

Umweltfreundliche Materialien und dehnbare Substrate für gedruckte elektrochemische Displays

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

angenommene

DISSERTATION

von

M.Sc. Manuel Pietsch

geb. in Schongau

Tag der mündlichen Prüfung:

Hauptreferent:

1. Korreferent:

2. Korreferent:

22. September 2022

Dr. Gerardo Hernandez-Sosa

Prof. Dr. Uli Lemmer

Prof. Dr. Wolfgang Kowalsky



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons
Namensnennung-Nicht kommerziell 4.0 International Lizenz (CC BY-NC 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/deed.de>

Nicht der Berg ist es, den man bezwingt, sondern das eigene Ich.

– Edmund Hillary

Kurzfassung

Die wachsenden Märkte der tragbaren Elektronik (engl. *Wearables*) und des Internet-der-Dinge (engl. *Internet-of-Things*, IoT), welchen die organische Elektronik neue Möglichkeiten hinsichtlich des Gewichts, der Flexibilität und abgestimmten Materialeigenschaften bietet, erfordern für deren Anwendungen einfach herzustellende, kostengünstige, tragbare und personalisierbare Displays, um Informationen mit dem Anwender zu teilen. Für eine erfolgreiche Markteinführung solcher Displays eignen sich aufgrund der Anforderungen insbesondere digitale Drucktechnologien, wie der Tintenstrahldruck. Allerdings ist es absehbar, dass diese Displays aufgrund der geringen Lebensdauer (bspw. medizinische Hygienevorschriften, Verpackungen) und des hohen Verbrauchs zur Menge des Elektroschrotts und dessen Umweltauswirkungen beitragen werden. Daher wird in dieser Arbeit die Verwendung von umweltfreundlichen und bioabbaubaren Materialien in elektrochromen (EC) und elektrochemilumineszenten (ECL) Bauteilen untersucht, um mittels Tintenstrahldruck personalisierte bioabbaubare reflektive Displays und umweltfreundliche Dual-Mode-Displays zu entwickeln. Diese umfassen natürliche Salze und Farbstoffe, bioabbaubare Polymere, umweltfreundliche Halbleiter und ionische Flüssigkeiten, sowie grüne Lösemittel. Die umweltfreundlichen bzw. bioabbaubaren funktionellen Schichten der elektrochemischen optoelektronischen Bauteile werden hinsichtlich ionischer Leitfähigkeit, EC Kontrast & Effizienz, sowie Emission optimiert. Die EC Bauteile erreichen dabei Kontraste über 45 %, Kolorationseffizienzen über $237 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ und Schaltzeiten bis zu unter einer Sekunde. Auf der Grundlage der optimierten EC-Bauteile werden in einem weiteren Schritt im Tintenstrahldruckverfahren bioabbaubare tragbare Displays entwickelt. Diese Displays bestehen aus 33 individuell ansteuerbaren Einzelsegmenten und haben einen Bioabbaubarkeitstest von unabhängiger Seite gemäß ISO14855 bestanden. Die vorgestellten ECL-Bauteile weisen eine maximale Leuchtdichte von $108 \text{ mcd} \cdot \text{m}^{-2}$ bei 5 V und 40 Hz auf und ermöglichen durch die Kombination mit den EC Bauteilen die Entwicklung umweltfreundlicher gedruckter Dual-Mode-Displays. Aufgrund der Bauteilarchitektur der Dual-Mode-Displays aus einer Kombination von EC und ECL Schichten können Informationen in Form von statischen Bildern in einem reflektiven und einem emissiven Modus angezeigt werden, welche über Schalten zwischen Wechsel- und Gleichspannung reversibel gewechselt werden können. Da zudem zukünftige Anwendungen im Bereich der *Wearables* und *IoT* mechanischer Spannung ausgesetzt sein werden, müssen elektrische Bauteile mit einer ausreichenden Dehnbarkeit entwickelt werden. Als

Lösungsansatz, der einen Transfer etablierter Druckprozesse von flexiblen auf dehnbare Substrate ermöglicht, wird in dieser Arbeit eine dehnbare Plattform, aus festen Inseln, die über Brücken verbunden sind, vorgestellt. Dazu werden dehnbare und flexible Substrate über eine Silankopplung verbunden, um Inseln und Brücken zu formen. Es wird gezeigt, dass auf den Inseln und Brücken mittels Tintenstrahldruck aufgebraute Elektroden und Bauteile vor mechanischer Belastung geschützt sind. Daher konnte das vorgestellte bioabbaubare, reflektive Display auf die dehnbaren Insel-Brücken-Plattformen übertragen werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit heben die Möglichkeiten, die die organische Elektronik für dehnbare und gedruckte Display-Applikationen und zur Reduzierung der Menge des Elektroschrotts durch die Verwendung bioabbaubarer Materialien in elektronischen Bauteilen bereitstellt, hervor. Daher ist die Arbeit ein wichtiger Beitrag zur Entwicklung von im Tintenstrahldruckverfahren hergestellten bioabbaubaren Displays und dehnbaren Elektronik im Hinblick auf eine zukünftige Markteinführung.

Abstract

The growing markets of wearables and the Internet-of-Things (IoT), for which organic electronics can offer new possibilities in terms of weight, flexibility and tailored properties, require displays for their applications that are easy to manufacture, inexpensive, wearable and personalizable in order to share information with the user. Due to these requirements, digital printing technologies, such as inkjet printing, are particularly suitable for a successful market launch of such displays. However, it is foreseeable that the displays for these markets will contribute to the amount of e-waste and its environmental impact due to their short lifetime (i.e. medical hygiene regulations, packaging) and high consumption. Therefore, this work investigates the use of ecofriendly and biodegradable materials in electrochromic (EC) and electrochemiluminescent (ECL) devices to develop personalized biodegradable reflective displays and ecofriendly dual-mode displays fabricated by inkjet printing. The materials include natural salts and dyes, biodegradable polymers, environmentally friendly semiconductors and ionic liquids or green solvents. The ecofriendly or biodegradable functional layers of the electrochemical optoelectronic devices are optimized with respect to ionic conductivity, electrochromic contrast & efficiency and emission. The presented EC devices achieve contrasts above 45 %, coloration efficiencies above $237 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ and switching times down to less than one second. Based on the optimized EC devices, inkjet-printed biodegradable wearable displays are developed in a further step. These displays consist of 33 individually addressable pixels and passed an independently conducted biodegradability test according to ISO14855. The presented ecofriendly ECL devices show a maximum luminance of $108 \text{ mcd} \cdot \text{m}^{-2}$ at 5 V and 40 Hz and enable the development of inkjet-printed ecofriendly dual-mode displays by combining them with the EC devices. Due to the device architecture of the dual-mode displays made of a combination of EC and ECL layers, information can be displayed in the form of static images in a reflective and an emissive mode, which can be switched back and forth by changing between AC and DC voltages. Since future applications in the field of wearables or IoT require resistance to mechanical stress, electrical devices with sufficient stretchability need to be developed. Therefore, a stretchable platform, consisting of solid islands connected by bridges, that enables a transfer of established printing processes from flexible to stretchable substrates, is presented in this work. The platform is composed of a flexible and a stretchable substrate which are covalently bonded via silane coupling. It is shown that electrodes and devices deposited on the islands and bridges via inkjet printing are protected from mechanical stress. Finally, the presented biodegradable reflective

display is transferred to the stretchable island-bridge platforms. The results of this work highlight the possibilities provided by organic electronics for stretchable and inkjet-printed display-applications and to actually reduce the amount of e-waste, by utilizing biodegradable materials in electronic devices. Therefore, the work is an important contribution in the development of inkjet-printed biodegradable displays and stretchable electronics with respect to a future market introduction.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract	iii
Inhaltsverzeichnis	v
Publikationen, Konferenzbeiträge und betreute studentische Arbeiten	ix
Abkürzungsverzeichnis	xiii
1 Einleitung	15
1.1 Stand der Technik & Problemstellung	18
1.2 Gliederung der Arbeit	22
2 Theoretische Grundlagen	23
2.1 Grundlagen organischer Halbleiter.....	23
2.1.1 Hybridorbitalmodell	23
2.1.2 Ladungstransport in organischen Halbleitern	25
2.1.3 Kontaktbildung & Ladungsträger-Injektion	27
2.1.4 Optische Eigenschaften von organischen Halbleitern und Übergangsmetall-Komplexe	30
2.1.5 Dotierung von organischen Halbleitern	32
2.2 Elektrochrome Bauteile	33
2.2.1 Architektur elektrochromer Bauteile.....	33
2.2.2 Funktionsprinzip elektrochromer Bauteile.....	34
2.2.3 Charakteristische Kenngrößen elektrochromer Bauteile.....	37
2.3 Elektrochemilumineszente Bauteile	39
2.3.1 Bauteilarchitektur elektrochemilumineszenter Bauteile	39
2.3.2 Elektrochemilumineszenter Effekt	40
2.3.3 Charakteristische Kenngrößen elektrochemilumineszenter Bauteile....	41
2.3.4 Messung elektrochemilumineszenter Bauteile in einer Ulbricht-Kugel.	42
2.4 Mechanische Eigenschaften dehnbarer Substrate	43
2.4.1 Spannungs-Dehnungs-Diagramm und Scherfestigkeit.....	44
2.4.2 Ansätze zur Herstellung dehnbarer Elektronik.....	45
2.4.3 Insel-Brücken-Strukturen unter Vordehnung.....	47

3	Materialien, Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden	49
3.1	Materialien und Mischverhältnisse	49
3.1.1	Substrate.....	49
3.1.2	Silane.....	51
3.1.3	Elektrolyte.....	52
3.1.4	Organische Halbleiter	55
3.1.5	Nanopartikel-Tinten.....	58
3.2	Herstellungsmethoden	59
3.2.1	Rotationsbeschichtung	59
3.2.2	Tintenstrahldruck.....	59
3.2.3	Nano-Imprinter	61
3.2.4	Lasercutter	61
3.2.5	Plasmabehandlung	61
3.3	Charakterisierung.....	62
3.3.1	Tropfenkonturanalyse	62
3.3.2	Optische Mikroskopie	63
3.3.3	Taktile Profilometrie	63
3.3.4	UV/vis-Spektroskopie	63
3.3.5	Ulbrichtkugel-Aufbau.....	64
3.3.6	Impedanz-Spektroskopie	65
3.3.7	4-Punkt-Widerstandsmessung.....	67
3.3.8	Zugprüfung.....	68
4	Umweltfreundliche elektrochemische optoelektronische Bauteile	69
4.1	Einleitung	69
4.2	Elektrolytgel auf Basis von PLGA.....	71
4.2.1	Elektrische Charakterisierung	71
4.2.2	Optische Charakterisierung	73
4.3	Feststoffelektrolyt auf Basis von Gelatine	74
4.3.1	Elektrische Charakterisierung	75
4.3.2	Mechanische Charakterisierung	77
4.3.3	Optische Charakterisierung	78
4.4	Umweltfreundliche elektrochemilumineszente Bauteile	78
4.5	Bioabbaubare elektrochrome Materialien	82
4.6	Umweltfreundliche elektrochrome Bauteile	85

4.6.1	Elektrochrome Bauteile mit PLGA-Elektrolyt	86
4.6.2	Elektrochrome Bauteile mit Gelatine-Elektrolyt	87
4.7	Zusammenfassung	90
5	Umweltfreundliche und bioabbaubare, gedruckte Displays	93
5.1	Einleitung	93
5.2	Umweltfreundliche, strukturierte Dual-Mode-Bauteile	95
5.2.1	Tintenstrahlgedruckte, umweltfreundliche Dual-Mode-Displays	98
5.3	Bioabbaubare, gedruckte elektrochrome Displays	99
5.3.1	Bioabbaubarkeitstest des gedruckten, tragbaren Displays	108
5.4	Zusammenfassung	110
6	Dehnbare Insel-Brücken-Plattform für gedruckte organische Elektronik	113
6.1	Einleitung	113
6.2	Mechanische Charakterisierung und Silanisierung der Substrate	115
6.3	Scherfestigkeit der verbundenen Hybrid-Substrate	117
6.4	Herstellung von dehnbaren Insel-Brücken-Strukturen	120
6.5	Gedruckte Silberelektroden auf dehnbaren Insel-Brücken-Plattformen	124
6.6	Kapazitiver Dehnungssensor auf Grundlage der Insel-Brücken-Strukturen	126
6.7	Gedrucktes elektrochromes Display auf dehnbaren Insel-Brücken- Plattformen	128
6.8	Zusammenfassung	130
7	Zusammenfassung und Ausblick	131
8	Literaturverzeichnis	137
9	Anhang	151
9.1	Ergänzende Daten	151
9.2	Abbildungsverzeichnis	158
9.3	Tabellenverzeichnis	168
	Eidesstattliche Erklärung	169
	Danksagung	171

Publikationen, Konferenzbeiträge und betreute studentische Arbeiten

Publikationen:

- (1) **M. Pietsch**, Nerea Casado, David Mecerreyes, Gerardo Hernandez-Sosa,
“Inkjet-printed dual-mode electrochromic and electroluminescent displays incorporating ecofriendly materials”
ACS Appl. Mater. Interfaces, **2022**, 14, 38, 43568–43575.
- (2) **M. Pietsch**, S. Schliske, M. Held, P. Maag, G. Hernandez-Sosa,
“Stretchable inkjet-printed electronics on mechanically compliant island-bridge architectures covalently bonded to elastomeric substrates”
Flexible and Printed Electronics, **2022**, 7(2), 025007.
- (3) N. Jürgensen*, **M. Pietsch***, X. Hai, S. Schliske, G. Hernandez-Sosa,
“Green ink formulation for inkjet printed transparent electrodes in OLEDs on biodegradable substrates”
Synthetic Metals, **2021**, 282, 116930.
(* gemeinsame Erstautorenschaft)
- (4) Y. J. Donie, S. Schliske, R. H. Siddique, A. Mertens, V. Narasimhan, F. Schackmar, **M. Pietsch**, I. M. Hossain, G. Hernandez-Sosa, U. Lemmer, G. Gomard,
“Phase-Separated Nanophotonic Structures by Inkjet Printing”,
ACS nano, **2021**, 15(4), 7305-7317.
- (5) N. Strobel, N. Droseros, W. Köntges, M. Seiberlich, **M. Pietsch**, S. Schliske, F. Lindheimer, R. R. Schröder, U. Lemmer, M. Pfannmöller, N. Banerji, G. Hernandez-Sosa,
“Color-selective printed organic photodiodes for filterless multichannel visible light communication”
Advanced Materials, **2020**, 32(12), 1908258.
- (6) **M. Pietsch**, S. Schliske, M. Held, N. Strobel, A. Wiczorek, G. Hernandez-Sosa,
“Biodegradable inkjet-printed electrochromic display for sustainable short-lifecycle electronics”
Journal of Materials Chemistry C, **2020**, 8(47), 16716-16724.

- (7) **M. Pietsch**, T. Rödlmeier, S. Schliske, J. Zimmermann, C. Romero-Nieto, G. Hernandez-Sosa,
"Inkjet-printed polymer-based electrochromic and electrofluorochromic dual-mode displays"
Journal of Materials Chemistry C, **2019**, 7(23), 7121-7127.
- (8) V. Milotti, **M. Pietsch**, K. P. Strunk, C. Melzer,
"Measuring the lateral charge-carrier mobility in metal-insulator-semiconductor capacitors via Kelvin-probe"
Review of Scientific Instruments, **2018**, 89(1), 013902.

Konferenzbeiträge:

- **M. Pietsch**, S. Schliske, M. Held, N. Strobel, A. Wiczorek, G. Hernandez-Sosa:
"Inkjet-printed Electrochromic Biodegradable Display",
MRS 2019 Boston USA, **Poster**
- **M. Pietsch**, M. Held, S. Schliske, A. Wiczorek, L. Porcarelli, A. Sanchez-Sanchez, D. Mecerreyes, G. Hernandez-Sosa:
"Biodegradable & Wearable Electrochromic Display Produced By Inkjet-Printing",
MRS 2019 Phoenix USA, **Vortrag**
- **M. Pietsch**, J. Zimmermann, T. Rödlmeier, S. Schliske, C. Romero Nieto, G. Hernandez-Sosa:
"Digitally Inkjet-printed Electrochromic And Electrofluorochromic Polymer For Dual Mode Display Applications",
MRS 2018 Boston USA, **Vortrag**

Betreute studentische Arbeiten:

- Lissy Phung: *Charakterisierung der optoelektronischen Eigenschaften von Biomaterialien und dessen Anwendung in elektrischen Bauteilen*, PC-Forschungsbericht, Universität Heidelberg, 2022
- Daniel Marshallsay: *Fabrication and characterization of inkjet-printed temperature sensors*, Masterarbeit, Universität Aachen, 2021
- Sandra Kronenberger, PC-Forschungsbericht Uni-Heidelberg, 2020

- Justin Kahle: *Rutheniumbipyridin-Komplexe als elektrochemilumineszente Emitter in biokompatiblen Bauteilen*, PC-Forschungsbericht, Universität Heidelberg, 2019
- Patrick Maag: *Kovalente Bindung von elastischen mit flexiblen Kunststoffsubstraten mittels Silanen*, PC-Forschungsbericht, Universität Heidelberg, 2019
- Alexander Wieczorek: *Untersuchung biologisch abbaubarer Elektrolyte zur Verwendung in elektrochromen Bauteilen*, PC-Forschungsbericht, Universität Heidelberg, 2018
- Kalim Seikh: *Untersuchung elektrochromer Eigenschaften von biologisch abbaubaren Farbstoffen bzw. Fluorophoren*, PC-Forschungsbericht, Universität Heidelberg, 2018

Abkürzungsverzeichnis

A	Ampere
APTES	3-Aminopropyltriethoxysilan
BMIMBOB	1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(oxalato)borat
BMIMTFSI	1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid
ca.	circa
CaCl ₂	Calciumchlorid
cd	Candela
Cholin Cl ₂	Cholinchlorid
DMD	Dual-Mode Display
EC	elektrochrom
ECL	Elektrochemilumineszenz
evap.	Aufgedampft (engl. <i>evaporated</i>)
F	Farad
g	Gramm
GLYMO	(3-Glycidyoxypropyl)trimethoxysilan
h	Stunde
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (engl. <i>highest occupied molecular orbital</i>)
Hz	Hertz
IJP	Tintenstrahldruck (engl. <i>inkjet-printed</i>)
ion.	ionisch
IoT	Internet-der-Dinge (engl. <i>Internet-of-Things</i>)
ITO	Indium-Zinn-Oxid (engl. <i>indium tin oxide</i>)
K ₂ SO ₄	Kaliumsulfat
LED	Licht-emittierende Diode
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl. <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
m	Meter
mech.	mechanisch
min	Minute
MLCT	Metall-Ligand-Ladungs-Transfer (engl. <i>metal ligand charge transfer</i>)
N	Newton
NaCl	Natriumchlorid
norm.	normalisiert
OLED	Organische licht-emittierende Diode
opt.	optisch
Pa	Pascal
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)polystyrolsulfonat
PET	Polyethylenterephthalat
Poly(lactid-co-glycolid)	PLGA
Ru ²⁺ (bpy) ₃ Cl ₂	Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)chlorid
Ru ²⁺ (bpy) ₃ PF ₆	Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)hexafluorophosphat
s	Sekunde

SC	Rotationsbeschichtung (engl. <i>spincoated</i>)
SMU	Labornetzteil mit elektronischem Multimeter (engl. <i>Source Measure Unit</i>)
V	Volt
wt%	Gewichtsprozent
Ω	Ohm

1 Einleitung

Die organische Elektronik hat den Markt für elektronische Geräte aufgrund des leichten Gewichts und der Flexibilität kohlenstoffbasierter Halbleiter, deren Verarbeitungsmöglichkeit in Lösemitteln, sowie der Möglichkeit von maßgeschneiderten Materialeigenschaften in den letzten Jahren bedeutend vorangebracht.^[1] Der Grundstein für die organische Elektronik wurde bereits 1862 durch die Entdeckung der Leitfähigkeit von Polyanilin durch Henry Letheby gelegt.^[2] Meilensteine, wie die Weiterentwicklung von leitfähigen Polymeren durch Heeger, MacDiarmid, und Shirakawa, für die 2000 der Nobelpreis in Chemie verliehen wurde, sowie die Entdeckung der Elektrolumineszenz durch Tang und Van Slyke 1987, beflügelten die Forschung im Bereich der organischen Elektronik.^[3,4] Das multidisziplinäre Forschungsgebiet vereint dabei Kenntnisse der Physik, der Chemie, der Materialwissenschaften, der Verfahrenstechnik, sowie der Elektrotechnik. Dadurch konnten Weiterentwicklungen nicht nur in etablierten Märkten, wie Bildschirmen, sondern auch in heranwachsenden Märkten, wie dem Internet-der-Dinge (engl. *Internet-of-Things*, IoT) und der darin enthaltenen tragbaren Elektronik (*Wearables*) ermöglicht werden.¹

Insbesondere die neuen Anwendungsgebiete wie *IoT* und *Wearables* profitieren von den Eigenschaften organischer Elektronik. Diese ermöglichten Verbesserungen hinsichtlich der Bauteilflexibilität und abgestimmter Materialeigenschaften im Bereich von aktiven bzw. intelligenten Verpackungen,^[5,6] aktiven Textilien,^[7] agrikulturellen Anwendungen,^[8] elektronischer Haut für medizinische bzw. Robotik-Anwendungen,^[9] Elektromyographie^[10] und Elektrokardiographie^[11], oder medizinischen Sensoren.^[8,12,13] Einige dieser Anwendungen, wie Verpackungen oder Sensoren, profitieren von einer zusätzlichen Benutzeroberfläche in Form einer tragbaren Anzeige, um Informationen an den Endverbraucher zu übermitteln. Die Anforderungen an die Bauteile in diesen Markt Bereichen, wie geringe Herstellungskosten, Personalisierbarkeit, gepaart mit einer kurzen Anwendungsdauer (s. Verpackungen, medizinische Hygiene-Anforderungen), gelten demnach auch für die verwendeten Anzeigen. Für Display-Anwendungen bietet die organische Elektronik verschiedene Technologien. Darunter

¹ Unter *IoT* versteht sich die Verknüpfung physischer Objekte mit digitalen bzw. virtuellen System zum Austausch und der Verarbeitung objektspezifischer Information. Beispiele auf dem Verbrauchermarkt sind beispielsweise die Verknüpfung von Haushaltsgeräten oder SmartWatches.^[260,261]

fallen emissive Bauteile, wie organische Leuchtdioden (OLED), licht-emittierende elektrochemische Zellen (LEC) oder elektrochemilumineszente (ECL) Bauteile, und reflektive Bauteile, wie elektrophoretische Anzeigen oder elektrochrome (EC) Bauteile. Vor allem OLEDs haben sich auf dem Markt für Verbraucherelektronik bereits in Form von dünnen, flexiblen oder faltbaren High-End-Displays, wie im faltbaren Smartphone Samsung Galaxy Z Fold3 5G^[14] oder im aufrollbaren Fernseher LG Signature OLED R^[15], etabliert, wobei allein dieser Branche für das Jahr 2026 ein Marktvolumen von 72,8 Milliarden US-Dollar prognostiziert wird.^[16] Allerdings erfordern diese OLEDs im Regelfall eine komplexe Bauteilarchitektur und aufwendige Herstellungsmethoden, wie Lithographie oder thermisches Aufdampfen, was nicht den kostengünstigen, energieeffizienten und personalisierbaren Anforderungen im Bereich von *Wearables* und *IoT* entspricht. Für kurzlebige Anzeigen in diesen Bereichen genügen einfache Displays mit einer simplen Bauteilarchitektur, die sich in wenigen Schritten über skalierbare und personalisierbare Herstellungsmethoden produzieren lassen. Daher eignen sich vor allem EC und ECL Bauteile,^[17,18] aufgrund ihrer einfachen Bauteilstruktur in Kombination mit der Verfügbarkeit und der Kosteneffizienz organischer Materialien, für diese Displays.

Allerdings ist es absehbar, dass die neuen Märkte der tragbaren Elektronik und des Internet-der-Dinge aufgrund der geringen Lebensdauer der Elektronik auch zu einem Wachstum der Menge des Elektroschrotts beitragen werden. Das *Sustainable Cycles Programm* der Universität der Vereinten Nationen in Bonn ermittelte, dass allein 2019 weltweit 53,6 Mio. Tonnen Elektroschrott entsorgt worden sind, wobei auf Europa 16,2 kg pro Kopf entfallen.^[19] Laut deren Bericht wird die Menge an Elektroschrott bis zum Jahr 2030 auf 74,7 Mio. Tonnen steigen und ist, aufgrund der verwendeten Schwermetalle, fluorinierten Komponenten oder giftigen Additive, eine erhebliche Bedrohung für unsere Umwelt.^[20,21] Das Recycling (17,4 % der Gesamtmenge an Elektroschrott in 2019) der elektrischen Altgeräte durch Auftrennung in Einzelkomponenten als mögliche Lösung stellt aufgrund der komplexen Verarbeitung eine immense Herausforderung dar.

Eine Möglichkeit, um den Einfluss von Elektroschrott auf unsere Umwelt zu reduzieren, ist die Verwendung von natürlichen oder bioabbaubaren Materialien. Bioabbaubarkeit bezeichnet dabei die Eigenschaft von Materialien oder Bauteilen, durch natürliche Degradationsmechanismen abbaubar zu sein. Die organische Elektronik bietet hierbei natürliche oder synthetisierte Materialien mit umweltfreundlichen bzw. bioabbaubaren und optoelektronischen Eigenschaften.^[22,23] Dazu zählen Substrate, wie Seide^[24], Cellulose^[25,26], oder Schellack^[27], sowie funktionelle Materialien wie Indigo^[27] oder β -Carotin^[28], welche als Halbleiter in organischen Feldeffekt-Transistoren verwendet werden konnten. Ein weiteres

Beispiel ist die Realisierung von bioabbaubaren Batterien aus Materialien, wie Alginat und Magnesium.^[29] Moleküle, wie Chlorophyll^[30] oder ein Vitamin B2 Derivat^[31] konnten zudem als Emitter in organischen Leuchtdioden verwendet werden. Einen Höhepunkt für die Entwicklung von bioabbaubaren optoelektronischen Bauteilen für Display-Anwendungen stellt zudem die Studie von Hernandez-Sosa et al. einer vollständig gedruckten, licht-emittierende elektrochemische Zelle dar, die aufgrund der verwendeten Materialien und des Substrats zu 99,98% bioabbaubar sein sollte.^[32]

Um das Problem des Elektroschrotts durch Bioabbaubarkeit allerdings im industriell relevanten Maßstab anzugehen, muss sich auch an den internationalen Standards für Bioabbaubarkeit in Kompostieranlagen orientiert werden. Hierbei sind insbesondere die europäischen Standards EN13432 und EN14995, sowie die Standards OECD301B und OECD310C der Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung für die Bioabbaubarkeit von Plastikproben, unter die auch organische Elektronik fällt, hervorzuheben. Der Standard EN13432 erfordert z.B. einen 90 % Abbau des Ausgangsmaterials nach 6 Monaten, sowie eine Desintegration im Kompostmilieu, wobei nur 10% bei einer 3mm Siebung übrigbleiben dürfen. Zudem werden Ausgangsmaterial und Kompost auf deren chemische Zusammensetzung untersucht. Die Norm EN13432 basiert dabei auf den ISO-Normen 18452 (aerobe wässrige Abbaubarkeit), 18453 (anaerobe wässrige Abbaubarkeit) und 18455 (aerobe Kompostierung).

In Bezug auf industrielle Maßstäbe muss des Weiteren auch der Herstellungsprozess von Displays für kurzlebige Anwendungen betrachtet werden. Dieser muss den Anforderungen, wie geringen Herstellungskosten und einer einfachen Personalisierbarkeit gerecht werden und idealerweise zur Nachhaltigkeit des Bauteils beitragen. Aufgrund der Löslichkeit von organischen Materialien in aromatischen und polaren Lösemitteln, ist es möglich diese in Form von Tinten mittels Drucktechnologien zu verarbeiten. Dabei erfüllt insbesondere die digitale Drucktechnologie in Form des Tintenstrahldrucks die oben genannten Anforderungen an die Herstellung von Displays, aufgrund der geringen Prozesstemperaturen, des geringen Materialverlusts, sowie der Möglichkeit zu hohem Durchsatz und freiem Design.^[33–35] Der Grundstein des Tintenstrahldrucks wurde schon 1972 von Steven Zoltan^[36] gelegt und fasste mit dem Drucken von lichtemittierenden Polymeren durch Bharathan und Yang^[37] 1998 endgültig Fuß im Feld der organischen Elektronik. In den letzten Jahren konnte eine Vielzahl gedruckter, elektronischer Bauteile, wie Feldeffekt-Transistoren,^[38] integrierte Schaltkreise,^[39] Solarzellen,^[40] oder Licht-emittierende Bauteile^[41] mithilfe von Tintenstrahldruck realisiert werden. Auch bei High-End Displays, wie dem LG 32EP950^[42,43], hat die Herstellung über Tintenstrahldruck schon Fuß fassen können.

Dementsprechend können EC und ECL Bauteile mit einer industriell relevanten Herstellungsmethode wie Tintenstrahldruck, die Personalisierbarkeit und hohen Durchsatz bietet, den Bedarf und die Anforderungen von Displays für den Bereich von *Wearables* und *IoT* erfüllen. Gleichzeitig kann die Verwendung von umweltfreundlichen und bioabbaubaren Materialien die Umweltauswirkungen des durch die neuen Märkte und Anwendungen verursachten Elektroschrotts reduzieren. Für die Zukunft beinhalten die neuen Märkte für Elektronik zudem Anwendungen, bei denen die Dehnbarkeit des ganzen Bauteils gefordert ist.^[44] Diese wird zum Beispiel an verschiedenen Körperstellen bei Bewegung oder im Bereich von dynamischen Oberflächen gefordert. Daher müssen Methoden entwickelt werden, um elektrische Bauteile, darunter auch Displays, anpassungsfähig oder dehnbar zu gestalten.

1.1 Stand der Technik & Problemstellung

Für die Anforderungen von Displays im Bereich von kurzlebigen, personalisierbaren und kostengünstigen Anwendungen unter Verwendung von umweltfreundlichen und bioabbaubaren Materialien können EC und ECL Bauteile verwendet werden, da diese als reflektive bzw. emissive Anzeige verwendet werden können, eine vergleichsweise einfache Bauteilarchitektur besitzen und die elektrochemische Natur dieser Bauteile die Verwendung von natürlichen Materialien begünstigt.

Der Grundstein für EC Bauteile wurde bereits 1972 durch eine tiefgehende Studie des elektrochromen Effekts von Wolframoxid von Deb gelegt.^[45] In den folgenden Jahrzehnten wurden zuerst weitere Übergangsmetalloxide auf deren elektrochromen Effekt untersucht. Dabei sind vor allem die Arbeiten von Granqvist et al., wie die Entwicklung von elektrochromen Fenstern zur Energieeinsparung^[46,47] und die Vertiefung der Erkenntnisse von elektrochromen Metalloxiden,^[48,49] sowie von Monk et al., wie der Einfluss einer Inkorporation von verschiedenen Metalloxiden auf die elektrochromen Eigenschaften von Molybdenoxid-Filmen^[50] und dem Einbinden von elektrochromen Metalloxiden in Papier.^[51] Allerdings gestaltet es sich aufgrund der großen Bandlücke von Metalloxide als schwierig, mehrere Farben zu erzielen.^[18] Der elektrochrome Effekt bei organischen Molekülen wurde ebenfalls von Monk et al. am Beispiel der von Viologen tiefgehend untersucht.^[52–54] Des Weiteren seien die Arbeiten über die Weiterentwicklung von elektrochromen Bauteilen auf Basis von Polythiophenen^[55–57] und über das Verständnis der Farbeinstellung von Polymeren^[58,59] von Reynolds et al. hervorzuheben, die das Forschungsgebiet von elektrochromen organischen Polymeren maßgeblich vorangebracht haben. Dabei konnten sowohl polychrome,^[60] als auch

minimal färbende Materialien zur Verbesserung der Bauteilleistung^[61] synthetisiert werden, sowie Kontraste von bis zu 78 %^[62] und Kolorationseffizienzen von bis zu $1365 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ ^[63] erreicht werden. Als finale Anwendung konnten auch einfache Passiv- und Aktiv-Matrix-Displays von Berggren et al.^[64–66] und Frisbie et al.^[67,68] realisiert werden. Heute werden EC Bauteile unter anderem kommerziell als abdunkelbare Fenster oder Rückspiegel der Firma Gentex,^[69] sowie als einfache Anzeigen der Firma Ynvisible vertrieben.^[70]

Im Hinblick auf natürliche, bioabbaubare Materialien in elektrochromen Bauteilen finden sich hauptsächlich Arbeiten bezüglich des Elektrolyten oder der verwendeten Substrate in der Literatur. Hierbei konnten als Elektrolyt unter anderem Gelatine^[71] oder Chitosan^[72] und als Substrat zum Beispiel Papier^[73] erfolgreich verwendet werden. Ein elektrochromer Effekt bei natürlichen Materialien konnte bisher nur bei einem Extrakt aus der Hibiskusblüte festgestellt werden.^[74] Allerdings gibt es bisher keine Studie über vollständig bioabbaubare, elektrochrome Displays.

Der elektrochemilumineszente Effekt beschreibt eine durch ein elektrisches Feld ausgelöste Chemilumineszenz und wurde 1964 bei aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen durch Hercules und Visco et al. entdeckt.^[75,76] Dieser wird hauptsächlich benutzt um Metall-Ionen, Zellen oder Biomoleküle zu detektieren und ist über die letzten Jahre zu einer zuverlässigen Methode im Bereich von Biosensorik-Tests geworden.^[77–79] Darüber hinaus finden sich in der Literatur aber auch Ansätze um den ECL Effekt für lichtemittierende Bauteile zu verwenden.^[80–83] So konnte 2009 Itoh das erste Gel-basierte ECL Bauteil präsentieren.^[84] Als Emitter in ECL Bauteilen dienen hauptsächlich Übergangsmetallkomplexe oder organische Moleküle, wie Diphenylanthracen.^[17] Mithilfe eines Ruthenium-Komplexes konnten dabei Leuchtdichten von bis zu $400 \text{ cd} \cdot \text{m}^{-2}$ erreicht werden.^[85] Zudem konnten Francis et al. zeigen, dass sich verschiedenfarbige Emissionen über eine Kombination von verschiedenen aktiven Materialien im selben Bauteil annihilierend^[82] bzw. korreaktiv^[86,87] erzeugen lassen. Frisbie et al. demonstrierten 2014 mittels strukturierter Elektroden einfache Displays mit einer Anzeige für Zahlen.^[88] Außerdem konnten Kwon et al. 2020 eine mehrfarbige Anzeige für statische Bilder entwickeln.^[89] Zu ECL Bauteilen gibt es bisher keine Studien über umweltfreundliche bzw. bioabbaubare Materialien.

Allerdings konnten schon bei anderen lichtemittierenden Bauteilen verschiedene Komponenten durch natürliche oder bioabbaubare Materialien substituiert werden.^[90] So konnten fluoreszierende Biomaterialien wie das grün-fluoreszierende Protein von Gather et al.^[91] als Laser und von Costa et al. als Beschichtung zur Farbeinstellung von LEDs^[92] verwendet werden.

In OLEDs wurden Biomaterialien, wie DNA-Derivate, erfolgreich als Transport- bzw. Blockschichten eingesetzt.^[93,94] Ein synthetisiertes DNA-Biopolymer konnte zudem von Hung et al. als Emitter in OLEDs verwendet werden und erreichte eine maximale Leuchtdichte von $12277 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$.^[95] Des Weiteren wurden Studien zu Biomolekülen, wie Zinkoxid^[96,97], Chlorophyll^[30] oder ein Vitamin B2-Derivat^[31], als Emitter in OLEDs durchgeführt. Im Bereich von LECs wurden von Hernandez-Sosa et al. verschiedene Studien zu Elektrolyten^[98–100] und Substraten^[101] aus bioabbaubaren Materialien präsentiert, wobei als Highlight eine gedruckte LEC, die zu 99,98 % aus bioabbaubaren Materialien besteht, realisiert werden konnte.^[32]

Insbesondere zwei Punkte stellen in Bezug auf optoelektronische Bauteile für Display-Applikationen mit bioabbaubaren Materialien allerdings noch Herausforderungen dar: Zum einen die nach internationalen Standards bestätigte Bioabbaubarkeit des gesamten Displays. Diese sollte sich für den europäischen Raum nach dem für organische Elektronik geeigneten Standard EN14342 und der dazugehörigen ISO-Testnormen richten.

Zum anderen die Realisierung von einfachen Dual-Mode Displays, welche einen emissiven und einen reflektiven Anzeigemodus besitzen und dadurch in jeglichen Umgebungslichtbedingungen abgelesen werden können. Verschiedene Studien konnten erste Dual-Mode-Displays über die Kombination von optoelektronischen Bauteilen, wie LECs, elektrochromen Bauteilen, elektrofluorochromen Bauteilen, Flüssigkristall-Bauteilen oder elektrochemilumineszenten Bauteilen, realisieren.^[102–106]

Die **erste Zielsetzung** dieser Arbeit ist daher die Entwicklung von optoelektronischen Bauteilen für Displayanwendungen unter der Verwendung von umweltfreundlichen und bioabbaubaren Materialien, deren Bioabbaubarkeit nach internationalen Standards bestätigt werden kann und die nach Möglichkeit einen reflektiven und emissiven Modus aufweisen.

Die Bereiche *Wearables* und *IoT* erfordern personalisierte elektrische Bauteile, wobei das Herstellungsverfahren den nachhaltigen Charakter der Bauteile unterstützen sollte. Daher ist eine **weitere Zielsetzung**, die in dieser Arbeit unter Verwendung von umweltfreundlichen und bioabbaubaren Materialien entwickelten Bauteile mit einer nachhaltigen, personalisierbaren und industriell relevanten Herstellungsmethode wie Tintenstrahldruck als Displays für tragbare Anwendungen zu produzieren.

Des Weiteren erfordern zukünftige Anwendungen im Bereich der *Wearables* aufgrund von dynamischen mechanischen Belastungen eine ausreichende Anpassungsfähigkeit bzw. Dehnbarkeit des gesamten elektrischen Bauteils. Vorrausgehende Studien konnten bereits

unterschiedliche Ansätze zur Realisierung von dehnbare Elektronik im Bereich der *Wearables* entwickeln.^[44,107,108] So realisierten Someya et al. unter anderem eine dehnbare Matrix aus herkömmlichen Transistoren auf einem netzförmigen^[109] bzw. dehnbaren Substrat^[110], sowie eine Matrix aus herkömmlichen LEDs auf einem dehnbaren Substrat.^[111] Weitere Beispiele für Herstellungstechniken von dehnbaren Bauteilen sind das Vordehnen eines elastischen Substrats vor dem Auftragen der funktionellen Schichten^[112], oder bis zu einem gewissen Punkt dehnbare geometrische Strukturen der funktionellen Schichten, wie z. B. Hufeisenmuster^[113]. In beiden Fällen können die elektrischen Bauteile über digitale Drucktechnologien wie Tintenstrahldruck, die eine mögliche Skalierbarkeit bis zu industriellen Maßstäben bei geringem Materialverlust bereitstellen (s. Kapitel 5), hergestellt werden.^[114,115] Nachteile der zuvor genannten Herstellungstechniken ist die Degradation oder Delamination der einzelnen Schichten durch übermäßige Dehnung, sowie eine aufwendige Entwicklung neuer Druckprozesse oder komplexer Oberflächenmodifikationen der elastischen Substrate.^[116,117] Rogers et al. präsentierten zudem die Realisierung von dehnbaren Schaltkreisen,^[118,119] physiologischen Sensormatrizen,^[120] Photodetektormatrizen,^[121] oder LED-Matrizen^[122] mithilfe von dehnbaren Insel-Brücken-Strukturen. Die Inseln schützen die darauf aufgebracht elektronischen Bauteile vor mechanischer Belastung, während das gesamte Substrat durch die Verbindungsbrücken dehnbar ist. Die Methode, starre Inseln auf dem dehnbaren Substrat anzubringen, welche über dehnbare Brücken untereinander verbunden, sind eignet sich ebenfalls zur Herstellung von elektrischen Bauteilen über Tintenstrahldruck. Die bogenförmigen Strukturen haben aufgrund der Verwendungsmöglichkeit eines robusten Materials für die Brücken den Vorteil widerstandsfähiger gegen Überdehnung zu sein. Die Nachteile der Substrate mit starren Inseln und räumlich ausgedehnten Brücken sind allerdings komplizierte Herstellungsschritte wie Lithografie, Vakuumabscheidung, Transferdruck und hohe Temperaturen.^[121,123–126]

Daher besteht die **letzte Zielsetzung** dieser Arbeit die Realisierung von dehnbare bzw. anpassungsfähiger Elektronik unter dem Einbezug von Tintenstrahldruck als Herstellungsmethode, ohne dass aufwendige Herstellungsmethoden, wie Lithografie oder Vakuumabscheidung verwendet werden müssen. Ein besonderer Fokus soll dabei auf der Möglichkeit eines Transfers von auf Folien etablierten Druckprozessen zu dehnbaren Substraten liegen.

1.2 Gliederung der Arbeit

Diese Arbeit ist in sieben Kapitel unterteilt. Auf die Einleitung in Kapitel 1 folgt eine Einführung in die zum Verständnis notwendigen theoretischen Grundlagen in Kapitel 2. Hierbei werden unter anderem die elektrischen Eigenschaften von organischen Halbleitern, die Funktionsweisen von den in dieser Arbeit verwendeten optoelektronischen Bauteilen, sowie mechanische Eigenschaften von dehnbaren Substraten erläutert. Kapitel 3 stellt die in dieser Arbeit verwendeten Materialien, Herstellungs- und Messmethoden vor. Dies beinhaltet eine Vorstellung der bioabbaubaren und natürlichen Materialien, der Herstellungsmethoden, wie Rotationsbeschichtung und Tintenstrahldruck, sowie der Messmethoden für optoelektronische Eigenschaften, wie UV/Vis-Spektroskopie, einen Ulbricht-Kugel Aufbau oder Impedanz-Spektroskopie.

Mit Kapitel 4 beginnt die Vorstellung der Ergebnisse dieser Arbeit. Das Kapitel beginnt mit der Untersuchung der optischen, elektrischen und mechanischen Eigenschaften von Elektrolyten mit Biomaterialien, wie Gelatine, Polylactid-co-Glycolid, oder natürlichen Salzen und endet mit der erfolgreichen Integration dieser Elektrolyte in umweltfreundliche elektrochrome und elektrochemilumineszente Bauteile basierend auf Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)-poly(styrenesulfonat) und Tris(bipyridin)ruthenium(II)chlorid. Kapitel 5 behandelt die Herstellung von tintenstrahlgedruckten Displays auf Grundlage der im vorhergehenden Kapitel vorgestellten Ergebnisse. Es werden ein elektrochromes Display mit 33 ansteuerbaren Elementen, sowie ein Dual-Mode-Display mittels einer Kombination aus EC und ECL Bauteilen vorgestellt. Der Höhepunkt dieses Kapitels ist die von unabhängiger Seite bestätigte Bioabbaubarkeit des elektrochromen Displays gemäß der internationalen Norm ISO 14855. In Kapitel 6 wird eine Methode zur Realisierung von dehnbare Elektronik mittels dehnbare Insel-Brücken-Plattformen untersucht. Hierbei werden dehnbare und flexible Substrate mittels Silan-Monolagen aneinandergelagert und dadurch Brückenstrukturen hergestellt. Mit dieser Methode konnten Tintenstrahlprozesse von flexiblen auf dehnbare Substrate transferiert und die funktionellen Schichten vor mechanischer Spannung geschützt werden. Dadurch konnten dehnbare Elektroden und Kondensatoren hergestellt werden, sowie das elektrochrome Display aus Kapitel 5 auf eine dehnbare Plattform transferiert werden. Abschließend werden in Kapitel 7 alle Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst und mit Blick auf die derzeitigen Anwendungsgebiete und zukünftigen Herausforderungen von Verbraucherelektronik bewertet.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen zum Verständnis dieser Arbeit erläutert. Abschnitt 2.1 führt in die physikalischen Eigenschaften organischer Halbleiter ein. Die Grundlagen elektrochromer Bauteile werden in Abschnitt 2.2 behandelt, gefolgt von den Grundlagen zu elektrochemilumineszenten Bauteilen in Abschnitt 2.3. Das Kapitel schließt mit Grundlagen zur Zugprüfung und Effekten bei dehnbaren Verbund-Substraten Abschnitt 2.4.

2.1 Grundlagen organischer Halbleiter

Die folgenden Abschnitte sollen in die theoretischen Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten organische Halbleiter einführen. Diese setzen unter anderem Grundkenntnisse zur Orbital-Theorie von Molekülen, sowie zum Bandmodell in Festkörpern voraus. Die folgende Beschreibung der theoretischen Grundlagen organischer Halbleiter orientiert sich an einschlägiger Literatur, welche für einen tieferen Einblick empfohlen wird.^[127–130]

Organische Moleküle umfassen die Materialklassen der kleinen Moleküle bis hin zur Klasse der Polymere und sind hauptsächlich aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen aufgebaut. Des Weiteren können organische Moleküle an vereinzelt Stellen auch Sauerstoff-, Stickstoff-, Fluor-, Chlor- oder Schwefelatome enthalten. Als Halbleiter bieten die organischen Moleküle gegenüber klassischen Halbleitern wie Silizium oder Germanium verschiedene Vorteile. Diese können in organischen Lösungen verarbeitet werden, weisen flexible Eigenschaften auf und können über Strukturveränderungen an spezifische Anforderungen, wie optische Eigenschaften, Leitfähigkeit oder Löslichkeit, gezielt angepasst werden.

2.1.1 Hybridorbitalmodell

Organische Moleküle besitzen in der Regel ein Grundgerüst aus Kohlenstoffatomen. Im Grundzustand befinden sich die sechs Elektronen des Kohlenstoffs in einer $1s^2 2s^2 2p^2$ Orbitalkonfiguration. Hierbei weisen die s-Orbitale eine kugelförmige und die p-Orbitale eine anisotropische, kegelförmige Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf. In dieser Konfiguration gehen einzig die beiden äußeren Elektronen aus den 2p-Orbitalen Bindungen ein. Allerdings kann Kohlenstoff auch kovalente Bindungen eingehen bei denen bis zu vier Bindungsorbitale beteiligt sind. Dies wird durch eine Umbesetzung der Elektronen ermöglicht, welche Hybridorbitale durch

die Linearkombination von 2s- und 2p-Orbitalen ausbilden.^[127] Diese Hybridorbitale können in einer sp^1 - (z.B. Ethin), sp^2 - (z.B. Graphen) oder sp^3 -Hybridisierung (z.B. Diamant) vorliegen, um die Bindungsenergie zwischen den Atomen zu maximieren. Im Weiteren wird die sp^2 -Hybridisierung näher betrachtet werden, da diese für die halbleitenden Eigenschaften von organischen Molekülen verantwortlich ist. Hierbei bilden die äußeren Elektronen drei sp^2 -Orbitale aus, welche in einem 120° Winkel zueinander in der xy -Ebene liegen. Das vierte Elektron besetzt das $2p_z$ -Orbital, welches senkrecht zu den anderen Orbitalen steht. Eine schematische Darstellung der Orbitale ist in Abbildung 2.1a am Beispiel eines Benzol-Rings dargestellt.

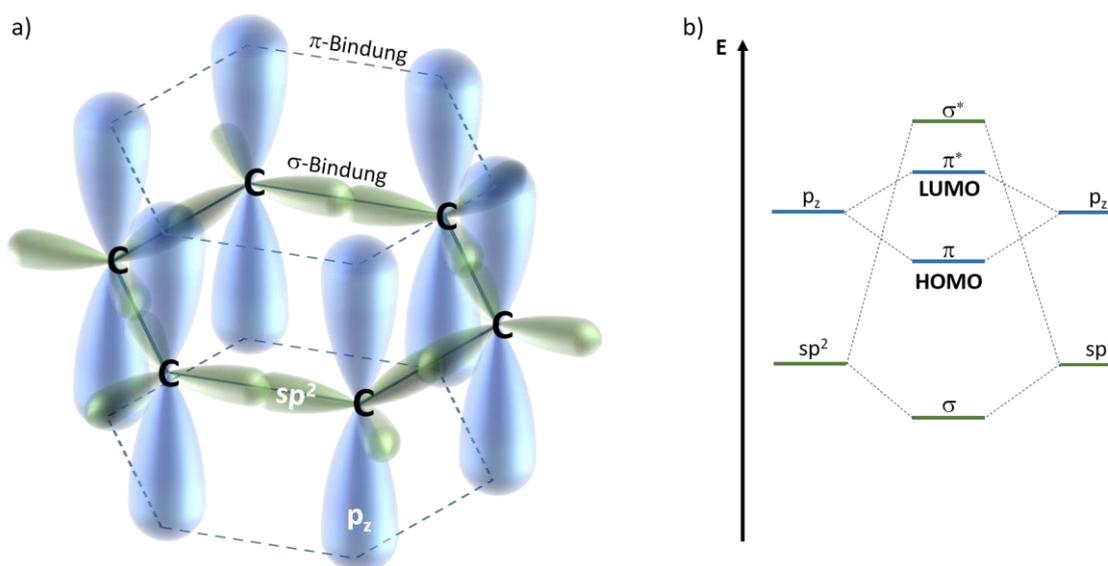


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung a) der sp^2 -Hybridisierung am Beispiel eines Benzol-Rings, sowie b) der Energieniveaus der sp^2 -Hybridisierung und der σ - bzw. π -Bindungen. Angelehnt an ^{[127][130]}.

Gehen sp^2 -Orbitale unter einander kovalente Bindungen ein so bildet sich ein neues σ -Hybridorbital aus. Aufgrund des hohen Überlapps der beiden Orbitale besitzen die Elektronen dieser σ -Bindung eine hohe Bindungsenergie und sind daher stark lokalisiert. Darüber hinaus gehen die p_z -Orbitale eine π -Bindung ein, welche aufgrund des größeren Abstands der Orbitale nur einen geringen Überlapp aufweisen. Die Elektronen der p_z -Orbitale sind daher über das gesamte Molekül delokalisiert. Aufgrund der Delokalisierung liegen abwechselnd Einzel- und Doppelbindungen vor, welche als konjugierten Doppelbindungen bezeichnet werden. Des Weiteren besitzen die π -Elektronen ein höheres Energieniveau als die σ -Elektronen. Für jede dieser Bindungen existiert ein bindendes (σ , π) und ein anti-bindendes (σ^* , π^*) Energieniveau. Diese sind in Abbildung 2.1a schematisch abgebildet. Die bindenden Energieniveaus liegen energetisch günstiger als die antibindenden Energieniveaus und sind daher bei organischen

Halbleitern vollständig besetzt. Die Energielücke zwischen dem σ - und dem σ^* -Energieniveau liegt dabei deutlich über 3 eV, wohingegen die Energielücke zwischen dem π - und dem π^* -Energieniveau zwischen 1,5 eV und 3 eV beträgt, welche der Energie von sichtbarem Licht entspricht.^[127,129] Letztere ist für die halbleitenden Eigenschaften von organischen Molekülen verantwortlich. Das vollbesetzte bindende π -Orbital wird auch als höchstes besetztes Molekülorbital (HOMO, engl. *highest occupied molecular orbital*) und das unbesetzte, anti-bindende π^* -Orbital als niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (LUMO, engl. *lowest unoccupied molecular orbital*) bezeichnet. HOMO und LUMO der organischen Halbleiter sind das Analogon zu Valenz- und Leitungsband klassischer, anorganischer Halbleiter. Elektronentransport findet im LUMO statt, während Löcher im HOMO transportiert werden. Allerdings unterscheidet sich dieser Transportprozess von dem der anorganischen Halbleitern. Dies wird daher im nächsten Abschnitt näher erläutert.

2.1.2 Ladungstransport in organischen Halbleitern

Bei den in dieser Arbeit verwendeten organischen Halbleitern handelt es sich vielmehr um eine amorphe Anordnung vieler Einzelmoleküle, als um ein durchgehend (ein-)kristallines System wie bei anorganischen Halbleitern. Beim Ladungstransport von organischen Halbleitern muss daher im Gegensatz zu anorganischen, kristallinen Halbleitern zwischen intramolekularen und intermolekularen Ladungsträgertransport unterschieden werden. Bei kristallinen, anorganischen Halbleitern sind die Ladungsträger aufgrund der periodischen Kristallstruktur innerhalb von Energiebändern über den ganzen Festkörper delokalisiert, was hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten im Bereich von $10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ermöglicht.^[131] Bei konjugierten organischen Halbleitern sind freie Elektronen lediglich über das jeweilige Molekül delokalisiert und können sich über dieses annähernd frei bewegen. Da organische Halbleiter im Allgemeinen als amorphe Schicht vorliegen, weisen die einzelnen Moleküle aufgrund von morphologischen Defekten, einer Polarisation der Umgebung oder einer Verformung des Einzelmoleküls, energetisch unterschiedliche HOMO- und LUMO-Zustände auf. Die statistische Verteilung der Energieniveaus kann näherungsweise über eine Gauß'sche Zustandsdichte beschrieben werden, welche eine Breite von typischerweise 80 meV bis 120 meV besitzt.^[130] Abbildung 2.2 zeigt eine schematische Darstellung der Verteilung der Energieniveaus der HOMO und LUMO und der Zustandsdichte.

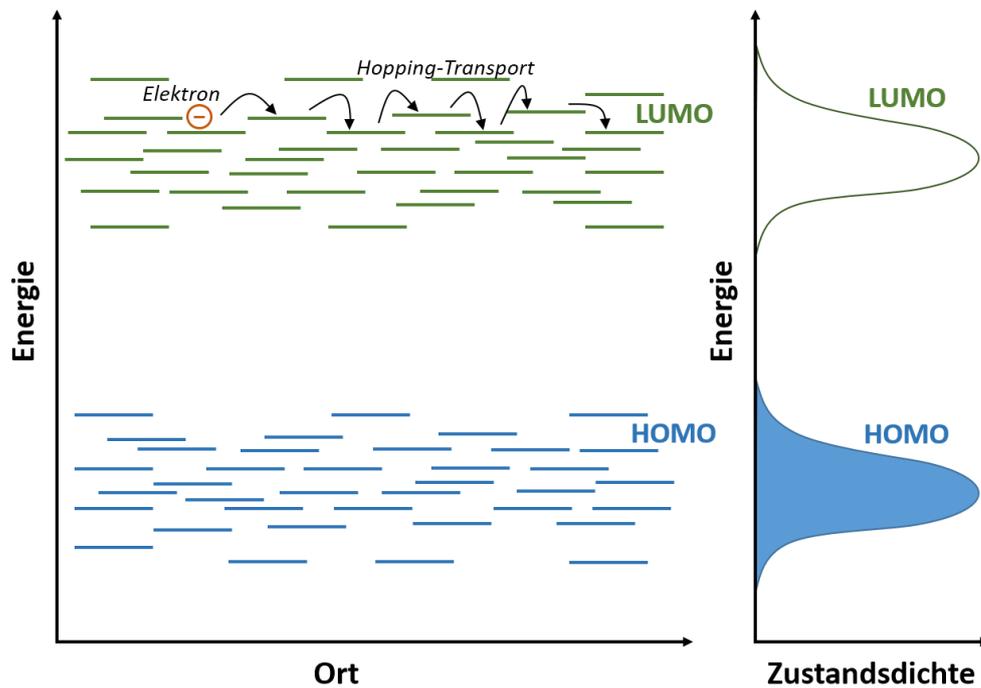


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Verteilung der Energieniveaus von HOMO und LUMO, des Hopping-Transports eines Elektrons und der Zustandsdichte. Angelehnt an ^{[127][130]}.

Daher findet der Ladungstransport zwischen einzelnen Molekülen nur in sogenannten „Sprüngen“ zwischen lokalisierten Energiezuständen statt, die durch thermische Anregung ermöglicht werden. Dieser Art des Ladungsträgertransports wird als Hopping-Transport bezeichnet. Die Rate k des intermolekularen Ladungstransports wird beschrieben durch Gleichung 2.1:^[129,130]

$$k = \frac{\tau^2}{\hbar} \frac{1}{\sqrt{\pi k_B T}} e^{\frac{-\zeta}{4k_B T}} \quad (2.1)$$

Hierbei ist τ das Transferintegral der beteiligten Molekülorbitale, ζ die Reorganisationsenergie aufgrund des Ladungstransports, \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum, k_B die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. Die Mobilität μ der Ladungsträger beim Hopping-Transport lässt sich wiederum mithilfe des Bässler-Modells beschreiben, welches die Gauß'sche Verteilung der einzelnen Energieniveaus (Gleichung 2.2) annimmt.^[127]

$$\mu = \mu_0 e^{\left(-c \left(\frac{\sigma}{k_B T}\right)^2\right)} \quad (2.2)$$

Dabei beschreibt μ_0 die Mobilität eines Halbleiters ohne Unordnung, σ die Standardabweichung der Zustandsdichte und C eine Skalierungskonstante.

2.1.3 Kontaktbildung & Ladungsträger-Injektion

In diesem Abschnitt wird die Kontaktbildung zwischen organischen und metallenen Schichten, sowie die Ladungsträger-Injektion von Metallelektroden in die organische Schicht erläutert. Die Kontaktbildung zwischen Metallen und Halbleitern kann über das Onsager-Modell beschrieben werden.^[127,130] Dabei werden der Diffusions-, Drift- und Thermoeffusionsstrom miteinbezogen, welche über das chemische Potential, elektrische Potential und die Temperatur gegeben sind. Im thermodynamischen Equilibrium, welches im Folgenden zur Beschreibung verwendet wird, ist der Thermoeffusionsstrom gleich null und das elektrochemische Potential konstant. Das bedeutet, dass sich Drift- und Diffusionsstrom ausgleichen. Dies wird in folgender Gleichung beschrieben:

$$qC_0\nabla\mu = -qC_0\nabla\varphi \quad (2.3)$$

Hierbei beschreibt q die Ladung, C_0 die Onsager-Koeffizienten, ∇ den Nabla-Operator, μ das chemische Potential und φ das elektrische Potential. Bei Materialien mit unterschiedlichem chemischen Potential kommt es bei Kontakt zu einem Austausch von Ladungsträgern bis die Potentialdifferenz durch das aufgrund der Raumladung auftretende elektrische Potential ausgeglichen wird. Abbildung 2.3a zeigt den Kontakt zwischen einem Metall und einem undotierten Halbleiter. Das chemische Potential entspricht in diesem Fall den Fermienergie E_F^i der Materialien. Der Vollständigkeit halber sind auch die Austrittsarbeit F_M des Metalls, sowie die Elektronenaffinität A_H und das Ionisationspotential I_H des Halbleiters eingezeichnet. Dabei gilt die Annahme, dass die Grenzfläche des Metalls passiviert ist und der Halbleiter keine freien Ladungsträger innerhalb der Bandlücke besitzt. Bei Kontakt ist die Ladungsträgerdichte im Halbleiter konstant. Dadurch tritt keine Bandverbiegung auf. Dies wird als neutraler Kontakt bezeichnet. Allerdings kommt es aufgrund der Veränderung der Wellenfunktion des Metalls zu einer Potentialdifferenz und einer Verschiebung der Lage der einzelnen Energieniveaus.

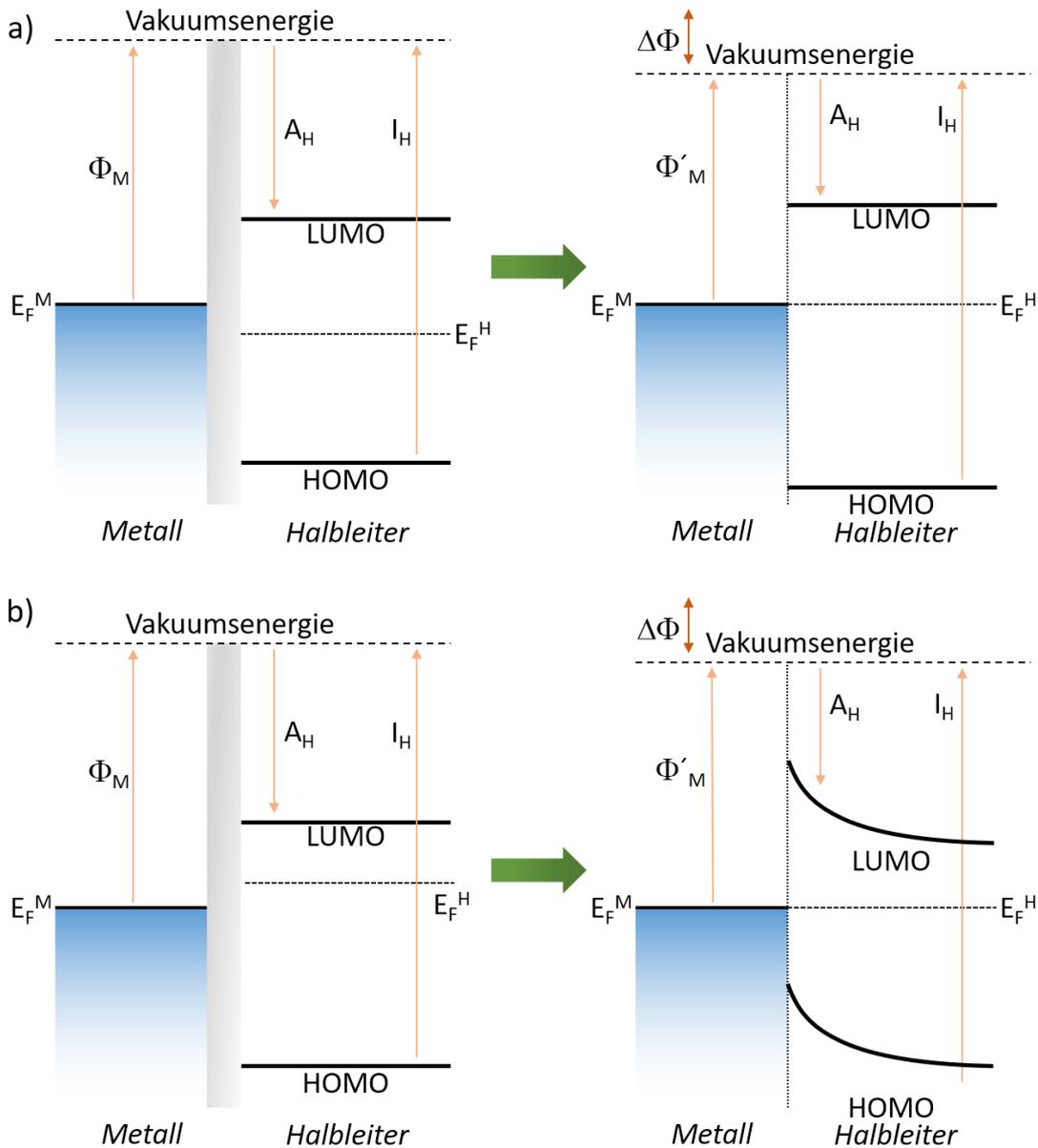


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Kontaktbildung zwischen a) einem Metall und einem undotierten Halbleiter, sowie b) einem Metall und einem negativ-dotierten Halbleiter. Angelehnt an [127][130].

Bei einem negativ-dotierten Halbleiter (Abbildung 2.3b) kommt es bei Kontakt zu einem Ladungsträgeraustausch und der Entstehung eines Raumladungspotentials an der Grenzfläche. Hierbei ist die Ladungsträgerdichte am Kontakt kleiner als im Rest des Halbleiters und es kommt zu einer Bandverbiegung im Halbleiter. In diesem Fall handelt es sich um einen injektionsbegrenzten Kontakt bzw. einen Schottky-Kontakt. [127,130]

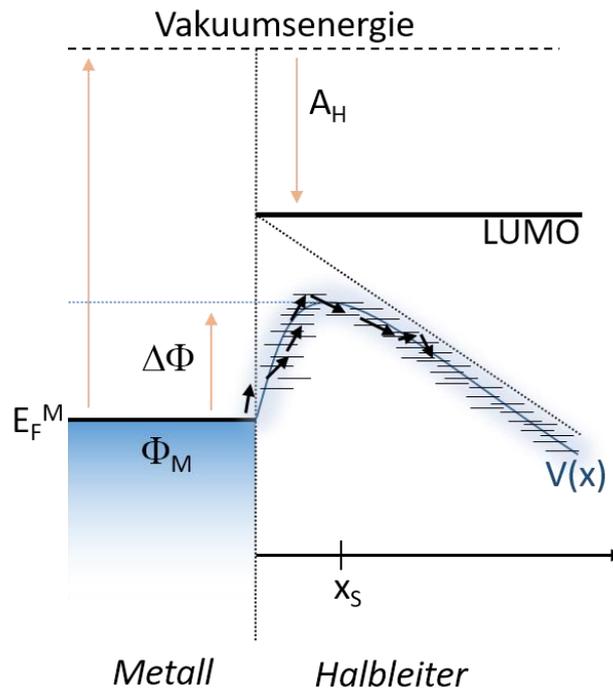


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Ladungsträger-Injektion von einer Metallelektrode in einen Halbleiter unter einem angelegten externen Potential. Angelehnt an ^{[127][130]}.

Durch Anlegen eines externen Potentials kann es zu einer Ladungsträger-Injektion vom Metall in den Halbleiter kommen. Die Potentialbarriere wird dabei über einen Tunnelmechanismus überwunden, welcher über das Fowler-Nordheim-Modell beschrieben werden kann. ^[127,130] Das angelegte externe Potential schwächt dabei die Potentialbarriere ab. Allerdings kommt es durch die Injektion von Ladungsträgern zu einer Spiegelladung in der Metall-Elektrode, welche im Fowler-Nordheim-Modell nicht miteinbezogen wird. Dies wird als thermische Injektion bezeichnet und über das Schottky-Richardson Modell beschrieben. ^[127,130] Das Injektionspotential $V(x)$ wird beschrieben über:

$$V(x) = (\Phi_M - A_H) - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r x} - eFx \quad (2.4)$$

Hierbei ist e die Elementarladung, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, ϵ_r relative Permittivität des Materials, F die Feldstärke des elektrischen Felds und x die Distanz von der Grenzfläche. Das Maximum des Potentials liegt an der Position x_S :

$$x_S = \sqrt{\frac{e}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r F}} \quad (2.5)$$

In organischen Halbleitern liegt dieses Potential in der Regel bei ca. 2,5 nm.^[127,130] Die beschriebenen Vorgänge sind zusammen mit dem in organischen Halbleitern auftretenden Hopping-Transport schematisch mithilfe eines Energiediagramms in Abbildung 2.4 dargestellt.

2.1.4 Optische Eigenschaften von organischen Halbleitern und Übergangsmetall-Komplexe

Im Folgenden werden die optischen Eigenschaften von organischen Halbleitern und Übergangsmetall-Komplexen erläutert, da diese maßgeblich die Funktionsweise der in dieser Arbeit vorgestellten optoelektronischen Bauteile bestimmen. Ein angeregtes Elektron im LUMO und die dazugehörige Fehlstelle im HOMO bilden auf dem Molekül ein Elektron-Loch-Paar, ein sogenanntes Frenkel-Exziton.^[127,130] Die elektronische Anregung kann durch ein äußeres elektrisches Feld oder über die Absorption von Licht gemäß dem Frank-Condon-Prinzip verursacht werden und benötigt eine Energie, die in Näherung der Bandlücke entspricht.^[127,130] Dabei sind die einzelnen elektronischen Zustände S_n des Exzitons in weitere Vibrationszustände $S_{n,i}$ unterteilt. Innerhalb eines elektronischen Zustands kann das Elektron thermisch auf den energetisch günstigsten Vibrationszustand relaxieren. Ein Elektron im angeregten Zustand $S_{1,0}$ kann entweder strahlungslos oder unter der Abgabe von Energie in Form eines Photons in den Grundzustand $S_{0,i}$ zerfallen. Diese energetischen Vorgänge sind in Abbildung 2.5a dargestellt.

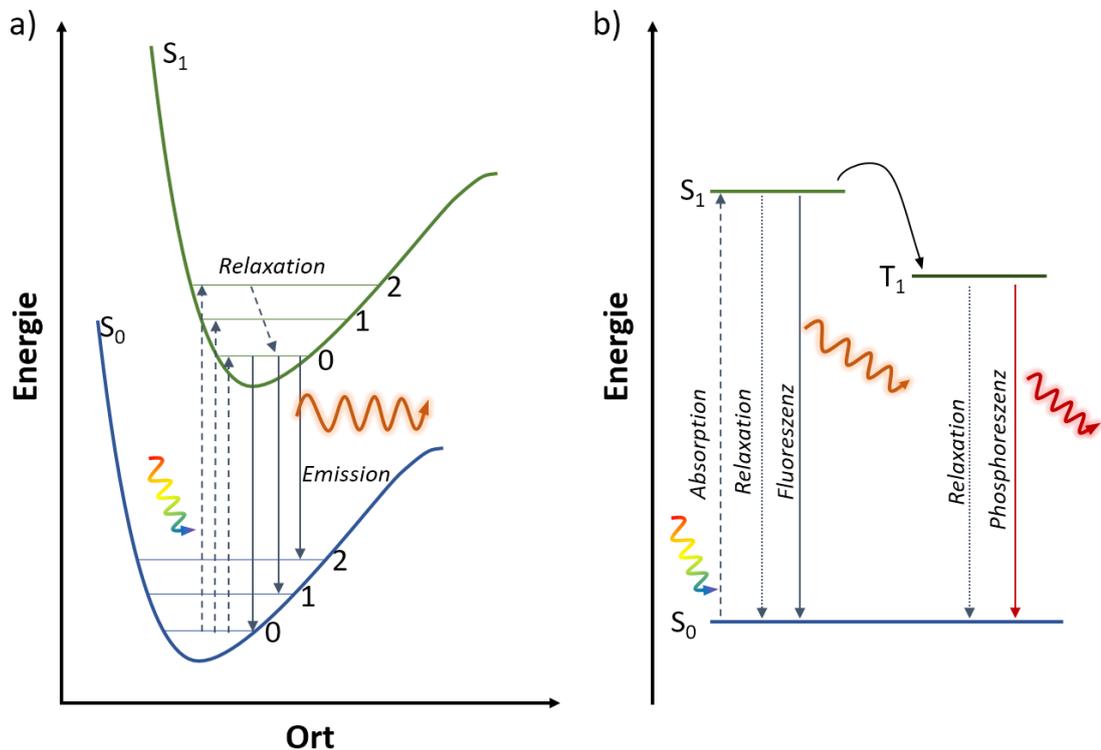


Abbildung 2.5: a) Energiediagramm des Grundzustands und des angeregten Zustands mit Vibrationszuständen und Übergängen. b) Energiediagramm des Singulett- und Triplettzustands mit Übergängen. Angelehnt an ^{[127][130]}.

Je nach Spin des angeregten Elektrons wird der angeregte Zustand als Singulett ($S_{n,i}$) oder Triplett ($T_{n,i}$) bezeichnet. Bei dem emissiven Zerfall eines Singulettzustandes bleibt der Spin des Elektrons erhalten. Dieser wird als Fluoreszenz bezeichnet und besitzt eine Zeitkonstante von ca. 10^{-8} s. Bei einem Zerfall eines Triplettzustandes kommt es zu einer Spinumkehr und wird als Phosphoreszenz bezeichnet. Abbildung 2.5b zeigt das Energiediagramm von Singulett- und Triplett-Zuständen. Der strahlende Zerfall eines Triplettzustandes ist aufgrund des Pauli-Prinzips unterdrückt und besitzt daher eine Zeitkonstante von ca. 10^2 s. Triplettzustände relaxieren deswegen in erster Ordnung thermisch. Aufgrund der Anzahl der Spinzustände des Triplett gibt es dreimal so viele mögliche Triplettexzitonen als Singulettexzitonen, die jedoch nicht zur Lichtemission beitragen.

Eine Ausnahme bilden Übergangsmetallkomplexe. Dabei handelt es sich um organo-metallische Komplexe, bei denen ein oder mehrere Metallatome von organischen Liganden umgeben ist.^[132] Hierbei kann es zu Übergängen von der d-Schale des Metalls in das antibindende π^* -Orbital des Liganden kommen. Dies wird als Metall-Ligand-Ladungs-Transfer bezeichnet (engl. *metal-ligand charge transfer*, MLCT). Die Emission von Übergangsmetall-Komplexen wird dabei von

Tripletzerfällen dieser MLCT produziert, da Umwandlungen von Singulett- zu Tripletzuständen aufgrund einer starken Spin-Bahn-Kopplung energetisch bevorzugt sind.^[133,134]

2.1.5 Dotierung von organischen Halbleitern

Mithilfe der Dotierung von Halbleitern mit Fremdmaterialien können deren Ladungsträgerdichten gezielt beeinflusst werden. Dadurch können unter anderem die Leitfähigkeit des Halbleiters erhöht, die optischen Eigenschaften geändert oder die Ladungsträgerbeweglichkeit angepasst werden. Bei anorganischen Halbleitern werden passende Dotanten in das Kristallgitter eingebracht, die eine unterschiedliche Anzahl an Valenzelektronen als der Halbleiter aufweisen und dadurch über einen Ladungstransfer Fehlstellen oder freie Elektronen einführen. Da es sich bei organischen Halbleitern hauptsächlich um amorphe Strukturen handelt, gelten bei der Dotierung über Ladungstransfer andere Anforderungen an die beigemischten Fremdmoleküle. Liegt das HOMO des Dotanten energetisch über dem LUMO des Halbleiters, kommt es zu einem Elektronentransfer in das LUMO des Halbleiters, der Halbleiter wird dadurch n-dotiert. Wenn das LUMO des Dotanten energetisch unter dem HOMO des Halbleiters liegt, kommt es zum umgekehrten Ladungstransfer, der Halbleiter wird p-dotiert. Dies ist gleichzusetzen mit einer Reduktion oder Oxidation des organischen Halbleiters bzw. dem Einbringen von freien Ladungsträgern über ein angelegtes elektrisches Feld und kann neben den Veränderungen in der Ladungsträgerdichte auch zu einer Veränderung der Molekülstruktur führen.^[127–130]

Neben einer Dotierung durch Ladungstransfer, können organische Halbleiter auch über die Einbringung von Ionen elektrochemisch dotiert werden. Dies wird über das Beimischen von Salzkomplexen bewerkstelligt, welche bei einem angelegten elektrischen Feld in Richtung der Kontakte dissoziieren. Dadurch erhöht sich die Ladungsträgerkonzentration an den jeweiligen Kontakten und es bilden sich n- bzw. p-dotierte Bereiche aus. Allerdings kann diese Art der Dotierung nur während des Betriebs eines entsprechenden Bauteils auftreten und verschwindet wieder ohne äußeres elektrisches Feld.^[135]

2.2 Elektrochrome Bauteile

Der folgende Abschnitt behandelt die theoretischen Grundlagen von elektrochromen (EC) Bauteilen. Dies beinhaltet mögliche Bauteilarchitekturen elektrochromer Bauteile, sowie deren Funktionsweise, Ursachen und Kenngrößen. Gemeinhin bezeichnet Elektrochromie das Verschwinden oder Auftreten neuer Absorptionsbänder, welche einen Elektronentransfer oder eine Redoxreaktion zur Ursache haben.^[136] Diese reversible Veränderung der Absorptionsbänder spiegelt sich in einer Änderung des Farbeindrucks des elektrochromen Materials wieder. Die Farbveränderung kann zwischen einem transparenten und einem farbigen Zustand oder mehreren Farbzuständen stattfinden.^[60] Daher werden elektrochrome Bauteile unter anderem als abdunkelbare Rückspiegel oder Fenster, aber auch als Displays eingesetzt.^[137] Materialien, die sich aufgrund einer Reduktion färben, werden als kathodisch färbende Materialien und jene, die sich aufgrund einer Oxidation färben, als anodisch färbende Materialien bezeichnet. Die nachfolgenden Abschnitte orientieren sich an der einschlägigen Literatur, die für einen tieferen Einblick empfohlen wird.^[136,138]

2.2.1 Architektur elektrochromer Bauteile

Elektrochrome Bauteile bestehen aus zwei Elektroden und mehreren funktionellen Lagen, die sukzessive aufgebracht werden. Abbildung 2.6 zeigt eine schematische Darstellung der möglichen Bauteilarchitekturen von elektrochromen Bauteilen. Die Elektroden der Bauteile können entweder vertikal angeordnet sein (Abbildung 2.6a) oder horizontal (Abbildung 2.6b).

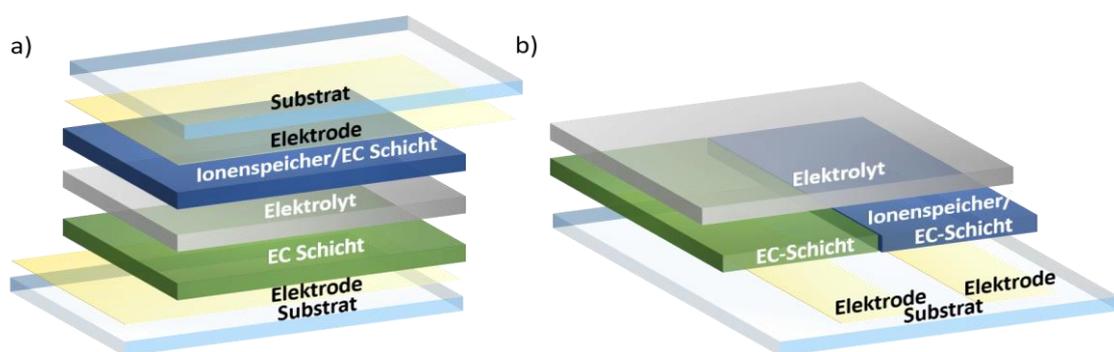


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Bauteilarchitektur elektrochromer Bauteile bei a) vertikaler und b) horizontaler Elektrodenanordnung.

Bei einer vertikalen Anordnung der Elektroden kann ein zweites Substrat benötigt werden, auf dem die zweite Elektrode aufgebracht ist. Zudem können EC Bauteile in einem reflektiven oder einem transmissiven Modus betrieben werden. Für den reflektiven Modus werden eine

transparente Elektrode (+Substrat), sowie eine reflektierende Elektrode (+Substrat) benötigt. Im transmissiven Modus müssen beide Elektroden und Substrate eine ausreichende Transparenz aufweisen. In dieser Arbeit wurden die elektrochromen Bauteile ausschließlich im transmissiven Modus betrieben. Bei einem vertikalen Aufbau liegen alle funktionellen Schichten zwischen den Elektroden übereinander. Auf einer der beiden Elektroden ist die (primäre) elektrochrome Schicht aufgebracht. Auf die andere Elektrode kann wahlweise eine Ionenspeicherschicht oder eine weitere (sekundäre) elektrochrome Schicht aufgebracht werden. Diese kann zur elektrochemischen Stabilität und Lebensdauer der Bauteile beitragen, ist jedoch nicht notwendig. Die sekundäre elektrochrome Schicht sollte im Idealfall keine sichtbare Farbänderung aufweisen^[61] oder zur primären elektrochromen Schicht komplementär färbend sein. Beide Schichten sind über einen Elektrolyten verbunden. Dieses sorgt für den Transport (+Speicher) der Ionen, welche für den Ladungsausgleich benötigt werden. Eine hohe ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten ermöglicht kurze Schaltzeiten der elektrochromen Bauteile und eine niedrige Betriebsspannung. Gleichzeitig stellt der Elektrolyt optimalerweise eine Barriere für Elektronen dar. Bei einer horizontalen Anordnung der Elektroden liegen auch die primäre und sekundäre elektrochrome Schicht bzw. Ionenspeicherschicht nebeneinander. Diese dürfen nicht miteinander verbunden sein, da es sonst zu einem möglichen Ladungstransport zwischen den beiden Schichten kommen kann. Der Elektrolyt bildet hierbei den Abschluss des Bauteils und verbindet wiederum beide elektrochromen Schichten miteinander. Wie auch bei der vertikalen Anordnung ist die sekundäre elektrochrome Schicht oder die Ionenspeicherschicht nicht zwingend notwendig.

2.2.2 Funktionsprinzip elektrochromer Bauteile

Im Folgenden wird das Funktionsprinzip elektrochromer Bauteile anhand einer vereinfachten vertikalen Bauteilarchitektur ohne sekundäre elektrochrome Schicht oder Ionenspeicherschicht erläutert. Dazu wird ein anodisch färbendes elektrochromes Material als Beispiel gewählt. Eine schematische Darstellung der Funktionsweise elektrochromer Bauteile wird in Abbildung 2.7 präsentiert.

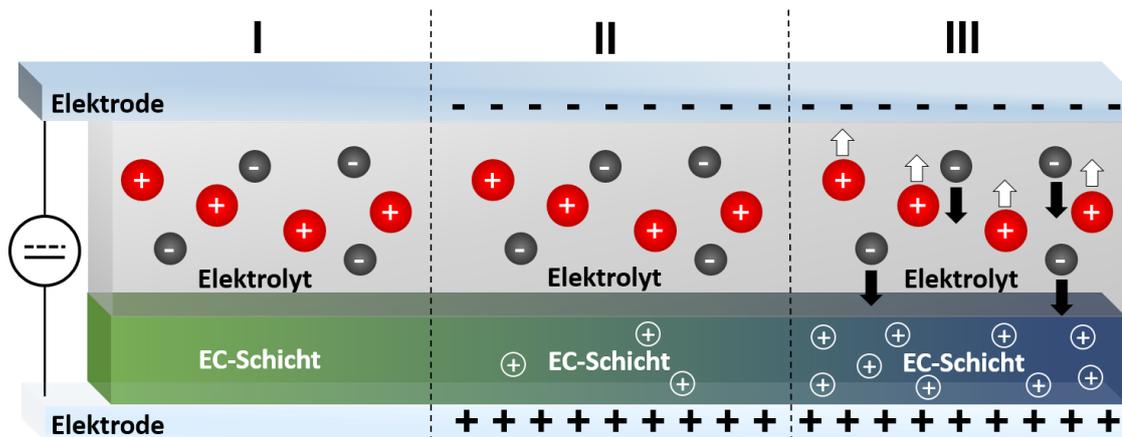


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Prozesse innerhalb eines elektrochromen Bauteils unter Betrieb.

Im Ausgangszustand (I) befindet sich die EC-Schicht in einem elektronisch neutralen Zustand, während die Ionen homogen im Elektrolyten dissoziiert sind. Wird eine ausreichend hohe Spannung an die Elektroden angelegt, wobei die Elektrode mit der EC-Schicht positiv polarisiert ist, beginnt das elektrochrome Material durch Ladungsträgeraustausch zu oxidieren (II). Gleichzeitig bewegen sich die Anionen zur elektrochromen Schicht und die Kationen zur zweiten Elektrode, um die entstandene Raumladung und das elektrische Feld auszugleichen (III). Dieser Prozess dauert so lange, bis ausreichend Moleküle des elektrochromen Materials oxidiert sind, um die angelegte Spannung auszugleichen. Ab einer gewissen Spannung sollte das komplette elektrochrome Material oxidiert sein und sich dessen Farbe vollständig geändert haben. Dieser Effekt ist durch eine Umkehr der Polarisierung vollständig reversibel. Der gesamte Strom verhält sich dabei analog zum Ladungsstroms eines Kondensators.

Die Änderung des Farbzustands des EC Material lässt sich auf die Entstehung neuer und der Abnahme alter Absorptionsbänder zurückführen. Diese Veränderungen in der Absorption können unter anderem Intervallenz-Ladungstransfer, Interband-Anregungen, Übergänge zu Split-off Bändern oder Sauerstoff-Fehlstellen zur Ursache haben, welche hauptsächlich bei Metalloxiden auftreten.^[136] Die häufigste Ursache für die Entstehung neuer Absorptionsbänder in organischen Halbleitern sind Polaronzustände, welche daher nachfolgend näher erläutert werden sollen, wobei sich an der gängigen Literatur orientiert wird.^[130,139]

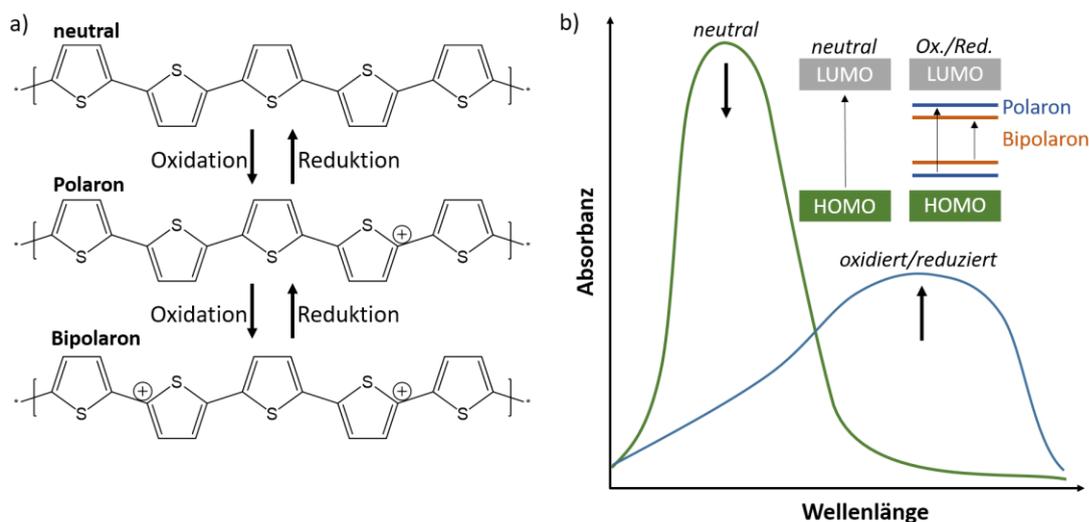


Abbildung 2.8: a) Darstellung der Oxidation bzw. Reduktion eines Polythiophens und deren Entsprechung als Polaron bzw. Bipolaron. b) Abnahme des Absorptionsbands eines neutralen Moleküls und der Entstehung neuer Absorptionsbänder durch das Formen von Polaronzuständen innerhalb der Bandlücke zwischen HOMO und LUMO.

Bei Polaronen handelt es sich um Quasiteilchen, die die Polarisation der Umgebung eines geladenen Moleküls beschreiben. Dabei wird je nach Ladungszustand des Moleküls zwischen positiven Polaronen mit Ladungsquantenzahl $+e$ und negativen Polaronen mit Ladungsquantenzahl $-e$ unterschieden. Beide weisen eine Spinquantenzahl von $\frac{1}{2}$ auf. Die Polarisation eines Moleküls kann durch Oxidation bzw. Reduktion erreicht werden. Dies ist in Abbildung 2.8a am Beispiel eines Polythiophens dargestellt. Durch eine weitere Oxidation bzw. Reduktion wird das Molekül doppelt geladen. Dadurch entstehen entweder zwei getrennte Polaronen oder ein Bipolaron. Dieses weist eine Ladungsquantenzahl von $\pm 2e$ mit einer Spinquantenzahl von 0 auf. Bei einem doppelt geladenen Molekül entfernen sich die Ladungen voneinander bis sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Daher unterscheiden sich auf organischen Molekülen die Energieniveaus von Bipolaron energetisch kaum von denen zweier Polaronen. Die Energieniveaus von Polaronen liegen dabei innerhalb der Bandlücke zwischen HOMO und LUMO des Moleküls, da es aufgrund der Polarisation zu einer geometrischen Verformung des Moleküls bzw. dessen Umgebung und daher zu einer verstärkten Lokalisierung kommt. Diese Polaronzustände sind in Abbildung 2.8b gezeigt. Da die Polarisation von Bipolaronen das Molekül und dessen Umgebung stärker beeinflusst als das Polaron, sind die Bipolaronzustände nochmals tiefer in die Bandlücke verschoben. Übergänge zwischen Polaronzuständen bzw. Bipolaronzuständen (und dem HOMO) resultieren in neuen Absorptionsbändern, welche im Vergleich zum neutralen Molekül rotverschoben sind. Bei einem elektrochromen Material nimmt durch die Oxidation bzw. Reduktion also die Anzahl von Polaron

bzw. Bipolaronzuständen zu, wodurch sich das Absorptionsband des neutralen Moleküls abschwächt und neue Absorptionsbänder auftreten. Dies ist ebenfalls schematisch in Abbildung 2.8b dargestellt.

2.2.3 Charakteristische Kenngrößen elektrochromer Bauteile

Elektrochrome Bauteile werden anhand spezifischer Kenngrößen, welche die Performance in unterschiedlichen Aspekten beschreiben, analysiert. Im Folgenden wird eine Übersicht über die am häufigsten verwendeten Kenngrößen, um EC Bauteile miteinander vergleichen zu können, gegeben. Diese orientieren sich an der gängigen Literatur.^[136]

Elektrochromer Kontrast

Eine der wichtigsten Größen elektrochromer Bauteile ist die Veränderung der Absorption. Diese ist in Form der Absorbanz A über das Lambert-Beer Gesetz in Gleichung 2.6 gegeben:

$$A = c\varepsilon(\lambda)d \quad (2.6)$$

Dabei ist c die Konzentration, $\varepsilon(\lambda)$ der Extinktionskoeffizient und d die Dicke des Materials. Die Transmission T hängt wiederum wie folgt mit der Absorbanz A zusammen:

$$T = 100 \times 10^{-A} = 100 \times e^{-\ln(10)c\varepsilon(\lambda)d} \quad (2.7)$$

Die Differenz zwischen der Transmission des elektrochromen Materials im transparenten (T_b) und gefärbten (T_c) Zustand wird als elektrochromer Kontrast ΔT bezeichnet. Dieser wird gemeinhin bei der Wellenlänge λ_{max} der maximalen Absorbanz bestimmt (Gleichung 2.8):

$$\Delta T_{\lambda_{max}} = T_b - T_c \quad (2.8)$$

Der elektrochrome Kontrast lässt sich aufgrund der Abhängigkeit der Transmission von der Schichtdicke über eben diese maximieren.^[140] Die erste Ableitung des elektrochromen Kontrasts nach der Schichtdicke ist gegeben durch:

$$\frac{\partial}{\partial d} \Delta T = 100d(\theta_c e^{-\theta_c d} - \theta_b e^{-\theta_b d}) \quad (2.9)$$

Hierbei fasst der Parameter $\theta_i = c\varepsilon_i(\lambda)\ln(10)$ den Vorfaktor, die Konzentration und den Extinktionskoeffizienten der Schicht im transparenten und gefärbten Zustand zusammen. Dadurch ergibt sich für den maximalen elektrochromen Kontrast eine Schichtdicke d_{max} von:

$$d_{max} = \frac{\ln(\theta_b) - \ln(\theta_c)}{\theta_b - \theta_c} \quad (2.10)$$

Kontrastverhältnis

Eine weitere Kenngröße ist das Kontrastverhältnis CR . Dieses wird aus dem Quotienten der Transmissionen im gefärbten und transparenten Zustand wie folgt gebildet:

$$CR_{\lambda_{max}} = \frac{T_b}{T_c} \quad (2.11)$$

Kolorationseffizienz

Die Kolorationseffizienz η gibt die Änderung in der optischen Dichte pro eingebrachte Flächenladung Q_A an. Dies ist ein Maß für die Effizienz der Färbung des elektrochromen Bauteils und bewegt sich in der Regel im 3-stelligen Bereich.^[141] Ebenso wie der elektrochrome Kontrast wird die Kolorationseffizienz bei der Wellenlänge der maximalen Absorbanz bestimmt (Gleichung 2.12).

$$\eta_{max} = \frac{\log\left(\frac{T_b}{T_c}\right)}{Q_A} = \frac{A_c - A_b}{Q_A} \quad (2.12)$$

Schaltzeit

Die Schaltzeit beschreibt die Zeit, die das Bauteil benötigt, um von einem transparenten in einen gefärbten Zustand überzugehen oder vice versa. Die Schaltzeiten der beiden Prozesse sind in der Regel unterschiedlich. Die Schaltzeit kann entweder über die Absorbanz anhand der Dauer bestimmt werden, die es benötigt einen bestimmten Anteil des Bauteils zu färben, oder bis die elektrochrome Schicht eine gewisse Menge an Ladungsträgern aufgenommen hat.^[142] In dieser Arbeit ist die Schaltzeit über die Zeit bestimmte worden, die der Strom benötigt hat um 90 % des Gleichgewichtszustands zu erreichen.^[143]

Lebensdauer

Die Lebensdauer elektrochromer Bauteile wird über die Anzahl an Schaltzyklen zwischen transparenten und gefärbten Zustand bestimmt, bei denen die Bauteile eine stabile Performance aufweist. In dieser Arbeit wurde die Lebensdauer über die Stabilität des elektrochromen Kontrast unter kontinuierlichem Schalten bestimmt.

2.3 Elektrochemilumineszente Bauteile

In den folgenden Abschnitten werden die Grundlagen elektrochemilumineszenter Bauteile beschrieben. Als Elektrochemilumineszenz (ECL) wird die elektrisch erzeugte Chemilumineszenz bezeichnet.^[144] Hierbei wird über ein angelegtes elektrisches Feld eine chemische Reaktion angeregt, die eine Lichtemission zur Folge hat. Dieses Prinzip findet unter anderem bei der Beobachtung von Biomolekülen, Zellen, Immunoassays oder auch für lichtemittierenden Bauteilen Anwendung.^[77–79] Die nachfolgenden Abschnitte orientieren sich an der einschlägigen Literatur, welche für einen tieferen Einblick empfohlen wird.^[144–146]

2.3.1 Bauteilarchitektur elektrochemilumineszenter Bauteile

Bei elektrochemilumineszenten Bauteilen für Displayanwendungen handelt es sich um Zwei-Elektroden-Bauteilen, zwischen denen sich die aktive ECL Schicht befindet.^[85,144–146] Abbildung 2.9 zeigt eine schematische Darstellung der Bauteilarchitektur von ECL Bauteilen mit vertikaler Elektrodenanordnung.

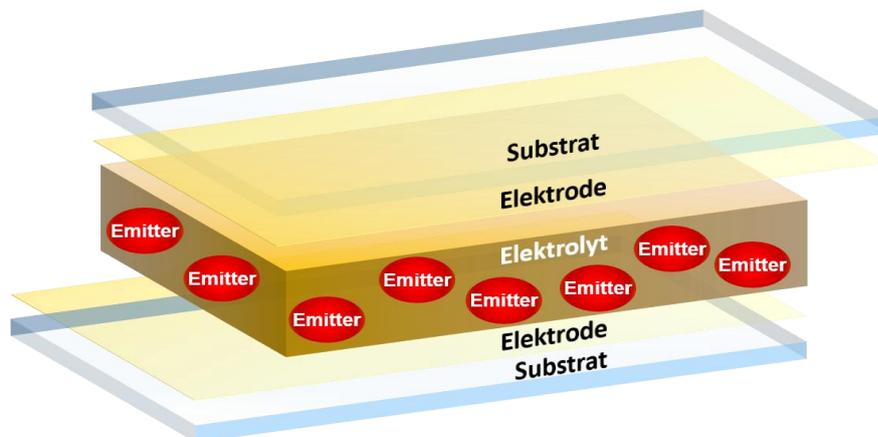


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Bauteilarchitektur von ECL Bauteilen für Displayanwendungen.

Die zweite Elektrode kann entweder direkt auf die ECL Schicht aufgetragen werden oder mittels eines zweiten Substrats aufgebracht werden. In dieser Arbeit wurde ausschließlich die Bauteilarchitektur mit einer auf einem zweiten Substrat aufbrachten Sekundärelektrode verwendet. Mindestens eine der beiden Elektroden (und ggf. Substrate) muss dabei für die Lichtemission transparent sein. Die aktive ECL Schicht ist zwischen den beiden Elektroden eingeschlossen und setzt sich aus einem Elektrolyten und den darin dissoziierten Emittieren zusammen. Der Emitter generiert die Lichtemission der ECL Bauteile, während der Elektrolyt für

den benötigten Ausgleich der entstandenen Raumladung sorgt. Die ECL Schicht kann noch einen weiteren Korreaktant enthalten, der die Lichtemission des Emitters unterstützt oder ermöglicht.

2.3.2 Elektrochemilumineszenter Effekt

Die Lichtemission der ECL Bauteile kann zum einen über einen Annihilations-Pfad oder über einen Reaktionspfad mit einem Korreaktant generiert werden. Letzterer findet hauptsächlich bei der Untersuchung von Biomolekülen und Immunoassays Anwendung und spielt bei lichtemittierenden Bauteilen für Displayanwendungen eine untergeordnete Rolle.^[17,79] In dieser Arbeit wurden ausschließlich ECL Bauteile untersucht, deren Lichtemission auf einem Annihilations-Pfad erzeugt wird, weshalb dieser im Folgenden näher erläutert wird. Diese orientiert sich an der gängigen Literatur.^[17,85,144–146] Abbildung 2.10 präsentiert eine schematische Darstellung des elektrochemilumineszenten Prozesses innerhalb des Bauteils bei Betrieb.

Als Beispiel dienen hierbei Rutheniumkomplexe als Emitter. Für eine bessere Anschaulichkeit wurden die einzelnen Ionen innerhalb des Elektrolyten nicht dargestellt. Diese gleichen die bei den Reaktionen der Elektrochemilumineszenz auftretende Raumladung aus. Im Ausgangszustand sind die Ru^{2+} -Emitterkomplexe und die Ionen homogen innerhalb der ECL Schicht dissoziiert (i). Durch Anlegen einer Wechselspannung an das Bauteil werden die Ru^{2+} -Komplexe, welche sich nahe der Elektroden aufhalten teilweise zu Ru^{3+} oxidiert oder zu Ru^+ reduziert (ii). Falls die Moleküle einen hinreichend kleinen Abstand zueinander aufweisen, kann in einem weiteren Schritt ein reduzierter Emitterkomplex sein überschüssiges Elektron an einen oxidierten Emitterkomplex übergeben, um wieder in den elektronischen Ausgangszustand zurück zu gelangen (iii). Dabei nimmt das übergebene Elektron für gewöhnlichen einen energetisch angeregten Zustand ein. Dieser angeregte Zustand kann in den energetischen Grundzustand zerfallen und die überschüssige Energie in Form von Licht an die Umgebung abgeben (iv). Dieser Prozess der Lichtemission findet aufgrund der Wechselspannung an beiden Elektroden gleichzeitig statt.

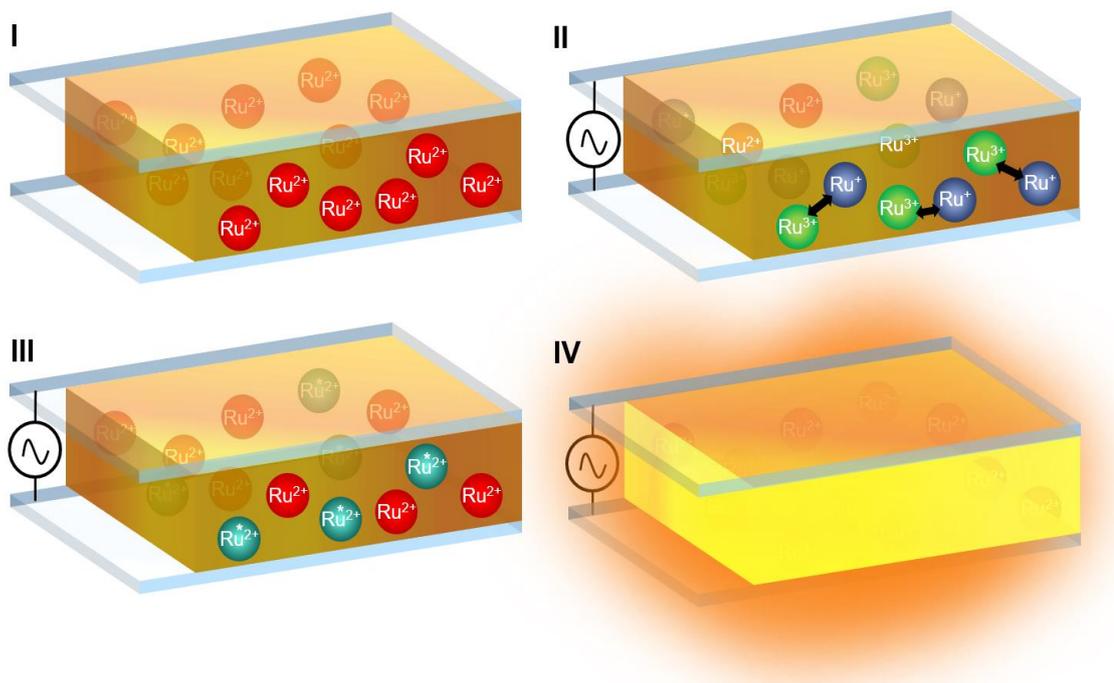


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Prozesse zur Lichtgenerierung innerhalb eines ECL-Bauteils bei Betrieb.

2.3.3 Charakteristische Kenngrößen elektrochemilumineszenter Bauteile

Die Performance von ECL Bauteilen lässt sich im Wesentlichen über die Lichtemission und die dafür benötigte Spannung beurteilen. Allerdings gibt es in der Literatur bisher keine festgelegte Kenngrößen, um ECL-Bauteile untereinander zu vergleichen. Eine Möglichkeit ist es, die für OLEDs verwendeten Kenngrößen zur Beschreibung von ECL Bauteilen heranzuziehen. Dazu müssten jedoch einige der Kenngrößen entsprechend abgeändert werden.

Dies betrifft unter anderem auch die Quanteneffizienz der Bauteile. Die externe Quanteneffizienz gibt das Verhältnis der Anzahlen von emittierten Photonen zu injizierten Elektronen an. Im Idealfall liegt die externe Quanteneffizienz bei 100%. Die externe Quanteneffizienz lässt sich in eine interne Quanteneffizienz und die Auskopplungseffizienz aufteilen. Letzterer Parameter beschreibt die Verluste bei Auskopplung des Lichts durch die Grenzflächen am Substrat und gilt sowohl für OLEDs als auch für ECL Bauteile. Bei OLEDs setzt sich die interne Quanteneffizienz aus dem Gleichgewicht der Ladungsträger, die Effizienz der Exzitonbildung und der effektiven Quantenausbeute zusammen. Letzteres kann auch für ECL Materialien übernommen werden, da dies ein Materialparameter ist, der die Lichtausbeute

beim Zerfall von angeregten Zuständen beschreibt. Das Gleichgewicht der Ladungsträger sollte bei ECL-Bauteilen als Gleichgewicht der reduzierten und oxidierten Spezies konzipiert werden. Die Effizienz der Exzitonbildung könnte bei ECL Bauteilen durch die Effizienz eines Ladungstransfers in einen angeregten Zustand ersetzt werden. Allerdings müsste dieses Konzept durch die wissenschaftliche Gemeinschaft bestätigt werden.

Die Lichtemission von ECL Bauteilen kann entweder über die optische Leistung oder die bei OLEDs übliche Kenngröße der Leuchtdichte quantifiziert werden. Letztere gibt die Lichtstärke einer Fläche in einem bestimmten Raumwinkel an und ist ein Maß für die optische Wahrnehmung der Helligkeit einer Fläche. Diese Kenngröße ist vor allem für Displays relevant und wird in diesem Zusammenhang auch als Luminanz bezeichnet.

Da die Lichtemission sowohl von der Spannung, als auch von der Frequenz des angelegten Wechselfelds abhängt, kann für beide dieser Parameter der Wert bestimmt werden, bei dem die Leuchtdichte bzw. opt. Leistung der ECL-Bauteile maximal ist. Dies ist abhängig von der Wahl des verwendeten Emitters und des Elektrolyten und wurde in dieser Arbeit zum Vergleich der einzelnen ECL-Bauteile verwendet. ECL-Bauteile zeigen im Gegensatz zu anderen elektrochemischen Licht-emittierenden Bauteilen, wie der LEC, ein sofortiges Anschaltverhalten.

Analog zu OLEDs kann bei ECL Bauteilen ebenfalls eine Anschaltspannung definiert werden. Bei OLEDs wird dabei die Spannung angegeben bei dem die Leuchtdichte den Wert $1\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ erreicht. Auch die Effizienz der Bauteile könnte analog zu OLEDs über das Verhältnis der Lichtstärke zu angelegter Stromstärke bestimmt werden.

2.3.4 Messung elektrochemilumineszenter Bauteile in einer Ulbricht-Kugel

Die Messung der Leuchtdichte der ECL Bauteile wurde in einer Ulbricht-Kugel durchgeführt, an welche ein Leistungsmesser angebracht worden ist. Eine Beschreibung des Messaufbaus befindet sich in Abschnitt 3.3.5. Über die gemessene Strahlungsleistung und die optischen Eigenschaften der Ulbricht-Kugel kann die Leuchtdichte der elektrochemilumineszenten Bauteile über verschiedene photometrische Größen berechnet werden.^[147] Der Lichtstrom des ECL-Bauteils Φ_{ECL} ist gegeben durch den folgenden Zusammenhang:

$$\Phi_{ECL} = \Phi_R \frac{1 - \rho}{\rho} = E_R \cdot A_{Kugel} \cdot \frac{1 - \rho}{\rho} \quad (2.13)$$

Hierbei ist Φ_R der Lichtstrom in der Ulbricht-Kugel, E_R die Beleuchtungsstärke auf die Kugelinnenfläche A_{Kugel} und ρ der Reflexionsgrad der Ulbricht-Kugel. Da die Beleuchtungsstärke aufgrund des diffusen Lichtstroms überall in der Kugel gleich ist, fällt diese auch auf den Sensor mit einer Fläche A_{Sensor} . Daraus ergibt sich für den Lichtstrom Φ_{Sensor} , der auf den Sensor trifft:

$$\Phi_{Sensor} = E_R \cdot A_{Sensor} = K_{cd} \cdot P_{Sensor} \quad (2.14)$$

Dieser kann auch über das wellenlängenabhängige photometrische Strahlungsäquivalent K_{cd} und die vom Sensor gemessene Strahlungsleistung P_{Sensor} ausgedrückt werden. Dadurch lässt sich die Beleuchtungsstärke E_R über die gemessene Strahlungsleistung ausdrücken:

$$E_R = \frac{P_{Sensor} \cdot K_{cd}}{A_{Sensor}} \quad (2.15)$$

Eingesetzt in Gleichung 2.13 ergibt sich für den Lichtstrom Φ_{ECL} des ECL Bauteils:

$$\Phi_{ECL} = K_{cd} \cdot P_{Sensor} \cdot \frac{A_{Kugel}}{A_{Sensor}} \cdot \frac{1 - \rho}{\rho} \quad (2.16)$$

Unter der Annahme, dass die Bauteile ein Lambert'scher Strahler sind und mit Raumwinkel 4π abstrahlen, kann die Leuchtdichte L_{ECL} mithilfe der Fläche des Bauteils A_{ECL} berechnet werden:

$$L_{ECL} = \frac{K_{cd}}{4\pi} \cdot \frac{A_{Kugel}}{A_{ECL}} \cdot \frac{P_{Sensor}}{A_{Sensor}} \cdot \frac{1 - \rho}{\rho} \quad (2.17)$$

Mit $K_{cd}(625nm) = 220 \frac{lm}{W}$,^[148] $\rho = 0.98$ and $\frac{A_{sphere}}{A_{sensor}} = 570$ beträgt die Leuchtdichte der ECL-Bauteile:

$$L_{ECL} = 570 \cdot 0,3581 \frac{cd}{W} \cdot \frac{P_{Sensor}}{A_{ECL}} \quad (2.18)$$

2.4 Mechanische Eigenschaften dehnbarer Substrate

Zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von Substraten für dehnbare Elektronik eignet sich die Methode der Zugprüfung. Hierbei kann mittels eines Kraftmessers die mechanische Spannung bei einer bestimmten Dehnung gemessen werden. Das resultierende Spannungs-Dehnungs-Diagramm gibt unter anderem Aufschluss über das elastische bzw. plastische Verhalten des untersuchten Materials und dessen Bruchdehnung.^[149] Des Weiteren

wurde in dieser Arbeit die Scherfestigkeit von miteinander verbundenen Substraten mittels einer Zugprüfung untersucht. Daher werden das Spannungs-Dehnungs-Diagramm und die Scherfestigkeit von Verbundsubstraten im Folgenden näher erläutert, wobei sich an der gängigen Literatur orientiert wird.^[150,151]

2.4.1 Spannungs-Dehnungs-Diagramm und Scherfestigkeit

Bei einem Spannungs-Dehnungs-Diagramm wird die mechanische Spannung $\sigma = F/A$ über die mechanische Dehnung $\varepsilon = \Delta L/L$ des Substrats aufgetragen. Hierbei ist F die angelegte Kraft, A die Querschnittsfläche des Substrats und L die initiale Länge des Substrats. Abbildung 2.11a zeigt einen typischen Verlauf eines Spannungs-Dehnungs-Diagramms mit ausgeprägten Steckgrenzen zur besseren Veranschaulichung. Im linearen Bereich des Diagramms bei einer geringen mechanischen Spannung verhält sich das Substrat ideal elastisch und folgt dem Hook'schen Gesetz. Ab einer gewissen mechanischen Spannung befindet sich das Substrat im Bereich der Streckgrenze bei der die Elastizitätsgrenze erreicht ist. Diese bezeichnet die maximale mechanische Spannung bis zu der das untersuchte Material elastisch dehnbar ist, bevor es bei einer weiteren Erhöhung der mech. Spannung plastisch verformt wird und die Dehnung nicht mehr vollständig reversibel ist. Das Maximum der mech. Spannung kennzeichnet den Einschnürungsbeginn. Hierbei kommt es zu einer Änderung der Querschnittsfläche aufgrund einer duktilen, plastischen Verformung des Testkörpers. Nach dem Überschreiten des Einschnürungsbeginns dehnt sich das Substrat bei einer geringeren mech. Spannung weiter bis es schließlich bricht. Dieser Punkt wird als Zugfestigkeit bezeichnet. In dieser Arbeit sind ausschließlich thermoplastische und elastische Substrate auf Basis von organischen Polymeren und Silikonketten untersucht worden. Abbildung 2.11b zeigt die typischen Spannungs-Dehnungs-Diagramme von thermoplastischen und elastischen Substraten mit ausgeprägtem duktilen Verhalten. Nach einer anfänglichen elastischen Dehnung geht der Thermoplast mit einer ausgeprägten Streckgrenze in eine plastische Verformung über und reißt letztendlich durch Einschnürung. Die Zugfestigkeit von thermoplastischen Polymersubstraten liegt im Bereich von $10^2 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$.^[151] Elastomere weisen eine Elastizität über einen weiten Dehnungsbereich bei geringen Spannungen auf. Die Dehnung kann dabei aus Anteilen linearer (Hook'sches Gesetz) und nichtlinearer (z.B. Hyperelastizität) Elastizität bestehen. Die Elastomere reißen ebenfalls bei einer ausreichenden Einschnürung des Substrats. Die Zugfestigkeit von Elastomeren liegt in einem Bereich von $10^1 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$.^[152]

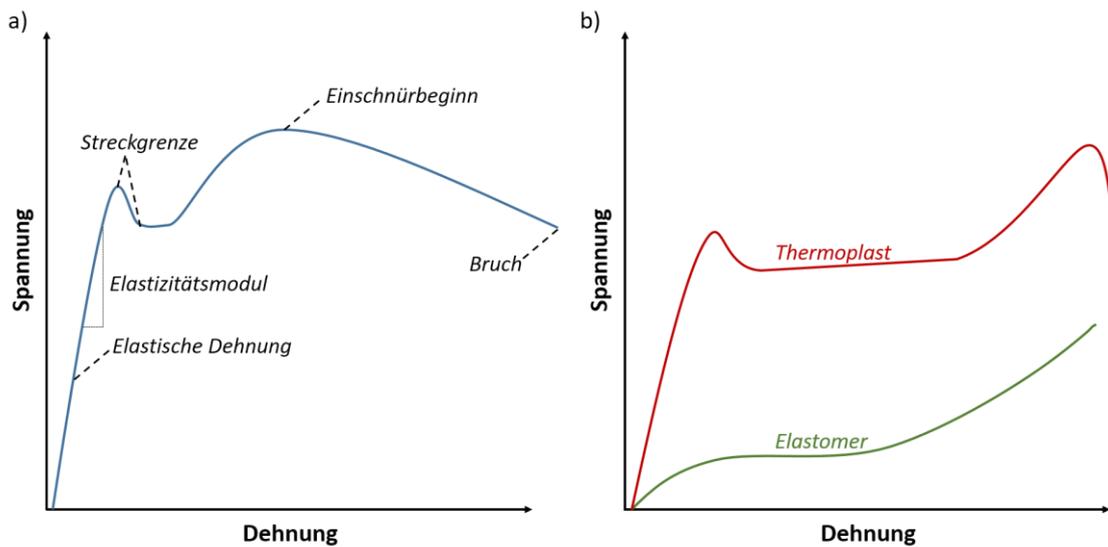


Abbildung 2.11: Schematische Verlauf eines a) allgemeinen Spannungs-Dehnungsdiagramms und b) der typischen Spannungs-Dehnungs-Diagramme eines Elastomers und eines Thermoplasten. Angelehnt an ^[149] und ^[152].

Um die Bindungsstärke der über Silane verbundenen Substrate zu charakterisieren wurde außerdem die Scherfestigkeit dieser Verbundsubstrate mittels eines Zugversuchs bestimmt.^[153] Die Scherfestigkeit berechnet sich dabei über die maximale tangential-angelegte Kraft bezogen auf die Bruchfläche bzw. Bindungsfläche und misst die zusammenhaltende Normalkraft zwischen den einzelnen Substraten. Die Auswertung der Scherfestigkeit aus destruktiven Zugprüfungen wird in Abschnitt 6.3 beschrieben.

2.4.2 Ansätze zur Herstellung dehnbarer Elektronik

Dehnbare Elektronik lässt sich auf vielfältige Weisen realisieren. Idealerweise wären alle Komponenten von dehnbaren elektronischen Bauteilen intrinsisch elastisch. In Fällen, bei denen Teile der funktionellen Materialien nicht intrinsisch elastisch sind, muss die Dehnbarkeit des gesamten Bauteils über spezielle Herstellungsmethoden gewährleistet werden.^[112,154] Die in der Literatur am häufigsten verwendeten Methoden sind schematisch in Abbildung 2.12 dargestellt. Zum einen kann das funktionelle Material auf ein vorgedehntes Substrat aufgetragen werden.^[155–157] Dies ist am Beispiel von Tintenstrahldruck in Abbildung 2.12a gezeigt. Nach der erfolgreichen Beschichtung wird das Substrat wieder relaxiert, wobei sich die aufgetragene Schicht ebenfalls zusammenzieht. Dadurch kann das vollständige Bauteil bis auf die zur Beschichtung verwendeten Vordehnung gestreckt werden ohne dass die funktionellen Schichten degradieren. Eine weitere Herstellungsmethode ist die Verwendung von leitfähigen

bzw. funktionell-beschichteten Nanodrähten auf oder innerhalb des dehnbaren Substrats (Abbildung 2.12b).^[158–160] Durch die Überlappung einzelner Drähte wird die gesamte Lage leitfähig. Sobald das Bauteil gedehnt wird verlieren einzelne Drähte den Kontakt zueinander und die gesamte Leitfähigkeit nimmt ab bis kein durchgehender Kontakt mehr besteht. Die maximale Dehnbarkeit des Bauteils bei dieser Methode ist abhängig von der Anzahl und der Verteilung der Nanodrähte.

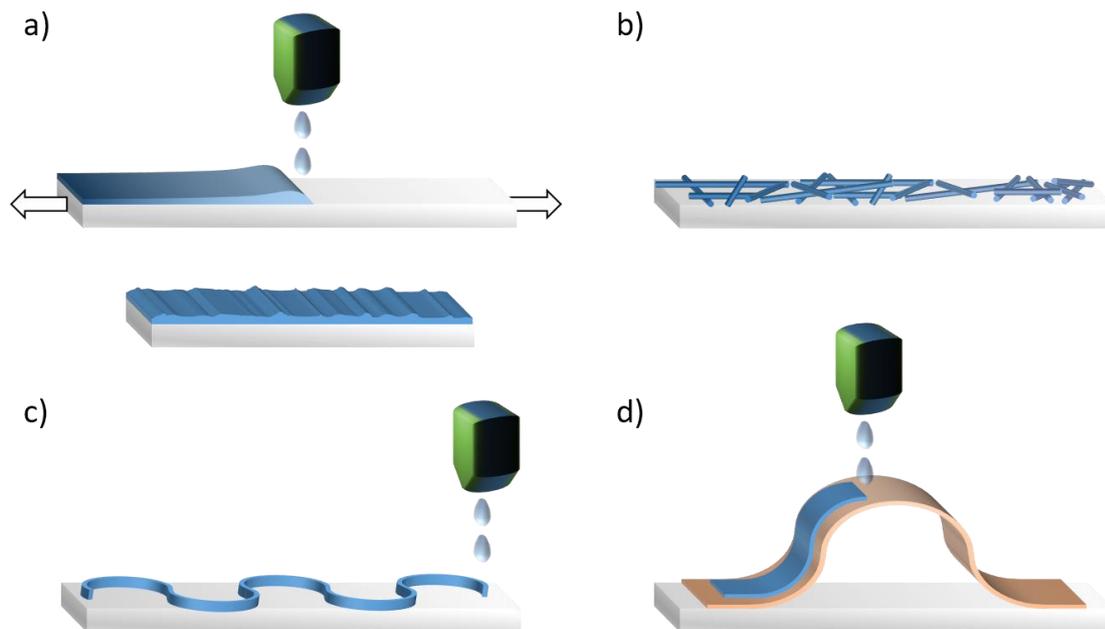


Abbildung 2.12: Herstellungsmethoden für dehnbare Elektronik. a) Aufbringen der funktionellen Schichten unter Vordehnung des Substrats. b) Verwendung von Nanodrähten auf und innerhalb des dehnbaren Substrats. c) Funktionelle Schichten in Form von mechanischen belastbaren, geometrischen Formen. d) Ausgedehnte Brücken aus flexiblen, mechanische stabilen Folien auf dehnbaren Substraten.

Abbildung 2.12c zeigt die Verwendung von mechanisch belastbaren, geometrischen Strukturen. Hierbei werden die funktionellen Schichten, wie Elektroden, z.B. in Hufeisenform auf das dehnbare Substrat aufgebracht.^[161–163] Diese weisen entlang der Mäander eine im Vergleich zum Substrat geringere Dehnung auf, wenn das Bauteile gestreckt wird. Allerdings kann es je nach Homogenität der Elastizität des Substrats an vereinzelt Stellen zu hohen Dehnungen der Strukturen und dadurch zu Brüchen bzw. zur Delaminierung kommen. Eine weitere Möglichkeit stellt die Kombination von mechanisch stabilen, flexiblen Folien auf dehnbaren Substraten dar.^[118,123,124,164,165] Abbildung 2.12d stellt diese Methode in Form von ausgedehnten Brückenstrukturen auf dem dehnbaren Substrat dar. Dazu müssen die flexible Folie und das dehnbare Substrat stellenweise miteinander verbunden und dehnbare Brücken hergestellt werden. Auf diesen können funktionelle Schichten aufgebracht werden, welche vor der

mechanischen Belastung einer Dehnung geschützt sind. Die elektrischen Bauteile lassen sich dann soweit dehnen bis die einzelnen Brücken vollständig gestreckt sind. Die Nachteile dieser Methode sind die räumliche Ausdehnung und eine mögliche Delaminierung der einzelnen Substrate. Diese Methode wurde in dieser Arbeit näher untersucht und für tintenstrahlgedruckte Bauteile optimiert.

2.4.3 Insel-Brücken-Strukturen unter Vordehnung

Wie in Abschnitt 2.4.2 beschrieben, kann dehnbare Elektronik mittels Insel-Brücken-Strukturen, welche aus miteinander verbundenen dehnbaren und flexiblen Substraten bestehen, realisiert werden. Dieser Ansatz wurde in dieser Arbeit dahingehend optimiert, dass nach Zuschneiden der flexiblen PET-Folie ausschließlich additive Herstellungsschritte nötig sind. Die Ergebnisse dazu werden in Abschnitt 6 vorgestellt. Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen des Biegeeffekts von Insel-Brücken-Strukturen, die unter Vordehnung hergestellt werden, näher erläutert. Insel-Brücken-Strukturen können hergestellt werden, indem nur die Flächen der Inseln des flexiblen Substrats mit dem vorgedehnten, dehnbaren Substrat verbunden werden. Wird die Vordehnung des Substratverbundes anschließend gelöst, bilden sich automatisch, gebogene Brücken aus den unverbundenen Flächen des flexiblen Substrats zwischen den Inseln. Dies wird ebenfalls in Abschnitt 6.4 erläutert. Allerdings tritt bei dieser Herstellungsmethode ein Biege-Effekt auf, der sich auf ähnliche Weise beschreiben lässt, wie die Biegung von Bi-Metallen unter Hitzeeinwirkungen. Die theoretische Beschreibung für diesen Biege-Effekt wurde in dieser Arbeit entwickelt und in Abschnitt 6.4 experimentell bestätigt. Abbildung 2.13 zeigt eine schematische Illustration mit den im theoretischen Modell verwendeten Größen.

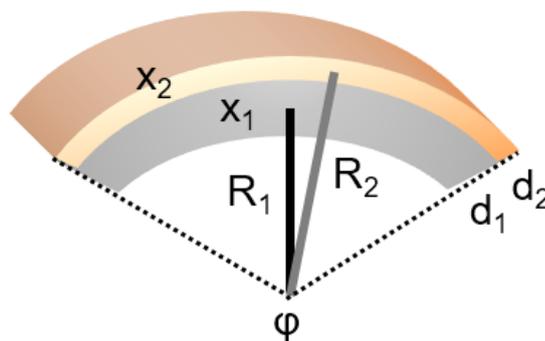


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Biegung von unter Vordehnung verbundenen Substraten mit den zur Beschreibung nötigen Größen.

Der Winkel φ der Biegung ergibt sich aus den Biegeradien R_1 und R_2 der beiden verbundenen Substrate und den Bogenlängen der verbundenen Fläche x_1 und x_2 .

$$\varphi = \frac{x_2 - x_1}{R_2 - R_1} \quad (2.19)$$

Die Differenz der Radien lässt sich über die Dicken d_1 und d_2 der beiden Substrate beschreiben:

$$R_2 - R_1 = \frac{d_2 + d_1}{2} \quad (2.20)$$

Da gilt $d_2 \ll d_1$ (PET: 12 μ m, Ecoflex: ca. 3mm) lässt sich die Differenz weiter vereinfachen:

$$R_2 - R_1 = \frac{d_1}{2} \quad (2.21)$$

Dadurch lässt sich die Berechnung des Biege-Winkels weiter vereinfachen:

$$\varphi = \frac{x_2 - x_1}{R_2 - R_1} = \frac{2}{d_1} (x_2 - x_1) \quad (2.22)$$

Die Bogenlänge x_2 des flexiblen Substrats ist fest über die Kantenlänge der verbundenen Fläche l gegeben. x_2 des dehnbaren Substrats lässt sich über die Kantenlänge l und die verwendete Vordehnung $\frac{L+\Delta L}{L}$ beschreiben:

$$x_2 = \frac{l}{1 + \frac{\Delta L}{L}} \quad (2.23)$$

Damit kann der Biege-Winkel φ über die Dicke des dehnbaren Substrats d_1 , der Kantenlänge der verbundenen Fläche l und der Vordehnung $\frac{L+\Delta L}{L}$ ausgedrückt werden:

$$\varphi = \frac{2}{d_1} \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{\Delta L}{L}} \right) \quad (2.24)$$

3 Materialien, Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden

Dieses Kapitel beginnt mit der Beschreibung der in dieser Arbeit verwendeten Materialien in Abschnitt 3.1, gefolgt von einer Übersicht der Herstellungsmethoden in Abschnitt 3.2. Abschnitt 3.3 stellt zum Abschluss des Kapitels die verwendeten Charakterisierungsmethoden vor. Die experimentellen Arbeiten wurden, falls nicht anders beschrieben, am Standort InnovationLab in Heidelberg in einem Reinraum der Klasse ISO-8 durchgeführt. Der Bioabbaubarkeitstest gemäß ISO14855 wurde von unabhängiger Seite von der ISEGA Forschungs- und Untersuchungsgesellschaft mbh durchgeführt.

3.1 Materialien und Mischverhältnisse

In dieser Arbeit werden zum einen umweltfreundliche oder bioabbaubare Alternativen für herkömmliche Komponenten in elektronischen Bauteilen und zum anderen dehnbare Alternativen für herkömmliche starre oder flexible Substrate untersucht. Daher erstrecken sich die im Folgenden vorgestellten Materialien von Folien und Silikonen als Substrat, über Silane zur Substratmodifikation, bis hin natürlichen Salzen und Chromophoren für funktionale Schichten. Alle funktionellen Materialien wurden ohne zusätzliche Aufbereitung verwendet.

3.1.1 Substrate

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl flexible, biologisch-abbaubare, als auch dehnbare Substrate für die verschiedenen elektronischen Bauteile verwendet. Für das in Abschnitt 5.3 vorgestellte bioabbaubare Display wurde eine bioabbaubare Folie aus Cellulosediacetat (CA, 180µm, *Rachow-Kunststofffolien GmbH*) verwendet. Die Strukturformel sowie eine Aufnahme der CA-Folie ist in Abbildung 3.1a dargestellt. Die CA-Folie wurde vor der Verwendung für 10min in Isopropanol in einem Ultraschallbad gereinigt und anschließend für 5min mit Sauerstoffplasma vorbehandelt. Für die dehnbaren Insel-Brücken-Strukturen aus Abschnitt 6 wurden zum einen flexible Polyethylenterephthalat-Folie (PET, 12µm, *Pütz GmbH + Co. Folien KG*) und zum anderen das dehnbare Silikon Ecoflex (00-20, *KauPo Plankenhorn e.K*) genutzt. In Abbildung 3.1b werden die Strukturformel von PET und eine Aufnahme der PET-Folie präsentiert. Die PET-Folie wurde in einem Ultraschallbad für 10min mit Isopropanol gereinigt

und anschließend für 5min mit Sauerstoff- oder Argon-Plasma behandelt. Um das Ecoflex-Substrat herzustellen wurden die beiden Einzelkomponenten in gleichen Anteilen gemischt, in eine Form gegossen und anschließend in einem Vakuumofen bei 40 mbar entgast. Daraufhin wurden die gemixten Komponenten für eine halbe Stunde bei 90 °C quervernetzt. Aufnahmen der einzelnen Komponenten und des fertigen Ecoflex-Substrats finden sich in Abbildung 3.1c.

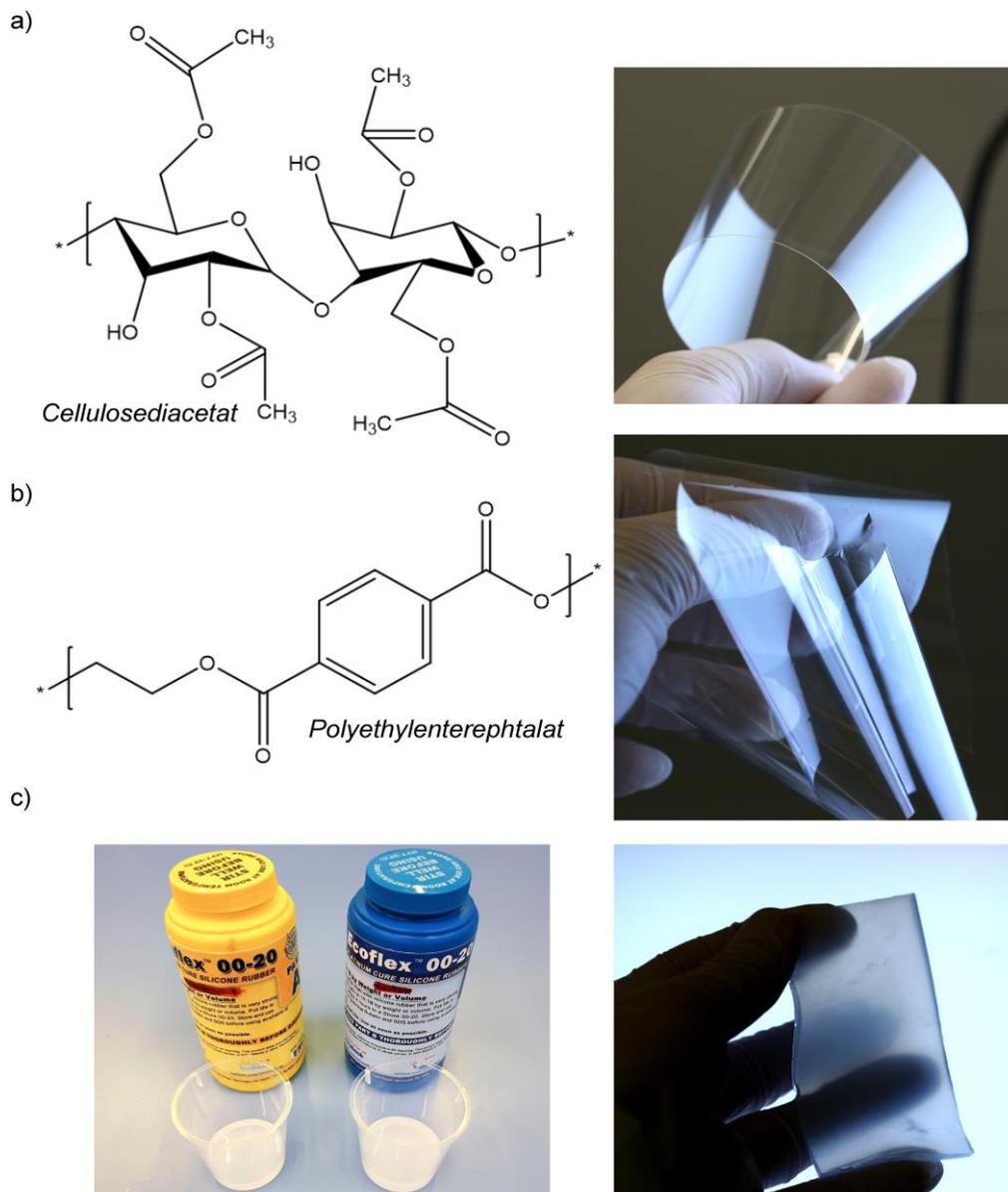


Abbildung 3.1: Strukturformeln und Aufnahmen von a) CA-Folie und b) PET-Folie, sowie c) Aufnahmen der Einzelkomponenten und des fertigen Ecoflex-Substrats.

Für die ECL-Bauteile, den DMD und zur Optimierung der elektrochromen Bauteile wurden Indium-Zinn-Oxid-beschichtete (engl. *indium-tin oxide*, ITO) Glassubstrate verwendet. Dabei handelt es sich zum einen um vollständig beschichtete Substrate und zum anderen um

strukturierte Substrate der Firma *Kintec*. Abbildung 3.2 zeigt das Layout der strukturierten ITO-Elektroden. Die beiden 25 mm langen und 6 mm breiten ITO-Streifen sind in einem Abstand von 2 mm parallel zueinander angeordnet. Die ITO-beschichteten Elektroden wurden vor deren Verwendung für jeweils 10 min mit Aceton und Isopropanol in einem Ultraschallbad gereinigt und anschließend für 5min mit Sauerstoffplasma behandelt.

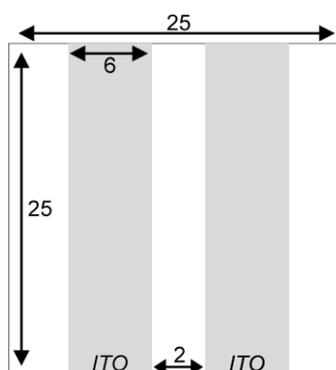


Abbildung 3.2: Anordnung der strukturierten ITO-Elektroden auf einem Glassubstrat. Die Einheiten in dieser Graphik sind Millimeter.

3.1.2 Silane

Zur Verbindung der PET- und Ecoflex-Substrate für die dehnbaren Insel-Brücken-Strukturen aus Abschnitt 6 wurden die beiden Substrate mit Silanen funktionalisiert. Silane bezeichnen Verbindungen aus Silizium und Wasserstoff, sowie deren Derivate mit Kohlenwasserstoffen oder funktionelle Gruppen, und gehören zur Gruppe der selbst-organisierenden Monolagen, welche in der Literatur zur Änderung von Oberflächeneigenschaften verwendet werden.^[166,167] In dieser Arbeit wurden die Silane (3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilan (GLYMO, 99 %, *Acros Organics*) und 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES, 99 %, *Acros Organics*) verwendet. Beide sind bei Raumtemperatur flüssig. Die Strukturformeln der Silane sind in Abbildung 3.3 dargestellt. Diese besitzen eine Ethoxy- bzw. Methoxy-Ankergruppe um das zentrale Siliziumatom und eine Aylkette, welche mit einer Epoxy- bzw. Aminogruppe funktionalisiert worden ist. Die Silane wurden zu 5 Volumenprozent in Ethanol ($\geq 99.9\%$, *Sigma Aldrich*) gelöst und anschließend auf die mit Sauerstoffplasma vorbehandelten Substrate aufgetragen.^[168] Die Ankergruppen können an die über Sauerstoffplasma generierten Hydroxylgruppen auf den Substraten koppeln. Dabei findet eine Hydrolyse der Ethoxy- bzw. Methoxyankergruppen statt, sodass bei der Kopplung der Silane an die Hydroxylgruppen Ethanol bzw. Methanol freigesetzt wird.^[166] Die Silanlösungen wurden nach 5min auf den Substraten mit Isopropanol abgewaschen. Die Silanlösungen wurden

jedes Mal zeitnah vor den einzelnen Experimenten hergestellt, um eine mögliche Degradation durch Sauerstoff zu vermeiden.

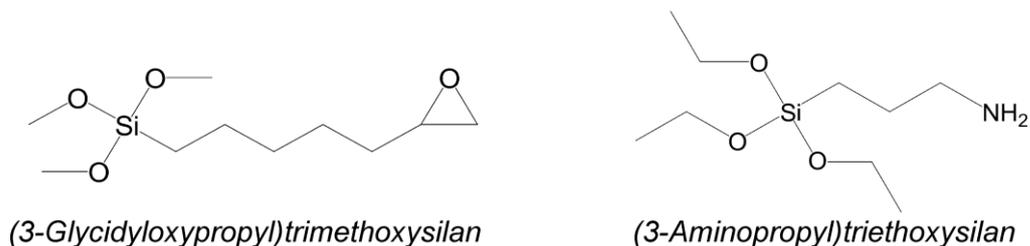


Abbildung 3.3: Strukturformeln der Silane GLYMO und APTES.

Zur Verbindung der einzelnen Substrate wurde eine kovalente Kopplungsreaktion zwischen der Epoxygruppe von GLYMO und der Aminogruppe von APTES genutzt. Die Kopplungsreaktion wurde mithilfe eines Nanoimprinters (CNI v.10 der Firma *NIL Technology ApS*) unter 5bar Druck bei 60 °C durchgeführt. Bei der Kopplung der funktionellen Gruppen wird das Epoxid von GLYMO durch den Angriff des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms von APTES am terminalen Kohlenstoff geöffnet, sodass eine kovalente Bindung ausgebildet wird. Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Verbindung der Epoxygruppe bildet durch Protonierung eine Hydroxygruppe.^[169]

Abbildung 3.4 zeigt die Strukturformel der kovalenten Kopplung zwischen den beiden Silanen.

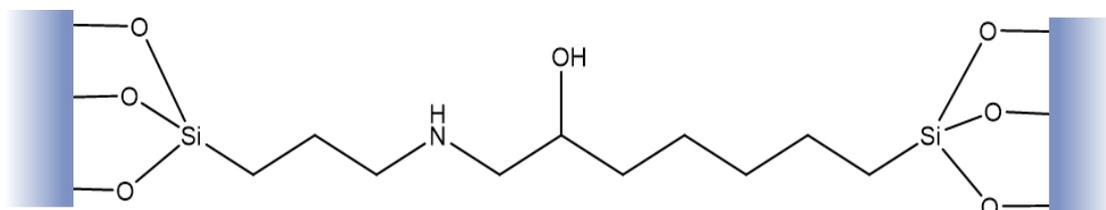


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung und Strukturformel der Kopplung zwischen den beiden Silanen GLYMO und APTES. Angelehnt an ^[169].

3.1.3 Elektrolyte

Die beiden Elektrolyte der EC und ECL Bauteile wurden auf Basis von natürlichen und bioabbaubaren Materialien hergestellt. Bei Ersterem bildete ein Hydrogel aus Gelatine das Grundgerüst des Elektrolyten. Dieses Strukturprotein besteht aus denaturisierten Kollagensträngen, welche in Abbildung 3.5a schematisch dargestellt sind. Die einzelnen Kollagenstränge wiederum setzen sich aus einzelnen Aminosäuren, wie Glycin, Prolin, Alanin und Hydroxyprolin, zusammen (Abbildung 3.5b). Gelatine wird hauptsächlich aus Knochen- oder Bindegewebsresten gewonnen, wobei das in dieser Arbeit verwendete Gelatin (99 %,

Bloomwert: 300, *Sigma Aldrich*) aus Schweinehaut gewonnen worden ist. Weitere Materialien, die für das Gelatine-Hydrogel verwendet wurden, sind Glycerol (99%, *Sigma Aldrich*) und Wasser, deren Strukturformeln in Abbildung 3.5c dargestellt sind. Zur Herstellung des Hydrogels ist Gelatine in einem Verhältnis von $133 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ in Wasser bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ gelöst worden. Nachdem die Gelatine vollständig aufgelöst worden war, wurde Glycerol in einem 6:1 Verhältnis ($798 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) in Bezug auf Gelatine beigemischt. Abbildung 3.5d zeigt Aufnahmen des fertigen Gelatine-Hydrogels.

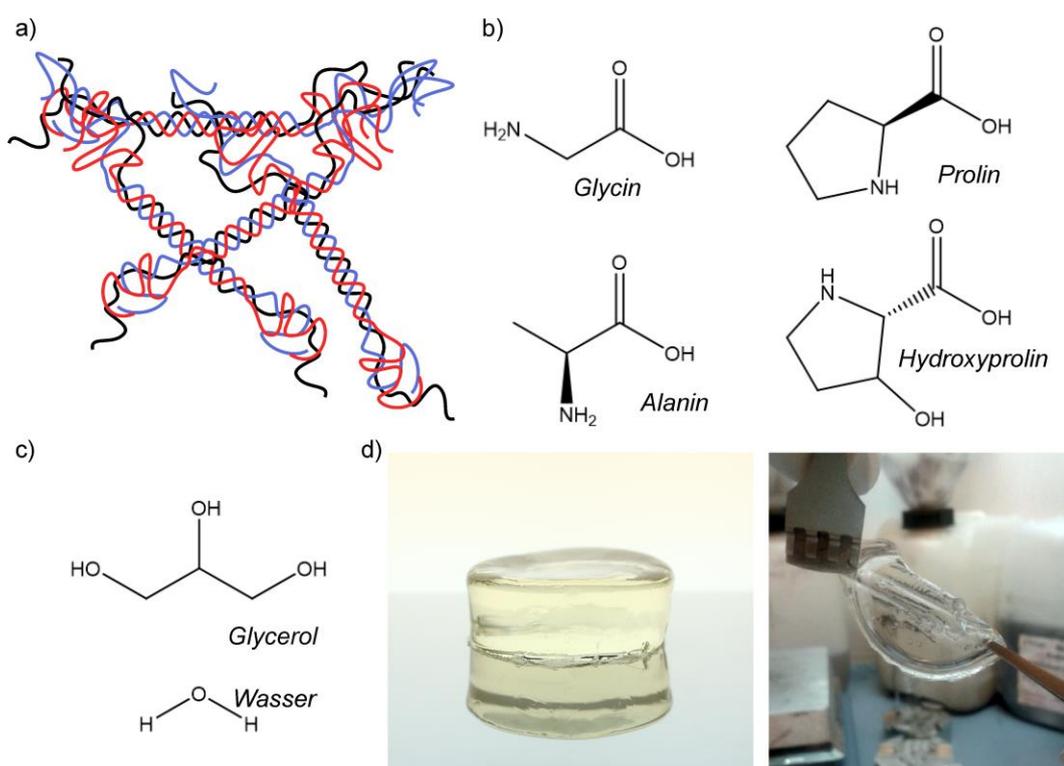
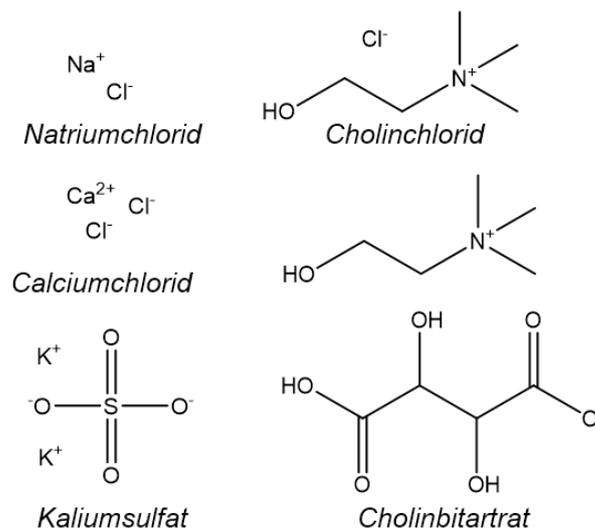


Abbildung 3.5: a) Schematische Darstellung der denaturisierten Kollagenstränge aus denen die Gelatine aufgebaut ist. b) Strukturformeln der Aminosäuren Glycin, Prolin, Alanin und Hydroxyprolin, welche das Grundgerüst der Kollagenstränge bilden. c) Strukturformeln der Lösemittel Glycerol und Wasser. d) Aufnahmen des Gelatine-Hydrogels.

Zur Vervollständigung des Gelatine-Elektrolyts wurden dem Hydrogel aus Gelatine, Wasser und Glycerol verschiedene Salze beigemischt, die auch in der Nahrungsmittelindustrie Verwendung finden. Bei den Salzen handelt es sich um Natriumchlorid (NaCl , 99 %), Calciumchlorid (CaCl_2 , 99 %), Kaliumsulfat (K_2SO_4 , 98 %), Cholinchlorid (99 %) und Cholinbitartrat (99 %), welche von *Sigma Aldrich* erworben wurden. Sämtliche Strukturformeln der Salze werden in Abbildung 3.6 präsentiert. Die Salze sind dem Gelatine-Hydrogel in verschiedenen Mengenanteilen beigemischt worden.

Abbildung 3.6: Strukturformeln der Salze NaCl, CaCl₂, K₂SO₄, Cholinchlorid und Cholinbitartrat.

Das zweite Elektrolyt, welches in dieser Arbeit sowohl für ECL-, als auch für EC-Bauteile verwendet worden ist, bildet ein Polymergel, welchem ionische Flüssigkeiten beigemischt worden sind. Die Basis des Gels bildet das Polymer Polylactid-co-Glycolid (PLGA, 85:15, M_w : 50000-75000, *Sigma Aldrich*), ein Polyester aus den Monomeren Milchsäure und Glycolsäure, das bei 50 °C in einem Verhältnis von 1000 g·L⁻¹ in Dimethylsulfoxid (DMSO, ≥99%, *Sigma Aldrich*) gelöst worden ist. Diesem Gel sind als Salze die ionischen Flüssigkeiten 1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)amid (BMIMTFSI, 99 %, *Sigma Aldrich*) und 1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(oxalato)borat (BMIMBOB) in verschiedenen Konzentrationen zugegeben worden. Letzteres ist innerhalb der Gruppe von Prof. David Mecerreyes am POLYMAT der Universität des Baskenlandes in Spanien nach Literaturangaben synthetisiert worden.^[170]

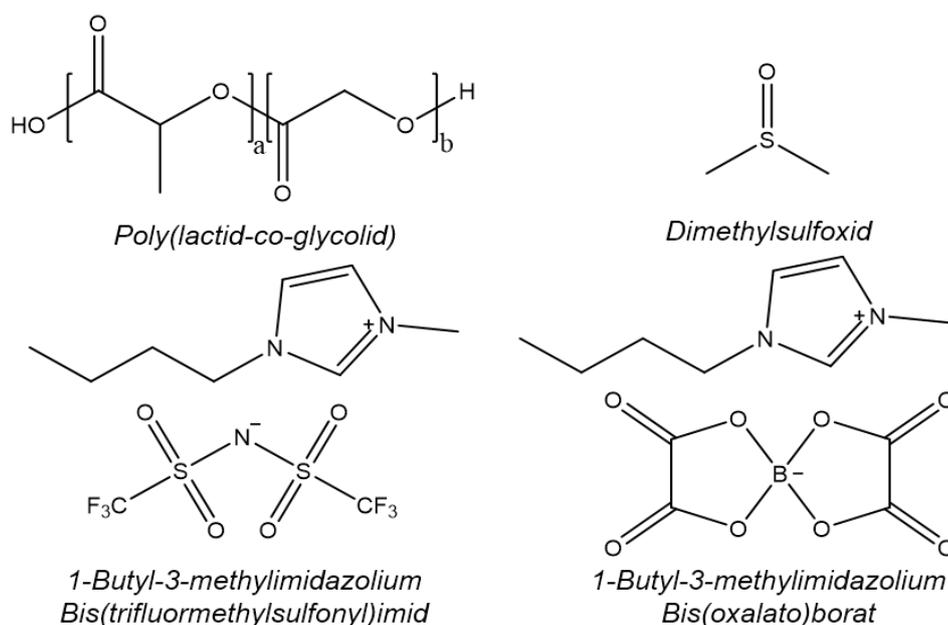


Abbildung 3.7: Strukturformeln von PLGA, DMSO, BMIMTFSI und BMIMBOB.

3.1.4 Organische Halbleiter

Im Zuge der Untersuchung von biologisch abbaubaren und nachhaltigen Materialien in elektrochromen Bauteilen, wurden auch natürlich Chromophore auf ihren elektrochromen Effekt untersucht. Diese besitzen Abschnitte konjugierter Bindungen, sowie teilweise aromatische, fluoreszierende und halbleitende Eigenschaften. Bei den untersuchten Chromophoren handelt es sich um Chinin ($\geq 98\%$, *Sigma Aldrich*), Aesculin ($\geq 97\%$, *Sigma Aldrich*), Purpurin ($\geq 97\%$, *Sigma Aldrich*), β -Carotin ($\geq 93\%$, *Sigma Aldrich*), Riboflavin ($\geq 98\%$, *Sigma Aldrich*) und dessen Derivat Riboflavintetrabutyrat (98%, *Tokyo Chemical Industries*). Die entsprechenden Strukturformeln sind in Abbildung 3.8 dargestellt. Chinin kommt in natürlicher Form in der Rinde des Chinarindenbaums vor und wird unter anderem als Zusatz in Bitter Lemon oder Tonic Water verwendet. Es wurde in Ethylacetat gelöst und per Rotationsbeschichtung mit einer Dicke von 99 ± 36 nm auf ITO-Glas aufgebracht. Aesculin findet sich in der Natur in der Rinde der Rosskastanien und wurde als Lösung in Ethanol mit einer Schichtdicke von 107 ± 19 nm per Rotationsbeschichtung auf ITO-Glas aufgebracht. Das Anthrachinon Purpurin kommt in natürlicher Weise in der Färberkrappwurzel vor und wurde historisch zur Färbung von Stoffen verwendet. In einer Acetonitrillösung wurde es auf das ITO-Glas getropft und getrocknet, sodass sich eine Schichtdicke von 224 ± 16 nm ergab. β -Carotin (Provitamin A) ist in einer Vielzahl von Obst und Gemüsen, wie Karotten, Tomaten oder Kürbissen, enthalten und

wird auch als Lebensmittelfarbstoff E 160a verwendet. Aus einer Wasserlösung rotationsbeschichtet betrug die Schichtdicke auf ITO-Glas 146 ± 55 nm.

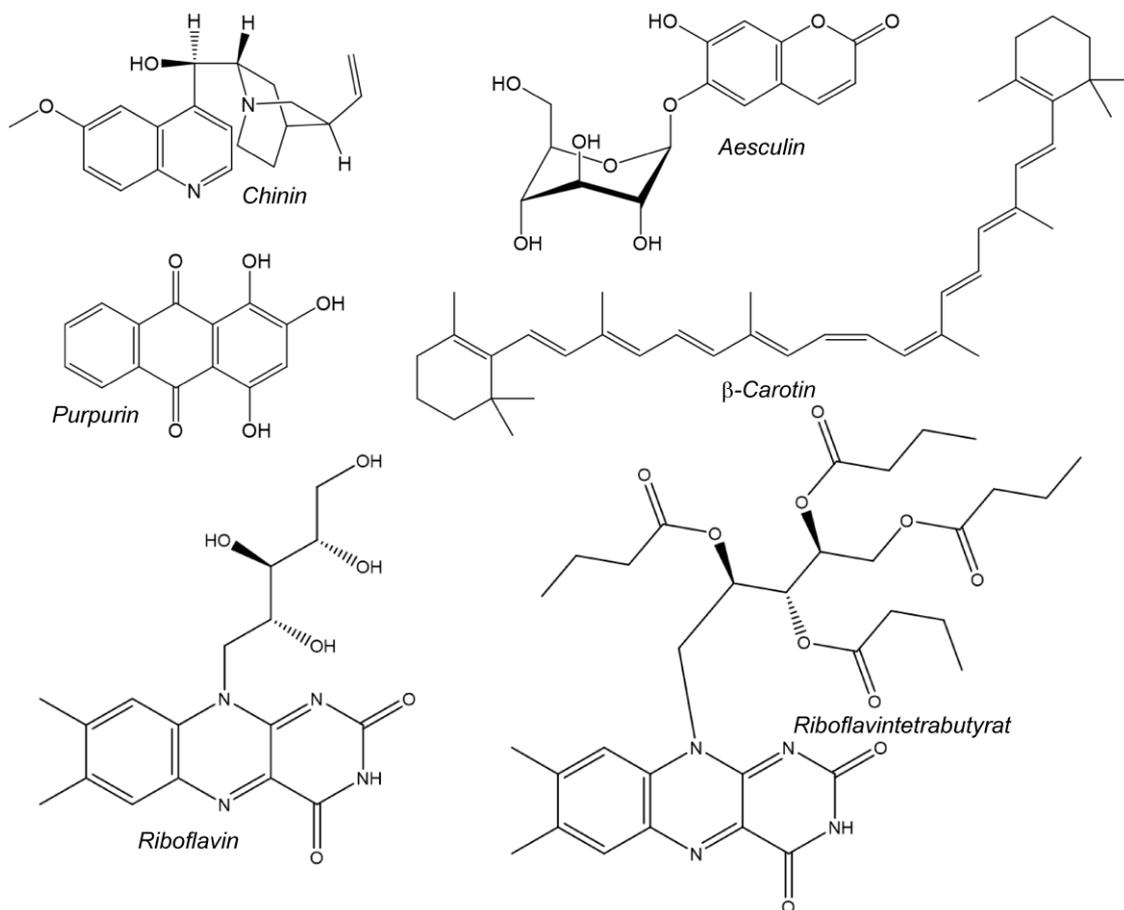


Abbildung 3.8: Strukturformeln der natürlichen Chromophore Chinin, Aesculin, Purpurin, β -Carotin, Riboflavin und Riboflavintetrabutyrat.

Riboflavin, auch Vitamin B₂, kommt in natürlicher Weise in verschiedenen Lebensmitteln vor. Es wurde in Wasser gelöst, als Lösung auf das Substrat getropft und anschließend getrocknet, wodurch sich eine Schichtdicke von 66 ± 21 nm ergab. Das Derivat Riboflavintetrabutyrat besitzt im Vergleich zu Riboflavin eine modifizierte Seitenkette, die der Verbesserung der Löslichkeit dient.^[31] Es konnte in Aceton gelöst werden und per Rotationsbeschichtung auf ein ITO-Glas mit einer Schichtdicke von 151 ± 47 nm aufgetragen werden. Die Konzentrationen sämtlicher Chromophore in deren jeweiligen Lösemitteln, sowie die verwendeten Beschichtungsparameter und erhaltenen Schichtdicken sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Tabelle 3.1: Parameter der Rotationsbeschichtung der Chromophor-Lösungen

	Lösemittel	Konzentration in [g·L ⁻¹]	Geschwindigkeit in [U·min ⁻¹]	Dauer in [s]	Schichtdicke in [nm]
Chinin	Ethylacetat	10	500	60	99±36
Aesculin	Ethanol	10	750	60	107±19
Purpurin	Acetonitril	5	-	-	224±16
β-Carotin	Wasser	10	1000	60	146±65
Riboflavin	Wasser	10	-	-	66±21
Riboflavin-tetrabutyrat	Aceton	10	1250	30	151±47

Ein weiterer organischer Halbleiter, der in dieser Arbeit als elektrochrome Schicht verwendet wurde, ist das Polymer Poly3,4-ethylenedioxythiophen:Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS). Die Strukturformel von PEDOT:PSS ist in Abbildung 3.9 dargestellt. Es handelt sich bei PEDOT um eine durchgehend konjugierte Kette von substituierten Thiophenen, die durch das Polystyrolsulfonat dotiert wird. Dadurch erhöht sich die elektrische Leitfähigkeit und die Löslichkeit von PEDOT in polaren Lösemitteln.^[171,172] PEDOT:PSS wird in der Literatur sowohl als organische Alternative für transparente Elektroden,^[173] als auch als elektrochrome Aktivschicht verwendet.^[174–176] Außerdem ist es biokompatibel und dadurch in direktem Kontakt mit Biomaterial ungefährlich.^[177–179] In dieser Arbeit wurde eine wässrige PEDOT:PSS Dispersion (FHC Solar, Heraeus) verwendet. Die in Abschnitt 4.6.2 erörterte optimale Schichtdicke von 150 ± 18 nm für die elektrochrome PEDOT:PSS-Schicht wurde per Rotationsbeschichtung bei $1700 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ erreicht.

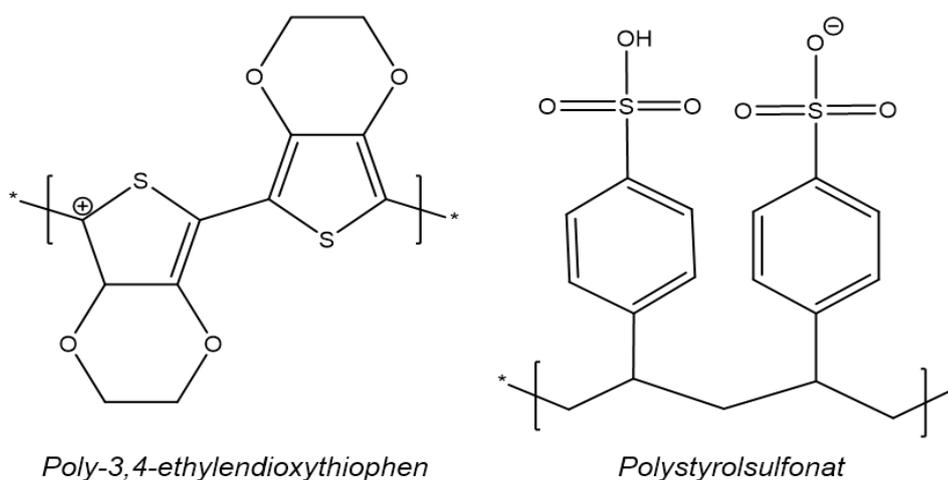


Abbildung 3.9: Strukturformel des Polymergemisches PEDOT:PSS.

Für die elektrochemilumineszenten Bauteile wurden die Übergangsmetallkomplexe Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)hexafluorophosphat ($\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3\text{PF}_6$, 97 %, *Sigma Aldrich*) und Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)chlorid ($\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$, 99,95 %, *Sigma Aldrich*) als Emitter verwendet. Die Strukturformeln der Emitter sind in Abbildung 3.10 dargestellt. Diese bestehen aus einem positiv geladenen Rutheniumkomplex und einem Hexafluorophosphat- bzw. Chlorid-Anion. Die beiden Übergangsmetallkomplexe wurden in dieser Arbeit in verschiedenen Konzentrationen dem PLGA-Elektrolyt beigemischt.

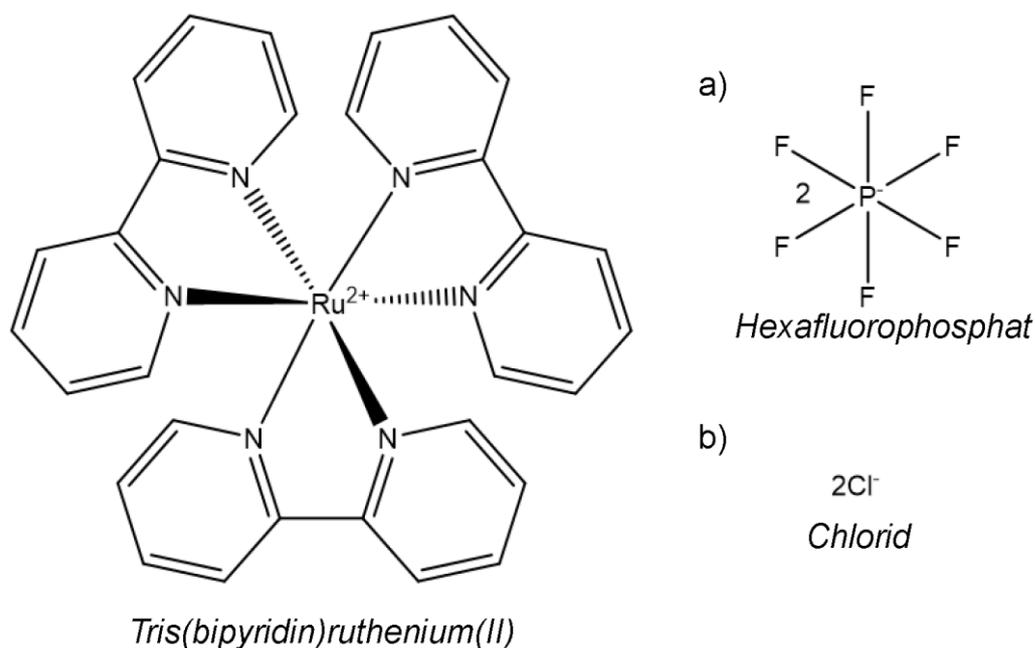


Abbildung 3.10: Strukturformeln von a) $\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3\text{PF}_6$ und b) $\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$.

3.1.5 Nanopartikel-Tinten

Zur Herstellung von gedruckten Elektroden für das bioabbaubare Display und die elektrischen Bauteile auf den dehnbaren Insel-Brücken-Strukturen wurden Metalltinten auf Nanopartikelbasis verwendet. Dabei handelt es sich um eine Silber-Nanopartikel-Tinte (Silver dispersion, 30-35 wt%, *Sigma Aldrich*) auf Basis von Triethylenglycolmonomethylether und eine Gold-Nanopartikel-Tinte (DryCure Au-J, 1010B, *C-Ink*) auf Wasserbasis. Beide Nanopartikel-Tinten wurden vor deren Verwendung mit einem $0,45\mu\text{m}$ PTFE-Filter der Firma *Whatman* gefiltert. Die Silbertinte ist bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ und die Goldtinte bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ für 30 min auf einer Heizplatte gesintert worden.

3.2 Herstellungsmethoden

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten Herstellungsmethoden beschrieben, die zusätzliche spezifische Geräte erfordern. Dabei handelt es sich um einen Rotationsbeschichter, zwei verschiedene Tintenstrahldrucker, einen Nano-Imprinter und einen Lasercutter. Bis auf letzteren befinden sich alle genannten Geräte innerhalb des Reinraums in dem der Großteil dieser Arbeit durchgeführt worden ist.

3.2.1 Rotationsbeschichtung

Die Rotationsbeschichtung diente in dieser Arbeit als Standardprozess zur Herstellung von homogenen und reproduzierbaren dünnen Schichten. Die Substrate werden dabei in einer drehbaren Halterung fixiert und die zu beschichtende Lösung auf das Substrat abgeschieden bis dieses komplett mit Lösung bedeckt ist. Die drehbare Halterung mit dem Substrat wird anschließend in Rotation versetzt, wobei die Rotationsgeschwindigkeiten zwischen 500 und 5000 Umdrehungen pro Minute eingestellt werden kann. Die dabei auftretenden Scherkräfte verteilen die Lösung gleichmäßig über das Substrat. Die Rotationsgeschwindigkeit und die Konzentration, sowie die Viskosität der Lösung bestimmen hauptsächlich die resultierende Schichtdicke der Lagen. Die Dauer der Rotation wird dabei so gewählt, dass die Schicht nach Beenden der Rotation vollständig getrocknet ist. Über Rotationsbeschichtung lassen sich homogene Schichten mit Schichtdicken über 10 nm im Labormaßstab herstellen. Eine Skalierung auf Industriemaßstäbe ist mittels Rotationsbeschichtung nicht möglich.

3.2.2 Tintenstrahldruck

Zur Herstellung der Displays in Abschnitt 5 und der elektrischen Bauteile auf dehnbaren Insel-Brücken-Strukturen in Abschnitt 6 wurde ein Tintenstrahldruckprozess verwendet. Diese wurden auf den nicht-kontinuierlichen (*drop-on demand*) Tintenstrahldrucksystemen Dimatix DMP 2850 (*Fujifilm*) und PixDro LP50 (*MeyerBurger*) durchgeführt. Dabei können Parameter, wie unter anderem die Auflösung, Druckgeschwindigkeit, Druckrichtung oder Substrat- und Tintentemperatur frei eingestellt werden. Der PixDro LP50 bietet hierbei mehr Einstellungsmöglichkeiten als der Dimatix DMP 2850. Auf beiden Drucksystemen sind in dieser Arbeit Dimatix DMC 16110 Druckköpfe von *Fujifilm* verwendet worden. Diese beinhalten 16 mit einem Abstand von 254 µm in einer Reihe angeordnete, einzeln anwählbare Düsen mit einem Durchmesser von 21 µm. Das nominelle abgesonderte Tropfenvolumen dieser Druckköpfe

beträgt 10 pL. Bei den verwendeten Druckköpfen werden die einzelnen Tropfen über einen Spannungsimpuls (engl. *waveform*) an piezoelektrischen Aktuatoren im Tintenreservoir erzeugt. Die Tropfenbildung hängt dabei von den hydrodynamischen Eigenschaften, wie Viskosität und Dichte, der verwendeten Tinte, sowie der Form des Spannungsimpulses ab.

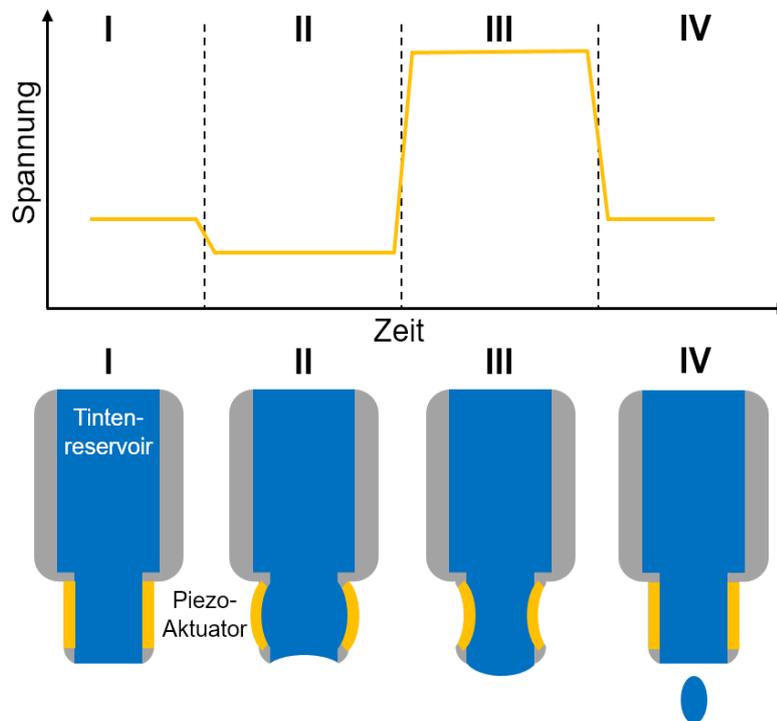


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der Tropfenbildung in Druckköpfen mit piezoelektrischen Aktuatoren mit beispielhaftem Spannungsimpuls.

Der Spannungsimpuls kann je nach Herstellersoftware in Bezug auf dessen Spannungshöhe, Form, Zeitkonstanten und Impulsanzahl verändert werden. Dieser überträgt sich mittels des piezoelektrischen Aktuators in Form eines mechanischen Impulses auf die Tinte. Jede dieser Änderungen hat Einfluss auf die Tropfenbildung. Im einfachsten Fall handelt es sich um einen einzelnen kurzen Impuls. Bei einem ausreichend großen mechanischen Druck wird die Oberflächenspannung der Tinte an der Düse überwunden und ein Tropfen löst sich vom Tintenreservoir. Der Druckimpuls kann durch die hydroelastischen Eigenschaften der Tinte abgeschwächt werden, weshalb in der Regel komplexe Spannungsimpulse verwendet werden müssen.^[180] Ein allgemeines Beispiel ist schematisch in Abbildung 3.11 dargestellt. Im Ausgangszustand (I) befindet sich die Tinte in Ruhe. Zunächst wird die Spannung verringert, wodurch sich im Tintenreservoir ein Unterdruck ausbildet (II). Das dadurch freiwerdende Volumen wird wiederum aus dem Tintenreservoir aufgefüllt. Wird die Spannung anschließend erhöht (III), wird die Tinte aus der Düse gedrückt. Abschließend wird die Spannung wieder

verringert, sodass sich die Tinte von der Düse löst und als Tropfen abgeschieden wird (IV). Die typische Länge eines Spannungsimpulses liegt bei 10-20 μs und kann mit einer Frequenz von bis zu 10 kHz an den Druckkopf angelegt werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Spannungsimpulse für die einzelnen Tinten sind in Abschnitt 9.1 zusammengefasst.

3.2.3 Nano-Imprinter

Die PET-Folie und das Ecoflex-Substrat wurden für die Insel-Brücken-Strukturen aus Abschnitt 6 in einem Nano-Imprinter CNI v.10 der Firma *NIL Technology ApS* miteinander verbunden. Nano-Imprinter werden für gewöhnlich dazu verwendet, um vorliegende Strukturen mithilfe eines Stempels in unstrukturierte Schichten einzupressen. Dabei bestimmen die mechanischen Eigenschaften der vorliegenden Schicht und des Stempels die potentiell erzielbare Auflösung der Strukturen. In dem in dieser Arbeit verwendeten Nano-Imprinter finden Substrate mit einem Durchmesser von bis zu 15 cm Platz. Über ein Thermoelement lassen sich Temperaturen von bis zu 240 °C an das Substrat anlegen. Ein Druck von 5 bar kann über eine Polyurethanmembran auf die Stempel bzw. die Substrate ausgeübt werden.

3.2.4 Lasercutter

Die PET-Folien wurden für die Insel-Brücken-Strukturen aus Abschnitt 6 mithilfe des Lasercutters Laserman Speedy 300 der Firma *Trotec* strukturiert. Dieser bietet die Möglichkeit Holz, Papier oder Polymer-Substrate nach digitalen Vorlagen über einen Kohlenstoffdioxid-Laser mit einer Leistung von 12-200 Watt zuzuschneiden oder zu gravieren. Dabei können Parameter wie die Laserleistung, Lasergeschwindigkeit und Abstand des Lasers zum Substrat frei eingestellt werden. Die Arbeitsfläche bietet Platz für Substrate von bis zu 726 mal 432 Millimetern. Zur Strukturierung der 12 μm dicken PET-Folie wurde diese auf einem Plexiglasträger fixiert und eine Geschwindigkeit von 15 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ bei voller Laserleistung verwendet.

3.2.5 Plasmabehandlung

Sämtliche Substrate sind vor dem Aufbringen der einzelnen Schichten mit Sauerstoff- bzw. Argon-Plasma vorbehandelt worden. Dieser Behandlungsschritt dient der Reinigung, sowie der Einstellung der Oberflächenenergie der Substrate. Des Weiteren können über eine Behandlung mit Sauerstoffplasma Hydroxyl-Gruppen auf den Substraten generiert werden, die benutzt

wurden, um die Silane kovalent an das Substrat zu koppeln. Die Plasmabehandlungen wurde in einem Tetra 30 der Firma *Diener* bei 0,3 mbar durchgeführt.

3.3 Charakterisierung

In diesem Abschnitt werden die in dieser Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden vorgestellt. Das Benetzungsverhalten der verwendeten Tinten wurde anhand einer Tropfenkonturanalyse charakterisiert. Die Homogenität und Dicke der einzelnen Schichten wurden mithilfe von optischer Mikroskopie und taktiler Profilometrie untersucht. Die optischen Eigenschaften der Schichten und Bauteile wurden mittels UV/vis-Spektroskopie und in einem eigens entwickelten Ulbrichtkugel-Aufbau analysiert. Impedanzspektroskopie und eine 4-Punkt-Widerstandsmessung ermöglichten die elektrische Charakterisierung der elektrochemischen Bauteile und der gedruckten Elektroden. Die Zugprüfung diente der Analyse der mechanischen Eigenschaften von flexiblen und dehnbaren Substrate. Das UV/vis-Spektrometer, der Ulbrichtkugel-Aufbau, das Impedanzspektroskop, sowie der Zugprüfungsaufbau befinden sich außerhalb des Reinraums.

3.3.1 Tropfenkonturanalyse

Bei der Tropfenkonturanalyse oder auch Kontaktwinkelmessung kann die Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeiten und der umgebenen Atmosphäre oder einem Substrat bestimmt werden. Dabei wird zwischen einer Messung am hängenden Tropfen und am liegenden Tropfen unterschieden. In dieser Arbeit wurde ausschließlich die statische Kontaktwinkelmessung an liegenden Tropfen verwendet, um die Benetzungseigenschaften der Tinten in Abschnitt 5.3 zu untersuchen und aufgetragenen Silan-Lagen in Abschnitt 6.2 zu kontrollieren. Dabei wird der zu untersuchende Tropfen mit einem Volumen von bis zu 0,75 μL mittels einer Kanüle auf das Substrat abgeschieden. Der auf dem Substrat liegende Tropfen wird zwischen einer Lichtquelle und einer hochauflösenden Kamera positioniert. Mit der Kamera kann die Tropfenkontur aufgenommen werden. Dabei wird die Kamera um 2° vertikal zum Substrat geschwenkt, um die Kontaktpunkte besser aufnehmen zu können. Die Hersteller-eigene Software diente zur Auswertung der Kameraaufnahmen und zur Bestimmung der Kontaktwinkel der Tinten zum Substrat. Zur Bestimmung der Kontaktwinkel wurde in dieser Arbeit der Tropfenkonturanalyse-Aufbau *DSA 100* der Firma *Krüss* verwendet.

3.3.2 Optische Mikroskopie

Das optische Mikroskop Eclipse 80i der Firma Nikon diente zur Untersuchung und Kontrolle der Homogenität und Struktur der in dieser Arbeit hergestellten Schichten. Als Lichtquelle wurde eine Halogen-Lampe verwendet. Mithilfe verschiedener Filter im Strahlengang können zudem Dunkelfeld- oder Differentialinterferenzkontrast-Messungen durchgeführt werden. Das Mikroskop bietet die Möglichkeit Polarisationsfilter zu verwenden, die in dieser Arbeit jedoch nicht zur Anwendung gekommen sind. Mithilfe einer 5-Megapixel Kamera im Strahlengang können die Mikroskop-Bilder digitalisiert und anschließend mit der Hersteller-Software „Nikon Basic Research“ auf Strukturgrößen etc. analysiert werden.

3.3.3 Taktile Profilometrie

Die Schichtdicke und Rauheit der einzelnen Schichten wurde mittels taktiler Profilometrie untersucht. Diese bietet die benötigte Auflösung, um typische Schichtdicken innerhalb der organischen Elektronik im Größenbereich einiger Nanometer zu messen. Dabei tastet eine Diamantnadelspitze die Oberfläche der zu untersuchenden Struktur in Kontakt bei einem eingestellten Druck ab. Die Dicke der einzelnen Schichten wurde bestimmt, indem über die Kante der Schicht auf das Substrat gemessen worden ist. Mittels des Höhenunterschieds kann dann die Schichtdicke bestimmt werden. In dieser Arbeit wurde das Profilometer Dektak 150 der Firma *Bruker Veeco* verwendet. Die Diamantnadel besitzt einen Spitzendurchmesser von 12,5 µm und kann mit einer Kraft von 1 bis 15mg auf die zu untersuchende Schicht Drücken. Die Auflösung des Profilometers beträgt >10nm in z-Richtung.

3.3.4 UV/vis-Spektroskopie

Zur Analyse der Transmission und Absorbanz der einzelnen Schichten und Bauteile wurde UV-vis-Spektroskopie verwendet. Dabei wird eine Lichtquelle über eine optische Faser punktförmig auf die Probe gerichtet und das transmittierte Licht wiederum über eine optische Faser in ein Spektrometer eingekoppelt. Über Referenzmessungen lassen sich das Hintergrundrauschen des Spektrometers herausrechnen, sowie die Transmission bzw. Absorbanz bestimmen. Die Transmission T bzw. Absorbanz ergibt sich dabei wie folgt:

$$T = 100 * \frac{I_P - I_D}{I_L - I_D} \quad (3.1)$$

$$A = -\log\left(\frac{I_P - I_D}{I_L - I_D}\right) \quad (3.2)$$

Dabei ist I_P die Intensität des Lichts nach durclaufen der Probe, I_L die Intensität des Lichts ohne Probe und I_D die vom Spektrometer gemessene Intensität ohne Licht. Bei der verwendeten Lichtquelle handelt es sich um ein Avalight DH-S-BAL (Avantes) mit einer Halogen- und einer Deuterium-Lampe, welche einen Wellenlängenbereich von 300 nm bis 1100 nm abdecken. Das Spektrometer ist ein AvaSpec ULS3468 der Firma Avantes. Die Messdaten wurden mithilfe der bereitgestellten Herstellersoftware aufgenommen.

3.3.5 Ulbrichtkugel-Aufbau

Die Lichtemission der ECL-Bauteile wurde mithilfe eines Ulbrichtkugel-Aufbaus untersucht. Ulbricht-Kugeln werden für gewöhnlich zur Messung des Gesamtlichtstroms unabhängig der Strahlungsrichtung (integrale Messung) oder als homogene Lichtquelle zur Kalibrierung von Fotosystemen verwendet. Die Innenflächen einer Ulbricht-Kugel ermöglichen in der Theorie eine ideal diffus gestreute Strahlung der Lichtquelle. Diese kann über einen Photodetektor, welcher von der direkten Strahlung durch eine Blende abgeschirmt ist, gemessen werden. Über die gemessene Beleuchtungsstärke, die Kugelinnenfläche und den Reflektionsgrad der Innenbeschichtung kann dann der gesamte Lichtstrom berechnet werden. Die vollständige Erläuterung der Berechnung findet sich in Abschnitt 2.3.4. Ein Querschnitt einer schematischen Darstellung des Ulbrichtkugel-Aufbaus ist in Abbildung 3.12 dargestellt.

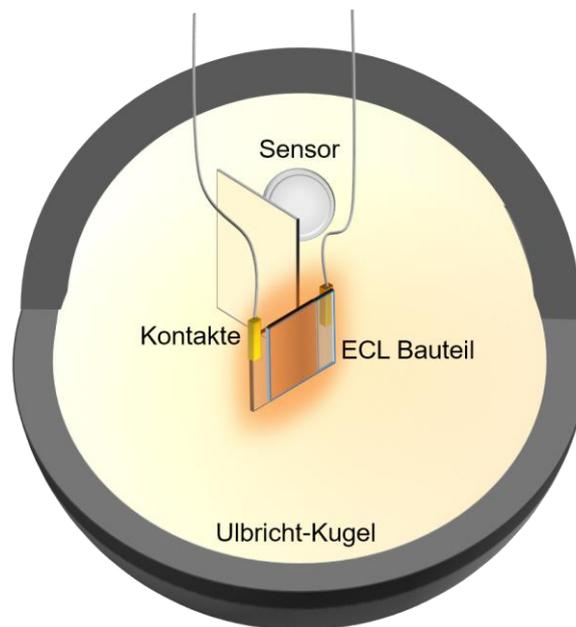


Abbildung 3.12: Querschnitt einer schematischen Darstellung des Ulbricht-Kugel Aufbaus.

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Ulbricht-Kugel handelt es sich um eine 819C-SL-3.3 der Firma *Newport* mit einer „Spektralon“ Beschichtung. Der Reflektionsgrad dieser Beschichtung beträgt 0,98. An die Ulbricht-Kugel wurde eine 818-UV/DB Photodiode mit einem OD3 Attenuator (*Newport*) angebracht, welche wiederum an einem 2936-R Benchtop Leistungsmessgerät (*Newport*) angeschlossen waren. Die Photodiode besitzt eine spektrale Reichweite von 200 nm bis 1100 nm und kann mit dem aufgeschraubten Attenuator Leistungsdichten von bis zu $30 \text{ W}\cdot\text{cm}^2$ bei einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ in einem Wellenlängenbereich von 350-949 nm messen. Das Leistungsmessgerät kann über die angegebene Emissionswellenlänge die Leistung der Strahlung mit einer Genauigkeit von bis zu 1 % und einer Messrate von bis zu 20 kHz berechnen.

3.3.6 Impedanz-Spektroskopie

In dieser Arbeit wurde die Methode der Impedanz-Spektroskopie dazu genutzt, um die ionische Leitfähigkeit der entwickelten Elektrolyte aus Abschnitt 4 zu untersuchen. Impedanz-Spektroskopie ist ein vielseitig einsetzbares Analyseverfahren für Grenzschichten, komplexen Schaltungen, elektrische Bauteile, etc. Im Folgenden werden einzig die für diese Arbeit

notwendigen Grundlagen zur Untersuchung von Elektrolyten beschrieben. Für einen tieferen Einblick in die Thematik wird auf die zur Verfügung stehende Literatur verwiesen.^[181]

Bei der Impedanz-Spektroskopie wird die Impedanz, auch Wechselstromwiderstand, der Probe über einen gewählten Frequenzbereich untersucht. Dazu wird eine Wechselspannung an das zu untersuchende Element angelegt und der Wechselstrom gemessen, welcher aufgrund der elektrischen Eigenschaften des Elements eine veränderte Amplitude und eine Phasenverschiebung aufweisen kann. Die Impedanz Z ergibt sich demnach aus dem Verhältnis der Amplituden der Wechselspannung U und des Wechselstroms I , sowie deren Phasenverschiebung φ . Diese kann über folgende Gleichungen beschrieben werden:

$$U = U_0 e^{i(\omega t)} \quad (3.3)$$

$$I = I_0 e^{i(\omega t - \varphi)} \quad (3.4)$$

$$Z = \frac{U_0}{I_0} \frac{e^{i(\omega t)}}{e^{i(\omega t - \varphi)}} = Z_0 e^{i\varphi} \quad (3.5)$$

Dabei ist U_0 die Amplitude der Wechselspannung, I_0 die Amplitude des Wechselstroms, Z_0 die Amplitude der Impedanz, ω die Kreisfrequenz und t die Zeit. Die Impedanz einzelner ausgewählter Grundelemente elektrischer Schaltungen, wie der Widerstand R , die Induktivität L und die Kapazität C , sind in Gleichung 3.6 beschrieben.

$$\begin{aligned} Z_R &= R \\ Z_L &= i\omega L \\ Z_C &= \frac{1}{i\omega C}; \end{aligned} \quad (3.6)$$

Die gemessene Impedanz kann auf verschiedene Weisen dargestellt werden. In einem Nyquistplot wird der negative Imaginärteil der Impedanz gegenüber dem Realteil aufgetragen, wobei jede gemessene Frequenz einen Messpunkt darstellt. Eine weitere geläufige Darstellung ist der Bodeplot, bei dem die Amplitude oder Phase der Impedanz gegenüber der Frequenz dargestellt werden. Ein typischer Nyquist- und Bodeplot für ein RC-Glied ist als Anschauungsbeispiel in Abbildung 3.13 dargestellt.

Die gemessenen Impedanzwerte können beispielsweise über ein Ersatzschaltbild ausgewertet werden. Da bei der Untersuchung von Elektrolyten auch veränderbare Doppelschichtkapazitäten oder Massetransport auftreten, wurden mithilfe eines konstanten Phasenelements

und eines Warburg-Elements modellierende Elemente für das Ersatzschaltbild eingeführt, für die es allerdings keine reelle Entsprechung gibt. Das konstante Phasenelement wurde im Laufe dieser Arbeit zur Auswertung der gemessenen Werte verwendet.

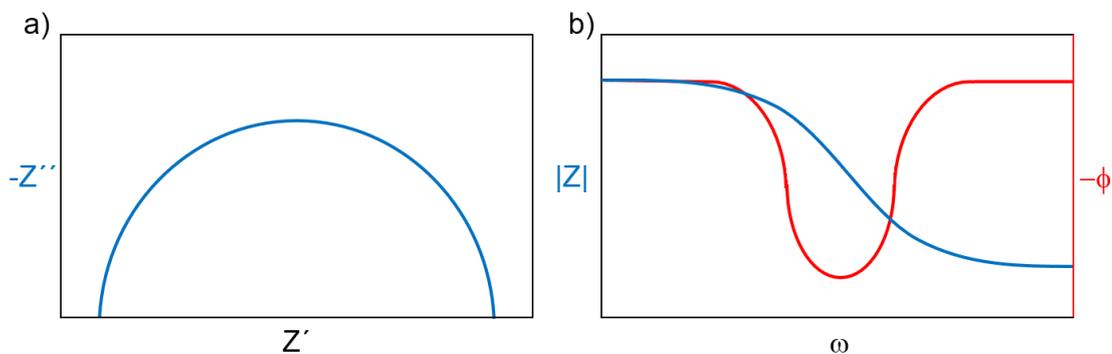


Abbildung 3.13: Theoretischer a) Nyquistplot und b) Bodeplot eines RC-Glieds.

Die Impedanz-Spektroskopie ist in dieser Arbeit mit einem AutoLab PGSTAT128N Potentiostat der Firma *Metrohm* durchgeführt worden. Dieser besitzt eine Genauigkeit von 0,2 % beim Anlegen einer Spannung und einer Genauigkeit von 3 μV bzw. 0,0003 % des Strombereichs beim Messen der Spannung bzw. des Stroms. Die Messungen sind mit einer Sinusspannung (50mV) über einen Frequenzbereich von 0,5 Hz bis 300 kHz durchgeführt worden.

3.3.7 4-Punkt-Widerstandsmessung

Die 4-Punkt-Widerstandsmessung wurde verwendet um den Flächenwiderstand der hergestellten Elektroden zu untersuchen. Dabei werden vier in einer Linie angeordnete Messspitzen mit dem Substrat in Kontakt gebracht. Über die äußeren Spitzen fließt ein definierter Strom, wodurch zwischen den innen liegenden Spitzen eine Spannung gemessen werden kann. Diese Messmethode ermöglicht so eine von dem Kontaktwiderstand zwischen Schicht und Messspitze, sowie anderen Störeinflüssen unabhängige Widerstandsmessung. Unter der Annahme, dass die Schichtdicke bedeutend kleiner und die Fläche der zu untersuchenden Schicht bedeutend größer als der Abstand zwischen den einzelnen Messspitzen ist, lässt sich die Formel zur Berechnung des Flächenwiderstands R_{\square} wie folgt vereinfachen:

$$R_{\square} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I} = 4,532 \frac{U}{I} \quad (3.7)$$

Hierbei ist U die gemessene Spannung und I der angelegte Strom. Diese Kenngrößen wurden mit einer Source-Measure-Unit der Firma Keithley gemessen.

3.3.8 Zugprüfung

Eine Zugprüfung ermöglicht unter anderem die Bestimmung der Zugfestigkeit, der Bruchdehnung oder des Elastizitätsmoduls. In der Regel handelt es sich hierbei um eine destruktive Messmethode. In dieser Arbeit wurde die Zugprüfung dazu verwendet, um die Scherfestigkeit der Bindung zwischen den PET- und Ecoflex-Substraten zu untersuchen. Diese Charakterisierung wird im Abschnitt 6.3 im Ergebnisteil näher erläutert. Die Zugprüfungen wurden mit einem FMT-310BU der Firma *Alluris* durchgeführt, wobei die angelegte Kraft über einen FMT-310FUC5 (*Alluris*) Kraftmesser aufgenommen worden ist. Der Kraftmesser besitzt eine Auflösung von 0,01N und kann Kräfte bis zu maximal 50N messen. Die Geschwindigkeit, bei der die Zugversuche durchgeführt worden sind, beträgt $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

4 Umweltfreundliche elektrochemische optoelektronische Bauteile

In diesem Kapitel wird die elektrische und optische Charakterisierung von umweltfreundlichen elektrochromen und elektrochemilumineszenten Bauteilen vorgestellt. Dafür wurden Elektrolyte auf Basis von unfluorinierten und bioabbaubaren Materialien hergestellt und charakterisiert. Der Augenmerk bei den Bauteilen liegt auf dem Einfluss der Elektrolyten auf die Bauteilperformance und deren Optimierung. Die aktiven Materialien und Elektroden sollten dabei ebenfalls möglichst umweltfreundlich oder bioabbaubar sein. Abschnitt 4.1 führt in die Thematik ein und gibt die Zielsetzung dieses Kapitels vor, worauf die Charakterisierung von PLGA-Elektrolyten in Abschnitt 4.2 und von Gelatine-Elektrolyten in Abschnitt 4.3 folgt. Die Charakterisierung von elektrochemilumineszenten Bauteilen wird in Abschnitt 4.4 vorgestellt. Abschnitt 4.5 behandelt die Untersuchung von bioabbaubaren und natürlichen Materialien auf deren elektrochrome Eigenschaften. Darauf folgt Abschnitt 4.6 über die Optimierung umweltfreundlicher, elektrochromer Bauteile und mit Abschnitt 4.7 eine Zusammenfassung aller Ergebnisse. Die Ergebnisse aus den Abschnitten 4.3 und 4.6.2 wurden in ähnlicher Form 2020 in „Journal of Materials Chemistry C“ veröffentlicht.^[182] Die Ergebnisse aus den Abschnitten 4.2, 4.4 und 4.6.1 wurden in ähnlicher Form 2022 in „ACS Applied Materials and Interfaces“ veröffentlicht.^[183]

4.1 Einleitung

Menschengemachte Verschmutzung und die große Menge an Müll wirken sich schon heute negativ auf das weltweite Klima und die Umwelt aus. Dabei birgt vor allem der Anteil an Elektroschrott Gefahren durch schädliche, nicht-abbaubare Komponenten, die aufgrund der Verarbeitungsprozesse kaum oder überhaupt nicht getrennt oder recycelt werden können.^[19] Laut Global E-Waste Monitor 2020 betrug die Menge an Elektroschrott 2020 weltweit ca. 53,6 Mio. Tonnen, wobei auf Europa 16,2 kg pro Kopf entfallen. Der wachsende Markt an elektronischen Kleingeräten, sowie die Technologien aufstrebender Märkte, wie *Wearables* und *IoT*, riskieren den Betrag des Elektroschrotts und dessen Einfluss auf die Umwelt aufgrund der Kurzlebigkeit (beispielsweise bei Verpackungen oder medizinischen Anwendungen) und des hohen Verbrauchs der Bauteile noch weiter zu steigern.^[184–186] Da diese neuen Anwendungen

ebenfalls Displays benötigen, um Informationen mit dem Anwender zu teilen, tragen diese genauso zur Menge des Elektroschrotts bei.

Diese neuen Märkte und deren Anwendungen profitieren von den Eigenschaften organischer Elektronik, wie geringem Gewicht, Flexibilität und abgestimmten Materialeigenschaften. Des Weiteren bietet die organische Elektronik auch die Möglichkeit den schädlichen Einfluss von Elektroschrott auf Klima und Umwelt mittels maßgeschneiderter Materialien zu reduzieren. Im Idealfall handelt es sich um natürliche Materialien, die nach Vollendung der Lebensdauer des Bauteils auf natürlichem Wege zerfallen, also bioabbaubar sind.

In der Literatur finden sich verschiedene Ansätze zur Herstellung von umweltfreundlicher und bioabbaubarer Elektronik, bei denen schädlichen Komponenten, wie Nanopartikel^[187,188] oder fluorinierte Stoffe^[189], durch bioabbaubare, nachhaltige, umweltfreundliche oder sogar natürliche Materialien^[190] substituiert wurden. Dabei wurden bereits Materialien wie Seide, Polycaprolacton, Papier oder Cellulosediacetat als Substrate verwendet.^[24,191,192] Mithilfe von natürlichen oder synthetisierten bioabbaubaren Materialien als Aktivkomponenten^[22,27,193,194] konnten unter anderem Transistoren,^[195] Kondensatoren,^[196] Sensoren,^[197] Batterien^[29,198] und auch lichtemittierende Bauteile^[31,32,100] mit einer potentiellen Bioabbaubarkeit realisiert werden.

Die organische Elektronik umfasst verschiedene optoelektronische Bauteile, die für Display-Applikationen geeignet sind. Darunter fallen emissive Bauteile, wie OLEDs, LECs, oder ECL Bauteile, sowie reflektive EC Bauteile. Für umweltfreundliche und bioabbaubare Displays, die die Anforderungen der Märkte für *Wearables* und *IoT*, wie Kosteneffizienz, Personalisierbarkeit und eine einfache Herstellung, erfüllen, eignen sich vor allem elektrochemische Bauteile, wie elektrochemilumineszente (ECL) Bauteile oder elektrochrome (EC) Bauteile, da diese aus wenigen Lagen bestehen und es eine Vielzahl an natürlichen Elektrolyten^[199] gibt.

Der ECL Effekt wird hauptsächlich benutzt um Metall-Ionen, Zellen oder Biomoleküle zu detektieren und ist über die letzten Jahre zu einer zuverlässigen Methode im Bereich von Biosensorik-Tests geworden.^[77-79] Darüber hinaus finden sich in der Literatur auch Ansätze um den ECL Effekt für lichtemittierende Bauteile zu verwenden.^[80-83] Dabei werden häufig Übergangsmetallkomplexe oder ECL Polymere in einem Elektrolyten gelöst und mit zwei Elektroden kontaktiert.^[85] Die Lichtemission erfolgt über einen annihilierenden oder koreaktiven Photonenprozess durch Anlegen eines Wechsellspannungspotentials an die Elektroden.^[17]

Auch der EC Effekt, eine durch Oxidation bzw. Reduktion verursachte Änderung der Absorption und damit der Farbe eines Materials, konnte bereits verwendet werden um kostengünstige Displays herzustellen.^[103,200] EC Bauteile bieten neben einer einfachen Bauteilarchitektur^[201,202] den Vorteil von geringen Betriebsspannungen.^[203,204] Es finden sich in der Literatur auch vereinzelt Studien über EC Bauteile mit Anteilen an bioabbaubaren Materialien.^[205–207]

Im Folgenden werden Elektrolyte auf Basis von bioabbaubaren Materialien untersucht. Dabei wird zum einen eine nicht-fluorinierte Alternative für ionische Flüssigkeiten in Elektrolytgelen und zum anderen ein Feststoffelektrolyt auf Basis von Gelatine aus rein natürlichen Materialien untersucht und optimiert. In einem weiteren Schritt wird die Verwendung der Elektrolyte für ECL und EC Bauteile getestet. Bei den ECL Bauteilen werden zusätzlich Alternativen für alle herkömmlich verwendeten, fluorinierten Komponenten vorgestellt und deren Einfluss auf die Bauteilperformance untersucht. Desweiteren werden die Bauteile mit dem Gelatine-Elektrolyt auf deren EC Kontrast für Display-Anwendungen optimiert.

4.2 Elektrolytgel auf Basis von PLGA

Das Copolymer Poly(lactid-co-glycolid) (PLGA), welches aus den Monomerbausteinen Lactid und Glycolid besteht, wird aufgrund seiner Bioabbaubarkeit und –kompatibilität^[208] vor allem im medizinischen Bereich verwendet. Dort findet es unter anderem Anwendung als Nahtmaterial, zur kontrollierten Medikamentenabgabe und zur Gentransportation,^[209–211] da das Polymer im menschlichen Körper mittels Hydrolyse in ungiftige Stoffwechselprodukte zerfällt.^[212] Neben den Einsätzen in medizinischen Bereichen, gibt es auch Berichte über die Verwendung von PLGA in Elektrolyten bei Farbstoff-Solarzellen^[213] oder LECs^[98], allerdings nur in Kombination mit herkömmlichen, nicht-bioabbaubaren Materialien. Im Folgenden werden die elektrischen und optischen Eigenschaften von PLGA-Elektrolytgelen jeweils mit einem bei Raumtemperatur flüssigen, umweltfreundlichen Salz und passenden Referenzen untersucht. Die Basis des Gels bildet PLGA, welches zu einer Konzentration von 1000 g/L in DMSO gelöst ist. Das Lösemittel DMSO besitzt dabei eine geringe Toxizität und ist bioabbaubar.^[214,215]

4.2.1 Elektrische Charakterisierung

Um ein umweltfreundliches Elektrolyt herzustellen wurde dem PLGA-Gel die ionische Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(oxalato)borat (BMIMBOB) beigemischt. Diese beinhaltet keine fluorinierten Komponenten und ist potentiell durch Hydrolyse bioabbaubar.^[216] Die

herkömmliche verwendete ionische Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluormethylsulfonyl)imid (BMIMTFSI) wurde als entsprechende Referenz genutzt. Abbildung 4.1 zeigt die ionische Leitfähigkeit der PLGA-Elektrolytgele mit den einzelnen Salzen in verschiedenen Konzentrationen bis zu 30 wt% des PLGA-Gehalts. Die ionischen Leitfähigkeiten wurden mittels Impedanzspektroskopie ermittelt. Dazu wurde das PLGA-Elektrolytgel zwischen zwei ITO-beschichtete Glaselektroden aufgetragen (s. Inset v. Abbildung 4.2). Aus den realen und imaginären Anteilen der über ein Frequenzspektrum von 500 mHz bis 500 kHz gemessenen Impedanz wurden dann mithilfe von Äquivalenzschaltkreisen die ionische Leitfähigkeit errechnet. Der Äquivalenzschaltkreis, sowie ein typischer Nyquist- bzw. Bode-Graph sind in Abbildung 9.1 im Anhang dargestellt. Das reine PLGA-Gel besitzt eine ion. Leitfähigkeit von $1,2 \pm 0,4 \cdot 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Diese erhöht sich um mehr als das Dreifache, wenn 5 wt% BMIMBOB zugegeben werden und erreicht ein Maximum von $5,1 \pm 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei 20 wt%. Bei einer höheren Konzentration von BMIMBOB nimmt die ionische Leitfähigkeit des Elektrolytgels wieder ab. Die Referenz zeigt bei einer Konzentration von 5wt% ebenfalls eine Erhöhung der ion. Leitfähigkeit um mehr als das Vierfache auf $6,0 \pm 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ mit einem Maximum von $6,6 \pm 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei 30 wt%. Allerdings lässt sich bei dem Elektrolytgel mit BMIMTFSI über den Verlauf der Konzentration kein klarer Trend der ionischen Leitfähigkeit feststellen. Diese bewegt sich bei beiden Elektrolytgelen in derselben Größenordnung, woraus geschlossen werden kann, dass BMIMBOB eine gleichwertige, nicht fluorinierte umweltfreundliche Alternative zu herkömmlichen, fluorinierten ionischen Flüssigkeiten darstellt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde der Salzgehalt bei beiden PLGA-Elektrolytgelen im Folgenden (Abschnitt 4.2.2, Abschnitt 4.4 & Abschnitt 4.6.1) auf 20 wt% festgelegt.

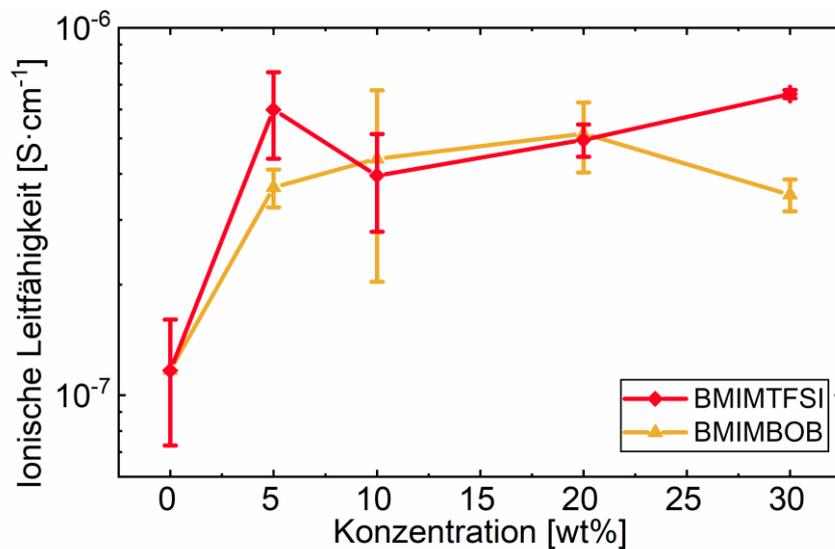


Abbildung 4.1: Ionische Leitfähigkeiten von Elektrolytgele auf Basis von PLGA mit verschiedenen Konzentrationen von BMIMTFSI und BMIMBOB. Adaptiert mit Genehmigung aus Referenz ^[183]. Copyright 2022 American Chemical Society.

4.2.2 Optische Charakterisierung

Ein weiterer grundlegender Parameter eines Elektrolyts für optoelektronische Bauteile ist dessen Transmission, um eine optimale Lichtemission bzw. -absorption zu gewährleisten. Die Transmission der PLGA-Elektrolytgele wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie gemessen. Dazu wurden die Elektrolytgele mit einem Salzgehalt von 20 wt% zwischen zwei ITO-beschichteten Glassubstraten aufgetragen (s. Inset v. Abbildung 4.2) und zwischen einer Lichtquelle, mit einem Spektrum von 200-1100 nm, und einem Spektrometer platziert. Die Transmission der PLGA-Elektrolytgele über einen Wellenlängenbereich von 350-900 nm ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Das Elektrolytgel mit BMIMBOB weist eine Transmission von 83 % bis 98 % über das gesamte dargestellte Spektrum auf, der maximale Wert befindet sich bei ca. 470 nm. Bei höheren Wellenlängen und zum UV-Bereich hin ist ein leichter Rückgang der Transmission festzustellen. Ein Foto des Elektrolyts zwischen ITO-Gläsern ist im Inset von Abbildung 4.2 dargestellt. Die Referenz mit BMIMTFSI zeigt ein ähnliches Verhalten mit einer Transmission von 85 % bis 96 %, wobei das Maximum bei ca. 570 nm liegt. In Kombination mit der ionischen Leitfähigkeit ist das umweltfreundliche PLGA-Elektrolytgel mit BMIMBOB ideal für optoelektronische Bauteile im sichtbaren Wellenlängenbereich geeignet.

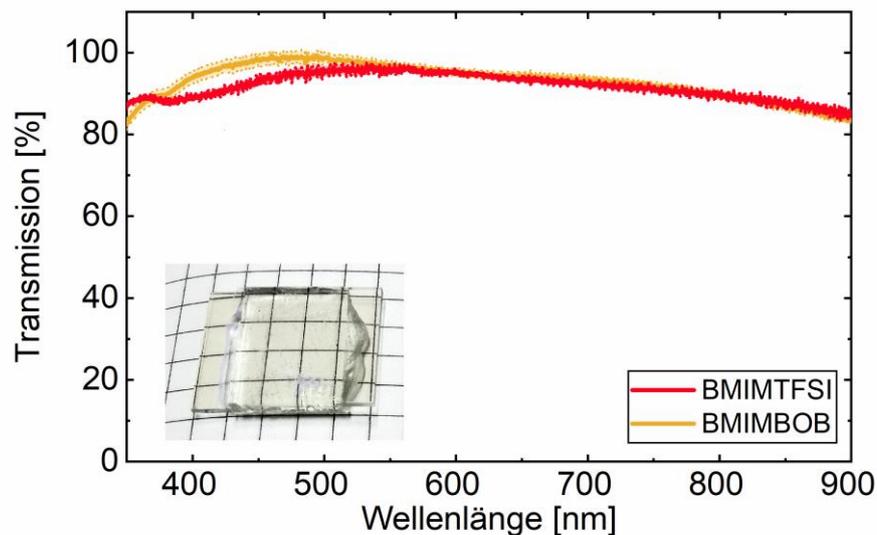


Abbildung 4.2: Transmission von Elektrolytgelelektroden auf Basis von PLGA mit 20wt% BMIMTFSI und 20wt% BMIMBOB. Der Inset zeigt ein Foto des Elektrolyts mit BMIMBOB zwischen zwei ITO-Elektroden. Adaptiert mit Genehmigung aus Referenz ^[183]. Copyright 2022 American Chemical Society.

4.3 Feststoffelektrolyt auf Basis von Gelatine

Wie in Abschnitt 4.2 gezeigt wurde, ist es möglich ein umweltfreundliches Elektrolytgel auf Basis von natürlichen Monomeren synthetisierten Polymeren und nicht-fluorinierten, synthetisierten ionischen Flüssigkeiten herzustellen. Optimal wäre es allerdings, einen vollständig bioabbaubaren Elektrolyten aus rein natürlichen Materialien herzustellen, das für optoelektronische Bauteile geeignet ist. Eine mögliche Basis dafür bildet die wasserlösliche Gelatine, welche aus Schlachtresten, wie Häuten oder Knochen gewonnen wird. Gelatine ist ein Proteingemisch mit Hauptbestandteil Kollagen, das hauptsächlich in Nahrungsmitteln, der Pharmazie oder der Medizin verwendet wird.^[217] Des Weiteren, wird Gelatine aber auch für Hydrogele^[218,219] und als Material zum Ionentransport^[220–222] genutzt. In diesem Kapitel werden die elektrischen, mechanischen und optischen Eigenschaften eines bioabbaubaren Elektrolyts auf Basis von Gelatine, Wasser und Glycerol untersucht. Das Mischverhältnis nach Gewicht ist entsprechend 1:7.5:6. Glycerol gilt als unbedenklich. Es kommt natürlich als Reinstoff und Derivat vor und wird in vielen alltäglichen Konsumgütern verwendet. Die Rolle von Glycerol im Elektrolyt wird in den nachfolgenden Abschnitten näher betrachtet. Als Ionen wurden natürliche Salze verwendet, die auch in der Lebensmittelindustrie Verwendung finden. Diese Salze sind Natriumchlorid (NaCl), Calciumchlorid (CaCl₂), Kaliumsulfat (K₂SO₄), Cholinchlorid (Cholin Cl₂) und Cholinbitrat.

4.3.1 Elektrische Charakterisierung

Die ionische Leitfähigkeit der Gelatine-Elektrolyte bei steigendem Salzgehalt wurde mithilfe von Impedanzspektroskopie analysiert. Die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie sind in Form von Nyquist-Plots in Abbildung 9.2 im Anhang dargestellt. Diese wurden mithilfe des bereits in Abschnitt 4.2 erwähnten Ersatzschaltbilds, das die elektrische und ionische Leitfähigkeit, sowie das kapazitive Verhalten der Elektrolyte miteinbezieht, ausgewertet. Die ermittelten ionischen Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur sind in Abbildung 4.3a dargestellt.¹ Aufgrund des großen Unterschieds in der Molekülgröße wurde zur besseren Vergleichbarkeit der verschiedenen Salze eine molare Konzentration anstatt eines Gewichtsanteils verwendet. Es zeigt sich, dass die ionische Leitfähigkeit der Elektrolyte unabhängig vom Salz bei der geringsten Konzentration von $0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ im Vergleich zu der salzlosen Referenz um knapp zwei Größenordnungen steigt. Bei weiterem Zusatz von Salz ist kein offensichtlicher Trend beobachtbar. Die Maxima der ionischen Leitfähigkeit der einzelnen Salze liegen bei $3,6\pm 0,5\cdot 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-2}$ für CaCl_2 , $2,5\pm 0,4\cdot 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-2}$ für Cholinbitartrat, $2,2\pm 0,4\cdot 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-2}$ für K_2SO_4 , $1,5\pm 0,2\cdot 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-2}$ für NaCl , und $1,2\pm 0,2\cdot 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-2}$ für Cholinchlorid. Unabhängig von der Art des Salzes liegt die ionische Leitfähigkeit der Elektrolyte somit in einer Größenordnung von $10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Dies lässt sich auf den Anteil an Glycerol zurückführen, welches als Transportmedium für die Ionen dient. Wird der Glycerolgehalt auf 60 wt% der Gelatine reduziert, lässt sich eine Verringerung der ionischen Leitfähigkeit um zwei Größenordnungen, sowie eine Abhängigkeit von der Ionenspezies beobachten (s. Abbildung 4.3b). Dabei wurde die Salzkonzentration auf $0.30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ festgesetzt. Cholinbitartrat zeigt bei einem Glycerolgehalt von 60 wt% die höchste ionische Leitfähigkeit von $2,9\pm 1,5\cdot 10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ und K_2SO_4 die niedrigste von $8,0\pm 4,5\cdot 10^{-10} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, welche sogar unter der pristinen Elektrolytgelbasis mit 600 % Glycerol-Anteil liegt.

¹ Die Messung der ion. Leitfähigkeit wurde durch M.Sc. Alexander Wieczorek durchgeführt.

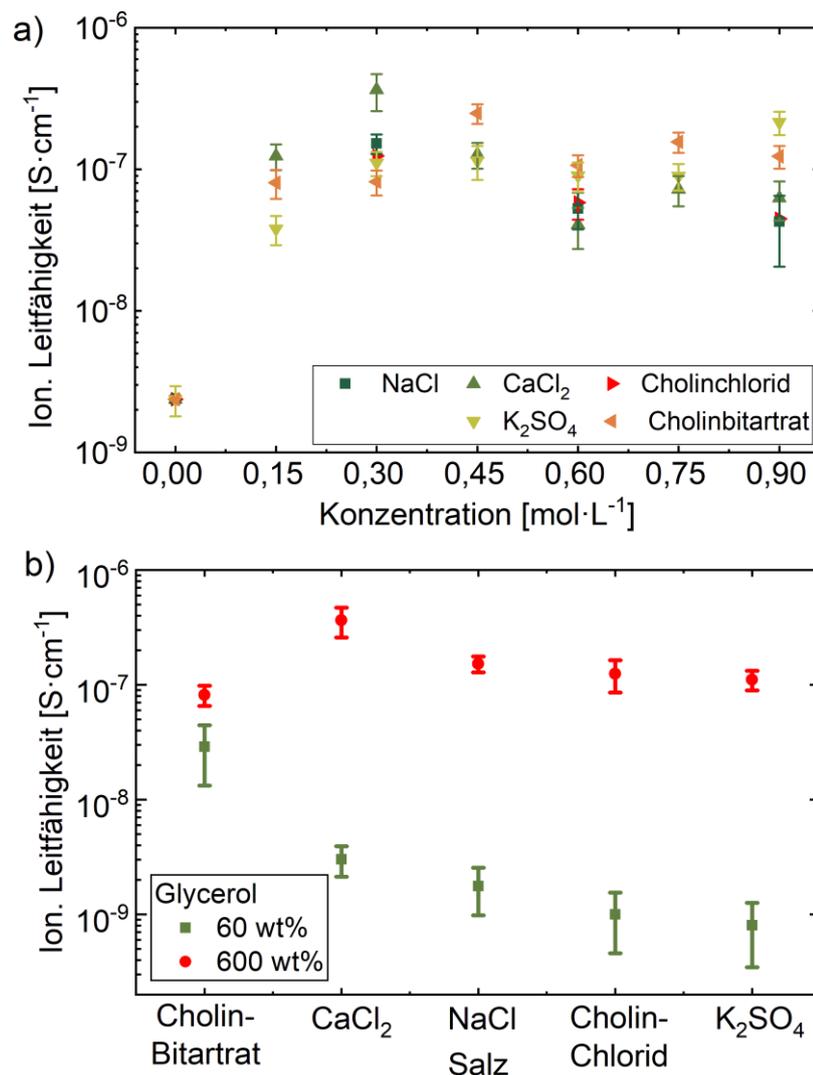


Abbildung 4.3: a) Ionische Leitfähigkeit von bioabbaubaren Elektrolyten auf Gelatine-Basis mit verschiedenen Salzen und Konzentrationen bei einem Glycerolgehalt von 600wt%. b) Vergleich der ionischen Leitfähigkeit von Gelatine-Elektrolyten mit 60wt% und 600wt% Glycerolgehalt bei einer Salzkonzentration von $0,30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Die Messung der ion. Leitfähigkeit wurde durch M.Sc. Alexander Wiczorek durchgeführt. Adaptiert aus Referenz ^[182] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Alle Rechte vorbehalten.

Hierbei ist kein Trend bezogen auf die Größe der Anionen oder Kationen zu erkennen. Diese Ergebnisse stimmen mit den Erkenntnissen der Literatur überein, welche Glycerol als wichtigen Bestandteil von Gelatineelektrolyten identifiziert haben, um die ionische Leitfähigkeit aufgrund der besseren Ionenlöslichkeit zu erhöhen.^[223] Da sich bei der ionischen Leitfähigkeit der Gelatine-Elektrolyte mit 600 wt% Glycerolgehalt kein klaren Trend hinsichtlich der Salzkonzentration feststellen lässt, wurde diese für die folgenden Experimente (s. Abschnitt 4.6.2) auf $0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ festgesetzt.

4.3.2 Mechanische Charakterisierung

Da Gelatine aufgrund seiner hydrokolloidalen und doch festen Eigenschaften eine gewisse Elastizität besitzt, wurden die Gelatine-Elektrolyte mit 600 wt% und 60 wt% Glycerol auf ihre mechanischen Eigenschaften untersucht. Dies soll zeigen, ob die Elektrolyte bei dehnbarer Elektronik zum Einsatz kommen können. Dazu wurden mithilfe einer Zugprüfung ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm aufgenommen. Die einzelnen Teststücke mit einer Länge von 30mm, einer Breite von 20mm und einer Dicke von ca. 3mm wurden zwischen zwei Schraubklemmen eingespannt und nach einer Kalibrierung deskruktiv bis zum Zerreißen gedehnt. Die Ergebnisse der Dehnungsprüfung sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Beide Elektrolyt-Formulierungen zeigen ein elastisches Dehnungsverhalten. Das Gelatine-Elektrolyt mit einem Glycerol-Gehalt von 60wt% zeigt eine maximale Dehnung von 106 % bei einer Spannung von $25 \text{ mN}\cdot\text{mm}^{-2}$. Diese kann durch den höheren Glycerol-Gehalt von 600 wt% auf 146 % bei $30 \text{ mN}\cdot\text{mm}^{-2}$ gesteigert werden. Daraus kann geschlossen werden, dass Glycerol in dem Gelatine-Elektrolyt zusätzlich als Plastikator wirkt und somit die mechanischen Eigenschaften verbessert.^[224] Es handelt sich bei beiden Dehnungskurven eher um plastische Dehnung und nicht um elastische, da die Spannungs-Dehnungs-Kurven keinen eindeutig linearen Verlauf zeigen.

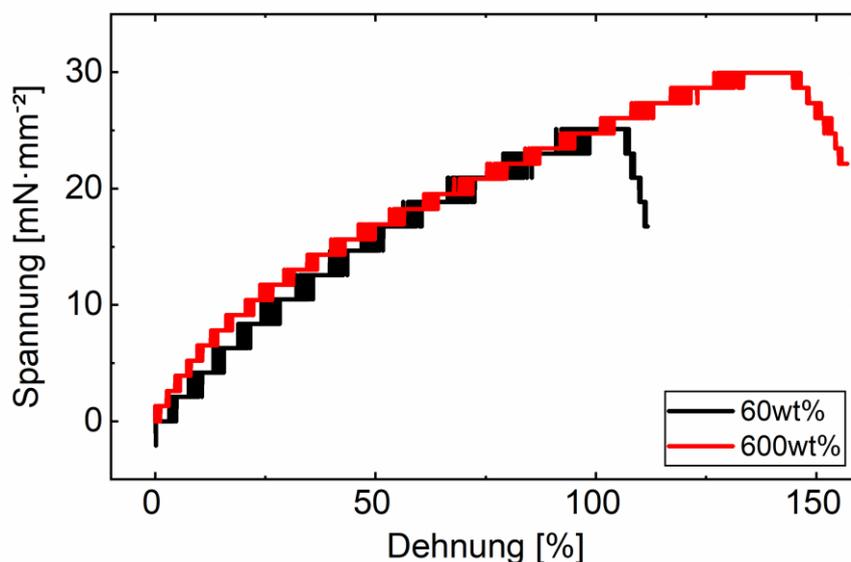


Abbildung 4.4: Spannungs-Dehnungs-Diagramm der Gelatine-Elektrolyte mit 60wt% bzw. 600wt% Glycerolgehalt. Adaptiert aus Referenz ^[182] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Alle Rechte vorbehalten.

4.3.3 Optische Charakterisierung

Die Transmission des Gelatine-Elektrolyten mit 600 wt% wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie gemessen. Eine Schicht des Elektrolyten wurde dafür auf ein ITO-beschichtetes Glassubstrat aufgetragen (s. Inset v. Abbildung 4.5) und zwischen einer Lichtquelle mit einem Spektrum von 200-1100 nm und einem Spektrometer platziert. Die Transmission des Gelatine-Elektrolyten bewegt sich zwischen 87 % bis 95 % über einen Wellenlängenbereich von 350-950 nm und ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Das Maximum von $95,0 \pm 1,2$ % der Transmission befindet sich bei einer Wellenlänge von 618 nm. Die minimale Transmission befindet sich bei 470 nm und hin zu Wellenlängen im infraroten Bereich. Ein Foto des Elektrolyten mit $0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl Gehalts ist im Inset von Abbildung 4.5 dargestellt.

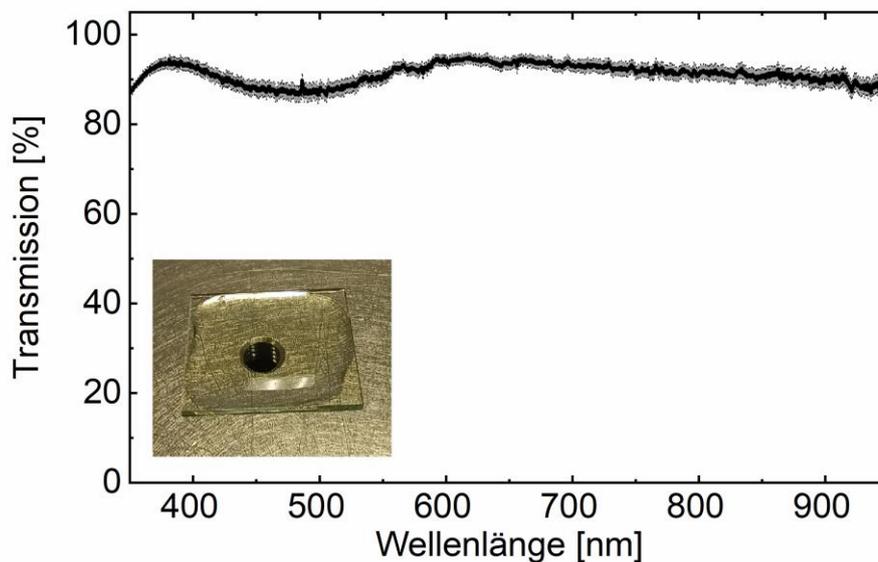


Abbildung 4.5: Transmission des Gelatine-Elektrolyts mit 600wt% Glycerol und $0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl. Der Inset zeigt ein Foto des Elektrolyts auf einer ITO-Elektrode.

4.4 Umweltfreundliche elektrochemilumineszente Bauteile

Das in Abschnitt 4.2 entwickelte umweltfreundliche PLGA-Elektrolyt bildet die Basis der aktiven Schicht der im Folgenden vorgestellten elektrochemilumineszenten Bauteilen. Der Emitter, der in der Literatur am häufigsten für elektrochemilumineszente Bauteile verwendet wird, ist Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)chlorid ($\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3\text{PF}_6$).^[17] Damit die gesamte aktive Schicht des elektrochemilumineszenten Bauteils ohne fluorinierte Komponenten auskommt, muss eine

Alternative für das fluorinierte Anion PF_6^- gefunden werden. In diesem Abschnitt werden die optischen Eigenschaften eines umweltfreundlichen elektrochemilumineszenten Bauteils mit Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)hexafluorophosphat ($\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$) als Emitter charakterisiert, während Bauteile mit $\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3\text{PF}_6$ als Referenz dienen. Den Elektrolyten aus Abschnitt 4.2 wurden deshalb verschiedene Emitter-Konzentration von 1 wt% bis 50 wt% im Verhältnis zur ionischen Flüssigkeit zugesetzt, um das ECL-Gel zu bilden. Das Gel wurde zur Kontaktierung zwischen zwei ITO-beschichteten Glaselektroden aufgebracht. Die optische Charakterisierung wurde mithilfe einer individuell eingerichteten Ulbricht-Kugel durchgeführt, an welche ein Messgerät für optische Leistung angebracht worden ist, um die vollständige Lichtemission in allen Richtungen zu messen.

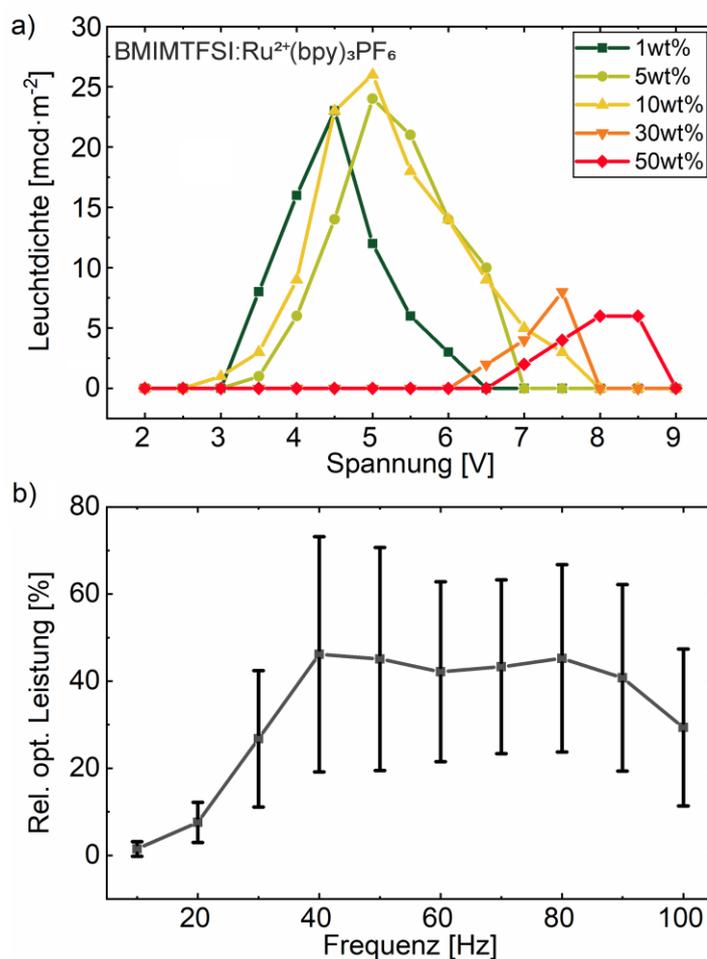


Abbildung 4.6: a) Leuchtdichte bei 40Hz in Abhängigkeit der Spannung und b) relative optische Leistung bei 4V in Abhängigkeit der Frequenz von ECL-Bauteilen bei 620nm mit BMIMTFSI und unterschiedlichen Konzentration von $\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3\text{PF}_6$. Adaptiert mit Genehmigung aus Referenz ^[183]. Copyright 2022 American Chemical Society.

Als Referenzbauteil dient das ECL-Gel mit BMIMTFSI-Elektrolyt und dem herkömmlichen Emitter $\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3\text{PF}_6$. Die Leuchtdichte des Referenz-Bauteils bei 40 Hz (Emission bei 620 nm) in Abhängigkeit der Spannung ist in Abbildung 4.6a dargestellt. Die maximale Leuchtdichte von $28,1 \text{ mcd}\cdot\text{m}^{-2}$ liegt bei einer Spannung von 5 V und einer Emitterkonzentration von 5 wt%. Von diesem Bauteil ist auch das Elektrolumineszenzspektrum des Rutheniumkomplexes aufgenommen worden, welches in Abbildung 9.3 im Anhang dargestellt ist. Bei Konzentration höher als 10 wt% zeigen die Bauteile nur eine geringe Emission bei vergleichsweise hohen Spannungen von 7,5 V bis 8,5 V. Abbildung 4.6b zeigt die relative Leistung bei 4V in Abhängigkeit von der Frequenz gemittelt über alle Emitter-Konzentrationen. Die Daten legen nahe, dass die Referenz-Bauteile mit BMIMTFSI und $\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3\text{PF}_6$ die höchste optische Leistung bei Frequenzen zwischen 40 Hz und 80 Hz liefern.

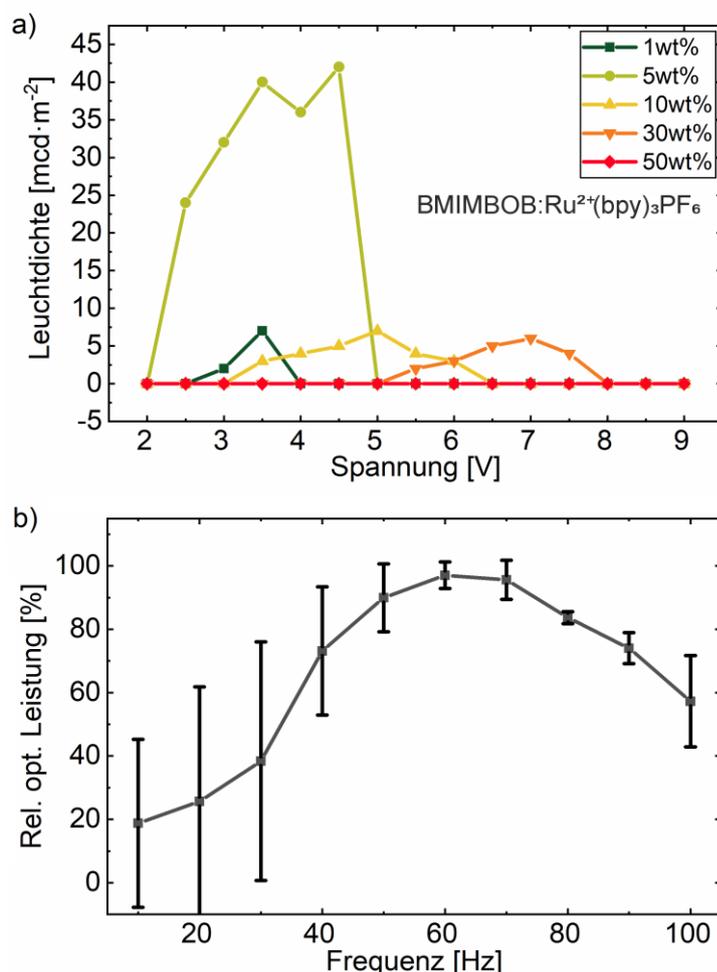


Abbildung 4.7: a) Leuchtdichte bei 40Hz in Abhängigkeit der Spannung und b) relative optische Leistung bei 4V in Abhängigkeit der Frequenz von ECL-Bauteilen bei 620nm mit BMIMBOB und unterschiedlichen Konzentration von $\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3\text{PF}_6$. Adaptiert mit Genehmigung aus Referenz ^[183]. Copyright 2022 American Chemical Society.

In einem nächsten Schritt wurde BMIMTFSI durch BMIMBOB ersetzt, wobei der Emitter beibehalten wird. Abbildung 4.7a zeigt die Leuchtdichte von ECL Bauteilen mit BMIMBOB:Ru²⁺(bpy)₃PF₆. Die höchste Leuchtdichte von 49 mcd·m⁻² bei 5 V wurde mit einer Konzentration von 5 wt% erreicht, wobei andere Konzentration nur Leuchtdichten bis zu 7 mcd·m⁻² aufweisen. Abbildung 4.7b zeigt die relative optische Leistung in Abhängigkeit der Frequenz. Allerdings lässt sich kein eindeutiger Trend beobachten. Die Bauteile mit BMIMBOB:Ru²⁺(bpy)₃PF₆ zeigen eine ähnliche Frequenzabhängigkeit wie die Referenzbauteile mit der höchsten optischen Leistung bei 60 Hz.

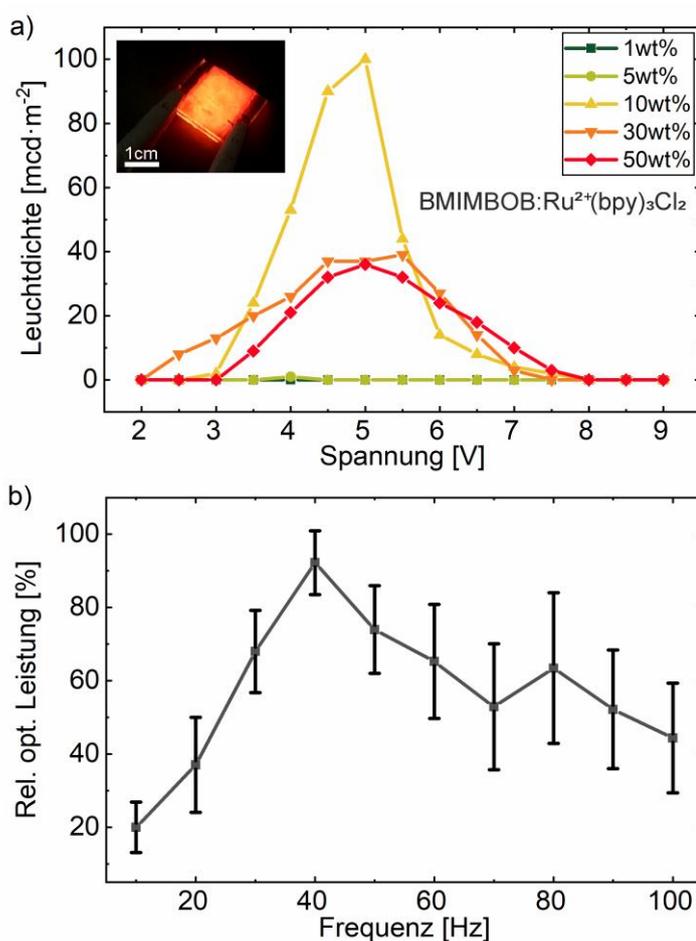


Abbildung 4.8: a) Leuchtdichte bei 40Hz in Abhängigkeit der Spannung und b) relative optische Leistung bei 4V in Abhängigkeit der Frequenz von ECL-Bauteilen bei 620nm mit BMIMBOB und unterschiedlichen Konzentration von Ru²⁺(bpy)₃Cl₂. Der Inset in a) zeigt ein Foto des Bauteils mit 10wt% Ru²⁺(bpy)₃Cl₂. Adaptiert mit Genehmigung aus Referenz ^[183]. Copyright 2022 American Chemical Society.

In einem weiteren Schritt wurde der Emitter durch Ru²⁺(bpy)₃Cl₂ ersetzt, um keine fluorinierten Komponenten im Bauteil zu haben. Die Leuchtdichte dieser umweltfreundlichen ECL Bauteile mit BMIMBOB:Ru²⁺(bpy)₃Cl₂ sind in Abbildung 4.8a dargestellt. Im Gegensatz zu den

Referenzbauteilen zeigen diese bei Emitterkonzentrationen von über 5 wt% die größte Leuchtdichte. Die maximale Leuchtdichte von $108 \text{ mcd}\cdot\text{m}^{-2}$ liegt bei 5 V mit einer Konzentration von 10 wt%. Die maximale Leuchtdichte des umweltfreundlichen ECL-Geräts ist mehr als dreimal so hoch wie bei den Referenzbauteilen. Die Frequenzabhängigkeit des ECL Bauteils mit $\text{BMIMBOB:Ru}^{2+}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ verläuft ähnlich zu den anderen ECL-Bauteilen, mit einem Höchstwert der optischen Leistung bei 40 Hz und einer stetigen Abnahme bei höheren Frequenzen. Somit konnten alle Komponenten eines ECL-Bauteils erfolgreich durch umweltfreundliche und biologisch abbaubare Materialien ersetzt werden, wobei die optische Leistung erhalten blieb.

4.5 Bioabbaubare elektrochrome Materialien

Eine weitere Klasse von elektrochemischen, optoelektronischen Bauteilen stellen die elektrochromen Bauteile dar. Diese bestehen neben den Elektroden aus einem Elektrolyt und dem aktiven, elektrochromen Material. Für ein vollständig umweltfreundliches bzw. bioabbaubares elektrochromes Bauteil, muss auch das aktive elektrochrome Material diese Eigenschaften besitzen. Daher werden im folgenden Abschnitt die elektrochromen Eigenschaften von natürlichen Farbstoffen und Fluorophoren untersucht.² Dazu wurden die einzelnen Moleküle in einem jeweils geeigneten Lösemittel gelöst und per Rotationsbeschichtung auf einer ITO-beschichteten Glaselektrode aufgebracht. Das Testbauteil wurde dann mit einem literaturbekannten Elektrolyten (Polymethylmethacrylat, Propylencarbonat, Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat)^[103] bzw. einer zweiten ITO-Elektrode vervollständigt und mittels UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert.

Abbildung 4.9 zeigt die Änderung der Absorbanz von Bauteilen mit (a) Aesculin und (b) Chinin bei angelegter Spannung über einen Wellenlängenbereich von 300 nm bis 600 nm. Im ursprünglichen Zustand zeigt Aesculin ein Absorptionsmaximum bei ca. 320 nm. Ab einer angelegten Spannung von 3,0 V nimmt dieses unter Oxidation ab und es gibt einen Anstieg der Absorbanz bei ca. 380 nm mit einem isosbestischen Punkt bei $352\pm 3 \text{ nm}$ bis hin zu 3,6 V angelegter Spannung. Dieser Effekt ist bei einer Umkehr der Polarisierung allerdings nicht vollständig reversibel, was bedeutet, dass die Aesculin-Schicht degradiert. Zudem lässt sich keine Änderung des Farbeindrucks feststellen, was Aesculin für Display-Anwendungen ungeeignet macht. Ähnliches lässt sich auch bei dem Bauteil mit Chinin feststellen. Hierbei nimmt das ursprüngliche Absorptionsmaximum bei ca. 335 nm ab einer angelegten Spannung

² Die Messung der elektrochromen Eigenschaften wurde durch M.Sc. Kalim Seikh durchgeführt.

von 3,4 V ab und eine neue Flanke um ca. 355 nm erhebt sich. Der isosbestische Punkt liegt bei 336 ± 2 nm. Bei einer Umkehr der Spannung lässt sich der Ausgangszustand zum einen nicht wiederherstellen, zum anderen gibt es keine Änderung des Farbzustands. Auch Chinin ist daher für Displays ungeeignet.

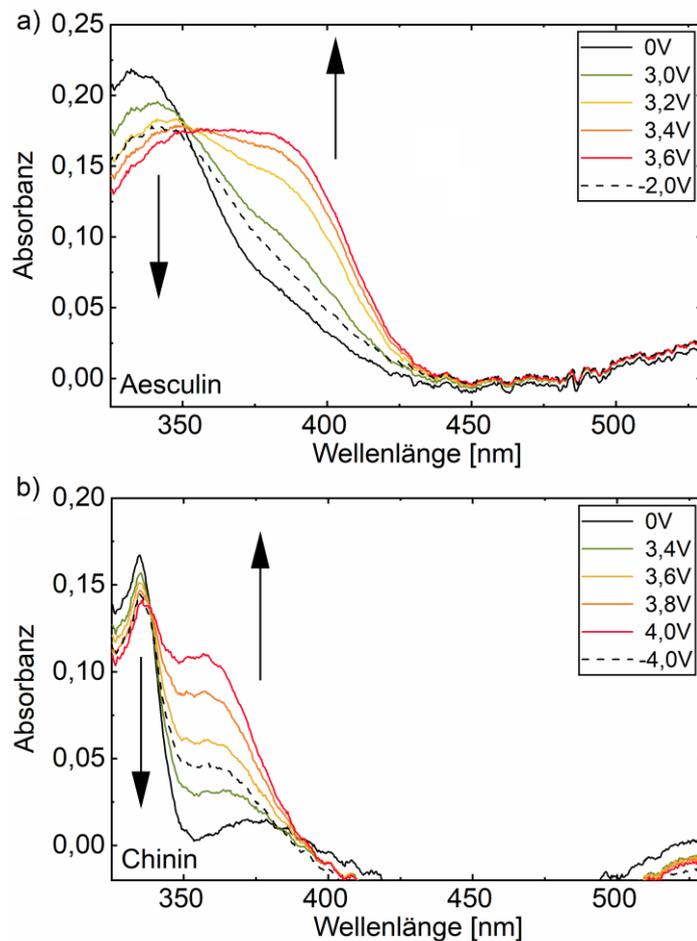


Abbildung 4.9: Absorbanz von a) Aesculin und b) Chinin bei angelegter Spannung. Die Messung wurde durch M.Sc. Kalim Seikh durchgeführt.

Die Änderung der Absorbanz von Bauteilen mit (a) β -Carotin und (b) Purpurin ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Ab einer angelegten Spannung von 2,0 V bis hin zu 2,6 V nimmt das Absorptionsmaximum des Anfangszustands oxidativ ab, während sich eine breite Flanke hin zu höheren Wellenlängen hebt. Der isosbestische Punkt befindet sich bei 548 ± 4 nm. Auch β -Carotin scheint unter Oxidation zu degradieren da die Änderung der Absorbanz unter Umkehr der Polarisierung nicht reversibel ist. Der Farbeindruck ändert sich von orange zu transparent und lässt sich nicht wiederherstellen. Purpurin zeigt eine Änderung der Absorbanz unter Reduktion ab -2,8 V angelegter Spannung. Hierbei lässt sich ein Anstieg des ursprünglichen

Absorptionsmaximums bei ca. 470 nm, und eine Abnahme der Absorbanz im infraroten Wellenlängenbereich mit einem isosbestischen Punkt bei 633 ± 3 nm beobachten. Dieser Effekt ist unter Umkehr der Polarisierung nicht reversibel. Daher sind weder β -Carotin noch Purpurin für Display-Anwendungen geeignet.

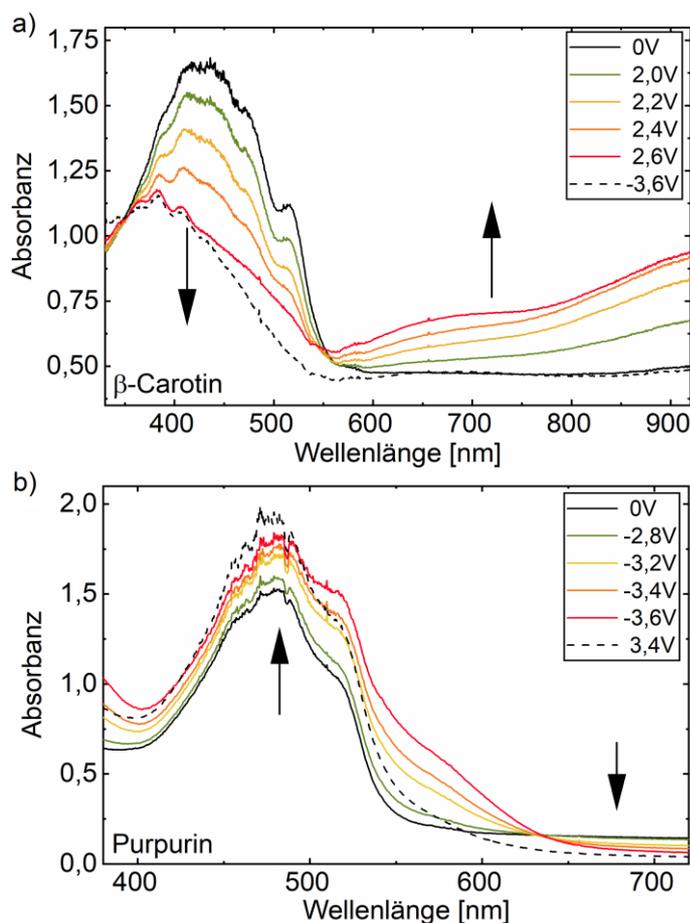


Abbildung 4.10: Absorbanz von a) β -Carotin und b) Purpurin bei angelegter Spannung. Die Messung wurde durch M.Sc. Kalim Seikh durchgeführt.

In Abbildung 4.11 ist die Änderung der Absorbanz von Bauteilen mit (a) Riboflavin und dessen Derivat (b) Riboflavintetrabutyrat unter angelegter Spannung dargestellt. Das Absorptionsspektrum von Riboflavin zeigt zwei Maxima um 365 nm und 450 nm. Ab einer Spannung von 3,2 V verschwindet die Flanke bei 450 nm unter Oxidation, während sich ein neues Maximum bei 384 nm erhebt. Der isosbestische Punkt liegt bei 420 ± 2 nm. Der Ausgangszustand lässt sich unter Umkehr der Polarisierung fast gänzlich wiederherstellen. Das Derivat zeigt ein ähnliches Verhalten. Die ursprünglichen Absorptionmaxima um 355 nm und 445 nm verändern sich oxidativ ab einer Spannung von 3,2 V zu einem Absorptionsmaximum um 386 nm, mit einem isosbestischen Punkt bei 425 ± 3 nm. Auch hier lässt sich der Ausgangszustand durch eine Umkehr der Polarisierung fast vollständig wiederherstellen. Allerdings gibt es bei beiden

Materialien keine ersichtliche Änderung des Farbeindrucks. Dementsprechend sind auch diese Materialien für Displays nicht anwendbar. Zusammenfassend eignet sich keines der getesteten Chromophore für elektrochrome Display-Applikationen. Daher wurden für die folgenden elektrochromen Bauteile und Displays das biokompatible Polymer PEDOT:PSS verwendet, dessen elektrochromer Effekt in der Literatur bereits eingehend untersucht worden ist.^[174]

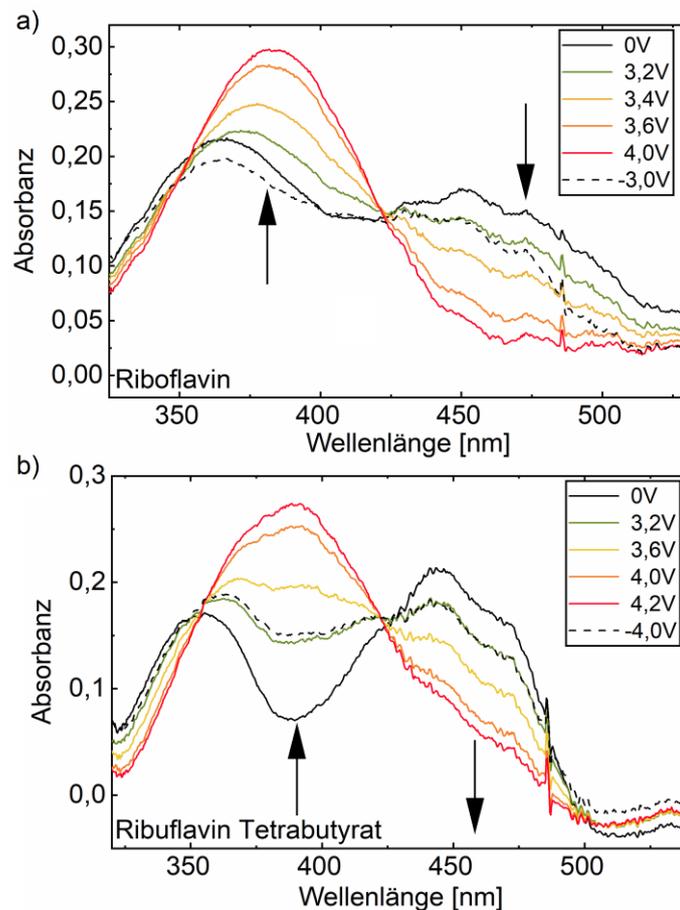


Abbildung 4.11: Absorbanz von a) Riboflavin und b) Riboflavin-tetrabutyrat bei angelegter Spannung. Die Messung wurde durch M.Sc. Kalim Seikh durchgeführt.

4.6 Umweltfreundliche elektrochrome Bauteile

In diesem Abschnitt werden umweltfreundliche, elektrochrome Bauteile mit den zuvor vorgestellten umweltfreundlichen und -abbaubaren Elektrolyten charakterisiert. Die aktive Schicht bildete hierbei das biokompatible Polymer PEDOT:PSS, da dessen elektrochromer Effekt bereits in der Literatur bekannt ist^[174–176] und eine hohe Biokompatibilität aufweist.^[177–179] Außerdem findet es unter anderem Anwendung als transparente Elektrode^[172], Sensormaterial

in biochemischen Anwendungen^[225] oder Loch-Transportschicht in optoelektronischen Bauteilen^[226]. Als Elektrode für die Bauteile wurden ITO-beschichtete Glaselektroden verwendet. Für Displayanwendungen lag das Augenmerk hauptsächlich auf einem möglichst hohen Kontrast und geringen Schaltzeiten.

4.6.1 Elektrochrome Bauteile mit PLGA-Elektrolyt

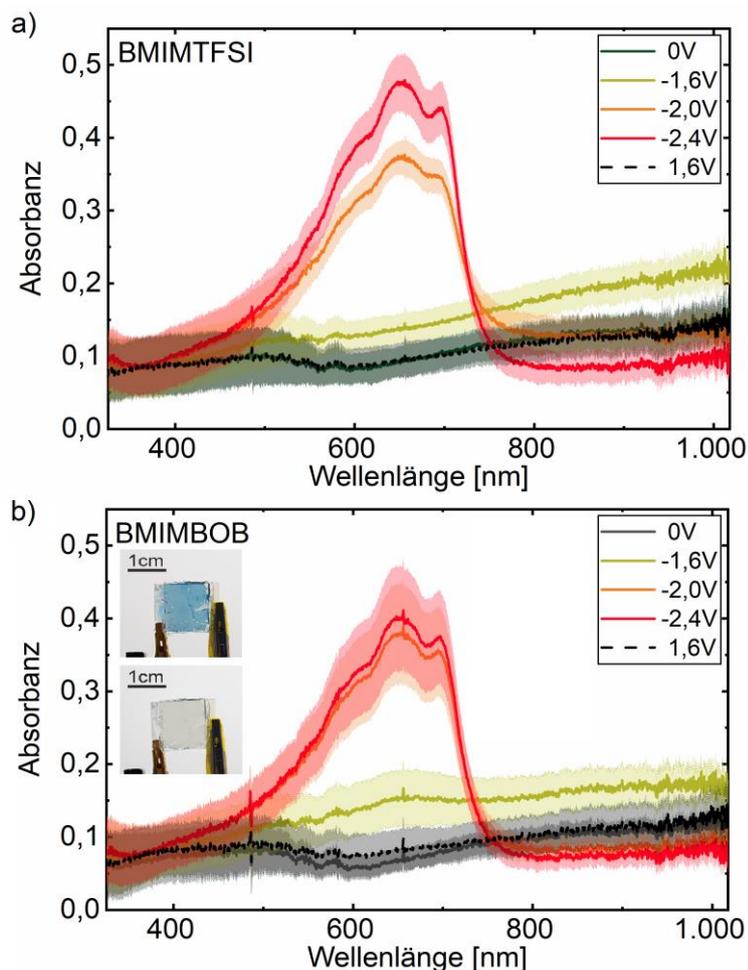


Abbildung 4.12: a) Änderung der Absorption von PEDOT:PSS-basierten ECDs mit BMIMTFSI-Elektrolytgel und b) mit BMIMBOB-Elektrolytgel im Betrieb. Das Inset zeigt das Bauteil mit BMIMBOB-Elektrolytgel im gefärbten und transparenten Zustand. Adaptiert mit Genehmigung aus Referenz ^[183]. Copyright 2022 American Chemical Society.

Abbildung 4.12 zeigt die Änderung der Absorption von EC-Bauteilen mit den PLGA-Elektrolytgelelektrolyten mit 20 wt% an ionischer Flüssigkeit. Dazu wurde die PEDOT:PSS Dispersion per Rotationsbeschichtung auf ein ITO-beschichtetes Glassubstrat aufgebracht und mit einer zweiten ITO-Elektrode, welche mit dem Elektrolytgel bedeckt ist, komplettiert. Das Bauteil mit BMIMTFSI-Elektrolytgel dient hierbei als Referenz für das Bauteil mit dem umweltfreundlichen

BMIMBOB-Elektrolytgel. Das Polystyrolsulfonat nimmt ein Elektron des Poly-3,4-ethylendioxythiophen auf, wodurch letzteres im Ausgangszustand bereits oxidiert vorliegt. Daher zeigen die Bauteile für beide Elektrolyte eine Änderung Absorbanz nach Überschreiten von -1,6 V durch Reduktion. Es bildet sich bis zum Erreichen von -2,4 V ein neues Absorptionsmaximum um 650nm mit einem Nebenmaximum bei 695 nm. Der isosbestische Punkt liegt bei 32 ± 6 nm. Diese Änderung ist unter Umkehr der Polarisation bei einer Spannung von 1,6 V vollständig reversibel. Es lässt sich beobachten, dass die Änderung der Absorbanz bei -2,0 V bei den Bauteilen mit BMIMBOB deutlich näher am Endzustand ist als bei den Bauteilen mit BMIMTFSI. Das Inset in Abbildung 4.12b zeigt ein Bauteil mit dem BMIMBOB-Elektrolytgel auf PLGA Basis unter Betrieb. In seinem Ausgangszustand ist es nahezu vollständig transparent, wohingegen es bei -2,4 V eine dunkelblaue Färbung aufweist. Eine Tabelle mit den über drei EC-Bauteilen beider Elektrolyte gemittelten Leistungswerten (s. Abschnitt 2.2.3) ist in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Tabelle 4.1: Leistungskennzahlen der EC-Bauteile mit den BMIMTFSI- und BMIMBOB-Elektrolytgelen auf PLGA-Basis in einer Sandwich-Bauweise mit ITO-Elektroden.

	Elektrochromer Kontrast in [%]	Kolorationseffizienz in [$\text{cm}^2\cdot\text{C}^{-1}$]	Schaltzeit_{Färbung} in [s]	Schaltzeit_{Bleichen} in [s]
BMIMTFSI	47±2	217±81	0,92±0,05	3,78±1,79
BMIMBOB	45±6	237±89	0,98±0,03	2,31±0,09

Die Bauteile mit dem BMIMBOB-Elektrolyt zeigen einen elektrochromen Kontrast von 45 ± 6 % und eine Kolorationseffizienz $237\pm 89 \text{ cm}^2\cdot\text{C}^{-1}$. Diese Kenngrößen sind vergleichbar mit den Referenzbauteilen mit BMIMTFSI-Elektrolyt und mit den in der Literatur zu findenden Kenngrößen.^[140] Die Schaltzeiten beider Bauteile liegen beim Einfärben unter 1 s. Die Entfärbung hingegen hat bei den Bauteilen mit BMIMTFSI-Elektrolyt eine Dauer von $3,78\pm 1,79$ s. Die Bauteile mit BMIMBOB-Elektrolyt sind bei der Entfärbung nur minimal schneller mit einer Schaltzeit von $2,31\pm 0,09$ s. Aufgrund der ausgezeichneten Kenngrößen hinsichtlich Kontrast und Färbungs-Schaltzeit lassen sich die Bauteile mit PEDOT:PSS und dem auf PLGA basierten BMIMBOB-Elektrolyt für einfache Display-Anwendungen verwenden.

4.6.2 Elektrochrome Bauteile mit Gelatine-Elektrolyt

Neben den PLGA-Elektrolyten wurden auch die Gelatine-Elektrolyte auf ihren Einfluss auf die Performance von elektrochromen Bauteilen untersucht. Die Salzkonzentration wurde für alle Salze auf $0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ festgesetzt, damit diese besser zu vergleichen sind. Als aktive,

elektrochrome Schicht wurde wiederum PEDOT:PSS verwendet. Dazu wurde die PEDOT:PSS Dispersion per Rotationsbeschichtung auf ein vorstrukturiertes ITO-beschichtetes Glassubstrat aufgebracht. Die ITO-Struktur ist in Abschnitt 3.1.1 beschrieben. Da die Bauteilarchitektur dadurch zwei horizontale Elektroden aufweist, wurde das EC Bauteil lediglich durch Aufbringen des Gelatine-Elektrolyten komplettiert. Die Änderung der Transmission unter steigender Spannung ist Abbildung 4.13 in Form des EC Kontrasts dargestellt. Die Originaldaten zur Berechnung des Kontrasts bei einer Wellenlänge von 685 nm sind im Anhang in Abschnitt 9.1 in Abbildung 9.4 dargestellt. Die Elektrolyte mit Cholinchlorid und Cholinbitartrat erreichen bei einer angelegten Spannung von -2 V lediglich einen EC Kontrast von 9 % bzw. 23 %, wohingegen diese mit CaCl_2 und NaCl einen EC Kontrast von 37 % bzw. 38 % aufweisen. Dies bedeutet, dass Salze mit kleineren Ionen, wie NaCl , eine niedrigere Spannung benötigen als Salze mit großen Ionen, wie die Cholin-Salze. Dies kann auf die ionischen Transporteigenschaften des elektrochemischen Materials zurückgeführt werden, welche von der Ionenspezies abhängig sind.^[227] Aufgrund des hohen Kontrasts bei vergleichbar niedrigen Spannungen, der guten ionischen Leitfähigkeit und der allgemein hohen Verfügbarkeit des Salzes bei niedrigen Kosten, wurde das Gelatine-Elektrolyt mit einer NaCl Konzentration von $0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ für die elektrochromen Bauteile verwendet.

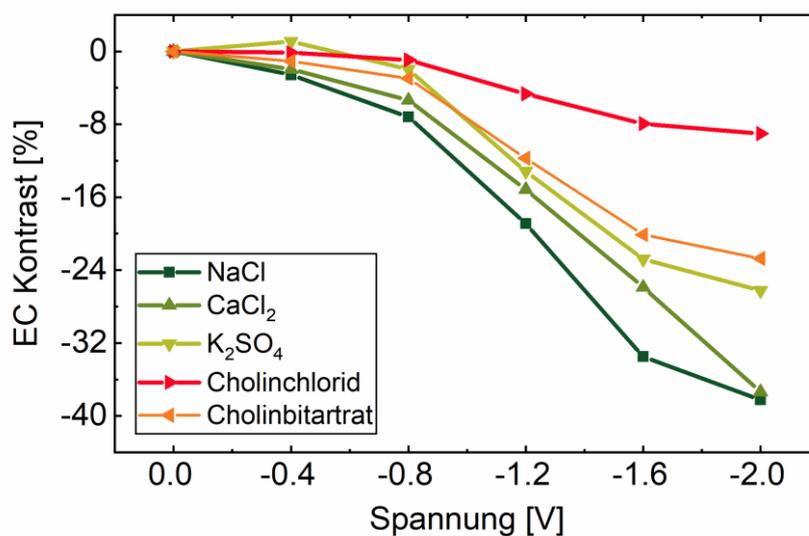


Abbildung 4.13: Änderung des elektrochromen Kontrasts von Bauteilen mit PEDOT:PSS und Gelatine-Elektrolyt mit verschiedenen Salzen über die angelegte Spannung. Adaptiert aus Referenz ^[182] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Alle Rechte vorbehalten.

Um den EC Kontrast für Displayanwendungen weiter zu optimieren, wurde dessen Maximum in Abhängigkeit der Schichtdicke des elektrochromen Materials untersucht. Die Transmission des gefärbten und transparenten Zustands in Abhängigkeit der Schichtdicke für das EC Bauteil mit

PEDOT:PSS und dem NaCl-Gelatine-Elektrolyt sind Abbildung 4.14a dargestellt. Da die Transmission dem Lambert-Beer-Gesetz folgt, konnten die Messwerte mit Exponentialfunktionen angenähert werden. Die daraus gewonnenen Parameter wurden als Ausgangspunkt für die grafische Näherung des elektrochromen Kontrasts verwendet, welcher eine Differenz von zwei Exponentialfunktionen ist. Der aus Messungen errechnete EC Kontrast über verschiedene Schichtdicken des EC Materials, sowie die Näherung an diese Daten wird in Abbildung 4.14b präsentiert. Über diese Näherung konnte ein maximaler Kontrast der elektrochromen Bauteile bei einer Schichtdicke von $150 \pm 6 \text{ nm}$ bestimmt werden.

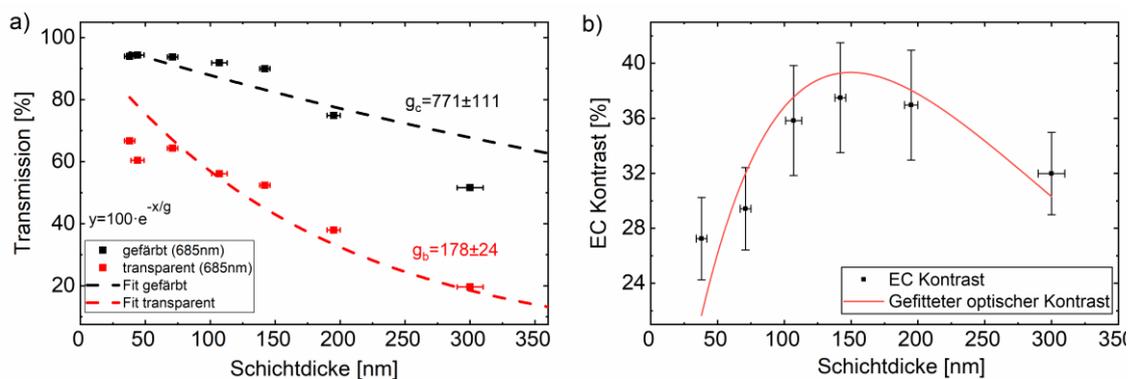


Abbildung 4.14: a) Transmission der elektrochromen Bauteile im gefärbten und transparenten Zustand bei 685nm über verschiedene Schichtdicken der elektrochromen Schicht. Die Näherungen der abfallenden Exponentialfunktionen sind mit den gestrichelten Linien dargestellt. Die daraus erhaltenden Parameter g_c und g_b wurden in b) als Ausgangspunkt für den Fit an den elektrochromen Kontrast über die Schichtdicke verwendet. Adaptiert aus Referenz ^[182] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Alle Rechte vorbehalten.

Abbildung 4.15 zeigt abschließend die Änderung der Absorption eines auf den elektrochromen Kontrast optimierten Bauteils mit NaCl-Gelatine-Elektrolyt. PEDOT:PSS liegt wie bereits zuvor beschrieben in seinem Ausgangszustand bereits oxidiert vor und weist zwischen 400 nm und 700nm eine Transmission von ca. 80 % auf mit einem Absorptionsband zum infrarotem Wellenlängenbereich. Das Anlegen einer Spannung von bis zu -2 V führt zu einer Reduktion des elektrochromen Materials, wobei das Absorptionsband zum infraroten Bereich abnimmt und neue Absorptionsmaxima im sichtbaren Wellenlängenbereich entstehen. Die neuen Maxima liegen bei $695 \pm 4 \text{ nm}$ und $640 \pm 2 \text{ nm}$. Diese Werte stimmen gut mit den Maxima der Bauteile mit PLGA-Elektrolyt überein. Die Änderung der Absorption ist wiederum durch eine Umkehr der Polarisation reversibel. Die Messungen zeigen, dass auch das Gelatine-Elektrolyt mit NaCl hervorragend für bioabbaubare Displayanwendungen geeignet ist. Die Bauteile weisen einen elektrochromen Kontrast von $38 \pm 2 \%$ und eine Kolorationseffizienz von $230 \pm 13 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ auf. Die Schaltzeit zum Färben der Bauteile beträgt $2,5 \pm 0,2 \text{ s}$, wohingegen die Entfärbung nur $0,9 \pm 0,1 \text{ s}$ benötigt.

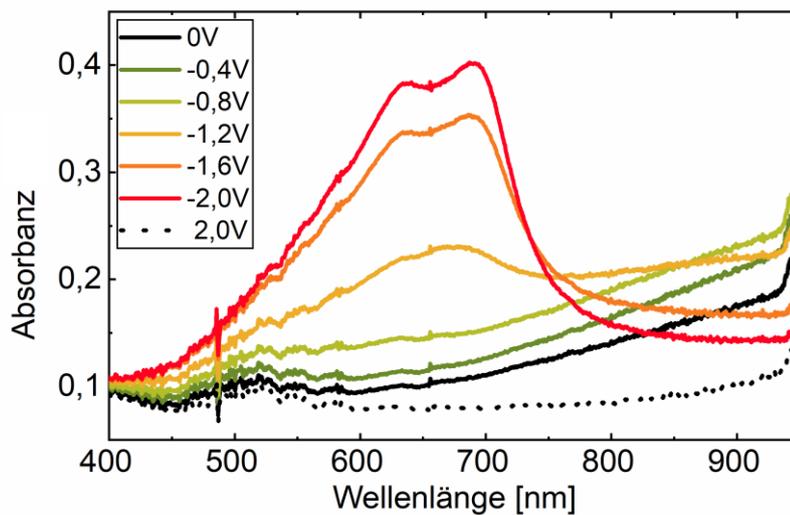


Abbildung 4.15: Änderung der Absorbanz eines elektrochromen Bauteils mit PEDOT:PSS und einem Gelatine-Elektrolyten mit $0.15\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Adaptiert aus Referenz ^[182] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Alle Rechte vorbehalten.

4.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte die Verwendung von biologisch kompatiblen und abbaubaren Materialien in optoelektronischen ECL und EC Bauteilen erfolgreich demonstriert werden. Die Performance der einzelnen Bauteile ist in Abhängigkeit der umweltfreundlichen Materialanteile untersucht worden.

Hierbei bildeten das Polymer PLGA bzw. der Proteinkomplex Gelatine, beide bioabbaubar, das Grundgerüst der Elektrolyte. Verschiedene biokompatible Salze bilden die ionische Ladung und verbessern die Leitfähigkeit der Elektrolyte. Bioabbaubare Lösemittel, wie DMSO, Wasser und Glycerol sorgten für die nötige Verarbeitbarkeit, sowie verbesserte elektrische und mechanische Eigenschaften.

Es konnte gezeigt werden, dass die nicht-fluorinierte ion. Flüssigkeit BMIMBOB in einem Elektrolytgel auf PLGA-Basis als vollwertiger Ersatz für die fluorinierte Referenz hinsichtlich der ionischen Leitfähigkeit und der Transparenz des jeweiligen Elektrolyten verwendet werden kann. Es erreicht eine maximale ionische Leitfähigkeit von $5.1\cdot 10^{-7}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei einer Konzentration von 20 wt% und eine maximale Transmission von 96 % bei einer Wellenlänge von 520 nm.

Außerdem konnte ein vollständig aus Biomaterialien hergestellter Feststoffelektrolyt auf Basis von Gelatine, Wasser, Glycerol und natürlichen Salzen entwickelt werden, welcher Leitfähigkeiten von bis zu $3,6 \cdot 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ erreicht und eine maximale Transmission 95 % bei einer Wellenlänge von 618 nm aufweist. Dabei wurde der Glycerolgehalt als wichtiger Parameter zur Verbesserung der ion. Leitfähigkeit und der mechanischen Stabilität des Feststoffelektrolyten ermittelt.

Aufgrund der hohen Transparenz der vorgestellten Elektrolyte im Zusammenspiel mit deren ionischer Leitfähigkeit stellt diese eine geeignete nicht-fluorinierte bzw. biologisch abbaubare Alternative für die Anwendung in optoelektronischen Bauteilen dar.

In ECL Bauteilen konnte der Emitter durch eine nicht-fluorinierte Alternative ersetzt werden. Dadurch enthalten die entwickelten, licht-emittierenden Bauteile keine fluorinierten Komponenten mehr und bestehen zusätzlich zu einem Großteil (>90 %) aus bioabbaubaren Materialien. Diese umweltfreundlichen ECL-Bauteile zeigten außerdem mit einer maximalen Leuchtdichte von $108 \text{ mcd} \cdot \text{m}^{-2}$ bei 5 V und 40 Hz eine deutlich bessere optoelektronische Performance als die fluorinierte, standardmäßig verwendete Referenz.

Es wurden zudem verschiedene natürliche Farbstoffe auf ein vorhandenes elektrochromes Verhalten untersucht, welches vereinzelt, wie bei den Riboflavin-Derivaten, festgestellt werden konnte. Allerdings ließ sich keiner der Farbstoffe aufgrund der kaum wahrnehmbaren Farbänderung für elektrochrome, optische Anzeigen verwenden. Daher wurde das biokompatible Polymer PEDOT:PSS als elektrochromes Material verwendet. Der elektrochrome Kontrast der elektrochromen Bauteile mit PEDOT:PSS wurde hinsichtlich der Schichtdicke und der verwendeten Ionen optimiert. Es ergab sich eine optimale Schichtdicke von 150nm. Die EC Bauteile erreichen sowohl mit dem umweltfreundlichen PLGA-Elektrolyt, als auch mit dem bioabbaubaren Gelatine Elektrolyt Kontraste über 45%, Kolorationseffizienzen über $237 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ und Schaltzeiten bis zu unter einer Sekunde.

Es konnte gezeigt werden, dass die hier verwendeten umweltfreundlichen, bioabbaubaren und natürlichen Materialien somit eine geeignete Alternative für herkömmliche Materialien in elektrochemischen, optoelektronischen Bauteilen darstellen. Daher können die in diesem Kapitel optimierten Bauteile in einem nächsten Schritt mittels Tintenstrahldruck für Displays verwendet werden.

5 Umweltfreundliche und bioabbaubare, gedruckte Displays

In diesem Kapitel wird die elektrische, optische und mechanische Charakterisierung von gedruckten umweltfreundlichen und bioabbaubaren Displays behandelt. Nach einer Einleitung über die vorgestellten Display-Typen und der Zielsetzung in Abschnitt 5.1, folgt die Beschreibung von umweltfreundlichen, tintenstrahl-gedruckten Dual-Mode-Displays auf Basis von kombinierten ECL- und EC-Bauteilen in Abschnitt 5.2. Darauf folgt in Abschnitt 5.3 die Vorstellung eines tintenstrahl-gedruckten Displays auf Basis von elektrochromen Bauteilen mit Gelatine-Elektrolyt, dessen Bioabbaubarkeit nach internationalen Standards bestätigt worden ist. Abschnitt 5.4 schließt das Kapitel mit einer Zusammenfassung ab. Die Ergebnisse aus den Abschnitten 5.2 wurden in ähnlicher Form 2022 in „ACS Applied Materials and Interfaces“ veröffentlicht.^[183] Die Ergebnisse aus den Abschnitten 5.3 wurden in ähnlicher Form 2020 in „Journal of Materials Chemistry C“ veröffentlicht.^[182]

5.1 Einleitung

Displays und Indikatoren sind heutzutage ein integraler Bestandteil von elektronischen Geräten und werden auch im Bereich der neuen Märkte der *Wearables* und *IoT* benötigt. Wie bereits in Abschnitt 4.1 erläutert, tragen die Anwendungen und Displays im Bereich der neuen Märkte der *Wearables* und dem Internet-der-Dinge aufgrund von kürzeren Lebensdauern oder der Einwegverwendung in medizinischen Anwendungen zur Menge des Elektroschrotts bei. Dennoch finden sich in der Literatur nur wenige Studien zu Displays oder Indikatoren, wie lichtemittierende elektrochemische Zellen (LEC), organische lichtemittierende Dioden oder elektrochrome (EC) Bauteile, die umweltfreundliche oder bioabbaubare Materialien verwenden.^[74,228]

Ein optimales Display würde zudem einen emissiven Modus, wie z.B. in LECs oder OLEDs, und einen reflektiven Modus, wie in elektrochromen oder elektro-phoretischen Anzeigen, kombinieren. Diese Dual-Mode-Displays (DMD) garantieren eine optimale Lesbarkeit unter sämtlichen äußeren Lichtbedingungen. In der Literatur werden DMD unter anderem durch eine Kombination aus LEC und EC Bauteilen,^[103] den elektrochromen und elektrofluorochromen Effekten von Materialien,^[102] durch fluoreszierende und reflektive elektro-phoretische

Partikel^[104] oder einer Kombination aus Flüssigkristallanzeigen und ECL Bauteilen^[105] realisiert. Allerdings werden in keiner dieser Studien umweltfreundliche oder bioabbaubare Materialien verwendet.

Damit die Bioabbaubarkeit der Displays als erfolgreiches Mittel gegen die steigende Menge an Elektroschrott eingesetzt werden kann, sollte darauf geachtet werden, dass diese kompatibel zu internationalen Standards ist, um eine fachgerechte, umweltfreundliche Entsorgung im industriellen Maßstab zu ermöglichen.

Darüber hinaus kann der ökologische Fußabdruck solcher Displays durch die Verwendung von nachhaltigen, additiven Herstellungsmethoden, wie digitalen Druckverfahren, weiter reduziert werden. Insbesondere Tintenstrahldruck bietet gegenüber herkömmlichen Herstellungsmethoden, wie Lithografie oder Aufdampfprozesse, die Möglichkeit niedrigerer Prozesstemperaturen, eines geringen Materialverlustes und einer Skalierbarkeit auf industrielle Größenordnung bei voller Designfreiheit der gedruckten Strukturen, welche in den Bereichen von *Wearables* und dem Internet-der-Dinge benötigt werden.^[229] In der Literatur wird die Herstellung organischer Elektronik mittels Tintenstrahldruck neben Displays bereits für Elektrodenstrukturen, über komplexe Bauteile, wie Photodioden, OLEDs und Transistoren, sowie integrierten Schaltungen verwendet.^[33,114,229–233]

Im Folgenden werden zum einen umweltfreundliche DMD auf der Basis einer Kombination der in Kapitel 4 vorgestellten ECL und EC Bauteile^[106] mit PLGA-Elektrolyt entwickelt und auf deren Performance untersucht. Diese beinhalten keine fluorinierten Komponenten und bestehen zu einem Großteil aus bioabbaubare Materialien. Abschließend konnten die DMD mittels Tintenstrahldruck strukturiert und damit deren Anwendbarkeit zur Anzeige von statischen Informationen demonstriert werden.

Zum anderen wurde auf Basis der optimierten, elektrochromen Bauteile mit Gelatine-Elektrolyt aus Kapitel 4 ein tragbares, tintenstrahlgedrucktes Display mit 33 individuell adressierbaren Elementen realisiert werden. Dabei wurde der Herstellungsprozess über Tintenstrahldruck optimiert und dessen Einfluss auf die Bauteilperformance untersucht. Als Highlight dieser Arbeit konnte abschließend die Bioabbaubarkeit des elektrochromen Displays von unabhängiger Seite gemäß internationalem Standard ISO14855 bestätigt werden.

5.2 Umweltfreundliche, strukturierte Dual-Mode-Bauteile

Im Folgenden werden gedruckte, umweltfreundliche Dual-Mode-Display vorgestellt. Diese Art von Display besitzt einen emissiven Modus und einen reflektiven Modus zwischen welchen je nach Umgebungslicht hin und her geschaltet werden kann. Für die Realisierung eines solchen DMD wurde eine Kombination von EC und ECL-Bauteilen gewählt, da beide eine ähnliche Bauteilstruktur und elektrochemische Eigenschaften teilen. Dabei wird die Farbänderung der elektrochromen Schicht für den reflektiven Modus genutzt und die Lichtemission der elektrochemilumineszenten Schicht für den emissiven Modus. Für das DMD-Bauteil wurden daher die ECL Bauteile (Abschnitt 4.4) und die EC Bauteile (Abschnitt 4.6.1) mit PLGA-Elektrolyt in einem Bauteil kombiniert. Die Bauteilstruktur des DMD-Bauteils ist in Abbildung 5.1a dargestellt.

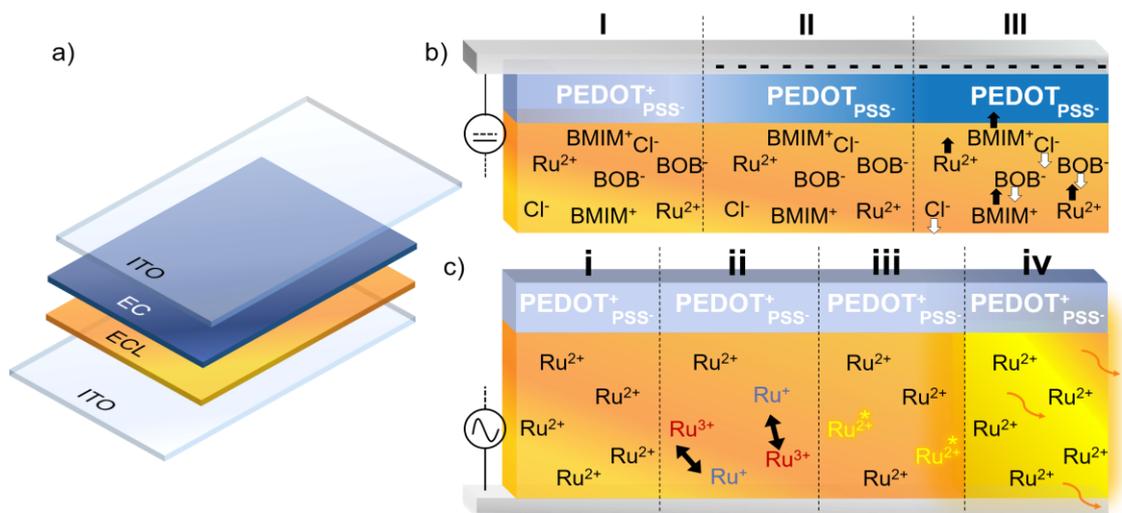


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der a) Bauteilarchitektur und der Funktionsprinzipien des b) elektrochromen Teils und c) elektrochemiluminszenten Teils des Dual-Mode Bauteils. Adaptiert mit Genehmigung aus Referenz ^[183]. Copyright 2022 American Chemical Society.

Da der elektrochrome Effekt unter Gleichspannung und der ECL Effekt unter Wechselspannung auftritt, kann jeder Effekt über die Art der angelegten Spannung einzeln angesteuert werden. Wird eine Gleichspannung an das DMD angelegt, ändert sich die Farbe der elektrochromen Schicht - das DMD wird im reflektiven Modus betrieben. Bei einer angelegten Wechselspannung fängt das ECL-Gel an Licht zu emittieren - das DMD wird im emissiven Modus betrieben. Dazu muss die Frequenz der angelegten Wechselspannung allerdings ausreichend hoch sein. Abbildung 5.1b zeigt das Funktionsprinzip des EC-Elements im DMD-Bauteil. Hierbei ist zur Vereinfachung nur eine Elektrode dargestellt. Das aktive ECL-Gel bildet in diesem Fall das

Elektrolyt für die EC-Schicht. Der EC Effekt von PEDOT:PSS unter einer angelegten Gleichspannung läuft dabei wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben ab. Der einzige Unterschied ist, dass die Emitter-Moleküle der ECL Schicht ebenfalls als Ionen fungieren. Die Funktionsweise des ECL-Elements des DMD-Bauteils ist in Abbildung 5.1c dargestellt. Auch hier wurde zur Vereinfachung nur eine Elektrode dargestellt. Das Funktionsprinzip des ECL-Elements unterscheidet sich von der theoretischen Beschreibung in Abschnitt 2.3.2 lediglich dadurch, dass die Reaktionen der Emitter-Moleküle und Lichtemission nur an einer Elektrode stattfinden.

Die Performance des emissiven und des reflektiven Teils des DMDs wurde zuerst einzeln charakterisiert und mit den Einzelbauteilen verglichen. Abbildung 5.2 zeigt die Änderung der Absorption des elektrochromen Teils des DMDs bei einer angelegten Gleichspannung von bis zu -2,4 V. Im Vergleich zum einzelnen Bauteil ist die Absorption des DMD im gefärbten Zustand breiter und die einzelnen Absorptionsmaxima sind weniger deutlich erkennbar. Der Anstieg der Absorption unter 500 nm ist auf die Absorption von $\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ zurückzuführen. Der EC Teil der DMD zeigt einen Kontrast von $45 \pm 8\%$ und eine Kolorationseffizienz von $244 \pm 29 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$, was mit den einzelnen Bauteilen gut übereinstimmt. Die Schaltzeiten für das Färben und Bleichen reduzieren sich auf $0,74 \pm 0,05 \text{ s}$ bzw. $2,0 \pm 0,2 \text{ s}$ im Vergleich zum Einzelbauteil. Die Verbesserung der Geschwindigkeit könnte auf die Emitter-Moleküle im Elektrolyten zurückzuführen sein, da diese als zusätzliche Ionen wirken.

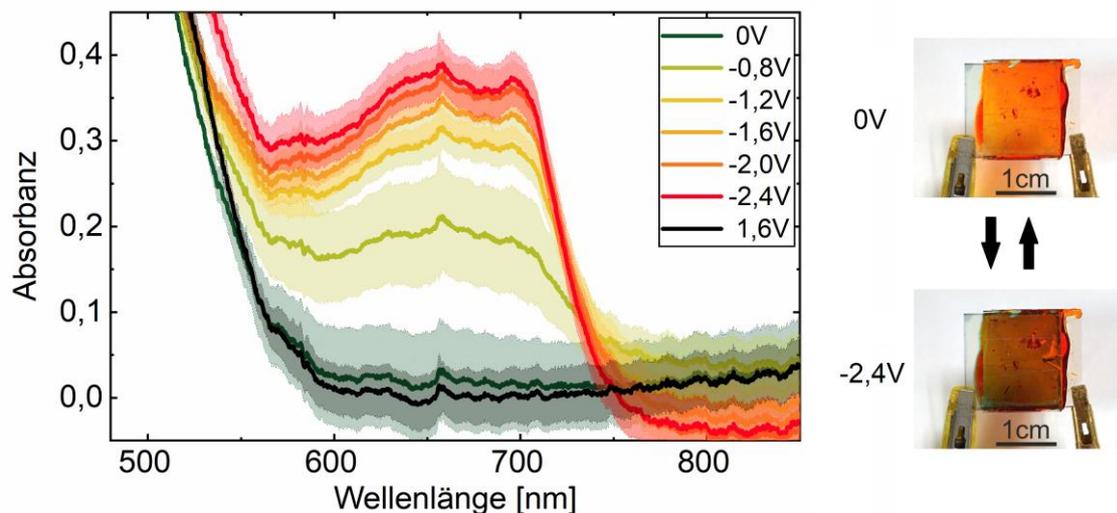


Abbildung 5.2: Änderung der Absorbance der elektrochromen Schicht im DMD unter einer angelegten Gleichspannung. Adaptiert mit Genehmigung aus Referenz ^[183]. Copyright 2022 American Chemical Society.

Abbildung 5.3a zeigt die Leuchtdichte des DMD-Bauteils bei 40 Hz, gemittelt über drei Bauteile. Der gesamte Verlauf über die Spannung folgt dem gleichen Trend wie bei den einzelnen Bauteilen. Der Anstieg in der Leuchtdichte beginnt direkt ab 2 V und nimmt beim Überschreiten von 4V wieder ab bis das Bauteil bei 6,5 V kein Licht mehr emittiert. Die maximale Leuchtdichte von $52 \pm 19 \text{ mcd} \cdot \text{m}^{-2}$ wurde bei 4 V gemessen. Dies ist ca. die Hälfte der maximalen Leuchtdichte des Einzelbauteils. Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass eine Elektrode mit PEDOT:PSS bedeckt ist und somit nur an einer anstatt zwei Elektroden die elektrochemilumineszente Reaktion zur Lichtemission stattfindet. Die optische Leistung in Abhängigkeit der Frequenz, dargestellt in Abbildung 5.3b, weist ebenfalls den gleichen Trend wie die einzelnen Bauteile auf. Bei niedrigen Frequenzen bis zu 20Hz emittiert das Bauteil kaum, wonach die Emission langsam ansteigt und eine maximale optische Ausgangsleistung bei 40 Hz erreicht. Wird die Frequenz weiter erhöht nimmt die optische Leistung langsam ab. Die Charakterisierung der elektrochromen und elektrochemilumineszenten Segmente des DMD-Bauteils zeigt, dass die Kombination der einzelnen Bauteile in Einem einwandfrei funktioniert.

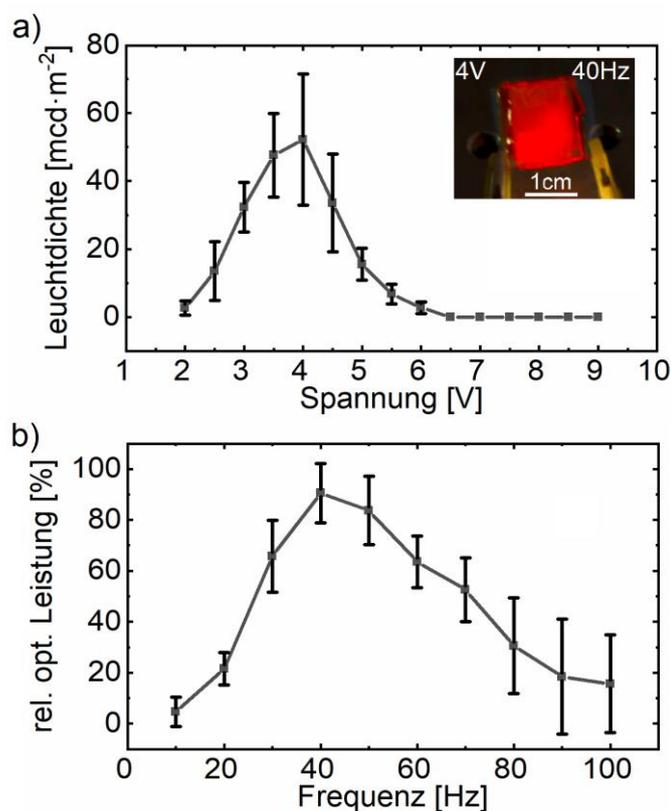


Abbildung 5.3: a) Leuchtdichte bei 40 Hz in Abhängigkeit der Spannung und b) relative optische Leistung bei 4 V in Abhängigkeit der Frequenz von DMDs bei 620 nm mit PLGA, BMIMBOB und 10 wt% $\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ gemittelt über drei Bauteile. Adaptiert mit Genehmigung aus Referenz ^[183]. Copyright 2022 American Chemical Society.

5.2.1 Tintenstrahldruckte, umweltfreundliche Dual-Mode-Displays

In einem weiteren Schritt wurden die DMD-Bauteile mittels Tintenstrahldruck strukturiert, um Dual-Mode Displays herzustellen, die Informationen in Form von statischen Bildern anzeigen können. Dazu wurden die ITO-Elektroden mit einem bioabbaubaren Isolator beschichtet, sodass der elektrochemilumineszente Effekt nur auf den unbeschichteten Flächen stattfinden kann. Die Architektur der strukturierten Dual-Mode Displays ist in Abbildung 5.5a schematisch dargestellt.

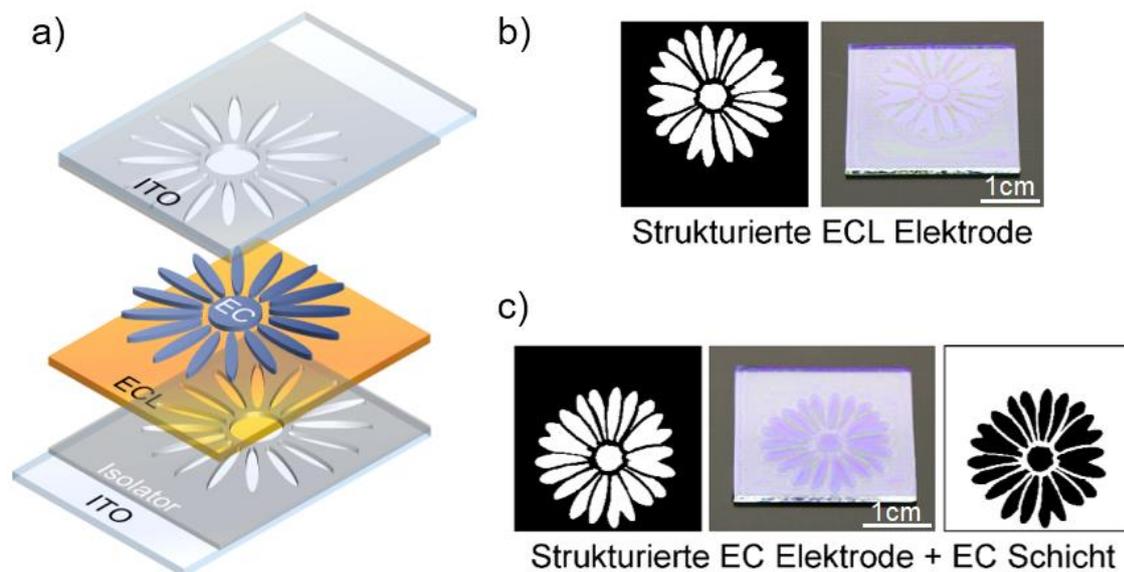


Abbildung 5.4: a) Schematische Darstellung der Bauteilarchitektur der Dual-Mode Displays. b) Druckvorlage und Foto der mittels tintenstrahldruckten PLGA-Dielektrikums strukturierten ITO-Elektrode. c) Druckvorlage und Foto der mittels tintenstrahldruckten PLGA-Dielektrikums strukturierten ITO-Elektrode mit aktiver EC-Schicht aus PEDOT:PSS. Adaptiert mit Genehmigung aus Referenz ^[183]. Copyright 2022 American Chemical Society.

Die isolierende Schicht besteht aus dem bioabbaubaren Polymer. Das PLGA wurde mit einer Konzentration von $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ in Anisol gelöst und mithilfe einer DMC 10 pl Cartridge in einem Fujifilm Dimatix LP2850 gedruckt. Die verwendeten Parameter für den Druck der PLGA-Tinte sind in Abbildung 9.5 im Anhang dargestellt. Die Schichtdicke von drei übereinander gedruckten Lagen PLGA beträgt bei einer Auflösung von 847 dpi und einer 5-minütigen Argon-Plasmavorbehandlung des Substrats $120\pm 20 \text{ nm}$. Ein Foto der strukturierten ITO-Elektrode, sowie die Druckvorlage sind in Abbildung 5.4b dargestellt. Auf einer der beiden strukturierten Elektroden wurde anschließend die EC PEDOT:PSS Schicht auf die freien ITO-Flächen gedruckt. Dazu wurde die Dispersion ohne weitere Zusätze in einer Dimatix 10 pl Cartridge verwendet. Die verwendeten Druckparameter sind wiederum in Abbildung 9.6 im Anhang dargestellt. Bei einer Auflösung von 847 dpi und einer 5-minütigen Argon-Plasmavorbehandlung ergab sich eine

Schichtdicke von 150 ± 12 nm. Ein Foto der strukturierten Elektrode mit EC-Schicht und die Druckvorlagen finden sich in Abbildung 5.4c. Abschließend wurden die ECL-Schicht auf die freie Elektrode aufgetragen und das DMD-Bauteil zusammengesetzt.

Abbildung 5.5 zeigt Fotos der gedruckten, umweltfreundlichen DMD in Betrieb. Im reflektiven Modus ist die gedruckte Blume im An-Zustand mit starkem Kontrast zum Aus-Zustand gut erkennbar. Auch im emissiven Modus lässt sich die gedruckte Blume durch eine homogene Lichtemission gut von dem dunkeln Hintergrund oder dem Aus-Zustand unterscheiden. Dies hebt die Machbarkeit von gedruckten, umweltfreundlichen DMDs hervor und bietet einen Ansatzpunkt für umweltschonende Displays, die in allen Lichtverhältnissen funktionieren können.

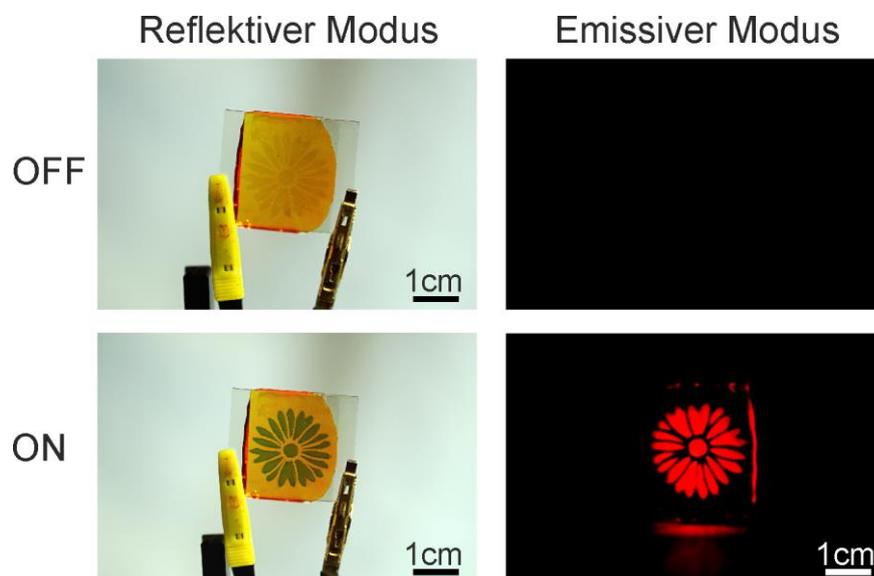


Abbildung 5.5: Fotos eines gedruckten, umweltfreundlichen DMDs im reflektiven und emissiven Modus im An- und Aus-Zustand. Adaptiert mit Genehmigung aus Referenz ^[183]. Copyright 2022 American Chemical Society.

5.3 Bioabbaubare, gedruckte elektrochrome Displays

Ein weiterer Schritt hin zu nachhaltigen, gedruckten Displays ist es deren möglichst vollständige Bioabbaubarkeit nach internationalen Standards zu gewährleisten. Dazu wurde ein Tintenstrahlprozess für die in Abschnitt 4.6.1 optimierten elektrochromen Bauteile auf bioabbaubarem Cellulose Di-Acetat (CA) entwickelt und die Performance der gedruckten Displays hinsichtlich ihrer Funktionalität unter realen Bedingungen charakterisiert. Für die Elektroden der tintenstrahlgedruckten Bauteile wurde eine Goldtinte verwendet. Das CA wurde

vor dem Bedrucken mit Isopropanol gesäubert. Die Tinten wurden mit selbstentwickelten Parametern mittels eines Pixdro LP50 verdruckt.

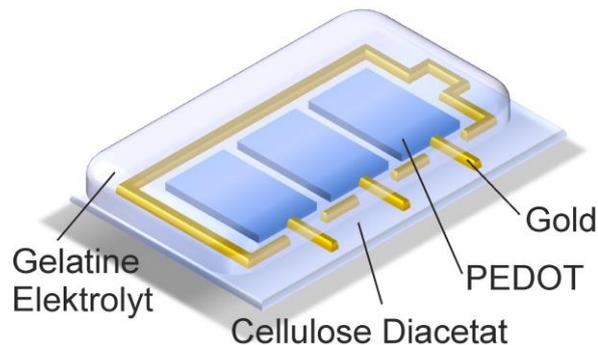


Abbildung 5.6: Bauteilarchitektur der gedruckten elektrochromen Bauteile. Adaptiert aus Referenz ^[182] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Alle Rechte vorbehalten.

Abbildung 5.6 zeigt die schematische Bauteilarchitektur der gedruckten elektrochromen Bauteile. Nach dem Auftragen der Goldelektroden und der PEDOT:PSS-Schicht per Tintenstrahldruck auf das CA-Substrat folgt die Verkapselung des Bauteils mit dem Gelatine-Elektrolyt. Zur Optimierung der Homogenität der gedruckten Schichten wurden die Kontaktwinkel der Goldtinte und der PEDOT:PSS Dispersion auf CA und der jeweils anderen Schicht gemessen. Abbildung 5.7a zeigt die Kontaktwinkel der Goldtinte auf CA und auf einer PEDOT:PSS Schicht. Die wasserbasierte Tinte weist auf CA einen geringen Kontaktwinkel von unter 7° auf und kann somit als vollbenetzend angenähert werden. Auf PEDOT:PSS hingegen erhöht sich der Kontaktwinkel der Goldtinte auf $35,4 \pm 0,7^\circ$. Dieser Unterschied in den Kontaktwinkeln entspricht einem Gradienten der freien Oberflächenenergien, welcher einen Materialfluss in Richtung der höheren SFE-Oberfläche und damit eine Entnetzung der Au-Tinte am Rande der PEDOT:PSS-Schicht bewirkt. Dies führt, wie in Abbildung 5.7b auf dem Foto erkenntlich, zu einem diskontinuierlichen Au-Film an der Kante von PEDOT und CA, wenn die Goldtinten auf die PEDOT:PSS-Schicht gedruckt wird.

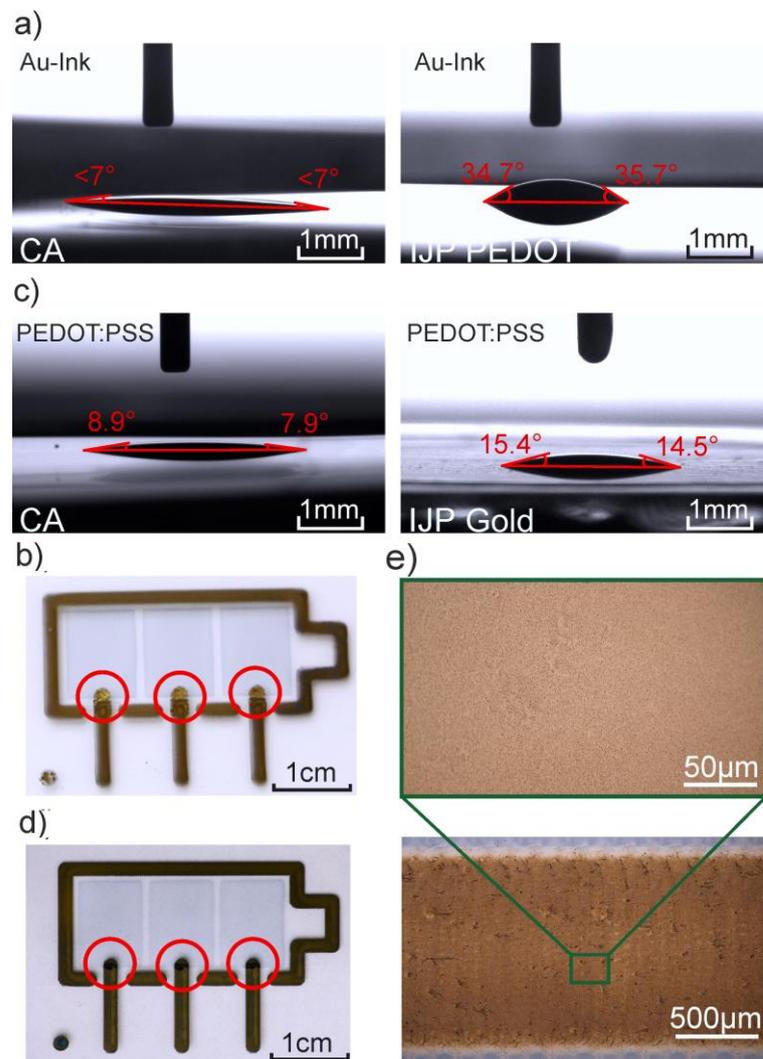


Abbildung 5.7: a) Benetzungsverhalten der Goldtinte auf CA (links) und auf einem PEDOT:PSS-Film (rechts). b) Foto des gedruckten Bauteils mit der Entnetzung der Goldtinte an der Kante der PEDOT:PSS-Schicht, hervorgehoben durch die roten Kreise. c) Benetzungsverhalten von PEDOT:PSS-Dispersion auf CA (links) und auf gedrucktem Gold (rechts). d) Bildung einer homogenen Schicht am Rand der durch die Kreise gekennzeichneten PEDOT-Schicht, wenn die Goldelektrode zuerst gedruckt wurde. e) Mikroskopieaufnahme der gedruckten Goldelektrode. Adaptiert aus Referenz ^[182] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Alle Rechte vorbehalten.

Im Gegensatz dazu weist die PEDOT:PSS-Dispersion Kontaktwinkel von

PEDOT:PSS finden sich in Abbildung 9.8 bzw. Abbildung 9.9 im Anhang. Die Schichtdicken der gedruckten PEDOT:PSS-Schicht und der Au-Schicht wurden mit einem Profilometer bestimmt und betragen 150 ± 20 nm bzw. 90 ± 10 nm. Abbildung 5.7e zeigt eine Mikroskop-Aufnahme der durchgehend homogenen, gedruckten Goldschicht.

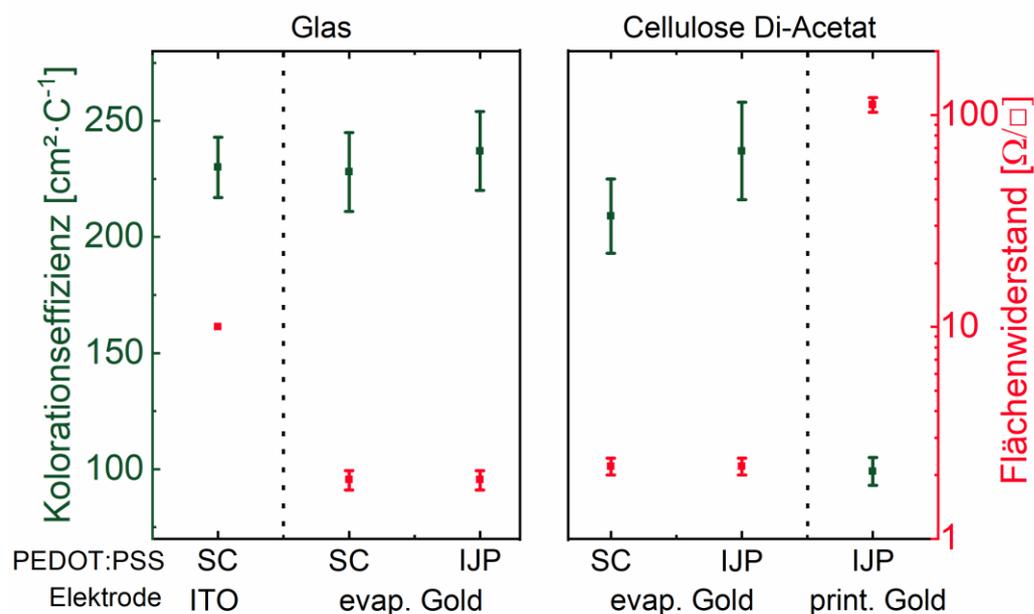


Abbildung 5.8: Kolorationseffizienz einer Reihe von Bauteilen mit aufgedampften und gedruckten Goldelektroden und PEDOT:PSS-Schichten auf Glas und CA, sowie der Flächenwiderstand der jeweiligen Elektroden. Adaptiert aus Referenz ^[182] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Alle Rechte vorbehalten.

Nach der erfolgreichen Optimierung des Druckprozesses sind die gedruckten, elektrochromen Bauteile auf ihre Performance hin untersucht worden. Tabelle 5.1 zeigt die Kenngrößen der gedruckten Bauteile im Vergleich zu den konventionell hergestellten Bauteilen.

Tabelle 5.1: Kenngrößenvergleich der gedruckten Bauteile mit den konventionell hergestellten Bauteilen aus Abschnitt 4.6.1.

	EC Kontrast in [%]	Kontrastverhältnis	Kolorationseff. in [$\text{cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$]	Schaltzeit _{Färbung} in [s]	Schaltzeit _{Entfärbung} in [s]
Referenz	38 ± 2	$1,6 \pm 0,2$	230 ± 13	$2,5 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,1$
Gedruckt	32 ± 4	$1,7 \pm 0,3$	99 ± 6	$3,0 \pm 1,4$	$1,6 \pm 0,2$

Der EC-Kontrast der gedruckten EC-Bauteile ist mit 32 ± 4 % bei einer Wellenlänge von 685 nm vergleichbar mit dem der Referenzbauteile. Gleiches gilt für das Kontrastverhältnis von $1,7 \pm 0,3$. Beide Werte stimmen zudem gut mit den in der Literatur bekannten Werten überein.^[140] Die Kolorationseffizienz ist mit $99 \pm 6 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ jedoch um mehr als die Hälfte kleiner als die

Kolorationseffizienz des Referenzbauteils. Dies kann auf die unterschiedliche Geometrie und die Leitfähigkeit der Elektroden zurückgeführt werden, da die ITO-Elektrode unter der gesamten aktiven Fläche des Referenzbauteils erstreckt wohingegen die gedruckte Goldelektrode nur an einer Stelle mit dem Pixel verbunden ist. Um diese Ursachen weiter zu untersuchen wurden eine Reihe von Referenzbauteilen mit unterschiedlichen Elektroden und Substraten hergestellt, die aber das selbe Layout wie die gedruckten Bauteile aufweisen. Abbildung 5.8 präsentiert die Kolorationseffizienz und den Flächenwiderstand der Elektroden dieser Messreihe. Die Bauteile mit aufgedampften (engl. *evaporated*, *evap.*) Goldelektroden auf Glas zeigen sowohl mit rotationsbeschichtetem (engl. *spincoated*, *SC*), als auch mit gedruckten (engl. *inkjet-printed*, *IJP*) PEDOT:PSS eine zur Referenz auf ITO vergleichbare Kolorationseffizienz und einen geringeren Flächenwiderstand. Die Bauteile mit aufgedampften Goldelektroden und gedrucktem PEDOT:PSS besitzen als Beispiel eine Kolorationseffizienz von $237 \pm 17 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ und einen Flächenwiderstand von $1,9 \pm 0,2 \Omega \cdot \square^{-1}$ der Elektroden. Ähnlich verhalten sich auch die Bauteile mit aufgedampften Gold auf CA. Hier besitzen die Bauteile bei denen PEDOT:PSS aufgedruckt worden ist eine Kolorationseffizienz von $237 \pm 21 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ bei einem Flächenwiderstand der Elektroden von $2,2 \pm 0,2 \Omega \cdot \square^{-1}$. Der Flächenwiderstand der Elektroden, sowie die Kolorationseffizienz sind demnach auf demselben Niveau wie bei den selben Bauteilen auf Glas. Bei den Bauteilen auf CA mit gedruckten Goldelektroden und gedrucktem PEDOT:PSS, fällt die Kolorationseffizienz allerdings auf $99 \pm 6 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ ab, während der Flächenwiderstand der Elektrode von $1,9 \pm 0,2 \Omega \cdot \square^{-1}$ um etwa zwei Größenordnungen auf $112 \pm 9 \Omega \cdot \square^{-1}$ ansteigt. Die Leitfähigkeit der Elektrode scheint somit einen größeren Einfluss auf die Kolorationseffizienz zu haben, als die unterschiedlichen Layouts der Bauteile. Der höhere Flächenwiderstand der gedruckten Au-Elektrode wirkte sich außerdem auf die Schaltzeiten aus, welche sich bei den tintenstrahlgedruckten Bauteilen um mehr als 0,5s erhöhten.

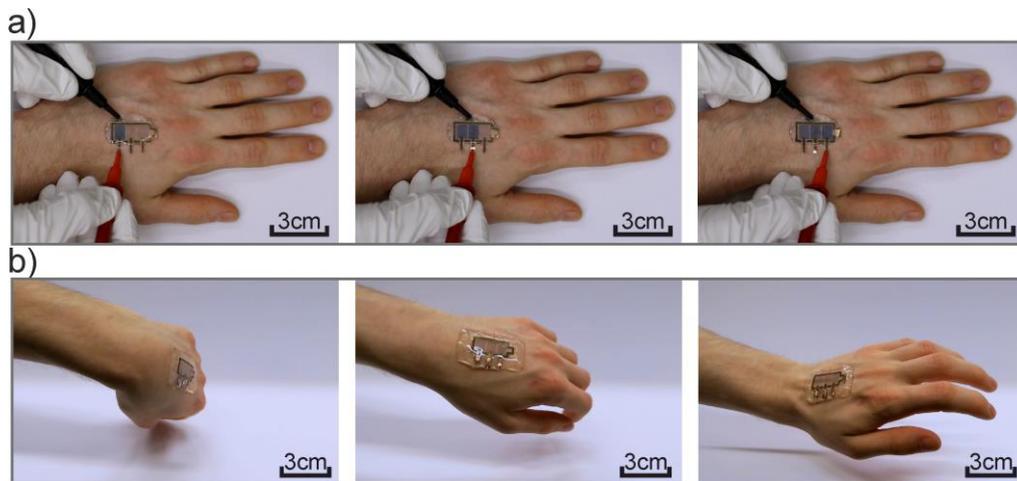


Abbildung 5.9: Fotografien des Ladestatusindikators a) unter Betrieb und b) unter Bewegung getragen auf der Hand. Adaptiert aus Referenz ^[182] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Alle Rechte vorbehalten.

Mit der abgeschlossenen Untersuchung der elektrischen Kenngrößen des gedruckten Bauteils, ist in Abbildung 5.9a ein gedrucktes, elektrochromes Display in Form eines Ladestatus-Indikators in Betrieb dargestellt. Der Gelatineelektrolyt wurde dazu verwendet, das gesamte Bauteil über die Ränder hinweg einzukapseln, wodurch es auf Oberflächen, wie zum Beispiel der Haut, selbsthaftend wirkt. Dadurch wird das Display auf der Hand tragbar und passt sich der Form und der Bewegung des Körpers an, ohne dabei abzufallen oder in seiner Funktionalität beeinträchtigt zu werden (s. Abbildung 5.9b). Die dermatologischen Langzeitauswirkungen des Displays auf die Haut, einschließlich Atmungsaktivität, Wasserdampfdurchlässigkeit und Reizungen, müssen allerdings noch von unabhängiger Seite geprüft werden. Um einen wirklichen Einsatz dieses tragbaren, bioabbaubaren, gedruckten Displays zu prüfen, wurden weiterhin dessen Belastbarkeit in Hinblick auf einen kontinuierlichen Betrieb und eine kontinuierliche mechanische Beanspruchung untersucht. Abbildung 5.10 zeigt den Verlauf des elektrochromen Kontrasts über eine Zeit von 7 h unter ständigem Wechsel von An und Aus des Displays. Dazu wurde eine Rechteckspannung angelegt, die alle 20 s zwischen dem kolorierten und transparenten Zustand hin und her wechselt. Der Inset zeigt die Änderung der Transmission in den ersten 40 Minuten, um die Schaltperiodizität zu veranschaulichen. Der anfängliche EC Kontrast von ca. 34 % fängt nach einer halben Stunde an stark abzunehmen, bis dieser bei ca. 60 Minuten nur noch 12 % erreicht. In den darauffolgenden 3 Stunden pendelt er sich bei einem Minimum von etwa 10 % ein und stabilisiert sich nach ca. 6 Stunden Dauerbetrieb auf ~16 %. Die Abnahme des EC Kontrasts kann durch eine Kombination verschiedener Vorgänge erklärt werden. Zum einen kann das elektrochrome Material während des Betriebs degradieren. Zum anderen könnten die Ionen in die elektrochrome Schicht eindringen und dort elektrostatisch

eingesperrt werden.^[234–236] Des Weiteren kann der Verlust von Wasser im Elektrolyten durch Verdunsten über diesen Zeitraum hinweg die Leistung des Bauteils beeinträchtigen. Daher ist das bioabbaubare, elektrochrome Display in diesem Zustand eher für spezielle, kurzlebige Anwendungen einsetzbar.

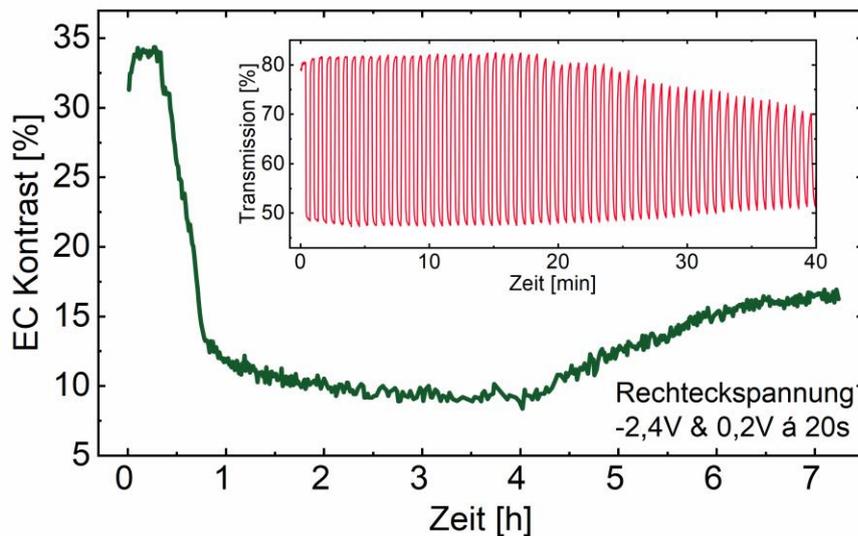


Abbildung 5.10: Verlauf des elektrochromen Kontrast über einen Zeitraum von ca. 7 h, bei kontinuierlichem Schaltvorgang alle 20 s. Adaptiert aus Referenz ^[182] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Alle Rechte vorbehalten.

Neben dem Einfluss einer Langzeitbenutzung des Displays wurde auch die Auswirkung von andauernder mechanischer Belastung untersucht, die durch das Tragen verursacht werden können. Dies wurde mit 10.000 Biege-Entlastungs-Zyklen mit einem Biegeradius von ca. 8,5 mm simuliert, wobei der elektrochrome Kontrast der Bauteile nach verschiedenen Zyklen gemessen worden ist. Der Durchschnittswert von drei Bauteilen, normiert auf den ursprünglichen EC-Kontrast (43 %) ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Der elektrochrome Kontrast verringerte sich nach 10.000 Zyklen kontinuierlicher Biegung nur um 15,9 % gegenüber dem Ausgangswert. Dies kann zum einen auf den Elektrolyten zurückzuführen sein, welcher sich hauptsächlich plastisch dehnt, wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben, und sich dadurch negativ auf die Bauteilleistung auswirkt. Zum anderen kann eine Verringerung der Leitfähigkeit von PEDOT:PSS unter Biegung ein Grund für die Abnahme des Kontrast nach 10.000 Biegezyklen sein.^[237] Allerdings ist der mechanische Einfluss auf die Verschlechterung des Kontrasts geringer als eine dauerhafte Betreibung der Displays und damit durchaus für tragbare Anwendungen geeignet.

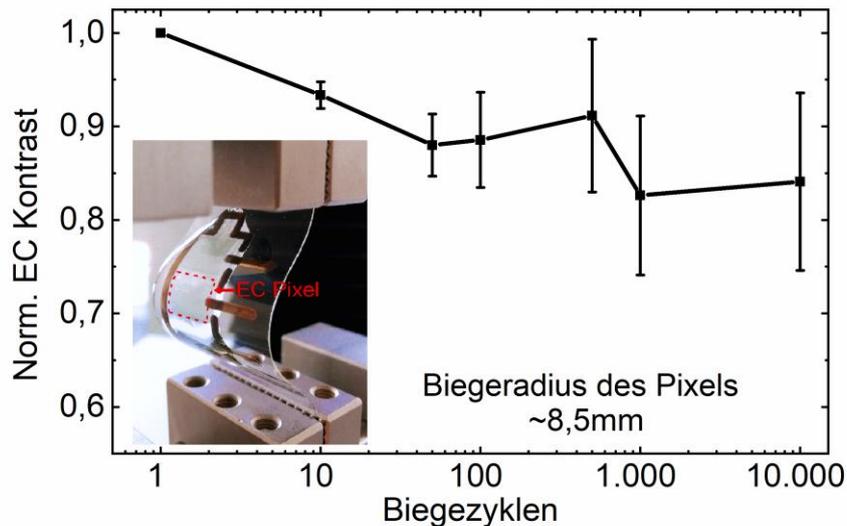


Abbildung 5.11: Elektrochromer Kontrast des gedruckten Ladestatus-Indikators bei einem Biegetest über 10.000 Biege-Entlastungs-Zyklen mit einem minimalen Biegeradius von 8,5 mm. Adaptiert aus Referenz ^[182] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Alle Rechte vorbehalten.

Nach den erfolgreich abgeschlossen elektrischen und mechanischen Untersuchungen des gedruckten, tragbaren Displays, soll außerdem dessen Skalierungsmöglichkeiten durch den Prozess des Tintenstrahldrucks demonstriert werden. Dazu wurde ein tragbares Display mit einer maximalen Kantenlänge von 14 cm entworfen, das 33 Einzelsegmente enthält. Dazu zählen beispielsweise eine Uhr, eine Wetteranzeige, einen Wi-Fi-Indikator, sowie der Ladestatus-Indikator, welche alle individuell über Goldelektroden angesteuert werden können. Insgesamt können 4 solcher Displays auf eine DinA4-Folie Cellulosediacetat gedruckt werden. Dies demonstriert die Möglichkeit einer industrierelevanten Hochskalierung der Herstellung von bioabbaubaren Displays über Tintenstrahldruck. Abbildung 5.12 zeigt Aufnahmen des Druckprozesses. Das Display ist ebenfalls großflächig mit dem Gelatineelektrolyten verkapselt worden, wodurch es ebenfalls wie der einzelne Ladestatus-Indikator auf der Haut getragen werden kann. Ein Foto, auf dem das Display in einer Alltagssituation auf dem Arm getragen wird, ist in Abbildung 5.13a dargestellt.

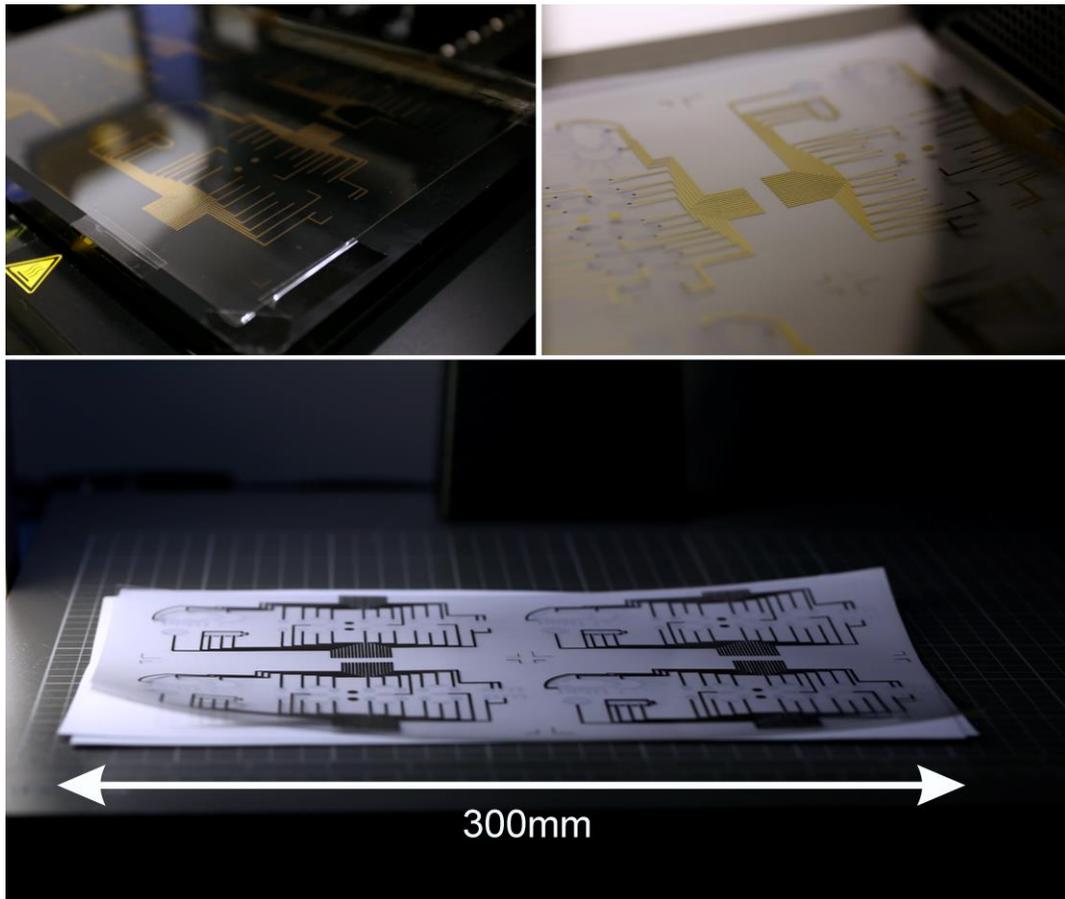


Abbildung 5.12: Fotos des Druckprozesses des bioabbaubaren, elektrochromen Displays. Auf einem DinA4 Cellulose Diacetat finden vier Displays Platz. Adaptiert aus Referenz ^[182] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Alle Rechte vorbehalten.

Wird das Display betrieben, so fungieren die ausgeschalteten Pixel als Gegenelektrode zu den angeschalteten Pixeln. Allerdings können auch alle Pixel über eine zusätzliche Goldelektrode ausgeschaltet werden. Eine der möglichen Kombination von angeschalteten Pixeln wird in Abbildung 5.13b präsentiert. Die Darstellung der Uhrzeit 3:12 pm sowie Sonnenschein und eine zu zwei Dritteln geladene Batterie lassen sich klar von den ausgeschalteten Pixeln unterscheiden, auch wenn diese aufgrund ihrer 80%igen Transmission auch im transparenten Modus noch eine leicht blaue Tönung aufweisen. Das Display kann über den Tintenstrahldruckprozess gleichermaßen auch minimiert werden. So zeigt Abbildung 5.13c und Abbildung 5.13d eine miniaturisierte Version der 7-Segment-Uhranzeige mit einer maximalen Kantenlänge von 3 cm, eingerahmt von einem Gehäuse aus Holz und Tragebändern aus Papier.

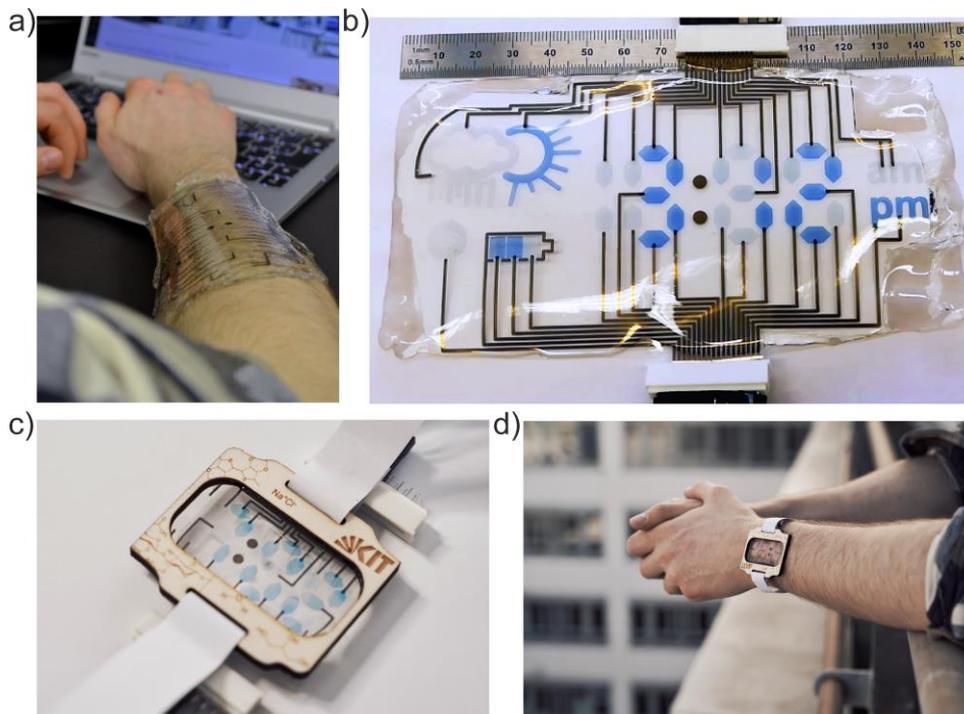


Abbildung 5.13: a) Foto eines gedruckten, elektrochromen Displays mit 33 individuell ansteuerbaren Elementen getragen auf dem Arm in einer Alltagssituation. b) Selbiges Display in Betrieb mit einer möglichen Kombination von anschaltbaren Elementen. c) Foto einer miniaturisierten Version der 7-Segment-Uhranzeige in Betrieb. d) Miniaturisierte Uhranzeige in einer Alltagssituation. Adaptiert aus Referenz ^[182] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Alle Rechte vorbehalten.

5.3.1 Bioabbaubarkeitstest des gedruckten, tragbaren Displays

Abschließend wurde die Bioabbaubarkeit des Displays nach internationalen Standards getestet, um diese eindeutig zuweisen zu können und damit die Umweltfreundlichkeit des Displays zu garantieren. Dazu wurde das Display einem von der ISEGA GmbH unabhängig durchgeführten Test der biologischen Abbaubarkeit nach der internationalen Norm ISO14855 in einem Kompostmilieu bei 25 °C unterzogen. Diese Norm kommt den industriell relevanten biologischen Abbaumethoden für feste Abfälle am nächsten. Das Display wird in trockenem Zustand in einen Bioreaktor mit Kompost-Inokulum eingesetzt, eine Testreihe mit Mikrozellulose fungiert als Referenz zur Validierung des Tests. Mikroorganismen verstoffwechseln das organische Material und setzen dabei Kohlenstoffdioxid (CO₂) frei, dessen Volumen über den Zeitraum des Tests gemessen wird. Das CO₂, welches vom Kompostansatz allein produziert wird, kann über eine Messung von Bioreaktoren, die nur mit Inokulum gefüllt sind herausgerechnet werden. Die Bioabbaubarkeit wird letztlich über das Verhältnis vom theoretisch erwarteten zur kumulierten Netto-CO₂-Produktion berechnet, wobei die

theoretische Menge aus dem Anteil an organischen Kohlenstoff der Probe bestimmt wird. Der Grad der Bioabbaubarkeit des Displays und der Mikrozellulose-Referenz über die Zeit des Tests hinweg wird in Abbildung 5.14 gezeigt. Das Display weist eine höhere Abbaugeschwindigkeit auf als die Referenz und pendelt sich nach ca. 9 Wochen bei einem Abbaugrad von 79,1 % ein. Die Schwelle von 70 % Bioabbaubarkeit erreicht die Referenz nach ca. 11 Wochen und bestätigt dadurch die Gültigkeit des Tests nach ISO14855. Dadurch konnte die Bioabbaubarkeit des Displays erfolgreich gemäß internationalen Standards bestätigt werden, da es bei Beendigung des Tests eine höhere biologische Abbaubarkeit als die Referenz aufweist. Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung der Ergebnisse ist dies nach bestem Wissen die erste Demonstration eines elektronischen Displays, das durch einen unabhängig durchgeführten standardisierten Test als biologisch abbaubar zertifiziert wurde. Der vollständige, offizielle Testbericht findet sich in den ergänzenden Informationen von Referenz ^[182].

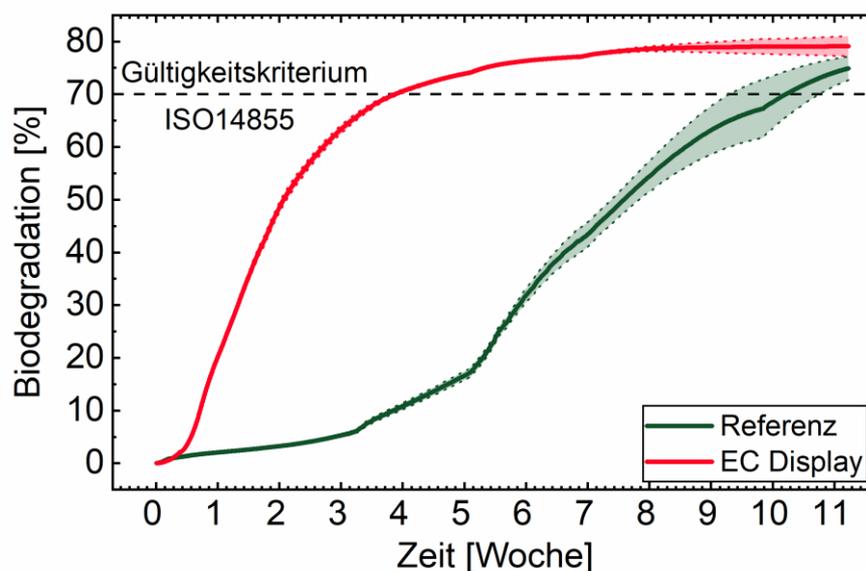


Abbildung 5.14: Biodegradation des gedruckten elektrochromen Displays und einer Mikrozellulose-Referenz nach ISO 14855. Die gestrichelte Linie kennzeichnet das Gültigkeitskriterium für diesen Test. Adaptiert aus Referenz ^[182] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Alle Rechte vorbehalten.

Dennoch sind 20 % des Displays im Zeitraum des Tests nicht abgebaut worden. Dies könnte auf verschiedene Komponenten zurückzuführen sein. Zum einen gilt PEDOT:PSS zwar als biokompatibel, hat aber einen Test zur biologischen Abbaubarkeit gemäß ISO14852 nicht bestanden.^[101,182] Dieser Test wird mit kleinere Materialmengen in einer wässrigen Umgebung durchgeführt. Jedoch liegt der Anteil von PEDOT:PSS am gesamten Kohlenstoff des Displays lediglich bei 0,0001 %. Das Substrat aus Cellulosediacetat enthält ca. 10 % des gesamten Kohlenstoffs und gilt als bioabbaubare Folie. Allerdings erschweren die Acetyl-Seitengruppen

den direkten Abbau durch Cellulase, wodurch die Folie durch Mikroorganismen im Vorfeld des Abbaus zusätzlich deacetyliert werden muss.^[238] Dies könnte in der Kompostumgebung bei festgelegten 25 °C nur begrenzt stattgefunden haben, sodass Teile des Substrats nicht vollständig abgebaut worden sind. Der restliche überbleibene Teil des Displays könnte auf kleine Mengen an Glycerin und Gelatine zurückgeführt werden, die bei Beendigung des Tests noch nicht abgebaut waren.

5.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die erfolgreiche Entwicklung von tintenstrahlgedruckten, umweltfreundlichen Dual-Mode-Displays und nach internationalen Standards bestätigten bioabbaubaren, gedruckten EC Displays auf Basis der Ergebnisse von Kapitel 4 präsentiert.

Die Kombination der ECL und EC Bauteile mit PLGA-Elektrolytgel ermöglichte die Herstellung von DMD, bei denen zwischen dem emissiven und reflektiven Modus durch einen Wechsel von Wechsel- zu Gleichspannung geschaltet werden kann. Diese weisen im emissiven Modus eine Leuchtdichte von maximal $52 \text{ mcd}\cdot\text{m}^{-2}$ bei 4 V und 40 Hz auf. Der Unterschied zum Einzelbauteil konnte auf die Reduzierung auf eine aktive Elektrode zurückgeführt werden. Der reflektive Teil besitzt einen maximalen Kontrast von 45 %, eine Kolorationseffizienz von $244 \text{ cm}^2\cdot\text{C}^{-1}$ und Schaltzeiten bis zu unter 0,8 Sekunden. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Einzelbauteilen. Die DMD konnten darüber hinaus mittels Tintenstrahldruck hergestellt und strukturiert werden, wodurch sie auch für nachhaltige, industriell genutzte Fertigungsmethoden geeignet sind.

Die elektrochromen Bauteile auf Basis des biokompatiblen PEDOT:PSS und des bioabbaubaren Gelatine-Elektrolyts konnten mittels Tintenstrahldrucks erfolgreich auf eine bioabbaubare Cellulosediacetat-Folie transferiert werden. Dazu wurde der Druckprozess hinsichtlich der Homogenität der einzelnen Schichten optimiert. Die gedruckten EC Bauteile zeigten einen maximalen Kontrast von 32 % und Schaltzeiten von bis zu unter 1,6 Sekunden, was gut mit den herkömmlich hergestellten Referenz-Bauteilen übereinstimmt. Einzig die Kolorationseffizienz sank aufgrund der veränderten Elektrodenstruktur auf $99 \text{ cm}^2\cdot\text{C}^{-1}$. Die gedruckten Bauteile weisen zudem eine ausreichende Stabilität bei andauerndem Betrieb und mechanischer Belastung auf. Abschließend konnte ein tragbares, tintenstrahlgedrucktes Display mit 33 individuellen Elementen hergestellt werden, dessen Bioabbaubarkeit von unabhängiger Seite nach internationalen Standards bestätigt werden konnte. Es handelt sich zum Zeitpunkt der Veröffentlichung um das erste gedruckte Display dessen Bioabbaubarkeit nach internationalen

Normen bestätigt werden konnte. Dies verdeutlicht die Verwendbarkeit von natürlichen und bioabbaubaren Materialien für komplexe, funktionelle und gedruckte Displays für Anwendungen im Bereich von *Wearables* und dem Internet-der-Dinge und zeigt somit eine Möglichkeit auf, die Menge an Elektroschrott und dessen Auswirkungen nachhaltig zu reduzieren.

6 Dehbare Insel-Brücken-Plattform für gedruckte organische Elektronik

Dieses Kapitel behandelt den Herstellungsprozess, sowie die mechanische Charakterisierung und Anwendungsmöglichkeiten von dehnbaren, Insel-Brücken-Substraten. Abschnitt 6.1 führt in die Thematik von dehnbaren Substraten ein, gefolgt von der mechanischen Charakterisierung und Silanisierung der Substrate in Abschnitt 6.2. Daraufgehend werden die mechanischen Eigenschaften von Hybrid-Substraten in Abschnitt 6.3 charakterisiert und Prozessmethoden zur Herstellung von Insel-Brücken-Plattformen und deren Charakterisierung in Abschnitt 6.4 erörtert. Diese Insel-Brücken-Plattformen werden in Abschnitt 6.5 mit Silberelektroden versehen und deren Leitfähigkeit unter Dehnung untersucht. In Abschnitt 6.6 werden die Elektroden in Form eines kapazitiven Dehnungsmessers funktionalisiert. Zur weiteren Veranschaulichung von Anwendungsmöglichkeiten der dehnbaren Insel-Brücken-Plattformen werden auf diesen in Abschnitt 6.7 elektrochrome Bauteile hergestellt und charakterisiert. Das Kapitel wird in Abschnitt 6.8 mit einer Zusammenfassung abgeschlossen. Die Ergebnisse, die in diesem Kapitel vorgestellt werden, wurden in ähnlicher Form 2022 in „Flexible and Printed Electronics“ veröffentlicht.^[239]

6.1 Einleitung

Die Entwicklungen im Bereich der organischen Elektronik über die letzten Dekaden hinweg ermöglichten aufgrund der vielfältigen molekularen Anpassungsmöglichkeiten, der Verarbeitbarkeit in Lösemitteln, gepaart mit dem geringen Gewicht und der mechanischen Flexibilität von organischen Molekülen Weiterentwicklungen im Bereich flexibler Elektronik.^[240] Neben flexiblen Anwendungen hat die organische Elektronik auch Anwendungen ermöglicht, die sich mechanischen Belastungen wie Dehnung, Scherung oder Kompression anpassen können.^[241,242] Dieser Bereich wird gemeinhin als dehnbare oder elastische Elektronik bezeichnet. Hierbei liegt der Fokus vor allem auf tragbaren Bauteilen, z.B. im medizinischen Bereich, wie zur Überwachung der menschlichen Gesundheit^{[243][244]}, Implantate^[120], generell *Wearables*^[245,246], künstliche elektronisch-taktile Haut^[9] und intelligente Textilien^[247]. Der Idealfall, dass alle im Bauteil verwendeten Komponenten intrinsisch dehnbar sind ist aufgrund des derzeitigen Mangels an Materialien mit halbleitenden, dielektrischen oder leitenden

Eigenschaften bei gleichzeitig hoher mechanischer Elastizität nicht realisierbar. Beispiele für solche Materialien, die in dehnbaren Anwendungen Verwendung finden, sind zum Beispiel Flüssigmetall-Legierungen oder leitfähige Gele.^[164,248–251]

Daher wird in der Literatur vor allem auf spezielle Herstellungsmethoden zurückgegriffen, um dehnbare Elektronik herzustellen. Beispiele dieser Herstellungstechniken sind das Vordehnen eines elastischen Substrats vor dem Auftragen der funktionellen Schichten^[112] oder bis zu einem gewissen Punkt dehnbare geometrische Strukturen der funktionellen Schichten, wie z. B. Hufeisenmuster^[113]. In beiden Fällen können die elektrischen Bauteile über digitale Drucktechnologien wie Tintenstrahldruck, die eine mögliche Skalierbarkeit bis zu industriellen Maßstäben bei geringem Materialverlust bereitstellen (s. Kapitel 5), hergestellt werden.^[114,115] Nachteile der zuvor genannten Herstellungstechniken ist die Degradation oder Delamination der einzelnen Schichten durch übermäßige Dehnung, sowie eine aufwendige Entwicklung neuer Druckprozesse oder komplexer Oberflächenmodifikationen der elastischen Substrate.^[116,117] Daher wäre die Möglichkeit eines Transfers von etablierten Druckprozessen auf herkömmlich verwendeten, flexiblen Folien, wie PET oder PEN, auf dehnbare Substrate optimal.

Hierzu eignet sich vor allem die Methode, starre Inseln auf dem dehnbaren Substrat anzubringen, welche über dehnbare Brücken untereinander verbunden sind.^[118,123,124,164,165] Die Inseln schützen die darauf aufgebracht (opto)elektronischen Bauteile vor mechanischer Belastung, während das gesamte Substrat durch die Verbindungsbrücken dehnbar ist. Diese Brücken sind entweder quasi-elastische geometrische Strukturen oder räumlich-ausgedehnte, bogenförmige Strukturen. Aufgrund der Verwendungsmöglichkeit eines robusten Materials für die bogenförmigen Brücken, sind diese widerstandsfähiger gegen Überdehnung. Die Nachteile der Substrate mit starren Inseln und räumlich ausgedehnten Brücken sind allerdings komplizierte Herstellungsschritte wie Lithografie, Vakuumabscheidung, Transferdruck und hohe Temperaturen.^[121,123–126]

In diesem Kapitel wird eine einfache und skalierbare Methode zur Herstellung von dehnbaren Substraten mit starren Inseln und räumlich-ausgedehnten Brückenstrukturen präsentiert, die einen Transfer der Druckprozesse für herkömmliche flexible Folien auf dehnbare Substrate ermöglicht. Dazu wurden mittels einer kovalenten Kopplungsreaktion der Silane 3-(Aminopropyl)triethoxysilan (APTES) und (3-Glycidylpropyl)trimethoxysilan (GLYMO) flexible PET-Folie mit dehnbarem Ecoflex-Silikon verbunden. Die Inseln und Brücken wurden mithilfe eines speziell entwickelten ‚Webe‘-Verfahren aus der PET-Folie hergestellt. Abschließend konnte gezeigt werden, dass eine Vielzahl von per Tintenstrahldruck hergestellten Bauteilen auf

die dehnbaren Insel-Brücken-Plattformen transferiert werden können und durch die Insel-Brücken-Strukturen zusätzlich vor der mechanischen Belastung bei Dehnung geschützt werden.

6.2 Mechanische Charakterisierung und Silanisierung der Substrate

Die flexiblen und elastischen Substrate wurden zuerst auf ihre mechanischen Eigenschaften untersucht. In einem weiteren Schritt wurde die Möglichkeit einer Silanisierung dieser Substrate betrachtet, da für den in dieser Arbeit verwendeten Ansatz für dehnbare Plattformen elastische mit flexiblen Substraten über Silane kovalent verbunden werden müssen. Als elastisches Substrat wurde das Silikon „Ecoflex 00-20“ verwendet, dessen Dehnbarkeit laut Hersteller bis zu 845 % beträgt.^[252] Für den flexiblen Teil der hybriden Plattform wurde Polyethylenterephthalat (PET) gewählt, da es als Substrat für gedruckte, organische Elektronik bereits untersucht und verwendet worden ist.^[240] Das flexible Substrat soll die darauf aufgebrachtten Bauteile vor dem mechanischen Einfluss der Dehnung schützen. Die mechanischen Eigenschaften der beiden Substrate wurden in einem Zugversuch charakterisiert und sind in einem Spannungs-Dehnungs-Diagramm in Abbildung 6.1 dargestellt. Ecoflex zeigt eine elastische Dehnbarkeit von bis zu ca. 680 % bei einer mit $0,13 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ geringen Spannung. Dies macht es ideal für den dehnbaren Teil der hybriden Plattform. PET hingegen lässt sich nur bis zu 1,7 % plastisch dehnen und das unter großen Spannungen von bis zu $75 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$. Diese Eigenschaften sollte auf PET hergestellte organische Elektronik vor Dehnung schützen.

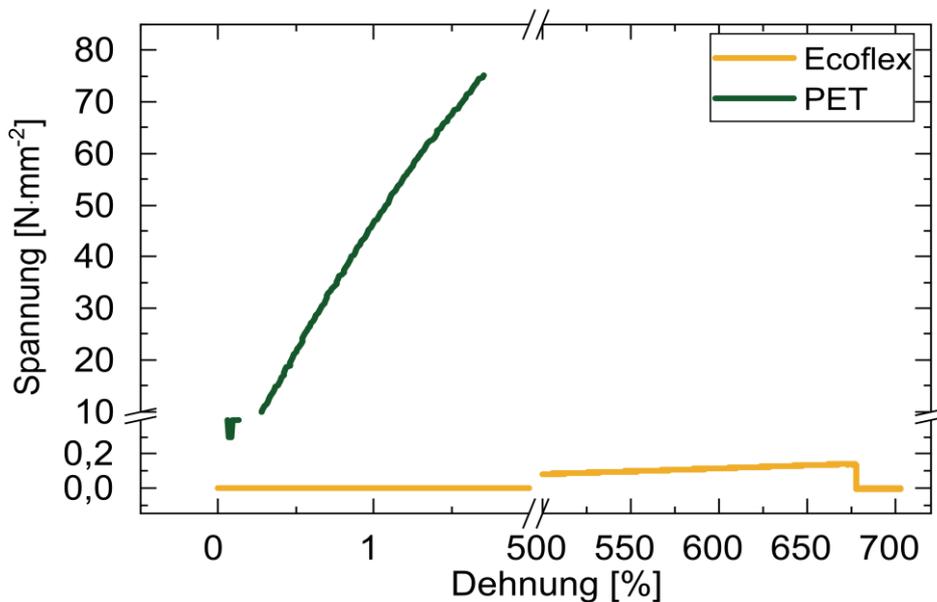


Abbildung 6.1: Spannungs-Dehnungs-Diagramm von PET und Ecoflex in einem Zugversuch. Adaptiert mit Erlaubnis aus Referenz ^[239]. © IOP Publishing. Alle Rechte vorbehalten.

Um die beiden Substrate kovalent miteinander zu verbinden, wurden die Silane (3-Glycidyoxypropyl)trimethoxysilan (GLYMO) und 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) verwendet. Silane werden in der Literatur meist als selbstorganisierende Monolagen zur Oberflächenbehandlung von Substraten verwendet, um (nicht-)haftende Beschichtungen oder Entnetzungsstrukturen herzustellen.^[168,253,254] Darüber hinaus können verschiedene Materialien, wie PDMS, PET oder Glas, durch chemische Kopplungsreaktionen einiger Silane, wie GLYMO oder APTES, miteinander verbunden werden.^[255–257] Dazu werden die beiden Silane jeweils auf die zu verbindenden Substrate als Monolage aufgebracht. Die Silane wurden dazu in Ethanol gelöst und in Lösung auf die Substrate abgeschieden, wobei PET zuvor für 5 min mit Sauerstoffplasma behandelt worden ist. Nach einer Einwirkzeit von 5min wurde die Lösung mit Isopropanol abgewaschen. Um die erfolgreiche Silanisierung der Substrate zu bestätigen, wurde der Wasserkontaktwinkel auf den Substraten nach den einzelnen Behandlungsschritten gemessen.¹ Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.2 dargestellt, wobei Glas als Referenz verwendet worden ist. Das unbehandelte Ecoflex weist einen Kontaktwinkel von $110 \pm 3^\circ$ auf, PET von $54 \pm 3^\circ$. Nach der Sauerstoffplasma-Behandlung von PET sinkt der Kontaktwinkel des Substrats auf $8,0 \pm 0,5^\circ$ und wird daher hydrophiler. Ähnliches konnte für die Glasreferenz beobachtet werden; der Kontaktwinkel sank durch die Sauerstoffbehandlung von $43 \pm 1^\circ$ auf $16,7 \pm 0,1^\circ$.

¹ Die Messung der Kontaktwinkel wurde durch M.Sc. Patrick Maag durchgeführt.

Nach der Beschichtung mit APTES weisen die Glas- und PET-Substrate Kontaktwinkel um $62 \pm 2^\circ$ auf. Ecoflex und Glas zeigen nach der Beschichtung mit GLYMO beide Kontaktwinkel um $70 \pm 5^\circ$.

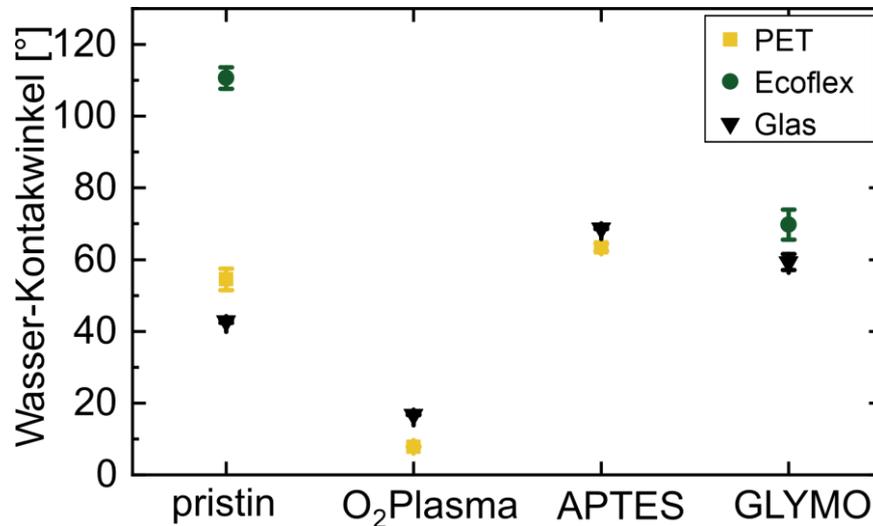


Abbildung 6.2: Wasserkontaktwinkel von Ecoflex und PET zusammen mit einer Glas-Referenz bei verschiedenen Substratbehandlungen auf dem Weg zur Silanisierung. Die Messung der Kontaktwinkel wurde durch M.Sc. Patrick Maag durchgeführt. Adaptiert mit Erlaubnis aus Referenz [239]. © IOP Publishing. Alle Rechte vorbehalten.

Die Änderung des Kontaktwinkels von den unbehandelten Substraten über die Plasmabehandlung bis zur Silanisierung deutet auf eine erfolgreiche Abscheidung hin, da die gemessenen Werte der einzelnen Substrate gut mit der Glasreferenz und mit Literaturberichten übereinstimmen, auch wenn die Verteilung der gemessenen Werte in der Literatur recht hoch ist.^[256,258,259]

6.3 Scherfestigkeit der verbundenen Hybrid-Substrate

Nach der erfolgreichen Silanisierung der Substrate wurden die beiden Substrate über die kovalente Kopplungsreaktion der Silane miteinander verbunden. Dazu wurden auf die übereinandergelegten Substrate in einem Nano-Imprinter bei 60°C für eine gewisse Zeit ein Druck von 5 bar ausgeübt. Der Einfluss der Einpresszeit und der angelegten Temperatur auf die Stärke der Bindung zwischen den beiden Substraten (in Form der Scherfestigkeit) wurde in Zugversuchen untersucht. Ein typischer Verlauf der Scherfestigkeit der verbundenen Substrate, während diese auseinander gezogen werden, ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Nach einem ersten Anstieg folgt ein erstes Maximum im Verlauf der Scherfestigkeit. Dieser lässt sich auf eine Delaminierung der beiden Substrate an den Ecken der verbundenen Fläche zurückzuführen. Das absolute Maximum der Scherfestigkeit wird kurz vor der vollständigen Delaminierung erreicht.

Die Insets zeigen Fotos der beiden Delaminierungszustände an der jeweils zugehörigen Stelle im Diagramm. Die maximale Scherfestigkeit wurde in den folgenden Untersuchungen als Vergleich der Qualität der einzelnen Bindungsstärken verwendet.

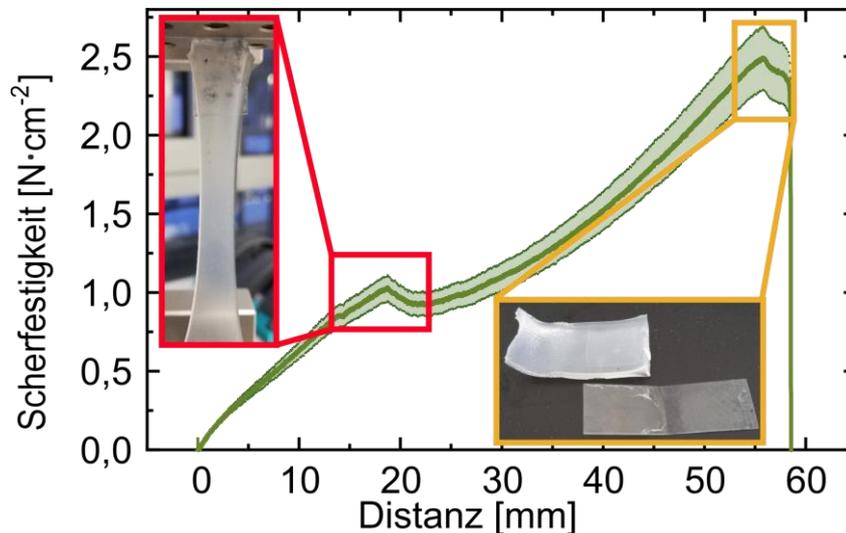


Abbildung 6.3: Typischer Verlauf der Scherfestigkeit bei einem Zugversuch der miteinander verbundenen Substrate. Die Insets zeigen die Delaminierungszustände an den jeweils zugehörigen Stellen im Diagramm. Adaptiert mit Erlaubnis aus Referenz ^[239]. © IOP Publishing. Alle Rechte vorbehalten.

Zunächst wurde die Einpresszeit auf eine möglichst starke Bindung zwischen den Substraten optimiert. Abbildung 6.4a zeigt die Scherfestigkeit der Bindungen bei 60 °C mit Einpresszeiten von 5 min bis 20 min gemittelt über vier Proben. Nach 5 min weisen die Proben eine minimale Scherfestigkeit von lediglich $1,4 \pm 0,4 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf. Die höchste Scherfestigkeit von $3,0 \pm 0,4 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$ konnte bei einer Einpresszeit von 10min beobachtet werden. Hierbei war die Bindung stärker als die maximale Bruchlast des dehnbaren Ecoflex-Substrats. Bei einer Einpresszeit von 10min ist dieses gerissen, bevor die Verbindung der beiden Substrate delaminiert wurde. Bilder des Zugversuch, bei welchem das Ecoflex vor der Bindung gerissen ist, finden sich in Abbildung 6.4b. Die kovalent gebundene Fläche wird durch den gestrichelten, roten Kasten hervorgehoben. Bei längeren Einpresszeiten nimmt die maximale Scherfestigkeit, die die Bindung aushalten kann, wieder ab. Allerdings geht aus dieser Messung nicht hervor, ob die Verminderung der Scherfestigkeit auf die längere Einpresszeit oder auf den Einfluss der Temperatur zurückgeht.

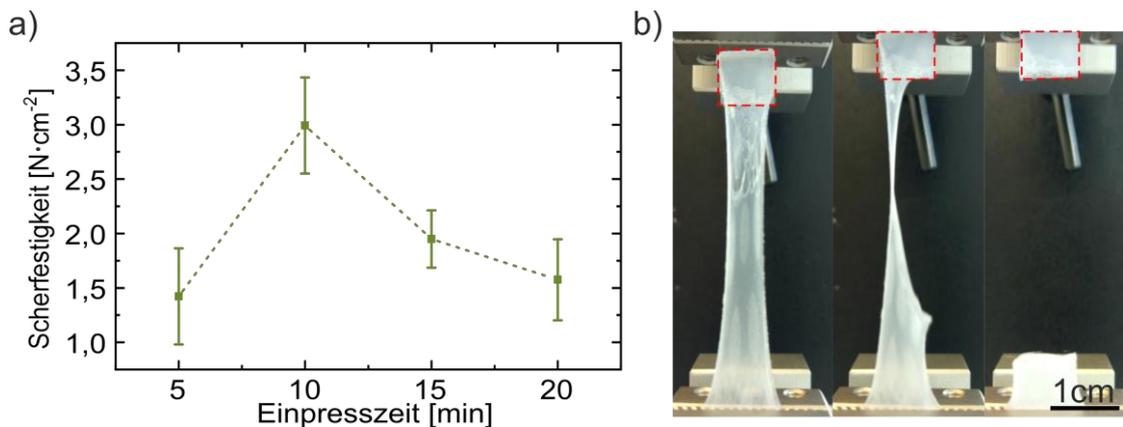


Abbildung 6.4: a) Scherfestigkeit der verbundenen Substrate in Abhängigkeit der Einpresszeit bei 60°C. Die Werte wurden über 4 Proben gemittelt. b) Bilder des Zugversuchs bei 10min Einpresszeit. Die verbundene Fläche wird über den roten, gestrichelten Kasten hervorgehoben. Adaptiert mit Erlaubnis aus Referenz ^[239]. © IOP Publishing. Alle Rechte vorbehalten.

Daher wurden Proben nach einer Einpresszeit von 10 min bei 60 °C in drei Gruppen aufgeteilt. Ein Teil der Proben wurde nicht weiter behandelt und diente als Referenz. Die zweite Gruppe wurde für weitere 10 min auf einer Heizplatte bei 60 °C ausgeheizt. Die letzte Gruppe wurde wieder für 10 min bei 5 bar in den Nano-Imprinter gelegt, diesmal bei Raumtemperatur. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.5 dargestellt. Bei den Gruppen, in denen die Proben weiter behandelt worden sind, nahm die Scherfestigkeit der Bindung deutlich ab. Es lässt sich beobachten, dass der auf die Proben ausgeübten Druck einen größeren Einfluss auf die Scherfestigkeit der Bindung hat als die verwendete Temperatur. Allerdings geht die Verringerung der Scherfestigkeit beim vorhergegangenen Experiment auf eine Kombination der Einflüsse aus Temperatur und Druck zurück. Da die Bindung bei 60 °C und 5,5 bar für 10 min stärker ist als die Integrität von Ecoflex, wurde dies als optimaler Prozess für die kovalente Bindung der beiden Substrate identifiziert und für alle weiteren Prozesse verwendet.

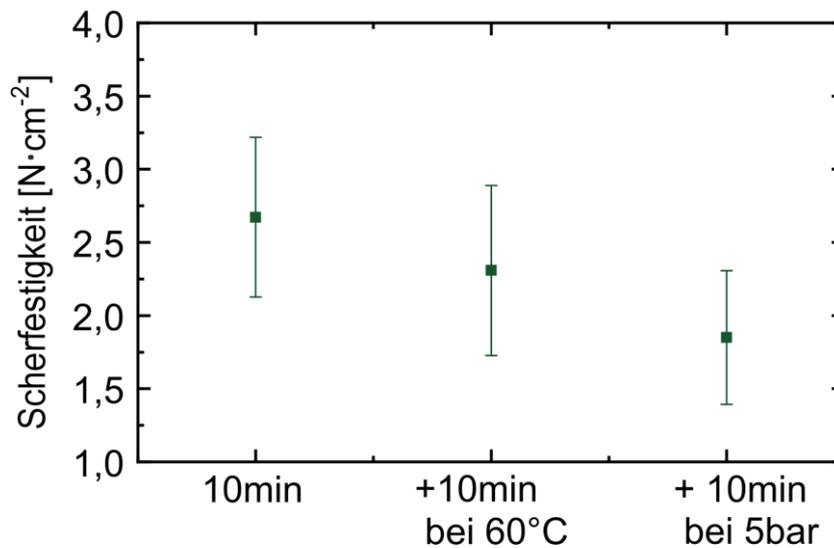


Abbildung 6.5: Einfluss von Druck und Temperatur auf die Scherfestigkeit der Bindung zwischen den Substraten. Adaptiert mit Erlaubnis aus Referenz ^[239]. © IOP Publishing. Alle Rechte vorbehalten.

6.4 Herstellung von dehnbaren Insel-Brücken-Strukturen

Nach der erfolgreichen Optimierung der mechanischen Widerstandsfähigkeit der Bindung zwischen den Substraten wurde versucht Inseln und Brücken aus dem flexiblen Substrat auf dem dehnbaren Substrat aufzubringen. Dazu sollten die Substrate nur an bestimmten Stellen silanisiert werden, um nur an diesen Stellen die beiden Substrate miteinander zu verbinden. Dies ermöglicht die Herstellung von Inseln und Brücken aus der flexiblen PET-Folie, wobei die Inseln durch die gebundenen Flächen und die Brücken durch die Verbindungen zwischen mehreren Inseln definiert werden.



Abbildung 6.6: Aufnahmen a) der Silan-Lösung auf dem glatten Ecoflex-Substrat und b) der Gussform für das Ecoflex-Substrat mit eingravierten Flächen, sowie der Silan-Lösung auf dem Ecoflex-Substrat mit rauen Flächen. Adaptiert mit Erlaubnis aus Referenz ^[239]. © IOP Publishing. Alle Rechte vorbehalten.

Da das Ecoflex-Substrat sehr hydrophob ist, zieht sich die Silan-Lösung nach dem Auftragen über das ganze Substrat zusammen, wodurch es nicht möglich ist, ausgewählte Flächen zu

silanisieren. Eine Aufnahme dieses Verhaltens wird in Abbildung 6.6a präsentiert. Daher wurden in die Gussform des Ecoflex-Substrats Quadrate eingraviert, um die Rauigkeit dieser Flächen auf dem Ecoflex-Substrat zu erhöhen. Diese Rauigkeit verhindert die Entnetzung der Silan-Lösung auf den spezifischen Flächen und ermöglichte so eine kontrollierte Silanisierung. Eine Aufnahme der auf den Flächen abgeschiedenen Silan-Lösung ist in Abbildung 6.6b dargestellt. Des Weiteren erhöht die Rauigkeit die für die Bindung der Substrate zur Verfügung stehende effektive Fläche.

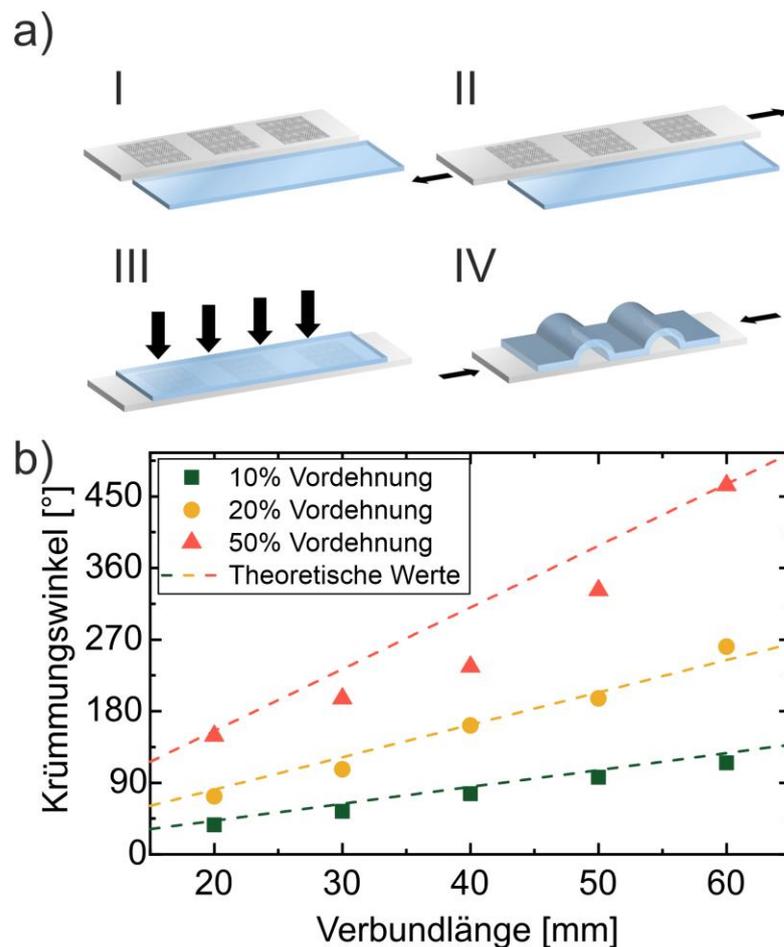


Abbildung 6.7: a) Schematische Darstellung der Herstellung von Insel-Brücken-Strukturen durch Vordehnung des Ecoflex-Substrates. b) Experimentelle und theoretische Werte des Krümmungswinkels verursacht durch Vordehnung in Abhängigkeit der verbundenen Flächenlänge und der Vordehnung. Adaptiert mit Erlaubnis aus Referenz [239]. © IOP Publishing. Alle Rechte vorbehalten.

Eine Möglichkeit um aus der flexiblen PET-Folie strukturierte Inseln und Brücken herzustellen, wird schematisch in Abbildung 6.7a präsentiert. Dazu wird das Ecoflex-Substrat vor dem Verbinden der Substrate gedehnt (II) und nach der erfolgreichen Bindung (III) der einzelnen Flächen wieder relaxiert (IV). Dadurch wölben sich die nicht-verbunden Teile der PET-Folie

automatisch und formen nicht-planare Brücken zwischen den einzelnen Inseln. Ein Nachteil dieser Methode ist allerdings, dass auch der Teil des Ecoflex-Substrates, der sich unter den PET-Inseln befindet, vor der kovalenten Bindung gedehnt worden ist. Diese Flächen versuchen ebenfalls zu relaxieren, wodurch sich ein Effekt ergibt, der dem von Bi-Metallen bei Erhitzung ähnelt. Dieser Effekt wird in Abschnitt 2.4.3 ausführlich erklärt. Als Resultat krümmen sich die verbundenen Substrate nach der Relaxation in Abhängigkeit der Vordehnung und der Größe der verbundenen Fläche. Abbildung 6.7b zeigt den Krümmungswinkel in Abhängigkeit der Länge der verbundenen Fläche und der Vordehnung, um den Krümmungseffekt bei durch Vordehnung hergestellten Brückenstrukturen zu untersuchen. Es lässt sich beobachten, dass die gemessenen Werte mit den theoretisch errechneten Werte übereinstimmen und die theoretische Beschreibung des Krümmungseffekts damit bestätigen. Allerdings macht der Krümmungseffekt eine Anwendung der Insel-Brücken-Plattformen als Substrat für gedruckte Elektronik unmöglich.

Daher wurde eine neue Methode zur Herstellung der Insel-Brücken-Strukturen entwickelt. Eine schematische Darstellung dieses Herstellungsprozesses ist in Abbildung 6.8a dargestellt. Die PET-Folie wurde in einem ersten Schritt per Lasercutter in durch Stege verbundene Inseln strukturiert (I). Mithilfe von Stäben und einer Maske wurden diese Stege durch einem dem Weben ähnlichen Prozess zu Brücken angehoben (II). Die Insel aus PET Folie wurde in diesem Zustand mit Silanen beschichtet. In einem letzten Schritt wurde die strukturierte PET-Folie dann mit dem silanisierten Ecoflex, wie zuvor beschrieben, kovalent verbunden (III). In diesem Fall muss das Ecoflex-Substrat nicht vorgedehnt werden, wodurch sich die Substrate im Nachhinein nicht krümmen. Darüber hinaus kann über die Länge der Stege, bzw. der Höhe der Brücken die mögliche maximale Dehnung des ganzen Substrats festgelegt werden. Abbildung 6.8b zeigt Aufnahmen der fertigen dehnbaren Insel-Brücken-Plattformen in zwei verschiedenen Maßen mit Nahaufnahmen der einzelnen Brücken. Beide Plattformen bestehen aus 25 individuellen Inseln, welche durch Brücken miteinander verbunden sind. Die linke Plattform weist eine totale Kantenlänge von 10 cm auf mit 1 cm^2 großen Inseln und 14 mm langen Brücken. Das rechte Beispiel hebt die Skalierungsmöglichkeiten des Prozesses hervor, da die Kantenlänge der ganzen Plattform hier lediglich 2,5 cm beträgt mit $0,1225 \text{ cm}^2$ großen Inseln und 5 mm langen Brücken. Dieser Prozess wurde daher in den folgenden Abschnitten zur Herstellung der Insel-Brücken-Plattformen verwendet.

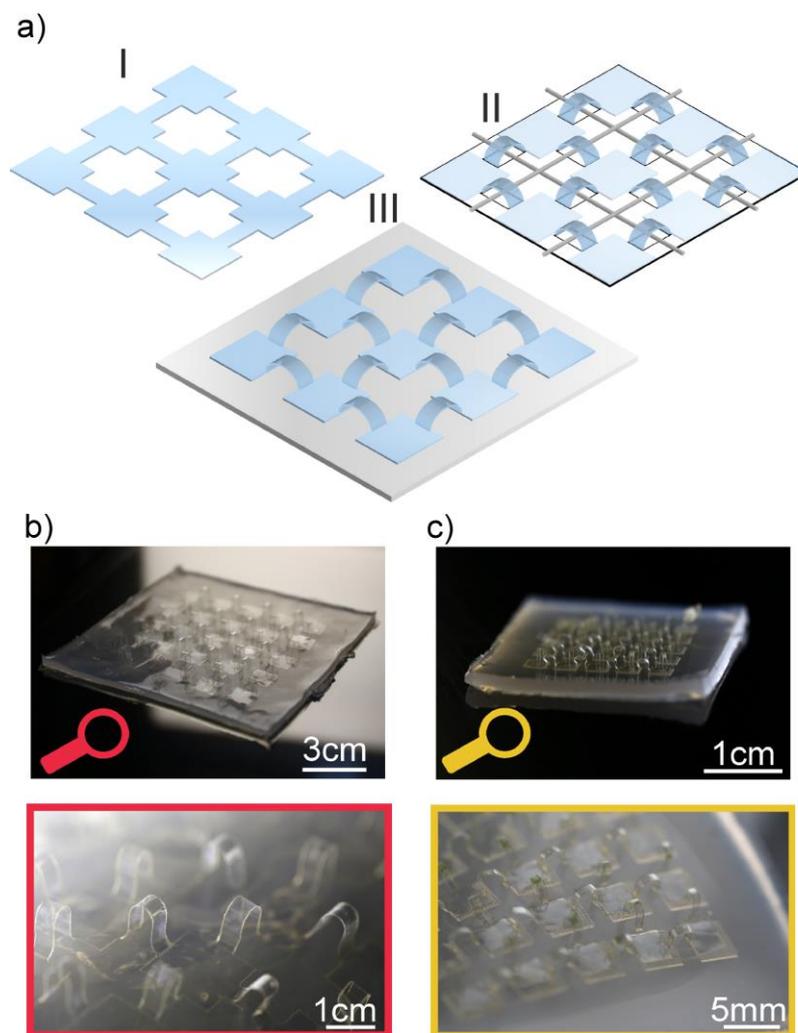


Abbildung 6.8: a) Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses von Insel-Brücken-Plattformen ohne Vordehnung des Ecoflex-Substrats. b) Aufnahmen der fertigen, dehnbaren Insel-Brücken-Plattformen in zwei verschiedenen Größenvariationen. Adaptiert mit Erlaubnis aus Referenz ^[239]. © IOP Publishing. Alle Rechte vorbehalten.

Abschließend wurde die Belastbarkeit unter Dehnung der Insel-Brücken-Plattform in einem destruktiven Zugversuch untersucht. Die gemessenen Werte sind in Abbildung 6.9 dargestellt. Es lässt sich beobachten, dass sich das Ecoflex-Substrat bis zur maximalen Dehnbarkeit des gesamten Substrats, welche in diesem Fall auf 50 % definiert worden ist unter geringem mechanischen Widerstand dehnen lässt. Dies lässt sich aus dem Verhalten von Ecoflex und PET unter Dehnung (dargestellt in Abbildung 6.1) schlussfolgern. Wird eine Dehnung von 50 % überschritten, dominieren die mechanischen Eigenschaften der PET-Folie, da diese nun vollständig gespannt ist. Bei ca. 60 % Dehnung beginnen die einzelnen Brücken schließlich zu reißen. Da die Insel-Brücken-Plattform punktsymmetrisch isotrop ist, sollte das Dehnungsverhalten in der orthogonalen Richtung gleich sein.

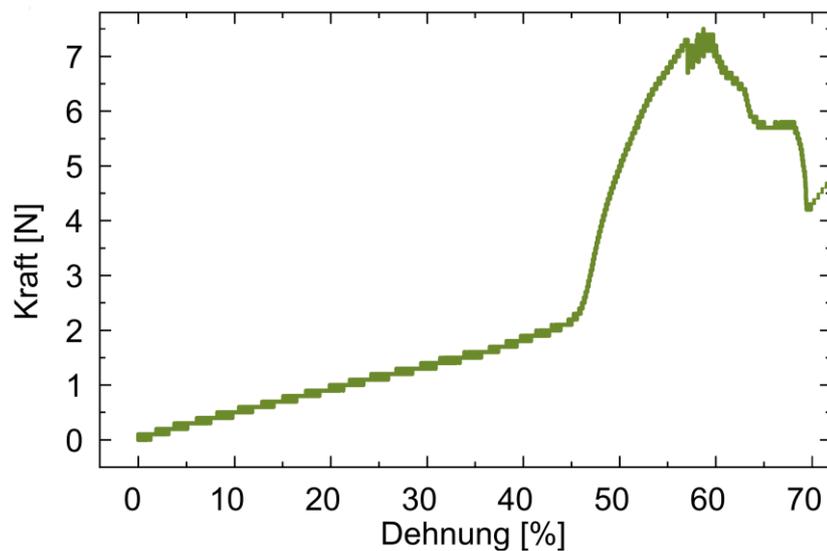


Abbildung 6.9: Destrutiver Zugversuch der Insel-Brücken-Plattform mit einer maximalen Dehnbarkeit von 50%. Adaptiert mit Erlaubnis aus Referenz ^[239]. © IOP Publishing. Alle Rechte vorbehalten.

6.5 Gedruckte Silberelektroden auf dehnbaren Insel-Brücken-Plattformen

Die Verwendbarkeit der hergestellten Insel-Brücken-Plattformen für den Transfer von gedruckter Elektronik auf dehnbare Substrate wurde in einem ersten Schritt an gedruckten Elektroden getestet. Dazu wurden Silber-Elektroden mithilfe eines Pixdro LP50 und einer 10 μ l Dimatix-Cartridge auf die PET-Folie gedruckt, bevor dieses per Lasercutter strukturiert und an das Ecoflex-Substrat gebunden worden ist. Die für den Druck der Silber-Tinte verwendeten Parameter sind in Abbildung 9.7 im Anhang dargestellt.

Auf dem fertigen dehnbaren Bauteil, dargestellt in Abbildung 6.10a, befinden sich fünf Reihen von Silber-Elektroden, die sich über fünf Inseln erstrecken. Um festzustellen, ob der Einfluss der Dehnung auf die elektrischen Komponenten durch die Insel-Brücken-Struktur minimiert wird, wurde das Bauteil einem nicht-destruktiven Zugversuch ausgesetzt, bei dem gleichzeitig der elektrische Widerstand der Elektroden gemessen worden ist. Die Ergebnisse des Zugversuchs bei gleichzeitiger elektrischer Widerstandsmessung sind in Abbildung 6.10b dargestellt. Die Bauteile sind bis zu ihrer maximalen Dehnbarkeit von 50 % gedehnt und wieder gelockert worden. Dabei schwankt der Widerstand der Elektroden lediglich um 1,3 % um einen Mittelwert von 52,8 Ω . Der Einfluss der Dehnung auf die elektrischen Komponenten ist demnach minimal,

da die Insel-Brücken-Architektur diese vor der mechanischen Belastung abschirmt. Zur weiteren Visualisierung des minimalen Einflusses der mechanischen Belastung unter Dehnung, wurden drei rote LEDs an drei einzelne, gedruckte Elektroden auf den Insel-Brücken-Plattformen angeschlossen und das Substrat gedehnt. Aufnahmen dieses Versuchs werden in Abbildung 6.10c präsentiert. Es ließ sich, während das Substrat gedehnt worden ist, kein Flackern der LEDs beobachten. Die von der SMU angezeigte Spannung bei konstantem angelegten Strom veränderte sich lediglich um ca. 4 mV.

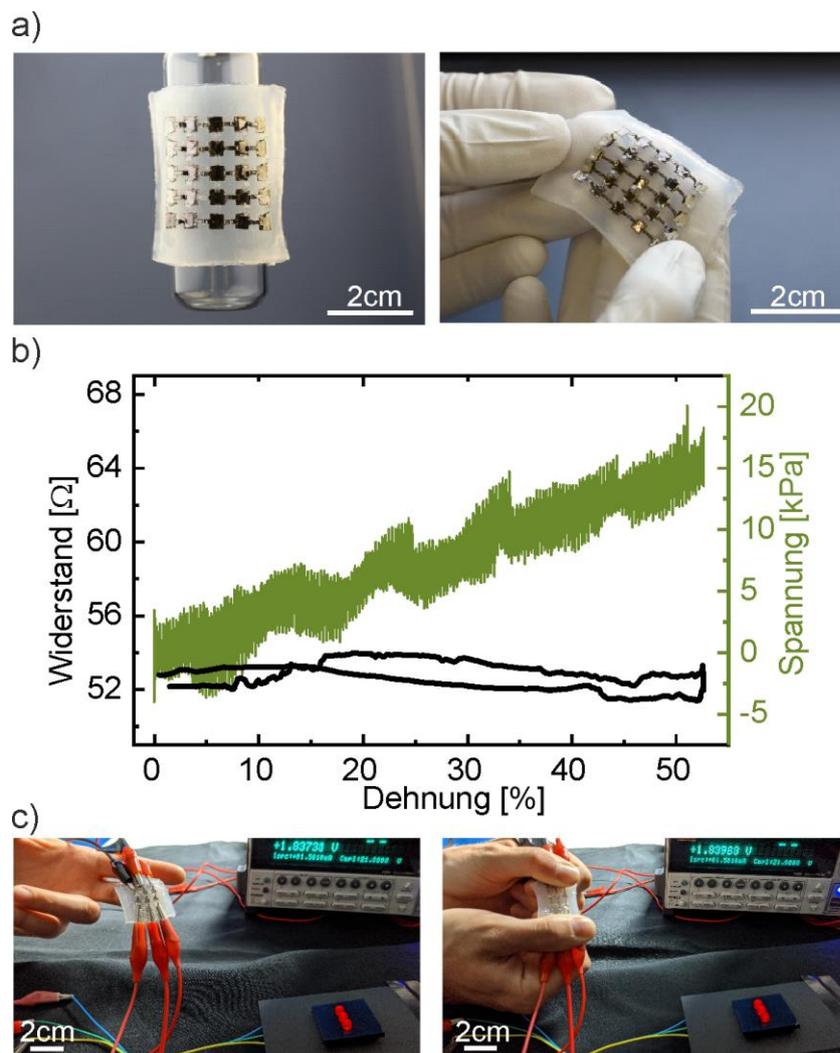


Abbildung 6.10: a) Aufnahmen der mit Silber-Elektroden bedruckten Insel-Brücken-Plattformen. Die fünf Elektroden erstrecken sich über 5 Inseln. b) Widerstandsmessung der Elektroden auf der Inselbrücken-Plattform während eines nicht-destruktiven Zugeversuchs. c) Aufnahmen der an LEDs angeschlossenen Elektroden unter Dehnung. Adaptiert mit Erlaubnis aus Referenz ^[239]. © IOP Publishing. Alle Rechte vorbehalten.

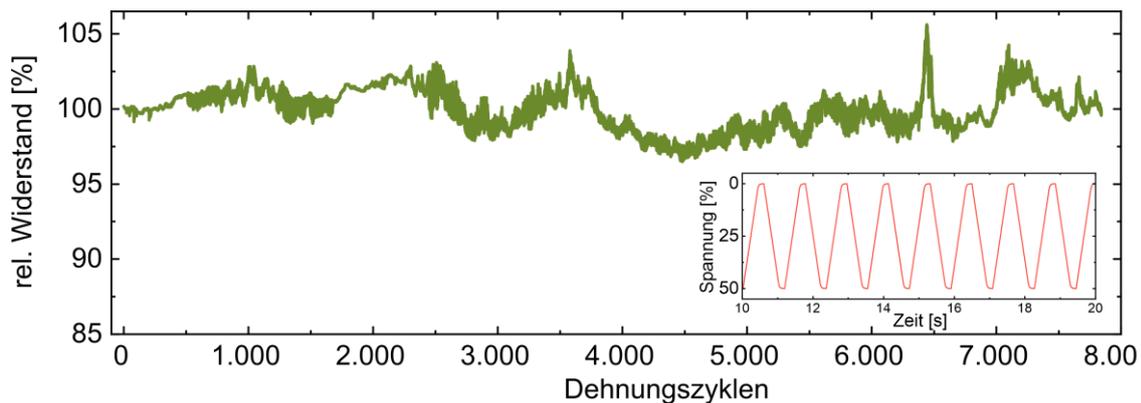


Abbildung 6.11: Relativer Widerstand der Elektroden bei Zugversuchen mit über 7500 Dehnungszyklen von je 1,5 s. Der Inset zeigt den Verlauf der periodischen Dehnung über die Zeit der Messung. Adaptiert mit Erlaubnis aus Referenz ^[239]. © IOP Publishing. Alle Rechte vorbehalten.

Außerdem wurde der Widerstand der Elektroden auf den hybriden Plattformen in einem Langzeitexperiment untersucht, bei dem die Plattform über 7500-mal alle 1,5 s periodisch bis zum Maximum von 50 % gedehnt und wieder entlastet worden ist. Abbildung 6.11 zeigt den relativen Widerstand über die mehr als 7500 Zyklen. Der Inset zeigt den periodischen Verlauf der Dehnung der Substrate über die Zeit. Aus den gemessenen Werten lässt sich eine Standardabweichung von lediglich 1,4 % des Anfangswerts über alle Zyklen hinweg ermitteln, was gut mit der einzelnen Messung (Abbildung 6.10b) übereinstimmt. Die Ergebnisse zeigen, dass die auf den dehnbaren Insel-Brücken-Plattformen gedruckte Elektronik nur marginal von der mechanischen Belastung einer Dehnung beeinflusst werden.

6.6 Kapazitiver Dehnungssensor auf Grundlage der Insel-Brücken-Strukturen

Die konstante elektrische Performance der gedruckten Silberstrukturen auf den Insel-Brücken-Plattformen wurde verwendet, um kapazitive Dehnungssensoren herzustellen. Dazu wurde eine weitere Silber-Elektrode unter den bedruckten Brücken angeordnet. Bei Dehnung nähern sich beide Elektroden an, wodurch die Kapazität zwischen diesen Elektroden steigt. Abbildung 6.12a zeigt die Kapazität dieser Sensoren bei einer Dehnung von bis zu 30 % und eine schematische Darstellung der Sensoren. Die Kapazität wurde mittels Impedanzspektroskopie gemessen.

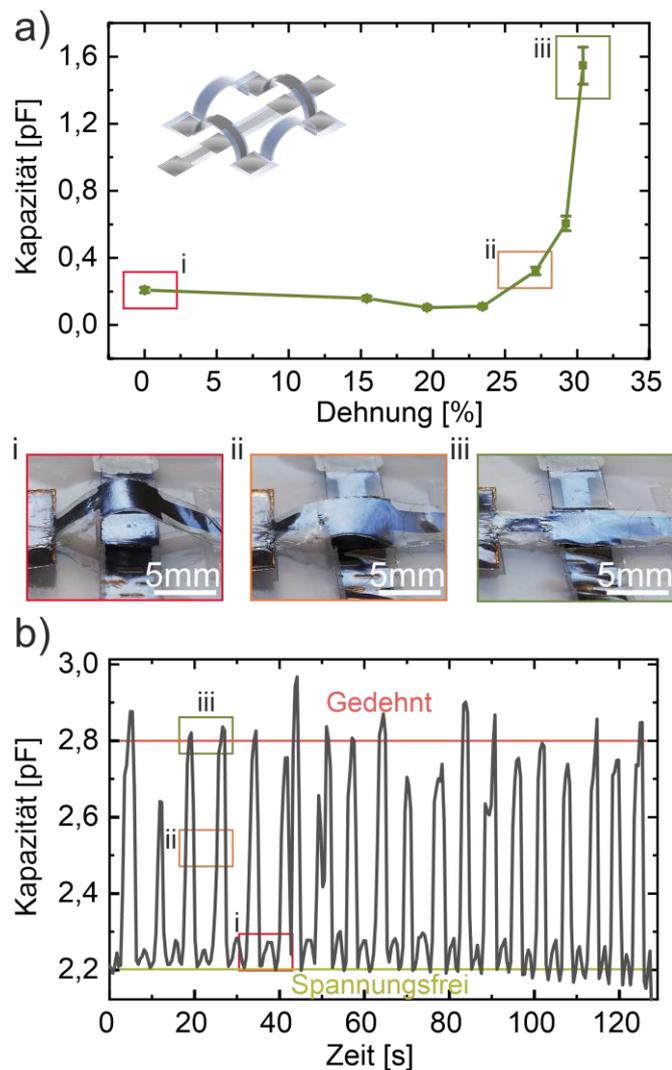


Abbildung 6.12: a) Änderung der Kapazität des gedruckten, kapazitiven Dehnungssensors unter Dehnung. Die einzelne Markierung weisen auf die Aufnahmen des Sensors in diesem Zustand hin. b) Signal des Dehnungssensors bei händisch durchgeführten Dehnungszyklen aufgenommen mit einem LCR-Meter. Adaptiert mit Erlaubnis aus Referenz ^[239]. © IOP Publishing. Alle Rechte vorbehalten.

Die Grundfläche des Kondensators (ca. 25 mm) ist über die Überlappung der beiden Elektroden bestimmt, wobei jedoch auch die anliegenden Elektroden zur Kapazität beitragen. Im relaxierten Zustand weist der Sensor eine Kapazität von $\sim 0,2$ pF ($\pm 7,9$ %) (i) auf. Bei der maximalen Bauteildehnung von 30% steigt die Kapazität auf bis zu 1,6 pF ($\pm 7,1$ %) (iii). Aufnahmen des Sensors in verschiedenen Zuständen sind unter dem Diagramm dargestellt und im Verlauf des Graphen markiert. Somit kann dieser Sensor zur Feststellung des Dehnungszustandes von dehnbaren Elementen verwendet werden. In Abbildung 6.12b ist die Änderung der Kapazität des Sensors über etwa 20 händisch durchgeführte Dehnzyklen dargestellt, um einen realen Einsatz zu simulieren. Die Kapazität wurde hierbei mithilfe eines LCR-Meters aufgenommen. Der Dehnungssensor weist dabei eine relative Kapazitätsänderung von etwa 27 % über die gesamte

Dehnung auf. Der Sensor könnte somit dafür genutzt werden, um vor einer Überdehnung zu warnen.

6.7 Gedrucktes elektrochromes Display auf dehnbaren Insel-Brücken-Plattformen

Abschließend soll die Verwendbarkeit der dehnbaren Insel-Brücken-Strukturen neben Elektroden und Sensoren auch für Vielschicht-Bauteile gezeigt werden. Dazu wurden elektrochrome Bauteile auf den Inseln hergestellt. Dieses besteht aus Goldelektroden, PEDOT:PSS als elektrochrome Schicht und einem Gelatine-Elektrolyt, wie bereits in Abschnitt 5.3 vorgestellt. Die Gold- und PEDOT:PSS-Schichten wurden wiederum mit einem Pixdro LP50 und einer 10 pL Dimatix-Cartridge auf die PET-Folie gedruckt und anschließend kovalent an das Ecoflex-Substrat gebunden. Die elektrochrome Schicht wurde nach der Bindung mit dem Gelatine-Elektrolyt bedeckt. Abbildung 6.13a zeigt die Änderung der Absorbanz der elektrochromen Bauteile auf der 15 µm dicken PET-Folie, sowie eine schematische Darstellung der Bauteilstruktur. Bei einer angelegten Spannung von bis zu -2 V erhebt sich ein neues Absorptionsband mit einem Maximum bei ca. 685 nm, wodurch sich die wahrnehmbare Farbe des Bauteils von transparent zu dunkelblau ändert. Durch eine Umkehr der Polarisierung der Elektroden ist dieser Prozess reversibel. Die wellenförmige Überlagerung im Spektrum der Absorbanz lässt sich auf eine optische Interferenz in der dünnen PET-Folie zurückführen. Die Bauteile zeigen einen EC Kontrast von $31,8 \pm 3,8 \%$, eine Kolorationseffizienz von $156 \pm 74 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ und Schaltzeiten von $0,985 \pm 0,104 \text{ s}$ (Färbung) bzw. $1,1 \pm 0,2 \text{ s}$ (Bleichen). Die Werte der Kenngrößen stimmen gut mit den in Abschnitt 5.3 vorgestellten Werten überein. Aufnahmen der gedruckten, elektrochromen Bauteile in Betrieb und unter Dehnung sind in Abbildung 6.13b dargestellt. Dazu wurden die Buchstaben E, C und D aufgrund der Abkürzung ECD für elektrochrome Bauteile (engl. *electrochromic devices*) auf eine dehnbare Insel-Brücken-Plattform mit neun individuellen Inseln von je $0,64 \text{ cm}^2$ gedruckt.

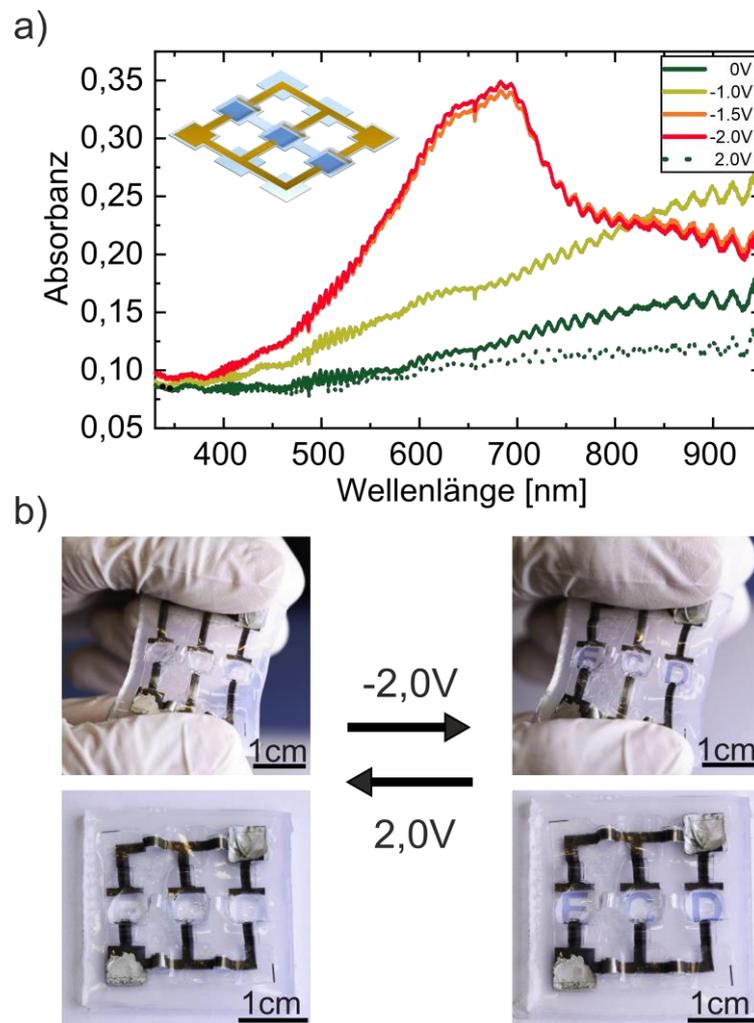


Abbildung 6.13: a) Änderung der Absorbanz der auf PET-Folie gedruckten elektrochromen Bauteile. Das Inset zeigt eine schematische Darstellung der Bauteilstruktur. b) Aufnahmen der elektrochromen Bauteile mit strukturierter EC Schicht in Betrieb und unter Dehnung. Adaptiert mit Erlaubnis aus Referenz ^[239]. © IOP Publishing. Alle Rechte vorbehalten.

Die einzelnen Inseln sind über 8 mm lange Brücken miteinander verbunden. Es konnte keine merkliche Veränderung der Farbe der aktiven Schicht unter Dehnung festgestellt werden. Dies lässt darauf schließen, dass es keine Degradation der Bauteile aufgrund der mechanischen Belastung stattgefunden hat. Dadurch konnte gezeigt werden, dass die dehnbaren Insel-Brücken-Strukturen für eine Vielzahl von gedruckten, elektronischen Bauteilen, wie Elektroden, Sensoren und Vielschichtbauteilen, geeignet ist und dadurch einen Transfer dieser Bauteile von starren auf dehnbare Substrate ermöglicht ohne deren Herstellungsprozess aufwendig ändern zu müssen.

6.8 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die erfolgreiche Entwicklung von dehnbaren Insel-Brücken-Plattformen präsentiert, welche einen Transfer gedruckter, elektronischer Bauteile von flexiblen Folien auf dehnbare Substrate ermöglichen und gleichzeitig die selbigen vor mechanischer Belastung durch Dehnung schützen.

Die Silanisierung von flexiblem PET und dehnbaren Ecoflex konnte erfolgreich über Kontaktwinkelmessungen bestätigt werden. Dies ermöglichte eine Verbindung beider Substrate über eine kovalente Kopplung der verwendeten Silane GLYMO und APTES. Die Bindung zwischen den Substraten wurde hinsichtlich der verwendeten Temperatur und Einpresszeit optimiert, mit dem Ergebnis, dass diese stärker war als die Integrität des Ecoflex-Substrates. Zudem konnte ein neuer Prozess zur Herstellung von Insel-Brücken-Strukturen entwickelt werden, welcher ganz ohne Vordehnung des Ecoflex-Substrats auskommt und beliebig skalierbar ist. Dazu wurden den einzelnen Brücken und Inseln über einen Webe-Prozess ihre Form gegeben und diese dann mit dem Ecoflex-Substrat verbunden. Hierbei lässt sich die gewünschte, maximale Dehnbarkeit des gesamten Substrats über die Länge und Höhe der Brücken festlegen.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die auf den dehnbaren Plattformen gedruckte Elektronik vor mechanischer Belastung geschützt ist, da der Widerstand von gedruckten Silberelektroden lediglich um 1,4 % um den Anfangswert bewegte und selbst nach 7500 Dehnungszyklen keine Degradation aufwies. Dies lässt darauf schließen, dass der Einfluss der Dehnung auf die elektrische Performance durch die Insel-Brücken-Struktur minimal ist. Auf diesen Erkenntnissen aufbauend, konnten kapazitive Dehnungssensoren realisiert werden, deren Kapazität sich von 0,2 pF auf 1,6 pF bei einer Dehnung von bis zu 30 % ändert. Der Sensor könnte somit dafür genutzt werden, um vor einer Überdehnung zu warnen. Abschließend konnte das zuvor in Abschnitt 5.3 vorgestellte bioabbaubare, gedruckte elektrochrome Display auf die dehnbaren Insel-Brücken-Plattformen transferiert werden, wobei die aktiven Segmente auf Flächen von je $0,64 \text{ cm}^2$ aufgetragen worden sind. Dieses weist einen Kontrast von $31,8 \pm 3,8 \%$, eine Kolorationseffizienz von $156 \pm 74 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ und Schaltzeiten unter 1,1 s auf.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die wachsenden Märkte der *Wearables* und des Internet-der-Dinge erfordern für deren Anwendungen einfach herzustellende, kostengünstige und personalisierbare Displays, um Informationen mit dem Anwender zu teilen. Dazu wurden elektrochrome und elektrochemilumineszente Bauteile als geeignet für Display-Applikationen identifiziert. Die wachsenden Märkte werden aufgrund der geringen Lebensdauer (beispielsweise medizinische Hygienevorschriften, Verpackungen) und des hohen Verbrauchs der Bauteile jedoch absehbar zur Menge des Elektroschrotts und dessen Umweltauswirkungen beitragen. Um die Umweltauswirkungen dieses Elektroschrotts zu reduzieren, sind in dieser Arbeit daher umweltfreundliche und bioabbaubare Materialien in den optoelektronischen Bauteilen verwendet worden und auf deren Grundlage umweltfreundliche und bioabbaubare Displays entwickelt worden. Um eine nachhaltige und personalisierbare Produktion mit industriell relevanten Durchsatzmöglichkeiten zu gewährleisten, wurden diese Displays zudem über Tintenstrahldruck hergestellt.

In Kapitel 4 wurde zuerst die Verwendung von umweltfreundlichen und bioabbaubaren Materialien in optoelektronischen ECL und EC Bauteilen in Hinblick auf aktive Materialien und Elektrolyt untersucht. Als Grundlage für die Elektrolyte konnte erfolgreich das Polymer PLGA bzw. der Proteinkomplex Gelatine, beide bioabbaubar, verwendet werden. Verschiedene umweltfreundliche und natürliche Salze wurden dem Elektrolyten hinzugegeben, um die Leitfähigkeit der Elektrolyte zu verbessern. Bioabbaubare Lösemittel, wie DMSO, Wasser und Glycerol gewährleisteten eine einfache Verarbeitung, sowie verbesserte elektrische und mechanische Eigenschaften. Es konnte gezeigt werden, dass die nicht-fluorinierte ionische Flüssigkeit BMIMBOB in einem Elektrolytgel auf PLGA-Basis als vollwertiger Ersatz für die herkömmliche, fluorinierte Referenz hinsichtlich der ionischen Leitfähigkeit ($5,1 \cdot 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) und der Transparenz (96 % bei 520 nm) verwendet werden kann. Außerdem konnte ein vollständig aus Biomaterialien hergestellter Feststoffelektrolyt auf Basis von Gelatine, Wasser, Glycerol und Natriumchlorid entwickelt werden, das Leitfähigkeiten von bis zu $3,6 \cdot 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ erreicht und eine maximale Transmission 95 % bei einer Wellenlänge von 618 nm aufweist. Der Glycerolgehalt wurde dabei als wichtiger Parameter zur Verbesserung der Leitfähigkeit und der mechanischen Stabilität identifiziert. In ECL Bauteilen konnte zudem der Emitter durch eine nicht-fluorinierte Alternative ersetzt werden. Dadurch konnten ECL Bauteile ohne fluorinierte Komponenten hergestellt werden, deren aktive Schicht hauptsächlich aus bioabbaubaren

Materialien besteht. Diese umweltfreundlichen ECL-Bauteile zeigten außerdem mit einer maximalen Leuchtdichte von $108 \text{ mcd}\cdot\text{m}^{-2}$ bei 5 V und 40 Hz eine deutlich bessere optoelektronische Performance als die fluorinierte, herkömmlich verwendete Referenz. Für die elektrochromen Bauteile wurden verschiedene natürliche Farbstoffe auf einen möglichen elektrochromen Effekt untersucht. Dieser konnte vereinzelt, z.B. bei einem Riboflavin-Derivat, festgestellt werden, eignete sich jedoch in keinem Fall als aktive Schicht für Display-Anwendungen, da der Farbkontrast kaum wahrnehmbar war. Daher wurde auf das biokompatible Polymer PEDOT:PSS als elektrochromes Material zurückgegriffen. Der elektrochrome Kontrast der elektrochromen Bauteile mit PEDOT:PSS wurde hinsichtlich der Schichtdicke und der verwendeten Ionen optimiert. Es ergab sich eine optimale Schichtdicke von 150 nm. Sowohl mit dem umweltfreundlichen PLGA-Elektrolyt, als auch mit dem bioabbaubaren Gelatine Elektrolyt konnten die ECL-Bauteile Kontraste über 45 %, Kolorationseffizienzen über $237 \text{ cm}^2\cdot\text{C}^{-1}$ und Schaltzeiten bis zu unter einer Sekunde erreichen.

In Kapitel 5 wurde auf Basis der vorhergehenden Ergebnisse die erfolgreiche Entwicklung von tintenstrahlgedruckten umweltfreundlichen Dual-Mode-Displays und nach internationalen Standards bestätigten bioabbaubaren, gedruckten EC Displays präsentiert. Die Dual-Mode Displays wurden mithilfe einer Kombination aus ECL und EC Bauteile mit PLGA-Elektrolytgel realisiert. Der emissive und reflektive Modus dieser Displays konnte durch Schalten zwischen Wechsel- und Gleichspannung geändert werden. Im emissiven Modus konnte eine Leuchtdichte von maximal $52 \text{ mcd}\cdot\text{m}^{-2}$ bei 4 V und 40 Hz erreicht werden. Im reflektiven Modus wurde ein maximaler elektrochromer Kontrast von 45 %, eine Kolorationseffizienz von $244 \text{ cm}^2\cdot\text{C}^{-1}$ und Schaltzeiten bis zu unter 0,8 Sekunden erreicht, was in guter Übereinstimmung mit den Einzelbauteilen ist. Mithilfe von Tintenstrahl Druck konnte das DMD strukturiert werden, sodass Informationen in Form von statischen Bildern sowohl emissiv, als auch reflektiv angezeigt werden können. Die elektrochromen Bauteile auf Basis des biokompatiblen PEDOT:PSS und des bioabbaubaren Gelatine-Elektrolyts konnten mittels Tintenstrahldrucks erfolgreich auf eine bioabbaubare Cellulosediacetat-Folie transferiert werden. Dazu wurde der Druckprozess von Goldelektroden, zur Ansteuerung der einzelnen Pixel, und PEDOT:PSS, als aktive Schicht, optimiert. Die gedruckten EC Bauteile zeigten einen maximalen Kontrast von 32% und Schaltzeiten von bis zu unter 1,6 s in guter Übereinstimmung mit den auf herkömmlichen Weg hergestellten Referenzen. Allerdings sank die Kolorationseffizienz aufgrund der veränderten Elektrodenstruktur auf $99 \text{ cm}^2\cdot\text{C}^{-1}$. Den gedruckten EC Displays konnte zudem eine ausreichende Stabilität bei andauerndem Betrieb und mechanischer Belastung nachgewiesen werden. Abschließend konnte ein tragbares, tintenstrahlgedrucktes Display mit 33 individuellen

Elementen hergestellt werden, dessen Bioabbaubarkeit von unabhängiger Seite nach internationalen Standards (ISO 14855) bestätigt werden konnte. Es handelt sich zum Zeitpunkt der Veröffentlichung um das erste gedruckte Display dessen Bioabbaubarkeit nach internationalen Normen bestätigt werden konnte. Außerdem war es möglich das Display aufgrund der Konformität des Gelatine-Elektrolyten auf dem Unterarm und dem Handrücken zu tragen, ohne dass es bei Bewegung abgefallen ist. Diese Ergebnisse verdeutlichen die Möglichkeit der Realisierung von Displays für den Bereich von *Wearables* oder *IoT* unter der Verwendung von umweltfreundlichen und bioabbaubaren Materialien, um deren Beitrag zur Menge des Elektroschrotts zu reduzieren.

Zukünftige Anwendungen im Bereich von *Wearables* und *IoT* werden zudem eine Dehnbarkeit der elektronischen Bauteile aufgrund von dynamischen mechanischen Belastungen erfordern. Um den erforderlichen industriellen Durchsatz und die Personalisierbarkeit zu gewährleisten, sollte diese ebenfalls mit etablierten Drucktechnologien, wie dem Tintenstrahldruck, herzustellen sein. Daher wurde in Kapitel 6 eine Methode zur Entwicklung von dehnbaren Insel-Brücken-Plattformen präsentiert. Diese ermöglichen einen Transfer gedruckter, elektronischer Bauteile von flexiblen Folien auf dehnbare Substrate, welche aufgrund der verwendeten Strukturen vor mechanischer Belastung durch Dehnung geschützt sind. Zur Herstellung der dehnbaren Insel-Brücken-Plattformen waren keine aufwendigen Herstellungsschritte, wie Lithographie oder Vakuumbeschichtung, die hohe Temperaturen oder Schattenmasken erfordern, nötig. Um die flexiblen und dehnbaren Substrate aneinander zu binden, wurde ein kovalenter Kopplungsprozess zwischen den zwei Silanen APTES und GLYMO genutzt. Die Silanisierung der einzelnen Substrate wurde über Kontaktwinkelmessungen untersucht und diese in einem weiteren Schritt unter Variation der Parameter, wie Temperatur oder Einpresseit, miteinander verbunden. Im Optimum ließ sich eine kovalente Bindung zwischen den Substraten erzielen, die stärker als die Integrität des dehnbaren Substrats war. Für die Herstellung von Insel-Matrizen, welche über Brücken untereinander verbunden sind, konnte ein neuer Herstellungsprozess entwickelt werden, der ohne eine Vordehnung des Substrats auskommt und skalierbar ist. Anhand von per Tintenstrahldruck aufgebrauchten Silberelektroden, konnte gezeigt werden, dass Elektronik aufgrund der Insel-Brücken-Strukturen vor mechanischer Belastung geschützt ist. In einem weiteren Schritt konnten so kapazitive Dehnungssensoren und das im vorhergehenden Kapitel vorgestellte elektrochrome Displays auf den dehnbaren Insel-Brücken-Plattformen hergestellt werden. Dadurch konnte ein erfolgreicher Transfer von tintenstrahlgedruckten elektronischen Bauteilen auf dehnbare Plattformen für Anwendungen im Bereich von *Wearables* oder *IoT* demonstriert werden.

Allerdings gibt es immer noch Herausforderungen, um die Klasse an gedruckten, umweltfreundlichen bzw. bioabbaubaren Displays zu optimieren und für den Markt zugänglich zu machen. Dazu sollten im ersten Schritt weitere Untersuchungen bezüglich der Elektrolyten durchgeführt werden. Diese erwiesen sich als stabil, jedoch würde ein ausgedehnteres elektrochemisches Fenster zur Langzeit-Stabilität der optoelektronischen Bauteile beitragen. Des Weiteren existiert ein Verbesserungspotential hinsichtlich der ionischen Leitfähigkeit der Elektrolyte. Eine Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit verbessert sowohl die Schaltzeiten und Kolorationseffizienz der EC Bauteile, als auch die benötigte Spannung und die frequenzabhängige Lichtemission der ECL Bauteile. Dies kommt der gesamten Performance und Energieeffizienz der Displays zugute. Außerdem müssen bioabbaubare elektrochrome und elektrochemilumineszente Materialien identifiziert werden, welche für Display-Applikationen ausreichende Kontraste und Emissionen aufweisen. Dazu kann zum einen der Ansatz weiterverfolgt werden, natürliche Farbstoffe und Fluorophore auf deren elektrochromen bzw. elektrochemilumineszenten Effekt zu untersuchen. Zu anderen könnten etablierte EC und ECL Materialien chemisch modifiziert werden, sodass diese bioabbaubar sind, oder neue bioabbaubare Materialien synthetisiert werden, die einen EC oder ECL Effekt aufweisen. Auf diese Weise könnten zudem verschiedenfarbige Aktivmaterialien gefunden werden, um den Farbraum von umweltfreundlichen oder bioabbaubaren Displays zu erweitern, da die hier vorgestellten Displays nur eine Farbe zur Anzeige von Informationen aufweisen. Die Betriebsdauer des präsentierten EC Displays ohne Kontrastverlust beträgt ca. 30min unter kontinuierlichem Schalten alle 20 s. Dies mag für kurzlebige Anwendungen ausreichend sein, sollte aber für eine erfolgreiche Markteinführung verbessert bzw. den jeweiligen Anforderungen angepasst werden. Dies könnte über eine Optimierung der einzelnen Schichten angegangen werden. Eine weitere Option stellt das vollständige Entfernen des Wassers aus dem verwendeten Gelatine Elektrolyten dar, da dieses für eine mögliche Degradation des aktiven Materials verantwortlich sein könnte. Bei dem elektrochemilumineszenten Teil der umweltfreundlichen Dual-Mode-Displays sollte zudem die Leuchtdichte verbessert werden. Diese ist bei den in dieser Arbeit vorgestellten Displays zwar mit dem menschlichen Auge ohne Probleme wahrnehmbar, allerdings besitzen herkömmliche Displays Leuchtdichten von mindestens $100 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$. Hierbei müsste das Zusammenspiel der einzelnen Komponenten der aktiven ECL-Schicht optimiert werden, wobei eine immense Anzahl an möglichen umweltfreundlichen bzw. natürlichen Materialien und Parametern zur Verfügung steht. Die Entwicklung von OLEDs kann als Beispiel dienen, um vorherzusagen, dass die Leuchtdichte von ECL-Bauteilen mithilfe verschiedener Forschungsansätze weiter verbessert wird. Allerdings ist ein großes Problem in der Betrachtung von ECL Bauteilen, die fehlenden etablierten Kenngrößen

für diese Bauteile. Hierzu sollte sich die wissenschaftliche Gemeinschaft auf einheitliche Kenngrößen für eine bessere Vergleichbarkeit von ECL Bauteilen verständigen. Vorschläge dazu wurden in dieser Arbeit im Theorieteil vorgestellt. Zu guter Letzt sollte die gesamte Bioabbaubarkeit von Displays weiter untersucht werden. Die Bioabbaubarkeit der in dieser Arbeit vorgestellten EC-Displays konnte von unabhängiger Seite gemäß 18455 bestätigt werden. Allerdings wurden ca. 20 % des Displays laut Ergebnis nicht vollständig degradiert. Mithilfe der Daten war es in dieser Arbeit nicht möglich die nicht-degradierten Teile des Displays eindeutig zu identifizieren. Dazu müssten die Reste des verwendeten Inokolums nach Beendigung des Tests eingehend untersucht werden. Außerdem sollten weitere Standards zur Bewertung der Bioabbaubarkeit, wie in wässriger Umgebung, etc., herangezogen werden. Nur eine vollständige Bioabbaubarkeit in ungefährliche Endprodukte ermöglicht eine vollständige Loslösung von Elektroschrott. Als Fazit lässt sich festhalten, dass bioabbaubare Elektronik in den kommenden Jahren nicht in High-End Anwendungen zum Einsatz kommen wird, jedoch im Bereich von *Wearables* oder *IoT*, bei dem es um kurze Anwendungsdauern und Wegwerfprodukte geht, einen bedeutenden Beitrag zur Reduzierung von Elektroschrott leisten kann. Dazu muss auch gesagt werden, dass eine Entsorgung von High-End Geräten (unter der Annahme, dass sich diese bioabbaubar realisieren lassen), wie Fernsehern, nach kurzer Dauer aufgrund von natürlicher Degradation nicht sinnvoll wäre und auch nicht dazu beiträgt die Menge von Müll zu reduzieren. In diesem Fall wäre ein modularer Aufbau ratsam, bei dem einzelne Komponenten bei Bedarf ausgetauscht werden können, um eine weitreichende Nachhaltigkeit zu garantieren. Auch im Bereich von dehnbare Elektronik gibt es noch einige Herausforderungen, die in der Zukunft angegangen werden müssen. Zum einen muss eine lange Lebensdauer der Insel-Brücken-Strukturen garantiert werden. In dieser Arbeit konnte bereits gezeigt werden, dass diese über 10000 zyklische Dehnungen aushalten, ohne dass die Strukturen zerstört werden oder das elektrische Bauteil Schaden nimmt. Allerdings ist diese Anzahl in alltäglichen Situation schnell überschritten. Außerdem müssen Langzeitstudien durchgeführt werden, um den maximalen Zeitraum zu identifizieren, in dem die kovalente Bindung erhalten bleibt. Diese kann durch äußere Einflüsse wie Temperatur, UV-Strahlung oder Luftfeuchtigkeit angegriffen werden. Bei spezifischen Anwendungen kann die räumliche Ausdehnung der Brücken hinderlich sein. Hierfür müssen in zukünftigen Studien Lösungen, wie Kirigami- oder Hufeisen-Strukturen, eingehend auf ihre Verwendung in dehnbaren Insel-Brücken-Strukturen untersucht werden. Dabei kann unter Umständen auch die gesamte Dehnbarkeit der Bauteile, die in dieser Arbeit bei 150 % liegt, erhöht werden, ohne dass die einzelnen Brücken höher konzipiert werden müssen. Zu guter Letzt sollte in Hinblick auf die Entsorgung von dehnbaren Bauteilen auch die Bioabbaubarkeit der verwendeten Substrate untersucht werden. Um die in dieser Arbeit

vorgestellten dehnbaren Insel-Brücken-Strukturen bioabbaubar zu gestalten, könnten in zukünftigen Studien die kovalente Bindung von bioabbaubaren Elastomere und Folien über Silane untersucht werden. Außerdem muss in diesem Zuge auch der Einfluss der Silane auf die Bioabbaubarkeit dieser Insel-Brücken-Strukturen untersucht werden.

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass ein erfolgreicher Transfer von etablierten Druckprozessen auf dehnbare Substrate realisiert werden konnte und dass die in dieser Arbeit präsentierten umweltfreundlichen und bioabbaubaren Displays einen ersten Schritt in Richtung nachhaltiger und personalisierbarer Anzeigen für die heranwachsenden Märkte, wie *Wearables* oder dem Internet-der-Dinge, darstellen. Darüber hinaus zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit den wertvollen Beitrag von organischer Elektronik zur Entwicklung neuartiger Anwendungen und zur Reduzierung von Elektroschrott. Zukünftig kann auf diese Weise eine Markteinführung von gedruckten, bioabbaubaren Displays und dehnbaren Elektronik ermöglicht werden.

8 Literaturverzeichnis

- [1] H. Bronstein, C. B. Nielsen, B. C. Schroeder, I. McCulloch, *Nat. Rev. Chem.* **2020**, *4*, 66.
- [2] H. Letheby, *J. Chem. Soc.* **1862**, *15*, 161.
- [3] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 578.
- [4] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- [5] K. Knauer, "OLED-Verpackungen," kann unter <https://www.karlknauer.de/de/innovation-und-trends/smart-packaging/oled> gefunden werden. Zugriff am 02.08.2022.
- [6] INURU, "Smart Packaging - We print light.," kann unter <https://www.inuru.com/> gefunden werden. Zugriff am 02.08.2022.
- [7] D. Kongahage, J. Foroughi, *Fibers* **2019**, *7*, DOI 10.3390/FIB7030021.
- [8] C. Deng, L. Lan, P. He, C. Ding, B. Chen, W. Zheng, X. Zhao, W. Chen, X. Zhong, M. Li, H. Tao, J. Peng, Y. Cao, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 5541.
- [9] J. C. Yang, J. Mun, S. Y. Kwon, S. Park, Z. Bao, S. Park, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1904765.
- [10] L. Inzelberg, M. D. Pur, S. Schliske, T. Rödlmeier, O. Granoviter, D. Rand, S. Steinberg, G. Hernandez-Sosa, Y. Hanein, *Flex. Print. Electron.* **2018**, *3*, 045001.
- [11] A. B. Nigusse, D. A. Mengistie, B. Malengier, G. B. Tseghai, L. Van Langenhove, *Sensors* **2021**, *21*, DOI 10.3390/s21124174.
- [12] J. Kim, A. S. Campbell, J. Wang, *Talanta* **2018**, *177*, 163.
- [13] Y. Yin, C. Guo, H. Li, H. Yang, F. Xiong, D. Chen, *Sensors* **2022**, *22*, 5089.
- [14] Samsung Electronics GmbH, "Samsung Galaxy Z Fold3 5G," kann unter <https://www.samsung.com/de/smartphones/galaxy-z-fold3-5g/accessories/> gefunden werden. Zugriff am 25.06.2022.
- [15] LG Electronics, "LG Signature OLED R," kann unter <https://www.lg.com/global/lg-signature/rollable-oled-tv-r/de> gefunden werden. Zugriff am 25.06.2022.
- [16] "OLED Market by Product Type," kann unter <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/oled-market-200.html> gefunden werden. Zugriff am 27.07.2022.
- [17] K. G. Cho, J. I. Lee, S. Lee, K. Hong, M. S. Kang, K. H. Lee, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1907936.
- [18] V. Rai, R. S. Singh, D. J. Blackwood, D. Zhili, *Adv. Eng. Mater.* **2020**, *22*, 2000082.

- [19] V. Forti, C. P. Baldé, R. Kuehr, G. Bel, L. Jinhui, D. S. Khatriwal, J. Linnell, F. Magalini, I. C. Nnororm, P. Onianwa, D. Ott, A. Ramola, U. Silva, R. Stillhart, D. Tillekeratne, V. Van Straalen, M. Wagner, Yamamoto, *The Global E-Waste Monitor 2020: Quantities, Flows, and Resources*, **2020**.
- [20] J. Guo, X. Luo, S. Tan, O. A. Ogunseitan, Z. Xu, *J. Hazard. Mater.* **2020**, *382*, 121038.
- [21] A. K. Awasthi, X. Zeng, J. Li, *Environ. Pollut.* **2016**, *211*, 259.
- [22] V. R. Feig, H. Tran, Z. Bao, *ACS Cent. Sci.* **2018**, acscentsci.7b00595.
- [23] W. Li, Q. Liu, Y. Zhang, C. Li, Z. He, W. C. H. Choy, P. J. Low, P. Sonar, A. K. K. Kyaw, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2001591.
- [24] D.-H. Kim, J. Viventi, J. J. Amsden, J. Xiao, L. Vigeland, Y.-S. Kim, J. A. Blanco, B. Panilaitis, E. S. Frechette, D. Contreras, D. L. Kaplan, F. G. Omenetto, Y. Huang, K.-C. Hwang, M. R. Zakin, B. Litt, J. A. Rogers, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 511.
- [25] A. J. Morfa, T. Rödlmeier, N. Jürgensen, S. Stolz, G. Hernandez-Sosa, *Cellulose* **2016**, *23*, 3809.
- [26] Y. H. Jung, T. H. Chang, H. Zhang, C. Yao, Q. Zheng, V. W. Yang, H. Mi, M. Kim, S. J. Cho, D. W. Park, H. Jiang, J. Lee, Y. Qiu, W. Zhou, Z. Cai, S. Gong, Z. Ma, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, DOI 10.1038/ncomms8170.
- [27] M. Irimia-Vladu, E. D. Głowacki, P. A. Troshin, G. Schwabegger, L. Leonat, D. K. Susarova, O. Krystal, M. Ullah, Y. Kanbur, M. A. Bodea, V. F. Razumov, H. Sitter, S. Bauer, N. S. Sariciftci, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 375.
- [28] R. R. Burch, Y.-H. Dong, C. Fincher, M. Goldfinger, P. E. Rouviere, *Synth. Met.* **2004**, *146*, 43.
- [29] X. Huang, D. Wang, Z. Yuan, W. Xie, Y. Wu, R. Li, Y. Zhao, D. Luo, L. Cen, B. Chen, H. Wu, H. Xu, X. Sheng, M. Zhang, L. Zhao, L. Yin, *Small* **2018**, *14*, 1800994.
- [30] K. Shimatani, H. Tajima, T. Komino, S. Ikeda, M. Matsuda, Y. Ando, H. Akiyama, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 948.
- [31] N. Jürgensen, M. Ackermann, T. Marszalek, J. Zimmermann, A. J. Morfa, W. Pisula, U. H. F. Bunz, F. Hinkel, G. Hernandez-Sosa, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 5368.
- [32] J. Zimmermann, L. Porcarelli, T. Rödlmeier, A. Sanchez-Sanchez, D. Mecerreyes, G. Hernandez-Sosa, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1705795.
- [33] Z. Zhan, J. An, Y. Wei, V. T. Tran, H. Du, *Nanoscale* **2017**, *9*, 965.
- [34] M. Gao, L. Li, Y. Song, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 2971.
- [35] J. Lemarchand, N. Bridonneau, N. Battaglini, F. Carn, G. Mattana, B. Piro, S. Zrig, V. Noël, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2022**, *61*, DOI 10.1002/anie.202200166.
- [36] S. Zoltan, *Pulsed Droplet Ejecting System*, **1974**, 3,857,049.

- [37] J. Bharathan, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 2660.
- [38] S. Chung, K. Cho, T. Lee, *Adv. Sci.* **2019**, *6*, 1801445.
- [39] H. Matsui, Y. Takeda, S. Tokito, *Org. Electron.* **2019**, *75*, 105432.
- [40] S. K. Karunakaran, G. M. Arumugam, W. Yang, S. Ge, S. N. Khan, X. Lin, G. Yang, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 13873.
- [41] I. Verboven, W. Deferme, *Prog. Mater. Sci.* **2021**, *118*, 100760.
- [42] JOLED, "JOLED - Printed OLED Panels," kann unter <https://www.j-oled.com/eng/> gefunden werden. Zugriff am 2022-07-28.
- [43] LG, "LG 32EP950 4K OLED Monitor," kann unter <https://www.lg.com/de/monitore/lg-32ep950-b> gefunden werden. Zugriff am 2022-07-28.
- [44] H. Lee, Z. Jiang, T. Yokota, K. Fukuda, S. Park, T. Someya, *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2021**, *146*, 100631.
- [45] S. K. Deb, *Philos. Mag.* **1973**, *27*, 801.
- [46] S. Passerini, B. Scrosati, A. Gorenstein, A. M. Andersson, C. G. Granqvist, *J. Electrochem. Soc* **1989**, *136*, 3394.
- [47] J. S. E. M. Svensson, C. G. Granqvist, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *49*, 1566.
- [48] C. G. Granqvist, *Solid State Ionics* **1994**, *70–71*, 678.
- [49] C. G. Granqvist, *Appl. Phys. A Solids Surfaces* **1993**, *57*, 3.
- [50] P. Monk, *Solid State Ionics* **1995**, *80*, 75.
- [51] P. M. S. Monk, F. Delage, S. M. Costa Vieira, *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 2195.
- [52] P. M. S. Monk, C. Turner, S. P. Akhtar, *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 4817.
- [53] P. M. S. Monk, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *432*, 175.
- [54] P. M. S. Monk, R. D. Fairweather, M. D. Ingram, J. A. Duffy, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *359*, 301.
- [55] A. Kumar, D. M. Welsh, M. C. Morvant, F. Piroux, K. A. Abboud, J. R. Reynolds, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 896.
- [56] A. A. Argun, A. Cirpan, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1338.
- [57] S. A. Sapp, G. A. Sotzing, J. R. Reynolds, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2101.
- [58] P. M. Beaujuge, J. R. Reynolds, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 268.
- [59] C. M. Amb, A. L. Dyer, J. R. Reynolds, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 397.
- [60] H.-J. Yen, G.-S. Liou, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 255.

- [61] E. P. Knott, M. R. Craig, D. Y. Liu, J. E. Babiarz, A. L. Dyer, J. R. Reynolds, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4953.
- [62] I. Schwendeman, R. Hickman, G. Sönmez, P. Schottland, K. Zong, D. M. Welsh, J. R. Reynolds, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3118.
- [63] B. D. Reeves, C. R. G. Grenier, A. A. Argun, A. Cirpan, T. D. McCarley, J. R. Reynolds, *Macromolecules* **2004**, *37*, 7559.
- [64] P. Andersson, D. Nilsson, P.-O. Svensson, M. Chen, A. Malmström, T. Remonen, T. Kugler, M. Berggren, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1460.
- [65] P. Andersson Ersman, J. Kawahara, M. Berggren, *Org. Electron.* **2013**, *14*, 3371.
- [66] P. Tehrani, L. Hennerdal, A. L. Dyer, J. R. Reynolds, M. Berggren, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1799.
- [67] H. C. Moon, C.-H. Kim, T. P. Lodge, C. D. Frisbie, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 6252.
- [68] H. C. Moon, T. P. Lodge, C. D. Frisbie, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 1420.
- [69] Gentex, "Dimmable Glass," kann unter <https://www.gentex.com/products-technology/automotive/dimmable-glass/> gefunden werden. Zugriff am 31.07.2022.
- [70] Ynvisible, "Ynvisible: Printed E-Paper Display Manufacturer," kann unter <https://www.ynvisible.com/> gefunden werden. Zugriff am 31.07.2022.
- [71] M. H. Azarian, J. Wootthikanokkhan, *Ionics (Kiel)*. **2020**, *26*, 5841.
- [72] E. Eren, *Solid State Ionics* **2019**, *334*, 152.
- [73] A. W. Lang, A. M. Österholm, J. R. Reynolds, *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1903487.
- [74] A. Chaudhary, D. K. Pathak, S. Kandpal, T. Ghosh, M. Tanwar, R. Kumar, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2020**, *215*, 110588.
- [75] D. M. Hercules, *Science (80-.)*. **1964**, *145*, 808.
- [76] R. E. Visco, E. A. Chandross, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5350.
- [77] C. Ma, Y. Cao, X. Gou, J.-J. Zhu, *Anal. Chem.* **2020**, *92*, 431.
- [78] B. Babamiri, D. Bahari, A. Salimi, *Biosens. Bioelectron.* **2019**, *142*, 111530.
- [79] A. Zanut, A. Fiorani, S. Rebecani, S. Kesarkar, G. Valenti, *Anal. Bioanal. Chem.* **2019**, *411*, 4375.
- [80] H. Oh, D. G. Seo, H. C. Moon, *Org. Electron.* **2019**, *65*, 394.
- [81] H. Hwang, J. K. Kim, H. C. Moon, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 12513.
- [82] L. C. Soulsby, E. H. Doeven, T. T. Pham, D. J. Eyckens, L. C. Henderson, B. M. Long, R. M. Guijt, P. S. Francis, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 11474.

- [83] T. Daimon, E. Nihei, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 2826.
- [84] N. Itoh, *Materials (Basel)*. **2010**, *3*, 3729.
- [85] S. H. Kong, J. I. Lee, S. Kim, M. S. Kang, *ACS Photonics* **2018**, *5*, 267.
- [86] E. H. Doeven, E. M. Zammit, G. J. Barbante, C. F. Hogan, N. W. Barnett, P. S. Francis, *Angew. Chemie* **2012**, *124*, 4430.
- [87] E. H. Doeven, G. J. Barbante, E. Kerr, C. F. Hogan, J. A. Endler, P. S. Francis, *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 2727.
- [88] H. C. Moon, T. P. Lodge, C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3705.
- [89] D.-K. Kwon, J.-M. Myoung, *Chem. Eng. J.* **2020**, *379*, 122347.
- [90] D. Kong, K. Zhang, J. Tian, L. Yin, X. Sheng, *Adv. Mater. Technol.* **2022**, *7*, 2100006.
- [91] M. C. Gather, S. H. Yun, *Opt. Lett.* **2011**, *36*, 3299.
- [92] M. D. Weber, L. Niklaus, M. Pröschel, P. B. Coto, U. Sonnewald, R. D. Costa, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 5493.
- [93] K. Hirata, T. Oyamada, T. Imai, H. Sasabe, C. Adachi, T. Koyama, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 1627.
- [94] K. Hirata, T. Oyamada, T. Imai, H. Sasabe, C. Adachi, T. Koyama, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 1627.
- [95] I.-C. Chen, Y.-W. Chiu, Y.-C. Hung, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2012**, *51*, 031601.
- [96] D. Lu, T. Liu, J. Chang, D. Peng, Y. Zhang, J. Shin, T. Hang, W. Bai, Q. Yang, J. A. Rogers, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1902739.
- [97] R. B. Gupta, *J. Nanophotonics* **2011**, *5*, 059505.
- [98] J. Zimmermann, N. Jürgensen, A. J. Morfa, B. Wang, S. Tekoglu, G. Hernandez-Sosa, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 7050.
- [99] S. Tekoglu, M. Held, M. Bender, G. N. Yeo, A. Kretzschmar, M. Hamburger, J. Freudenberg, S. Beck, U. H. F. Bunz, G. Hernandez-Sosa, *Adv. Sustain. Syst.* **2021**, *5*, 2000203.
- [100] N. Jürgensen, J. Zimmermann, A. J. Morfa, G. Hernandez-Sosa, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 36643.
- [101] M. Held, A. Pichler, J. Chabeda, N. Lam, P. Hindenberg, C. Romero-Nieto, G. Hernandez-Sosa, *Adv. Sustain. Syst.* **2022**, *6*, 2100035.
- [102] X. J. Wang, W. M. Lau, K. Y. Wong, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 1.
- [103] M. Pietsch, T. Rödlmeier, S. Schliske, J. Zimmermann, C. Romero-Nieto, G. Hernandez-Sosa, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 7121.
- [104] J. Hong, M. Lai, J. Chen, L. Zhou, T. Sun, B. Ma, Y. Chen, X. Zeng, M. Wu, *Chem. Eng. J.*

- 2022**, 439, 135726.
- [105] S. Tsuneyasu, K. Nakamura, N. Kobayashi, *Chem. Lett.* **2016**, 45, 949.
- [106] Y. Watanabe, K. Nakamura, N. Kobayashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 19420.
- [107] J.-H. Ahn, J. H. Je, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2012**, 45, 103001.
- [108] W. Wu, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2019**, 20, 187.
- [109] T. Someya, Y. Kato, T. Sekitani, S. Iba, Y. Noguchi, Y. Murase, H. Kawaguchi, T. Sakurai, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2005**, 102, 12321.
- [110] T. Sekitani, Y. Noguchi, K. Hata, T. Fukushima, T. Aida, T. Someya, *Science (80-.)*. **2008**, 321, 1468.
- [111] T. Sekitani, H. Nakajima, H. Maeda, T. Fukushima, T. Aida, K. Hata, T. Someya, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 494.
- [112] D. Qi, K. Zhang, G. Tian, B. Jiang, Y. Huang, *Adv. Mater.* **2021**, 33, 2003155.
- [113] M. Amjadi, Y. J. Yoon, I. Park, *Nanotechnology* **2015**, 26, 375501.
- [114] Q. Huang, Y. Zhu, *Adv. Mater. Technol.* **2019**, 4, 1800546.
- [115] D. F. Fernandes, C. Majidi, M. Tavakoli, *J. Mater. Chem. C* **2019**, 7, 14035.
- [116] N. Adly, S. Weidlich, S. Seyock, F. Brings, A. Yakushenko, A. Offenhäusser, B. Wolfrum, *npj Flex. Electron.* **2018**, 2, 15.
- [117] G. Hassan, J. Bae, A. Hassan, S. Ali, C. H. Lee, Y. Choi, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2018**, 107, 519.
- [118] D. H. Kim, J. Song, M. C. Won, H. S. Kim, R. H. Kim, Z. Liu, Y. Y. Huang, K. C. Hwang, Y. W. Zhang, J. A. Rogers, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2008**, 105, 18675.
- [119] D.-H. Kim, Y.-S. Kim, J. Wu, Z. Liu, J. Song, H.-S. Kim, Y. Y. Huang, K.-C. Hwang, J. A. Rogers, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 3703.
- [120] L. Xu, S. R. Gutbrod, A. P. Bonifas, Y. Su, M. S. Sulkin, N. Lu, H.-J. Chung, K.-I. Jang, Z. Liu, M. Ying, C. Lu, R. C. Webb, J.-S. Kim, J. I. Laughner, H. Cheng, Y. Liu, A. Ameen, J.-W. Jeong, G.-T. Kim, Y. Huang, I. R. Efimov, J. A. Rogers, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 3329.
- [121] Y. Sun, W. M. Choi, H. Jiang, Y. Y. Huang, J. A. Rogers, *Nat. Nanotechnol.* **2006**, 1, 201.
- [122] L. D. Deformable, S. Park, Y. Xiong, R. Kim, P. Elvikis, M. Meitl, D. Kim, J. Wu, J. Yoon, C. Yu, Z. Liu, Y. Huang, K. Hwang, P. Ferreira, X. Li, K. Choquette, J. A. Rogers, *Science (80-.)*. **2009**, 325, 977.
- [123] S. Il Park, Y. Xiong, R. H. Kim, P. Elvikis, M. Meitl, D. H. Kim, J. Wu, J. Yoon, Y. Chang-Jae, Z. Liu, Y. Huang, K. C. Hwang, P. Ferreira, L. Xiuling, K. Choquette, J. A. Rogers, *Science (80-.)*. **2009**, 325, 977.
- [124] X. Cheng, F. Zhang, R. Bo, Z. Shen, W. Pang, T. Jin, H. Song, Z. Xue, Y. Zhang, *Adv. Mater.*

- 2021**, 33, 2102684.
- [125] H. C. Ko, M. P. Stoykovich, J. Song, V. Malyarchuk, W. M. Choi, C. J. Yu, J. B. Geddes, J. Xiao, S. Wang, Y. Huang, J. A. Rogers, *Nature* **2008**, 454, 748.
- [126] D.-H. Kim, J. Song, W. M. Choi, H.-S. Kim, R.-H. Kim, Z. Liu, Y. Y. Huang, K.-C. Hwang, Y. -w. Zhang, J. A. Rogers, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2008**, 105, 18675.
- [127] A. Köhler, H. Bässler, *Electronic Processes in Organic Semiconductors, An Introduction*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Deutschland, **2015**.
- [128] C. Wöll, *Physical and Chemical Aspects of Organic Electronics: From Fundamentals to Functioning Devices*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Deutschland, **2009**.
- [129] W. Brütting, C. Adachi, *Physics of Organic Semiconductors*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Deutschland, **2012**.
- [130] M. Schwoerer, H. C. Wolf, *Organische Molekulare Festkörper*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Berlin, Deutschland, **2005**.
- [131] S. Hunklinger, *Festkörperphysik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, Deutschland, **2009**.
- [132] R. G. Wilkins, *Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Deutschland, **1991**.
- [133] Y. Y. Chia, M. G. Tay, *Dalt. Trans.* **2014**, 43, 13159.
- [134] P. Innocenzi, H. Kozuka, T. Yoko, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 2285.
- [135] R. Costa, *Light-Emitting Electrochemical Cells*, Springer International Publishing, Cham, **2017**.
- [136] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky, *Electrochromism: Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Deutschland, **1995**.
- [137] F. Carpi, D. De Rossi, *Opt. Laser Technol.* **2006**, 38, 292.
- [138] H. Meng, *Organic Electronics for Electrochromic Materials and Devices*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Deutschland, **2021**.
- [139] J. L. Bredas, G. B. Street, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 309.
- [140] J. Padilla, V. Seshadri, G. A. Sotzing, T. F. Otero, *Electrochem. commun.* **2007**, 9, 1931.
- [141] R. Kumar, D. K. Pathak, A. Chaudhary, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2021**, 54, 503002.
- [142] H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, *Science (80-.)*. **2000**, 290, 2123.
- [143] J. Jensen, M. Hösel, A. L. Dyer, F. C. Krebs, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25, 2073.
- [144] S. Parveen, M. S. Aslam, L. Hu, G. Xu, *Electrogenerated Chemiluminescence*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2013**.

- [145] F. Miomandre, P. Audebert, *Luminescence in Electrochemistry*, Springer International Publishing, Cham, **2017**.
- [146] L. Dennany, in *SPR Electrochem.*, **2019**, pp. 96–146.
- [147] S. Banda, *Die Lichttechnischen Grundgrößen*, Expert Verlag GmbH, Renningen-Malmsheim, **1999**.
- [148] Y. Ohno, T. Goodman, P. Blattner, J. Schanda, H. Shitomi, A. Sperling, J. Zwinkels, “Principles Governing Photometry 2nd Edition (Rapport BIPM-2019/05),” kann unter <https://www.bipm.org/documents/20126/41749107/Principles+governing+photometry/8365350c-bf72-3cf2-bf03-324bf5c01b62> gefunden werden. Zugriff am 24.03.2022., **2019**.
- [149] D. Roylance, *Massachusetts Inst. Technol. study, Cambridge* **2001**, 1.
- [150] G. Gottstein, *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [151] R. F. Landel, L. E. Nielsen, *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, CRC Press, Boca Raton, Florida, **1993**.
- [152] KRV, “Reißfestigkeit (= Zugversuch),” kann unter <https://www.krv.de/artikel/reissfestigkeit-zugversuch> gefunden werden. Zugriff am 06.08.2022.
- [153] A. . Gent, R. P. Petrich, *Proc. R. Soc. London. A. Math. Phys. Sci.* **1969**, 310, 433.
- [154] L. Yin, J. Lv, J. Wang, *Adv. Mater. Technol.* **2020**, 5, 2000694.
- [155] F. Xu, X. Wang, Y. Zhu, Y. Zhu, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22, 1279.
- [156] P. Görrn, W. Cao, S. Wagner, *Soft Matter* **2011**, 7, 7177.
- [157] J. Yin, J. L. Yagüe, D. Eggenspieler, K. K. Gleason, M. C. Boyce, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 5441.
- [158] S. Yao, Y. Zhu, *Nanoscale* **2014**, 6, 2345.
- [159] F. Xu, Y. Zhu, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 5117.
- [160] P. Lee, J. Lee, H. Lee, J. Yeo, S. Hong, K. H. Nam, D. Lee, S. S. Lee, S. H. Ko, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 3326.
- [161] M. Li, J. Xia, R. Li, Z. Kang, Y. Su, *J. Mater. Sci.* **2013**, 48, 8443.
- [162] A. Jahanshahi, M. Gonzalez, J. van den Brand, F. Bossuyt, T. Vervust, R. Verplancke, J. Vanfleteren, J. De Baets, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2013**, 52, 05DA18.
- [163] J. Zhou, J. Cao, J. Meng, L. Wang, H. Yin, C. Miao, *Int. J. Mod. Phys. B* **2019**, 33, 1950095.
- [164] C. A. Silva, J. lv, L. Yin, I. Jeerapan, G. Innocenzi, F. Soto, Y. G. Ha, J. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 30, 1.
- [165] A. M. V. Mohan, N. H. Kim, Y. Gu, A. J. Bandodkar, J. M. You, R. Kumar, J. F. Kurniawan, S.

- Xu, J. Wang, *Adv. Mater. Technol.* **2017**, *2*, 1.
- [166] S. P. Pujari, L. Scheres, A. T. M. Marcelis, H. Zuilhof, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53*, 6322.
- [167] M. Singh, N. Kaur, E. Comini, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 3938.
- [168] S. Schliske, M. Held, T. Rödlmeier, S. Menghi, K. Fuchs, M. Ruscello, A. J. Morfa, U. Lemmer, G. Hernandez-Sosa, *Langmuir* **2018**, *34*, 5964.
- [169] A. Kumar, V. Sundararaghavan, A. R. Browning, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **2014**, *22*, 025013.
- [170] W. Xu, L.-M. Wang, R. A. Nieman, C. A. Angell, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11749.
- [171] J. Dong, G. Portale, *Adv. Mater. Interfaces* **2020**, *7*, 2000641.
- [172] M. N. Gueye, A. Carella, J. Faure-Vincent, R. Demadrille, J.-P. Simonato, *Prog. Mater. Sci.* **2020**, *108*, 100616.
- [173] X. Fan, W. Nie, H. Tsai, N. Wang, H. Huang, Y. Cheng, R. Wen, L. Ma, F. Yan, Y. Xia, *Adv. Sci.* **2019**, *6*, 1900813.
- [174] R. J. Mortimer, A. L. Dyer, J. R. Reynolds, *Displays* **2006**, *27*, 2.
- [175] T. H. Lin, K. C. Ho, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 506.
- [176] P. Andersson, R. Forchheimer, P. Tehrani, M. Berggren, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3074.
- [177] S. M. Richardson-Burns, J. L. Hendricks, B. Foster, L. K. Povlich, D. H. Kim, D. C. Martin, *Biomaterials* **2007**, *28*, 1539.
- [178] S. C. Luo, E. M. Ali, N. C. Tansil, H. H. Yu, S. Gao, E. A. B. Kantchev, J. Y. Ying, *Langmuir* **2008**, *24*, 8071.
- [179] M. Yazdimamaghani, M. Razavi, M. Mozafari, D. Vashaei, H. Kotturi, L. Tayebi, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2015**, *26*, 274.
- [180] K.-S. Kwon, W. Kim, *Sensors Actuators A Phys.* **2007**, *140*, 75.
- [181] J. R. Macdonald, a J. Wiley, *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, **2005**.
- [182] M. Pietsch, S. Schliske, M. Held, N. Strobel, A. Wiczorek, G. Hernandez-Sosa, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 16716.
- [183] M. Pietsch, N. Casado, D. Mecerreyes, G. Hernandez-Sosa, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 43568–43575.
- [184] B. Tansel, *Environ. Int.* **2017**, *98*, 35.
- [185] C. P. Balde, V. Forti, V. Gray, R. Kuehr, P. Stegmann, *The Global E-Waste Monitor 2017*, **2017**.

- [186] Z. Wang, B. Zhang, D. Guan, *Nature* **2016**, 536, 23.
- [187] G. R. Tortella, O. Rubilar, N. Durán, M. C. Diez, M. Martínez, J. Parada, A. B. Seabra, *J. Hazard. Mater.* **2020**, 390, 121974.
- [188] N. B. Turan, H. S. Erkan, G. O. Engin, M. S. Bilgili, *Process Saf. Environ. Prot.* **2019**, 130, 238.
- [189] C. Zhang, K. Yan, C. Fu, H. Peng, C. J. Hawker, A. K. Whittaker, *Chem. Rev.* **2022**, 122, 167.
- [190] M. Irimia-Vladu, E. D. Głowacki, G. Voss, S. Bauer, N. S. Sariciftci, *Mater. Today* **2012**, 15, 340.
- [191] A. J. Morfa, T. Rödlmeier, N. Jürgensen, S. Stolz, G. Hernandez-Sosa, *Cellulose* **2016**, 23, 3809.
- [192] S. W. Hwang, J. K. Song, X. Huang, H. Cheng, S. K. Kang, B. H. Kim, J. H. Kim, S. Yu, Y. Huang, J. A. Rogers, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 3905.
- [193] H. Tran, V. Rachel Feig, K. Liu, H.-C. Wu, R. Chen, J. Xu, K. Deisseroth, Z. Bao, *ACS Cent. Sci.* **2019**, 5, 1884.
- [194] T. Lei, M. Guan, J. Liu, H.-C. Lin, R. Pfattner, L. Shaw, A. F. McGuire, T.-C. Huang, L. Shao, K.-T. Cheng, J. B.-H. Tok, Z. Bao, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2017**, 114, 5107.
- [195] M. Irimia-Vladu, P. A. Troshin, M. Reisinger, L. Shmygleva, Y. Kanbur, G. Schwabegger, M. Bodea, R. Schwödiauer, A. Mumyatov, J. W. Fergus, V. F. Razumov, H. Sitter, N. S. Sariciftci, S. Bauer, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 4069.
- [196] G. Lee, S.-K. Kang, S. M. Won, P. Gutruf, Y. R. Jeong, J. Koo, S.-S. Lee, J. A. Rogers, J. S. Ha, *Adv. Energy Mater.* **2017**, 7, 1700157.
- [197] C. M. Boutry, A. Nguyen, Q. O. Lawal, A. Chortos, S. Rondeau-Gagné, Z. Bao, *Adv. Mater.* **2015**, 27, 6954.
- [198] X. Jia, C. Wang, V. Ranganathan, B. Napier, C. Yu, Y. Chao, M. Forsyth, F. G. Omenetto, D. R. Macfarlane, G. G. Wallace, *ACS Energy Lett.* **2017**, 2, 831.
- [199] X. Fu, W. Zhong, *Adv. Energy Mater.* **2019**, 9, 1901774.
- [200] G. Cai, X. Cheng, M. Layani, A. W. M. Tan, S. Li, A. L. S. Eh, D. Gao, S. Magdassi, P. S. Lee, *Nano Energy* **2018**, 49, 147.
- [201] M. Pan, Y. Ke, L. Ma, S. Zhao, N. Wu, D. Xiao, *Electrochim. Acta* **2018**, 266, 395.
- [202] H. Kai, W. Suda, Y. Ogawa, K. Nagamine, M. Nishizawa, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 19513.
- [203] K. Krishnamoorthy, A. V. Ambade, M. Kanungo, A. Q. Contractor, A. Kumar, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2909.
- [204] R. H. Bulloch, J. A. Kerszulis, A. L. Dyer, J. R. Reynolds, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 1406.

- [205] M. Pan, S. Zhao, L. Ma, N. Wu, D. Xiao, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2019**, *189*, 27.
- [206] M. Fernandes, R. Leones, A. M. S. Costa, M. M. Silva, S. Pereira, J. F. Mano, E. Fortunato, R. Rego, V. De Zea Bermudez, *Electrochim. Acta* **2015**, *161*, 226.
- [207] M. M. Silva, P. C. Barbosa, L. C. Rodrigues, A. Gonçalves, C. Costa, E. Fortunato, *Opt. Mater. (Amst)*. **2010**, *32*, 719.
- [208] E. M. Elmowafy, M. Tiboni, M. E. Soliman, *J. Pharm. Investig.* **2019**, *49*, 347.
- [209] F. Danhier, E. Ansorena, J. M. Silva, R. Coco, A. Le Breton, V. Préat, *J. Control. Release* **2012**, *161*, 505.
- [210] S.-L. Bee, Z. A. A. Hamid, M. Mariatti, B. H. Yahaya, K. Lim, S.-T. Bee, L. T. Sin, *Polym. Rev.* **2018**, *58*, 495.
- [211] D. N. Kapoor, A. Bhatia, R. Kaur, R. Sharma, G. Kaur, S. Dhawan, *Ther. Deliv.* **2015**, *6*, 41.
- [212] J. M. Anderson, M. S. Shive, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2012**, *64*, 72.
- [213] W. Kwon, Y.-J. Chang, Y.-C. Park, H. M. Jang, S.-W. Rhee, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 6027.
- [214] E. M. Matira, T.-C. Chen, M.-C. Lu, M. L. P. Dalida, *J. Hazard. Mater.* **2015**, *300*, 218.
- [215] S.-C. J. Hwang, J.-Y. Wu, Y.-H. Lin, I.-C. Wen, K.-Y. Hou, S.-Y. He, *Process Biochem.* **2007**, *42*, 1398.
- [216] V. R. Feig, H. Tran, Z. Bao, *ACS Cent. Sci.* **2018**, *4*, 337.
- [217] A. Ahmady, N. H. Abu Samah, *Int. J. Pharm.* **2021**, *608*, 121037.
- [218] A. Tijore, S. A. Irvine, U. Sarig, P. Mhaisalkar, V. Baisane, S. Venkatraman, *Biofabrication* **2018**, *10*, 025003.
- [219] X. Zhao, Q. Lang, L. Yildirimer, Z. Y. Lin, W. Cui, N. Annabi, K. W. Ng, M. R. Dokmeci, A. M. Ghaemmaghami, A. Khademhosseini, *Adv. Healthc. Mater.* **2016**, *5*, 108.
- [220] R. Ramadan, H. Kamal, H. M. Hashem, K. Abdel-Hady, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, *127*, 147.
- [221] H. Qin, R. E. Owyung, S. R. Sonkusale, M. J. Panzer, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 601.
- [222] H. Li, C. Han, Y. Huang, Y. Huang, M. Zhu, Z. Pei, Q. Xue, Z. Wang, Z. Liu, Z. Tang, Y. Wang, F. Kang, B. Li, C. Zhi, *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 941.
- [223] D. F. Vieira, A. Pawlicka, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 1489.
- [224] M. Thomazine, R. A. Carvalho, P. J. A. Sobral, *J. Food Sci.* **2005**, *70*, 172.
- [225] Y. Liang, A. Offenhäusser, S. Ingebrandt, D. Mayer, *Adv. Healthc. Mater.* **2021**, *10*, 2100061.
- [226] N. Jürgensen, M. Pietsch, X. Hai, S. Schliske, G. Hernandez-Sosa, *Synth. Met.* **2021**, *282*, 116930.

- [227] D. G. Frolov, M. M. Petrov, E. E. Makhaeva, M. L. Keshtov, A. R. Khokhlov, *Synth. Met.* **2018**, *239*, 29.
- [228] L. M. Cavinato, G. Millán, J. Fernández-Cestau, E. Fresta, E. Lalinde, J. R. Berenguer, R. D. Costa, *Adv. Funct. Mater.* **2022**, 2201975.
- [229] Y. Khan, A. Thielens, S. Muin, J. Ting, C. Baumbauer, A. C. Arias, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1905279.
- [230] S. Schliske, S. Raths, L. A. Ruiz-Preciado, U. Lemmer, K. Exner, G. Hernandez-Sosa, *Flex. Print. Electron.* **2021**, *6*, 015002.
- [231] 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. Sauer, E. Dörsam, P. Scharfer, W. Schabel, *Colloids and Interfaces* **2019**, *3*, 32.
- [232] T. M. Eggenhuisen, Y. Galagan, A. F. K. V. Biezemans, T. M. W. L. Slaats, W. P. Voorthuizen, S. Kommeren, S. Shanmugam, J. P. Teunissen, A. Hadipour, W. J. H. Verhees, S. C. Veenstra, M. J. J. Coenen, J. Gilot, R. Andriessen, W. A. Groen, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 7255.
- [233] J. Kwon, S. Baek, Y. Lee, S. Tokito, S. Jung, *Langmuir* **2021**, *37*, 10692.
- [234] Y. Ren, W. K. Chim, L. Guo, H. Tanoto, J. Pan, S. Y. Chiam, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2013**, *116*, 83.
- [235] M. Moser, T. C. Hidalgo, J. Surgailis, J. Gladisch, S. Ghosh, R. Sheelamanthula, Q. Thiburce, A. Giovannitti, A. Salleo, N. Gasparini, A. Wadsworth, I. Zozoulenko, M. Berggren, E. Stavrinidou, S. Inal, I. McCulloch, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2002748.
- [236] X. Wang, E. Smela, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 369.
- [237] C.-K. Cho, W.-J. Hwang, K. Eun, S.-H. Choa, S.-I. Na, H.-K. Kim, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 3269.
- [238] J. Puls, S. A. Wilson, D. Hölder, *J. Polym. Environ.* **2011**, *19*, 152.
- [239] M. Pietsch, S. Schliske, M. Held, P. Maag, G. Hernandez-Sosa, *Flex. Print. Electron.* **2022**, *7*, 025007.
- [240] H. Ling, S. Liu, Z. Zheng, F. Yan, *Small Methods* **2018**, *2*, 1800070.
- [241] D. F. Fernandes, C. Majidi, M. Tavakoli, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 14035.
- [242] D. C. Kim, H. J. Shim, W. Lee, J. H. Koo, D. Kim, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1902743.
- [243] Q. Gao, J. Zhang, Z. Xie, O. Omisore, J. Zhang, L. Wang, H. Li, *J. Mater. Sci.* **2019**, *54*, 5187.
- [244] Y. Liu, H. Wang, W. Zhao, M. Zhang, H. Qin, Y. Xie, *Sensors* **2018**, *18*, 645.
- [245] T. Q. Trung, S. Ramasundaram, B. U. Hwang, N. E. Lee, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 502.
- [246] W. Song, S. Yoo, G. Song, S. Lee, M. Kong, J. Rim, U. Jeong, S. Park, *Batter. Supercaps*

- 2019**, 2, 181.
- [247] G. Chen, Y. Li, M. Bick, J. Chen, *Chem. Rev.* **2020**, 120, 3668.
- [248] Y. J. Jo, J. Ok, S. Y. Kim, T. Kim, *Adv. Mater. Technol.* **2021**, 2001273, 2001273.
- [249] M. Held, A. Pichler, J. Chabeda, N. Lam, P. Hindenberg, C. Romero-Nieto, G. Hernandez-Sosa, *Adv. Sustain. Syst.* **2021**, 2100035, 2100035.
- [250] X. Zhao, F. Chen, Y. Li, H. Lu, N. Zhang, M. Ma, *Nat. Commun.* **2018**, 9, 3579.
- [251] A. Khan, R. R. Kisannagar, C. Gouda, D. Gupta, H. C. Lin, *J. Mater. Chem. A* **2020**, 8, 19954.
- [252] Smooth-on, "Ecoflex Series Addition Cure Silicone Rubbers Technical Datasheet," kann unter https://www.smooth-on.com/tb/files/ECOFLEX_SERIES_TB.pdf gefunden werden. Zugriff am 26.06.2022., **2022**.
- [253] N. Parhizkar, B. Ramezanzadeh, T. Shahrabi, *Appl. Surf. Sci.* **2018**, 439, 45.
- [254] D. Janssen, R. De Palma, S. Verlaak, P. Heremans, W. Dehaen, *Thin Solid Films* **2006**, 515, 1433.
- [255] M.-E. Vlachopoulou, A. Tserepi, P. Pavli, P. Argitis, M. Sanopoulou, K. Misiakos, *J. Micromechanics Microengineering* **2009**, 19, 015007.
- [256] L. Tang, N. Y. Lee, *Lab Chip* **2010**, 10, 1274.
- [257] K. Kim, S. W. Park, S. S. Yang, *BioChip J.* **2010**, 4, 148.
- [258] D. F. Siqueira Petri, G. Wenz, P. Schunk, T. Schimmel, *Langmuir* **1999**, 15, 4520.
- [259] J. A. Howarter, J. P. Youngblood, *Langmuir* **2006**, 22, 11142.
- [260] F. John Dian, R. Vahidnia, A. Rahmati, *IEEE Access* **2020**, 8, 69200.
- [261] S. Nižetić, P. Šolić, D. López-de-Ipiña González-de-Artaza, L. Patrono, *J. Clean. Prod.* **2020**, 274, 122877.

9 Anhang

9.1 Ergänzende Daten

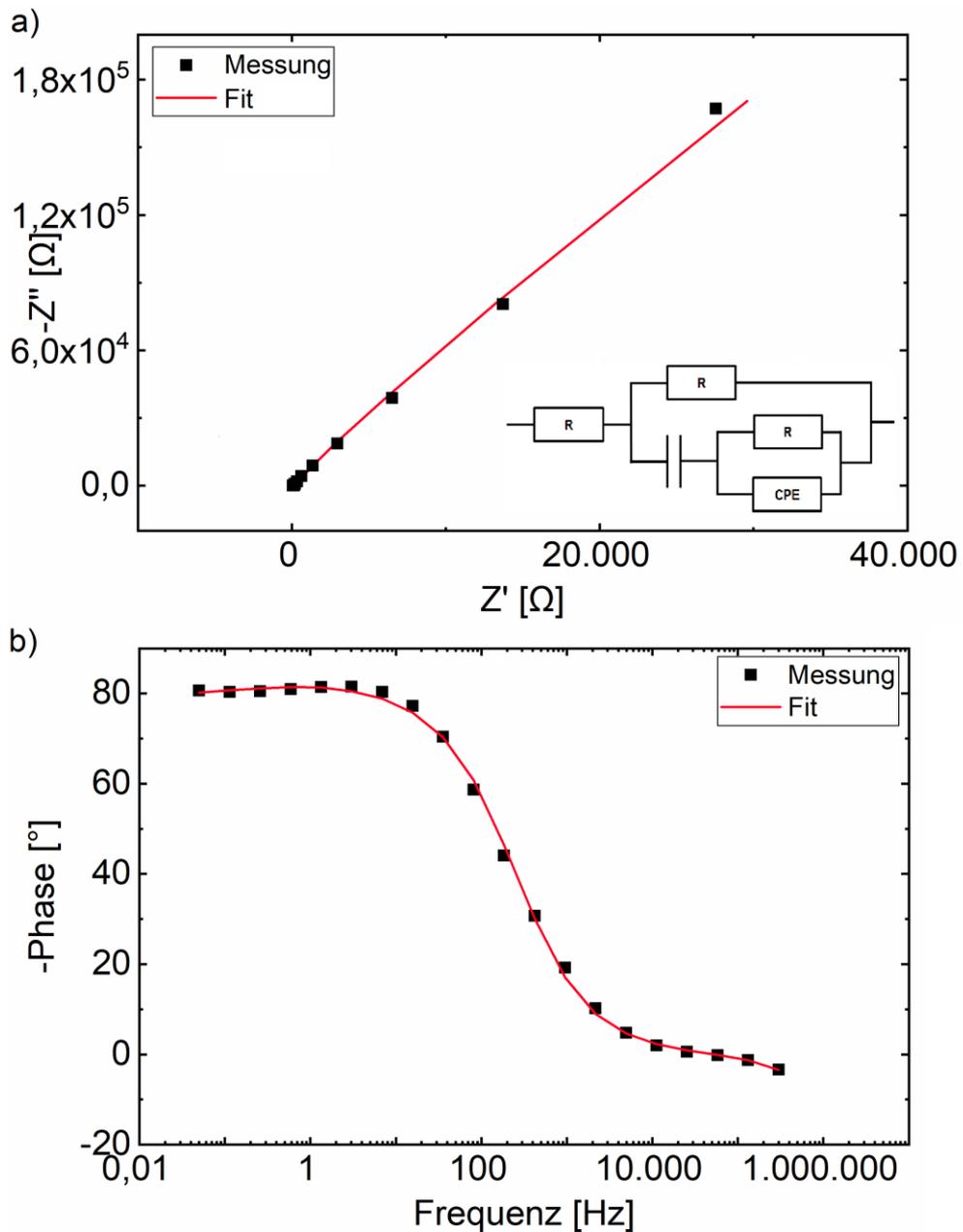


Abbildung 9.1: a) Nyquist-Plot und b) Bode-Plot des PLGA-Elektrolytgels mit 10wt% BMIMBOB. Das Inset zeigt das zur Auswertung verwendeten Ersatzschaltbild.

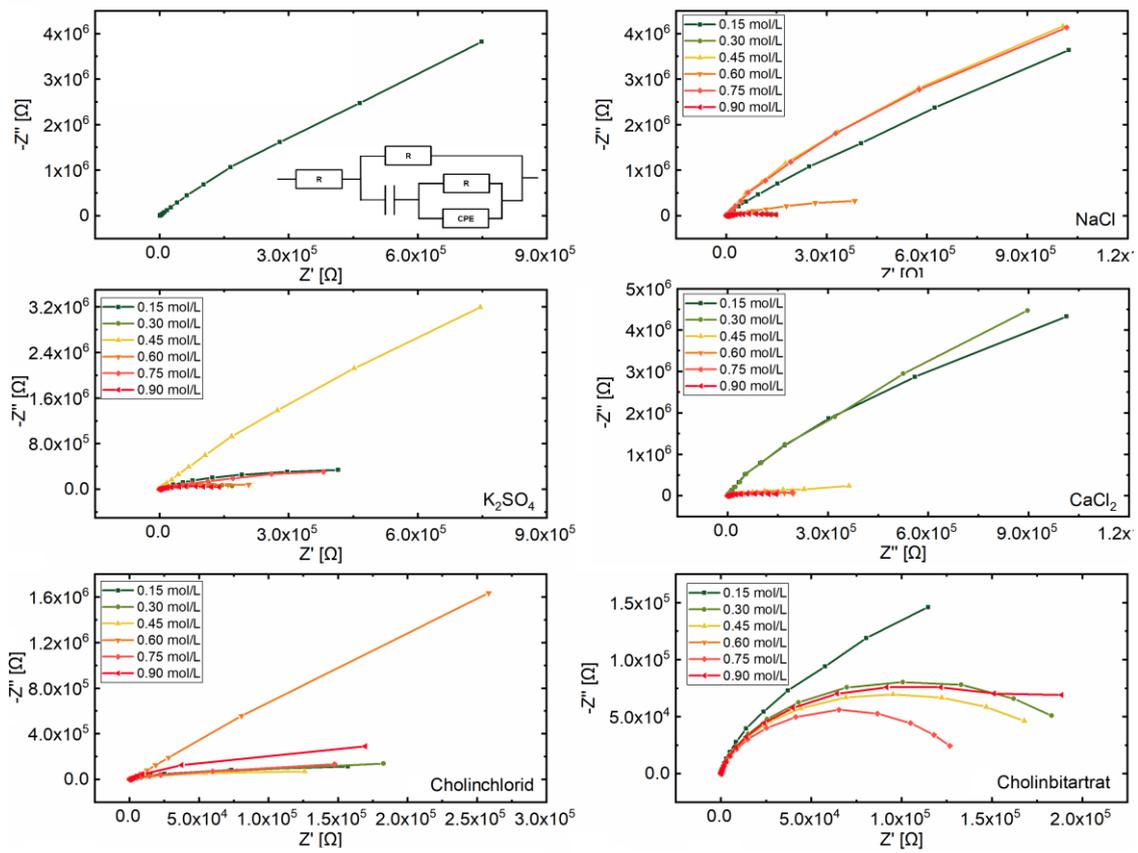


Abbildung 9.2: Impedanzspektroskopie der Gelatine-Elektrolyte mit verschiedenen Salzen. Der Inset zeigt das zur Auswertung verwendete Ersatzschaltbild. Adaptiert aus Referenz ^[182] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Alle Rechte vorbehalten..

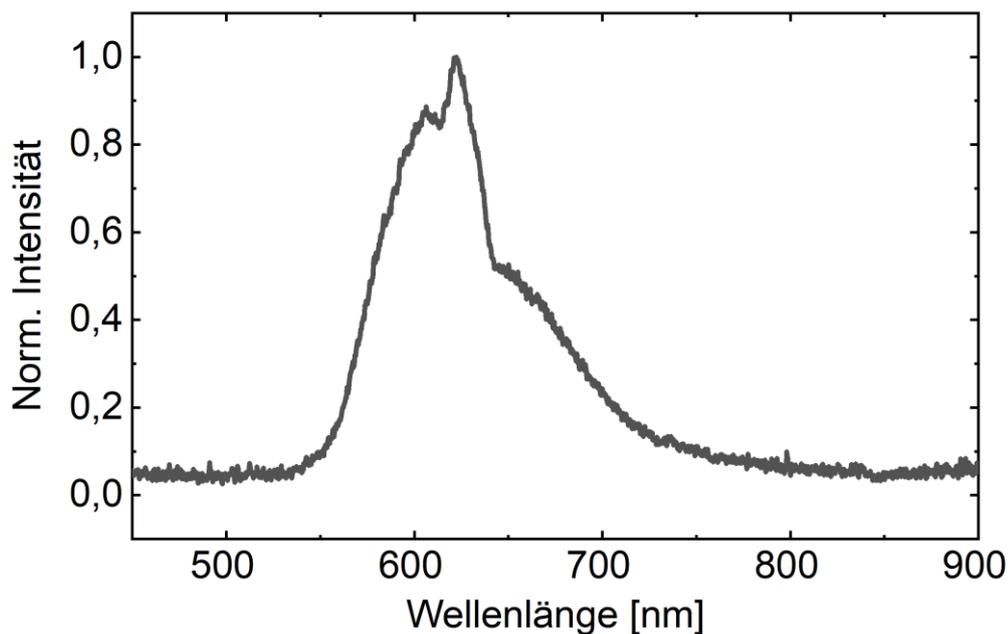


Abbildung 9.3: Spektrum der Elektrolumineszenz des Rutheniumkomplexes gemessen an einem Bauteil aus $\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3\text{PF}_6:\text{BMIMTFSI}:\text{PLGA}$ bei 4,5 V und 40 Hz. Adaptiert mit Genehmigung aus Referenz ^[262]. Copyright 2022 American Chemical Society.

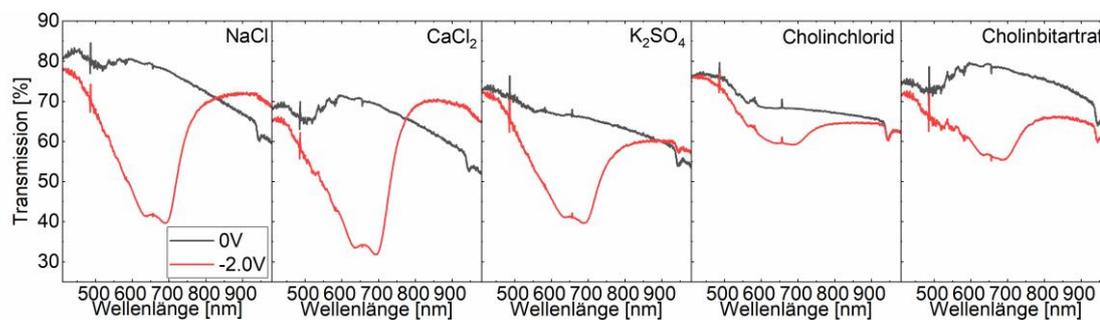


Abbildung 9.4: Transmission der EC-Bauteile mit PEDOT:PSS und Gelatine Elektrolyt mit verschiedenen Salzen im transparenten und gefärbten Zustand. Adaptiert aus Referenz ^[182] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Alle Rechte vorbehalten.



Abbildung 9.5: Druckparameter und Spannungsimpuls für die PLGA:Anisol Tinte in einer Dimatix 10pl Cartridge auf einem Fujifilm Dimatix DMP 2850. Die Druckkopftemperatur beträgt 34°C.

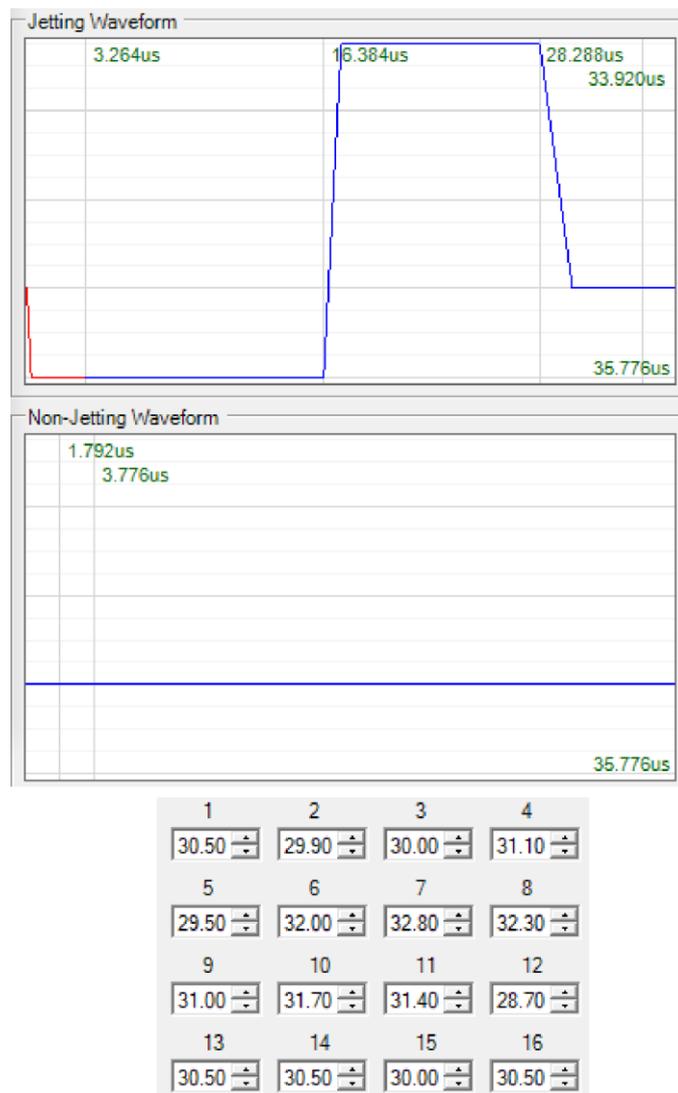


Abbildung 9.6: Druckparameter und Spannungsimpuls für die PEDOT:PSS Tinte in einer Dimatix 10pl Cartridge auf einem Fujifilm Dimatix DMP 2850. Die Druckkopf­temperatur beträgt 32°C.

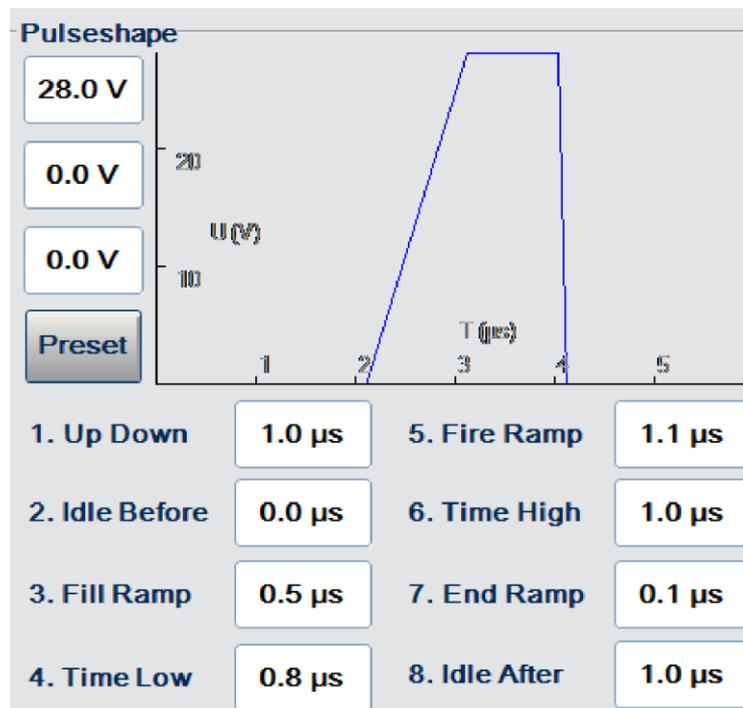


Abbildung 9.7: Druckparameter und Spannungsimpuls für die Silber-Tinte in einer Dimatix 10pl Cartridge auf einem Pixdro LP50. Die Druckkopf Temperatur beträgt 30°C.

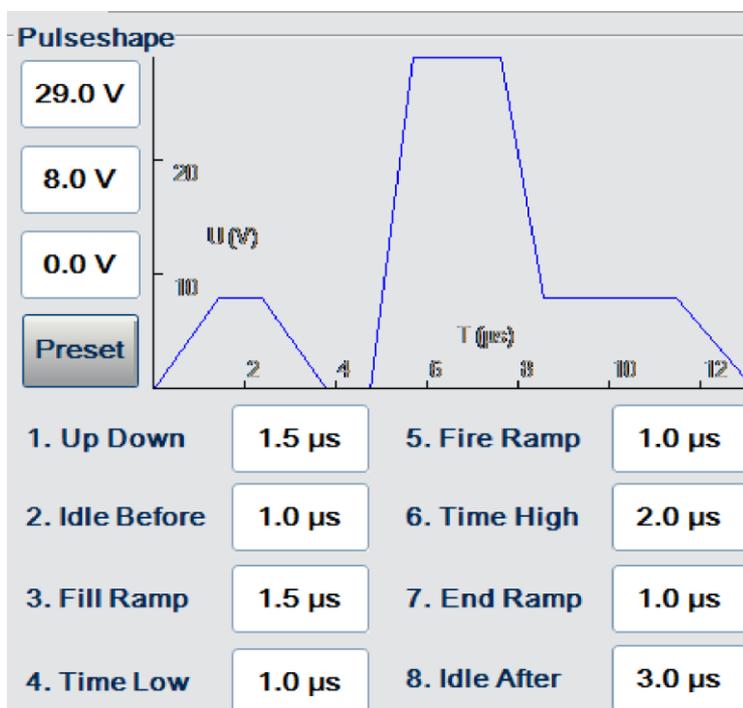


Abbildung 9.8: Druckparameter und Spannungsimpuls für die Gold-Tinte in einer Dimatix 10pl Cartridge auf einem Pixdro LP50. Die Druckkopf Temperatur beträgt 27°C.

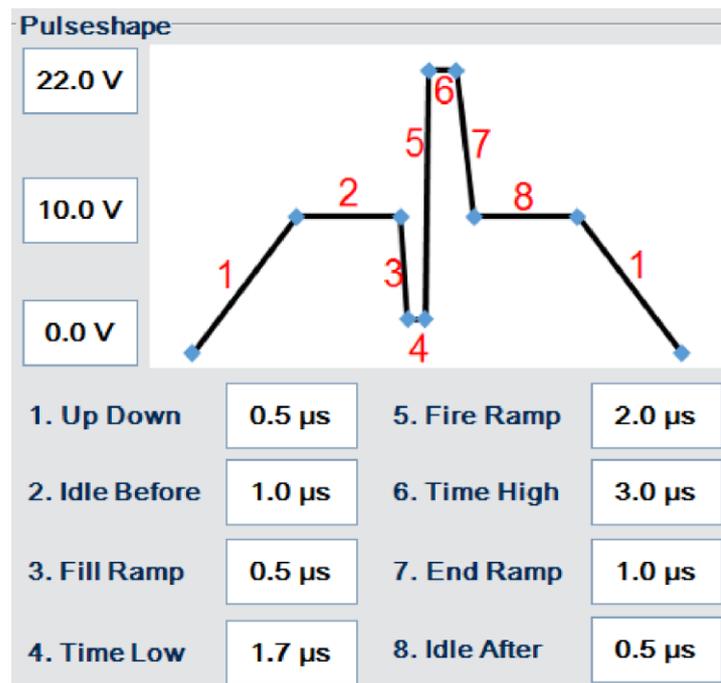


Abbildung 9.9: Druckparameter und Spannungsimpuls für die PEDOT:PSS-Tinte in einer Dimatix 10pl Cartridge auf einem Pixdro LP50. Die Druckkopftemperatur beträgt 27°C.

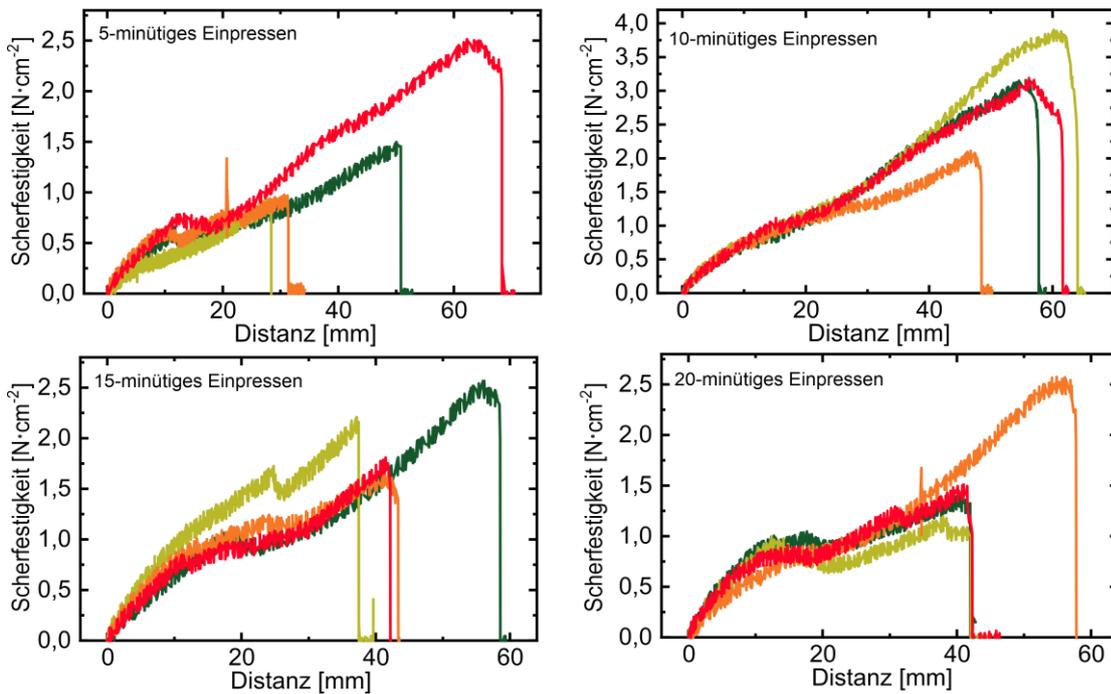


Abbildung 9.10: Zugversuche der Verbundsubstrate aus Ecoflex und PET zur Bestimmung der Scherfestigkeit der Bindung in Abhängigkeit der Einpresszeit. Adaptiert mit Erlaubnis aus Referenz [239]. © IOP Publishing. Alle Rechte vorbehalten.-

9.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Schematische Darstellung a) der sp^2 -Hybridisierung am Beispiel eines Benzol-Rings, sowie b) der Energieniveaus der sp^2 -Hybridisierung und der σ - bzw. π -Bindungen. Angelehnt an [127][130] 24

Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Verteilung der Energieniveaus von HOMO und LUMO, des Hopping-Transports eines Elektrons und der Zustandsdichte. Angelehnt an [127][130] 26

Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Kontaktbildung zwischen a) einem Metall und einem undotierten Halbleiter, sowie b) einem Metall und einem negativ-dotierten Halbleiter. Angelehnt an [127][130] 28

Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Ladungsträger-Injektion von einer Metallelektrode in einen Halbleiter unter einem angelegten externen Potential. Angelehnt an [127][130] 29

Abbildung 2.5: a) Energiediagramm des Grundzustands und des angeregten Zustands mit Vibrationszuständen und Übergängen. b) Energiediagramm des Singulett- und Triplettzustands mit Übergängen. Angelehnt an ^{[127][130]}	31
Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Bauteilarchitektur elektrochromer Bauteile bei a) vertikaler und b) horizontaler Elektrodenanordnung. .	33
Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Prozesse innerhalb eines elektrochromen Bauteils unter Betrieb.	35
Abbildung 2.8: a) Darstellung der Oxidation bzw. Reduktion eines Polythiophens und deren Entstprechung als Polaron bzw. Bipolaron. b) Abnahme ds Absorptionsbands eines neutralen Moleküls und der Entstehung neuer Absorptionsbänder durch das Formen von Polaronzuständen innerhalb der Bandlücke zwischen HOMO und LUMO.....	36
Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Bauteilarchitektur von ECL Bauteilen für Displayanwendungen.	39
Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Prozesse zur Lichtgenerierung innerhalb eines ECL-Bauteils bei Betrieb.	41
Abbildung 2.11: Schematische Verlauf eines a) allgemeinen Spannungs-Dehnungsdiagramms und b) der typischen Spannungs-Dehnungs-Diagramme eines Elastomers und eines Thermoplasten. Angelehnt an ^[149] und ^[152]	45
Abbildung 2.12: Herstellungsmethoden für dehnbare Elektronik. a) Aufbringen der funktionellen Schichten unter Vordehnung des Substrats. b) Verwendung von Nanodrähten auf und innerhalb des dehnbaren Substrats. c) Funktionelle Schichten in Form von mechanischen belastbaren, geometrischen Formen. d) Ausgedehnte Brücken aus flexiblen, mechanische stabilen Folien auf dehnbaren Substraten.	46
Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Biegung von unter Vordehnung verbundenen Substraten mit den zur Beschreibung nötigen Größen. 47	
Abbildung 3.1: Strukturformeln und Aufnahmen von a) CA-Folie und b) PET-Folie, sowie c) Aufnahmen der Einzelkomponenten und des fertigen Ecoflex-Substrats.....	50

Abbildung 3.2: Anordnung der strukturierten ITO-Elektroden auf einem Glassubstrat. Die Einheiten in dieser Graphik sind Millimeter.....	51
Abbildung 3.3: Strukturformeln der Silane GLYMO und APTES.	52
Abbildung 3.4: Schematische Darstellung und Strukturformel der Kopplung zwischen den beiden Silanen GLYMO und APTES. Angelehnt an ^[169]	52
Abbildung 3.5: a) Schematische Darstellung der denaturalisierten Kollagenstränge aus denen die Gelatine aufgebaut ist. b) Strukturformeln der Aminosäuren Glycin, Prolin, Alanin und Hydroxyprolin, welche das Grundgerüst der Kollagenstränge bilden. c) Strukturformeln der Lösemittel Glycerol und Wasser. d) Aunahmen des Gelatine-Hydrogels.....	53
Abbildung 3.6: Strukturformeln der Salze NaCl, CaCl ₂ , K ₂ SO ₄ , Cholinchlorid und Cholinbitartrat.	54
Abbildung 3.7: Strukturformeln von PLGA, DMSO, BMIMTFSI und BMIMBOB.	55
Abbildung 3.8: Strukturformeln der natürlichen Chromophore Chinin, Aesculin, Purpurin, β-Carotin, Riboflavin und Riboflavintetrabutyrat.....	56
Abbildung 3.9: Strukturformel des Polymergemisches PEDOT:PSS.	57
Abbildung 3.10: Strukturformeln von a) Ru ²⁺ (bpy) ₃ PF ₆ und b) Ru ²⁺ (bpy) ₃ Cl ₂	58
Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der Tropfenbildung in Druckköpfen mit piezoelektrischen Aktuatoren mit beispielhaftem Spannungsimpuls..	60
Abbildung 3.12: Querschnitt einer schematischen Darstellung des Ulbricht-Kugel Aufbaus.	65
Abbildung 3.13: Theoretischer a) Nyquistplot und b) Bodeplot eines RC-Glieds.	67
Abbildung 4.1: Ionische Leitfähigkeiten von Elektrolytgelen auf Basis von PLGA mit verschiedenen Konzentrationen von BMIMTFSI und BMIMBOB. Adaptiert mit Genehmigung aus Referenz ^[183] . Copyright 2022 American Chemical Society.	73
Abbildung 4.2: Transmission von Elektrolytgelen auf Basis von PLGA mit 20wt% BMIMTFSI und 20wt% BMIMBOB. Der Inset zeigt ein Foto des Elektrolyts mit BMIMBOB zwischen zwei ITO-Elektroden. Adaptiert mit Genehmigung aus Referenz ^[183] . Copyright 2022 American Chemical Society.	74
Abbildung 4.3: a) Ionische Leitfähigkeit von bioabbaubaren Elektrolyten auf Gelatine- Basis mit verschiedenen Salzen und Konzentrationen bei einem	

Glycerolgehalt von 600wt%. b) Vergleich der ionischen Leitfähigkeit von Gelatine-Elektrolyten mit 60wt% und 600wt% Glycerolgehalt bei einer Salzkonzentration von $0.30\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Die Messung der ion. Leitfähigkeit wurde durch M.Sc. Alexander Wieczorek durchgeführt. Adaptiert aus Referenz ^[182] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Alle Rechte vorbehalten.....	76
Abbildung 4.4: Spannungs-Dehnungs-Diagramm der Gelatine-Elektrolyte mit 60wt% bzw. 600wt% Glycerolgehalt. Adaptiert aus Referenz ^[182] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Alle Rechte vorbehalten.	77
Abbildung 4.5: Transmission des Gelatine-Elektrolyts mit 600wt% Glycerol und $0.15\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl. Der Inset zeigt ein Foto des Elektrolyts auf einer ITO-Elektrode.	78
Abbildung 4.6: a) Leuchtdichte bei 40Hz in Abhängigkeit der Spannung und b) relative optische Leistung bei 4V in Abhängigkeit der Frequenz von ECL-Bauteilen bei 620nm mit BMIMTFSI und unterschiedlichen Konzentration von $\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3\text{PF}_6$. Adaptiert mit Genehmigung aus Referenz ^[183] . Copyright 2022 American Chemical Society.	79
Abbildung 4.7: a) Leuchtdichte bei 40Hz in Abhängigkeit der Spannung und b) relative optische Leistung bei 4V in Abhängigkeit der Frequenz von ECL-Bauteilen bei 620nm mit BMIMBOB und unterschiedlichen Konzentration von $\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3\text{PF}_6$. Adaptiert mit Genehmigung aus Referenz ^[183] . Copyright 2022 American Chemical Society.	80
Abbildung 4.8: a) Leuchtdichte bei 40Hz in Abhängigkeit der Spannung und b) relative optische Leistung bei 4V in Abhängigkeit der Frequenz von ECL-Bauteilen bei 620nm mit BMIMBOB und unterschiedlichen Konzentration von $\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$. Der Inset in a) zeigt ein Foto des Bauteils mit 10wt% $\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$. Adaptiert mit Genehmigung aus Referenz ^[183] . Copyright 2022 American Chemical Society.	81
Abbildung 4.9: Absorbanz von a) Aesculin und b) Chinin bei angelegter Spannung. Die Messung wurde durch M.Sc. Kalim Seikh durchgeführt.	83
Abbildung 4.10: Absorbanz von a) β -Carotin und b) Purpurin bei angelegter Spannung. Die Messung wurde durch M.Sc. Kalim Seikh durchgeführt.	84

- Abbildung 4.11: Absorbanz von a) Riboflavin und b) Riboflavintetrabutyrat bei angelegter Spannung. Die Messung wurde durch M.Sc. Kalim Seikh durchgeführt..... 85
- Abbildung 4.12: a) Änderung der Absorption von PEDOT:PSS-basierten ECDs mit BMIMTFSI-Elektrolytgel und b) mit BMIMBOB-Elektrolytgel im Betrieb. Das Inset zeigt das Bauteil mit BMIMBOB-Elektrolytgel im gefärbten und transparenten Zustand. Adaptiert mit Genehmigung aus Referenz ^[183]. Copyright 2022 American Chemical Society. 86
- Abbildung 4.13: Änderung des elektrochromen Kontrasts von Bauteilen mit PEDOT:PSS und Gelatine-Elektrolyt mit verschiedenen Salzen über die angelegte Spannung. Adaptiert aus Referenz ^[182] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Alle Rechte vorbehalten. 88
- Abbildung 4.14: a) Transmission der elektrochromen Bauteile im gefärbten und transparenten Zustand bei 685nm über verschiedene Schichtdicken der elektrochromen Schicht. Die Näherungen der abfallenden Exponentialfunktionen sind mit den gestrichelten Linien dargestellt. Die daraus erhaltenden Parameter g_c und g_b wurden in b) als Ausgangspunkt für den Fit an den elektrochromen Kontrast über die Schichtdicke verwendet. Adaptiert aus Referenz ^[182] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Alle Rechte vorbehalten. 89
- Abbildung 4.15: Änderung der Absorbanz eines elektrochromen Bauteils mit PEDOT:PSS und einem Gelatine-Elektrolyten mit $0.15\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Adaptiert aus Referenz ^[182] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Alle Rechte vorbehalten. 90
- Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der a) Bauteilarchitektur und der Funktionsprinzipien des b) elektrochromen Teils und c) elektrochemilumineszenten Teils des Dual-Mode Bauteils. Adaptiert mit Genehmigung aus Referenz ^[183]. Copyright 2022 American Chemical Society. 95
- Abbildung 5.2: Änderung der Absorbanz der elektrochromen Schicht im DMD unter einer angelegten Gleichspannung. Adaptiert mit Genehmigung aus Referenz ^[183]. Copyright 2022 American Chemical Society. 96
- Abbildung 5.3: a) Leuchtdichte bei 40 Hz in Abhängigkeit der Spannung und b) relative optische Leistung bei 4 V in Abhängigkeit der Frequenz von DMDs bei

- 620 nm mit PLGA, BMIMBOB und 10 wt% $\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ gemittelt über drei Bauteile. Adaptiert mit Genehmigung aus Referenz ^[183]. Copyright 2022 American Chemical Society. 97
- Abbildung 5.4: a) Schematische Darstellung der Bauteilarchitektur der Dual-Mode Displays. b) Druckvorlage und Foto der mittels tintenstrahlgedruckten PLGA-Dielektrikums strukturierten ITO-Elektrode. c) Druckvorlage und Foto der mittels tintenstrahlgedruckten PLGA-Dielektrikums strukturierten ITO-Elektrode mit aktiver EC-Schicht aus PEDOT:PSS. Adaptiert mit Genehmigung aus Referenz ^[183]. Copyright 2022 American Chemical Society. 98
- Abbildung 5.5: Fotos eines gedruckten, umweltfreundlichen DMDs im reflektiven und emissiven Modus im An- und Aus-Zustand. Adaptiert mit Genehmigung aus Referenz ^[183]. Copyright 2022 American Chemical Society. 99
- Abbildung 5.6: Bauteilarchitektur der gedruckten elektrochromen Bauteile. Adaptiert aus Referenz ^[182] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Alle Rechte vorbehalten. 100
- Abbildung 5.7: a) Benetzungsverhalten der Goldtinte auf CA (links) und auf einem PEDOT:PSS-Film (rechts). b) Foto des gedruckten Bauteils mit der Entnetzung der Goldtinte an der Kante der PEDOT:PSS-Schicht, hervorgehoben durch die roten Kreise. c) Benetzungsverhalten von PEDOT:PSS-Dispersion auf CA (links) und auf gedrucktem Gold (rechts). d) Bildung einer homogenen Schicht am Rand der durch die Kreise gekennzeichneten PEDOT-Schicht, wenn die Goldelektrode zuerst gedruckt wurde. e) Mikroskopieaufnahme der gedruckten Goldelektrode. Adaptiert aus Referenz ^[182] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Alle Rechte vorbehalten. 101
- Abbildung 5.8: Kolorationseffizienz einer Reihe von Bauteilen mit aufgedampften und gedruckten Goldelektroden und PEDOT:PSS-Schichten auf Glas und CA, sowie der Flächenwiderstand der jeweiligen Elektroden. Adaptiert aus Referenz ^[182] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Alle Rechte vorbehalten. 102
- Abbildung 5.9: Fofografien des Ladestatusindikators a) unter Betrieb und b) unter Bewegung getragen auf der Hand. Adaptiert aus Referenz ^[182] mit

Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Alle Rechte vorbehalten.	104
Abbildung 5.10: Verlauf des elektrochromen Kontrast über einen Zeitraum von ca. 7 h, bei kontinuierlichem Schaltvorgang alle 20 s. Adaptiert aus Referenz [182] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Alle Rechte vorbehalten.	105
Abbildung 5.11: Elektrochromer Kontrast des gedruckten Ladestatus-Indikators bei einem Biegetest über 10.000 Biege-Entlastungs-Zyklen mit einem minimalen Biegeradius von 8,5 mm. Adaptiert aus Referenz [182] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Alle Rechte vorbehalten.	106
Abbildung 5.12: Fotos des Druckprozesses des bioabbaubaren, elektrochromen Displays. Auf einem DinA4 Cellulose Diacetat finden vier Displays Platz. Adaptiert aus Referenz [182] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Alle Rechte vorbehalten.	107
Abbildung 5.13: a) Foto eines gedruckten, elektrochromen Displays mit 33 individuell ansteuerbaren Elementen getragen auf dem Arm in einer Alltagssituation. b) Selbiges Display in Betrieb mit einer möglichen Kombination von anschaltbaren Elementen. c) Foto einer miniaturisierten Version der 7-Segment-Uhranzeige in Betrieb. d) Miniaturisierte Uhranzeige in einer Alltagssituation. Adaptiert aus Referenz [182] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Alle Rechte vorbehalten.	108
Abbildung 5.14: Biodegradation des gedruckten elektrochromen Displays und einer Mikrozellulose-Referenz nach ISO 14855. Die gestrichelte Linie kennzeichnet das Gültigkeitskriterium für diesen Test. Adaptiert aus Referenz [182] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Alle Rechte vorbehalten.	109
Abbildung 6.1: Spannungs-Dehnungs-Diagramm von PET und Ecoflex in einem Zugversuch. Adaptiert mit Erlaubnis aus Referenz [239]. © IOP Publishing. Alle Rechte vorbehalten.....	116
Abbildung 6.2: Wasserkontaktwinkel von Ecoflex und PET zusammen mit einer Glas- Referenz bei verschiedenen Substratbehandlungen auf dem Weg zur Silanisierung. Die Messung der Kontaktwinkel wurde durch M.Sc.	

- Patrick Maag durchgeführt. Adaptiert mit Erlaubnis aus Referenz ^[239].
 © IOP Publishing. Alle Rechte vorbehalten..... 117
- Abbildung 6.3: Typischer Verlauf der Scherfestigkeit bei einem Zugversuch der miteinander verbundenen Substrate. Die Insets zeigen die Delaminierungszustände an den jeweils zugehörigen Stellen im Diagramm. Adaptiert mit Erlaubnis aus Referenz ^[239]. © IOP Publishing. Alle Rechte vorbehalten. 118
- Abbildung 6.4: a) Scherfestigkeit der verbundenen Substrate in Abhängigkeit der Einpresszeit bei 60°C. Die Werte wurden über 4 Proben gemittelt. b) Bilder des Zugversuchs bei 10min Einpresszeit. Die verbundene Fläche wird über den roten, gestrichelten Kasten hervorgehoben. Adaptiert mit Erlaubnis aus Referenz ^[239]. © IOP Publishing. Alle Rechte vorbehalten. 119
- Abbildung 6.5: Einfluss von Druck und Temperatur auf die Scherfestigkeit der Bindung zwischen den Substraten. Adaptiert mit Erlaubnis aus Referenz ^[239]. © IOP Publishing. Alle Rechte vorbehalten..... 120
- Abbildung 6.6: Aufnahmen a) der Silan-Lösung auf dem glatten Ecoflex-Substrat und b) der Gussform für das Ecoflex-Substrat mit eingravierten Flächen, sowie der Silan-Lösung auf dem Ecoflex-Substrat mit rauen Flächen. Adaptiert mit Erlaubnis aus Referenz ^[239]. © IOP Publishing. Alle Rechte vorbehalten. 120
- Abbildung 6.7: a) Schematische Darstellung der Herstellung von Insel-Brücken-Strukturen durch Vordehnung des Ecoflex-Substrates. b) Experimentelle und theoretische Werte des Krümmungswinkels verursacht durch Vordehnung in Abhängigkeit der verbundenen Flächenlänge und der Vordehnung. Adaptiert mit Erlaubnis aus Referenz ^[239]. © IOP Publishing. Alle Rechte vorbehalten. 121
- Abbildung 6.8: a) Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses von Insel-Brücken-Plattformen ohne Vordehnung des Ecoflex-Substrats. b) Aufnahmen der fertigen, dehnbaren Insel-Brücken-Plattformen in zwei verschiedenen Größenvariationen. Adaptiert mit Erlaubnis aus Referenz ^[239]. © IOP Publishing. Alle Rechte vorbehalten. 123

- Abbildung 6.9: Destruktiver Zugversuch der Insel-Brücken-Plattform mit einer maximalen Dehnbarkeit von 50%. Adaptiert mit Erlaubnis aus Referenz ^[239]. © IOP Publishing. Alle Rechte vorbehalten..... 124
- Abbildung 6.10: a) Aufnahmen der mit Silber-Elektroden bedruckten Insel-Brücken-Plattformen. Die fünf Elektroden erstrecken sich über 5 Inseln. b) Widerstandsmessung der Elektroden auf der Insel-brücken-Plattform während eines nicht-destruktiven Zugeversuchs. c) Aufnahmen der an LEDs angeschlossenen Elektroden unter Dehnung. Adaptiert mit Erlaubnis aus Referenz ^[239]. © IOP Publishing. Alle Rechte vorbehalten. 125
- Abbildung 6.11: Relativer Widerstand der Elektroden bei Zugversuchen mit über 7500 Dehnungszyklen von je 1,5 s. Der Inset zeigt den Verlauf der periodischen Dehnung über die Zeit der Messung. Adaptiert mit Erlaubnis aus Referenz ^[239]. © IOP Publishing. Alle Rechte vorbehalten. 126
- Abbildung 6.12: a) Änderung der Kapazität des gedruckten, kapazitiven Dehnungssensors unter Dehnung. Die einzelne Markierung weisen auf die Aufnahmen des Sensors in diesem Zustand hin. b) Signal des Dehnungssensors bei händisch durchgeführten Dehnungszyklen aufgenommen mit einem LCR-Meter. Adaptiert mit Erlaubnis aus Referenz ^[239]. © IOP Publishing. Alle Rechte vorbehalten. 127
- Abbildung 6.13: a) Änderung der Absorbanz der auf PET-Folie gedruckten elektrochromen Bauteile. Das Inset zeigt eine schematische Darstellung der Bauteilstruktur. b) Aufnahmen der elektrochromen Bauteile mit strukturierter EC Schicht in Betrieb und unter Dehnung. Adaptiert mit Erlaubnis aus Referenz ^[239]. © IOP Publishing. Alle Rechte vorbehalten. 129
- Abbildung 9.1: a) Nyquist-Plot und b) Bode-Plot des PLGA-Elektrolytgels mit 10wt% BMIMBOB. Das Inset zeigt das zur Auswertung verwendeten Ersatzschaltbild..... 151
- Abbildung 9.2: Impedanzspektroskopie der Gelatine-Elektrolyte mit verschiedenen Salzen. Der Inset zeigt das zur Auswertung verwendete Ersatzschaltbild. Adaptiert aus Referenz ^[182] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Alle Rechte vorbehalten.. 152

- Abbildung 9.3: Spektrum der Elektrolumineszenz des Rutheniumkomplexes gemessen an einem Bauteil aus $\text{Ru}^{2+}(\text{bpy})_3\text{PF}_6\text{:BMIMTFSI:PLGA}$ bei 4,5 V und 40 Hz. Adaptiert mit Genehmigung aus Referenz ^[262]. Copyright 2022 American Chemical Society. 153
- Abbildung 9.4: Transmission der EC-Bauteile mit PEDOT:PSS und Gelatine Elektrolyt mit verschiedenen Salzen im transparenten und gefärbten Zustand. Adaptiert aus Referenz ^[182] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry. Alle Rechte vorbehalten. 153
- Abbildung 9.5: Druckparameter und Spannungsimpuls für die PLGA:Anisol Tinte in einer Dimatix 10pl Cartridge auf einem Fujifilm Dimatix DMP 2850. Die Druckkopftemperatur beträgt 34°C. 154
- Abbildung 9.6: Druckparameter und Spannungsimpuls für die PEDOT:PSS Tinte in einer Dimatix 10pl Cartridge auf einem Fujifilm Dimatix DMP 2850. Die Druckkopftemperatur beträgt 32°C. 155
- Abbildung 9.7: Druckparameter und Spannungsimpuls für die Silber-Tinte in einer Dimatix 10pl Cartridge auf einem Pixdro LP50. Die Druckkopftemperatur beträgt 30°C. 156
- Abbildung 9.8: Druckparameter und Spannungsimpuls für die Gold-Tinte in einer Dimatix 10pl Cartridge auf einem Pixdro LP50. Die Druckkopftemperatur beträgt 27°C. 156
- Abbildung 9.9: Druckparameter und Spannungsimpuls für die PEDOT:PSS-Tinte in einer Dimatix 10pl Cartridge auf einem Pixdro LP50. Die Druckkopftemperatur beträgt 27°C. 157
- Abbildung 9.10: Zugversuche der Verbundsubstrate aus Ecoflex und PET zur Bestimmung der Scherfestigkeit der Bindung in Abhängigkeit der Einpresszeit. Adaptiert mit Erlaubnis aus Referenz ^[239]. © IOP Publishing. Alle Rechte vorbehalten.- 158

9.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Parameter der Rotationsbeschichtung der Chromophor-Lösungen	57
Tabelle 4.1: Leistungskennzahlen der EC-Bauteile mit den BMIMTFSI- und BMIMBOB- Elektrolytgelen auf PLGA-Basis in einer Sandwich-Bauweise mit ITO- Elektroden.	87
Tabelle 5.1: Kenngrößenvergleich der gedruckten Bauteile mit den konventionell hergestellten Bauteilen aus Abschnitt 4.6.1.....	102

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere wahrheitsgemäß, diese Dissertation bis auf die dort angegebene Hilfe selbständig angefertigt, alle benutzten Hilfsmittel vollständig und genau angegeben und alles kenntlich gemacht zu haben, was aus Arbeiten anderer und eigenen Veröffentlichungen unverändert oder mit Änderungen entnommen wurde.

Karlsruhe, der 10.08.2022

Danksagung

Zu guter Letzt seien diese Seiten allen gewidmet, die mich in meiner Doktorandenzeit begleitet, im Labor unterstützt und zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben. Die letzten Jahre waren eine aufregende Zeit in denen ich das Glück hatte zu jeder Zeit von tollen Menschen umgeben zu sein. Mein Dank gilt euch allen.

Zuerst danke ich **Dr. Gerardo Hernandez-Sosa, Prof. Dr. Uli Lemmer** und **Prof. Dr. Wolfgang Kowalsky** für ihre Tätigkeit als Referenten dieser Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt **Gerardo**, der diese Arbeit in seiner Gruppe ermöglicht hat, mit großer Geduld die zahlreichen Vorversionen der Publikationen durchgegangen ist und dessen Tür zu jederzeit für wissenschaftliche, aber auch private Ratschläge offenstand. Es war eine wunderbare Zeit in dieser Arbeitsgruppe und ich konnte in dieser Zeit sehr viel über die Welt der Wissenschaft, sowie fürs Leben lernen.

Danke auch an eben diese großartige Arbeitsgruppe: **Alex, Ali, Christian, Fabian, Florian, Frida, Helge, Johannes, Kai, Luis, Marta, Martin, Mervin, Nils, Noah, Peter, Sanghoon, Srikanth, Stefan, Tobias** und unserem Adoptivmitglied **Rainer**. Egal ob im Labor, im Büro oder nach Feierabend, es hat immer sehr viel Spaß mit euch gemacht und war eine unvergessliche Zeit. Danke vor allem an Tobi und Stefan für all euer Wissen und eure Ratschläge rund ums Drucken und die Reinraumpartys, an Noah für die Kletter- und die „Path of Exile“-Sucht, und an Peter für die Plaudereien übers Bergsteigen, wenn ich wieder Sehnsucht nach den Bergen hatte.

Danke meinen Studenten **Alexander, Daniel, Justin, Kalim, Lissy, Patrick** und **Sandra**. Ich hoffe, dass ihr trotz teilweiser monotonen Messreihen und fehlgeschlagener Ideen Spaß an eurem Praktikum bzw. der Masterarbeit hattet. Es war mir eine Freude euch zu betreuen.

Danke an alle **Mitarbeiter des InnovationLabs** für die tolle Arbeitsumgebung in dieser Forschungsplattform und dem gemeinsamen Austausch bei auftretenden Fragestellungen. Insbesondere an **Thomas** und **Yannik** für die Hilfe bei jeglichen Reinraumproblemen und die gute Stimmung, sowie an **Thommy** und **Karsten** für die Hilfe bei technischen Problemen.

Danke **Nicole, Astrid** und **Claudia** für die Hilfe bei jeglicher Form von Bürokratie und die Unterstützung bei fehlerhaften Bestellungen.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich dem **Bundesministerium für Bildung und Forschung** (BMBF).

Danke an **Stefan** und **Marie** für das Korrekturlesen dieser Arbeit, dem Finden von Rechtschreibfehlern, wie „Übergans“ und „sauftreten“, dem Entwirren von unnötig komplizierten und langen Sätzen und den Ratschlägen, wenn Word mich bei der Formatierung mal wieder zur Weißglut getrieben hat.

Vielen Dank auch an **Yannik** und **Sandra** für die gemeinsamen Kletterrsessions, die zerschundenen Finger und die Unterstützung beim Senden meiner Projekte. Das Bouldern und Klettern mit euch hat mir in jeder Situation geholfen, meinen Kopf wieder frei zu kriegen.

Danke an **Adrian, Linda, Marc, Marcel, Richi** und **Uli**, für die großartige Zeit und Freundschaft seit dem Studium, das dieser Promotion vorausging.

Danke auch an **Miri** und **Felix**, für die jahrelange Freundschaft und eure Unterstützung in all dieser Zeit.

Ein großer Dank gebührt dir **Marie**, für die Unterstützung und die Ruhe, die du mir bei jeglichen Problemen gegeben hast und dass du mich wiederaufgebaut hast, wenn mich mal ein Tief runtergezogen hat. Danke auch für all die tollen Momente, die ich mit dir teilen konnte.

Abschließend gilt der größte Dank meiner Familie; meinen Eltern **Klaus** und **Birgit** und meinem Bruder **Tobi**. Ihr standet mir in jeder Lebenssituation unterstützend zur Seite und habt mir diese Promotion durch das Studium erst ermöglicht. Ich bin euch sehr dankbar für alles, was ihr für mich getan habt.

Dankeschön!

Nur der frühe Fisch fängt das Eichhörnchen.

– Klaus Pietsch