

Gedruckte Organische Fotodioden: Rauschreduktion, Abstandsmessungen und dehnbare Lichtsensoren

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. Mervin Seiberlich

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Mai 2023

Hauptreferent:	Prof. Dr. Gerardo Hernandez-Sosa
1. Korreferent:	Prof. Dr. Uli Lemmer
2. Korreferent:	Prof. Dr. Jasmin Aghassi-Hagmann



Diese Dissertation ist unter der Creative-Commons-Lizenz mit *Namensnennung* -
Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International (CC BY-SA 4.0) lizenziert
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>.

Allen angehenden Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftlern. Ihr schafft das!

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	1
Abstract	3
Veröffentlichungen	5
Begutachtete Publikationen	5
Open Access Forschungssoftware und -hardware	6
Konferenzbeiträge	6
Betreute studentische Arbeiten	6
Abkürzungsverzeichnis	7
1. Einleitung	9
1.1. Gliederung der Dissertation	13
2. Theoretische Grundlagen	15
2.1. Organische Halbleiter	15
2.1.1. Ladungsträgertransport in organischen Halbleitern	16
2.1.2. Optoelektronische Eigenschaften organischer Materialien	18
2.2. Organische Fotodioden	19
2.2.1. Heterogene Mischschicht (BHJ)	19
2.2.2. Schichtarchitektur organischer Fotodioden	20
2.3. Elektronisches Rauschen in organischen Fotodioden	22
2.3.1. Ursachen und Quantifizierung von Rauschen	22
2.3.2. Elektromagnetische Störung	24
2.3.3. Theoretische Rauschbeiträge in OPDs	24
2.4. Fokusinduzierte Stromantwort	25
2.4.1. Radiometrische Größen	26
2.4.2. Nichtlinearer Fotostrom	26
2.5. Abstandsabhängige Stromantwort von OPDs mit Mikrolinsen	26
2.6. Prinzipien zur Herstellung dehnbarer Elektronik	30
3. Materialien, Herstellungsmethoden und Charakterisierung	33
3.1. Substratmaterialien	33
3.2. Bestimmung rheologischer Eigenschaften von Tinten	34
3.2.1. Hängende Tropfen Methode	35
3.2.2. Viskositätsmessung	35

3.3.	Schicht- und Substratcharakterisierung	36
3.3.1.	Kontaktwinkel	36
3.3.2.	Schichtdicke und Rauheit	38
3.4.	Funktionelle Materialien	38
3.4.1.	Elektrodenmaterialien	39
3.4.2.	Zwischenschichten	39
3.4.3.	Aktive Schicht	41
3.5.	Beschichtungsmethoden	41
3.5.1.	Rotationsbeschichtung	41
3.5.2.	Thermisches Bedampfen	41
3.5.3.	Filmziehen	42
3.5.4.	Sprühbeschichtung	43
3.6.	Drucktechnologien	44
3.6.1.	Aerosoljet	46
3.6.2.	Inkjet	46
3.6.3.	Plasmaunterstützter Schablonendruck	47
3.7.	Charakterisierung Fotodioden	49
3.7.1.	Strom-Spannungskennlinie	49
3.7.2.	Spektrale Responsivität	50
3.7.3.	Linearer dynamischer Bereich	50
3.7.4.	Elektrische Bandbreite (3dB Grenzfrequenz)	51
3.7.5.	Rauschquantifizierung in OPDs	52
3.7.6.	NEP und Detektivität	55
3.8.	Zugprüfung und Spannungsoptik	56
4.	Forschungssoftware und -hardwareentwicklung	59
4.1.	Modul zur Metadaten gestützten Experimentauswertung	59
4.2.	Aufbau zur Rauschmessung	60
4.2.1.	Spektrum eines zeitabhängigen Signals	61
4.3.	Modulare lineare Messplattform	65
4.4.	Kostengünstiger Sprühbeschichter	67
4.5.	Schablonendesign	68
5.	Aerosoljet-gedruckte Donorblockschichten	69
5.1.	Einleitung und Stand der Technik	69
5.2.	Aerosol-jet gedruckte DBL	71
5.3.	Strom-Spannungskennlinie	75
5.4.	Spektrale Responsivität, Rauschen und Detektivität	81
5.5.	Linearer Bereich	84
5.6.	Geschwindigkeit / Elektrische Bandbreite	86
5.7.	Zusammenfassung	86
6.	Mikrolinsenintegration für Abstandsmessungen	89
6.1.	Einleitung und Stand der Technik	89
6.2.	Integration von Mikrolinsen mit OPDs	92

6.3.	Bauteilperformance	94
6.4.	Nichtlinearer dynamischer Bereich	96
6.5.	Ag Schattenmaske	99
6.6.	Abstandsabhängige Stromantwort	99
6.7.	Spannungsabhängigkeit des FIP-Effekts	103
6.8.	Submillimeter Abstandsmessungen	104
6.9.	Auflösungsvermögen Abstandsmessung	105
6.10.	Zusammenfassung	107
7.	Inselstrukturen für Dehnbare Lichtsensoren	109
7.1.	Einleitung und Stand der Technik	109
7.2.	Herausforderungen dehnbare Substrate	112
7.3.	Material- und Substratvorauswahl	113
7.4.	Plasmaerweiterter Schablonendruck von Inselstrukturen	117
7.5.	Mechanische Charakterisierung gedruckter Inselstrukturen	118
7.6.	Druck von Inselstrukturen mittels Inkjet	124
7.7.	Vollständig gedruckte OPDs auf Inselstrukturen	126
7.7.1.	Optimierung des Elektrodendrucks auf gekrümmter Oberfläche	126
7.7.2.	Druck der aktiven Schichten	129
7.8.	Vermessung dehnbare Lichtsensoren	131
7.8.1.	Messung der Bauteile im Ruhezustand	131
7.8.2.	Messung unter mechanischem Dehnen der Bauteile	134
7.9.	Anwendungsbeispiel Pulsmessung	138
7.10.	Messung verkapselter Bauteile unter Wasser	139
7.11.	Zusammenfassung	141
8.	Zusammenfassung und Ausblick	145
	Literaturverzeichnis	149
	Danksagung	173
	Anhang	174
A.	Anhang	175

Kurzfassung

Die komplementären Eigenschaften organischer Elektronik sowie die Möglichkeiten der Tintendeposition digitaler Drucktechnologien versprechen eine bedarfsgenaue und nachhaltige Herstellung optoelektronischer Bauteile. Sie bieten Chancen für die Miniaturisierung, ermöglichen Bauteile mit dünnen Formfaktoren und hoher Performance sowie eine vereinfachte Herstellung und Integration. Dies eröffnet ein großes Potenzial für Sensoren in der Kommunikation, der industriellen Fertigung, der Umweltanalyse, dem Energiemanagement und in der medizinischen Diagnostik. Eine vielversprechende Klasse optoelektronischer Sensoren stellen organische Fotodioden (OPDs) dar. Sie zeigen kompetitive Performance zu anorganischen Fotodioden und können aufgrund ihrer Bauweise und ihrer organischen Bestandteile gedruckt und vielseitig angepasst werden. In dieser Dissertation werden daher Drucktechnologien verwendet, um die Funktionalität gedruckter OPDs zu erweitern. Allerdings bestanden zu Beginn dieser Dissertation eine Reihe an Herausforderungen gedruckter OPDs, die bisher von der Wissensgemeinschaft nicht gelöst werden konnten. So wird der Druck von Mehrschichtsystemen mit steigender Schichtzahl zunehmend komplexer, da untere Schichten Gefahr laufen, durch weitere Druckschritte beschädigt zu werden. Es fehlte an Methoden, Mikrooptik und OPDs zu kombinieren, um ihre optische Funktionalität zu erweitern. Zuletzt bestand die Herausforderung eine vereinfachte Herstellung hochperformanter optoelektronischer Sensoren auf dehnbaren Substraten zu finden. Zur Meisterung der Herausforderungen wurden daher in dieser Dissertation drei Ansätze verfolgt. Im ersten Ansatz wurden die spezifischen Druckparameter der Aerosoljet-Drucktechnik genutzt, um die Lösemittelkonzentration der Aerosoltröpfchen im Flug zu reduzieren, sodass die Trocknungszeit gedruckter Schichten auf Sekunden herabgesetzt werden konnte. Hierdurch wird der Druck von Mehrfachschichten mit dem gleichen Lösungsmittel möglich, wie durch den Druck oberer Blockschichten in rauschreduzierten OPDs nachgewiesen werden konnte. Der zweite Ansatz bestand aus der Kombination inkjetgedruckter Mikrolinsen mit OPDs. Hierdurch konnte der Effekt der fokusinduzierten Stromantwort für akkurate Abstandsmessungen mit Auflösungen im Mikrometerbereich ausgenutzt werden. Drittens wurde erstmals in der Wissenschaft der vollständige Druck rigider Inselstrukturen und OPDs auf dehnbaren Substraten demonstriert. Dies ergab eine drastisch vereinfachte Herstellung dehnbare Lichtsensoren. Mit der Durchführung der drei Ansätze konnten der Stand der Technik erheblich vorangebracht werden und die Herausforderungen gelöst werden. Die vorgestellten Konzepte stellen eine Verbindung der Bauteilarchitektur, Mikrooptik und komplexeren Sensorsystemen durch die Anwendung digitaler Drucktechnologien dar.

Abstract

The complementary properties of organic electronics and the precise ink deposition of digital printing technologies promise on-demand, fit-to-requirement and sustainable manufacturing of optoelectronic devices. They offer opportunities for miniaturization, and enable devices with thin form factors and high performance, as well as simplified manufacturing and integration. This opens up great potential for sensors in communications, industrial manufacturing, environmental analysis, energy management, and medical diagnostics. A promising category of optoelectronic sensors are organic photodiodes (OPDs). They show performance competitive to inorganic photodiodes. Due to their design and organic components, they can be printed and customized in many ways. In this dissertation, printing technologies are therefore used to extend the functionality of printed OPDs. However, at the beginning of this dissertation, a number of challenges of printed OPDs existed that had not been solved by the scientific community so far. Firstly, printing multilayer systems becomes increasingly complex as the number of layers increases, as lower layers are at risk of being damaged by additional printing steps. There was a lack of available methods to combine micro-optics and OPDs to extend their optical functionality. Lastly, there was the challenge to find a simplified manufacturing method of high performance optoelectronic sensors on stretchable substrates. To overcome these challenges, three approaches were therefore taken in this dissertation. In the first approach, the specific printing parameters of the aerosol-jet technique were used to reduce the solvent concentration of the aerosol droplets in flight. As a result, the drying time of printed layers could be reduced down to seconds. This enables the printing of multiple layers with the same solvent, as demonstrated by printing upper blocking layers in noise-reduced OPDs. The second approach consisted of combining inkjet-printed microlenses with OPDs. This allowed the effect of focus-induced photoresponse to be exploited for accurate distance measurements with resolutions in the range of micrometers. Thirdly, for the first time in documented science, fully printed rigid island structures and OPDs were demonstrated on stretchable substrates. This resulted in a drastically simplified fabrication of stretchable light sensors. The implementation of the three approaches solved the challenges and significantly advanced the state of current technology. The presented concepts represent a connection of device architecture, micro-optics, and advanced sensor systems through the application of digital printing technologies.

Veröffentlichungen

Begutachtete Publikationen

Eine aktuelle Fassung kann online unter der *Open Researcher and Contributor ID (ORCID)* des Autors eingesehen werden.

1. **Seiberlich, M.**; Zhang, Q.; Tunc, A. V.; Xia, K.; Ruiz-Preciado, L. A.; Schliske, S.; Falis, K.; Strobel, N.; Lemmer, U.; Hernandez-Sosa, G. *Inkjet-Printed Microlenses Integrated onto Organic Photodiodes for Highly Accurate Proximity Sensing*. Advanced Sensor Research 2023 [1]
2. Ruiz-Preciado, L. A.; Baek, S.; Strobel, N.; Xia, K.; **Seiberlich, M.**; Park, S.; Lemmer, U.; Jung, S.; Hernandez-Sosa, G. *Monolithically Printed All-Organic Flexible Photosensor Active Matrix*. npj Flex Electron 2023 [2]
3. Mejri, H.; Haidisch, A.; Krebsbach, P.; **Seiberlich, M.**; Hernandez-Sosa, G.; Perevedentsev, A. *Gas-Assisted Blade-Coating of Organic Semiconductors: Molecular Assembly, Device Fabrication and Complex Thin-Film Structuring*. Nanoscale 2022 [3]
4. **Seiberlich, M.**; Strobel, N.; Ruiz-Preciado, L. A.; Ruscello, M.; Lemmer, U.; Hernandez-Sosa, G. *Aerosol-Jet-Printed Donor-Blocking Layer for Organic Photodiodes*. Advanced Electronic Materials 7 2021 [4]
5. Scholz, A.; Gerig, D.; Zimmermann, L.; **Seiberlich, M.**; Strobel, N.; Hernandez-Sosa, G.; Aghassi-Hagmann, J. *A Hybrid Optoelectronic Sensor Platform with an Integrated Solution-Processed Organic Photodiode*. Advanced Materials Technologies 2021 [5]
6. Krebsbach, P.; Schliske, S.; Strobel, N.; **Seiberlich, M.**; Ruiz-Preciado, L. A.; Rainer, C.; Huang, X.; Lemmer, U.; Hernandez-Sosa, G. *Inkjet-Printed Tin Oxide Hole-Blocking Layers for Organic Photodiodes*. ACS Appl. Electron. Mater. 2021 [6]
7. Strobel, N.; Droseros, N.; Köntges, W.; **Seiberlich, M.**; Pietsch, M.; Schliske, S.; Lindheimer, F.; Schröder, R. R.; Lemmer, U.; Pfannmöller, M.; Banerji, N.; Hernandez-Sosa, G. *Color-Selective Printed Organic Photodiodes for Filterless Multichannel Visible Light Communication*. Advanced Materials 2020 [7]

8. **Strobel, N. und Seiberlich, M.**; Eckstein, R.; Lemmer, U.; Hernandez-Sosa, G. *Organic Photodiodes: Printing, Coating, Benchmarks, and Applications*. Flex. Print. Electron. 2019 [8]
9. Strobel, N.; **Seiberlich, M.**; Rödlmeier, T.; Lemmer, U.; Hernandez-Sosa, G. *Non-Fullerene-Based Printed Organic Photodiodes with High Responsivity and Megahertz Detection Speed*. ACS Applied Materials & Interfaces 2018 [9]

Open Access Forschungssoftware und -hardware

1. **Seiberlich, M.**; Hernandez-Sosa, G. *Research software: experiment_evaluation*. Repository KITopen 2023 [10]
2. **Seiberlich, M.**; Falis, K.; Hernandez-Sosa, G. *Research hardware: Modular linear experiment stage*. Repository KITopen 2023 [11]

Konferenzbeiträge

Seiberlich M., Strobel N., Ruiz-Preciado L. A., Schliske S., Perevedentsev A., Ruscello M., Lemmer U., Hernandez-Sosa G. *Aerosol-Jet Printed Donor Blocking Layer and Spray-Coated stretchable Platforms for Organic Photodiode Applications*, MRS 2022 Honolulu, Posterpräsentation

Seiberlich M., Strobel N., Ruscello M., Lemmer U., Hernandez-Sosa G. *Single Solvent Aerosol-jet Printed Multi-Layers: A New Route for Efficient Blocking Layers in Organic Photodiodes*, MRS 2019 Boston, Posterpräsentation

Betreute studentische Arbeiten

- Rajdeep Mukherjee, *Aufbau eines kosteneffektiven Sprühbeschichters*, studentischer Mitarbeiter, Karlsruher Institut für Technologie 2020
- Franka Kreis, *Untersuchung farbselektiver Akzeptormaterialien für flüssigprozessierbare organische Fotodioden*, PC-Forschungspraktikum, Universität Heidelberg 2020
- Konstantinos Falis, *Reference Measuring system for reflective proximity sensors*, IASTE Praktikum, Karlsruher Institut für Technologie 2020
- Leon Skarjan *Herstellung und Untersuchung biokompatibler Netzwerkstrukturen durch ein plasmastrukturiertes Rakelverfahren*, PC-Forschungspraktikum, Universität Heidelberg 2019
- Julian Melder *Herstellung und Charakterisierung von OLEDs mit N-Heteroacen erweiterten Pyracyclenen als Emitterschicht*, PC-Forschungspraktikum, Universität Heidelberg 2019

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
OPD	Organische Fotodiode
OPV	Organische Solarzelle
OLED	Organische licht-emittierende Diode
SR	Spektrale Responsivität
EQE	Externe Quanteneffizienz
D*	Spezifische Detektivität
P3HT	Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)
PC ₆₀ BM	PhenylC61-butyric acid methyl ester
ZnO _x	Zinkoxid
SnO _x	Zinnoxid
MoO _x	Molybdänoxid
Ag	Silber
ITO	Indiumzinnoxid
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)polystyrolsulfonat
PET	Polyethylenterephthalat
PU	Polyurethane
Su8	Kommerzieller Fotolack (SU-8)
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (engl. highest occupied
LUMO	molecular orbital)
	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl. lowest
	unoccupied molecular orbital)
BHJ	Donor-Akzeptor Mischschicht (engl. <i>Bulk heterojunction</i>)
DPI	Druckauflösung (engl. <i>Drops per inch</i>)
NIR	Nahinfrarot

1. Einleitung

„Was du tust, macht einen Unterschied, und du musst entscheiden, welche Art von Unterschied du machen möchtest.“

Jane Goodall

Als im fünfzehnten Jahrhundert der moderne Buchdruck mit beweglichen Metalllettern und der Verwendung einer Druckerpresse erfunden wurde, stellte dies die Geburtsstunde einer Schlüsseltechnologie zur Verbreitung neuer Erkenntnisse und der kritischen Auseinandersetzung mit ihnen dar. Durch diese technologische Errungenschaft zur automatisierten Vervielfältigung von Schrift entstand ein neues Fundament der textbasierten Erkenntnispraxis, die noch heute die Wissenschaft in Formen wie dieser Dissertation prägt. Durch den niederschwellig verfügbaren schriftlichen Austausch wurde es möglich, dass Menschen vermehrt über zeitliche und örtliche Grenzen hinweg in einen Dialog treten konnten. Neugier, Wissen, Verständnis und Technik führten so die Gesellschaft der letzten Jahrhunderte in eine neue Zeit mit nie dagewesener Möglichkeiten.

Es zeigt sich aber auch, dass die rasante Entwicklung der Technik insbesondere seit der industriellen Revolution und die mit ihr einhergehenden gesellschaftlichen Entwicklungen enorme globalen Herausforderungen wie die Umweltzerstörung, Klimakrise, Artensterben, Ressourcenknappheit und sozial-globale Ungerechtigkeit mit sich brachten [12]. Daher muss Wissenschaft und Technik immer auch Aspekten der Nachhaltigkeit, der Förderung von Verständnis und sozialer Gerechtigkeit verpflichtet sein.

Im gegenwärtigen digitalen Zeitalter erfahren auch die Drucktechnologien eine Revolution, die erneut grundlegende technologische Veränderungen mit sich bringen [13]. Auf Basis der Entdeckung leitender Polymere durch Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid und Hideki Shirakawa [14] entstand das Wissenschaftsfeld der gedruckten organischen Elektronik [15–21]. Hierbei werden organische (= kohlenstoffbasierte) Materialien mit Drucktechnologien wie dem Inkjet-Druck zu elektronischen Bauteilen verarbeitet. Diese sind aufgrund der Materialauswahl zu klassischen Elektronik in ihrem Aufbau und ihrer Funktion komplementär. Sind sie rein kohlenstoffbasiert, benötigen sie beispielsweise keine Konfliktminerale, sodass komplexe und undurchsichtige Lieferketten durchbrochen werden können. Da organische Elektronik miniaturisiert und auf dünnen Folien hergestellt werden kann, entsteht das Potenzial für Einsparungen bei Material und -gewicht elektronischer Anwendungen. Derzeit basieren die meisten organischen Materialien aus Erzeugnissen der Petrochemie. Allerdings wird an organische Materialien und

Bauteilen aus nachwachsenden und biodegradierbaren Rohstoffen geforscht [22–27]. Somit wäre Kreislaufwirtschaft von Erzeugnissen digitaler Drucktechnologien denkbar, in der ein offener globaler Austausch von Wissen und Technik mit einer lokalen Produktion solcher Erzeugnisse und dem nachhaltigen Einsatz von wiederverwertbaren kohlenstoffbasierten Komponenten möglich würde. Darüber hinaus können Drucktechnologien andere kosten- und energieintensive Verfahren wie die Vakuumsublimation, die auf Hochvakuumtechnik angewiesen ist, ersetzen. Insbesondere digitale Drucktechnologien wie der Inkjet-Druck und Aerosoljet-Druck zeichnen sich durch eine bedarfsgenaue Materialverwendung aus. Einerseits ermöglicht ihre Eignung zur industriell skalierten eine Produktion hoher Stückzahlen, andererseits können durch ihre digitale Ansteuerung und Formfreiheit bedarfsgerechte angepasste Serien gedruckt werden, sodass kein Überschuss entsteht.

Die komplementären Eigenschaften organischer Elektronik sowie die bedarfsgenauen Möglichkeiten digitaler Drucktechnologien versprechen daher den Anforderungen in nachhaltiger Weise gerecht zu werden, die durch die voranschreitende Entwicklung neuer Technologien wie der Robotik oder der hybriden, flexiblen und tragbaren Elektronik entstehen. Diese sind beispielsweise Miniaturisierung, dünne Formfaktoren, eine hohe Performance der Bauteile und der Bedarf zur einfachen Herstellung und Integration. Daher ist das übergeordnete Thema dieser Dissertation die Verwendung und Entwicklung von Druckverfahren zur Herstellung organischer Sensoren, die diesen Anforderungen gerecht werden.

Da organische Sensoren vielfältige Anwendungen in der Kommunikation, der industriellen Fertigung, der Umweltanalyse, dem Energiemanagement und in der medizinischen Diagnostik finden können [28–31], dienen als stellvertretendes Beispiel für gedruckte Komponenten in dieser Dissertation optische Sensoren (siehe Abbildung 1.1). Die Hauptvorteile der gedruckten Optoelektronik verbinden das frei veränderliche digitale Design, die präzise Tintenposition, ultradünne Formfaktoren, die Möglichkeit flexible Substrate verwenden zu können und die Vielfältigkeit der kohlenstoffbasierten organischen Halbleiter mit einer großen Bandbreite von optoelektronischen Eigenschaften [32].

Unter den gedruckten Lichtsensoren erfahren derzeit besonders organische Fotodioden (OPDs) ein großes Interesse in der Wissenschaft [8, 32, 36–42]. Durch hohe Absorptionskoeffizienten der organischen Materialien von $> 10^5 \text{cm}^{-1}$ sind sehr dünne Absorberschichtdicken im Bereich von hundert Nanometern möglich, sodass OPDs mit einem sehr geringen Materialaufwand sowie ultradünn und flexibel hergestellt werden können [43]. OPDs erreichen darüber hinaus Messgeschwindigkeiten von Signalen im Megahertzbereich, zeichnen sich durch eine anpassbare optische Responsivität und durch eine lineare Stromantwort aus. Darüber hinaus gibt es eine Vielzahl an Möglichkeiten, sie im Labormaßstab herzustellen. Ihre vielfältigen Einsatzmöglichkeiten werden durch Anwendungsbeispiele wie flexibler Pulsoximeter [33, 44], einem System zur optischen Datenübertragung [7], oder einem vollständig polymerbasierten Dämmerungsschalter [45] demonstriert.

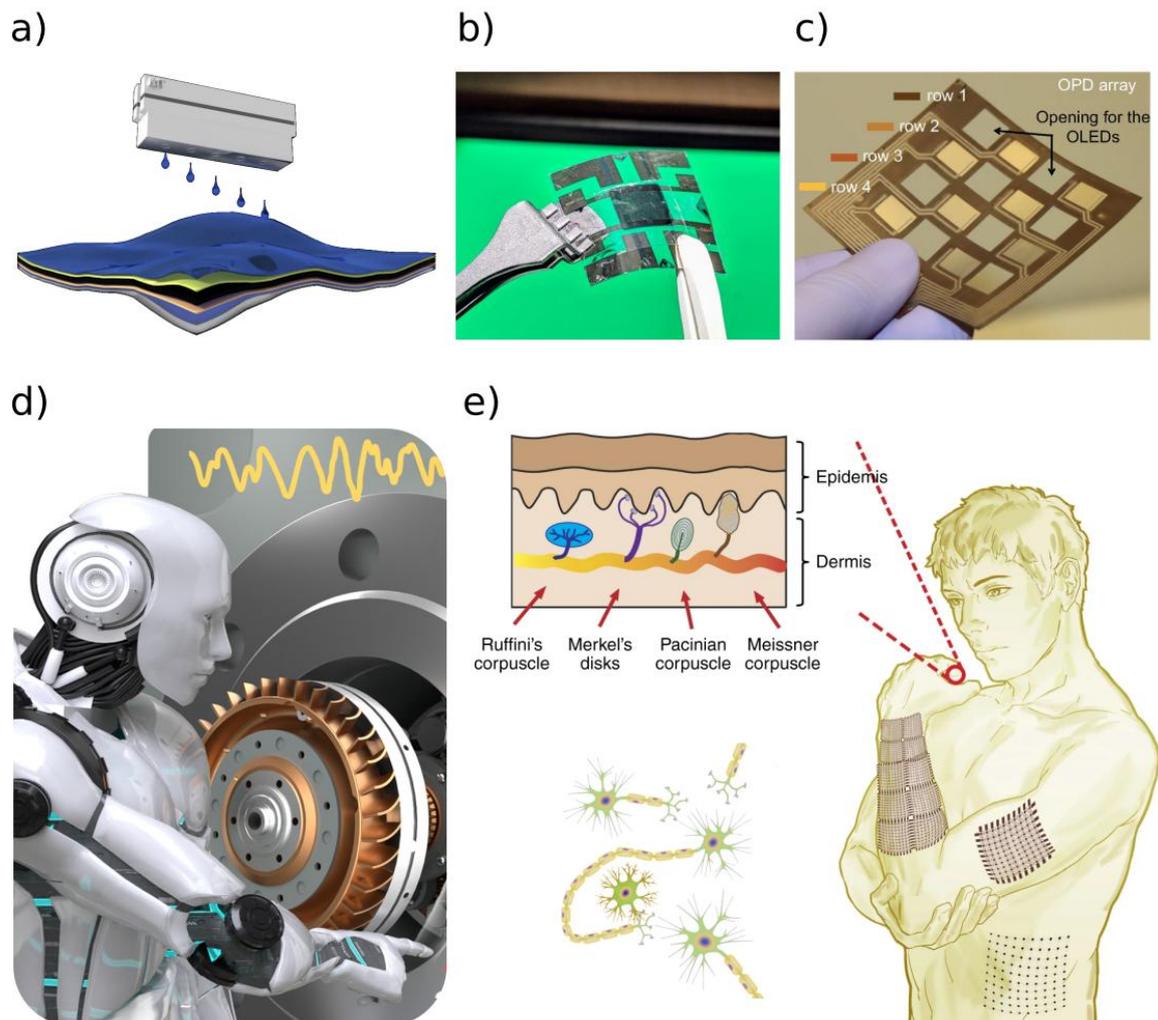


Abbildung 1.1.: Gedruckte flexible Sensoren für den Einsatz industrieller Fertigung, Robotik und medizinischer Diagnostik. a) Darstellung des Inkjetdrucks funktioneller Schichten (CC-BY Strobel und Seiberlich et al. [19]). b) Mittels Rotationsbeschichtung und Inkjet hergestellte OPD. c) Mittels Filmziehen hergestellte flexible Matrix aus OPDs und OLEDs zur Messung der Sauerstoffsättigung im Blut (CC BY-NC-ND Khan et al. [33]). d) Symbolbild für sensorbasierte Anwendungen in der Robotik und Industrie (CC BY-NC Li et al. [34]). e) Darstellung medizinischer Anwendungen flexibler und dehnbarer Elektronik (CC BY Hua et al. [35]).

Allerdings ergeben sich aus der Tatsache, dass OPDs (wie in Abbildung 1.1 a symbolisch dargestellt) aus sequenziell aufeinander aufgebauten Schichten aufgebaut sind, neue Herausforderungen. Jeder Druckschritt muss gewährleisten, dass vorher gedruckte Schichten keinen Schaden nehmen. In Abbildung 1.2 ist eine Übersicht aller aus der Literatur bekannten gedruckten Schichten in OPDs dargestellt (mit Stand zu Beginn der Arbeit an dieser Dissertation).

Wie zu erkennen ist, weicht die Anzahl an gedruckten oberen Blockschichten merklich von der Anzahl der anderen gedruckten Schichten ab. Dies lässt sich durch die steigende Schwierigkeit beim Druck höher liegender Schichten erklären und

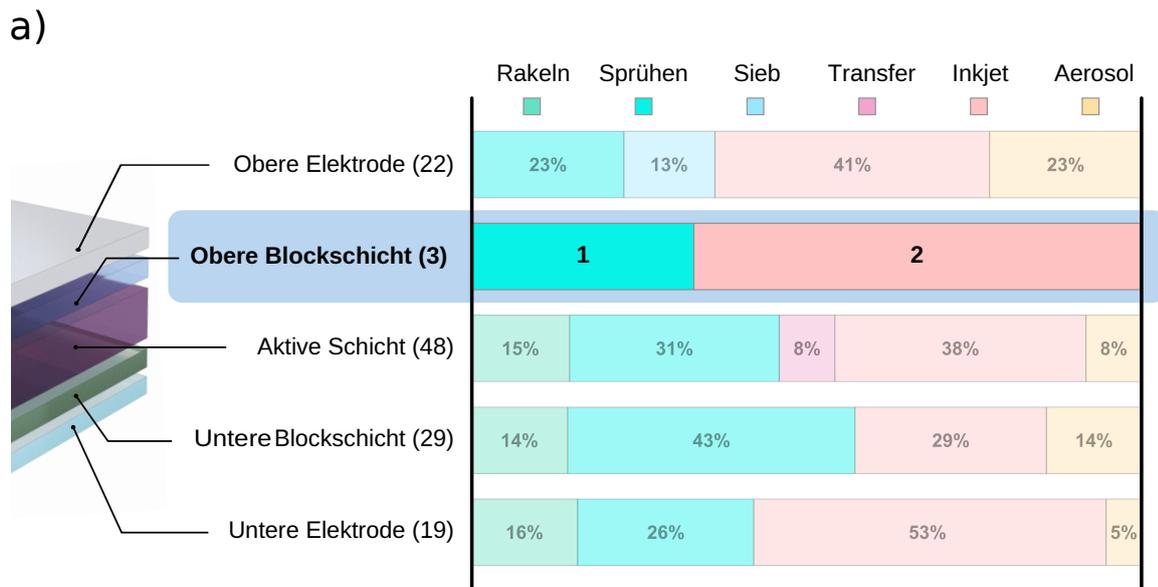


Abbildung 1.2.: a) Übersicht gedruckter Schichten von OPDs (Stand zu Beginn der Dissertation; Grafik in abgeänderter Version, CC-BY Strobel und Seiberlich et al. [19]).

den Mangel an geeigneten Herstellungsverfahren für diese oberen Schichten [46]. Blockschichten werden in OPDs eingesetzt, da diese üblicherweise in Sperrichtung unter Anlegung einer Spannung betrieben werden. Durch das angelegte elektrische Feld käme es ohne die Blockschichten zu einem erhöhten Injektionsstrom, der das Detektorrauschen negativ beeinflusst [47, 48]. Daher war ein erstes Ziel dieser Dissertation, ein geeignetes druckbasiertes Herstellungsverfahren für die obere Blockschicht von OPDs zu entwickeln und hierdurch neue bauteilphysikalische Möglichkeiten zur Steigerung ihrer Performance zu erschließen.

Neben der Bauteilarchitektur bestimmen auch die optischen Eigenschaften von OPDs deren Funktionalität. So kann beispielsweise die aktive Schicht als Kavität ausgenutzt werden, um eine wellenlängenselektive Absorption zu verwirklichen. Tang et al. nutzte das Prinzip, um ein Miniatur-Nahinfrarotspektrometer mittels Filmziehen herzustellen [49]. Dies verdeutlicht das Potenzial durch die Herstellungsmethode entscheidenden Einfluss auf die optischen Eigenschaften von OPDs und hierdurch auf ihre Funktionalität auszuüben.

In jüngerer Vergangenheit wurden Drucktechnologien auch für die Herstellung anpassbarer Mikro- und Nanooptik verwendet [50]. Zur Erschließung neuartiger Sensoranwendungen wurde daher als weiteres Ziel dieser Dissertation die Kombination gedruckter Mikrooptik mit OPDs angesetzt. Insbesondere Inkjetgedruckte Mikrolinsenarrays [51–58] wurden als vielversprechend identifiziert, da diese durch ihre anpassbaren Eigenschaften, durch ihre hohe Integrierbarkeit und die Möglichkeit zur Herstellung akkurater optischer Positionssensoren vielfältige Möglichkeiten bereithalten.

Um Elektronik für neue Technologien der Robotik, medizinische Sensorik und tragbaren Elektronik zu erschließen, ist eine entscheidende Anforderung, dass diese nicht nur flexibel, sondern auch dehnbar sind [59–62]. Zu Beginn der Arbeit an dieser Dissertation gab es zwar viele Ansätze, die klassische oder organische Elektronik mit dehnbaren Substraten verbinden [63–66], allerdings gab es keine vollständig gedruckten dehnbaren Systeme, die OPDs als Sensoren integrieren. Dies stellt eine besondere Herausforderung dar, da eine Dehnung ultradünne Bauteile wie OPDs zerstören kann, bzw. eine geänderte effektive Detektorfläche zu schwer interpretierbaren Messungen führt. Des Weiteren ergeben sich durch die Verwendung dehnbare Substrate Herausforderungen für den Druck, wie Unterschiede in der Benetzbarkeit, Rauheit oder dem Anschwellen von Substraten. Jedoch ergeben sich die oben beschriebenen Chancen durch den digitalen Druck, die Herstellung durch weniger Energie- und Materialaufwand zu optimieren. Aufgrund der Vielfältigkeit des Lichts und dessen technologischer Schlüsselrolle für medizinische Diagnostik und tragbare Elektronik wird daher als drittes Ziel dieser Dissertation der vollständige Druck dehnbare Lichtsensoren definiert.

Somit ergibt sich als Gesamtzielsetzung dieser Dissertation digitale Druckverfahren zur Entwicklung neuer optoelektronischer Bauteilarchitekturen, mikrooptischer Systeme sowie dehnbare Lichtsensoren zu verwenden. Hierdurch soll der Stand Technik nach vorne gebracht werden und wissenschaftlichen Erkenntnisse über Druck, Bauteilphysik und Charakterisierung gewonnen werden. Es sollen neue Möglichkeiten zur Verbesserung der Bauteilperformance gefunden werden, die Erschließung gedruckter Mikrooptik für organische Abstandssensoren erfolgen, sowie vollständig gedruckte dehnbare Lichtsensoren präsentiert werden. Die Lösung der hiermit verbundenen Herausforderungen und gewonnenen Erkenntnisse sollen die Wissenschaft voranbringen und das Potenzial gedruckter Fotodioden für Anwendungen in neuen Technologien freisetzen.

1.1. Gliederung der Dissertation

Diese Dissertation ist in acht Kapitel unterteilt. Auf die Einleitung folgt in Kapitel 2 die Erörterung der theoretischen Grundlagen organischer Halbleiter und organischer Fotodioden. Des Weiteren wird in diesem Kapitel eine Einführung in elektronisches Rauschen organischer Fotodioden und eine Einführung in die Fokus induzierte Stromantwort sowie Berechnungen zur abstandsabhängigen Stromantwort von OPDs gegeben. Zuletzt werden Prinzipien zur Herstellung dehnbare Elektronik erläutert. In Kapitel 3 werden die in dieser Dissertation verwendete Materialien, Herstellungsmethoden und Charakterisierungsmethoden vorgestellt. Hervorzuheben ist Kapitel 3.6.3, in dem der in dieser Dissertation entwickelte plasmaerweiterte Schablonendruck eingeführt wird. In Kapitel 4 wird die für diese Dissertation entwickelte Forschungssoftware und entworfene Forschungshardware präsentiert. Kapitel 5 stellt die Ergebnisse der Entwicklung eines auf Aerosol-jet basierenden

Druckverfahrens für Blocksichten in OPDs vor. Es folgt die Beschreibung der Integration gedruckter Mikrolinsen mit OPDs für absolute Abstandsmessungen im Mikrometerbereich in Kapitel 6. In Kapitel 7 werden Herausforderungen für den Druck dehnbarer Elektronik beschrieben ebenso der Druck von rigiden Inselstrukturen zur Entkopplung der mechanischen Dehnung und der vollständige Druck von OPDs auf diesen Strukturen sowie deren Charakterisation. Kapitel 8 fasst schließlich die gewonnenen Erkenntnisse zusammen.

2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die für diese Dissertation relevanten theoretischen Grundlagen abgehandelt. Kapitel 2.1 beschreibt die für organische Fotodioden spezifischen physikalischen Hintergründe organischer Halbleiter. In Kapitel 2.2 wird das Funktionsprinzip organischer Fotodioden erläutert. Als inhaltlich eigenständiges Kapitel schließt Kapitel 2.3 mit einer Beschreibung der theoretischen Hintergründe für elektronisches Rauschen in Fotodioden an, da in dieser Dissertation unter anderem ein Messaufbau zur Quantifizierung frequenzabhängigen Rauschens entwickelt wurde (Kapitel 4.2). Das Kapitel 2.4 gibt eine Einleitung in die fokusinduzierte Stromantwort von Fotodetektoren. In Kapitel 2.5 werden optische Berechnungen durchgeführt, die als Basis der in Kapitel 6 vorgestellten optoelektronischen Simulationen für eine Kombination aus OPDs und gedruckter Mikrolinsen dienen. Abschließend beschreibt Kapitel 2.6 Prinzipien dehnbarer Elektronik, als Grundlage für gedruckte dehnbare Lichtsensoren, deren Entwicklung in Kapitel 7 behandelt werden.

2.1. Organische Halbleiter

Basis aller organischen Bauteile und hierdurch auch aller gedruckten organischen Fotodioden sind die auf Kohlenstoff basierenden organischen Halbleiter. Seit der erstmaligen Entdeckung und Entwicklung leitender Polymere durch Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid und Hideki Shirakawa [14] generierte das entstandene Wissensfeld der organischen Elektronik eine Vielzahl an innovativen Errungenschaften. Hierbei hat sich herausgestellt, dass organische Elektronik als komplementäre Technik zur anorganischen Elektronik zu verstehen ist. Dies liegt an der geringeren Leitfähigkeit der Materialien und ihrer amorphen Struktur, die flexible und dehnbare Anwendungen erst ermöglicht. Darüber hinaus ergeben sich Möglichkeiten, Konfliktmaterialien zu substituieren. Kohlenstoffbasierte Materialien sind in hohem Maße verfügbar und ihre Chemie zeichnet sich durch mannigfaltige Kombinationsmöglichkeiten von Verbindungen aus.

In diesem Abschnitt werden die für organische Fotodioden relevanten Grundlagen beschrieben. Als Quelle für diesen Abschnitt wurde die allgemeine Fachliteratur verwendet [15–18].

2.1.1. Ladungsträgertransport in organischen Halbleitern

Das Kohlenstoffatom hat mit einer Ordnungszahl 6 eine Elektronenkonfiguration von $[He]2s^22p^2$. Die beiden $1s$ und $2s$ Atomorbitale sind daher vollständig besetzt. Die beiden übrigen Elektronen besetzen eines der drei p -Orbitale.

Wenn Kohlenstoff kovalente Bindungen eingeht, verändert sich diese Konfiguration. Es ist bindungsenergetisch günstiger, dass ein Elektron aus dem $2s$ -Orbital in das $2p_z$ -Orbital angehoben wird und das andere Elektronen des $2s$ -Orbitals zusammen mit den zwei Elektronen der $2p_x$ - und $2p_y$ -Orbitale drei neue sp^2 -Hybridorbitale bilden (Hybridisierung). Hierdurch können nun anstelle von zwei Elektronen insgesamt vier Elektronen zu Bindungen beitragen. Die sp^2 -Orbitale bilden mit benachbarten Kohlenstoffatomen starke σ -Bindungen (große räumliche Überlappung). Das verbleibende $2p_z$ -Orbital bildet als Doppelbindung schwache π -Bindungen (kleine räumliche Überlappung). Da die π -Bindungen durch ihre vertikale Orientierung wenig zur Bindung an sich beitragen, sind ihre Elektronen innerhalb des Moleküls delokalisiert. In Abbildung 2.1 a ist schematisch eine Molekülkette dargestellt, deren Doppelbindungen in der chemischen Nomenklatur durch doppelte Striche gekennzeichnet sind¹. Skizziert sind ebenfalls die π -Bindungen in vertikaler Molekülebene, während die σ -Bindungen nur als durchgehende Striche dargestellt sind. Werden die Bindungen der π -Orbitale als Linearkombination betrachtet, so ergeben sich aus der Quantennatur der Elektronen über das Molekül verteilte bindende π -Orbitale und antibindende π^* -Orbitale, die eine Energielücke von typischerweise 1,5 bis 3 eV aufweisen. In Abbildung 2.1 b sind diese Grenzorbitale in einem Energiediagramm dargestellt.

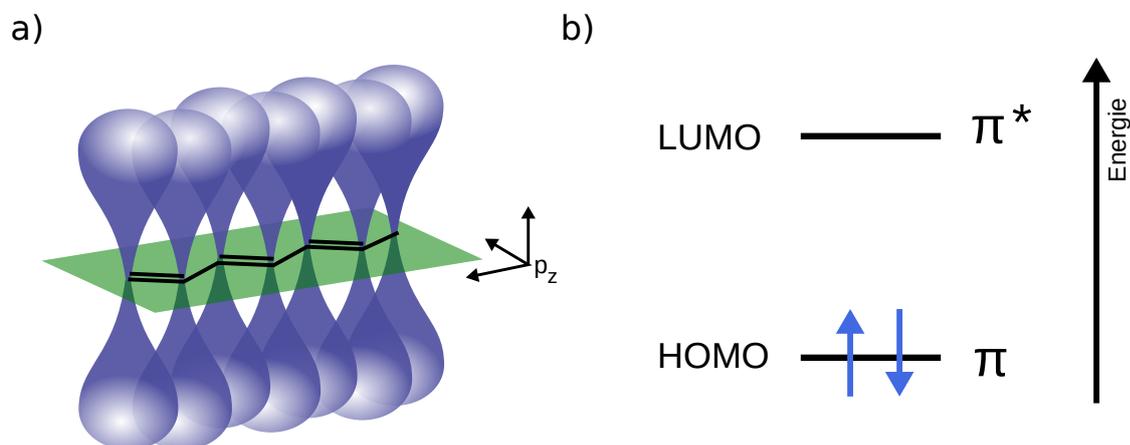


Abbildung 2.1.: Ladungsträgertransport in organischen Halbleitern. a) Molekül mit konjugierten Doppelbindungen und sich überlappenden π -Orbitalen. b) Energiediagramm der π -Orbitale als resultierendes Transportniveau.

¹ Nicht eingezeichnet sind die Verbindungen der Kohlenstoffatome mit Wasserstoff, sodass alle sp^2 Elektronen Bindungen eingehen

Da jedes dieser Grenzorbitale mit zwei Elektronen unterschiedlichen Spins besetzt werden kann, sind die π -Orbitale im Grundzustand vollständig besetzt. Daher bezeichnet man diese energetisch am höchsten liegenden, besetzten π -Orbitale als HOMO (engl. *Highest Occupied Molecular Orbital*). Das energetisch niedrigste unbesetzt liegende π^* -Orbital wird analog als LUMO (engl. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) bezeichnet. Analog zu Leitungs- und Valenzband anorganischer Halbleiter, können HOMO und LUMO auch als Transportniveaus bezeichnet werden.

Der Ladungsträgertransport über Molekülgrenzen hinweg kann allerdings nicht durch konjugierte Doppelbindungen erklärt werden. Moleküle oder Polymerketten in einem Festkörper interagieren durch schwache Kräfte und können sich mit einer Vielzahl an Freiheitsgraden zu komplexen Mikrostrukturen vereinen [67]. Beispielsweise bildet das Polymer Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT), wie in Abbildung 2.2 a skizziert, amorphe und semigeordnete Bereiche aus. Aufgrund der komplexen Mikrostruktur ergibt sich eine verteilte energetische Landschaft von Molekülorbitalen, die als Zustandsdichte (engl. *density of states*, DOS) bezeichnet wird. Diese wird oft durch eine gaußförmige Zustandsdichte beschrieben, wie in Abbildung 2.2 b skizziert. Dies führt dazu, dass Ladungsträger, wenn sie ein Molekül wechseln, eine Energiebarriere mittels intermolekularem Transfer (engl. *hopping transport*) überwinden müssen. Aufgrund des verringerten energetischen Aufwandes findet der Ladungsträgertransport hauptsächlich durch die semigeordneten Bereiche statt. Längere Molekülketten verbinden die semigeordneten Bereiche, sodass die ungeordneten Bereiche umgangen werden können.

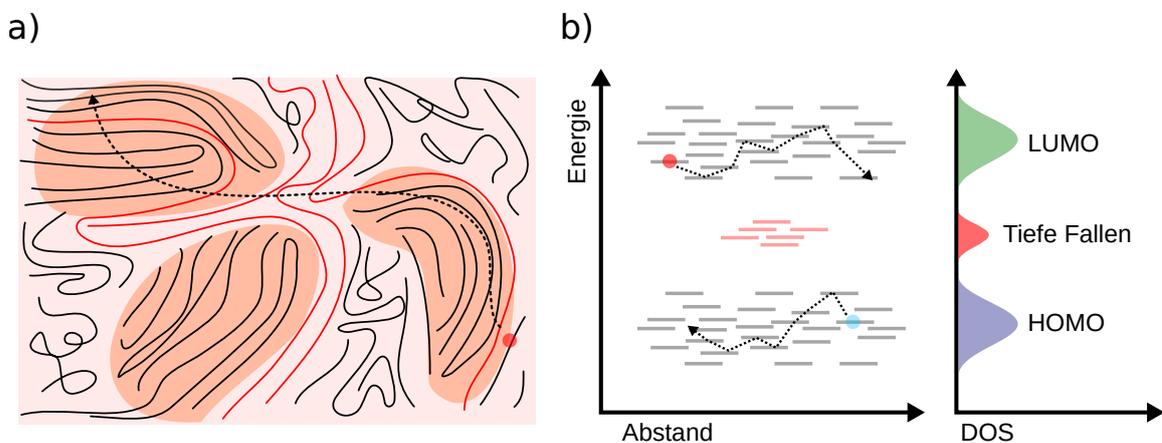


Abbildung 2.2.: a) Regionen amorpher und semigeordneter Bereiche eines halbleitenden Polymerfestkörpers. In Rot sind Molekülketten eingezeichnet, die semigeordnete Bereiche energetisch verbinden und so den Ladungsträgertransport ermöglichen. b) Visualisierung der Zustandsdichten verteilter HOMOs und LUMOs eines halbleitenden Polymerfestkörpers. Eingezeichnet sind ebenfalls der intermolekulare Transport sowie Fallenzustände.

Ein weiterer den Ladungsträgertransport beeinflussender Faktor sind energetische Fallenzustände. Diese haben großen Einfluss auf die Leitfähigkeit organischer Materialien und beeinflussen in organischen Fotodioden das intrinsische Rauschen, die

Detektionsgeschwindigkeit und nichtlineares Verhalten bei hohen Bestrahlungsstärken. Sie können durch strukturelle Defekte und Verunreinigungen des Materials verursacht werden. Weitere Ursachen für Fallenzustände sind die Exposition mit Gasen, elektromagnetische Störfelder, Temperaturgradienten, Dotanten oder Grenzflächeninteraktionen mit Metallen, Dielektrika oder mit anderen organischen Halbleitern [68].

Auch wenn sich die physikalischen Modelle anorganischer und organischer Halbleiter signifikant unterscheiden, können in Näherung einige Parallelen gezogen werden. Durch die Energielücken im Bereich von 3 eV kann beispielsweise Licht Elektronen anregen, sodass organische Bauteile wie Solarzellen (OPV) oder Fotodioden (OPD) in den Bereich des physikalisch Möglichen rücken. Verglichen mit anorganischen Halbleitern ist die intrinsische Ladungsträgerdichte aufgrund des Energieabstandes zwischen HOMO und LUMO von $> 2\text{ eV}$ verhältnismäßig niedrig. Um die Ladungsträgerdichte zu erhöhen, werden organische Materialien daher dotiert (Ladungstransfer oder ionisch), oder es wird (wie im Fall von organischen Leuchtdioden) ein Strom durch Anlegung einer Spannung injiziert. Hierzu wird das organische Material mit Elektroden in Kontakt gebracht. Der Injektionsstrom hängt dann mit

$$j \propto T^2 \exp\left(-\frac{E'_b}{k_B T}\right)$$

exponentiell von der Höhe der Energiebarriere E_b zwischen Elektrodenmaterial und Transportniveaus ab. Aufgrund des intermolekularen Transfers ist die absolute Leitfähigkeit organischer Materialien um mehrere Größenordnungen niedriger als die anorganischer. Allerdings besitzen sie aufgrund hoher Absorptionskoeffizienten die Fähigkeit, durch sehr dünnen Schichten von wenigen hundert Nanometern, Licht effizient in Ladungsträger umzuwandeln, sodass die niedrige Leitfähigkeit für OPVs oder OPDs wieder ausgeglichen werden kann.

2.1.2. Optoelektronische Eigenschaften organischer Materialien

Trifft Licht auf organische Halbleiter mit zu den Transportniveaus passender Energie, kann ein Elektron vom HOMO ins LUMO angeregt werden. Diese Umwandlung von Licht in elektrische Energie wird in organischen Solarzellen und Fotodioden nutzbar gemacht. Die hierbei im HOMO entstehende Fehlstelle wird als Loch bezeichnet und als positive Ladung interpretiert. Da durch die niedrige Permittivität in organischen Materialien Ladungsträger nur gering von ihrer Umgebung abgeschirmt werden, bilden das angeregte Elektron und zurückbleibende Loch aufgrund der Coulomb-Anziehung einen gebundenen Zustand. Dieser gebundene Zustand wird (Frenkel-) Exziton genannt. Um die Bindung des Elektrons an das Loch zu trennen, reicht die thermische Energie bei Raumtemperatur oft nicht aus. Es wird oft angenommen, dass eine Bindungsenergie von ca. $0,3 - 1,0\text{ eV}$

benötigt wird, die Ladungsträger zu trennen. Daher werden in OPVs und OPDs Donor- und Akzeptormaterialien verwendet, an deren Grenzflächen die benötigten Potenzialunterschiede bestehen und das Exziton erfolgreich getrennt werden kann. Es hat sich gezeigt, dass durch das Entfernen der Ladungsträger von der Grenzfläche hierbei ihre Möglichkeiten, Zustände zu besetzen, steigen. Dies ist mit einer Erhöhung der Entropie verbunden, die als weitere Ursache der Ladungsträgertrennung verstanden wird [69]. Rekombinieren die Ladungsträger nicht wieder durch Fallenzustände ist die Ladungsträgerextraktion möglich und ein messbarer fotogenerierter Strom fließt.

2.2. Organische Fotodioden

Organische Fotodioden sind im Wesentlichen elektronische Bauteile zur Messung von Licht. Sie machen sich die in Kapitel 2.1.2 beschriebene Umwandlung des Lichts zu Ladungsträgern in organischen Materialien zunutze. Für eine effiziente Funktion benötigen sie allerdings eine spezielle Schichtarchitektur, die im Folgenden beschrieben wird.

2.2.1. Heterogene Mischschicht (BHJ)

Das Herzstück organischer Fotodioden ist ihre lichtabsorbierende Schicht. Wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, werden Elektronen unter Bestrahlung mit Licht zu einem energetisch höheren Zustand angeregt, und es bilden sich Exzitonen. Die Diffusionslänge dieser Exzitonen beträgt üblicherweise nur wenige 10 – 20 nm. Da typische Schichtdicken lichtabsorbierender organischer Schichten im Bereich von hundert Nanometern liegen, würde ein Großteil der generierten Ladungsträger wieder rekombinieren. Eine technische Lösung bieten heterogene Mischschichten (engl. *bulk heterojunction*, BHJ) aus einem Donor- und einem Akzeptormaterial [70]. Diese zeichnen sich durch eine Morphologie aus, in der das Donor- und Akzeptormaterial einerseits getrennte Phasen in der Größenordnung von 10 – 20 nm ausbilden, andererseits aber auch Verbindungen der Materialien zu den Elektroden bestehen. Hierdurch können Exzitonen effizient zu den Grenzflächen diffundieren und schrittweise, wie in Abbildung 2.3 dargestellt, getrennt werden. Durch die Verbindung zu den Elektroden können die Ladungsträger nach der Trennung als Strom das Bauteil verlassen.

In einem ersten Schritt regt Licht den Wechsel eines Elektrons vom HOMO in das LUMO an. Aufgrund der Coulomb-Anziehung bildet es mit dem zurückgebliebenen positiv geladenen Loch ein Exziton, das durch das organische Material diffundiert (Schritt zwei). Trifft es nun auf eine Donor-Akzeptor-Grenzschicht (Schritt drei), kann es durch den energetischen Unterschied der Transportniveaus sowie einer veränderten Entropielandschaft getrennt werden. Im vierten Schritt werden die Ladungsträger mit

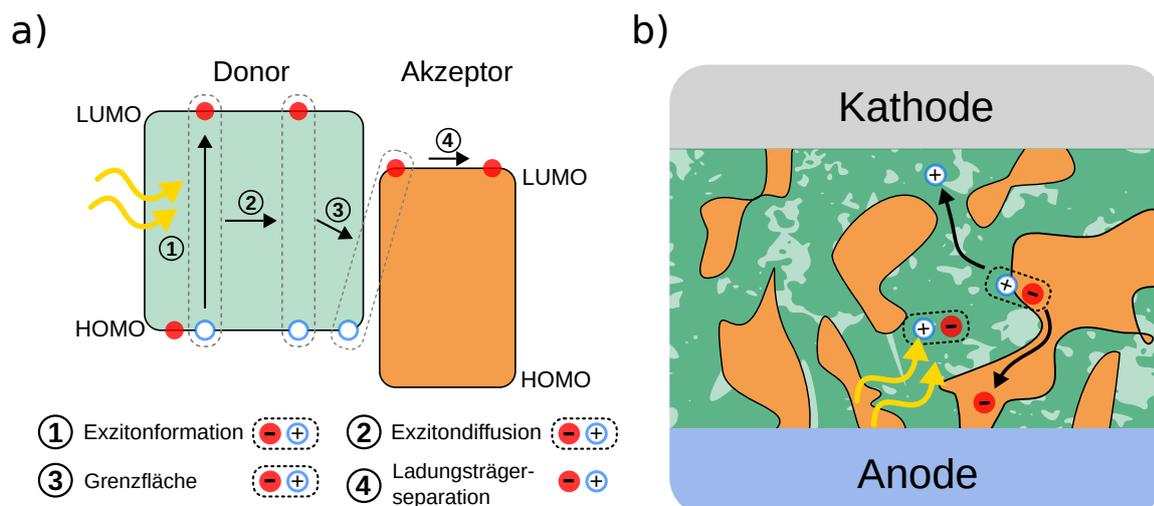


Abbildung 2.3.: a) Energiediagramm und Schritte der Exzitonformation zur Ladungsträgerseparation in heterogenen Mischschichten (geänderte Version von Noah Strobel CC BY-SA [8]). b) Skizze des Prozesses aus morphologischer Sicht.

Unterstützung eines elektrischen Feldes zu den Elektroden transportiert und dort als Strom ausgelesen.

2.2.2. Schichtarchitektur organischer Fotodioden

In Abbildung 2.4 a ist eine typische Schichtarchitektur organischer Fotodioden dargestellt. Die aktive Schicht befindet sich in der Mitte und wird durch Zwischenschichten und Elektroden eingerahmt. Fotodioden werden üblicherweise in Sperrrichtung betrieben, da so die Ladungsträgerextraktion verbessert ist. Durch das typische Diodenverhalten ist der gemessene Strom in Sperrrichtung idealerweise nur von der Bestrahlungsstärke des zu messenden Signals abhängig (siehe Abbildung 2.4 b). Die Zwischenschichten fördern einerseits die Extraktion der Ladungsträger und dienen andererseits als Energiebarriere zum Blockieren des Injektionsstroms. Dadurch durchqueren weniger Ladungsträger das Bauteil und das Detektorrauschen wird minimiert [71–74]. In Abbildung 2.4 c ist dies in einem Energiediagramm der Transportniveaus dargestellt. Die Transportniveaus können in der Praxis als erste Richtlinie zur Entwicklung möglicher Bauteilarchitekturen dienen. Schlussfolgerungen im Zusammenhang mit den Fermi-Energien und Transportniveaus sowie der Bauteilperformance müssen allerdings mit Vorsicht interpretiert werden, da diese nur als Näherung der tatsächlichen Energien im Bauteil gewertet werden können [75].

Als äußerste Schichten dienen die Elektroden zur Kontaktierung des organischen Materials. Eine Elektrode muss lichtdurchlässig sein, damit Licht bis zur aktiven Schicht gelangen kann. Die Elektroden definieren durch ihre Überlappung die Pixelgröße des Bauteils. Um die verschiedenen elektronischen Eigenschaften von

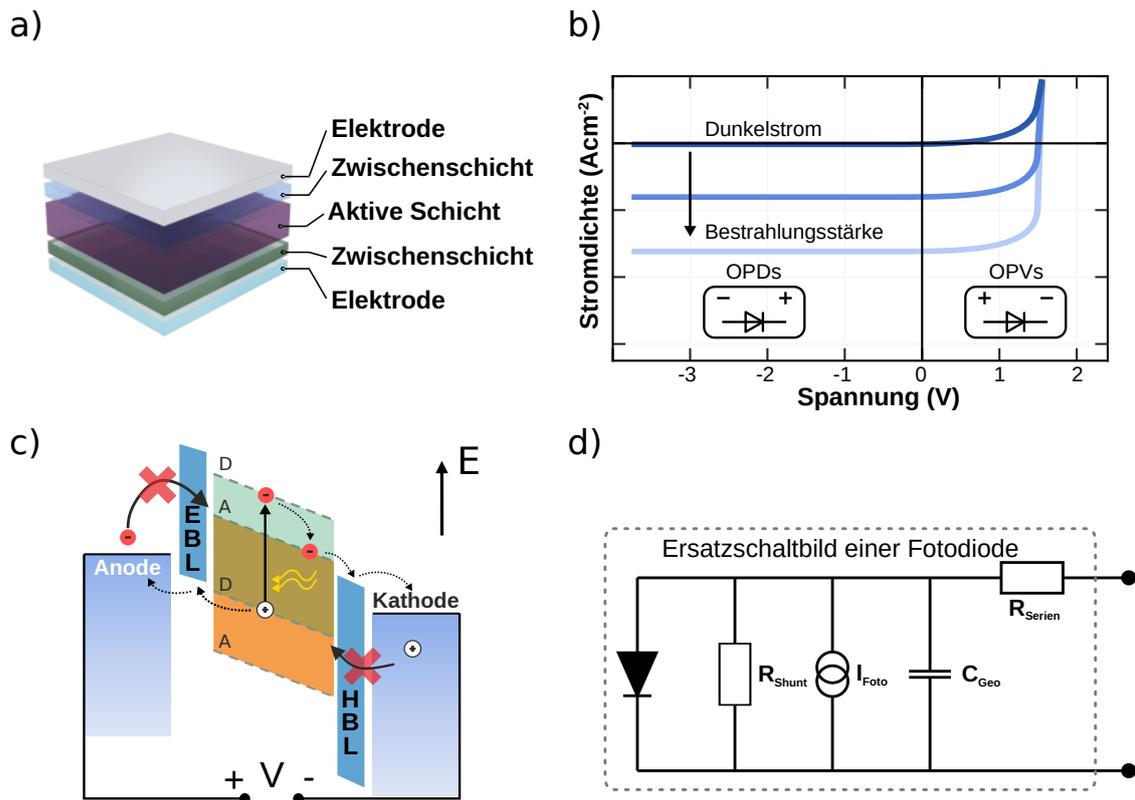


Abbildung 2.4.: Funktionsprinzip organischer Fotodioden. a) Schichtaufbau einer OPD (übersetzte Version, Noah Strobel CC BY-SA [8]). b) Strom-Spannungskennlinie für verschiedene Bestrahlungsstärken. Eingezeichnet ist darüber hinaus das Schaltzeichen einer Diode und die Vorzeichen der angelegten Spannung (technische Stromrichtung). c) Skizze der energetischen Transportniveaus und Ladungsträgermigration unter Anlegen einer Rückwärtsspannung an den Elektroden (Sperrichtung in technischer Stromrichtung). d) Ersatzschaltbild einer OPD (übersetzte Version, Noah Strobel CC BY-SA [8])

OPDs zu verdeutlichen, ist in Abbildung 2.4 d ein Ersatzschaltbild dargestellt. Eingezeichnet ist eine ideale Diode, die durch ihr Diodenverhalten dominiert. Des Weiteren stellt der Mehrschichtaufbau der OPD einen Kondensator dar. Dies wird durch die Kapazität C_{Geo} der Fotodiode berücksichtigt, die Einfluss auf die Detektionsgeschwindigkeit hat. Der gemessene Fotostrom I_{Foto} wird als ideale Stromquelle parallel zur Diode beschrieben. Außerdem beschreibt R_{Shunt} den Widerstand durch die Diode und bestimmt somit den Dunkelstrom und R_{Serien} die Limitierung des Vorwärtstroms.

2.3. Elektronisches Rauschen in organischen Fotodioden

2.3.1. Ursachen und Quantifizierung von Rauschen

Elektronisches Rauschen (noise) entsteht durch statistische Fluktuationen in allen Bauteilen und Schaltungen und verursacht Schwankungen in Spannungen oder Strömen.² Soll ein Signal - wie beispielsweise variierende Lichtverhältnisse - durch eine Fotodiode gemessen werden, so kann zu großes Rauschen die Messung verfälschen bzw. unmöglich machen. Ursachen für das Rauschen sind bauteilinterne physikalische Prozesse, die in Abbildung 2.5 für OPDs grafisch dargestellt sind. Rauschen kann in drei Kategorien eingeteilt werden.

1. **Thermisches Rauschen** (engl. *thermal noise*) wird durch die Teilchenbewegung der Ladungsträger aufgrund ihrer thermischen Energie verursacht.
2. **Schrotrauschen** (engl. *shot* oder *quantum noise*) entsteht durch die Quantennatur der Ladungsträger. Es tritt auf, wenn Ströme fließen und spiegelt die zeitliche statistisch variierende Menge von Ladungsträgern wider. Thermisches Rauschen und Schrotrauschen sind frequenzunabhängig und werden daher in Anlehnung an Licht auch als weißes Rauschen bezeichnet.
3. Des Weiteren treten frequenzabhängige Rauschbeiträge auf, welche zu niedrigen Frequenzen charakteristisch ansteigen und daher als **1/f-Rauschen** (engl. *pink noise*) zusammengefasst werden. In OPDs führen beispielsweise energetische Fallenzustände durch Unreinheit des organischen Materials oder an Grenzflächen zu langsamen Fangen (*trapping*) und Rekombination von Ladungsträgern und erzeugen hierdurch 1/f-Rauschen.

Um Rauschen quantifizieren zu können, betrachten wir es als stochastische Schwankung um einen Sollwert (in der Elektronik in der Regel eine Spannung oder ein Strom). Da der Mittelwert der Schwankung um den Messwert $\langle I \rangle = I_0$ null ist, wird das mittlere Schwankungsquadrat (Varianz) σ^2 um I_0 als Maß des Rauschens herangezogen:

$$\sigma^2 = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T (I(t) - I_0)^2 dt \quad (2.1)$$

$\sigma = +\sqrt{\sigma^2}$ wird als Effektivwert der Rauschgröße bezeichnet und entspricht der Standardabweichung aus der Stochastik. Um eine Aussage über die Frequenzabhängigkeit von Rauschen treffen zu können, betrachten wir die periodischen Anteile des Signals. Hierfür verwenden wir die Fourier-Transformation,

² Als Referenz für diesen Abschnitt diente das Kapitel 17.10.3 des Buches *Teilchendetektoren - Grundlagen und Anwendungen* von Hermann Kolanoski und Norbert Wermes [76]

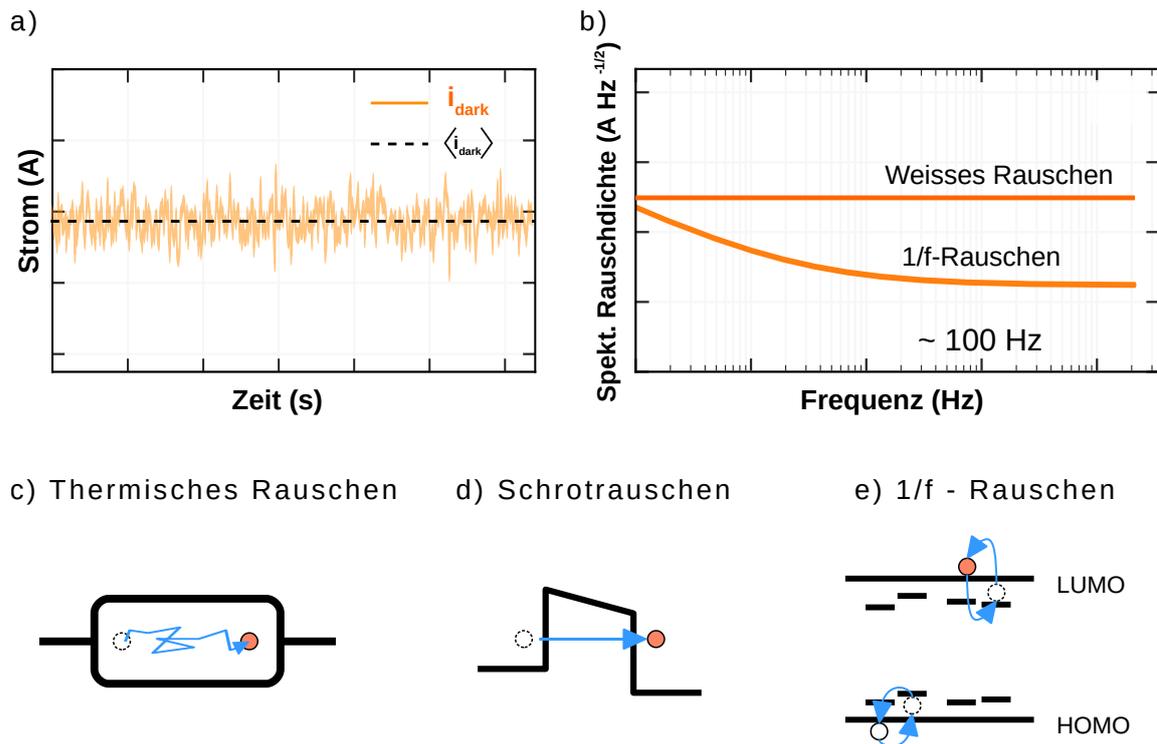


Abbildung 2.5.: Ursachen elektronischen Rauschens. a) Ein exemplarisches Signal: Zeitabhängige Strommessung, welche aufgrund von Rauschen fluktuiert. b) Quantifizierung des Rauschens in Abhängigkeit der Frequenz. c) Thermisches Rauschen: Aufgrund ihrer kinetischen Energie führen Ladungsträger eine Braunsche Bewegung (*random-walk*) aus, die zu einer Fluktuation des Stroms führt d) Schrotrauschen: Die Quantennatur der Ladungsträger führt zu zeitlichen Fluktuationen des Stroms, da beispielsweise das Tunneln von Energiebarrieren statistischen Prozessen unterliegt. e) 1/f Rauschen: Aufgrund langsamer statistischer Prozesse, wie beispielsweise dem Fangen von Ladungsträgern in energetischen Fallenzuständen, kommt es zu einer charakteristischen 1/f Frequenzabhängigkeit des Stromrauschens (*pink noise*).

welche Signale durch periodische Funktionen ausdrückt und beispielsweise einen über einen Zeitraum T gemessenen Strom $i(t)$ im Frequenzraum (Spektrum) abbildet. Analog zu der Stromrauschdichte, welche mit Gleichung 4.12 in Kapitel 4.2.1.4 eingeführt wird, definieren wir die lineare spektrale Stromrauschdichte

$$S_n = \sqrt{\frac{d\langle i^2 \rangle}{df}}, \quad (2.2)$$

die das Rauschen in einem Frequenzintervall von 1 Hz bei der Frequenz f in Einheiten von $A/\sqrt{\text{Hz}}$ kennzeichnet (Äquivalent hierzu kann eine spektrale Spannungsrauschdichte in $V/\sqrt{\text{Hz}}$ definiert werden). Diese entspricht dem Effektivwert σ des gemessenen Stromes i und es kann der leicht verwirrend

benannte³ Rauschstrom (*noise current*) i_{noise} als Integral aller Rauschbeiträge über die endliche elektrische Bandbreite Δf berechnet werden:

$$i_{noise}^2(\Delta f) = \int_{\Delta f} S_n^2(f) df . \quad (2.3)$$

Die elektrische Bandbreite Δf ergibt sich aus der Abtastrate der Messung oder aus begrenzenden Bandfiltern im Messaufbau. Nach dem WKS-Abtasttheorem gilt hierbei $\Delta f \leq fs/2$. Ein eventuell enthaltener Gleichstrom- oder Gleichspannungsanteil des Signals äußert sich im Spektrum als δ -Funktion bei $f = 0$.

2.3.2. Elektromagnetische Störung

Misst man Rauschen in realen Systemen, so treten teilweise frequenzabhängige Beiträge auf, welche nicht durch das interne Rauschen erklärt werden können. Sie kommen durch externe Störquellen, durch Induktion in Leiterschleifen im Messaufbau oder Oszillationen im Messsystem zustande und werden daher nicht als Rauschen bezeichnet, sondern als elektromagnetische Störung (*pick up*). Um diese zu minimieren, muss sichergestellt werden, dass Messungen abgeschirmt durchgeführt werden und rauscharme Schaltungen verwendet werden. In Kapitel 4.2 ist die Realisation eines solchen Systems beschrieben.

Darüber hinaus kann es zu Messunsicherheiten aufgrund der Digitalisierung von Messsignalen kommen. Diese ist bei modernen ADCs aber meist vernachlässigbar. Einer fehlerhaften Darstellung von Bändern im Spektrum durch die DFT wie in Kapitel 4.2.1.3 beschrieben, kann durch Multiplikation der Messung mit einer Fensterfunktion wie dem Von-Hann-Fenster entgegengewirkt werden [77].

2.3.3. Theoretische Rauschbeiträge in OPDs

Die in Kapitel 2.3.1 vorgestellten weißen Rauschbeiträge können in OPDs durch physikalische Grundgrößen abgeschätzt werden:

Thermisches Rauschen: Das Thermische Rauschen S_{therm} kommt durch Fluktuationen aufgrund der kinetischen Energie von Ladungsträgern zustande (Brown'sche Bewegung) und ist daher vom Shunt R_{shunt} der Fotodiode (siehe Kapitel 2.2.2) und der Temperatur T abhängig. Nach Johnson und Nyquist [76, 78] ergibt sich:

³ Es handelt sich nicht um einen Strom in dem Sinne, sondern um die Schwankungsquantifizierung eines gemessenen Stromes

$$S_{therm} = \sqrt{\frac{4k_B T}{R_{shunt}}} . \quad (2.4)$$

k_B ist hierbei die Boltzmannkonstante, welche aus der Physik als Umrechnungsfaktor von absoluter Temperatur in Energie mit $E_{therm} = k_B T$ bekannt ist.

Schrotrauschen: Das sogenannte Schrotrauschen S_{shot} ergibt sich aus der statistischen Fluktuation eines Stroms und kann anhand der Messung des mittleren Dunkelstroms $\langle i_{dark} \rangle$ nach Schottky [76, 79] mittels

$$S_{shot} = \sqrt{2e \langle i_{dark} \rangle} \quad (2.5)$$

abgeschätzt werden.

1/f-Rauschen: Da dem frequenzabhängigen 1/f-Rauschen $S_{1/f}(f)$ unterschiedliche komplexe physikalische Ursachen zugrunde liegen, wird hier auf die Angabe eines einfachen physikalischen Modells verzichtet. Es lässt sich festhalten, dass das 1/f-Rauschen folgende Proportionalität aufweist:

$$S_{1/f}(f) \propto f^{-\alpha} \quad (2.6)$$

mit $\alpha = 0.5 \dots 2-3$. In der Praxis wird üblicherweise zur Bestimmung der Frequenzabhängigkeit eine zeitabhängige Messung und die Umwandlung in deren Frequenzanteile durchgeführt (siehe Kapitel 3.7.5).

Das gesamte theoretische frequenzabhängige Stromrauschen ergibt sich nun aus der Wurzel der quadratischen Summen der einzelnen Rauschbeiträge [19, 76, 80]:

$$S_n(f) = \sqrt{S_{therm}^2 + S_{shot}^2 + S_{1/f}^2} . \quad (2.7)$$

2.4. Fokusinduzierte Stromantwort

In diesem Abschnitt wird das Prinzip der fokusinduzierten Stromantwort erläutert, welches in Kapitel 6 als physikalische Basis für absolute Abstandsmessungen im Mikrometerbereich verwendet wurde. Zur Begriffsklärung wird im Folgenden auf verwendete radiometrische Größen eingegangen.

2.4.1. Radiometrische Größen

Die Radiometrie ist die Wissenschaft von der Messung der elektromagnetischen Strahlung [81]. In der Radiometrie wird die Leistung (Energie pro Zeiteinheit in W), die auf eine Oberfläche trifft, gemessen, um die Eigenschaften von Strahlungsquelle, Empfänger und bestrahltem Material beschreiben zu können. Als Abgrenzung werden in dieser Dissertation optischen Messungen, die sich an der Empfindlichkeit des menschlichen Auges orientieren, als Fotometrie bezeichnet.

In dieser Dissertation werden die radiometrischen Größen der Bestrahlungsstärke (engl. *irradiance*) in Wcm^{-2} und der Strahlungsleistung (engl. *optical power*) in W zur Messung von Fotoströmen mit OPDs angegeben.

2.4.2. Nichtlinearer Fotostrom

Der Fotostrom eines einzigen Fotodetektors kann im Allgemeinen nicht für absolute Abstandsmessungen verwendet werden. Eine Änderung des Fotostroms kann entweder eine Abstandsänderung einer Lichtquelle oder aber eine Änderung in der Bestrahlungsstärke (Helligkeit) bedeuten.

Die fokussierte Stromantwort (engl. *focus induced photoresponse*, FIP) basiert auf der universell beobachtbaren Abhängigkeit der Stromantwort eines Fotodetektors von der Bestrahlungsstärke. Wie in Abbildung 2.6 dargestellt, kann sich die Stromantwort eines Fotodetektors für verschiedene Bestrahlungsstärken unterscheiden, wenn der Fotodetektor im nichtlinearen Bereich betrieben wird. Pekkola et al. zeigte, dass dies für absolute Abstandsmessungen nutzbar gemacht werden kann [82].

Hierfür wird der Abstand einer optischen Linse zu einer Lichtquelle variiert. Hinter der Linse wird ein semitransparenter Fotodetektor außerhalb des Fokus der Linse und ein weiterer Sensor innerhalb des Fokus der Linse positioniert. Aufgrund der Nichtlinearität ihrer Fotoantwort (Responsivität) für bestimmte Bestrahlungsstärken unterscheidet sich die Steigung der gemessenen abstandsabhängigen Fotoströme. Bildet man nun den Quotienten aus diesen Fotoströmen, so steigt dieser stetig mit dem Abstand an, ist aber unabhängig von Fluktuationen in der Lichtintensität. Daher kann der Quotient als ein eindeutiger Wert für absolute Abstandsmessungen zur Lichtquelle verwendet werden.

2.5. Abstandsabhängige Stromantwort von OPDs mit Mikrolinsen

Als theoretische Basis für Kapitel 6 wird im Folgenden die abstandsabhängige Stromantwort einer Kombination aus OPDs und Mikrolinsen berechnet. Als Ausgangswert berechnen wir die beleuchtete Fläche $A(d)$ in Abhängigkeit des

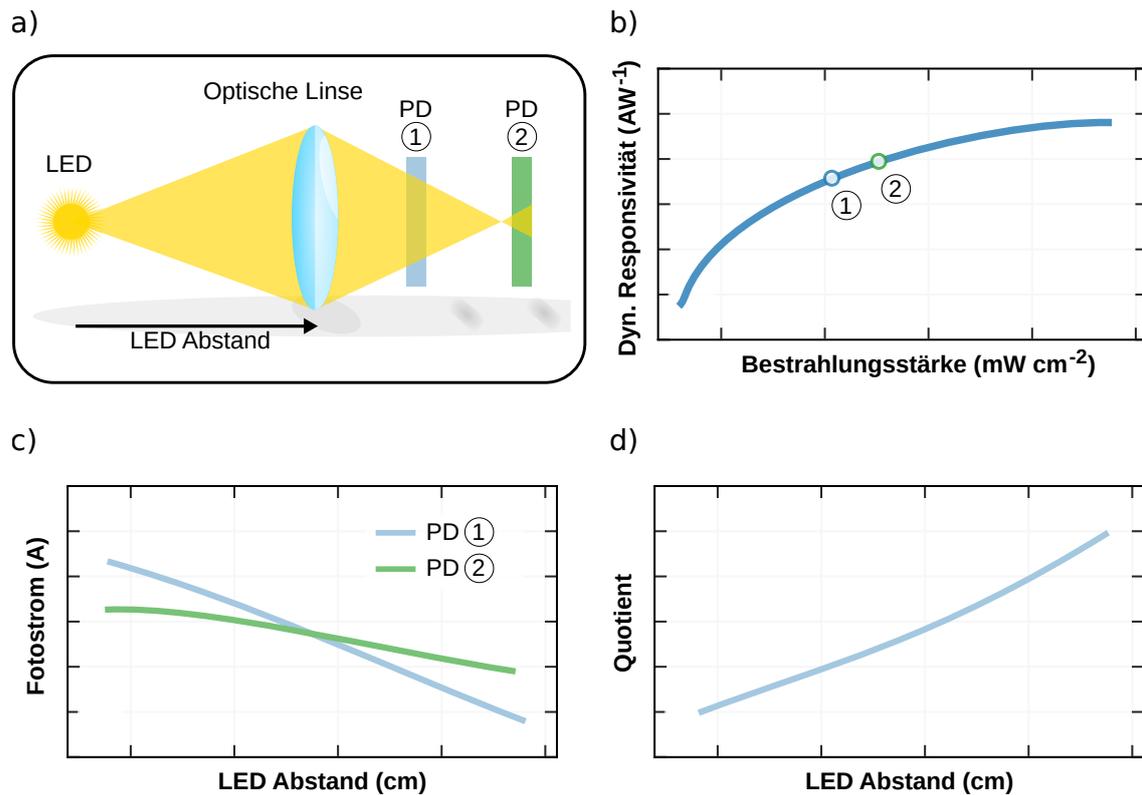


Abbildung 2.6.: Funktionsweise von Abstandsmessungen unter Ausnutzung der fokussierten Stromantwort von Fotodioden (PD). a) Optischer Aufbau mit einer lateral beweglichen Linse, einem semitransparenten Fotodetektor (PD 1), der außerhalb des Fokus positioniert ist und einem Fotodetektor (PD 2), der im Fokus positioniert ist. b) Beispiel einer Dynamischen Responsivität im nichtlinearen Bereich. c) Von der Bestrahlungsstärke abhängiger Fotostrom der Fotodetektoren. d) Quotient der Fotoströme als ein eindeutiger Wert für die absolute Abstandsmessung zur Lichtquelle.

Abstandes d zu einer Multimodefaser als annähernd punktförmige Lichtquelle. Aus dem Snelliusschen Brechungsgesetz ergibt sich die Definition der Numerischen Apertur NA zu:

$$NA = n_0 \cdot \sin \alpha = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad (2.8)$$

Hierbei ist n_0 der Brechungsindex des umgebenden Mediums, n_1 der des Kerns der optischen Faser und n_2 der des Mantelmaterials der Faser [83]. In Luft ist $n_0 \approx 1$ und somit kann mit der Annahme eines Lichtkegels, mit der vom Radius r abhängigen Basisfläche $A = \pi r^2$ und einer bekannten Höhe des Kegels d anhand von Pythagoras die abstandsabhängige Basisfläche errechnet werden:

$$NA = \sin \alpha = \frac{r}{\sqrt{d^2 + r^2}}$$

$$\Leftrightarrow NA^2 = \frac{r^2}{d^2 + r^2}$$

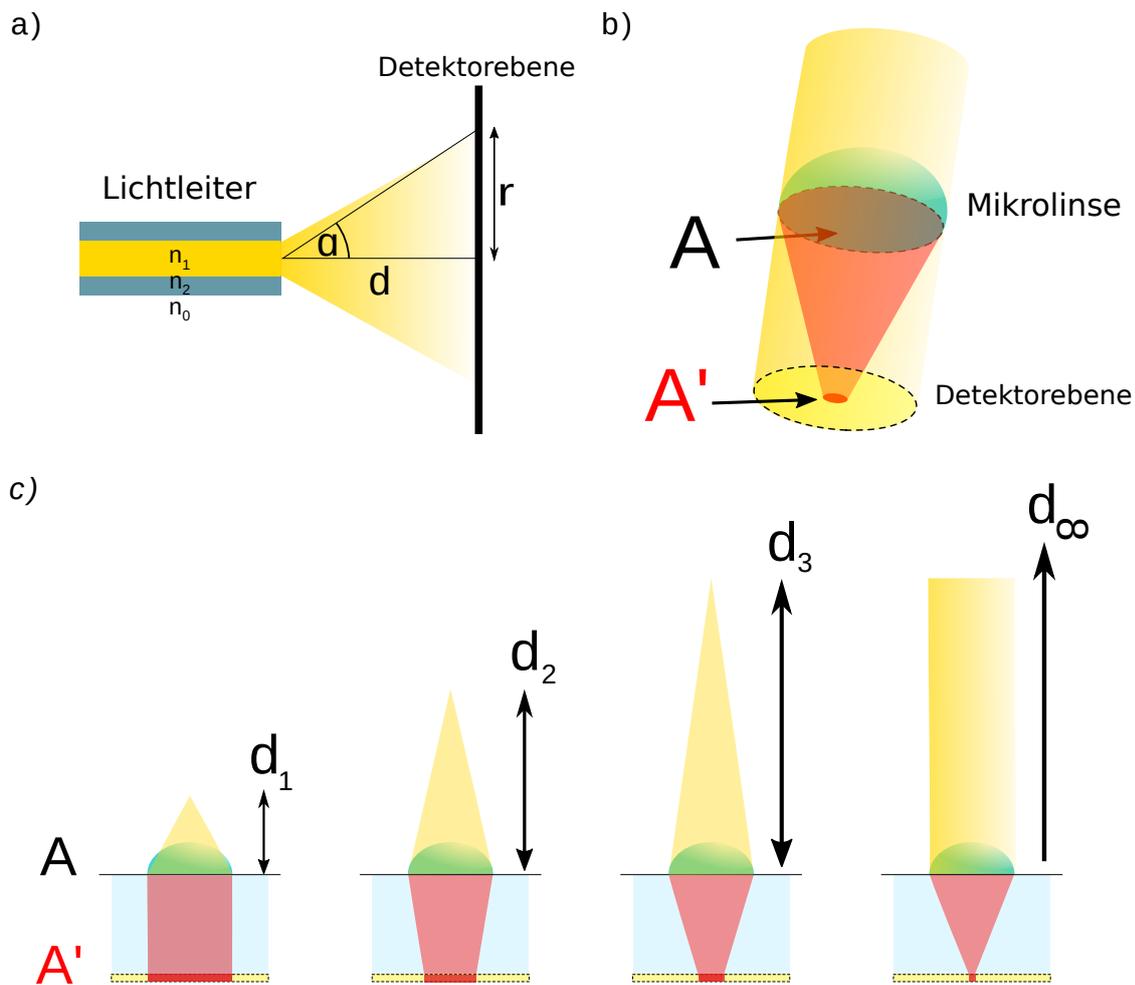


Abbildung 2.7.: Darstellung der strahlenoptischen Geometrien zur Berechnung der bestrahlten Fläche auf der Detektorfläche. a) Licht, das aus einem als punktförmig angenommenem Lichtleiter der numerischen Apertur NA auf eine Detektorfläche strahlt. b) Dreidimensionale Darstellung einer mit parallelem Licht bestrahlten Mikrolinse und ihrer fokussierenden Eigenschaft. c) Darstellung der Änderung der durch eine Mikrolinse fokussierten Fläche abhängig vom Abstand einer punktförmigen Lichtquelle.

$$\Leftrightarrow NA^2 d^2 + r^2 NA^2 = r^2$$

$$\Leftrightarrow NA^2 d^2 = r^2(1 - NA^2)$$

Damit ergibt sich für die Fläche:

$$A(d) = \pi \cdot \frac{d^2 NA^2}{1 - NA^2} \quad (2.9)$$

Mit der aus der optischen Faser gemessenen totalen Strahlungsleistung P_0 in *Watt* kann hieraus die Bestrahlungsstärke $I(d)$ auf einer Detektorfläche in *Watt/cm²* in Abhängigkeit des Abstands berechnet werden (siehe Abbildung 2.7 a):

$$I(d) = \frac{P_0}{A(d)} \quad (2.10)$$

Ebenso kann die abstandsabhängige Strahlungsleistung $P(d)$, die auf einen Sensor der Fläche A_0 trifft, in *Watt* abgeschätzt werden (für $A_0 < A(d)$):

$$P(d) = P_0 \frac{A_0}{A(d)} \quad (2.11)$$

Wird das Licht, welches auf den Detektor trifft, nun zusätzlich durch eine Mikrolinse fokussiert (vergl. Abbildung 2.7 b), ergibt sich mit der von A auf A' fokussierten Fläche die effektive Strahlungsleistung $P_{eff}(d)$ in *Watt* mit:

$$P_{eff}(d) = P(d) \frac{A}{A'} = P_0 \frac{A}{A(d)} \frac{A}{A'} \quad (2.12)$$

A' kann durch optische Simulation (Transfermatrixberechnungen) beispielsweise mit der kommerziellen Software *ZEMAX* berechnet werden. Ist nun die Stromantwort $J(P)$ in *Ampere* eines Lichtdetektors abhängig von einer eingestrahlt Strahlungsleistung P durch Messung bekannt, kann mittels Gleichung 2.11 und Gleichung 2.12 die Stromantwort in Abhängigkeit des Abstandes der Lichtquelle abgeschätzt werden:

$$J(d) = J(P(d)) \quad (2.13)$$

In dieser Dissertation wurde bei diskreten Strahlungsleistungen P_i die Stromantwort $J(P_i)$ bei 0 V und -2 V Rückwärtsspannung gemessen. Um hieraus $J(d)$ theoretisch vorhersagen zu können, wurde an $J(P_i)$ eine kontinuierliche empirisch ermittelte Funktion

$$J_{emp}(P) = -a \log_{10}(bP)P \quad (2.14)$$

$$J(d) = J_{emp}(P(d)) = -a \log_{10}(bP(d))P(d) \quad (2.15)$$

an die Messdaten angepasst (siehe Abbildung 6.7 und Abbildung A.10). Somit ist nun die Stromantwort für Referenzbauteile und Bauteile mit Mikrolinsen in Abhängigkeit beliebiger Abstände abschätzbar. Da die Nichtlinearität sich bei verschiedenen Rückwärtsspannungen unterscheidet, kann die Auswirkung des FIP Effekts bei Bauteilen mit Mikrolinsen verdeutlicht werden, wenn der Quotient der Abstandsmessungen bei 0 V und -2 V gebildet wird:

$$Q_{bias} = \frac{J_{0V}(d)}{J_{-2V}(d)} \quad (2.16)$$

Dies hat den Vorteil, dass Messungenauigkeiten durch den Wechsel von Bauteilen im Messaufbau vermieden werden können. Bei Bildung des in Kapitel 2.4.2 beschriebenen Quotienten kürzen sich so Messungenauigkeiten mathematisch.

2.6. Prinzipien zur Herstellung dehnbare Elektronik

Wird ein Festkörper der Länge L um eine Strecke ΔL gedehnt, ist seine mechanische Dehnung als $\epsilon = \Delta L/L$ definiert. Hierbei liegt an ihm die Scherspannung $\tau = F/A$ an (der Quotient zwischen seinem Querschnitt A und auf diesen einwirkenden Kraft F). Durch die Dehnung kommt es je nach Materialeigenschaften zu unterschiedlich ausgeprägten Verformungen des Festkörpers und bei großen Dehnungen zu dessen Zerreißen. Methoden zur Charakterisierung verschieden harter Materialien unter Zugspannung sind in Kapitel 3.8 beschrieben.

Da viele der verfügbaren dehnbaren Materialien Isolatoren sind, und rigide Elektronik unter Zugspannung zerbricht, wurden eine Vielzahl an Methoden zur Herstellung dehnbare Elektronik entwickelt [62, 66, 84]. Hierbei unterscheiden wir im Folgenden zwischen dehnbaren Leitern und dehnbaren Bauteilen. In Abbildung 2.8 sind Prinzipien zur Herstellung dehnbare Leiter dargestellt.

Neuerdings können Leiter auch aus intrinsisch dehnbaren Materialien oder Mischmaterialien hergestellt werden [85, 86]. Da dies allerdings erst seit kurzem möglich ist und je nach System die Materialauswahl limitiert ist, gibt es hierzu weitere Alternativen. Eine weit verbreitete Methode, dehnbare Elektroden auf der Basis von Nanopartikeln oder Polymeren herzustellen, ist es, diese als Serpentina zu strukturieren. Hierdurch kann auf bekannte Materialien zurückgegriffen werden. Die Serpentina können sowohl als zweidimensionale, als auch als dreidimensionale Strukturen hergestellt werden. Jedoch ist hierbei die maximal mögliche Dehnung durch die Form der Serpentina und die Rigidität der Materialien limitiert. Größere Dehnungen können durch Verbundnetze von leitenden Nanodrähten erreicht werden, die sich bei Dehnung neu orientieren, aber in Kontakt bleiben. Diese haben jedoch den Nachteil, dass sie nicht ohne Weiteres als Basiselektrode für flüssigprozessierbare Bauteile verwendet werden können, da sie keine geschlossene Schicht bilden. Zuletzt können dehnbare ultradünne Elektroden auf vorgedehnten Substraten hergestellt werden. Beim Auflösen der Spannung formen sie mikroskopische dreidimensionale Wellenstrukturen, die sich unter Dehnung wieder abflachen. Deshalb sind sie in makroskopischer Größenordnung dehnbare.

Wie in diesem Kapitel beschrieben, zeichnen sich organische Bauteile wie OPDs durch einen Multischichtaufbau funktioneller Materialien aus. Je nach Herstellungsmethode und benötigter Materialkombination ist daher die Komplexität im Vergleich zu einfachen Leiterbahnen signifikant höher. Damit die Bauteile durch Dehnung keinen

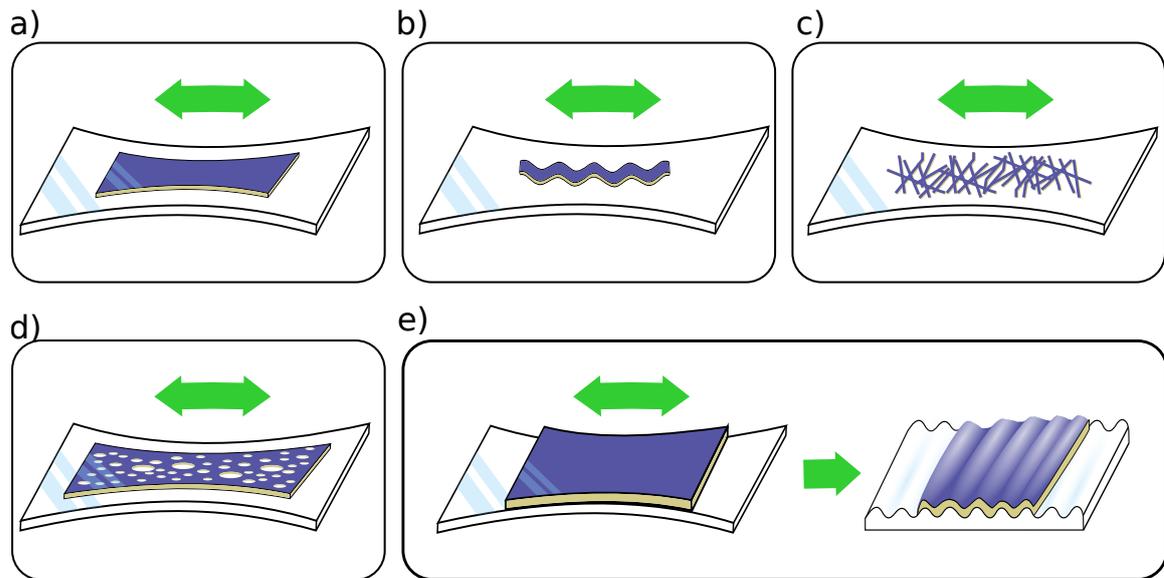


Abbildung 2.8.: Methoden zur Herstellung dehnbarer Elektroden. a) Elektroden auf Basis intrinsisch dehnbarer Materialien oder flüssigen Metalls. b) Serpentinstrukturen von Leiterbahnen (2D oder 3D). c) Schichten von miteinander verbundenen, leitenden Nanodrähten. d) Materialien mit Leerstellen oder Mischmaterialien. e) Beschichtung ultradünner Filme auf vorgedehnten Substraten, sodass sich der leitende Film beim Auflösen der Spannung zu mikroskopischen Wellenstrukturen formt. Hierdurch wird er in makroskopischer Größenordnung dehnbar.

Schaden nehmen, wurden - aufbauend auf den vorgestellten Prinzipien für Leiter - Methoden für dehnbare Bauteile entwickelt. In [Abbildung 2.9 a](#) ist das Prinzip intrinsisch dehnbarer Bauteile skizziert.

Beispiele hierfür sind die ebenfalls in jüngerer Vergangenheit vorgestellten intrinsisch dehnbaren OLEDs [[87](#), [88](#)]. Es existieren darüber hinaus auch Arbeiten zu intrinsisch dehnbaren Fotodetektoren [[89](#), [90](#)]. Allerdings limitiert die durch Dehnung sich verändernde Detektorfläche die Möglichkeiten für Anwendungen. Analog zu ultradünnen Leitern können ultradünne Bauteile ebenfalls auf ein vorgedehntes Substrat aufgetragen werden. So konnten in der Literatur dehnbare OPVs und OPDs präsentiert werden, die beim Auflösen der Vorspannung ebenfalls mikroskopische dreidimensionale Wellenstrukturen bilden. Deshalb erscheinen sie ebenfalls makroskopisch dehnbar [[44](#), [91](#), [92](#)]. Jedoch ist auch hier aufgrund der sich bei Dehnung veränderten Detektorfläche der Anwendungsbereich limitiert.

Um die Problematik der veränderten Detektorfläche zu lösen, können rigide Inselstrukturen mit dehnbaren Verbindungen verwendet werden. Diese können, wie in [Abbildung 2.9 c](#) dargestellt, mit dreidimensionalen Verbindungen oder, wie in [Abbildung 2.9 d](#) dargestellt, mit zweidimensionalen Verbindungen aufgebaut sein. Um lokale Spannungen zu dämpfen, die durch den Kontrast des weichen dehnbaren Substrats und der rigiden Inselmaterialien entstehen, können zudem unter die Inselstrukturen weiche Pufferschichten eingefügt werden [[93–95](#)].

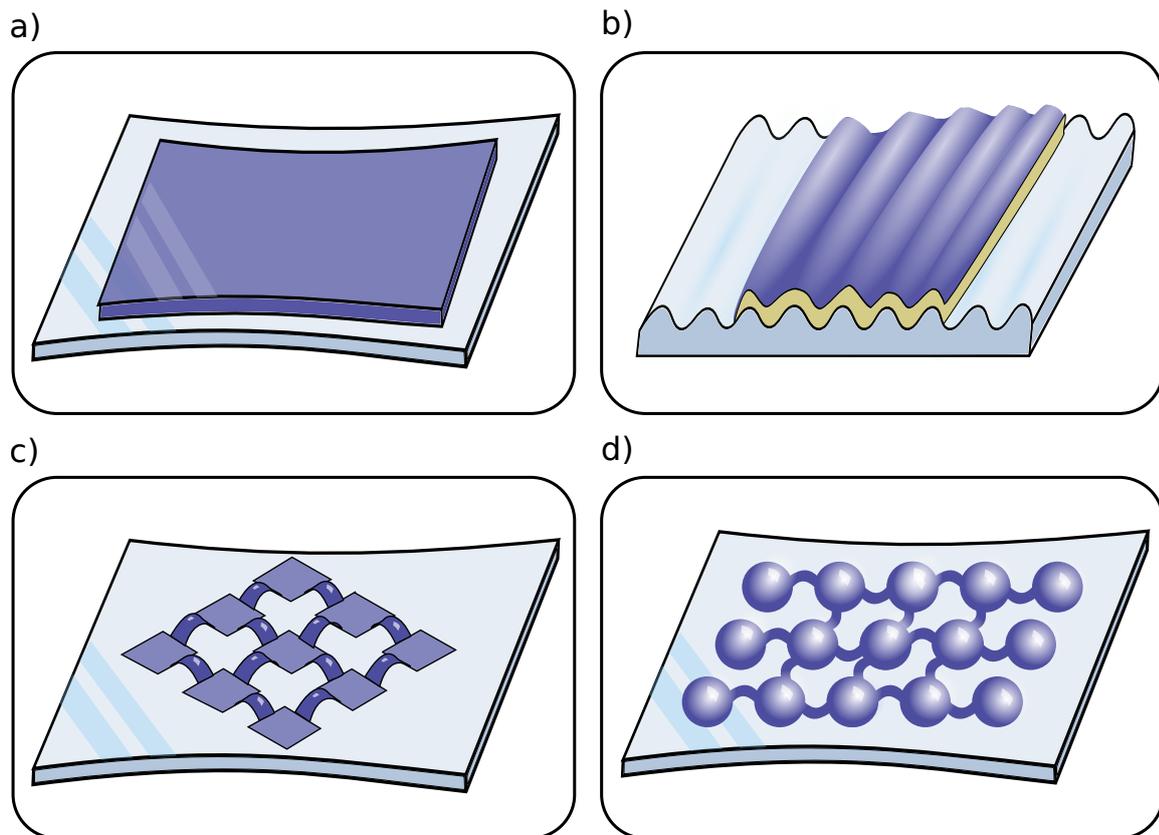


Abbildung 2.9.: Methoden zur Herstellung dehnbarer Bauteile

3. Materialien, Herstellungsmethoden und Charakterisierung

Nach der Einführung der theoretischen Grundlagen in Kapitel 2, wird in diesem Kapitel auf die experimentellen Grundlagen der Dissertation eingegangen. Die Experimente dieser Dissertation wurden in Heidelberg am KIT-Standort InnovationLab durchgeführt. Dort steht ein Reinraum der ISO-Klasse 8 zur Verfügung, in dem die optoelektronischen Bauteile hergestellt wurden. Die für Kapitel 7 untersuchten dehnbaren Substratmaterialien werden in Kapitel 3.1 beschrieben. Anschließend wird in Kapitel 3.2 auf rheologische Messungen eingegangen und in Kapitel 3.3 die Charakterisierung von Substraten und Schichten beschrieben. In Kapitel 3.4 werden dann die in dieser Dissertation für die Herstellung von OPDs verwendeten funktionellen Materialien vorgestellt. Es folgt eine Einführung in die verwendeten Beschichtungs- und Drucktechnologien in Kapitel 3.5 und Kapitel 3.6. Abgeschlossen wird dieses Kapitel durch die Beschreibung der Grundlagen der Charakterisierung von Fotodioden (Kapitel 3.7) und einer Einführung in die Zugprüfung und Spannungsoptik (Kapitel 3.8)

3.1. Substratmaterialien

Als Basis für die Herstellung von rigiden OPDs wurden in dieser Dissertation mit ITO vorstrukturierte Glassubstrate oder Borofloatglas von *Schott* mit einer Größe von $25 \cdot 25 \text{ mm}$ verwendet.

Für die Herstellung dehnbare Bauteile wurden folgende Substrate verwendet:

1. **PDMS** (Sylgard 184 von *Dow*), das mittels Filmziehen auf einer PET- oder PEN-Trägerfolie zu Substraten verarbeitet werden kann,
2. der kommerziell erhältliche und ebenfalls auf Silikonen basierende **ELASTOSIL® Film 2030** von *Wacker* (in einer Schichtdicke von $(100 \pm 5\%) \mu\text{m}$) [96] und
3. das kommerziell erhältliche **Elastollan® 1185A10** (TPU) [97, 98].

In Abbildung 3.1 sind stellvertretend Fotos von Substraten abgebildet, sowie die Strukturformel von Polydimethylsiloxan (PDMS) und eine allgemeine Struktur von Polyurethanen (die Urethan-Gruppen sind blau gekennzeichnet).

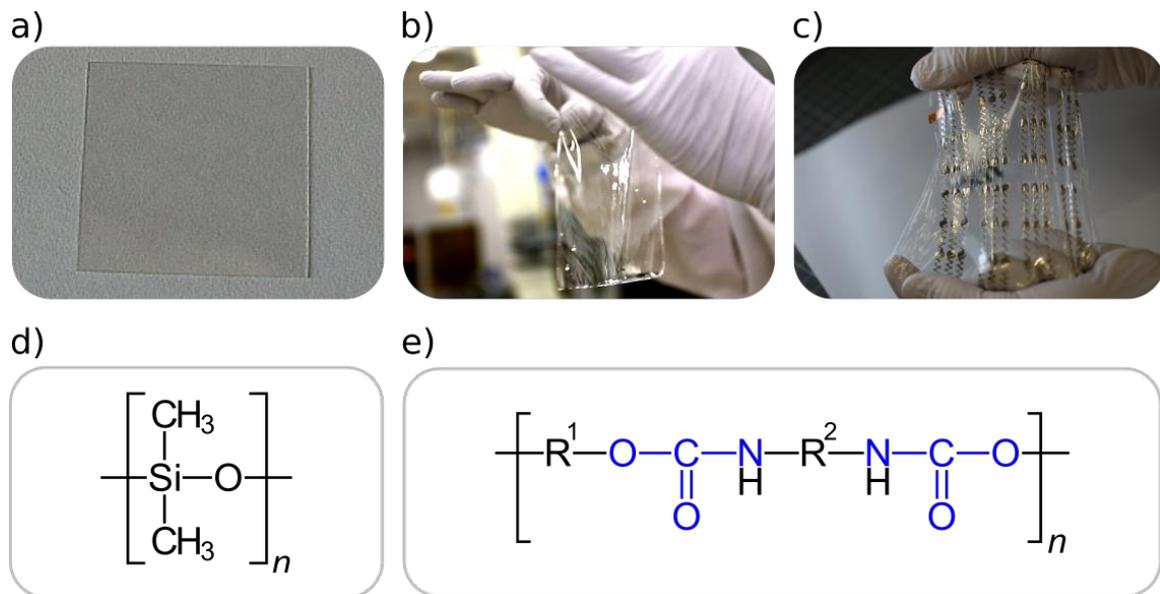


Abbildung 3.1.: a) Foto eines Glassubstrats (von Szócs Tamás Tamasflex (CC BY-SA 3.0 [Wikipedia](#))). b) Foto eines mittels Filmziehen hergestellten PDMS Substrats. c) Foto eines mit Silber bedruckten Elastollan Substrats. d) Strukturformel von Polydimethylsiloxan (PDMS) und e) allgemeine Strukturformel von Polyurethanen (die Urethan-Gruppen sind blau gekennzeichnet).

PDMS und Elastosil gehören zur Materialklasse der vernetzten Silikone. Vernetzte Silikone zeichnen sich durch hochgradige Transparenz, eine geringe Dichte, hohe Flexibilität und großes Deformationsvermögen aus, sowie durch eine Einsetzbarkeit über einen großen Temperaturbereich von -70°C bis $+250^\circ\text{C}$ [99]. Darüber hinaus besitzen vernetzte Silikone eine gute Lösungsmittelresistenz und sind in vielen Fällen biokompatibel.

Elastollan gehört zu der Materialklasse der thermoplastischen Polyurethane. Diese können ebenfalls transparent sein, besitzen ein sehr großes Deformationsvermögen bei gleichzeitiger mechanischer Stabilität und können durch Thermoformen verarbeitet werden. Sie werden in einer Reihe von medizinischen Anwendungen wie beispielsweise für aufblasbare Ballons in Endotrachialtuben zur Abdichtung der Luftröhre eingesetzt. Des Weiteren wurden in der jüngeren Vergangenheit kommerziell erhältliches TPU entwickelt, das auf einem großen Anteil an nachwachsenden Rohstoffen basiert und einen hohen Grad an Recycling erlaubt (Elastollan N [26, 100]).

3.2. Bestimmung rheologischer Eigenschaften von Tinten

Die Rheologie beschreibt das Verformungs- und Fließverhalten von Materie. Im Kontext der Tintenentwicklung wird zur Charakterisierung der rheologischen

Eigenschaften deren Viskosität und Oberflächenspannung bestimmt. Die Rheologie von Tinten spielt eine entscheidende Rolle im Druckschritt. Ein Beispiel ist die Tröpfchenbildung in der Druckdüse beim Inkjet, da der Impuls des Piezoelements genügend Energie an die Tinte abgeben muss, um die Oberflächenspannung überwinden zu können.

Des Weiteren ist die Rheologie der Tinte bei der Tinten-Substratinteraktion für das Druckbild ausschlaggebend. Daher muss die Tintenentwicklung immer das Zielsubstrat berücksichtigen. Sind die Oberflächenenergie der Tinte und die Oberflächenenergie des Substrats nicht abgestimmt, kann es zur Entnetzung oder Übernetzung kommen. Die Funktionalität der Bauteile oder die Formtreue des Drucks sind hierdurch dann beeinträchtigt.

Für eine ausführliche theoretische Behandlung der Thematik sei den interessierten Lesern und Leserinnen die Dissertation von Stefan Schliske empfohlen [101].

3.2.1. Hängende Tropfen Methode

Die Oberflächenspannung σ wirkt aufgrund von Molekularkräften auf Flüssigkeiten als Bestreben, deren Oberfläche an Grenzflächen zu Gasen kleinzuhalten. Nach der thermodynamischen Definition der Oberflächenspannung entspricht sie einer Energie pro Fläche. Zur Bestimmung der Gesamtoberflächenenergie von Tinten wird die sogenannte Hängende Tropfen Methode verwendet. Für sie wird ein hängender Tropfen im Gleichgewicht mit einer Kamera vermessen. Bei bekannter Dichte ρ der Tinte kann man den aus der Gewichtskraft des Tropfens resultierenden Druck $\Delta P = \rho gh$ mit dem Druck aus der Young-Laplace-Gleichung

$$\Delta P = \sigma_l \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (3.1)$$

gleichsetzen. R_1 und R_2 entsprechen den Hauptkrümmungsradien. Sie werden bei der Messung bestimmt, sodass das Gleichungssystem nach der Gesamtoberflächenenergie σ_l aufgelöst werden kann. Als Messinstrument wurde in dieser Dissertation das *Krüss DSA 100* verwendet.

3.2.2. Viskositätsmessung

Die Viskosität ist ein Maß für die Zähflüssigkeit und kann als Proportionalitätskonstante η einer hypothetischen Reibungskraft F_r sich bewegender benachbarter Flüssigkeitsplatten definiert werden:

$$F_r = \eta A \left| \frac{du}{dz} \right| \quad (3.2)$$

Hierbei ist A die Fläche der Flüssigkeitsplatten und u deren Geschwindigkeit. Der Quotient $\frac{du}{dz}$ wird Scherrate genannt (mit den Einheiten $1s^{-1}$). Flüssigkeiten, die eine von der Scherrate unabhängige Viskosität besitzen, werden als newtonsche Flüssigkeiten bezeichnet. Des Weiteren gibt es scherverdünnende (strukturviskos) oder scherverdickende Flüssigkeiten (dilatant).

Die in dieser Dissertation verwendete Methode zur Messung der Viskosität nutzt einen Mikrofluidkanal, durch den ein definierter Volumenstrom der Tinte hindurchgeleitet wird. Über den gemessenen Druckabfall in Abhängigkeit zur Position im Kanal kann mit Hilfe des Hagen-Poiseuille-Gesetzes und der Geometrie des Kanals die Viskosität ermittelt werden. In dieser Dissertation wurde das Viskometer *RheoSense* von *VROC* verwendet.

3.3. Schicht- und Substratcharakterisierung

Da organische Bauteile oft aus Schichten hergestellt werden, deren Schichtdicke üblicherweise im Bereich weniger hundert Nanometer liegen, ist die Schicht- und Substratcharakterisierung von großer Bedeutung. Schichtdefekte, die durch Entnetzung, verschmutzte Substrate oder durch raue Oberflächen entstehen, führen zu Kurzschlüssen und zu defekten Bauteilen.

3.3.1. Kontaktwinkel

Als Maß für die Benetzung können Kontaktwinkelmessungen zurate gezogen werden. Hierzu wird die Tinte mittels eines Tropfendosierers auf das Zielsubstrat aufgebracht. In dieser Dissertation wurde der Kontaktwinkel im Gleichgewicht gemessen.¹ In Abbildung 3.2 a ist eine Kontaktwinkelmessung und ein Symbolbild einer Tinte auf einem Substrat dargestellt.

Abbildung 3.2 b skizziert die Youngsche Gleichung, die den Kontaktwinkel Θ einer Flüssigkeit mit den Grenzflächenenergien σ_{XY} der Flüssig- (L), Fest- (S) und Gasphase (G) in Zusammenhang bringt:

$$\sigma_{SG} = \sigma_{SL} + \cos\Theta \cdot \sigma_{LG} \quad (3.3)$$

Zum Abschätzen, welchen Kontaktwinkel Tinten mit verschiedenen Oberflächenspannungen auf einem Substrat bilden, gibt es unterschiedliche Modelle. Ein Modell, das die Oberflächenenergie mit

$$\sigma_L = \sigma_L^d + \sigma_L^p \quad (3.4)$$

¹ Es können im Gegensatz hierzu auch dynamischen Kontaktwinkelmessungen durchgeführt werden, die die Stabilität der Tropfenkontur bei Volumenänderung untersuchen.

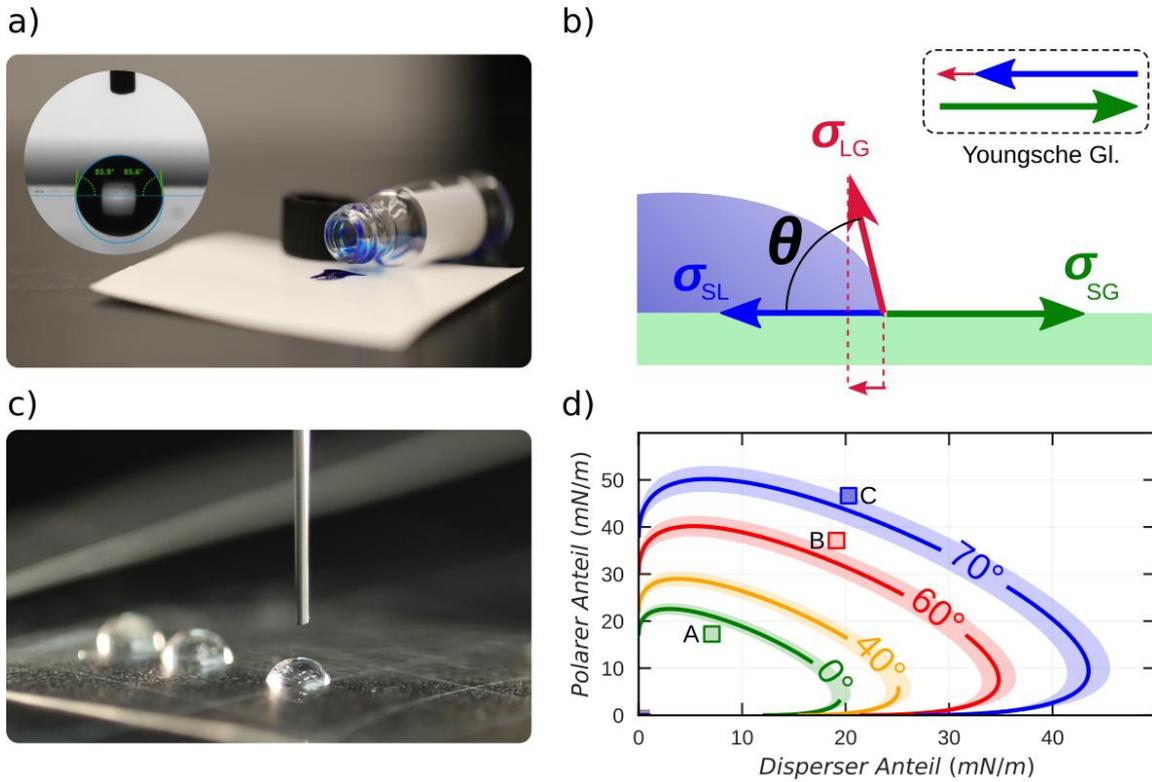


Abbildung 3.2.: Bestimmung der Oberflächenenergie von Substraten. a) Symbolbild einer blauen Tinte auf einem Substrat und Kontaktwinkelmessung. b) Schematische Darstellung der Youngschen Gleichung, die den Kontaktwinkel Θ einer Flüssigkeit mit den Grenzflächenenergien σ_{XY} der Flüssig- (L), Fest- (S) und Gasphase (G) in Zusammenhang bringt. c) Foto von Tropfen auf einem Substrat. d) Benetzungseinhüllende zur Abschätzung hypothetische Kontaktwinkel von Tinten mit Oberflächenenergien x und y .

in einen dispersen (σ_L^d) und polaren (σ_L^p) Anteil aufteilt, ist das Modell von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK) [101–103]. Im Rahmen des Modells lässt sich die Oberflächenenergie des σ_S Substrats mit der Oberflächenenergie σ_L der Tinte in einer impliziten Gleichung

$$(\sigma_L^d + \sigma_L^p)(\cos(\Theta) + 1) = \sqrt{(\sigma_L^d \sigma_S^d)} + \sqrt{(\sigma_L^p \sigma_S^p)} \quad (3.5)$$

$$\Leftrightarrow (y + x)(\cos(\Theta) + 1) = \sqrt{(\sigma_S^d)}\sqrt{(x)} + \sqrt{(\sigma_S^p)}\sqrt{(y)} \quad (3.6)$$

in Zusammenhang bringen. Zur Bestimmung der Oberflächenenergie eines Substrats werden auf ihm Kontaktwinkel von Lösungsmittel, deren disperse und polare Oberflächenenergien bekannt sind, gemessen. Hieraus lässt sich der disperse und polare Anteil der Oberflächenenergie des Substrats bestimmen und in der Form der impliziten Gleichung 3.6 in einem Koordinatensystem darstellen. Diese Darstellung nennt man Benetzungseinhüllende, da so Aussagen über hypothetische Kontaktwinkel von Tinten mit Oberflächenenergien x und y getroffen werden können.

In Abbildung 3.2 d ist eine Benetzungseinhüllende eines Beispielsubstrats und Oberflächenenergien von Beispieletinten (A, B und C) dargestellt. Den Tinten werden unterschiedliche Kontaktwinkel vorausgesagt. Ebenfalls eingezeichnet ist die sich aus der Messunsicherheit ergebende Standardabweichung der Benetzungseinhüllenden als Schattierung.

Als Messinstrument zur Bestimmung von Kontaktwinkeln wurde in dieser Dissertation das *Krüss DSA 100* verwendet.

3.3.2. Schichtdicke und Rauheit

Zur Bestimmung der Schichtdicke und Rauheit wurden in dieser Dissertation profilometrische Messungen durchgeführt. Hierbei tastet eine feine Prüfspitze die Oberfläche über eine definierte eindimensionale Strecke ab. Es können Messstrecken von einigen Millimetern abgetastet werden, Rauheiten im Nanometerbereich und Stufen von ca. zehn Nanometern gemessen werden. Um Schichtdicken zu messen, werden üblicherweise Kratzer mit einer stumpfen Nadel in die Schicht gekratzt, und deren Profil vermessen. Die laterale Auflösung ist bei der Profilometrie durch die Breite der Tastspitze limitiert ($12\ \mu\text{m}$). In dieser Dissertation wurde das Profilometer *Veeco Dektak 150* verwendet.

Darüber hinaus wurde die Oberflächenrauheit gedruckter Schichten und Strukturen mit einem Rasterkraftmikroskop (engl. *AFM*) bestimmt. Durch eine extrem feinere Tastspitze, können Strukturen im Nanometerbereich aufgelöst werden. Darüber hinaus werden mehrere Linienmessungen zu einem zweidimensionalen Bild zusammengesetzt, sodass ein optischer Eindruck der Oberfläche entsteht. Es kann hierbei in verschiedenen Modi gemessen werden. In dieser Dissertation wurde der intermittierende Modus (engl. *tapping mode*) verwendet, bei dem die Messspitze mit einer Frequenz nahe ihrer Resonanzfrequenz schwingt. Durch Interaktion mit der Oberfläche wird diese Schwingung gedämpft, sodass durch Messung der Schwingung mit einem Laser Rückschlüsse auf die Topografie gezogen werden können.

In dieser Dissertation wurde das *DME Dual-Scope system* für Rasterkraftmikroskopaufnahmen verwendet.

3.4. Funktionelle Materialien

Für die Herstellung von OPDs kommen eine Vielzahl von leitenden sowie halbleitenden Materialien in Betracht [19]. Wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, werden OPDs als Mehrschichtbauteile gefertigt. Die Funktionalität der verschiedenen Materialien unterscheidet sich durch ihre spezifischen Eigenschaften. Die Sequenz der Materialien bestimmt deren optoelektronisches Verhalten. Bauteile, die eine transparente Anode besitzen, werden als normale Bauteile (engl. *normal architecture*) und Bauteile, die eine transparente Kathode besitzen, als invertierte Bauteile (engl.

inverse architecture) bezeichnet.

Da OPDs und OPVs als lichtabsorbierende Bauteile einem ähnlichen Zweck dienen, wurden sie in der Vergangenheit oft unter Verwendung gleicher Materialien hergestellt. Allerdings sind OPVs darauf ausgelegt, das solare Spektrum abzudecken und eine maximale Leistungsumwandlung zu erreichen. OPDs hingegen, verfolgen unterschiedliche Anwendungszwecke, sodass sich ihre Materialauswahl an Kennzahlen wie der Farbselektivität, dem Signal-zu-Rauschverhältnis oder der Detektionsgeschwindigkeit orientieren.

Ein weiteres Auswahlkriterium möglicher Materialien wird durch ihre Druckbarkeit definiert. Es sind auf das Druckverfahren angepasste Tintenformeln nötig und beim Mehrschichtdruck entsteht die Herausforderung, dass zuvor gedruckte Schichten nicht durch einen weiteren Druckschritt beschädigt werden dürfen. Daher ist die Materialauswahl für gedruckte OPDs von der Auswahl an Lösungsmitteln, Substrat- und Oberflächenbehandlungen und von spezifischen Druckparametern abhängig [8]. In Abbildung 3.3 sind die in dieser Dissertation verwendeten Materialien sowie exemplarisch ein möglicher Mehrschichtaufbau dargestellt.

Eingezeichnet sind die Fermi-Energien der anorganischen Materialien sowie die Transportniveaus der organischen Halbleiter (HOMOs und LUMOs). Die Transportniveaus können in der Praxis als erste Richtlinie zur Entwicklung möglicher Bauteilarchitekturen dienen. Schlussfolgerungen im Zusammenhang mit den Fermi-Energien und Transportniveaus sowie der Bauteilperformance müssen allerdings mit Vorsicht interpretiert werden, da diese nur als Näherung der tatsächlichen Energien im Bauteil gewertet werden können [75].

3.4.1. Elektrodenmaterialien

Als Standardmaterial für (semi-) transparente Elektroden wird derzeit in der Industrie und Wissenschaft überwiegend Indiumzinnoxid (ITO) verwendet. Für Bauteile auf Basis von Glassubstraten wurde daher in dieser Dissertation vorstrukturierte ITO-Substrate mit einem Flächenwiderstand von $10 \Omega \square$ (von *Kintec Company*) verwendet. Als weiteres Elektrodenmaterial wurden Silber (Ag) eingesetzt. Dieses kann sowohl mittels Vakuumverdampfen als auch aus einer Nanopartikeldispersion mittels Inkjetdruck und Sintern bei niedrigen Temperaturen von um die 120°C verarbeitet werden. Zuletzt wurde als gedruckte transparente Elektrode PEDOT:PSS (PEDOT) eingesetzt.

3.4.2. Zwischenschichten

Um die Ladungsträgerextraktion und das Signal-zu-Rauschverhältnis unter Rückwärtsspannung zu verbessern, werden Zwischenschichten in OPDs eingesetzt [68, 71, 112]. In dieser Dissertation wurde MoO_x als vakuumaufgedampfte Zwischenschicht zur Ladungsträgerextraktion verwendet. Es ist dafür bekannt, dass

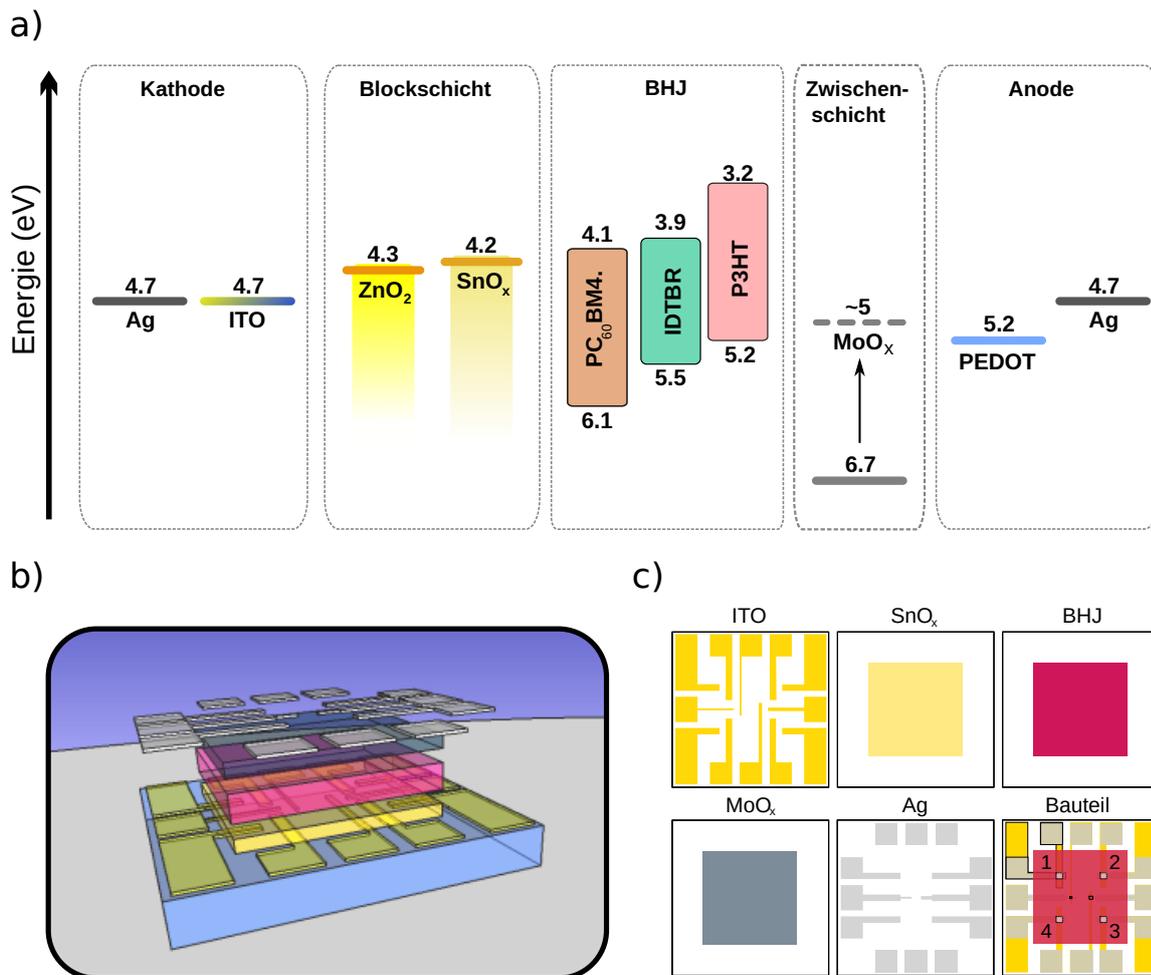


Abbildung 3.3.: a) Übersicht über die verwendeten Materialien (angepasst nach Strobel und Seiberlich et al. CC BY-SA [8]). Die Materialkonstanten wurden aus der Literatur entnommen [104–110]. Die eingezeichnete Verschiebung des Energieniveaus von MoO_x bezieht sich auf berichtete Werte für den Fall, dass es mit organischen Materialien in Kontakt kommt [110, 111]. b) Dreidimensionale Darstellung der verwendeten Bauteilarchitektur für Bauteile mit vorstrukturierten ITO-Substraten als Basis (Skalierung entspricht nicht der Realität) und c) zweidimensionale Schichtarchitektur mit einer Auswahl an Materialien. Die Substratgröße beträgt $25 \cdot 25 \text{ mm}$ und die Pixelgröße, die durch die Überlappung der Elektroden gegeben ist, beträgt $0,01 \text{ cm}^2$.

es sich beim Kontakt mit organischen Materialien mit diesen energetisch anpasst, und ein Energieniveau von ca. $0,3 \text{ eV}$ über dessen HOMO annimmt [110, 111]. Zur Rauschreduktion wurden Schichten aus ZnO_x und SnO_x verwendet. Beide können aus Nanopartikeldispersionen mittels Inkjetdruck hergestellt werden und benötigen eine niedrige Temperatur von um die 120°C zum Sintern [6]. Schichtdicken sind normalerweise um die $30 - 40 \text{ nm}$, um eine gute Leitfähigkeit bei gleichzeitigen Blockeigenschaften zu gewährleisten.

3.4.3. Aktive Schicht

Die lichtabsorbierenden aktiven Schichten wurden in dieser Dissertation als heterogene Mischschicht (BHJ) eines Donor- und eines Akzeptormaterials realisiert. Als Donormaterial wurde Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) verwendet, das ein breites Absorptionsspektrum im sichtbaren Bereich aufweist und eines der am besten untersuchten Materialien in gedruckten OPDs ist [19]. Als Akzeptormaterialien wurden PhenylC61-butyric acid methyl ester (PC₆₀BM) und IDTBR verwendet. Beide Materialien gehören zu der Klasse der kleinen Moleküle und sind daher gut für Druckverfahren geeignet. IDTBR erweitert darüber hinaus das Absorptionsspektrum in den Nahinfrarotbereich [9, 113].

3.5. Beschichtungsmethoden

Zur Herstellung homogener funktionaler Schichten für organische Bauteile existieren verschiedene Beschichtungsmethoden. In Abbildung 3.4 sind die in dieser Dissertation verwendeten Beschichtungsmethoden skizziert. Im Folgenden wird näher auf sie eingegangen. Für schnelle Laborversuche kann darüber hinaus Tinte auch manuell mit einer Pipette auf ein Substrat aufgetropft werden. Hierdurch lassen sich erste Rückschlüsse auf die Benetzung und Filmbildung ziehen.

3.5.1. Rotationsbeschichtung

Die Rotationsbeschichtung ist eine einfache Beschichtungsmethode, um Schichten im Labormaßstab herzustellen. Sie ist in der Erforschung organischer Elektronik weit verbreitet. Ein Substrat wird in eine Substrathalterung gelegt und vollständig mit Tinte benetzt. Dies geschieht entweder vor dem Start der Drehbewegung oder parallel. Durch die Drehbewegung und die hierdurch auftretende Luftströmungen entstehen je nach Parametern homogene Schichten. Die Schichtdicke hängt von der Rotationsgeschwindigkeit ω mit $h \propto \omega^{-b}$ ab [114–116]. Hierbei ist $b \approx 1/2$ und durch geeignete Versuchsreihen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten lassen sich reproduzierbare Aussagen über erwartbare Schichtdicken treffen. Als weitere Parameter spielen die Rotationsbeschleunigung, die Rotationszeit sowie die rheologischen Eigenschaften der Tinte eine Rolle.

3.5.2. Thermisches Bedampfen

In dieser Dissertation wurde thermisches Bedampfen für die Herstellung von Elektroden und MoO_x Zwischenschichten verwendet. Das zu bedampfende Substrat wird hierfür kopfüber auf die Schattenmaske gelegt, und in eine Halterung mit Abstand über der Bedampfungsquelle in Rotation versetzt. Hierdurch wird eine

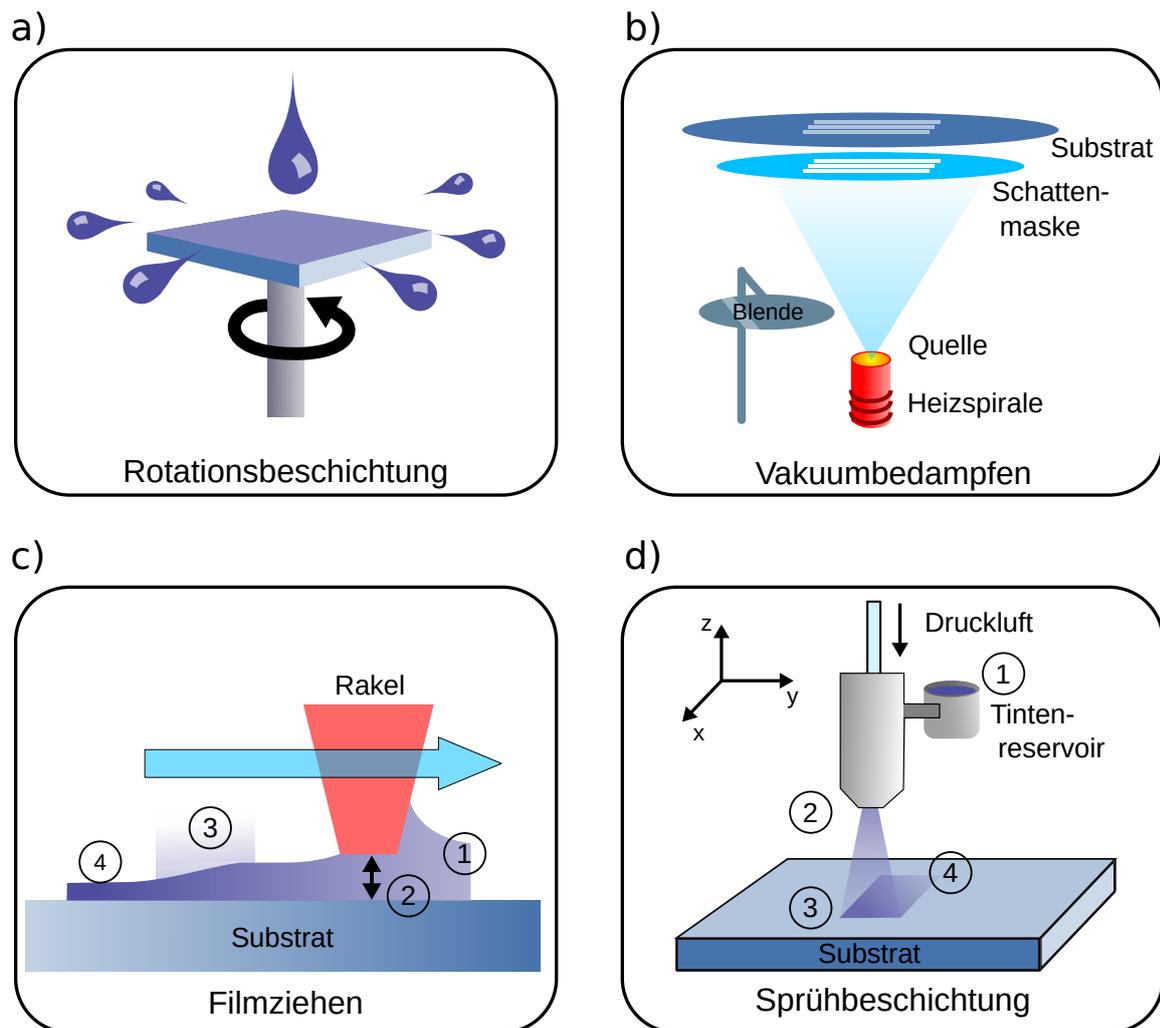


Abbildung 3.4.: Übersichtsskizze der in dieser Dissertation verwendeten Beschichtungsmethoden. a) Rotationsbeschichtung, b) Vakuumbedampfen, c) Filmziehen und d) Sprühbeschichtung.

gleichmäßige Beschichtung sichergestellt. Um kontrolliert bedampfen zu können, misst ein Quarzkristall mit Auflösung im Ångströmbereich die Schichtdicke. Eine Blende kann den Materialfluss unterbrechen, sodass Beschichtungen sehr genau durchgeführt werden können. Durch das benötigte Hochvakuum ist das Herstellungsverfahren relativ aufwendig und energieintensiv. Des Weiteren wird ein Großteil des Materials abseits des Substrats abgeschieden. Die Formfreiheit ist eingeschränkt, da Schattenmasken durchgängige Verbindungen benötigen. Strukturen wie Ringe sind daher nicht möglich.

3.5.3. Filmziehen

Eine tintenbasierte Herstellungsmethode, die deutlich mehr Parameter als die Rotationsbeschichtung bereitstellt, ist das Filmziehen (engl. *blade coating*).

Zusätzlich zu den rheologischen Eigenschaften der Tinte können verschiedene Filmzieher verwendet (Rakel, Balken oder Spiralbalken) und Parameter wie Beschichtungsgeschwindigkeit, Abstand zum Substrat oder Substrattemperatur variiert werden. Filmziehen ist für große Substrate geeignet und kompatibel zu industrieller Herstellung mittels Rolle-zu-Rolle sowie im Blatt-zu-Blatt Verfahren. Es bildet sich zuerst ein Nassfilm, der dann durch Verdunstung des Lösungsmittels trocknet. Daher sind die Trocknungsvorgänge im Gegensatz zur Rotationsbeschichtung ähnlicher zu anderen Druckverfahren und eine Übertragung von experimentell gewonnenen Erkenntnissen ist einfacher.

Die Beschreibung der Technik kann in vier Teilschritte unterteilt werden.

1. Tinteneinfärbung des Rakelspalts: In einem ersten Schritt wird die Tinte mit einer Pipette oder Tintenzuführung vor den Filmzieher aufgebracht. Für eine gute Reproduzierbarkeit sollte möglichst immer die gleiche Tintenmenge verwendet werden, da diese teilweise Einfluss auf die Schichtdicke hat.
2. Im nächsten Schritt wird der Filmzieher mit einer konstanten Geschwindigkeit über das Substrat bewegt. Hierbei kommt es zu dynamischen Strömungen im Rakelspalt und die Rheologie der Tinte nimmt entscheidenden Einfluss auf die Qualität der Schicht [117, 118]. Entgegen der Intuition hängt die Schichtdicke invers von der Beschichtungsgeschwindigkeit ab.
3. Im dritten Schritt verdunstet das Lösungsmittel des Nassfilms und es kann zu Trocknungsdynamiken kommen. In diesem Schritt können ungünstige Strömungen aus dem vorherigen Schritt wieder ausgeglichen werden. Bei ungünstigen Oberflächenenergien kann der Film hier allerdings auch wieder entzeten. Mit Hilfe von laminaren Strömungen kann hier die Beschichtung signifikant beeinflusst werden und eine Trocknung ähnlich zum Rotationsbeschichten eingeführt werden [119–121]. Durch 3D-gedruckte Düsen können sogar zweidimensionale Strukturen hergestellt werden [3].
4. Nachdem der Großteil des Lösungsmittels verdunstet ist, können noch verschiedene Prozesse die Morphologie des Dünnsfilms beeinflussen. So kann es beispielsweise noch zur Kristallisation von kleinen Molekülen oder Polymeren kommen.

Es können Beschichtungsgeschwindigkeiten von $> 10 \text{ ms}^{-1}$ erreicht werden [122]. In dieser Dissertation wurde das Filmziehgerät ZUA 2000.200 von *Zehntner* verwendet.

3.5.4. Sprühbeschichtung

Die Sprühbeschichtung ist aus vielen Anwendungen bekannt, wie beispielsweise dem Lackieren von Kraftfahrzeugen oder aus der Malerei (Airbrush). In der organischen Elektronik wird sie zumeist zur Herstellung dicker Filme verwendet, wie sie beispielsweise für die absorbierende Schicht von OPDs vorteilhaft sein kann [19]. Bei der Technik wird die Tinte mit Hilfe von Druckluft und einer Düse zu einem Aerosol gewandelt und auf das Substrat gesprüht. Es gibt eine Vielzahl an unterschiedlichen

Sprühtechniken, die sich durch ihre Düsen und technischen Aufbauten unterscheiden [123]. Im Gegensatz zum Filmziehen ist es eine kontaktlose Beschichtungstechnik, sodass beispielsweise auch unebene Oberflächen beschichtet werden können. Als Parameter können neben den rheologischen Eigenschaften die Qualität des Aerosols (Düse und Luftdruck), der Abstand zum Substrat, die Druckgeschwindigkeit sowie die Substrattemperatur optimiert werden. Die Sprühbeschichtung lässt sich ebenfalls in vier Teilschritte aufteilen:

1. Im ersten Schritt wird die Tinte für den Sprühvorgang bereitgestellt (beispielsweise in einem Tintenreservoir) und in der Düse zerstäubt. Hierbei beeinflusst Viskosität die Qualität des Aerosols und die Wahrscheinlichkeit der Verstopfung der Sprühdüse.
2. Im zweiten Schritt befindet sich das Aerosol in der Luft. Hierbei entscheidet der Dampfdruck des verwendeten Lösungsmittels, wie nass oder trocken das Aerosol auf das Substrat trifft.
3. Im dritten Schritt besteht, wie beim Filmziehen, ein Nassfilm und es kommt zu ähnlichen Trocknungsdynamiken.
4. Ebenfalls ähnlich zum Filmziehen kann der getrocknete Film sich weiter morphologisch ändern.

In dieser Dissertation wurde eigens ein Sprühbeschichter auf Basis einer kommerziell erhältlichen Sprühpistole und eines 3D-Druckers entwickelt (siehe Kapitel 4.4).

3.6. Drucktechnologien

Für den Druck organischer Fotodioden wurden in dieser Dissertation die digitalen Drucktechnologien Aersoljet und Inkjet verwendet. Darüber hinaus wurde für den Druck rigider Inselstrukturen auf dehnbaren Substraten eigens eine abgewandelte Form des Schablonendrucks entwickelt.

Inhalte dieses Abschnittes beruhen auf dem Übersichtsartikel *Organic photodiodes: printing, coating, benchmarks, and applications* von Strobel und Seiberlich et al. [19]. Dieser wurde vom Autor in geteilter Erstautorschchaft mit Noah Strobel unter der freien CC-BY Lizenz in der Fachzeitschrift *Flexible and Printed Electronics* veröffentlicht.

Ein großer Vorteil digitaler Drucktechnologien ist die durch sie mögliche Formfreiheit. Es können Formen frei durch computergestützte Zeichensoftware erstellt werden und direkt in den Druckprozess integriert werden. Daher entfällt bei ihnen die Notwendigkeit Druckformen wie Druckzylinder oder -netze herzustellen, wie dies für traditionelle Druckverfahren notwendig ist. Hierdurch ist die Komplexität der Prozesskette erheblich reduziert und es entsteht ein großes Potenzial für schnelle Prototypenentwicklung oder personalisierter Anwendungen. In Abbildung 3.5 ist das Funktionsprinzip der beiden genannten innovativen Drucktechnologien dargestellt.

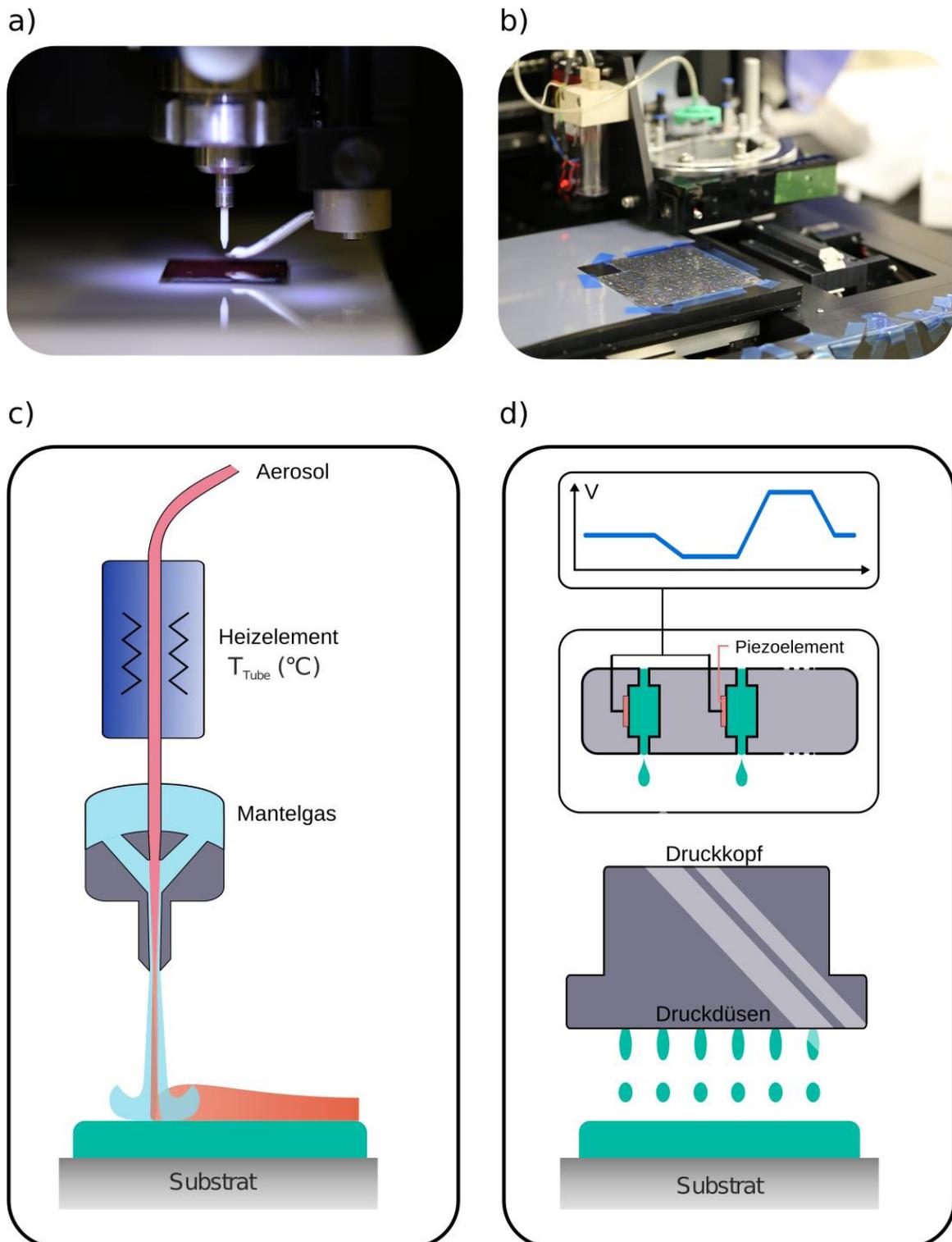


Abbildung 3.5.: Darstellung verwendeter digitaler Druckverfahren: a) Foto der Druckdüse des Aerosoljet Druckers Optomec AJ300. b) Foto der Druckplattform des Inkjetdruckers Pixdro. c) Skizze der Funktionsweise des Aerosoljetdrucks unter Berücksichtigung des Heizelements am Aerosol zuführenden Schlauch. d) Skizze der Funktionsweise des Inkjetdrucks (Abgeändert von Strobel und Seiberlich et al. [19]).

3.6.1. Aerosoljet

Aerosoljet ist eine dem Sprühbeschichten ähnliche Drucktechnologie, die erhebliche Aufmerksamkeit in der gedruckten Elektronik gefunden hat [124–127]. Mittels eines pneumatischen oder durch ultraschallbasierten Zerstäubers wird ein Aerosol erzeugt und in einem Trägergas (typischerweise Stickstoff) zur Druckdüse transportiert. In der Druckdüse (engl. *nozzel*) wird der Sprühstrahl mit Hilfe eines zusätzlichen koaxialen Mantelgases umhüllt. Hierdurch wird eine präzise Kontrolle des Durchmessers des Sprühstrahls möglich. Die kritischen Prozessparameter sind die Zerstäuberleistung, die Gasflussraten und der Druckdüsendurchmesser. Zusätzlich wurde in dieser Dissertation die Temperatur des Aerosols durch ein Heizelement um den zuführenden Schlauch herum beeinflusst (siehe T_{Tube} in Abbildung 3.5 c). Hierdurch gelang die Entwicklung eines neuartigen Druckprozesses, der den Druck von Mehrschichtsystemen unter Verwendung des gleichen Lösemittels erlaubt (siehe Kapitel 5). Weiterhin ist die Druckgeschwindigkeit für die Qualität, Schichtdicke und Linienweite gedruckter Strukturen ausschlaggebend.

Da mit der Technik vergleichbar mit einem Stift auf Papier primär nur Linien gedruckt werden können, muss, um Flächen herstellen zu können, ein Serpentinmuster verwendet werden. Hierbei muss der Linienabstand und die Linienbreite dahingehend angepasst werden, dass sich die Serpentin erfolgreich zu einer Fläche vereinen. Die deutlichen Stärken des Aerosoljet-Druckverfahrens liegen

- in den hohen erreichbaren Auflösungen von bis zu $10\ \mu m$ Strukturgrößen,
- dem großen Prozessfenster möglicher Tintenviskositäten ($1 - 1000\ cP$),
- der großen Bandbreite druckbarer Materialien (z.B. Polymere, Nanopartikel, -drähte und -röhren) und
- der vereinfachten Herstellung auf 3D Oberflächen im Millimeterbereich.

Letzteres wird durch den großen Abstand der Druckdüse zum Substrat von $5\ mm$ ermöglicht. Ein Nachteil der Drucktechnik sind zeitliche Variationen in der Materialflussdichte, die durch instabile Aerosolbildung und Zuführung zur Druckdüse verursacht werden. Neuere Modelle sind hierfür weniger anfällig, jedoch wurde in dieser Dissertation der Aerosoljetdrucker Optomec AJ300 verwendet, bei dem eine ständige Überprüfung des Flusses unabdingbar ist.

3.6.2. Inkjet

Die am meisten verwendete digitale Drucktechnologie für gedruckte organische Elektronik ist der Inkjet-Druck. Die digital entworfene Struktur wird beim Inkjet-Druck durch eine 2D-Form von Tintentröpfchen geformt. Diese werden aus den Druckdüsen (engl. *nozzels*) des Druckkopfs geschossen (siehe Abbildung 3.5 d). Das Druckmuster und die benötigten Maschinenbefehle werden hierbei typischerweise durch die Drucksoftware des Druckers berechnet. Die Erzeugung von Tröpfchen geschieht durch permanentes Füllen und Komprimieren des Tintenreservoirs der Druckdüsen. Typischerweise geschieht dies durch ein

Piezoelement, das durch ein Spannungssignal (engl. *Waveform*) angeregt wird. Neben den viskoelastischen Eigenschaften der Tinte (von z.B. einer Viskosität von 10 cP) und Oberflächenenergie (von z.B. $30 - 40 \text{ dynes cm}^{-1}$) sind dieses Spannungssignal und die Druckkopftemperatur die entscheidenden Parameter. Durch ihre Anpassung kann die Tröpfchenform, -größe und -geschwindigkeit sowie die Tropffrequenz optimiert werden. Sind die Tröpfchen erfolgreich geformt, müssen zusätzliche Maßnahmen für eine erfolgreiche Schichtbildung getroffen werden. Abhängig von der Benetzung der Tinte im Zusammenspiel mit dem Substrat und dem Tröpfchendurchmesser, variiert die Größe der auf dem Substrat auftreffenden Tropfen. Ähnlich zum Linienabstand beim Aerosol-jet muss der Tropfenabstand optimiert werden, um eine erfolgreiche Schichtenbildung zu garantieren. Sind die Tropfenabstände zu klein gewählt, kann es zu Übernetzung kommen, sodass die Druckauflösung von Strukturen sinkt. Dies ist besonders dann kritisch, wenn hochauflösende dünne Linien gedruckt werden sollen. Die Druckauflösungen des Inkjet-Drucks ist durch die Tropfengröße auf dem Substrat limitiert und ist daher stark vom Druckdüsendurchmesser und der Substratoberflächenenergie abhängig. Nach dem heutigen Stand der Technik können Auflösungen von $20 - 30 \mu\text{m}$ erreicht werden. Industrielle Drucker erreichen mit optimierten Tinten Druckgeschwindigkeiten von 3 ms^{-1} .

In dieser Dissertation wurde der Labordrucker PixDro LP50 verwendet und je nach Anwendungsfall mit den Druckköpfen Dimatix DMC 11610 (10 PL), Spectra QS-256/10 (10 PL) oder Spectra SM-128-AA von Fujifilm bestückt.²

3.6.3. Plasmaunterstützter Schablonendruck

In der vorliegenden Dissertation wurde eine abgewandelte Form des Schablonendrucks entwickelt. Schablonendruck ist aus der Fertigung von klassischen elektronischen Schaltungen bekannt, wo es zum Aufbringen von Lötpaste auf die Kontaktflächen oberflächenmontierbarer Bauelemente (SMD) verwendet wird [128]. Hierbei werden typischerweise Metallschablonen eingesetzt, deren Schablonendicke (bspw. $150 \mu\text{m}$) die Menge an gedruckter Lötpaste bestimmt. Die Lötpaste selbst besitzt bei Raumtemperatur üblicherweise hohe Viskosität und verflüssigt sich erst beim Lötvorgang im Ofen.

In der gedruckten Elektronik gibt es Beispiele der Anwendung des Schablonendrucks, allerdings werden hier ebenfalls Pasten verarbeitet (mit Viskositäten von beispielsweise $14,5 \text{ Pa s}$) [129–132].

Da die in dieser Dissertation untersuchten Materialien überwiegend als Tinten mit niedriger Viskosität vorlagen, wurde folglich eine Plasmabehandlung des Substrats mit Schablone eingeführt. Bei geeigneten Substraten entsteht hierdurch ein Kontrast

² Inhalte dieses Abschnittes beruhen auf dem Übersichtsartikel *Organic photodiodes: printing, coating, benchmarks, and applications* von Strobel und Seiberlich et al. [19]. Dieser wurde vom Autor in geteilter Erstautorschchaft mit Noah Strobel unter der freien CC-BY Lizenz in der Fachzeitschrift *Flexible and Printed Electronics* veröffentlicht.

der Oberflächenenergie mit der Folge, dass die Tinte bevorzugt auf den behandelten Freistellen benetzt. Aufgrund dieses zusätzlichen Plasmaschritts wird die hier beschriebene abgewandelte Form des Schablonendrucks in dieser Dissertation als *plasmaerweiterter Schablonendruck* bezeichnet. Hierdurch können Tinten niedriger Viskositäten (bspw. LUX 484 mit 20 – 200 *mPas* oder Su8 mit ca. 70 *mPas*) mittels Sprühbeschichtung oder Filmziehen aufgebracht, und dennoch ein formtreues Druckbild erreicht werden. Dabei ist entscheidend, dass beim Beschichtungsschritt die Schablone auf dem Substrat verbleibt, sodass überschüssige Tinte beim Ablösen mit entfernt wird. Darüber hinaus hat sich herausgestellt, dass eine zusätzliche Wartezeit vor dem Ablösen der Schablone das Druckbild wesentlich verbessert, da hier ein Teil des Lösungsmittels bereits verdampfen kann.

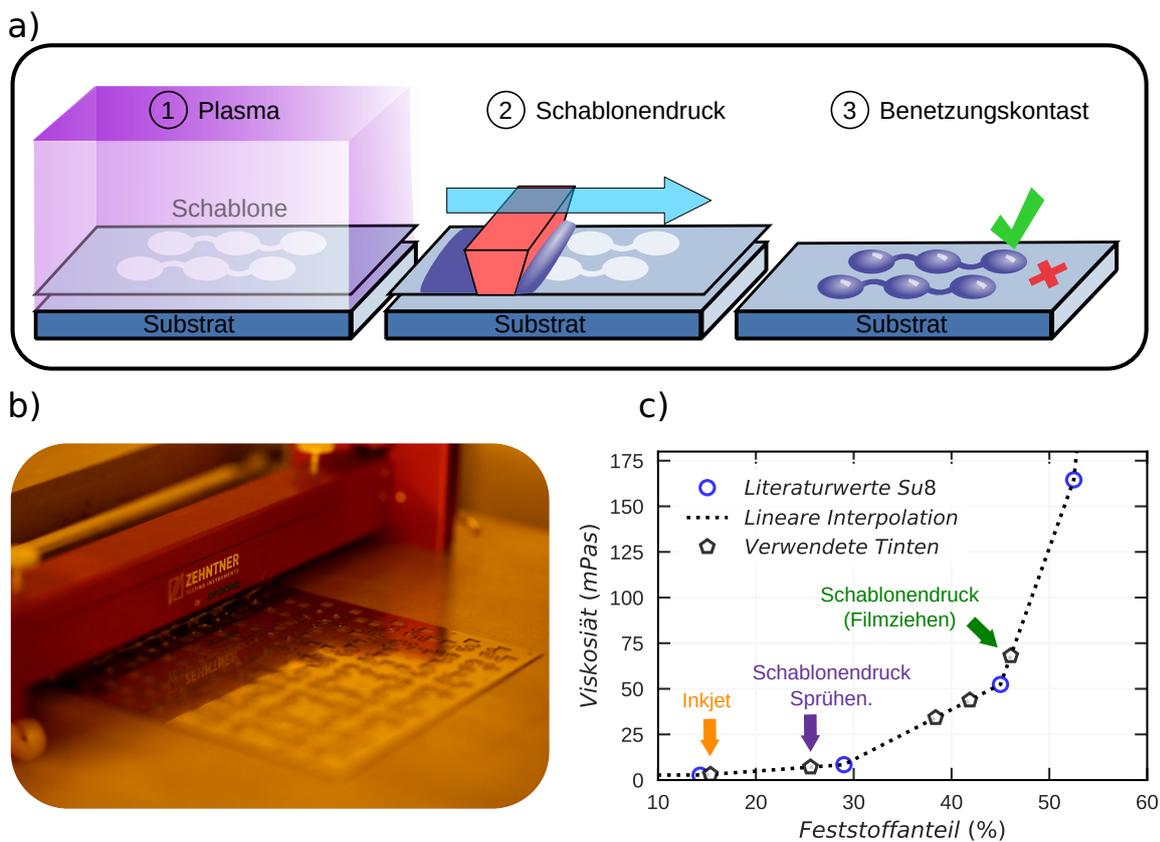


Abbildung 3.6.: Darstellung des plasmaerweiterten Schablonendrucks. a) Druckverfahren in drei Teilschritten. b) Foto des Schablonendrucks von Su8 mittels Filmziehens und einer Metallschattenmaske. c) Viskosität von Su8-Tinten mit verschiedenen Feststoffanteilen in Cyclopentanon. Die blauen Werte sind aus der Literatur entnommen ([133] Tabelle 8.2) und für die verwendeten Feststoffanteile interpoliert worden (schwarze Fünfecke). Die Pfeile markieren die verwendeten Tinten für die finale Herstellung der Inselstrukturen durch unterschiedliche Druckverfahren (siehe Kapitel 7).

Die Schablonen wurden mittels der parametrischen rechnergestützten Konstruktionssoftware FreeCAD [134] entworfen und mittels Laserschneiden von PET-Folien, PMMA-Platten am Standort hergestellt, oder als Metallmaske mit 200 μm Schablonendicke bei *BECKTRONIC GmbH* bestellt. Für die Plasmabehandlung wurde die

Niederdruck Plasmaanlage der *Diener electronic GmbH + Co. KG* (Version C) verwendet.

3.7. Charakterisierung Fotodioden

Je nachdem, für welche Anwendung Fotodioden hergestellt werden, sind unterschiedliche Bauteileigenschaften relevant. Um einen Vergleich zwischen Fotodioden zu ermöglichen und deren Leistungsspektrum zu charakterisieren, werden daher üblicherweise eine Vielzahl an Kennzahlen vermessen.

Inhalte dieses Abschnittes beruhen auf dem Übersichtsartikel *Organic photodiodes: printing, coating, benchmarks, and applications* von Strobel und Seiberlich et al. [19]. Dieser wurde vom Autor in geteilter Erstautorschaft mit Noah Strobel unter der freien CC-BY Lizenz in der Fachzeitschrift *Flexible and Printed Electronics* veröffentlicht.

3.7.1. Strom-Spannungskennlinie

In Abbildung 3.7 a sind exemplarische Strom-Spannungskennlinien einer Fotodiode für verschiedenen Bestrahlungsstärken dargestellt. Während Kennzahlen von OPVs mit Spannungen in Vorwärtsrichtung gemessen werden, werden OPDs unter Rückwärtsspannung (Sperrrichtung, linke Seite in Abbildung 3.7 a) vermessen und eingesetzt. Der Grund für die Betreibung der OPDs unter Rückwärtsspannung ist der, dass hierdurch deren Kennzahlen effektiv verbessert werden können. Vorteilhaft ist hierbei aus technischer Sicht, dass eine Erhöhung der Rückwärtsspannung nur zu geringen Erhöhungen des injizierten Stroms führt. Eine Änderung des Stroms kann daher bei Fotodioden auf eine veränderte Bestrahlungsstärke zurückgeführt werden.

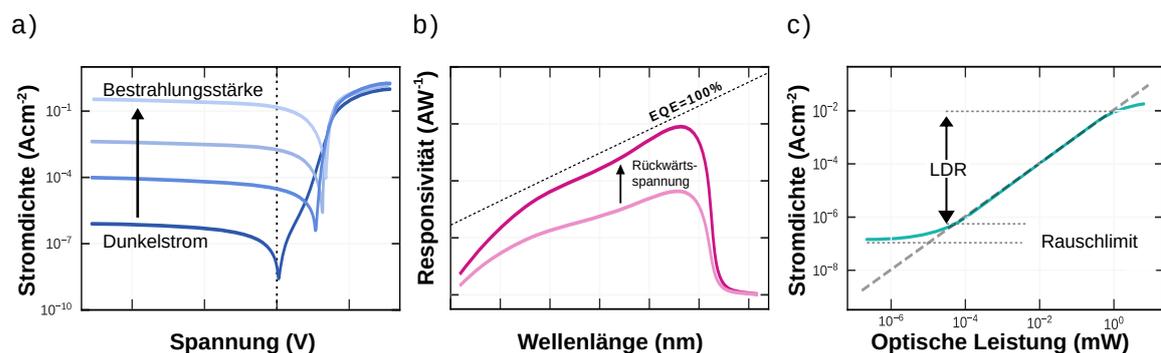


Abbildung 3.7.: a) Strom-Spannungskennlinie bei verschiedenen Bestrahlungsstärken in einfach-logarithmischer Darstellung. b) Responsivität einer exemplarischen Fotodiode für verschiedene Rückwärtsspannungen. Als Referenzwert ist eine konstante EQE von 100% eingezeichnet. c) Messung des linear dynamischen Bereichs (LDR) einer Fotodiode durch Erfassung der Stromdichte für verschiedene optische Leistungen. (Angepasst nach Strobel und Seiberlich et al. CC BY-SA [8])

Strom-Spannungskennlinien wurden in dieser Dissertation mit dem elektronischen Multifunktionsgerät (SMU) *KE2636A* von *Keithley* sowie dem *Agilent 4155C Semiconductor Parameter Analyzer* gemessen.

3.7.2. Spektrale Responsivität

Je nach verwendeten absorbierenden Materialien, wird Licht wellenlängenabhängig in Strom umgewandelt. So können OPDs mit einer möglichst breitbandigen Absorption [9, 113] oder wellenlängenspezifisch [7, 49, 135–137] hergestellt werden. Die Kennzahl zur Charakterisierung des wellenlängenabhängigen Fotostroms ist die Spektrale Responsivität $SR(\lambda)$. Sie ist durch den umgewandelten Fotostrom I_0 definiert, bei Bestrahlung mit einer optischen Leistung P_0 . Ihre Einheit ist AW^{-1} und der Zusammenhang mit der externen Quanteneffizienz (EQE) ergibt sich durch

$$SR(\lambda) = \frac{I_0}{P_0} = EQE \frac{e\lambda}{hc}, \quad (3.7)$$

wobei λ die Wellenlänge und c die Geschwindigkeit des Lichts ist, sowie e die Elementarladung und h die Planck-Konstante. Die SR wird durch die Molekularstruktur der verwendeten Halbleiter, der Schichtmorphologie und -dicke der aktiven Schicht, der verwendeten Zwischenschichten, Absorptions- und Rekombinationsverlusten sowie durch die Einkupplung von Licht in die OPD beeinflusst. Um die SR zu messen, wurde eine ein Lock-in-Verstärkers mit einer modulierten breitbandigen 450 W *Osram XBO* Xenon-Entladungslampe, die mittels eines ein *Acton SP2150i* Monochromators auf die entsprechenden Wellenlängen gefiltert wurde, kombiniert. Eine ausführliche Beschreibung des Messaufbaus kann in der Dissertation von Noah Strobel gefunden werden [8]. Wie in Abbildung 3.7 b) skizziert, wird die SR normalerweise durch Anlegung einer Rückwärtsspannung vergrößert. Das erhöhte elektrische Feld erlaubt eine effizientere Ladungsträgerextraktion.

3.7.3. Linearer dynamischer Bereich

Typischerweise steigt die Stromantwort einer OPD mit höherer Bestrahlungsstärke, wie in Abbildung 3.7 c) skizziert. Der lineare dynamische Bereich (engl. *linear dynamic range*, LDR) kennzeichnet den Bereich, in dem der generierte Fotostrom linear mit der optischen Leistung bzw. Bestrahlungsstärke ansteigt. Die LDR kann aus der doppellogarithmischen Darstellung des Fotostroms (nach Abzug des Dunkelstroms) in Abhängigkeit der optischen Leistung extrahiert werden, indem eine lineare Funktion an die Daten angepasst wird. Durch Einbeziehen der Messpunkte, die dem linearen Verlauf folgen, kann die LDR wie folgt berechnet werden:

$$LDR = 20 \cdot \log\left(\frac{i_{lin, max}}{i_{lin, min}}\right) \quad (3.8)$$

Hierbei sind $i_{lin, max}$ und $i_{lin, min}$ der höchste und niedrigste Fotostrom, die innerhalb einer definierten Abweichung (bspw. 5 %) noch als zum linearem Bereich zugehörig gesehen werden können. Der Faktor 20 ist auf den Zusammenhang der Leistung mit dem Strom von ($i \propto P^2$) zurückzuführen.

Bei hohen Bestrahlungsstärken wird der dynamische Bereich nichtlinear. Eine Erklärung hierfür können Rekombinationsverluste in der BHJ sein, welche bei erhöhten Dichten fotogenerierter Ladungsträger aufgrund von bimolekularer Rekombination auftreten [138–141]. Im Gegensatz hierzu ist das theoretische Limit des unteren Endes durch Rauschen limitiert. In dieser Dissertation wurde die LDR mit Hilfe eines 500 mW Lasers (*PGL FS-VH*) und der Änderung der Intensität mittels Neutraldichtefiltern (*Thorlabs NDUVxxA*) durchgeführt. Die Kalibrierung der Messung wurde mit der Fotodiode *818-UV* von *Newport* durchgeführt. Das Strahlenprofil des Lasers wurde durch Intensitätsmessungen durchgeführt, bei der eine Rasierklinge stückweise in den Strahl geschoben wurde (siehe Abbildung A.1).

3.7.4. Elektrische Bandbreite (3dB Grenzfrequenz)

Die Detektionsgeschwindigkeit ist der entscheidende Parameter für OPD-Anwendungen, die eine hohe dynamische Stromantwort erfordern. Die Kennzahl, die die Detektionsgeschwindigkeit quantifiziert, ist die elektrische Bandbreite oder 3dB Grenzfrequenz. Sie ist durch eine Verminderung des Fotostroms von 70% (oder 50% der Leistung) im Vergleich zu einer Messung i_0 in Ruhe definiert, wenn der Detektor mit einem modulierten Signal steigender Frequenz f bestrahlt wird:

$$-3dB = 20 \cdot \log\left(\frac{i(f_{3dB})}{i_0}\right) \quad (3.9)$$

In Abbildung 3.8 ist exemplarisch die Bestimmung der elektrischen Bandbreite unter verschiedenen Rückwärtsspannungen dargestellt.

Es gibt zwei Hauptfaktoren, die die maximal erreichbare Detektionsgeschwindigkeit der zu messenden optischen Signale limitieren. Der Erste ist die RC-limitierte Zeitkonstante τ_{RC} , die durch

$$\tau_{RC} = R_S C = R \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}, \quad (3.10)$$

definiert ist. Sie wird durch den totalen Serienwiderstand R_S des Bauteils und der Ausleseelektronik sowie durch die Kapazität C der OPD bestimmt. Die Kapazität der OPD berechnet sich aus der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 , der relativen

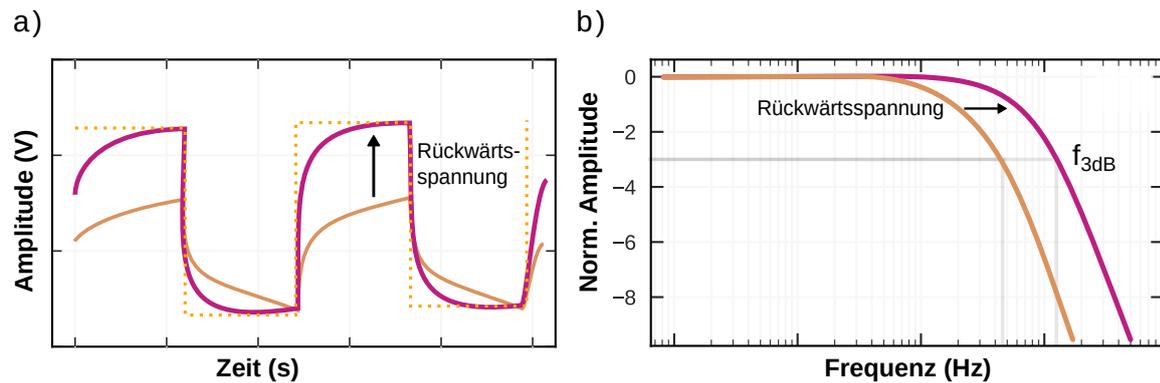


Abbildung 3.8.: Messung der 3dB Grenzfrequenz. a) Moduliertes Signal für verschiedene Rückwärtsspannungen (gestrichelte Linie entspricht einem optischen Rechtecksignal) und b) Bestimmung der 3dB Grenzfrequenz anhand Gleichung 3.9.

Permittivität ϵ_r , Schichtdicke d der aktiven Schichten und der Pixelfläche A , die durch die Überlappung der Elektroden bestimmt ist.

Der zweite Hauptfaktor, der die Detektionsgeschwindigkeit limitiert, ist die Laufzeit der Ladungsträger durch das Bauteil. Er wird durch die Mobilität der Ladungsträger und die Schichtdicke des Bauteils limitiert, allerdings kann ihm durch Anlegen einer Rückwärtsspannung entgegengewirkt werden. Die totale Grenzfrequenz f_{3dB} ergibt sich aus der RC-Limitierung f_{RC} und der Transit-Limitierung f_{tr} mit

$$\frac{1}{f_{3dB}^2} = \frac{1}{f_{RC}^2} + \frac{1}{f_{tr}^2}. \quad (3.11)$$

Zur Messung der 3dB Grenzfrequenz wurde in dieser Dissertation ein Diodenlaser *LBX520* von *Oxxius* verwendet, der durch den Wellenfunktionsgenerator *33522A* von *Agilent* moduliert wurde.

3.7.5. Rauschquantifizierung in OPDs

Da die Quantifizierung von Rauschen ein relativ komplexes Thema ist, haben sich in den letzten Jahren mehrere Methoden zur Quantifizierung von Rauschen in OPDs etabliert [32, 140, 142]. Aus Übersichtsgründen soll auf einige im Folgenden eingegangen werden. Tabelle 3.1 fasst drei Methoden zusammen:

Tabelle 3.1.: Übersicht verschiedener Methoden zur Quantifizierung von Rauschen in OPDs.

Methoden und Formeln	Vorteile	Nachteile
Näherungsmethode $S_{n,approx} = \sqrt{4k_B T R^{-1} + 2e \langle i_{dark} \rangle}$	+ Theoretischer Ansatz + Kein Beitrag des Messsystems	- Eventuell Unterschätzung des Rauschens
$S_{n,Var} = \sigma / \sqrt{\Delta f}$	+ Einfache Berechnung (std) + Messung von Bauteil & Messsystem	- Störquellen tragen mit zu σ bei
DFT / NUDFT $S_{n,DFT} = \sqrt{y_k^2 / (g_2 f_S)}$	+ Messung von Bauteil & Messsystem + Frequenzabhängiges Rauschen	+ Störquellen können identifiziert werden

Näherungsmethode: Für Bandbreiten Δf , in denen $S_{1/f}$ vernachlässigbar ist, dominieren die weißen Rauschbeiträge. Diese Annahme gilt für sehr große Bandbreiten sowie im Falle, wenn Hochpassfilter verwendet werden. Ist dies gegeben, kann der Rauschstrom durch

$$\begin{aligned} S_{n,approx} = i_{noise} &\approx \sqrt{S_{therm}^2 + S_{shot}^2} \sqrt{\Delta f} \\ &= \sqrt{4k_B T R^{-1} + 2e \langle i_{dark} \rangle} \sqrt{\Delta f} \end{aligned} \quad (3.12)$$

in A/\sqrt{Hz} abgeschätzt werden. Dominieren die Beiträge des Schrotrauschens über das thermische Rauschen, kann Gleichung 3.12 weiter vereinfacht werden. Hierbei sei betont, dass diese Abschätzung auf Basis der theoretischen physikalischen Modelle keine Rauschbeiträge eines Sensorsystems bzw. Rauschbeiträge von Messinstrumenten berücksichtigt, da in die Berechnung nur der Mittelwert $\langle i_{dark} \rangle$ einfließt, nicht aber dessen Streuung. Auch Störquellen können durch die Näherung nicht quantifiziert werden. OPDs weisen bei niederen Frequenzen oft frequenzabhängiges Rauschen auf, sodass dieser Ansatz das Rauschen für reale Systeme sehr wahrscheinlich unterschätzt. Daher sollte dieser Ansatz, wenn möglich, vermieden werden.

Varianz: Da die Stromrauschdichte dem Effektivwert des gemessenen Stromes $i(t)$ entspricht, kann als weitere Methode das Rauschen anhand der statistischen Fluktuation des Dunkelstroms (Varianz) bestimmt werden:

$$S_{n,\sigma} = \frac{\text{Var}(i_{\text{dark}})}{\sqrt{\Delta f}} = \frac{\sigma}{\sqrt{\Delta f}}. \quad (3.13)$$

Um auch hier die eine Stromrauschdichte zu berechnen, welche das Rauschen über einen endlichen Zeitabschnitt in den Einheiten A/\sqrt{Hz} angibt, wird die Varianz σ durch die elektrische Bandbreite normiert. Ein Vorteil dieser Methode ist sicherlich die einfache Berechnung und dass die Kombination aus Bauteil und Messsystem vermessen wird. Allerdings tragen auch mögliche Störquellen durch die Rechnung zu der bestimmten Stromrauschdichte bei, sodass hier das Rauschen eventuell überschätzt wird.

DFT / NUFT: Als dritte Methode kann der Dunkelstrom als zeitabhängiges Signal, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, mittels DFT und unter Berücksichtigung entsprechender Normierung in den Frequenzraum transformiert werden:

$$S_{n,DFT}(f) = \sqrt{\frac{d\langle i^2 \rangle}{df}} = \sqrt{\frac{|y_k|^2}{g_2 f_S}} \quad (3.14)$$

An die so gemessene spektrale Rauschstromdichte kann das Modell

$$S_{n,fit}(f) = af^{-\alpha} + b \quad (3.15)$$

mit der Frequenz f , und den Modellparametern a , α , b und unter Ausschluss von Bereichen mit Störfrequenzen (pick up) für weitere Berechnungen gefittet werden. Auch wenn diese Methode komplexer als die beiden zuvor erwähnten ist, stellt sie dennoch die genaueste Art dar, das Rauschen in OPDs zu quantifizieren. Es werden ebenfalls die Rauschanteile des Bauteils und Messsystems zusammen berechnet. Allerdings können nun durch die Berechnung der Frequenzanteile des Rauschens Aussagen zu 1/f-Rauschen getroffen, Störquellen identifiziert und aus der Rechnung ausgeschlossen werden (Fit an das Rauschplateau ohne Berücksichtigung von spitzen Amplituden).

Die sogenannte Eckfrequenz f_w , bei der das Rauschen in weißes Rauschen übergeht, wird in dieser Dissertation durch den Schnittpunkt des fit mit dem Wert $y = b + 0.05b$ bestimmt.

In der vorliegenden Dissertation wurde ein Aufbau zur Messung des frequenzabhängigen Rauschens entwickelt. Dieser ist in Kapitel 4.2 beschrieben.

3.7.6. NEP und Detektivität

Aus der Messung der SR alleine kann noch keine Aussage darüber getroffen werden, wie gut ein Fotodetektor Signale messen kann, da das Detektorrauschen mit berücksichtigt werden muss. Eine Kennzahl hierfür ist die Rauschäquivalente Leistung (engl. *noise-equivalent power*, NEP in $W Hz^{-1/2}$). Sie entspricht einer optischen Leistung mit einem Äquivalent eines Signal-zu-Rauschverhältnisses von eins unter Verwendung einer $1 Hz$ Messbandbreite. Sie kann direkt aus LDR Messungen bestimmt werden [140]. Allerdings kann so die $1/f$ -Frequenzabhängigkeit wie in Kapitel 3.7.5 beschrieben nicht ohne Weiteres berücksichtigt werden. Daher empfiehlt es sich, die NEP aus dem frequenzabhängigen Rauschen $S_n(f)$ mit

$$NEP = \frac{S_n(f)}{SR(\lambda)} \quad (3.16)$$

zu berechnen. Damit ein Vergleich von Fotodetektoren unterschiedlicher Größe möglich und eine Kennzahl definieren ist, die proportional zur Sensitivität ist, wird aus der NEP die spezifische Detektivität D^* in den Einheiten von $cm Hz^{1/2} W^{-1}$ wie folgt abgeleitet [19, 140, 142–144]:

$$D^* = \frac{\sqrt{A}}{NEP} = \frac{SR(\lambda)\sqrt{A}}{S_n(f)} \quad (3.17)$$

In Abbildung 3.9 ist ein frequenzabhängiges Rauschen sowie die aus ihr berechnete spezifische Detektivität D^* skizziert.

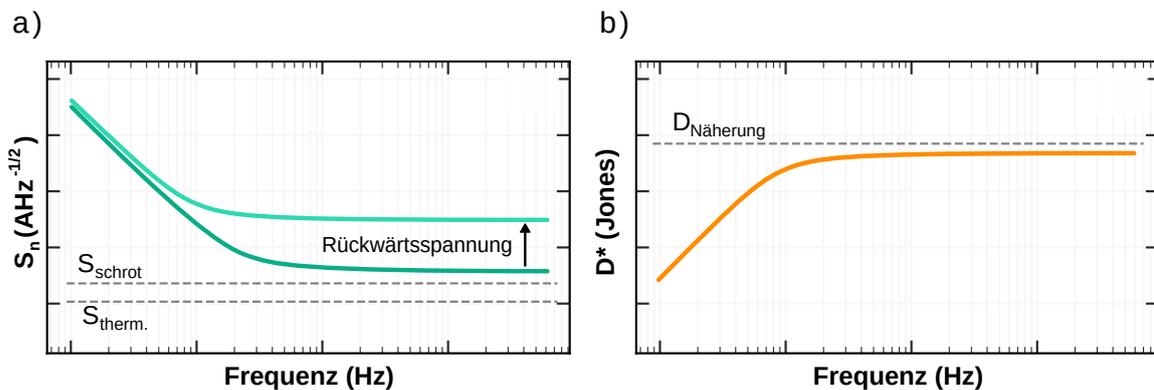


Abbildung 3.9.: a) Frequenzabhängiges Rauschen für verschiedene Rückwärtsspannungen sowie das thermische Rauschen und Schrotrauschen. b) Die aus dem Rauschen berechnete spezifische Detektivität D^* und Näherung durch Annahme eines weißen Rauschens.

Äquivalent zum Rauschen, kann wie in Gleichung 3.12 ein weißes Rauschen angenommen und als Basis zur Näherung der D^* verwendet werden. Wie in Kapitel 3.7.5 beschrieben, kann bei bestimmten Rahmenbedingungen hierdurch allerdings das Rauschen unterschätzt und folglich die Detektivität überschätzt werden.

3.8. Zugprüfung und Spannungsoptik

Zur Charakterisierung dehnbarer Substrate und dehnbarer Strukturen wurden in dieser Dissertation mechanische Dehnungstests (Zugprüfung) und spannungsoptische Messungen durchgeführt. Die Messprinzipien der genannten Messungen sind in Abbildung 3.10 dargestellt.

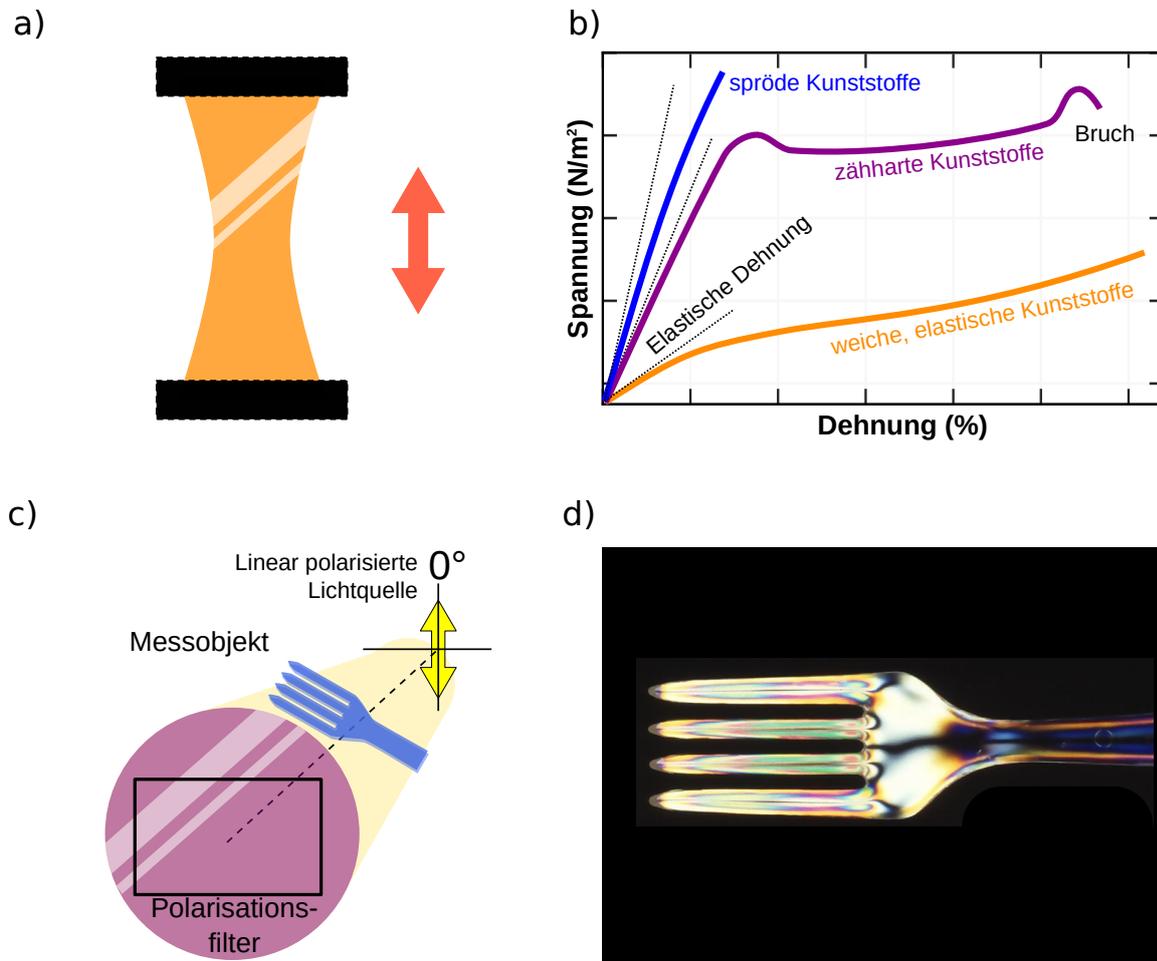


Abbildung 3.10.: Mechanische Charakterisierung dehnbarer Substrate: a) Skizze eines gedehnten Substrats in einer Messvorrichtung. b) Spannungs-Dehnungs-Diagramm für verschiedene Materialtypen frei nach [145, 146]. c) Skizze eines Messaufbaus zur Spannungsoptik. d) Gemessene Spannungsoptik einer Gabel aus bioabbaubarem Stärkepolyester (CC0 Wikipedia)

Die Zugprüfung misst die mechanische Spannung in Abhängigkeit der Dehnung des Substrats. Hierdurch kann die Zugfestigkeit, die Bruchdehnung sowie das Elastizitätsmodul von Materialien bestimmt werden. In Abbildung 3.10 b sind exemplarische Spannungs-Dehnungskurven verschieden weicher Materialien dargestellt. Für kleine Dehnungen zeigen die Materialien ideal elastisches Verhalten, das durch das Hooke'sche Gesetz als linearer Zusammenhang bekannt ist. Wird eine gewisse Zugspannung überschritten (Streckgrenze) brechen spröde Kunststoffe und bei zähnharten Materialien kommt es zu irreversiblen Verformungen. In dieser

Dissertation wurden Elastomere als Substrate verwendet, die der dritten Kurve zugeordnet werden können. Sie zeigen reversibles elastisches Verhalten bis zum Bruch. Die mechanische Spannung, bei der die Materialien brechen, wird als Zugfestigkeit bezeichnet. Für diese Dissertation wurden Dehnungstests mit dem Kraftmessgerät *FMT-310BU* der Firma von Alluris durchgeführt.

Eine Messung, die mechanische Zugprüfung mit optischer Messtechnik vereint, ist die Spannungsoptik [120, 147–149]. Das Messprinzip ist in Abbildung 3.10 c dargestellt. Unter Verwendung einer linear polarisierten Lichtquelle hinter einem transparenten Messobjekt und mit Hilfe eines Polarisationsfilters vor einer Kamera kann dessen Spannungsverteilung sichtbar gemacht werden. Elastomere sowie organische Materialien, die aus Polymerketten aufgebaut sind, besitzen eine Polarisation, die die Summe der Polarisation der molekularen Verbindungen ist. Durch mechanische Verformung ergeben sich je nach Spannung unterschiedlich polarisierte Bereiche, sodass dort wie in Abbildung 3.10 d unterschiedliche Farbeindrücke entstehen.

In dieser Dissertation wurde ein weißer LCD-Bildschirm als linear polarisierte Lichtquelle verwendet und die Spannungsoptik von mit Strukturen bedruckten Substraten bei Zugprüfung mit einer Kamera gefilmt. Die Kamera war hierbei mit einem Polarisationsfilter bestückt.

4. Forschungssoftware und -hardwareentwicklung

Durch die Digitalisierung gewinnt die Entwicklung von Forschungssoftware und -hardware stetig an Bedeutung. Begriffe wie *Open Science* und *Open Data* umschreiben Paradigmen, die frei verfügbares Wissen und den verbesserten Austausch unter Forschern und Forscherinnen möglich machen sollen [150]. Hierbei spielt eine Lizenzierung unter sogenannten freien Lizenzen eine entscheidende Rolle [151]. Vorteile sind der niederschwellige Austausch, die Weiterverwendung und -entwicklung. Daher wurden die in dieser Dissertation entworfenen Forschungssoftware und -hardwareentwicklungen unter einer freien Lizenz veröffentlicht.

4.1. Modul zur Metadaten gestützten Experimentauswertung

Im Zuge der vielseitigen Datenauswertung dieser Dissertation wurde ein auf der Programmiersprache Python basierende Modul zur Evaluation von Laborexperimenten entwickelt und unter der freien GPLv3 Lizenz vorveröffentlicht [10]. Die Software automatisiert mehrere Schritte der Experimentenauswertung unter Verwendung von Modulen zur Datenauswertung (NumPy [152], pandas [153, 154], Astropy [155], Matplotlib [156] SciPy [157] und PyNUFFT [158]).

Das Highlight ist ihre Fähigkeit, Metadaten von Experimenten als Basis für die Auswahl und Gruppierung von Daten, für Berechnungen sowie zur Erstellung von Graphen zu nutzen. Hierdurch können beispielsweise alle SR Messungen einer Messreihe auf eine Rückwärtsspannung von -2 V und experimentenspezifische Eigenschaften gefiltert werden. Dies wird insbesondere nützlich, sollen wie bei der Berechnung der spezifischen Detektivität (siehe Kapitel 3.7.6) Rauschdaten und gemessene SR einander zugeordnet werden. Sind genügend Messdaten vorhanden, können mit dem Modul darüber hinaus statistische Berechnungen durchgeführt und grafisch dargestellt werden.

4.2. Aufbau zur Rauschmessung

Zur Messung des frequenzabhängigen Rauschens (siehe Kapitel 2.3 und Kapitel 3.7.5) wurde im Rahmen dieser Dissertation ein Messaufbau entworfen. Dieser besteht, wie in Abbildung 4.1 zu sehen, aus einer rauscharmen Spannungsquelle (*SIM928*, *SRS*), einem isolierenden Gehäuse, einem Verstärker (*FEMTO DLPCA-200*) sowie einer angeschlossenen SMU (*KE2636A*) und Auslesesoftware des angeschlossenen Computers.

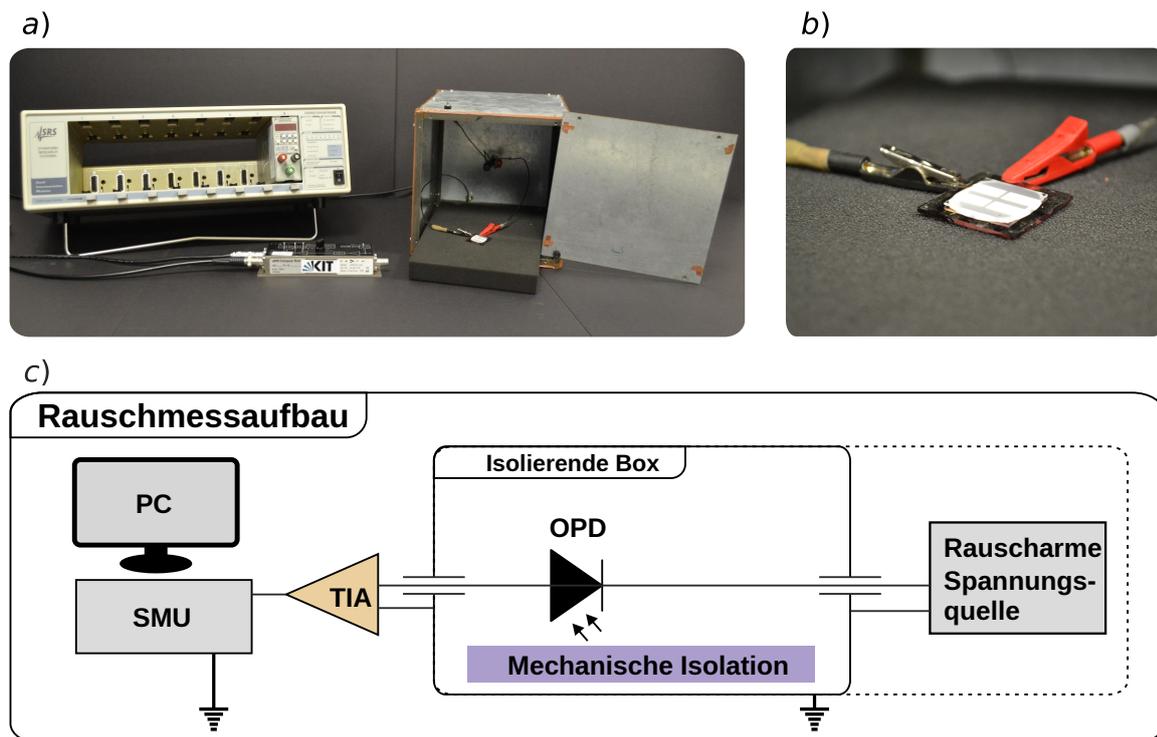


Abbildung 4.1.: Messaufbau zur Messung frequenzabhängigen Rauschens: a) Rauscharme Spannungsquelle (links), Transimpedanzverstärker (TIA, Mitte) und isolierende Box (rechts). b) Mit Krokodilklemmen kontaktierte OPD. c) Schaltbild des Messaufbaus.

Das Metallgehäuse (Box) wurde aus feuerverzinnem Stahlblech durch die Werkstatt des KITs hergestellt. Die Durchführung wurde mit BNC-Klemmen (Female to Female) realisiert. Um ein günstiges Verhältnis von Signal und Störgeräusch zu erzielen, wird der Verstärker unmittelbar an das isolierende Gehäuse angeschlossen. Hierdurch sind Störsignale im Verhältnis zum verstärkten Signal weniger signifikant. Die Ansteuerungssoftware wurde mit TSP® (Test Script Processing) von *Keithley* programmiert und die Messwerte werden aufgrund der Größe der Datenmenge aus dem Puffer der SMU direkt auf ein USB-Speichermedium übertragen.

Gemessen wird der Dunkelstrom einer OPD über einen spezifizierten Zeitraum. Anschließend wird das zeitabhängige Signal wie im Folgenden beschrieben durch die in Kapitel 4.1 beschriebene Software in ein Spektrum umgerechnet.

4.2.1. Spektrum eines zeitabhängigen Signals

4.2.1.1. DFT

Die Diskrete Fourier-Transformation (DFT) ist eine Transformation aus dem Bereich der Fourier-Analyse und transformiert N komplexe Nummern $\{\mathbf{x}_n\} := x_0, x_1, \dots, x_{N-1}$ in eine Sequenz aus $\{\mathbf{y}_k\} := y_0, y_1, \dots, y_{N-1}$ andere komplexen Nummern. Sie ist durch

$$y_k^{(i)} = \gamma_i y_k = \gamma_i \sum_{n=0}^{N-1} x_n \cdot e^{-\frac{i2\pi}{N} kn} \quad (4.1)$$

$$= \gamma_i \sum_{n=0}^{N-1} x_n \cdot \left[\cos\left(\frac{2\pi}{N} kn\right) - i \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{N} kn\right) \right] \quad (4.2)$$

definiert, wobei $k = 0, \dots, N - 1$ und γ_i ein Normalisierungsfaktor in Abhängigkeit von N ist.[77, 159–161] In der Literatur werden verschiedene Definitionen von γ_i angegeben:

$$y_k^{(1)} = \gamma_1 y_k = 1 \cdot y_k \quad (4.3)$$

$$y_k^{(2)} = \gamma_2 y_k = \frac{1}{\sqrt{N}} y_k \quad (4.4)$$

$$y_k^{(3)} = \gamma_3 y_k = \frac{1}{N} y_k \quad (4.5)$$

In Abbildung 4.2 ist exemplarisch die Transformation eines Signals dargestellt, das aus der Überlagerung zweier Sinussignale zusammengesetzt ist.

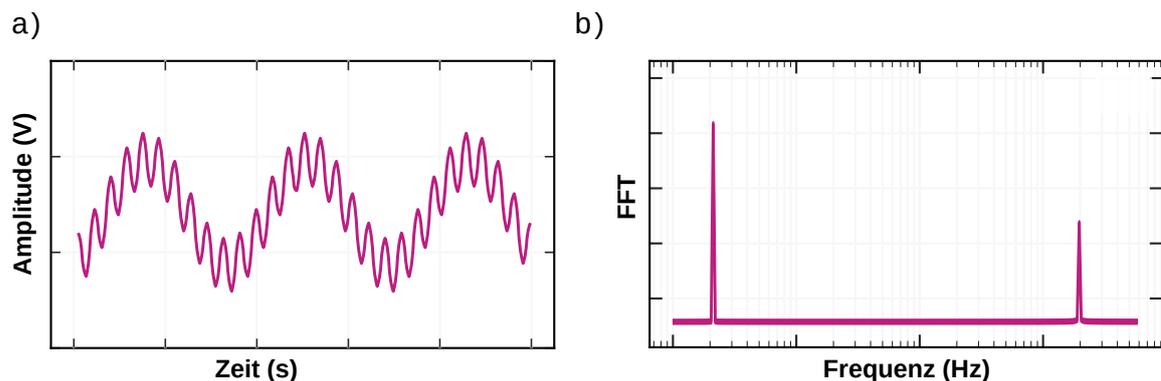


Abbildung 4.2.: Transformation eines zeitabhängigen Signals, das aus der Überlagerung zweier Sinussignale zusammengesetzt ist.

Gleichung 4.1 beschreibt die sogenannte Vorwärtstransformation, während die inverse DFT (iDFT), welche y_k wieder in x_k umwandelt, sich nur durch das Vorzeichen im

Exponenten sowie den Normierungsfaktor unterscheidet. Hier ist γ_2 eine geschickte Wahl, da die Transformation somit unitär ist. Um ein Spektrum zu berechnen, brauchen wir $y_k^{(3)}$. Dies ist ersichtlich, wenn wir ein Sinustestsignal transformieren. Vergrößern wir N , würde $y_k^{(1)}$ mehr und mehr des Signals hinzuaddieren, sodass die Transformation proportional zu N skalieren würde. Da das Spektrum allerdings die Amplitude des Signals abbilden soll, muss die Transformierte unabhängig von N und daher mit $\gamma_3 = \frac{1}{N}$ normiert sein. Die DFT hat einen großen Anwendungsbereich im Gebiet der digitalen Signalverarbeitung, wo sie beispielsweise zum Filtern von Störsignalen oder zur Beschreibung frequenzabhängigen Rauschens verwendet wird. In diesem Kontext wird der diskrete Input der Transformation als Signal im Zeitbereich und die transformierte Größe als Spektrum im Frequenzraum bezeichnet.

4.2.1.2. NUDFT

Die DFT setzt eine Sequenz aus äquidistanten, komplexen Nummern voraus. Soll eine Sequenz aus nicht-uniformen (*non-uniform*) komplexen Zahlen als Input dienen, kann die nicht-uniforme DFT (*NUDFT*) angewandt werden [158, 162]:

$$y'_k = \sum_{n=0}^{N-1} x_n e^{-2\pi i p_n f_k}, \quad 0 \leq k \leq N-1 \quad (4.6)$$

wobei $p_0, \dots, p_{N-1} \in [0, 1]$ Messpunkte und $f_0, \dots, f_{N-1} \in [0, N]$ Frequenzen sind. Dies kann beispielsweise notwendig werden, wenn ein Messgerät verwendet wird, welches Messungen nur in ungenauen Zeitabständen erlaubt, jedoch Zeitstempel zur Verfügung stellt.

4.2.1.3. Fensterfunktion

Eine implizite Grundannahme der DFT ist, dass das zu transformierende Signal periodisch ist, beziehungsweise dass sich die Messung mit N Messpunkten unendlich in zyklischer Weise wiederholt. Wenn die Frequenz eines Sinussignals nicht exakt einem Vielfachen der Frequenzauflösung $f_{res} = f_S/N$ entspricht (also nicht exakt in die Mitte eines Frequenzbins fällt), ist diese Annahme ungültig. Hierdurch entsteht eine Diskontinuität zwischen dem ersten und letzten Messpunkt. Das führt dazu, dass Anteile der Amplitude über das gesamte Spektrum verteilt werden. Dies äußert sich in Spektren durch verschmierte Bandlinien.

Um dem entgegenzuwirken, kann eine sogenannte Fensterfunktion w_j mit $x'_j = x_j w_j$ an die Messung im Zeitbereich multipliziert werden, welche Messpunkte im Randbereich schwächer gewichtet, bevor sie in den Frequenzbereich transformiert werden. Fensterfunktionen stellen normalerweise einen Kompromiss zwischen der Weite von Bändern, der Genauigkeit der Amplitude und der Rate der spektralen

Verteilung in andere Frequenzbins dar [77]. Daher gibt es eine Vielzahl an verschiedenen Fensterfunktionen. Als einfache, aber nützliche Funktion hat sich das Von-Hann-Fenster erwiesen (siehe Abbildung 4.3):

$$w_j = \frac{1}{2} \left[1 - \cos \left(\frac{2\pi j}{N-1} \right) \right] \quad (4.7)$$

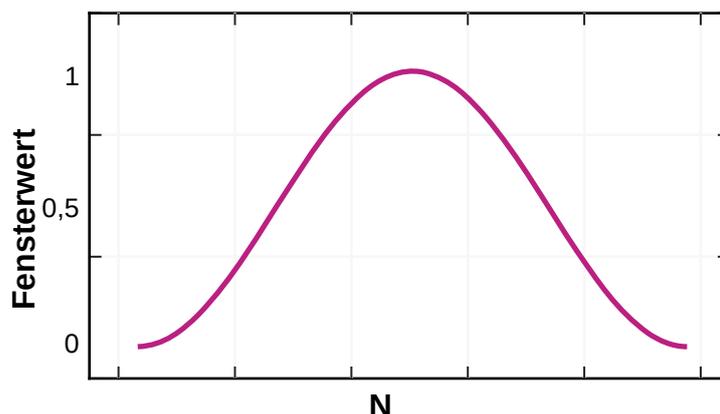


Abbildung 4.3.: Darstellung der Von-Hann-Fensterfunktion

Wir definieren folgende Summe zu Normalisierungszwecken:

$$g_1 = \sum_{j=0}^{N-1} w_j \quad (4.8)$$

Diese kann äquivalent mit der Normierung $1/N$ in Gleichung 4.5 zur Normierung der Transformation des Signals mit multiplizierter Fensterfunktion verwendet werden:

$$y_k^{(hann)} = \gamma_{hann} y_k = \frac{1}{g_1} y_k \quad (4.9)$$

4.2.1.4. Skalierung zeitabhängiger Transformationen

Da in der Praxis oft zeitabhängige Signale - wie ein gemessener Strom $i(t)$ oder eine gemessene Spannung $u(t)$ - von Interesse sind, wird im Folgenden die Skalierung zeitabhängiger Transformationen beschrieben. Wir definieren die Größen:

$$\delta P_{PS} = \frac{dP_{PS}}{df}; \text{ in } W \quad (4.10)$$

$$\delta P_{PSD} = \frac{dP_{PSD}}{df}; \text{ in } \frac{W}{Hz} . \quad (4.11)$$

δP_{PS} wird dazu verwendet den Absolutwert von (periodischen und zeitlich unbegrenzten) Sinussignalen zu bestimmen und wird Leistungsspektrum genannt. δP_{PSD} hingegen gibt die Leistung in einem Frequenzintervall von 1 Hz bei der Frequenz f an und wird spektrale Leistungsdichte genannt. Die Rauschleistung wird über ein definiertes Frequenz- bzw. Zeitintervall bestimmt, da die totale Energie eines Rauschens über alle Zeiten gemittelt unendlich wäre. Wir legen fest, dass in beiden Fällen jeweils das quadratische Mittel (*rms*) des Signals berechnet werden soll. Beide Größen stehen als Leistungsgrößen durch

$$\frac{dP_i}{df} = \frac{1}{R} \frac{d\langle u^2 \rangle}{df} = R \frac{d\langle i^2 \rangle}{df} \quad (4.12)$$

mit der quadratischen Spannung u^2 oder dem quadratischen Strom i^2 und dem Widerstand R in Verbindung. In der Praxis wird oft der Einfachheit halber $d\langle i^2 \rangle/df$ (oder das Pendant der Spannung) in der Einheit A^2 oder A^2/Hz ohne R als Leistungsspektrum oder spektrale Leistungsdichte bezeichnet. Unter Anwendung einer DFT nach Gleichung 4.5 ergibt sich für einen gemessenen zeitabhängigen Strom oder eine Spannung ein diskretes Leistungsspektrum:

$$\delta P_{PS}(f_k = k \cdot f_{res}) = \frac{|y_k|^2}{N^2} \quad (4.13)$$

mit $k = 0, \dots, N - 1$. Um das Leistungsspektrum in eine spektrale Leistungsdichte umzuwandeln, muss nun nicht nur die Anzahl N der Messpunkte berücksichtigt werden, sondern weiterhin mit der Frequenzauflösung $f_{res} = f_S/N$ skaliert werden:

$$\delta P_{PSD}(f_k = k \cdot f_{res}) = \frac{P_{PS}(f_k)}{f_{res}} = \frac{|y_k|^2}{N f_S} \quad (4.14)$$

Unter Berücksichtigung eines Von-Hann-Fensters ergibt sich für das diskrete Leistungsspektrum mit der in Gleichung 4.8 definierten Summe zur Normalisierung:

$$\delta P_{PS}^{(hann)}(f_k = k \cdot f_{res}) = \frac{|y_k|^2}{g_1^2} \quad (4.15)$$

Für die Normierung der spektralen Leistungsdichte unter Berücksichtigung des Von-Hann-Fensters definieren wir die zweite Summe

$$g_2 = \sum_{j=0}^{N-1} w_j^2. \quad (4.16)$$

Die normalisierte äquivalente Rauschbandbreite (*NENBW*) der Fensterfunktion in Frequenzbins ausgedrückt ist hiermit [77]:

$$NENBW = N \frac{g_2}{(g_1)^2} \quad (4.17)$$

Die effektive Rauschbandbreite ($ENBW$) folgt aus ihr mit:

$$ENBW = NENBW \cdot f_{res} = NENBW \cdot \frac{f_S}{N} = f_S \frac{g_2}{(g_1)^2} \quad (4.18)$$

Diese kann nun dazu verwendet werden, um zwischen dem Leistungsspektrums δP_{PS} und der spektralen Leistungsdichte δP_{PSD} umzurechnen:

$$\delta P_{PSD}^{(hann)}(f_k = k \cdot f_{res}) = \frac{\delta P_{PS}^{(hann)}(f_k)}{ENBW} = \frac{|y_k|^2}{g_2 f_S} \quad (4.19)$$

Zur Überprüfung setzen wir in die Summen der Normierung eine Transformation ohne Fensterfunktion (oder eines konstanten „Rechteckfensters“) mit $g_1 = N$ und $g_2 = N$ ein und es ergibt sich aus Gleichung 4.19 wieder Gleichung 4.14.

4.3. Modulare lineare Messplattform

Um Abstandsmessungen sowie Dehnungstests unter gleichzeitiger Verwendung einer Lichtquelle und Ausleseelektronik durchführen zu können, wurde im Rahmen dieser Dissertation eine modulare lineare Messplattform entwickelt. Diese wurde unter der freien GPLv3 Lizenz veröffentlicht [11]. Der Aufbau des mechanischen Teils sowie die Entwicklung der mit 3 und 4 markierten Module wurden unter Betreuung des Autors von Konstantinos Falis durchgeführt. Die Konzeption der modularen Messplattform sowie der Entwurf der elektronischen Ansteuerung wurde vom Autor durchgeführt. In Abbildung 4.4 ist die Messplattform dargestellt.

Zur Steuerung ist ein Mikrocontroller uStepper-S, der gleichzeitig eine Motorsteuerung des Schrittmotors darstellt, in die Messplattform eingebaut. Um die elektrischen Bauteile der modularen linearen Messstation kontrollieren zu können, wurde eine Platine, die auf die GPIO-Pins des uStepper-S aufgesteckt werden kann, entwickelt. Diese implementiert einen Drehregler (linear Schrittmotor), die Kontaktierung zu einem Display und die Kontrolle eines weiteren Motors oder leistungsstarker LEDs durch Darlington Transistorschaltungen.

Die Ansteuerung des linearen Motors und Winkelmotors erfolgt entweder manuell mittels eines Drehreglers und Ausgabe der Position über ein eingebautes Display oder per USB-Datenübertragung. Die Auflösung beträgt $1,6 \mu\text{m}/\text{Schritt}$ und $0,05^\circ/\text{Schritt}$.

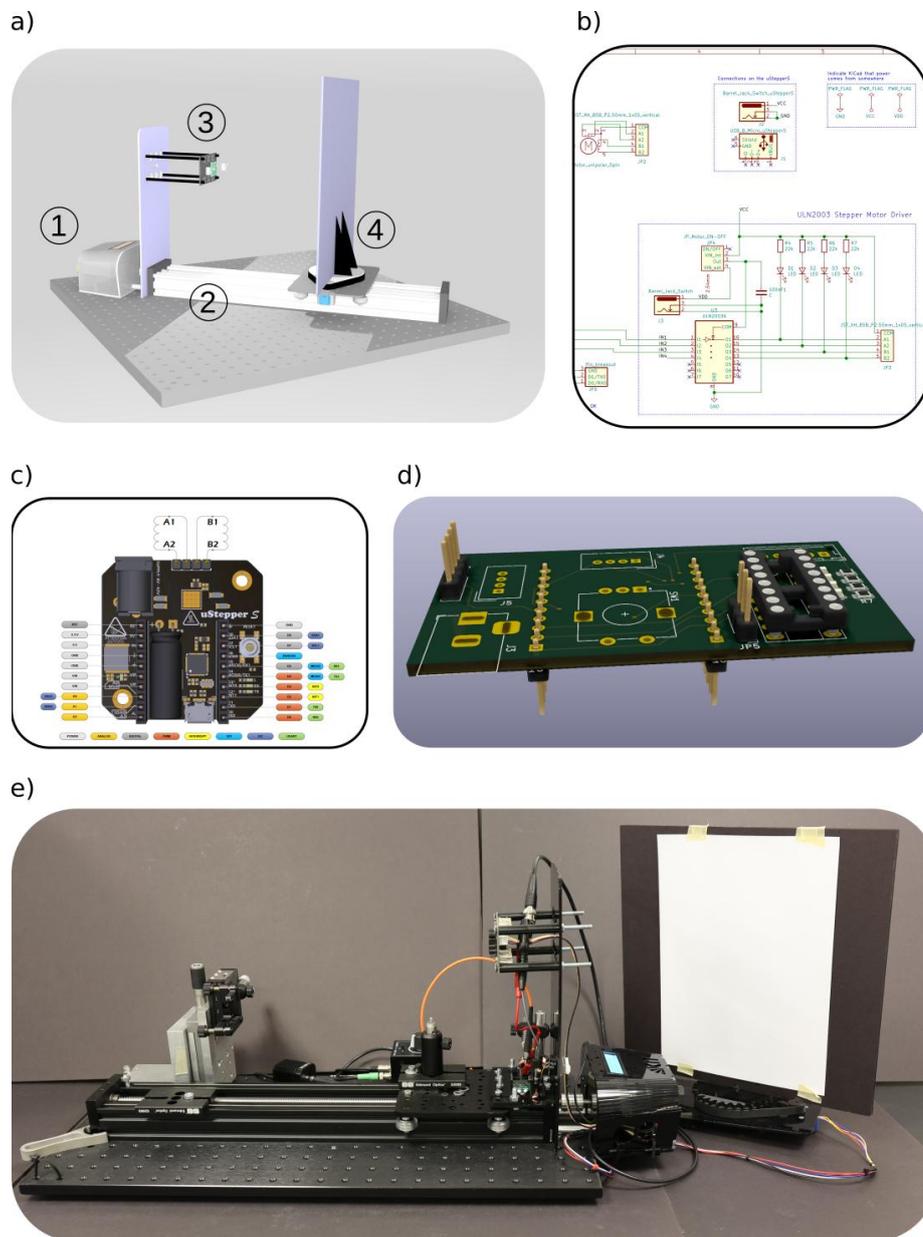


Abbildung 4.4.: Modulare lineare Messplattform. Der Aufbau des mechanischen Teils sowie die Entwicklung der mit 3 und 4 markierten Module wurden unter Betreuung des Autors von Konstantinos Falis durchgeführt. Die Konzeption der modularen Messplattform sowie der Entwurf der elektronischen Ansteuerung wurde vom Autor durchgeführt. a) 3D-Modell der elektronischen und mechanischen Komponenten. b) Ausschnitt des Schaltplans einer entwickelten Platine zur Steuerung der elektronischen Komponenten (der ganze Schaltplan ist in Abbildung A.2 dargestellt). c) Verwendeter Mikrocontroller uStepper-S (uStepper CC BY-NC-SA). d) Entwickelte Platine zur Kontrolle der elektrischen Bauteile.

4.4. Kostengünstiger Sprühbeschichter

Als alternative Beschichtungsmethode beim plasmaerweiterten Schablonendruck (siehe Kapitel 3.6.3), wurde ein kosteneffizienter motorisierter Sprühbeschichter aus einem 3D-Drucker (*Ancubic I3 MEGA-S*) und einer Sprühpistole (*Iwata NEO TRN2*) gebaut (siehe Abbildung 4.5). Hierfür wurde die Sprühpistole in einer lasergeschnittenen Halterung in den 3D-Drucker eingebaut. Der Entwurf der ersten Version der Halterung sowie der Zusammenbau des kommerziell erhältlichen 3D-Druckers wurden unter Betreuung des Autors von Rajdeep Mukherjee durchgeführt.

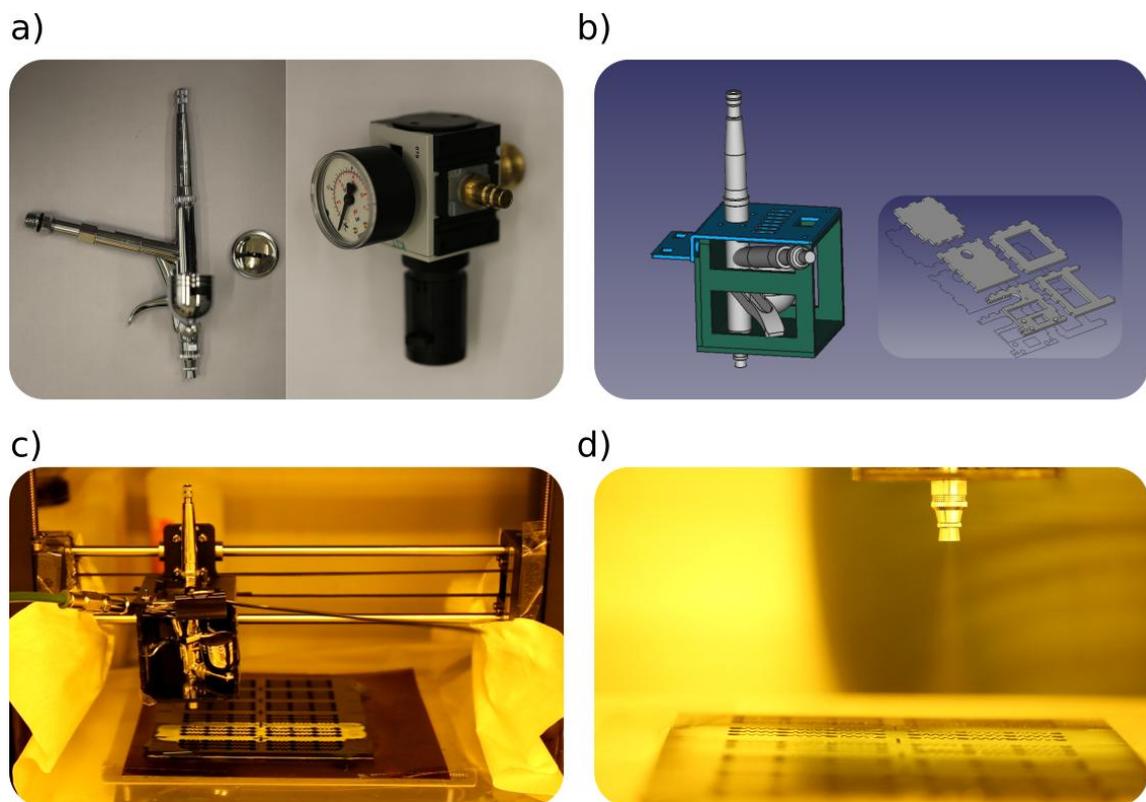


Abbildung 4.5.: Komponenten des entwickelten Sprühbeschichters. a) Sprühpistole und Druckminderer. b) In der Software FreeCAD modulierte Halterung für die Sprühpistole. Der Entwurf der ersten Version der Halterung sowie der Zusammenbau des kommerziell erhältlichen 3D-Druckers wurden unter Betreuung des Autors von Rajdeep Mukherjee durchgeführt. c) Sprühbeschichtung für den Schablonendruck von LUX250-basierten Inselstrukturen. Der Abzug der Sprühpistole wird manuell mit Hilfe eines Kabelbinders und einer Klemme bedient. d) Nahaufnahme des Sprühstrahls.

Um zu verhindern, dass die z-Achse die Sprühpistole in die Substratplatte fährt, wurden die Kontaktschalter der z-Achse nach oben versetzt. Zur Ansteuerung wurde die freie Software OctoPrint [163] verwendet. Hierüber konnte auch der G-Code so angepasst werden, dass das Filament-Heizelement sich nicht mehr aufheizte.

Als Druckparameter werden die Druckgeschwindigkeit, der Sprühabstand, der Abstand von Serpentinlinien sowie die Substrattemperatur mittels in FreeCAD

[134] erstellten G-Codes übermittelt. Die Druckluft wurde mit einem Druckluftregler (G 1/4 Zoll und 0,1 – 1bar der *LANDEFELD Druckluft und Hydraulik GmbH*) eingestellt und der Materialfluss durch eine Fixierschraube an der Sprühpistole konstant gehalten.

4.5. Schablonendesign

Zur Verwendung mit dem plasmaerweiterten Schablonendruck wurden Schablonen mittels FreeCAD [134] entworfen und als Metallmaske mit 200 μm Schablonendicke bei der *BECKTRONIC GmbH* bestellt. In Abbildung 4.6 sind zwei der Masken dargestellt.

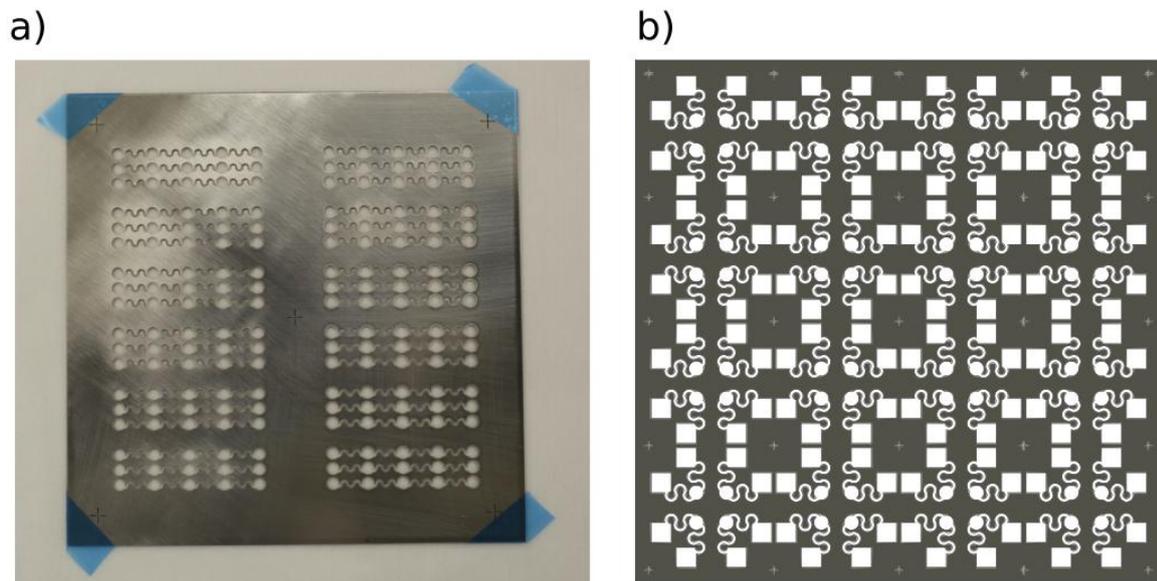
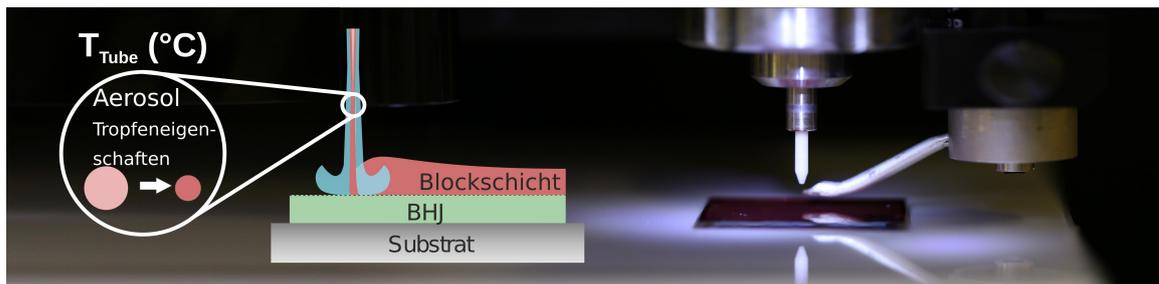


Abbildung 4.6.: Schablonen für den plasmaerweiterten Schablonendruck. a) Foto der Maske für linear angeordnete Inselstrukturen und Serpentina. b) Entwurf der Schablone zur Herstellung dehnbarer Lichtsensoren.

5. Aerosoljet-gedruckte Donorblockschichten



In diesem Kapitel wird ein auf Aerosol-jet Druck basierendes Herstellungsverfahren vorgestellt, welches den Druck von Mehrschichten mit Tinten gleicher Lösemittelbasis ermöglicht. Die durch das Verfahren erweiterten bauteiltechnischen Möglichkeiten werden durch den Druck einer zusätzlichen funktionalen Schicht in Organische Fotodioden (OPDs) demonstriert.

Inhalte dieses Kapitels wurden in der Fachzeitschrift *Advanced Electronic Materials* unter der freien Creative-Commons (CC-BY) Lizenz vorveröffentlicht [4]

5.1. Einleitung und Stand der Technik

Organische Fotodioden besitzen, wie anderen Bauteile der organischen Elektronik, eine Mehrschichtarchitektur. Die Schichten der Bauteile mit Schichtdicken im hundert Nanometer Bereich bestehen aus verschiedenen leitenden und halbleitenden Materialien, welche, wie die in Kapitel 2 beschrieben, unterschiedliche bauteilphysikalische Aufgaben erfüllen. Digitale Drucktechnologien erfahren derzeit in der Wissenschaftsgemeinschaft einen Aufschwung, weil sie als vielversprechende Möglichkeit angesehen werden, diese Schichten herzustellen [19]. Neben ihrer Kompatibilität mit industrieller Herstellung, bieten digitale Drucktechnologien Vorteile wie computerbasierte Formfreiheit, kontaktlose Beschichtung sowie Skalierbarkeit. Im Zusammenspiel mit den vielfältigen verwendbaren organischen Materialien wird die Herstellung vieler vielversprechender Anwendungen möglich [33, 45, 49, 125, 164, 165].

Der Druck von Mehrschichten stellt eine besondere Chance und Herausforderung zugleich dar. Eine Mehrzahl an Schichten kann die Sensitivität von OPDs

verbessern, kommt aber gleichzeitig mit einer Erhöhung der Komplexität einher. Beim sukzessiven Druck von Schichten besteht das Risiko, bereits gedruckte Schichten erneut aufzulösen oder deren Morphologie durch Anlösen negativ zu beeinflussen. Daher müssen Druckverfahren entwickelt werden, welche den Druck von Mehrschichten vereinfachen, und gleichzeitig die Bauteilperformance verbessern [7, 46, 166]. OPDs werden üblicherweise unter Rückwärtsspannung betrieben. Dies unterstützt die Ladungsträgerextraktion von fotogenerierten Ladungsträgern. Durch das höhere elektrische Feld werden hierdurch jedoch auch höhere Ströme von den Elektroden injiziert. Hieraus resultiert ein höherer Dunkelstrom und ein erhöhtes elektrisches Rauschen, welches ausschlaggebend für die Sensitivität von OPDs ist [47, 48]. Um diesem Problem entgegenzuwirken, werden zusätzliche Schichten in der Mehrschichtarchitektur der Bauteile hinzugefügt. Diese Elektronen- (EBL) oder Lochblockierschichten (HBL) implementieren im Betrieb unter Rückwärtsspannung eine Energiebarriere, welche die Ladungsträgerinjektion effektiv reduzieren [71–74]. Dadurch ergibt sich ein reduziertes elektrisches Rauschen, das Signal-Rausch-Verhältnis wird verbessert und der Energieverbrauch wird gesenkt [19, 71]. Jedoch führen die zusätzlichen Schichten zu einer erhöhten Herstellungskomplexität, und bereits gedruckte Schichten müssen alle weiteren Schichtherstellungsschritte unversehrt überstehen. Dies ist insbesondere der Fall, wenn Schichten auf die BHJ gedruckt werden sollen, deren Funktionalität von der Mischung der Donor- und Akzeptormaterialien sowie der Schichtmorphologie abhängig ist [67, 167].

Um Multischichtarchitekturen zu herzustellen, werden normalerweise vernetzende Materialien oder orthogonale Lösungsmittel zur Beschichtung verwendet [168, 169]. Beide Ansätze führen oft zu guten Ergebnissen, besitzen aber auch ihre Nachteile. Das Einbringen von vernetzenden Seitengruppen oder Vernetzern kann die Bauteilperformance verringern und die Auswahl an möglichen orthogonalen Lösemitteln ist durch die Löslichkeit von Materialkombinationen limitiert [170]. Um diese Problematiken zu umgehen, haben Agostinelli et al. OPDs mit sequenzieller Beschichtung einer Donor-Akzeptor-Doppelschicht hergestellt und diese mittels eines weiteren Ausheizschritts durchmischt [171]. Hierdurch konnten sie eine vertikale Phasenseparation herstellen, welche als energetische Barriere den Dunkelstrom der OPDs effizient reduzieren konnte. Allerdings ist die mögliche Bauteilperformance durch das Mischen in der BHJ Region limitiert. Zum Zeitpunkt des Beginns der Experimente dieses Kapitels waren in der Literatur nur drei Arbeiten bekannt, welche EBL über BHJ unter Verwendung von Drucken für OPD-Anwendungen hergestellt haben. Baiertl et al. präsentierte durch Sprühen beschichtetes poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) und Grimoldi et al. inkjetgedrucktes poly[3-(3,5-ditert-butyl-4-methoxyphenyl)-thiophene] (Poly-PT) als EBL unter der Verwendung orthogonaler Lösemittel [74, 172]. Beide Arbeiten berichten sehr niedrige Dunkelströme in der Größenordnung von zehn nA ohne die Spektrale Responsivität (SR) zu vermindern. Allerdings bleibt die Übertragbarkeit ihrer Arbeiten für andere Bauteilschichtarchitekturen durch die Grenzen des orthogonalen Lösemittelansatzes limitiert. Xiong et al. setzte hingegen auf die Transferdrucktechnologie, um eine poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT)

EBL auf die BHJ zu drucken und zeigte erfolgreich die Reduzierung von Rauschen [173]. Hierdurch konnte die Limitierung durch Anlösen erfolgreich umgangen werden. Allerdings ist der Ansatz nicht kontaktlos und bietet nicht die computerbasierte Formfreiheit, welche digitale Drucktechnologien erst ermöglichen.

In dieser Dissertation wird ein Verfahren zur Herstellung von Multischicht-OPDs vorgestellt, welches den spezifischen Parameterraum der Aerosol-jet Drucktechnik (AJP) ausnutzt. Durch Erhitzen der gesprühten Gas-Tröpfchenmischung, kurz bevor diese das Substrat erreicht, kann die Lösemittelkonzentration in den Tröpfchen kontrolliert werden. Hierdurch wird die Trocknungsgeschwindigkeit der gedruckten Schicht drastisch verkürzt, sodass der Druck von Mehrschichten mit Tinten auf Basis gleicher Lösungsmittel ermöglicht werden, welche anderenfalls untere Schichten zerstören würden. Der vorgeschlagene Ansatz wird verwendet, um eine EBL aus dem gleichen Donormaterial auf die BHJ zu drucken, welches auch in der BHJ verwendet wurde. Wegen der erweiterten Verwendung des Donormaterials, wird diese zusätzliche Schicht hier Donorblockschicht (DBL) genannt. Der Ansatz ermöglicht das Tempern der BHJ bevor die DBL gedruckt wird und garantiert hierdurch die optimale Morphologie der BHJ ohne die DBL zu beeinflussen. Das Detektorrauschen wird durch die DBL erfolgreich reduziert, ohne hierbei auf vernetzende Materialien oder orthogonale Lösemittel zurückgreifen zu müssen.

5.2. Aerosol-jet gedruckte DBL

In Abbildung 5.1 sind die Schichtarchitektur und deren korrespondierende Energielevel (Einelektronennäherung) der fabrizierten OPD dargestellt. Als transparente Elektrode wurde vorstrukturiertes Indiumzinnoxid (ITO) verwendet. Als HBL wurde ZnO Nanopartikel mittels Rotationsbeschichtung aufgetragen. Zur Realisierung der BHJ wurde das gut erforschte Donormaterial P3HT sowie Akzeptormaterial phenylC61-butyric acid methyl ester PC₆₀BM verwendet [19, 174]. Eine zusätzliche Schicht P3HT wurde als DBL appliziert, um die Injektion der Elektronen von der Anode in das LUMO des PC₆₀BM der BHJ durch die so eingeführte Energiebarriere zu blockieren. Die DBL wurde mit der Aerosol-jet Technik gedruckt, welche in jüngerer Vergangenheit beachtliche Aufmerksamkeit in der Wissenschaftsdisziplin der gedruckten organischen Elektronik erlangt hat [19, 125–127, 175–177].

In diesem Verfahren wird die Tinte mit Ultraschall aerosolisiert und mittels eines speziell fokussierten Sprühstrahls - wie in Abbildung 5.2 a skizziert - appliziert.

Die Fläche der DBL wurde durch ein Serpentinmuster - wie in Abbildung 5.2 b dargestellt - realisiert. Hierdurch trocknet die Schicht von unten nach oben. Aufgrund der Umkehrpunkte des Musters wird an den Seiten mehr Material aufgebracht. Es soll noch einmal erwähnt sein, dass das gleiche Lösungsmittelsystem für die Tinte der DBL wie für die darunter liegende BHJ verwendet wurde. Um Schaden an der lichtabsorbierenden Schicht zu vermeiden, wird in dem Verfahren daher die

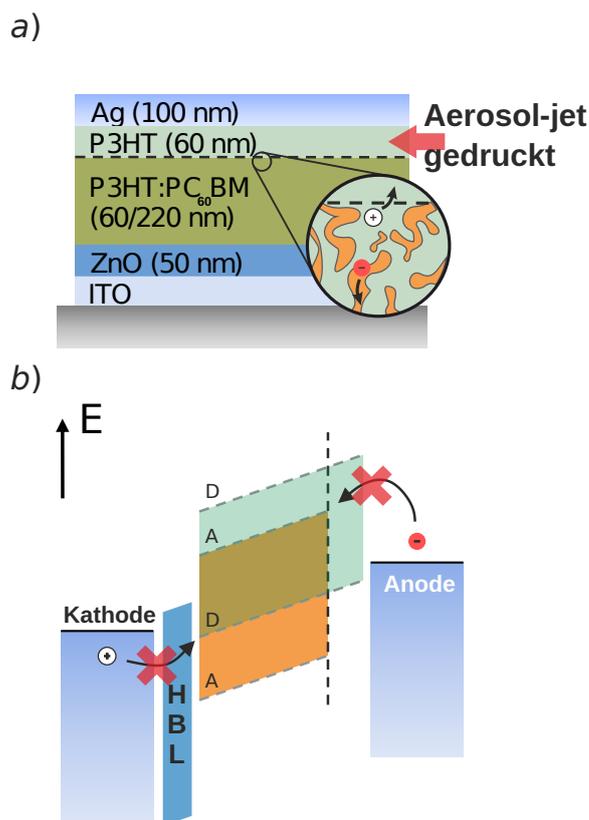


Abbildung 5.1.: a) Bauteilarchitektur der hergestellten organischen Fotodiode. Eine zusätzliche Schicht P3HT wurde mittels Aerosol-jet als EBL auf die BHJ gedruckt. b) Energiediagramm der Bauteilarchitektur (Einelektronennäherung) unter Rückwärtsspannung. Die Aerosol-jet gedruckte Schicht erweitert die räumliche Ausdehnung des LUMOs des Donormaterials der BHJ, sodass Elektronen aus der Anode effektiv an der Injektion gehindert werden.

effektive Lösungsmittelkonzentration der Aerosoltröpfchen beeinflusst. Dies wird durch Anpassung der Temperatur T_{TUBE} des Schlauches, welcher das Aerosol zur Düse transportiert, erreicht.

T_{TUBE} wurde von Raumtemperatur bis $150^{\circ} C$ erhöht, um die P3HT Konzentration in den Tröpfchen zu erhöhen und hiermit die Trocknungszeit gedruckten DBL zu verkürzen. In Abbildung 5.2 c sind weißlichtinterferometrische Aufnahmen gedruckten P3HTs auf einer BHJ für verschiedene T_{TUBE} dargestellt. Bei $90^{\circ} C$ und $150^{\circ} C$ ist auf der linken Seite der Aufnahme ein hellerer Bereich erkennbar. Dies spiegelt eine Erhöhung aufgrund einer sich unter der BHJ befindenden ITO Elektrode wider. Diese beeinflusst die Trocknung nicht. Die Probe, welche mit T_{TUBE} bei Raumtemperatur gedruckt wurde, sieht inhomogen aus und Material ist aufgrund von Trocknungsdynamiken in Richtung Mitte geflossen. Wegen der hohen Lösungsmittelkonzentration bei dieser Temperatur in den Tröpfchen und der langen Trocknungszeit von einigen Minuten vermischt sich das Material mit der BHJ und eine veränderte Bauteilperformance ist erwartbar. Es ließ sich beobachten, dass für erhöhte T_{TUBE} die Trocknungszeit der Schicht signifikant auf einige Sekunden

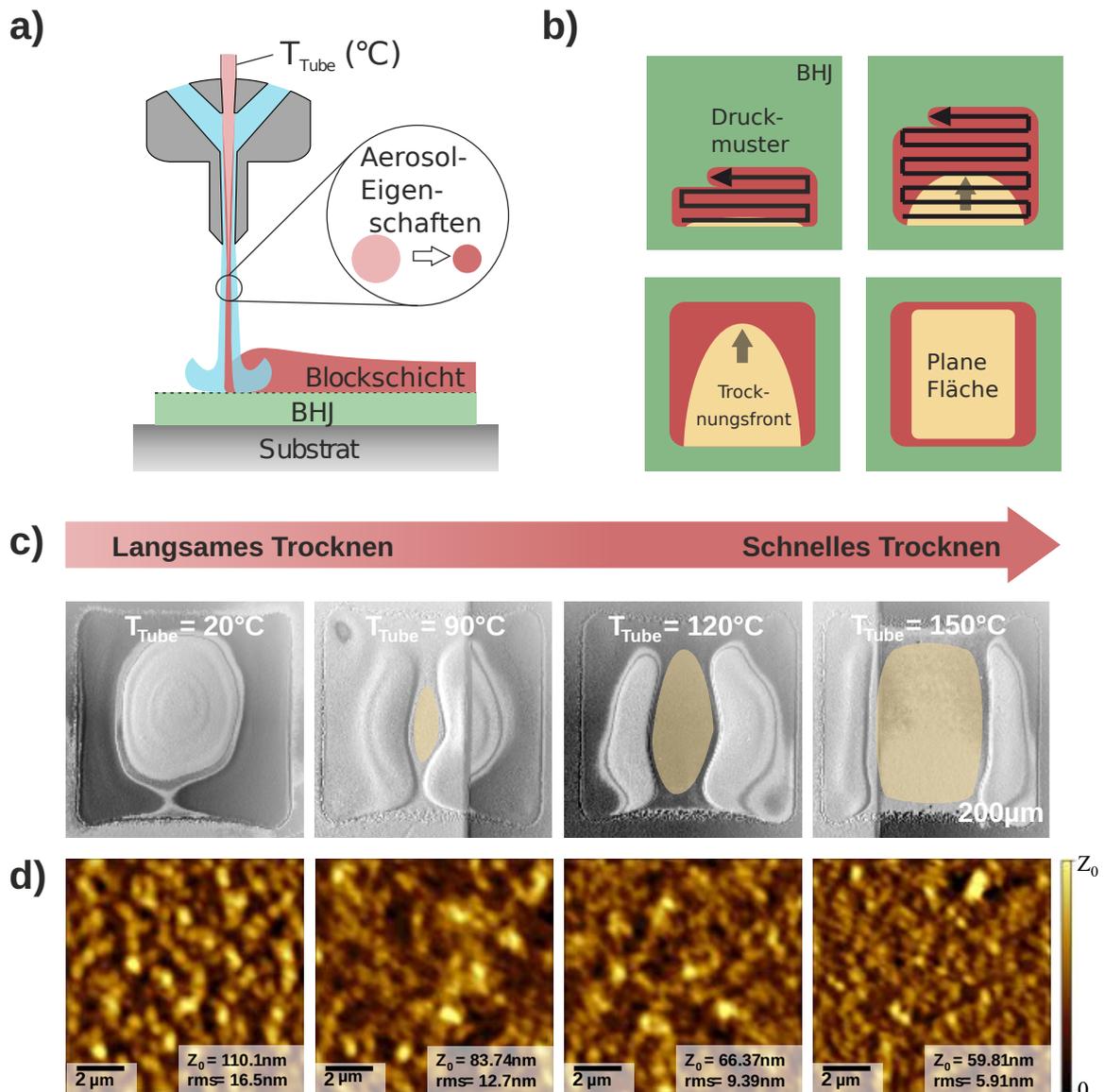


Abbildung 5.2.: a) Schematische Darstellung des Multischichtdrucks mittels Aerosol-jet unter Verwendung der gleichen Lösungsmittelbasis für die Schichten. Durch Anpassung der Aerosoleigenschaften mit der Temperatur T_{Tube} des zuführenden Schlauches wird die Trocknungszeit der Schicht maßgeblich beeinflusst. b) Serpentinmuster des Druckverfahrens mit Trocknungsfront c) Weißlichtinterferometrische Aufnahmen der getrockneten P3HT-flächen auf einer vorher temperierten P3HT:PC₆₀BM BHJ. d) Rasterkraftmikroskopaufnahmen der homogenen Bereiche in der Mitte der gedruckten Flächen, welche in c farblich hervorgehoben sind. Die Rasterkraftmikroskopaufnahmen sind in Kooperation mit Marta Ruscello entstanden.

verringert wurde. Dies führte zu homogenen Schichten und für $T_{\text{Tube}} = 150\text{°C}$ ergab sich eine ausreichend große Fläche und Homogenität für die OPD Pixel. Durch die Reduktion der Trocknungszeit von Minuten bis hinunter zu Sekunden konnte die Menge Lösungsmittel, welche mit der zuvor beschichteten BHJ in Kontakt kommt, effektiv reduziert werden.

Wird die Temperatur über 150°C erhöht, wird die Lösungsmittelkonzentration

weiter verringert, bis hin zur Erreichung des Löslichkeitslimits von P3HT. Hierdurch verklumpt das P3HT Material und das Aufsprühen des trockenen Materials führt zu einer rauen und inhomogenen Schicht.

In Abbildung 5.2 d sind Rasterkraftmikroskopaufnahmen (AFM) der gedruckten Schichten abgebildet, die in Kooperation mit Marta Ruscello entstanden sind. Die Rauheit im Nanometerbereich in der Mitte der gedruckten Schichten verringert sich für schnellere Trocknungszeiten von $16,5 \text{ nm}$ bei 20° C bis herunter zu $5,9 \text{ nm}$ bei 150° C . Eine verringerte Rauheit begünstigt normalerweise die Bauteilperformance.[178, 179] Darüber hinaus sind in den Aufnahmen keine Löcher erkennbar, sodass aus dieser Schicht resultierende Kurzschlüsse in finalen Multischichtbauteilen ausgeschlossen werden können.

Wird Lösemittel bei Raumtemperatur allein gedruckt, führt dies zur vollständigen Zerstörung der BHJ. Dies ist exemplarisch in Abbildung 5.3 a anhand des Unterschieds der Strom-Spannungskennlinie zu einer Referenz-OPD dargestellt. Die Referenz-OPD weist eine typische Diodenkennlinie auf. Das Bauteil, bei dem die BHJ mit Lösungsmittel überdruckt wurde, ist kurzgeschlossen und zeigt daher nur noch ohmsches Verhalten.

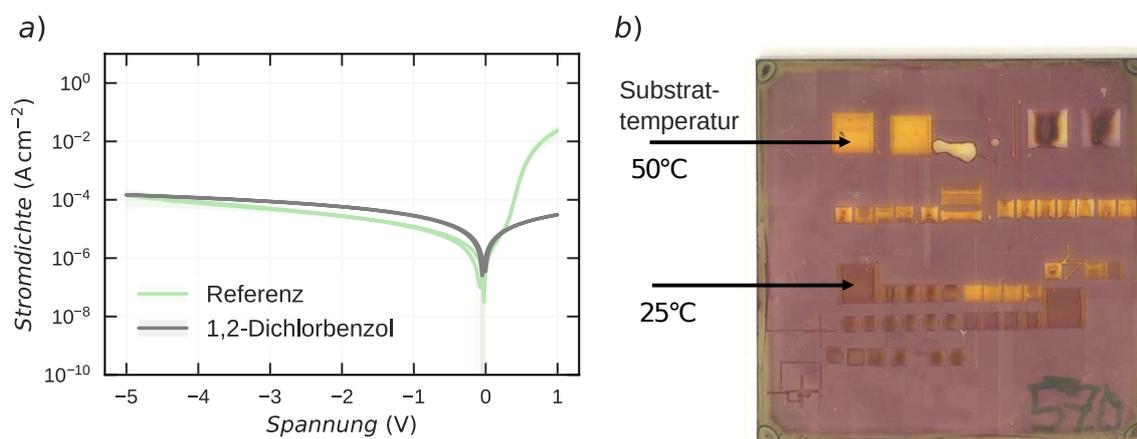


Abbildung 5.3.: a) Strom-Spannungskennlinie einer OPD ohne EBL (Referenz) und eines Bauteils, bei dem die BHJ nach dem Tempern mit Lösungsmittel bedruckt wurde. b) Foto eines Glassubstrates, welches mit einer BHJ beschichtet ist und testweise bei verschiedenen Substrattemperaturen und Druckparametern mit P3HT bedruckt wurde.

Es soll darüber hinaus betont werden, dass eine Erhöhung der Substrattemperatur nicht zu der gewünschten Reduzierung der Trocknungszeit führen würde. Die Löslichkeit der BHJ hängt stark von der Substrattemperatur ab [180], sodass ein wärmeres Substrat das Anlösen der zuvor gedruckten Schichten unterstützt. Dies ist in der Aufnahme in Abbildung 5.3 b durch den Unterschied von aerosol-jet gedruckten Schichten mit einer Substrattemperatur von 25° C und 50° C erkennbar. Um das Anlösen in Bauteilen zu verhindern, wurden in den folgenden Experimenten alle Bauteile mit einer Substrattemperatur von 20° C gedruckt.

5.3. Strom-Spannungskennlinie

Um den Effekt der Aerosol-jet gedruckten DBL auf die Bauteilperformance zu überprüfen, wurden drei unterschiedlich hergestellte Bauteiltypen untersucht. Bauteile mit $T_{Tube} = 150^{\circ}C$ repräsentieren optimierte Parameter mit schnellen Trocknungszeiten. Bauteile mit $T_{Tube} = 20^{\circ}C$ stehen stellvertretend für Bauteile mit sehr langsamen Trocknungszeiten. Als Drittes dient ein Bauteil ohne zusätzlich Aerosol-jet gedruckte Schicht als Referenzbauteil. Die beiden Temperaturen wurden als repräsentative Extreme ausgewählt, während alle anderen Druckparameter, wie der Gasfluss von Aerosol und Mantelgas, die Aerosoldichte, Druckgeschwindigkeit und Druckmuster, einheitlich gehalten wurden.

In Abbildung 5.4 ist exemplarisch ein Mikroskopbild einer OPD mit DBL, welche bei $T_{Tube} = 150^{\circ}C$ gedruckt wurde, dargestellt. In Tabelle 5.5 sind die finalen Parameter zur Herstellung der Bauteile mit und ohne Aerosol-jet gedruckter DBL zusammengefasst. Es wurde eine BHJ mit einer Schichtdicke von nur 60 nm verwendet, um die Eignung des Verfahrens für dünne Schichten zu demonstrieren.

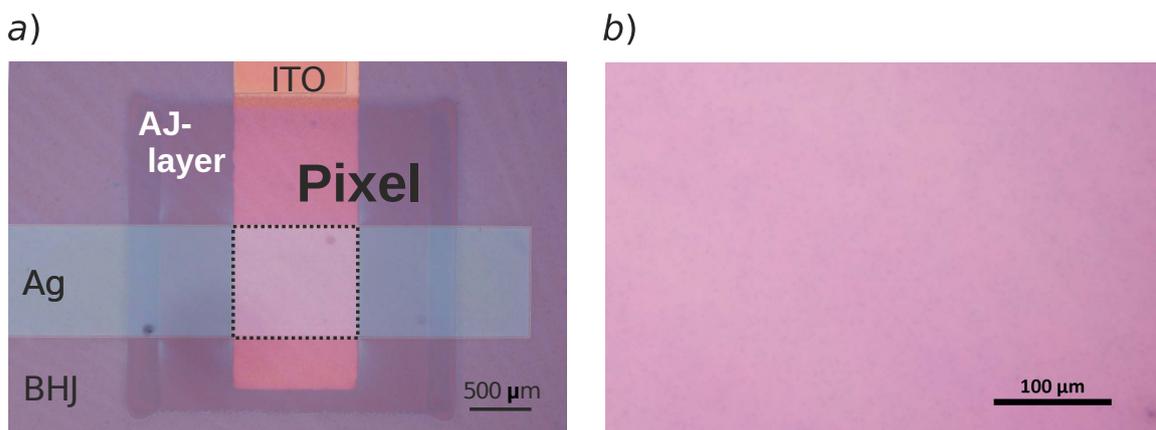


Abbildung 5.4.: Mikroskopbild einer OPD mit bei $T_{Tube} = 150^{\circ}C$ gedruckter DBL: a) Aufnahme der gesamten gedruckten Schicht (Maßstab = $500\ \mu\text{m}$). b) Zoom in den homogenen Bereich, in dem der Pixel liegt (Maßstab = $100\ \mu\text{m}$).

In Abbildung 5.6 a-c sind die Strom-Spannungskennlinien der verschiedenen Bauteile im Dunkeln und unter Beleuchtung des Solarsimulator mit 100 mWcm^{-2} dargestellt. Vergleicht man den Dunkelstrom unter Rückwärtsspannung ergibt sich ein Trend: Die Referenz weist einen hohen Dunkelstrom von $(6600 \pm 1600)\ \mu\text{A}$ bei -2 V auf. Dieser reduziert sich um eine Größenordnung zu $(670 \pm 290)\ \mu\text{A}$ für Bauteile mit einer DBL, welche bei $T_{Tube} = 20^{\circ}C$ gedruckt wurde. Für Bauteile, welche bei $T_{Tube} = 20^{\circ}C$ gedruckt wurden, reduzierte er sich sogar um rund zwei Größenordnungen zu $(84 \pm 19)\ \mu\text{A}$. Dies demonstriert die erfolgreiche Injektionsstrom blockierende Eigenschaft der DBL und unterstreicht die Rolle der T_{Tube} für die Bauteilperformance

Der reduzierte Dunkelstrom bei $T_{Tube} = 150^{\circ}C$ im Vergleich zu $T_{Tube} = 20^{\circ}C$ kann auf die schnellere Trocknungszeit zurückgeführt werden, da hier der Schaden an der

5. Aerosoljet-gedruckte Donorblockschichten

Substrat	
Art:	Strukturiertes ITO-glas
Stärke:	1 mm
Layout:	4 x 1 mm ² Pixel
Reinigung:	Jeweils 10 Min Ultraschallbad in Aceton und Isopropanol 5 Min O ₂ -Plasma
Schichten	
Transparente Elektrode	
Material:	Strukturiertes ITO
Lochblockierschicht	
Material:	ZnO Nanopartikel Dispersion (N10, Nanograde)
Rotationsbeschichtung:	2000 UMin ⁻¹ für 30 s
Trocknung:	5 Min bei 120°C (Heizplatte)
Schichtdicke:	40 nm
Bulk-Heterojunktion	
Donormaterial:	40 g/l P3HT (poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl), regio-regular, PTL16-08 from Rieke Metals) → Über Nacht gerührt
Akzeptormaterial:	40 g/l PC ₆₀ BM (Phenyl-C61-butyric acid methyl ester, Solenne)
Lösungsmittel:	1,2-Dichlorbenzol (DCB, CAS: 95-50-1)
Tinte:	Unter N ₂ -Schutzatmosphäre angesetzt und gemischt → P3HT:PC60BM (1:1)
Rotationsbeschichtung:	(800 + 300) UMin ⁻¹ für (30 + 360) s
Trocknung:	10 Min bei 140°C (Heizplatte, N ₂ -Schutzatmosphäre)
Schichtdicke:	220 nm
Elektronenblockierschicht (Donorblockschicht)	
Material:	P3HT
Herstellung:	Aerosol-jet
Elektrode	
Material:	Ag
Herstellung:	Thermisches Aufdampfen
Schichtdicke:	100 nm
Verkapselung	
Material	UV-Fotolack (Delio Katiobond LP686) + dünne Glasscheibe
Druckverfahren Donorblockschicht	
Drucker:	Optomec AJ300
Tinte:	0.6 mL P3HT (2 g/L)
Lösungsmittel:	1,2-Dichlorobenzol (DCB, CAS: 95-50-1) mit Trichlorobenzol (TCB, CAS: 120-82-1) im Verhältnis (DCB:TCB) 19:1
Mantelgas zu Aerosol-gas:	10/21
Düsendurchmesser:	150 µm
Druckmuster:	Rechteck gefüllt mit Serpentinaen
Linienabstand Serpentinaen:	40 µm
Druckgeschwindigkeit:	15 mm s ⁻¹
Substralthaltertemperatur:	20°C (um Anlösen zu vermeiden)
T _{tube} :	150°C (oder 20°)
Trocknung:	Kein Erwärmen um Diffusion zu vermeiden
Schichtdicke:	60 nm

Abbildung 5.5.: Steckbrief Herstellungsparameter der Bauteile mit Aerosol-jet gedruckter Donorblockschicht

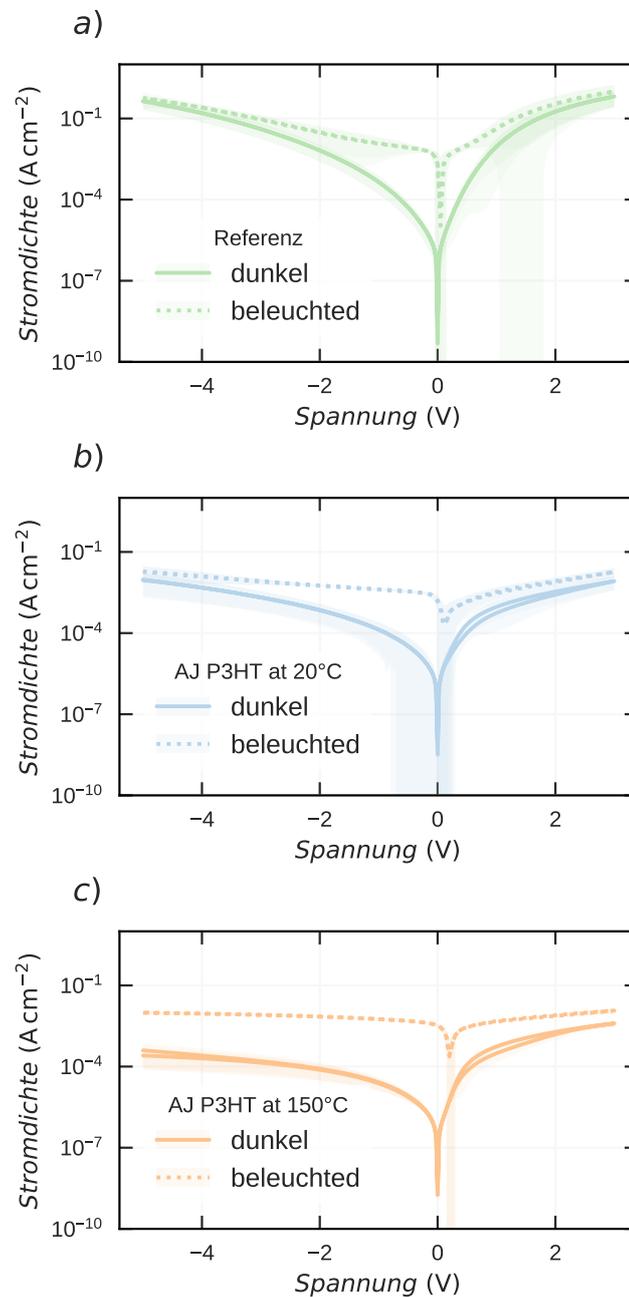


Abbildung 5.6.: Strom-Spannungskennlinien von -5 zu 3 V für Messungen im Dunkeln (durchgängige Linie) und für Messungen im Solarsimulator mit 100 mW cm^{-2} beleuchteten Bauteilen (gestrichelte Linie), welche unterschiedliches Verhalten unter Rückwärtsspannung zeigen: a) Referenzbauteile ohne DBL b) Bauteile mit einer bei $T_{T_{ube}} = 20^\circ \text{ C}$ gedruckten DBL und c) Bauteile mit einer bei $T_{T_{ube}} = 150^\circ \text{ C}$ gedruckten DBL.

zuvor applizierten BHJ geringer ist. Der Druck bei $T_{Tube} = 150^\circ C$ verhindert das Vermischen mit der BHJ, sodass P3HT die Injektion von Elektroden über die Anode effizient blockiert. Im Gegensatz hierzu hat das P3HT, welches mit $T_{Tube} = 20^\circ C$ gedruckt wurde, eine längere Zeitspanne, um sich mit der BHJ zu vermischen. Daher kann der reduzierte Dunkelstrom in diesem Fall eher durch die erhöhte Schichtdicke als durch das Blockieren von Ladungsträgern erklärt werden. In Abbildung 5.7 a-c sind die Energiediagramme für die verschiedenen Bauteile dargestellt.

Der beschriebene Trend zur Reduzierung des Dunkelstroms konnte des Weiteren durch in Kooperation mit Luis Arturo Ruiz-Preciado entstandenen Simulationen bestätigt werden. Die Simulationen verwendeten die gleiche Bauteilarchitektur (Materialien und Schichtdicken), und fehlende Größen wurden aus der Literatur ergänzt [179, 181, 182]. Die Simulationen können in der Veröffentlichung gefunden werden [4]. Verglichen mit Literaturwerten sind die absoluten Dunkelströme relativ hoch [4, 32]. Dies kann auf die verwendete dünne BHJ und Herstellung ohne Schutzatmosphäre zurückgeführt werden [71]. Darüber hinaus ist bekannt, dass die Blockeigenschaften von ZnO durch UV-Bestrahlung, welche für die Verkapselung verwendet wurde, variieren kann [6, 183–185]. Nichtsdestotrotz ist der Effekt der DBL vergleichbar mit anderen EBLs aus der Literatur, wie aus der relativen Verringerung des Dunkelstroms und verbesserten Diodenverhalten erkennbar ist [172, 173]. Jedoch ist zu betonen, dass das präsentierte Verfahren das Potenzial hat, viele kompatible Materialien für EBLs zu testen, ohne durch orthogonale Lösungsmittel limitiert zu sein.

Um dieses Potenzial zu demonstrieren und das Verfahren auf seine Reproduzierbarkeit zu überprüfen, wurden im Rahmen dieser Dissertation weitere Blockschichten hergestellt. Es wurde eine DBL aus P3HT auf eine dickere BHJ mit 200 nm Schichtdicke gedruckt (“Thick P3HT”). Ebenfalls wurde eine Blockschicht aus PTAA mit dem gleichen Lösungsmittel gedruckt und mit invertierter Architektur, PCBM als Material für eine Akzeptorblockschicht getestet. Die Ergebnisse der Strom-Spannungskennlinien sind in Abbildung 5.8 dargestellt.

Wie an der Reduktion des Dunkelstroms für $T_{Tube} = 150^\circ C$ erkennbar, weisen die Bauteile mit P3HT und PTAA auf dickerer BHJ den gleichen Trend zum Blocken des Injektionsstromes auf. Somit konnte gezeigt werden, dass das entwickelte Verfahren zur Herstellung einer Blockschicht nicht nur reproduzierbar, sondern auch auf andere Materialien übertragbar ist.

Im Falle von PCBM ergab sich keine signifikante Veränderung des Dunkelstroms. Dies wird dahingehend interpretiert, dass PCBM aufgrund seiner geringen Größe als kleines Molekül (SM, *small molecule*) leicht in die bestehende BHJ interkaliert und somit keine Blockschicht ausgebildet werden kann.

Interessanterweise ist der Dunkelstrom der nicht invertierten Referenzbauteile unter Vorwärtsspannung mehr als zwei Größenordnungen höher im Vergleich zu den Bauteilen, welche mit $T_{Tube} = 150^\circ C$ gedruckt wurden. Dies kann durch eine Erhöhung des Serienwiderstands durch die eingeführte Blockschicht

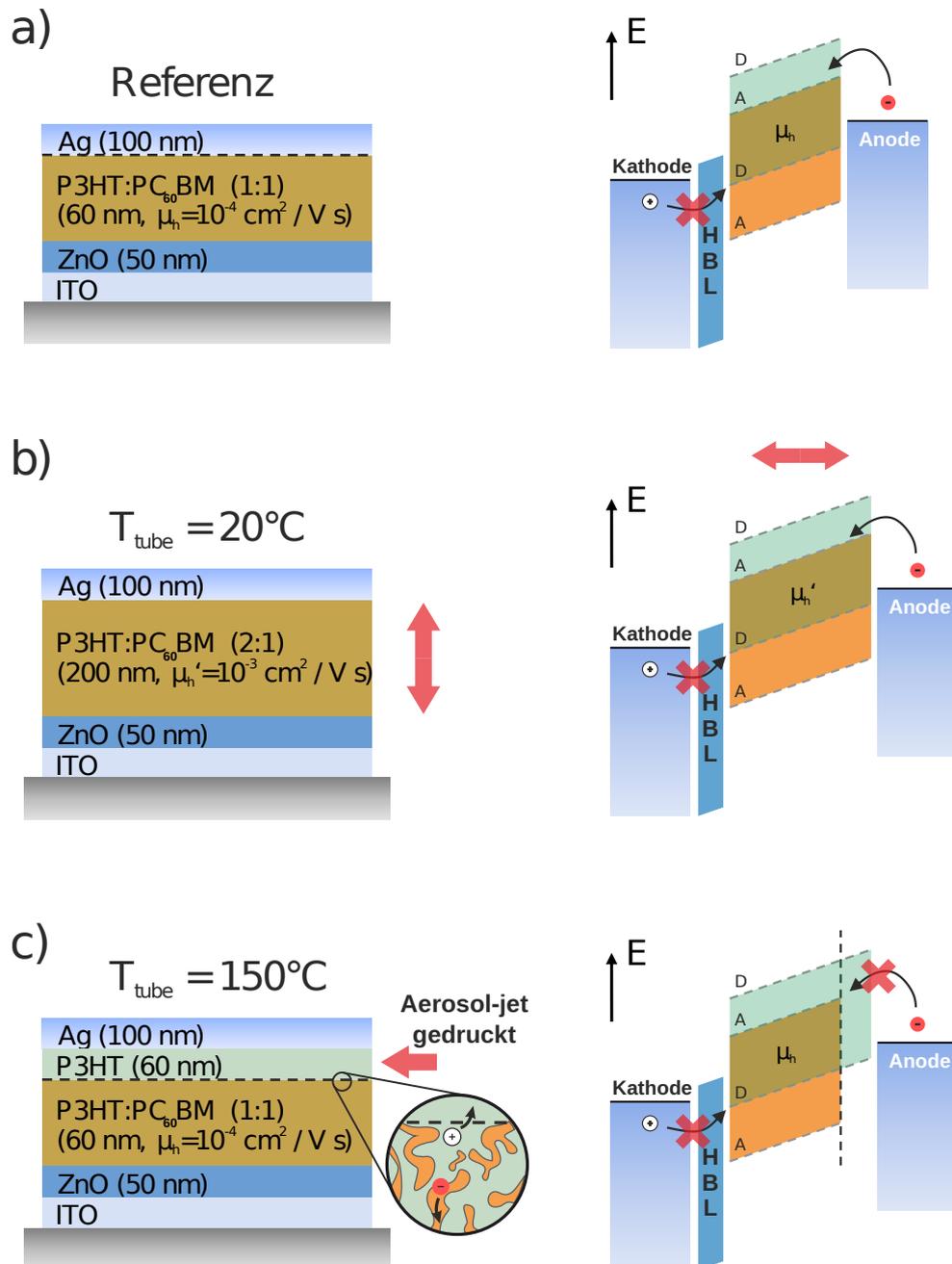


Abbildung 5.7.: Bauteilarchitekturen der verschiedenen OPDs mit den dazugehörigen Energiediagrammen unter Rückwärtsspannung: a) Referenzbauteil ohne zusätzliche Blockschicht. b) Bauteil mit bei $T_{\text{Tube}} = 20^\circ \text{C}$ gedruckter DBL. Aufgrund der langen Trocknungszeit vermischen sich die Schichten und die Schichtdicke der BHJ wird größer (roter Pfeil). c) Bauteil mit bei $T_{\text{Tube}} = 20^\circ \text{C}$ gedruckter DBL. Die Aerosol-jet gedruckte Schicht trocknet schnell, sodass das LUMO der BHJ räumlich erweitert wird und hierdurch Elektroden aus der Anode an der Injektion gehindert werden.

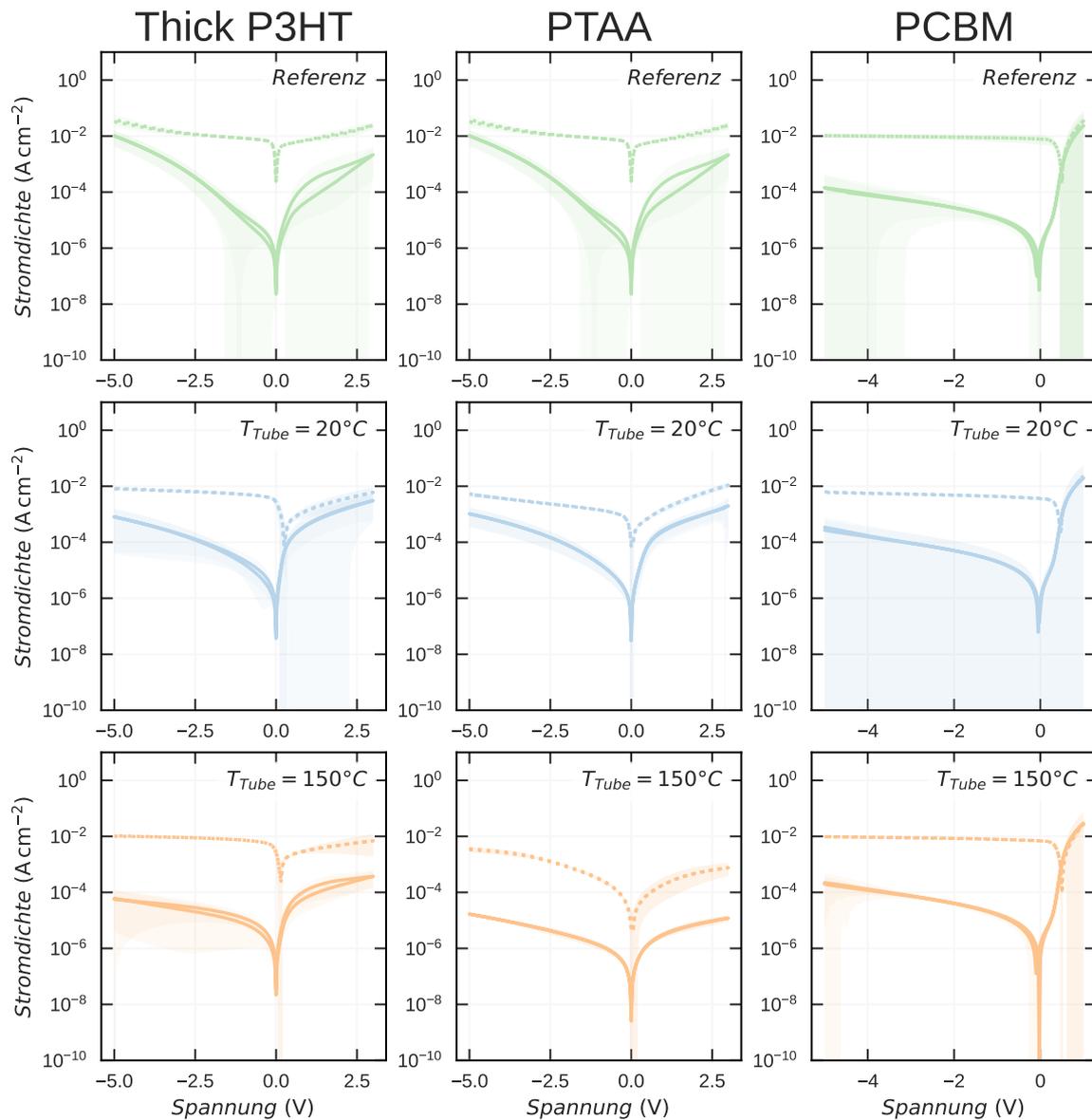


Abbildung 5.8.: Strom-Spannungskennlinien von Bauteilen, bei denen Blockschichten aus unterschiedlichen Materialien mit dem entwickelten Aerosol-jet Verfahren auf Basis des gleichen Lösungsmittels wie die BHJ gedruckt wurden.

erklärt werden. Normalerweise würde man keinen Unterschied zwischen der Strom-Spannungskennlinie des Dunkelstroms und Hellstroms unter Vorwärtsspannung erwarten (vergleiche die Bauteile mit PC₆₀BM). Daher kann der Unterschied ein Hinweis auf lichtunterstützte Ladungsträgerinjektion sein. Diese könnten mit Fallzuständen in der BHJ in Zusammenhang stehen oder mit einer verringerten Barriere der HBL durch die UV-Bestrahlung [68, 186]. Da für OPDs allerdings nur der Betrieb in Rückwärtsspannung relevant ist, wurden keine weiteren Untersuchungen diesbezüglich durchgeführt.

Zuletzt ist der positive Einfluss der zusätzlichen Blockschicht ebenfalls unter

Beleuchtung und Rückwärtsspannung sichtbar. Während die (nicht invertierten) Referenzbauteile eine starke Limitierung des Dunkelstroms für Spannungen von unter -2 V aufweisen, zeigen die Bauteile mit Blockschicht eine gleichförmige Lichtantwort über die gesamte gemessene Rückwärtsspannung. Dies kann als direkte Konsequenz der Reduktion der feldaktivierten Injektion der Ladungsträger interpretiert werden.

5.4. Spektrale Responsivität, Rauschen und Detektivität

In Abbildung 5.9 ist die Spektrale Responsivität (SR) abgebildet, welche die Stromantwort der OPDs für verschiedene Wellenlängen und Rückwärtsspannungen darstellt. Für Spannungen $> 0\text{ V}$ zeigt das Referenzbauteil die größte SR. Bei -2 V und $\lambda = 550\text{ nm}$ beträgt sie 436 mA W^{-1} . Hier weisen die Bauteile mit $T_{\text{Tube}} = 20^\circ\text{ C}$ eine SR von 175 mA W^{-1} auf, während die Bauteile mit $T_{\text{Tube}} = 150^\circ\text{ C}$ eine SR von 190 mA W^{-1} erreichen.

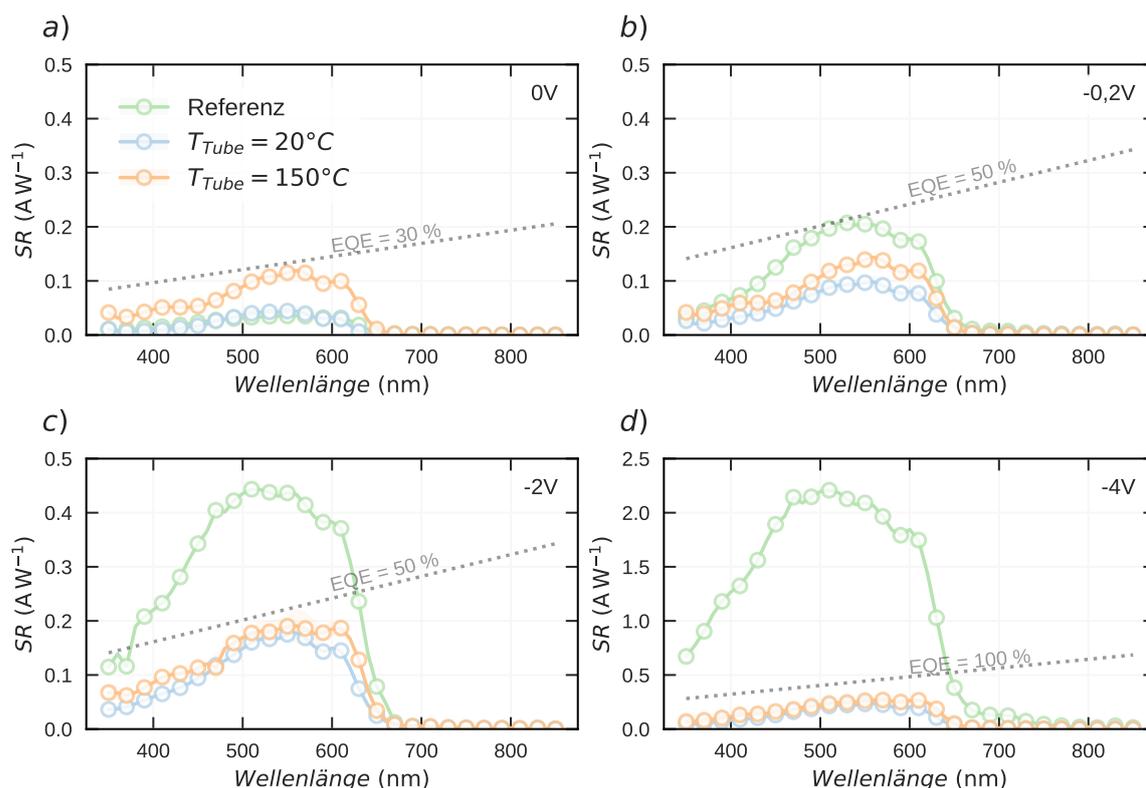


Abbildung 5.9.: Spektrale Responsivität SR gemessen bei verschiedenen Rückwärtsspannungen. Die gestrichelte Linie entspricht einer konstanten EQE als Referenzwert

Die Reduktion der SR aufgrund der zusätzlichen gedruckten Schichten kann als Folge einer leicht veränderten Morphologie der BHJ oder einer lichtabhängigen

Potenzierung der Stromantwort interpretiert werden [67, 187]. Um die Werte im Kontext der Lichtdetektierung zu interpretieren und die Sensitivität der Bauteile vergleichen zu können, muss die spezifische Detektivität (D^*) bestimmt werden. Diese Prüfzahl kombiniert die SR der Bauteile mit ihrem Stromrauschen und ihrer Pixelgröße und kann zum Vergleich verschiedener Fotodioden herangezogen werden (siehe Kapitel 3.7.6). In Abbildung 5.10 ist die spektrale Rauschdichte S_n der Bauteile für verschiedene Rückwärtsspannungen gezeigt.

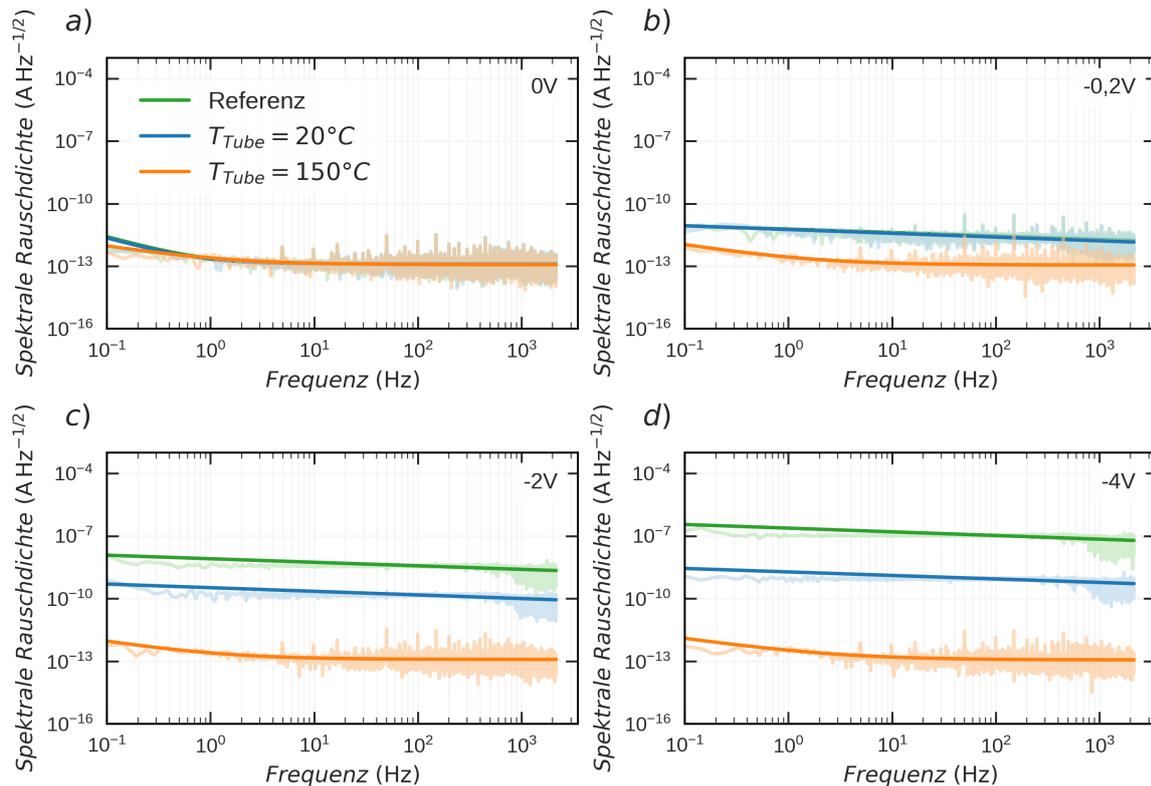


Abbildung 5.10.: Spektrale Rauschdichte gemessen bei verschiedenen Rückwärtsspannungen

Bei 0 V ist das Rauschen durch das thermische Rauschen dominiert und die Bauteile zeigen kein signifikant unterschiedliches Rauschen. Für größere Potenziale ist erkennbar, dass S_n für Bauteile mit $T_{\text{Tube}} = 150^\circ\text{C}$ weiterhin auf einem niedrigen Niveau bleibt, wohingegen das Referenzbauteil ein um ca. zwei Größenordnungen und das Bauteil mit $T_{\text{Tube}} = 20^\circ\text{C}$ um ca. eine Größenordnung erhöhtes Rauschen aufweist. Dies bestätigt die Verwendbarkeit der vorgestellten Herstellungsmethode für Multischichten, da die Rauschreduktion direkt mit der reduzierten Trocknungszeit der DBL korreliert werden kann. In Abbildung 5.12 ist die spezifische Detektivität der Bauteile dargestellt. In ihr spiegelt sich der gleiche Trend wider. Die leicht unterschiedlichen Werte für D^* verglichen zu [4] kommen dadurch zustande, dass für die Berechnung eine NUDFT anstelle einer DFT verwendet wurde. Zur besseren Übersicht sind in Tabelle 5.11 die erzielten D^* mit den anderen Bauteilkennzahlen aufgelistet. Der absolute Wert von D^* , welcher $> 10^{11}$ Jones für -2 V misst, ist im Einklang mit Literaturwerten für OPDs aus P3HT:PC₆₀BM [19].

Bauteil	i_{Dark}	SR	D*			-3 dB Cut-off		LDR
	(mA cm ⁻²)	(AW ⁻¹)	(cm Hz ^{1/2} W ⁻¹)			(kHz)		(dB)
	(-2 V)	(-2 V)	(-0 V)	(-2 V)	(-4 V)	(-2 V)	(0 V) (-2 V)	
$T_{\text{Tube}} = 150^\circ\text{C}$	0,084	0,190	$1,0 \cdot 10^{11}$	$1,7 \cdot 10^{11}$	$2,2 \cdot 10^{11}$	810	200	> 65
$T_{\text{Tube}} = 20^\circ\text{C}$	0,67	0,175	$4,3 \cdot 10^{10}$	$1,2 \cdot 10^8$	$1,7 \cdot 10^7$	590	180	> 30
Referenz	6,6	0,436	$3,5 \cdot 10^{10}$	$1,1 \cdot 10^7$	$2,0 \cdot 10^6$	2070	250	> 8

Abbildung 5.11.: Tabelle zur Übersicht der Bauteilcharakterisierung der OPDs mit Aerosol-jet gedruckter DBL

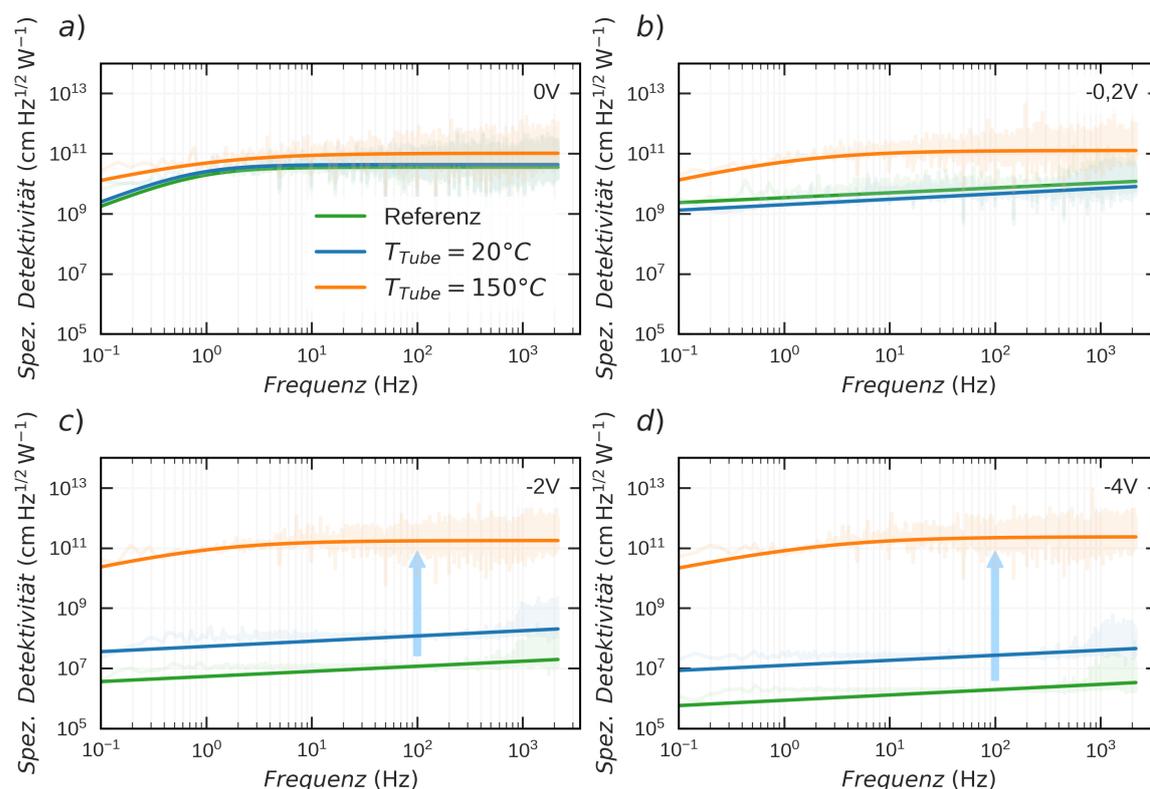


Abbildung 5.12.: Spezifische Detektivität D^* gemessen bei verschiedenen Rückwärtsspannungen

Darüber hinaus zeigt D^* der Bauteile mit $T_{\text{Tube}} = 150^\circ\text{C}$ einen frequenzunabhängigen Bereich für Frequenzen oberhalb von 50 Hz , während das Bauteil mit $T_{\text{Tube}} = 150^\circ\text{C}$ und das Referenzbauteil unter Rückwärtsspannungen eine Frequenzabhängigkeit aufweist. Die Frequenzabhängigkeit über die gesamte Bandbreite deutet auf einen erheblichen $1/f$ -Rauschanteil hin, dessen Ursache wahrscheinlich die Kombination und Rekombination von Ladungsträgern in Fallenzuständen ist [188]. Darüber hinaus können Fallenzustände durch energetische Variationen in der BHJ an der Grenzfläche zu den Elektroden entstehen [68, 189, 190]. Für die Bauteile mit $T_{\text{Tube}} = 150^\circ\text{C}$ ist zu erwarten, dass nur P3HT an der Grenzfläche mit der Elektrode vorhanden ist, sodass hier die Fallenzustandsdichte reduziert wird.

Wird die Spannungsabhängigkeit in Abbildung 5.12 betrachtet, fällt auf, dass die D^*

der Referenz und Bauteile, welche bei $T_{Tube} = 20^\circ C$ gedruckt wurden, stark mit der Spannung abfällt. In Anbetracht der hohen SR der Referenzbauteile erscheint dies auf den ersten Blick ungewöhnlich. Wird allerdings das Rauschen mit einbezogen, welches spannungsabhängig mit einer größeren Rate wächst, erklärt sich dieser Abfall. Die D^* der Bauteile, welche bei $T_{Tube} = 150^\circ C$ gedruckt wurden, zeigt hingegen eine leichte Erhöhung mit der Spannung. Dies demonstriert die erfolgreiche Rauschreduktion durch die DBL und weist auf einen minimierten negativen Einfluss des Druckverfahrens auf die Morphologie der BHJ hin.

In Tabelle 5.13 sind die gemessenen Bauteilkennzahlen für die Bauteile mit P3HT und mit PTAA als Blockschicht für OPDs mit 200 nm dicker BHJ aufgelistet. Die Messungen hierzu sind in Anhang A zu finden.

Kennzahlen	Spannung	Referenz 200 nm BHJ	P3HT $T_{Tube} 20^\circ C$	P3HT $T_{Tube} 150^\circ C$	PTAA $T_{Tube} 20^\circ C$	PTAA $T_{Tube} 150^\circ C$
i_{dark} (mA cm ⁻²)	-2 V	0,1	0,08	0,02	0,08	0,03
SR (AW ⁻¹)	-2 V	0,25	0,18	0,25	0,06	0,03
	0 V	$1,8 \cdot 10^{10}$	$2,1 \cdot 10^{11}$	$1,4 \cdot 10^{12}$	$5,5 \cdot 10^9$	$2,1 \cdot 10^9$
D^* (cm Hz ^{1/2} W ⁻¹)	-2 V	$4,4 \cdot 10^8$	$4,5 \cdot 10^8$	$2,7 \cdot 10^{12}$	$9,8 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^9$
	-4 V	$1,2 \cdot 10^7$	$7,7 \cdot 10^7$	$3,4 \cdot 10^{12}$	$2,7 \cdot 10^7$	$8,8 \cdot 10^8$

Abbildung 5.13.: Tabelle zur Übersicht der zusätzlich gedruckten Blockschichten P3HT und PTAA für Bauteile mit 200 nm dicker BHJ

Die Bauteile, welche zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit erneut mit P3HT gedruckt wurden, folgen dem gleichen Trend. Es kann ebenfalls eine erfolgreiche Rauschreduktion durch die DBL festgestellt. Die Bauteile mit Aerosol-jet bei $T_{Tube} = 150^\circ C$ gedruckter Blockschicht weisen ebenfalls eine signifikante Rauschreduktion auf (siehe auch Abbildung A.6). Allerdings lässt sich nicht die gleiche Steigerung von D^* mit erhöhter Rückwärtsspannung beobachten. Dies lässt sich eventuell dadurch erklären, dass eine Blockschicht aus PTAA im Vergleich zu einer DBL aus P3HT an der Grenzfläche zur BHJ mehr Fallenzustände aufweist. Allerdings übertrifft die absolute D^* die der Referenzbauteile ebenfalls und demonstriert damit das Potenzial des entwickelten Verfahrens in der Anwendung für neue Materialkombinationen.

5.5. Linearer Bereich

Für die Bauteile mit P3HT als DBL wurde darüber hinaus der lineare Bereich und die elektrische Bandbreite vermessen. In Abbildung 5.14 sind Messungen des dynamischen Bereichs dargestellt. Der sich aus ihnen ergebende lineare Bereich (LDR) ist in Tabelle 5.11 für 0 V und -2 V aufgelistet. Die Referenz hat mit 250 dB bei 0 V den größten linearen Bereich, gefolgt von den OPDs, welche bei $T_{Tube} = 150^\circ C$

gedruckt wurden. Sie weisen eine LDR von 200 dB bei 0 V auf und die OPDs mit $T_{Tube} = 20^\circ C$ eine LDR von 180 dB.

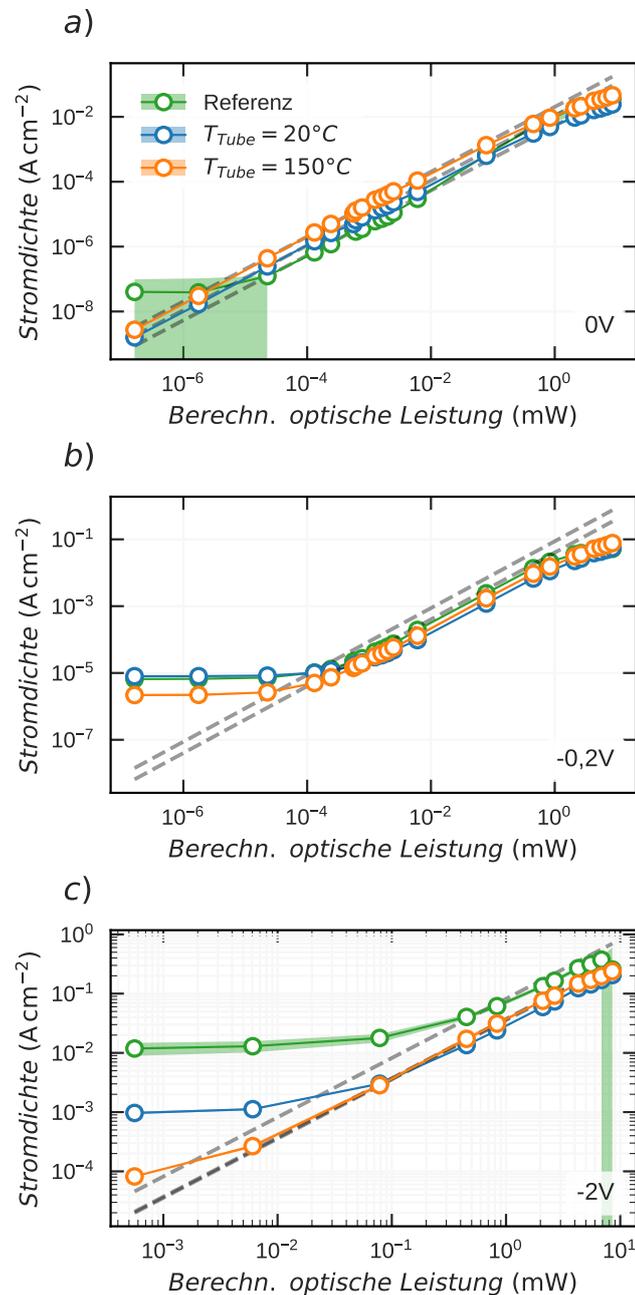


Abbildung 5.14.: Messung des dynamischen Bereichs und der LDR für verschiedene Rückwärtsspannungen. Die gestrichelten grauen Linien entsprechen dem linearen fit an die Messdaten zur Bestimmung der LDR.

Für $-2 V$ war der maximale Messbereich durch die verwendete optische Leistung der Leuchtquelle limitiert, sodass der vollständige lineare Bereich der Bauteile nicht abgedeckt werden konnte. In der Tabelle sind die Werte daher wahrscheinlich unterschätzt (mit $>$ gekennzeichnet). Es ist allerdings zu erkennen, dass der untere

Bereich, welcher durch das Rauschen limitiert ist, für die Bauteile mit $T_{Tube} = 150^\circ C$ drei Größenordnungen tiefer liegt. Dies spiegelt die Reduktion des Rauschens durch die DBL wider.

5.6. Geschwindigkeit / Elektrische Bandbreite

Zu guter Letzt wurde die elektrische Bandbreite B der Bauteile mit P3HT DBL durch ihre 3 dB Grenzfrequenz bestimmt. Die akkumulierten Messungen sind in Abbildung 5.15 dargestellt.

Die Referenz besitzt mit $(2070 \pm 340) kHz$ bei $-2 V$ die größte Bandbreite und ist somit das schnellste Bauteil. Die Bauteile mit bei $T_{Tube} = 150^\circ C$ gedruckter DBL weisen eine Bandbreite von $(810 \pm 130) kHz$ auf und entsprechen im Vergleich mit Werten aus der Literatur hiermit dem Stand der Technik für Bauteile mit P3HT:PC₆₀BM. Bauteile, welche mit $T_{Tube} = 20^\circ C$ gedruckt wurden, weisen hingegen eine geringere Bandbreite von $(590 \pm 90) kHz$ auf. Die höhere Geschwindigkeit für Bauteile mit optimierter T_{Tube} ist eine weitere Demonstration des erfolgreichen Drucks der DBL unter gleichzeitiger Erhaltung der für die Bauteilperformance relevanten Morphologie der BHJ.

Aufgrund des wie oben beschrieben nicht erkennbaren Effekts für Bauteile mit PC₆₀BM, sind diese hier nicht weiter aufgelistet.

5.7. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von Blockschichten für OPDs vorgestellt. Es ist nicht auf orthogonale Lösungsmittel oder Vernetzung der Schichten angewiesen und verwendet die kontaktlose und digitale Aerosol-jet Drucktechnologie. Das Potenzial des entwickelten Verfahrens wurde durch den Druck verschiedener Blockschichten auf einer P3HT-basierten BHJ mit dem gleichen Lösungsmittelsystem demonstriert. Das Verfahren nutzt die Reduzierung der Lösemittelkonzentration der Aerosoltröpfchen im Flug, indem die Temperatur T_{Tube} des zuführenden Schlauchs verändert wird. Hierdurch kann die Trocknungszeit von gedruckten Schichten von Minuten auf Sekunden herabgesetzt werden und gleichzeitig ein negativer Einfluss auf die darunter liegende BHJ effektiv vermieden werden. Bei $-2 V$ Rückwärtsspannung weisen OPDs, welche bei $T_{Tube} = 150^\circ C$ mit DBL bedruckt sind, eine Rauschreduktion von über drei Größenordnungen verglichen zu Bauteilen ohne zusätzliche Blockschicht auf. Hierdurch werden spezifische Detektivitäten von $> 10^{11} Jones$ über einen Bereich von $> 4 V$ sowie schnelle $-3 dB$ Grenzfrequenzen von $810 kHz$ und LDRs von $200 dB$ bei $0 V$ erreicht.

Zusätzlich konnte durch die Anwendung des Verfahrens auf das Polymer PTAA die Möglichkeit, andere Materialien verwenden zu können, demonstriert werden.

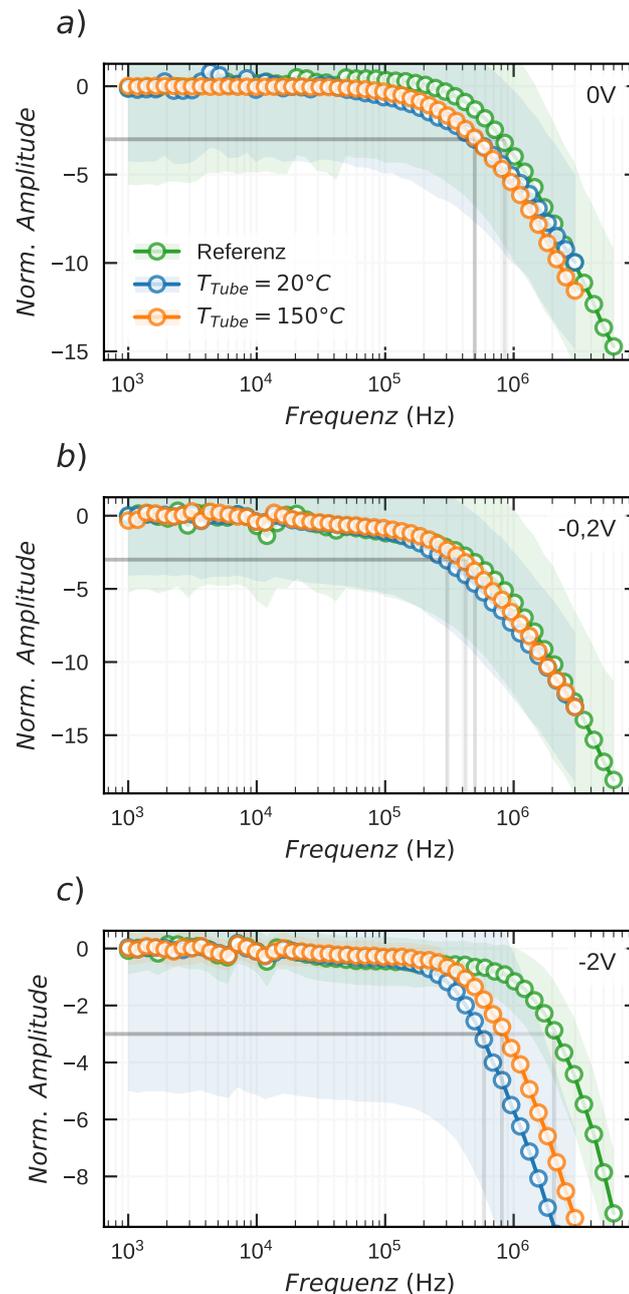
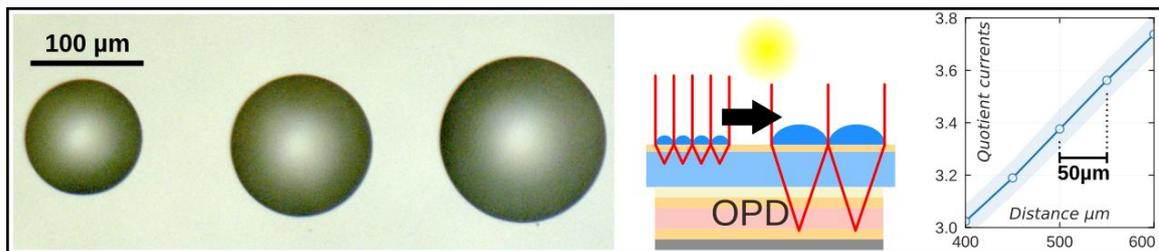


Abbildung 5.15.: Elektrische Bandbreiten der Bauteile mit P3HT DBL für verschiedene Rückwärtsspannungen. Die grauen Linien indizieren die 3 dB Grenzfrequenz.

Eine Limitierung für die Anwendung des Verfahrens könnte bei kleinen Molekülen bestehen, welche einfacher in andere Materialien interkalieren können. Hinweise hierauf konnten durch den Druck von PC₆₀BM präsentiert werden.¹

¹ Inhalte dieses Kapitels wurden in der Fachzeitschrift *Advanced Electronic Materials* unter der freien Creative-Commons (CC-BY) Lizenz vorveröffentlicht [4]

6. Mikrolinsenintegration für Abstandsmessungen



Kapitel 5 behandelte die Entwicklung eines Druckverfahrens für Mehrschichtsysteme, das zur internen Rauschreduktion in OPDs verwendet wurde. In diesem Kapitel wird weiterführend die Kombination gedruckter Mikrooptik mit OPDs für absolute Abstandssensoren beschrieben. Hierfür wurden der in Kapitel 4.3 vorgestellte modulare Messaufbau verwendet. Die Bauteilkennzahlen der OPDs werden vermessen und insbesondere der lineare und nichtlineare dynamische Bereich untersucht. Die gewonnenen Kenntnisse erlauben eine Verwendung des optoelektronischen Systems aus OPD und Mikrolinsen, um mittels des Effekts der fokusinduzierten Stromantwort (FIP) akkurate Abstandsmessungen im Bereich von einigen Mikrometern bis Zentimetern zu demonstrieren. Es stellte sich heraus, dass hierfür eine zusätzliche Silberschattenmaske gedruckt werden muss, um zu garantieren, dass das bestrahlte Licht allein durch den optischen Pfad der Mikrolinsen auf die Detektorfläche der OPDs trifft.*

Inhalte dieses Kapitels wurden in der Fachzeitschrift *Advanced Sensor Research* unter der freien Creative-Commons (CC-BY) Lizenz vorveröffentlicht [1].

6.1. Einleitung und Stand der Technik

Die komplexen Eigenschaften von Licht und dessen Interaktion mit Materie eröffnen enorm vielfältige Möglichkeiten für optische Sensoren in Anwendungsgebieten wie Umweltsensoren, Vitalzeichenmonitoring, medizinischer Diagnostik, Signalverarbeitung und bildgebender Verfahren [28, 31, 191]. Diese Vielfältigkeit von Anwendungsgebieten erklärt den Erfolg von optischen Sensoren als Schlüsseltechnologie in moderner Industrie- und Konsumelektronik. Diese Mannigfaltigkeit von Anwendungsgebieten erklärt den Erfolg von optischen Sensoren als Schlüsseltechnologie in moderner

Industrie- und Konsumelektronik. Jedoch entsteht durch die voranschreitende Entwicklung neuer Technologien wie der Robotik oder der hybriden, flexiblen und tragbaren Elektronik neue Anforderungen. Es werden beispielsweise Miniaturisierung, dünne Formfaktoren sowie, eine hohe Performance notwendig. Darüber hinaus besteht ein Bedarf zur einfachen Herstellung und Integration optischer Sensoren. Im Gegensatz zur klassischen Siliziumbasierten Elektronik, welche durch die feste Beschaffenheit der Bauteile und benötigten seltenen Materialien limitiert ist, verspricht das aufstrebende Wissenschaftsfeld der gedruckten und flexiblen Optoelektronik diese Anforderungen in naher Zukunft zu erfüllen. Die Hauptvorteile der gedruckten Optoelektronik verbinden das frei veränderbare digitale Design, die präzise Tintenposition, ultradünne Formfaktoren, die Möglichkeit flexible Substrate verwenden zu können und die Vielfältigkeit der kohlenstoffbasierten organischen Halbleiter mit einer Bandbreite von optoelektronischen Eigenschaften [32]. Beispielsweise wurden organische Fotodioden (OPDs) bereits für flexible Pulsoximeter [33, 44], farbselektive Systeme zur optischen Datenübertragung (*visible light communication*, VLC) [7], oder für einen vollständig polymerbasierten Dämmerungsschalter [45] verwendet. Neuere Forschungsarbeiten haben darüber hinaus OPDs mit breiter Absorption im sichtbaren und Nahinfrarotbereich [9, 113], Rauschreduktion (siehe Kapitel 5 und [4]), Farb- und Polarisationsselektivität [7, 49, 120, 192, 193] sowie Abtastraten im Megahertzbereich [194] vorgestellt.

Darüber hinaus eröffnen digitale Drucktechnologien neue Möglichkeiten für anpassbare Mikro- und Nanooptik, welche in optoelektronische Bauteile integriert werden können. Beispielsweise wurden zuletzt optische Elemente zur effizienteren Lichtauskopplung in gedruckten lichtemittierenden Bauteilen [50] oder Inkjet-gedruckte Mikrolinsenarrays für optische Bildgebung [51–58] vorgestellt. Vor kurzem präsentierte Zhang et al. einen industriell kompatiblen Inkjet Druckprozess mit einer optimierten UV-vernetzenden Tinte, welche geringen Volumenverlust beim Trocknen, hohe Formstabilität, und die Möglichkeit eine hohe Mikrolinsendichte zu erreichen vereint [51]. Während es Beispiele in der Literatur gibt, die Mikrolinsen in Anwendungen wie der Messung von Kapillarfluss im Mikrometerbereich [56] oder dem Auskoppeln von Licht aus optischen Fasern [57, 58] präsentieren, gibt es bisher keine Arbeiten, die Mikrolinsen mit organischer Optoelektronik kombinieren.

Die Integration von OPDs mit digital gedruckter Mikrooptik in einem zusammenhängenden Prozess hätte Vorteile für die Entwicklung von optischen Systemen mit neuer Funktionalität. Vor allem könnte die Kombination von UV-vernetzbarer Tinte mit Konzepten zur Anpassung der Geometrie und des digitalen Designs gedruckter Mikrolinsen [51, 52, 57], anpassbare Eigenschaften, hohe Integrierbarkeit und die Möglichkeit zur Realisierung von akkuraten optischen Positionssensoren bieten.

Generell existieren viele verschiedene Methoden optischer Abstandsmessung. Ein simpler Ansatz ist es, eine LED und Fotodiode (PD) nebeneinander zu platzieren und das reflektierte Licht eines Objekts zu messen. Beispiele aus der Literatur umfassen Systeme mit klassischen Siliziumdioden und Dioden aus organischem Material [195, 196]. Der kleinstmögliche Messabstand ist hier durch den Abstand von LED und PD limitiert und beträgt typischerweise ca. 1 mm [197]. Eine Weiterentwicklung dieses

Ansatzes ist eine vertikale Integration von LED und PD, die durch die Verwendung einer semitransparenten PD realisiert werden kann. Der berichtete Messbereich aus der Literatur reicht von 1 *mm* zu 10 *mm* mit einer Auflösung von 1 *mm* [198, 199]. Ein Nachteil dieser Bauweise optischer Abstandssensoren ist ihre hohe Abhängigkeit von der Intensität und Direktionalität des reflektierten Lichts in Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften des gemessenen Objekts.

Eine weitere optische Abstandsmessmethode basiert auf Triangulation und wurde beispielsweise von Oka et al. in einem siliziumbasierten mikrooptischen Abstandssensor verwendet [200]. Der Sensor erreichte einen Messbereich von 1 *mm* und eine eindrucksvolle Wiederholungsgenauigkeit von $< 3 \mu\text{m}$. Allerdings ist die Herstellung des Sensors relativ komplex und die Festigkeit des anorganischen Materials lässt keine Anwendung für flexible oder dehnbare Anwendungen zu. Ähnlich können Abstandsmessungen, welche auf Laufzeitmessungen basieren, bewertet werden. Ein repräsentatives Beispiel ist das von Markvicka et al. verwendete kommerziell erhältliche siliziumbasierte LIDAR System, das einen Messbereich von 5 – 200 *mm* mit einer Auflösung von $\pm 1 \text{ mm}$ aufweist [195].

Eine Technik, die viele der Probleme löst, ist die sogenannte fokusindizierte Stromantwort-Technik (kurz FIP-Technik). Der FIP-Effekt basiert auf der universell beobachtbaren Abhängigkeit der Stromantwort eines Fotodetektors von der Bestrahlungsstärke (in W/m^2) und wurde von O. Pekkola et al. eingeführt (siehe auch Kapitel 2.4) [82]. Zur Umsetzung der Technik verwendeten Pekkola et al. zwei semitransparente Fotodetektoren, die auf einer optischen Achse mit einer Lichtquelle und einer fokussierenden optischen Linse lagen. Da der eine Detektor im Fokus der Linse, und der andere außerhalb des Fokus positioniert wurde, unterschieden sich die optischen Leistungsdichten auf den Detektorflächen erheblich. Pekkola et al. demonstrierten, dass durch den Betrieb der Fotodetektoren im nichtlinearen Bereich, der Quotient der unterschiedlichen Stromantworten der Fotodetektoren als ein eindeutiger Wert für die absolute Abstandsmessung zur Lichtquelle verwendet werden kann. Hierdurch wird die Messung von Schwankungen der Bestrahlungsstärke unabhängig. Die FIP-Technik besitzt, verglichen mit konventionellen Techniken zur optischen Abstandsmessung, mehrere Vorteile. Sie ermöglicht Messungen aus einem einzigen Punkt sowie von der Oberfläche des Messobjekts unabhängige absolute Abstandsmessungen und ist sogar für das Mischen modulierter Signale für simultane Abstandsmessung geeignet [82]. Die Technik wurde mit Sensoren auf der Materialbasis von amorphem Silizium, PbS, CdTe, CIGS, CIS, CZTS, sowie für verschiedene organische Materialien demonstriert [82, 201–203]. Ein Überblick über die in der Literatur veröffentlichten FIP-basierten Auflösungen und Bereiche von Abstandsmessungen bietet Tabelle 6.1:

Tabelle 6.1.: Überblick von Abstandsmessungen unter Verwendung des FIP-Effekts

Material	Messbereich	Max Auflösung	Optik	Ref
PbS	45 – 165 <i>cm</i>	0,5 <i>mm</i>	Optische Linse	[82]
Amorphes Silizium	123 – 126 <i>cm</i>	2 <i>mm</i>	Optische Linse	[201]
BDP-OMe:C60 (OPD)	0 – 30 <i>mm</i>	N.A.	Optische Linse	[202]
QM1:C60 (NIR OPD)	25 – 50 <i>mm</i>	N.A.	Optische Linse	[202]
Dimeric Polymethine (NIR OPD)	0 – 10 <i>mm</i>	N.A.	Optische Linse	[203]
P3HT:IDTBR (NIR OPD)	100 μm – 4 <i>mm</i>	50 μm	Inkjetgedruckte Mikrolinsen	Diese Arbeit

In dieser Dissertation werden die Vorteile von OPDs mit den Vorteilen digital gedruckter Mikrolinsen als mikrooptische Elemente kombiniert. Um das Potenzial dieses Ansatzes zu zeigen, werden optische Abstandsmessungen auf der Basis einer modifizierten Version der FIP-Technik demonstriert. Die auf die OPD mittels Inkjet integrierten Mikrolinsen sind so angepasst, dass sie Licht in die aktive Schicht fokussieren. In der vorgestellten Variante der Technik wird der Quotient aus dem Fotostrom einer OPD mit Mikrolinsen und einer Referenz-OPD ohne Mikrolinsen verwendet. Durch den FIP-Effekt ist es möglich, den Quotienten als eindeutigen Referenzwert für absolute Abstandsmessungen von der Detektorfläche zur Lichtquelle zu verwenden. Es wird gezeigt, dass der Inkjetdruck nicht nur Formfreiheit in der *xy*-Ebene, sondern auch Formfreiheit in der *z*-Richtung ermöglicht. Indem Mikrolinsen verschiedener Größen und folglich mit verschiedenen Brennweiten gedruckt werden, gelingt die Integration der Mikrolinsen, angepasst an die Bauteildimensionen und Substratdicke. Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung ist dies der erste Versuch, flüssigprozessierte OPDs mit gedruckten Mikrolinsen auf einem einzelnen Substrat zu integrieren. Die erreichte Auflösung der Abstandsmessung von bis zu 50 μm unterstreicht das Potenzial des Ansatzes für hochakkurate Abstands- und Näherungssensoranwendungen im Nahbereich.

6.2. Integration von Mikrolinsen mit OPDs

In Abbildung 6.1 a ist ein Mikroskopbild mit Mikrolinsen verschiedener Größen zu sehen. Die Linsen sind in Kooperation mit Qiaoshuang Zhang mittels des Inkjet-Verfahrens gedruckt worden. Zur Herstellung der Mikrolinsen verschiedener Größen wurde nicht nur die Formfreiheit des digitalen Drucks auf der Substratebene

genutzt, sondern darüber hinaus Formfreiheit in die z-Richtung eingeführt. Durch die Anpassung der Anzahl an Inkjet-Tröpfchen per Mikrolinse und durch die Anpassung des Kontaktwinkels durch O_2 -Plasmabehandlung des Substrates, war es möglich, die Mikrolinsengeometrie und ihren Fokuspunkt im Submillimeterbereich zu ändern (siehe Abbildung 6.1 a-c). Hierdurch kann Licht effektiv näher an die absorbierende BHJ der OPD fokussiert werden. In Zukunft könnten so unterschiedliche Substratdicken Verwendung finden. Eine schematische Darstellung des Prinzips ist in Abbildung 6.1 d wiedergegeben.

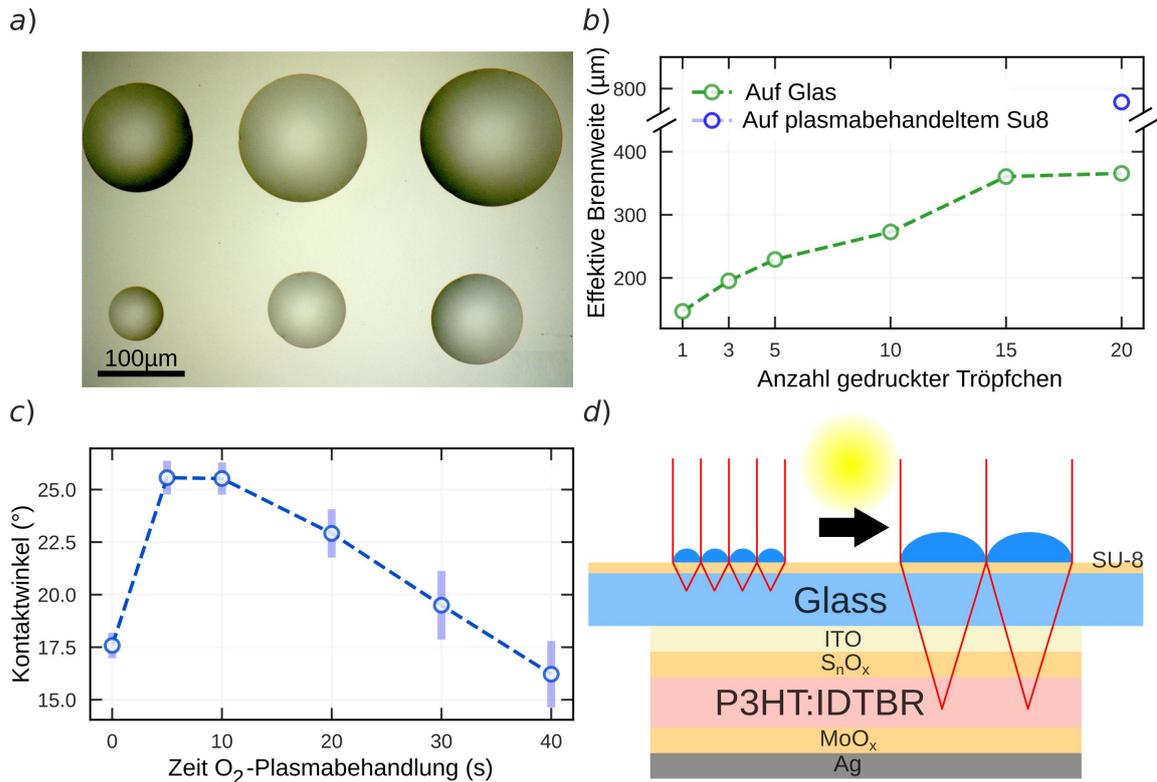


Abbildung 6.1.: Formfreiheit der Brennweite von Mikrolinsen: a) Mikrolinsen, die mit unterschiedlicher Anzahl von Inkjet-Tröpfchen gedruckt wurden, um ihre Größe anzupassen (Maßstab = 100 μm) b) Änderung der effektiven Brennweite abhängig von der Anzahl der Inkjet-Tröpfchen und des Substrats. c). Kontaktwinkel der Su8 Tinte auf einer Su8 Schicht in Abhängigkeit verschiedener O_2 -Plasma Behandlungszeiten. Die Messunsicherheit ist mit 1σ Standardabweichung angegeben. d) Skizze inkjetgedruckter Mikrolinsen auf einer OPD integriert. Durch Anpassung der Größen und Aspektverhältnisse der Mikrolinsen kann ihre Brennweite vergrößert werden und Licht in die OPD fokussiert werden. Die Linsen und Substratmessungen sind in Kooperation mit Qiaoshuang Zhang mittels des Inkjet-Verfahrens gedruckt worden.

Die OPDs wurden auf mit Indium-Zinnoxid (ITO) vorstrukturierten Glassubstraten hergestellt. Eine SnO_x Lochblockschicht (HBL) und eine breitbandig absorbierende BHJ auf Basis von P3HT:IDTBR wurden durch Rotationsbeschichtung aufgebracht. Zusätzlich wurde MoO_3 als Elektronenblockschicht (EBL) und Silber als abschließende Elektrode mittels Vakuumaufdampfen verwendet. Die Bauteilarchitektur entspricht der von Krebsbach et al. verwendeten OPD [6]. Die Pixelgröße ist durch den Überlapp der ITO und Ag-Elektroden definiert und entspricht einer aktiven

Fläche von 1 mm.

Es wurde die Abhängigkeit der Größe der Mikrolinsen im Bereich von einem bis zu 20 Inkjet-Tröpfchen pro Mikrolinse untersucht. Um die effektive Brennweite der gedruckten Mikrolinsen zu berechnen, wurde das optische System aus Glassubstrat, transparenter ITO-Elektrode und Mikrolinsen mit der kommerziellen ZEMAX Optiksoftware simuliert. Die Simulationen wurden von Qiaoshuang Zhang durchgeführt, die sich in ihrer Dissertation ausführlich mit gedruckten Mikrolinsen beschäftigt. Als Parameter wurden die Geometrie der Mikrolinsen, die Höhe und der Brechungsindex der verwendeten Schichten verwendet. Wie in Abbildung 6.1 a-b gezeigt, ermöglicht die vorgestellte Anpassung eine präzise Änderung der Brennweite in einem Bereich von 150 zu 350 μm . Dies ist vergleichbar mit Brennweiten, die in der Literatur beschrieben wurden [52, 57]. Jedoch musste aufgrund der Stärke des Glassubstrates die Brennweite weiter vergrößert werden. Daher wurde zusätzlich ein Epoxidharz-basierter Fotolack (Su8) auf das Glassubstrat aufgetragen, dessen Oberflächenenergie mittels O_2 -Plasma modifiziert wurde. Die Schicht ändert den Kontaktwinkel der gedruckten Mikrolinsen (siehe Abbildung 6.1 c) und folglich ebenfalls deren Brennweite. Für eine Mikrolinse, die aus 20 Inkjet-Tröpfchen einer Größe von 10 pL gedruckt wurde, konnte wegen des reduzierten Aspektverhältnisses eine berechnete Brennweite von 775.4 μm erreicht werden (siehe Abbildung 6.1 b). Der Durchmesser der Mikrolinse entsprach 195.4 μm und ihre Höhe betrug 11.7 μm . Durch den vergrößerten Durchmesser der Mikrolinsen ist zusätzlich die absolute Lichtmenge, die fokussiert wird, vergrößert.

6.3. Bauteilperformance

Im folgenden Abschnitt wird die Auswertung der Bauteilperformance der OPDs mit integrierten Mikrolinsen und der Referenz ohne Mikrolinsen beschrieben. Alle Bauteile zeigen eine dem Stand der Technik entsprechende Performance und eine hohe Reproduzierbarkeit.

In Abbildung 6.2 a wird exemplarisch eine OPD mit integrierten Mikrolinsen dargestellt. Es wurden insgesamt neun Referenzbauteile und fünf Bauteile mit Mikrolinsen untersucht. Die Mikroskopaufnahme zeigt, wie neun Mikrolinsen in die 1 mm große und durch die Elektroden der OPD definierte Pixelfläche passen. Eine höhere Dichte der Mikrolinsen erhöhte die Wahrscheinlichkeit von Defekten oder dem Zusammenfließen benachbarter Tropfen.

In Abbildung 6.2 b ist die Stromspannungscharakteristik der Bauteile im Dunkeln zu sehen. Bei -2 V Rückwärtsspannung wird ein niedriger Dunkelstrom $j = 20 \pm 10\text{ nAcm}^{-2}$ erreicht. Wie erwartet ergibt sich im Rahmen der statistischen Messunsicherheit kein signifikanter Unterschied für die OPDs mit Mikrolinsen und die Referenz ohne Mikrolinsen. In Abbildung 6.3 a-b ist die Spektrale Responsivität bei 0 V und -2 V Rückwärtsspannung dargestellt.

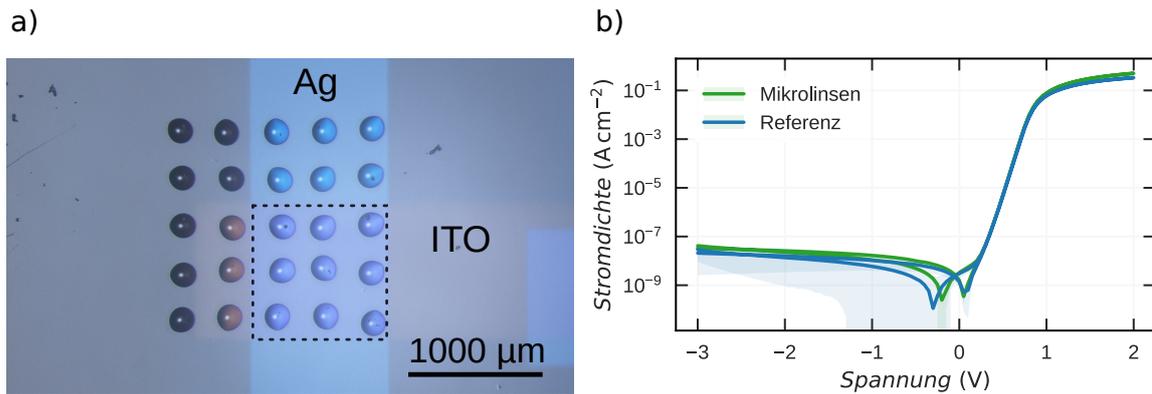


Abbildung 6.2.: OPDs mit integrierten Mikrolinsen: a) Mikroskopbild der Mikrolinsen auf der transparenten Seite der OPD (Rückseite des ITO strukturiertes Glassubstrats). b) Strom-Spannungskennlinie der OPD mit Mikrolinsen und der Referenz ohne Mikrolinsen. Als Schattierung eingezeichnet ist die Standardabweichung von 1σ .

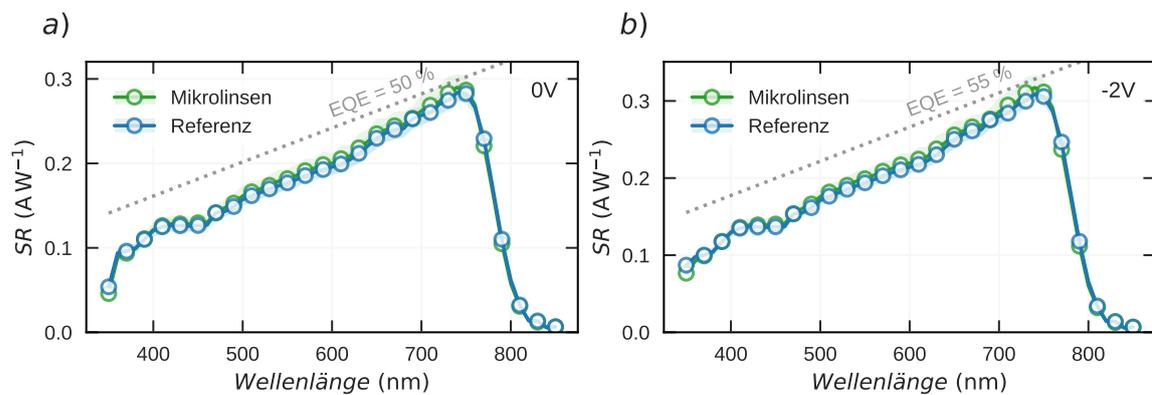


Abbildung 6.3.: Spektrale Responsivität für a) 0 V und b) für -2 V Rückwärtsspannung. Als Schattierung eingezeichnet ist die Standardabweichung von 1σ . Die unterbrochene graue Linie ist eine konstante hypothetische Referenz-EQE, die zur Anschaulichkeit in eine SR umgerechnet wurde.

Bei -2 V und einer Wellenlänge von 750 nm erreichen die Bauteile eine SR von 310 ± 20 mAW⁻¹. Da die Bauteile für die Messung mit Lichtleistung von ca. $5 - 50$ µW beleuchtet werden (siehe Kapitel 3.7.2), werden sie im linearen Bereich betrieben und weisen ebenfalls im Rahmen der statistischen Grenzen keinen signifikanten Unterschied auf. In Abbildung 6.4 ist die spektrale Rauschdichte bei 0 V und -2 V Rückwärtsspannung dargestellt. Es ist ein frequenzunabhängiges weißes Rauschen für Frequenzen > 100 Hz sichtbar und es werden niedrige Rauschdichten von $(2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-14}$ erreicht. Bei der Messung im Dunkeln zeigt sich wie erwartet kein signifikanter Unterschied.

Abbildung 6.5 stellt die Spezifische Detektivität der Bauteile bei 0 V und -2 V Rückwärtsspannung dar. Da sich die Kennzahl aus dem Verhältnis des Rauschens zur Responsivität ergibt (normiert mit der Detektorfläche), werden auch hier hohe Werte von $(1,2 \pm 0,5) \cdot 10^{12}$ Jones erreicht.

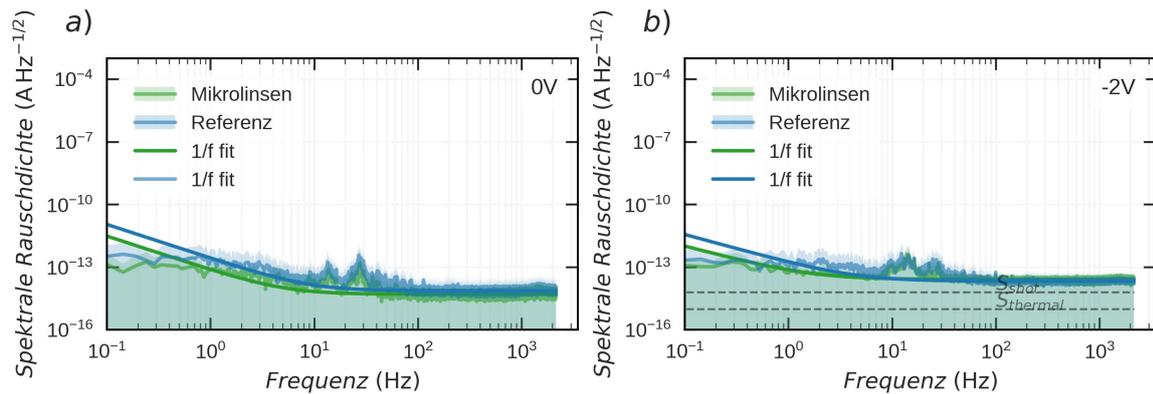


Abbildung 6.4.: Spektrale Rauschdichte für a) 0 V und b) für -2 V Rückwärtsspannung. Der eingezeichnete schattierte Bereich entspricht hierbei der Standardabweichung der gemittelten Messdaten. Für den $1/f$ -fit wurde der Datenbereich gewählt, der kein Störsignal (pick-up) aufweist.

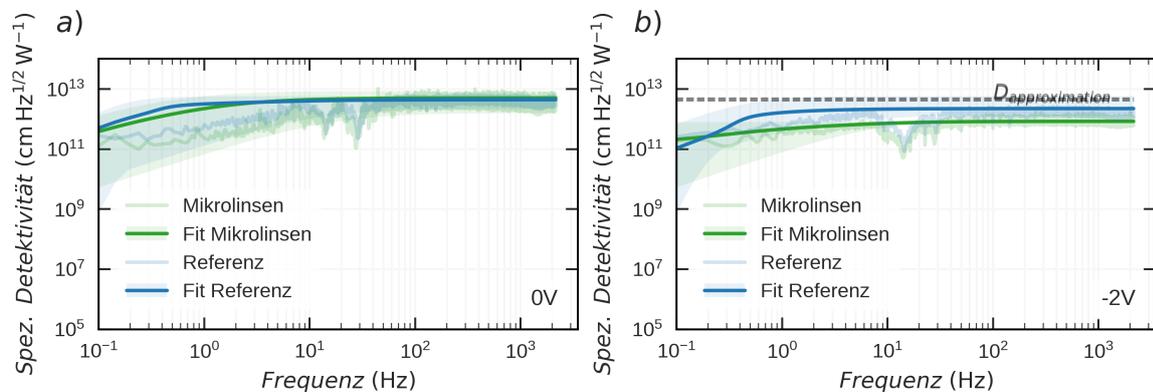


Abbildung 6.5.: Spezifische Detektivität für a) 0 V und b) für -2 V Rückwärtsspannung. Der eingezeichnete schattierte Bereich entspricht hierbei dem Bereich zwischen dem niedrigsten und höchsten Fit der Detektivität. $D_{\text{Approximation}}$ entspricht D^* , welche sich für eine mit einem nach Gleichung 3.12 genäherten Rauschstrom ergibt.

In Abbildung 6.6 ist die Messung der elektrischen Bandbreite bei 0 V und -2 V Rückwärtsspannung dargestellt. Es ergeben sich schnelle -3dB -Grenzfrequenzen von aufgerundet $2,2 \pm 0,4\text{ MHz}$.

Des Weiteren ist in Abbildung A.9 exemplarisch die zeitliche Stromantwort auf ein Rechtecksignal für verschiedenen Frequenzen dargestellt.

6.4. Nichtlinearer dynamischer Bereich

Zur Auswertung der Stromantwort bei verschiedenen Bestrahlungsstärken wird in Abbildung 6.7 der Dynamikbereich für 0 V und -2 V Rückwärtsspannung für Bauteile mit Mikrolinsen und Referenzbauteile aufgezeigt. Die schwarze

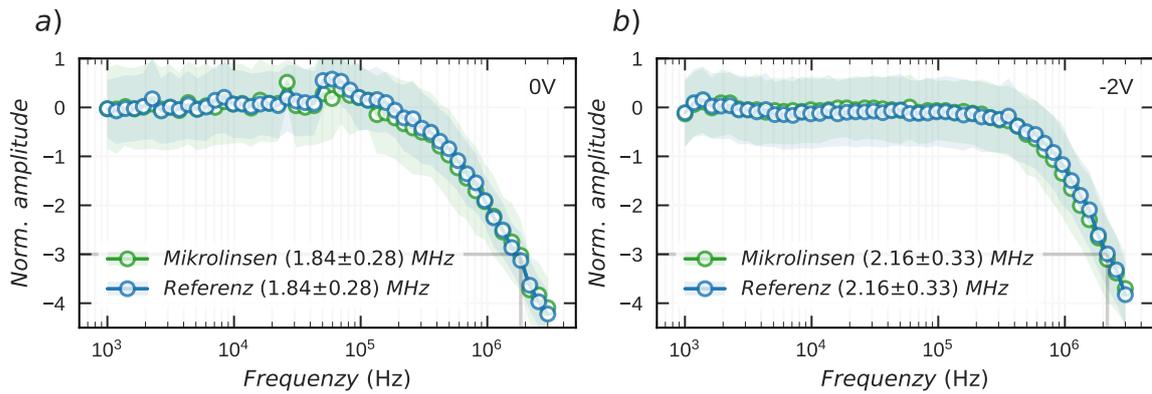


Abbildung 6.6.: Elektrische Bandbreite für a) 0 V und b) für -2 V Rückwärtsspannung. Die grauen Linien markieren die -3dB Grenzfrequenz. Als Schattierung eingezeichnet ist die Standardabweichung von 1σ .

unterbrochene Linie ist ein *linearer* Fit¹, anhand dessen der lineare dynamische Bereich (LDR) als der Bereich, der weniger als 5% abweicht, berechnet wurde. Es ergibt sich eine LDR von $203 \pm 5\text{ dB}$.

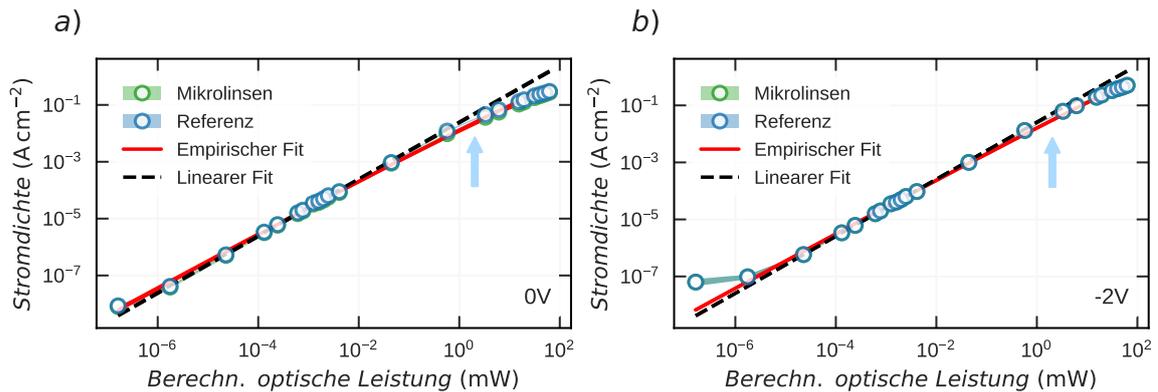


Abbildung 6.7.: Dynamischer Bereich und Berechnung der LDR durch Anpassung eines linearen Fits (Steigung = 1 in logarithmischer Darstellung) und Einbeziehung der Daten mit $< 5\%$ Abweichung zum Fit für 0 V und -2 V Rückwärtsspannung. Die rote Kurve ist ein empirisch gefundener Fit $f = a \cdot \log_{10}(bx)x$ zur Abschätzung des nicht-linearen Bereichs bei hohen Bestrahlungsstärken. Der schattierte Bereich entspricht der Standardabweichung. Die blauen Pfeile entsprechen der absoluten optischen Leistung der fasergekoppelten LED.

Für die weitere grafische Darstellung des nichtlinearen Bereichs wurde die von der Bestrahlungsstärke abhängige Dynamische Responsivität aus den Daten zum Dynamikbereich berechnet.

Bei hohen Bestrahlungsstärken weist die Stromantwort ein nichtlineares Verhalten über zwei Größenordnungen auf. Eine Erklärung hierfür können Rekombinationsverluste in der BHJ sein, welche bei erhöhten Dichten fotogenerierter Ladungsträger aufgrund

¹ $ax^1 + b$, in doppel-logarithmischer Darstellung entspricht dies einer Geraden mit der Steigung=1

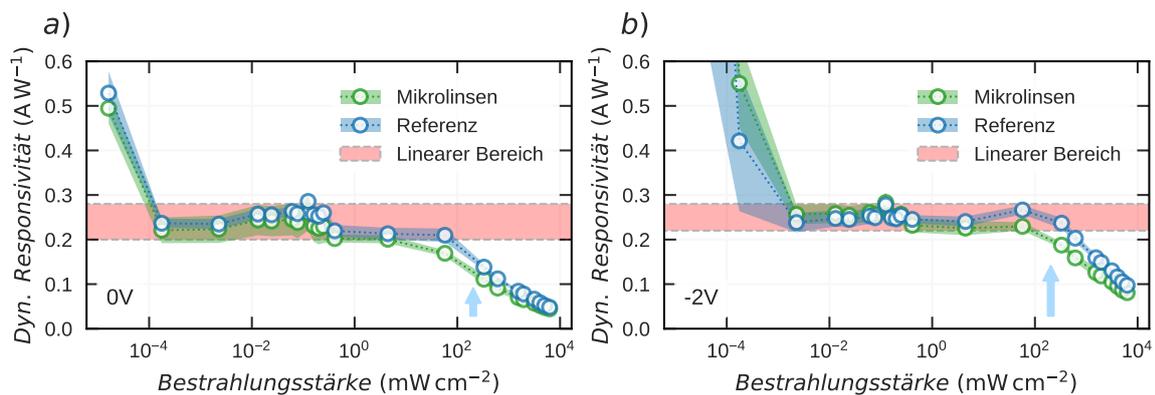


Abbildung 6.8.: Berechnete dynamische Responsivität für 0 V und -2 V Rückwärtsspannung zur Visualisierung des nichtlinearen Bereichs, welcher sich für die FIP-technik eignet. Der in Hellrot eingezeichnete Bereich entspricht dem linearen Bereich, in dem sich die Responsivität nicht mit der Bestrahlungsstärke ändert. Die grüne und blaue Schattierung entspricht der 1σ Standardabweichung. Die blauen Pfeile stellen die absolute optische Leistung der fasergekuppelten LED dar, exemplarisch auf eine Fläche von 1 mm^2 verteilt (Pixelgröße der OPDs).

von bimolekulare Rekombination auftreten [138, 139, 141]. In dieser Dissertation wurde eben dieser Bereich hoher Bestrahlungsstärken zur Demonstration des FIP-effekts gewählt. Dies ist eine Neuerung im Gegensatz zu früheren Arbeiten in der Literatur, welche Versuche beschreiben, die bei niedrigeren Bestrahlungsstärken durchgeführt wurden. So erweiterte beispielsweise Wang et al. den nichtlinearen Bereich künstlich, indem er eine zusätzliche HBL einführte, welche durch Akkumulation von Löchern zu Rekombination und letztendlich zu Nichtlinearität führt [202]. Eine Möglichkeit, den nichtlinearen Bereich für hohe Bestrahlungsstärken zu vergrößern, könnte das Sintern der BHJ bei niedrigeren Temperaturen sein, da sich zeigte, dass dies einen Einfluss auf die bimolekulare Rekombination hat [204, 205].

Um die Nichtlinearität für Berechnungen im Folgenden berücksichtigen zu können, wurde die empirisch ermittelte Funktion

$$f(x)_{\text{empirical}} = -a \cdot \log_{10}(bx)x \quad (6.1)$$

ähnlich wie für PIN PDs von Hong et al [206]. an die Daten in Abbildung 6.7 angepasst. Ein Vergleich des Fit aus Gleichung 6.1 und der Funktion von Hong et al. ist in Abbildung A.10 dargestellt. Durch die mathematische Beschreibung des nichtlinearen Bereichs ist es nun möglich, die erwartbare abstandsabhängige Stromantwort durch den FIP-Effekt zu simulieren. Eine detaillierte mathematische Beschreibung der Simulationen ist in Kapitel 2.5 zu finden. Interessant ist darüber hinaus, dass der nichtlineare Bereich bei 0 V Rückwärtsspannung im Vergleich zu -2 V größer ausfällt. Eine Erklärung hierfür könnte die bei erhöhter Rückwärtsspannung verbesserte Ladungsträgerextraktion sein. Diese Beobachtung bietet eine Möglichkeit der Überprüfung des FIP-Effekts, und wird in Kapitel 6.7

vorgestellt. Als Referenzpunkt für die optische Leistung sind in Abbildung 6.7 und Abbildung 6.8 blaue Pfeile hinzugefügt, welche der absoluten optischen Leistung der für die Abstandsmessungen im Folgenden verwendeten fasergekoppelten LED entsprechen (siehe Abbildung 6.10).

6.5. Ag Schattenmaske

Es ist zu beobachten, dass die Kennzahlen der Bauteile mit und ohne Mikrolinsen sich innerhalb ihrer Standardabweichung nicht unterscheiden. Hieraus kann geschlossen werden, dass die Integration der Mikrolinsen die Bauteilfunktionalität nicht negativ beeinflusst. Es ist allerdings anzumerken, dass die Messung der meisten Kennzahlen im linearen Bereich der OPDs durchgeführt wurden. Darüber hinaus ist, wie in Abbildung 6.2 a zu erkennen, nur eine Teilfläche der Pixel mit Mikrolinsen bedeckt. Wie später beschrieben reicht diese Teilfläche nicht aus, um im nichtlinearen Bereich den FIP-Effekt zum dominanten Effekt werden zu lassen. Um den FIP dennoch für Abstandsmessungen ausnutzen zu können, wurde daher in Kooperation mit Ali Veysel Tunc eine zusätzliche Silberschattenmaske in den Zwischenraum zwischen den Mikrolinsen mittels Inkjet gedruckt. Die Schattenmaske stellt sicher, dass einfallendes Licht nur durch die Mikrolinsen hindurch zur aktiven Schicht gelangt. In Abbildung 6.9 sind die Mikrolinsen ohne Schattenmaske und mit zwei Versionen einer Schattenmaske zu sehen.

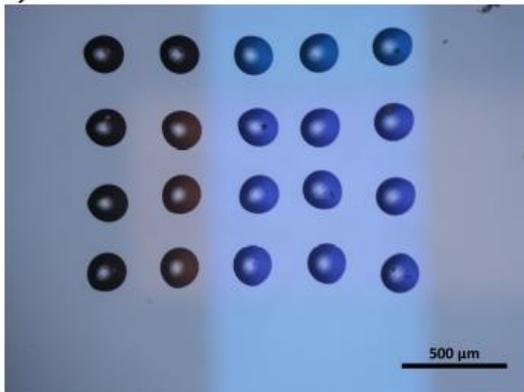
Im ersten Versuch wurde ein zu großer Abstand zu den Linsen belassen (v1), sodass hier weiterhin ein großer Anteil Licht an den Linsen vorbeiging. In Abbildung 6.9 c-d ist die finale Schattenmaske (v2) gezeigt.

6.6. Abstandsabhängige Stromantwort

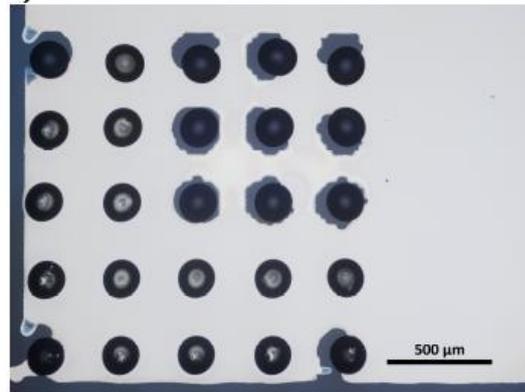
Zur Durchführung der Abstandsmessungen wurde die in Kapitel 4.3 vorgestellte und für diese Dissertation entwickelte modulare lineare Messstation verwendet. Um einen fixen Referenzpunkt für die Startposition fest zu setzen, wurde eine Metallplatte an den Nullpunkt der Messung auf die lineare Schiene geschraubt. Die Kalibrierung dieser Abstandsposition der Glasfaser wurde mithilfe einer PET-Folie durchgeführt, deren Dicke bekannt war und die als Puffer zwischen Glassubstrat und Faser verwendet wurde. In Abbildung 6.10 wird ein exemplarisches Foto von einer Messung eines Referenzbauteils gezeigt.

Als Lichtquelle diente eine fasergekoppelte LED ($\lambda_{LED} = 530 \text{ nm}$) mit einem Kerndurchmesser von $200 \mu\text{m}$ und einer numerischen Apertur (NA) von 0,50. In Abbildung 6.11 a ist die in Kapitel 2.5 berechnete abstandsabhängige Bestrahlungsstärke, welche auf die Mikrolinsen trifft, wiedergegeben. In Abbildung 6.11 b ist die von Qiaoshuang Zhang mittels ZEMAX-Simulationen berechnete

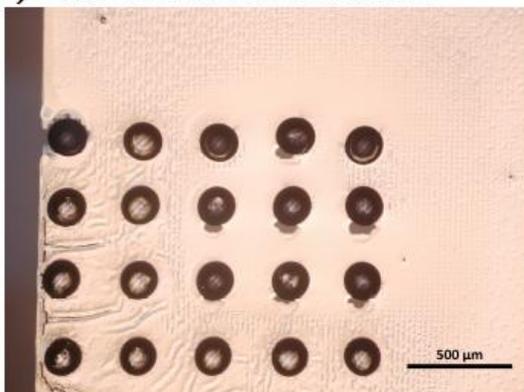
a) OPD mit Mikrolinsen



b) Silberschattenmaske v1



c) Silberschattenmaske v2



d)

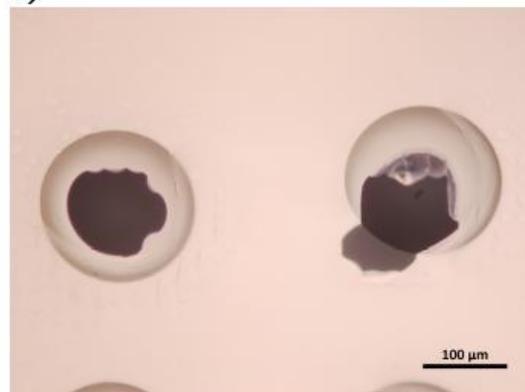
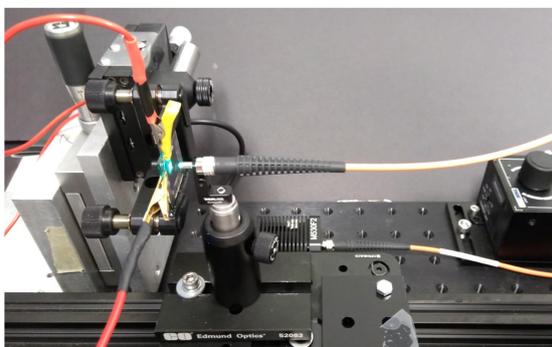


Abbildung 6.9.: Mikroskopaufnahmen der inkjetgedruckten Silberschattenmaske: a) Mikrolinsen ohne Schattenmaske (Maßstab = 500 μm). b) Silberschattenmaske v1 (Maßstab = 500 μm). c-d) Silberschattenmaske v2 mit kleineren Fehlstellen (Maßstäbe 500 μm und 100 μm). Die Silberschattenmasken wurden in Kooperation mit Ali Veysel Tunc gedruckt.

a)



b)

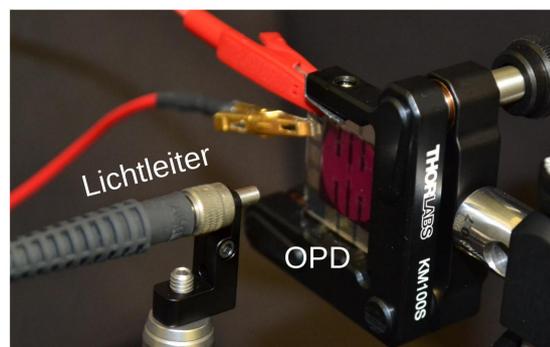


Abbildung 6.10.: a) Mit Krokodilklemmen kontaktiertes Bauteil im zur YZ-Positionierung eingespanntem Substrathalter. In X-Richtung ist der bewegliche Lichtleiter auf der motorisierten linearen Plattform montiert. b) Nahaufnahme des eingespannten Referenzbauteils ohne Mikrolinsen.

abstandsabhängige Fläche des durch die Mikrolinsen auf die aktive Schicht der OPD fokussierten Lichts dargestellt. Für größer werdende Abstände wird Licht, welches durch die Mikrolinsen geht, in eine immer kleiner werdende Fläche fokussiert. Hierdurch werden OPDs mit Mikrolinsen weiter in ihren nichtlinearen Bereich mit niedrigerer Photon zu Elektron Umwandlungsrate gedrängt. In Abbildung 6.11 c-d ist die mittels Gleichung 2.13 berechnete abstandsabhängige Stromantwort der OPDs mit und ohne Mikrolinsen grafisch dargestellt.

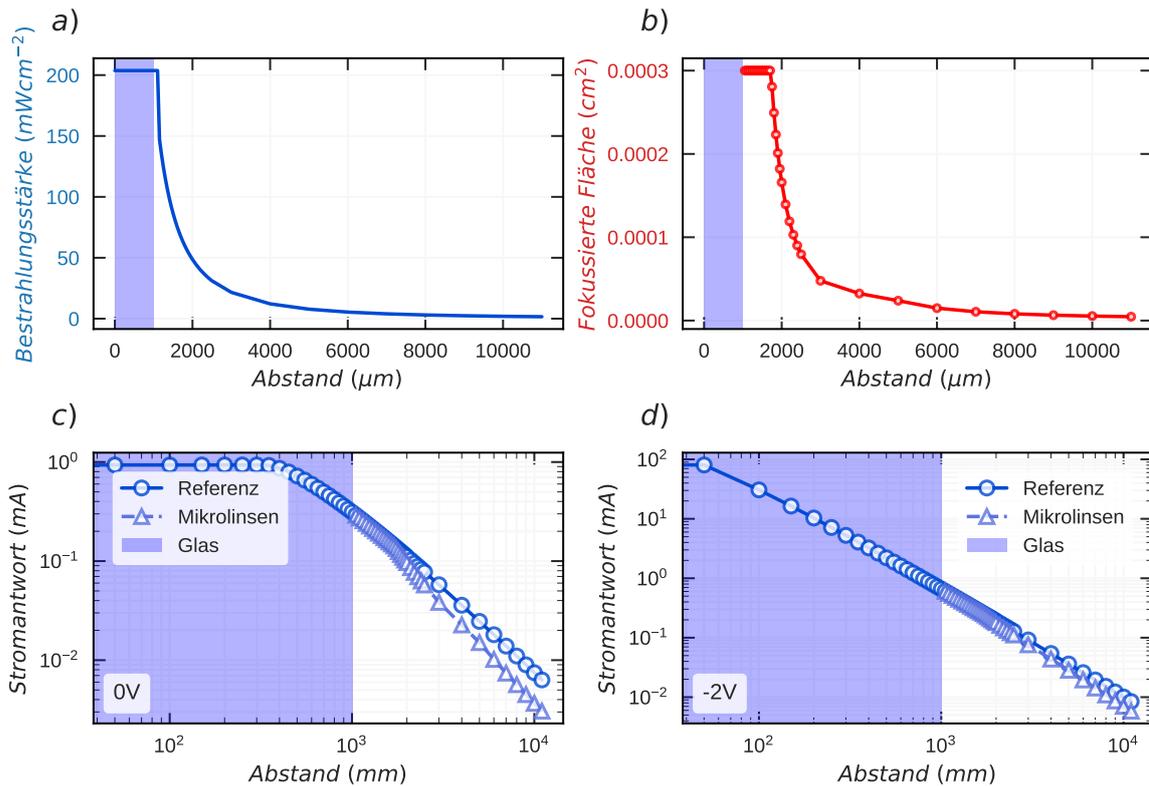


Abbildung 6.11.: a) Nach Gleichung 2.10 berechnete abstandsabhängige Bestrahlungsstärke. b) Durch ZEMAX-Simulationen von Qiaoshuang Zhang ermittelte Fläche des durch die Mikrolinsen fokussierten Lichts auf der aktiven Schicht. c-d) Grafische Darstellung der simulierten abstandsabhängigen Stromantwort für 0 V und -2 V Rückwärtsspannung.

Es ist zu sehen, dass nach der Simulation Bauteile mit Mikrolinsen aufgrund des FIP-Effekts bei größeren Abständen einen steileren Abfall der Stromantwort aufweisen sollten (beachte die logarithmische Darstellung). Erklärt werden kann dies durch die Verringerung der generierten Fotoladungsträger aufgrund der im nichtlinearen Bereich vorherrschenden bimolekularen Rekombination. Die Fokussierung des Lichts durch die Mikrolinsen führt zu höheren Bestrahlungsstärken, sodass hierdurch der Betrieb der OPDs in den nichtlinearen Bereich verschoben wird. In Abbildung 6.8 ist daher als Referenzpunkt für den Ausgangspunkt der Referenzbauteile die absolute Bestrahlungsstärke der fasergekoppelten LED als blauer Pfeil eingezeichnet. In Abbildung 6.12 sind die normalisierten abstandsabhängigen Fotoströme von neun Referenzbauteilen und vier (c-d) sowie drei (e-f) der Bauteile mit Mikrolinsen dargestellt.

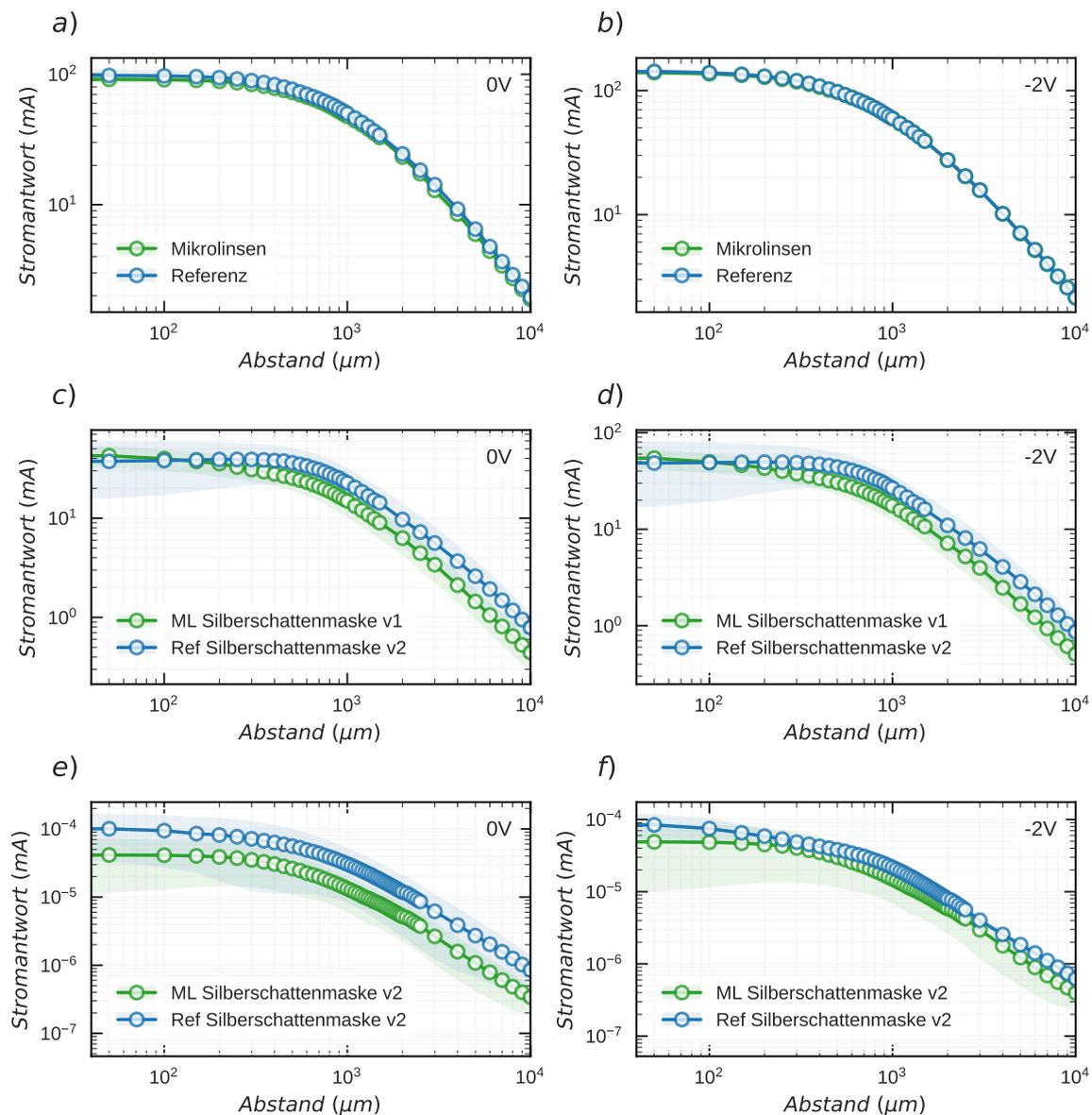


Abbildung 6.12.: Abstandsabhängige Stromantwort der Referenzbauteile und Bauteile mit integrierten Mikrolinsen für 0 V und -2 V Rückwärtsspannung: a-b) Bauteile ohne Schattenmaske (neun Referenzen und fünf mit Mikrolinsen). c-d) Bauteile mit Silbermaske v1 (neun Referenzen und vier mit Mikrolinsen - ein Bauteil wurde beim Druck der Schattenmaske zerstört) und e-f) Bauteile mit Silbermaske v2 (neun Referenzen und drei mit Mikrolinsen - ein Bauteil wurde bei der Messung beschädigt). Die angegebene Schattierung entspricht einer 1σ Standardabweichung.

Bei größeren Abständen zeichnet sich ein Trend hin zu einer verringerten Steigung für die Bauteile mit Mikrolinsen ab. Dies entspricht der durch die Simulationen in Abbildung 6.11 vorhergesagten Stromantwort. Da sich die Daten der Referenz und Mikrolinsen statistisch gesehen überlappen, sind in Abbildung 6.13 als weitere Überprüfung des FIP-Effekts die normalisierten abstandsabhängigen Fotoströme

der Referenzen ohne Schattenmaske zusammen mit denen der Mikrolinsen mit der Silberschattenmaske v2 aufgezeigt.

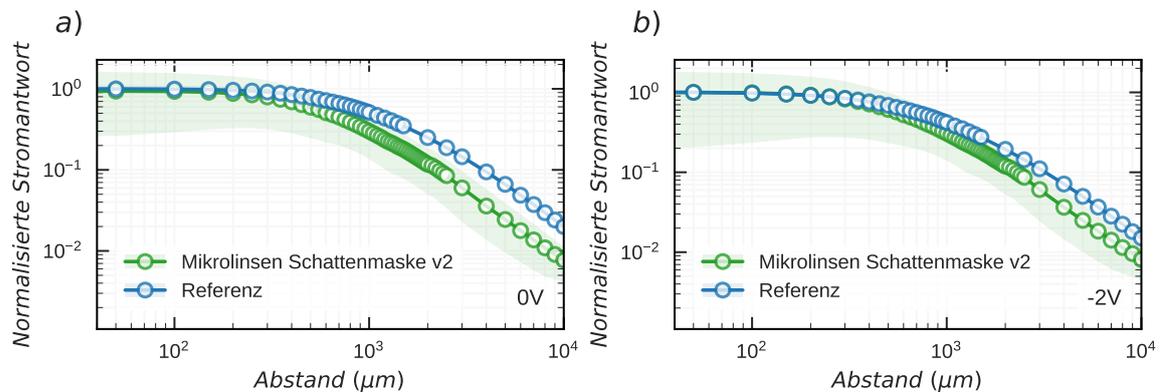


Abbildung 6.13.: Normalisierte abstandsabhängige Stromantwort von neun Referenzbauteilen und drei Bauteilen mit integrierten Mikrolinsen sowie der Silberschattenmaske v2 für a) 0 V und b) -2 V Rückwärtsspannung. Die angegebene Schattierung entspricht einer 1σ Standardabweichung

Dies ergibt ein statistisch aussagekräftigeres Ergebnis, da nun die Stromantwort der Mikrolinsen signifikant nach unten von der Stromantwort der Referenz abweicht.

6.7. Spannungsabhängigkeit des FIP-Effekts

Um den FIP-Effekt unabhängig von der Kalibrierung des Minimalabstandes mit eventuell gesteigerter Genauigkeit darzustellen, kann die Spannungsabhängigkeit des FIP-Effekts ausgenutzt werden. Hierfür können die direkt nacheinander für 0 V und -2 V gemessenen abstandsabhängigen Stromantworten der Bauteile mit Mikrolinsen miteinander verrechnet werden, indem der Quotient nach Gleichung 2.16 zwischen der Messung bei 0 V und der Messung bei -2 V für jedes Bauteil gebildet wird. Da die Bauteile zwischen den Messungen im Substrathalter belassen wurden, lässt sich eine unterschiedliche Startposition ausschließen, und hierdurch die dazugehörige Messunsicherheit verringern. In Abbildung 6.14 sind die Quotienten der simulierten Stromantworten und der gemessenen Daten dargestellt.

Die simulierten Daten zeigen eine Verringerung des Quotienten zwischen den verschiedenen Rückwärtsspannungen (im Vergleich von Bauteilen mit Mikrolinsen und den Referenzbauteilen). Dies ist dadurch zu erklären, dass die Bauteile durch die Hinzunahme der Mikrolinsen weiter im nichtlinearen Bereich betrieben werden, und hierdurch der Unterschied zwischen der Nichtlinearität für verschiedene Rückwärtsspannungen verstärkt wird (siehe auch Abbildung 6.7 und Abbildung 6.8). Wie in Abbildung 6.14 b-d zu sehen ist, bestätigen die Daten die Simulation der Spannungsabhängigkeit des FIP-Effekts und dies kann als weiteres Indiz für das Vorhandensein des FIP-Effekts bei hohen Bestrahlungsstärken gesehen werden. Die größere Schwankung für die Quotienten mit Mikrolinsen ergibt sich vermutlich durch Unsicherheiten bei der Form der Mikrolinsen und Schattenmasken.

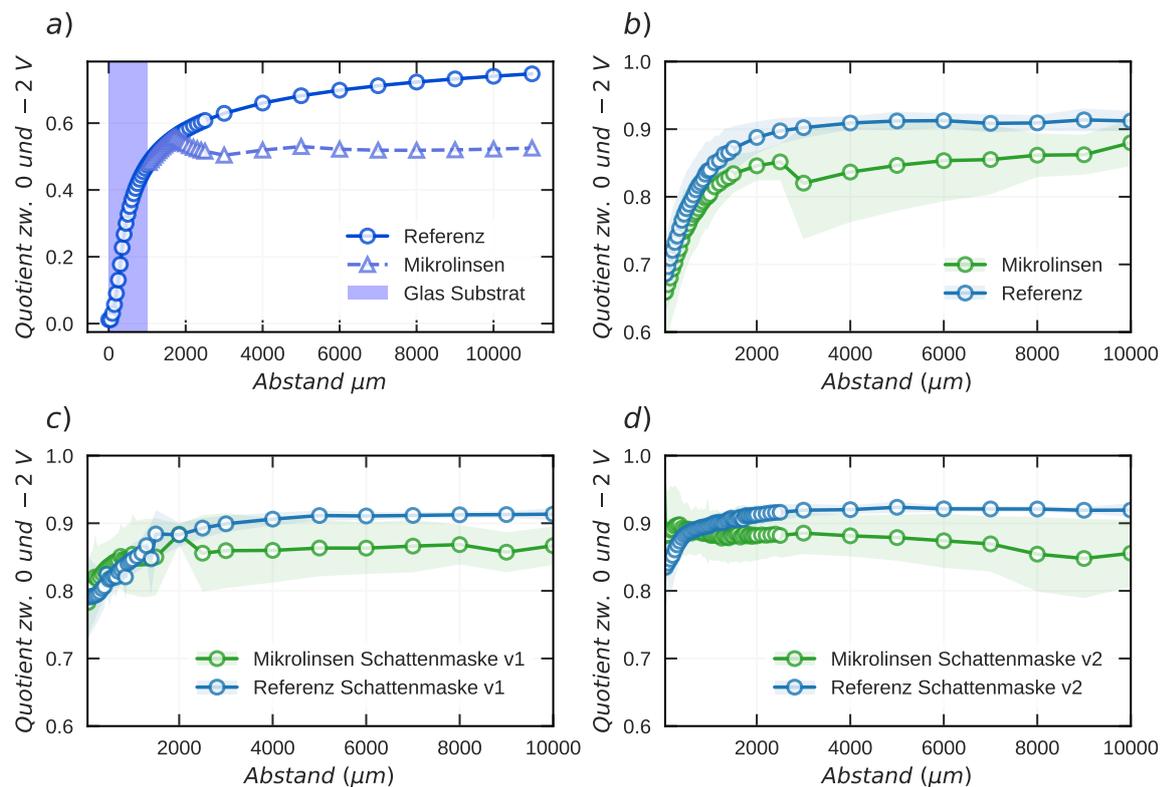


Abbildung 6.14.: Überprüfung der Spannungsabhängigkeit des FIP-Effekts: Quotient zwischen 0 V und -2 V der abstandsabhängigen Stromantworten für a) die simulierten Daten, b) die Daten, welche ohne Schattenmaske gemessen wurden, c) die Daten, welche mit der Silberschattenmaske v1 gemessen wurden und d) die Daten, welche mit der Silberschattenmaske v2 gemessen wurden. Die angegebene Schattierung entspricht einer 1σ Standardabweichung.

6.8. Submillimeter Abstandsmessungen

Um den FIP-Effekt für Abstandsmessungen zu verwenden, wird im Folgenden der Quotient der unterschiedlichen Stromantworten der Fotodetektoren im Fokus und außerhalb des Fokus als eindeutiger Wert für die absolute Abstandsmessung berechnet (siehe auch Kapitel 2.4). In Abbildung 6.15 ist der Quotient für die simulierten Daten dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass laut Simulation der Quotient für entsprechende Bauteile stetig ansteigen sollte und daher wie von Pekola et al. beschrieben [82] als eindeutiger Wert für die absolute Abstandsmessung dienen kann. In Abbildung 6.16 ist der Quotient für die gemessenen Daten ohne und mit Schattenmasken dargestellt.

In Abbildung 6.16 a-b ist zu erkennen, dass für Bauteile ohne Schattenmaske kein eindeutig abstandsabhängiger Wert erzielt werden kann. Der Quotient ist ca. eins, da sich die normalisierten Stromantworten statistisch nicht unterscheiden. Dies liegt wie in Kapitel 6.5 erläutert an dem ungünstigen Verhältnis zwischen Licht, welches durch den freien Raum zwischen den Mikrolinsen auf die OPD trifft und dem Licht,

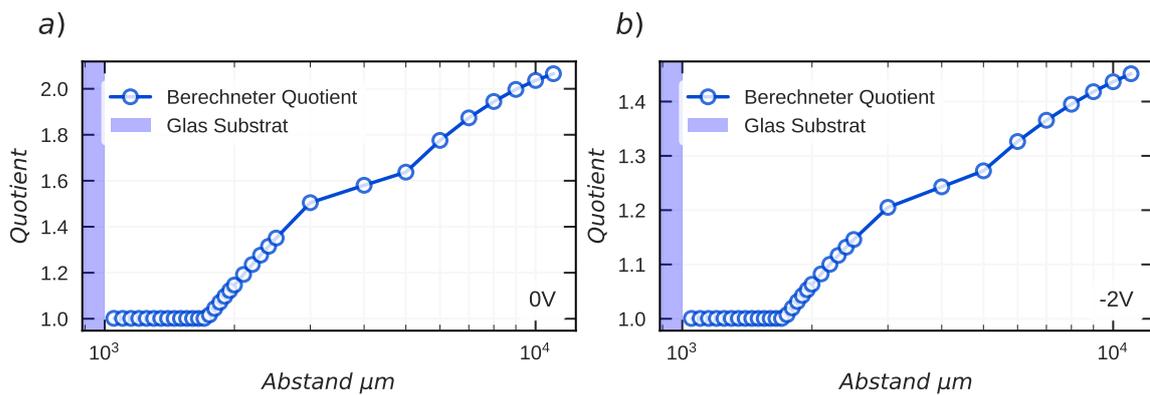


Abbildung 6.15.: Simulation des Quotienten zwischen den abstandsabhängigen Stromantworten der Bauteile mit Mikrolinsen und der Referenzbauteile für 0 V und -2 V Rückwärtsspannung.

welches die Mikrolinsen durchscheint. In Abbildung 6.16 c-d ist durch die Verwendung der Schattenmaske v1 demgegenüber eine Verbesserung erkennbar. Allerdings ist die Messunsicherheit recht groß. Erst durch die Verwendung der Silberschattenmaske v2, welche Zwischenräume effektiv beseitigt (siehe Abbildung 6.9 c-d), kann ein statistisch akkurateres Ergebnis, wie in Abbildung 6.16 e-f erkennbar, erzielt werden. Dies unterstreicht die Relevanz der Verwendung einer Schattenmaske für den in dieser Dissertation gewählten Ansatz mit integrierten Mikrolinsen. Die statistische Variation beträgt nunmehr 15–40 % bei -2 V und 5–20 % bei 0 V. Die verbesserte Genauigkeit für 0 V lässt sich durch die Spannungsabhängigkeit des FIP-Effekts erklären, da Bauteile bei 0 V weiter im nichtlinearen Bereich betrieben werden.

6.9. Auflösungsvermögen Abstandsmessung

In Abbildung 6.17 sind Abstandsmessungen mit einer kleinen Schrittweite von $50 \mu\text{m}$ der Bauteile mit bester Performance für einen Messbereich von $50 \mu\text{m}$ bis 10mm dargestellt.

Zur Gewinnung einer Aussage über die maximal mögliche Auflösung der Abstandsmessung wurden zehn aufeinanderfolgend durchgeführte Messungen gemittelt und deren Standardabweichung untersucht. In Abbildung 6.17 b ist die Messung vergrößert dargestellt. Durch den Vergleich benachbarter Messpunkte und ihrer Abweichung vom Mittelwert konnte eine Messpräzision von bis zu $\pm 50 \mu\text{m}$ innerhalb von drei Standardabweichungen (3σ) ermittelt werden. Um darüber hinaus den Bereich bestimmen zu können, der zur eindeutigen absoluten Abstandsmessung verwendet werden kann, ist in Abbildung 6.18 eine Vergrößerung der äußeren Messpunkte dargestellt.

Im Bereich von $100 \mu\text{m}$ bis 4mm zeigt der Quotient aus dem besten Referenzbauteil und besten Bauteil mit Mikrolinsen eindeutig unterscheidbare, steigende benachbarte Werte (nahe Abstände) und steigende Werte (mit geringerer Messauflösung

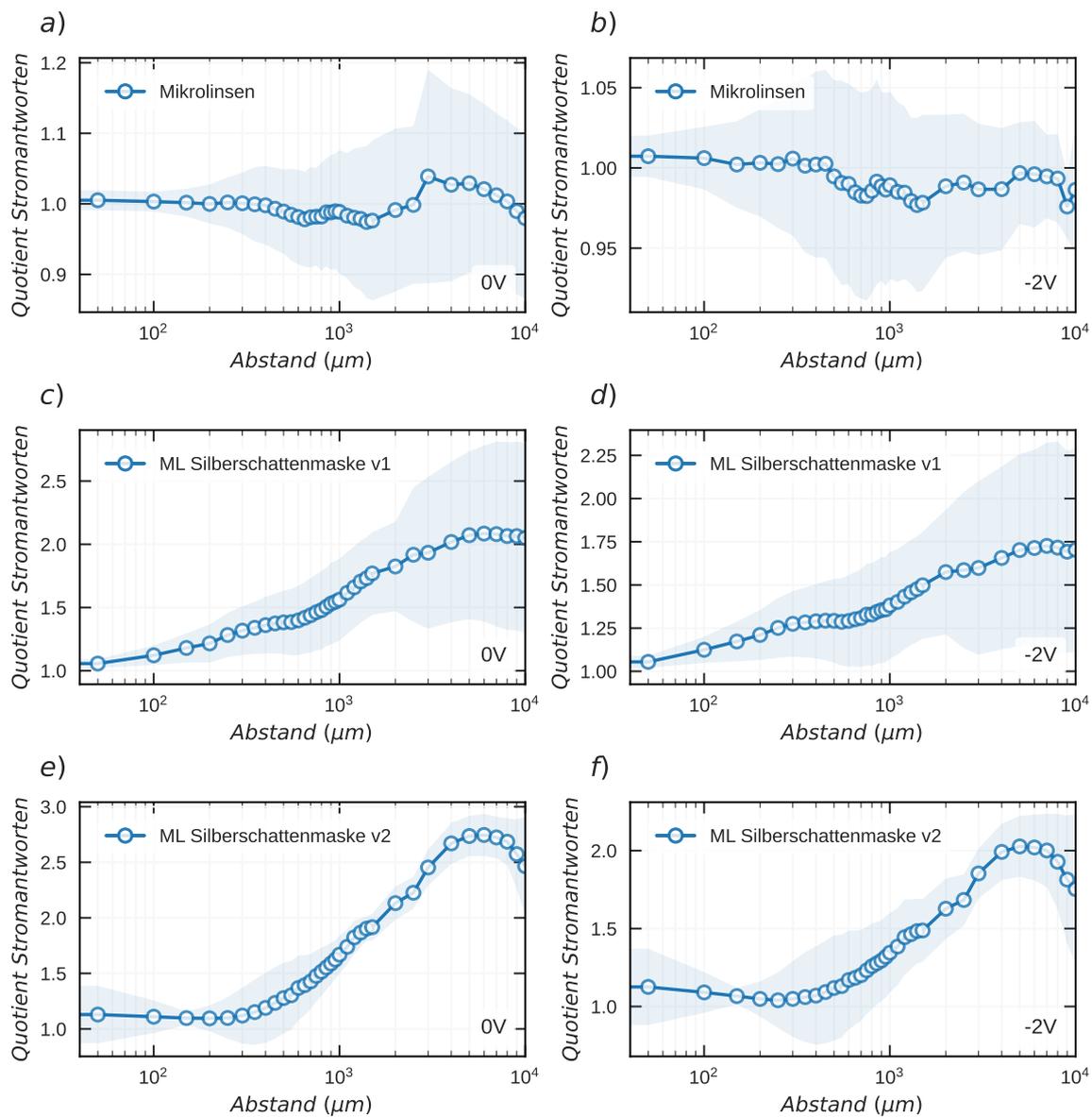


Abbildung 6.16.: Quotienten zwischen den gemessenen abstandsabhängigen Stromantworten der Bauteile mit Mikrolinsen und der Referenzbauteile für 0 V und -2 V Rückwärtsspannung für a-b) Bauteile ohne Schattenmaske, c-d) Referenzbauteile und Bauteile mit Mikrolinsen und Silberschattenmaske v1 und e-f) Referenzbauteile und Bauteile mit Mikrolinsen und mit Silberschattenmaske v2. Die angegebene Schattierung entspricht einer 1σ Standardabweichung.

für entfernte Abstände) für zehn Wiederholungen innerhalb von einer 3σ Standardabweichung. Die gemessene Auflösung von ± 50 μm und der verwendbare Messbereich von 100 μm bis 4 mm zeigen das Potenzial der Integration von Mikrolinsen für hochakkurate Abstandsmesssysteme im Nahbereich.

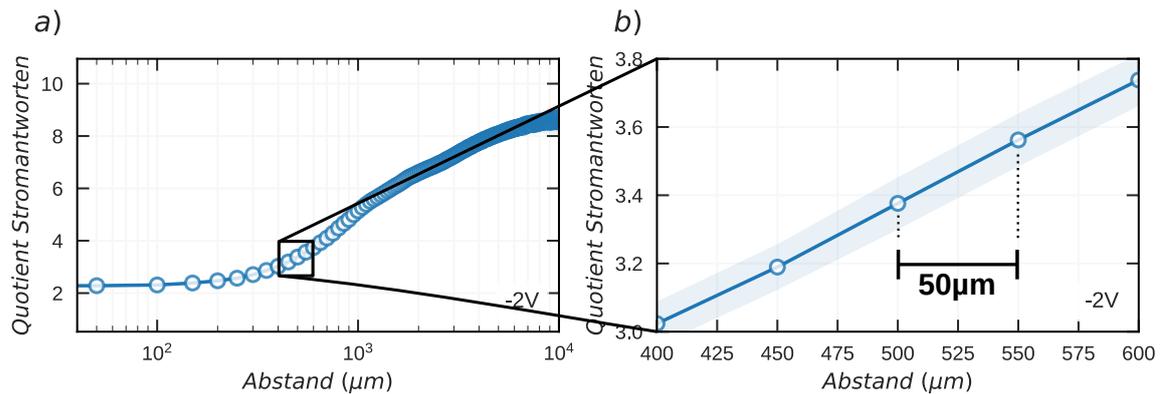


Abbildung 6.17.: a) Abstandsmessungen der Bauteile mit bester Performance. Die Messung wurde zehnmal wiederholt und gemittelt. b) Vergrößerter Ausschnitt der Messung, welche eine Messgenauigkeit von $\pm 50 \mu\text{m}$ für zehn Wiederholungen demonstriert. Die blau schattierte Fläche entspricht einer 3σ Standardabweichung.

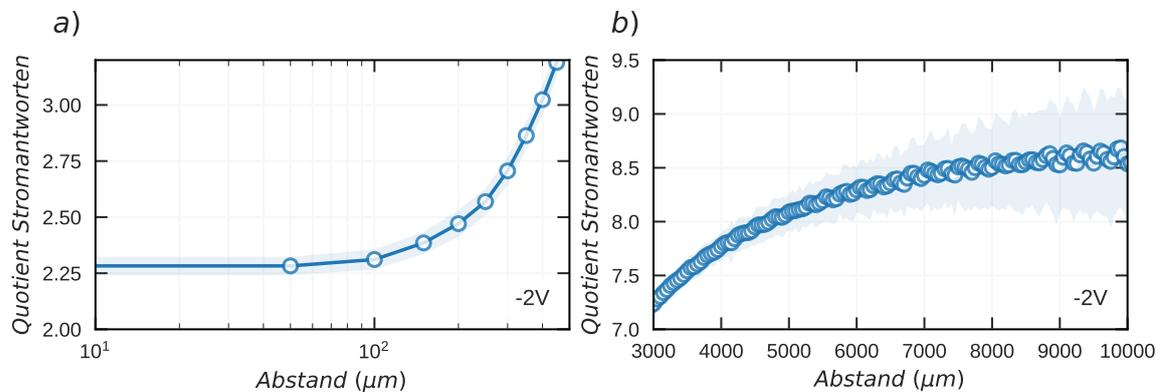


Abbildung 6.18.: Bestimmung des eindeutig für absolute Abstandsmessung verwendbaren Bereichs: a) Vergrößerte Darstellung kleiner Abstände und b) vergrößerte Darstellung entfernter Abstände. Im Bereich von $100 \mu\text{m}$ bis 4 mm zeigt der gemessene Quotient eindeutig steigende Werte für zehn Wiederholungen. Die blau schattierte Fläche entspricht einer 3σ Standardabweichung.

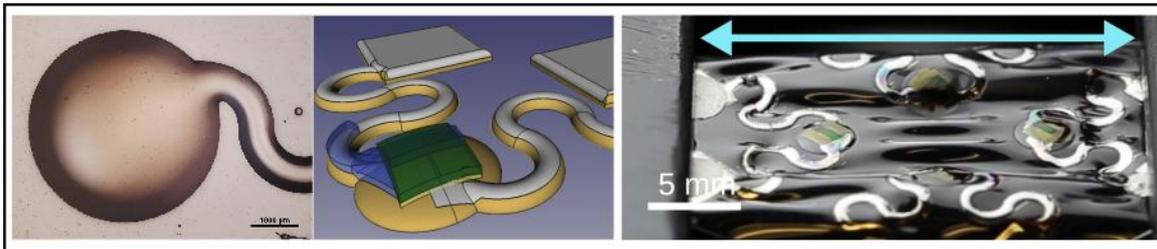
6.10. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Inkjet Drucktechnologie dazu verwendet, Mikrolinsen vollständig anpassbar auf OPDs zu integrieren und verlässliche Abstandsmessungen im Nahbereich zu demonstrieren. Durch die Formfreiheit der Inkjet Drucktechnologie konnten nicht nur Mikrolinsen präzise in xy-Richtung auf dem Pixel der OPDs positioniert werden, sondern darüber hinaus deren Geometrie und damit ihr Brennpunkt in z-Richtung von $150 - 350 \mu\text{m}$ durch den gleichzeitigen Druck mehrerer Inkjet-Tröpfchen angepasst werden. Zusätzlich wurde der Brennpunkt durch die Verwendung eines Epoxidharz-basierten Fotolacks weiter bis auf $775,4 \mu\text{m}$ vergrößert. Hochperformante OPDs wurden auf ihre Kennzahlen untersucht und deren Nichtlinearität in den Kontext mit dem FIP-Effekt gebracht. Niedrige Dunkelstromdichten von $20 \pm 10 \text{ nAcm}^{-1}$, hohe Spektrale Responsivitäten SR von

$310 \pm 20 mAW^{-1}$, weißes Rauschen über $100 Hz$ und Spezifische Detektivitäten D^* von $(1,2 \pm 0,5) \cdot 10^{12} Jones$ konnten erzielt werden. Das Vorhandensein des FIP-Effekts bei hohen Bestrahlungsstärken konnte nachgewiesen werden und abstandsabhängige Stromantworten wurden im Bereich von $50 \mu m$ bis $10 mm$ gemessen. Absolute Abstandsmessungen mit den besten Bauteilen erreichten eine Auflösung von bis zu $\pm 50 \mu m$. Ein Messbereich für eindeutige Abstandsmessungen von $100 \mu m$ bis $4 mm$ konnten im Rahmen von drei Standardabweichungen (3σ) identifiziert werden. Hierdurch zeigt sich das hohe Potenzial der Integration von Mikrolinsen mit OPDs für hochakkurate Abstandsmesssysteme im Nahbereich. Zukünftige Arbeiten können auf diesen Ergebnissen aufbauen und beispielsweise die Referenzbauteile und Bauteile mit Mikrolinsen monolithisch in einem kombinierten Druckprozess in ein Bauteil vereinen. Die Verbesserung der Mikrolinsendichte und der Druck auf flexible Substrate würde einen weiteren Fortschritt bedeuten und den Weg für ultradünne und kompakte Abstandssensoren für Anwendungen neuer Technologien wie Robotik, hybrider und flexibler Elektronik ebnen. ²

² Inhalte dieses Kapitels wurden in der Fachzeitschrift *Advanced Sensor Research* unter der freien Creative-Commons (CC-BY) Lizenz vorveröffentlicht [1]

7. Inselstrukturen für Dehnbare Lichtsensoren



Ist das vorangegangene Kapitel ein Beispiel dafür, wie die Kombination aus gedruckter Mikrooptik und OPDs für industrierelevante Anwendungen präziser Abstandsmessungen im Mikrometerbereich dienen kann, wird in diesem Kapitel erstmals die Herstellung dehnbare Lichtsensoren durch vollständig gedruckte Inselstrukturen und OPDs präsentiert. Nach einer Einführung in dehnbare Elektronik und deren Herausforderungen wird eine Vorauswahl an Substraten und Materialien beschrieben. Anschließend wird die Herstellung von Inselstrukturen auf dehnbaren Substraten mit einer hierfür weiterentwickelten Variante des Schablonendrucks diskutiert. Es wird die mechanische Charakterisierung linearer Inselstrukturen und Serpentinaen vorgestellt und Limitierungen des Serpentinaenansatzes aufgezeigt. Des Weiteren wird der Inkjet-Druck von Inselstrukturen aus dem gleichen Material präsentiert und im Weiteren Herausforderungen des Drucks auf gekrümmten Oberflächen wie den Insel- und Serpentinaenstrukturen beschrieben. Hierauf folgt die Beschreibung des vollständigen Drucks von OPDs auf den Inselstrukturen sowie deren optoelektronische sowie mechanische Charakterisierung. Als Beispiel zur Anwendung werden Pulsmessungen präsentiert. Abschließend wird eine Verkapselung der OPDs auf den Inselstrukturen vorgestellt und Messungen der Bauteile unter Wasser durchgeführt.

7.1. Einleitung und Stand der Technik

Im letzten Kapitel wurden organische Fotodioden mit gedruckten Mikrolinsen kombiniert, um diese als Sensoren für absolute Abstandsmessungen im Mikrometerbereich erschließen zu können. Als entscheidende Vorteile dieser Technologie wurde deren dünner Formfaktor, die Miniaturisierung, die hohe Performance sowie die Möglichkeit zur industriell kompatiblen Herstellung und Integration mittels Druckverfahren

genannt. Um diese Eigenschaften nun für neue Anwendungen der Robotik, hybriden, flexiblen und tragbaren Elektronik nutzbar zu machen, müssen allerdings, vor allem in Bezug auf die mechanische Integration in flexible und dehnbare Systeme, weitere Herausforderungen gelöst werden.

Da Bauteile, welche nicht nur flexibel, sondern sogar dehnbar sind, entscheidende Vorteile für z.B. tragbare Elektronik, medizinische Sensoren und künstliche Haut in Roboteranwendungen versprechen, erfährt ihre Untersuchung ein gehobenes Interesse in der Forschungsgemeinschaft [59–62]. Aufgrund der Vielfältigkeit des Lichts und dessen technologischer Schlüsselrolle ist ein großer Teil dieser Veröffentlichungen der Entwicklung dehnbare optoelektronischer Sensoren gewidmet [66]. Drucktechnologien zur Herstellung dehnbare Elektronik stehen ebenfalls im Fokus, da diese die oben beschriebenen Vorteile zur Integration von Sensoren verspricht [60, 207].

Im Allgemeinen entsteht bei der Herstellung dehnbare Elektronik die Herausforderung, dass starre Leiter und Sensoren durch mechanischen Zug im günstigen Falle ihre Eigenschaften verändern, oder bei zu großer Belastung zerreißen [95]. Daher wurden, wie in Kapitel 2.6 beschrieben, verschiedene innovative Ansätze entwickelt, dehnbare Elektronik herzustellen. [62, 66, 84, 95]. Für elektrische Leiter sind die bisher vorgestellten Ansätze ihre Strukturierung als zweidimensionale oder dreidimensionale Serpentina [208, 209], die Verwendung von dehnbaren Nanodrahtnetzen [210], dehnbare Mischmaterialien [85, 86] oder die Verwendung flüssigen Metalls [132, 211–213]. Darüber hinaus ist es möglich dünne leitende Schichten auf vorgedehnte Substrate aufzubringen, sodass sich bei Auflösung der Vorspannung wellenförmige Muster bilden, die ebenfalls eine Dehnung ermöglichen [214, 215].

Strategien zur Herstellung dehnbare Bauteile und Sensoren greifen diese Konzepte auf. Beispielsweise wurden dehnbare OPVs und OPDs hergestellt, indem sie als Dünnschichttechnologie auf vorgedehnte Substrate aufgebracht wurden [44, 91, 92]. Wird die Vordehnung gelöst, bilden sich auch hier analog zu den Leitern dreidimensionale Wellenstrukturen, welche ein Dehnen erlauben. Allerdings lässt dieser Ansatz die Frage offen, inwieweit die Veränderung der effektiven Detektorfläche durch das Dehnen für Sensoranwendungen zu Problemen führt. Des Weiteren wurde der Ansatz zum Zeitpunkt des Schreibens dieser Dissertation bisher nicht mittels Drucktechnologien realisiert.

Ein weiterer vielversprechender Ansatz ist es, die Bauteile intrinsisch dehnbar herzustellen. Hier konnten in der Literatur beispielsweise aufgesprühte Biege- und Dehnungssensoren [216, 217], Aerosol-jet gedruckte, nanodrahtbasierte Dünnschichttransistoren [218, 219], dehnbare Transistormatrizen auf Basis dehnbare Leiter und Halbleiter [220, 221], dehnbare Fototransistormatrizen [89], laminierte organische Hochfrequenzdioden auf Basis dehnbare Halbleiter [222], dehnbare Fotodetektoren [90] oder intrinsisch dehnbare OLEDs [87, 88] präsentiert werden. Dies demonstriert das Potenzial des Ansatzes intrinsisch dehnbare Bauteile, allerdings bleibt auch hier die Frage offen, inwieweit die Dehnung von Sensoren ihre Funktionalität einschränken.

Als letzter vielversprechender Ansatz dehnbare Elektronik herzustellen, existiert die

Methode mechanisch rigide Inseln mit dehnbaren Substraten zu kombinieren [35, 211, 223]. Hierbei werden die elektronischen Komponenten mechanisch von der Dehnung entkoppelt und durch obige Ansätze dehnbare Leiter miteinander verbunden. Als Variante der Serpentinstruktur wird oft eine zusätzliche, nichtleitende Serpentinstruktur zur mechanischen Unterstützung der Leiter verwendet [35]. Ist diese Serpentinstruktur freistehend, lassen sich große Dehnungen verwirklichen. Es hat sich aber gezeigt, dass Inselstrukturen und Serpentinstrukturen, welche in dehnbare Substrate integriert sind, lokal erhöhte Zugspannungen bei der Dehnung aufweisen. Diese können zum verfrühten Reißen des Substrats führen [211, 224, 225]. Um die mechanische Stabilität des Substrats und der Inselstrukturen zu verbessern, wurde daher in einigen Fällen eine gleitende Zwischenschicht zwischen die Inselstrukturen und das Substrat aufgebracht [93–95]. In der Literatur ist eine Reihe von vielversprechenden Anwendungen des Inselansatzes vorhanden. So wurden Sensoren auf aufblasbaren Kathetern [226], dehnbare Batterien [227] und ein Messsystem zur örtlich und zeitlich aufgelösten Messung am Herzen [228] präsentiert. Es gelang die Integration von LEDs und Fotodioden in dehnbare Inseln zur Herzfrequenzmessung [229], die Entwicklung eines Typs künstlicher Haut [230] und die Herstellung dehnbare LED-arrays auf gekrümmten Oberflächen [93, 94]. Weiterhin wurden LEDs mit thermogeformten Substraten integriert [231], die Integration von OPDs und OLEDs für dehnbare Sensormatrizen gezeigt [232, 233] und die Verwendung in smarte Kontaktlinsen [234] präsentiert. Zuletzt demonstrierte Held et al. Inselstrukturen aus Celluloseacetat auf dem dehnbarem Elastomer Poly(glycerol sebacic) acrylate (PGSA), welche nicht nur biokompatibel, sondern auch bioabbaubar sind [213].

Trotz dieser Vielzahl an Anwendungen, erscheint die Herstellung der Inselstrukturen und Bestückung mit elektronischen Bauteilen bisher relativ komplex, da beispielsweise Herstellungsverfahren wie Fotolithografie in Kombination mit thermischem Aufdampfen der Elektroden und Ätzen der Inselstrukturen zum Einsatz kommen [35]. Ebenfalls verwenden viele der genannten Beispiele anderweitig hergestellte starre anorganische Bauteile, welche beispielsweise mittels Transferdruck auf die Inseln übertragen werden [63–65]. Erst in jüngerer Vergangenheit werden Teilschritte der Inselherstellung oder Bauteilintegration mittels tintenbasierter Beschichtungs- und Drucktechnologien erprobt. Beispielsweise wurden rigide Inseln mithilfe von Schablonendruck hergestellt [129–132]. Pietsch et al. verwendete mittels Laser geschnittene Folien mit dreidimensionalen Brückenverbindungen als Inselstrukturen. Durch den Inkjetdruck von Elektroden auf Inselstrukturen und überkreuzenden Brückenverbindungen, konnte er dehnungsabhängige Kapazitäten herstellen [235]. Byun et al. zeigte in einer Reihe von Veröffentlichung die Verwendung von Inkjetgedruckten Verbindungen zwischen Inseln, bestückt mit anorganischen Bauteilen [236–238] und die Einbettung von rigiden Inseln in ein dehnbare Substrat mittels Inkjet [239]. Bisher gelang allerdings keine vollständige Integration von Inselstrukturen, Leitern und Bauteilen mittels Druckverfahren.

In diesem Kapitel wird erstmals der vollständige, sequenzielle Druck von rigiden Inselstrukturen, Leitern und OPDs vorgestellt. Als dehnbare Substrate werden

kommerziell erhältliche PDMS-Folien verwendet, sodass die Reproduzierbarkeit der mechanischen Eigenschaften gewährleistet ist. Zum ersten Mal wird ein tintenbasierter, industriell kompatibler Druckprozess zur Herstellung dehnbarer, mit Lichtsensoren bestückter Inselstrukturen eingeführt und die hierbei auftretenden Herausforderungen diskutiert.

7.2. Herausforderungen dehnbarer Substrate

Beim Druck optoelektronischer Bauteile mit digitalen Drucktechnologien ergeben sich substratabhängige Herausforderungen. In Abbildung 7.1 sind einige Beispiele dieser Herausforderungen dargestellt. Da gedruckte optoelektronische Bauteile oftmals aus geschlossenen Schichten mit zehn bis hundert Nanometern Schichtdicke aufgebaut sind, muss die Rauheit der verwendeten Substrate entsprechend gering sein - andernfalls entstehen Kurzschlüsse. Die Oberflächenenergie von Substraten hat einen entscheidenden Einfluss auf die Benetzung der verwendeten Tinten, welche wiederum ihrerseits die Druckbarkeit allgemein bestimmt. Je nach verwendetem Lösungsmittel wird dieses vom Substrat absorbiert, sodass Schwellungen entstehen können, die beim Austrocknen der Schicht zurückgehen und Defekte hinterlassen. In einigen Fällen kann das verwendete Lösungsmittel das Substrat sogar anlösen, sodass ein verlässlicher Druck verhindert wird.

Sind tragbare oder medizinische optoelektronische Anwendungen das Ziel, ergeben sich zusätzliche Herausforderungen. So führt, wie im vorigen Abschnitt erläutert, die Notwendigkeit für dehbare Elemente dazu, dass Strategien für dehbare Elektronik gefunden werden müssen, damit rigide Strukturen nicht reißen. Für optische Sensoren ist oft die Transparenz von Substraten entscheidend und für Anwendungen, welche am oder im Körper eingesetzt werden, müssen die verwendeten Materialien biokompatibel sein.

Alle genannten Herausforderungen führen dazu, dass unterschiedliche Substrate jeweils erneut auf ihre Eignung für den Druck von Anwendungen untersucht werden müssen. Hier kann der Ansatz rigide Inselstrukturen als Plattform dehnbarer Optoelektronik zu drucken, eine Lösung bieten. Durch die Schichtdicke der Inselstrukturen im Mikrometerbereich werden ihre Oberflächeneigenschaften vom Substrat entkoppelt, sodass die Herausforderungen der Rauheit, Benetzung und Dehnungsresistenz beim Druck neuer Bauteile entfallen. Wird ein vernetzendes Material verwendet, kann darüber hinaus das Anschwellen und Anlösen durch Lösemittel verhindert werden.

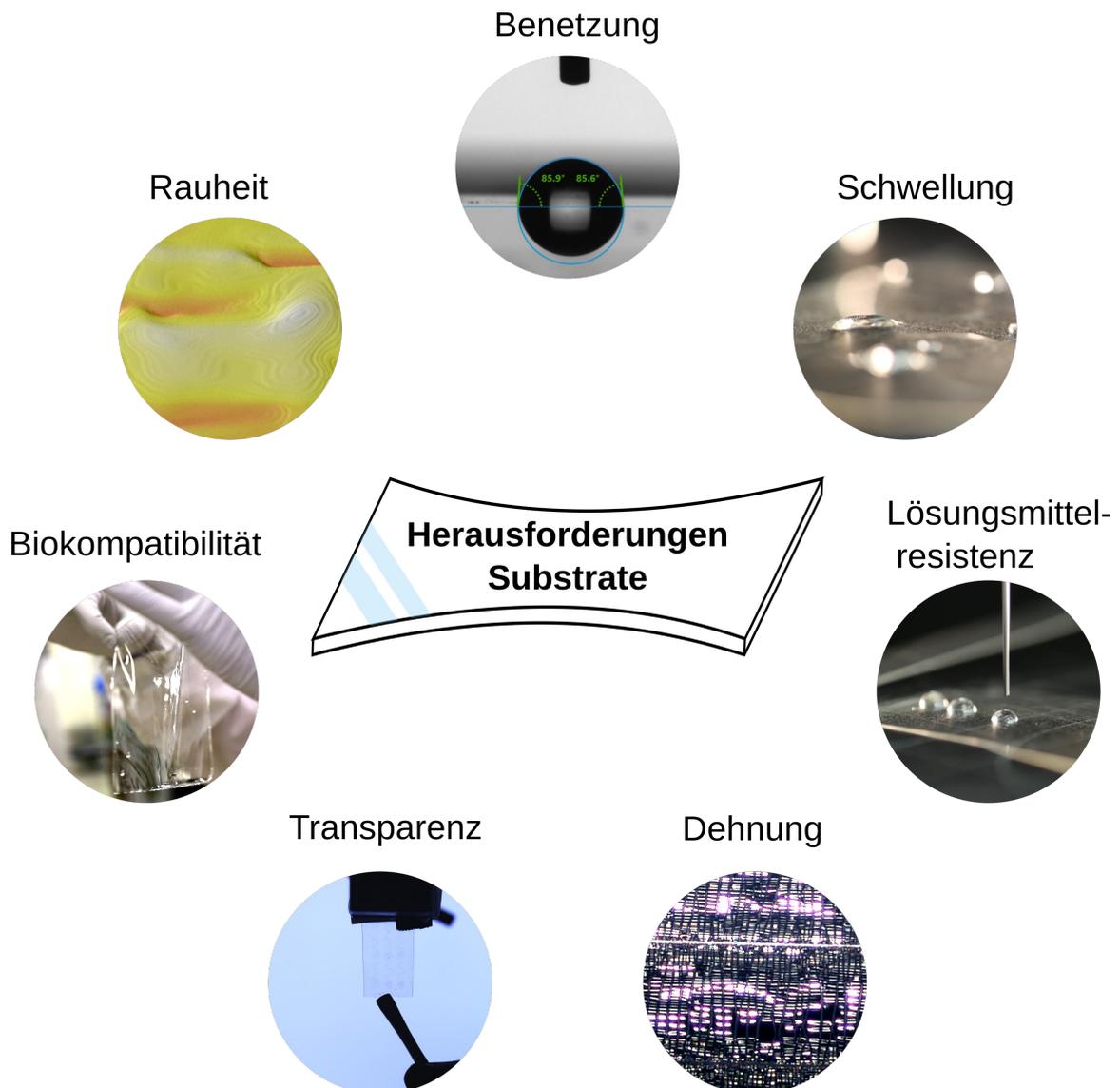


Abbildung 7.1.: Beispiele substratabhängiger Herausforderungen, welche sich für den Druck dehnbare Optoelektronik für tragbare und medizinische Anwendungen ergeben.

7.3. Material- und Substratvorauswahl

Um ein für den Druck von Inselstrukturen geeignetes Material zu finden, wurden nach einer Recherche ausführliche Tests mit den vielversprechenden Kandidaten durchgeführt. Ein großer Teil dieser experimentellen Voruntersuchungen wurde unter der Betreuung des Autors von Leon Skarjan durchgeführt, der ein Praktikum absolvierte und als Wissenschaftliche Hilfskraft in der Arbeitsgruppe tätig war. In Tabelle 7.2 sind die Ergebnisse der Untersuchungen zusammengefasst.

Die Materialien LUX484, LUX250 und APU10600 sind auf Polyurethanen (PU) basierende Polymerverbindungen auf Wasserbasis. LUX484, LUX250, P4VP-

Material	Bio-kompatibel	Lösemittel-beständig	Plasma-strukturierung	Beständige, rigide Inseln	Dehnbarkeit der Matrix	Empfehlung Lösungsmittel
LUX484	Wahrscheinl.	✓	✓	✓	✓	H ₂ O
LUX250	Wahrscheinl.	?	✓	X	✓	H ₂ O
APU10600	Wahrscheinl.	✓	✓	✓	✓	H ₂ O
Polyimid*	✓	✓	✓	✓	✓	γ-Butyrolacton (GBL)
P4VP-co-PMMA	(✓)	(✓)	X	?	?	γ-Butyrolacton (GBL)
SU8	✓	✓	✓	✓	✓	Cyclopentanon
DGDA („M2“)	?	✓	?	?	?	(Cyclohexanon) Cyclopentanon

Abbildung 7.2.: Übersicht untersuchter Materialien. Die Materialien LUX484, LUX250 und APU10600 wurden freundlicherweise von der Alberdingk Boley GmbH [240] zur Verfügung gestellt. Polyimid wurde aus einer käuflich erhältlichen NMP-basierten Polyamidsäure-Vorläuferverbindung (engl. *precursor*) durch Ausheizen imidisiert (*bei 180 °C vernetzt (150 °C möglich)). Die Materialien P4VP-co-PMMA [241], Su8 [242, 243] und Diethylenglycol-diacrylat (DGDA) werden mittels UV-Bestrahlung vernetzt. Ein großer Teil der experimentellen Voruntersuchungen wurde unter der Betreuung des Autors von Leon Skarjan durchgeführt.

co-PMMA, Su8 und Diethylenglycol diacrylat (DGDA) wurden aufgrund ihrer UV-Vernetzbarkeit ausgewählt, während APU10600 thermisch vernetzbar ist. Polyimid wird aus einer Polyamidsäure-Vorläuferverbindung (engl. *precursor*) unter Zuhilfenahme thermischer Energie gebildet und ist unter dem Namen Kapton als äußerst temperatur- und lösungsmittelresistent bekannt.

Alle Materialien sind durch ihre Vernetzung potenziell biokompatibel, allerdings konnten nur zu Polyimid und Su8 endgültige Aussagen in der Literatur gefunden werden: Polyimid ist uneingeschränkt biokompatibel [244] und Su8 wird durch geringe Oberflächenbehandlungen, wie beispielsweise Plasma biokompatibel [245]. Indem 2 μm von Lösungsmittel an einer markierten Stelle auf Dünnschichten der Materialien getropft und über Nacht stehen gelassen wurden, können Aussagen über die Lösungsmittelbeständigkeit der Materialien getroffen werden. Es wurde auf Beständigkeit mit Ethanol, n-Butanol, Aceton, Chloroform, 1,2-Dichlorbenzol, Anisol, Eucalyptol und NMP getestet. Die Ergebnisse sind als vorläufige Richtwerte zu verstehen, da weitere Tests für allgemeine Aussagen nötig wären. Zu Su8 ist bekannt, dass es eine hohe chemische Widerstandskraft besitzt [246]. Ebenfalls untersucht wurde, ob sich die angegebenen Materialien einem durch Plasma-Oberflächenbehandlung erzeugten Oberflächenenergiekontrast auf PDMS anpassen, indem sie die behandelten Flächen bevorzugt benetzen. Hierfür wurde das PDMS-Substrat bei der Plasmabehandlung mit einer Schattenmaske bedeckt und anschließend mittels Rakeln (ohne Maske) beschichtet. Wenn die Tinte in die vom Plasma kontaktierten Teile des Substrats floss, wurde die plasmagestützte

Beschichtung als erfolgreich gewertet. Als Letztes wurden die linearen Inselstrukturen und Serpentinaen, die durch diese Plasmastrukturierung oder Plasmaunterstützten Schablonendruck hergestellte wurden, vorläufig auf ihre mechanischen Eigenschaften untersucht. Das geschah mittels manuellen Dehnungstests. Es zeigte sich, dass eine Vielzahl der Materialien für Inselstrukturen geeignet ist. Allerdings wurden die PU-basierten Inselstrukturen später ausgeschlossen, da sie teilweise zu Schwellen neigen und auf ihnen gedrucktes Silber nichtleitend war. Polyimid wurde ebenfalls ausgeschlossen, da sich die Serpentinaenstrukturen als wenig stabil erwiesen. Das vielversprechendste Material Su8 wurde daher für die weiteren Experimente ausgewählt.

Für die Vorauswahl der Substrate wurden ebenfalls verschiedene Optionen in Betracht gezogen. Da dehnbare optoelektronische Bauteile für tragbare oder medizinische Anwendungen einsetzbar sein sollten, wurden als Auswahlkriterien Dehnbarkeit, Transparenz, Biokompatibilität sowie eine möglichst hohe Lösungsmittelresistenz festgelegt. In die nähere Auswahl wurden genommen:

1. **PDMS** (Sylgard 184 von Dow), welches mittels Filmziehen zu Substraten verarbeitet werden kann.
2. Der kommerziell erhältliche und ebenfalls auf Silikonen basierende **ELASTOSIL® Film 2030** von Wacker (in einer Schichtdicke von $(100 \pm 5 \%) \mu\text{m}$) [96].
3. Das kommerziell erhältliche **Elastollan® 1185A10** (TPU) [97, 98].

Als starres Referenzsubstrat diente Borofloatglas von Schott. In Abbildung 7.3 sind Messungen der Benetzungseinhüllenden der Substrate sowie der Oberfläche von Su8 und der Mischung aus Su8 mit dem reaktiven Verdüner GE20 (eng. *reactive thinner*) im Massenverhältnis Su8₂₁₅₀:GE20 (1:3) dargestellt.

In Abbildung 7.3 b ist die Benetzungseinhüllende des Referenzglassubstrats exemplarisch für hypothetische Kontaktwinkel von 0° und 60° dargestellt. Es lässt sich beobachten, dass durch die große Messungenauigkeit keine signifikanten Unterschiede festzustellen sind. Dies erklärt die Notwendigkeit, bei der Darstellung von Benetzungseinhüllenden die Messunsicherheit mitzuberücksichtigen. Des Weiteren verdeutlicht dies auch, dass Benetzungseinhüllende eher als grobe Richtwerte zu sehen sind. In Abbildung 7.3 c ist die Benetzungseinhüllende der dehnbaren Substrate ohne und mit O₂-Plasmabehandlung gezeigt. Es ist zu sehen, dass ein erheblicher Oberflächenenergiekontrast durch die Plasmabehandlung herbeigeführt werden kann, wie auch durch die Kontaktwinkelmessung von H₂O in Abbildung 7.3 a illustriert ist. Die Benetzungseinhüllenden von mittels Filmziehen hergestellten und vernetzten Filmen aus Su8 und Su8:GE20 zeigen ebenfalls einen großen Oberflächenenergiekontrast, wie in Abbildung 7.3 d zu sehen ist. Allerdings besitzt Su8 eine signifikant größere Benetzungseinhüllende als die Mischung Su8:GE20.

In Abbildung 7.4 a ist exemplarisch die Messung der Rauheit von Elastosil (Schichtdicke = 100 μm) dargestellt. Es ist zu beobachten, dass das quadratische Mittel (engl. *rms*) der profilometrischen Messung (d.h. die Rauheit im Mikrometerbereich),

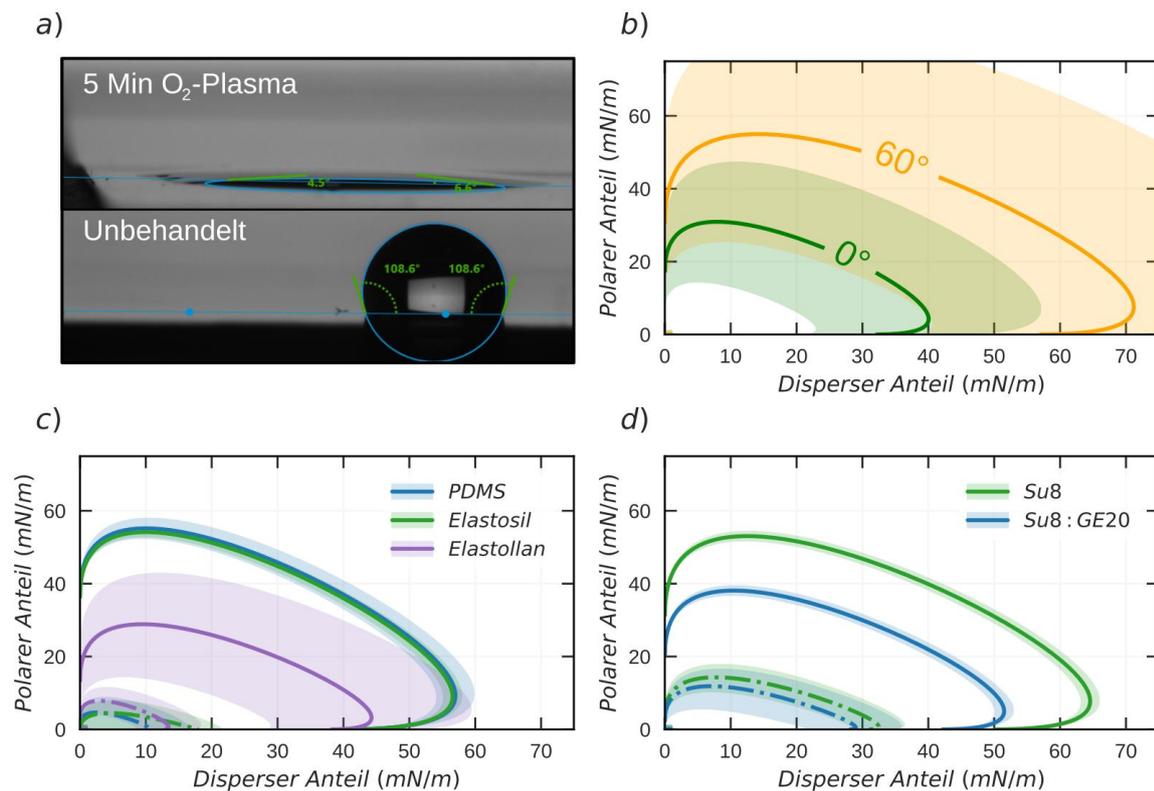


Abbildung 7.3.: Untersuchung der Oberflächenenergien der Substrate und des Inselmaterials. a) Exemplarische Kontaktwinkelmessung von H_2O auf unbehandeltem Elastosil (unten) und O_2 -plasmabehandeltem Elastosil (oben). Benetzungseinhüllende von b) unbehandeltem Borofloatglas (für hypothetische Benetzungseinhüllende von 0° und 60° Kontaktwinkeln), c) Benetzungseinhüllende von 0° für unbehandeltes (durchgezogene Linie) und mit O_2 -plasmabehandeltem (gestrichelte Linie) PDMS, Elastosil und Elastollan sowie d) Su8 und Su8:GE20. Die eingezeichnete Schattierung entspricht einer Standardabweichung.

mit ca. 52 nm relativ groß ist. Darüber hinaus zeigen sich Spitzen von bis zu 300 nm , welche durch Verunreinigung des Substrats verursacht sein können. Diese Vermutung wird durch das Mikroskopbild in Abbildung 7.4 weiter gestützt, da hier dunkle Punkte sichtbar sind.

Die Rauheit des gerakelten PDMS beträgt nur um die 15 nm . Elastollan zeigt weitläufige Unebenheiten im Mikrometerbereich, sodass dessen Rauheit um die $3,5 \mu\text{m}$ beträgt. Diese sollte allerdings im Nanometerbereich geringer ausfallen (siehe auch Abbildung A.12). Darüber hinaus ergaben Versuche mit Inselstrukturen auf Elastollan, dass dieses teilweise zu hohen Zug auf die Inselstrukturen ausübte, sodass diese Risse bekamen (siehe Abbildung A.11). Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass nicht nur eine optimale mechanische Stabilität der Inselstruktur vorhanden sein muss, sondern die Stabilität im Zusammenspiel mit der Dehnbarkeit und Stärke des Substrates untersucht werden muss.

Da Silikone wie PDMS oder Elastosil eine hohe Temperaturresistenz aufweisen, und Elastosil durch die industrielle Herstellung reproduzierbare Eigenschaften aufweist, wurde Elastosil für den Druck von Inselstrukturen ausgewählt. Somit wurde eine

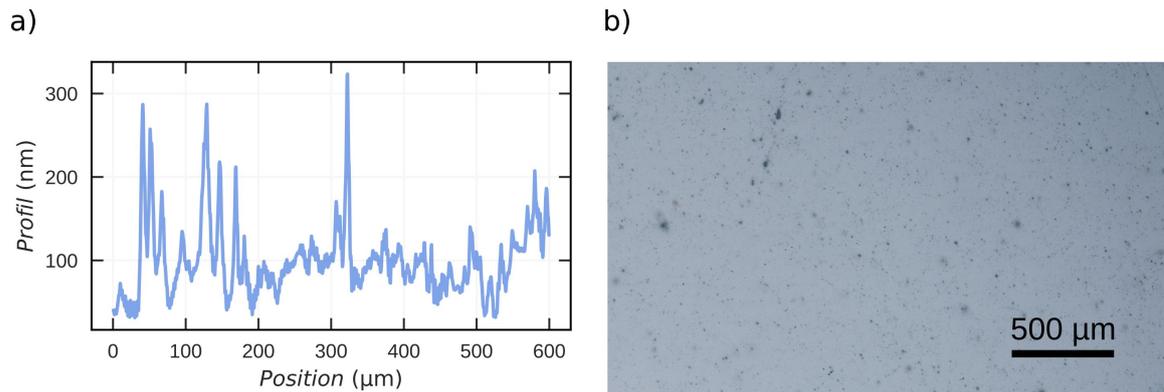


Abbildung 7.4.: Rauheit Elastosil. a) Mittels Dektak gemessenes Profil ($rms = 52 \text{ nm}$) und b) Mikroskopbild des Substrats (Maßstab = $500 \mu\text{m}$)

ähnliche Material-Substratkombination gefunden, wie sie bereits Kim et al. für nichtgedruckte Inselstrukturen präsentierten [93].

7.4. Plasmaerweiterter Schablonendruck von Inselstrukturen

Um Inselstrukturen und Serpentina zu drucken, wurde für diese Dissertation eine abgewandelte Form des Schablonendrucks entwickelt. Diese ist in Abbildung 3.6 abgebildet. Durch die Einführung einer Plasmabehandlung der dehnbaren Substrate mit Schattenmaske wird ein Kontrast in der Benetzbarkeit der Oberfläche herbeigeführt. Im nächsten Schritt wird das Substrat inklusive Schattenmaske mittels Sprühbeschichten oder Filmziehen beschichtet. Beim Ablösen der Schattenmaske benetzt nun die Tinte bevorzugt die energetisch günstigeren Teile der Oberfläche (siehe Schritt drei *Benetzungskontrast*), sodass ein homogenes und formtreues Druckbild erzielt werden kann. Daher wird die hier beschriebene abgewandelte Form als *plasmaerweiterter Schablonendruck* bezeichnet.

Es wurden explorativ die Parameter des plasmaerweiterten Schablonendrucks variiert, um das Optimum für ein homogenes und formtreues Druckbild zu erzielen. Der Parameterraum ergab sich hierbei aus den rheologischen Tinteneigenschaften, den Einstellungen des Sprühbeschichters oder Filmziehgeräts, der Art der Schablone (Folie oder Metall), den Parametern für die Plasmabehandlung, der Wartezeit, bevor die Schattenmaske vom bedruckten Substrat abgelöst wurde, und den Vernetzungsparametern (UV-Bestrahlung, Ausheizen).

Als entscheidend erwies sich, dass die Viskosität der Tinte, die durch den Feststoffanteil von Su8 in Cyclopentanone bestimmt wird, nicht zu niedrig sein durfte. Das optimale Mischverhältnis der Tinte Su8₂₁₅₀:Cyclopentanone (Gewichtsanteil) entsprach 1:2 für die Sprühbeschichtung und 3:2 für das Filmziehgerät. Dies entspricht jeweils einem Feststoffanteil von ca. 25,6 % und 46 % Su8 in Cyclopentanone und

einer Viskosität von 7 *mPas* und 68 *mPas* (siehe Abbildung 3.6 c). Nach dem Sprühen oder Filmziehen musste ein Prozessschritt des Wartens von zwei Minuten eingeführt werden, sodass ein Teil des Lösemittels bereits vor dem Ablösen der Schattenmaske verdampfen konnte und sich hierdurch vorteilhaftere Dünnfilmdynamiken ergaben. Des Weiteren erwies sich als entscheidend, dass als UV-Quelle eine UV-LED verwendet wurde, welche keine Wärme abstrahlt. Warme UV-Quellen führen dazu, dass das Su8 zuerst von oben vernetzt und eine Art Haut auf der Oberfläche entsteht, die beim weiteren Ausheizen wellige Strukturen bildet [243].

Um dem Leser einen Eindruck von den experimentellen Herausforderungen zu vermitteln, sind in Abbildung A.13 einige verunglückte Druckversuche abgebildet. In Abbildung 7.5 sind Fotos und Mikroskopaufnahmen des erfolgreichen Drucks von Inselstrukturen und Serpentina dargestellt. In Abbildung 7.5 a ist die O₂-Plasmabehandlung des dehnbaren Substrats mit Schattenmaske zu sehen. Abbildung 7.5 b zeigt den Schablonendruck mittels Schattenmaske und Filmziehen.

Wie in Abbildung 7.5 c-d zu erkennen ist, konnte ein homogener und formtreuer Druck von Inselstrukturen und Serpentina erreicht werden. Um dies durch quantitative Daten zu bestätigen, wurden profilometrische Messungen durchgeführt, die in Abbildung 7.6 dargestellt sind.

Für die schablonengedruckten Inselstrukturen wurde eine Schichtdicke von $(176 \pm 18 \%) \mu\text{m}$ mit $n = 75$ Messungen und für die Serpentina $(52 \pm 9 \%) \mu\text{m}$ mit $n = 15$ erreicht. Die erwartbare Höhe und Homogenität des Höhenprofils scheint für den angesetzten Zweck rigider Inselstrukturen geeignet. Durch die Schichtdicken der Su8-Strukturen im Mikrometerbereich waren diese durch einen Rest von Lösungsmittel rötlich gefärbt, blichen aber mit der Zeit aus (siehe Abbildung A.14). Weiterhin ist erkennbar, dass die Messunsicherheit der Breite der Inseln sehr gering ist, und daher im Einklang mit den Mikroskopaufnahmen auf eine sehr präzise Formtreue geschlossen werden kann.

7.5. Mechanische Charakterisierung gedruckter Inselstrukturen

Zur mechanischen Charakterisierung der Substrate und Inselstrukturen wurden Dehnungstests mit dem Kraftmessgeräts *FMT-310BU* der Firma von Alluris durchgeführt. Die Proben wurden hierfür mit einem Laserschneider geschnitten. Es hatte sich gezeigt, dass dies zu einer erhöhten Reproduzierbarkeit der Dehnungsversuche führte. In Abbildung 7.7 sind Fotos und Ergebnisse der Dehnungstests dargestellt. Als Referenz diente ein unbedrucktes Elastosilssubstrat (100 μm Substratdicke). Es wurden Dehnungstests von linear angeordneten Inselstrukturen mit und ohne Serpentina durchgeführt.

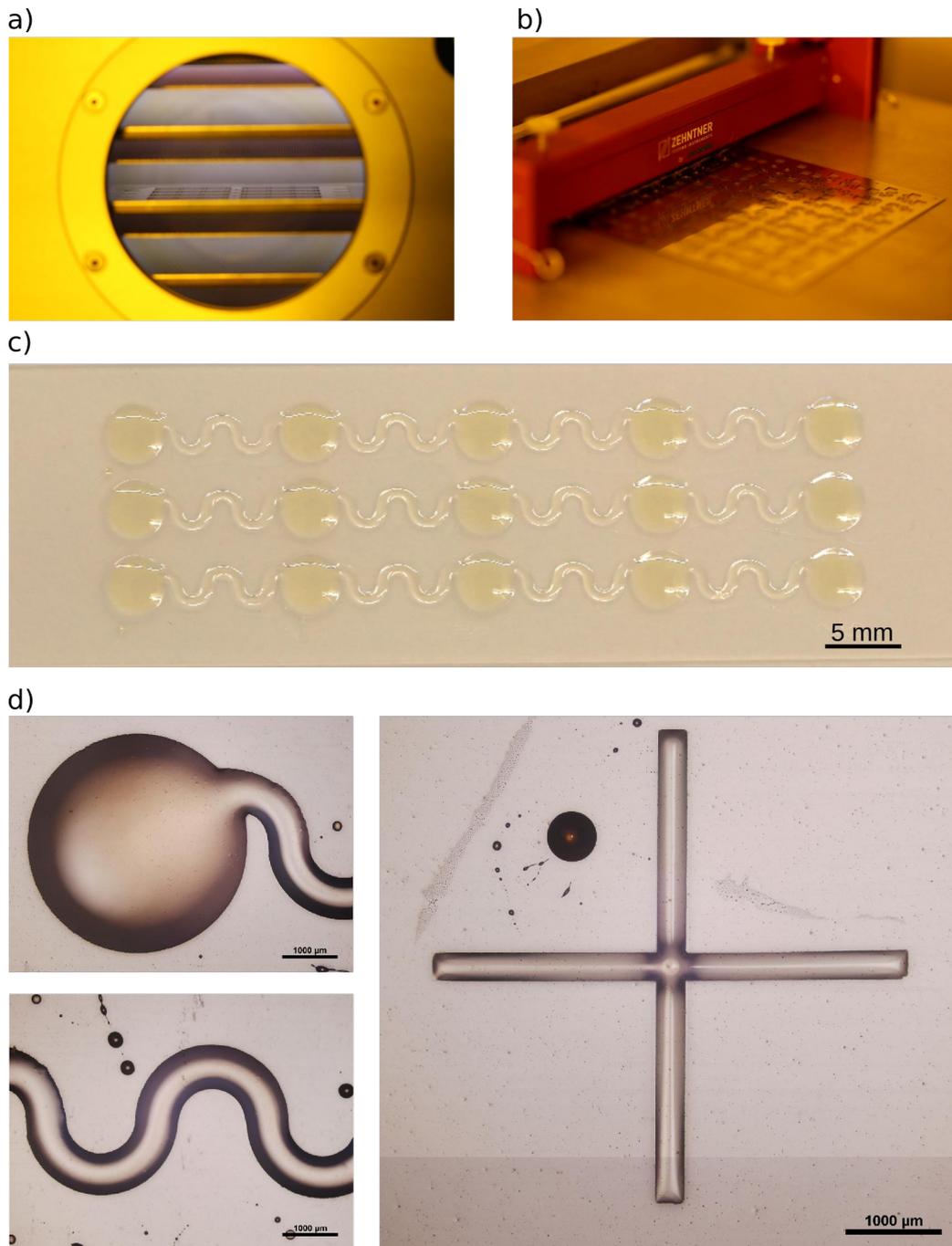


Abbildung 7.5.: Plasmaerweiterter Schablonendruck von Inselstrukturen: a) O₂-Plasmabehandlung des Substrats mit der Metallschattenmaske. b) Schablonendruck unter Verwendung eines Filmziehgeräts und Metallschattenmaske. c) Foto von gedruckten linearen Inselstrukturen und Serpentinaen nach dem Vernetzen. Je nach Schichtdicke weist Su8 eine dunkle Tönung auf. Diese lässt sich durch Restbestände von Cyclopentanone erklären und bleicht mit der Zeit aus. d) Mikroskopbilder der Inselstrukturen, Serpentinaen und ein Kreuz, das als Passermarke für den weiteren Druck verwendet wird (Maßstab = 1000 µm).

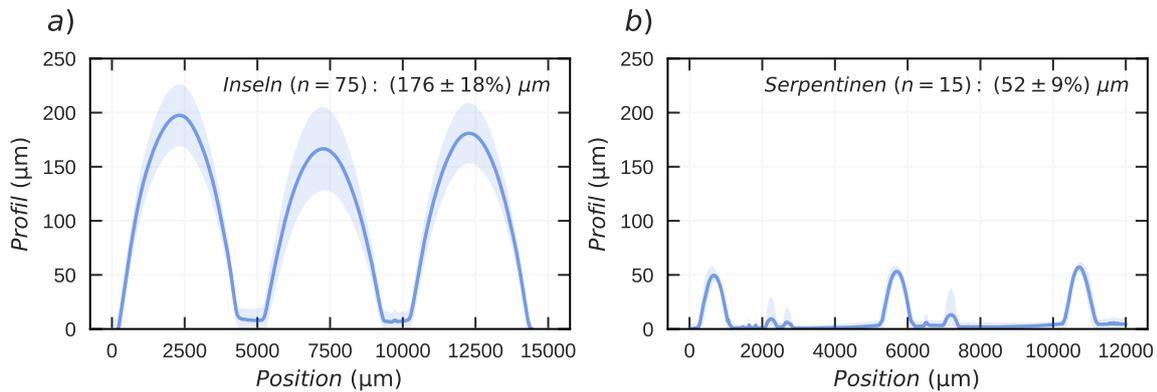


Abbildung 7.6.: Profilometrische Messung der a) Inselstrukturen und b) Serpentine.

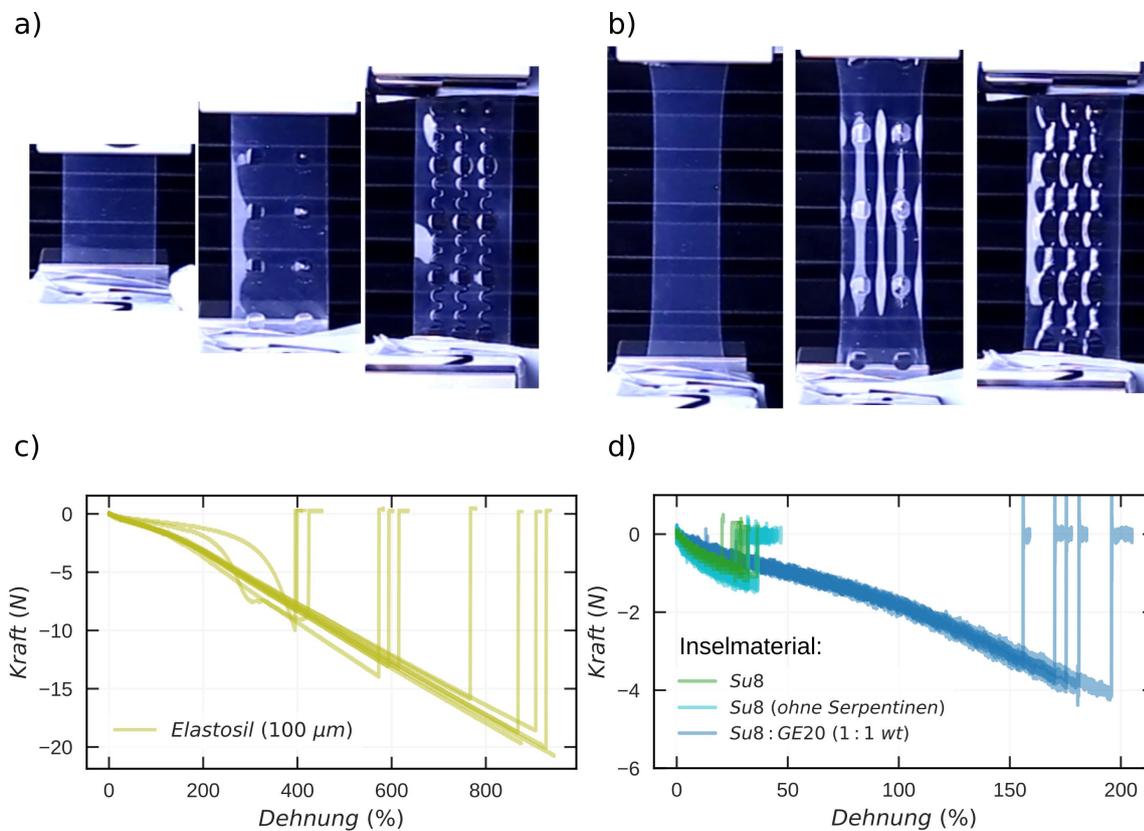


Abbildung 7.7.: Auswertung der mechanischen Stabilität der bedruckten dehnbaren Substrate: a) Fotos der verschiedenen Proben in Ausgangslage und b) unter Spannung. c) Dehnungstests von Elastosil (100 μm) und d) linearer Inselstrukturen (aus Su8 und aus der Mischung Su8:GE20), mit und ohne Serpentine.

Es ist zu beobachten, dass die Messungen der typischen Kurve eines Elastomers folgen (siehe auch Abbildung 3.10). Elastosil ohne Inselstrukturen (Abbildung 7.7 c) erreicht große Dehnungen von teilweise über 800 % bevor sie reißen. Dies spiegelt die hohe Belastbarkeit des kommerziell erhältlichen Substrats wider. Im Gegensatz hierzu erreicht das im Haus mittels Filmziehen hergestellte PDMS-Substrat nur

Dehnungen um 150 % (siehe Abbildung A.15). Wie in Abbildung 7.7 d) zu sehen ist, erreichen die Inselstrukturen ohne Serpentinaen relative Dehnungen von über 150 %. Hingegen erreichen Inselstrukturen mit Serpentinaen nur geringe Dehnungen von um die 40 %. Dies lässt sich durch lokal erhöhte Spannungen erklären, die am Übergang von rigiden zu weichen Elementen auftreten [130, 211, 224, 225]. Es wurde darüber hinaus untersucht, ob sich die Stabilität der Substrate negativ veränderte, wenn diese Lösungsmitteln oder UV-Bestrahlung ausgesetzt waren. Das konnte jedoch ausgeschlossen werden.

Um weitere Aussagen über die lokale Spannungsverteilung der Proben treffen zu können, wurden in Kooperation mit Aleksandr Perevedentsev Videos der Dehnungstests vor einer linear polarisierten Lichtquelle (PC-Bildschirm) und unter Verwendung eines Polarisationsfilters durchgeführt. Das Verfahren ist als Spannungsoptik bekannt [120, 147–149] und der Messaufbau ist ausführlicher in Kapitel 3.8 beschrieben. In Abbildung 7.8 a-c werden Momentaufnahmen der Messung gezeigt. Es ist zu beobachten, dass das unbestückte Substrat eine homogene Verteilung der Spannung aufweist. Demgegenüber ist eine erhöhte Spannung in der Spannungsachse zwischen den Inselstrukturen erkennbar. Im Falle der kombinierten Insel-Serpentinaenstruktur sind erhöhte Spannungen zuerst unmittelbar unter den Inseln und Serpentinaen sichtbar.

Dies wird auch durch die qualitativen Simulationen nach der Finite-Elemente-Methode in Abbildung 7.8 d bestätigt, in der eine erhöhte Spannung in Rot dargestellt ist. Als Ausgangswerte für die Simulation wurden typische Materialkonstanten für ein Polymersubstrat sowie die Materialkonstanten von Su8 verwendet. Die Ergebnisse der Spannungsoptik stehen im Einklang mit dem aus der Literatur bekanntem Phänomen, dass lokal erhöhte Spannungen die Ursache für verfrühtes Reißen von Substraten mit Inselstrukturen sind. Weiterhin kann aus der Simulation geschlossen werden, dass die Spannung auf den Inselstrukturen selbst minimiert ist. Um dies zu überprüfen, wurden manuelle Dehnungstests unter dem Mikroskop durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.9 dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass durch die Dehnung des Substrats die Form der Inselstrukturen nicht verändert wird. Hierdurch konnte gezeigt werden, dass tatsächlich eine mechanische Entkopplung der gedruckten Inseln vom Substrat erreicht wurde. Dies kann als erster Teilerfolg des Ansatzes gedruckter Inselstrukturen gewertet werden. Des Weiteren treten bei zehn Prozent Dehnung Bruchstellen in den Serpentinaenstrukturen auf. Da Su8 ein sehr starres Material ist, können sich die Serpentinaenstrukturen bei diesen Spannungen nicht genügend mitdehnen. Um die gemachten Beobachtungen zu quantifizieren, sind in Abbildung 7.10 a die gemessene relative Vergrößerung der Inselstrukturen und in Abbildung 7.10 b statistische Erhebungen der Bruchdehnung der Serpentinaen dargestellt.

Um die Dehnbarkeit der Serpentinaen zu erhöhen, wurden ebenfalls Inselstrukturen mit Serpentinaen auf Basis einer Mischung von Su8 mit dem reaktiven Verdünnungsmittel GE20 hergestellt. Manuelle Dehnungstests unter dem Mikroskop werden in Abbildung A.16 gezeigt. Die Ergebnisse der gemessenen relativen Vergrößerung sind

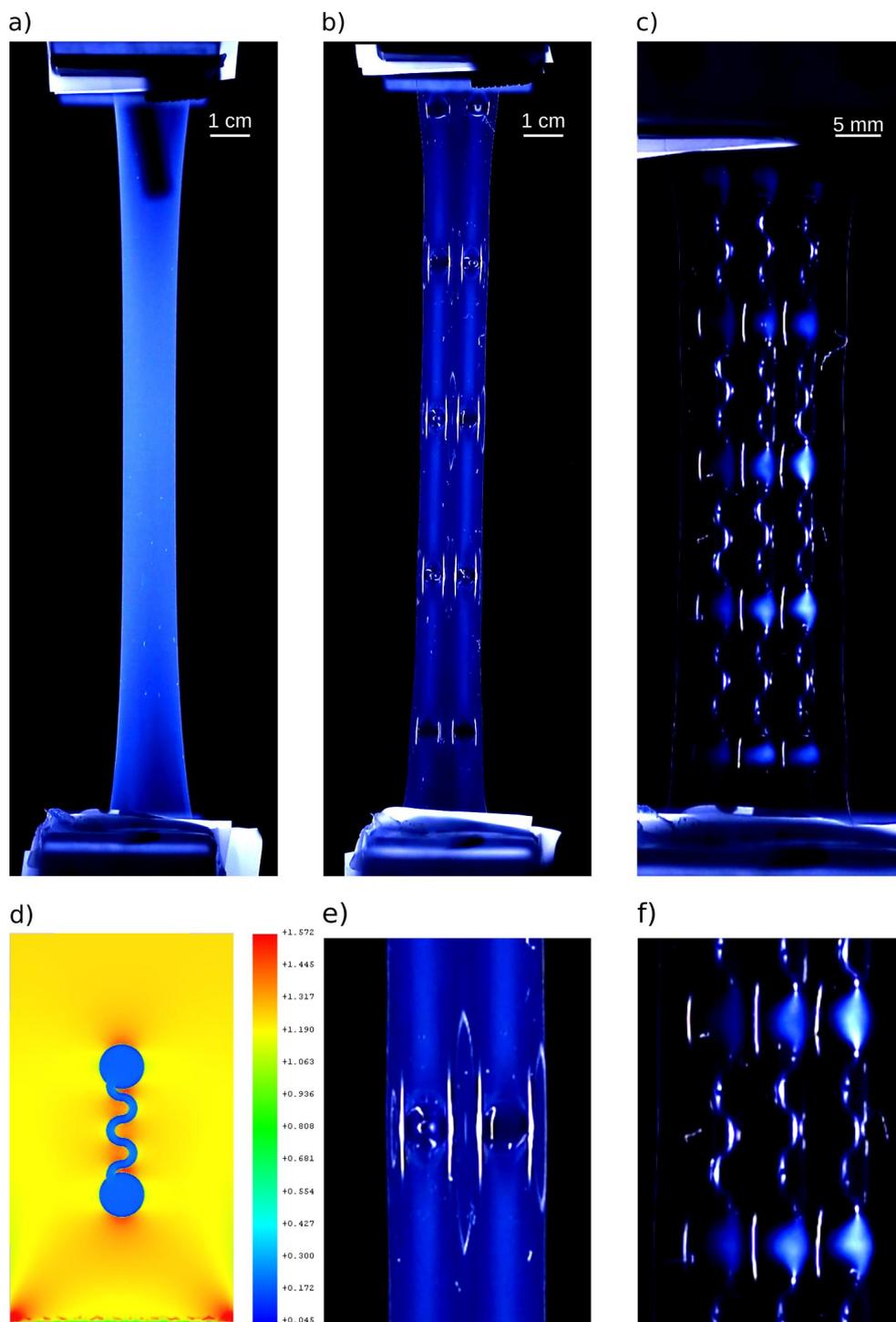


Abbildung 7.8.: Spannungsoptik unter Verwendung einer linear polarisierten Lichtquelle (PC-Bildschirm) und eines Polarisationsfilters: a-c) Momentaufnahmen der Dehnungstests (Maßstäbe 1 *cm*, 1 *cm* und 5 *mm*), d) Quantitative Simulation der lokalen Spannungsverteilung einer linearen Insel-Serpentinenstruktur nach der Finite-Elemente-Methode (mit der Software FreeCAD durchgeführt [134], willkürliche Einheiten) und e-f) vergrößerte Ausschnitte der Dehnungstests der Inselstrukturen ohne und mit Serpentinausprägung. Die Messung der Spannungsoptik wurde in Kooperation mit Aleksandr Perevedentsev durchgeführt.

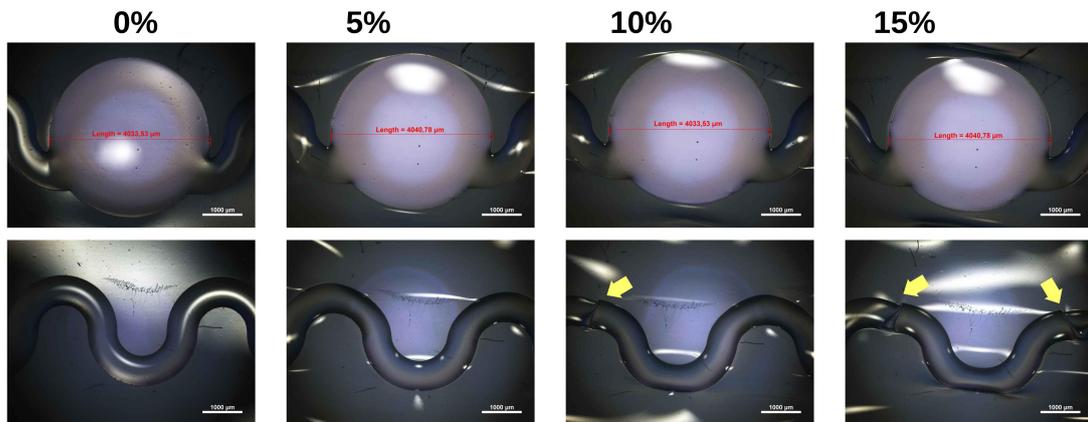


Abbildung 7.9.: Mikroskopbilder gedehnter schablonengedruckter Inselstrukturen (oben) und Serpentina (unten). Die in Gelb eingezeichneten Pfeile markieren Bruchstellen der Serpentina.

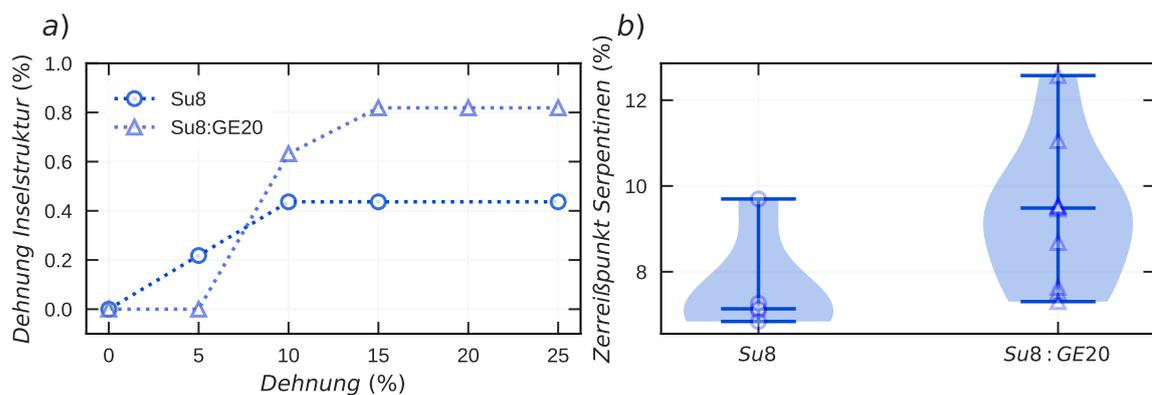


Abbildung 7.10.: Auswertung der mechanischen Stabilität der Inselstrukturen: a) Relative Dehnung der Insel und b) Bruchdehnung der Serpentina.

ebenfalls in [Abbildung 7.10](#) dargestellt.

Es lässt sich beobachten, dass die relative Vergrößerung der Inselstrukturen unter einem Prozent liegt. Die Bruchdehnung für die Serpentina aus Su8 liegt bei 7 % und die der Su8:GE20 Mischung mit bei 10 % etwas höher. Aus den vorangegangenen Messungen kann geschlussfolgert werden, dass die mechanischen Eigenschaften der Inselstrukturen und Serpentina für dehnbare Anwendungen geeignet sind. Somit wurde durch den Druck von Inselstrukturen eine Plattform geschaffen, die die Dehnung des Substrats erfolgreich von deren Oberfläche entkoppelt. Des Weiteren wurde ersichtlich, dass die größte Einschränkung der Dehnungsresistenz der Insel-Serpentina-Kombination durch die Serpentina zustande kommt.

7.6. Druck von Inselstrukturen mittels Inkjet

Auf Basis der vorangegangenen Ergebnisse wurde weiterhin die Skalierung des Druckprozesses hin zum industriell kompatiblen Inkjetverfahren untersucht. Um in der notwendigen Geschwindigkeit zu drucken, und Schichtdicken im Mikrometerbereich zu erreichen, wurde der industrielle Druckkopf Fujifilm Spectra SM-128-AA verwendet, der 128 Druckdüsen (50 pL) besitzt. Die Tintenformulierung wurde daher an die rheologischen Anforderungen des Druckkopfs angepasst, indem ein Verhältnis Su8_2150 :Cyclopentanone von 1:4 (w%) verwendet wurde. Dies entspricht einem Feststoffanteil von 15,4 % und einer Viskosität von 3,1 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ (siehe Abbildung 3.6 c). Aus der Literatur ist bekannt, dass die Tinte eine Viskosität von ca. 34 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ aufweist [247]. Es zeigte sich, dass nur frisch mit Plasma behandelte Substrate zu formtreuen Ergebnissen führten, und dies auch nur unter Verwendung von UV-Pinning (für die experimentellen Methoden siehe Kapitel 3.6.2). Aufgrund der Formfreiheit des digitalen Inkjetverfahrens konnten zusätzlich zu den linearen Inselstrukturen weitere Geometrien hergestellt werden. In Abbildung 7.11 sind inkjetgedruckte Inselstrukturen, Serpentinaen, sowie eine Passmarke dargestellt.

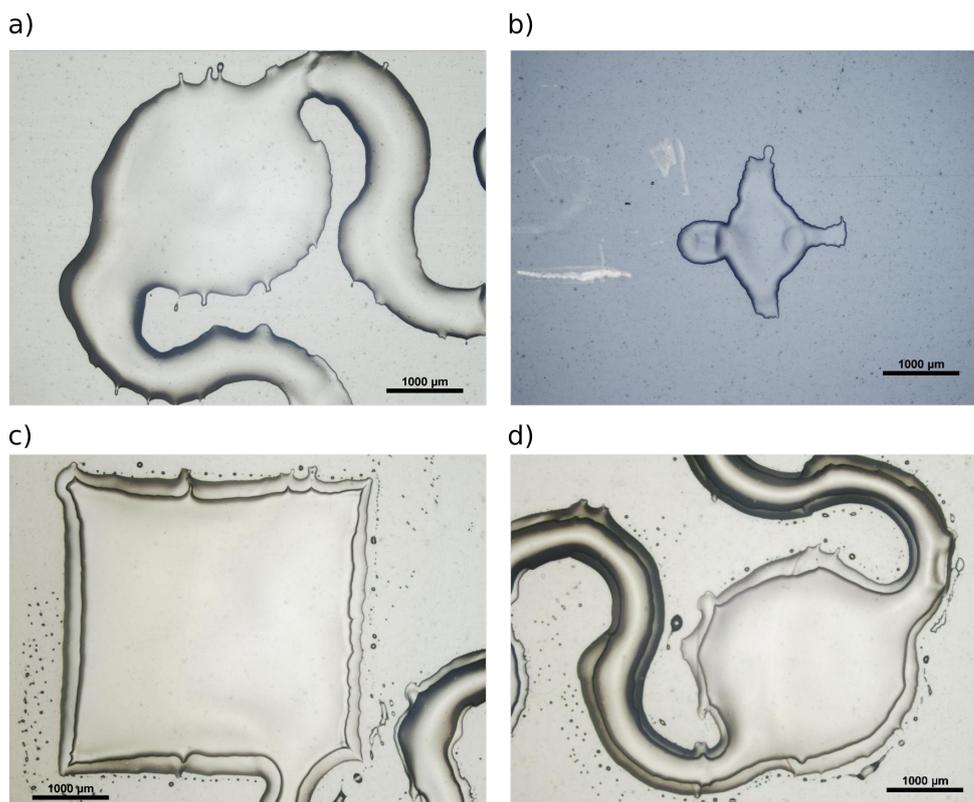


Abbildung 7.11.: Mittels Inkjet gedrucktes Su8 auf kommerziell erhältlichem Elastosil: a) Inselstruktur, b) Passmarke, die für den weiteren Druck verwendet wird, c) viereckige Struktur zum elektrischen Kontaktieren und d) Inselstruktur mit zweifach gedrucktem Su8 (Maßstab = 1000 μm).

Erkennbar ist, dass die Formtreue etwas geringer ausfällt als für die schablonengedruckten Inselstrukturen. Die Schichtdicke von einfach gedruckten Inselstrukturen war darüber hinaus mit ca. $15 \mu\text{m}$ geringer als die der schablonengedruckten (siehe Abbildung A.17). Daher wurde zusätzlich ein weiteres Mal auf die Inselstrukturen gedruckt. Wie in Abbildung 7.12 a-b zu erkennen, konnten so Inselstichticken von ca. $60 \mu\text{m}$ und Serpentina von ca. $30 \mu\text{m}$ Höhe hergestellt werden.

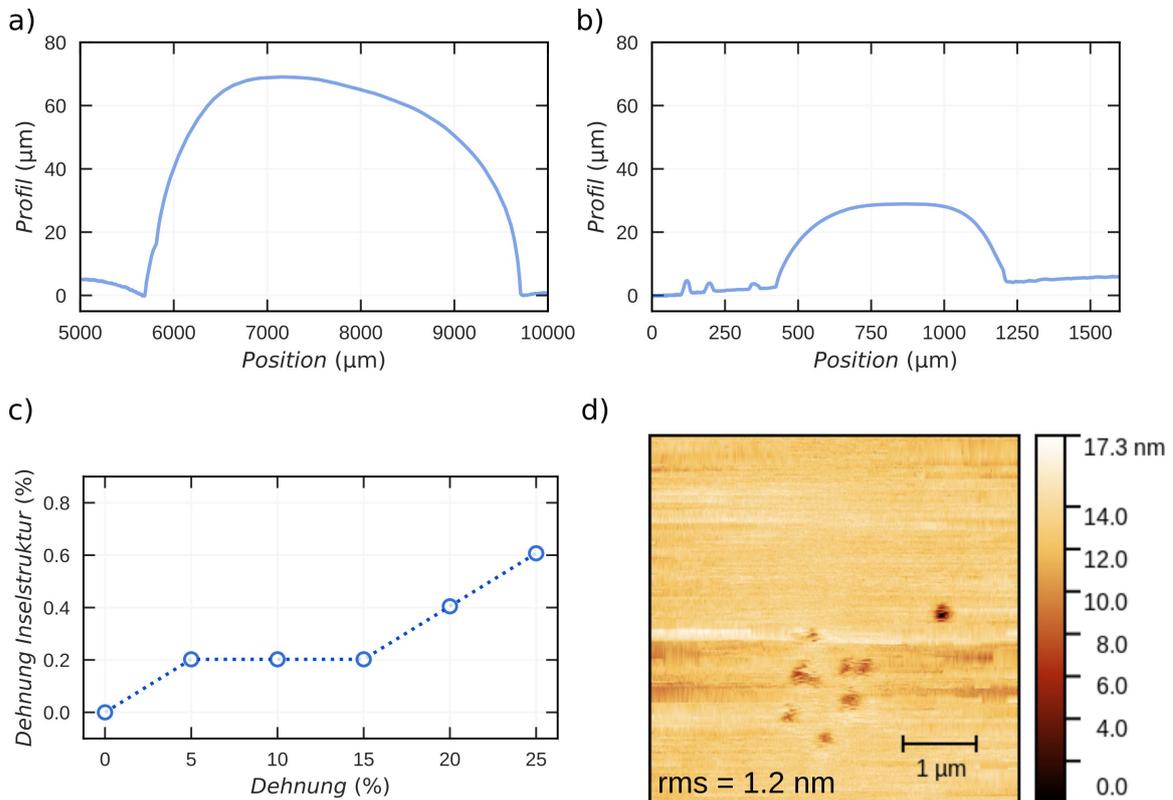


Abbildung 7.12.: Charakterisierung der Oberfläche der gedruckten Inselstrukturen: Profilometrische Messung einer inkjetgedruckten a) Inselstruktur und b) Serpentine. c) Dehnung der inkjetgedruckten Inselstruktur in Abhängigkeit zur Dehnung des Substrats zur Überprüfung der mechanischen Stabilität. d) Rasterkraftmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer Inselstruktur zur Messung der Rauheit (Maßstab = $1 \mu\text{m}$). Diese entstanden in Kooperation mit Peter Krebsbach.

Um zu überprüfen, ob die gemessene Stabilität der schablonengedruckten Inselstrukturen und Serpentina auf die inkjetgedruckten Strukturen übertragbar ist, wurden exemplarisch Dehnungstests unter dem Mikroskop durchgeführt. Diese sind in Abbildung A.18 dargestellt. Die Messung der relativen Dehnung ist in Abbildung 7.12 c aufgezeigt. Es ergibt sich eine vergleichbare mechanische Stabilität der Inselstrukturen von unter einem Prozent für Dehnungen des Substrats bis 25 %. Die Stabilität der Serpentina übertrifft in dem gemessenen Fall mit einer Bruchdehnung von 20 % sogar die Stabilität der schablonengedruckten Serpentina.

Zur Überprüfung der Rauheit der Oberfläche der Inselstrukturen wurden rasterkraftmikroskopische Aufnahmen in Kooperation mit Peter Krebsbach

durchgeföhrt. Diese sind in Abbildung 7.12 d dargestellt und ergeben eine sehr geringe Rauheit von $rms = 1,2 \text{ nm}$. Dies zeigt, dass durch den Druck von Inselstrukturen mit Schichtdicken im Mikrometerbereich die Rauheit der Substratoberfläche erfolgreich umgangen werden kann.

7.7. Vollständig gedruckte OPDs auf Inselstrukturen

Auf den positiven Ergebnissen der letzten Abschnitte aufbauend, wurde in einem weiteren Schritt der vollständige Druck von OPDs mittels Inkjet angegangen. Es wurde einmal mehr das Inkjetverfahren angewendet, da dieses in der Arbeitsgruppe bereits erfolgreich für gedruckte OPDs verwendet wurde [2, 7]. Aufgrund der Möglichkeit, die Stückzahlen durch die verwendeten Drucktechnologien nach oben zu skalieren, wurde die letzte Versuchsreihe als eine Kleinserie von insgesamt $n = 104$ vollständig inkjetgedruckte OPDs inklusive Referenzbauteile gedruckt.

In Abbildung 7.13 sind die Bauteilarchitektur der gedruckten OPDs auf Inselstrukturen, sowie Fotos gedruckter Bauteile dargestellt. Es wurde eine Form gewählt, welche die Kontaktierung in den bestehenden Messaufbauten im Labor vereinfacht und eine vorgesehene Dehnungsachse in den Diagonalen aufweist. Ausgehend von den Erfahrungen der linear angeordneten Inselstrukturen wurde in der Dehnungsachse zwischen zwei Pixeln eine Freistelle ohne Serpentinaen gelassen. Darüber hinaus wurden die Windungen der Serpentinaen verlängert, um eine Hufeisenform zu erreichen.

7.7.1. Optimierung des Elektrodendrucks auf gekrümmter Oberfläche

Als erste Schicht wurde eine Silberelektrode gedruckt. Da jeweils bis zu 16 Inseln gleichzeitig bedruckt wurden, kam der industrielle Druckkopf Spectra QS-256/10 (10 PL) von Fujifilm mit 256 Druckdüsen zum Einsatz. Es stellte sich heraus, dass mehrere Optimierungsschritte für einen erfolgreichen Druck notwendig waren. In Abbildung 7.14 sind daher stellvertretend einige Ursachen für Druckdefekte dargestellt.

Su8 besitzt frisch gedruckt und im unbehandelten Zustand eine niedrige Oberflächenenergie, sodass die Oberfläche zuerst mittels einer O_2 -Plasmabehandlung angepasst werden muss [248, 249]. Des Weiteren wurden teilweise Oberflächenladungen beobachtet, die sich durch geometrische Musterungen im Druckbild zeigen. Um diese zu beseitigen, wurde folglich das Substrat vor dem Druck geerdet und mit Hilfe einer Antistatikipistole (Zerostat 3 von MILTY) entladen.

Es ergab sich eine weitere Herausforderung aus dem Umstand, dass der Druck auf der gekrümmten Oberfläche der Inselstrukturen und Serpentinaen einerseits bei zu geringer Druckauflösung zu Liniendefekten führen kann, andererseits aber bei

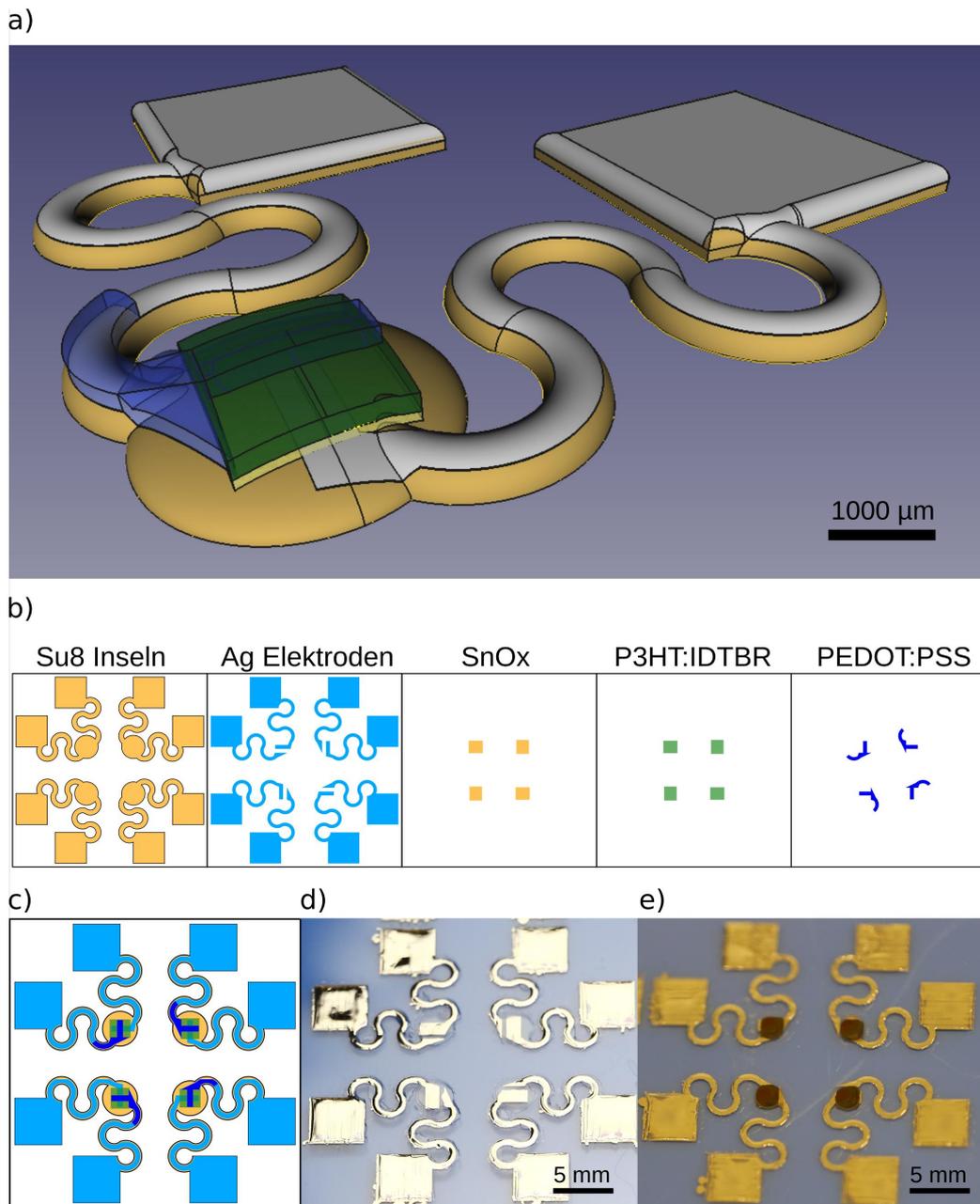


Abbildung 7.13.: Vollständig inkjetgedruckte OPDs auf dehnbaren Inselstrukturen: a) Grafische Darstellung der Bauteilarchitektur mit vier Bauteilen als kleinste Einheit. b) Explosionsdarstellung des Druckmusters, welches als digitale Vorlage für den Druck verwendet wurde. c) Vereintes Druckmuster. d) Mit Silber bedruckte Inselstrukturen und e) vollständig gedruckte OPDs (vier Pixel) auf Inselstrukturen.

hoher Druckauflösung Strukturen zusammenfließen können. Dies führt zu der sich gegenseitig ausschließenden Problematik, dass bei zu geringen Druckauflösungen die Zuleitungen zu den Pixeln unterbrochen sind, und bei zu hohen Druckauflösungen die Elektroden auf der Insel kurzgeschlossen werden. Um auszuschließen, dass andere Effekte als die Krümmung der Oberfläche die Ursache der Liniendefekte waren,

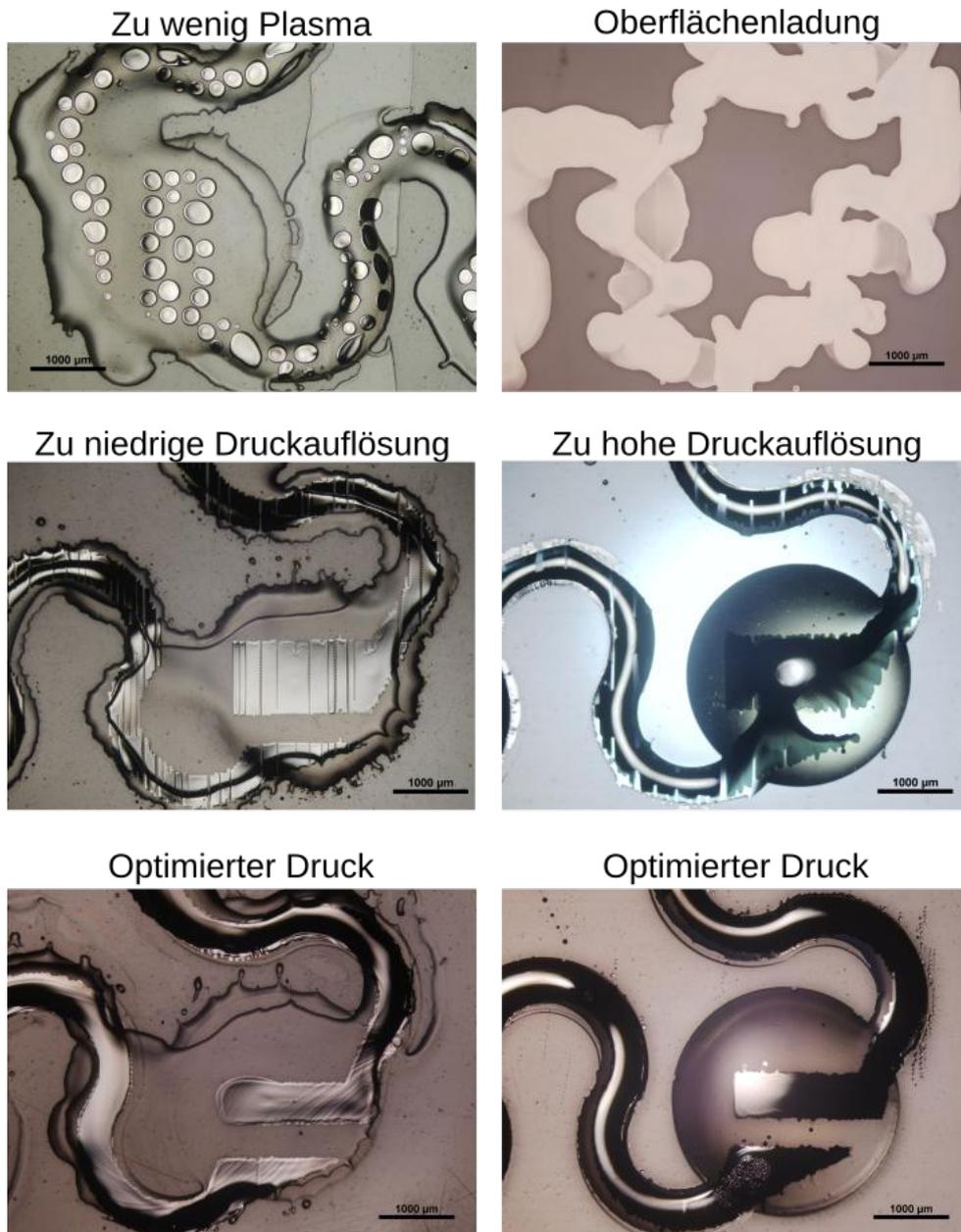


Abbildung 7.14.: Ursachen für Druckdefekte beim Druck der Silberelektroden auf Inselstrukturen und optimiertes Druckbild (auf inkjetgedruckten und schablonengedruckten Inseln)

wurden einerseits flache Referenzbauteile mit den gleichen Druckparametern bedruckt. Sie zeigten wie erwartet keine Liniendefekte. Andererseits wurde eine zusätzliche Zwischenschicht PVA mittels Schablonendruck auf die Su8 Inselstrukturen gedruckt (siehe Abbildung A.20). Hierdurch änderte sich die Oberflächenenergie und es war keine Plasmabehandlung mehr nötig (siehe Abbildung A.21). Allerdings zeigten sich die gleichen Liniendefekte auf den nun mit PVA beschichteten gekrümmten Oberflächen (siehe Abbildung A.22), sodass die Oberflächenenergie als Ursache ausgeschlossen wurde.

Um das Problem der Liniendefekte auf gekrümmten Oberflächen zu lösen, wurden die Silberelektroden folglich in zwei Schritten gedruckt. Im ersten Druckschritt wurden die Elektrodenstrukturen auf den Inseln mit niedrigerer Auflösung gedruckt und anschließend auf der Heizplatte in zwei Schritten gesintert. Es wurde für zwei Minuten bei 55°C und drei Minuten bei 110°C gesintert. Hierdurch trocknet zuerst das Äußere der Elektrodenstruktur an, sodass einer Entnetzung im zweiten Heizschritt bei höherer Temperatur entgegengewirkt wird. Im zweiten Druckschritt wurden dann mit hoher Auflösung die Zuleitung über die Serpentinaen gedruckt. Bei diesem zweiten Druckschritt wurde gleichzeitig ein zweites Mal über die Elektrodenstrukturen auf den Inseln gedruckt. Es hat sich herausgestellt, dass bei einer bereits vorhandenen Silberschicht kein Zusammenfließen benachbarter Strukturen stattfand. Die aus dem ersten Druckschritt vorgegebene Silberstruktur stellt einen ausreichenden Oberflächenkontrast dar, sodass die zweite Schicht flüssiger Silbertinte bevorzugt auf den vorhandenen Elektroden benetzt. Des Weiteren wurde die Breite der Elektrodenstruktur im Zuge erneuter Druckreihen von 1 mm auf $0,5\text{ mm}$ verkleinert, um die Möglichkeit von Kurzschlüssen aufgrund von Schichtdefekten an den Rändern der aktiven Schichten zu reduzieren. Werden die Elektrodenstrukturen kurzgeschlossen, ist der elektrische Widerstand von der ersten Kontaktstelle über die Serpentinaen und Inselstrukturen zur zweiten Kontaktstelle $50\ \Omega$ und somit ausgezeichnet leitend.

Es hat sich also gezeigt, dass durch Behandlung der Inselstrukturen mit Plasma sowie durch die Einführung einer zweisehrittigen Trocknung und eines zweisehrittigen Drucks, erfolgreich Elektroden auf die Inselstrukturen und leitende Verbindungen auf die Serpentinaen gedruckt werden können.

7.7.2. Druck der aktiven Schichten

Da die Fläche der weiteren Schichten kleiner ausfällt, wurden diese mit dem Druckkopf DMC 11610 (10 PL) von Dimatix gedruckt, der 16 Druckdüsen besitzt. Als HBL wurde eine ca. 40 nm dicke Schicht SnO_x nach dem Rezept von Krebsbach et al. [6] mit 1000 DPI Druckauflösung gedruckt. Hierfür wurde die Silberoberfläche mit zwei Sekunden Argonplasma vorbehandelt, um eine Benetzung zu garantieren.

Als absorbierende Schicht wurde eine ca. 300 nm dicke P3HT:IDTBR BHI gedruckt. Hierfür wurde das Rezept von Ruiz-Preciado et al. [2] verwendet, dessen Tinte auf 1,2-Dichlorbenzol basierte. Da der Siedepunkt des Lösungsmittels 179°C ist, und mit einer hohen Auflösung von 1500 DPI gedruckt wurde, verläuft eine Trocknung bei Standardbedingungen sehr langsam und inhomogen. Daher wurde auf das Verfahren des Vakuumtrocknens zurückgegriffen, das beispielsweise bei der Herstellung von Perovskitsolarzellen zur Anwendung kommt [250–252].

Als transparente obere Elektrode wurde eine ca. 650 nm dicke PEDOT:PSS Schicht (Clevios FHC Solar von Heraeus) unter Zugabe von $0,3\%$ *vol* des Tensids (engl. *Surfactant*) Zonyl vertikal zur Silberelektrode mit 1500 DPI gedruckt, sodass sich die Pixel aus der Überlappung der Elektroden ergeben. Um eine Kontaktierung mit der Zuleitung aus Silber zu garantieren, wurde, wie in Abbildung 7.13 b dargestellt,

ein Teil der Serpentine ebenfalls mit PEDOT:PSS bedruckt. In Abbildung 7.15 sind Mikroskopbilder der vollständig gedruckten Inselstrukturen und OPDs dargestellt.

Es ist zu sehen, dass die Silberelektroden der Referenzbauteile eine durch Übernetzung vergrößerte Form aufweisen. Dies schränkt die Funktionalität der Bauteile allerdings nicht ein. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass dank der verwendeten Passmarken die Druckform mit ausreichender Genauigkeit aufeinander platziert wurden, und sich somit funktionale Bauteile ergeben sollten.

7.8. Vermessung dehnbare Lichtsensoren

Im Gegensatz zu Bauteilen aus Kapitel 5 und Kapitel 6, die auf starren Glassubstraten hergestellt wurden, konnte bei den flexiblen und dehnbaren Bauteilen in diesem Kapitel nicht auf die Standardverkapselung des Labors zurückgegriffen werden. Die Verwendung von UV-vernietendem Epoxidharz und dünnen Glasscheiben würde die Flexibilität und Dehnbarkeit der Bauteile zunichtemachen. Daher wurde zur Erfassung der Anzahl funktionierender Bauteile in einem ersten Schritt die Strom-Spannungskennlinien unter N_2 -Schutzatmosphäre in einer Handschuhbox gemessen. In einem zweiten Schritt wurden eine Auswahl an Bauteilen mittels der Standardmethode verkapselt, um deren Bauteilkennzahlen unter Verwendung der üblichen Messmethoden bestimmen zu können. Des Weiteren wurden Dehnungstests mit unverkapselten Bauteilen durchgeführt, um ihre mechanischen Eigenschaften nicht einzuschränken.

7.8.1. Messung der Bauteile im Ruhezustand

In Abbildung 7.16 sind Strom-Spannungskennlinien unter N_2 -Schutzatmosphäre der letzten Druckreihe dargestellt.

Alle funktionierenden Bauteile, die weder kurzgeschlossen noch kontaktlos waren, zeigten klar erkennbare Diodenkennlinien und klar unterscheidbare Signale im Dunkeln (blau) und unter Beleuchtung (rot). Von den auf starrer Oberfläche gedruckten Referenzbauteilen (siehe Abbildung 7.16 a-b) funktionierte ein Anteil von 81 % ($n = 8$) (Su8) und 94 % ($n = 16$) (Su8 mit PVA beschichtet), sodass diese als zuverlässig druckbare Bauteile gelten können. Von den Bauteilen, die auf inkjetgedruckten Inselstrukturen hergestellt wurden (siehe Abbildung 7.16 c-d), funktionierte ein Anteil von 50 % ($n = 16$) (Su8) und 63 % ($n = 16$) (Su8 mit PVA beschichtet). Dies zeigt den Erfolg des auf Inkjet basierenden Herstellungsverfahrens. Allerdings sollte die Ausbeute in Zukunft durch weitere Optimierungen erhöht werden. Von den Bauteilen, die auf schablonengedruckten Inselstrukturen hergestellt wurden (siehe Abbildung 7.16 e-f), funktionierte ein Anteil von 38 % ($n = 24$) (Su8) und 50 % ($n = 24$) (Su8 mit PVA beschichtet). Dies zeigt den Erfolg des auf plasmaerweiterten Schablonendruck und Inkjet basierten Herstellungsverfahrens.

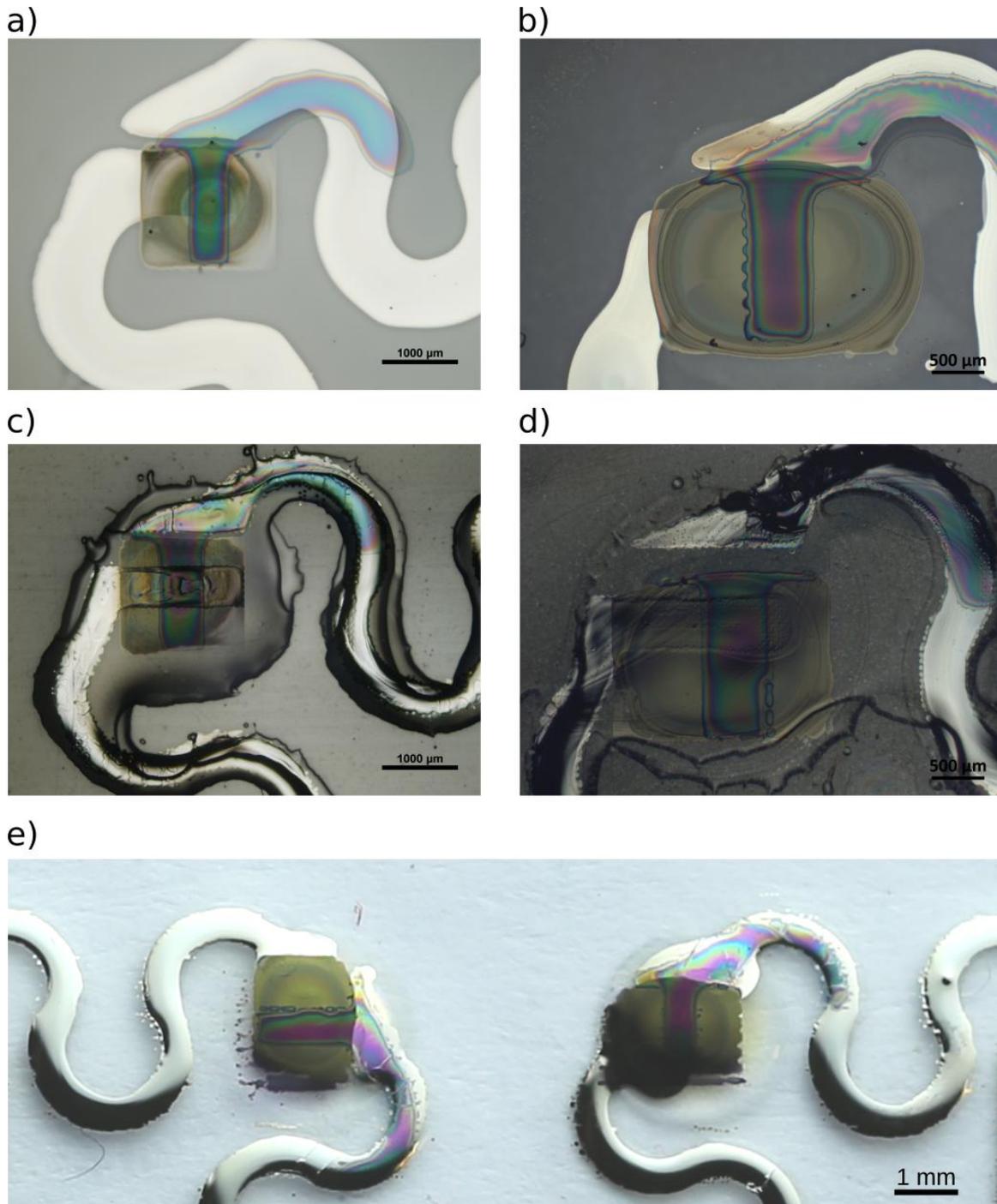


Abbildung 7.15.: Mikroskopbilder (a-d) und Foto (e) der vollständig inkjetgedruckten Inselstrukturen und OPDs: a) Referenzbauteil auf einem mit Su8 beschichtetem Glassubstrat (Maßstab = $1000\ \mu\text{m}$). b) Referenzbauteil auf einem mit Su8 und PVA beschichtetem Glassubstrat (Maßstab = $500\ \mu\text{m}$). c) Vollständig inkjetgedruckte Inselstruktur (Su8) und OPD (Maßstab = $1000\ \mu\text{m}$). d) Inkjetgedruckte Inselstruktur mit schablonengedruckter PVA Beschichtung und vollständig inkjetgedruckter OPD (Maßstab = $1000\ \mu\text{m}$). e) Schablonengedruckte Inselstruktur mit schablonengedruckter PVA Beschichtung und vollständig inkjetgedruckter OPD (Maßstab = $1\ \text{mm}$)

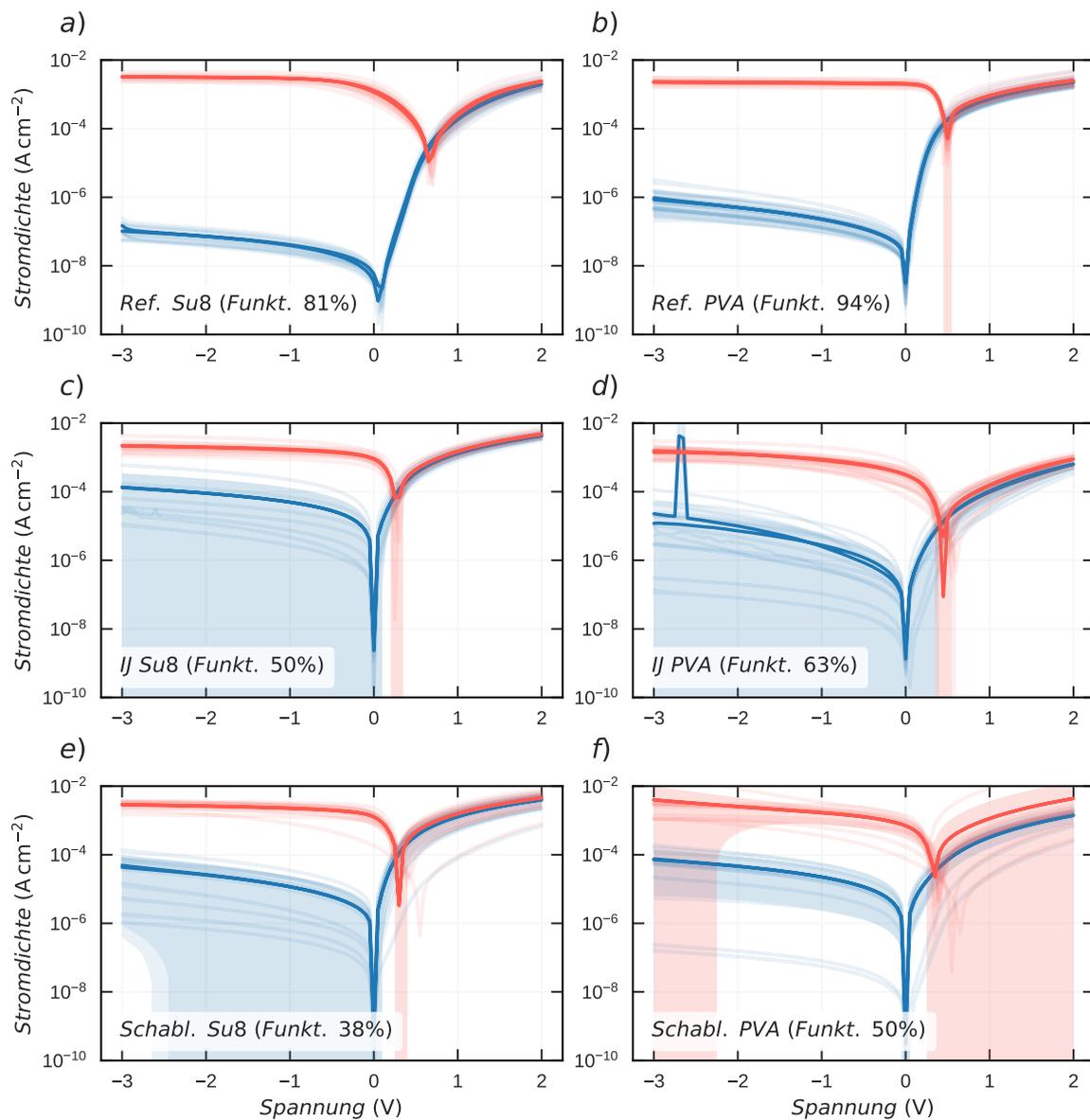


Abbildung 7.16.: Strom-Spannungskennlinien im Dunkeln (blau) und unter Beleuchtung (rot) vollständig gedruckter OPDs: a) Referenz auf mit Su8 beschichtetem Glas (Anzahl: $n = 8$). b) Referenz auf mit Su8 und PVA beschichtetem Glas ($n = 16$). c) OPDs auf inkjetgedruckten Inselstrukturen ($n = 16$). d) OPDs auf inkjetgedruckten Inselstrukturen, die mittels plasmaerweitertem Schablonendruck zusätzlich mit PVA beschichtet sind ($n = 16$). e) OPDs auf plasmaerweitert schablonengedruckten Inselstrukturen (unter Anwendung von Filmziehen, $n = 24$). f) OPDs auf plasmaerweitert schablonengedruckten Inselstrukturen und PVAs (unter Anwendung von Filmziehen, $n = 24$).

Insgesamt zeigen alle gedruckten Bauteile im Mittel höhere Dunkelströme als die Referenzbauteile. Dies ist eventuell durch eine erhöhte Inhomogenität im Schichtaufbau auf gekrümmten Oberflächen zu erklären. Ein weiterer Grund könnte eine etwas längere Luftexposition sein, da die Substrate der Referenzbauteile jeweils nur vier Bauteile, die Substrate der gedruckten Bauteile hingegen mit bis zu 16

Bauteilen gleichzeitig bedruckt wurden.

An der Anzahl insgesamt funktionierender Bauteile lässt sich darüber hinaus schlussfolgern, dass die zusätzliche Beschichtung mit PVA eine tendenziell gesteigerte Ausbeute ermöglicht. Zumindest die Referenzbauteile mit PVA weisen aber einen leicht erhöhten Dunkelstrom gegenüber der Referenzbauteile ohne die zusätzliche Schicht auf. Dies könnte eine Folge der hydrophilen Eigenschaften von PVA sein, die zu einer erhöhten Exposition der aktiven Schichten mit H_2O führen könnte. Nichtsdestotrotz führen beide Ansätze zu funktionierenden Bauteilen und können für zukünftige Weiterentwicklungen in Betracht gezogen werden.

In Abbildung 7.17 sind Messungen der spektralen Responsivität verkapselter Referenzbauteile und Bauteilen auf inkjetgedruckten Inselstrukturen gezeigt.

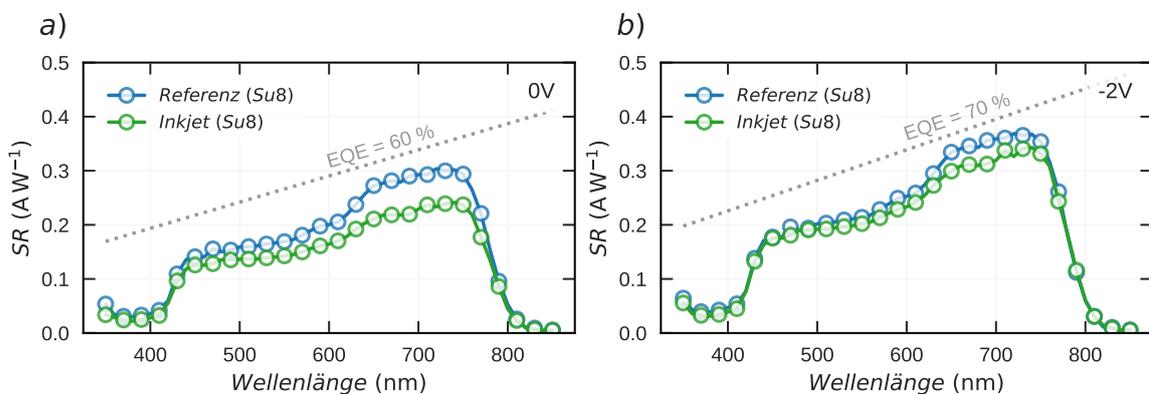


Abbildung 7.17.: Messung der spektralen Responsivität der inkjetgedruckten OPDs auf Su8 beschichtetem Glas (Referenz) und inkjetgedruckten Inselstrukturen (Inkjet) für a) 0 V und b) -2 V Rückwärtsspannung.

Unter -2 V Rückwärtsspannung wurden Responsivitäten von $0,35$ AW^{-1} für die Referenz und $0,33$ AW^{-1} für die auf Inselstrukturen gedruckten OPDs bei einer Wellenlänge von 750 nm gemessen. Der spektrale Fingerabdruck der Messung entspricht den verwendeten Materialien P3HT:IDTBRs wie auch die Bauteile in Kapitel 6.3 aufwiesen. Des Weiteren wurden spektrale Rauschdichten ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.18 dargestellt.

Unter -2 V Rückwärtsspannung wurden niedrige Rauschdichten von $4,1$ $AHz^{-1/2}$ für die Referenz und $1,2$ $AHz^{-1/2}$ für die auf Inselstrukturen gedruckten OPDs bei 100 Hz gemessen. Allerdings zeigen die gedruckten OPDs eine leichte $1/f$ -Frequenzabhängigkeit, die von Fallenzuständen oder Grenzflächendefekten verursacht sein kann. In Abbildung 7.19 a ist die aus der spektralen Responsivität und Rauschdichte berechnete frequenzabhängige Detektivität bei -2 V Rückwärtsspannung gezeigt. Es wurden Detektivitäten von $1,6 \cdot 10^{10}$ Jones für die Referenz und $4,5 \cdot 10^{10}$ Jones für die auf Inselstrukturen gedruckten OPDs bei 100 Hz gemessen. Dies entspricht dem Stand der Technik für gedruckte Bauteile [9, 19, 113].

Des Weiteren wurde die elektrische Bandbreite der vollständig gedruckten Bauteile untersucht. Diese ist in Abbildung 7.19 dargestellt. Es stellte sich

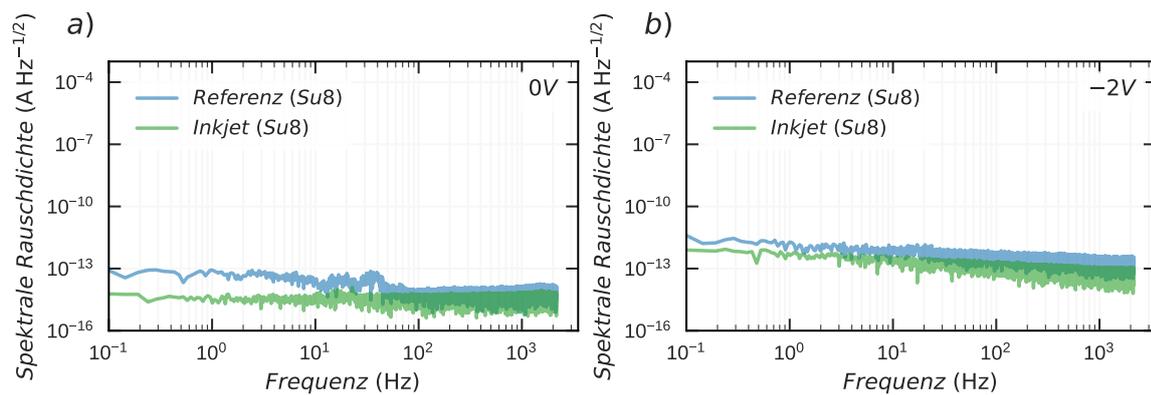


Abbildung 7.18.: Messung der spektralen Rauschdichte der inkjetgedruckten OPDs auf Su8 beschichtetem Glas (Referenz) und inkjetgedruckten Inselstrukturen (Inkjet) für a) 0 V und b) -2 V Rückwärtsspannung.

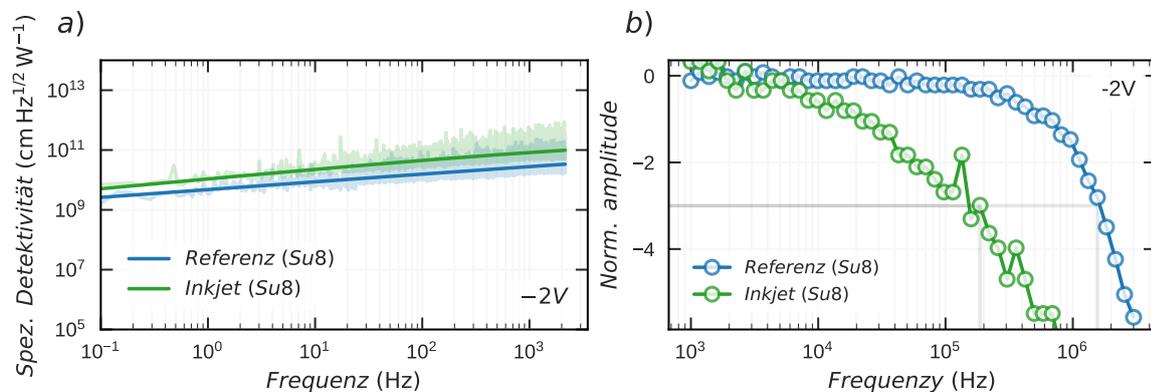


Abbildung 7.19.: Detektivität und BW

heraus, dass Bauteile, welche auf Inselstrukturen gedruckt waren, unter hohen Bestrahlungsstärken der Messung degradierten. Dies ist eventuell durch die größere Schichtinhomogenität auf krummen Oberflächen zu erklären. Nichtsdestotrotz konnten $-3dB$ -Grenzfrequenzen von 187 kHz für auf inkjetgedruckten Inselstrukturen gedruckte OPDs erzielt werden, während die Referenzbauteile dem Stand der Technik entsprechende Geschwindigkeiten von $1,56$ MHz erreichten.

7.8.2. Messung unter mechanischem Dehnen der Bauteile

Zur Messung der mechanischen Dehnung der Bauteile wurden diese vorsichtig von der Trägerfolie, auf dem das kommerzielle Elastosil-Substrat geliefert wurde, abgelöst. Kleine Stückzahlen wurden zuvor mit der Schere in die gewünschte Form geschnitten. Bei größeren Stückzahlen wurde ein Laserschneider verwendet. Hierbei wurden die Parameter des Schneiders so gewählt, dass nur das Elastosil und nicht die Trägerfolie zerschnitten wurde. So konnten die einzelnen Bauteile weiterhin bis zur Messung

auf der Trägerfolie belassen werden. In Abbildung 7.20 ist das Laserschneiden sowie Beispielbilder der dehnbaren Bauteile ohne Trägerfolie dargestellt.

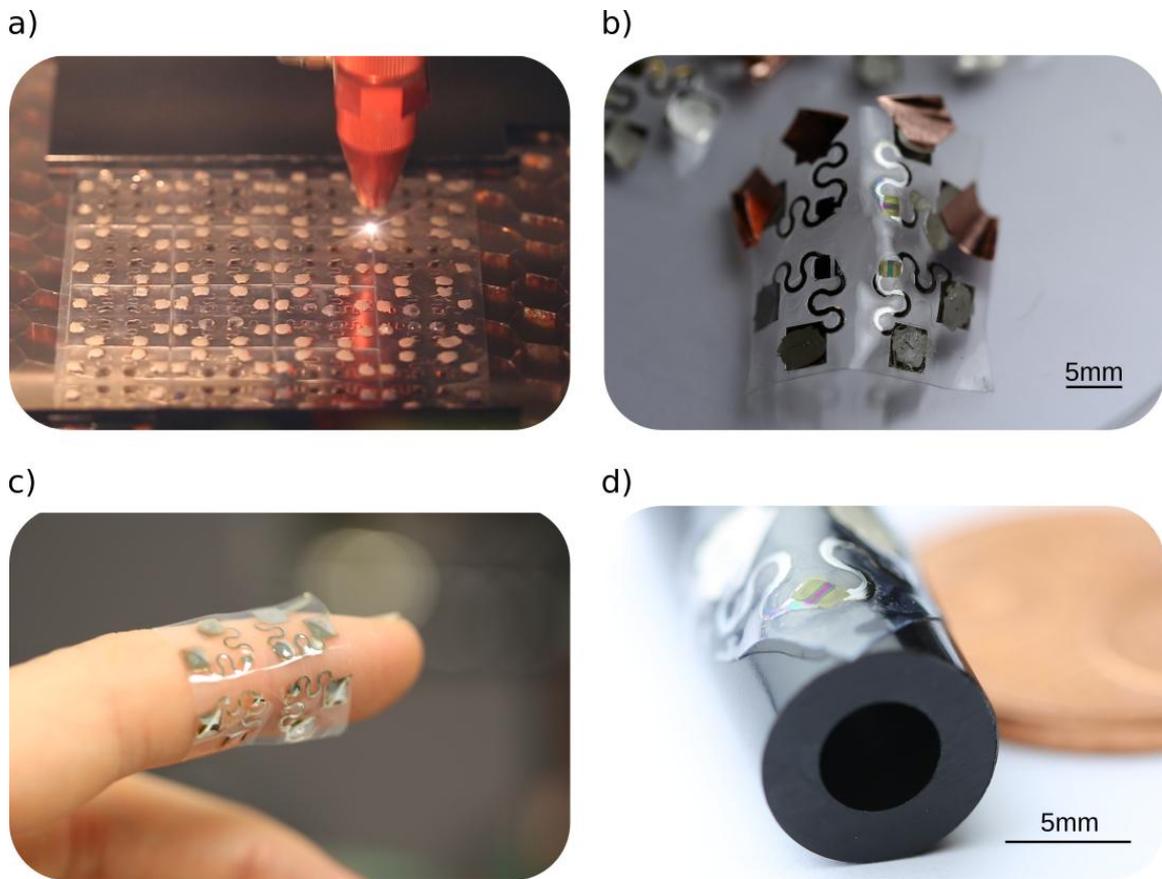
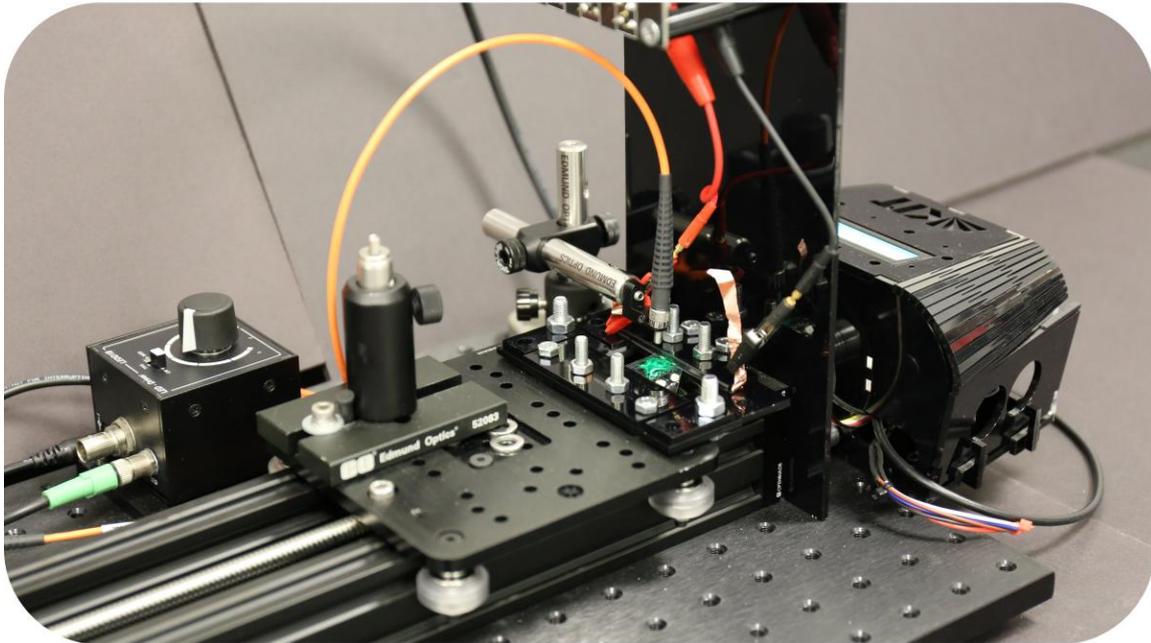


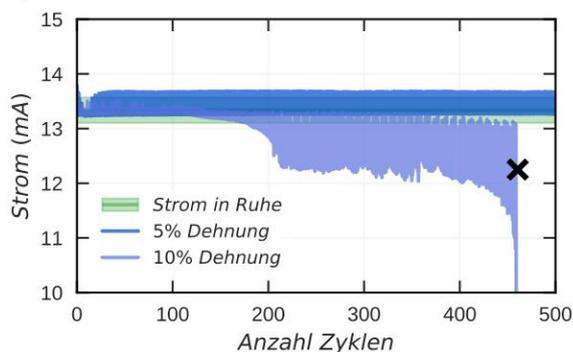
Abbildung 7.20.: a) Vorgang des Laserschneidens von einem mit Bauteilen bestückten Substrat sowie Fotografien der von der Trägerfolie abgelösten dehnbaren Lichtsensoren, b) mit Kupferklebeband beklebter Kontaktstellen (Maßstab = 1 mm), c) um einen Finger gewickelt und d) auf einem Zylinder platziert zur Demonstration der Flexibilität. Der Radius des Zylinders beträgt $r = 5 \text{ mm}$. Im Hintergrund ist eine Fünfcentmünze als Referenzgröße zu sehen.

Um die Funktionalität der Bauteile unter mechanischer Dehnung zu testen, wurden diese in eine Substrathalterung eingespannt und mit der modularen Messtation (siehe Kapitel 4.3) zyklisch gedehnt. Die Substrathalterung wurde so konzipiert, dass sie unter Verwendung von Schrauben fixiert werden konnte. Hierdurch wird vermieden, dass Bauteile beim Ein- und Ausbau in die modulare Messtation unabsichtlich gedehnt werden (siehe Abbildung 7.21 a). Die Bauteile wurden mit Hilfe von Kupferklebeband, das sich gut in der Klemme mit fixieren ließ, kontaktiert. Als Referenzmessung der mechanischen Dehnung, diente eine inkjetgedruckte Inselstruktur, die ausschließlich mit Silber bedruckt wurde, und bei der die beiden zuführenden Leiter der Serpentina über die Inselstruktur kurzgeschlossen wurden. Wie in Abbildung 7.21 b-c dargestellt, wurden diese unter einer Dehnung von 5 % und 10 % jeweils 500 Zyklen gedehnt.

a)



b)



c)

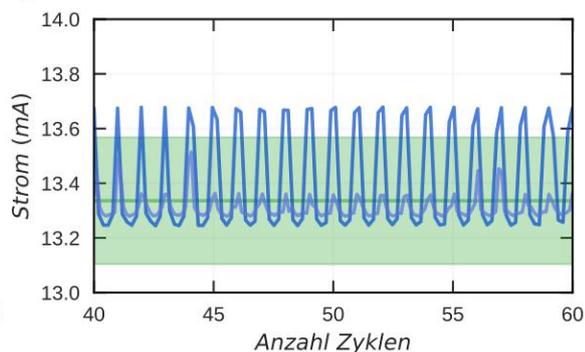


Abbildung 7.21.: Zyklische Messung einer Inselstruktur mit durchkontaktiertem inkjetgedrucktem Silber als Referenz: a) Modularer Messaufbau unter Verwendung einer lasergeschnittenen Substratklemme sowie einer optionalen Lichtquelle. b) 500 Zyklen (das schwarze Kreuz markiert die Bruchdehnung der Serpentina) und b) vergrößerter Abschnitt der Messung.

Für eine Dehnung von 5 % zeigten die Referenzleiter einen Strom, der eine der Dehnung zyklisch folgende Änderung von ca. 4 % zu seinem Ausgangswert von 13.3 mA aufweist. Wie in [Abbildung 7.21 c](#) dargestellt, ist dies nicht signifikant von einer Messung in Ruhe zu unterscheiden. Für eine Dehnung von 10 % ergibt sich eine etwas kleinere Änderung zu Beginn, jedoch steigt diese nach ca. 200 Zyklen signifikant an und der Kontakt über die Serpentinastruktur wird bei ca. 460 Zyklen unterbrochen. Dies stimmt mit den statistischen Untersuchungen der Bruchspannung der Serpentinastrukturen überein, die wie in [Kapitel 7.5](#) in [Abbildung 7.10](#) dargestellt zwischen 7 – 10 % liegt. Die Referenzmessung lässt also die Schlussfolgerung zu, dass kurzzeitige Dehnungen von 10 % möglich sind. Des

Weiteren kann die Bruchspannung der Serpentinstruktur als Limitierung für die mechanische Belastbarkeit bestätigt werden.

Die mechanische Testung von vollständig gedruckten Inselstrukturen und OPDs ist in Abbildung 7.22 dargestellt. In Abbildung 7.22 a ist eine Fotografie eines eingespannten Bauteils in Ausgangslage (0 %) und für 20 % Dehnung abgebildet. Es ist zu sehen, dass sich durch die Wahl der Bauteilgeometrie auf dem Substrat ein größerer Anteil der Dehnung auf das Substrat zwischen den Inselstrukturen fällt. Im Folgenden ist daher die Dehnung des Gesamtbauteils beschrieben, die nicht mit der effektiven Dehnung der Serpentina verwechselt werden sollte. Abbildung 7.22 b zeigt die relative Änderung eines gemessenen Fotostroms auf ein konstantes Lichtsignal eines Bauteils unter Dehnung. Es sind Dehnungen bis zur Bruchspannung der Serpentina, die mit einem schwarzen Kreuz markiert ist, dargestellt. Es ist zu sehen, dass der Fotostrom nur eine geringe Änderung in Abhängigkeit der Dehnung von bis zu $< 1,2$ % aufweist. Die Änderung des Fotostroms könnte einerseits auf eine geringe Dehnung der Inselstruktur zurückzuführen sein. Diese sollte jedoch wie in Abbildung 7.12 dargestellt $< 1\%$ sein, weshalb dies weniger wahrscheinlich ist. Andererseits kann auch eine leicht inhomogene Beleuchtung durch die verwendete Lichtquelle eine Ursache sein. Die geringe Änderung insgesamt bestätigt allerdings den Erfolg der Entkopplung der mechanischen Dehnung vom Substrat durch die Inselstrukturen.

Um die mechanische Stabilität und Funktionalität der vollständig gedruckten dehnbaren Lichtsensoren unter Beanspruchung zu messen, wurden zyklische Dehnungstests durchgeführt (siehe Abbildung 7.22 c). Hierfür wurden die Bauteile gleichzeitig zu den Dehnungszyklen mit einem rechteckigen Lichtsignal einer LED, die alle 20 Zyklen ein- oder ausgestellt wurde, bestrahlt. Insgesamt wurden 950 Dehnungszyklen vermessen, wobei die relative Dehnung in den Schritten von 3, 5, 7, und 9 % gesteigert wurde. Es ist zu erkennen, dass die Stromantwort insgesamt stetig steigt. Dies kann durch die fehlende Verkapselung der Bauteile erklärt werden (siehe Kapitel 7.10 im Folgenden). Generell ist die Stromantwort des Bauteils auf das Rechtecksignal deutlich messbar. Bei einer Dehnung von 9 % brechen die Serpentina nach ca. 60 Dehnungszyklen. Dies ist am abrupten Abfall des Stroms zu erkennen. Die Bruchspannung der Serpentina ist durch ein schwarzes Kreuz markiert. Es zeigt sich allerdings, dass das Messsignal weiterhin in der Messung sichtbar bleibt. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass bei geringer Dehnung der Kontakt über die Serpentine durch Berührung der Bruchstellen teilweise wieder hergestellt wird und folglich der Fotostrom der OPD wieder fließen kann. Es kann geschlussfolgert werden, dass die dehnbaren Lichtsensoren einer zyklischen Belastung von über 600 Zyklen für Dehnungen von bis zu 7 % standhalten können. Die Messung eines Signals ist aufgrund des steigenden absoluten Fotostroms eingeschränkt, allerdings lassen sich relative Signaländerungen messen. Dies zeigt das Potenzial der vollständig gedruckten dehnbaren Lichtsensoren und bestätigt das Prinzip der Entkopplung der Dehnung des Substrats durch die Inselstrukturen. Ein weiteres Mal wurde gezeigt, dass die Serpentina mögliche Dehnungen limitieren.

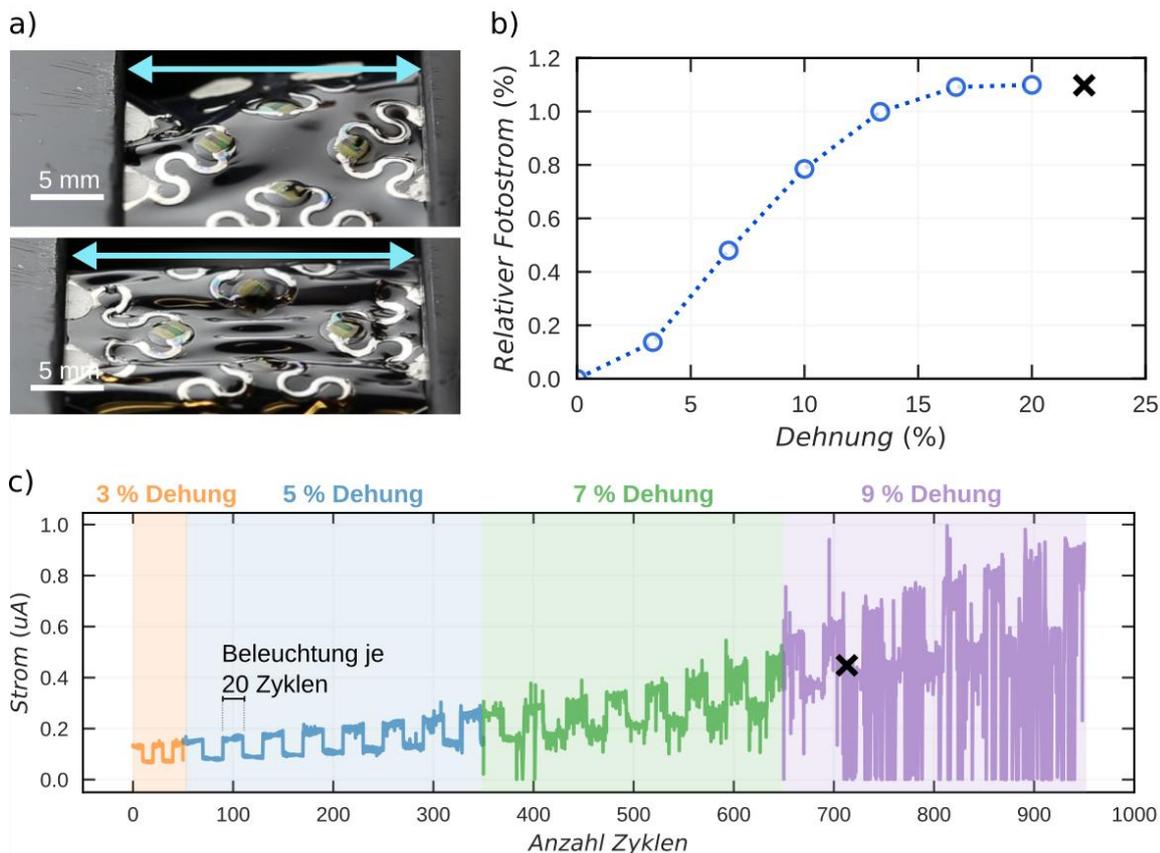


Abbildung 7.22.: Messung des dehnungsabhängigen Fotostroms: a) Fotos von Bauteilen in Ausgangslage und mit 20 % Dehnung (Maßstab = 5 mm). b) Relativer Fotostrom in Abhängigkeit der Dehnung der Inselstruktur. Das schwarze Kreuz markiert die Bruchdehnung der Serpentina. c) Zyklische Dehnungstests vollständig gedruckter Lichtsensoren. Für verschiedene aufeinander folgende Dehnungsamplituden wurde die Stromantwort auf ein rechteckiges Lichtsignal (alle 10 (3 %) bzw. 20 Dehnungszyklen beleuchtet oder dunkel) gemessen. Das schwarze Kreuz markiert die Bruchdehnung der Serpentina.

7.9. Anwendungsbeispiel Pulsmessung

Als ein praxisnahes Anwendungsbeispiel der vollständig gedruckten Bauteile sind in Abbildung 7.23 Messungen des Ruhepulses bei einer Versuchsperson dargestellt. Hierfür wurden die Bauteile vorsichtig von ihrer Trägerfolie abgelöst und mittels Kupferklebeband kontaktiert. Als Quelle für ein Pulssignal diente ein Finger, der vor die Kamera-LED eines Smartphones gehalten wurde. Hierdurch trifft das durch den Finger transmittierte Licht auf die Bauteile (siehe die Spiegelung im Glas in Abbildung 7.23 a). Da der Blutfluss und somit die Transmission durch den Finger in der Frequenz des Herzschlags variiert, kann so der Puls gemessen werden. Das zeitliche Signal wurde zur Echtzeitvisualisierung mit einem Oszilloskop (unter Verwendung eines Verstärkers) gemessen und anschließend mit einer SMU aufgenommen.

In Abbildung 7.23 b sind eindeutige regelmäßige Änderungen des Fotostroms zu erkennen. Hieraus lässt sich eine leicht erhöhte Pulsrate (engl. *beats per minute*, BPM)

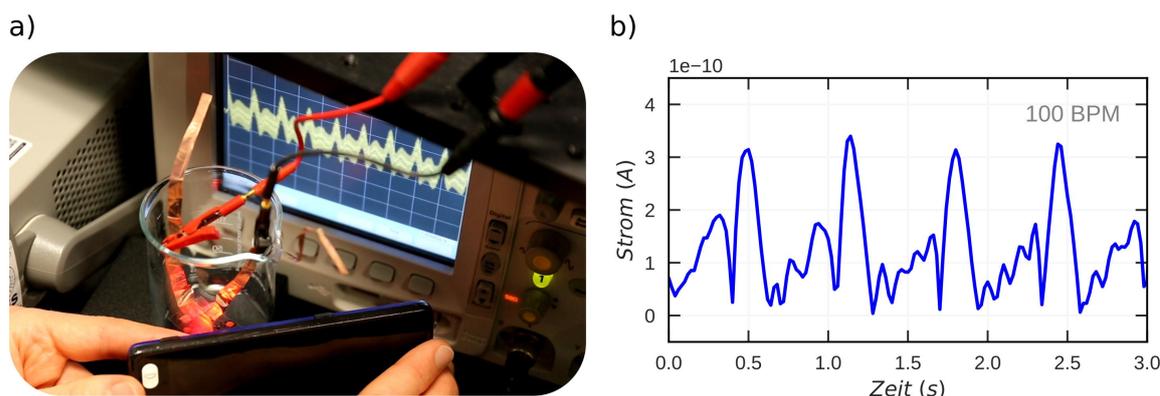


Abbildung 7.23.: Pulsratenmessung als Anwendungsbeispiel vollständig gedruckter Inselstrukturen und OPDs. a) Foto der Messung des durch einen Finger transmittierten Lichts einer Smartphone-LED durch ein mit Kupferklebeband kontaktiertes Bauteil (Foto CC-BY Mervin Seiberlich und Peter Krebsbach). b) Gemessener Fotostrom bei -2 V Rückwärtsspannung in Abhängigkeit der Zeit. Die Messung ergab einen leicht erhöhten Ruhepuls von 100 BPM.

von 100 BPM bestimmen (die vollständige Messung ist in Abbildung A.24 gezeigt). Dies zeigt die Eigenschaft der vollständig gedruckten Bauteile auch schwächere Signale, wie einen physiologischen Ruhepuls, zuverlässig messen zu können.

7.10. Messung verkapselter Bauteile unter Wasser

Von der Problematik des steigenden Stromes ohne Verkapselung und zum mechanischen Schutz motiviert, wurde abschließend eine Möglichkeit zur Verkapselung der dehnbaren Lichtsensoren untersucht. Hierfür wurden sukzessiv mit zehn Minuten Abstand händisch Tropfen einer Lösung von Fluoropolymere (CYTOP, CTL-809M der Firma Asahi Glass) auf die Bauteile getropft. Diese Lösung findet beispielsweise für die Herstellung von Transistoren Verwendung [2, 253, 254]. Es wurde hierfür eine 10 μ L-Pipette benutzt. Die Bauteile wurden währenddessen auf einer Heizplatte bei 60°C und insgesamt für > 1 Std. ausgeheizt. Die Cytoschicht diente als schützende Zwischenschicht, um ein Anlösen der Bauteile beim darauffolgenden Druckschritt zu verhindern.

Anschließend wurden die Bauteile mittels plasmaerweiterten Schablonendrucks mit einer weiteren Su8-Inselstruktur bedruckt (30 s mit Argonplasma). In der Literatur wurde berichtet, dass Su8 als Luft- und wasserbeständigen Verkapselungen für Transistoren verwendet werden kann [255]. Der Anteil an funktionierenden Bauteile war 91 % bei insgesamt $n = 11$ Bauteilen (siehe Abbildung A.23). Des Weiteren wurden Referenzbauteile auf Glassubstraten mit der gleichen Methode verkapselt. Diese waren durch die Glasrückseite schon einseitig verkapselt, sodass Einflüsse durch das dehnbare Substrat ausgeschlossen werden können.

In Abbildung 7.24 a sind Fotos der verkapselten Bauteile dargestellt. Abbildung 7.24 c zeigt in Luft gemessene Strom-Spannungskennlinien eines unverkapselten

Referenzbauteils (Glassubstrat) und Abbildung 7.24 d Strom-Spannungskennlinien eines verkapselten Referenzbauteils für verschiedene Zeitpunkte.

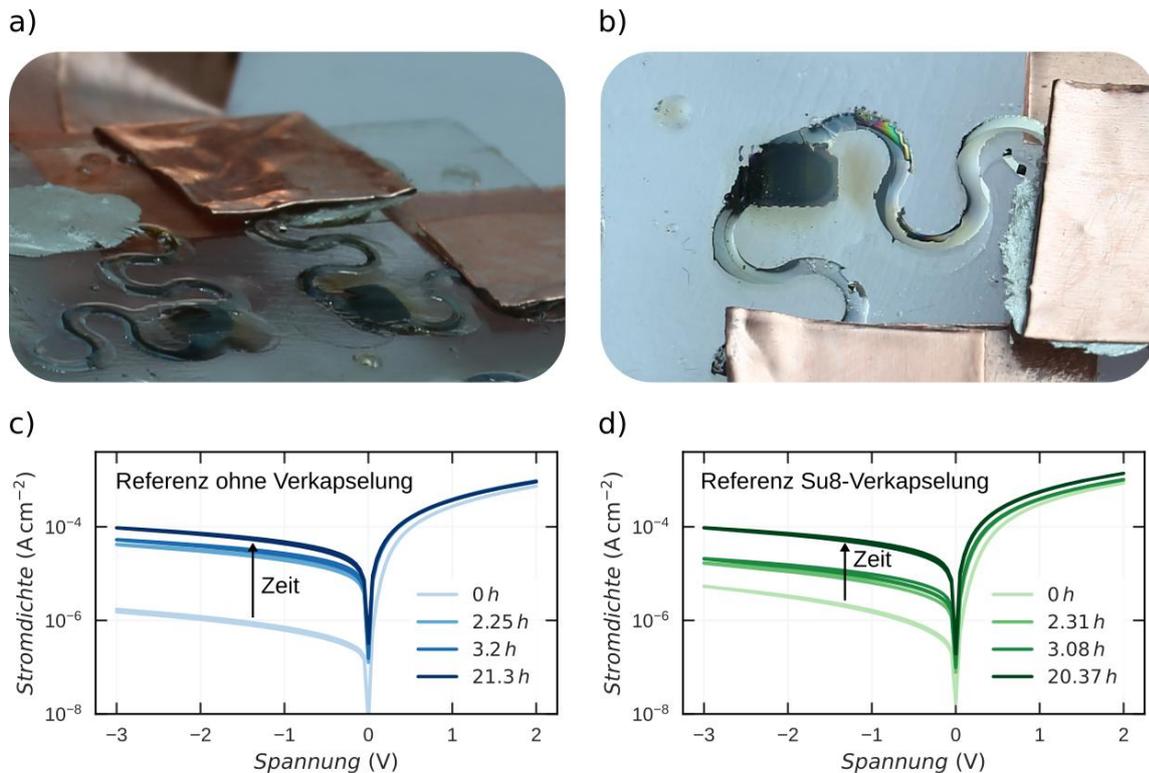


Abbildung 7.24.: Verkapselung mittels Schablonendruck. a-b) Fotos der mit Su8 bedruckten dehnbaren Bauteile. c) Strom-Spannungskennlinie eines unverkapselten Referenzbauteils an Luft für verschiedene Zeitpunkte. d) Strom-Spannungskennlinie eines mit aufgetropftem Cytosol und plasmaerweiterten Schablonendruck bedrucktem Su8 verkapselten Referenzbauteils an Luft während verschiedener Zeitpunkte.

Das Referenzbauteil ohne Verkapselung weist zu Beginn der Messung einen niedrigeren Dunkelstrom auf. Dies kann dadurch erklärt werden, dass es ohne den Druck von Su8 weniger Zeit an Luft verbracht hat. Die Messungen zeigen in beiden Fällen eine zeitabhängige Erhöhung des Dunkelstroms in Sperrichtung. Nach ca. zweieinhalb Stunden ist der Dunkelstrom für die Referenzbauteile ohne Verkapselung etwas höher als für die verkapselten Bauteile. Allerdings gleichen sich die Dunkelströme bei einer Messzeit von über zwanzig Stunden an. Dies verdeutlicht, dass eine Verkapselung mit Su8 keine ausreichende Schutzwirkung gegen die Erhöhung des Dunkelstroms liefert. Mutmaßlich kann Sauerstoff durch die Schicht hindurch diffundieren und zu der Verschlechterung der Bauteilperformance führen. Für ein abschließendes Urteil sind allerdings weitere Untersuchungen nötig.

Nichtsdestotrotz ist eine Verkapselung mit Su8 vielversprechend, da diese einen mechanischen Schutz der OPDs gewährleistet und als Modell für zukünftige Verkapselungen dienen kann. Um zu überprüfen, ob Su8 einen Schutz gegen Wasser bietet, wurden Messungen mit den verkapselten Bauteilen unter Wasser durchgeführt.

In Abbildung 7.25 a-b sind Fotos der Messung dargestellt. Für die Messung wurden die Bauteile ebenfalls mit Kupferklebeband kontaktiert und in ein Gefäß mit deionisiertem Wasser gehängt. Zur Überprüfung der Funktionalität der verkapselten Bauteile wurden diese anschließend von außerhalb des Gefäßes mit einem Testsignal bestrahlt.

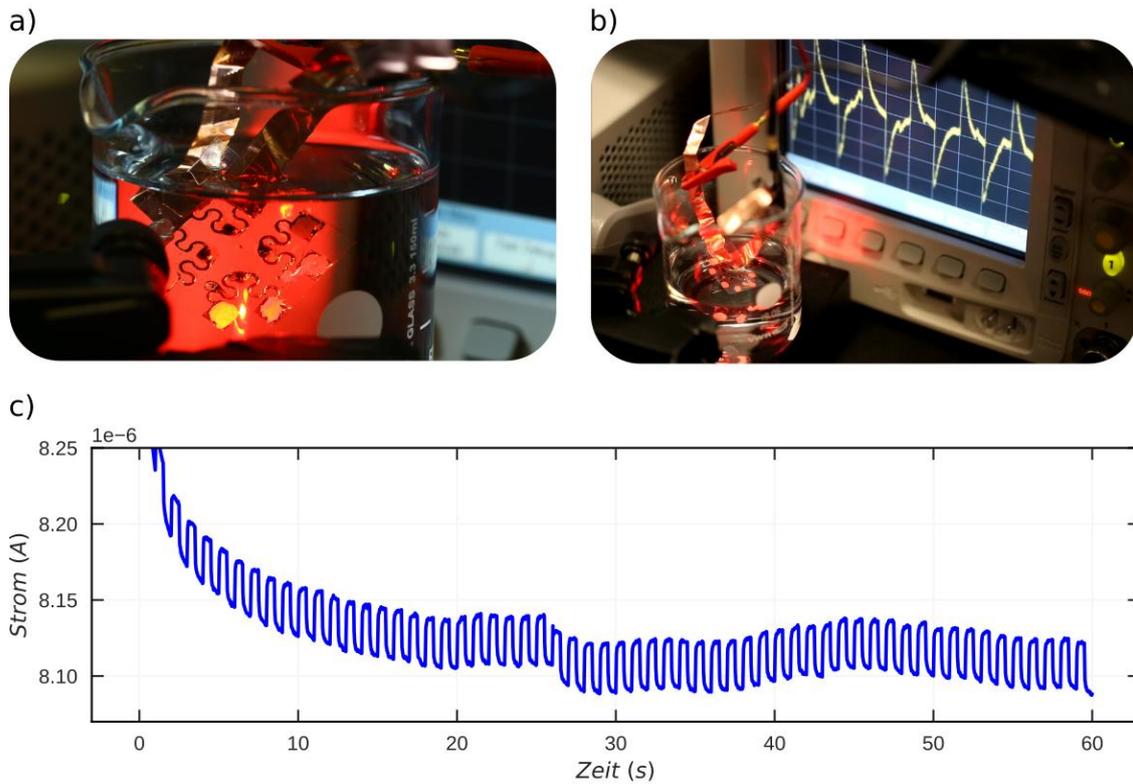


Abbildung 7.25.: Messung unter Wasser. a) Vollständig gedruckter Lichtsensor, der mittels getropftem Cytop und plasmaerweiterten Schablonendruck mit Su8 verkapselt wurde. b) Messung eines Testsignals unter Wasser. c) Aufnahme eines Testsignals mit einer SMU. (Fotos CC-BY Mervin Seiberlich und Peter Krebsbach)

Wie in Abbildung 7.25 c zu sehen, konnte unter Wasser ein Testsignal mit einer Frequenz von 1 Hz gemessen werden. Es zeigte zu Beginn der Messung eine Verschiebung des absoluten Stroms, sodass nur Messungen relativer Signaländerungen zuverlässig möglich waren. Nichtsdestotrotz konnte ein Verfahren zur Verkapselung erprobt werden, dass einen hohen Anteil an funktionierenden Bauteilen von 91% ($n = 11$) nach der Verkapselung aufweist. Des Weiteren konnte das Potenzial einer schablonengedruckten Su8-Verkapselung zur Verbesserung der Wasserdichtigkeit und des mechanischen Schutzes durch die Unterwassermessungen demonstriert werden.

7.11. Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte erstmals in der Literatur die Herstellung dehnbare Lichtsensoren durch vollständig gedruckte Inselstrukturen und OPDs demonstriert werden. Nach einer Einführung in die Herausforderungen des Drucks auf dehnbaren Substraten wurden Voruntersuchungen zur Substrat- und Materialwahl beschrieben. Diese führten zu einer Kombination aus kommerziell erhältlichen transparenten und biokompatiblen PDMS-Substraten (Elastosil) sowie zum semitransparenten Su8 als UV-vernetzendem rigidem Material für gedruckte Inselstrukturen und Serpentinaen. Su8 ist lösungsmittelresistent und mit einer geringen Oberflächenbehandlung biokompatibel, sodass die Kombination für tragbare Elektronik geeignet sein sollte. Es wurde der Druck mittels des für diese Dissertation entworfenen plasmaerweiterten Schablonendrucks von rigiden Su8-Inselstrukturen und Serpentinaen demonstriert, sowie deren Geometrie mittels Profilometrie bestimmt. Eine Zugprüfung ergab eine Verminderung der Stabilität der Kombination aus Substrat und gedruckter Inselstrukturen und Serpentinaen. Diese konnte durch spannungsoptische Messungen und Simulationen auf lokal erhöhte Spannungen zurückgeführt werden. Die Bruchdehnung der Serpentinaen aus Su8 lag bei 7 % und die einer alternativen Su8:GE20 Mischung bei 10 %. Dies zeigte, dass die größte Einschränkung der Dehnungsresistenz der Insel-Serpentinaenkombination durch die Serpentinaen zustande kommt.

Des Weiteren wurde der Druck von Inselstrukturen und Serpentinaen mittels des industriekompatiblen Inkjet-Drucks durchgeführt. Sie wiesen eine sehr geringe Rauheit von $rms = 1,2 \text{ nm}$ auf. Hierdurch konnte gezeigt werden, dass die größere Substratrauheit von $rms = 52 \text{ nm}$ durch den Einsatz von gedruckten Inselstrukturen erfolgreich für den Druck von Sensoren auf ihnen umgangen werden kann. Mechanische Dehnungstests ergaben eine vergleichbare mechanische Stabilität der Inselstrukturen von $< 1 \%$ Prozent für Dehnungen des Substrats bis 25% für die inkjetgedruckten Inselstrukturen im Vergleich mit den schablonengedruckten Inselstrukturen. Somit wurde durch den Druck von Inselstrukturen eine Plattform geschaffen, die die Dehnung des Substrats erfolgreich von deren Oberfläche entkoppelt.

Im Weiteren wurde ersichtlich, dass der Druck auf gekrümmten Oberflächen zu Liniendefekten führen kann. Dieses Problem konnte erfolgreich durch die Einführung einer Plasmabehandlung, einer zweiseitigen Trocknung sowie eines zweiseitigen Drucks der Elektrodendruck gelöst werden. Formtreue Elektroden und Verbindungen wiesen einen Widerstand von 50Ω zwischen den Kontaktstellen auf.

Infolgedessen wurde eine Kleinserie von insgesamt $n = 104$ vollständig gedruckte Inselstrukturen und OPDs gedruckt. Die Anzahl funktionierender Bauteile konnte durch eine schablonengedruckte PVA-Zwischenschicht auf 63 % ($n = 16$) gesteigert werden. Die Messung der Bauteilkennzahlen ergab dem Stand der Technik entsprechende Werte. Bei -2 V Rückwärtsspannung wurde eine Responsivität von $0,33 \text{ AW}^{-1}$, eine niedrige Rauschdichte von $1,2 \text{ AH}z^{-1/2}$, eine Detektivität von $4,5 \cdot 10^{10} \text{ Jones}$ für die auf Inselstrukturen gedruckten OPDs bei 100 Hz

gemessen. Die Grenzfrequenz lag mit 187 kHz etwas unter dem Stand der Technik. Der erfolgreiche Druck von OPDs auf gedruckten Inselstrukturen zeigt, dass durch die Verwendung von Inselstrukturen ein Druck unabhängig von den Oberflächeneigenschaften des Substrats werden kann.

Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften unter Dehnung wurden Dehnungstests der Bauteile, die von der Trägerfolie gelöst wurden, durchgeführt. Für Dehnungen bis 20% konnte eine geringfügige Änderung des Fotostroms in Abhängigkeit der Dehnung von $< 1,2\%$ demonstriert werden. Des Weiteren wurden zyklische Messungen durchgeführt. Dehnbaren Lichtsensoren hielten einer zyklischen Belastung von über 600 Zyklen für Dehnungen von bis zu 7 % stand. Dies zeigt die Eignung der bedruckten Inselstrukturen für vollständig gedruckte dehnbare Lichtsensoren und bestätigt das Prinzip der Entkopplung der Dehnung des Substrats durch die Inselstrukturen. Die erreichte Bruchspannung der Serpentina lag im erwarteten Mittel der statistischen Untersuchungen der vorangegangenen Zugprüfungen. Als Anwendungsbeispiel wurden mit Bauteilen, die ebenfalls von der Trägerfolie gelöst wurden, Messungen der Pulsrate durchgeführt. Diese zeigten, dass auch Signale kleiner Intensität erfolgreich gemessen werden können und ergaben einen Ruhepuls von 100 BPM .

Abschließend wurde die Verkapselung mittels getropftem Cytop und schablonengedruckten Su8 erprobt. Ein hoher Anteil an funktionierenden Bauteilen von 91% ($n = 11$) nach der Verkapselung bestätigte die Unversehrtheit der Bauteile nach der Verkapselung. Referenzmessungen zeigten allerdings, dass Su8 keine ausreichende Barriere zur Vermeidung eines steigenden Dunkelstroms darstellt. Allerdings konnten Messung eines Testsignals unter Wasser das Potenzial einer Verkapselung als Barriere gegen Wasser demonstrieren.

Zusammenfassend konnten erstmals vollständig gedruckte dehnbare Lichtsensoren präsentiert und charakterisiert werden. Durch Dehnungstests im Betrieb sowie Puls- und Unterwassermessungen wurde deren Funktionalität und Potenzial für dehnbare Anwendungen gezeigt. Zukünftige Arbeiten können auf den erzielten Ergebnisse und gewonnenen Erkenntnisse aufbauen und beispielsweise zusätzliche mechanische Pufferschichten oder dehnbare leitende Verbindungen drucken. Hierdurch könnte die Limitierung durch die Bruchdehnung der Serpentina überwunden werden. Des Weiteren würde eine sauerstoffresistente druckbare Verkapselung Langzeitmessungen eröffnen und somit weitere Anwendungsmöglichkeiten zulassen.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Ausgehend von ihrer Zielsetzung wurden in dieser Dissertation drei Meilensteine für gedruckte Fotodioden erreicht und wissenschaftliche Erkenntnisse zu ihnen gewonnen. Angefangen bei einer aerosoljetgedruckten bauteilphysikalischen Neuerung, über die Kombination inkjetgedruckter Mikrolinsen mit OPDs für akkurate Abstandsmessungen bis hin zu erstmals beschriebenen vollständig gedruckten dehnbaren Lichtsensoren konnte der Stand der Technik erheblich nach vorne gebracht werden. Wissenschaftliche und herstellungsbedingte Herausforderungen wurden identifiziert und Lösungen zur Meisterung dieser Herausforderungen gefunden. Es wurden optoelektronische Bauteile mit Schichtdicken im Nanometerbereich, Inselstrukturen und Mikrolinsen im Mikrometerbereich sowie optoelektronische Messaufbauten im Labormaßstab entwickelt und gebaut. Die in Kapitel 5 bis 7 vorgestellten Bauteile wurden unter Verwendung digitaler Drucktechnologien hergestellt. Es soll allerdings betont sein, dass hierdurch keine einfache Kopie von bereits mit anderen Techniken hergestellten Bauteilen erfolgte, sondern, dass die Anwendung digitaler Drucktechnologien den Bauteilen eine neue Funktionalität erst ermöglichte. Diese durch Drucktechnologien ermöglichte neue Funktionalität macht die innovative Stärke dieser Dissertation aus und verbindet die vorgestellten Kapitel. Des Weiteren wurde im Sinne von Open Science ein Pythonmodul zur methadadengestützten Experimentauswertung sowie die Konstruktionsunterlagen einer modularen linearen Messstation veröffentlicht (Kapitel 4).

In Kapitel 5 wurde als erster Meilenstein ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von Blocksichten für OPDs vorgestellt. Es ist nicht auf orthogonale Lösungsmittel oder Vernetzung der Schichten angewiesen und verwendet die kontaktlose und digitale Aerosoljet-Drucktechnologie. Das Potenzial des entwickelten Verfahrens wurde durch den Druck verschiedener Blocksichten auf einer P3HT-basierenden BHJ mit dem gleichen Lösungsmittelsystem demonstriert. Das Verfahren nutzt die Reduzierung der Lösemittelkonzentration der Aerosoltröpfchen im Flug, sodass die Trocknungszeit von gedruckten Schichten von Minuten auf Sekunden herabgesetzt und gleichzeitig ein negativer Einfluss auf die darunter liegende BHJ effektiv vermieden werden. OPDs, die mit dem Verfahren mit Blocksichten aus P3HT auf einer P3HT:PC₆₀BM BHJ bedruckt wurden, wiesen bei -2 V Rückwärtsspannung eine Rauschreduktion von über drei Größenordnungen verglichen zu Bauteilen ohne zusätzliche Blocksicht auf. Hierdurch erreichten die Bauteile spezifische Detektivitäten von $> 10^{11}$ Jones über einen Bereich von $> 4\text{ V}$.

Kapitel 6 beschreibt die Kombination inkjetgedruckter Mikrolinsen mit OPDs. Durch die Ausnutzung des nichtlinearen FIP-Effekts konnten so als weiterer Meilenstein

verlässliche Abstandsmessungen im Nahbereich durchgeführt werden. Durch die Formfreiheit der Inkjet-Drucktechnologie und Oberflächenbehandlung des Substrats konnte der Brennpunkt der Mikrolinsen in z-Richtung durch den gleichzeitigen Druck mehrerer Inkjet-Tröpfchen angepasst werden. Die hergestellten OPDs zeigten eine hohe Performance und das Vorhandensein des FIP-Effekts bei hohen Bestrahlungsstärken konnte nachgewiesen werden. Die Messung abstandsabhängiger Stromantworten ergaben absolute Abstandsmessungen mit einer Auflösung von bis zu $\pm 50 \mu\text{m}$. Ein Messbereich für eindeutige Abstandsmessungen von $100 \mu\text{m}$ bis 4mm konnten im Rahmen von drei Standardabweichungen (3σ) identifiziert werden.

In Kapitel 7 konnte erstmals in der Wissenschaft der vollständige Druck rigider Inselstrukturen und OPDs auf dehnbaren Substraten als dehnbare Lichtsensoren demonstriert werden. Dies stellt den dritten Meilenstein dar. Inselstrukturen und serpentinenförmige Verbindungen wurden aus UV-vernetzendem Su8 entweder mittels Inkjet-Druck oder mittels einem hierfür entwickelten plasmaerweiterten Schablonendruck hergestellt. Sie zeigten eine geringe Dehnung von $< 1 \%$ für eine Dehnung des Substrats bis 25% . Die Bruchdehnung der Serpentina lag bei 7% . Spannungsoptische Messungen zeigten lokal erhöhter Spannungen als Ursache für die Bruchdehnung der Substrate. Ein zweischrittiger Druck der Elektroden konnte Liniendefekte auf der gekrümmten Oberfläche der Inselstrukturen vermeiden. Hierdurch gelang der vollständige Druck von OPDs auf den Inselstrukturen in einer Kleinserie. Bei -2V Rückwärtsspannung zeigten die OPDs eine dem Stand der Technik entsprechende Detektivität von $4,5 \cdot 10^{10} \text{ Jones}$. Dehnungstests der Bauteile ergaben eine geringfügige Änderung des Fotostroms $< 1,2 \%$ für Dehnungen des Substrats bis 20% auf. Die dehnbaren Lichtsensoren hielten einer zyklischen Belastung von über 600 Zyklen für Dehnungen von bis zu 7% stand. Dies bestätigt das Prinzip der Entkopplung der Dehnung des Substrats durch die Inselstrukturen. Als Anwendungsbeispiel wurden Pulsratenmessungen durchgeführt und abschließend mit mittels Schablonendruck verkapselten Bauteilen Messungen unter Wasser demonstriert.

Insgesamt konnten also erfolgreich rauschoptimierte Bauteile, die Kombination von Mikrooptik und OPDs sowie gedruckte dehnbare Systeme erzielt werden. Die vorgestellten Konzepte stellen eine Verbindung der Bauteilarchitektur, Mikrooptik und vollständiger Systeme durch die Anwendung digitaler Drucktechnologien dar. Hierbei wurden die folgenden Limitierungen überwunden, die zu Beginn dieser Dissertation bestanden.

- Die Herausforderung sequenziell aufeinander gedruckter Schichten, die durch Anlösen unterer Schichten wie insbesondere der BHJ in gedruckten OPDs bestand, die zu einem Mangel an geeigneten Herstellungsverfahren für oberen Blocksichten führte [19, 46]. Diese Limitierung konnte durch die Entwicklung des beschriebenen Aersosoljetverfahrens und den Druck einer oberen Blocksicht überwunden werden.

- Fehlende Forschungsarbeiten zur Kombination gedruckter Mikrooptik mit organischen Bauteilen, die eine erweiterte optische Funktionalität versprochen. Hier konnten durch die Kombination inkjetgedruckter Mikrolinsen und OPDs akkurate Abstandsmessungen erreicht werden.
- Die komplizierte Herstellung dehnbarer Inselstrukturen durch klassische Ansätze wie Lithografie und unter Verwendung anorganischer elektrischer Bauteile [59–66] sowie Herausforderungen für den Druck auf dehnbaren Substraten [62, 66, 84]. Durch die Verwendung industriell kompatibler Druckverfahren konnten dehnbarer Lichtsensoren auf Inselstrukturen vorgestellt werden. Hierdurch wurde gezeigt, dass der Ansatz gedruckter Inselstrukturen die Herausforderungen dehnbaren Substrate für den Druck überwindet und sind ein Beispiel einer drastisch vereinfachten Herstellung dehnbarer Sensoren.

Die Überwindung der genannten Limitierungen und Herausforderungen verdeutlicht die Erweiterung des Stands der Technik durch den Einsatz von Drucktechnologien in dieser Dissertation. Darüber hinaus wurden Beispiele dafür gegeben, dass Drucktechnologien nicht nur als bloße Herstellungsverfahren bekannter Bauteile zu sehen sind, sondern ein erhebliches Innovationspotential durch ihre spezifischen Druckparameter und akkuraten Tintendeposition für die Entwicklung neuartiger Bauteilarchitekturen und -systemen bergen. Die Rauschreduktion, Abstandsmessungen, Messung eines Signals unter Dehnung, Pulsmessung sowie Unterwassermessungen sind Beispiele dafür, wie die gewonnenen Erkenntnisse direkt nutzbar gemacht werden können. Darüber hinaus kann der Gültigkeitsbereich der Erkenntnisse in Zukunft eventuell verallgemeinert werden. Das entwickelte aerosoljetbasierte Druckverfahren für Mehrschichtsystem sollte für weitere Materialien geeignet sein. Gedruckte Mikrolinsen könnten mit anderen optoelektronischen Bauteilen als OPDs kombiniert werden. Der entwickelte plasmaerweiterte Schablonendruck kann als niederschwellige Möglichkeit zum Druck anderer Strukturen im Labormaßstab Verwendung finden. Die Erkenntnisse aus dem vollständigen Druck dehnbarer Lichtsensoren können als Ausgangspunkt dienen, die Technik gedruckter rigider Strukturen mit anderen Sensoren zu kombinieren.

Zukünftige Arbeiten könnten daher weitere Materialien für Blocksichten in OPDs testen. Hierbei ist hilfreich, dass neuere Modelle des Aerosoljet-Druckers einen konstanteren Materialfluss sicherstellen. Darüber hinaus können bei diesen neueren Druckmodellen breite Druckdüsen verwendet werden, die einen Flächendruck drastisch vereinfachen. Hierdurch wäre es möglich, vollständig gedruckte Bauteile aus neuen Materialien herzustellen. Aufbauend auf der Kombination der Mikrolinsen und OPDs sind gedruckte optische Systeme auf flexiblen Substraten denkbar. Weiterhin könnte der Einfluss der Mikrolinsendichte zur Erhöhung des FIP-Effekts untersucht werden. Darüber hinaus kann als langfristiges Ziel die monolithische Integration zweier Bauteile und Mikrolinsen angestrebt werden. Durch Verwendung semitransparenter OPDs wäre es so möglich, die Prinzipien der FIP-basierten Abstandsmessungen in ein Bauteil zu vereinen. Zur Optimierung der vollständig gedruckten dehnbaren Lichtsensoren kann direkt auf den gewonnenen Erkenntnissen aufgebaut werden. Beispielsweise könnte der Druck einer zusätzlichen mechanischen

Pufferschicht unter den Inselstrukturen und Serpentinaen oder die Verwendung dehnbarer leitender Serpentinaen untersucht werden. Hierdurch ist eventuell eine Überwindung der Limitierung durch die Bruchdehnung der Serpentinaen möglich, sodass größere maximale Dehnungen erzielt werden können. Des Weiteren würde eine sauerstoffresistente druckbare Verkapselung Langzeitmessungen ermöglichen und somit weitere Anwendungsoptionen zulassen.

Visionär betrachtet könnten beispielsweise Umweltsensoren zur Erfassung kleinster Lichtänderungen von der Rauschreduktion profitieren, da hierdurch die Messung kleinster Signale vereinfacht wird. Die Kombination aus OPDs und Mikrolinsen könnte in Industrierobotern für Greifarme Anwendung finden, um durch akkurate Abstandsmessung ein schonendes Greifen zu ermöglichen. Weiterentwicklungen der dehnbaren Lichtsensoren könnten beispielsweise zur dynamischen Messung der Sauerstoffsättigung ganzer Muskelgruppen im Sport oder bei der Rehabilitation nach Schlaganfall eingesetzt werden. Dies unterstreicht die Bedeutung der erzielten Ergebnisse und ich bin zuversichtlich, dass sie die Vielfältigkeit der Zukunft gedruckter organischer Fotodioden bereichern.

Literaturverzeichnis

- [1] SEIBERLICH, M., ZHANG, Q., TUNC, A. V., XIA, K., RUIZ-PRECIADO, L. A., SCHLISSKE, S., FALIS, K., STROBEL, N., LEMMER, U. und HERNANDEZ-SOSA, G. (2023). [Inkjet-Printed Microlenses Integrated onto Organic Photodiodes for Highly Accurate Proximity Sensing](#). *Advanced Sensor Research* **n/a** 2300004.
- [2] RUIZ-PRECIADO, L. A., BAEK, S., STROBEL, N., XIA, K., SEIBERLICH, M., PARK, S., LEMMER, U., JUNG, S. und HERNANDEZ-SOSA, G. (2023). [Monolithically printed all-organic flexible photosensor active matrix](#). *npj Flexible Electronics* **7** 1–9.
- [3] MEJRI, H., HAIDISCH, A., KREBSBACH, P., SEIBERLICH, M., HERNANDEZ-SOSA, G. und PEREVEDENTSEV, A. (2022). [Gas-assisted blade-coating of organic semiconductors: molecular assembly, device fabrication and complex thin-film structuring](#). *Nanoscale* 10.1039.D2NR05947A.
- [4] SEIBERLICH, M., STROBEL, N., RUIZ-PRECIADO, L. A., RUSCELLO, M., LEMMER, U. und HERNANDEZ-SOSA, G. (2021). [Aerosol-Jet-Printed Donor-Blocking Layer for Organic Photodiodes](#). *Advanced Electronic Materials* **7** 2000811.
- [5] SCHOLZ, A., GERIG, D., ZIMMERMANN, L., SEIBERLICH, M., STROBEL, N., HERNANDEZ-SOSA, G. und AGHASSI-HAGMANN, J. (2021). [A Hybrid Optoelectronic Sensor Platform with an Integrated Solution-Processed Organic Photodiode](#). *Advanced Materials Technologies* **6** 2000172.
- [6] KREBSBACH, P., SCHLISSKE, S., STROBEL, N., SEIBERLICH, M., RUIZ-PRECIADO, L. A., RAINER, C., HUANG, X., LEMMER, U. und HERNANDEZ-SOSA, G. (2021). [Inkjet-Printed Tin Oxide Hole-Blocking Layers for Organic Photodiodes](#). *ACS Applied Electronic Materials* **3** 4959–66.
- [7] STROBEL, N., DROSEROS, N., KÖNTGES, W., SEIBERLICH, M., PIETSCH, M., SCHLISSKE, S., LINDHEIMER, F., SCHRÖDER, R. R., LEMMER, U., PFANNMÖLLER, M., BANERJI, N. und HERNANDEZ-SOSA, G. (2020). [Color-Selective Printed Organic Photodiodes for Filterless Multichannel Visible Light Communication](#). *Advanced Materials* 1908258.
- [8] STROBEL, N. (2020). [Printed Organic Photodiodes with Enhanced Performance and Simplified Processing](#).
- [9] STROBEL, N., SEIBERLICH, M., RÖDLMEIER, T., LEMMER, U. und HERNANDEZ-SOSA, G. (2018). [Non-Fullerene-Based Printed Organic Photodiodes with High Responsivity and Megahertz Detection Speed](#). *ACS Applied Materials & Interfaces* **10** 42733–9.

- [10] SEIBERLICH, M. und HERNANDEZ SOSA, G. (2023). [Research software: experiment_evaluation](#).
- [11] SEIBERLICH, M., FALIS, K. und HERNANDEZ SOSA, G. (2023). [Open-source hardware: Modular linear experiment stage](#). Karlsruhe Institute of Technology.
- [12] HAGEDORN, G., LOEW, T., SENEVIRATNE, S. I., LUCHT, W., BECK, M.-L., HESSE, J., KNUTTI, R., QUASCHNING, V., SCHLEIMER, J.-H., MATTAUCH, L., BREYER, C., HÜBENER, H., KIRCHENGAST, G., CHODURA, A., CLAUSEN, J., CREUTZIG, F., DARBI, M., DAUB, C.-H., EKARDT, F., GÖPEL, M., JUDITH N., H., HERTIN, J., HICKLER, T., KÖHNCKE, A., KÖSTER, S., KROHMER, J., KROMP-KOLB, H., LEINFELDER, R., MEDERAKE, L., NEUHAUS, M., RAHMSTORF, S., SCHMIDT, C., SCHNEIDER, C., SCHNEIDER, G., SEPPELT, R., SPINDLER, U., SPRINGMANN, M., STAAB, K., STOCKER, T. F., STEININGER, K., HIRSCHHAUSEN, E. von, WINTER, S., WITTAU, M. und ZENS, J. (2019). [The concerns of the young protesters are justified: A statement by Scientists for Future concerning the protests for more climate protection](#). *GAIA - Ecological Perspectives for Science and Society* **28** 79–87.
- [13] KIPPHAN, H. (2000). *Handbuch der Printmedien: Technologien und Produktionsverfahren*. Springer.
- [14] PRIZE, T. N. (2000). The Nobel Prize in Chemistry , 2000 : Conductive polymers awarded jointly to Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid and Hideki Shirakawa. 1–16.
- [15] BRÜTTING, W. (2005). [Front Matter](#). In *Physics of Organic Semiconductors* S i–xviii. John Wiley & Sons, Ltd.
- [16] D. SERVAITES, J., A. RATNER, M. und J. MARKS, T. (2011). [Organic solar cells: A new look at traditional models](#). *Energy & Environmental Science* **4** 4410–22.
- [17] ANNA, K. und HEINZ, B. (2015). [Front Matter](#). In *Electronic Processes in Organic Semiconductors* S I–XIII. John Wiley & Sons, Ltd.
- [18] V. MIKHENKO, O., M. BLOM, P. W. und NGUYEN, T.-Q. (2015). [Exciton diffusion in organic semiconductors](#). *Energy & Environmental Science* **8** 1867–88.
- [19] STROBEL, N., SEIBERLICH, M., ECKSTEIN, R., LEMMER, U. und HERNANDEZ-SOSA, G. (2019). [Organic photodiodes: printing, coating, benchmarks, and applications](#). *Flexible and Printed Electronics* **4** 043001.
- [20] BRABEC, C. J., SCHERF, U. und DYAKONOV, V. (2014). *Organic photovoltaics: materials, device physics, and manufacturing technologies*. Wiley-VCH-Verl, Weinheim.
- [21] ABBEL, R., GALAGAN, Y. und GROEN, P. (2018). [Roll-to-Roll Fabrication of Solution Processed Electronics](#). *Advanced Engineering Materials* **20** 1701190.
- [22] KABASCI, S. (2013). *Bio-Based Plastics: Materials and Applications*. Wiley.

- [23] CALVO-FLORES, F. G. und DOBADO, J. A. (2010). [Lignin as Renewable Raw Material](#). *ChemSusChem* **3** 1227–35.
- [24] SEN, S., PATIL, S. und S. ARGYROPOULOS, D. (2015). [Thermal properties of lignin in copolymers, blends, and composites: a review](#). *Green Chemistry* **17** 4862–87.
- [25] MORFA, A. J., RÖDLMEIER, T., JÜRGENSEN, N., STOLZ, S. und HERNANDEZ-SOSA, G. (2016). [Comparison of biodegradable substrates for printed organic electronic devices](#). *Cellulose* **23** 3809–17.
- [26] O A. (2020). [Elastollan® N - BASF's new biobased Thermoplastic Polyurethane](#).
- [27] PIETSCH, M., CASADO, N., MECERREYES, D. und HERNANDEZ-SOSA, G. (2022). [Inkjet-Printed Dual-Mode Electrochromic and Electroluminescent Displays Incorporating Ecofriendly Materials](#). *ACS Applied Materials & Interfaces* **14** 43568–75.
- [28] DONATI, S. (2001). [Photodetectors: Devices, Circuits, and Applications](#). *Measurement Science and Technology* **12** 653.
- [29] HAUS, J. (2010). *Optical Sensors: Basics and Applications*. John Wiley & Sons.
- [30] NABET, B. (2016). *Photodetectors*. Elsevier.
- [31] YUN, I. (2012). *Photodiodes - From Fundamentals to Applications*. InTech.
- [32] STROBEL, N., SEIBERLICH, M., ECKSTEIN, R., LEMMER, U. und HERNANDEZ-SOSA, G. (2019). [Organic photodiodes: printing, coating, benchmarks, and applications](#). *Flexible and Printed Electronics* **4** 043001.
- [33] KHAN, Y., HAN, D., PIERRE, A., TING, J., WANG, X., LOCHNER, C. M., BOVO, G., YAACOB-GROSS, N., NEWSOME, C., WILSON, R. und ARIAS, A. C. (2018). [A flexible organic reflectance oximeter array](#). *Proceedings of the National Academy of Sciences* **115** E11015–24.
- [34] LI, S., CHEN, X., LI, X., TIAN, H., WANG, C., NIE, B., HE, J. und SHAO, J. (2022). [Bioinspired robot skin with mechanically gated electron channels for sliding tactile perception](#). *Science Advances* **8** eade0720.
- [35] HUA, Q., SUN, J., LIU, H., BAO, R., YU, R., ZHAI, J., PAN, C. und WANG, Z. L. (2018). [Skin-inspired highly stretchable and conformable matrix networks for multifunctional sensing](#). *Nature Communications* **9** 244.
- [36] GARCÍA DE ARQUER, F. P., ARMIN, A., MEREDITH, P. und SARGENT, E. H. (2017). [Solution-processed semiconductors for next-generation photodetectors](#). *Nature Reviews Materials* **2** 16100.
- [37] LIU, X., LIN, Y., LIAO, Y., WU, J. und ZHENG, Y. (2018). [Recent advances in organic near-infrared photodiodes](#). *Journal of Materials Chemistry C* **6** 3499–513.

- [38] JANSEN-VAN VUUREN, R. D., ARMIN, A., PANDEY, A. K., BURN, P. L. und MEREDITH, P. (2016). [Organic Photodiodes: The Future of Full Color Detection and Image Sensing](#). *Advanced Materials* **28** 4766–802.
- [39] BAEG, K.-J., BINDA, M., NATALI, D., CAIRONI, M. und NOH, Y.-Y. (2013). [Organic Light Detectors: Photodiodes and Phototransistors](#). *Advanced Materials* **25** 4267–95.
- [40] OLIVEIRA, J., BRITO-PEREIRA, R., GONÇALVES, B. F., ETXEBARRIA, I. und LANCEROS-MENDEZ, S. (2019). [Recent developments on printed photodetectors for large area and flexible applications](#). *Organic Electronics* **66** 216–26.
- [41] ECKSTEIN, R. und LEMMER, U. (2016). *Aerosol Jet Printed Electronic Devices and Systems*. KIT-Bibliothek, Karlsruhe.
- [42] VALOUCH, S. (2012). [Valouch - 2012 - Organische Fotodioden und deren Ankopplung an mikrooptische Systeme.pdf](#). Karlsruher Instituts für Technologie (KIT).
- [43] VEZIE, M. S., FEW, S., MEAGER, I., PIERIDOU, G., DÖRLING, B., ASHRAF, R. S., GOÑI, A. R., BRONSTEIN, H., MCCULLOCH, I., HAYES, S. C., CAMPOY-QUILES, M. und NELSON, J. (2016). [Exploring the origin of high optical absorption in conjugated polymers](#). *Nature Materials* **15** 746–53.
- [44] YOKOTA, T., ZALAR, P., KALTENBRUNNER, M., JINNO, H., MATSUHISA, N., KITANOSAKO, H., TACHIBANA, Y., YUKITA, W., KOIZUMI, M. und SOMEYA, T. (2016). [Ultraflexible organic photonic skin](#). *Science Advances* **2** e1501856.
- [45] DELL'ERBA, G., PERINOT, A., GRIMOLDI, A., NATALI, D. und CAIRONI, M. (2015). [Fully-printed, all-polymer integrated twilight switch](#). *Semiconductor Science and Technology* **30** 104005.
- [46] CHERIAN, D., MITRA, K. Y., HARTWIG, M., MALINOWSKI, P. E. und BAUMANN, R. R. (2018). [Fabrication of Organic Photo Detectors Using Inkjet Technology and Its Comparison to Conventional Deposition Processes](#). *IEEE Sensors Journal* **18** 94–105.
- [47] SIMONE, G., TORDERA, D., DELVITTO, E., PEETERS, B., BREEMEN, A. J. J. M. van, MESKERS, S. C. J., JANSSEN, R. A. J. und GELINCK, G. H. (2020). [High-Accuracy Photoplethysmography Array Using Near-Infrared Organic Photodiodes with Ultralow Dark Current](#). *Advanced Optical Materials* **8** 1901989.
- [48] JONES, R. C. (1959). [Noise in Radiation Detectors](#). *Proceedings of the IRE* **47** 1481–6.
- [49] TANG, Z., MA, Z., SÁNCHEZ-DÍAZ, A., ULLBRICH, S., LIU, Y., SIEGMUND, B., MISCHOK, A., LEO, K., CAMPOY-QUILES, M., LI, W. und VANDEWAL, K. (2017). [Polymer:Fullerene Bimolecular Crystals for Near-Infrared Spectroscopic Photodetectors](#). *Advanced Materials* **29** 1702184.

- [50] JÜRGENSEN, N., FRITZ, B., MERTENS, A., TISSERANT, J.-N., KOLLE, M., GOMARD, G. und HERNANDEZ-SOSA, G. (2021). [A Single-Step Hot Embossing Process for Integration of Microlens Arrays in Biodegradable Substrates for Improved Light Extraction of Light-Emitting Devices](#). *Advanced Materials Technologies* **6** 1900933.
- [51] ZHANG, Q., SCHAMBACH, M., SCHLISSKE, S., JIN, Q., MERTENS, A., RAINER, C., HERNANDEZ-SOSA, G., HEIZMANN, M. und LEMMER, U. (2022). [Fabrication of Microlens Arrays with High Quality and High Fill Factor by Inkjet Printing](#). *Advanced Optical Materials* **10** 2200677.
- [52] JACOT-DESCOMBES, L., GULLO, M. R., CADARSO, V. J. und BRUGGER, J. (2012). [Fabrication of epoxy spherical microstructures by controlled drop-on-demand inkjet printing](#). *Journal of Micromechanics and Microengineering* **22** 074012.
- [53] XIE, D., ZHANG, H., SHU, X. und XIAO, J. (2012). [Fabrication of polymer micro-lens array with pneumatically diaphragm-driven drop-on-demand inkjet technology](#). *Optics Express* **20** 15186–95.
- [54] MAGAZINE, R., BOCHOVE, B. van, BORANDEH, S. und SEPPÄLÄ, J. (2022). [3D inkjet-printing of photo-crosslinkable resins for microlens fabrication](#). *Additive Manufacturing* **50** 102534.
- [55] BLATTMANN, M., OCKER, M., ZAPPE, H. und SEIFERT, A. (2015). [Jet printing of convex and concave polymer micro-lenses](#). *Optics Express* **23** 24525–36.
- [56] ZHAO, Y., LI, Q., DOUCET, J.-B., CALMON, P.-F., MESNILGRETE, F., REIG, B., TRONCHE, C., CAMPS, T., PERCHOUX, J. und BARDINAL, V. (2019). [Implementation of Integrated VCSEL-Based Optical Feedback Interferometry Microfluidic Sensor System with Polymer Microoptics](#). *Applied Sciences* **9** 5484.
- [57] HAYES, D. J. und CHEN, T. (2004). [Next-generation optoelectronic components enabled by direct-write microprinting technology](#). In *Enabling Photonic Technologies for Aerospace Applications VI* Bd 5435 S 83–90. SPIE.
- [58] TIEN, C.-H., HUNG, C.-H. und YU, T.-H. (2009). [Microlens Arrays by Direct-Writing Inkjet Print for LCD Backlighting Applications](#). *Journal of Display Technology* **5** 147–51.
- [59] KHAN, Y., OSTFELD, A. E., LOCHNER, C. M., PIERRE, A. und ARIAS, A. C. (2016). [Monitoring of Vital Signs with Flexible and Wearable Medical Devices](#). *Advanced Materials* **28** 4373–95.
- [60] HUANG, Q. und ZHU, Y. (2019). [Printing Conductive Nanomaterials for Flexible and Stretchable Electronics: A Review of Materials, Processes, and Applications](#). *Advanced Materials Technologies* **4** 1800546.
- [61] TAN, Y. J., SUSANTO, G. J., ANWAR ALI, H. P. und TEE, B. C. K. (2021). [Progress and Roadmap for Intelligent Self-Healing Materials in Autonomous Robotics](#). *Advanced Materials* **33** 2002800.

- [62] VALLEM, V., SARGOLZAEIAVAL, Y., OZTURK, M., LAI, Y.-C. und DICKEY, M. D. (2021). [Energy Harvesting and Storage with Soft and Stretchable Materials](#). *Advanced Materials* **33** 2004832.
- [63] PARK, S.-I., XIONG, Y., KIM, R.-H., ELVIKIS, P., MEITL, M., KIM, D.-H., WU, J., YOON, J., YU, C.-J., LIU, Z., HUANG, Y., HWANG, K., FERREIRA, P., LI, X., CHOQUETTE, K. und ROGERS, J. A. (2009). [Printed Assemblies of Inorganic Light-Emitting Diodes for Deformable and Semitransparent Displays](#). *Science* **325** 977–81.
- [64] KO, H. C., SHIN, G., WANG, S., STOYKOVICH, M. P., LEE, J. W., KIM, D.-H., HA, J. S., HUANG, Y., HWANG, K.-C. und ROGERS, J. A. (2009). [Curvilinear Electronics Formed Using Silicon Membrane Circuits and Elastomeric Transfer Elements](#). *Small* **5** 2703–9.
- [65] LEE, J., WU, J., SHI, M., YOON, J., PARK, S.-I., LI, M., LIU, Z., HUANG, Y. und ROGERS, J. A. (2011). [Stretchable GaAs Photovoltaics with Designs That Enable High Areal Coverage](#). *Advanced Materials* **23** 986–91.
- [66] XU, H., YIN, L., LIU, C., SHENG, X. und ZHAO, N. (2018). [Recent Advances in Biointegrated Optoelectronic Devices](#). *Advanced Materials* **0** 1800156.
- [67] NORIEGA, R., RIVNAY, J., VANDEWAL, K., KOCH, F. P. V., STINGELIN, N., SMITH, P., TONEY, M. F. und SALLEO, A. (2013). [A general relationship between disorder, aggregation and charge transport in conjugated polymers](#). *Nature Materials* **12** 1038–44.
- [68] HANEEF, H. F., ZEIDELL, A. M. und JURCHESCU, O. D. (2020). [Charge carrier traps in organic semiconductors: a review on the underlying physics and impact on electronic devices](#). *Journal of Materials Chemistry C* **8** 759–87.
- [69] HOOD, S. N. und KASSAL, I. (2016). [Entropy and Disorder Enable Charge Separation in Organic Solar Cells](#). *The Journal of Physical Chemistry Letters* **7** 4495–500.
- [70] ZHAO, F., WANG, C. und ZHAN, X. (2018). [Morphology Control in Organic Solar Cells](#). *Advanced Energy Materials* **8** 1703147.
- [71] SIMONE, G., DYSON, M. J., WEIJTENS, C. H. L., MESKERS, S. C. J., COEHOORN, R., JANSSEN, R. A. J. und GELINCK, G. H. (2020). [On the Origin of Dark Current in Organic Photodiodes](#). *Advanced Optical Materials* **8** 1901568.
- [72] KUBLITSKI, J., HOFACKER, A., BOROUJENI, B. K., BENDUHN, J., NIKOLIS, V. C., KAISER, C., SPOLTRE, D., KLEEMANN, H., FISCHER, A., ELLINGER, F., VANDEWAL, K. und LEO, K. (2021). [Reverse dark current in organic photodetectors and the major role of traps as source of noise](#). *Nature Communications* **12** 551.
- [73] VALOUCH, S., HÖNES, C., KETTLITZ, S. W., CHRIST, N., DO, H., KLEIN, M. F. G., KALT, H., COLSMANN, A. und LEMMER, U. (2012). [Solution processed small molecule organic interfacial layers for low dark current polymer photodiodes](#). *Organic Electronics* **13** 2727–32.

- [74] BAIERL, D., PANCHERI, L., SCHMIDT, M., STOPPA, D., DALLA BETTA, G.-F., SCARPA, G. und LUGLI, P. (2012). [A hybrid CMOS-imager with a solution-processable polymer as photoactive layer](#). *Nature Communications* **3** 1175.
- [75] BREDAS, J.-L. (2017). [Organic Electronics: Does a Plot of the HOMO–LUMO Wave Functions Provide Useful Information?](#)
- [76] KOLANOSKI, H. und WERMES, N. (2016). [17 Signalverarbeitung und Rauschen](#). In *Teilchendetektoren* S 719–805. Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg.
- [77] HEINZEL, G., RÜDIGER, A. und SCHILLING, R. (2002). [Spectrum and spectral density estimation by the Discrete Fourier transform \(DFT\), including a comprehensive list of window functions and some new at-top windows](#).
- [78] JOHNSON, J. B. (1925). [The Schottky Effect in Low Frequency Circuits](#). *Physical Review* **26** 71–85.
- [79] SCHOTTKY, W. (1918). [Über spontane Stromschwankungen in verschiedenen Elektrizitätsleitern](#). *Annalen der Physik* **362** 541–67.
- [80] SCHOTTKY, W. (1926). [Small-Shot Effect and Flicker Effect](#). *Physical Review* **28** 74–103.
- [81] O A. (2023). [Radiometrie](#). In *Wikipedia*.
- [82] PEKKOLA, O., LUNGENSCHMIED, C., FEJES, P., HANDRECK, A., HERMES, W., IRLE, S., LENNARTZ, C., SCHILDKNECHT, C., SCHILLEN, P., SCHINDLER, P., SEND, R., VALOUCH, S., THIEL, E. und BRUDER, I. (2018). [Focus-Induced Photoresponse: a novel way to measure distances with photodetectors](#). *Scientific Reports* **8** 9208.
- [83] O A. (2022). [Lichtwellenleiter](#). In *Wikipedia*.
- [84] CHO, H., LEE, B., JANG, D., YOON, J., CHUNG, S. und HONG, Y. (2022). [Recent progress in strain-engineered elastic platforms for stretchable thin-film devices](#). *Materials Horizons* **9** 2053–75.
- [85] LIU, S., SHAH, D. S. und KRAMER-BOTTIGLIO, R. (2021). [Highly stretchable multilayer electronic circuits using biphasic gallium-indium](#). *Nature Materials* **20** 851–8.
- [86] JIANG, Y., JI, S., SUN, J., HUANG, J., LI, Y., ZOU, G., SALIM, T., WANG, C., LI, W., JIN, H., XU, J., WANG, S., LEI, T., YAN, X., PEH, W. Y. X., YEN, S.-C., LIU, Z., YU, M., ZHAO, H., LU, Z., LI, G., GAO, H., LIU, Z., BAO, Z. und CHEN, X. (2023). [A universal interface for plug-and-play assembly of stretchable devices](#). *Nature* **614** 456–62.
- [87] LIU, J., WANG, J., ZHANG, Z., MOLINA-LOPEZ, F., WANG, G.-J. N., SCHROEDER, B. C., YAN, X., ZENG, Y., ZHAO, O., TRAN, H., LEI, T., LU, Y., WANG, Y.-X., TOK, J. B.-H., DAUSKARDT, R., CHUNG, J. W., YUN, Y. und BAO, Z. (2020). [Fully stretchable active-matrix organic light-emitting electrochemical cell array](#). *Nature Communications* **11** 3362.

- [88] ZHANG, Z., WANG, W., JIANG, Y., WANG, Y.-X., WU, Y., LAI, J.-C., NIU, S., XU, C., SHIH, C.-C., WANG, C., YAN, H., GALUSKA, L., PRINE, N., WU, H.-C., ZHONG, D., CHEN, G., MATSUHISA, N., ZHENG, Y., YU, Z., WANG, Y., DAUSKARDT, R., GU, X., TOK, J. B.-H. und BAO, Z. (2022). [High-brightness all-polymer stretchable LED with charge-trapping dilution](#). *Nature* **603** 624–30.
- [89] SONG, J.-K., KIM, J., YOON, J., KOO, J. H., JUNG, H., KANG, K., SUNWOO, S.-H., YOO, S., CHANG, H., JO, J., BAEK, W., LEE, S., LEE, M., KIM, H. J., SHIN, M., YOO, Y. J., SONG, Y. M., HYEON, T., KIM, D.-H. und SON, D. (2022). [Stretchable colour-sensitive quantum dot nanocomposites for shape-tunable multiplexed phototransistor arrays](#). *Nature Nanotechnology* 1–8.
- [90] LIEN, D.-H., WANG, H.-P., CHEN, S.-B., CHI, Y.-C., WU, C.-L., LIN, G.-R., LIAO, Y.-C. und HE, J.-H. (2018). [360° omnidirectional, printable and transparent photodetectors for flexible optoelectronics](#). *npj Flexible Electronics* **2** 1–7.
- [91] KALTENBRUNNER, M., WHITE, M. S., GŁOWACKI, E. D., SEKITANI, T., SOMEYA, T., SARICIFTCI, N. S. und BAUER, S. (2012). [Ultrathin and lightweight organic solar cells with high flexibility](#). *Nature Communications* **3** 770.
- [92] PARK, S., FUKUDA, K., WANG, M., LEE, C., YOKOTA, T., JIN, H., JINNO, H., KIMURA, H., ZALAR, P., MATSUHISA, N., UMEZU, S., BAZAN, G. C. und SOMEYA, T. (2018). [Ultraflexible Near-Infrared Organic Photodetectors for Conformal Photoplethysmogram Sensors](#). *Advanced Materials* **30** 1802359.
- [93] KIM, T., LEE, H., JO, W., KIM, T. und YOO, S. (2020). [Realizing Stretchable OLEDs: A Hybrid Platform Based on Rigid Island Arrays on a Stress-Relieving Bilayer Structure](#). *Advanced Materials Technologies* **5** 2000494.
- [94] WANG, Y., ZHU, C., PFATTNER, R., YAN, H., JIN, L., CHEN, S., MOLINA-LOPEZ, F., LISSEL, F., LIU, J., RABIAH, N. I., CHEN, Z., CHUNG, J. W., LINDER, C., TONEY, M. F., MURMANN, B. und BAO, Z. (2017). [A highly stretchable, transparent, and conductive polymer](#). *Science Advances* **3** e1602076.
- [95] KANG, J., MUN, J., ZHENG, Y., KOIZUMI, M., MATSUHISA, N., WU, H.-C., CHEN, S., TOK, J. B.-H., LEE, G. H., JIN, L. und BAO, Z. (2022). [Tough-interface-enabled stretchable electronics using non-stretchable polymer semiconductors and conductors](#). *Nature Nanotechnology* **17** 1265–71.
- [96] O A. (2023). [Siliconfolie - DRAWIN Vertriebs-GmbH](#).
- [97] O A. [Elastollan® for Medical Applications](#).
- [98] O A. [Technische Folien – TPU](#).
- [99] WINTERMANTEL, E. und HA, S.-W. (2002). *Medizintechnik mit biokompatiblen Werkstoffen und Verfahren*. Springer, Berlin.

- [100] O A. (2023). [Elastollan®](#).
- [101] SCHLISSKE, S. (2021). [Substratfunktionalisierungen zur Optimierung tintenstrahlgedruckter opto-elektronischer Bauteile](#).
- [102] KAELBLE, D. H. (1970). [Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids](#). *The Journal of Adhesion* **2** 66–81.
- [103] OWENS, D. K. und WENDT, R. C. (1969). [Estimation of the surface free energy of polymers](#). *Journal of Applied Polymer Science* **13** 1741–7.
- [104] STOLZ, S., SCHERER, M., MANKEL, E., LOVRINČIĆ, R., SCHINKE, J., KOWALSKY, W., JAEGERMANN, W., LEMMER, U., MECHAU, N. und HERNANDEZ-SOSA, G. (2014). [Investigation of Solution-Processed Ultrathin Electron Injection Layers for Organic Light-Emitting Diodes](#). *ACS Applied Materials & Interfaces* **6** 6616–22.
- [105] LI, T., CHEN, Z., WANG, Y., TU, J., DENG, X., LI, Q. und LI, Z. (2020). [Materials for Interfaces in Organic Solar Cells and Photodetectors](#). *ACS Applied Materials & Interfaces* **12** 3301–26.
- [106] ZHAO, W., LI, S., YAO, H., ZHANG, S., ZHANG, Y., YANG, B. und HOU, J. (2017). [Molecular Optimization Enables over 13% Efficiency in Organic Solar Cells](#). *Journal of the American Chemical Society* **139** 7148–51.
- [107] BARAN, D., ASHRAF, R. S., HANIFI, D. A., ABDELSAMIE, M., GASPARINI, N., RÖHR, J. A., HOLLIDAY, S., WADSWORTH, A., LOCKETT, S., NEOPHYTOU, M., EMMOTT, C. J. M., NELSON, J., BRABEC, C. J., AMASSIAN, A., SALLES, A., KIRCHARTZ, T., DURRANT, J. R. und MCCULLOCH, I. (2017). [Reducing the efficiency–stability–cost gap of organic photovoltaics with highly efficient and stable small molecule acceptor ternary solar cells](#). *Nature Materials* **16** 363–9.
- [108] ZHANG, W., SMITH, J., HAMILTON, R., HEENEY, M., KIRKPATRICK, J., SONG, K., WATKINS, S. E., ANTHOPOULOS, T. und MCCULLOCH, I. (2009). [Systematic Improvement in Charge Carrier Mobility of Air Stable Triarylamine Copolymers](#). *Journal of the American Chemical Society* **131** 10814–5.
- [109] MEYER, J., HAMWI, S., KRÖGER, M., KOWALSKY, W., RIEDL, T. und KAHN, A. (2012). [Transition Metal Oxides for Organic Electronics: Energetics, Device Physics and Applications](#). *Advanced Materials* **24** 5408–27.
- [110] GREINER, M. T., HELANDER, M. G., TANG, W.-M., WANG, Z.-B., QIU, J. und LU, Z.-H. (2012). [Universal energy-level alignment of molecules on metal oxides](#). *Nature Materials* **11** 76–81.
- [111] KOTADIYA, N. B., LU, H., MONDAL, A., IE, Y., ANDRIENKO, D., BLOM, P. W. M. und WETZELAER, G.-J. A. H. (2018). [Universal strategy for Ohmic hole injection into organic semiconductors with high ionization energies](#). *Nature Materials* **17** 329–34.

- [112] SIMONE, G., DYSON, M. J., MESKERS, S. C. J., JANSSEN, R. A. J. und GELINCK, G. H. (2019). [Organic Photodetectors and their Application in Large Area and Flexible Image Sensors: The Role of Dark Current](#). *Advanced Functional Materials* **n/a** 1904205.
- [113] GASPARINI, N., GREGORI, A., SALVADOR, M., BIELE, M., WADSWORTH, A., TEDDE, S., BARAN, D., MCCULLOCH, I. und BRABEC, C. J. (2018). [Visible and Near-Infrared Imaging with Nonfullerene-Based Photodetectors](#). *Advanced Materials Technologies* **3** 1800104.
- [114] EMSLIE, A. G., BONNER, F. T. und PECK, L. G. (1958). [Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk](#). *Journal of Applied Physics* **29**, 858.
- [115] MEYERHOFER, D. (1978). [Characteristics of resist films produced by spinning](#). *Journal of Applied Physics* **49**, 3993.
- [116] WALSH, C. B. und FRANSES, E. I. (2003). [Ultrathin PMMA films spin-coated from toluene solutions](#). *Thin Solid Films* **429** 71–6.
- [117] SULLIVAN, T., MIDDLEMAN, S. und KEUNINGS, R. (1987). [Use of a finite-element method to interpret rheological effects in blade coating](#). *AIChE journal* **33** 2047–56.
- [118] PRANCKH, F. R. und SCRIVEN, L. E. (1988). [The physics of blade coating of a deformable substrate](#). In *Tappi journal* Bd 73 S 163–73. Technical Association of the Pulp; Paper Industry.
- [119] CHEN, C.-Y., CHANG, H.-W., CHANG, Y.-F., CHANG, B.-J., LIN, Y.-S., JIAN, P.-S., YEH, H.-C., CHIEN, H.-T., CHEN, E.-C., CHAO, Y.-C., MENG, H.-F., ZAN, H.-W., LIN, H.-W., HORNG, S.-F., CHENG, Y.-J., YEN, F.-W., LIN, I.-F., YANG, H.-Y., HUANG, K.-J. und TSENG, M.-R. (2011). [Continuous blade coating for multi-layer large-area organic light-emitting diode and solar cell](#). *Journal of Applied Physics* **110** 094501.
- [120] PEREVEDENTSEV, A., MEJRI, H., RUIZ-PRECIADO, L. A., MARSZALEK, T., LEMMER, U., BLOM, P. W. M. und HERNANDEZ-SOSA, G. (2022). [Polarization-Sensitive Photodetectors Based on Directionally Oriented Organic Bulk-Heterojunctions](#). *Advanced Optical Materials* **n/a** 2102397.
- [121] TERNES, S., MOHACSI, J., LÜDTKE, N., PHAM, H. M., ARSLAN, M., SCHARFER, P., SCHABEL, W., RICHARDS, B. S. und PAETZOLD, U. W. (2022). [Drying and Coating of Perovskite Thin Films: How to Control the Thin Film Morphology in Scalable Dynamic Coating Systems](#). *ACS Applied Materials & Interfaces* **14** 11300–12.
- [122] AIDUN, C. K. und TRIANTAFILLOPOULOS, N. G. (1997). [High-Speed Blade Coating](#). In *Liquid Film Coating: Scientific principles and their technological implications* (S. F. Kistler und P. M. Schweizer, Hrsg.) S 637–72. Springer Netherlands, Dordrecht.
- [123] PATIL, P. S. (1999). [Versatility of chemical spray pyrolysis technique](#). *Materials Chemistry and Physics* **59** 185–98.

- [124] ECKSTEIN, R., RÖDLMEIER, T., GLASER, T., VALOUCH, S., MAUER, R., LEMMER, U. und HERNANDEZ-SOSA, G. (2015). [Aerosol-Jet Printed Flexible Organic Photodiodes: Semi-Transparent, Color Neutral, and Highly Efficient](#). *Advanced Electronic Materials* **1** 1500101.
- [125] ECKSTEIN, R., STROBEL, N., RÖDLMEIER, T., GLASER, K., LEMMER, U. und HERNANDEZ-SOSA, G. (2018). [Fully Digitally Printed Image Sensor Based on Organic Photodiodes](#). *Advanced Optical Materials* **6** 1701108.
- [126] AGARWALA, S., GOH, G. L. und YEONG, W. Y. (2017). [Optimizing aerosol jet printing process of silver ink for printed electronics](#). *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **191** 012027.
- [127] HUBER, R., EIZAGUIRRE, S., MESCHER, H., WILLIG, C., ZHANG, Q. und LEMMER, U. (2022). [Fully Printed Temperature Sensor Array Comprising 625 60×60 μm² pixels](#). *Advanced Sensor Research* **n/a** 2200031.
- [128] O A. (2022). [Stencil printing](#). In *Wikipedia*.
- [129] MATSUHISA, N., KALTENBRUNNER, M., YOKOTA, T., JINNO, H., KURIBARA, K., SEKITANI, T. und SOMEYA, T. (2015). [Printable elastic conductors with a high conductivity for electronic textile applications](#). *Nature Communications* **6** 7461.
- [130] LEE, B., BYUN, J., OH, E., KIM, H., KIM, S. und HONG, Y. (2016). [49-4L: Late-News Paper: All-Ink-Jet-Printed Wearable Information Display Directly Fabricated onto an Elastomeric Substrate](#). *SID Symposium Digest of Technical Papers* **47** 672–5.
- [131] MATSUHISA, N., INOUE, D., ZALAR, P., JIN, H., MATSUBA, Y., ITOH, A., YOKOTA, T., HASHIZUME, D. und SOMEYA, T. (2017). [Printable elastic conductors by in situ formation of silver nanoparticles from silver flakes](#). *Nature Materials* **16** 834–40.
- [132] SILVA, C. A., LV, J., YIN, L., JEERAPAN, I., INNOCENZI, G., SOTO, F., HA, Y.-G. und WANG, J. (2020). [Liquid Metal Based Island-Bridge Architectures for All Printed Stretchable Electrochemical Devices](#). *Advanced Functional Materials* **30** 2002041.
- [133] MITRA, S. K. und CHAKRABORTY, S. (2012). *Microfluidics and nanofluidics handbook: fabrication, implementation, and applications*. CRC Press, Boca Raton, Fla.
- [134] O A. (2023). [FreeCAD: Your own 3D parametric modeler](#).
- [135] YANG, Y., OMI, S., GOTO, R., YAHIRO, M., ERA, M., WATANABE, H. und OKI, Y. (2011). [Wavelength sensitive photodiodes in the visible based on J-type aggregated films patterned by inkjet method](#). *Organic Electronics* **12** 405–10.

- [136] YANG, Y., NAKAMICHI, T., YOSHIOKA, H., YAHIRO, M., ERA, M., WATANABE, H., CUI, Y., OKI, Y. und QIAN, G. (2013). [Spectral-resolving capable and integratable multilayered conductive films via an inkjet method](#). *Journal of Materials Chemistry C* **1** 1739–44.
- [137] NAKAMICHI, T., YANG, Y., OHTA, T., YOSHIOKA, H., YAHIRO, M., ERA, M., WATANABE, H., CUI, Y., OKI, Y. und QIAN, G. (2013). [Stackable spectral-sensitive conductive films based on cyanine aggregates via an inkjet method](#). *Dyes and Pigments* **98** 333–8.
- [138] SHUTTLE, C. G., HAMILTON, R., O'REGAN, B. C., NELSON, J. und DURRANT, J. R. (2010). [Charge-density-based analysis of the current–voltage response of polythiophene/fullerene photovoltaic devices](#). *Proceedings of the National Academy of Sciences* **107** 16448–52.
- [139] COWAN, S. R., WANG, J., YI, J., LEE, Y.-J., OLSON, D. C. und HSU, J. W. P. (2013). [Intensity and wavelength dependence of bimolecular recombination in P3HT:PCBM solar cells: A white-light biased external quantum efficiency study](#). *Journal of Applied Physics* **113** 154504.
- [140] FANG, Y., ARMIN, A., MEREDITH, P. und HUANG, J. (2019). [Accurate characterization of next-generation thin-film photodetectors](#). *Nature Photonics* **13** 1–4.
- [141] LABANTI, C., WU, J., SHIN, J., LIMBU, S., YUN, S., FANG, F., PARK, S. Y., HEO, C.-J., LIM, Y., CHOI, T., KIM, H.-J., HONG, H., CHOI, B., PARK, K.-B., DURRANT, J. R. und KIM, J.-S. (2022). [Light-intensity-dependent photoresponse time of organic photodetectors and its molecular origin](#). *Nature Communications* **13** 3745.
- [142] KIM, I. K., JO, J. H., LEE, J. (Brian). und CHOI, Y. J. (2018). [Detectivity analysis for organic photodetectors](#). *Organic Electronics* **57** 89–92.
- [143] JONES, R. C. (1952). [„Detectivity“: the Reciprocal of Noise Equivalent Input of Radiation](#). *Nature* **170** 937.
- [144] JONES, R. C. (1960). [Proposal of the Detectivity \$D^{**}\$ for Detectors Limited by Radiation Noise†](#). *JOSA* **50** 1058–9.
- [145] O A. [Reißfester industrieller stoff baumwolle nylon einsetzen kautschukblatt aus china hersteller - Bonzergummi](#).
- [146] ROYLANCE, D. (2001). [STRESS-STRAIN CURVES](#). Massachusetts Institute of Technology.
- [147] O A. (2022). [Spannungsoptik](#). In *Wikipedia*.
- [148] WANG, S., GAO, X., ZHU, P., HE, X., JIANG, Z., KONG, Y., WANG, S. und LIU, C. (2023). [Three-wavelength digital photoelasticity](#). *Applied Optics* **62** 972–8.
- [149] SUN, D., LU, T. und WANG, T. (2021). [Nonlinear photoelasticity of rubber-like soft materials: comparison between theory and experiment](#). *Soft Matter* **17** 4998–5005.

-
- [150] ANZT, H., BACH, F., DRUSKAT, S., LÖFFLER, F., LOEWE, A., RENARD, B. Y., SEEMANN, G., STRUCK, A., ACHHAMMER, E., AGGARWAL, P., APPEL, F., BADER, M., BRUSCH, L., BUSSE, C., CHOURDAKIS, G., DABROWSKI, P. W., EBERT, P., FLEMISCH, B., FRIEDL, S., FRITZSCH, B., FUNK, M. D., GAST, V., GOTH, F., GRAD, J.-N., HEGEWALD, J., HERMANN, S., HOHMANN, F., JANOSCH, S., KUTRA, D., LINXWEILER, J., MUTH, T., PETERS-KOTTIG, W., RACK, F., RATERS, F. H. C., RAVE, S., REINA, G., REISSIG, M., ROPINSKI, T., SCHAARSCHMIDT, J., SEIBOLD, H., THIELE, J. P., UEKERMANN, B., UNGER, S. und WEEBER, R. (2021). *An environment for sustainable research software in Germany and beyond: current state, open challenges, and call for action*. F1000Research.
- [151] O A. [Choosing your Airbrush](#).
- [152] HARRIS, C. R., MILLMAN, K. J., WALT, S. J. van der, GOMMERS, R., VIRTANEN, P., COURNAPEAU, D., WIESER, E., TAYLOR, J., BERG, S., SMITH, N. J., KERN, R., PICUS, M., HOYER, S., KERKWIJK, M. H. van, BRETT, M., HALDANE, A., RÍO, J. F. del, WIEBE, M., PETERSON, P., GÉRARD-MARCHANT, P., SHEPPARD, K., REDDY, T., WECKESSER, W., ABBASI, H., GOHLKE, C. und OLIPHANT, T. E. (2020). [Array programming with NumPy](#). *Nature* **585** 357–62.
- [153] O A. (2023). [pandas-dev/pandas: Pandas](#).
- [154] MCKINNEY, W. (2010). [Data Structures for Statistical Computing in Python](#). In S 56–61. Austin, Texas.

- [155] THE ASTROPY COLLABORATION, PRICE-WHELAN, A. M., LIM, P. L., EARL, N., STARKMAN, N., BRADLEY, L., SHUPE, D. L., PATIL, A. A., CORRALES, L., BRASSEUR, C. E., NÖTHER, M., DONATH, A., TOLLERUD, E., MORRIS, B. M., GINSBURG, A., VAHER, E., WEAVER, B. A., TOCKNELL, J., JAMIESON, W., KERKWIJK, M. H. van, ROBITAILLE, T. P., MERRY, B., BACHETTI, M., GÜNTHER, H. M., ALDCROFT, T. L., ALVARADO-MONTES, J. A., ARCHIBALD, A. M., BÓDI, A., BAPAT, S., BARENTSEN, G., BAZÁN, J., BISWAS, M., BOQUIEN, M., BURKE, D. J., CARA, D., CARA, M., CONROY, K. E., CONSEIL, S., CRAIG, M. W., CROSS, R. M., CRUZ, K. L., D'EUGENIO, F., DENCHEVA, N., DEVILLEPOIX, H. A. R., DIETRICH, J. P., EIGENBROT, A. D., ERBEN, T., FERREIRA, L., FOREMAN-MACKEY, D., FOX, R., FREIJ, N., GARG, S., GEDA, R., GLATTLY, L., GONDHALEKAR, Y., GORDON, K. D., GRANT, D., GREENFIELD, P., GROENER, A. M., GUEST, S., GUROVICH, S., HANDBERG, R., HART, A., HATFIELD-DODDS, Z., HOMEIER, D., HOSSEINZADEH, G., JENNESS, T., JONES, C. K., JOSEPH, P., KALMBACH, J. B., KARAMEHMETOGLU, E., KALUSZYŃSKI, M., KELLEY, M. S. P., KERN, N., KERZENDORF, W. E., KOCH, E. W., KULUMANI, S., LEE, A., LY, C., MA, Z., MACBRIDE, C., MALJAARS, J. M., MUNA, D., MURPHY, N. A., NORMAN, H., O'STEEN, R., OMAN, K. A., PACIFICI, C., PASCUAL, S., PASCUAL-GRANADO, J., PATIL, R. R., PERREN, G. I., PICKERING, T. E., RASTOGI, T., ROULSTON, B. R., RYAN, D. F., RYKOFF, E. S., SABATER, J., u. a. (2022). [The Astropy Project: Sustaining and Growing a Community-oriented Open-source Project and the Latest Major Release \(v5.0\) of the Core Package](#).
- [156] HUNTER, J. D. (2007). Matplotlib: A 2D graphics environment. *Computing In Science & Engineering* **9** 90–5.

- [157] VIRTANEN, P., GOMMERS, R., OLIPHANT, T. E., HABERLAND, M., REDDY, T., COURNAPEAU, D., BUROVSKI, E., PETERSON, P., WECKESSER, W., BRIGHT, J., WALT, S. J. van der, BRETT, M., WILSON, J., MILLMAN, K. J., MAYOROV, N., NELSON, A. R. J., JONES, E., KERN, R., LARSON, E., CAREY, C. J., POLAT, İ., FENG, Y., MOORE, E. W., VANDERPLAS, J., LAXALDE, D., PERKTOLD, J., CIMRMAN, R., HENRIKSEN, I., QUINTERO, E. A., HARRIS, C. R., ARCHIBALD, A. M., RIBEIRO, A. H., PEDREGOSA, F., MULBREGT, P. van, SCI-PY 1.0 CONTRIBUTORS, VIJAYKUMAR, A., BARDELLI, A. P., ROTHBERG, A., HILBOLL, A., KLOECKNER, A., SCOPATZ, A., LEE, A., ROKEM, A., WOODS, C. N., FULTON, C., MASSON, C., HÄGGSTRÖM, C., FITZGERALD, C., NICHOLSON, D. A., HAGEN, D. R., PASECHNIK, D. V., OLIVETTI, E., MARTIN, E., WIESER, E., SILVA, F., LENDERS, F., WILHELM, F., YOUNG, G., PRICE, G. A., INGOLD, G.-L., ALLEN, G. E., LEE, G. R., AUDREN, H., PROBST, I., DIETRICH, J. P., SILTERRA, J., WEBBER, J. T., SLAVIČ, J., NOTHMAN, J., BUCHNER, J., KULICK, J., SCHÖNBERGER, J. L., MIRANDA CARDOSO, J. V. de, REIMER, J., HARRINGTON, J., RODRÍGUEZ, J. L. C., NUNEZ-IGLESIAS, J., KUCZYNSKI, J., TRITZ, K., THOMA, M., NEWVILLE, M., KÜMMERER, M., BOLINGBROKE, M., TARTRE, M., PAK, M., SMITH, N. J., NOWACZYK, N., SHEBANOV, N., PAVLYK, O., BRODTKORB, P. A., LEE, P., MCGIBBON, R. T., FELDBAUER, R., LEWIS, S., TYGIER, S., SIEVERT, S., VIGNA, S., PETERSON, S., u. a. (2020). [SciPy 1.0: fundamental algorithms for scientific computing in Python](#). *Nature Methods* **17** 261–72.
- [158] LIN, J.-M. (2018). [Python Non-Uniform Fast Fourier Transform \(PyNUFFT\): An Accelerated Non-Cartesian MRI Package on a Heterogeneous Platform \(CPU/GPU\)](#). *Journal of Imaging* **4** 51.
- [159] O A. (2022). [Diskrete Fourier-Transformation](#). In *Wikipedia*.
- [160] O A. [Discrete Fourier Transform \(numpy.fft\)](#) — NumPy v1.24 Manual.
- [161] BETTA, G., LIGUORI, C. und PIETROSANTO, A. (2000). [Propagation of uncertainty in a discrete Fourier transform algorithm](#). *Measurement* **27** 231–9.
- [162] O A. (2022). [Non-uniform discrete Fourier transform](#). In *Wikipedia*.
- [163] HÄUSSGE, G. (2023). *OctoPrint*. OctoPrint.
- [164] LOCHNER, C. M., KHAN, Y., PIERRE, A. und ARIAS, A. C. (2014). [All-organic optoelectronic sensor for pulse oximetry](#). *Nature Communications* **5** 5745.
- [165] LIU, Z., PARVEZ, K., LI, R., DONG, R., FENG, X. und MÜLLEN, K. (2015). [Transparent Conductive Electrodes from Graphene/PEDOT:PSS Hybrid Inks for Ultrathin Organic Photodetectors](#). *Advanced Materials* **27** 669–75.
- [166] STROBEL, N., ECKSTEIN, R., LEHR, J., LEMMER, U. und HERNANDEZ-SOSA, G. (2018). [Semiconductor:Insulator Blends for Speed Enhancement in Organic Photodiodes](#). *Advanced Electronic Materials* **4** 1700345.

- [167] TREAT, N. D., BRADY, M. A., SMITH, G., TONEY, M. F., KRAMER, E. J., HAWKER, C. J. und CHABINYC, M. L. (2011). [Interdiffusion of PCBM and P3HT Reveals Miscibility in a Photovoltaically Active Blend](#). *Advanced Energy Materials* **1** 82–9.
- [168] STOLZ, S., PETZOLDT, M., KOTADIYA, N., RÖDLMEIER, T., ECKSTEIN, R., FREUDENBERG, J., F. BUNZ, U. H., LEMMER, U., MANKEL, E., HAMBURGER, M. und HERNANDEZ-SOSA, G. (2016). [One-step additive crosslinking of conjugated polyelectrolyte interlayers: improved lifetime and performance of solution-processed OLEDs](#). *Journal of Materials Chemistry C* **4** 11150–6.
- [169] CASUTT, M., RUSCELLO, M., STROBEL, N., KOSER, S., BUNZ, U. H. F., JÄNSCH, D., FREUDENBERG, J., HERNANDEZ-SOSA, G. und MÜLLEN, K. (2019). [Diketopyrrolopyrrole-Polymer Meets Thiol–Ene Click Chemistry: A Cross-Linked Acceptor for Thermally Stable Near-Infrared Photodetectors](#). *Chemistry of Materials* **31** 7657–65.
- [170] FREUDENBERG, J., JÄNSCH, D., HINKEL, F. und BUNZ, U. H. F. (2018). [Immobilization Strategies for Organic Semiconducting Conjugated Polymers](#). *Chemical Reviews*.
- [171] AGOSTINELLI, T., CAMPOY-QUILES, M., BLAKESLEY, J. C., SPELLER, R., BRADLEY, D. D. C. und NELSON, J. (2008). [A polymer/fullerene based photodetector with extremely low dark current for x-ray medical imaging applications](#). *Applied Physics Letters* **93** 203305.
- [172] GRIMOLDI, A., COLELLA, L., LA MONACA, L., AZZELLINO, G., CAIRONI, M., BERTARELLI, C., NATALI, D. und SAMPIETRO, M. (2016). [Inkjet printed polymeric electron blocking and surface energy modifying layer for low dark current organic photodetectors](#). *Organic Electronics* **36** 29–34.
- [173] XIONG, S., LI, L., QIN, F., MAO, L., LUO, B., JIANG, Y., LI, Z., HUANG, J. und ZHOU, Y. (2017). [Universal Strategy To Reduce Noise Current for Sensitive Organic Photodetectors](#). *ACS Applied Materials & Interfaces* **9** 9176–83.
- [174] MEITZNER, R., FABER, T., ALAM, S., AMAND, A., ROESCH, R., BÜTTNER, M., HERRMANN-WESTENDORF, F., PRESSELT, M., CIAMMARUCHI, L., VISOLY-FISHER, I., VEENSTRA, S., DIAZ DE ZERIO, A., XU, X., WANG, E., MÜLLER, C., TROSHIN, P., HAGER, M. D., KÖHN, S., DUSZA, M., KRASSAS, M., ZÜFLE, S., KYMAKIS, E., KATZ, E. A., BERSON, S., GRANER, F., MANCEAU, M., BRUNETTI, F., POLINO, G., SCHUBERT, U. S., LIRA-CANTU, M. und HOPPE, H. (2019). [Impact of P3HT materials properties and layer architecture on OPV device stability](#). *Solar Energy Materials and Solar Cells* **202** 110151.
- [175] WILKINSON, N. J., SMITH, M. A. A., KAY, R. W. und HARRIS, R. A. (2019). [A review of aerosol jet printing—a non-traditional hybrid process for micro-manufacturing](#). *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*.

- [176] JING, Q., CHOI, Y. S., SMITH, M., ČATIĆ, N., OU, C. und KAR-NARAYAN, S. (2019). [Aerosol-Jet Printed Fine-Featured Triboelectric Sensors for Motion Sensing](#). *Advanced Materials Technologies* **4** 1800328.
- [177] WILLIAMS, N. X., WATSON, N., JOH, D. Y., CHILKOTI, A. und FRANKLIN, A. D. (2020). [Aerosol jet printing of biological inks by ultrasonic delivery](#). *Biofabrication* **12** 025004.
- [178] MONTENEGRO BENAVIDES, C., RECHBERGER, S., SPIECKER, E., BERLINGHOF, M., UNRUH, T., BIELE, M., SCHMIDT, O., BRABEC, C. J. und TEDDE, S. F. (2018). [Improving spray coated organic photodetectors performance by using 1,8-diiodooctane as processing additive](#). *Organic Electronics* **54** 21–6.
- [179] MORANA, M., KOERS, P., WALDAUF, C., KOPPE, M., MUEHLBACHER, D., DENK, P., SCHARBER, M., WALLER, D. und BRABEC, C. (2007). [Organic Field-Effect Devices as Tool to Characterize the Bipolar Transport in Polymer-Fullerene Blends: The Case of P3HT-PCBM](#). *Advanced Functional Materials* **17** 3274–83.
- [180] MACHUI, F., LANGNER, S., ZHU, X., ABBOTT, S. und BRABEC, C. J. (2012). [Determination of the P3HT:PCBM solubility parameters via a binary solvent gradient method: Impact of solubility on the photovoltaic performance](#). *Solar Energy Materials and Solar Cells* **100** 138–46.
- [181] BAUMANN, A., LORRMANN, J., DEIBEL, C. und DYAKONOV, V. (2008). [Bipolar charge transport in poly\(3-hexyl thiophene\)/methanofullerene blends: A ratio dependent study](#). *Applied Physics Letters* **93** 252104.
- [182] LAQUAI, F., ANDRIENKO, D., MAUER, R. und BLOM, P. W. M. (2015). [Charge Carrier Transport and Photogeneration in P3HT:PCBM Photovoltaic Blends](#). *Macromolecular Rapid Communications* **36** 1001–25.
- [183] TROST, S., BECKER, T., POLYWKA, A., GÖRRN, P., OSZAJCA, M. F., LUECHINGER, N. A., ROGALLA, D., WEIDNER, M., RECKERS, P., MAYER, T. und RIEDL, T. (2016). [Avoiding Photoinduced Shunts in Organic Solar Cells by the Use of Tin Oxide \(\$\text{SnO}_x\$ \) as Electron Extraction Material Instead of ZnO](#). *Advanced Energy Materials* **6** 1600347.
- [184] MANOR, A., KATZ, E. A., TROMHOLT, T. und KREBS, F. C. (2011). [Electrical and Photo-Induced Degradation of ZnO Layers in Organic Photovoltaics](#). *Advanced Energy Materials* **1** 836–43.
- [185] HUANG, J., LEE, J., NAKAYAMA, H., SCHROCK, M., CAO, D. X., CHO, K., BAZAN, G. C. und NGUYEN, T.-Q. (2021). [Understanding and Countering Illumination-Sensitive Dark Current: Toward Organic Photodetectors with Reliable High Detectivity](#). *ACS Nano* **15** 1753–63.
- [186] ZHOU, X., YANG, D., MA, D., VADIM, A., AHAMAD, T. und ALSHEHRI, S. M. (2016). [Ultrahigh Gain Polymer Photodetectors with Spectral Response from UV to Near-Infrared Using ZnO Nanoparticles as Anode Interfacial Layer](#). *Advanced Functional Materials* **26** 6619–26.

- [187] ESOP, M. R., CALCAGNO, M. und YU, Q. (2017). [Organic Ultraviolet Photodetectors Exhibiting Photomultiplication, Low Dark Current, and High Stability](#). *Advanced Materials Technologies* **2** 1700025.
- [188] ZIEL, A. van der. (1988). [Unified presentation of 1/f noise in electron devices: fundamental 1/f noise sources](#). *Proceedings of the IEEE* **76** 233–58.
- [189] COWAN, S. R., LEONG, W. L., BANERJI, N., DENNLER, G. und HEEGER, A. J. (2011). [Identifying a Threshold Impurity Level for Organic Solar Cells: Enhanced First-Order Recombination Via Well-Defined PC84BM Traps in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells](#). *Advanced Functional Materials* **21** 3083–92.
- [190] PIVRIKAS, A., SARICIFTCI, N. S., JUŠKA, G. und ÖSTERBACKA, R. (2007). [A review of charge transport and recombination in polymer/fullerene organic solar cells](#). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **15** 677–96.
- [191] NABET, B. (2016). *Photodetectors: materials, devices and applications*. Elsevier, Amsterdam.
- [192] DECKMAN, I., LECHÊNE, P. B., PIERRE, A. und ARIAS, A. C. (2018). [All-printed full-color pixel organic photodiode array with a single active layer](#). *Organic Electronics* **56** 139–45.
- [193] WANG, Y., KUBLITSKI, J., XING, S., DOLLINGER, F., SPOLTRE, D., BENDUHN, J. und LEO, K. (2022). [Narrowband organic photodetectors – towards miniaturized, spectroscopic sensing](#). *Materials Horizons* **9** 220–51.
- [194] STROBEL, N., ECKSTEIN, R., LEHR, J., LEMMER, U. und HERNANDEZ-SOSA, G. (2018). [Semiconductor:Insulator Blends for Speed Enhancement in Organic Photodiodes](#). *Advanced Electronic Materials* **4** 1700345.
- [195] MARKVICKA, E. J., ROGERS, J. M. und MAJIDI, C. (2020). [Wireless Electronic Skin with Integrated Pressure and Optical Proximity Sensing](#). In *2020 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems (IROS)* S 8882–8.
- [196] CHEN, E.-C., SHIH, C.-Y., DAI, M.-Z., YEH, H.-C., CHAO, Y.-C., MENG, H.-F., ZAN, H.-W., LIU, W.-R., CHIU, Y.-C., YEH, Y.-T., SUN, C.-J., HORNG, S.-F. und HSU, C.-S. (2011). [Polymer Infrared Proximity Sensor Array](#). *IEEE Transactions on Electron Devices* **58** 1215–20.
- [197] O A. (2018). [Datasheet VCNL4010 Fully Integrated Proximity and Ambient Light Sensor With Infrared Emitter, I²C Interface, and Interrupt Function](#).
- [198] CHEN, C.-H., LIN, C.-F., WANG, K.-H., LIU, H.-C., ZAN, H.-W., MENG, H.-F., HORTSCHITZ, W., STEINER, H., KAINZ, A. und SAUTER, T. (2017). [High-resolution proximity sensor using flexible semi-transparent organic photo detector](#). *Organic Electronics* **49** 305–12.

- [199] LIAO, J.-S., WANG, K.-H., ZAN, H.-W., MENG, H.-F., YEH, P.-H., TSAI, C.-C., HORTSCHITZ, W., STEINER, H. und SAUTER, T. (2016). [Solution-processed finger-type organic proximity sensor with high displacement resolution](#). In *2016 IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference Proceedings* S 1–6.
- [200] OKA, T., NAKAJIMA, H., TSUGAI, M., HOLLENBACH, U., WALLRABE, U. und MOHR, J. (2003). [Development of a micro-optical distance sensor](#). *Sensors and Actuators A: Physical* **102** 261–7.
- [201] BABLICH, A., MÜLLER, M., KIENITZ, P., BORNEMANN, R., OGOLLA, C. O., BUTZ, B., CHOUBEY, B. und BOLÍVAR, P. H. (2022). [High-speed nonlinear focus-induced photoresponse in amorphous silicon photodetectors for ultrasensitive 3D imaging applications](#). *Scientific Reports* **12** 10178.
- [202] WANG, Y., BENDUHN, J., BAISINGER, L., LUNGENSCHMIED, C., LEO, K. und SPOLTORE, D. (2021). [Optical Distance Measurement Based on Induced Nonlinear Photoresponse of High-Performance Organic Near-Infrared Photodetectors](#). *ACS Applied Materials & Interfaces* **13** 23239–46.
- [203] KASPARAVICIUS, E., NAKAMICHI, S., DASKEVICIENE, M., MARCINSKAS, M., SVIRSKAITE, L. M., LUNGENSCHMIED, C., MALINAUSKAS, T., GETAUTIS, V. und BRUDER, I. (2019). [Focus-Induced Photoresponse Technique-Based NIR Photodetectors Containing Dimeric Polymethine Dyes](#). *Journal of Electronic Materials* **48** 5843–9.
- [204] KOSTER, L. J. A., MIHAILETCHI, V. D., XIE, H. und BLOM, P. W. M. (2005). [Origin of the light intensity dependence of the short-circuit current of polymer/fullerene solar cells](#). *Applied Physics Letters* **87** 203502.
- [205] KOSTER, L. J. A., KEMERINK, M., WIENK, M. M., MATUROVÁ, K. und JANSSEN, R. A. J. (2011). [Quantifying Bimolecular Recombination Losses in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells](#). *Advanced Materials* **23** 1670–4.
- [206] HONG, J., YANG, C., LI, X.-H., CHONG, Y.-H. und XU, H.-D. (2011). [The impact of the photodiode on the nonlinearity of microwave photonic links](#). *Microwave and Optical Technology Letters* **53** 2325–7.
- [207] FÉLIX FERNANDES, D., MAJIDI, C. und TAVAKOLI, M. (2019). [Digitally printed stretchable electronics: a review](#). *Journal of Materials Chemistry C* **7** 14035–68.
- [208] KIM, D.-H., AHN, J.-H., CHOI, W. M., KIM, H.-S., KIM, T.-H., SONG, J., HUANG, Y. Y., LIU, Z., LU, C. und ROGERS, J. A. (2008). [Stretchable and Foldable Silicon Integrated Circuits](#). *Science* **320** 507–11.
- [209] LEE, Y., KIM, B. J., HU, L., HONG, J. und AHN, J.-H. (2022). [Morphable 3D structure for stretchable display](#). *Materials Today* **53** 51–7.
- [210] AMJADI, M., YOON, Y. J. und PARK, I. (2015). [Ultra-stretchable and skin-mountable strain sensors using carbon nanotubes–Ecoflex nanocomposites](#). *Nanotechnology* **26** 375501.

- [211] LIM, Y., YOON, J., YUN, J., KIM, D., HONG, S. Y., LEE, S.-J., ZI, G. und HA, J. S. (2014). [Biaxially Stretchable, Integrated Array of High Performance Microsupercapacitors](#). *ACS Nano* **8** 11639–50.
- [212] ABU-KHALAF, J. M., AL-GHUSSAIN, L. und AL-HALHOULI, A. (2018). [Fabrication of Stretchable Circuits on Polydimethylsiloxane \(PDMS\) Pre-Stretched Substrates by Inkjet Printing Silver Nanoparticles](#). *Materials* **11** 2377.
- [213] HELD, M., PICHLER, A., CHABEDA, J., LAM, N., HINDENBERG, P., ROMERO-NIETO, C. und HERNANDEZ-SOSA, G. (2021). [Soft Electronic Platforms Combining Elastomeric Stretchability and Biodegradability](#). *Advanced Sustainable Systems* **n/a** 2100035.
- [214] LEE, J., CHUNG, S., SONG, H., KIM, S. und HONG, Y. (2013). [Lateral-crack-free, buckled, inkjet-printed silver electrodes on highly pre-stretched elastomeric substrates](#). *Journal of Physics D: Applied Physics* **46** 105305.
- [215] WEI, H., LI, K., LIU, W. G., MENG, H., ZHANG, P. X. und YAN, C. Y. (2017). [3D Printing of Free-Standing Stretchable Electrodes with Tunable Structure and Stretchability](#). *Advanced Engineering Materials* **19** 1700341.
- [216] SU, X., LI, H., LAI, X., CHEN, Z. und ZENG, X. (2018). [Highly Stretchable and Conductive Superhydrophobic Coating for Flexible Electronics](#). *ACS Applied Materials & Interfaces* **10** 10587–97.
- [217] AGARWALA, S., GOH, G. L., DINH LE, T.-S., AN, J., PEH, Z. K., YEONG, W. Y. und KIM, Y.-J. (2019). [Wearable Bandage-Based Strain Sensor for Home Healthcare: Combining 3D Aerosol Jet Printing and Laser Sintering](#). *ACS Sensors* **4** 218–26.
- [218] LEE, S.-K., KIM, B. J., JANG, H., YOON, S. C., LEE, C., HONG, B. H., ROGERS, J. A., CHO, J. H. und AHN, J.-H. (2011). [Stretchable Graphene Transistors with Printed Dielectrics and Gate Electrodes](#). *Nano Letters* **11** 4642–6.
- [219] LIANG, J., LI, L., CHEN, D., HAJAGOS, T., REN, Z., CHOU, S.-Y., HU, W. und PEI, Q. (2015). [Intrinsically stretchable and transparent thin-film transistors based on printable silver nanowires, carbon nanotubes and an elastomeric dielectric](#). *Nature Communications* **6** 7647.
- [220] WANG, S., XU, J., WANG, W., WANG, G.-J. N., RASTAK, R., MOLINA-LOPEZ, F., CHUNG, J. W., NIU, S., FEIG, V. R., LOPEZ, J., LEI, T., KWON, S.-K., KIM, Y., FOUDEH, A. M., EHRLICH, A., GASPERINI, A., YUN, Y., MURMANN, B., TOK, J. B.-H. und BAO, Z. (2018). [Skin electronics from scalable fabrication of an intrinsically stretchable transistor array](#). *Nature* **555** 83–8.
- [221] WANG, W., WANG, S., RASTAK, R., OCHIAI, Y., NIU, S., JIANG, Y., ARUNACHALA, P. K., ZHENG, Y., XU, J., MATSUHISA, N., YAN, X., KWON, S.-K., MIYAKAWA, M., ZHANG, Z., NING, R., FOUDEH, A. M., YUN, Y., LINDER, C., TOK, J. B.-H. und BAO, Z. (2021). [Strain-insensitive intrinsically stretchable transistors and circuits](#). *Nature Electronics* **4** 143–50.

- [222] MATSUHISA, N., NIU, S., O'NEILL, S. J. K., KANG, J., OCHIAI, Y., KATSUMATA, T., WU, H.-C., ASHIZAWA, M., WANG, G.-J. N., ZHONG, D., WANG, X., GONG, X., NING, R., GONG, H., YOU, I., ZHENG, Y., ZHANG, Z., TOK, J. B.-H., CHEN, X. und BAO, Z. (2021). [High-frequency and intrinsically stretchable polymer diodes](#). *Nature* **600** 246–52.
- [223] SEKITANI, T., NOGUCHI, Y., HATA, K., FUKUSHIMA, T., AIDA, T. und SOMEYA, T. (2008). [A Rubberlike Stretchable Active Matrix Using Elastic Conductors](#). *Science* **321** 1468–72.
- [224] ROMEO, A., LIU, Q., SUO, Z. und LACOUR, S. P. (2013). [Elastomeric substrates with embedded stiff platforms for stretchable electronics](#). *Applied Physics Letters* **102** 131904.
- [225] PAN, T., PHARR, M., MA, Y., NING, R., YAN, Z., XU, R., FENG, X., HUANG, Y. und ROGERS, J. A. (2017). [Experimental and Theoretical Studies of Serpentine Interconnects on Ultrathin Elastomers for Stretchable Electronics](#). *Advanced Functional Materials* **27** 1702589.
- [226] KIM, D.-H., LU, N., GHAFARI, R., KIM, Y.-S., LEE, S. P., XU, L., WU, J., KIM, R.-H., SONG, J., LIU, Z., VIVENTI, J., GRAFF, B. de, ELOLAMPI, B., MANSOUR, M., SLEPIAN, M. J., HWANG, S., MOSS, J. D., WON, S.-M., HUANG, Y., LITT, B. und ROGERS, J. A. (2011). [Materials for multifunctional balloon catheters with capabilities in cardiac electrophysiological mapping and ablation therapy](#). *Nature Materials* **10** 316–23.
- [227] XU, S., ZHANG, Y., CHO, J., LEE, J., HUANG, X., JIA, L., FAN, J. A., SU, Y., SU, J., ZHANG, H., CHENG, H., LU, B., YU, C., CHUANG, C., KIM, T., SONG, T., SHIGETA, K., KANG, S., DAGDEVIREN, C., PETROV, I., BRAUN, P. V., HUANG, Y., PAIK, U. und ROGERS, J. A. (2013). [Stretchable batteries with self-similar serpentine interconnects and integrated wireless recharging systems](#). *Nature Communications* **4** 1543.
- [228] XU, L., GUTBROD, S. R., BONIFAS, A. P., SU, Y., SULKIN, M. S., LU, N., CHUNG, H.-J., JANG, K.-I., LIU, Z., YING, M., LU, C., WEBB, R. C., KIM, J.-S., LAUGHNER, J. I., CHENG, H., LIU, Y., AMEEN, A., JEONG, J.-W., KIM, G.-T., HUANG, Y., EFIMOV, I. R. und ROGERS, J. A. (2014). [3D multifunctional integumentary membranes for spatiotemporal cardiac measurements and stimulation across the entire epicardium](#). *Nature Communications* **5** 3329.
- [229] RUH, D., REITH, P., SHERMAN, S., THEODOR, M., RUHHAMMER, J., SEIFERT, A. und ZAPPE, H. (2014). [Stretchable Optoelectronic Circuits Embedded in a Polymer Network](#). *Advanced Materials* **26** 1706–10.
- [230] KIM, J., LEE, M., SHIM, H. J., GHAFARI, R., CHO, H. R., SON, D., JUNG, Y. H., SOH, M., CHOI, C., JUNG, S., CHU, K., JEON, D., LEE, S.-T., KIM, J. H., CHOI, S. H., HYEON, T. und KIM, D.-H. (2014). [Stretchable silicon nanoribbon electronics for skin prosthesis](#). *Nature Communications* **5** 5747.

- [231] KALLMAYER, C., SCHALLER, F., LÖHER, T., HABERLAND, J., KAYATZ, F. und SCHULT, A. (2018). [Optimized Thermoforming Process for Conformable Electronics](#). In *2018 13th International Congress Molded Interconnect Devices (MID)* S 1–6.
- [232] CAI, M., NIE, S., DU, Y., WANG, C. und SONG, J. (2019). [Soft Elastomers with Programmable Stiffness as Strain-Isolating Substrates for Stretchable Electronics](#). *ACS Applied Materials & Interfaces* **11** 14340–6.
- [233] LEE, Y., CHUNG, J. W., LEE, G. H., KANG, H., KIM, J.-Y., BAE, C., YOO, H., JEONG, S., CHO, H., KANG, S.-G., JUNG, J. Y., LEE, D.-W., GAM, S., HAHM, S. G., KUZUMOTO, Y., KIM, S. J., BAO, Z., HONG, Y., YUN, Y. und KIM, S. (2021). [Standalone real-time health monitoring patch based on a stretchable organic optoelectronic system](#). *Science Advances* **7** eabg9180.
- [234] KU, M., KIM, J., WON, J.-E., KANG, W., PARK, Y.-G., PARK, J., LEE, J.-H., CHEON, J., LEE, H. H. und PARK, J.-U. (2020). [Smart, soft contact lens for wireless immunosensing of cortisol](#). *Science Advances* **6** eabb2891.
- [235] PIETSCH, M., SCHLISSKE, S., HELD, M., MAAG, P. und HERNANDEZ-SOSA, G. (2022). [Stretchable inkjet-printed electronics on mechanically compliant island-bridge architectures covalently bonded to elastomeric substrates](#). *Flexible and Printed Electronics* **7** 025007.
- [236] OH, E., BYUN, J., LEE, B., KIM, S., KIM, D., YOON, J. und HONG, Y. (2017). [Modulus-Gradient Conductive Core–Shell Structures Formed by Magnetic Self-Assembling and Printing Processes for Highly Stretchable Via Applications](#). *Advanced Electronic Materials* **3** 1600517.
- [237] BYUN, J., LEE, B., OH, E., KIM, H., KIM, S., LEE, S. und HONG, Y. (2017). [Fully printable, strain-engineered electronic wrap for customizable soft electronics](#). *Scientific Reports* **7** 45328.
- [238] BYUN, J., OH, E., LEE, B., KIM, S., LEE, S. und HONG, Y. (2017). [A Single Droplet-Printed Double-Side Universal Soft Electronic Platform for Highly Integrated Stretchable Hybrid Electronics](#). *Advanced Functional Materials* **27** 1701912.
- [239] BYUN, J., CHUNG, S. und HONG, Y. (2018). [Artificial Soft Elastic Media with Periodic Hard Inclusions for Tailoring Strain-Sensitive Thin-Film Responses](#). *Advanced Materials* **30** 1802190.
- [240] O A. (2019). [Product Information Alberdingk® LUX 484](#).
- [241] O A. (2023). [P4VP-co-PMMA: HD8820 Photodefineable, positive, aqueous](#).
- [242] O A. (2022). [SU-8 photoresist \(Wikipedia\)](#). In *Wikipedia*.
- [243] O A. (2022). [MEMScyclopedia - free MEMS encyclopedia](#).
- [244] CONSTANTIN, C. P., AFLORI, M., DAMIAN, R. F. und RUSU, R. D. (2019). [Biocompatibility of Polyimides: A Mini-Review](#). *Materials* **12** 3166.

- [245] CHEN, Z. und LEE, J.-B. (2021). [Biocompatibility of SU-8 and Its Biomedical Device Applications](#). *Micromachines* **12** 794.
- [246] CEYSSENS, F. und PUERS, R. (2012). [SU-8 Photoresist](#). In *Encyclopedia of Nanotechnology* (B. Bhushan, Hrsg.) S 2530–43. Springer Netherlands, Dordrecht.
- [247] ROBIN, M., KUAI, W., AMELA-CORTES, M., CORDIER, S., MOLARD, Y., MOHAMMED-BRAHIM, T., JACQUES, E. und HARNOIS, M. (2015). [Epoxy Based Ink as Versatile Material for Inkjet-Printed Devices](#). *ACS Applied Materials & Interfaces* **7** 21975–84.
- [248] SEIBERLICH, M., ZHANG, Q., TUNC, A. V., XIA, K., RUIZ-PRECIADO, L. A., SCHLISSKE, S., FALIS, K., STROBEL, N., LEMMER, U. und HERNANDEZ-SOSA, G. (2023). Submitted-Inkjet-printed Microlenses Integrated onto Organic Photodiodes for Highly Accurate Proximity Sensing.
- [249] ECKSTEIN, R., ALT, M., RÖDLMEIER, T., SCHARFER, P., LEMMER, U. und HERNANDEZ-SOSA, G. (2016). [Digitally Printed Dewetting Patterns for Self-Organized Microelectronics](#). *Advanced Materials* **28** 7708–15.
- [250] MATHIES, F., EGGERS, H., RICHARDS, B. S., HERNANDEZ-SOSA, G., LEMMER, U. und PAETZOLD, U. W. (2018). [Inkjet-Printed Triple Cation Perovskite Solar Cells](#). *ACS Applied Energy Materials* **1** 1834–9.
- [251] EGGERS, H., SCHACKMAR, F., ABZIEHER, T., SUN, Q., LEMMER, U., VAYNZOF, Y., RICHARDS, B. S., HERNANDEZ-SOSA, G. und PAETZOLD, U. W. (2020). [Inkjet-Printed Micrometer-Thick Perovskite Solar Cells with Large Columnar Grains](#). *Advanced Energy Materials* **10** 1903184.
- [252] SCHACKMAR, F., LAUFER, F., SINGH, R., FARAG, A., EGGERS, H., GHARIBZADEH, S., ABDOLLAHI NEJAND, B., LEMMER, U., HERNANDEZ-SOSA, G. und PAETZOLD, U. W. (2023). [In Situ Process Monitoring and Multichannel Imaging for Vacuum-Assisted Growth Control of Inkjet-Printed and Blade-Coated Perovskite Thin-Films](#). *Advanced Materials Technologies* **8** 2201331.
- [253] ZANG, Y., ZHANG, F., HUANG, D., GAO, X., DI, C. und ZHU, D. (2015). [Flexible suspended gate organic thin-film transistors for ultra-sensitive pressure detection](#). *Nature Communications* **6** 6269.
- [254] MARTÍNEZ-DOMINGO, C., CONTI, S., ESCOSURA-MUÑIZ, A. de la, TERÉS, L., MERKOÇI, A. und RAMON, E. (2020). [Organic-based field effect transistors for protein detection fabricated by inkjet-printing](#). *Organic Electronics* **84** 105794.
- [255] KUNG, Y.-C., HOSSEINI, N., DUMCENCO, D., FANTNER, G. E. und KIS, A. (2019). [Air and Water-Stable n-Type Doping and Encapsulation of Flexible MoS₂ Devices with SU8](#). *Advanced Electronic Materials* **5** 1800492.
- [256] O A. [Quarto - About Quarto](#).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen von Herzen danken, die mich in der Zeit meiner Dissertation begleitet und unterstützt haben!

Ein großes Dankeschön an **Prof. Dr. Gerardo Hernandez-Sosa**, **Prof. Dr. Uli Lemmer** und **Prof. Dr. Jasmin Aghassi-Hagmann** für ihre Tätigkeit als Referenten und Referentin dieser Arbeit.

Ganz besonders möchte ich meinem Mentor und Betreuer Gerardo danken, der mich fast meine ganze bisherige akademische Laufbahn begleitete. Vielen Dank für die unvergesslichen Jahre, die Unterstützung, die lehrreichen Stunden vor allem bei der Korrektur von Entwürfen für Veröffentlichungen und als kompetenter Ansprechpartner bei Fragestellungen aller Art. Vielen Dank für das Vertrauen in mich und meine Fähigkeiten und die Ermutigung das Beste aus mir heraus zu holen.

Was wäre die Wissenschaft ohne Zusammenarbeit? Von Herzen möchte ich allen aus der Arbeitsgruppe für die produktiv-ungezwungene Zeit zusammen danken: Alex, Ali, Antony, Christian, Fabian, Florian, Frida, Helge, Jozi, Kai, Luis, Manu, Marta, Martin, Mikel, Milan, Nils, Noah, Ozan, Peter, Ralph, Sebastian, Sanghoon, Srikanth, Stefan und Tobi. Ob bei gemeinsamen Experimenten, Reinraumpartymusik, im Büro oder nach Feierabend, es war mir immer eine große Freude diese unvergessliche Zeit mit euch zu verbringen.

Vielen Dank auch an meine Studenten und Studentinnen Julian, Leon, Konstantinos, Franka und Rajdeep für euren Einsatz und Motivation.

Danke an alle Kollegen und Kolleginnen der Innovationlab GmbH; ihr habt die Zeit noch großartiger gemacht! Ich hoffe niemanden zu vergessen: Danke Wolfgang, Michael, Janusz, Luat, Tanja, Michaela, Hildegard, Anne, Yannik, Holger, Thomas, Stefan, Christoph, Karl-Philipp, Jean-Nicolas, Flo, Atefeh, Benjamin, Kevin, Schnappi, Manuel, Sebastian, Maren, Florian, Christian und Karina.

Besonders danken möchte ich Carsten und Thomas die mich immer gut gelaunt bei allem unterstützt haben und den Reinraum am laufen gehalten haben.

Vielen Dank auch an alle LTller! Besonderen Dank für die Zusammenarbeit Qiaoshuang und ein Hoch auf das unfassbar unterstützende Sekretariat Nicole, Astrid und Claudia!

Für den interdisziplinären wissenschaftlichen Austausch und die uneingeschränkte Unterstützung danke ich aufrichtig meinen wissenschaftlichen Kollegen und

Kolleginnen der Technischen Universität Braunschweig, der Technischen Universität Darmstadt und der Universität Heidelberg: Rainer, Irene, Nassima, Pariya, Markus, Xiaokun, Robert, Sebastian B, Eric, Christian, Sebastian H, Lars, Sabina, Paul, Patrick, Marc, Michael, Valentina, Dominik, Robert, Thorsten, Felix und Sebastian R.

Der Firma *Alberdingk Boley GmbH* möchte ich herzlich für die Lieferung von 2L-Probetinte ihrer TPU-basierten LUX Tinten danken. Des Weiteren gilt mein Dank dem Team von Quarto [256], der Software die zum Schreiben dieser Dissertation verwendet wurde. Hierdurch wurde es fast ein Genuss.

Der Studienstiftung des Deutschen Volkes danke ich von Herzen für ihre finanzielle und ideelle Förderung. Besonders die Möglichkeit des Austausches auf Veranstaltungen sowie für die Förderung eigener Seminarveranstaltungen. Hierdurch konnten einmalige Erfahrungen gemacht und Freundschaften fürs Leben geschlossen werden. Für die finanzielle Unterstützung danke ich darüber hinaus der Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG).

Vielen Dank Christopher, Jan, Marc, Sina, Lutz, Marion, Helge und Elmar, dass ihr Abschnitte meiner Dissertation Korrektur gelesen habt. Ganz besonders herzlich möchte ich meinem Vater Tobias danken, der es sich nicht hat nehmen lassen, die Dissertation komplett zu lesen. Danke!!

Liebe Lea, vielen vielen Dank für die Unterstützung und besonders im letzten Jahr für Deine Geduld und Deine Ruhe diese zeit- und kraftkostende Monsteraufgabe mit mir durchzustehen. Es ist mir eine große Freude Dich an meiner Seite zu wissen.

Zu guter Letzt möchte ich von Herzen meiner Familie, meinem Unterwasserhockeyteam und meinen Freunden und Freundinnen danken. Ihr seid eine immerwährende Unterstützung und ich bin froh euch in meinem Leben zu haben.

A. Anhang

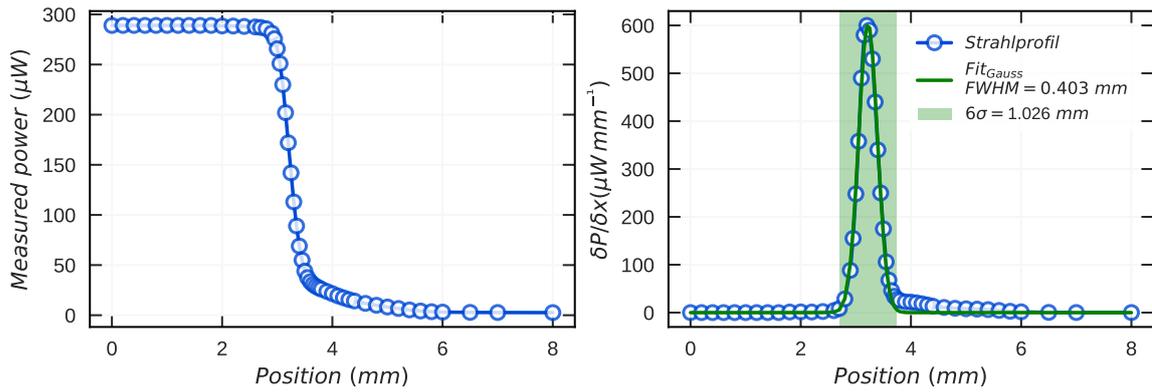


Abbildung A.1.: Messung des Strahlprofils der in dieser Dissertation verwendeten Lasers zur Messung der LDR

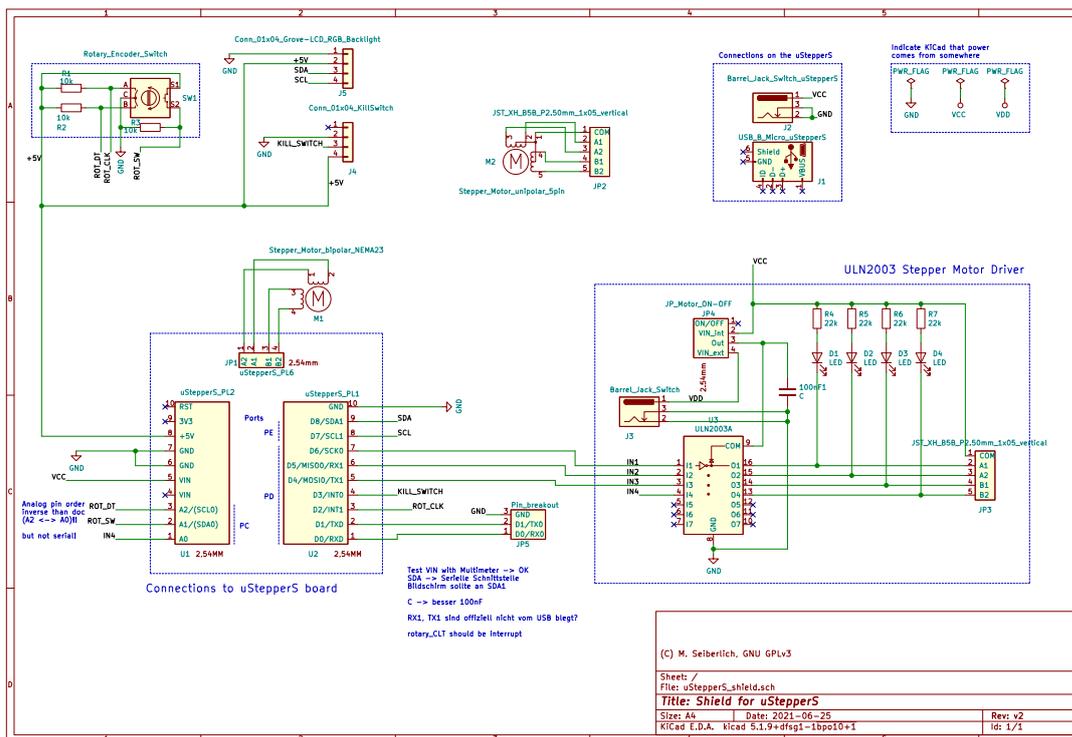


Abbildung A.2.: Schaltplan des für diese Dissertation in KiCAD entworfenen Platine, die auf die GPIO-Pins des uStepper-S Mikrocontrollers aufgesteckt wird. Die Elektronik dient zur Kontrolle der elektrischen Bauteile der modularen linearen Messstation (linearer Schrittmotor, Display und zur Kontrolle eines weiteren Motors oder leistungsstarker LEDs).

P3HT DBL auf 220 nm BHJ

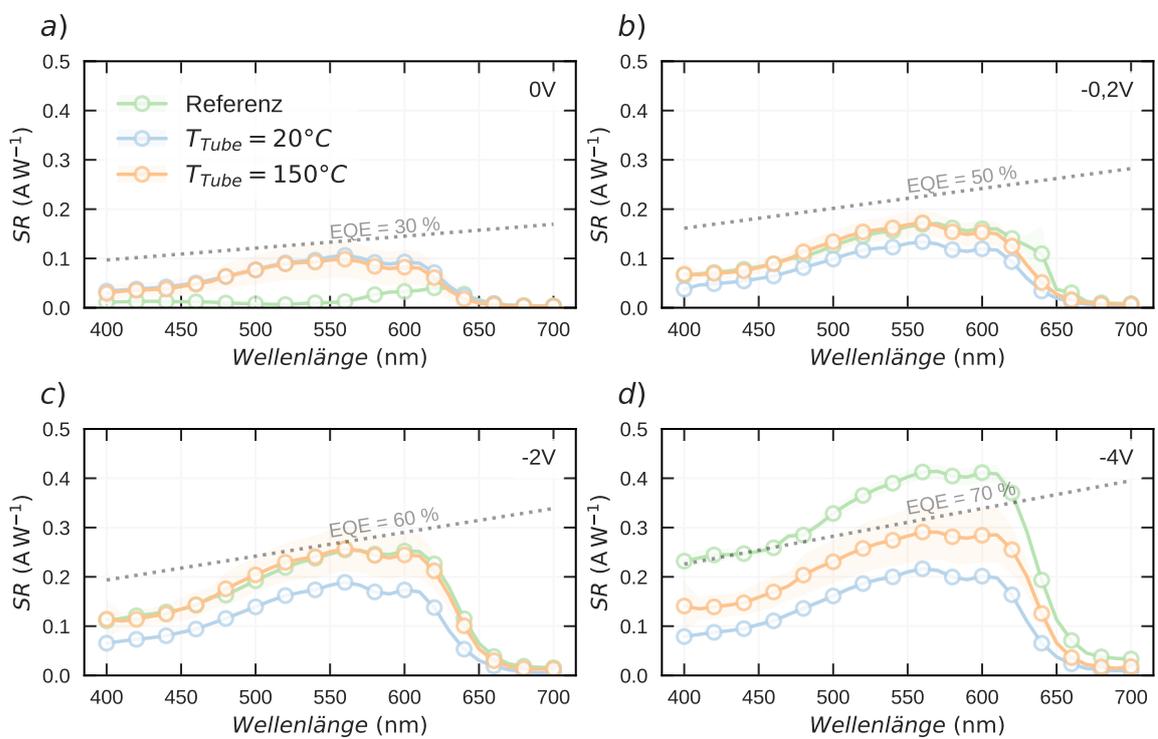


Abbildung A.3.: Spektrale Responsivität der Bauteile mit 200 nm dicker BHJ und P3HT DBL für verschiedene Rückwärtsspannungen

PTAA auf 220 nm BHJ

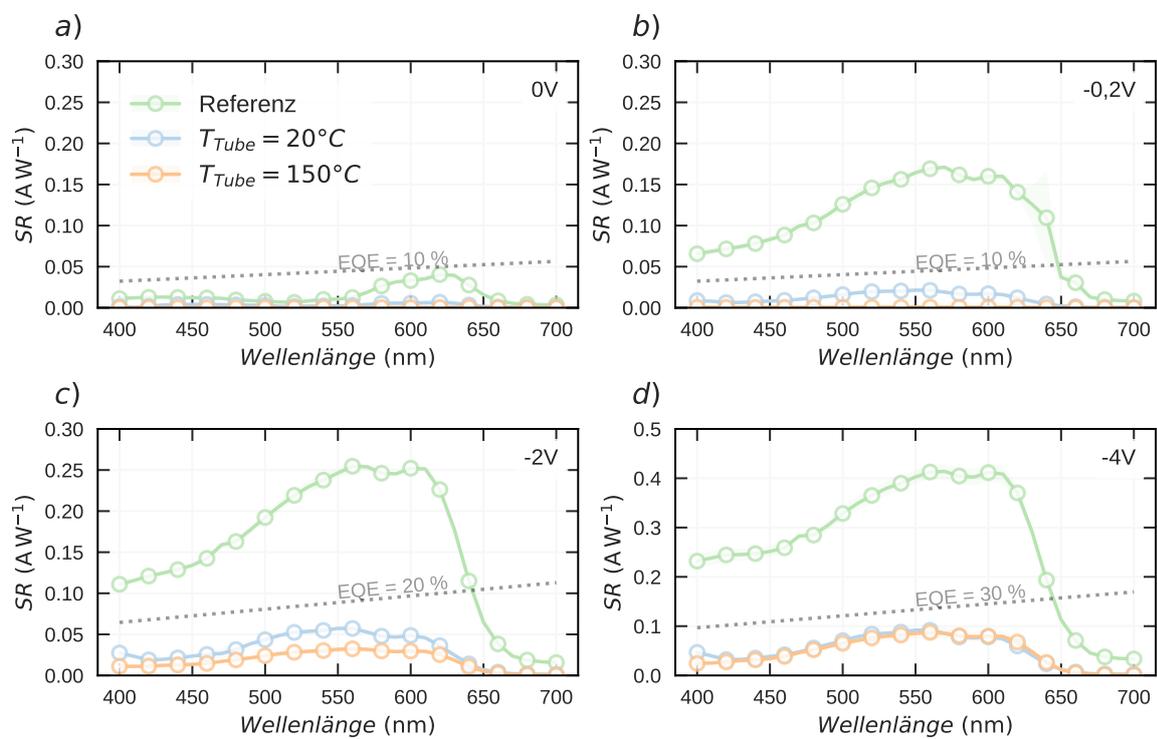


Abbildung A.4.: Spektrale Responsivität der Bauteile mit 200 nm dicker BHJ und PTAA als Blockschiicht für verschiedene Rückwärtsspannungen

P3HT DBL auf 220 nm BHJ

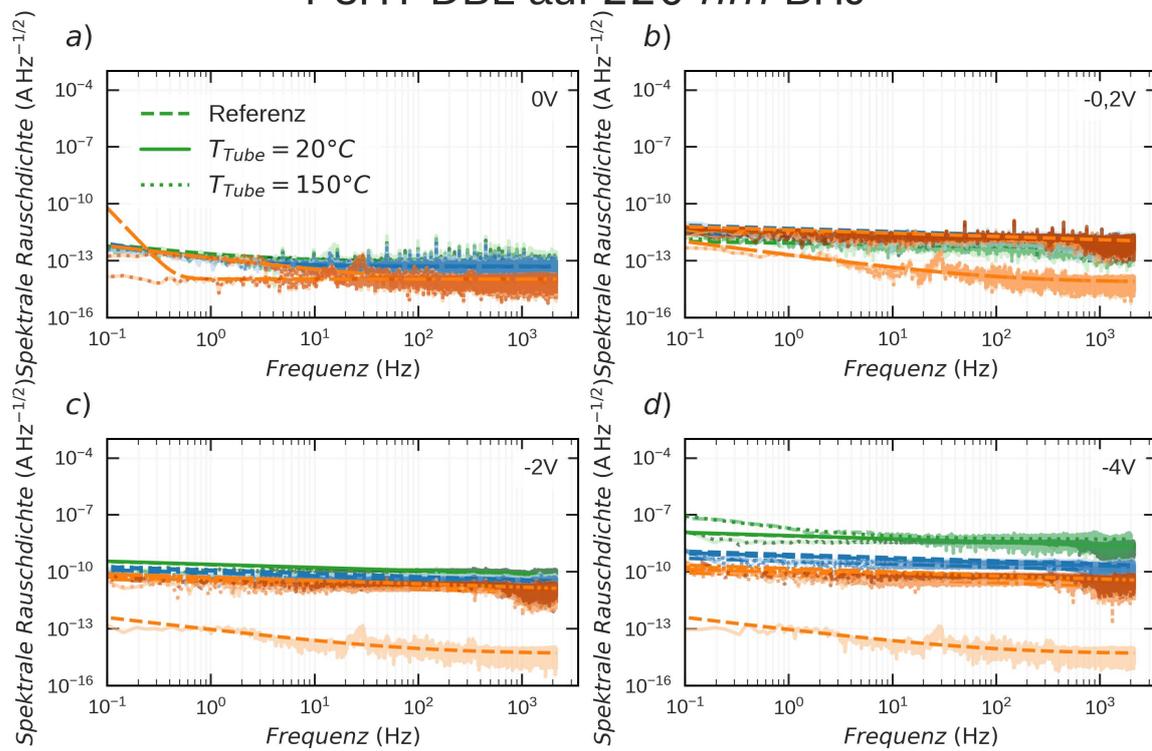


Abbildung A.5.: Spektrale Rauschdichte der Bauteile mit 200 nm dicker BHJ und P3HT DBL für verschiedene Rückwärtsspannungen. Da ein Bauteil mit $T_{\text{Tube}} = 150^\circ\text{C}$ einen deutlich niedrigeren Wert aufweist, wird kein Mittelwert gebildet

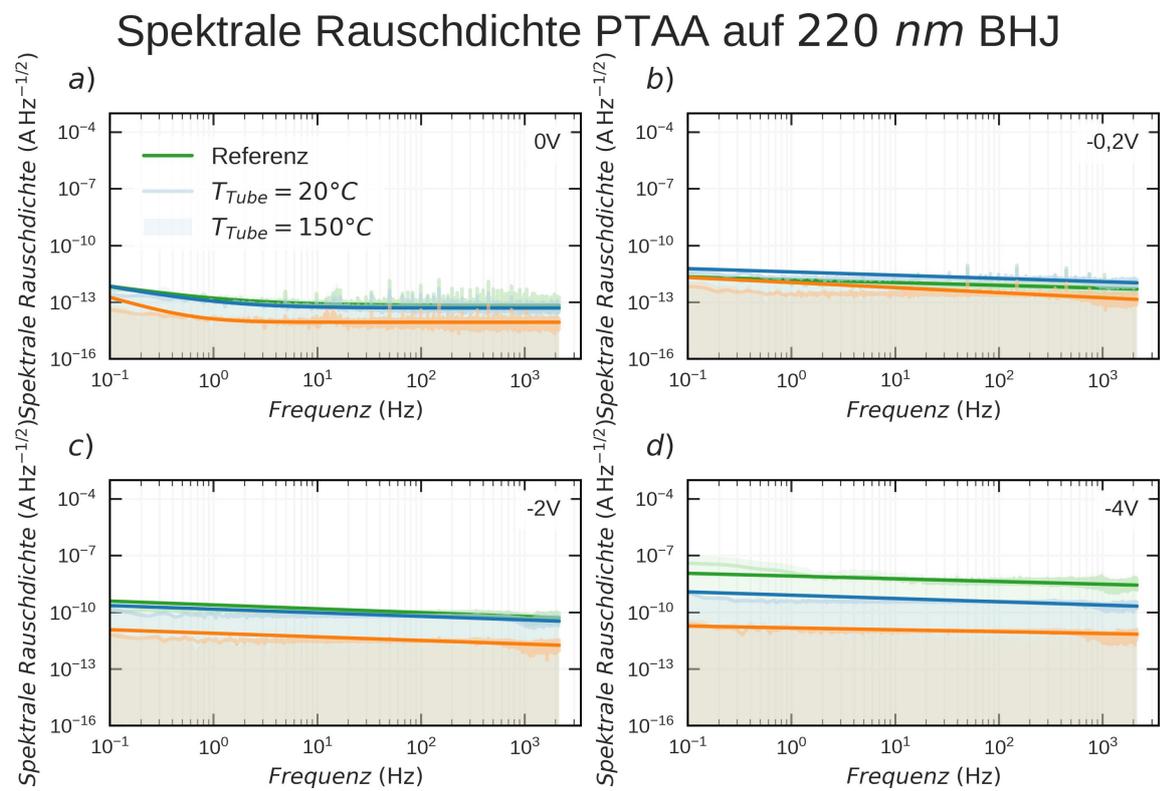


Abbildung A.6.: Spektrale Rauschdichte der Bauteile mit 200 nm dicker BHJ und PTAA Blockschicht für verschiedene Rückwärtsspannungen

P3HT DBL auf 220 nm BHJ

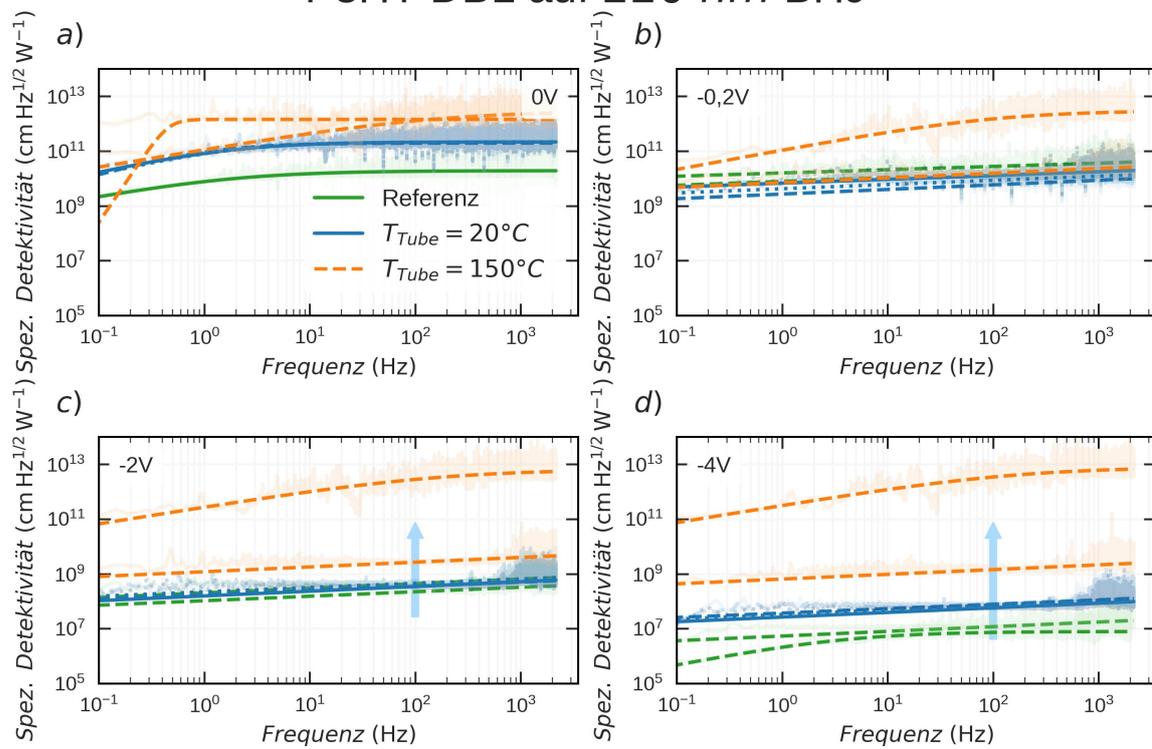


Abbildung A.7.: Spezifische Detektivität der Bauteile mit 200 nm dicker BHJ und P3HT DBL für verschiedene Rückwärtsspannungen

PTAA auf 220 nm BHJ

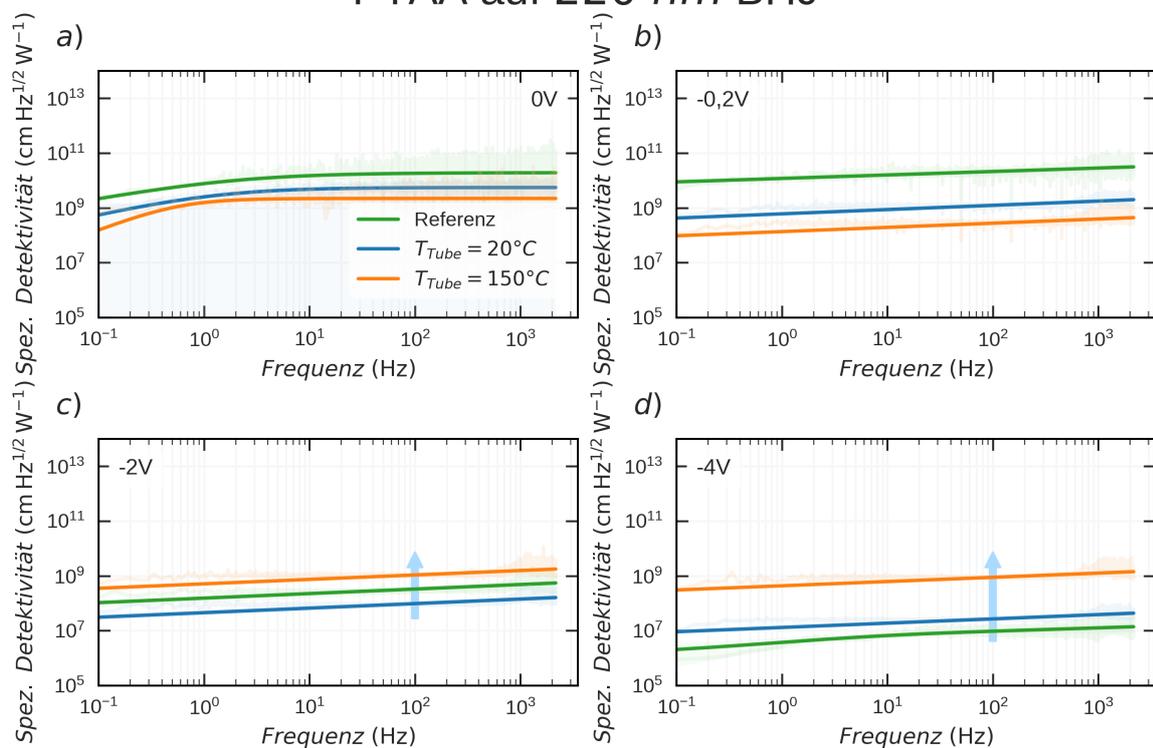


Abbildung A.8.: Spezifische Detektivität der Bauteile mit 200 nm dicker BHJ und PTAA Blockschrift für verschiedene Rückwärtsspannungen

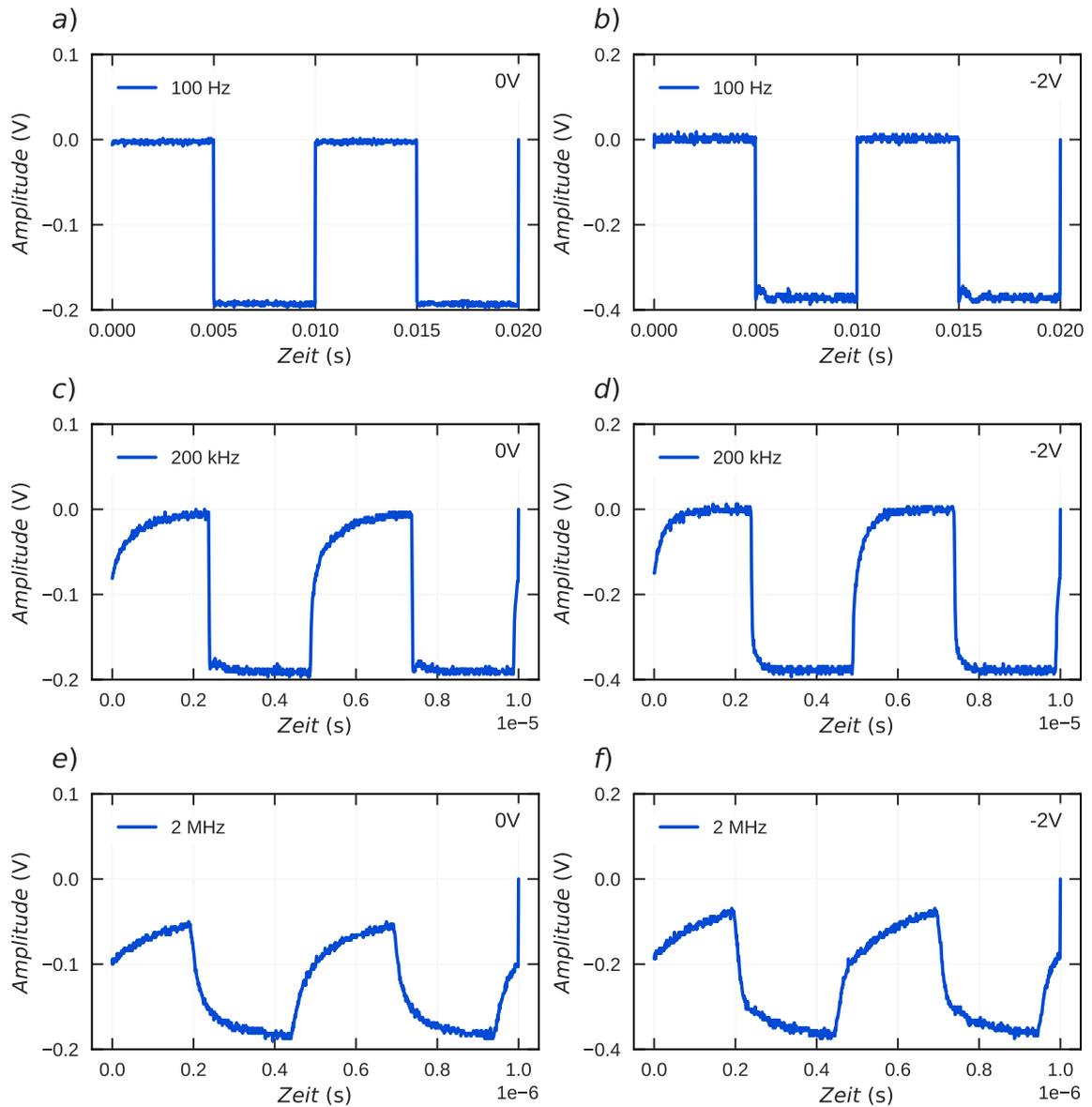


Abbildung A.9.: Exemplarische zeitliche Stromantwort einer Referenz-OPD als Antwort auf ein Rechtecksignal verschiedener Frequenzen für 0 V und -2 V Rückwärtsspannung.

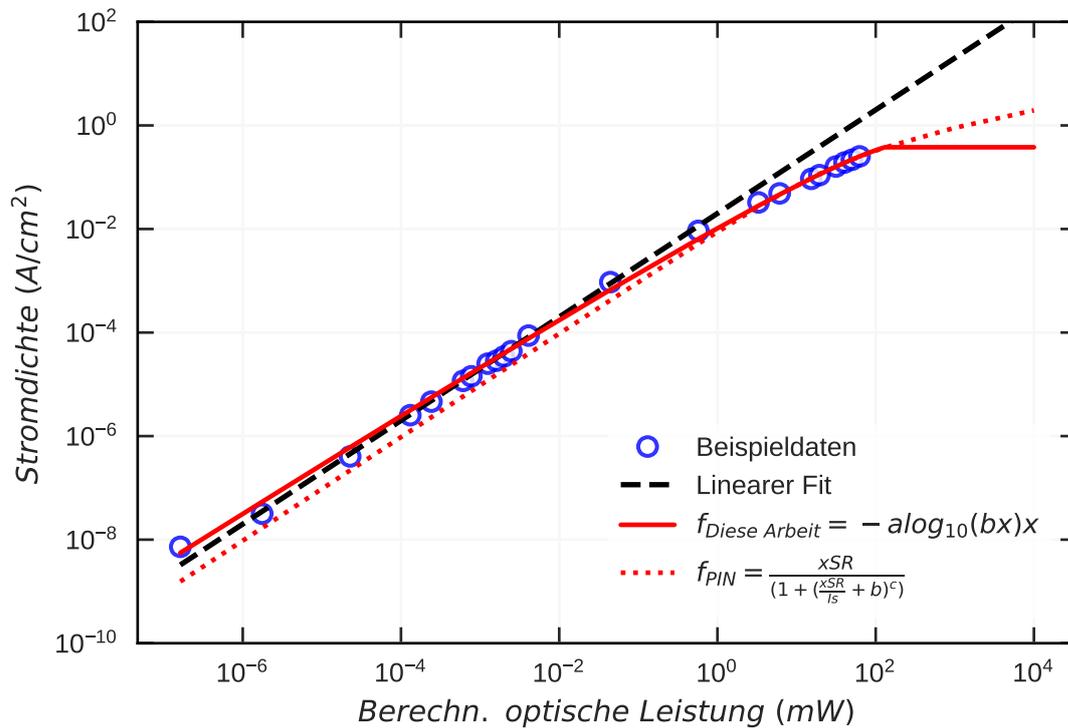


Abbildung A.10.: Exemplarischer Fit der empirisch gefundenen Funktion Gleichung 6.1 zur Näherung des nichtlinearen Bereichs (rote Linie). Des Weiteren ist die aus der Literatur bekannte empirische Funktion (rot gepunktete Linie) von Hang et al. [206] und ein linearer Fit (schwarz gestrichelt) eingezeichnet.

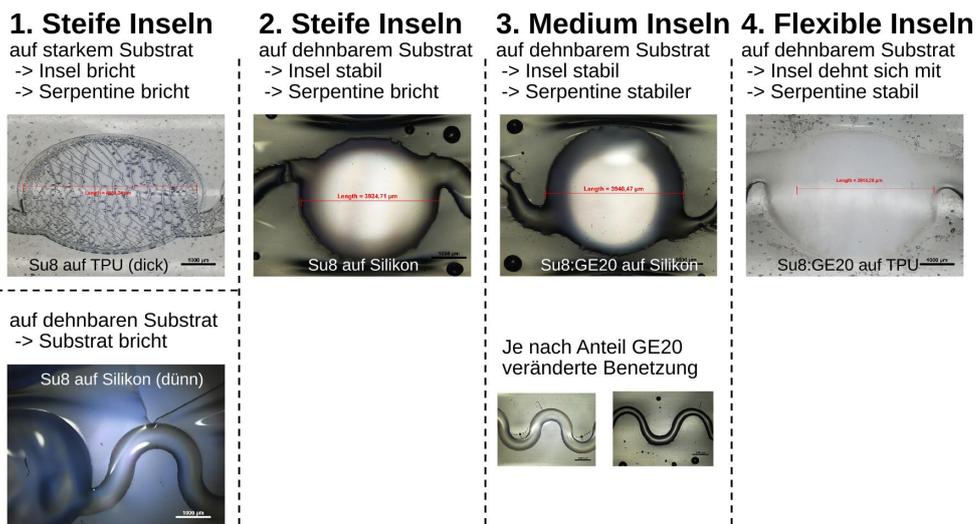


Abbildung A.11.: Zusammenspiel zwischen Substratstärke / Dehnbarkeit und Steifigkeit der Inselstrukturen und Serpentina

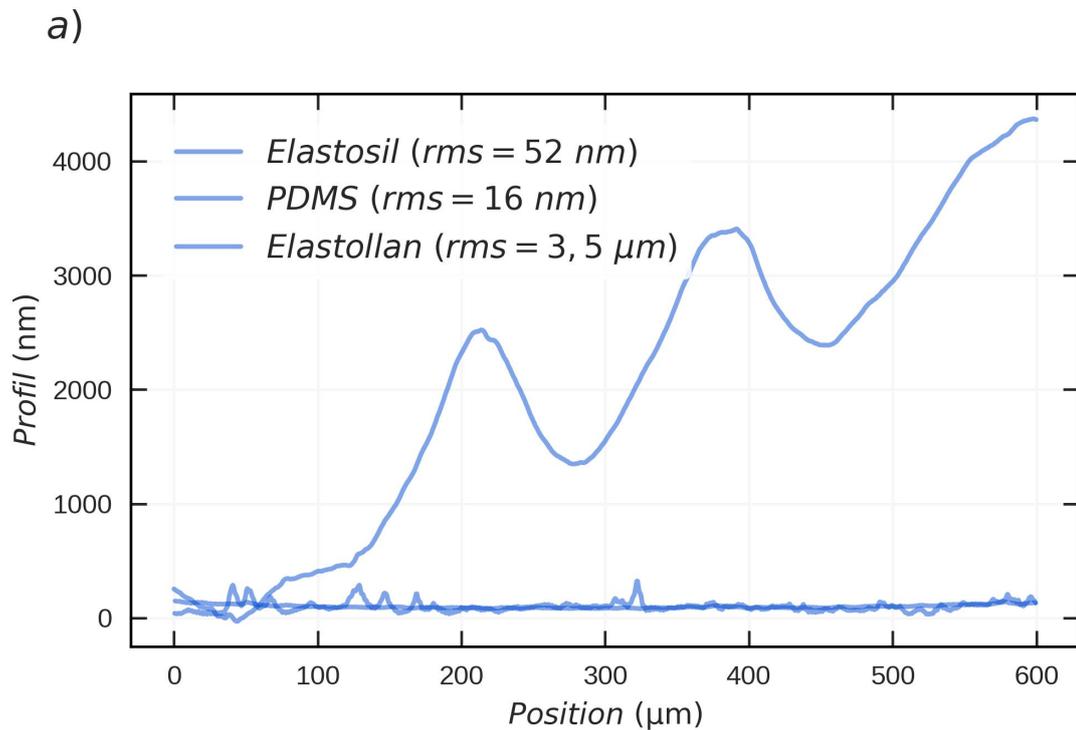


Abbildung A.12.: Profilometrische Messung der Rauheit der dehnbaren Substrate Elastosil, PDMS (gerakelt) und Elastollan

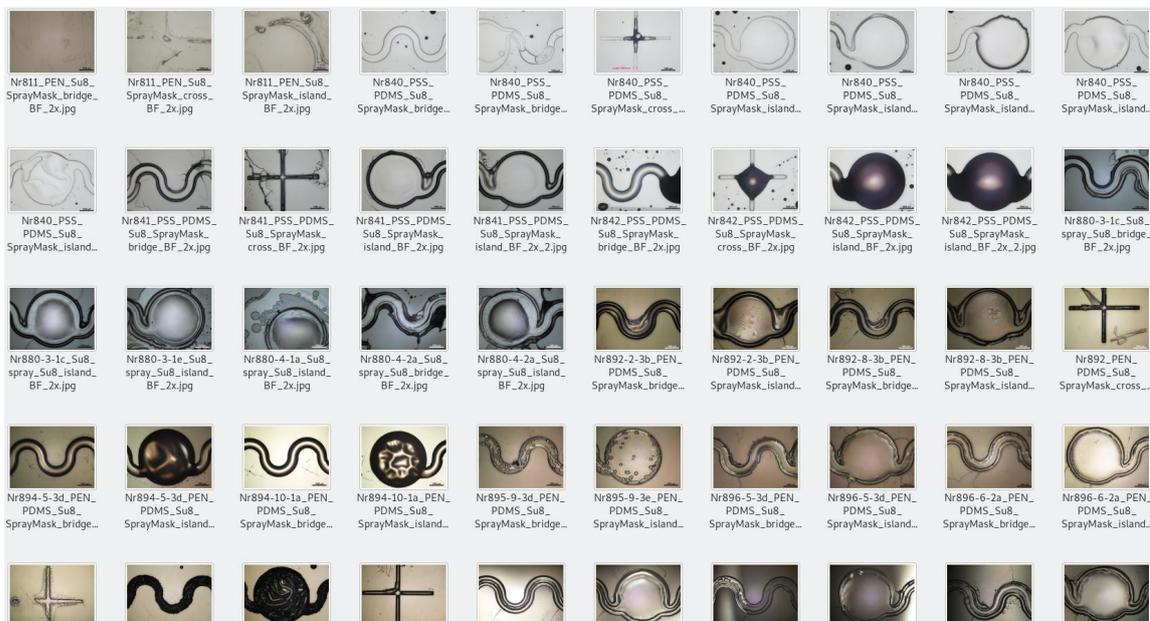


Abbildung A.13.: Misserfolge

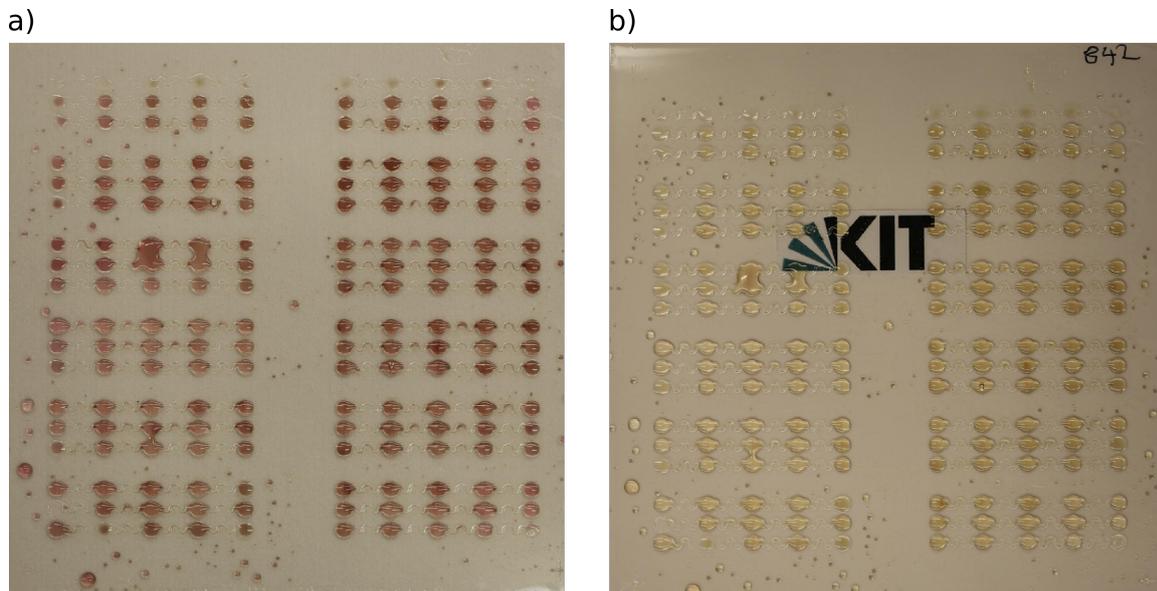


Abbildung A.14.: Farbausbleichen der gedruckten Inselstrukturen: a) Inselstrukturen nach der Vernetzung und b) nach >1 Tag Lagerung

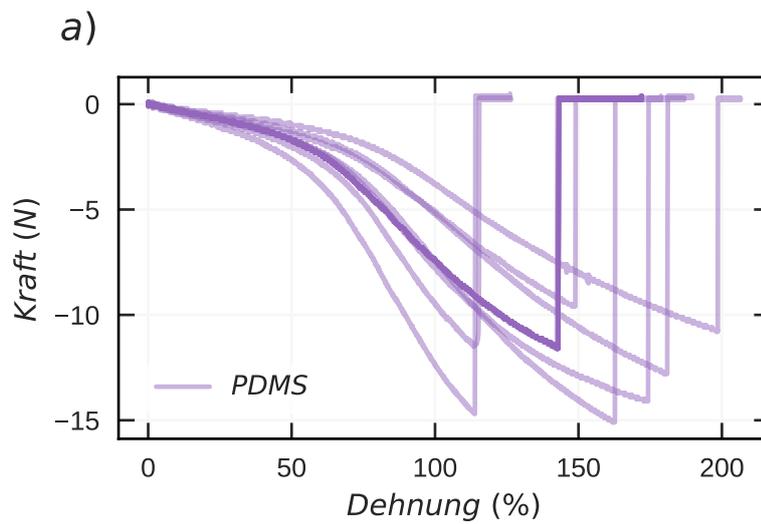


Abbildung A.15.: Dehnungstests des im Haus mittels Filmziehen hergestellten PDMS-Substrats

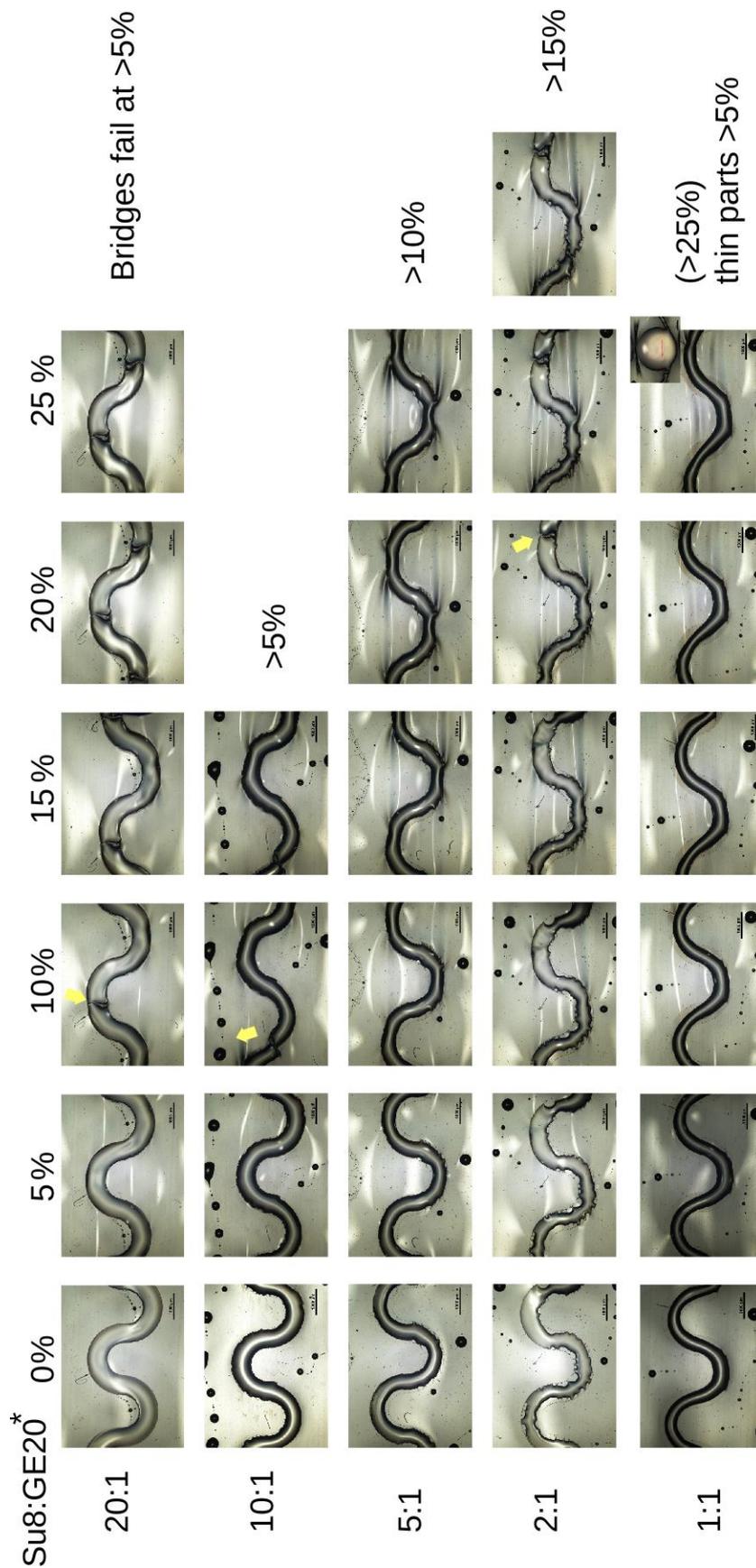


Abbildung A.16.: Mikroskopbilder gedehnter schablonengedruckter Serpentinaus Su8:GE20 (*Gewichtsmischungsverhältnis). Die in gelb eingezeichneten Pfeile markieren Bruchstellen der Serpentinaus.

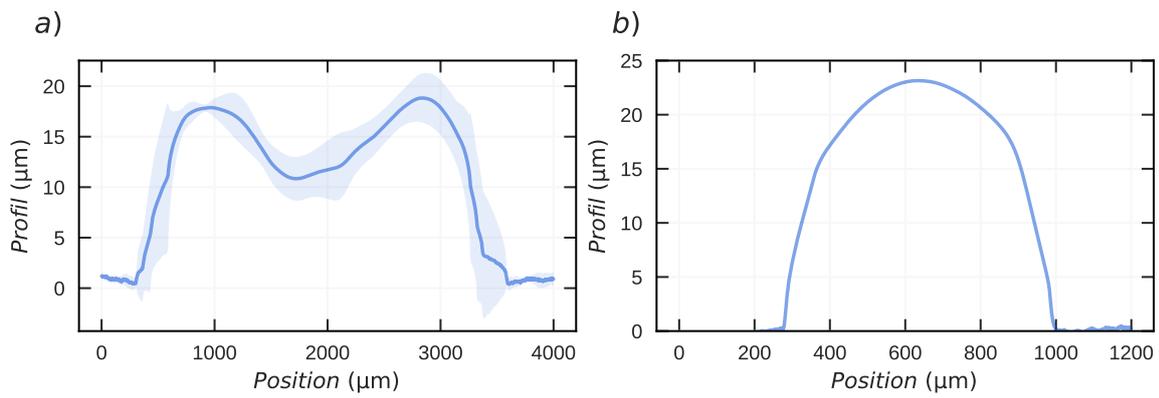


Abbildung A.17.: Profil Inkjet-gedruckter Inselstruktur und Serpentine (einfache Schicht)

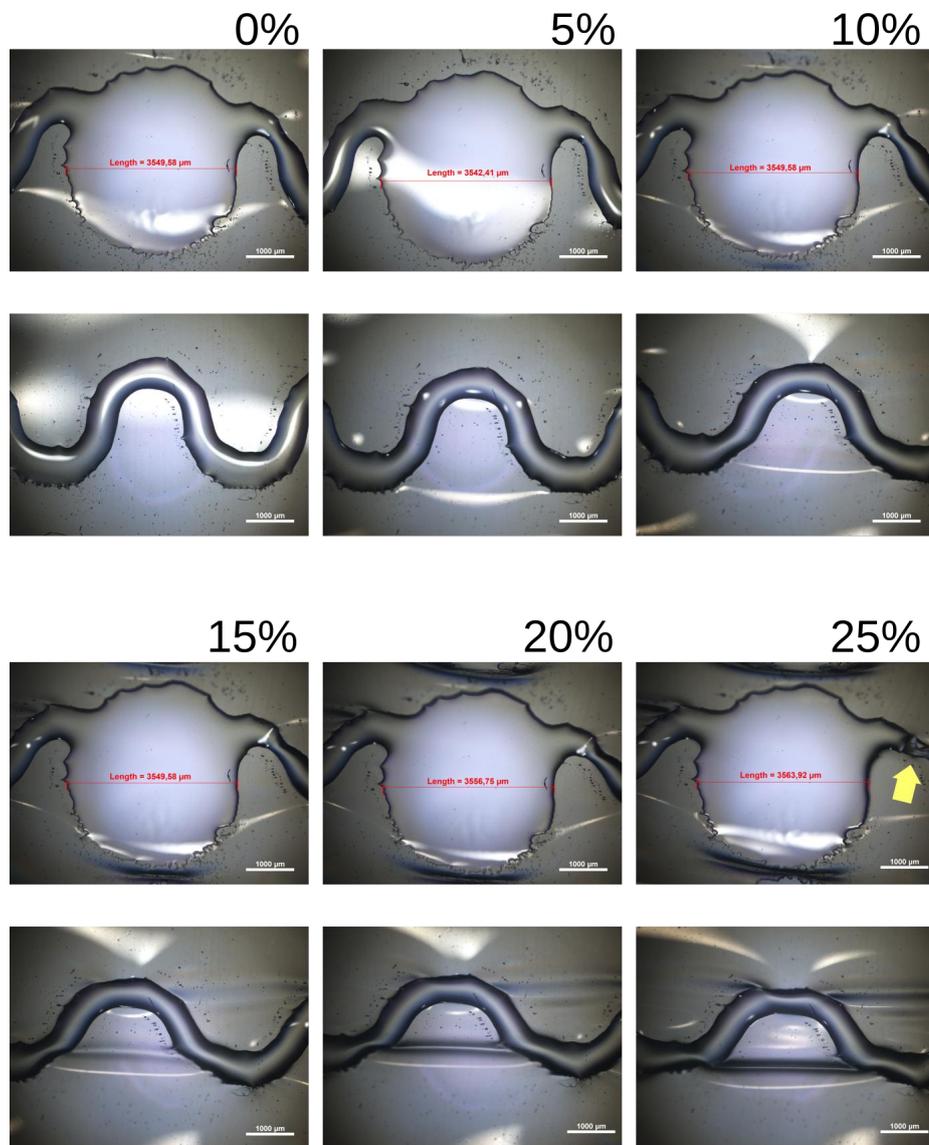


Abbildung A.18.: Mikroskopbilder gedehnter Inkjet-gedruckter Inselstrukturen

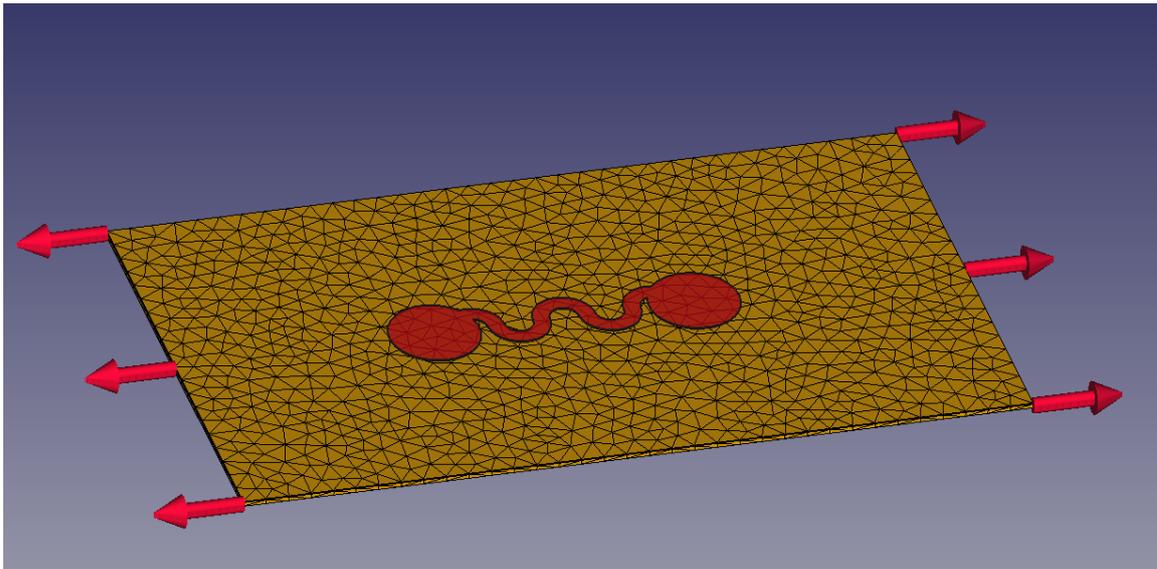


Abbildung A.19.: Darstellung der FEM-Simulation mit FreeCAD

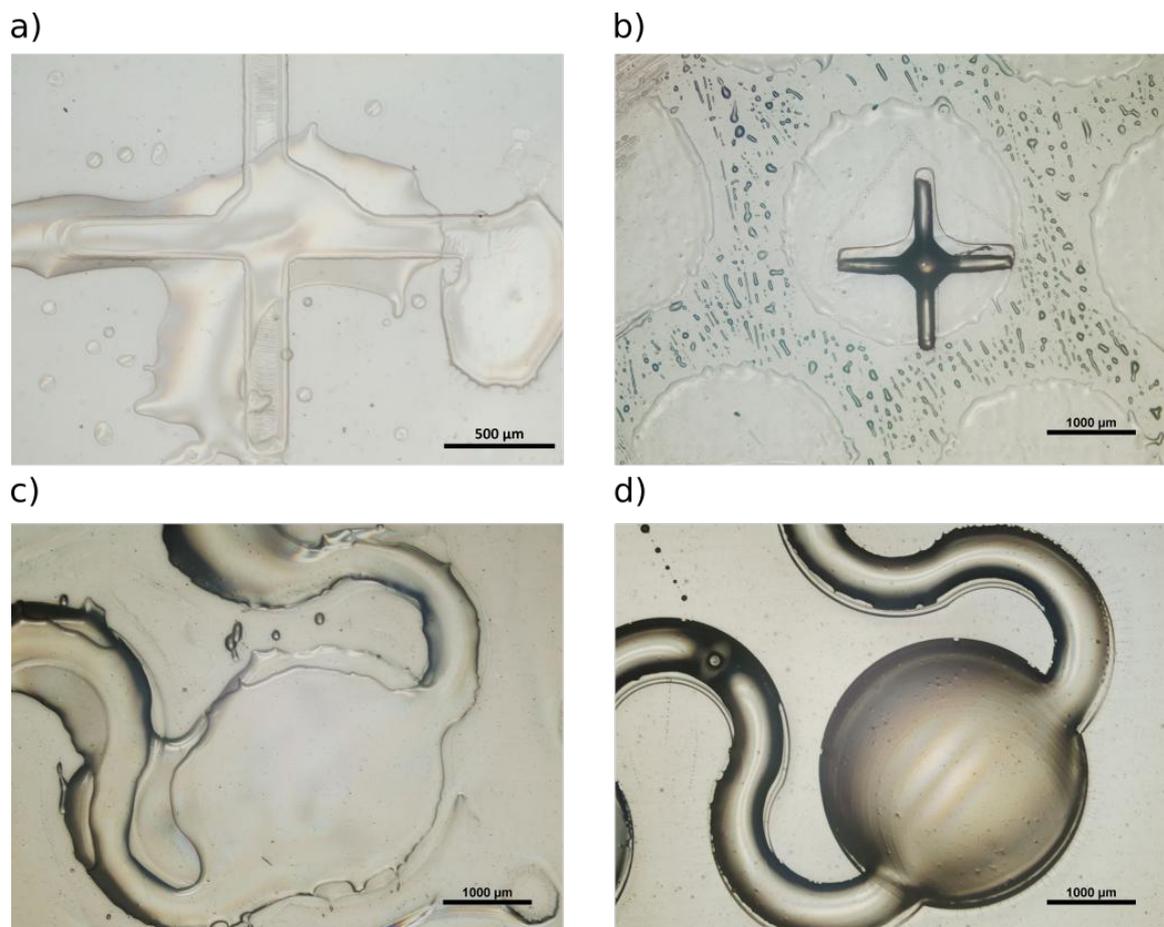


Abbildung A.20.: Mikroskopbilder schablonengedruckten PVAs auf: a) Inkjet-gedruckter Passmarke, b) auf schablonengedruckter Passmarke, c) Inkjet-gedruckter Insel und d) schablonengedruckter Insel.

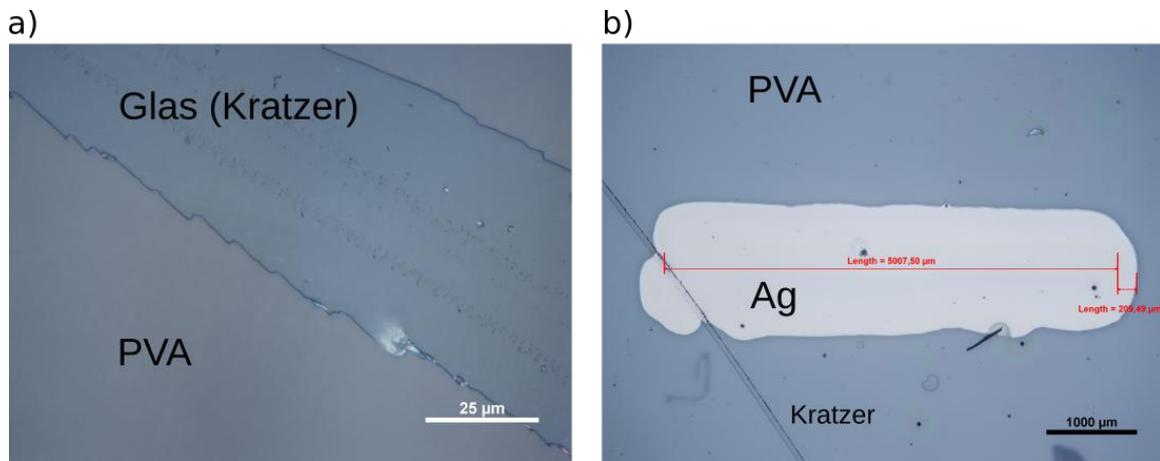


Abbildung A.21.: Mikroskopbild einer mittels Rotationsbeschichtung hergestellten PVA-Schicht auf Glas: a) Vergrößerte Darstellung inklusive eines hinzugefügten Kratzers als optischer Kontrast b) Inkjet gedrucktes Silberviereck auf PVA zum Test der Benetzung und Homogenität. Eine Übernetzung von maximal 200 μm kann festgestellt werden.

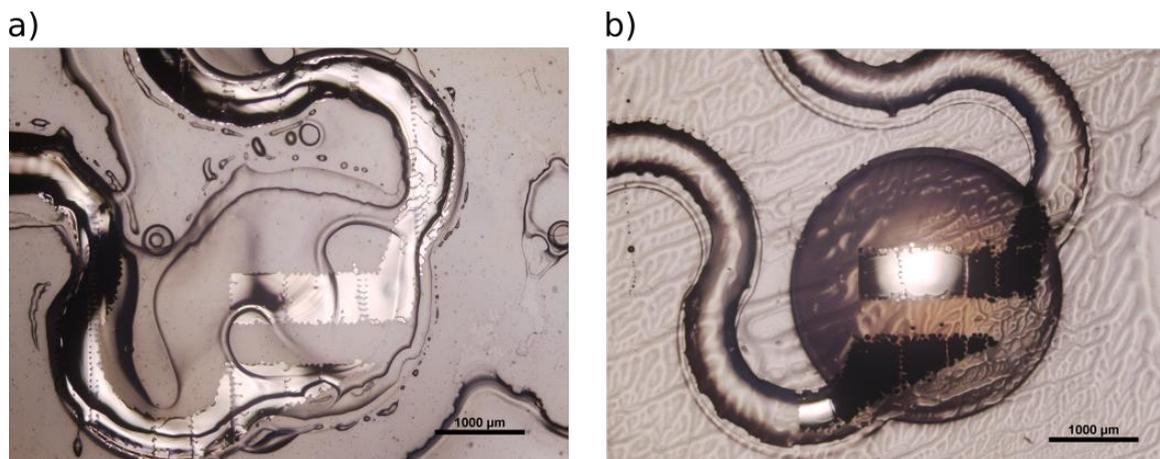


Abbildung A.22.: Mikroskopbilder Inkjet-gedruckten Silbers mit Liniendefekten auf PVA: a) Auf Inkjet-gedruckter Inselstruktur und b) schablonengedruckter Inselstruktur

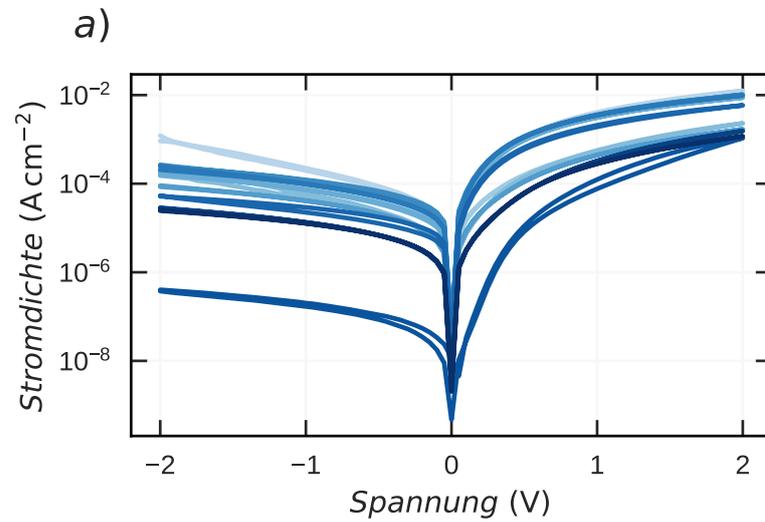


Abbildung A.23.: Strom-Spannungskennlinien der funktionierenden Bauteile nach Verkapselung mittels getropftem Cytop und schablonengedruckten Su8.

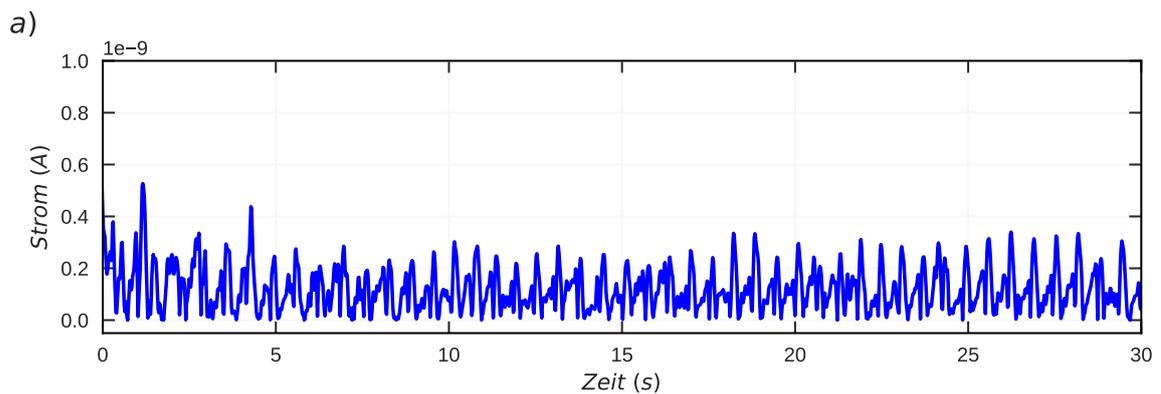


Abbildung A.24.: Pulsratenmessung als Anwendungsbeispiel vollständig gedruckter Inselstrukturen und OPDs. Gemessener Fotostrom bei -2 V Rückwärtsspannung in Abhängigkeit der Zeit. Die Messung ergab einen leicht erhöhten Ruhepuls von 100 BPM .