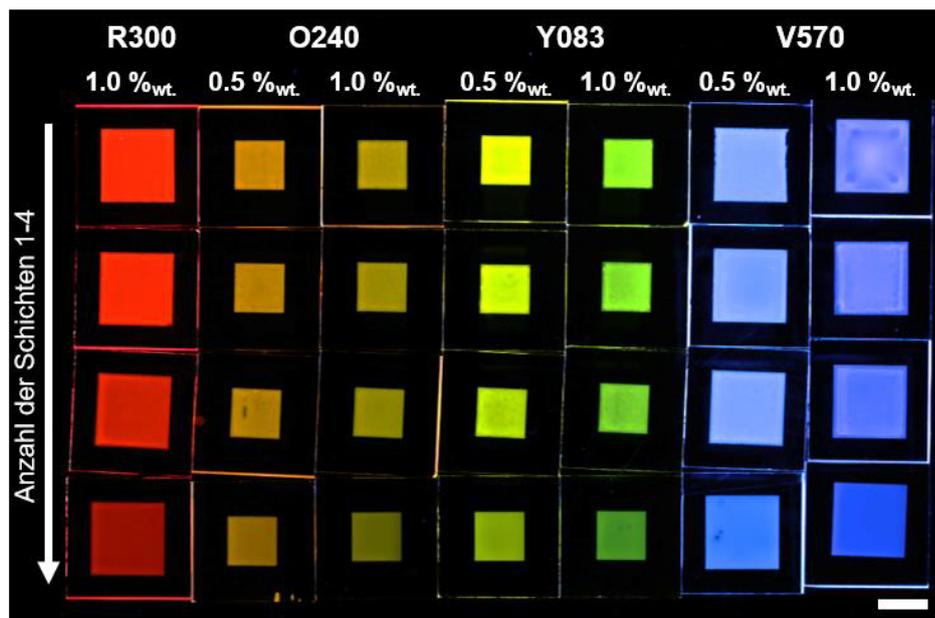


Abbildung 7.6: Fotografie der fluoreszierenden Farbschichten der LDS-Schichten mit verschiedenen Farbstoffen der *LumogenF* Serie unter UV-Licht. Die Skala repräsentiert 1 cm.

7.4 Implementierung im Bauteil

Auf Basis dieser vorangegangenen Schichtoptimierung wurden nun in einem finalen Schritt diese LDS-Schichten mit tintenstrahlgedruckten Perowskit-Solarzellen kombiniert um so eine größtmögliche Farb- und Gestaltungsfreiheit zu erlangen. Das schematische Funktionsprinzip ist dabei in **Abbildung 7.7 a)** dargestellt. Die LDS-Schicht wird dabei auf die Rückseite des Glassubstrats der Perowskit-Solarzelle abgeschieden. Hierbei gelangt Licht mit Wellenlängen außerhalb der Absorptionsbereichs des Farbstoffes direkt zur Solarzelle (1) und Licht im Absorptionsbereich des Farbstoffes wird absorbiert und bei geringeren Energien entsprechend der Stokes-Verschiebung remittiert (2). Durch vollständige Absorption (3) oder durch Streuung (4) kommt es zu Verlusten.

Zur besseren Vergleichbarkeit wurden zunächst Perowskit-Solarzellen mit einer rechteckigen Fläche von 9 mm² hergestellt und mit den LDS-Schichten kombiniert.* Für Details zum Herstellungsprozess und Optimierung der tintenstrahlgedruckten Perowskit-Solarzellen ist der Leser an die original Publikation von Mathies *et al.* (2018)^[231] verwiesen. Weiterhin wurden die LDS-Schichten, mit unterschiedlicher Anzahl an Schichten, auf jeweils einem separaten Substrat hergestellt. Dies ermöglicht den Einfluss der LDS-Schicht auf die Bauteilleistung zu untersuchen,

* Die Perowskit-Solarzellen wurden von Dr. Florian Mathies (LTI) hergestellt und charakterisiert.

ohne dabei die natürliche Streuung der Leistung der Solarzellen selbst zu berücksichtigen. D.h. der Einfluss der unterschiedlichen LDS-Schichten wurde an einer einmal als Referenz charakterisierten Solarzelle durchgeführt. Für die optoelektronische Charakterisierung wurden die LDS-Schichten auf die separat gedruckten Solarzellen gelegt, wobei die beiden Glassubstrate, LDS-Schicht und Solarzelle mit einem optischen Öl gekoppelt waren.

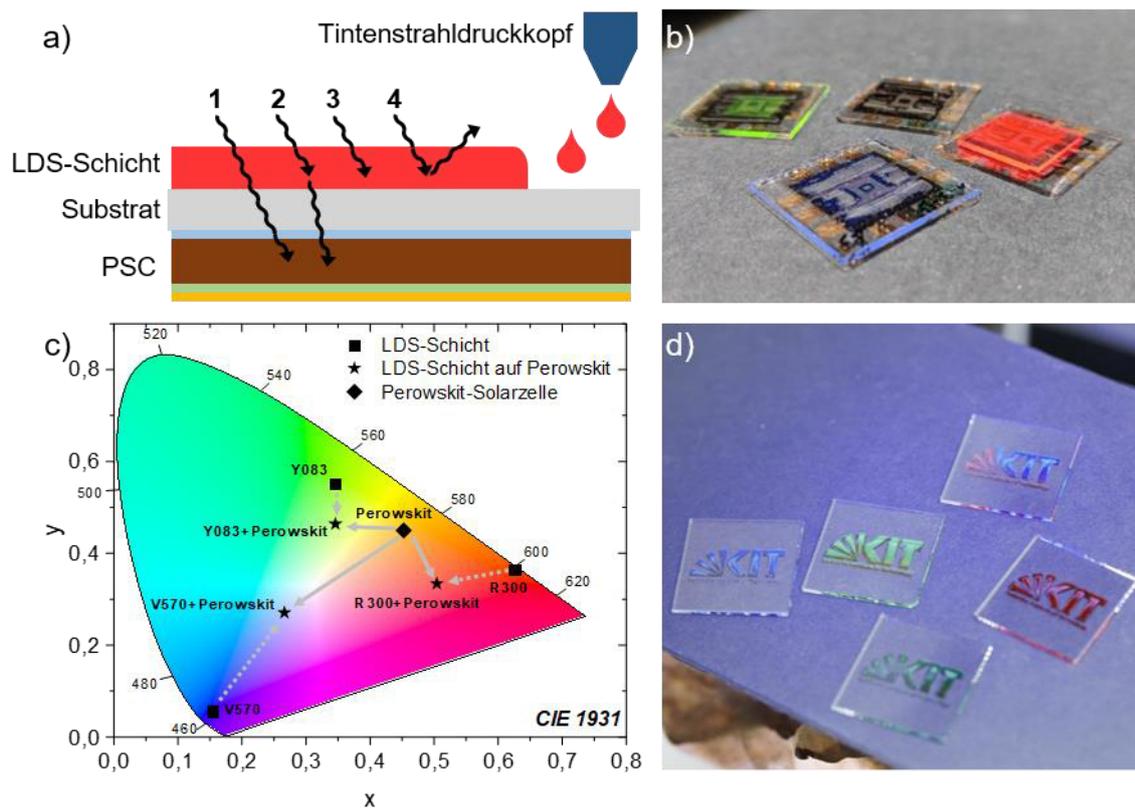


Abbildung 7.7: Machbarkeitsstudie zur Farbänderung tintenstrahlgedruckter Perowskit-Solarzellen: a) Schematische Darstellung des Funktionsprinzips der LDS-Schicht in Verbindung mit einer Perowskit-Solarzellen. (1) Licht mit Wellenlängen außerhalb der Absorptionsbereichs des Farbstoffes gelangt direkt zur Solarzelle; (2) Licht im Absorptionsbereich des Farbstoffes wird absorbiert und bei geringeren Energien remittiert; (3) durch vollständige Absorption und (4) durch Streuung kommt es zu Verlusten. b) Fotografien der Solarzellen mit LDS-Schicht unter dem Solarsimulator. c) CIE-Diagramm zur Darstellung des Farbeindrucks der reinen Solarzellen (Raute), der reinen LDS-Schicht (Quadrat) und der Kombination aus Solarzelle und LDS-Schicht (Stern); Die Pfeile verdeutlichen die Verschiebung der Farbkoordinaten. d) Prototypen von tintenstrahlgedruckten LDS-Schichten auf Perowskit-Absorberschichten unter dem Solarsimulator. Adaptiert mit Erlaubnis aus *ACS Appl. Energy Mater.* 2019, 2, 1, 764–769. ©2018 American Chemical Society.

Aufgrund der höheren *PLQY* wurden zunächst lediglich LDS-Schichten mit *LumogenF R300* untersucht. Die LDS-Schicht führt zu einer deutlichen Rotverschiebung, wobei es aufgrund der unvermeidbaren Lichtabsorption zu einer Reduktion des PCE der Solarzelle von 11,5 % auf 9,4 %

für 4 Schichten kommt (siehe **Tabelle 10**). Die entsprechenden IV-Kennlinien können der **Abbildung 10.1** im Anhang entnommen werden.

Tabelle 10: CIE Farbkoordinaten und PCE der Perowskit-Solarzellen in Verbindung

	CIE X	CIE Y	Verschiebung	PCE [%]
Perowskit	0,441	0,437	---	11,5
R300: 1 Schicht	0,509	0,344	0,115	10,8
R300: 2 Schichten	0,522	0,340	0,126	10,4
R300: 3 Schichten	0,561	0,345	0,152	9,7
R300: 4 Schichten	0,583	0,338	0,173	9,4

Durch die Kombination der Perowskit-Solarzellen mit den weiteren Farbstoffen der *LumogenF*-Serie kann, wie in **Abbildung 7.7 b)** zu sehen ist, eine deutliche Änderung der Farbwahrnehmung erreicht werden. Selbst vor einem dunklen Hintergrund ist eine deutliche Verschiebung in Richtung rot, grün und blau zu erkennen. Dies spiegelt sich ebenfalls in **Abbildung 7.7 c)** wider, in der die gemessenen Farbkoordinaten in einem CIE-Diagramm dargestellt sind. Die bräunliche Färbung der Perowskit-Solarzelle (Raute), kann durch die verschiedenen Farbstoffe verändert werden und zu Rot, Grün oder Blau (Sterne) verschoben werden. Zusätzlich lässt sich auch erkennen, dass die individuellen LDS-Schichten einen sehr deutlichen roten, grünen oder blauen Farbeindruck zeigen (Quadrate).* Mit diesem Ansatz steht nun ein echter RGB-Dreifarbendruck zur Verfügung, der in Verbindung mit der digitalen Tintenstrahltechnologie einen nahezu beliebigen Gestaltungsspielraum ermöglicht. Um dies zu bestätigen wurden Perowskitschichten in Form des KIT-Logos mit einer Reihe von verschiedenen Farben und deren Kombinationen mittels Tintenstrahldruck übereinander gedruckt [siehe **Abbildung 7.7 d)**]. Die Färbung ist auch vor einem dunklen Hintergrund deutlich sichtbar.

7.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Substratfunktionalisierung mittels tintenstrahlgedruckter LDS-Schichten für tintenstrahlgedruckte Perowskit-Solarzellen untersucht und somit die Vorteile des Tintenstrahldrucks zur Herstellung von frei gestaltbaren Perowskit-Solarzellen demonstriert. Bei der Verwendung von *LumogenF R300* zeigten die hochdotierten LDS-Schichten *PLQY*-Werte von über 80 %. Der Farbeindruck von dunkelbraunen Solarzellen konnte durch diese

* Die Farbdarstellung mittels zweidimensionalen CIE-Koordinaten liefert keine Information über die Leuchtdichte einer Farbe. Aus diesem Grund erscheinen dunkelbraune Farben im CIE-Diagramm orange.^[133]

tintenstrahlgedruckten LDS-Schichten gezielt in Richtung Rot verändert werden. Der neuentwickelte Ansatz zur Substratfunktionalisierung zeigte keinen negativen Einfluss auf die elektrische Bauteilleistung. Lediglich durch die unvermeidbare Licht-Absorption des Farbstoffs verringerte sich die Effizienz des Gesamt-Bauteils von 11,5 % auf 9,4 %. Diese Reduktion geht jedoch mit einer starken Farbgebung, auch vor dunklen Perowskit-Absorbermaterialien einher. Durch den Übertrag des Ansatzes auf weitere Farbstoffe konnte zudem eine Blau- und Grün-Färbung der Solarzelle erreicht werden. Zum Zeitpunkt dieser Untersuchung war lediglich die Absorberschicht der Solarzelle druckbar. Durch neue Studien sind mittlerweile auch weitere Schichten der Perowskit-Solarzelle druckbar, so dass eine nahezu vollständige Gestaltungsfreiheit in Zukunft möglich ist.^[168] Die Untersuchung und Optimierung der Photostabilität der perylenbasierten LDS-Schichten und die Herstellung von gedruckten Elektroden ist Gegenstand aktueller Forschung.^[173,174,237–241] Auch die Verwendung neuer Farbstoffe, die außerhalb des Absorptionsbereichs des Perowskits absorbieren, könnten ebenfalls zu einer starken Färbung bei gleichzeitig geringer Reduktion der Effizienz führen.

Die hier dargestellten Ergebnisse zeigen eine neue Möglichkeit der Substratfunktionalisierung. Durch das Abscheiden der zusätzlichen LDS-Schicht erhält das Substrat als Träger einer farbgebenden Schicht eine weitere Funktion. Die Kombination dieser tintenstrahlgedruckten LDS-Schicht und einer tintenstrahlgedruckten PSC ermöglicht dann die Herstellung von kundenspezifischen Bauteilen mit größtmöglicher Freiheit in Form und Farbe. Der Ersatz des Glassubstrats durch ein flexibles Substrat wie PET könnte weiterhin zur Herstellung von hochgradig anpassbaren und flexiblen PSCs führen.^[242] Damit eröffnet diese Arbeit ein neues Anwendungsfeld in Bereichen mit hohen ästhetischen Ansprüchen wie z.B. bei der gebäude- oder automobilintegrierten Photovoltaik. Da die LDS-Schicht zur Substratfunktionalisierung unabhängig von der Perowskit-Solarzelle entwickelt und optimiert wurde, lässt sich dieser Ansatz auch auf beliebige andere Systeme übertragen. Durch die Möglichkeit der additiven Fertigung könnten die so entwickelten Schichten auch beispielsweise nachträglich auf Solar-Module aufgebracht werden.

8 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden drei Substratfunktionalisierungen zur Optimierung tintenstrahlgedruckter (opto-)elektronischer Bauteile vorgestellt. Kern dieser Arbeit war es dem Substrat, das meist nur als Trägermaterial für das eigentliche Bauteil dient, weitere Funktionen zu geben. So sollten zum Beispiel die Druckprozesse ermöglicht, vereinfacht sowie die Funktionalität des gesamten Bauteils verbessert werden.

In Kapitel 4 wurde zunächst ein Ansatz vorgestellt, mit dem durch das Aufbringen einer auf Siloxanen basierenden selbst-organisierenden Monolage Einfluss auf die Oberflächenenergie von Substraten genommen werden kann. Durch die Verwendung einer Vielzahl unterschiedlicher Siloxane konnte die Oberflächenenergie verschiedener in der gedruckten Elektronik verwendeter Substrate in einem Bereich zwischen 11 mN/m und 47 mN/m gezielt variiert werden. Zusätzlich ist es hiermit möglich die Oberflächenenergie verschiedener Substrate aneinander anzugleichen. Durch das Mischen zweier unterschiedlicher Siloxane konnten Oberflächenenergien erhalten werden, deren polare und dispersive Anteile in einem breiten Spektrum einstellbar sind, so dass die Oberfläche gezielt an die fluid-physikalischen Eigenschaften der Tinte angepasst werden kann. Mit der vollständigen Kontrolle über die Oberflächenenergie eines Substrats, kann nun ebenfalls das Benetzungsverhalten von Tinten und damit die minimale Größe von gedruckten Strukturen gezielt und substratunabhängig beeinflusst werden. So konnte beispielsweise durch die Verringerung der Oberflächenenergie der Durchmesser gedruckter Silbertropfen um bis zu 70 %, und bei gedruckten Elektroden um bis zu 47 % reduziert werden, ohne dabei die Prozessparameter zu ändern. Dieser Ansatz der Substratfunktionalisierung ermöglicht es nun die Entwicklung einer Tinte vom Substrat zu entkoppeln: Wird für eine neue Anwendung eine passende Oberflächenmodifikation gefunden, kann das hier vorgestellte Verfahren verwendet werden, um die benötigte Oberflächenenergie unabhängig vom Substrat zu erhalten. Zusätzlich kann auch die untere Auflösungsgrenze des digitalen Tintenstrahldrucks weiter verringert werden.

Basierend auf den Ergebnissen aus Kapitel 4 beschreibt Kapitel 5 einen Ansatz zur zweidimensionalen Strukturierung der Oberflächenenergie. So wurde ein niederenergetisches Siloxan verwendet um eine entnetzende, d.h. hydrophobe Oberfläche zu erhalten. In einem weiteren Schritt konnte durch eine lokal begrenzte Entfernung der SAM eine energetisch anisotrope Oberfläche erhalten werden. Diese Anisotropie konnte dazu verwendet werden, die

Ausbreitung und den Fluss einer Tinte gezielt zu beeinflussen und zu begrenzen. Hierdurch war es nun möglich durch das gerichtete Absetzen von Tinte in die hydrophilen, d.h. höher energetischen Bereiche die laterale Auflösung des Tintenstrahldrucks auf unter 25 μm zu verbessern. Die nieder energetischen Barrieren verhindern die unmittelbar nach dem Absetzen auftretende Ausbreitung der Tinte und damit ein Zusammenfließen. Ein Vorteil des entwickelten Prozesses liegt darin, dass er für verschiedene Tinten anwendbar ist. Dies ist insbesondere dann wichtig, wenn kommerziell erhältliche Tinten verwendet werden, deren Zusammensetzungen nicht geändert werden soll. Die Kombination einer solchen vorstrukturierten zweidimensionalen Oberfläche mit dem Tintenstrahldruck ist von besonderer Bedeutung. Sie ermöglicht die Herstellung beliebiger zweidimensionaler Formen, ohne die negativen Auswirkungen berücksichtigen zu müssen, die sich aus dem strukturellen Design, den Beschichtungsparametern oder der Substrat-Tinten-Wechselwirkung ergeben.

Anschließend wurde in Kapitel 6 der Einfluss der Siloxan-basierten Oberflächenmodifikationen auf die elektrische Bauteilleistung untersucht. Sowohl auf den unstrukturierten, als auch auf den strukturierten Substraten wurden vollständig funktionsfähige organische Feldeffekttransistoren hergestellt. Diese wurden anhand der Ausgangs- und Transferkennlinien charakterisiert. Bei beiden Substratfunktionalisierungsmethoden traten keine überlagerten negativen Effekte im Hinblick auf die elektrischen Eigenschaften der Bauteile auf. Bei den Transistoren auf den unstrukturierten Substraten (Abschnitt 6.2) wurden zusätzlich mit Hilfe der Transferlinien-Methode die Kontakt- und Kanalwiderstände berechnet. Hier zeigte sich, dass die SAM unterhalb des Halbleiters die elektrische Leitfähigkeit nicht beeinflusst. Ein etwaiges Dipolmoment – ausgelöst durch die SAM – wird aufgrund der Dicke des Halbleiters bei den hergestellten *Bottom-Contact-Top-Gate*-Transistoren erfolgreich abgeschirmt. Beide Oberflächenmodifikationsmethoden bieten sich daher an, die Auflösung gedruckter (opto-)elektronischer Bauteile zu erhöhen, ohne deren elektrische Eigenschaften negativ zu beeinflussen.

Kapitel 7 kombiniert abschließend die Thematik der Substratfunktionalisierung mit der Leistungsfähigkeit des digitalen Tintenstrahldrucks und rückt das Substrat als Träger für weitere Aktiv-Schichten in den Mittelpunkt. Durch das Aufbringen einer fluoreszierenden Farbschicht auf der Rückseite des Substrats einer tintenstrahlgedruckten Solarzelle konnte die Farbwahrnehmung dieser ansonsten dunkel gefärbten Solarzellen angepasst und variiert werden. Hierzu wurden kommerziell erhältliche Farbstoffe der *LumogenF*-Reihe (BASF SE) eingesetzt, mit denen der Farbeindruck im RGB-Farbraum von braun hin zu rot, blau und gelb/grün verändert werden konnte. Hierzu musste zunächst eine druckbare Polymertinte

entwickelt werden, die zu homogenen Schichtdicken $>1 \mu\text{m}$ führt. Gleichzeitig sollten diese Schichten eine geringe Absorption und hohe *PLQY* zeigen. Hierzu wurde kurzkettiges PMMA in 1,3-Dimethoxybenzol bei einer Konzentration von 230 g/L gelöst. Durch die Hinzugabe von 5 %_{vol.} Hexylbenzol konnte eine homogene Schichtdicke von etwa 2 μm zu erzielt werden. Zusätzlich konnte in einem Mehrschicht-Druckverfahren die Schichtdicke deutlich gesteigert werden. Bei einer Farbstoffkonzentration von 0,5 %_{gew.} konnte eine *PLQY* von $>80 \%$ für den roten *LumogenF R300* Farbstoff erhalten werden. Für die anderen untersuchten Farbstoffe ergaben sich z.T. allerdings deutlich geringere Quantenausbeuten. In einem weiteren Schritt wurden tintenstrahldruckte Perowskit-Solarzellen mit den roten LDS-Schichten kombiniert. Trotz einer deutlichen Änderung in der Farbwahrnehmung reduzierte sich der Wirkungsgrad aufgrund der Lichtabsorption der LDS Schicht um lediglich 17 %. Da die farbigen Schichten und die Solarzellen mittels Tintenstrahldruck hergestellt wurden, eignet sich dieser Ansatz speziell für Anwendungen mit ästhetischem Anspruch, wie bei gebäudeintegrierter oder fahrzeugintegrierter Photovoltaik. Durch das Aufbringen verschiedener Farbschichten konnte die Farbwahrnehmung der typischerweise dunklen Solarzellen gezielt variiert werden kann, wobei die Bauteilleistung nicht übermäßig negativ beeinflusst wurde. Der entwickelte Substratfunktionalisierungsprozess erlaubte dabei zum einen eine additive Fertigung und zum anderen größtmögliche Flexibilität in Bezug auf Farbe und Form der finalen Perowskit-Solarzellen.

Alle in dieser Arbeit gezeigten Substratfunktionalisierungen rücken das Substrat in den Fokus der Bauteilentwicklung. Die drei vorgestellten Ansätze greifen dabei die individuellen Vor- und Nachteile des digitalen Tintenstrahldrucks in Bezug auf Prozess- und Bauteiloptimierung auf und geben dem Substrat zusätzlich zur Funktion als Trägermaterial weitere Funktionen. So erlaubt der in Kapitel 4 entwickelte Ansatz der Modifikation der Oberflächenenergie die Möglichkeit eine Tinte unabhängig vom Substrat zu entwickeln. Das heißt, die Tinte muss nicht mehr aufwendig an die unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften der Substrate angepasst werden. Durch eine Optimierung der Substrat-Tinten-Interaktion durch die Anpassung der Oberflächenenergie an die Tinte, ist es zudem auch möglich die Auflösung des Tintenstrahldrucks gegenüber unbehandelten Substraten zu verbessern und dadurch kleinere und leistungsfähigere Bauteile zu erzeugen. Der in Kapitel 5 entwickelte Ansatz führt diese Idee fort und ermöglicht durch eine energetisch anisotrope Oberfläche die Verbesserung der Strukturtreue. Obwohl der digitale Tintenstrahldruck die Möglichkeit bietet, individuelle und separierte Strukturen herzustellen, besitzt dieser in einem industriell anwendbaren Maßstab meist nur eine geringe laterale Auflösung mit der Notwendigkeit die Druckmuster an den

Druckprozess anzupassen. Durch die Verwendung energetisch strukturierter Oberflächen konnte allerdings zum einen die Auflösung erhöht werden und zum anderen auch gezeigt werden, dass die Druckqualität unabhängig vom verwendeten Druckmuster gleichbleibend hoch ist. Beide Ansätze bieten dementsprechend eine Lösung für drei typische Probleme des Tintenstrahldrucks in der gedruckten Elektronik an:

1. Die Erhöhung der lateralen Auflösung.
2. Die Verbesserung der Strukturtreue.
3. Die Reduktion der Prozessentwicklungszeit beim Einsatz neuer Tinten.

Zusätzlich hat diese Optimierung, wie in Kapitel 6 gezeigt, keinen negativen Einfluss auf die elektrische Bauteilleistung. Die in Kapitel 7 entwickelte Substratfunktionalisierung mit Hilfe fluoreszierender Farbschichten für gedruckte Perowskit-Solarzellen zeigt abschließend eindrucksvoll die gesamten Vorteile des digitalen Tintenstrahldrucks. So konnte in einer Machbarkeitsstudie gezeigt werden, wie zukünftig die Integration von dunkel gefärbten Solarzellen in einem ästhetisch anspruchsvollen Umfeld gelingen kann. Der Tintenstrahldruck liefert dabei die notwendige Flexibilität im Hinblick auf Form und Farbe und das Substrat dient sowohl als Träger für die Solarzelle als auch für die Farbschicht.

Die vorgestellten Methoden der Substratfunktionalisierung für gedruckte elektronische Bauelemente basieren auf industriell anwendbaren und zum Teil skalierbaren Herstellungsmethoden. Insbesondere die Änderung der Oberflächenenergie verschiedener Substrate wird zukünftig dabei helfen, die Entwicklungszeit von neuartigen gedruckten elektronischen Bauelementen zu verkürzen, da Tinten einfacher mit anderen Substraten kombiniert werden können. Die Strukturierung der Oberflächenenergie – insbesondere in Verbindung mit einer hochaufgelösten Strukturierungsmethode wie beispielsweise der LASER-Ablation oder der Verwendung der Stereo-Lithographie – wird zusätzlich helfen, die Auflösungsgrenze gedruckter elektrischer Bauelemente zu verringern und leistungsfähigere Bauteile herzustellen. Auch die Herstellung von farbigen Perowskit-Solarzellen mit Hilfe bezahlbarer, industriell anwendbarer Drucktechnologien wird zur Erschließung neuer Märkte für ästhetisch anspruchsvolle Photovoltaikanlagen führen.

Diese Arbeit hat durch eine erfolgreiche Substratfunktionalisierung die Einsatzmöglichkeit des digitalen Tintenstrahldrucks deutlich gesteigert: So konnte die Gestaltungsfreiheit für gedruckte Bauteile, vereinfachte Herstellungsprozesse, verbesserte und neuartige Verfahren für tintenstrahlgedruckte (opto-)elektronische Bauteile entwickelt werden.

9 Literaturverzeichnis

- [1] Bardeen, J.; Brattain, W.H., "The Transistor, A Semi-Conductor Triode", *Physical Review*, 74, (2), 230–231, 1948. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.74.230>
- [2] Shirakawa, H.; Louis, E.J.; MacDiarmid, A.G.; Chiang, C.K.; Heeger, A.J., "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH) x", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (16), 578, 1977. <https://doi.org/10.1039/c39770000578>
- [3] Tang, C.W.; VanSlyke, S.A., "Organic electroluminescent diodes", *Applied Physics Letters*, 51, (12), 913–915, 1987. <https://doi.org/10.1063/1.98799>
- [4] Burroughes, J.H.; Bradley, D.D.C.; Brown, A.R.; Marks, R.N.; Mackay, K.; Friend, R.H.; Burns, P.L.; Holmes, A.B., "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", *Nature*, 347, (6293), 539–541, 1990. <https://doi.org/10.1038/347539a0>
- [5] Vera-Díaz, F.A.; Doble, N., "The Human Eye and Adaptive Optics" In *Topics in Adaptive Optics*; Tyson, R.K., Ed.; InTechOpen: Rijeka, Kroatien, 2012; pp. 119–150 ISBN 978-953-307-949-3
- [6] Rosen, M.; Ohta, N., *Color Desktop Printer Technology*; Rosen, M., Ohta, N., Eds.; 1. Edition; CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, USA, 2018; ISBN 9781315221458
- [7] Nisato, G.; Lupo, D.; Ganz, S., *Organic and Printed Electronics: Fundamentals and Applications*; CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, USA, 2016; ISBN 9789814669757
- [8] Grau, G.; Cen, J.; Kang, H.; Kitsomboonloha, R.; Scheideler, W.J.; Subramanian, V., "Gravure-printed electronics: recent progress in tooling development, understanding of printing physics, and realization of printed devices", *Flexible and Printed Electronics*, 1, (2), 023002, 2016. <https://doi.org/10.1088/2058-8585/1/2/023002>
- [9] Magdassi, S., *The chemistry of Inkjet Inks*; World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.: Singapore, Singapore, 2009; ISBN 9789812818218
- [10] Derby, B., "Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution", *Annual Review of Materials Research*, 40, (1), 395–414, 2010. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070909-104502>
- [11] Merklein, L.; Daume, D.; Braig, F.; Schliske, S.; Rödlmeier, T.; Mink, M.; Kourkoulos, D.; Ulber, B.; Di Biase, M.; Meerholz, K.; *et al.*, "Comparative Study of Printed Multilayer OLED Fabrication through Slot Die Coating, Gravure and Inkjet Printing, and Their Combination", *Colloids and Interfaces*, 3, (1), 32, 2019. <https://doi.org/10.3390/colloids3010032>
- [12] Søndergaard, R.R.; Hösel, M.; Krebs, F.C., "Roll-to-Roll fabrication of large area functional organic materials", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 51, (1), 16–34, 2013. <https://doi.org/10.1002/polb.23192>
- [13] Eggenhuisen, T.M.; Galagan, Y.; Biezemans, A.F.K. V.; Slaats, T.M.W.L.; Voorthuijzen, W.P.; Kommeren, S.; Shanmugam, S.; Teunissen, J.P.; Hadipour, A.; Verhees, W.J.H.; *et al.*, "High efficiency, fully inkjet printed organic solar cells with freedom of design", *Journal of Materials Chemistry A*, 3, (14), 7255–7262, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5TA00540J>

- [14] Corzo, D.; Almasabi, K.; Bihar, E.; Macphee, S.; Rosas-Villalva, D.; Gasparini, N.; Inal, S.; Baran, D., "Digital Inkjet Printing of High-Efficiency Large-Area Nonfullerene Organic Solar Cells", *Advanced Materials Technologies*, **4**, (7), 1900040, 2019. <https://doi.org/10.1002/admt.201900040>
- [15] Eckstein, R.; Rödlmeier, T.; Glaser, T.; Valouch, S.; Mauer, R.; Lemmer, U.; Hernandez-Sosa, G., "Aerosol-Jet Printed Flexible Organic Photodiodes: Semi-Transparent, Color Neutral, and Highly Efficient", *Advanced Electronic Materials*, **1**, 1500101, 2015. <https://doi.org/10.1002/aelm.201500101>
- [16] Strobel, N.; Droseros, N.; Köntges, W.; Seiberlich, M.; Pietsch, M.; Schliske, S.; Lindheimer, F.; Schröder, R.R.; Lemmer, U.; Pfannmöller, M.; *et al.*, "Color-Selective Printed Organic Photodiodes for Filterless Multichannel Visible Light Communication", *Advanced Materials*, **32**, (12), 1908258, 2020. <https://doi.org/10.1002/adma.201908258>
- [17] Coenen, M.J.J.; Slaats, T.M.W.L.; Eggenhuisen, T.M.; Groen, P., "Inkjet printing the three organic functional layers of two-colored organic light emitting diodes", *Thin Solid Films*, **583**, (1), 194–200, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.03.064>
- [18] Shimoda, T.; Morii, K.; Seki, S.; Kiguchi, H., "Inkjet Printing of Light-Emitting Polymer Displays", *MRS Bulletin*, **28**, 821–827, 2003. <https://doi.org/10.1557/mrs2003.231>
- [19] Calvi, S.; Maita, F.; Rapisarda, M.; Fortunato, G.; Valletta, A.; Preziosi, V.; Cassinese, A.; Mariucci, L., "Gravure printed organic thin film transistors: Study on the ink printability improvement", *Organic Electronics*, **61**, 104–112, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.06.026>
- [20] Baeg, K.-J.; Caironi, M.; Noh, Y.-Y., "Toward Printed Integrated Circuits based on Unipolar or Ambipolar Polymer Semiconductors", *Advanced Materials*, **25**, 4210–4244, 2013. <https://doi.org/10.1002/adma.201205361>
- [21] Kateeva, Kateeva Homepage verfügbar auf: <http://kateeva.com/> (abgerufen am 9. May 2018)
- [22] Zoltan, S., "Pulsed droplet ejecting system", 1974, US Patent US3683212A
- [23] Eckstein, R.; Strobel, N.; Rödlmeier, T.; Glaser, K.; Lemmer, U.; Hernandez-Sosa, G., "Fully Digitally Printed Image Sensor Based on Organic Photodiodes", *Advanced Optical Materials*, **6**, 1701108, 2018. <https://doi.org/10.1002/adom.201701108>
- [24] Wang, J.Z.; Zheng, Z.H.; Li, H.W.; Huck, W.T.S.; Sirringhaus, H., "Dewetting of conducting polymer inkjet droplets on patterned surfaces.", *Nature materials*, **3**, (3), 171–176, 2004. <https://doi.org/10.1038/nmat1073>
- [25] Sirringhaus, H.; Kawase, T.; Friend, R.H.; Shimoda, T.; Inbasekaran, M.; Wu, W.; Woo, E.P., "High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits", *Science*, **290**, (5499), 2123–2126, 2000. <https://doi.org/10.1126/science.290.5499.2123>
- [26] Oh, J.H.; Lim, S.Y., "Precise size control of inkjet-printed droplets on a flexible polymer substrate using plasma surface treatment", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **20**, (1), 015030, 2010. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/20/1/015030>
- [27] Murata, K.; Matsumoto, J.; Tezuka, A.; Matsuba, Y.; Yokoyama, H., "Super-fine ink-jet printing: toward the minimal manufacturing system", *Microsystem Technologies*, **12**, (1–2), 2–7, 2005. <https://doi.org/10.1007/s00542-005-0023-9>

- [28] Fukuda, K.; Someya, T., "Recent Progress in the Development of Printed Thin-Film Transistors and Circuits with High-Resolution Printing Technology", *Advanced Materials*, 29, (25), 1602736, 2017. <https://doi.org/10.1002/adma.201602736>
- [29] Jang, D.; Kim, D.; Moon, J., "Influence of fluid physical properties on ink-jet printability", *Langmuir*, 25, (5), 2629–2635, 2009. <https://doi.org/10.1021/la900059m>
- [30] Rödlmeier, T., "Tintenstrahldruck für Halbleiterpolymerschichten mit anisotropen elektronischen Eigenschaften", Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, Deutschland, 2019, , DOI: <http://dx.doi.org/10.5445/IR/1000117631>
- [31] Dottermusch, S.; Schmager, R.; Klampaftis, E.; Paetel, S.; Kiowski, O.; Ding, K.; Richards, B.S.; Paetzold, U.W., "Micro-cone textures for improved light in-coupling and retroreflection-inspired light trapping at the front surface of solar modules", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 27, (7), 593–602, 2019. <https://doi.org/10.1002/pip.3133>
- [32] Vüllers, F.; Fritz, B.; Roslizar, A.; Striegel, A.; Guttmann, M.; Richards, B.S.; Hölscher, H.; Gomard, G.; Klampaftis, E.; Kavalenka, M.N., "Self-Cleaning Microcavity Array for Photovoltaic Modules", *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10, (3), 2929–2936, 2018. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b15579>
- [33] Roslizar, A.; Dottermusch, S.; Schmager, R.; Guttmann, M.; Gomard, G.; Hölscher, H.; Richards, B.S.; Paetzold, U.W., "Hot-embossed microcone-textured fluoropolymer as self-cleaning and anti-reflective photovoltaic module covers", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 214, 110582, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110582>
- [34] Park, Y.B.; Im, H.; Im, M.; Choi, Y.K., "Self-cleaning effect of highly water-repellent microshell structures for solar cell applications", *Journal of Materials Chemistry*, 21, (3), 633–636, 2011. <https://doi.org/10.1039/c0jm02463e>
- [35] Jürgensen, N.; Fritz, B.; Mertens, A.; Tisserant, J.; Kolle, M.; Gomard, G.; Hernandez-Sosa, G., "A Single-Step Hot Embossing Process for Integration of Microlens Arrays in Biodegradable Substrates for Improved Light Extraction of Light-Emitting Devices", *Advanced Materials Technologies*, 6, (2), 1900933, 2021. <https://doi.org/10.1002/admt.201900933>
- [36] Kang, B.J.; Oh, J.H., "Influence of C4F8 plasma treatment on size control of inkjet-printed dots on a flexible substrate", *Surface and Coatings Technology*, 205, (Supplement 1), S158–S163, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.07.010>
- [37] Kang, B.J.; Kim, Y.S.; Cho, Y.W.; Oh, J.H., "Effects of plasma surface treatments on inkjet-printed feature sizes and surface characteristics", *Microelectronic Engineering*, 88, (8), 2355–2358, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2010.12.045>
- [38] Xiang, J.; Zhu, P.; Masuda, Y.; Koumoto, K., "Fabrication of Self-Assembled Monolayers (SAMs) and Inorganic Micropattern on Flexible Polymer Substrate", *Langmuir*, 20, (8), 3278–3283, 2004. <https://doi.org/10.1021/la036088m>
- [39] Schmaltz, T.; Sforazzini, G.; Reichert, T.; Frauenrath, H., "Self-Assembled Monolayers as Patterning Tool for Organic Electronic Devices", *Advanced Materials*, 29, (18), 1605286, 2017. <https://doi.org/10.1002/adma.201605286>
- [40] Nyberg, T., "An alternative method to build organic photodiodes", *Synthetic Metals*, 140, (2–3), 281–286, 2004. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(03\)00375-8](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(03)00375-8)
- [41] Bico, J.; Thiele, U.; Quéré, D., "Wetting of textured surfaces", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 206, (1–3), 41–46, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00061-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00061-4)

- [42] Patankar, N.A., "Mimicking the Lotus Effect: Influence of Double Roughness Structures and Slender Pillars", *Langmuir*, 20, (19), 8209–8213, 2004. <https://doi.org/10.1021/la048629t>
- [43] Hegemann, D.; Brunner, H.; Oehr, C., "Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement", In Proceedings of the Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms; North-Holland, 2003; Vol. 208, pp. 281–286
- [44] Kwon, J.-S.; Lee, D.; Oh, J., "Formation and Characterization of Inkjet-Printed Nanosilver Lines on Plasma-Treated Glass Substrates", *Applied Sciences*, 8, (2), 280, 2018. <https://doi.org/10.3390/app8020280>
- [45] MarketsandMarkets™, Printed Electronics Market by Printing Technology, Application, Material, End-Use Industry verfügbar auf: https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/printed-electronics-market-197.html?gclid=CjwKCAjw5Kv7BRBSEiwAXGDElWWTRgi4rlisn_LA_44Yvh3AswTuIUZbCbRnK_dvyyYV7Dvt329YdhoC9CIQAvD_BwE (abgerufen am 23. Sep 2020)
- [46] Printed, Flexible, and Organic Wearable Sensors Worth \$244 Million in 10 Years - IEEE Spectrum verfügbar auf: <https://spectrum.ieee.org/tech-talk/consumer-electronics/gadgets/printed-flexible-and-organic-sensors-worth-400-million-in-10-years> (abgerufen am 23. Sep 2020)
- [47] Nishida, A.; Ohkawa, K.; Ueda, I.; Yamamoto, H., "Green mussel *Perna viridis* L.: Attachment behaviour and preparation of antifouling surfaces", *Biomolecular Engineering*, 20, (4–6), 381–387, 2003. [https://doi.org/10.1016/S1389-0344\(03\)00057-1](https://doi.org/10.1016/S1389-0344(03)00057-1)
- [48] Wu, J.; Lee, N.Y., "One-step surface modification for irreversible bonding of various plastics with a poly(dimethylsiloxane) elastomer at room temperature.", *Lab on a chip*, 14, (9), 1564–71, 2014. <https://doi.org/10.1039/c3lc51324f>
- [49] Ohisa, S.; Takashima, D.; Chiba, T.; Kido, J., "Low-temperature cross-linking of polyethyleneimine ethoxylated using silane coupling agents to obtain stable electron injection layers in solution-processed organic light-emitting devices", *Journal of Materials Chemistry C*, 7, (22), 6759–6766, 2019. <https://doi.org/10.1039/C9TC01177C>
- [50] Bulliard, X.; Ihn, S.-G.; Yun, S.; Kim, Y.; Choi, D.; Choi, J.-Y.; Kim, M.; Sim, M.; Park, J.-H.; Choi, W.; *et al.*, "Enhanced Performance in Polymer Solar Cells by Surface Energy Control", *Advanced Functional Materials*, 20, (24), 4381–4387, 2010. <https://doi.org/10.1002/adfm.201000960>
- [51] Colucci, R.; Quadros, M.H.; Feres, F.H.; Maia, F.B.; de Vicente, F.S.; Faria, G.C.; Santos, L.F.; Gozzi, G., "Cross-linked PEDOT: PSS as an alternative for low-cost solution-processed electronic devices", *Synthetic Metals*, 241, 47–53, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.04.002>
- [52] Pujari, S.P.; Scheres, L.; Marcelis, A.T.M.; Zuilhof, H., "Covalent surface modification of oxide surfaces", *Angewandte Chemie - International Edition*, 53, (25), 6322–6356, 2014. <https://doi.org/10.1002/anie.201306709>
- [53] Krüger, C., "Kolloidale Organisation auf lithographisch hergestellten Silanschichten: Neue Möglichkeiten der Strukturbildung auf Oberflächen", Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, Deutschland, 2001
- [54] Jonas, U.; del Campo, A.; Kruger, C.; Glasser, G.; Boos, D., "Colloidal assemblies on patterned silane layers", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99, (8), 5034–5039, 2002. <https://doi.org/10.1073/pnas.082634799>

- [55] Zimmermann, J.; Reifler, F.A.; Fortunato, G.; Gerhardt, L.-C.; Seeger, S., "A Simple, One-Step Approach to Durable and Robust Superhydrophobic Textiles", *Advanced Functional Materials*, 18, (22), 3662–3669, 2008. <https://doi.org/10.1002/adfm.200800755>
- [56] Bhushan, B.; Hansford, D.; Lee, K.K., "Surface modification of silicon and polydimethylsiloxane surfaces with vapor-phase-deposited ultrathin fluorosilane films for biomedical nanodevices", *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 24, (4), 1197, 2006. <https://doi.org/10.1116/1.2167077>
- [57] Devenport, S.; Roberts, S.; Bruton, T.M.; Heasman, K.; Brown, L.; Cole, A.; Baistow, I.; Webster, K.; Garrard, B., "A Summary of the Havemor Project - Process Development of Shaped and Coloured Solar Cells for BIPV Applications", In Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference; Hamburg, Deutschland, 2009; pp. 4276–4279
- [58] Peharz, G.; Ulm, A., "Quantifying the influence of colors on the performance of c-Si photovoltaic devices", *Renewable Energy*, 129, 299–308, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.05.068>
- [59] Klampaftis, E.; Ross, D.; Hardy, D.A.; Scanlan, P.; Richards, B.S., "Adding colour and opening-up graphic design possibilities for photovoltaic modules in the urban landscape", In Proceedings of the 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference; Villepinte, Frankreich, 2013; pp. 3796–3799
- [60] Klampaftis, E.; Ross, D.; Kocher-Oberlehner, G.; Richards, B.S., "Integration of Color and Graphical Design for Photovoltaic Modules Using Luminescent Materials", *IEEE Journal of Photovoltaics*, 5, (2), 584–590, 2015. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2015.2392934>
- [61] Klampaftis, E.; Ross, D.; McIntosh, K.R.; Richards, B.S., "Enhancing the performance of solar cells via luminescent down-shifting of the incident spectrum: A review", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93, (8), 1182–1194, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.02.020>
- [62] Gheno, A.; Trigaud, T.; Bouclé, J.; Audebert, P.; Ratier, B.; Vedraïne, S., "Stability assessments on luminescent down-shifting molecules for UV-protection of perovskite solar cells", *Optical Materials*, 75, 781–786, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.11.027>
- [63] Bella, F.; Griffini, G.; Correa-Baena, J.-P.; Saracco, G.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A.; Turri, S.; Gerbaldi, C., "Improving efficiency and stability of perovskite solar cells with photocurable fluoropolymers", *Science*, 4046, 1–5, 2016. <https://doi.org/10.1126/science.aah4046>
- [64] Klampaftis, E.; Richards, B.S., "Improvement in multi-crystalline silicon solar cell efficiency via addition of luminescent material to EVA encapsulation layer", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 19, 345–351, 2011. <https://doi.org/10.1002/pip.1019>
- [65] Heidelberger Druckmaschinen, *Technische Informationen Speedmaster XL 106*; Heidelberg, Deutschland, 2020;
- [66] Digitaldruck - Digitaldruck Anlagen im Single-Pass Verfahren für Rollen-Rollen Anwendungen mit und ohne Oberflächenveredelung verfügbar auf: <https://www.huser-maschinenbau.de/hotcoating-inline-digital-druck/> (abgerufen am 25. Jun 2020)
- [67] Industrial Coding & Marking Solutions | Linx Printing Technologies verfügbar auf: <https://www.linxglobal.com/en/> (abgerufen am 25. Jun 2020)

- [68] 15-meter roll-to-roll device is world's longest OLED | Holst Centre - Open-Innovation by imec and TNO verfügbar auf: <https://www.holstcentre.com/news---press/2018/r2r-oled/> (abgerufen am 25. Jun 2020)
- [69] BASF 3D Printing Company | BASF Forward AM verfügbar auf: <https://forward-am.com/> (abgerufen am 25. Jun 2020)
- [70] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., *DIN 16500:2017-07 Drucktechnik –Grundbegrif*; Beuth-Verlag: Berlin, Deutschland, 2017;
- [71] Kipphan, H., *Handbuch der Printmedien: Technologien und Produktionsverfahren*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Heidelberg, Deutschland, 2013; ISBN 3642570240
- [72] de Gans, B.-J.; Duineveld, P.C.; Schubert, U.S., "Inkjet Printing of Polymers: State of the Art and Future Developments", *Advanced Materials*, 16, (3), 203–213, 2004. <https://doi.org/10.1002/adma.200300385>
- [73] de Gans, B.-J.; Schubert, U.S., "Inkjet Printing of Well-Defined Polymer Dots and Arrays", *Langmuir*, 20, (18), 7789–7793, 2004. <https://doi.org/10.1021/la049469o>
- [74] Savva, Petros G., Costa, C.N., *21st Century Nanoscience - A Handbook: Design Strategies for Synthesis and Fabrication (Volume Two)*; Sattler, K.D., Ed.; 21st Century Nanoscience; CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, USA, 2019; ISBN 9781000651737
- [75] Lord Rayleigh, F.R.S., "On The Instability Of Jets", *Proceedings of the London Mathematical Society*, 10, (1), 4–13, 1878. <https://doi.org/10.1112/plms/s1-10.1.4>
- [76] Lord Rayleigh, F.R.S., "VI. On the capillary phenomena of jets", *Proceedings of the Royal Society of London*, 29, (196–199), 71–97, 1879. <https://doi.org/10.1098/rspl.1879.0015>
- [77] Elmqvist, R., "Measuring Instrument of the Recording Type", 1949, US Patent US2566443A
- [78] 1,3-Dimethoxybenzene | C₈H₁₀O₂ - PubChem verfügbar auf: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/9025> (abgerufen am 16. Sep 2020)
- [79] 1,2-Dichlorobenzene | C₆H₄Cl₂ - PubChem verfügbar auf: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1_2-Dichlorobenzene#section=Density (abgerufen am 16. Sep 2020)
- [80] 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene | C₁₀H₁₂ - PubChem verfügbar auf: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1_2_3_4-Tetrahydronaphthalene#section=Decomposition (abgerufen am 16. Sep 2020)
- [81] Anisole | C₇H₈O - PubChem verfügbar auf: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7519> (abgerufen am 16. Sep 2020)
- [82] FUJIFILM Dimatix Inc., Dimatix™ Materials Printer: jettable Fluid Formulation Guidelines 2013, 1
- [83] Andrade, E.N. da C., "XLI. A theory of the viscosity of liquids - Part I", *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 17, (112), 497–511, 1934. <https://doi.org/10.1080/14786443409462409>
- [84] Eötvös, R., "Ueber den Zusammenhang der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten mit ihrem Molecularvolumen", *Annalen der Physik*, 263, (3), 448–459, 1886. <https://doi.org/10.1002/andp.18862630309>
- [85] Goodwin, J.; Hughes, R., *Rheology for Chemists*; 2. Edition; Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 2008; ISBN 978-0-85404-839-7
- [86] Mezger, T.G., *Das Rheologie Handbuch*; FARBE UND LACK; 5.; Vincentz Network GmbH & Co. KG: Hannover, Deutschland, 2016; ISBN 9783866306332

- [87] Marcus, Y., *Solvent Mixtures: Properties and Selective Solvation*; First.; Taylor & Francis: New York, USA, 2002; ISBN 0824708377
- [88] Novak, L.T., "Modeling the Viscosity of Liquid Mixtures: Polymer–Solvent Systems", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **42**, (8), 1824–1826, 2003. <https://doi.org/10.1021/ie030051f>
- [89] Hernandez-Sosa, G.; Bornemann, N.; Ringle, I.; Agari, M.; Dörsam, E.; Mechau, N.; Lemmer, U., "Rheological and drying considerations for uniformly gravure-printed layers: Towards large-area flexible organic light-emitting diodes", *Advanced Functional Materials*, **23**, (25), 3164–3171, 2013. <https://doi.org/10.1002/adfm.201202862>
- [90] Schliske, S.; Rosenauer, C.; Rödlmeier, T.; Giringer, K.; Michels, J.J.; Kremer, K.; Lemmer, U.; Morsbach, S.; Daoulas, K.C.; Hernandez-Sosa, G., "Ink Formulation for Printed Organic Electronics: Investigating Effects of Aggregation on Structure and Rheology of Functional Inks Based on Conjugated Polymers in Mixed Solvents", *Advanced Materials Technologies*, **6**, (2), 2000335, 2021. <https://doi.org/10.1002/admt.202000335>
- [91] Poole, R., "The Deborah and Weissenberg numbers", *The British Society of Rheology - Rheology Bulletin*, **53**, (2), 32–39, 2012.
- [92] Kwon, K.-S.; Kim, W., "A waveform design method for high-speed inkjet printing based on self-sensing measurement", *Sensors and Actuators A: Physical*, **140**, (1), 75–83, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2007.06.010>
- [93] Wengeler, L.; Schmitt, M.; Peters, K.; Scharfer, P.; Schabel, W., "Comparison of large scale coating techniques for organic and hybrid films in polymer based solar cells", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **68**, 38–44, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2012.03.004>
- [94] Adam, N.K., *The Physics and Chemistry of Surfaces*; Cumberlege, G., Ed.; 3. Edition; Oxford University Press, H. Milford: London, UK, 1941;
- [95] Young, T., "An Essay on the Cohesion of Fluids", *The Royal Society*, **95**, (1805), 65–87, 1805.
- [96] Parvate, S.; Dixit, P.; Chattopadhyay, S., "Superhydrophobic Surfaces: Insights from Theory and Experiment", *The Journal of Physical Chemistry B*, **124**, (8), 1323–1360, 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08567>
- [97] Simpson, J.T.; Hunter, S.R.; Aytug, T., "Superhydrophobic materials and coatings: a review", *Reports on Progress in Physics*, **78**, (8), 086501, 2015. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/8/086501>
- [98] Zisman, W.A., "Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution" In *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*; American Chemical Society, Ed.; Washington, D.C, USA, 1964; pp. 1–51
- [99] Fowkes, F.M., "Attractive Forces at Interfaces", *Industrial & Engineering Chemistry*, **56**, (12), 40–52, 1964. <https://doi.org/10.1021/ie50660a008>
- [100] Van Oss, C.J.; Chaudhury, M.K.; Good, R.J., "Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems", *Chemical Reviews*, **88**, (6), 927–941, 1988. <https://doi.org/10.1021/cr00088a006>
- [101] Good, R.J.; van Oss, C.J., "The Modern Theory of Contact Angles and the Hydrogen Bond Components of Surface Energies" In *Modern Approaches to Wettability*; Springer US: Boston, MA, USA, 1992; pp. 1–27

- [102] Good, R.J., "Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review", *Journal of Adhesion Science and Technology*, 6, (12), 1269–1302, 1992. <https://doi.org/10.1163/156856192X00629>
- [103] Kaelble, D.H., "Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids", *The Journal of Adhesion*, 2, (2), 66–81, 1970. <https://doi.org/10.1080/0021846708544582>
- [104] Owens, D.K.; Wendt, R.C., "Estimation of the surface free energy of polymers", *Journal of Applied Polymer Science*, 13, (8), 1741–1747, 1969. <https://doi.org/10.1002/app.1969.070130815>
- [105] Krüss GmbH, *So You Want to Measure Surface Energy?*; Hamburg, Deutschland, 1999;
- [106] Quéré, D., "Wetting and Roughness", *Annual Review of Materials Research*, 38, (1), 71–99, 2008. <https://doi.org/doi:10.1146/annurev.matsci.38.060407.132434>
- [107] Kunes, J., *Dimensionless Physical Quantities in Science and Engineering*; Elsevier insights; 3. Edition; Elsevier: London, UK, 2012; ISBN 9780124160132
- [108] Schiaffino, S.; Sonin, A.A., "Molten droplet deposition and solidification at low Weber numbers", *Physics of Fluids*, 9, (11), 3172–3187, 1997. <https://doi.org/10.1063/1.869434>
- [109] Yarin, A.L., "Drop Impact Dynamics: Splashing, Spreading, Receding, Bouncing...", *Annual Review of Fluid Mechanics*, 38, (1), 159–192, 2006. <https://doi.org/10.1146/annurev.fluid.38.050304.092144>
- [110] Rioboo, R.; Marengo, M.; Tropea, C., "Time evolution of liquid drop impact onto solid, dry surfaces", *Experiments in Fluids*, 33, 112–124, 2002. <https://doi.org/10.1007/s00348-002-0431-x>
- [111] Tanner, L.H., "The spreading of silicone oil drops on horizontal surfaces", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 12, (9), 1473–1484, 1979. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/12/9/009>
- [112] Martin, G.D.; Willis, M., "Inkjet Technology: What Next?" In *Fundamentals of Inkjet Printing*; Hoath, S.D., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Deutschland, 2015; pp. 419–444
- [113] Rodriguez-Rivero, C.; Castrejón-Pita, J.R.; Hutchings, I.M., "Aerodynamic effects in industrial inkjet printing", *Journal of Imaging Science and Technology*, 59, (4), 1–10, 2015. <https://doi.org/10.2352/J.ImagingSci.Technol.2015.59.4.040401>
- [114] Owens, Wendt, Rabel and Kaelble (OWRK) method verfügbar auf: <https://www.kruss-scientific.com/services/education-theory/glossary/owens-wendt-rabel-and-kaelble-owrk-method/> (abgerufen am 25. Sep 2020)
- [115] Herzer, N.; Hoepfner, S.; Schubert, U.S., "Fabrication of patterned silane based self-assembled monolayers by photolithography and surface reactions on silicon-oxide substrates", *Chemical Communications*, 46, (31), 5634, 2010. <https://doi.org/10.1039/c0cc00674b>
- [116] Lee, J.Y., "The effect of silane interlayer for high efficiency and long lifetime in polymer light emitting diodes", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14, (6), 792–795, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2008.07.006>
- [117] Paniagua, S.A.; Giordano, A.J.; Smith, O.L.; Barlow, S.; Li, H.; Armstrong, N.R.; Pemberton, J.E.; Brédas, J.-L.; Ginger, D.; Marder, S.R., "Phosphonic Acids for Interfacial Engineering of Transparent Conductive Oxides", *Chemical Reviews*, 116, (12), 7117–7158, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00061>

- [118] Moss, G.P.; Smith, P.A.S.; Tavernier, D., "Glossary of class names of organic compounds and reactivity intermediates based on structure (IUPAC Recommendations 1995)", *Pure and Applied Chemistry*, **67**, (8–9), 1307–1375, 1995. <https://doi.org/10.1351/pac199567081307>
- [119] Sagiv, J., "Organized Monolayers by Adsorption. 1. Formation and Structure of Oleophobic Mixed Monolayers on Solid Surfaces", *Journal of the American Chemical Society*, **102**, (1), 92–98, 1980. <https://doi.org/10.1021/ja00521a016>
- [120] Cappelletti, G.; Ardizzone, S.; Meroni, D.; Soliveri, G.; Ceotto, M.; Biaggi, C.; Benaglia, M.; Raimondi, L., "Wettability of bare and fluorinated silanes: A combined approach based on surface free energy evaluations and dipole moment calculations", *Journal of Colloid and Interface Science*, **389**, (1), 284–291, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.008>
- [121] Fadeev, A.Y.; McCarthy, T.J., "A New Route to Covalently Attached Monolayers: Reaction of Hydridosilanes with Titanium and Other Metal Surfaces", *Journal of the American Chemical Society*, **121**, (51), 12184–12185, 1999. <https://doi.org/10.1021/ja9931269>
- [122] Vlachopoulou, M.-E.; Tserepi, A.; Pavli, P.; Argitis, P.; Sanopoulou, M.; Misiakos, K., "A low temperature surface modification assisted method for bonding plastic substrates", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **19**, (1), 015007, 2009. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/19/1/015007>
- [123] Fryxell, G.E.; Mattigod, S. V.; Lin, Y.; Wu, H.; Fiskum, S.; Parker, K.; Zheng, F.; Yantasee, W.; Zemanian, T.S.; Addleman, R.S.; *et al.*, "Design and synthesis of self-assembled monolayers on mesoporous supports (SAMMS): The importance of ligand posture in functional nanomaterials", *Journal of Materials Chemistry*, **17**, (28), 2863, 2007. <https://doi.org/10.1039/b702422c>
- [124] Xiang, S.; Xing, G.; Xue, W.; Lu, C.; Lin, J.M., "Comparison of two different deposition methods of 3-aminopropyltriethoxysilane on glass slides and their application in the ThinPrep cytologic test", *Analyst*, **137**, (7), 1669–1673, 2012. <https://doi.org/10.1039/c2an15983j>
- [125] Brabec, C.J.; Dyakonov, V.; Parisi, J.; Sariciftci, N.S., *Organic Photovoltaics: Concepts and Realization*; Springer Series in Materials Science; Springer Berlin Heidelberg New York: Heidelberg, Deutschland, 2003; ISBN 9783540004059
- [126] Brütting, W.; Adachi, C., *Physics of Organic Semiconductors*; 2. Edition; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Deutschland, 2012; ISBN 9783527654963
- [127] Murrell, J.N., *The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules*; Methuen & Co LTD: London, UK, 1963;
- [128] Wöll, C., *Physical and Chemical Aspects of Organic Electronics: From Fundamentals to Functioning Devices*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Deutschland, 2009; ISBN 9783527627394
- [129] Atkins, P.W.; de Paula, J.; Bär, M.; Schleitzer, A.; Heinisch, C., *Physikalische Chemie*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Deutschland, 2006; ISBN 9783527315468
- [130] Ibach, H.; Lüth, H., *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*; Springer-Lehrbuch; Springer Berlin Heidelberg: Heidelberg, Deutschland, 2009; ISBN 9783540857952
- [131] Lax, M., "The Franck-Condon Principle and Its Application to Crystals", *The Journal of Chemical Physics*, **20**, (11), 1752–1760, 1952. <https://doi.org/10.1063/1.1700283>

- [132] Jabłoński, A., "Über den mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren", *Zeitschrift für Physik*, **94**, (1–2), 38–46, 1935.
- [133] Köhler, A.; Bässler, H., *Electronic Processes in Organic Semiconductors: An Introduction*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Deutschland, 2015; ISBN 9783527332922
- [134] Newman, C.R.; Frisbie, C.D.; da Silva Filho, D.A.; Brédas, J.-L.; Ewbank, P.C.; Mann, K.R., "Introduction to Organic Thin Film Transistors and Design of n-Channel Organic Semiconductors", *Chemistry of Materials*, **16**, (23), 4436–4451, 2004. <https://doi.org/10.1021/cm049391x>
- [135] Rose, G., "Beschreibung einiger neuen Mineralien des Urals", *Annalen der Physik und Chemie*, **124**, (12), 551–573, 1839. <https://doi.org/10.1002/andp.18391241205>
- [136] Møller, C.K., "Crystal structure and photoconductivity of caesium plumbohalides", *Nature*, **182**, (4647), 1436, 1958. <https://doi.org/10.1038/1821436a0>
- [137] Borchardt-Ott, W.; Sowa, H., *Kristallographie: Eine Einführung für Studierende der Naturwissenschaften*; Springer-Lehrbuch; Springer Berlin Heidelberg: Heidelberg, Deutschland, 2018; ISBN 9783662568156
- [138] Wells, H.L., "Über die Cäsium- und Kalium-Bleihalogenide", *Zeitschrift für anorganische Chemie*, **3**, (1), 195–210, 1893. <https://doi.org/10.1002/zaac.18930030124>
- [139] Weber, D., "CH₃NH₃SnBr_{3-x} (x = 0-3), ein Sn(II)-System mit kubischer Perowskitstruktur / CH₃NH₃SnBr_{3-x} (x = 0-3), a Sn(II)-System with Cubic Perovskite Structure", *Zeitschrift für Naturforschung B*, **33**, (8), 862–865, 1978. <https://doi.org/10.1515/znb-1978-0809>
- [140] Chondroudis, K.; Mitzi, D.B., "Electroluminescence from an organic-inorganic perovskite incorporating a quaterthiophene dye within lead halide perovskite layers", *Chemistry of Materials*, **11**, (11), 3028–3030, 1999. <https://doi.org/10.1021/cm990561t>
- [141] Hattori, T.; Taira, T.; Era, M.; Tsutsui, T.; Saito, S., "Highly efficient electroluminescence from a heterostructure device combined with emissive layered-perovskite and an electron-transporting organic compound", *Chemical Physics Letters*, **254**, (1–2), 103–108, 1996. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00310-7](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00310-7)
- [142] Era, M.; Morimoto, S.; Tsutsui, T.; Saito, S., "Electroluminescent device using two dimensional semiconductor (C₆H₅C₂H₄NH₃)₂PbI₄ as an emitter", *Synthetic Metals*, **71**, (1–3), 2013–2014, 1995. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(94\)03142-S](https://doi.org/10.1016/0379-6779(94)03142-S)
- [143] Kagan, C. R., Mitzi, D. B., Dimitrakopoulos, C.D., "Organic-Inorganic Hybrid Materials as Semiconducting Channels in Thin-Film Field-Effect Transistors", *Science*, **286**, (5441), 945–947, 1999. <https://doi.org/10.1126/science.286.5441.945>
- [144] Mitzi, D.B.; Wang, S.; Feild, C.A.; Chess, C.A.; Guloy, A.M., "Conducting layered organic-inorganic halides containing <110> -oriented perovskite sheets", *Science*, **267**, (5203), 1473–1476, 1995. <https://doi.org/10.1126/science.267.5203.1473>
- [145] Mitzi, D.B., "Synthesis, Structure, and Properties of Organic-Inorganic Perovskites and Related Materials" In *Progress in Inorganic Chemistry*; Wiley: Weinheim, Deutschland, 2007; Vol. 48, pp. 1–121 ISBN 9780470166499
- [146] Liang, K.; Mitzi, D.B.; Prikas, M.T., "Synthesis and Characterization of Organic-Inorganic Perovskite Thin Films Prepared Using a Versatile Two-Step Dipping Technique", *Chemistry of Materials*, **10**, (1), 403–411, 1998. <https://doi.org/10.1021/cm970568f>
- [147] Goldschmidt, V.M., "Die Gesetze der Krystallochemie", *Naturwissenschaften*, **14**, (21), 477–485, 1926.

- [148] Kieslich, G.; Sun, S.; Cheetham, A.K., "Solid-state principles applied to organic–inorganic perovskites: New tricks for an old dog", *Chemical Science*, *5*, (12), 4712–4715, 2014. <https://doi.org/10.1039/c4sc02211d>
- [149] Baikie, T.; Fang, Y.; Kadro, J.M.; Schreyer, M.; Wei, F.; Mhaisalkar, S.G.; Graetzel, M.; White, T.J., "Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ for solid-state sensitised solar cell applications", *Journal of Materials Chemistry A*, *1*, (18), 5628–5641, 2013. <https://doi.org/10.1039/c3ta10518k>
- [150] Stoumpos, C.C.; Malliakas, C.D.; Kanatzidis, M.G., "Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties", *Inorg. Chem*, *52*, (15), 9019–9038, 2013. <https://doi.org/10.1021/ic401215x>
- [151] Dang, Y.; Liu, Y.; Sun, Y.; Yuan, D.; Liu, X.; Lu, W.; Liu, G.; Xia, H.; Tao, X., "Bulk crystal growth of hybrid perovskite material CH₃NH₃PbI₃", *CrystEngComm*, *17*, (3), 665–670, 2015. <https://doi.org/10.1039/C4CE02106A>
- [152] Jacobsson, T.J.; Schwan, L.J.; Ottosson, M.; Hagfeldt, A.; Edvinsson, T., "Determination of Thermal Expansion Coefficients and Locating the Temperature-Induced Phase Transition in Methylammonium Lead Perovskites Using X-ray Diffraction", *Inorganic Chemistry*, *54*, (22), 10678–10685, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01481>
- [153] Jesper Jacobsson, T.; Tress, W.; Correa-Baena, J.-P.; Edvinsson, T.; Hagfeldt, A., "Room Temperature as a Goldilocks Environment for CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Solar Cells: The Importance of Temperature on Device Performance", *ACS Publications*, *120*, (21), 11382–11393, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02858>
- [154] Quarti, C.; Mosconi, E.; Ball, J.M.; D’Innocenzo, V.; Tao, C.; Pathak, S.; Snaith, H.J.; Petrozza, A.; De Angelis, F., "Structural and optical properties of methylammonium lead iodide across the tetragonal to cubic phase transition: Implications for perovskite solar cells", *Energy and Environmental Science*, *9*, (1), 155–163, 2016. <https://doi.org/10.1039/c5ee02925b>
- [155] Frost, J.M.; Butler, K.T.; Brivio, F.; Hendon, C.H.; van Schilfgaarde, M.; Walsh, A., "Atomistic Origins of High-Performance in Hybrid Halide Perovskite Solar Cells", *Nano Letters*, *14*, (5), 2584–2590, 2014. <https://doi.org/10.1021/nl500390f>
- [156] Brivio, F.; Butler, K.T.; Walsh, A.; Van Schilfgaarde, M., "Relativistic quasiparticle self-consistent electronic structure of hybrid halide perovskite photovoltaic absorbers", *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, *89*, (15), 155204, 2014. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.155204>
- [157] Leguy, A.M.A.; Frost, J.M.; McMahon, A.P.; Sakai, V.G.; Kochelmann, W.; Law, C.; Li, X.; Foglia, F.; Walsh, A.; O’Regan, B.C.; *et al.*, "The dynamics of methylammonium ions in hybrid organic-inorganic perovskite solar cells", *Nature Communications*, *6*, (1), 1–11, 2015. <https://doi.org/10.1038/ncomms8124>
- [158] Unger, E.L.; Kegelman, L.; Suchan, K.; Sörell, D.; Korte, L.; Albrecht, S., "Roadmap and roadblocks for the band gap tunability of metal halide perovskites", *Journal of Materials Chemistry A*, *5*, (23), 11401–11409, 2017. <https://doi.org/10.1039/c7ta00404d>
- [159] Eperon, G.E.; Stranks, S.D.; Menelaou, C.; Johnston, M.B.; Herz, L.M.; Snaith, H.J., "Formamidinium lead trihalide: A broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells", *Energy and Environmental Science*, *7*, (3), 982–988, 2014. <https://doi.org/10.1039/c3ee43822h>

- [160] Choi, H.; Jeong, J.; Kim, H.B.; Kim, S.; Walker, B.; Kim, G.H.; Kim, J.Y., "Cesium-doped methylammonium lead iodide perovskite light absorber for hybrid solar cells", *Nano Energy*, 7, 80–85, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.04.017>
- [161] Beal, R.E.; Slotcavage, D.J.; Leijtens, T.; Bowering, A.R.; Belisle, R.A.; Nguyen, W.H.; Burkhard, G.F.; Hoke, E.T.; McGehee, M.D., "Cesium Lead Halide Perovskites with Improved Stability for Tandem Solar Cells", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7, (5), 746–751, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b00002>
- [162] Saliba, M.; Matsui, T.; Seo, J.Y.; Domanski, K.; Correa-Baena, J.P.; Nazeeruddin, M.K.; Zakeeruddin, S.M.; Tress, W.; Abate, A.; Hagfeldt, A.; *et al.*, "Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: Improved stability, reproducibility and high efficiency", *Energy and Environmental Science*, 9, (6), 1989–1997, 2016. <https://doi.org/10.1039/c5ee03874j>
- [163] Sadhanala, A.; Deschler, F.; Thomas, T.H.; Dutton, S.E.; Goedel, K.C.; Hanusch, F.C.; Lai, M.L.; Steiner, U.; Bein, T.; Docampo, P.; *et al.*, "Preparation of Single-Phase Films of CH₃NH₃Pb(I_{1-x}Br_x)₃ with Sharp Optical Band Edges", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5, (15), 2501–2505, 2014. <https://doi.org/10.1021/jz501332v>
- [164] Noh, J.H.; Im, S.H.; Heo, J.H.; Mandal, T.N.; Seok, S. Il, "Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic–Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells", *Nano Letters*, 13, (4), 1764–1769, 2013. <https://doi.org/10.1021/nl400349b>
- [165] Park, B.W.; Philippe, B.; Gustafsson, T.; Sveinbjörnsson, K.; Hagfeldt, A.; Johansson, E.M.J.; Boschloo, G., "Enhanced crystallinity in organic-inorganic lead halide perovskites on mesoporous TiO₂ via disorder-order phase transition", *Chemistry of Materials*, 26, (15), 4466–4471, 2014. <https://doi.org/10.1021/cm501541p>
- [166] Schulz, P.; Edri, E.; Kirmayer, S.; Hodes, G.; Cahen, D.; Kahn, A., "Interface energetics in organo-metal halide perovskite-based photovoltaic cells", *Energy & Environmental Science*, 7, (4), 1377, 2014. <https://doi.org/10.1039/c4ee00168k>
- [167] Verma, A.; Martineau, D.; Abdolhosseinzadeh, S.; Heier, J.; Nüesch, F., "Inkjet printed mesoscopic perovskite solar cells with custom design capability", *Materials Advances*, 1, (2), 153–160, 2020. <https://doi.org/10.1039/d0ma00077a>
- [168] Schackmar, F.; Eggers, H.; Frericks, M.; Richards, B.S.; Lemmer, U.; Hernandez-Sosa, G.; Paetzold, U.W., "Perovskite Solar Cells with All-Inkjet-Printed Absorber and Charge Transport Layers", *Advanced Materials Technologies*, 6, (2), 2000271, 2021. <https://doi.org/10.1002/admt.202000271>
- [169] Fünf Fakten über Solarenergie | VDI verfügbar auf: <https://blog.vdi.de/2014/05/lasst-uns-sonne-tanken-2/> (abgerufen am 23. Jun 2020)
- [170] Würfel, P., *Physik der Solarzellen*; 2. Edition; Springer Spektrum: Heidelberg, Deutschland, 2000; ISBN 978-3-8274-0598-2
- [171] Zhang, C.; Zhang, J.; Hao, Y.; Lin, Z.; Zhu, C., "A simple and efficient solar cell parameter extraction method from a single current-voltage curve", *Journal of Applied Physics*, 110, (6), 064504, 2011. <https://doi.org/10.1063/1.3632971>
- [172] BASF AG, *Collector dyes Technical Information Lumogen F Colorants and Graphic Systems*; Ludwigshafen, Deutschland, 1997;
- [173] Earp, A.A.; Rawling, T.; Franklin, J.B.; Smith, G.B., "Perylene dye photodegradation due to ketones and singlet oxygen", *Dyes and Pigments*, 84, (1), 59–61, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2009.06.012>

- [174] Earp, A.A.; Franklin, J.B.; Smith, G.B., "Absorption tails and extinction in luminescent solar concentrators", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, (4), 1157–1162, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.12.044>
- [175] TU Graz, [fluorophores.org](http://www.fluorophores.tugraz.at/substance/748) verfügbar auf: <http://www.fluorophores.tugraz.at/substance/748> (abgerufen am 30. Apr 2020)
- [176] Parola, I.; Arrospide, E.; Recart, F.; Illarramendi, M.; Durana, G.; Guarrotxena, N.; García, O.; Zubia, J., "Fabrication and Characterization of Polymer Optical Fibers Doped with Perylene-Derivatives for Fluorescent Lighting Applications", *Fibers*, 5, (3), 28, 2017. <https://doi.org/10.3390/fib5030028>
- [177] Dimatix Materials Printer DMP-2850 | Fujifilm [United States] verfügbar auf: <https://www.fujifilm.com/us/en/business/inkjet-solutions/inkjet-technology-integration/dmp-2850#> (abgerufen am 15. Sep 2020)
- [178] SÜSS MicroTec SE, SÜSS LP50 Tintenstrahldrucker verfügbar auf: <https://www.suss.com/de/produkte-loesungen/tintenstrahldruck/lp50> (abgerufen am 15. Sep 2020)
- [179] Kramer, P.; Sharma, A.K.; Hennecke, E.E.; Yasuda, H., "Polymerization of para-xylylene derivatives (parylene polymerization). I. Deposition kinetics for parylene N and parylene C", *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 22, (2), 475–491, 1984. <https://doi.org/10.1002/pol.1984.170220218>
- [180] Drop Shape Analyzer DSA100 - KRÜSS GmbH verfügbar auf: <https://www.kruss-scientific.com/de/produkte/tropfenkontur/dsa100/drop-shape-analyzer-dsa100/> (abgerufen am 4. Dec 2019)
- [181] Giessibl, F.J., "Advances in atomic force microscopy", *Reviews of Modern Physics*, 75, (3), 949–983, 2003. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.75.949>
- [182] Suter, S.P.; Skalak, R., "The History of Poiseuille's Law", *Annual Review of Fluid Mechanics*, 25, (1), 1–20, 1993. <https://doi.org/10.1146/annurev.fl.25.010193.000245>
- [183] Bruus, H., *Theoretical microfluidics*; 3. Edition; Oxford University Press Oxford: London, UK, 2008;
- [184] De Mello, J.C.; Wittmann, H.F.; Friend, R.H., "An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency", *Advanced Materials*, 9, 230–232, 1997. <https://doi.org/10.1002/adma.19970090308>
- [185] Faulkner, D.O.; McDowell, J.J.; Price, A.J.; Perovic, D.D.; Kherani, N.P.; Ozin, G.A., "Measurement of absolute photoluminescence quantum yields using integrating spheres - Which way to go?", *Laser and Photonics Reviews*, 6, 802–806, 2012. <https://doi.org/10.1002/lpor.201200077>
- [186] Würth, C.; González, M.G.; Niessner, R.; Panne, U.; Haisch, C.; Genger, U.R., "Determination of the absolute fluorescence quantum yield of rhodamine 6G with optical and photoacoustic methods - Providing the basis for fluorescence quantum yield standards", *Talanta*, 90, 30–37, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.12.051>
- [187] Schliske, S.; Held, M.; Rödlmeier, T.; Menghi, S.; Fuchs, K.; Ruscello, M.; Morfa, A.J.; Lemmer, U.; Hernandez-Sosa, G., "Substrate-Independent Surface Energy Tuning via Siloxane Treatment for Printed Electronics", *Langmuir*, 34, (21), 5964–5970, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b00304>

- [188] Lee, S.-H.; Shin, K.-Y.; Hwang, J.Y.; Kang, K.T.; Kang, H.S., "Silver inkjet printing with control of surface energy and substrate temperature", *J. Micromech. Microeng.*, **18**, (7), 075014, 2008. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/18/7/075014>
- [189] Janssen, D.; De Palma, R.; Verlaak, S.; Heremans, P.; Dehaen, W., "Static solvent contact angle measurements, surface free energy and wettability determination of various self-assembled monolayers on silicon dioxide", *Thin Solid Films*, **515**, (4), 1433–1438, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.04.006>
- [190] Kaelble, D.H.; Cirlin, E.H., "Dispersion and polar contributions to surface tension of poly(methylene oxide) and Na-treated polytetrafluoroethylene", *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, **9**, (2), 363–368, 1971. <https://doi.org/10.1002/pol.1971.160090210>
- [191] De Gennes, P.G., "Wetting: Statics and dynamics", *Reviews of Modern Physics*, **57**, (3), 827–863, 1985. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.57.827>
- [192] Acres, R.G.; Ellis, A. V.; Alvino, J.; Lenahan, C.E.; Khodakov, D.A.; Metha, G.F.; Andersson, G.G., "Molecular structure of 3-aminopropyltriethoxysilane layers formed on silanol-terminated silicon surfaces", *Journal of Physical Chemistry C*, **116**, (10), 6289–6297, 2012. <https://doi.org/10.1021/jp212056s>
- [193] Hurley, D.C.; Kopycinska-Müller, M.; Julthongpiput, D.; Fasolka, M.J., "Influence of surface energy and relative humidity on AFM nanomechanical contact stiffness", *Applied Surface Science*, **253**, (3), 1274–1281, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.01.072>
- [194] Hołysz, L.; Mirosław, M.; Terpiłowski, K.; Szczeń, A., "Influence of relative humidity on the wettability of silicon wafer surfaces", *Annales UMCS, Chemistry*, **63**, (1), 223–239, 2008. <https://doi.org/10.2478/v10063-009-0011-5>
- [195] Eckstein, R.; Alt, M.; Rödlmeier, T.; Scharfer, P.; Lemmer, U.; Hernandez-Sosa, G., "Digitally Printed Dewetting Patterns for Self-Organized Microelectronics", *Advanced Materials*, **28**, 7708–7715, 2016. <https://doi.org/10.1002/adma.201602082>
- [196] Soltman, D.; Subramanian, V., "Inkjet-printed line morphologies and temperature control of the coffee ring effect", *Langmuir*, **24**, (5), 2224–2231, 2008. <https://doi.org/10.1021/la7026847>
- [197] Kang, B.J.; Oh, J.H., "Geometrical characterization of inkjet-printed conductive lines of nanosilver suspensions on a polymer substrate", *Thin Solid Films*, **518**, (10), 2890–2896, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.10.126>
- [198] Schliske, S.; Raths, S.; Ruiz-Preciado, L.A.; Lemmer, U.; Exner, K.; Hernandez-Sosa, G., "Surface energy patterning for ink-independent process optimization of inkjet-printed electronics", *Flexible and Printed Electronics*, **6**, (1), 015002, 2021. <https://doi.org/10.1088/2058-8585/abcc79>
- [199] Bali, C., "Coffee-ring-effect based self-assembly mechanism for all-inkjet printed organic field effect transistors with micron-sized channel length", Dissertation, TU Chemnitz, Chemnitz, Deutschland, 2020
- [200] Park, W.-T.; Noh, Y.-Y., "A self-aligned high resolution patterning process for large area printed electronics", *Journal of Materials Chemistry C*, **5**, (26), 6467–6470, 2017. <https://doi.org/10.1039/C7TC01590A>
- [201] Pierre, A.; Sadeghi, M.; Payne, M.M.; Facchetti, A.; Anthony, J.E.; Arias, A.C., "All-printed flexible organic transistors enabled by surface tension-guided blade coating", *Advanced Materials*, **26**, (32), 5722–5727, 2014. <https://doi.org/10.1002/adma.201401520>

- [202] Kang, S.; Lee, B.-Y.; Lee, S.-H.; Lee, S.-D., "High Resolution Micro-patterning of Stretchable Polymer Electrodes through Directed Wetting Localization", *Scientific Reports*, *9*, (1), 13066, 2019. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-49322-7>
- [203] Hyun, W.J.; Secor, E.B.; Zare Bidoky, F.; Walker, S.B.; Lewis, J.A.; Hersam, M.C.; Francis, L.F.; Frisbie, C.D., "Self-aligned capillarity-assisted printing of top-gate thin-film transistors on plastic", *Flexible and Printed Electronics*, *3*, (3), 035004, 2018. <https://doi.org/10.1088/2058-8585/aad476>
- [204] Mamo, M.D.; Shin, E.S.; Noh, Y.Y., "Self-aligned patterning of conductive films on plastic substrates for electrodes of flexible electronics", *Journal of Materials Chemistry C*, *5*, (41), 10900–10906, 2017. <https://doi.org/10.1039/c7tc03532b>
- [205] McDowell, C.; Abdelsamie, M.; Toney, M.F.; Bazan, G.C., "Solvent Additives: Key Morphology-Directing Agents for Solution-Processed Organic Solar Cells", *Advanced Materials*, *30*, (33), 1707114, 2018. <https://doi.org/10.1002/adma.201707114>
- [206] Lambert, P., *Surface Tension in Microsystems: Engineering Below the Capillary Length*; Microtechnology and MEMS; Springer Berlin Heidelberg: Heidelberg, Deutschland, 2013; ISBN 9783642375521
- [207] Abbel, R.; Teunissen, P.; Michels, J.; Groen, W.A., "Narrow Conductive Structures with High Aspect Ratios Through Single-Pass Inkjet Printing and Evaporation-Induced Dewetting", *Advanced Engineering Materials*, *17*, (5), 615–619, 2015. <https://doi.org/10.1002/adem.201400339>
- [208] Süss MicroTec SE, *LP50 Advanced Desktop R&D Inkjet Printer*; Eindhoven, Niederlande, 2020;
- [209] Hau, S.K.; Yip, H.-L.; K-Y Jen, A.; Yip, H.; K-y Jen, A., "A Review on the Development of the Inverted Polymer Solar Cell Architecture", *Polymer Reviews*, *50*, (4), 474–510, 2010. <https://doi.org/10.1080/15583724.2010.515764>
- [210] Matula, R.A., "Electrical resistivity of copper, gold, palladium, and silver", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, *8*, (4), 1147–1298, 1979. <https://doi.org/10.1063/1.555614>
- [211] Schliske, S.; Mathies, F.; Busko, D.; Strobel, N.; Rödlmeier, T.; Richards, B.S.; Lemmer, U.; Paetzold, U.W.; Hernandez-Sosa, G.; Klampftis, E., "Design and Color Flexibility for Inkjet-Printed Perovskite Photovoltaics", *ACS Applied Energy Materials*, *2*, (1), 764–769, 2019. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01829>
- [212] VDMA, *International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV) - Results 2017*; Frankfurt a.M., Deutschland, 2018; Vol. 9;
- [213] Fraunhofer ISE, *Photovoltaics Report*; Freiburg, Deutschland, 2018;
- [214] Schmela, M., *Global Market Outlook For Solar Power / 2018-2022*; SolarPower Europe: Brussels, Belgien, 2018;
- [215] International Energy Agency, *World Energy Outlook 2017 Executive Summary*; Paris, Frankreich, 2017;
- [216] Prasad, D.K.; Snow, M., *Designing with Solar Power: A Source Book for Building Integrated Photovoltaics (BiPV)*; Designing with Series; Images Publishing Group Pty Ltd.: Mulgrave, Australien, 2005; ISBN 9781876907174
- [217] Hu, X.; Huang, Z.; Zhou, X.; Li, P.; Wang, Y.; Huang, Z.; Su, M.; Ren, W.; Li, F.; Li, M.; *et al.*, "Wearable Large-Scale Perovskite Solar-Power Source via Nanocellular Scaffold", *Advanced Materials*, *29*, 1703236, 2017. <https://doi.org/10.1002/adma.201703236>

- [218] Hovel, H.J.; Hodgson, R.T.; Woodall, J.M., "The effect of fluorescent wavelength shifting on solar cell spectral response", *Solar Energy Materials*, **2**, 19–29, 1979. [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(79\)90027-3](https://doi.org/10.1016/0165-1633(79)90027-3)
- [219] Alonso-Álvarez, D.; Ross, D.; Klampaftis, E.; McIntosh, K.R.; Jia, S.; Storiz, P.; Stolz, T.; Richards, B.S., "Luminescent down-shifting experiment and modelling with multiple photovoltaic technologies", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **23**, (4), 479–497, 2015. <https://doi.org/10.1002/pip.2462>
- [220] Park, Y.-B.; Im, H.; Im, M.; Choi, Y.-K., "Self-cleaning effect of highly water-repellent microshell structures for solar cell applications", *J. Mater. Chem.*, **21**, (3), 633–636, 2011. <https://doi.org/10.1039/C0JM02463E>
- [221] Roslizar, A.; Guttman, M.; Lemmer, U.; Casas Soler, P.; Langenhorst, M.; Schneider, M.; Paetzold, U.; Huenig, R.; Fritz, B.; Richards, B.; *et al.*, "Towards mass fabrication of hot embossed plant surface texture replicas as photovoltaic cover layers", In Proceedings of the Nanoengineering: Fabrication, Properties, Optics, and Devices XV; Sakdinawat, A.E., Attias, A.-J., Panchapakesan, B., Dobisz, E.A., Eds.; SPIE, 2018; Vol. 10730, p. 17
- [222] Forberich, K.; Dennler, G.; Scharber, M.C.; Hingerl, K.; Fromherz, T.; Brabec, C.J., "Performance improvement of organic solar cells with moth eye anti-reflection coating", *Thin Solid Films*, **516**, (20), 7167–7170, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.12.088>
- [223] Zhang, D.; Digdaya, I.A.; Santbergen, R.; Van Swaaij, R.A.C.M.M.; Bronsveld, P.; Zeman, M.; Van Roosmalen, J.A.M.; Weeber, A.W., "Design and fabrication of a SiO_x/ITO double-layer anti-reflective coating for heterojunction silicon solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **117**, 132–138, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.05.044>
- [224] Grätzel, M., "The light and shade of perovskite solar cells", *Nature Materials*, **13**, 838–842, 2014. <https://doi.org/10.1038/nmat4065>
- [225] Green, M.A.; Ho-Baillie, A.; Snaith, H.J., "The emergence of perovskite solar cells", *Nature Photonics*, **8**, (7), 506–514, 2014. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.134>
- [226] Xing, G.; Mathews, N.; Sun, S.; Lim, S.S.; Lam, Y.M.; Gratzel, M.; Mhaisalkar, S.; Sum, T.C., "Long-Range Balanced Electron- and Hole-Transport Lengths in Organic-Inorganic CH₃NH₃PbI₃", *Science*, **342**, 344–347, 2013. <https://doi.org/10.1126/science.1243167>
- [227] Mathies, F.; Abzieher, T.; Hochstuhl, A.; Glaser, K.; Colsmann, A.; Paetzold, U.W.; Hernandez-Sosa, G.; Lemmer, U.; Quintilla, A., "Multipass inkjet printed planar methylammonium lead iodide perovskite solar cells", *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 19207–19213, 2016. <https://doi.org/10.1039/c6ta07972e>
- [228] Wei, Z.; Chen, H.; Yan, K.; Yang, S., "Inkjet printing and instant chemical transformation of a CH₃NH₃PbI₃/nanocarbon electrode and interface for planar perovskite solar cells", *Angew. Chem., Int. Ed.*, **53**, 13239–13243, 2014. <https://doi.org/10.1002/anie.201408638>
- [229] Li, S.-G.; Jiang, K.-J.; Su, M.-J.; Cui, X.-P.; Huang, J.-H.; Zhang, Q.-Q.; Zhou, X.-Q.; Yang, L.-M.; Song, Y.-L., "Inkjet printing of CH₃NH₃PbI₃ on a mesoscopic TiO₂ film for highly efficient perovskite solar cells", *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 9092–9097, 2015. <https://doi.org/10.1039/C4TA05675B>
- [230] Liang, C.; Li, P.; Gu, H.; Zhang, Y.; Li, F.; Song, Y.; Shao, G.; Mathews, N.; Xing, G., "One-Step Inkjet Printed Perovskite in Air for Efficient Light Harvesting", *Solar RRL*, **2**, 1770150, 2018. <https://doi.org/10.1002/solr.201770150>

- [231] Mathies, F.; Eggers, H.; Richards, B.S.; Hernandez-Sosa, G.; Lemmer, U.; Paetzold, U.W., "Inkjet-Printed Triple Cation Perovskite Solar Cells", *ACS Applied Energy Materials*, *1*, 1834–1839, 2018. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00222>
- [232] Cao, X.; Zhi, L.; Jia, Y.; Li, Y.; Zhao, K.; Cui, X.; Ci, L.; Zhuang, D.; Wei, J., "A Review of the Role of Solvents in Formation of High-Quality Solution-Processed Perovskite Films", *ACS Applied Materials & Interfaces*, *11*, (8), 7639–7654, 2019. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b16315>
- [233] Seybold, G.; Wagenblast, G., "New perylene and violanthrone dyestuffs for fluorescent collectors", *Dyes and Pigments*, *11*, 303–317, 1989. [https://doi.org/10.1016/0143-7208\(89\)85048-X](https://doi.org/10.1016/0143-7208(89)85048-X)
- [234] Wohlfarth, C.; Wohlfahrt, B., *Viscosity of Pure Organic Liquids and Binary Liquid Mixtures*; Lechner, M.D., Ed.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Berlin/Heidelberg, Deutschland, 2002; ISBN 978-3-540-66234-1
- [235] Steinbrück, N.; Könemann, M.; Kickelbick, G., "Effect of polysiloxane encapsulation material compositions on emission behaviour and stabilities of perylene dyes", *RSC Advances*, *8*, 18128–18138, 2018. <https://doi.org/10.1039/C8RA01700J>
- [236] Wilson, L.R.; Richards, B.S., "Measurement method for photoluminescent quantum yields of fluorescent organic dyes in polymethyl methacrylate for luminescent solar concentrators", *Applied Optics*, *48*, 212, 2009. <https://doi.org/10.1364/AO.48.000212>
- [237] Kinderman, R.; Slooff, L.H.; Burgers, A.R.; Bakker, N.J.; Büchtemann, A.; Danz, R.; van Roosmalen, J.A.M., "I-V Performance and Stability Study of Dyes for Luminescent Plate Concentrators", *Journal of Solar Energy Engineering*, *129*, (3), 277–282, 2007. <https://doi.org/10.1115/1.2737469>
- [238] Sark, W.G.J.H.M. van; Barnham, K.W.J.; Slooff, L.H.; Chatten, A.J.; Büchtemann, A.; Meyer, A.; McCormack, S.J.; Koole, R.; Farrell, D.J.; Bose, R.; *et al.*, "Luminescent Solar Concentrators - A review of recent results", *Optics Express*, *16*, 21773, 2008. <https://doi.org/10.1364/OE.16.021773>
- [239] Mansour, A.F., "Optical efficiency and optical properties of luminescent solar concentrators", *Polymer Testing*, *17*, (5), 333–343, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(97\)00061-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(97)00061-5)
- [240] Mansour, A.F., "Outdoor testing of luminescent solar concentrators in a liquid polymer and bulk plate of PMMA", *Polymer Testing*, *17*, (3), 153–162, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(97\)00029-9](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(97)00029-9)
- [241] Khoa, N.H.; Tanaka, Y.; Goh, W.P.; Jiang, C., "A solution processed Ag-nanowires/C60 composite top electrode for efficient and translucent perovskite solar cells", *Solar Energy*, *196*, 582–588, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.12.038>
- [242] Mathies, F.; Brenner, P.; Hernandez-Sosa, G.; Howard, I.A.; Paetzold, U.W.; Lemmer, U., "Inkjet-printed perovskite distributed feedback lasers", *Optics Express*, *26*, (2), A144, 2018. <https://doi.org/10.1364/OE.26.00A144>

10 Anhang

10.1 Ergänzende Daten

10.1.1 Bestimmung der Kontaktwinkel auf verschiedenen Substraten

Tabelle 11: Kontaktwinkelmessung auf ITO-Glas

Substrat	Kontaktwinkel		
	Wasser [°]	Diiodmethan [°]	Ethylenglycol [°]
ITO	77,2 ± 1,7	46,4 ± 0,2	52,3 ± 1,4
APTES	79,2 ± 0,4	64,7 ± 0,5	56,0 ± 0,6
TEPS	89,1 ± 0,8	51,3 ± 2,7	66,1 ± 1,3
PFPTS	69,9 ± 0,9	59,1 ± 0,7	46,5 ± 0,7
TTFPS	99,7 ± 0,7	74,0 ± 3,2	76,4 ± 1,1
TEOS	110,0 ± 0,3	69,8 ± 0,7	85,7 ± 0,6
PFDTs	116,5 ± 1,0	91,9 ± 0,4	97,7 ± 1,3

Tabelle 12: Kontaktwinkelmessung auf Kalk-Natron-Glas

Substrat	Kontaktwinkel		
	Wasser [°]	Diiodmethan [°]	Ethylenglycol [°]
K.-N.-Glas	44,3 ± 1,1	57,2 ± 0,7	38,2 ± 0,6
APTES	66,1 ± 0,3	50,2 ± 0,4	53,2 ± 1,1
TEPS	82,0 ± 0,9	55,2 ± 0,5	61,6 ± 0,7
PFPTS	65,0 ± 0,9	55,2 ± 2,5	40,6 ± 1,1
TTFPS	98,5 ± 0,6	78,3 ± 2,2	70,6 ± 0,7
TEOS	98,6 ± 0,9	67,2 ± 0,3	79,0 ± 0,5
PFDTs	110,0 ± 0,8	98,6 ± 0,9	96,9 ± 0,3

Tabelle 13: Kontaktwinkelmessung auf Kupfer

Substrat	Kontaktwinkel		
	Wasser [°]	Diiodmethan [°]	Ethylenglycol [°]
Kupfer	89,6 ± 1,4	35,4 ± 2,0	53,3 ± 1,0
APTES	84,2 ± 1,9	62,8,2 ± 1,9	69,6 ± 1,8
TEPS	82,9 ± 1,7	51,0 ± 0,1	60,7 ± 1,2
PFPTS	77,8 ± 2,1	51,0 ± 0,7	60,6 ± 0,6
TTFPS	93,0 ± 1,4	69,1 ± 1,9	75,0 ± 0,8
TEOS	94,2 ± 6,8	67,0 ± 1,1	86,3 ± 1,8
PFDTs	112,3 ± 0,6	93,1 ± 0,9	95,3 ± 0,7

Tabelle 14: Kontaktwinkelmessung von Silizium

Substrat	Kontaktwinkel		
	Wasser [°]	Diiodmethan [°]	Ethylenglycol [°]
Silizium	37,2 ± 0,3	46,5 ± 0,2	21,5 ± 1,2
APTES	68,3 ± 9,7	57,8 ± 6,8	55,7 ± 5,4
TEPS	81,8 ± 0,6	57,5 ± 0,4	66,6 ± 2,2
PFPTS	75,5 ± 1,9	62,1 ± 0,8	56,4 ± 1,4
TTFPS	87,8 ± 0,7	70,1 ± 1,4	67,1 ± 0,2
TEOS	90,4 ± 0,8	65,2 ± 0,3	74,6 ± 0,4
PFDTs	110,3 ± 0,5	94,1 ± 1,0	96,4 ± 0,7

Tabelle 15: Kontaktwinkelmessung von PET-Folie

Substrat	Kontaktwinkel		
	Wasser [°]	Diiodmethan [°]	Ethylenglycol [°]
PET	71,3 ± 0,6	32,6 ± 0,7	47,9 ± 1,0
APTES	87,9 ± 0,5	66,5 ± 1,1	65,8 ± 2,1
TEPS	74,3 ± 1,7	48,8 ± 1,3	38,6 ± 0,5
PFPTS	81,8 ± 1,2	57,5 ± 0,2	47,9 ± 0,5
TTFPS	86,0 ± 3,0	51,2 ± 1,1	75,0 ± 0,5
TEOS	92,7 ± 0,6	62,0 ± 0,6	58,1 ± 1,1
PFDTs	105,8 ± 2,4	76,3 ± 0,5	85,3 ± 0,5

10.1.2 Optimierung der Strukturierung von SAMs

Tabelle 16: Kontaktwinkel von Wasser sowie Flächenwiderstände vor und nach Behandlung der SAM

Behandlung	Kontaktwinkel Wasser [°]		Flächenwiderstand [$m\Omega/\square$]		
	vor	nach	vor	nach	Rel. Veränderung
325 °C 10 min	103.2 ± 0.1	83.8 ± 1.0	14.73	16.04	9%
10 min UV	105.7 ± 0.1	103.9 ± 0.1	14.96	15.09	1%
5s Ar	105.3 ± 0.2	23.1 ± 0.7	14.59	14.78	1%
15s Ar	103.4 ± 0.3	<10	14.50	14.46	0%
30s Ar	102.2 ± 0.2	<10	14.82	15.27	3%
10s O2	104.1 ± 0.1	<10	14.46	31.36	117%
30s O2	103.2 ± 0.2	<10	14.78	28.64	94%
5 min O3	105.4 ± 0.1	12.9 ± 0.1	14.73	61.19	315%
10 min O3	105.1 ± 0.1	12.1 ± 0.3	15.09	298.23	1876%

10.1.3 IV-Kennlinien der Perowskit-Solarzellen

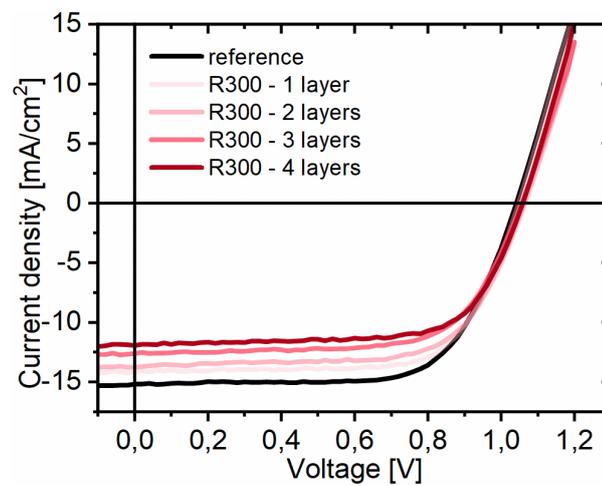


Abbildung 10.1: IV-Kennlinien der Perowskit-Solarzellen ohne und mit unterschiedlichen LumogenF R300 LDS-Schichten.*

* Die IV-Kennlinien wurden von Dr. Florian Mathies (LTI) aufgenommen.

10.2 Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskop	engl. atomic force microscope
Ag	Silber	
APTES	3-Aminopropyltriethoxysilan	
Ar	Argon	
Au	Gold	
Bzw.	Beziehungsweise	
CIE	Internationale Beleuchtungskommission	franz. Commission international de l'Éclairage
CIJ	kontinuierlicher Tintenstrahl	engl. continuous inkjet
d.h.	das heißt	
DOD	Drop-on-Demand	
engl.	englisch	
EQE	externe Quanteneffizienz	
FW	Fortschreitwinkel	
Ges.	Gesamt	
HOMO	höchst besetzte Molekülorbital	engl. highest occupied molecular orbital
IR	Infrarot	
ITO	Indium-Zinnoxid	engl. indium tin-oxide
IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie	engl. International Union of Pure and Applied Chemistry
IV	Strom-Spannung	
LDS	lumineszente Abwärtskonversion	engl. luminescent down shifting
LED	Leuchtdiode	engl. light-emitting Diode
LUMO	tiefste unbesetzte Molekülorbital	engl. lowest unoccupied molecular orbital
OFE	Oberflächenenergie	
OHL	organischer Halbleiter	
OWRK	Owens-Wendt-Rabel-Kaelble-Methode	
P3HT	Poly(3-Hexylthiophene-2,5-diyl)	
PCE	Energieumwandlungswirkungsgrad	engl. power conversion efficiency
PET	Polyethylenterephthalat	
PFDS	1H,1H,2H,2H- Perfluorodecyltriethoxysilan	
PFPTS	Pentafluorophenyltriethoxysilan	
PLQY	Photolumineszenzquantenausbeute	engl. photo luminescent quantum yield
PMMA	Polymethylmethacrylat	
PSC	Perowskit Solarzelle	
PTFE	Polytetrafluorethylen	
PV	Photovoltaik	
RLZ	Raumladungszone	
rms	quadratisches Mittel	engl. root mean square
RW	Rückschrittwinkel	

SAM	selbst-organisierende Monolage	engl. self-assembled monolayer
Si	Silicium	
TEOS	Triethoxyoctylsilan	
TEPS	Triethoxyphenylsilan	
TTFPS	Trimethoxy-(3,3,3 trifluoropropyl)silan	
u.U.	unter Umständen	
UV	Ultraviolett	
WE	Benetzungseinhüllende	engl. wetting envelope
z.B.	zum Beispiel	
AFM	Rasterkraftmikroskop	engl. atomic force microscope
Ag	Silber	

10.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Überblick über konventionelle und digitale Drucktechnologien für den funktionellen Druck.....	8
Abbildung 2.2:	Schematische Darstellung der Funktionsweise von Tintenstrahldruckköpfen:.....	10
Abbildung 2.3:	Graphische Darstellung der Kennzahlen für Tinten zur Anwendung im Tintenstrahldruck und der Abgrenzung für Dimatix DMC 16110 Druckköpfe (grün).....	12
Abbildung 2.4:	Rheologische Bestimmung der Viskosität:.....	14
Abbildung 2.5:	Schematische Darstellung einer Waveform und der Tropfenerzeugung in einem piezoelektrischen DOD-Druckkopf:.....	15
Abbildung 2.6:	Einfluss der Waveform auf die Tropfenerzeugung:.....	17
Abbildung 2.7:	Schematische Darstellung der Beschichtung mittels Rakeln.....	18
Abbildung 2.8:	Schematische Darstellung der Bildung und Bestimmung des Kontaktwinkels nach Young:.....	20
Abbildung 2.9:	Schematische Darstellung des Benetzungsgrads einer Flüssigkeit auf einer Oberfläche:.....	20
Abbildung 2.10:	Bestimmung der Oberflächenenergie:.....	24
Abbildung 2.11:	Exemplarische Darstellung einer Benetzungseinhüllenden:.....	27
Abbildung 2.12:	Schematische Darstellung der Substrat-Tinten-Interaktion entsprechend des OWRK-Modells. (Basiert auf ^[114]).....	29
Abbildung 2.13:	Schematische Darstellung der Substrat-Tinten-Interaktion:.....	30
Abbildung 2.14:	Erstellung des Druckmusters:.....	30
Abbildung 2.15:	Schematische Darstellung der Benetzung:.....	31
Abbildung 2.16:	Darstellung von Trocknungseffekten beim Tintenstrahldruck:.....	32
Abbildung 2.17:	Reaktionsmechanismus der Silanisierung nach Krüger: ^[53]	35
Abbildung 2.18:	Vereinfachte und schematische Darstellung der Atomorbitale:.....	37
Abbildung 2.19:	Molekülorbitalverteilung und Energiediagramm:.....	38
Abbildung 2.20:	Schematische Darstellung der optischen Übergänge in organischen Halbleitern:.....	40
Abbildung 2.21:	Ladungsträgertransport und Energieverteilung:.....	41
Abbildung 2.22:	Kristallstruktur von Perowskit der Form ABX_3 und den beispielhaften Ionen:.....	43
Abbildung 2.23:	Schematische Darstellung und Funktionsprinzips eines Feldeffekttransistors:.....	46
Abbildung 2.24:	Idealisierte Darstellung der Energiediagramme für einen OFET:.....	47
Abbildung 2.25:	IV-Kennlinien organischer Feldeffekttransistoren:.....	49
Abbildung 2.26:	Ersatzschaubild und IV-Kennlinien einer Solarzelle:.....	51
Abbildung 3.1:	Die in dieser Arbeit verwendeten Siloxan Monomere:.....	55
Abbildung 3.2:	Chemische Struktur der fluoreszenten Farbstoffe:.....	56
Abbildung 3.3:	Auftragung der Reynolds (Re) und Weber (We)-Zahl der kommerziell erhältlichen nanopartikulären Silber- (+) und Gold-Tinte (X).	57
Abbildung 3.4:	Fotografien der in dieser Arbeit verwendeten Tintenstrahldrucksysteme:.....	58

Abbildung 3.5:	Strukturformel und Reaktionsmechanismus des Parylene C Monomers zur Herstellung dielektrischer Schichten:	59
Abbildung 3.6:	Darstellung des Tropfenkonturanalyse-Systems Krüss DSA 100.....	60
Abbildung 3.7:	Positionen der Lichtquelle, des Tropfen und der Kamera bei der Bestimmung der Kontaktwinkel:.....	61
Abbildung 3.8:	Schematische Darstellung der dynamischen Kontaktwinkel:	62
Abbildung 3.9:	Schematische Darstellung des Funktionsprinzips eines Rasterkraft-Mikroskops:	65
Abbildung 3.10:	Bestimmung der Viskosität:.....	67
Abbildung 3.11:	Schematischer Messaufbau der Vier-Punkt-Methode.	69
Abbildung 4.1:	Darstellung der Kontaktwinkel von Wasser auf unbehandeltem Glas und silanisiertem Glas.....	73
Abbildung 4.2:	Darstellung der Benetzungseinhüllenden:.....	75
Abbildung 4.3:	Exemplarische AFM Aufnahmen von Glasoberflächen:	77
Abbildung 4.4:	Änderung der Oberflächenenergie durch Siloxanmischungen:	79
Abbildung 4.5:	Anpassung der Oberflächenenergie:.....	81
Abbildung 4.6:	Repräsentative Darstellung des Angleichs der Oberflächenenergie von Glas und Kupfer nach Behandlung mit PFDTs:.....	82
Abbildung 4.7:	Einfluss der Oberflächenenergie auf gedruckte Strukturen:	83
Abbildung 4.8:	Änderung des Durchmessers tintenstrahlgedruckter Silber-Tropfen in Abhängigkeit der Gesamt-Oberflächenenergie:	85
Abbildung 5.1:	Benetzungseinhüllenden, Kontaktwinkel und Strukturierungsprozess:	91
Abbildung 5.2:	Fotografien der durch Rakeln erzeugten Strukturen:.....	95
Abbildung 5.3:	Einfluss der Strukturierung auf die Qualität der Linien:	96
Abbildung 5.4:	Mikroskopaufnahmen von Einzeltropfen auf PFDTs-SAM vor und nach Ar-Plasma Behandlung:.....	97
Abbildung 5.5:	Exemplarische Photographien zur Darstellung der verbesserten Strukturtreue:	98
Abbildung 6.1:	Aufbau des Transistors und Fotografien der Elektroden:.....	102
Abbildung 6.2:	Ausgangskennlinien der Transistoren:	104
Abbildung 6.3:	Transferkurven und errechnete Sättigungsmobilität der Transistoren:	105
Abbildung 6.4:	Berechnete und Extrahierte Bauteilparameter:.....	106
Abbildung 6.5:	Herstellungsprozess und Fotografien der Transistoren auf SAM-strukturierten Substraten:	107
Abbildung 6.6:	Elektrische Charakterisierung der Transistoren:	108
Abbildung 7.1:	Tintenentwicklung für die Herstellung der LDS-Schicht:	114
Abbildung 7.2:	Darstellung des druckbaren Bereichs eines DIMATIX DMC Druckkopfes (grün) und der verwendeten Tinte:.....	115
Abbildung 7.3:	Multischichtdruck der LDS-Schicht:.....	116
Abbildung 7.4:	Einfluss der Konzentration des Farbstoffs:	117
Abbildung 7.5:	Charakterisierung der weiteren Farbstoffe:	118

Abbildung 7.6:	Fotografie der fluoreszierenden Farbschichten der LDS-Schichten mit verschiedenen Farbstoffen der <i>LumogenF</i> Serie unter UV-Licht.....	119
Abbildung 7.7:	Machbarkeitsstudie zur Farbänderung tintenstrahlgedruckter Perowskit-Solarzellen:	120
Abbildung 10.1:	IV-Kennlinien der Perowskit-Solarzellen ohne und mit unterschiedlichen LumogenF R300 LDS-Schichten.....	147

10.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Druckkopf- und Tinteneigenschaften für Dimatix DMC 16110 Druckköpfe	13
Tabelle 2: Oberflächenspannung der Testflüssigkeiten	62
Tabelle 3: Statische Kontaktwinkel der Testflüssigkeiten auf verschiedenen Siloxan-Monolagen auf Glas	73
Tabelle 4: Oberflächenenergie ermittelt entsprechend des OWRK-Modells	74
Tabelle 5: Dynamische Kontaktwinkel der Testflüssigkeiten auf verschiedenen Substraten.....	76
Tabelle 6: Kontaktwinkel der Silber- und Gold-Tinte auf strukturierten und unstrukturierten SAMs	93
Tabelle 7: Vergleich der Maskenöffnung und erreichten Linienbreite auf strukturierten und unstrukturierten Substraten.....	96
Tabelle 8: Zusammenfassung und Vergleich der Transistorkennzahlen	108
Tabelle 9: Überblick über die fluid-physikalischen Tinteneigenschaften	114
Tabelle 10: CIE Farbkoordinaten und PCE der Perowskit-Solarzellen in Verbindung	121
Tabelle 11: Kontaktwinkelmessung auf ITO-Glas	145
Tabelle 12: Kontaktwinkelmessung auf Kalk-Natron-Glas	145
Tabelle 13: Kontaktwinkelmessung auf Kupfer	145
Tabelle 14: Kontaktwinkelmessung von Silizium	146
Tabelle 15: Kontaktwinkelmessung von PET-Folie.....	146
Tabelle 16: Kontaktwinkel von Wasser sowie Flächenwiderstände vor und nach Behandlung der SAM	146

Eidesstattliche Erklärung

gemäß § 13 Absatz 2 Satz 2 Ziffer 3 der Promotionsordnung des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) für die KIT-Fakultät für Maschinenbau:

Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema

Substratfunktionalisierungen zur Optimierung tintenstrahlgedruckter opto-elektronischer Bauteile

handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.

Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In-oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs-oder Qualifikationsleistung vorgelegt.

Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.

Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

Darmstadt, 24.11.2020

.....

Stefan Schließke

Danksagung

Die letzten Seiten dieser Arbeit sind all denen Personen gewidmet, die mich während dieser spannenden Zeit der Promotion begleitet, motiviert und unterstützt haben, sowie zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben. Die vergangenen Jahre waren eine aufregende Zeit, in der ich viel über mich und andere gelernt, die Schwelle zur Frustration stetig erhöht und trotzdem so machen Moment der Freude und Zufriedenheit erlebt habe. Die Arbeit mit so vielen wundervollen Menschen, die auf ihre ganz eigene Art und Weise ihren Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben, hat mir immer sehr viel Freude bereitet. Danke euch allen.

Ich danke meinem Doktorvater **Prof. Uli Lemmer** für die Betreuung, die Unterstützung, die Begutachtung meiner Arbeit und für die Möglichkeit in einem spannenden Forschungsfeld arbeiten zu dürfen. Danke auch an **Prof. Martin Dienwiebel** für die Übernahme des Korreferats.

A special Thank You to you, **Gerardo**. Thanks for all the support, the discussions on scientific results and the guidance through the world of science. Thank you for giving me the opportunity to work in an incredible team, to visit international conferences and for the research stay in Saudi Arabia. Thank you for sharing many valuable advices for life with me.

Ein großer Dank gilt dem KIT CampusSüd 1.6 Team: Danke **Anthony, Christian, Florian, Frida, Johannes, Luis, Manuel, Marta, Martin, Mervin, Milan, Nils, Noah, Ralph, Sebastian** und **Tobias** ihr habt meine Zeit am iL unvergesslich gemacht. Ohne euch wäre die tägliche Arbeit, die Reinraum-Gesangsstunden und so manche wissenschaftliche Diskussion nur halb so spannend und unterhaltsam gewesen – bleibt wie ihr seid, denn so werden aus Arbeitskollegen Freunde.

Danke an meine Studenten **Joshua, Kathleen, Maxi, Oskar** und **Silvia**. Bitte verzeiht mir die Stunden und Tage, die ihr am Krüss verbracht habt. Ihr habt tolle Arbeit geleistet und ich hoffe, ihr habt einen kleinen Einblick in die Welt der gedruckten Elektronik erhalten.

Den Mitarbeitern des InnovationLabs, die für eine exzellente Arbeitsumgebung sorgen und für die einzigartige interdisziplinäre Atmosphäre. Für die unterschiedlichen wissenschaftlichen Fragestellungen gab es hier immer den richtigen Ansprechpartner. An dieser einzigartigen Forschungsplattform hat auch die ein oder andere, mehr oder weniger erfolgreiche, Kollaboration seinen Ursprung. Mein Dank geht stellvertretend für alle Beteiligten an **Luat Nguyen** und **Prof. Wolfgang Kowalsky**.

Danke **Astrid** und **Claudia** für das „Aus-dem-Weg-Räumen“ der bürokratischen Barrieren und für die Unterstützung, wenn das SAP-System mal wieder ein Eigenleben entwickelt hat.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich der **Karlsruher School of Optics and Photonics** (KSOP), dem **Deutschen Akademischen Austauschdienst** (DAAD) sowie dem **Bundesministerium für Bildung und Forschung** (BMBF).

Danke **Marta** und **Nils** für die lustigen Abende in der Unteren, auf Konzerten oder bei Hakim und für die nötige Zerstreuung an langen Büro-Tagen. Danke **Tobias** für dein vollumfängliches Lösemittel- und (Heavy-)Metal-Wissen und trotz allem, danke **Noah** für deinen Style.

Danke **Christian** und **Ursula** für das Finden der Rechtschreibfehler, das Bekämpfen der Satzmonster und das Aufzeigen des richtigen Weges, wenn ich grammatikalisch mal wieder auf dem Holzweg unterwegs war.

Danke dir **Anne**, für deine Unterstützung und Motivation, dafür, dass du mir stets zugehört hast und mir gerade in der letzten Phase der Promotion die nötige Ruhe ausgestrahlt hast. Danke, dass ich meine Neugierde und meine Liebe zur Musik mit dir teilen kann.

Zuletzt gilt der Dank meinen Eltern - **Rolf** und **Ute** - und meinen Geschwistern - **Anja** und **Thomas** - Danke für alles, was ihr mir ermöglicht habt. Danke für die immerwährende Unterstützung und das sorgenfreie Studium, das diese Promotion erst ermöglicht hat. Diese Arbeit widme ich euch – DANKE!

Ohne Musik wäre das Leben ein Irrtum.

Friedrich Nietzsche, 1889



