



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
CHEMNITZ

**Experimentelle Untersuchungen zur Schichtbildung im Tiefdruck
mittels hydrophobierter Druckform mit Applikationsbeispielen aus
dem Bereich der gedruckten OPV**

Von der Fakultät für Maschinenbau der
Technischen Universität Chemnitz genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur

Dr.-Ing.

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Bystrík Trnovec

geboren am 9.Juni 1976 in Bratislava (Slowakei)

Eingereicht am 14. August 2013

Gutachter: Prof. Dr. Arved C. Hübler

Prof. Dr. Edgar Dörsam

URL: <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:ch1-qucosa-209748>

Bibliografische Beschreibung

Verfasser: Trnovec, Bystrik

Thema:

Experimentelle Untersuchungen zur Schichtbildung im Tiefdruck mittels hydrophobierter Druckform mit Applikationsbeispielen aus dem Bereich der gedruckten OPV

Dissertation an der Fakultät für Maschinenbau der Technischen Universität Chemnitz, Institut für Print- und Medientechnik, Chemnitz, 14. August 2013

152 Seiten

129 Abbildungen

16 Tabellen

165 Literaturzitate

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt eine experimentelle Untersuchung der Schichtbildung von nichtnewtonschen Flüssigkeiten im Tiefdruckverfahren auf nicht saugfähigen Substraten. Das fluiddynamisch bedingte „viscous fingering“ beim Farbspaltungsprozess soll mittels Hydrophobieren der Druckform gehemmt werden. Ziel ist es, möglichst homogene sowie wellenfreie Schichten zu erzeugen. Um ein direkt miteinander vergleichbares Druckergebnis zu erhalten, wird der Druckstoff parallel mit einer unbehandelten und hydrophobierten Form bedruckt. Als Druckstoff werden anstelle von Druckfarbe funktionale Materialien (vorzugsweise PEDOT:PSS) verwendet und variiert, wobei die elektrischen und geometrischen Schichteigenschaften, beispielsweise der elektrische Widerstand und die Rauheit, zur Ermittlung der gesetzten Ziele untersucht wurden. Hiermit und mittels Nutzung einer hydrophobierten Druckform kann eine deutliche Minderung der Wellenbildung (viscous fingering) bei vielen Druckstoffarten beobachtet werden. Die Minderung des viscous fingering im Farbspaltungsprozess und eine nahezu vollständige Leerung der hydrophobierten Tiefdruckform haben einen wesentlichen Nutzwert für den künftigen Einsatz nicht nur für die „gedruckte Elektronik“.

Schlagwörter:

Tiefdruck, Schichtbildung, viscous fingering, hydrophobierte Druckform, PEDOT:PSS, Widerstand, Nanopartikel-Dispersionen, nicht-newtonsches Fluid, homogene Schichtbildung

Danksagung

Diese Arbeit konnte nur mit Hilfe und Unterstützung von vielen Menschen zustande kommen, denen ich auf diese Weise meinen Dank aussprechen möchte.

Ich danke Herrn Professor Arved Carl Hübler für die allseitige und außerordentlich großzügige Unterstützung und Betreuung als Doktorvater und die für das Gelingen der Arbeit notwendige Bereitstellung der Rahmenbedingungen am Institut für Print- und Medientechnik der TU Chemnitz.

Herrn Professor Edgar Dörsam danke ich vor allem für die Übernahme des Koreferates und die damit verbundenen inspirierenden und impulsgebenden Diskussionen und Hilfestellungen bei offenen Fragen.

Für die allseitige Unterstützung sei Dank den Damen und Herren Dr. Schmidt, Dr. Sauer, Dr. Schlegel, Dr. Reuter, Dr. Hahn, Dr. Meier, Dr. Mingebach, Dr. Wetzold, Dr. Cordroch, Prof. Koon, Stanel, Hamsch, Sonntag, Böddicker, Mellendorf, Wagner, Bornemann, Zillger, Thieme, T. Schröder, W. Schröder, Klärner, Förster, Heinze, Singh Bhuie, Engler, Bellmann, Bartsch, Junghans, Gläser und Peklak.

Für die Arbeiten oder Hilfestellung außerhalb des pmTUC-Instituts möchte ich Herrn Zerson (AFM), Herrn Liebold und Frau Schneevoigt (Instron) sowie Herrn Jagemann und Dr. Stryhal (SEM) ebenfalls danken.

Für die materielle Unterstützung bedanke ich mich vor allem bei Dr. Gaiser (Heraeus GmbH), Dr. Schmidt (Felix Schöller Group), Dr. Sangl (PTS München), Dr. Forster (Uni Wuppertal), Mulligan und Dr. Bryant (University Newcastle, AU), sowie Sächsische Walzengravur und Zecher GmbH.

Ein Großteil dieser Arbeit konnte im Rahmen des Verbundprojektes „Massengedruckte Organische Papier-Solarzellen“ (MOPS) entstehen, gefördert durch das BMBF.

Ohne meine Eltern wäre ich gar nicht auf die Welt gekommen, deshalb möchte ich mich herzlichst bei meinen Eltern bedanken, dass sie mich empfangen haben und nicht nur bei meinem Studium immer liebevoll unterstützt haben.

Am Ende möchte ich einen besonders herzlichen Dank an meine Frau Veronika und unsere Kinder Zuzana und Rafael richten, weil sie während der Fertigung dieser Arbeit auf meine Anwesenheit verzichten mussten und zusätzlich einen enormen Rückhalt geleistet haben. Nochmals vielen Dank!

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Farbübertragung.....	2
2	Stand der Technik und der Wissenschaft.....	4
2.1	Geschichtlicher Hintergrund	4
2.2	Prinzip des Druckens	5
2.3	Tiefdruck und Tiefdruckform.....	6
2.3.1	Druckformen aus Metall.....	8
2.3.2	Formen aus anderen Materialien oder Materialkombinationen	8
2.3.3	Anilox-Walze.....	9
2.4	Von der Raketkammer zur Drucklinie	9
2.5	Farbspaltung und viscous fingering.....	11
2.6	Leerung der Nöpfchen	12
2.7	Gedruckte organische Solarzellen	15
3	Zielsetzung.....	17
4	Theoretische Grundlagen	19
4.1	Oberflächenspannung	19
4.1.1	Dynamischer Kontaktwinkel.....	20
4.2	Kapillarität	22
4.2.1	Viscous fingering als Folge der Kapillarität.....	22
4.3	Rheologie.....	23
4.4	Oberflächenbehandlung.....	23
4.4.1	Plasma	24
4.4.2	Beschichtung mit einer Flüssigkeit	25
4.5	Druckfarbe und Druckstoff	26
4.5.1	Zusammensetzung von Druckfarben vs. elektrisch funktionalen Druckstoffen.....	26
4.5.2	Lösung, Dispersion und Nanopartikel-Mischung.....	27
4.5.3	Polymere und ihr Verhalten in einer Lösung oder Dispersion	28
4.5.4	Funktionale anorganische Materialien zum Verdrucken	32
4.5.5	Trocknung.....	33
4.6	Farbspaltung.....	36
4.6.1	Quasistatische Punktsplattung	36
4.6.2	Quasistatische Lamellensplattung	37
4.6.3	Farbspaltung 2. Klasse	38
4.6.4	Auftreten von Kavitation	39

4.6.5	Farbspaltung 1. Klasse	39
4.6.6	Wellenzahl und Kapillarzahl	40
4.7	Modell: Verschiebung des Minimalradius.....	40
4.8	Staudruck.....	41
4.9	Rakelweg: Energie- und Zeitbedarf für Tropfenformung.....	43
4.10	Widerstand der gedruckten PEDOT:PSS-Schichten.....	43
5	Charakterisierung der verwendeten Materialien.....	47
5.1	Druckform.....	47
5.1.1	Oberflächenenergie der Formen	49
5.1.2	Topologie der hydrophobierten Beschichtung.....	51
5.2	Bedruckstoff	52
5.2.1	Änderung der Oberflächeneigenschaften der Substrate	53
5.3	Druckstoff	55
5.3.1	Oberflächenspannung	55
5.3.2	Dynamischer Kontaktwinkel.....	57
5.3.3	Rheologische Eigenschaften	57
5.4	Rakelwinkel.....	59
6	Experimentelle Untersuchungen und Ergebnisse	61
6.1	Druckstoff und Bedruckstoff	61
6.2	Charakterisierung der übertragenen Schichten	63
6.2.1	Schichtdicke.....	63
6.2.2	Widerstand der gedruckten leitfähigen Schichten.....	65
6.2.3	Optische Untersuchung der Wellenzahlen.....	68
6.3	Einzelne Gruppen von Druckstoffen.....	70
6.3.1	Druckstoffe auf Basis von Clevios P.....	70
6.3.2	Druckstoffe auf Basis von SV3-Mischungen	84
6.3.3	Tack-Versuch an Clevios SV3HV-Schichten	92
6.4	Druckversuche mit PH 1000	96
6.5	Drucktests mit Nanopartikeln	97
6.5.1	Rauheit der gedruckten ZnO-Nano-Dispersion als Homogenitätskriterium	99
6.5.2	Mikroskopie von Nanopartikelmaterialien	100
6.6	Andere Untersuchungen und Charakterisierungen der Schichten und der Formen	102
6.6.1	Teflonrakel.....	102
6.6.2	Reinheit der Näpfchen.....	106
6.7	Anpresskraft des Druckzylinders: $F = 0 \text{ N}$	107

7	Zusammenfassung und Ausblick	109
8	Eidesstattliche Erklärung	112
9	Literaturverzeichnis.....	113
10	Abbildungsverzeichnis.....	122
11	Tabellenverzeichnis	130
12	Versuchsstände, Labor- und Messgeräte	131
13	Anlagen.....	134
13.1	Drucken von Schichtstapel und organischer Photovoltaik (OVP)	134
13.2	Bildanlage	138

Kurzzeichenverzeichnis

Kurzzeichen	Einheit	Bedeutung
α	[°]	Winkel
α	[-]	Expansionskoeffizient (Makromoleküle)
A	[m ²] evtl. [mm ²]	Fläche
a_d	[ms ⁻²]	Zentripetalbeschleunigung
α_F	[°]	Flankenwinkel
AR	[%]	Aspekt-Ratio
β	[°]	Kontaktwinkel auf Bedruckstoff
β	[°]	Kegelwinkel
Bo	[-]	Bondzahl
c	[m] oder [%]	Distanz zwischen Form und Bedruckstoff oder Konzentration (Gewicht)
Ca	[-]	Kapillarzahl
Ca^*	[-]	modifizierte Kapillarzahl
D	[m]	Durchmesser
d	[µm]	Schichtdicke
ΔG	[J]	Gibbs'sche Energie
\dot{h}	[m/s]	Plattengeschwindigkeit
$\Delta H_{L(25^\circ C)}$	[kJ/kg]	spezifische Verdampfungsenthalpie bei 25°C
ΔH_{sol}	[J]	Löse-Enthalpie
ΔH_{vap}	[kJ/kg]	spezifische Verdampfungsenthalpie
ΔS	[J/°K]	Entropie
E	[J]	Energie
γ	[°]	Kontaktwinkel auf Nöpfchen
g	[m/s ²]	Erdbeschleunigung
γ	[mN/m] oder [J/m ²]	Oberflächenspannung oder Oberflächenenergie
γ	[%]	Deformation (bei Kriechtest)
γ_l	[mN/m]	Oberflächenspannung vom Fluid
γ_{lg}	[mN/m]	Grenzflächenspannung zwischen Fluid und Gas
γ_{sg}	[mN/m]	Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Gas
γ_{sl}	[mN/m]	Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Fluid
h	[mm]	Distanz zwischen Nöpfchenboden und w_{min}
h	[m]	Tropfenhöhe
H oder h	[mm]	Nöpfchentiefe
$h; b; c$	[-]	Konstanten
I	[A]	Strom
κ	[1/m]	Krümmung
l	[m]	Länge
λ	[-]	dimensionslose Fingerweite
l'	[-]	äquivalente Länge
L_{IC}	[m]	Kontaktlinie zwischen Fluid und Form

L_{IS}	[m]	Kontaktlinie zwischen Fluid und Substrat
μ	[Pa.s]	dynamische Viskosität
M	[kg/kmol]	molare Masse
M_D	[N.m]	Drehmoment
M_w	[g/mol]	Molargewicht
ν	[Pa.s]	Dynamische Viskosität
n^*	[-]	modifizierte Wellenzahl
P	[W]	Leistung
p_a	[Pa]	Außendruck
p_d	[Pa]	Dampfdruck
Π_e	[mN/m]	Spreitdruck
p_i	[Pa]	Innendruck
p_{st}	[Pa]	Staudruck
θ	[°]	Kontaktwinkel
θ_R	[°]	Rückzugswinkel
θ_V	[°]	Vorrückwinkel
$\theta_w; \theta_y$	[-]	Randwinkel
ρ	[kg/m ³]	Dichte
r	[-]	Rauheitskoeffizient
R	[Ω] oder [m]	Widerstand oder Radius
R_G	[m]	Gyrationsradius
R_G^0	[m]	Ursprung-Gyrationsradius
$R(z); X(z)$	[m]	Konturkurven
r, φ, z	([m], [-], [m])	Zylinderkoordinaten
$R_1; R_2$	[Ω]	Widerstand in und quer zur Druckrichtung
$\rho_{25^\circ C}$	[kg/m ³]	Dichte bei 25°C
R_a	[nm] oder [μ m]	mittlere Rauheit
R_{min}	[m]	Minimalradius eines Druckpunktes
Rq	[mN/m]	Abweichung der Oberflächenenergie
Rz	[μ m]	Rauheitstiefe
σ	[mN/m]	Oberflächenspannung
s	[m]	Strecke
$\sigma^d; \sigma^p$	[mN/m]	Oberflächenspannung (dispers- und polar-Anteil)
t	[s]	Zeit
t	[°C]	Temperatur
T	[°K]	Temperatur (thermodynam.)
TR	[%]	Transfer-Ratio
t_{vap}	[°C]	Siedepunkt
U	[m/s]	Trenngeschwindigkeit
U	[V]	Spannung
U^*	[m/s]	Referenztrenngeschwindigkeit
v	[m/s]	Geschwindigkeit
V	[ml/m ²]	Schöpfvolumen

ω	[Rad/s]	Winkelgeschwindigkeit
ω	[°]	Rakelwinkel
W	[N.m]	Arbeit
Wa_{IC}	[J]	Adhäsionsarbeit zwischen Fluid und Form
Wa_{IS}	[J]	Adhäsionsarbeit zwischen Fluid und Substrat
w_{min}	[m]	Minimalbreite eines Farbfadens
x	[-]	Variable
$y; w;$	[-]	Funktion

Abkürzungsverzeichnis

3D	drei-dimensional	Three-Dimensional
AC	Wechselstrom	Alternating Current
AFM	Rasterkraftmikroskop	Atomic Force Microscope
Ag	Silber	Silver
AR	Aspekt-Ratio	Aspect Ratio
Ar	Argon	Argon
BDS	Bedruckstoff	Substrate
CaBER		Capillary Breakup Extensional Rheology
CD	Quer zur Druckrichtung	Cross Direction
-COH	Aldehyd-Gruppe	Aldehyd-group
-COOH	Karboxyl-Gruppe	Carboxyl-group
Cr	Chrom	Chrom
CrO ₂	Chrom-Oxid	Chromoxid
Cu	Kupfer	Copper
Cy	Cytop™	Cytop™
DBD	Dielektrische Barrierentladung	Dielectric Barrier Discharge
DC	Gleichstrom	Direct current
DCB	Di-Chloro-Benzol	Dichlorobenzene
DLC	Diamantartiges Kohlenstoff	Diamond-like-Carbon
e ⁻	Elektron	Electron
EG	Ethylenglykol	Ethylene glycol
ESA	Elektrostatische Druckhilfe	Electrostatic Assist
Fa.	Firma	Company
Fe	Eisen	Iron
FF	Füllfaktor	Fill Factor
F-Z	Formzylinder	Form-Cylinder
g, l, s	Gas, Fluid, Feststoff (gaseus, liquidus, solidus)	Gas, Fluid, Solid
G-Z	Gravurzylinder	Gravure-Cylinder
Gew.	Gewichts- (Prozentangabe)	Weight
H ₂ O	Wasserstoff-Oxid (Wasser)	Water
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure	Sulfuric Acid
He	Helium	Helium
HL	Halbleiter	Semiconductor
I.T.S.	Unsichtbares Behandlungssystem	Invisible Treatment System
IPA	Isopropylalkohol	Isopropanol
LA, PA	Länglich, parallel (Behandlung von Formen)	
MD	Druckrichtung	Machine-Direction
MM	Makromolekül	Macromolecule
NO _x	Stickstoff-Oxide	Nitrogen-oxides
O ₃	Ozon	Ozone
OE	Oberflächenenergie	Surface Energy
-OH	Hydroxyl-Gruppe	Hydroxyl-group
OPV	Organische Fotovoltaik	Organic Photovoltaic
P3HT	Poly(3-Hexylthiophen-2,5-diyl)	Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)

PCBM	[6,6]-Phenyl C ₆₁ Butyric Säure Methyl Ester	[6,6]-Phenyl C ₆₁ Butyric Acid Methyl Ester
PE	Polyethylen	Polyethylene
PEDOT	Poly(3,4-ethylendioxythiophen)	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)
PEO	Polyethylen-Oxid	Polyethylene-Oxid
PET	Polyethylenterephthalat	Polyethylene Terephthalate
pH	Der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionen-Konzentration	
pmTUC	Institut für Print- und Medientechnik an der Technischen Universität Chemnitz	Institute for Print and Media Technology at Chemnitz University of Technology
PP	Polypropylen	Polypropylene
PSS	Polystyrolsulfonsäure	Polystyrenesulfonate
PTFE	Poly-tetra-Fluor-Ethylen (Teflon™)	Polytetrafluorethylene
P-Z	Presseur-Zylinder	Press-Cylinder
R2R	Rolle zu Rolle	Roll to Roll
RW oder R	Rakelweg	
S; L	Stichel; Laser (Gravur)	Stylus; Laser
SD	Source-Drain	Source-Drain
SDS	Natrium Dodezyl-Sulfat	Sodium Dodecyl Sulfat
SEM	Rasterelektronmikroskop	Scanning Electron Microscope
SWG	Sächsische Walzengravur	Saxony Cylinder-Engraving Company
TR	Transfer-Ratio	Transfer Ratio
UV	Ultraviolett	Ultra violet
VOC	Flüchtige Organische Verbindungen	Volatile Organic Compound
Zn	Zink	Zinc
ZnO	Zink-Oxid	Zinc-Oxid

1 Einleitung

Die Kunst des Druckens ist einst wegen der Nachfrage nach mehrzähligen Kopien mit gleichem Inhalt entstanden. Dass sich daraus ein selektives und mannigfaltiges Beschichtungsverfahren für unzählige Materialien, nicht nur für Farbe, als Informationsvermittler im Sinne von Schrift und Bild entwickelt, hat damals wohl niemand vermuten können. Heutzutage ist die Druckindustrie ein eigenständiger Zweig der Marktwirtschaft und gibt auch der wissenschaftlichen Welt einen eigenen Raum für Forschung in vielen sich überschneidenden Gebieten: von der Chemie über Physik und Informatik bis hin zum Maschinenbau wird der Druckprozess immer komplexer und umfassender.

Die einzelnen Einflüsse auf einen jeweiligen Vorgang in der Druckmaschine sind weitestgehend bekannt, werden aber teilweise immer noch nicht zur Gänze beherrscht. Die wissenschaftliche Beschreibung der Problematik erfolgt meist partiell. Eine globale Simulation ist zwar theoretisch möglich, übertrifft aber den Umfang nicht nur dieser Arbeit in jeder Hinsicht.

Ein Thema ist die homogene Schichtbildung, die beim Druckprozess angestrebt wird: einerseits ist es das Erscheinen des Druckbildes in der Grafikindustrie, das sich möglichst bis in den Mikrometerbereich einer idealen Schicht nähern soll. Inhomogenitäten (Interferenzen, Linien oder „Wolkigkeit“) können andererseits aber auch mit bloßem Auge erkannt werden. [1]

Noch wichtiger wird die homogene Schichtbildung bei der sogenannten gedruckten Elektronik. Hier kommt es nicht nur auf das Erscheinungsbild der übertragenen Schicht für das menschliche Auge, sondern viel mehr auf die Funktionalität an, die häufig in einer geschlossenen, gleichmäßigen und nicht durch Zusätze verunreinigten Schicht gegeben ist. [2]–[8] Unter „gedruckter Elektronik“ werden Druckprodukte verstanden, die eine elektrische Funktionalität aufweisen - etwa ein Transistor, eine Diode oder Solarzelle - und bei deren Herstellung ein Druckverfahren eingesetzt wurde. Z. B. besteht eine gedruckte Solarzelle auf Papier [2] aus Schichten, die zwischen 10 und 400 Nanometer dick sind und insgesamt eine Schichtdicke im Stapel von knapp einem Mikrometer erreichen. Dabei sind dann eine gleichmäßige Schichtdicke und mehrere defektlose Schichten übereinander essenziell wichtig, weil z. B. eine 20%ige Abweichung der Schichtdicke bei 300 nm einen deutlichen Unterschied in der Funktion zur Folge haben kann.

Die Funktion kann durch Kombination von Materialien oder zweidimensionalen Strukturen im Stapel erzielt oder variiert werden. Da dieser Druckzweig noch sehr jung ist, sind die Materialien noch nicht optimal auf den Druckprozess angepasst, wodurch das Verdrucken dieser Materialien erschwert ist. In vielen Fällen ist eine Optimierung solcher Druckstoffe durch Zusätze kontraproduktiv, da sie ihre Funktionalität dadurch verlieren können. Die Möglichkeit, eine nahezu ideale Schicht zu produzieren, besteht zwar bei vielen Verfahren, wie z. B. der Vorhangbeschichtung, Rakelbeschichtung oder hot-melt-Laminierung, dies ist aber nicht das Objekt dieser Arbeit. Aus den vier konventionellen Massendruckverfahren, in denen die druckmaterialtragende Form in mechanischen Kontakt mit dem Bedruckstoff kommt, befasst sich die vorliegende Arbeit explizit mit dem Tiefdruck.

Der Tiefdruck hat ein breites Einsatzspektrum, was Viskosität, chemische Widerstandsfähigkeit gegenüber dem Druckstoff, Oberflächenspannung und nicht zuletzt die klassischen Druckparameter wie Auflösung, geometrische Vielfalt und Geschwindigkeitsvariabilität angeht. Daneben ist der Tiefdruck immer noch für große Auflagen (mehr als 1 Mio. Exempl.) das günstigste und schnellste Verfahren. [9] Der Tiefdruck beruht auf einer Form, in der Vertiefungen gegenüber der

Druckformoberfläche die druckenden Stellen sind. Mittels eines Rakelmessers oder - im Falle höher viskoser Druckstoffe - eines Tuches wird der vorher im Überschuss aufgetragene überflüssige Druckstoff entfernt und anschließend wird das in den Vertiefungen verbleibende Material in einem Druckspalt durch Ausüben eines definierten Druckes auf das Substrat übertragen. [1], [9], [10]

Aufgrund der Kohäsion des Druckstoffs und der Adhäsion zu Druckform und Substrat wird die Druckstoffübertragung immer von „Farbspaltung“ begleitet. Das heißt, dass ein Teil des Druckstoffes sich nach dem Abdrucken an der Form und ein Teil am Substrat befindet. Bei hochsaugfähigen Materialien kann der Druckstoff schon im Druckspalt auf das Substrat nahezu spaltungslos übertragen werden. Wird allerdings auf nicht saugfähige Substrate gedruckt, oder überträgt man eine Druckstoffmenge, die die Saugfähigkeit und Kapazität des Substrates deutlich übertrifft, findet dennoch eine Farbspaltung statt, die häufig von einem als viscous fingering bekannten strömungsmechanischen Phänomen begleitet ist. [11]–[13]

Es existieren viele wissenschaftliche Arbeiten, die sich mit der Farbspaltung im Druckprozess befassen. [8], [12]–[23] Auf diese wird in der vorliegenden Arbeit auch eingegangen. Es gibt auch Simulationen der Schichtbildung newtonscher und nichtnewtonscher Flüssigkeiten. Allerdings wird eine Änderung der Oberflächenenergie der Druckform dabei nur am Rand behandelt.

Deshalb soll in der vorliegenden Arbeit die Schichtbildung beim Tiefdruck großflächiger Strukturen (Vollton-Flächen auf nicht saugenden Substraten) experimentell und mit Änderung ausgewählter Parameter (vorwiegend Oberflächenspannung der Tiefdruckform) untersucht werden. Dabei wird eine vollständige Leerung der Nöpfchen bei der Druckstoffübergabe zum Bedruckstoff und somit eine Verschiebung des Spaltprozesses zugunsten des Bedruckstoffs angestrebt. Als begleitender Effekt sollen dabei gleichmäßigere und glattere Schichten gedruckt und eine Hemmung des viscous fingering erreicht werden.

Zur Charakterisierung der Ergebnisse werden die Funktionalität und Homogenität der Schichten ermittelt. Die Materialauswahl für diese experimentelle Arbeit geschieht im Hinblick auf die großflächig gedruckte Elektronik, mit starker Gewichtung der gedruckten Solarzelle. Weil die Schichtqualität für eine gedruckte Solarzelle essenziell ist, ist es auch ein Ziel dieser Arbeit, die Schichten in Bereichen von mehreren zehn bis hundert Nanometern möglichst homogen zu drucken.

1.1 Farbübertragung

Von der folgenden Arbeitshypothese wird ausgegangen:

Wie im Trockenoffset die Farbe von nichtdruckenden Stellen abgewiesen wird, kann eine Farbspaltung zugunsten des Substrates mittels Hydrophobierung der Druckform auch im Tiefdruck verschoben werden. Dies sollte zu einer homogeneren Schichtbildung führen.

Bei der Füllung eines Nöpfchens mit einer zu druckenden Flüssigkeit muss der Druckstoff eine neue Oberfläche bilden, die sich dem Nöpfchen anpasst. Die Luft muss aus dem Nöpfchen verdrängt werden. Die Oberflächenspannung des Nöpfchens muss die Annahme des Druckstoffes begünstigen. Ist dies nicht der Fall, muss der Druckstoff eingepresst werden. Dieser Zwang ist ein Attribut an Tiefdruck und Siebdruck für den Fall, dass eine selbst nicht annehmende Oberfläche dennoch eine Flüssigkeit annimmt.

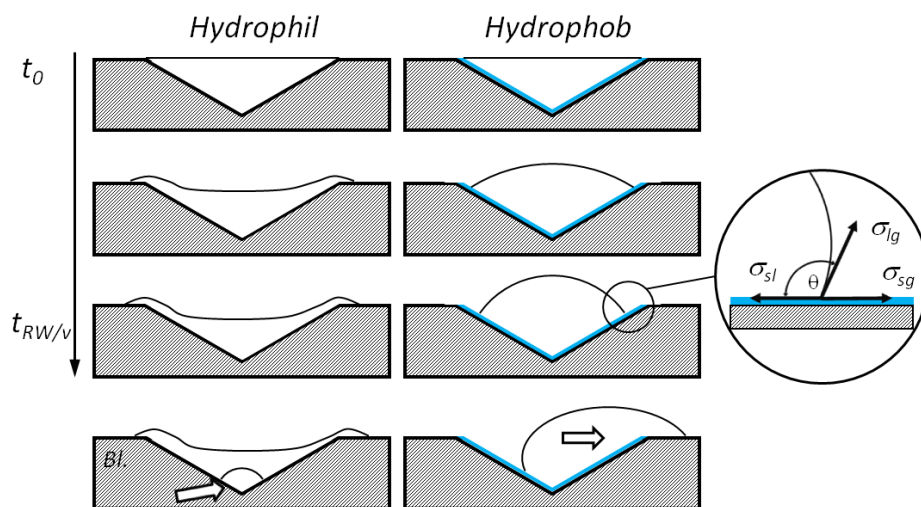


Abbildung 1-1: Ideal mit Druckstoff gefüllte Nöpfchen mit planer Oberfläche nach dem Abrakeln zur Zeit t_0 und Entwicklung der Oberfläche mit der Zeit bis zum Druckspalt. Die Zeit $t_{RW/v}$ charakterisiert den Rakelweg in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit. Dargestellt ist eine hydrophile (links) und eine hydrophobe Chromoberfläche (rechts) mit einer Blasenstörung (unten links) und einer Tropfenverschiebung (unten rechts).

In Abbildung 1-1 sind ideal mit Druckstoff gefüllte Nöpfchen zeitabhängig dargestellt. Bei einer unbehandelten Tiefdruckform ist es eine Chromoberfläche (hydrophil). Aus der Literatur ist bekannt, dass, wenn Nöpfchen nicht symmetrisch gefüllt werden, der Druckstoff nach dem Abrakeln aus den Nöpfchen in Richtung Stege laufen kann oder evtl. Lufteinschlüsse im Nöpfchen enthalten sind. [1], [10], [24], [25] Im Bereich rechts ist eine hydrophobierte Oberfläche abgebildet. Die Oberflächenbehandlung (Abbildung 1-1 rechts) wird ganzflächig, inklusive der Stege, durchgeführt. Deshalb könnte der Druckstoff aus dem Nöpfchen auslaufen und sich auf den Stegen verteilen, ähnlich wie beim Cassie-Baxter-Modell. [26] Im Gegensatz zum Modell ist der Steg nicht exakt so hydrophob wie das Nöpfchen, wodurch das Auslaufen des Druckstoffes noch begünstigt wird. (Abbildung 1-1 unten rechts) [14], [24], [25], [27]

Die abstoßende Kraft verdrängt den Druckstoff von der Form und ermöglicht dadurch einen besseren und möglichst störungsfreien Übertrag auf das Substrat.

2 Stand der Technik und der Wissenschaft

2.1 Geschichtlicher Hintergrund

Die Gravur ist so alt wie der Mensch selbst. Aus den vielen Beispielen sollen die gravierten Steine aus Südafrika in den Blombos Höhlen erwähnt werden, die auf ca. 75.000 - 100.000 Jahre vor Chr. datiert werden. [28]

In den Chauvet-Höhlen befindet sich eine alte Wandzeichnung, bei der Holzkohle, Naturocker und Lehm als Farben verwendet wurden. Bei dieser Wandzeichnung, die auf ca. 30.000 Jahre vor Chr. datiert wird, kann man die ersten Versuche einer „Rakel-Beschichtung“ erkennen. [29] Die Hand hat als eine einfache und grobe Rakel den Naturocker und Lehm auf die Felswand aus Kalkstein selektiv verteilt. Die ältesten bekanntgewordenen Werkzeuge zur Vervielfältigung von Bild und Schrift werden in das 3. Jahrtausend v. Chr. datiert. Es handelte sich um Platten- und Rollsiegel, die im Vorderen Orient zur Beglaubigung von Urkunden und zum Bestätigen von Eigentumsrechten dienten. Punzen zum Einschlagen von Bild und Schrift in Münzen ist seit 700 Jahren v. Chr. bekannt. Im 11. Jh. modellierte der Chinese Pi Sheng Schriftzeichen aus Ton und setzte diese nach dem Einbrennen zu Texten zusammen, ehe er sie abdruckte. Von Holztafeln, aus denen seitenverkehrte Schriftzeichen ausgeschnitten wurden, wurden ebenso Schrift- und Bildabdrucke schon um das Jahr 0 realisiert. Im 7. Jh. n. Chr. entstand mittels des Holztafelldrucks ein Buch, das in einem buddhistischen Tempel in Zentralasien gefunden wurde. In Seoul gab es bereits 1400 eine lokale Druckerei, die Schriftzeichen aus Kupfer verwendete. [10] Kupferstich als Verfahren zur manuellen Herstellung von Kupferformen wird in das 15. Jh. datiert. Er zählt als der direkte Vorgänger des Rakeltiefdrucks, wie er heute praktiziert wird. Das wahrscheinlich bekannteste Werk aus dieser Zeit ist ein Kupferstich von Albrecht Dürer. [30]

In der Zeit von 1453 bis 1454 druckte Gutenberg die 42-zeilige Bibel, die als sein Hauptwerk zählt. Obwohl das Drucken an sich schon vorher bekannt war, hatte erst Gutenberg alle bisher bekannten Technologien zusammengeführt und verbessert, indem er aus einzelnen gegossenen Buchstaben ganze Sätze zusammenstellte. Seiner Druckerpresse diente eine Weinpresse als Vorbild. Die ersten Probleme mit der Farbe sind schon hier aufgetreten, die Gleichmäßigkeit des übertragenen Filmes war nicht ausreichend. Dies hat er mittels einer eigenen Mischung aus Wachs, Seife und Kienruß gelöst, die als Druckerschwärze bekannt ist. Ebenso kommt aus dieser Zeit der „Druckerballen“ zum Einfärben der zu druckenden Stellen, der das Druckerzunftwappen bis heute schmückt. Die Farbe wurde zwischen zwei Lederballen geschert. Die druckenden Stellen sind hier genau umgekehrt wie im Tiefdruck: höher gegenüber den nichtdruckenden Stellen, deshalb Hochdruck genannt. Heutzutage ist hauptsächlich der „weiche Zweig“ als Flexodruck bekannt, der vorrangig im Verpackungsdruck verwendet wird. Die Technologie des Buchdruckes war so überzeugend, dass es um 1500 in jeder wichtigeren Stadt mehrere „Druckereyen“ gab, in Venedig sogar an die 150! [9], [10]

Während der Buchdruck knappe 350 Jahre auf seine Weiterentwicklung in ein Rotationsverfahren wartete, hatte Alois Senefelder (1771-1834) die unterschiedliche Reaktion von Wasser und Öl am Kalkstein untersucht und damit den Flachdruck erfunden. Die mit Wasser befeuchteten Stellen hatten keine ölhaltige Farbe angenommen. Das Prinzip der unterschiedlichen Oberflächenspannung ist bis heute im Offsetdruck auf Aluminiumplatten erhalten geblieben. Senefelder hat das

Grundprinzip für die Lithografie entwickelt und 1818 darüber ein Lehrbuch veröffentlicht. [1], [9], [10], [30]

Der Radierdruck ist ein Tiefdruckverfahren (ca. 17. Jh.), bei dem die Kupferplatte zuerst mit einem säurefesten Ätzgrund versehen und anschließend die Druckstellen mit einer Radiernadel „wegradiert“ werden (lat.: radere = ritzen). Solch eine vorbereitete Platte wird dann mit Eisenchlorid oder Salpetersäure tiefgeätzt. Die hellen Töne werden während einer Unterbrechung des Ätzvorganges mit säurefestem Lack überzogen und nur die dunklen, unbenetzten Töne danach weiter geätzt. So erhält man eine unterschiedliche Tiefe der farbannehmenden Stellen und dadurch eine deutliche Tonwertabstufung. Mit kleinen Verbesserungen wird dieses Verfahrensprinzip bis heute für die Herstellung der Tiefdruckform benutzt. [9], [10], [30]

Die erste Änderung am Radierdruck erfolgte mittels einer Kopierschichtvorlage, die in der Anfangszeit der Fotografie entwickelt wurde. Karl Klietsch (1841-1926) wird der Verdienst an der „Heliogravüre“ zugewiesen.[1] Das Verfahren beruht auf einer lichtempfindlichen Schicht, die auf Kupfer aufgetragen und durch eine Kopiervorlage belichtet wird. Auf diese Weise ausgehärtete Schichten schützen die Kupferschicht gegen die Ätzlösung, und nur die nichtbelichteten Stellen können geätzt werden (Positiv-Vorlage). Obwohl sich zu dieser Zeit mehrere Erfinder mit dieser Methode beschäftigten, hat außer Klietsch niemand das Verfahren veröffentlicht. Durch mannigfaltige Verbesserungen der Maschinenkonstruktion im 19. und 20. Jh. wurde der Tiefdruck immer schneller und leistungsstärker. Der Übergang vom Ätzen zur elektromechanischen Zylindergravur vollzog sich nicht rasch, es zeigten sich Probleme bei der Leerung der Nöpfchen, und zu Beginn konnte nicht mit der gleichen Geschwindigkeit gedruckt werden wie bei geätzten Formen. Die ersten elektromechanisch hergestellten Tiefdruckformen kamen aus Kiel (Rototron und Rotoklischograph, 1960). 1963 wurde in Essen der erste „Helioklischograph K190“ aufgestellt. Im Jahre 1971 wurde für die Unterstützung der Leerung der Nöpfchen unter anderem auch die „elektrostatische Druckhilfe“ (ESA) entwickelt und eingesetzt. [1]

Die Digitalisierung des Druckformherstellungsprozesses in den 80er Jahren mündete in die direkte Lasergravur einer Zinkschicht in den 90er Jahren (Dätwyler). [9] Unlängst konnte eine Kupferschicht mittels direkter Lasergravur bearbeitet werden (SWG). [31]

Dass der Tiefdruck ein altes Verfahren ist, welches aber immer noch großes Zukunftspotential in sich trägt, sieht man anhand der Anwendung in der „gedruckten Elektronik“, die aus zwei unterschiedlichen Fachbereichen entstanden ist: der Elektronik und dem Druck. Sie ermöglicht eine kostengünstige und effektive Produktion von Elektronikbauteilen oder großflächigen Produkten. [4]–[6], [8], [11], [32]

2.2 Prinzip des Druckens

Wenn eine permanente Druckform zur Vervielfältigung einer Vorlage eingesetzt wird, spricht man heute generell über vier konventionelle Druckverfahren: Flachdruck (Offset), Hochdruck (Flexo), Durchdruck (Siebdruck) und Tiefdruck (Rakel-Tiefdruck). In Tabelle 2-1 sind diese „klassischen“ Druckverfahren mit ihren Hauptmerkmalen zusammengefasst. [6], [23], [32]–[34]

Tabelle 2-1: Übersicht von klassischen Druckverfahren.

	Offsetdruck	Flexodruck	Siebdruck	Tiefdruck
Auflösung der Form [μm]	>20	>30	>100	>2
Übertragene Schichtdicke [μm]	0,5-2	0,5-8	3-25	0,02-5
Viskosität des Druckstoffs [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]	30-100	0,05-0,5	1-100	0,01-0,2
Druckgeschwindigkeit [m/s]	15	8	1	15

Die Schemata der

Abbildung 2-1 geben eine Vorstellung davon, worin sich diese Druckverfahren unterscheiden.

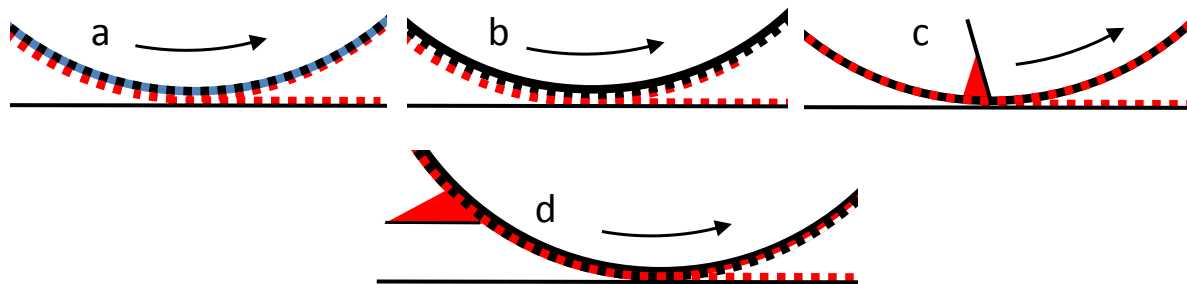


Abbildung 2-1: Schemata der Prinzipien von Offsetdruck (a), Flexo- oder Hochdruck (b), Siebdruck (c) und Tiefdruck (d).

Bei allen erwähnten Druckverfahren wird mit einer Druckkraft die eingefärbte Form auf das Substrat gepresst, um den Druckstoff zu übertragen. Die Selektion der druckenden und nichtdruckenden Stellen erreicht man beim Offsetdruck aufgrund unterschiedlicher Oberflächenspannung, bei Hochdruck und Tiefdruck aufgrund der Höhenunterschiede in der Form und beim Durchdruck durch Öffnungen in der Form.

2.3 Tiefdruck und Tiefdruckform

Unter Tiefdruck versteht man ein Druckverfahren, bei dem die druckenden Stellen /Näpfchen/ tiefer liegen als die nichtdruckenden Stellen /Stege/ (Abbildung 2-2). Der Druckstoff wird vollflächig auf die Form aufgetragen und das überflüssige Material mittels eines Rakelmessers abgetragen. Der verbleibende Druckstoff wird anschließend direkt auf das zu bedruckende Substrat übertragen.

In der Drucktechnik werden auch indirekte Übertragungsverfahren, z.B. das Rotationsverfahren (Tiefdruck-Offset oder Flexodruck) sowie der Tampondruck, bei welchen das Druckmaterial zuerst auf ein Zwischensubstrat (Gummituch, Klischee oder Tampon) und dann auf das zu bedruckende Substrat übertragen wird, angewandt. Bei beiden Druckverfahren wird eine breite Palette an Druckformen aus unterschiedlichen, überwiegend metallischen (Cu, Cr, Zn, Fe-Legierungen etc.), aber auch nichtmetallischen (z. B. Nylon) Materialien verwendet. Die Herstellung der Vertiefungen kann sowohl mechanisch (Sticheln, Gravieren) als auch chemisch (Ätzen) oder ablativ (Lasern) durchgeführt werden. Die Bildinformationen werden je nach Verfahren seitenverkehrt (direkter Tiefdruck) oder seitenrichtig (indirekter Tiefdruck) in die Form graviert. [1], [9], [16], [31]

2.3.1 Druckformen aus Metall

Das am häufigsten verwendete Material ist Stahl, der mit einer Kupferschicht galvanisch beschichtet ist. Nach dem Gravieren wird die Kupferschicht zur besseren mechanischen Beständigkeit gegen Rakelmesser mit Chrom beschichtet. Man kann die Metallformen generell in zwei Gruppen teilen: Voll-Zylinderformen und sogenannte Sleeve-Formen. Bei der Zylinderform handelt es sich um einen massiven Metallzylinder, der meist aus Stahl gefertigt ist. Der Nachteil solcher Zylinder ist vor allem das Gewicht, denn bei den aktuellen Bahnbreiten, die im Tiefdruck verdruckt werden (bis zu 3000 mm) und dem entsprechenden Zylinderumfang, kommt eine Masse von mehreren Tonnen zustande. Deshalb ist auch die Handhabung solcher Druckformen ohne technische Zusatzanlagen kaum möglich. Oft werden die Formen nicht in der Druckerei graviert, sodass die Transportkosten bei solchen Zylindern nicht zu vernachlässigen sind. Die Sleeve-Form hat den Vorteil, dass es sich um einen meist aus Stahl gefertigten zylindrischen Hohlkörper handelt. Dadurch ist die Handhabung um einiges einfacher - sowohl wegen des Eigengewichtes als auch beim Wechseln von Druckformen in der Druckmaschine. Die druckende Außenseite ist genauso wie bei Zylinderformen mit der gravierten Schicht versehen. Die Sleeve-Form wird auf einen speziell für diesen Zweck gefertigten Zylinder aufgezogen, wobei eine Luftschicht während des Aufziehens zwischen die freien Oberflächen geblasen wird, um die Beweglichkeit zu gewährleisten. [1], [10]

2.3.2 Formen aus anderen Materialien oder Materialkombinationen

Es gibt zwei Arten von Kunststoffformen: Kunststoff als zu gravierende Oberfläche und Kunststoff als Kompositmaterial für Sleeves oder Druckzylinder. Gerade Sleeves werden häufig aus Kompositmaterialien hergestellt. Wegen ihrer Formstabilität und Robustheit kommen sie immer häufiger zum Einsatz. Zwei Beispiele sind in der Abbildung 2-5 zu sehen, wobei links ein Aufbau der Fa. Beck und rechts ein Prototyp der Fa. SWG dargestellt ist.



Abbildung 2-5: Aufbau eines Zylinders der Fa. BECK Swissform mit Kunststoff-Anwendung; [35] (links) und ein Kunststoff-Komposit-Sleeve-Zylinder, eine Zusammenarbeit der Firma SWG und TU Chemnitz (rechts).

2.3.3 Anilox-Walze

Eine Anilox-Walze ist eine vollflächig mit Gravur versehene Rasterwalze, bei der man Schöpfvolumen und Lineatur variieren kann. Sie dient zur konstanten Farbmengenzufuhr in Farbwerken von Flexo- und Offsetdruckmaschinen. Betrachtet man nur die Farbspaltung an der Aniloxwalze, also die Füllung und Leerung der Nöpfchen, kann man in diesem Kontext Flexo- oder Offsetdruck mit Anilox-Farbwerk als indirekten Tiefdruck ansehen. Die Oberfläche der Anilox-Walze wird oft wegen der Widerstandsfähigkeit gegen mechanischen Verschleiß aus Keramik hergestellt und von manchen Herstellern zusätzlich mit Plasma behandelt (z. B. Fa. Zecher, I.T.S.-Behandlung: Invisible Treatment System), um die Leerung der Nöpfchen mittels Herabsetzung der Oberflächenenergie (OE) zu unterstützen. [9] Gleichzeitig erleichtert diese Oberflächenbehandlung Reinigungsarbeiten an der Anilox-Walze. [36] Sie erfolgt durch spezielle Plasmabehandlung und hat sich bei keramischen Anilox-Walzen bewährt. Die Oberflächenspannung beträgt bei so behandelten Oberflächen bis zu 32 mN/m.

Die Leerung der Nöpfchen erfolgt meist nicht vollständig, weil der Druckstoff aufgrund von Kapillarität und Adhäsionskräften in den Nöpfchen haften bleibt und es deshalb zu einer Farbspaltung kommt, wobei nur 50 – 70 % des Farbvolumens auf das zu bedruckende Substrat übertragen werden. [1], [9] Das Leerungsproblem wird oft durch eine sogenannte elektrostatische Druckhilfe gelöst. [37], [38] Eine Entladung kann auch zur Hemmung von Nebelbildung dienen, wie es in der Arbeit von Dilfer beschrieben wird. [39]

2.4 Von der Rakelkammer zur Drucklinie

Füllen der Form / Nöpfchen

Das Füllen der Form verläuft in der Realität nicht ideal. Die Einflüsse hierauf sind mannigfaltig: Formmaterial, Nöpfchenform, Nöpfchentiefe, Rakelwinkel, Rakelform, Oberflächenspannung, Viskosität, Eigenschaften des Druckstoffes, Druckgeschwindigkeit und Temperatur.

Der Druckstoff benetzt die Form primär in der Rakelkammer. Anschließend wird der Druckstoff mit der Rakel zusätzlich geschert und hineingepresst. Ist der Flankenwinkel vom Nöpfchen zu steil, kann evtl. Restluft nicht entweichen und bleibt somit eingeschlossen. Dies kann auch bei hochviskosen Druckstoffen geschehen. Durch die Bewegung des Rakels kann es zum Schmieren an nichtdruckenden Stellen kommen, wenn sich der Druckstoff an der Abrisskante der Rakel trennt. (Siehe Arbeiten von Bery, Bornemann etc. [24], [25]) Dieses Phänomen ist stark geschwindigkeitsabhängig (Abbildung 2-6).

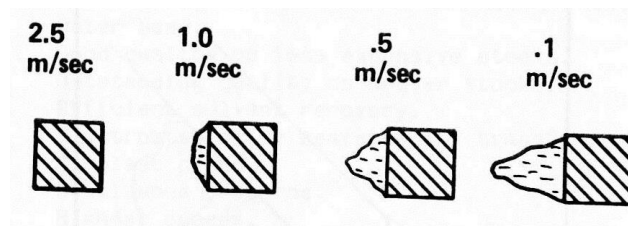


Abbildung 2-6: Skizze von Schmierungen, das entweder hinter dem Rakel auf der Form entstehen kann, oder aber auch auf nicht saugenden Substraten durch Ausdrücken der Farbe aus dem Nöpfchen. [24]

Im graphischen Tiefdruckprozess gelangt immer eine hauchfeine Schicht unter der Rakel durch. [Olech, S.357.ff.] Diese ist allerdings beim funktionalen Drucken unerwünscht, was bedeutet, dass ein direkter Kontakt zwischen Rakel und Zylinder stattfinden muss. In Abbildung 4-25 (links a) sind die simulierten Strömungsfeldlinien dargestellt. Interessant ist dabei, dass, wenn man eine Winkelachse zwischen Rakel und Zylinderoberfläche ziehen würde, die Linien dieser Achse symmetrisch nachverlaufen, obwohl die Strömung an der Rakel gegen Null tendieren sollte. Die Isobaren in Abbildung 2-7 deuten darauf hin, dass der Staudruck zur Rakelspitze hin ansteigt und im Fall des direkten Kontaktes, bei dem die übertragene Schichtdicke $d = 0$ ist, ins Unendliche wächst: $p_{st} \rightarrow \infty$.

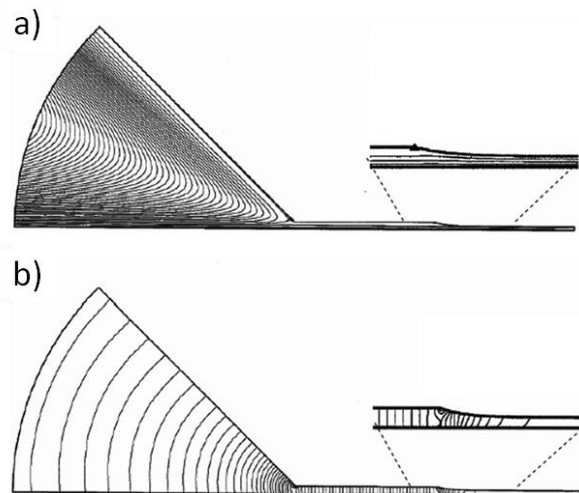


Abbildung 2-7: Staudrucksimulation einer Rakelbeschichtung: Strömungsfeldlinien (a) und Isobaren (b) übernommen aus Iliopoulos. [40]

Aus der Arbeit von Mitsoulis [41] geht hervor, dass eine exakte Lösung für Formzylinder (F-Z)-tastende Rakel nicht möglich ist. Der Lösungsansatz geht immer von einer Doppelschicht aus, wobei eine der Geschwindigkeiten v_{F-Z} gleich der Umfangsgeschwindigkeit des Formzylinders und die andere $v_R = 0$ der steifen Rakel zugeordnet wird.

Der Staudruck soll mit kleinerem Rakelwinkel ω oder höherer Viskosität der Flüssigkeit ansteigen. Dies ist deshalb wichtig, weil bei hochviskosen oder den F-Z schlecht benetzenden Flüssigkeiten der Druckstoff mit höherem Druck in die Näpfchen gepresst werden muss.

Die Arbeit von Pranckh und Scriven behandelt die iterative Berechnung des Staudrucks bei der Rakelbeschichtung. [42] Die mathematisch-numerische Lösung ist allerdings nicht das Ziel der vorliegenden Arbeit und wird deshalb hier nicht weiter verfolgt.

Die Arbeit von Isaksson und Rigdaht betrachtet bei Newtonschen-Flüssigkeiten den Einfluss von Geschwindigkeit und Viskosität als maßgebliche Parameter für den Staudruck. [43] Der Staudruck steigt proportional mit der Viskosität an und quadratisch mit der Geschwindigkeit. Vergrößert man die Kanalhöhe zwischen Rakel und Substrat, verringert sich der Staudruck.

Bornemann erwähnt unterfüllte und normalgefüllte Näpfchen. [14], [25] Gleichzeitig werden Probleme durch Blasenentstehung in den Näpfchen erwähnt, die bei der Füllung zustande kommen können. Dies ist hauptsächlich bei kleineren ($\alpha_f < 90^\circ$) Flankenwinkeln der Fall, weil das Öffnung : Volumen-Verhältnis des Näpfchens dies geometrisch begünstigt und „kleine Ecken“ für den Druckstoff schwieriger zu erreichen sind.

Rakelweg:

Wenn der Druckstoff die Rakelkammer endgültig verlassen hat, geht es zur Drucklinie. Dieser Abschnitt wird als Rakelweg bezeichnet. Er ist abhängig von der Entfernung zwischen Rakelkammer und Drucklinie und von der Geschwindigkeit.

Auf dem Rakelweg können Lösemittel aus der Farbe teilweise verdampfen. Ähnlich dem Schmieren (Abbildung 2-6) kann die Farbe aufgrund von zu guter Benetzung aus den Nöpfchen auslaufen (Abbildung 1-1 links); dies kann jedoch den Transfer auf starre Substrate unterstützen. [10], [24], [25], [27], [44] Die gängigen Druckstoffe im Tiefdruck verhalten sich Newton-ähnlich.

Drucklinie oder Druckspalt:

Den Bereich vom Substrateintritt bis zum Substrataustritt nennt man Drucklinie oder auch Druckspalt. Sowohl die Radien von Gravur- und Presseurwalze, als auch die Pressung zwischen diesen zwei Walzen beeinflussen den Einlauf (evtl. Wulstbildung) und den Auslauf (unterschiedliche Spaltungs- oder Leerungsgeschwindigkeiten der Farbe) im Druckprozess. Die Parameter und die Farbe im industriellen Druck sind hauptsächlich auf saugfähige Substrate eingestellt. Dies verringert die Farbspaltung, weil der Druckstoff schon in der Drucklinie die Nöpfchen in Richtung Substratinneres verlässt. Geschieht dies nicht, findet hinter dem Druckspalt eine die Druckqualität stark prägende Farbspaltung statt. [1], [6], [7], [10]–[13], [15], [18], [23]–[25], [27], [32], [44]–[46]

2.5 Farbspaltung und viscous fingering

Jedes der oben angeführten Druckverfahren ist mit dem Phänomen der Farbspaltung verbunden. Unter Farbspaltung versteht man das Spalten einer flüssigen Farbe, die sich zwischen zwei sich voneinander bewegendes Festkörperoberflächen befindet, wobei ein Teil der Flüssigkeit an jeder der beiden Oberflächen haften bleibt.

Die Fluidmechanik der Farbspaltung ähnelt der Lubrikation von Maschinenteilen. [6]–[8], [14], [23], [25], [32], [47]–[71] Das bereits in der Einleitung erwähnte viscous fingering ist somit ein seit langem beobachtetes und auch gut beschriebenes Phänomen. Auch nichtnewtonsche Flüssigkeiten wurden hinsichtlich ihrer Fluidmechanik erforscht. [7], [32] Dabei ist die Instabilität nichtnewtonscher Flüssigkeiten in Simulationen bei kleineren Geschwindigkeiten beobachtet und auch zweidimensional simuliert worden. Eine dreidimensionale Simulation wurde von Ahn präsentiert [69].

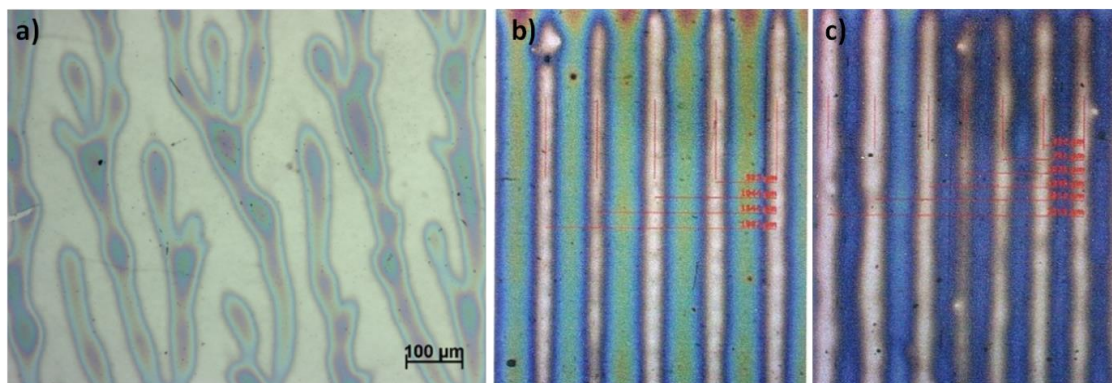


Abbildung 2-8: Charakteristische Mikroskopaufnahmen von einer im Offset- (a) und im Tiefdruck (b; c) gedruckten Vollton-PEDOT:PSS-Schicht; (Reuter und Schmidt [7], [32]).

Außer den Arbeiten, die im theoretischen Teil erwähnt sind, gibt es keinen expliziten Ansatz, den Einfluss der Oberflächenenergie einer der Walzen auf die Farbspaltung zu untersuchen. Der Einfluss der Oberflächenrauheit wurde z. B. von Dowson [60] betrachtet. Auch die Scherung des Druckstoffs und der Zustand der Materialien vor dem Erreichen des Druckspalts wurden bei den Simulationen ausgeklammert. Mittels einer Hele-Shaw-Zelle wurde experimentell ein Ansatz mit einer Membrane erprobt, wodurch eine Minderung des „viscous-fingering“ erreicht werden konnte. [51] Die Arbeit von Bornemann behandelt die Füllung der Nöpfchen unter direkter Beobachtung. Eine Blasenbildung in den Nöpfchen wird nachgewiesen und das Ergebnis in der gedruckten Schicht interpretiert. [44]

2.6 Leerung der Nöpfchen

Ein spezieller Fall der Farbspaltung geschieht in der Tiefdruckform in jedem Nöpfchen. Die mathematische Behandlung der Problematik der Farbspaltung im Druckprozess mit anschließender Filmbildung und viscous fingering wurde von Voß und Behler behandelt. [12], [13]

Eine detaillierte Simulation einzelner Nöpfchen und des Transfers der Farbe auf das Substrat ist - hauptsächlich im Kontext des Tampon-, Flexo- oder Offset-Tiefdruckes - durchgeführt worden. Für die Farbübertragung aus Nöpfchen gibt es dementsprechend eine Vielzahl an wissenschaftlichen Untersuchungen. In diesen Arbeiten wird meist keine reale Situation wiedergegeben, weil die Nöpfchen nicht symmetrisch gefüllt und entleert werden. [24] Es werden jedoch Details dargestellt, die man sonst nur schwer visualisieren kann.

So werden in der Arbeit von Ghadiri [16] zur Berechnung der Ströme von nicht kompressiblen Flüssigkeiten Kontinuitäts- und Momentgleichungen benutzt und unterschiedliche Parameter der Nöpfchengeometrie und der Kontaktwinkel (β und γ) simuliert (Abbildung 2-7). Die Simulation wurde mit dem Carreau-Model durchgeführt. Ein Teil der Ergebnisse der Simulation ist den Abbildung 2-10 und Abbildung 2-11 zu entnehmen. Die Tiefe wurde nicht explizit bei gleichem Volumen geändert, nur der Winkel wurde variiert. Die Geschwindigkeit der sich wegbewegenden Platte wurde im Unterschied zum Rotativ-Tiefdruck konstant gehalten. Im realen Druckprozess erfolgt die Spaltung nicht symmetrisch, sondern wird von der Bewegung beeinflusst.

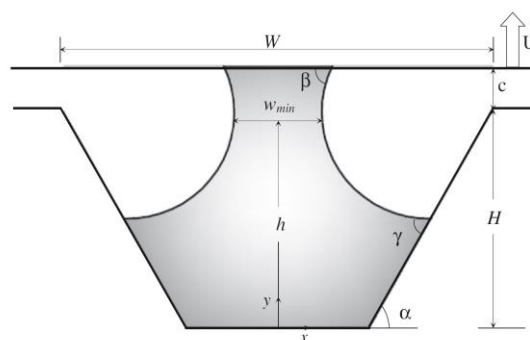


Abbildung 2-9: Geometrische und physikalische Größen, die bei den Berechnungen und Versuchen von Ghadiri mit einbezogen wurden. [16]

Das Übertragungsverhältnis (TR) ändert sich nicht mit der Tiefe bei konstant gehaltenem Winkel α der Nöpfchen. Die Bildungszeit der engsten Stelle (Hals oder w_{min}) und der TR steigt mit α und wird bei $\alpha = 45^\circ$ maximal; (TR von 92 %) (Abbildung 2-10 und Abbildung 2-11). Danach gibt es einen

Wendepunkt und der Hals entsteht schneller und näher am Nöpfchen-Boden → die TR sinkt. Die niedrigste Geschwindigkeit der Halsbildung hat die höchste TR bewirkt.

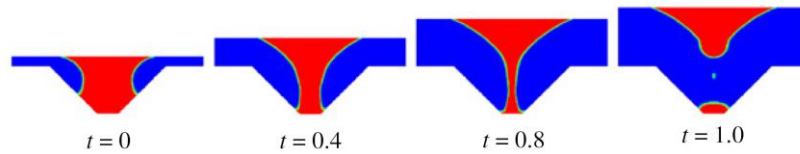


Abbildung 2-10: Simulation unmittelbarer Konturen von Volumenfraktionen des Druckstoff-Transfers bei $\alpha = 45^\circ$, $\beta = 15^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, übernommen von Ghadiri [16]

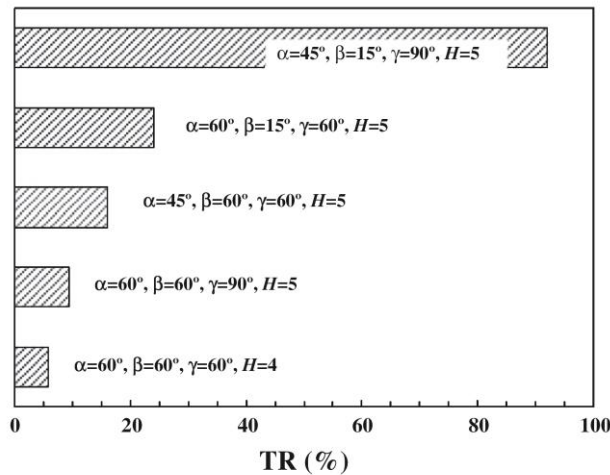


Abbildung 2-11: Vergleich berechneter Übertragungsverhältnisse bei unterschiedlichen Parametern, übernommen von Ghadiri [16]

Für die Flüssigkeitscharakteristik wurde eine Silbernanopartikel-Tinte mit 10 % Feststoffgehalt als Vorlage genommen.

In der Arbeit von Powell [72] wird die Lagrangesche-FEM-Methode verwendet, um die Trennung des Druckstoffs zu untersuchen, wobei man die dünnste Stelle betrachtet. Die Ergebnisse der Arbeit deuten darauf hin, dass ein Unterschied in der Leerung der Nöpfchen zwischen „direct gravure coating“ und „gravure-printing“ existiert ([22]). Fälschlicherweise wird hier „reverse gravure coating“ als „direct gravure coating“ bezeichnet, wobei der Unterschied in der Richtung des Gravurzylinders gegenüber der Bahn liegt. Die Leerung der Nöpfchen wird mittels der Geometrie, die in Abbildung 2-12 und Abbildung 2-13 zu sehen ist, realisiert; das Substrat wird nach unten bewegt.

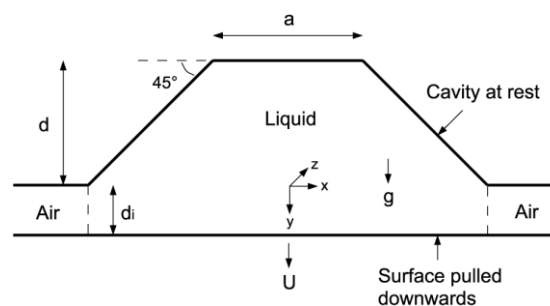


Abbildung 2-12: Skizze einer Gravurzelle für Drucksimulationen newtonscher Fluide von Powell. [72]

Huang et al. [17] haben Geometrie, Kontaktwinkel, Trenngeschwindigkeit, Nöpfchenvolumen und Gravitationsbeschleunigung mittels Simulation untersucht und ausgewertet. Die TR wurde in Zusammenhang mit den variierenden Parametern gestellt: steigende Geschwindigkeit, Viskosität,

oder Erniedrigung der Oberflächenspannung der Flüssigkeit führen zu einer Senkung der TR bei kleinem Substratkontaktwinkel und umgekehrt bei einem größeren Substratkontaktwinkel. Eine Abweichung zur TR gegenüber der theoretischen, quasi statischen Lösung, wurde bei steigender Kapillarzahl beobachtet. Die Substratoberfläche wurde nur durch den Kontaktwinkel definiert, es wurde aber darauf hingewiesen, dass dies nicht ausreicht, weil Rauheit sowie Porosität etc. die TR beeinflussen können; allerdings sind diese Parameter schwierig in einer Simulation zu berücksichtigen. Höhere Volumina wurden bei gleichbleibender Näpfchenöffnung, aber größerer Tiefe beobachtet, allerdings ist aufgrund des größeren Näpfchenvolumens die TR niedriger.

In der Arbeit von Kwon [20] werden die Adhäsions- und Kohäsionskräfte bei variiert Geometrie der Näpfchen (Abbildung 2-13) und Oberflächenspannung des Formzylinders (FZ) und des Substrates untersucht. Die Oberfläche des FZ wurde mit Chrom (Cr) oder „Diamond-Like-Carbon“ (DLC) modifiziert. Dabei wird eine Oberflächenenergie von $34,19 \text{ mNm}^{-1}$ bei Cr und $50,74 \text{ mNm}^{-1}$ bei DLC beschichteten Oberflächen ermittelt.

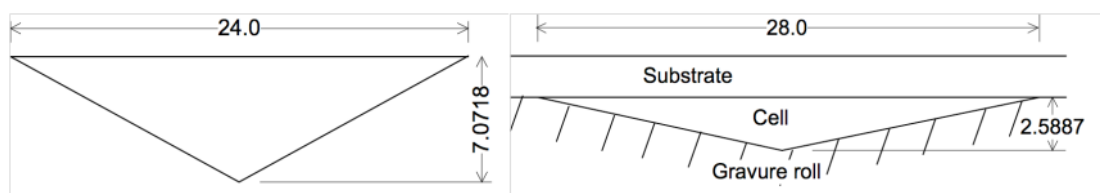


Abbildung 2-13: Variierende Näpfchengeometrie nach Kwon et al. [20]

Die Adhäsionsarbeit zu Form und Substrat wurde im Zusammenhang mit der Oberflächenspannung der gedruckten Flüssigkeit ausgewertet. Die daraus folgende Bedingung wurde wie folgt formuliert:

$$Wa_{IS} \times L_{IS} > Wa_{IC} \times L_{IC}$$

wobei Wa_{IS} und Wa_{IC} die Adhäsionsarbeit zwischen Flüssigkeit und Substrat oder Näpfchen ist. L_{IS} und L_{IC} sind die Kontaktlinien der Flüssigkeit zur jeweiligen Oberfläche. Eine bessere Übertragung kann bei kleinerem Seitenverhältnis (AR) beobachtet werden. In dieser Arbeit wurde auch die Qualität der gedruckten Schichten untersucht, mit dem Ergebnis, dass eine höhere Oberflächenspannung der Druckform sich als besser für ein stabiles Druckergebnis erweist.

Sankaran und Rothstein [73] berichten über experimentelle Untersuchungen zur Übertragung von nichtnewtonschen Flüssigkeiten mit einer viskoelastischen Charakteristik (Polyethylenoxid: PEO) unter Einbeziehung der Gravitation (siehe Abbildung 2-14). Die Maße der untersuchten Näpfchen sind allerdings im Vergleich mit dem realen Tiefdruck überdimensioniert ($R = 2,5 \text{ mm}$ und $h = 0,5$ und 1 mm). Mit einer CaBER-Einrichtung wurden die gezogenen Fäden bis zum Reißen gedehnt und die Übertragungsraten ausgewertet.

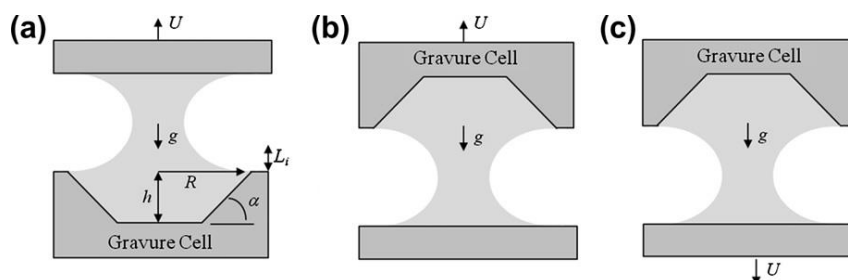


Abbildung 2-14: Versuchsdarstellung der Leerung der Näpfchen in Bezug auf die Erdbeschleunigung; Sankaran [73]

Die Übertragungsrates von viskoelastischen Materialien wird bis zu einem Plateau gesteigert. Genauso wie bei Kwon wird bei kleinerer AR eine höhere TR beobachtet, die bei Konfiguration „c“ nahezu 90 % erreicht, wobei diese bei unelastischen Flüssigkeiten jedoch nicht erreicht wird.

Eine Darstellung des von Sankaran berücksichtigten Phänomens in der Druckmaschine wird aus den geometrischen Gegebenheiten deutlich (Abbildung 2-15).

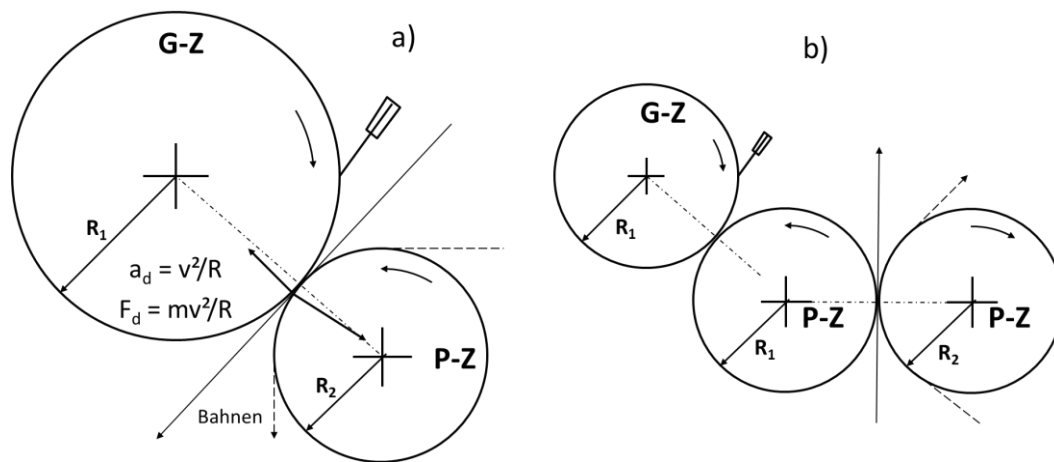


Abbildung 2-15: Wirkung von Zentrifugalkraft und Beschleunigung im Druckspalt; nach (Zeitungsdruckmaschinen Tiefdruck links; Flexo, Offset-Tiefdruck-Prinzip rechts); abgewandt und zusammengestellt aus [1], [9], [10], [34]

Wie in der Abbildung zu sehen ist, ist die Zentrifugalkraft beim G-Z kleiner als beim P-Z. Bei geradliniger/tangentialer Bahnführung durch den Spalt wirkt nur die Adhäsionskraft des Druckstoffes gegen die Leerung der Nöpfchen, die Zentrifugalkraft wirkt unterstützend. Bei Umschlingung der Bahn um den P-Z erfährt der Druckstoff zusätzlich eine Zentripetalkraft, die mit kleinerem Durchmesser R_2 des P-Z steigt. Jedoch gibt es, wie in der Arbeit von Sankaran [73] gezeigt, einen deutlichen Unterschied bei der Leerung des Nöpfchens, wenn man die bedruckte Bahn oder das Nöpfchen von der geraden Linie weg bewegt.

In der Arbeit von Behler [13] wurde in Spaltversuchen mit hydrophobierten Oberflächen ölartige Flüssigkeit gespalten, Brötz [15] beschreibt in seiner Arbeit auch einen Rückfluss am Auslauf des Druckspaltes, der evtl. zur Wellenzahlminderung führen kann. Die in Betracht gezogenen Druckstoffe sind vor allem Offsetfarben ähnlich, das heißt, hochviskos. Es fehlt an Untersuchungen mit niedrigviskosen und eine hohe Oberflächenspannung aufweisenden Flüssigkeiten.

2.7 Gedruckte organische Solarzellen

Am Institut für Print und Medientechnik wird Unterschiedlichstes aus dem Bereich der gedruckten Elektronik produziert und erforscht. In diesem Bereich haben die Solarzellen einen speziellen Platz eingenommen, weil sie durch ihre angestrebte Großflächigkeit und Menge das Potential der vorhandenen Drucktechnologien sehr gut ausschöpfen können. Die Einflussfaktoren auf den Wirkungsgrad einer organischen Solarzelle sind unterschiedlicher Art, jedoch hängt hiervon die Herangehensweise bei ihrer Herstellung ab. Das „organisch“ steht hier für organische Halbleiter. Generell spricht man über zwei Grundkonzepte der Solarzelle: 1. normaler und 2. inverser Aufbau, wobei das Substrat, das verwendete Material und die Technologie eine Rolle spielen können. [74]

Der inverse Aufbau wird meist bei der Verwendung nicht transparenter Substrate gewählt. Ein möglicher inverser Aufbau ist in der Abbildung 2-16 zu sehen.

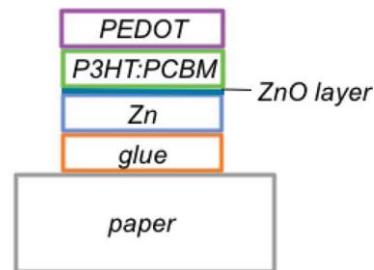


Abbildung 2-16: Inverser Aufbau einer gedruckten organischen Solarzelle [2]; Substrat: Papier, gedruckter Kleber und umgehaftete Zn-Elektrode, ZnO Schicht als Elektronextraktionsschicht, P3HT:PCBM-Halbleiter und obere Elektrode aus PEDOT:PSS.

Bei diesem Aufbau wird die PEDOT:PSS-Schicht in Form einer Wasserdispersion auf die wasserabweisende P3HT:PCBM Halbleiterschicht verdruckt, was natürliche Benetzungsprobleme bereitet. Dies wird auch in mehreren Publikationen deutlich. [46], [74]–[78] Gleichzeitig wird in der Arbeit von Voigt ausdrücklich berichtet, dass die Qualität der Schichten des PEDOT:PSS einen deutlichen Einfluss auf die Leistung der Solarzelle hat. [78] Es werden Anpassungen (Oberflächenspannung, Zusätze, Behandlung mit Plasma) am Druckstoff und Bedruckstoff präsentiert und man kann eine Verbesserung beobachten, allerdings ist das Ergebnis nicht vollständig zufriedenstellend.

Die höchste Effizienz einer im Labormaßstab hergestellten organischen Solarzelle erreicht derzeit ca. 12 %. Im Massendruck hergestellte Solarzellen erreichen eine Effizienz von bis zu 3 %. [46]

3 Zielsetzung

In den Arbeiten von Behler, Hübner, Manuelli, Maurer, Schlegel und Voß [12], [13], [18], [23], [79], [80] etc. wird hauptsächlich die Schichtbildung im Offset betrachtet. Die Arbeiten aus dem Feld des Tiefdrucks [14], [24], [25], [37], [64], [81] behandeln wiederum hauptsächlich Druckmaterialien, die durch ihre Eigenschaften weit von den in der gedruckten Elektronik angewandten Materialien abweichen. In anderen Arbeiten [16], [20], [27], [45], [82], [83] wird die Schichtbildung diskutiert, allerdings ohne Oberflächenspannungsmodifizierung der Druckform und ohne sichtbare Verbesserung der Schichtbildung. Deshalb wird in dieser Arbeit angestrebt, das Druckverfahren so zu modifizieren, dass auch schlecht druckbare Materialien eine möglichst optimale Schichtbildung ermöglichen, um in der gedruckten Elektronik eine Anwendung zu finden. Hierbei gilt die Annahme, dass eine Modifikation der Oberfläche einer Tiefdruckform das Drucken einer kompakten, homogenen Schicht mit nichtnewtonschen Flüssigkeiten erleichtert. Diese Annahme beruht auf der Erfahrung aus dem Trockenoffset, bei dem die Farbe an nichtdruckenden Stellen nicht haftet.

Die Behandlung der Form soll für unterschiedliche Materialien wirksam sein und die optimalen Druckparameter unter diesen Bedingungen sollen untersucht und bewertet werden. Die Modifikation soll auf einer Beschichtung mit einem perfluorierten Polymer basieren, das die Oberflächenenergie herabsetzt, sodass der Druckstoff von der Druckform abgewiesen wird. Dies sollte die Leerung der eingravierten Vertiefungen - und gleichzeitig die Schichtbildung - im positiven Sinn beeinflussen. Im Falle eingetrockneter Druckstoffreste in den Nöpfchen sollte ebenfalls eine leichtere Reinigung der Druckform möglich sein. Auf die üblicherweise eingesetzte Aufladung zur Unterstützung der Entleerung der Nöpfchen [1], [9], [37] wird jedoch verzichtet.

In Abbildung 3-1 ist ein Schema des Versuchsablaufs dargestellt. Der gewöhnliche Druckstoffübertragungsprozess im Tiefdruck ist im linken Bereich zu sehen. Die Stoffgrößen, die variiert werden sollen, sind im oberen, die im Prozess regelbaren und auch variierten Prozessgrößen sind im rechten Bereich abgebildet. Die Stoff- und Prozessgrößen beeinflussen den Ablauf wesentlich; dies lässt sich bei den gedruckten Produkten anhand der Prozessparameter ermitteln.

Der Versuchsablauf kann anhand des Schemas in der Abbildung 3-1 nachvollzogen werden. Proben werden immer parallel in einem Durchgang mit einer unbehandelten und hydrophobierten Form gedruckt, um einen direkten Vergleich zu erhalten. Bei Abweichungen, die durch ungeplante und unvorhersehbare Phänomene auftreten, wird der Ablauf entsprechend aktualisiert.

Die Schichtbildung mit unterschiedlichen Druckstoffen soll Unterschiede aufzeigen, die auf die Materialbasis zurückzuführen sind. Ebenso wird experimentell gezeigt, dass und wie die Lösemittel die Schichtbildung beeinflussen können. Die Viskositäts- und Oberflächenspannungseffekte der Druckstoffe werden untersucht. Erreicht werden soll eine homogen gedruckte, wellenfreie Schicht. Dabei soll stets der Vergleich der hydrophobierten mit einer unbehandelten Druckform im Mittelpunkt stehen.

Die in den Experimenten verwendeten Druckstoffe werden in folgende Unterklassen eingeordnet und in diesen Gruppen separat durch Prozessgrößenänderung untereinander getestet, untersucht, ausgewertet und miteinander verglichen:

- a) Druckfarbe Cyan, wasser- und lösemittelbasiert
- b) PEDOT:PSS als Clevios P–basierte Dispersionen mit diversen Additiven (Cl.P, P25T012 etc.)
- c) PEDOT:PSS als SV3-basierte Dispersion mit variierender Konzentration (Viskosität)
- d) PEDOT:PSS–basierte Dispersion vom Hersteller: Clevios PH1000
- e) Halbleiter / lösemittelbasierte Dispersion
- f) Halbleiter- und Silberbasierte wässrige Nanopartikel-Dispersionen
- g) ZnO–Nanopartikel-Dispersionen

Die Materialien sollen an einer Versuchsdruckmaschine verdruckt und die getrockneten Schichten optisch, elektrisch und mechanisch charakterisiert werden. Nach Auswertung der einzelnen Schichten wird die bestmögliche Kombination zur Herstellung einer funktionsfähigen Solarzelle ermittelt.

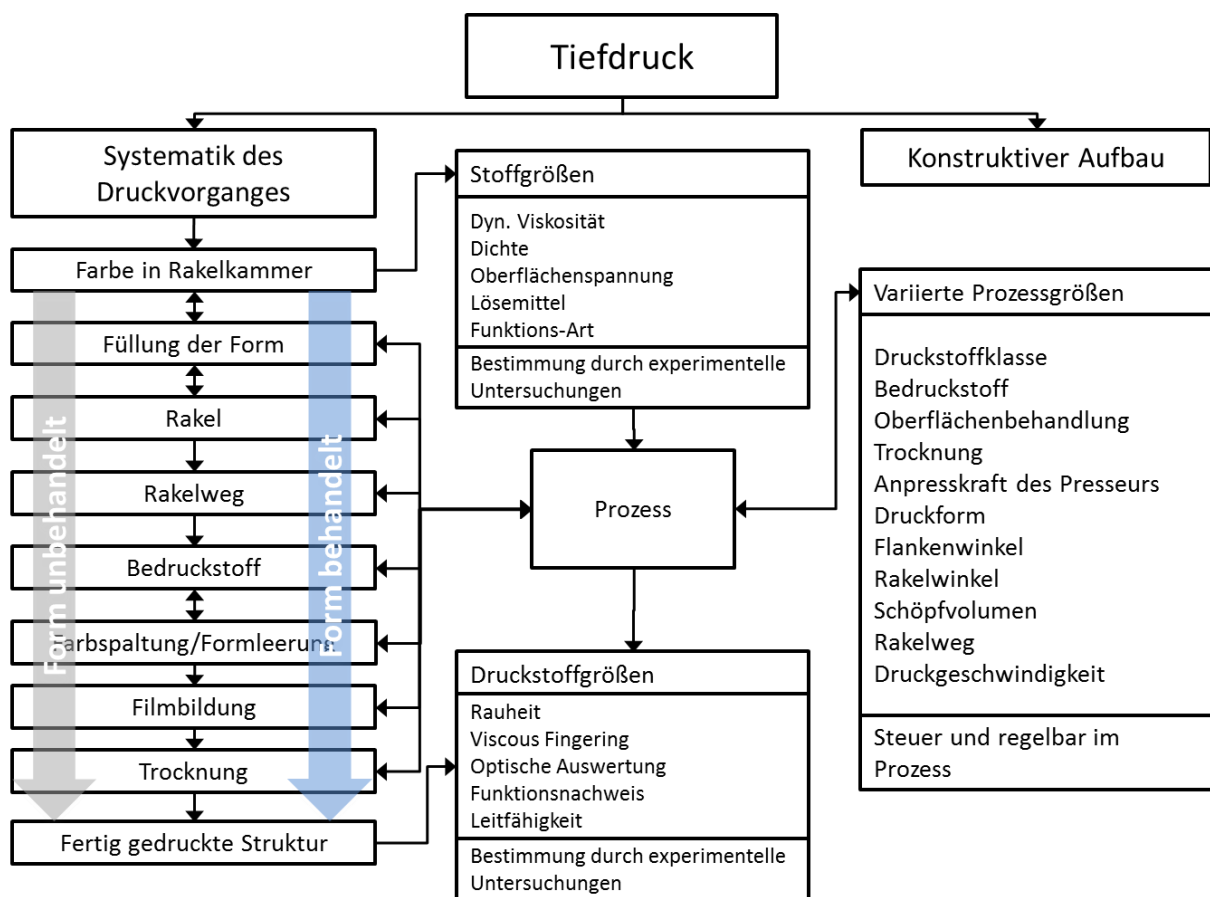


Abbildung 3-1: Versuchsablauf; abgewandelt nach Maurer [79]

4 Theoretische Grundlagen

4.1 Oberflächenspannung

Die vorliegende Arbeit hat die Auswirkungen der Hydrophobierung der Druckform zum Thema, deshalb wird die Oberflächenspannung mit ihren möglichen Auswirkungen kurz erläutert. Thermodynamisch bedingt nehmen zwei nicht mischbare Stoffe, die aneinander grenzen, eine Form ein, bei der sich ihre Kontaktfläche minimiert, sodass die meisten Moleküle sich im Inneren des Volumens befinden und von gleichen interagierenden Nachbarmolekülen umgeben sind. Deshalb tendieren kleine Flüssigkeitstropfen dazu, eine kugelförmige Gestalt anzunehmen, eine Form, bei der das Verhältnis von Volumen zu Oberfläche am günstigsten ist. Will man die Oberfläche ändern, muss eine Arbeit dw geleistet werden. Als Beispiel kann die Drahtbügelmethode nach Lenard dienen, bei der ein Drahtbügel der Länge l aus einer Flüssigkeitsoberfläche gezogen wird. Die Kraft F_γ , die für die Strecke s aufgewendet wird, bedingt eine Arbeit $dw = 2\gamma s$. Die Oberflächenspannung γ [mN/m oder mJ/m²] ist eine Materialkonstante, die von den innerhalb der Flüssigkeit herrschenden Wechselwirkungen abhängt. Bei Festkörpern ist die Oberflächenspannung nicht direkt messbar. Hier ist Oberflächenenergie als Energie definiert, die für die Schaffung einer neuen, freien Oberfläche benötigt wird. Sie ist bei Flüssigkeiten vom Betrag her identisch mit der Oberflächenspannung. [84], [85]

Die Kräfte und Wechselwirkungen innerhalb eines Stoffes (in diesem Fall einer Flüssigkeit), die deren Gestalt bestimmen, haben unterschiedliche Ursprünge und Maße, deren Summe man als Kohäsion bezeichnet. Die Wechselwirkungen, die zwischen unterschiedlichen Stoffen wirken, werden als Adhäsion bezeichnet. Oft wird nicht von „Stoffen“, sondern von Phasen gesprochen. In der vorliegenden Arbeit werden Dispersionen als „einphasig“ bzw. als ein Stoff betrachtet. Die Wechselwirkungen innerhalb und zwischen den Stoffen können prinzipiell folgenden Ursprung haben und eine Haftkraft [N/cm²] bewirken (spezifische Haftkräfte zwischen Festkörpern im Vakuum bei einer Wechselwirkungsart):

- Chemische Bindung $1,4 \cdot 10^7$ [N/cm²]
- Statische Dipole $1,75 \cdot 10^5$ [N/cm²]
- Dispersionskräfte $6,3 \cdot 10^5$ [N/cm²]
- Elektrostatische Wechselwirkungen $2,4 \cdot 10^3$ [N/cm²]
- Induzierte Dipole $6,6 \cdot 10^3$ [N/cm²]

(Nach Jacobasch und Kabir [86]–[89])

Beim Kontakt einer Flüssigkeit mit einem Substrat können theoretisch alle diese Wechselwirkungen auftreten. Dazu können noch Donor-Akzeptor-Bindungen in den Brönstedt- oder Lewis Säure-Base-Wechselwirkungen auftreten (ebenso Wasserstoffbrücken).

Die unterschiedliche Oberflächenspannung von Stoffen hat zur Folge, dass ein Tripel-Stoffsystem Substrat / Flüssigkeit / Umgebungsgas die niedrigste Energie einnimmt. Dies kann bis zur Bildung eines Tropfens mit Kugeloberfläche führen. Dieses Verhalten wird als „Methode des liegenden

Tropfens“ zur Ermittlung des Kontaktwinkels, den eine Flüssigkeit mit einem Substrat bildet, verwendet (Abbildung 4-1). [85]

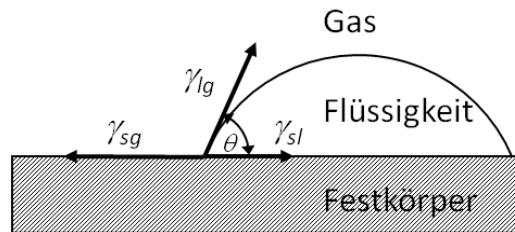


Abbildung 4-1: Liegender Tropfen auf einem Substrat mit den Vektoren, die die Grenzflächenspannung beeinflussen (s – solid, g – gaseus, l – liquidus; θ – Kontaktwinkel)

Der Kontaktwinkel wird in die Young'sche Gleichung eingesetzt:

$$\gamma_{lg} \cdot \cos \theta = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} \quad 4-1$$

Die Oberflächenspannung von Festkörpern wird nach Owens-Wendt-Kaeble ausgewertet. [90] Es handelt sich um eine statische Methode, die von der Voraussetzung ausgeht, dass Benetzungsvorgänge reversibel verlaufen. Die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten wird mit der Methode des „hängenden Tropfens“, auch als Tropfengewichtsmethode bekannt, ermittelt. [85], [91] Zwei Modelle beschreiben, wie eine Flüssigkeit eine reale raue Oberfläche benetzt (Abbildung 4-2).

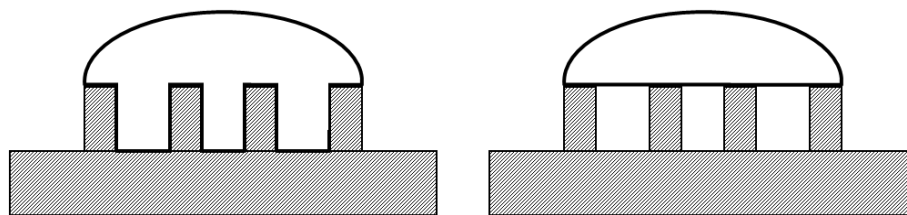


Abbildung 4-2: Benetzungsmechanismen strukturierter Oberflächen (homogen nach Wenzel (links) und heterogen nach Cassie-Baxter (rechts))

Nach dem Wenzel-Modell (links) wird die Oberfläche benetzt, indem die Zwischenräume unter dem Tropfen aufgefüllt werden. Werden die Zwischenräume nicht benetzt, spricht man vom Cassie-Baxter-Modell, bei dem nur die Rauheitsspitzen benetzt werden. Dies ist auch als Lotuseffekt bekannt. [92]

4.1.1 Dynamischer Kontaktwinkel

In der Praxis ist ein reversibles Benetzungsverhalten eher die Ausnahme und eine Kontaktwinkel-Hysterese wird häufig beobachtet, wenn das Substrat geneigt wird (Abbildung 4-3; Vorrückwinkel θ_v und Rückzugswinkel θ_r). [19] Die Winkel können unter anderem Funktionen der Temperatur, Viskosität, Geschwindigkeit und Tropfengröße sein, weshalb das Ergebnis stark von den Messbedingungen abhängt. [93]–[95] Die Hysterese ist im Druckprozess bei allen Farbübergaben präsent, z. B. beim Farbauftrag auf die Form oder im Druckspalt, wenn der Druckstoff sich von der Druckformoberfläche trennen und den Bedruckstoff benetzen muss.

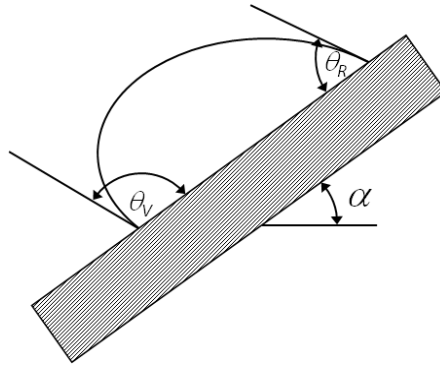


Abbildung 4-3: Messprinzip der geneigten Platte, Ermittlung des Vorrückwinkels θ_v und Rückzugwinkels θ_r

Wie sich des Weiteren zeigen wird, können selbst Flüssigkeiten, die an hydrophoben Oberflächen abgestoßen werden, auf diesen verharren. Die Ursachen des Verweilens von Flüssigkeiten auf hydrophoben Substraten sind auf intermolekulare Wechselwirkungen zurückzuführen (London-Kräfte, etc.). [84], [86]–[89]

Wie bereits erwähnt, wird eine Kontaktwinkel-Hysterese häufig beobachtet. Im dynamischen Druckprozess ist dies umso deutlicher und wichtiger, weil die Geschwindigkeit der Benetzung und Entnetzung deutlich höher als im praktisch stationären Messvorgang ist. Streng genommen könnte sogar ein standardisierter Druckprozess als Prüfprozess eingeführt werden, weil viele dynamische Nuancen der Flüssigkeiten sehr empfindlich wiedergegeben werden, die unter stationären Bedingungen nicht beobachtet werden können. Um die Hysterese messen zu können, beobachtet man die Kontaktwinkel eines Tropfens auf einer Substratoberfläche (Krüss). Dabei sind das Tropfenvolumen und die Aufprallgeschwindigkeit bekannt und einstellbar. Es ist allerdings wichtig, dass die flüssigkeitsspendende Kapillare einen 90° Kontaktwinkel zu der zu testenden Flüssigkeit hat, weil sonst Fehler wegen der Verformung des zu vermessenden Tropfens auftreten. [96] Eine andere Methode beruht auf der Betrachtung der Hysterese auf einer geneigten Ebene, die schwenkbar ist und deren Neigungswinkel sich mit einer Genauigkeit von 1° ablesen lässt (Abbildung 4-4). [85], [93]

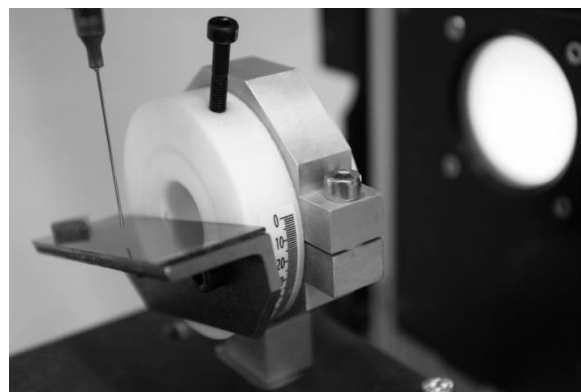


Abbildung 4-4: Einrichtung zur Messung der Kontaktwinkel-Hysterese

Man kann davon ausgehen, dass die Unterschiede zwischen Vorrückwinkel θ_v und Rückzugwinkel θ_r umso größer ausfallen, je höher die Geschwindigkeit eines Tropfens an der Oberfläche ist. Das gleiche Ergebnis kann man bei höherviskosen Druckstoffen erwarten und es zeigt sich auch bei Druck- und Tackversuchen. Der Grund für die langsame Verformung liegt im inneren Reibungswiderstand (Viskosität), der überwunden werden muss, um die energetisch günstigste Form zu erhalten. Ist allerdings der Energiegewinn an der Oberflächenminimierung kleiner, oder der Energieverlust durch die Viskosität größer, bleibt die ursprüngliche Form des zu testenden Materials

unverändert, oder es wird ein energetisches Minimum eingenommen, das nicht einer kugelförmigen Oberfläche entspricht, selbst wenn die Ebene geneigt wird. [93], [97]

4.2 Kapillarität

Die Tendenz von Flüssigkeiten, in einem engen Gefäß aufzusteigen, wird als Kapillarität bezeichnet. Sie ist eine Konsequenz der Oberflächenspannung für den Fall, dass die Energiebilanz dann am günstigsten ist, wenn die größtmögliche Oberfläche mit einer benetzenden Flüssigkeit bedeckt ist. Diesem Phänomen wirkt die Viskosität einer Flüssigkeit entgegen, denn je enger die Kapillare ist, umso höher ist der Flusswiderstand. [98]

Im Tiefdruck wirkt sich die Kapillarität auf zwei Arten aus: einerseits in den gravierten Kavitäten und andererseits in der Drucklinie. Die Kapillarität, die in den Kavitäten (der Gravur) auftritt, ist seit dem Anfang der Geschichte des Tiefdrucks als Fakt bekannt (Kap. 2.8). Die Hydrophobierung der Näpfchen ändert das Vorzeichen der Kapillarität des Druckstoffs, das heißt, der Druckstoff wird aus den Näpfchen abgestoßen. Ein Vorteil des Tiefdrucks ist, dass der Druckstoff mit Kraft (Kapitel 4.7) in die Näpfchen gepresst wird; dies ist beim Offset- oder Flexodruck nicht möglich. Somit kann trotz der hydrophoben Oberfläche des Näpfchens die Form mit dem Druckstoff gefüllt werden.

4.2.1 Viscous fingering als Folge der Kapillarität

Wie im Kapitel 4.6 dargestellt, kann man das viscous fingering durch Schöpfvolumen, Oberflächenspannung und zwei Konstanten - unter der Annahme, dass der Druckspalt als eine langgezogene Kapillare angesehen werden kann - beschreiben.

Es besteht aber nun die Annahme, dass der Druckspalt sich wie eine langgezogene Kapillare verhält. Niedrigviskose Druckstoffe mit hoher Oberflächenspannung und nicht vernachlässigbarem Polymeranteil können von der übertragenen Schicht in den Druckspalt zurückfließen und dadurch dort eine erhöhte laterale Strömung ausbilden. Dies kann eine Minderung der Wellenzahl verursachen. [15] Hierbei kann der Einfluss der Oberflächenspannung jedoch nicht vernachlässigt werden.

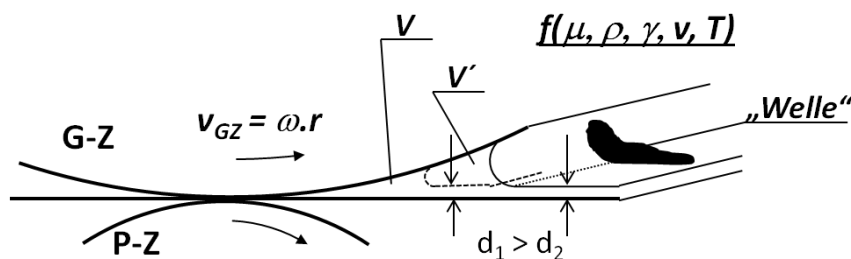


Abbildung 4-5: Verschiebung der Lamellenspaltung nach der Drucklinie aufgrund von Kapillaritätsströmung gegen die Druckrichtung (die Oberfläche von G-Z soll als volltongraviert verstanden werden)

4.3 Rheologie

Als Rheologie bezeichnet man die Fließeigenschaften von Materie, als Viskosität die Zähflüssigkeit eines Fluids. Sie wird geprägt durch die Kräfte, die zwischen den Teilchen innerhalb der Flüssigkeit wirken (Kohäsion). Die Viskosität kann ermittelt werden, indem man auf ein Fluid eine äußere Kraft wirken lässt und die Gegenkraft aus dem Inneren der Flüssigkeit ermittelt. Meist sind dies zwischenmolekulare Kräfte. Die mechanische Belastung einer Flüssigkeit wird als Scherung, die Steigung der Scherung als Scherrate bezeichnet. Wenn der Flusswiderstand bei steigender Scherrate proportional ansteigt, spricht man von einer newtonschen Flüssigkeit. Manchmal werden durch die Belastung einer ruhenden Flüssigkeit die inneren Kräfte gestört, dann steigt der Flusswiderstand nicht proportional zur Belastung und man spricht von einer nichtnewtonschen Flüssigkeit.

Die meisten Tiefdruckfarben kann man als (nahezu) newtonsche Flüssigkeiten beschreiben; die Druckstoffe für die gedruckte Elektronik zeigen jedoch häufig ein starkes nichtnewtonsches Verhalten. Wenn nach einer Verformung von Materie diese wieder in ihren Ursprungszustand zurückkehrt, spricht man von Elastizität. Fluide, die erst nach einer Belastung fließen und davor nur ein elastisches Verhalten zeigen, gelten als viskoelastisch. Die Viskoelastizität beruht im Falle der Makromoleküle vor allem auf den langen, ungeordneten Ketten, die sich bei Belastung elastisch strecken und danach die so aufgebaute Spannung wieder abbauen. Um diese Eigenschaft zu prüfen benutzt man den Kriechtest nach Burger (Abbildung 4-6)

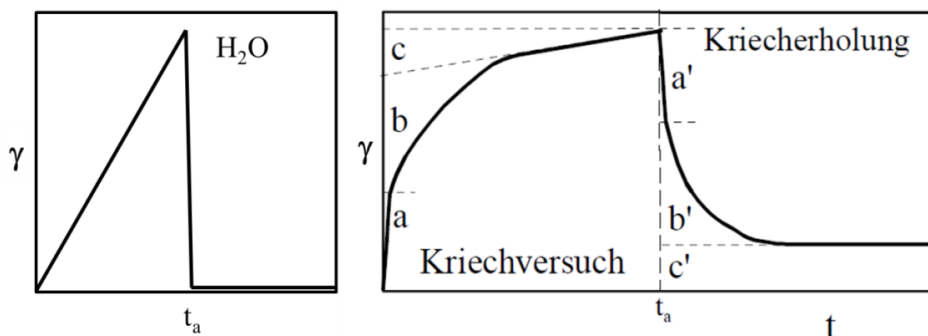


Abbildung 4-6: Kriechtest von Wasser (links) und einer nichtnewtonschen Flüssigkeit (rechts) nach Burger: Die zu untersuchende Materie wird einer mechanischen Belastung ausgesetzt, wobei sie steigender Deformation γ unterliegt; anfänglich elastisches Verhalten (a), Kriechbereich (b) und irreversibles viskoses Fließen (c). Bild rechts aus [99]

Bei der Messung (vergleiche [99]) treten bei einer viskoelastischen Flüssigkeit alle drei Phasen auf: elastische, kriechende und irreversible/viskose Phase. Bei Wasser ist der Verlauf der Kurve linear, es existiert keine elastische Phase; dies bezeichnet man als newtonsches Verhalten.

4.4 Oberflächenbehandlung

In diesem Kapitel soll ein kleiner Überblick über die Behandlungs- und Beschichtungsprozesse gegeben werden, die in dieser Arbeit Anwendung finden. Generell gilt: wenn eine Oberfläche behandelt werden soll, ist die Zielcharakteristik für die Prozess- und Materialauswahl maßgebend. Dadurch ist es möglich, einen bestimmten Stoff auf unterschiedliche Art und Weise auf eine bestimmte Oberfläche aufzutragen.

4.4.1 Plasma

Als Plasma bezeichnet man einen Aggregatzustand, in dem sich Stoffe in einem angeregten Zustand befinden und zum Teil oder fast vollständig ionisiert sind. Das Hauptmerkmal eines Plasmas ist die um ein Vielfaches höhere Energie der Teilchen im Plasmazustand, verglichen mit dem Grundzustand. Die Anregung kommt entweder durch äußere Energiezufuhr oder durch eine chemische Reaktion zustande. Die Dauer des angeregten Zustandes ist abhängig von den Umgebungsparametern, das heißt, sobald eine effektive Relaxation möglich ist, z.B. in Form eines Zusammenstoßes / einer Rekombination zweier Radikale oder Ionen, reagieren diese und können eine Verbindung eingehen oder in den Grundzustand relaxieren (He-, Ar- oder anderes Inert-Gas-Plasma in Leuchtröhren). Die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes ist mit zunehmender Konzentration der Teilchen im gegebenen Volumen größer, d.h., je höher der Umgebungsdruck, umso kleiner ist die Lebensdauer der angeregten Teilchen. [100]–[102] Auf der anderen Seite benötigt eine Behandlung im Niederdruck mehr Zeit. Dies kann bei sensiblen Oberflächen effektiv sein. [46]

Eine Plasmabehandlung zu Beginn des Druckvorgangs bewirkt eine temporäre Änderung der physikalisch chemischen Eigenschaften der behandelten Oberfläche. Es können sich neue -OH, -COH, -COOH-Gruppen an der Substratoberfläche organischer Materialien bilden, die eine Veränderung der Oberflächenenergie verursachen können. [103]–[105]

Auch anorganische Materialien lassen sich gut mit Plasma initialisieren. Generell bewirken Plasmen, deren Parameter man modulieren kann, deutliche Eigenschaftsänderungen (Auswahl wichtiger Parameter in **Tabelle 4-1.**)

Tabelle 4-1: Einstufung der verwendeten (grau markiert) Plasmabehandlung; Druck ≈ Umgebungsdruck, Geometrie ≈ „Brennart“ des Plasmas in Bezug auf Elektrodenanordnung, Isoliermaterial zwischen den Elektroden im „Brennbereich“ des Plasmas, Temperatur → K, Brennmedium und Energiequelle. [100]–[103]

	Druck	Geometrie	Material	Temperatur	Medium	Quelle
Plasma	nieder-	volumen-	barrieren-	<3x10 ³ °K	Gas (g)	DC
	atmosphären-	planar-	barrierenfrei-	3-6 x10 ³ °K	Liquid (l)	AC
	hoch-	filament-		>6x10 ³ °K		chemische Reaktion

In Tabelle 4-1 sind die Charakteristiken aufgeführt, die für eine gängige Substratbehandlung zutreffen (grau unterlegt). Es handelt sich dabei um ein „Volume- dielectric barrier Discharge-Plasma“ (Volume-DBD). Hierbei befindet sich das zu behandelnde Substrat zwischen zwei Elektroden, wovon mindestens eine mit einer Barriere versehen ist. Eine Wechselspannung an den Elektroden regt das Reaktionsgas (Luft) an. (Abbildung 4-7 links) Allerdings ist die Homogenität dieser Behandlung nicht ideal. Störungen im „Brennbereich“ zwischen den Elektroden können zu einem heterogenen Ergebnis führen (Staub, Feuchtigkeit, E-Feld-Inhomogenität etc.). Diese Inhomogenität führt somit teilweise zu Filamenten, die als Funkenspuren sichtbar sind. Als Folge können sich im Falle einer vorher aufgetragenen Schicht kleine „pinholes“ bilden, die gerade bei gedruckter Elektronik die Funktion der Schichten negativ beeinflussen. Um die Homogenität zu erhöhen, wird vorzugsweise eine keramische Ummantelung der sonst freien Elektroden eingesetzt.

Diese Art Plasma ist für Substrate, die leitfähige Schichten beinhalten oder selbst leitfähig sind, nicht geeignet. Zu diesem Zweck gibt es eine geometrische Variation, die als „Spot-Plasma“ bekannt ist

und speziell für die Behandlung metallischer Oberflächen entwickelt wurde (Abbildung 4-7 Mitte). Die Arbeitstemperatur kann hier je nach Arbeitsgas und Technologie von 300 bis deutlich über 10.000 K betragen. Ein Beispiel ist der Auftrag keramischer Schichten auf die Anilox-Walze. [36], [100], [103], [106] Eine keramische Haschurwalze auf der Basis dieser Technologie wird für den Druck von Silber-Nanopartikeln verwendet (Prüfaufbau Kapitel 6.5.2). [107]

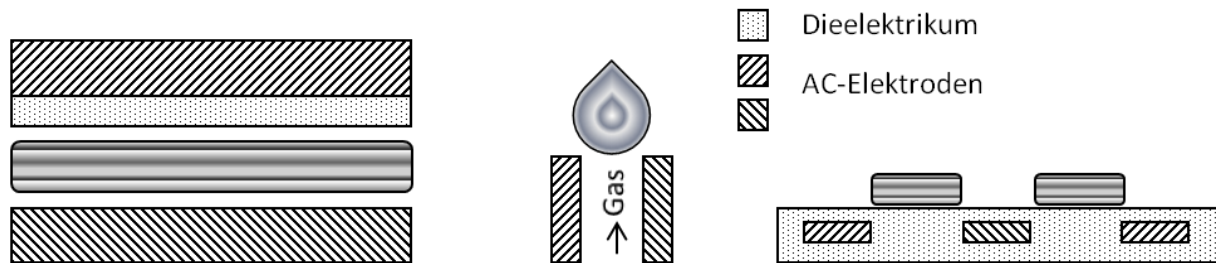


Abbildung 4-7: Geometrisch und funktionell unterschiedliche Plasmaquellen: Volume DBD (links), Spot-Plasma (Mitte) und Koplanar-Plasma (rechts);

Eine weitere Variante der Plasmabehandlung ist das Niederdruckplasma, das sowohl zur Oberflächenbehandlung als auch zum Ab- oder Auftrag vom Material genutzt werden kann. Niederdruckplasma wird größtenteils mittels Wechselspannung von mehreren kHz generiert. Die Elektroden können mehrere Dezimeter voneinander entfernt sein und müssen nicht unbedingt mit einer Barriere umhüllt sein. Ob es sich um Ab- oder Auftrag von Material handelt, hängt von der Mischung des Reaktionsmediums ab. Der Vorteil des Niederdruckplasmas liegt vor allem in der Homogenität, die über mehrere Dezimeter konstant gehalten werden kann und ebenso in der Möglichkeit, leitfähige Objekte zu behandeln. [108] Genauso werden Gravuren mittels Plasma-Ätzen realisiert. Eine weitere Variante der Niederdruckplasmabehandlung verringert die Oberflächenspannung keramischer Oberflächen (Fa. Zecher, I.T.S.). [36]

Eine schonende Plasmabehandlung bietet das sogenannte „Afterglow“-Verfahren. (Abbildung 5-7) Hierbei nutzt man die größere Halbwertszeit (in Millisekunden) der angeregten Teilchen, da im Niederdruckbereich die Teilchenrekombination wegen der niedrigeren Konzentration langsamer verläuft. Bei Atmosphärendruck und Luft als Medium kommt es hauptsächlich auf die Anwesenheit von NO_x - und O_3 -Molekülen und Radikalen sowie auf die UV-Strahlung an, die einen Behandlungseffekt an einer Oberfläche bewirken. [103], [105]

4.4.2 Beschichtung mit einer Flüssigkeit

Die am besten beherrschte Beschichtungstechnik ist die Beschichtung von Körpern und Substraten mit einer Flüssigkeit. Im allgemeinen sind die Bedingungen für die Schichtbildung abhängig von: Auftragsweise, Viskosität, Feststoffanteil, Monomeren- / Oligomerenanteil, Lösungsmittel, Oberflächenspannung, Trocknungsverhalten, Elastizität usw. [9], [84], [85] Von den vielen möglichen Beschichtungsvarianten werden in der vorliegenden Arbeit folgende angewandt:

Tauchen (dip-coating): Das Substrat wird in eine Flüssigkeit getaucht und nach dem Herausziehen verbleibt eine Schicht auf der Oberfläche; strukturierte Oberflächen und 3D-Objekte lassen sich

vollständig beschichten, die Schichtdicke ist über die Körperoberfläche viskositätsabhängig inhomogen, etc. Die Maße der Tauchwanne sind dem Objekt anzupassen. [85]

Sprühen (spray): Verwendet wird eine Sprühanlage / Düse, die an die Eigenschaften der aufzutragenden Flüssigkeit angepasst ist. Eine 3D Beschichtung ist möglich und größenunabhängig, ebenso die Feinstrukturierung im Rahmen der Größenordnung des Sprühkreises. [23] Zählt man auch das Ink-Jet Verfahren hinzu, kann man die Auflösung deutlich erhöhen (bis zu 5 μm), weil dann der Sprühkreis durch die Tröpfchengröße definiert ist.

Vorhangbeschichtung (curtain coating): Aus einer länglichen Düse fließt Flüssigkeit wie ein Vorhang über die Substratoberfläche, wobei das Substrat gleichmäßig fortbewegt wird. Je nach Viskosität erreicht man sehr hohe Verarbeitungsgeschwindigkeiten, wobei mehrere Schichten in einem Durchgang auftragbar sind. Es ist nur eine flächige Beschichtung möglich (Bandbeschichtung). [109]

Düsen / Gusstechnologie (slot die coating): Die Auftragsdüse befindet sich in einem Abstand zum Substrat, der ca. der Nass-Schichtdicke entspricht. Die Methode ist auch für höher viskose Flüssigkeiten geeignet. Es erfolgt eine sehr homogene Schichtbildung, die zur Glättung rauer Substrate führt. [5]

Tuchauftrag/Pinselauftrag (polishing / painting): Der Stoff wird mittels eines Tuches oder Pinsels auf die Substratoberfläche aufgetragen, wodurch eine 100 %ige Reproduzierbarkeit der Schichtquantität und -qualität nur selten erreicht wird. Allerdings ist unter bestimmten Bedingungen die Reproduzierbarkeit sehr hoch (Tuchwischen beim Tiefdruck hochviskoser Druckstoffe). [1]

Schleudern (spincoating): Auf das zu beschichtende Substrat wird Flüssigkeit dosiert aufgegossen und durch Rotation gleichmäßig verteilt. Hierdurch kann bei niedrigviskosen Materialien eine sehr geringe Schichtdicke bei hoher Reproduzierbarkeit und Homogenität erreicht werden. Hochviskose Flüssigkeiten bilden eine Kegelform aufgrund eines Beschleunigungsgradienten aus. [34], [98]

Rakelbeschichtung (bladecoating): Die Flüssigkeit wird in einer Rakelkammer auf das Substrat aufgetragen und durch ein Rakel geglättet. Es ist eine nahezu 100 %ige Reproduzierbarkeit bei hohen Geschwindigkeiten (bis zu 40 m/s) erreichbar. [109], [110]

Der *Druckprozess* als eine ergänzende Beschichtungstechnologie wird im Rahmen dieser Dissertation ausführlich behandelt.

4.5 Druckfarbe und Druckstoff

Die Quellenlage über Zusammensetzung und Charakteristik der Druckfarben wird in unzähligen Publikationen ausführlich beschrieben. [1], [9], [10], [111] Deshalb seien hier nur ein paar der Grundlagen erwähnt, die einen elektrisch funktionalen Druckstoff von einer gängigen Druckfarbe unterscheiden.

4.5.1 Zusammensetzung von Druckfarben vs. elektrisch funktionalen Druckstoffen

Der Hauptunterschied zwischen Druckfarben und elektrisch funktionalen Druckstoffen liegt in der Funktion und ist grundlegend für ihre Zusammensetzung. Eine Druckfarbe

- erfüllt einen optischen Effekt und z.T. einen zusätzlichen Barriere- und Schutzeffekt;
- kann dem jeweiligen Druckprozess nahezu beliebig angepasst werden (Zusammensetzung, Viskosität etc.), solange die optischen Eigenschaften erhalten bleiben;
- muss eine „homogene“ Struktur im Bereich von 35 - 40 μm erzeugen (entspricht der Auflösung des menschlichen Auges).

Die Basis einer Druckfarbe kann sowohl eine echte Lösung als auch eine Dispersion von Nano- und Mikropartikeln sein. Selbst das Umhaften ganzer Metallschichten von einer Trägerfolie auf ein Substrat gilt als Farbdruck. [2]–[4], [112] Zusätzlich können Druckfarben für manche Druckverfahren so optimiert werden, dass sie als newtonsche Flüssigkeiten gelten. [24]

Die funktionalen Druckstoffe

- erfüllen eine in der Regel elektrische Funktion (optische Eigenschaften sind meist nebensächlich);
- können dem jeweiligen Druckprozess nur schwer angepasst werden, weswegen meist der Prozess dem Druckstoff angepasst werden muss;
- müssen in der Lage sein, vollständige, homogene, z. T. hochaufgelöste Strukturen bis in den Nanometer-Bereich ($\pm 10 \text{ nm}$) in vertikaler und im Mikrometer-Bereich ($\pm 5 \mu\text{m}$) in horizontaler Richtung zu bilden.

Die Basis der funktionalen Druckstoffe ist genauso mannigfaltig wie die von Farben. [46], [113]–[115] Es werden ständig neue Materialien entwickelt, die eine bessere Verdruckbarkeit und / oder Funktion aufweisen sollen. [2], [6]–[8], [11], [46], [78], [115]–[117]

4.5.2 Lösung, Dispersion und Nanopartikel-Mischung

Im realen Produktionsprozess trifft man selten auf reine Stoffe, sondern in der Regel auf Mischungen. Reine chemische Stoffe oder deren Mischungen werden als chemisches System bezeichnet, die von der Umgebung getrennt angesehen werden. Ein System, das aus mindestens zwei Stoffen besteht, die im ganzen Volumen homogen verteilt sind, nennt man Lösung. Diese besteht aus gelösten und lösenden Anteilen, die in allen drei Aggregatzuständen auftreten können (solid – *g*, liquid – *l*, gaseous – *g*) und nicht durch Filtration trennbar sind. Generell wird der Stoff, welcher in der Überzahl in einem System vorhanden ist, als Lösemittel (solvent) bezeichnet. Wasser (H_2O) ist in der Natur, aber auch im Labor das am weitesten verbreitete Lösemittel und hat deshalb auch einen speziellen Status: Selbst wenn in einer Lösung Wasser zu weniger als 50 Gew% vorhanden ist, wird die Lösung als wässrige Lösung (oder wasserbasiert) bezeichnet, z. B. als wässrige, 96 %ige H_2SO_4 -Lösung. [118] Lösungen, die in der Druckindustrie verwendet werden, bezeichnet man auch dann als wasserbasiert, wenn sie einen großen Anteil an Zusätzen oder anderen Lösemitteln beinhalten.

In der Literatur wird häufig der Gewichtsanteil angegeben. Bei Lösungen, in denen Feststoffe dispergiert sind, gibt man den Feststoffgehalt an. [118]

Von gelösten Systemen wurden in dieser Arbeit vor allem in organischen Lösemitteln gelöste organische Halbleiter verdruckt und untersucht (Abbildung 4-8). Der Trend, organische Lösungen

durch wasserbasierte Systeme zu ersetzen, wird auch in der gedruckten Elektronik verfolgt, indem man Halbleiter in Form von Nanopartikeln als Wasserdispersionen verarbeitet. Allerdings sind damit Verdrückbarkeits- und Trocknungsprobleme verbunden. [119], [120]

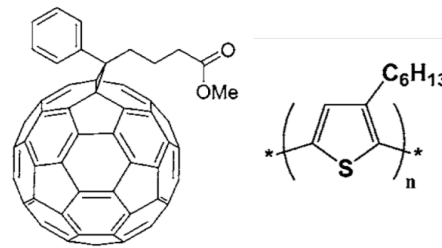


Abbildung 4-8: Organische Halbleiter: [6,6]-Phenyl C61 butyric acid methyl ester (PCBM) (rechts), Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) (links), nach [121]

4.5.3 Polymere und ihr Verhalten in einer Lösung oder Dispersion

Sehr oft kommen Druckstoffe in Form einer Dispersion oder eines Kolloidsystems vor. Die Klassifikation nach der Größe kann man Tabelle 4-2 zu entnehmen. Der Hauptunterschied zwischen idealen Lösungen und Dispersionen ist die Homogenität des Systems, die bei einer echten Lösung vorliegt. Dies gewährleistet kontinuierliche mikroskopische Eigenschaften. Bei einer Dispersion gibt es im System sprunghafte Eigenschaftsänderungen, verursacht durch lokale Inhomogenitäten.

Tabelle 4-2: Unterscheidungskriterien zwischen Dispersionen, Kolloiden und Lösungen; mit freundlicher Erlaubnis des Springer Verlags [85]

Gebiet definierter Größenordnung	Heterogene Systeme, grobe Diskontinuitäten	Kolloide: 1 nm - 500 nm		Homogene Systeme, kleine Moleküle, Ionen
Beispiel	Makroemulsionen, Dispersionen	Metallsolle, Biokolloide, geknäuelte Makromoleküle, Mizellen, Mikroemulsionen		Wasser, Benzen, La ³⁺
Optische Auflösungs-bereiche	Lupe → Mikroskop → Ultra-mikroskop → Elektronen-mikroskop →			
Dimensionen	10^{-1} 10^{-2} 10^{-3} 10^{-4} 10^{-5} 10^{-6} 10^{-7} 10^{-8} 1 mm 100 µm 10 µm 1 µm 100 nm 10 nm 1 nm 1 Å			

Häufig handelt es sich dabei um Mizellen, die entweder eigenständig auftreten, oder andere Stoffe dispergieren (Abbildung 4-9).

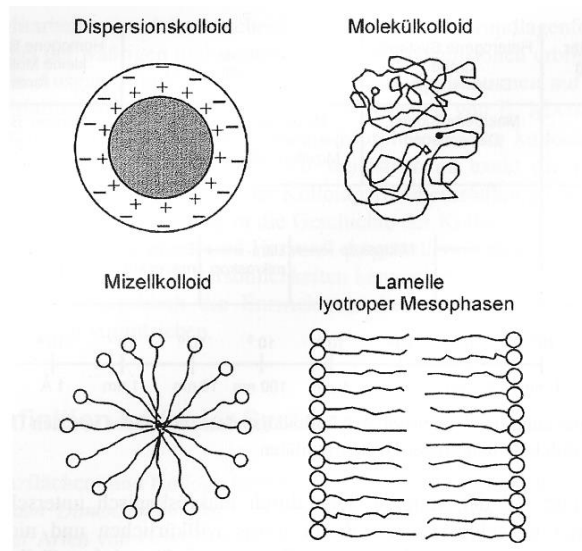


Abbildung 4-9: Unterschiedliche Formen von Teilchen in einer Dispersion mit freundlicher Erlaubnis des Springer Verlags[85][85][85][85][85][85][85][85][85] [85]

„Bei den Dispersionskolloiden handelt es sich um thermodynamisch instabile Systeme hydrophober Kolloide, bestehend aus Dispersionsmittel und disperser Phase. Die kolloide Verteilung ist überwiegend polydispers bzw. polyform, d. h. es handelt sich um Teilchen unterschiedlicher Größe und Gestalt.“ [85]

Außer den im konventionellen Druck verwendeten Dispersionen (z. B. Polyacryl-Dispersionen) werden in der „gedruckten Elektronik“ unter anderem sehr oft für eine leitfähige Schicht Wasser-Dispersionen des elektrisch leitfähigen Polymers PEDOT:PSS (Poly-3,4-ethyldioxythiophen: Polystyrol-Sulfonat-Säure) verdruckt. (Abbildung 4-10)

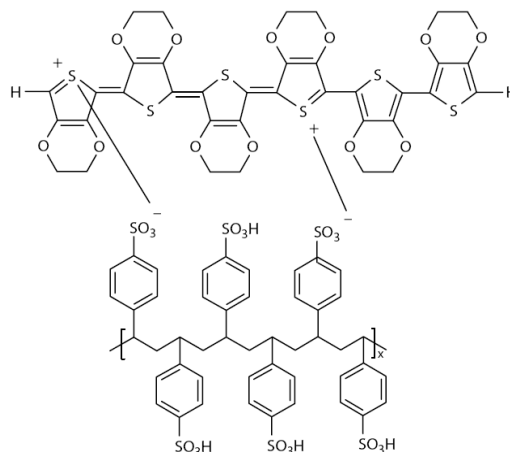


Abbildung 4-10: Poly-3,4-ethyldioxythiophen: Polystyrol-Sulfonat-Säure; nach Elschner [122]

PEDOT wird mittels PSS-Lösung in Wasser gelöst. PSS ist als sog. Polyelektrolyt in Wasser löslich (Abbildung 4-11) Es dient sowohl zur Dotierung als auch als Löslichkeitsvermittler des PEDOT. Die PEDOT:PSS-Dispersion ermöglicht eine gute Schichtbildung, wobei meist eine Schrumpfung des aufgetragenen Films in vertikaler Richtung auftritt, die kaum Rissbildungen zur Folge hat und Rauheitswerte bis $R_a \approx 1$ nm ermöglicht. Das Mischungsverhältnis PEDOT:PSS in wässriger Dispersion kann über einen weiten Bereich variiert werden, die Konzentration bewegt sich in der Regel unter 50 g/kg. [122]–[124]

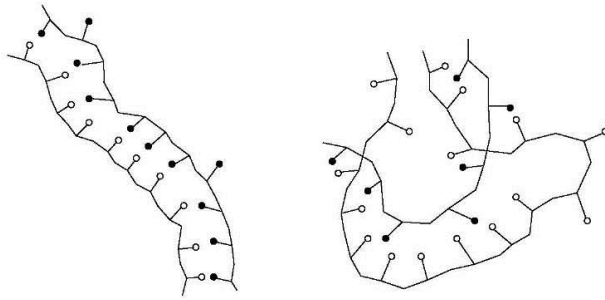


Abbildung 4-11: Polyelektrolyt-Anordnung: Leiter (links) und „Röhrei“ (rechts). Es können viele Zwischenformen auftreten, nach Elschner. [122]

Das viskoelastische Verhalten der PEDOT:PSS-Mischungen hängt stark von der Konzentration und der Zusammensetzung ab (Abbildung 4-12). Durch Zugabe von Natrium-Sulfat kann die Viskosität gesenkt werden, allerdings steigt diese nach Erreichen einer kritischen Menge durch Agglomeration wieder stark an. [122] Dies kann auf ein nichtlinear proportionales Verhalten bei Änderung eines Parameters bei der Vorbereitung der Druckstoffe hindeuten.

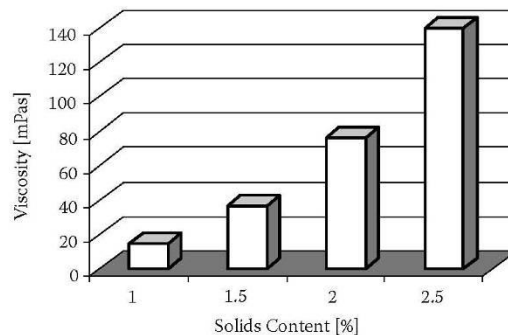


Abbildung 4-12: Viskosität in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt von PEDOT:PSS. [Übernommen von nichtpublizierten Daten von H.C.Starck 2008, mit Erlaubnis der Heraeus GmbH 2012]

Am Institut für Print- und Medientechnik werden hauptsächlich die PEDOT:PSS-Mischungen der Firma Heraeus (früher HC-Starck) verarbeitet. Laut Datenblättern gehören die Dispersionen in den kolloidalen Größenbereich, wobei die PEDOT:PSS-Dispersion eine Strukturmischung von „Dispersions- und Molekülkolloid“-ähnlichen Strukturen im Volumen bildet [125].

In Lösungen von P3HT-Polymeren bildet sich eine molekülkolloidale Struktur aus (Abbildung 4-9), weil keine Tenside oder andere Stoffe benötigt werden, um die Moleküle in Toluol oder Dichlorbenzol (DCB) zu lösen. (Abbildung 4-13) Diese Lösemittel sind nukleophil und könnten die Schicht- und Strukturbildung in der Lösung und auch die Trocknung beeinflussen. [126]

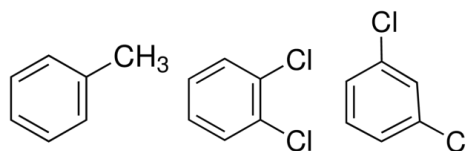


Abbildung 4-13: Organische Lösemittel: Toluol, orto- und meta- Di-Chlor-Benzol (von links). Die CH₃-Gruppe am Toluol erzeugt einen +I Effekt, die Cl-Gruppen –I und +M.

Die meisten Polymere sind in einem Lösemittel löslich. Zu den nicht löslichen zählen generell alle, die vernetzt (Lignin, gehärtete Harze etc.) oder hochkristallin (PTFE) sind. Die linearen Polymere befinden sich im festen Zustand in Form eines statistischen Bündels. Die Möglichkeit, ein Bündel zu bilden,

beruht auf den Translations- und Rotationsbewegungen der einzelnen Kettenabschnitte des Makromoleküls. Hinzu kommt noch die Rotation um einzelne Kohlenstoffbindungen. Die statistische Form des Makromoleküls (MM) bleibt in der Lösung erhalten, mit dem Unterschied, dass das MM eine Solvathülle erhält. Dies bedeutet, dass in einer MM-Lösung (oder Dispersion) mit geringer Konzentration, bei der keine Interaktion zwischen den MM stattfindet, das MM-Bündel seine Form beibehält. Das Lösemittel kann aufgrund der Kapillarität in den Zwischenmolekularräumen verbleiben und nur durch Diffusion ausgetauscht werden. Wird eine kritische Konzentration c_{krit} überschritten, beeinflussen sich die einzelnen MM untereinander. Somit verliert das System seine Lösungseigenschaften und geht in den Gelzustand über. Vom festen Zustand unterscheidet sich das Gel durch die freie Beweglichkeit einzelner Kettenglieder innerhalb des abgeschlossenen Dispersionsvolumens. Bei hochkonzentrierten Dispersionen können die Makromoleküle untereinander mechanisch oder chemisch interagieren. Dies kann mittels Wasserstoffbrücken, van der Waals-Kräfte etc. verstärkt werden. In Abbildung 4-14 sind zwei Beispiele unterschiedlicher Konzentrationen von Makromoleküllösungen dargestellt: vollständig solvatisierte oder isolierte MM-Bündel (links) und untereinander agierende und sich beeinflussende Ketten in höher konzentrierter Dispersion (rechts). [126], [127]

Das **Quellen von Polymeren** steht am Anfang des Lösungsprozesses von MM. Der Unterschied zum Lösungsvorgang kleiner Moleküle liegt in den geometrischen Gegebenheiten und den Maßen der Makromoleküle, die einen schnellen und einfachen Lösungsvorgang verhindern. Generell verläuft die Quellung langsamer bei steigender Kettenlänge. Das Volumen des Polymers kann bis zu 1500 % seines Ursprungsvolumens erreichen, ohne dass es völlig solvatisiert wird (Gelatine, Karagenan, Polyvinylalkohol etc.) Das Lösen von Polymeren folgt den thermodynamischen Gesetzen, zu einem von selbst ablaufenden Lösevorgang kommt es, wenn die Änderung der freien Energie negativ ist, wobei ΔH_{sol} die Enthalpie- und ΔS die Entropie-Differenz ist:

$$\Delta G = \Delta H_{\text{sol}} - T\Delta S \quad 4-2$$

Dabei hat ΔS einen größeren Beitrag, weil in gelöstem Zustand eine höhere Konformationszahl gegenüber dem festen Zustand eingenommen werden kann. Hat ΔH einen negativen Wert, kommt es beim Lösevorgang zu Wärmeabgabe. Die Energie, die für die Lösung der inter- und intramolekularen Kräfte sowohl des Polymers, als auch des Lösemittels benötigt wird, ist kleiner als die Solvatationsenergie. Aus thermodynamischer Sicht spricht man von einem „guten Lösemittel“. Durch diese Solvation expandiert das MM-Bündel. Das Maß für diesen Effekt ist der Expansionskoeffizient α :

$$\alpha = \bar{R}_G / \bar{R}_G^0 \quad 4-3$$

wobei R_G der Gyrationradius im Lösemittel und R_G^0 der Ursprungsradius ist. Falls das Lösemittel nicht mit dem MM kompatibel ist, wird es ausgeschieden, was eine R_G -Verkleinerung zur Folge haben kann (P3HT-Dispersion in Wasser). Ein spezielles Verhalten in der Lösung haben sogenannte Polyelektrolyte (Abbildung 4-11), die aufgrund von vielen dissoziationsfähigen Ionengruppen in der Kette in H_2O löslich sind (PSS). Bei den so gebildeten Polyionen können sich Gruppen mit gleicher Ladung innerhalb des Moleküls abstoßen, so dass sich die MM-Kette streckt.

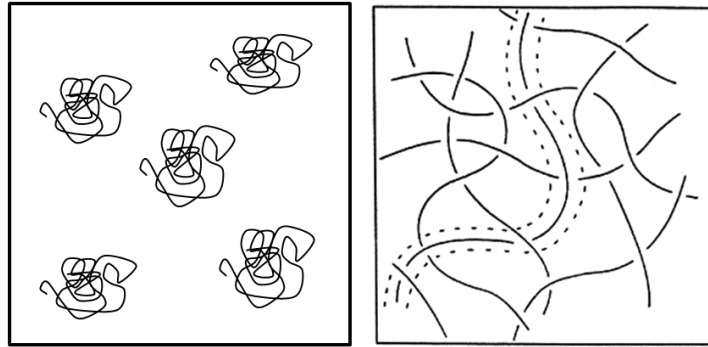


Abbildung 4-14: Anordnung von Makromolekülen in niedrig (links) und hoch konzentrierter Lösung (rechts)
[127], [128]

Dies kann durch Zugabe niedermolekularer Elektrolyte oder Salze beeinflusst werden, indem sich eine Ionenhülle um die geladenen Gruppen herum bildet, die die elektrostatischen Kräfte innerhalb der Kette schwächt. [127] Die Dichte eines Lösemittels kann außerdem die Viskosität und Trocknungseigenschaften der Dispersion bei gleichbleibendem Gewicht beeinflussen. Dies betrifft z. B. die Viskosität der Dispersionen von P3HT:PCBM oder auch PEDOT:PSS. Alkohole und andere Lösemittel in Polymer- und tensidhaltigen Dispersionen können zum Verschwinden des Gelzustandes führen, z.B. im System PEDOT:PSS. [85], [127]

Ein anderer Ausgangspunkt für Dispersionen sind sogenannte „Nanopartikel-Tinten“, die isolierte anorganische oder organische Partikel enthalten. Diese Dispersionen müssen stabilisiert werden, damit sie nicht sedimentieren oder gerinnen. Solche Dispersionen sind entweder käuflich erhältlich (z. B. ZnO-Nanopartikel-Dispersion in Wasser, Butylacetat, Ethylenglycol oder Ethanol von Sigma Aldrich) oder noch Gegenstand der Forschung (z. B. P3HT:PCBM oder Silber-Nanopartikel-Dispersionen). Die Größe der Nanopartikel hängt vom dispergierten Stoff ab und bewegt sich zwischen 20 – 500 nm. [116], [129], [130]

Generell kann man sagen, dass bei gleichem Feststoffgehalt in Lösemitteln ähnlicher Dichte Nanopartikelmischungen eine niedrigere Viskosität haben, als z. B. eine Polymer-Lösung oder eine Polymer-Dispersion. Z.B. eine Wasserdispersion von P3HT ($M_w < 50000$ g/mol) und eine Lösung des gleichen Stoffes in VOC bei 20 °C. Da P3HT in Wasser nicht löslich ist, kann es nicht quellen, und bei einem Feststoffgehalt von ca. 4 Gew% ist die Viskosität nur etwas größer, als die des reinen Wassers. Dagegen beginnt eine Toluol-DCB-basierte Lösung bei Zimmertemperatur nach einer Standzeit von mehreren Minuten bis Stunden (abhängig von der Kettenlänge des Polymers) zu gelieren - und das beginnend bei einer Konzentration $c \geq 3$ Gew%. Wird die Lösung auf ca. 35 °C erwärmt, verringert sich die Viskosität. Dieses Phänomen hat für den Drucker große Bedeutung bei der Auswahl des Druckstoffes und des Druckverfahrens sowie der Einstellung der Druckparameter. Für jedes funktionale Material sind also individuelle Prozesseinstellungen notwendig.

4.5.4 Funktionale anorganische Materialien zum Verdrucken

Die Palette an anorganischen Materialien für den funktionalen Druck ist sehr reichhaltig, einige werden auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet, z.B. ZnO- und Ag-Nanopartikel.

Die nicht im Nanometerbereich liegenden funktionalen anorganischen Druckmaterialien können entweder in Form hochviskoser Pasten als Dielektrikum oder als flockige Druckmaterialien vorliegen.

Es handelt sich dabei meist um Oxide, Salze oder reine Stoffe, die stabilisiert und gegen Witterungseinwirkungen geschützt werden müssen. Bekannt sind auch eingekapselte Teilchen, die aus zwei unterschiedlichen Metallen bestehen (z. B. Silber-Kupfer-Paste). [6], [32], [33], [129], [131]

Für die Verdruckbarkeit werden meist Additive in Form von organischen Lösemitteln und/oder Tenside hinzugefügt, die eine Farbspaltung oder Druckstoffübertragung ermöglichen und gleichzeitig den Trocknungsvorgang beeinflussen. Ebenfalls wichtig ist, dass anorganische Materialien in Kristallen oder andersartigen Formen ab einer gewissen Partikelgröße keine intrinsische Haftung untereinander und zu potentiellen Substraten aufweisen. [84], [85], [129], [132] Deshalb gibt man Bindemittel hinzu und sintert die aufgebrauchte Schicht zusätzlich zum Trocknen. Bindemittel können Tenside, Dispersionsstabilisatoren und Visko-Additive ersetzen oder ergänzen. Die Sintertemperaturen können bei keramischen Druckpasten bis zu 1400 °C betragen. Die herkömmlichen Nanopartikel-Druckstoffe haben Sintertemperaturen zwischen 110 - 350 °C. Den Sinterprozess selbst kann man als Schmelzprozess der Kontaktflächen zwischen den einzelnen Teilchen innerhalb einer Schicht verstehen, die Sintertemperaturen liegen unter dem tabellarischen Schmelzpunkt des jeweiligen Stoffes, aufgrund der Phasenoberfläche und der Entropie des Systems. [132] Es sind auch Druckstoffe aus der Nanopartikel-Klasse erhältlich, die keine so hohen Sintertemperaturen benötigen (<130 °C, z. B. Silbertinten von P-Chem). Dies ist wegen der Substratstabilität wichtig, denn die meisten bedruckten Substrate ertragen nur schlecht höhere Temperaturen, selbst wenn es nur kurzzeitig ist. Dies wird mittels spezieller Stabilisatoren erreicht, die sich schon bei niedrigen Temperaturen zersetzen. Handelt es sich jedoch um leitfähige Materialien, ist immer eine nachträgliche Sinterung wegen der Schmelzkontaktierung einzelner Partikel erwünscht. (Abbildung 4-15) Eine chemische Sinterung der Partikelmaterialien ist ebenfalls möglich. [133], [134]

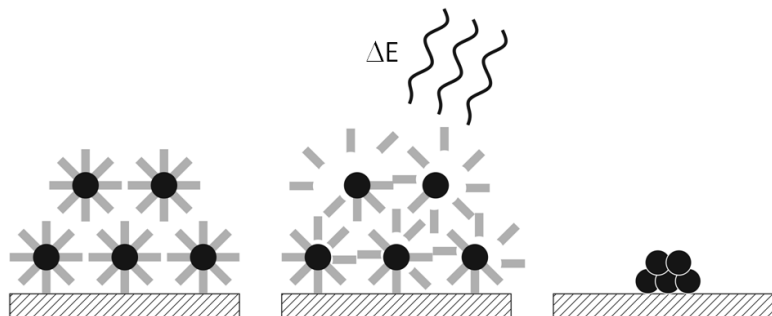


Abbildung 4-15: Sinterprozess einer Schicht aus stabilisierten Nanopartikeln: getrocknete Schicht, Sinter-Energie-Zufuhr, gesinterte Partikel (von links nach rechts) [133]

Manche der Druckstoffmischungen können nach dem Trocknen wieder von frischen Mischungen angelöst werden (z. B. Silbertinte von Bayer), wobei sich natürlich die Konzentration ändert, andere hingegen nicht (P-Chem-Tinten). In beiden Fällen besteht allerdings die Gefahr, dass sich in den Nöpfchen der Druckform die Partikel oder der Druckstoff absetzen und sich mit dieser zusetzen.

4.5.5 Trocknung

Als „Trocknung“ wird im Druckverfahren generell ein Prozess bezeichnet, nach welchem der Druckstoff zum Substrat einen stabilen Zustand aufweist. Dies ist nicht nur Trocknung im klassischen Sinn durch Verdampfen einer Flüssigkeit. Die Trocknung des Druckstoffes hängt vor allem von seiner

Zusammensetzung und der des Substrats ab. Hier unterscheidet man zwischen physikalischen (Wegschlagen, Verdunsten, Abkühlen) und chemischen Vorgängen (Oxidation, Polymerisation, Reaktion mit Substrat oder anschließend aufgedrucktem Härtungs-/Trocknungsmittel). Eine Übersicht der Trocknungsverfahren ist in der Abbildung 4-16 zu sehen. (Kipphan, [9])

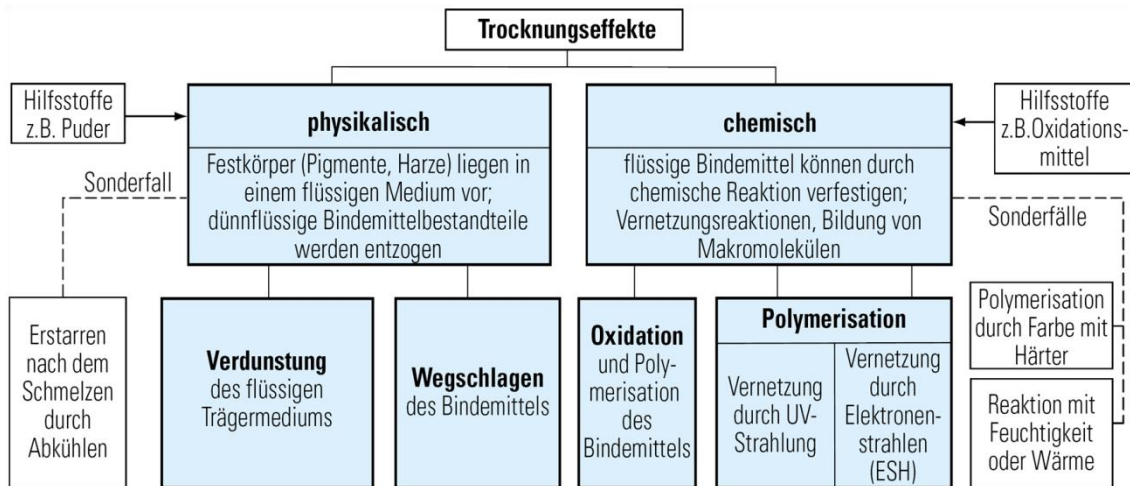


Abbildung 4-16: Übersicht über Trocknungsverfahren, mit freundlicher Genehmigung von Prof. Kipphan [© Helmut Kipphan, Handbuch der Printmedien, Springer, 2000, S.173]. [9]

Trocknungsverfahren beeinflussen die Schichtbildung. Im Falle der Verdunstung des Lösemittels geht man bei einem nicht saugfähigen Substrat davon aus, dass sich ein Konzentrationsgradient innerhalb der Schicht ausbildet. In Abbildung 4-17 sind zwei Beispiele einer physikalischen Verdunstung auf nicht saugfähigem Untergrund dargestellt (links eine Polymer-Lösung, rechts eine Nanopartikel-Dispersion)

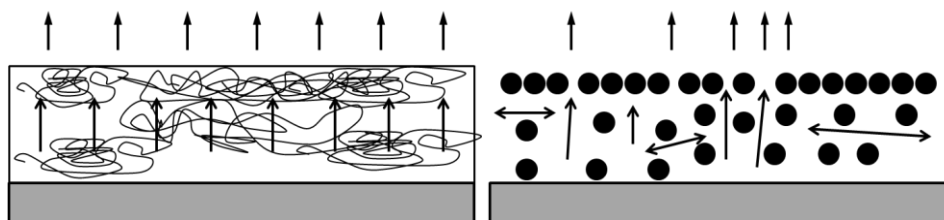


Abbildung 4-17: Verdunstung von Lösemittel von der Oberfläche einer nassen Schicht (die Rand-Effekte der Strömungen werden vernachlässigt): Lösungsartige Dispersion (links) und Dispersion unlöslicher Nanopartikel (rechts).

Wie der Abbildung zu entnehmen ist, findet die Verdunstung an der Oberfläche statt. Dies hat zur Folge, dass ein Konzentrationsgradient in vertikaler Richtung entsteht. Aufgrund von Umgebungsgasströmen oder anderen Einflüssen kann es zur Inhomogenität der Verdunstungsgeschwindigkeit kommen, was einen Konzentrationsgradient in horizontaler Richtung innerhalb der Schicht zur Folge hat. Dazu kommt noch der geometrische Faktor, der bewirkt, dass am Rande einer Schicht das Lösemittel schneller verdunstet als in der Mitte der Probe („Kaffee-Ring-Effekt“). Dieser Konzentrationsgradient kann, solange es die Viskosität des trocknenden Druckstoffes noch zulässt, Ströme innerhalb der Schicht verursachen (Marangoni-Effekt). [44], [135], [136]

Betrachtet man die Flussrichtungen innerhalb der Schicht, können wieder zwei Effekte beobachtet werden:

- 1) die angetrocknete Masse kann vom restlichen Lösemittel angelöst werden oder

2) die angetrocknete Masse wird vom restlichen Lösemittel nicht angelöst.

Der 1. Prozess kann bei einem zu schnellen Trocknungsvorgang zu einer Hautbildung bis zur sog. Orangenhaut an der Oberfläche führen. Dies kann durch langsame Trocknung minimiert werden (längere Trocknungsdauer). Im zweiten Fall bildet sich ebenfalls eine Haut an der Oberfläche, die allerdings nicht mehr vom Lösemittel aus dem Inneren durchquert werden kann. Dadurch entstehen sowohl Homogenitäts- als auch Trocknungsprobleme. [9], [14], [135], [136]

Tiefdruckfarben wurden lange Zeit auf der Basis von Toluol als Lösungsmittel konfektioniert. Toluol hat nahezu optimale Viskosität, Oberflächenspannung und Lösungseigenschaften für die Druckfarbstoffe. Dazu ist es leicht flüchtig und die Verdampfungsenthalpie ist gegenüber Wasser oder Ethanol geringer. (Tabelle 4-3) Das führt am Ende zu einem geringeren Energieverbrauch der Trocknung. Damit die VOC's durch die Trocknung nicht in die Atmosphäre gelangen, können sie entweder in Kondensatoren eingefangen oder verbrannt werden, wobei die Verbrennungsenergie für eine Vorerwärmung der Luft am Trockner eingesetzt werden kann.

Druckmaschinen, die mit VOC-basierten Druckfarben arbeiten, werden in der Regel eingehaust. Dies geschieht einerseits aus Gesundheitsgründen, andererseits bildet sich eine mit VOC-Dämpfen gesättigte Atmosphäre, die ein zu schnelles Trocknen der Farbe verhindert.

Tabelle 4-3: Spezifische Verdampfungsenthalpie bei 25 °C ($\Delta H_{L(25^\circ\text{C})}$) und am Siedepunkt(ΔH_{vap}), Siedepunkt (t_{vap}), molare Masse (M) und Dichte ($\rho_{25^\circ\text{C}}$) ausgewählter Lösemittel. [137], [138]

Lösemittel	$\Delta H_{L(25^\circ\text{C})}$ [kJ/kg]	ΔH_{vap} [kJ/kg]	t_{vap} [°C]	M [kg/kmol]	$\rho_{25^\circ\text{C}}$ [kg/m ³]
Dichlorobenzol o	341,6	269,8	180,0	147	1305,9
Dichlorobenzol m	330,5	262,7	173,0	147	1288,4
Ethanol	918,6	870 - 837	78,2	46,07	789,3
Ethylenglykol		814 - 1092	197,3	62,07	1108,8
Butylglykol 2,3			182	90,12	1003,3 _(20°C)
Propanol 1	789,5	689,5	97,2	60,1	799,7
Propanol 2	755,2	663,1	82,3	60,1	780,9
Toluol	412,5	360,1	110,6	92,14	866,9
Wasser	2441,8	2256,8	100,0	18,01528	997,21

Die Trocknung von Dispersionen solvatisierter Polymere kann je nach Betrag des Expansionskoeffizienten α (Kapitel 4.5.3) zur Schrumpfung oder zur Expansion der gedruckten Masse führen. Dabei ist die freie Enthalpie ΔG :

$$\Delta G = \Delta H_{\text{vap}} - (\Delta H_{\text{sol}} - T\Delta S) \quad 4-4$$

Die Verdunstungsenthalpie ΔH_{vap} muss mit einberechnet werden.

Durch die Zusammensetzung der Lösemittel und Additive können die Trocknungseigenschaften gezielt eingestellt werden. Das betrifft nicht nur den Gesamtaufwand an Energie und Zeit, sondern auch die optimale Konzentration des Druckstoffs. Gemeint sind natürlich vor allem die funktionalen Druckstoffe, wobei auch gängige Druckfarben diese Charakteristik aufweisen können. Die gilt insbesondere für die funktionalen Druckstoffe. Ein Beispiel hierfür: Die P3HT:PCBM-Halbleiterschicht in gedruckten Solarzellen muss eine Kristallinität aufweisen, die sich nur durch lange Trocknungszeiten und/oder anschließendes Sintern erreichen lässt. Dabei ist das Resultat von der Auswahl des Lösemittels abhängig, weil es die Bildung der kristallinen Struktur beeinflusst. Hierfür

werden in der Literatur Chlorbenzol oder Dichlorbenzol empfohlen, deren schlechte Verdrückbarkeit durch die Zugabe von Toluol verbessert werden kann ([2] und die darin zitierten Quellen).

4.6 Farbspaltung

Als Farbspaltung bezeichnet man die Teilung einer dünnen Farb- oder Druckstoffschicht, die sich zwischen zwei sich bewegenden Körpern befindet, wobei u. a. Viskosität, Oberflächenspannung, Kohäsion und Adhäsion diesen Prozess beeinflussen. In einigen Fällen kommt es zu keiner Farbspaltung, weil die Farbe zu 100 % auf einen Körper übertragen wird, oder auf dem ursprünglichen Körper haften bleibt (Prinzip der Selektion im trockenen Offsetdruck). Bei zwei gleichwertigen Oberflächen kann man von einer 50 %-Spaltung des Druckstoffes ausgehen. Der Gleichgewichtszustand dient als ein vereinfachtes geometrisches Modell der Farbspaltung. [12], [13], [18], [139], [140]

4.6.1 Quasistatische Punktspaltung

Die quasistatische Punktspaltung betrachtet die Konturkurve der freien Oberfläche eines sich mit vernachlässigbarer Geschwindigkeit spaltenden Farbpunktes, sodass man die rheologischen Eigenschaften (hydrodynamische Größen) vernachlässigen kann. In diesem Fall wird sich ein rotationssymmetrisch zwischen zwei sich langsam voneinander weg bewegenden parallelen Flächen mit gleichen physikalisch-chemischen Eigenschaften angeordneter Tropfen genau in der Mitte spalten (Abbildung 4-18).

Die Krümmung der Oberfläche lässt sich theoretisch aus der Young-Laplace-Gleichung ermitteln: der Drucksprung der freien Oberfläche gleicht dem Produkt aus der Krümmung und der Oberflächenspannung:

$$P_i - P_a = \gamma_l \cdot \mathcal{K} \quad 4-5$$

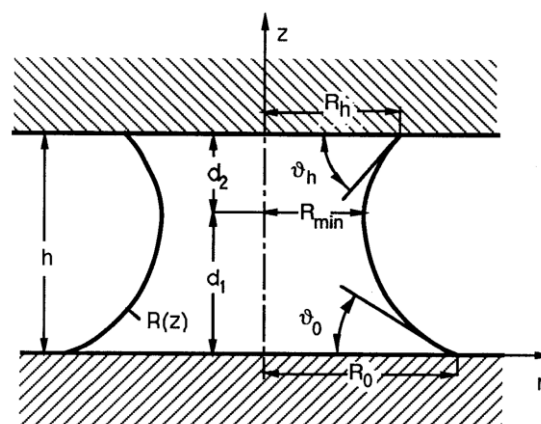


Abbildung 4-18: Modell eines rotationssymmetrisch verteilten Tropfens zwischen zwei parallelen Platten; nach Voß. [12]

Hierbei ist p_i der konstante innere Druck in der Flüssigkeit, p_a der äußere Druck, γ_l die Oberflächenspannung der Flüssigkeit und κ die Krümmung. Die Krümmung ist gegeben durch [13]:

$$\kappa = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad 4-6$$

Gleichzeitig wird angenommen, dass die Bond-Zahl $Bo = \rho g l^2 / \gamma_l$, - das Verhältnis von Gravitation zu Oberflächenspannung - so klein ist, dass der Innendruck im Tropfen sich mit der Höhe nicht ändert.

Bei der mathematischen Umschreibung der quasistatischen Punktspaltung (Voß, [12]) wurden die Oberflächenspannung der Platten (γ_s) sowie die Grenzflächenspannung (γ_{sl}) nicht berücksichtigt, obwohl sie in einigen Fällen einen wichtigen Einfluss auf die Kurvenbildung besitzen.

4.6.2 Quasistatische Lamellenspaltung

Hierbei wird anstatt eines rotationsymmetrischen Tropfens eine Flüssigkeitslamelle zwischen zwei parallelen Platten gespalten. (siehe Abbildung 4-19)

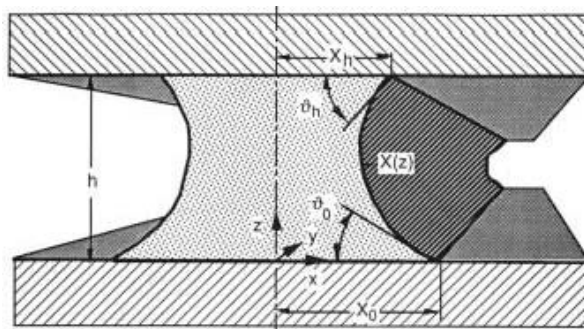


Abbildung 4-19: Quasistatische Lamellenspaltung; nach Voß. [12]

Im Gegensatz zur Punktspaltung ist R_2 unendlich und somit ergibt sich:

$$p_i - p_a = \frac{\gamma_l}{R_1} \quad 4-7$$

Für die Wellenzahl wurde schließlich abgeleitet

$$\left(X(z) - \frac{c}{\lambda} \right)^2 + (z - d)^2 = \left(\frac{1}{\lambda^2} \right) \quad 4-8$$

Die Konturkurve $X(z)$ wird durch Kreise mit einem Radius von $1/\lambda$ beschrieben. Die drei Konstanten c , d und λ dienen zur Bestimmung von Randbedingungen. Wie bei der Punktspaltung wird auch hier die Oberflächenspannung nicht extra mit berücksichtigt. Ebenfalls wird die Rauheit bei diesen Überlegungen noch nicht mit einbezogen. [19], [96] Die sich ausbildenden Randwinkel werden mit der Wenzel-Gleichung beschrieben:

$$\cos(\theta_w) = r \cdot \cos(\theta_y) \quad 4-9$$

wobei r der Rauheitskoeffizient ist. Aus der Gleichung lässt sich ableiten, dass hydrophile Oberflächen noch hydrophiler und hydrophobe noch hydrophober wirken. [96]

4.6.3 Farbspaltung 2. Klasse

Während bei der quasistatischen Punktsplaltung und der Lamellensplaltung ein ideales Modell betrachtet wird, wird bei der Farbspaltung 2. Klasse die reale Spaltung eines Druckpunktes betrachtet. In Abbildung 4-20 ist ein Glasplattenpaar nach einer Spaltung von einer PEDOT:PSS-Dispersion dargestellt.

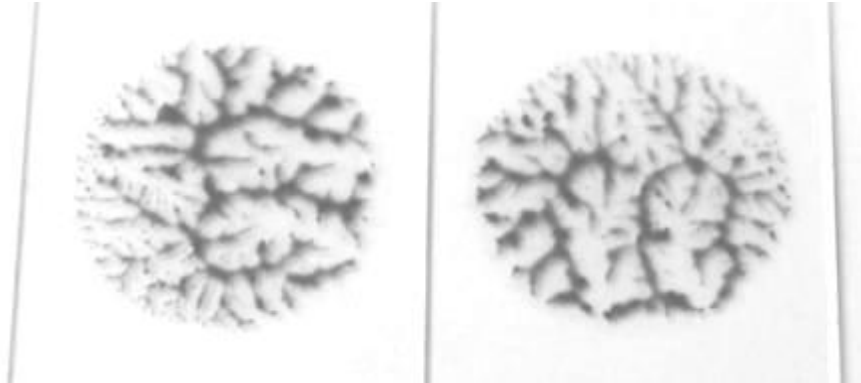


Abbildung 4-20: Glasplattenpaar mit gespaltetem PEDOT:PSS-Punkt (eigene Messung, Clevios SV3HV-Probe), vgl. [12]

Eine solche Punktsplaltung verschiedener Normöltropfen wird z. B. in der Dissertation von Behler [13] untersucht. Dabei ist eine starke Fingerbildung deutlich zu sehen. Die Schichtspaltung in φ -Richtung ist in Abbildung 4-21 skizziert. Bei diesem Modell werden die Zylinderkoordinaten φ , r und z verwendet. Die Tropfenhöhe wird mit h bezeichnet, R_S ist der Radius der Tropfenkontur und R ist der mittlere Radius. Dabei ist $h/R \ll 1$. Der Umgebungsdruck ist als p_0 , der Randwinkel, den die Flüssigkeit mit der benetzten Oberfläche bildet, als θ gekennzeichnet.

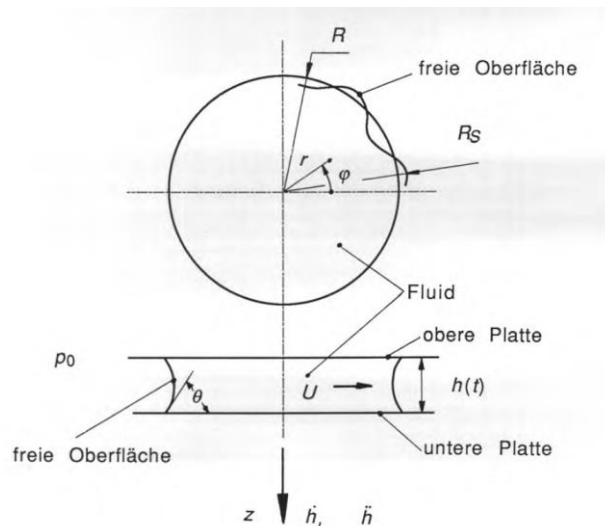


Abbildung 4-21: Untersuchtes Strömungsgebiet; nach Behler [13]

Für die Geschwindigkeit der Änderung von h gilt die Gleichung $\dot{h} = dh/dt$, wobei t die Zeit ist. Ein negativer Wert von \dot{h} deutet auf eine Quetschströmung hin (siehe auch Kapitel 6.3.3). Behler setzt voraus, dass die untersuchten Vorgänge der Spaltung isotherm verlaufen, die Flüssigkeit inkompressibel ist. [13] Obwohl die in der Druckindustrie verwendeten Farben meist nichtnewtonsche Flüssigkeiten sind, geht man näherungsweise von newtonschem Verhalten aus,

weil die Spaltung in wenigen Millisekunden erfolgt und somit das Zeitverhalten vernachlässigt werden kann.

4.6.4 Auftreten von Kavitation

Die Krümmung κ der freien Oberfläche (Abbildung 4-21) wurde von Behler wie folgt formuliert [13]:

$$\kappa = \frac{1}{R} - \frac{2}{h} \cos \theta \quad 4-10$$

wobei die Krümmung in axialer Richtung als kreisförmig angenommen wurde. Behler hat die Bewegungsgleichung unter der Bedingung $h/R \ll 1$ auf das Darcysche Gesetz reduziert. Die Druckverteilung im Tropfen wird folgend angegeben:

$$p(r) = \frac{3\mu\dot{h}}{h^3} (r^2 - R^2) + \gamma\kappa \quad 4-11$$

In der Tropfenmitte ($r = 0$) herrscht beim Spaltvorgang der geringste Druck p_{min} . Der Dampfdruck p_d der Flüssigkeit ist entscheidend für die Kavitation:

$$-\frac{3\mu\dot{h}R^2}{h^3} + \gamma\left(\frac{1}{R} - \frac{2}{h} \cos \theta\right) + p_a > p_d \quad 4-12$$

Man kann ableiten, dass ein erhöhter Umgebungsdruck die Kavitation hemmt. Ein Experiment zu dieser Bedingung wird am Ende von Kapitel 6.3.3 gezeigt.

4.6.5 Farbspaltung 1. Klasse

Unter Farbspaltung der ersten Klasse versteht man eine Farbspaltung, die nicht von einer begrenzten Farbmenge in Form eines Druckpunkts oder einer Farblamelle ausgeht. Die Farbe wird hier ständig aufgefüllt und eine kontinuierliche Schicht gedruckt. ([12];S53 ff)

Um ein Modell der Schichtspaltung im Druckprozess abzuleiten, wird die sogenannte Hele-Shaw-Zelle herangezogen (Abbildung 4-22), die aus zwei sich unter einem Winkel öffnenden Platten besteht, wobei sich die untersuchte Flüssigkeit zwischen den Platten befindet.

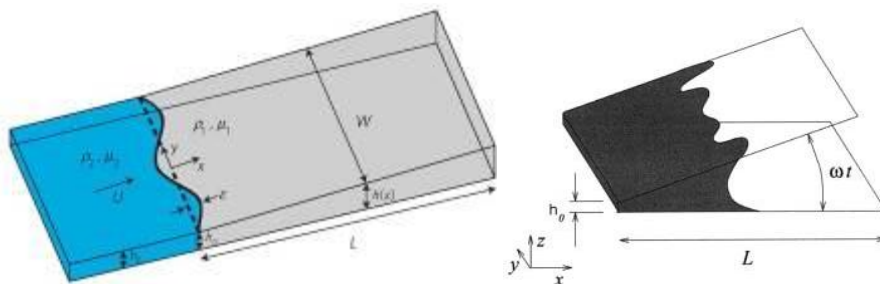


Abbildung 4-22: Hele-Shaw-Zelle übernommen nach Al-Housseiny (links) [67] im Vergleich mit der Darstellung nach Voß (rechts) [12]

4.6.6 Wellenzahl und Kapillarzahl

Die Instabilitäten, die in Abbildung 2-8 und Abbildung 4-20 als eine Fingerbildung zu sehen sind, gehen vermutlich aus kleinen sinusförmigen Störungen hervor. Eine einzelne Sinusschwingung führt zu einem Finger. Die einzelnen Finger bilden im Fall einer vollflächigen Schicht sogenannte Wellen, die durch die Wellenzahl n^* ausgedrückt werden. Sie ist die Anzahl der Wellen pro definierter Längeneinheit. Die Kapillarzahl Ca wird als Verhältnis zwischen Reibungs- und Oberflächenspannungseffekten beschrieben:

$$Ca = \frac{\mu \dot{h}}{\gamma_l} \quad 4-13$$

Daraus leitet man die modifizierte Kapillarzahl Ca^* ab:

$$Ca^* = Ca \frac{R^3}{h^3} = \frac{\mu \dot{h} R^3}{\gamma_l h^3} \quad 4-14$$

Für die Wellenzahl gilt nach Behler und Voß [12], [13]

$$n^* = \sqrt{\frac{2CaX}{h^3}} = \sqrt{\frac{2CaX}{(V+c)^3}} = \sqrt{\frac{a}{(V+c)^3}} \quad 4-15$$

wobei V für ein Rasterwalzenvolumen / Schöpfvolumen steht und c eine Konstante ist, die den Zusammenhang zwischen Schöpfvolumen der Form und der Höhe h des Films beschreibt:

$$h = V + c \quad 4-16$$

Dies ist jedoch eine Vereinfachung, eindeutiger ist folgende Gleichung:

$$h = b \cdot V + c \quad 4-17$$

wobei b eine Aussage über das Leerungsverhalten der Nöpfchen haben könnte. Es wird allerdings in den erwähnten Arbeiten immer mit dem gleichen Leerungsverhalten gerechnet, was diese Vereinfachung sinnvoll macht. Hier ist allerdings der Einfluss des Leerungsverhaltens erstmals angedeutet, und da es mit dem Schöpfvolumen unter dem Exponent 3 liegt, ist ein maßgebender Einfluss zu erwarten.

Setzt man n^* aus Gleichung 4-15 ein, lässt sich das Volumen der Gravur berechnen:

$$V = \sqrt[3]{\frac{a}{n^{*2}}} - c \quad 4-18$$

4.7 Modell: Verschiebung des Minimalradius

Ändert sich der Kontaktwinkel an einer Platte, verschiebt sich der minimale Radius eines rotationssymmetrischen Tropfens zu der Platte mit dem größeren Kontaktwinkel. (Abbildung 4-23)

Dieses Verhalten ist im Druckprozess nicht statisch, jedoch kann man bei niedrigviskosen Druckstoffen und ausreichender Druckstoffabweisung der Form ein deutlicher Unterschied in der Farbspaltung zugunsten des Substrates erwarten. Mit steigender Druckgeschwindigkeit sinkt die Wirkung, da die Druckstoffviskosität die quasistatische Einstellung des Kontaktwinkels verhindert. Dadurch ist die schnelle Bildung des Minimalradius an der Formoberfläche unmöglich, und eine Trennung der Druckstoffmasse tritt ein, wie es auch in den Simulationen zu sehen ist.[73] Die quasistatische Punktspaltung ist nur numerisch lösbar.[12] Um die Gegebenheiten direkt zu untersuchen, wird der experimentelle Weg gewählt.

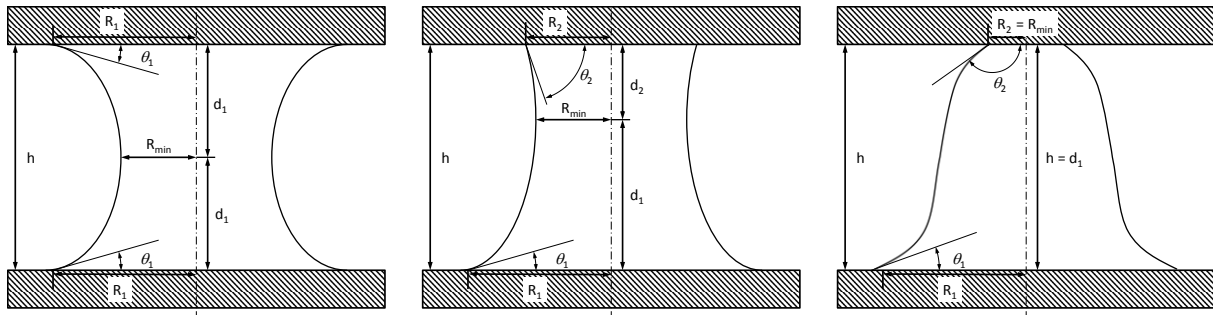


Abbildung 4-23: Darstellung quasistatischer rotationssymmetrischer Tropfen mit unterschiedlichen Kontaktwinkeln an beiden Platten und deren Auswirkung auf den Minimalradius. Kontaktwinkel $\theta_1 = \theta_2$ an beiden Platten (rechts), $\theta_1 < \theta_2$ (Mitte) und $\theta_1 \ll \theta_2$ (rechts).

4.8 Staudruck

Um die überflüssige Farbe von einem gravierten Zylinder (Formzylinder FZ) zu entfernen, wird ein sogenanntes Rakelmesser (Rakel) verwendet. Die Rakel kann in unterschiedlichen Winkeln angestellt sein (Abbildung 4-24) Dabei staut sich die Farbe an der Rakel und übt einen hydrodynamischen Druck aus, der als Staudruck p_{st} bezeichnet wird (siehe Abbildung 4-25). Dieser Prozess wird zum vollflächigen Beschichten planer Substrate (z. B. Papier) bei hohen Geschwindigkeiten (bis zu 40 m/s) eingesetzt und ist auch als Beschichtungsmethode bekannt. [41], [141]

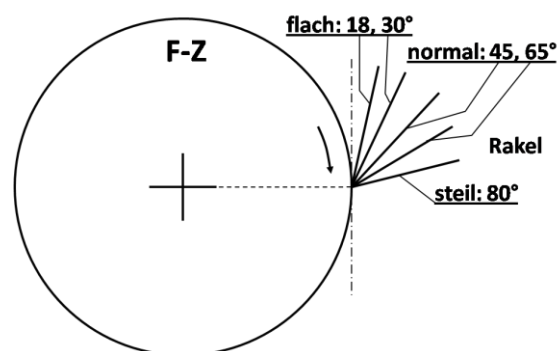


Abbildung 4-24: Verschiedene Rakelwinkel; F-Z steht für Form-Zylinder, Rakelwinkel von ca. 45° bis 65° zählen als normal; Bild nach Olech [1]

Allerdings gibt es den folgenden Unterschied zwischen einer Rakelbeschichtung und dem Abrakeln von F-Z: Während bei einer Rakelbeschichtung immer eine Mindestschichtdicke der Flüssigkeit zwischen Rakelspitze und Substrat vorhanden sein muss, darf dies auf einem F-Z an den nichtdruckenden Stellen auf diese Art nicht geschehen, da sonst ein Farbübertrag an eigentlich nichtdruckende Stellen erfolgt.

Aus diesem Grund können die Erkenntnisse aus der Rakelbeschichtung nur zur Vorstellung dienen, lösen den Fall einer Rakel im Rakeltiefdruck jedoch nicht.

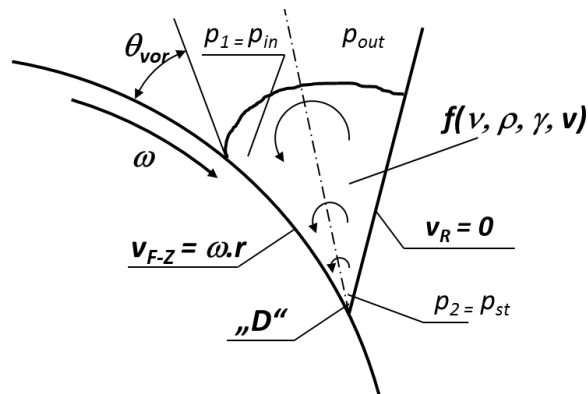


Abbildung 4-25: Modell einer Druckstoff-Wulst in einer „freien“ Rakelkammer an einem Formzylinder mit einem „D“-Bereich.

In der „Kontaktzone“ („D“-Bereich), herrscht der maximale Druck p_{st} . Die Strömung ist hier eine Funktion von Viskosität, Dichte, Oberflächenspannung, Umfangsgeschwindigkeit und Rakelwinkel. Die Situation kann man stark vereinfacht durch die Bernoulli-Gleichung beschreiben, bei der die Einflüsse von Erdbeschleunigung, Viskosität, Oberflächenspannungen / Kontaktwinkel und Rakelwinkel vernachlässigt werden und die Flüssigkeit als ideal angesehen wird:

$$p_1 + \frac{1}{2} \rho v_1^2 = p_2 + \frac{1}{2} \rho v_2^2 \quad 4-19$$

Die Druckdifferenz zwischen Flüssigkeit und Umgebung ist vernachlässigbar gering (mit: $p_i = p_a$) und die Geschwindigkeit v_{F-Z} ist gleich der des F-Z. Die Geschwindigkeit der Flüssigkeit ist, solange man die Strömung im Volumen als laminar betrachtet, an der Rakel $v_R = 0$. Daraus folgt, dass $1/2 \rho v_{FZ}^2 = p_{st}$. Bei Einschluss des Rakelwinkels würde für den Normaldruck auf der Rakel im Kontaktbereich folgendes gelten: $\cot \alpha / 2 \rho v_{FZ}^2 = p_{st}$.

Füllung der Nöpfchen

Die Füllung der Nöpfchen ist im konventionellen Tiefdruck unter anderem von der Benetzbarkeit der Tiefdruckform, der Konsistenz der Farbe und der Geschwindigkeit abhängig. Ist einer dieser Parameter nicht auf die anderen abgestimmt, muss er gesondert geregelt werden [142]).

Generell gilt für hydrophobierte Formen, dass man den Spreitdruck des Druckstoffes auf der Oberfläche des FZ überwinden muss, und deshalb der Staudruck quantitativ größer als der Spreitdruck des Druckstoffes auf der Form sein sollte:

$$\Pi_e = \gamma_s - \gamma_{sg} \quad 4-20$$

$$\Pi_e < p_{st} \quad 4-21$$

Das heißt, dass wenn der Druckstoff die Form nicht benetzt, muss mit zusätzlichem Energieaufwand aufgetragen werden.

4.9 Rakelweg: Energie- und Zeitbedarf für Tropfenformung

Bei einer 100 %igen Füllung der Nöpfchen bildet sich der statische Kontaktwinkel aus (Abbildung 1-1 rechts). Dafür wird Energie benötigt, die die inneren Kräfte und die Viskosität des Druckstoffs überwinden muss. Für die Änderung der freien Oberfläche gilt dann

$$\Delta A = A_{end} - A_{start} \quad 4-22$$

wobei A_{start} die freie Druckstoffoberfläche nach dem Abrakeln bei t_0 und A_{end} die freie Druckstoffoberfläche bei $t_{end} \geq t_{A/v}$ ist. Die benötigte Energie ist dann direkt proportional zur Änderung der Oberfläche:

$$\Delta E = \sigma_{lg} \Delta A + \sigma_{ls} \Delta A_2 \quad 4-23$$

Die maximale Geschwindigkeit v_{max} ist demzufolge:

$$v_m = \frac{d}{\Delta t} \quad 4-24$$

und die verbrauchte Leistung P_{diss}

$$P_{diss} = \mu \left(\frac{v_{max}}{d} \right)^2 d^3 = \mu \frac{1}{\Delta t^2} d^3; \Delta A(d, \theta) \quad 4-25$$

wobei ΔA eine Funktion des Durchmessers d und des Kontaktwinkels θ ist. Die Energie kann als verbrauchte Leistung pro Zeiteinheit ausgedrückt werden:

$$E_{diss} = P_{diss} \cdot \Delta t \quad 4-26$$

Es wird keine Arbeit von der festen Oberfläche geleistet, deshalb wird nur der Druckstoffanteil aus:

$$\Delta E = \sigma_{lg} \Delta A + \sigma_{ls} \Delta A_2 \quad 4-23 \text{ berücksichtigt}$$

$$\mu d^3 \frac{1}{\Delta t} = \sigma_{lg} \cdot \Delta A \Rightarrow \Delta t = \frac{\mu d^3}{\sigma_{lg} \Delta A} \quad 4-27$$

Die Formulierung des Druckstoffes in den Nöpfchen ist hauptsächlich bei viskoelastischen Druckstoffen, z. B. bei SV3HV, ein Problem (Kapitel 6.3.2). Auch der Druck auf schwer benetzbaren Substraten, z.B. P3HT:PCBM (siehe Kapitel 13.1), ist problematisch. Bei viskoelastischen Druckstoffen spielt zusätzlich die Spannung im Tropfen, die auf das Substrat mit übertragen werden kann, eine wichtige Rolle. Ist die Haftung zum Substrat nicht ausreichend, trägt die innere elastische Spannung im Druckstoff zur möglichen Entnetzung bei.

4.10 Widerstand der gedruckten PEDOT:PSS-Schichten

Für die Ergebnisse dieser Arbeit ist nicht die Schichtdicke, sondern die Homogenität einer Schicht maßgeblich. Sie lässt sich mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen an PEDOT:PSS-Mischungen ermitteln. Es wird dabei (zur Vereinfachung folgender Überlegung) angenommen, dass PEDOT:PSS ein isotrop intrinsisch leitfähiges Material ist.

Eine Beispielrechnung soll dabei als Grundannahme für die folgenden Diagramme und Auswertungen dienen:

Für eine exemplarische Schichtdickenfunktion $y(x)$ für viscous fingering wird vereinfachend eine Sinuskurve genutzt, die einen Wendepunkt bei 2 hat:

$$y(x) = \sin(x) + 2 \quad x[m] \quad y[\mu m] \quad 4-28$$

Der Integrationsbereich der Schichtdickenfunktion bei viscous fingering ist $0 \leq x \leq x_{\max}$ mit $x_{\max} = 31,4$ m.

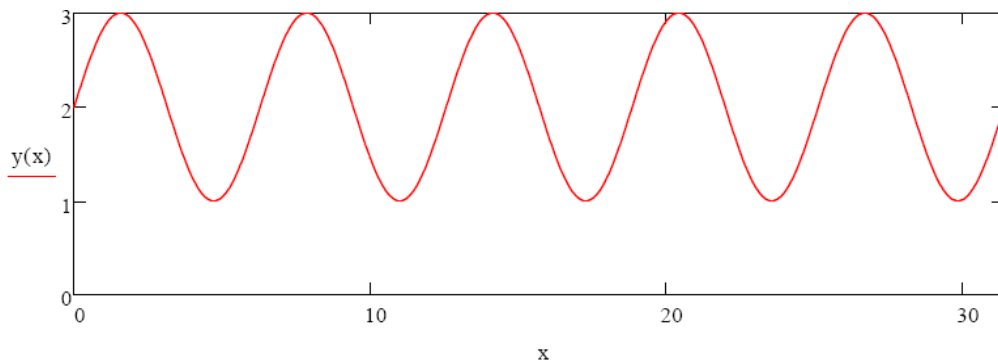


Abbildung 4-26: Widerstandprofil einer gedruckten PEDOT:PSS-Schicht mit ideal welligem Querschnitt, gemessen quer zur Druckrichtung.

Daraus ergibt sich für den Gesamtwiderstand für das viscous fingering im Integrationsbereich:

$$A = \int_0^{x_m} y(x) dx = 62,8 \cdot mm^2 \quad 4-29$$

Der Widerstand ist indirekt proportional zu Schichtdicke mit der Annahme, dass $1 \mu m \approx 1 k\Omega$ entspricht. Dann gilt für die Widerstandsfunktion $w_1(x)$ in Abhängigkeit von der Schichtgeometrie bei Serienschaltung (Vierpunktmessung mit Messpunkten in einer Linie):

$$w_1(x) = \frac{w_i}{y(x)} \quad 4-30$$

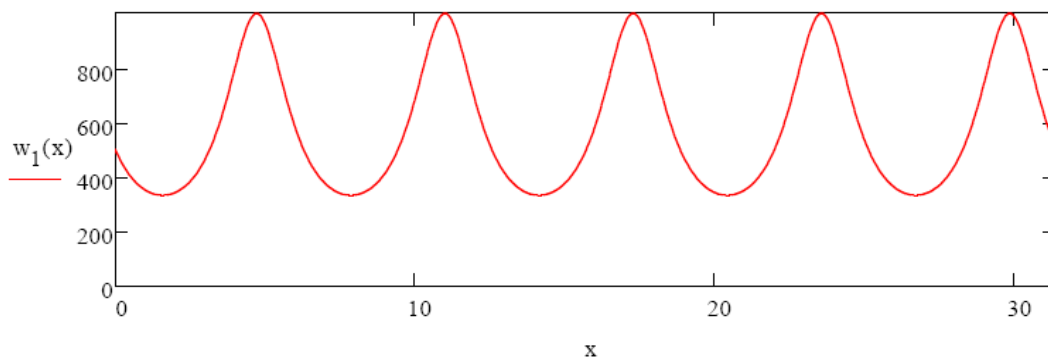


Abbildung 4-27: Ein Widerstandprofil einer gedruckten PEDOT:PSS-Schicht mit ideal welligem Querschnitt, quer zur Druckrichtung.

Daraus ergibt sich für den Gesamtwiderstand für viscous fingering im Integrationsbereich:

$$R_1 = \int_0^{x_{\max}} w_1(x) dx = 18,13 \cdot k\Omega \quad 4-31$$

Ist die Schichtdicke im Integrationsbereich homogen verteilt (ideale Schicht), kann die Schichtdicke d von der Fläche hergeleitet werden:

$$d = \frac{A}{x_{\max}} \quad 4-32$$

Sie beträgt $d = 2 \mu m$ über das gesamte Gebiet; für die Schichtdickenfunktion $g(x)$ gilt unter der Annahme einer homogenen Verteilung folgender Verlauf im Integrationsbereich:

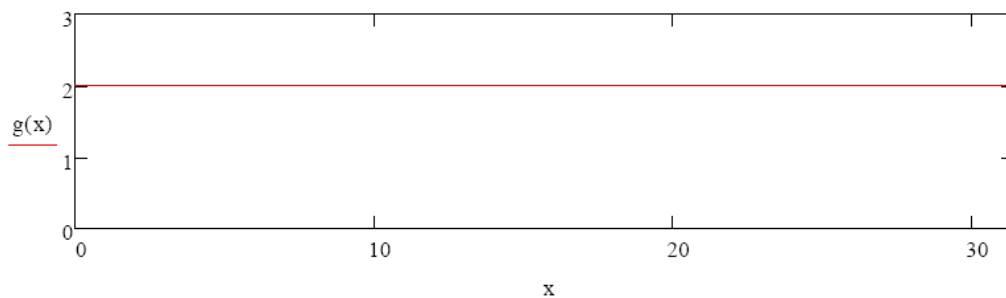


Abbildung 4-28: Höhenprofil einer idealen gedruckten PEDOT:PSS-Schicht (ohne viscous fingering oder Wellen), gemessen quer zur Druckrichtung.

Die Widerstandsfunktion $w_2(x)$ für eine homogene Schichtdicke in Abhängigkeit der Schichtgeometrie ist wie folgt:

$$w_2(x) = \frac{w_i}{g(x)} \quad 4-33$$

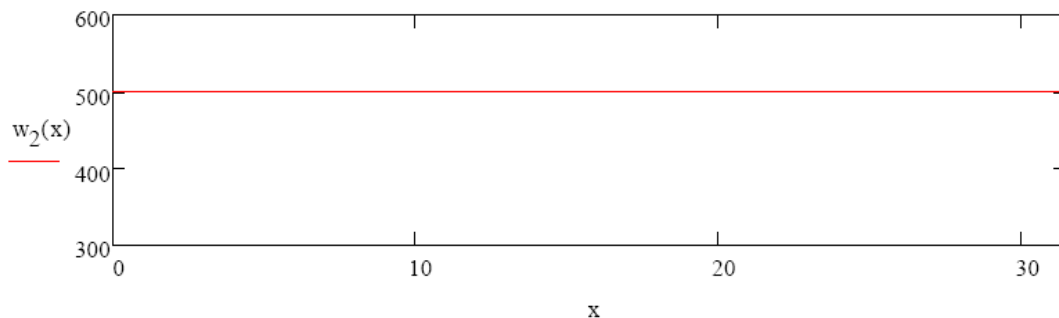


Abbildung 4-29: Widerstandsprofil einer idealen PEDOT:PSS-Schicht, gemessen quer zur Druckrichtung.

Daraus folgt ein Gesamtwiderstand R_2 für die homogene Schicht im Integrationsbereich:

$$R_2 = \int_0^{x_{\max}} w_2(x) dx = 157 \cdot k\Omega \quad 4-34$$

Der Quotient der Gesamtwiderstände (homogene Schicht im Verhältnis zu viscous fingering) bei konstant übertragenem Druckstoffvolumen beträgt dann:

$$\frac{\int_0^{x_{\max}} w_2(x) dx}{\int_0^{x_{\max}} w_1(x) dx} = 0,866 \quad 4-35$$

Dieser Wert gilt nur für diese konkrete Beispielrechnung. Sinngemäß könnte der Widerstand einer Schicht in Längsrichtung der Wellenstrukturen berechnet werden. Hierbei muss aber mit einer Parallelschaltung, und nicht, wie im Beispiel oben, mit einer Serienschaltung der Widerstände gerechnet werden. Der Gesamtwiderstand hängt also indirekt proportional von der Fläche des Querschnitts ab. Bei der Parallelschaltung gilt dann für den Gesamtwiderstand:

$$R = \frac{1}{\sum_{n=1}^N \frac{1}{R_n}} = \frac{1}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \dots + \frac{1}{R_N}} \quad 4-36$$

Unterteilt man durch Integration die Fläche in kleinste Flächen A/N , kann man für N parallele Widerstände R_N mit dem gleichen Widerstandswert ($R_1 = R_2 = \dots = R_N$) den Gesamtwiderstand berechnen:

$$R = \frac{R_N}{N} \quad 4-37$$

Hieraus ergibt sich, dass der Widerstand in Druckrichtung bei konstanter Form und Fläche des Querschnittes unabhängig von der Homogenität in Querrichtung ist. [143]–[147]

5 Charakterisierung der verwendeten Materialien

5.1 Druckform

Die eingesetzten Formen werden vorwiegend von der Fa. Sächsische Walzengravur GmbH geliefert. Es handelt sich um Sleeve-Zylinder, die mit Ätz-, Stichel- und Lasergravur hergestellt werden. Weiters wird mit zwei sondergefertigten Keramikzylindern der Fa. KBA Radebeul gedruckt. Die Formen besitzen verschiedene Schöpfvolumina (Vollton). Eine Form (Ätzgravur) mit Source-Drain-Strukturen (folgend SD) wird ebenfalls genutzt. Schmidt stellt in seiner Arbeit Unterschiede zwischen Soll- und Ist-Wert des Schöpfvolumens der Formzylinder fest. [32]

Aus diesem Grund wurden die Formen mit dem Keyence-Mikroskop (Kapitel12) untersucht und das tatsächliche Schöpfvolumen berechnet. Die Werte korrelieren in ausreichender Genauigkeit, die Abweichungen lagen unter $\pm 5\%$. Innerhalb einer Form wurden keine messbaren Unterschiede im Schöpfvolumen festgestellt.

In Tabelle 5-1 sind die wichtigsten in den Druckversuchen verwendeten Formen mit ihren Charakteristika aufgeführt. Es wurden Unregelmäßigkeiten bei den Flankenwinkeln in den gestichelten Näpfchen festgestellt, die bis zu 10° betragen. (Abbildung 5-1) So ist der tiefste Punkt des Näpfchens nicht zentriert, sondern seitlich verschoben, dafür ist der Durchstich sehr gut (bis auf $8,6 \text{ ml/m}^2$). Die neueren Formen, die während der experimentellen Arbeit nachbestellt wurden, haben keinen gravierenden Unterschied in den Flankenwinkeln gezeigt. Man kann jedoch annehmen, dass der geometrische Effekt bei allen Näpfchen gleich ist (behandelt oder unbehandelt).

Tabelle 5-1: Übersicht der verwendeten Sleeve-Formen für den Druck an der BabyMAN; „S“ oder „L“ bei Gravurart steht für „Stichel“ oder „Laser“; bei der $8,6 \text{ ml/m}^2$ -Form ist der Durchstich in der Laser-Gravur nicht mehr zu erkennen; Source & Drain (SD) Volumencheck.

Schöpfvolumen [ml/m^2]	26	18	17	10	15	8,6	SD
Raster [L/cm]	32	48	54	80	60	100	-
Rasterwinkel [°]	45	45	45	45	45	45	-
Gravurart	S	S	S	S	S & L	S & L	Ätz
Oberflächenmaterial	CrO ₂	CrO ₂	CrO ₂	CrO ₂	CrO ₂	CrO ₂	CrO ₂
Behandlung	I.T.S.	Cy	Cy	Cy	Cy	Cy	Cy
Durchstich	ja	ja	ja	ja	ja	ja & (ja)	-
Messwerte							
Schöpfvolumen [ml/m^2]	-	17,5	16,3	10,3	14,4	8,4	-
Näpfchentiefe [μm]	86	53	48	27	43	14/41	27
Flankenwinkel [°]	120	120/130*	110/120	120/130	130	130	-
Rasterweite [μm]	277	184	164	103	145	89/83	-

Im der folgenden 3d-Aufnahme ist eine hydrophobierte Stichelform abgebildet. Die abgebildete Form (18 ml/m^2 : Abbildung 5-1) wurde nach ca. 10.000 Druckzyklen untersucht, die abgebildete Region ist mit Cytop™ beschichtet (Kapitel 5.2.1). Die Beschichtung wurde einmal erneuert.

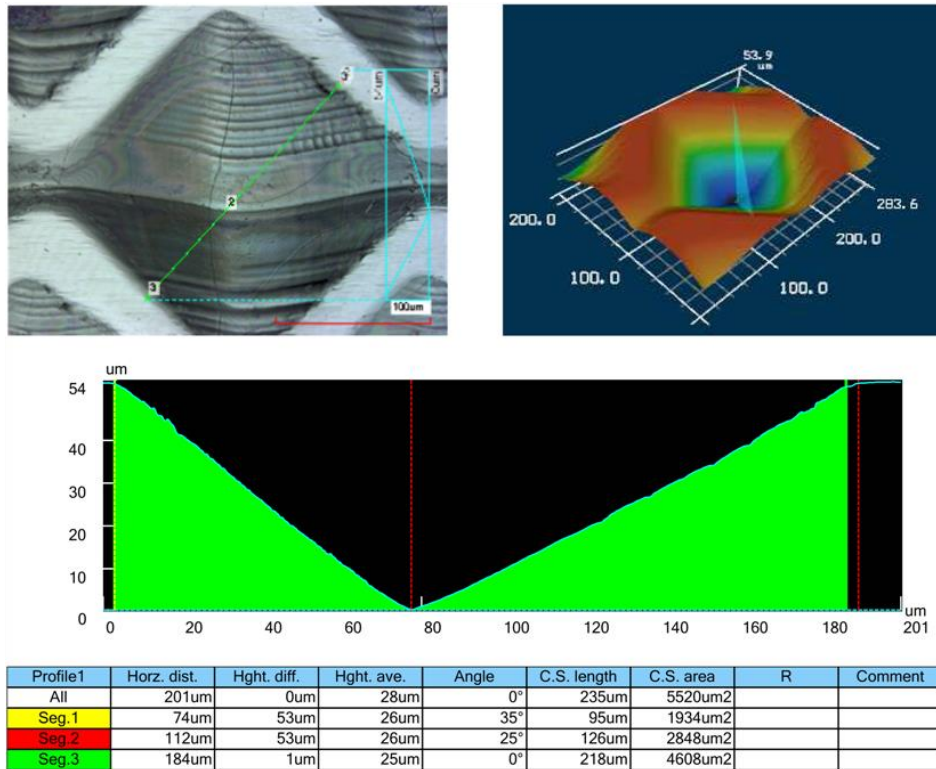


Abbildung 5-1: 3D-Mikroskopbild mit Auswertung des Profils einer hydrophobierten Stichelform von 18 ml/m², die Flankenwinkel unterscheiden sich um 10° (in der Tabelle: Angle in Seg. 1: 35° und in Seg. 2: 25°; im Bild darüber im Profilverlauf bildlich dargestellt). Die Vermessung dieser Form hat nach einem Jahr Gebrauch stattgefunden.

Der Unterschied in den Flankenwinkeln kann eine potenzielle Verschiebung der Rasterpunkte [25] bewirken und beeinflusst die Leerung der Näpfchen. [20] Im Rahmen dieser Arbeit werden nur die Unterschiede zwischen den einzelnen Formen ausgewertet.

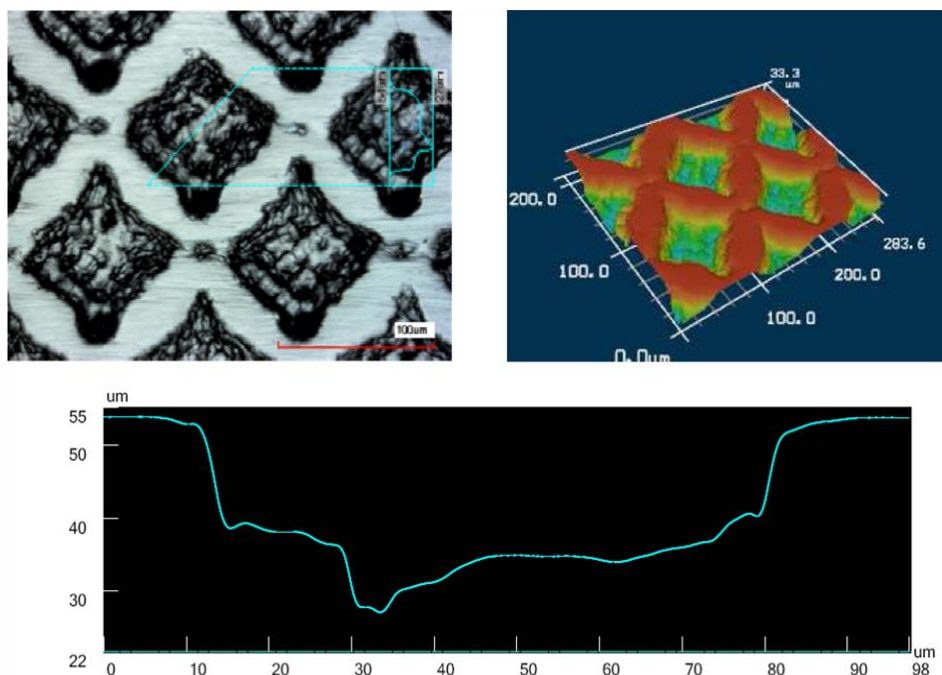


Abbildung 5-2: Mikroskopbild mit Profillinie eines gelaserten Näpfchens einer 8,6 ml/m² -Form. Die Punkte zwischen den Näpfchen sollten „Durchstich“ werden.

In den mittels Laser gravierten Nöpfchen ist die Oberfläche stark strukturiert. Dies hat Einfluss sowohl auf die Füllung als auch auf die Leerung der Nöpfchen. Dazu ist der „Durchstich“ nicht ausgeprägt und nur in Form eines kleinen Punktes zu erkennen (Abbildung 5-2).

Keramischer Zylinder: für Prüfbau

Die ersten Druckversuche mit einer Silbernanopartikel-tinte werden mit einer Keramikwalze durchgeführt. Die Oberfläche besteht aus einer gelaserten Nöpfchengravur mit ca. 170 Linien pro cm. Die Keramikwalze wird an einem Probedruckgerät der Fa. Prüfbau eingesetzt. Gedruckt wird mit geringen Geschwindigkeiten (maximal 0,3 m/s). Diese Form wird ebenfalls bei den Solarzellen-Prototypen für lösemittelbasierte Halbleitermischungen verwendet. Dem Profil kann man entnehmen, dass die Einheitlichkeit der Nöpfchenform - im Gegensatz zur Stichelgravur - nicht gänzlich gegeben ist.

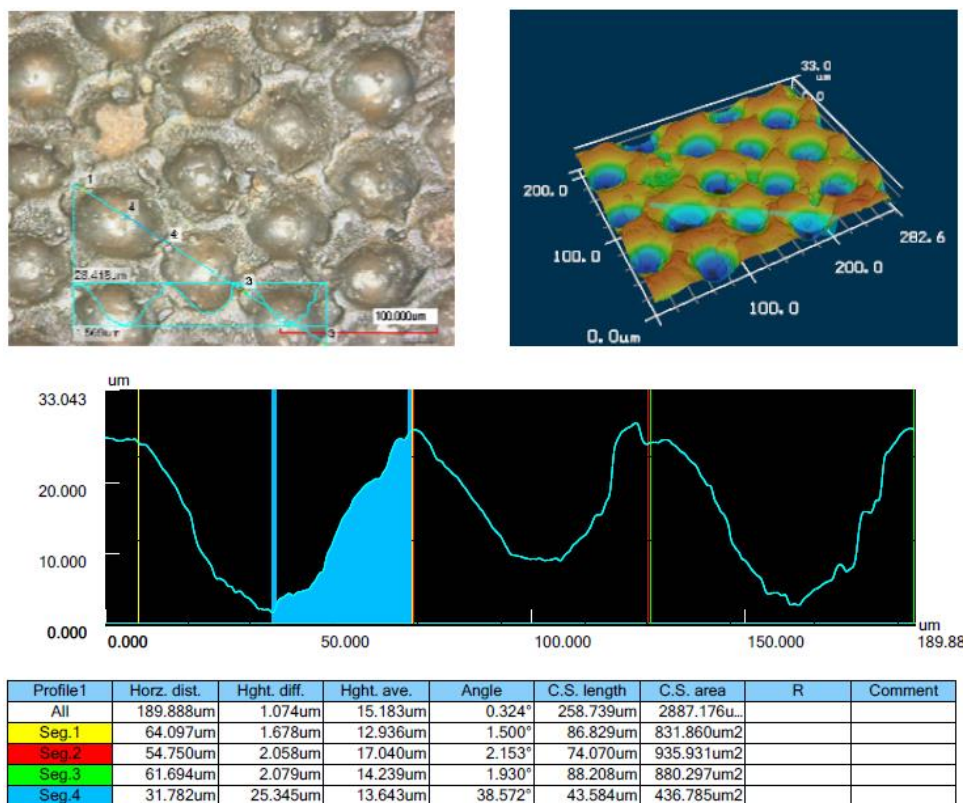


Abbildung 5-3: 3d-Mikroskopbild mit der Profillinie eines gelaserten Nöpfchens von 10 ml/m² -Form. Diese Form wurde zum Drucken von Silbernanopartikel-tinten verwendet. In dem Nöpfchen über der Profillinie sind Reste von Tinte zu sehen. Ebenso ist die Herstellungsrichtung der Form erkennbar (von oben links nach unten rechts).

5.1.1 Oberflächenenergie der Formen

Die Oberflächenenergie der chromierten Form wurde mit drei unterschiedlichen Materialien modifiziert:

Cytop™ CTL 809M von Asahi Glas, Novec™ 1700 von 3M und I.T.S. von Zecher. Cytop™ CTL 809M ist ein perfluoriertes Polymer aus der Gruppe Cytop™-Polymere, das für die Herstellung von Transistoren verwendet wird. [7, 8, 29] Ebenso wird es eingesetzt, um die Oberflächenenergie des Substrats zu modifizieren („Cyflex“-Verfahren von Schmidt). [32] Die Behandlung der Form wird mit einer 3 %igen Lösung per Tuchauftrag durchgeführt. Zum Verdünnen wird das Lösemittel CT solv.180 verwendet. Vollflächige Rasterstreifen werden jeweils zur Hälfte als Volltonstreifen behandelt und nicht behandelt (Abbildung 5-4 oben links). Formen, bei denen zwei Streifen mit gleichem Schöpfvolumen graviert sind (Laser- oder Stichelgravur), werden wegen der Breite der Streifen 0 - 180° behandelt und 181 - 360° nicht behandelt. (Abbildung 5-4, oben rechts) Ein Sleeve-Zylinder mit Source-Drain-Strukturen wurde genauso behandelt (*parallel und länglich behandelte Formen werden im Text als PA- und LA-Formen bezeichnet*).

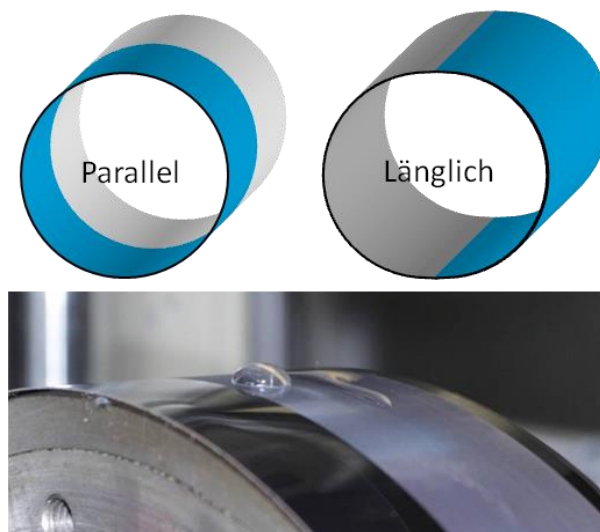


Abbildung 5-4: Schema von parallel und länglich behandelten Formen mit Cytop™ (Cyan in der Skizze oben). Wassertropfen auf 18ml/m²-stichelgravierter PA-Form (unten).

Die Cytop™-Schicht wird anschließend im Heißlufttrockner bei 110 °C ca. 30 Minuten getrocknet und langsam abgekühlt. Die Trocknung bei 120 °C und ca. 10 Minuten führt zu Problemen beim Aufziehen der Sleeves auf die Pneumatikzylinder. Das Lösemittel CT solv.180 hat einen Siedepunkt von 180 °C; die Zeit für die vollständige Trocknung beträgt 30 Minuten bei dieser Temperatur. Die mechanischen und geometrischen Eigenschaften der Sleeve-Zylinder ändern sich dabei nicht. Gleichzeitig ist eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen Lösemittel sowie Säuren und Basen angegeben. Dies kann für saure PEDOT:PSS-Dispersionen (pH-Wert von 2 bis 7) bestätigt werden, nicht jedoch für PFI 200 und 201 von P-Chem; hier wird die Beschichtung der Form angegriffen, sodass Reste der Nanopartikel in den Nöpfchen verbleiben und eine mechanische Reinigung und erneute Beschichtung erforderlich ist.

Die Oberflächenspannung von „Novec™1700“ beträgt laut Datenblatt 11 mN/m; der niedrigste Wert der verwendeten Lösungen. Es bewirkt eine Verstärkung der Abweisung des Druckstoffes (Stand IX, 2011). „Novec™1700“ ist ein Fluoroacrylatpolymer, das zur Antihaf- und Antifeuchtbeschichtung in der Mikroelektronik verwendet wird. Es ist in Form einer 2 %-gen Lösung erhältlich, die mit Lösemittel „Novec 7100“ (Hydrofluorether) verdünnbar ist. Die Trocknung geschieht bei Raumtemperatur innerhalb von 2 Minuten. Bei den Drucktests erweist sich die Haftung an der Chromoberfläche als zu gering und damit als ungeeignet für die Präparation gedruckter Schichten.

Die Oberflächenenergie wurde nicht bei allen Formen ermittelt, sondern nur an typischen Materialkombinationen: Chrom-, Keramik-, I.T.S.-, Cytop- und Glas. Die gemessene

Oberflächenenergie von Cytop™ weist –bedingt durch eine größere Rauheit der vermessenen Probe– einen niedrigeren Wert auf, als vom Hersteller angegeben (siehe Kapitel 4.1).

Tabelle 5-2: Oberflächenenergien ausgewählter Formoberflächen und Glasplatten; die Oberflächenenergie von Cytop wurde an einem Objektträger gemessen. (Auftrag mittels Schleudern, 1500 s^{-1}).

	Chrom	Keramik mit I.T.S.	Glas	Cytop	Cytop (mess)
Oberflächenenergie [mN/m]	44	32	48,9	19	12,9
Standardabweichung [%]	5	7,3	3,4	(Dat.Blatt)	4,2

In den Tackversuchen wird Glas anstelle von Chrom verwendet. Die in der Prüfbau-Maschine verwendeten Keramikzylinder werden aufgrund großer Unebenheiten der Oberfläche nicht untersucht. Hierbei handelt es sich um eine CrO_x Keramikbeschichtung (Abbildung 5-3).

Ein Chrom-Sleeve mit einem Schöpfungsvolumen von 27 ml/m^2 wird mit I.T.S. bei der Fa. Zecher behandelt. Die Oberflächenenergie (OE) ist mit der der Keramikform identisch (Tabelle 5-2). Die Methode ist nicht für Chromoberflächen optimiert worden und wird schon bei den ersten Versuchen mit PEDOT:PSS zerstört.

5.1.2 Topologie der hydrophobierten Beschichtung

Die Cytop™-Beschichtung zur Änderung der Oberflächenspannung wird in dünnen Schichten aufgetragen. Die Topologie einer geschleuderten Schicht auf Objektträgern wurde mittels AFM untersucht. Die Rauheit einer solchen Schicht liegt bei ca. 12 nm; somit wird eine sehr glatte Oberfläche ohne Nebeneffekte für die Versuche geschaffen (eine ungleichmäßige Topologie kann superhydrophob wirken).

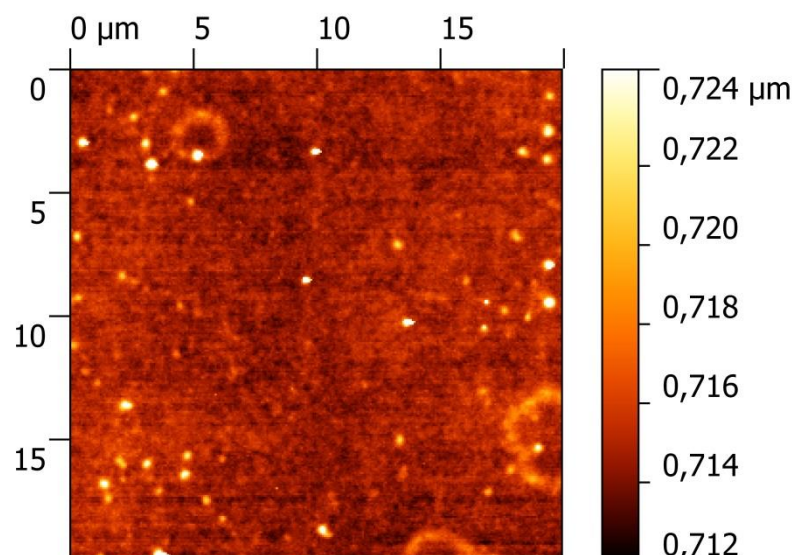


Abbildung 5-5: AFM-Aufnahme der Topographie einer mit Cytop™ beschichteten Objektträgeroberfläche aus Glas für Tackversuche. Die Rauheit beträgt ca. 12 nm.

In den Formzylindern wird die Rauheit mit 3D-Lasermikroskop ermittelt. Eine leichte Senkung der Rauheit wird mit der Beschichtung mit Cytop™ erzielt.

Tabelle 5-3: Durchschnittswerte Rauheiten ausgewählter Formoberflächen.

		Rp	Rv	Rz	Ra	Rq
Stichelgravur 15 ml/m ²	5 Messstellen	3	3	6	1	1
Stichelgravur 15 ml/m ² mit Cytop	5 Messstellen	2	2	4	1	1
Stichelgravur 18 ml/m ²	10 Messstellen	4	4	8	1	1
Stichelgravur 18 ml/m ² mit Cytop	10 Messstellen	2	3	5	1	1

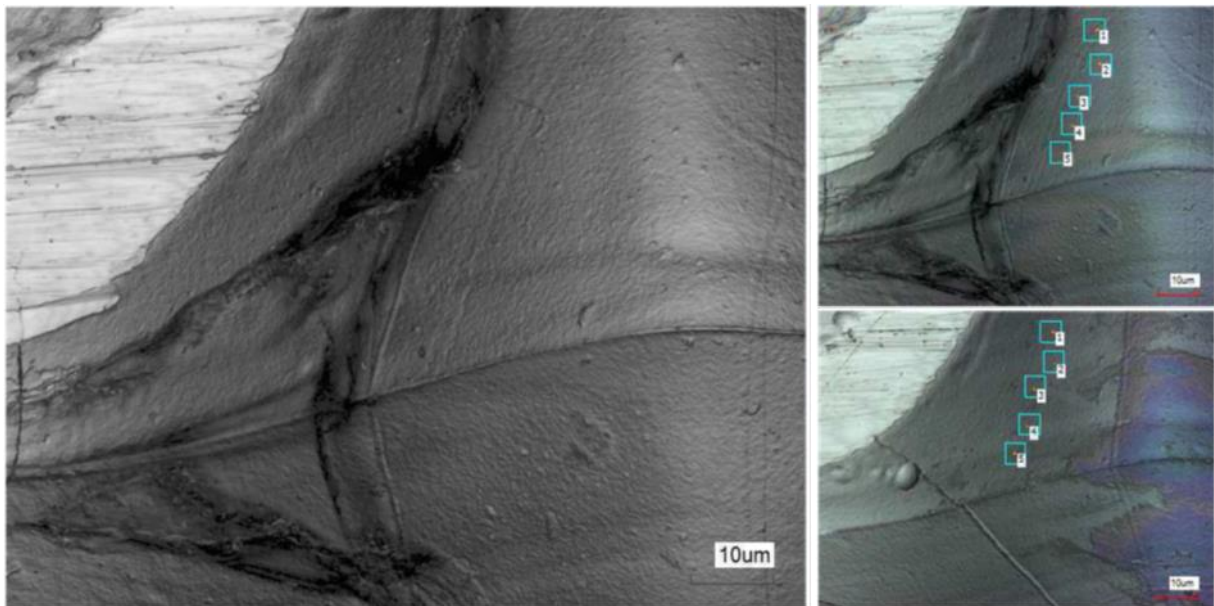


Abbildung 5-6: Detail eines mit Cytop™ beschichteten Stichelnapfchens. Die Beschichtung löst sich an den Rändern teilweise durch Rake ab. Die Rauheit wurde an annähernd gleichen Stellen der hydrophoben und hydrophilen Form gemessen.

5.2 Bedruckstoff

In den Versuchen werden 50 und 100 µm dicke Polyethyleneterephthalat-Folien (PET) verwendet (Melinex 400 CW der „Fa. DuPont Teijin Films™“). Die Rauheit liegt im Bereich von Ra = 10 nm.

Tabelle 5-4: Oberflächenenergie von PET-Folie ohne und mit Plasmabehandlung bei einer Bahngeschwindigkeit von 0,3 m/s

[mN/m]	unbehandelt	Volumen DBD	Volumen DBD + Spot-Plasma
Oberflächenenergie	39,5	52,09	52,62
σ^d	34,99	27,67	28,54
σ^p	4,51	24,42	24,08
Rq	0,943	0,405	0,783

Weiterhin werden unterschiedliche Papiersubstrate getestet:

- 1) gestrichenes Papier der Papiertechnischen Stiftung

2) mit Polypropylen (PP) und Polyethylen (PE) im Extrusionsverfahren beschichtetes Papier der „Fa. Felix Schöller“ und

3) hochwertig gestrichenes kommerziell erhältliches Papier Stratos der „Papier Union“.

Die Oberflächenenergie der PP- und PE-beschichteten Papiere ist identisch mit der der einzelnen Polymere. In der Auswertung wird jedoch auf die meisten Papiersubstrate in Kombination mit PEDOT:PSS oder Nanosilber verzichtet. Der Grund hierfür ist die hohe Variation der Ergebnisse und die nicht eindeutig mögliche Interpretation von Effekten, hervorgerufen durch Rauheit, chemische Zusammensetzung etc. [148] Daneben ist das Spaltungsverhalten wegen der Saugfähigkeit und der Kapillarität bei Papier sehr komplex. Bei den beschichteten Papieren der Fa. Schöller ist die Rauheit größer als bei der PET-Folie; dies ist ebenfalls ein Störungsfaktor.

Die ZnO-Nanopartikel werden unter anderem auf eine metallisierte Folie aufgedruckt, die eine Rauheit von ca. 8 nm aufweist. Die OE dieser Folie liegt bei ca. 50 mN/m \pm 5 mN/m (Die Oxidation an der Luft beeinträchtigt die Messergebnisse, und es kann kein „Mittelwert“ festgestellt werden. Deshalb werden vor dem Druck alle Proben mit Plasma-Jet behandelt, um OE auf einen Wert von ca. 48 - 52 mN/m einzustellen).

Bei den Tackversuchen am „INSTRON“ (Kap.) wird anstatt der PET-Oberfläche die Oberfläche eines Objektträgers verwendet. Mit P3HT:PCBM beschichtete Glasoberflächen werden im Spincoating Verfahren hergestellt und untersucht.

5.2.1 Änderung der Oberflächeneigenschaften der Substrate

Die Oberflächenenergie der Substrate wird hauptsächlich mittels Plasmabehandlung variiert. Substrate mit leitfähigen Schichten werden entweder mit Spot-Plasma oder im After-glow-Verfahren behandelt. Die Behandlungszeiten entsprechen der Geschwindigkeit und der Länge der jeweiligen Behandlungszone (Tabelle 5-5).

Tabelle 5-5: Typische Werte für Behandlungszeiten in den Versuchen für unterschiedliche Plasmaverfahren

Plasmaart	Behandlungszone [mm]	Typische Werte für	
		Geschwindigkeit [m/s]	Behandlungszeit [s]
Volumend DBD	2 x 50	0,1 - 1	1 - 0,1
Spot-Plasma (Plasma Jet)	2 x 5-7	0,1 - 0,5	0,1 - 0,02
Koplanar-Plasma	100	0,1 - 0,2	1 - 0,5
After-glow-Regime (koplanar)	2	0,05 - 0,1	0,04 - 0,02

Die After-glow-Behandlung von P3HT:PCBM-Oberflächen wird manuell durchgeführt; hierfür wurde die Koplanar-Plasma-Anlage angepasst (Abbildung 5-7) P3HT:PCBM-Proben werden auch mittels eines Plasma-Jets behandelt, allerdings führt diese Behandlung zur 100 %igen Funktionszerstörung der Proben (die Bedruckbarkeit war allerdings zufriedenstellend).

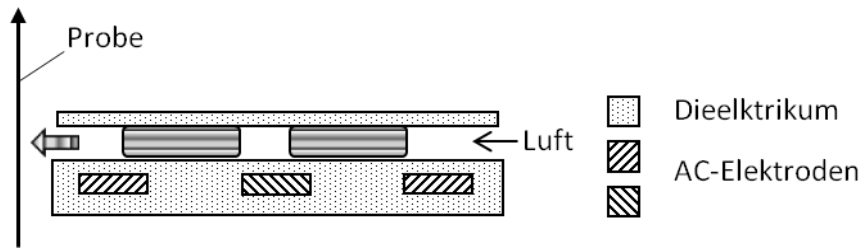


Abbildung 5-7: Schema einer After-glow-Behandlung der mit Halbleiter bedruckten Proben.

5.3 Druckstoff

Die Oberflächenspannung wird bei allen drei am Druckprozess beteiligten Materialien ermittelt und variiert: Form, Druckstoff und Bedruckstoff. Die wichtigsten Informationen darüber sind in den folgenden Unterkapiteln dargestellt.

5.3.1 Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung der Druckstoffe wird nur für die PEDOT:PSS-Dispersionen ermittelt, die als Beispiel für das Verhalten des Druckstoffs während des Spaltprozesses dient. Um die OE der PEDOT:PSS-Dispersionen zu variieren, werden Tenside und Lösemittel beigemischt. Die Anteile sind in Gewichtsprozent angegeben. Die verwendeten Tenside sind Polysorbat 80 (PS 80) und Dupont FSO 100 (FSO oder nur F); als Lösemittel dienen Isopropanol, Clevios ST, Ethylenglykol, Wasser.

Die untersuchten Nanopartikelintinten beruhen auf der Basis von Wasser- oder Butylglycol. Die Halbleitermischungen sind in einer Toluol / 1,2-Di-Chlor-Benzol-Lösung dispergiert. [2]

Ein Übersichtsdiagramm (Abbildung 5-8) der getesteten PEDOT:PSS-Mischungen zeigt die Oberflächenspannungen und Kontaktwinkel auf Cytop und auf un behandelter PET-Folie sowie auf mit P3HT:PCBM- und ZnO-Nanopartikel und P3HT:PCBM-bedruckten Substraten und Objektträgern aus Glas.

Es ist zu erkennen, dass ähnliche Oberflächenspannungswerte bei unterschiedlichen Mischungen keinen identischen Kontaktwinkel auf Substraten oder Cytop™-Oberflächen aufweisen. Diesem Phänomen wird bei den Druckergebnissen noch mehr Beachtung gewidmet. Die Fehlerbalken werden hier wegen der besseren Übersichtlichkeit bewusst ausgelassen, weil sich die Abweichungen meist unter ± 3 % bewegt haben. Bei SV3- und SV3HV-Formulierungen wurde wegen der hohen Viskosität der Lösungen kein Kontaktwinkel vermessen. Der Unterschied zur SHT-Formulierung liegt laut Hersteller nur im Polymergehalt, sodass man ähnliche Kontaktwinkelwerte erwarten kann. Der Versuch, die Oberflächenspannung per Tropfengewichtsmethode zu messen, [85] wird wegen der schwierig zu interpretierenden, stark streuenden Werte eingestellt.

Tabelle 5-6: Liste der verwendeten PEDOT:PSS Mischungen mit Abkürzungen; P25T012* stammt aus. [32]

Clevios P.	Cl. P.	P25T012	P25T012 *
Clevios P. 1%IPA	Cl. P. 1%IPA	PEDOT:PSS 2,5%	P 2,5%
Clevios P. 2%IPA	Cl. P. 2%IPA	PEDOT:PSS 2,5% 1%IPA	P 2,5% 1%IPA
Clevios P. 2%IPA 0,01%FSO	Cl. P. 2%IPA 01F	PEDOT:PSS 2,5% 2%IPA	P 2,5% 2%IPA
Clevios P. 3%IPA	Cl. P. 3%IPA		
Clevios P. 2%EG	Cl. P. 2%EG	Clevios PH1000	PH1000
Clevios P.0,3%PS80	Cl. P. 0,3%PS80		
Clevios P.0,6%PS80	Cl. P. 0,6%PS80	Clevios SHT	SHT
Clevios P.2%PS80	Cl. P. 2%PS80	Clevios SHT 50%ST	SHT 50%ST
Clevios P. 0,05%FSO	Cl. P. 0,05%FSO	Clevios SV3	SV3
Clevios P. 0,1%FSO	Cl. P. 0,1%FSO	Clevios SV3 HV	SV3 HV

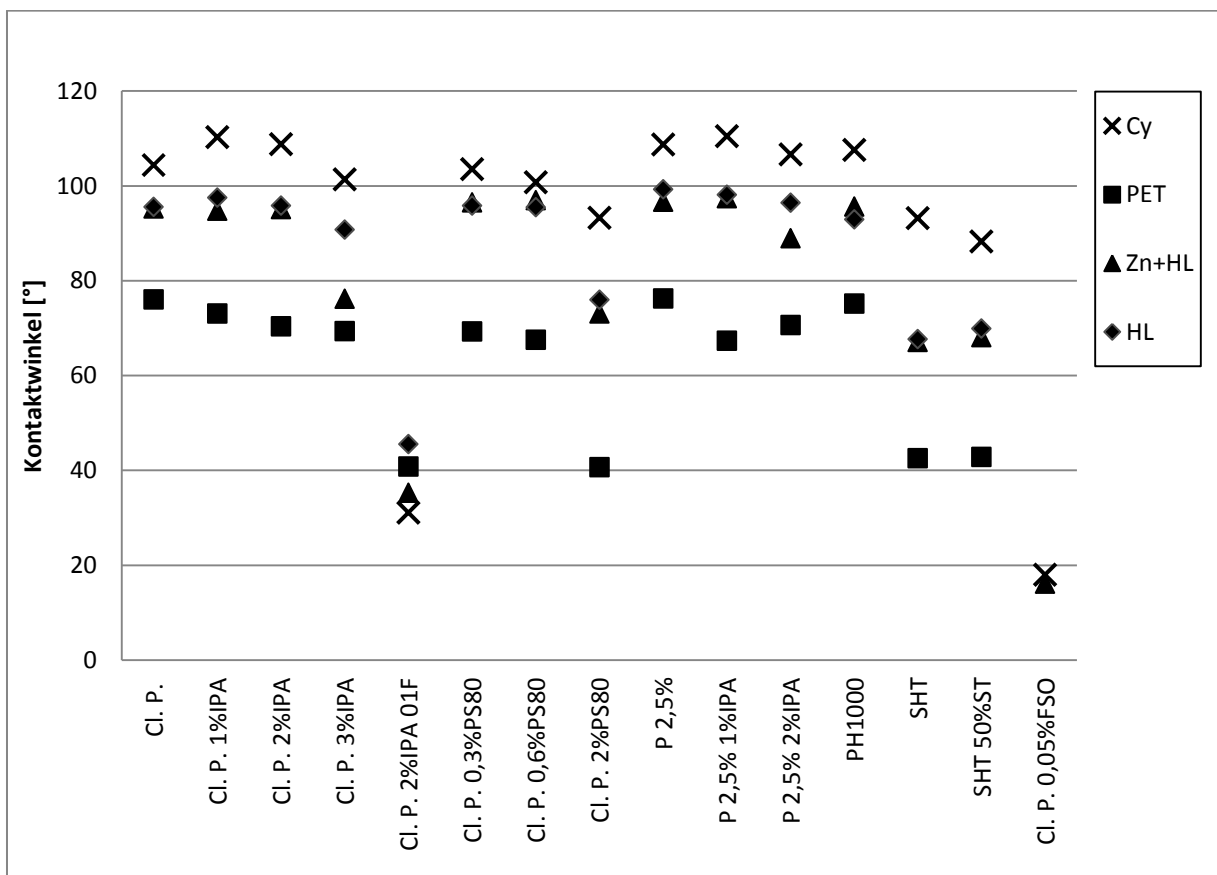
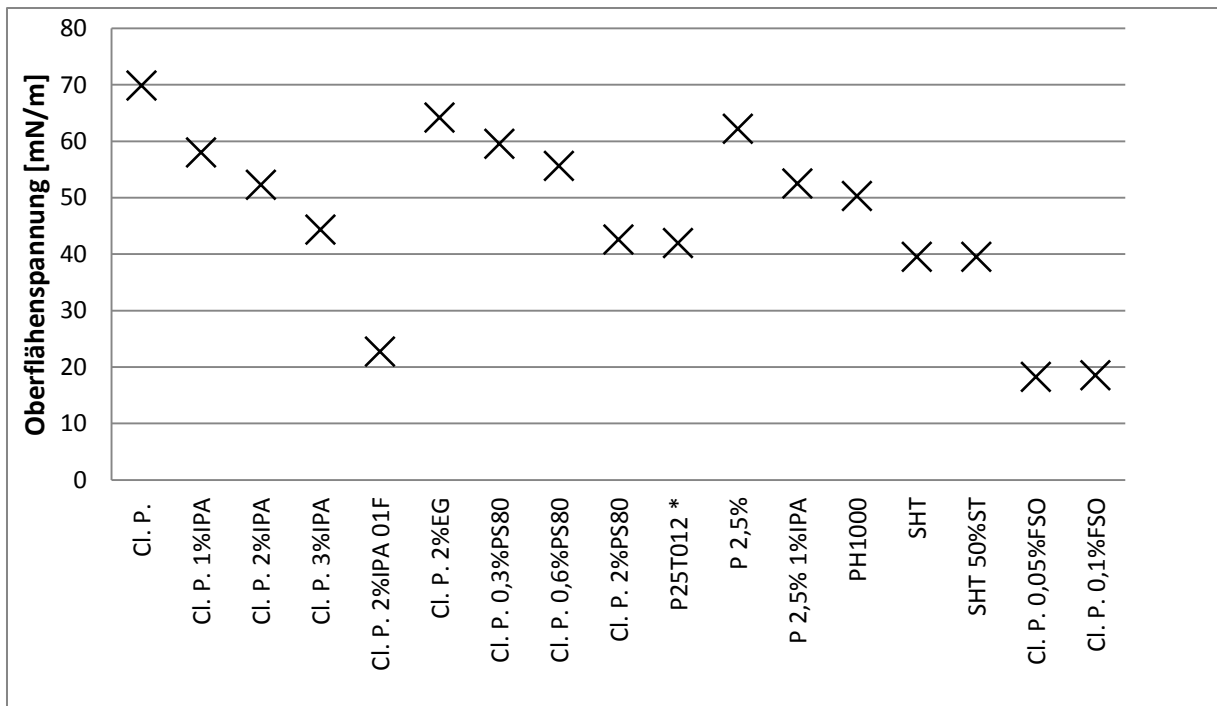


Abbildung 5-8: Vergleich der Oberflächenspannung und der Kontaktwinkel von PEDOT:PSS-Mischungen auf mit Cytop™ beschichtetem Glas mit blanken und bedruckten PET-Folien ; der Wert für P25T012* wurde aus [32] übernommen.

Eine wasserbasierte blaue (GS 3710 Cyan Skala) Tiefdruckfarbe der Fa. Sun Chemicals im Verhältnis 1:1 mit Wasser und eine lösemittelbasierte Phtalocyanin-Dispersion von „Sensient Imaging Technologies“, mit Toluol und Dichlorbenzol, verdünnt auf 2 Gew %, werden als Beispiele der

konventionellen Druckfarben auf Papier und PET-Folie getestet. Die Oberflächenspannung betrug 27,5 mN/m bei lösemittelbasierter und 31,5 mN/m bei wasserbasierter Farbe. Die Oberflächenspannung der Halbleitermischung beträgt 34,4 mN/m.

5.3.2 Dynamischer Kontaktwinkel

Bei der Füllung und Leerung der Form und beim Benetzen des Substrates herrschen dynamische Bedingungen. Daher wird der dynamische Kontaktwinkel ermittelt, um Parallelen aufzuzeigen (Gerätebeschreibung in Kapitel 4.1.1). [149] Bei annähernd konstanten Tropfenvolumina kann man feststellen, dass die größte Differenz $\Delta\theta_{V-R}$ bei der Mischung von Clevios P mit 3 Gew% IPA auftritt (Abbildung 5-9). Diese Mischung zeigt die beste Benetzung der Substratoberfläche.

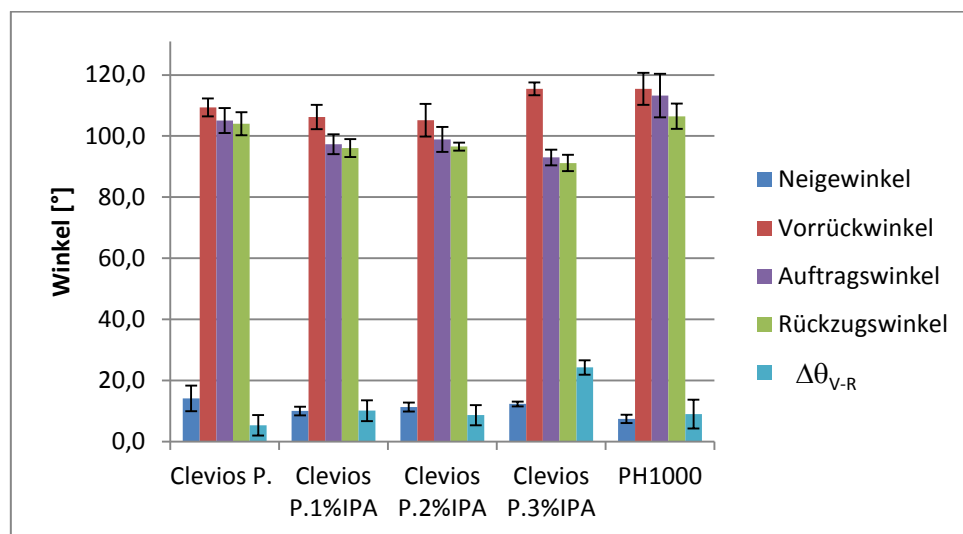


Abbildung 5-9: Hysterese der Kontaktwinkel ausgewählter Mischungen von PEDOT:PSS auf einer CYTOP™-Oberfläche.

Die Viskosität der Clevios P-Mischungen und des PH1000 sind einander ähnlich (Kapitel 5.3.3) und der Vorrückwinkel ist bei diesen nahezu identisch. Die Mischung wird allerdings weniger stark abgewiesen, wodurch der Rückzugswinkel deutlich kleiner ist. Da der Tropfen aufgrund seiner Oberflächenspannung versucht, die Oberfläche zu minimieren, wirkt sich das verringernd auf den θ_v aus. Antagonistisch hierzu wirkt die Plattenneigung mit einem Winkel von mehr als 12°, die einen höheren θ_v -Wert begünstigt. [96], [150]

5.3.3 Rheologische Eigenschaften

Viskositätsmessungen werden mit einem Anton Paar Viskosimeter durchgeführt (Kap.12). Obwohl die Scherraten im Tiefdruck mehr als 10^6 s^{-1} erreichen können [25], [151], wird entsprechend den Vorgaben aus der Literatur angenommen, dass der Druckstoff beim Drucken mittleren Scherraten von ca. 100 s^{-1} ausgesetzt ist. [32]

Grundsätzlich wird versucht, einerseits Druckstoffe mit ähnlicher Oberflächenspannung, aber unterschiedlicher Viskosität, und andererseits Druckstoffe mit vergleichbarer Viskosität, dafür aber unterschiedlicher Oberflächenspannung, zu präparieren. Eine nahezu konstante Oberflächenspannung konnte bei den SV3- oder SV4-basierten Formulierungen erreicht werden,

denn Clevios SV3 HV, SV3, SHT enthalten immer die gleiche Substanz, und nur die Konzentration der Polymere sollte laut schriftlicher Angabe des Herstellers unterschiedlich sein. Das Lösemittel Clevios ST wird für die Zubereitung der Lösungen unterschiedlicher Konzentration verwendet.

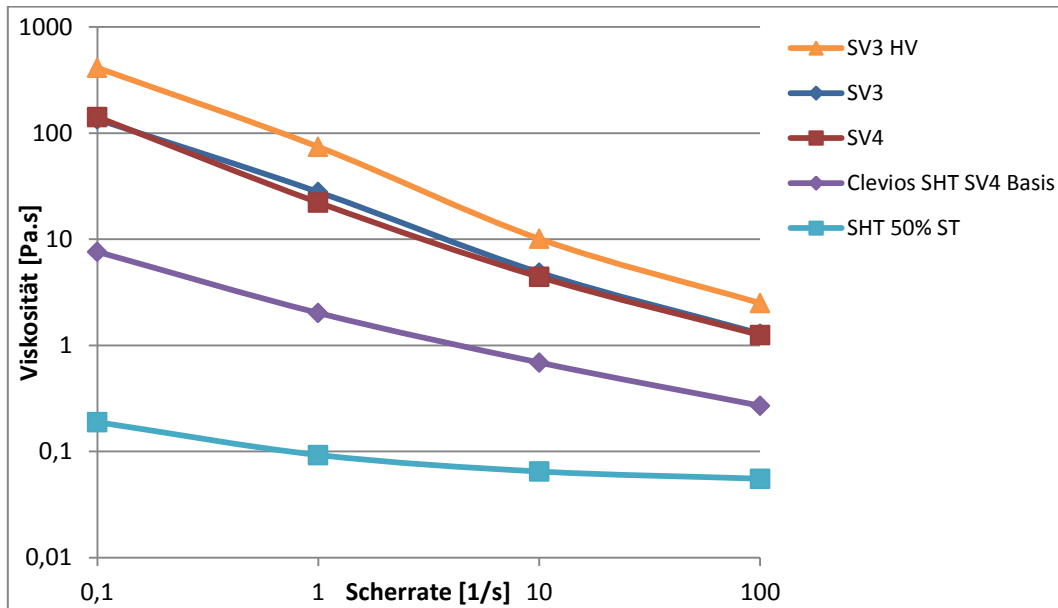


Abbildung 5-10: Viskosität Clevios SV3- und SV4-basierter PEDOT:PSS-Formulierungen in Abhängigkeit von der Scherrate.

Um auch eine niedrigviskose Formulierung in dieser Kollektion zu erhalten, wurde Clevios SHT mit 50 % Clevios ST verdünnt. Die Viskositätswerte kann man der Abbildung 5-10 entnehmen. SV3 und SV4 unterscheiden sich nur in der Leitfähigkeit. (<http://www.heraeus-clevios.com>)

Bei den Formulierungen, deren Oberflächenspannung variiert, ist der Feststoffgehalt annähernd konstant gehalten. Ziel ist es, durch eine geringe prozentuale Variation der Additivzugabe die OS zu verändern. Ausgangslösung hierfür ist das wasserbasierte Clevios P., das noch keine die Leitfähigkeit oder OS-verändernden Additive enthält. Die Viskosität dieser Mischungen ist der Abbildung 5-11 zu entnehmen.

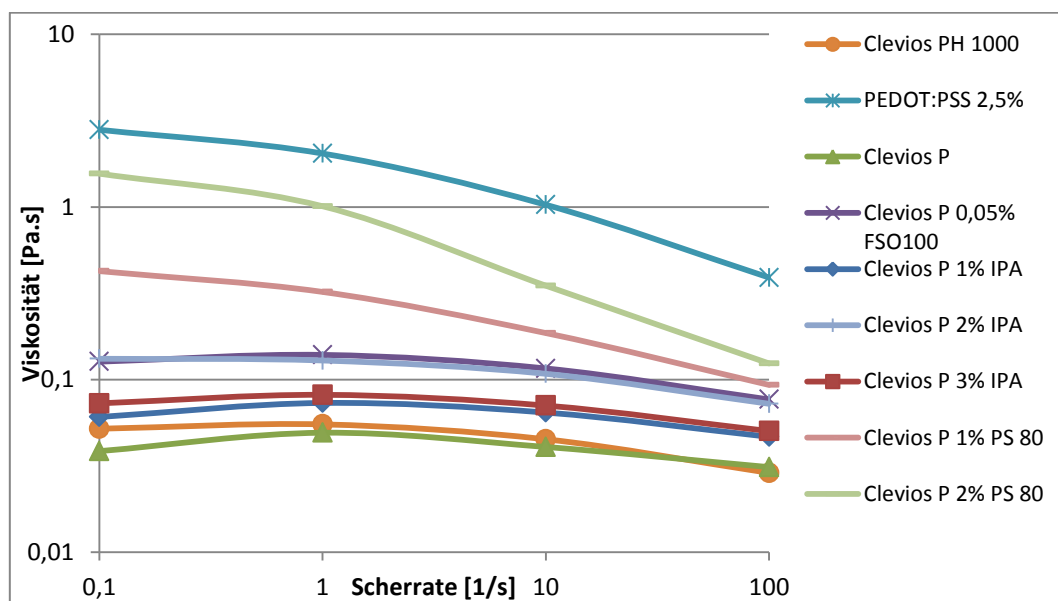


Abbildung 5-11: Viskosität Clevios P-basierter PEDOT:PSS-Formulierungen in Abhängigkeit von der Scherrate.

Kriechtests

Die Druckversuche liefern ein viskoelastisches Verhalten der höher konzentrierten PEDOT:PSS-Formulierungen, weil keine homogenen Schichten gebildet werden und die Schichtqualität eine Abhängigkeit von Rakelweg und Geschwindigkeit zeigt (Abbildung 5-12) Die Verlaufskurve des Kriechtests einer Clevios SV3HV Mischung zeigt alle drei Phasen: anfangs elastisch, darauf folgt der Kriechbereich und anschließend irreversibles viskoses Verhalten. [99]

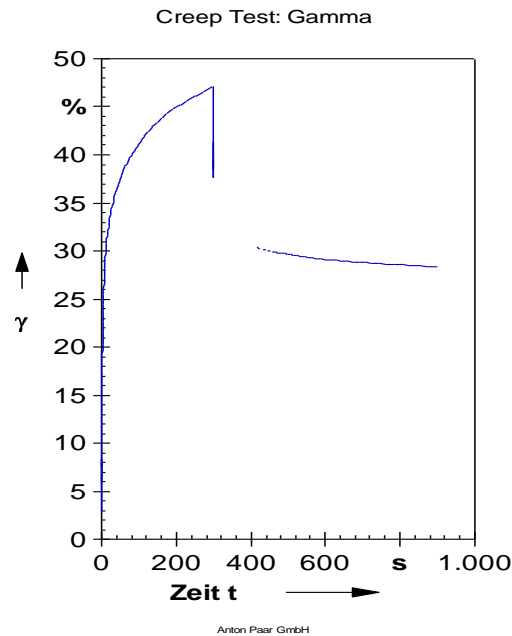


Abbildung 5-12: Kriechtest der Clevios SV3HV-Mischung am Anton Paar, γ steht für Deformation (nach dem Burger-Modell)

Den elastischen Beitrag muss man beim Drucken berücksichtigen, gerade wenn man auf schlecht benetzende Bedruckstoffe drucken möchte, worauf im Kapitel 6.3.2 speziell eingegangen wird. Die Clevios SV3-Mischung hat keine viskoelastische Charakteristik bei der Messung gezeigt.

5.4 Rakelwinkel

Wie bereits im Kapitel 4.7 erwähnt, beeinflusst der Staudruck die Füllung der Nöpfchen, weil der Druckstoff mit unterschiedlicher Kraft in die Nöpfchen gepresst wird. Eine vereinfachte Lösung erhält man mit Hilfe der Bernoulli-Gleichung. Bei den Experimenten wird der Rakelwinkel von 90° bis 18° variiert (Abbildung 5-13).

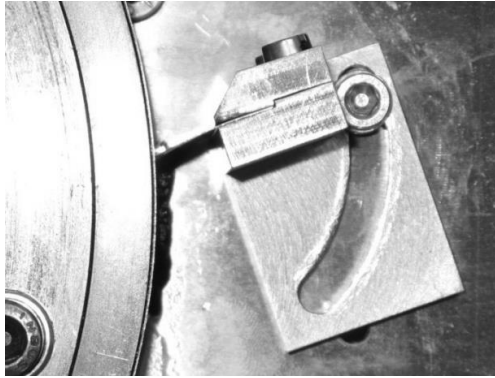


Abbildung 5-13: Einrichtung zur Rakelwinkelvariation

Bei den Versuchen mit Clevios P werden die Rakelwinkel in Schritten von 15°, 30°, 45° und 75° variiert, wobei man nur bei 75° eine deutlich mangelhafte Schichtbildung erkennt. Demzufolge wird als Standardrakelwinkel 30° festgelegt. Unter diesem Winkel können die viskoserer Druckstoffe störungsfrei untersucht werden.

6 Experimentelle Untersuchungen und Ergebnisse

Im Folgenden wird der Weg des Druckstoffes von der Dose über die Rakelkammer bis zur Aufrollung untersucht, mit Schwerpunktsetzung auf die Druckparameter. Diese sind auf die Produktion gedruckter Solarzellen hin optimiert. Im Anhang wird die Funktionsweise einer gedruckten organischen Solarzelle wiedergegeben (Kapitel 13.1) Die beschriebenen Versuche (bis auf ausdrücklich anders angegebene) werden unter den gängigen Bedingungen eines Drucklabors durchgeführt, mit der dort üblichen Staubbelastung und Kontamination. Es wird bewusst unter diesen Bedingungen gearbeitet, da die Erkenntnisse für den alltäglichen Druckbetrieb tauglich sein sollen.

6.1 Druckstoff und Bedruckstoff

Der Druckstoff wird aus einer Pipette oder Spritze in eine offene Rakelkammer dosiert, sodass er möglichst nicht an den Seiten des Zylinders überfließt. Dies beeinflusst z.T. die Kontaktzeit zur Form. Die Näpfchen werden nur aufgrund der Benetzungseigenschaften des Druckstoffes und des Staudrucks gefüllt. Ein zusätzlicher Druck, wie im Falle einer geschlossenen Rakelkammer, kann nicht ausgeübt werden. [1]

Die Untersuchung der wasserbasierten Tiefdruckfarbe (Cyan) erfolgt durch eine geätzte Testform mit einem Source-Drain-Layout. [8], [33] Ein nicht gerasterter Vollton dient als Vergleich. Die Abdrücke erfolgen auf ein gestrichenes Papier und auf plasmabehandelte PET-Folie. In der Abbildung 6-1 sind jeweils paarweise Abdrücke von un behandelter und hydrophobierter Form (Papier, obere Reihe; PET-Folie, untere Reihe) dargestellt. Die vier Bilder auf der linken Seite gehören zur unverdünnten Farbe und die vier auf der rechten Seite zu einer im Verhältnis 1:1 mit Wasser verdünnten Farbe.

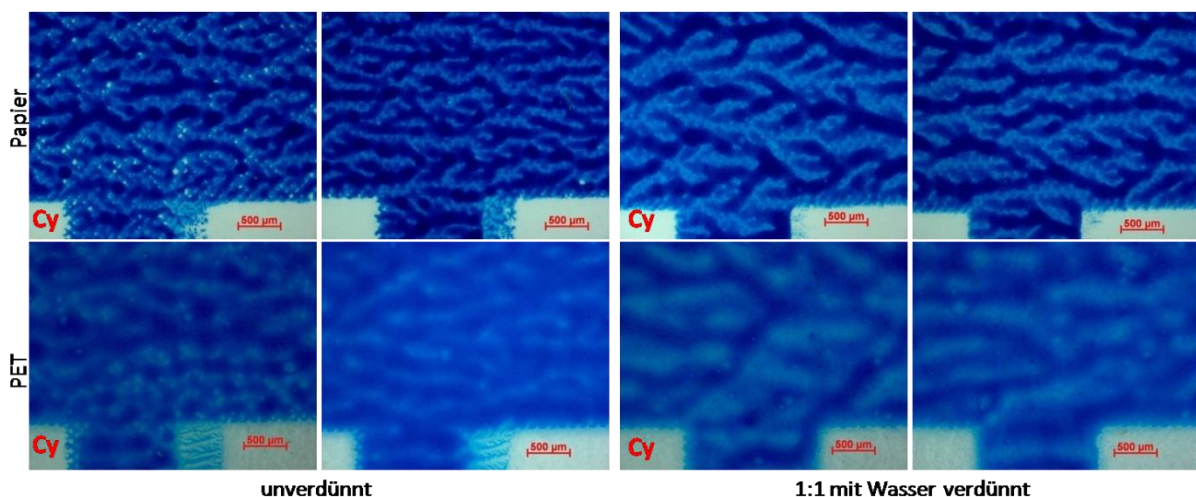


Abbildung 6-1: Abdrücke einer wasserbasierten Farbe auf Papier (obere Reihe) und auf PET-Folie (untere Reihe), Unverdünnt (links) und mit Wasser 1:1 verdünnt (rechts); die Form ist entweder un behandelt oder hydrophobiert („Cy“- Index im Bild)

Anhand der Abbildungen ist sichtbar, dass die Abdrücke auf Papier bei un behandelter Form dunkler wirken und auf PET-Folie - vor allem bei un verdünnter Farbe - heller sind. (Tabelle 6-1) Der Transfer der Farbe auf das Papier wird durch dessen Saugfähigkeit unterstützt. [1], [9] Die geringere

Übertragungsrate bei der hydrophobierten Form beruht auf schwächerer Abnahme des Druckstoffes in der Raketkammer.

Tabelle 6-1: Dichten der Abdrücke der wasserbasierten Farbe auf Papier und PET-Folie.

Dichte	unverdünnt		1:1 mit H2O	
	Cy	unb	Cy	unb
Papier	1,35	1,45	1,34	1,38
PET Folie	1,45	1,25	1,29	1,28

Die Abdrücke auf der PET-Folie zeigen einen besseren Transfer von der hydrophobierten Form. Diese Beobachtung unterstützt die Arbeitshypothese.

PET-Folie dient wegen der geringen Rauheit, der nichtsaugenden Oberfläche und der hohen Vergleichbarkeit mit den zu bedruckenden Oberflächen in der gedruckten Elektronik als Standardmaterial. Selbst wenn nur eine kleinere Menge an Druckstoff in der Raketkammer von der hydrophobierten Form aufgenommen wird, ist das Resultat auf dem Substrat gut zu erkennen (Abbildung 6-1). Auch das viscous fingering ist trotz eines helleren Erscheinungsbildes geringer als bei der unbehandelten Form.

Auch der lösemittelbasierte Cyan-Druckstoff zeigt bei einer gestichelten Form (10 ml/m² Schöpfvolumen) deutliche Unterschiede im viscous fingering (Abbildung 6-2). Dies kann allerdings nur bei diesem Schöpfvolumen beobachtet werden, bei 15 ml/m² jedoch schon nicht mehr. Nach dem Abrakeln zeigt sich bei längeren Raketwegen auf der hydrophobierten Form ein abweisender Effekt, ähnlich Abbildung 6-3. Bei Toluol-basierten Mischungen wird dieser Effekt nicht beobachtet, hier kommt es ebenfalls zu keiner Abweisung am Gravurzyliner.

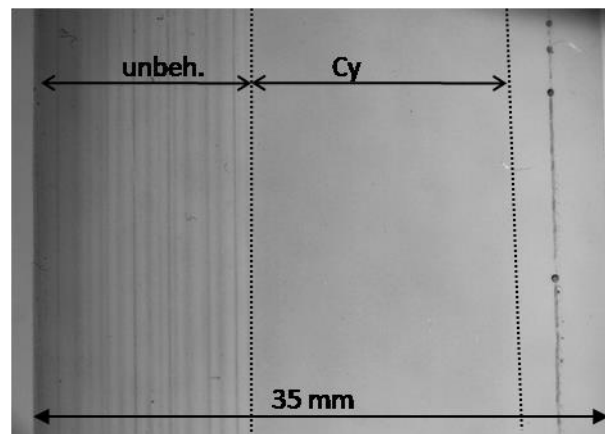


Abbildung 6-2: Lösemittelbasiertes Cyan gedruckt auf PET-Folie, 2 Gew-% , 0,3 m/s, 10 ml/m², RW = 20 mm.

Als Folge dieser Ergebnisse wird in weiteren Versuchen mit konstanter Trocknereinstellung gearbeitet. Die Anpresskraft des Presseurs wird ebenfalls konstant gehalten. Da die Unterschiede in der Schichtbildung - im Gegensatz zum wasserbasierten Cyan - bei der Rastergravur deutlicher zu sehen sind, werden in den Versuchen nur gerasterte Formen verwendet. Bei größeren geätzten Flächen kann ein Gleiten der viskoserer Farben und demzufolge eine schlechte Füllung vom Druckstoff in die länglichen Vertiefungen beobachtet werden.

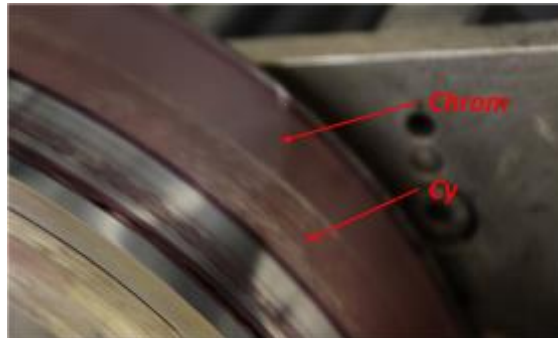


Abbildung 6-3: Druckstoffbenetzung auf unbehandelten (Chrom) und behandelten (Cy) Formoberflächen.

6.2 Charakterisierung der übertragenen Schichten

In diesem Kapitel werden die Qualität und die Eigenschaften übertragener Schichten dargestellt. Die Diskussion erfolgt nicht im klassischen drucktechnischen Sinn [9], sondern in den Kategorien der „gedruckten Elektronik“. Diese beinhalten Schichtdicke, Homogenität, Rauheit und Funktionalität (Schwerpunkt: Widerstand/Leitfähigkeit) der Präparate.

6.2.1 Schichtdicke

Die Bestimmung der Schichtdicke der gedruckten Schichten wird mit dem Dektak Profilometer, dem Keyence-Mikroskop und dem AFM ermittelt. Die Ergebnisse zeigen deutliche Unterschiede:

- Welligkeit: auch als Wellenzahl im Text erwähnt. Die Schichten sind wellig, die gemessene Schichtdicke hängt von der Messposition ab.
- Kratztest: Beim Bilden einer scharfen Kante in der Mitte einer Probe mittels eines Kratzers wird die Substratfolie zerkratzt; dies verursacht Fehler in den Messwerten.
- Keine relevanten Werte am Rand einer Schicht: Messungen werden möglichst weit vom Rand der gedruckten Fläche durchgeführt um Nebeneffekte der Trocknung, Spaltung etc. auszuschließen.
- Quellen mit Feuchtwischen: Beim Abwischen der PEDOT:PSS-Schicht mit feuchten Wattestäbchen verschiebt sich das Material bei wellenartigen Schichten an der Messkante.
- Proben aus den Tackversuchen werden gravimetrisch untersucht.
- Bei Druckproben verdeckt der Messfehler bei Gravimetrie die Unterschiede (Tabelle 6-2).
- Nicht zuletzt hat die Umgebung des Drucklabors einen Einfluss auf die Probenqualität.

Tabelle 6-2: Berechnung von theoretischen Gewichtsunterschieden für Druckproben mit Clevios P und Schöpfungsvolumen von 18 ml/m².

	PET Folie	PEDOT:PSS	Summe
Dicke [µm]	50	0,1	50,1
Dichte [g/cm ³]	1,4	1,01	
Gewicht [mg/10cm ²]	70	0,101	70,101
Schichtunterschiede [µm]		0,02	
Dicke [µm]	50	0,12	50,12
Dichte [g/cm ³]	1,4	1,01	
Gewicht [mg/10cm ²]	70	0,1212	70,1212

In Abbildung 6-4 sind verschiedene Messungen eines Grates in einer PEDOT:PSS-Schicht an unterschiedlichen Messorten (maximal 25 μm Entfernung voneinander) dargestellt. Es handelt sich hierbei um die Clevios P 2 % IPA-Mischung, gedruckt bei 0,3 m/s mit 18 ml/m² Schöpfvolumen. Wie später gezeigt wird, bildet diese Mischung auf der mit Plasma vorbehandelten PET-Folie – übertragen mit einer hydrophobierten Form.- nahezu exzellente Schichten.

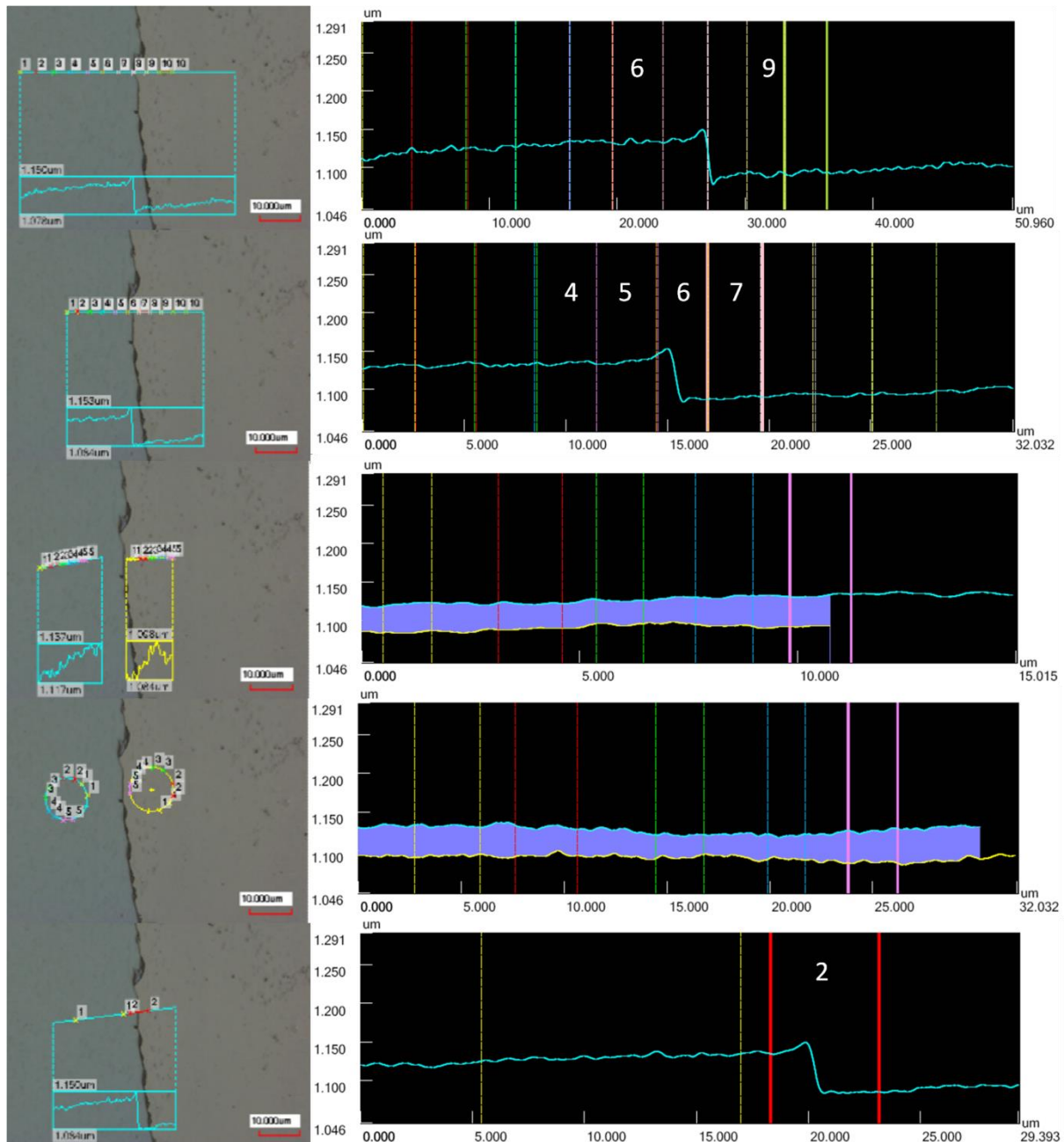


Abbildung 6-4: Schichtdicken-Ermittlung einer PEDOT:PSS-Schicht bei 150-facher Vergrößerung mit dem Keyence-Mikroskop; Cl.P.2%IPA, 18 ml/m², 0,3 m/s, RW 30 mm, RW 50°, Cytop™, Trockner 5,6 aus; Profil „1“, Seg. 6 - 9; 133-92=41nm; Profil „2“, Seg. 4 - 7; 134-89 = 45 nm; Seg. 5 - 7; 137-89 = 48 nm; Seg. 6 \approx dif. = 57 nm; Profil „3“ in Linie dif. = 31 bis 40 nm, $d_{\text{mitte}} = 38$ nm; Profil „4“ in Kreis, dif. = 29 bis 40 nm, $d_{\text{mitte}} = 36$ nm; Profil „5“, Seg. 2 \approx dif. = 49 nm.

Die Haftung der Schicht ist ausreichend, allerdings fiel der Tesatest negativ aus (keine Haftvermittler oder Tenside). Die gemessenen mittleren Werte der Schichtdicke der Segmente und die Profillinien

variieren erheblich: von 36 nm im Profil „4“ (Kreis-Mittelwert-Vergleich) bis zu 57 nm im Profil „2“ (Segment 6-Differenz).

Die Messungen mit dem Dektak-Profilometer zeigen eine vergleichbare Streuung der Werte. Die AFM-Untersuchung wird am Institut für Physik der TU Chemnitz durchgeführt. Anhand von vier repräsentativen Proben wird die Vergleichbarkeit der drei Methoden betrachtet. In Tabelle 6-3 sind die Vergleichswerte dieser Messungen zusammengefasst. Die Schichtdicken variieren je nach Methode sehr stark und können nur zur Orientierung dienen.

Tabelle 6-3: Schichtdicken [nm] von PEDOT:PSS-Schichten gedruckt mit hydrophobierter Stichelgravur; Schöpfvolumen 18 ml/m², 0,3 m/s, Raketweg 30 mm, und Raketwinkel 30°.

d [nm]	AFM	Dektak	Keyence
Clevios P	145	74 - 129	101 - 120
Clevios P 1%IPA	137	100 - 152	119 - 133
Clevios P 2%IPA	157	158 - 183	126 - 161
PH1000	102	91 - 94	98 - 112

Da in den Experimenten hauptsächlich Chrom-Gravur und hydrophobierte Chrom-Gravur miteinander verglichen werden, ermittelt man die Schichtdicken im weiteren Verlauf mit Hilfe des Widerstandes. Die Leitfähigkeit von PEDOT:PSS ist bei unterschiedlichen Formulierungen nicht konstant (Additiv-Abhängigkeit der Leitfähigkeit des PEDOT:PSS, z.B. in [122]). Nur bei Vergleichen der Schöpfvolumina der wichtigsten Formulierungen werden Absolutwerte ermittelt.

6.2.2 Widerstand der gedruckten leitfähigen Schichten

Der Widerstand sollte ursprünglich mit der Methode nach „Van der Pauw“ ermittelt werden. Diese benötigt einen homogenen Materialauftrag und exakte Positionierung der Kontaktierung an den Rändern der vermessenen Probe. PEDOT:PSS-Mischungen sind jedoch nicht isotrop leitfähig, die Muschelform der Makromoleküle bewirkt, dass die Leitfähigkeit geschleuderter Schichten in horizontaler Richtung größer ist als in der vertikalen. [122], [152] Dies wird bei den hier präsentierten Ergebnissen vernachlässigt, kann aber während der Messungen beobachtet werden (Diskussion weiter unten). Außerdem werden bei den Experimenten keine absolut homogenen Schichten vermessen (Abbildungen zu PEDOT:PSS-Gemischen in dieser Arbeit). Aus praktischen Gründen ist es nicht möglich, die Kontaktierung exakt an den Ecken zu realisieren, weshalb diese Methode nicht anwendbar ist. Bevorzugt wird im Rahmen dieser Arbeit die Messung nach Montgomery. [153]

Die Messung des Widerstands nach Montgomery ist für die Messung anisotroper Materialien, wie z. B. V₂O₃-Cr oder Graphit-Proben geeignet. Entwickelt für prismatische Körper mit ungleichen Maßen ($l_1 \neq l_2 \neq l_3$), kann der spezifische Widerstand, nicht jedoch der absolute Widerstand, gemessen werden. Für eine symmetrische Messgeometrie ($l_1 = l_2 \gg l_3$) benutzt man Korrekturfaktoren zum Abgleich der Werte untereinander.

Der Widerstand der gedruckten Schichten wird mit einer leicht abgewandelten Form der Montgomery-Methode gemessen. Die Messspitzen kontaktieren die Proben quadratisch (Abbildung 6-5).

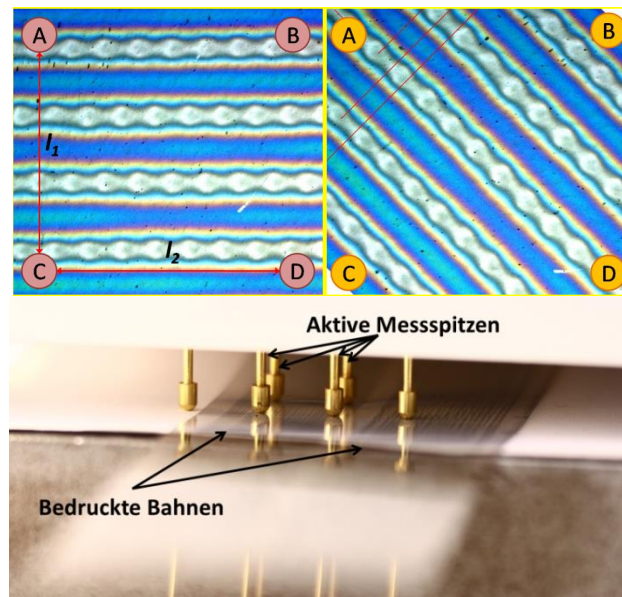


Abbildung 6-5: Kontaktierung der Proben mit den Messspitzen (links) und Verifizierungskontaktierung bei gedrehter Probe um 45° zum empirischen Nachweis des Gesamtwiderstands (rechts); der Messaufbau selbst ist im Bild unten zu sehen.

Im Gegensatz zur Montgomery-Methode wird im Experiment nicht der spezifische Widerstand [$\Omega \cdot \text{cm}$], sondern ein Vergleichswiderstand [Ω] ermittelt, anhand dessen sich Schichten ähnlicher Zusammensetzung miteinander vergleichen lassen - auch richtungsabhängig. Deshalb ist die genaue Schichtdicke für die Berechnung nicht erforderlich. Wichtig ist, dass die Schichtdicke $d \ll (l_1/l_2)^{1/2}$ viel kleiner ist als die beiden anderen geometrischen Größen. ($d_{\text{max}} \approx 1 \mu\text{m}$, $l_1 = l_2 = 8 \text{ mm}$) Es wird auch auf jegliche Korrektur, die man sonst bei einer Messung von Absolutwerten anwendet, verzichtet. [145], [146], [154] Es sollen ja explizit die richtungsabhängigen Unterschiede aufgezeigt und verglichen werden. Der Gesamtwiderstand R wird als arithmetischer Mittelwert der Widerstände R_1 und R_2 berechnet:

$$R = \frac{R_1 + R_2}{2} \quad 6-1$$

Alle in dieser Arbeit ermittelten Widerstände werden mit der oben beschriebenen Methode gemessen, die Probenanzahl liegt bei zehn für eine Messreihe.

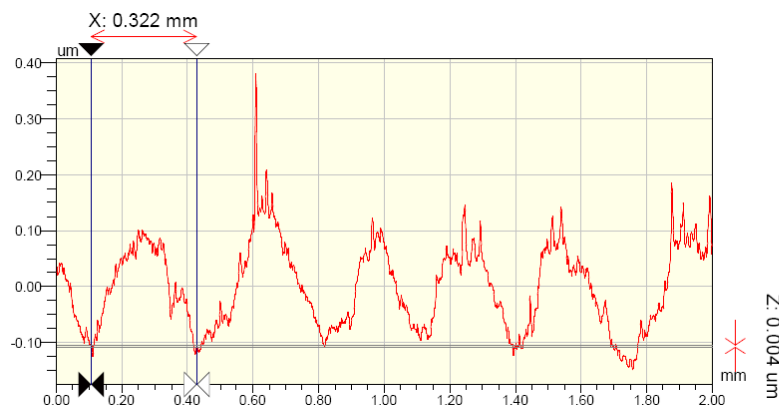


Abbildung 6-6: Das Höhenprofil einer gedruckten PEDOT:PSS-Schicht gemessen quer zur Druckrichtung (Dektak-Messung).

Ein Höhenprofil der gedruckten PEDOT:PSS-Schicht ist in Abbildung 6-6 zu sehen. Der typische wellenartige Kurvenverlauf wird durch die Wellen verursacht, die in der Abbildung 6-5 deutlich zu erkennen sind.

In Abbildung 6-7 sind die Widerstände der Beispielproben aus der Abbildung 6-5 dargestellt, um die Genauigkeit der Messung und der Auswertung zu überprüfen. Blau ist die Probe mit einem parallelen und rot die Probe mit einem um 45° geneigten Wellenverlauf, relativ zu den Quadratseiten der Proben. Wie den R - und $R(\text{Cy})$ -Balken zu entnehmen ist, sind die Werte nahezu identisch; die Streuung der Werte wird mit einer Inhomogenität der Schicht und nicht der Auswertung begründet.

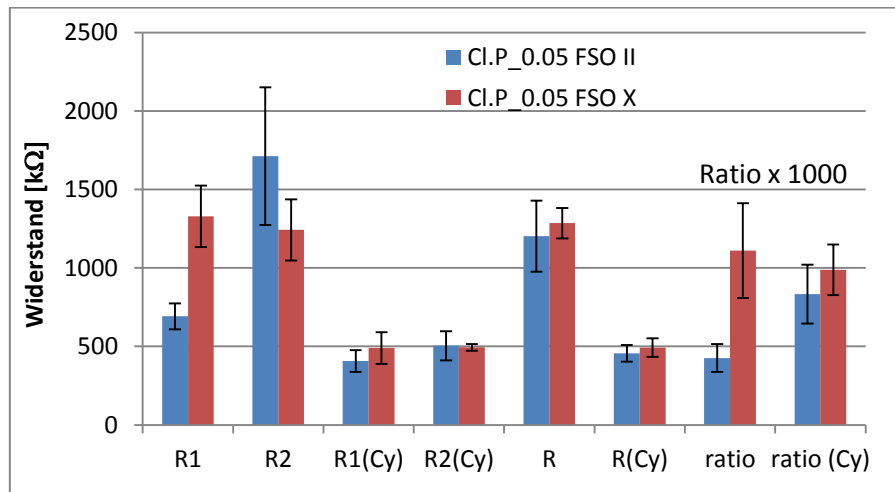


Abbildung 6-7: Messergebnisse von senkrechten (blau) und unter 45° (rot) gedrehten Proben: R1 in Druck- und R2 quer zur Druckrichtung, Cy-Index für die hydrophobierte Form, R ist der Mittelwert aus R1 und R2 und „Ratio“ ist das Verhältnis R1/R2 (multipliziert mit 1000, um auf einer Achse dargestellt zu werden).

Die Ohm'schen Widerstände werden mit einem „Keithley 2400“ vermessen. Dabei werden die maximale Spannung und der maximale Strom manuell so variiert, dass man die Messung eine Stufe über einer kritischen Stufe einstellt. Als kritische Stufe versteht man die U_{max} - und I_{max} -Kombination, bei der sich der gemessene Widerstand gegenüber einer anderen Einstellung sprunghaft ändert. Die damit verbundene theoretische Absenkung der Messgenauigkeit liegt im Bereich einer Nachkommastelle und beeinflusst das Gesamtergebnis nur unwesentlich. Gemessen wird mit $1 \cdot 10^{-7} \leq I_{max} \leq 1 \cdot 10^{-3} \text{ A}$ und $2,1 \leq U_{max} \leq 21 \text{ V}$. Die Kontaktierung erfolgt mit vergoldeten Halbkugeln ($R = 1,5 \text{ mm}$), die Proben müssen mindestens 24 Stunden in einer Klimakammer vorgelagert werden.

6.2.3 Optische Untersuchung der Wellenzahlen

Die Wellenzahl ist abhängig von der übertragenen Menge des Druckstoffes (Formel 4-15). Deshalb werden die Wellen aus den mikroskopisch erstellten Bildern ausgelesen, ausgewertet, und mit den umgerechneten ohmschen Widerstandswerten der PEDOT:PSS Schichten verglichen. Der Abbildung 6-9 ist ein deutlicher Unterschied in der Wellenzahl und auch der Art der Wellen zu entnehmen. Der Widerstand wird zusätzlich mit der dem Datenblatt entnommenen Leitfähigkeit zur mittleren Schichtdicke umgerechnet. Der Vergleich der berechneten Schichtdicke unbehandelt / hydrophob mit der Wellenzahl (unbehandelt / hydrophob) ist im Diagramm dargestellt (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Die aus den Widerständen berechnete Schichtdicke ist kleiner als die gemessene. Dies könnte auf Schichtstörungen oder auf die abstoßende Wirkung der Hydrophobierung der Form hindeuten. Der Punkt [1,35;1,62] im Diagramm (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**) kennzeichnet die SV3-Formulierung, die aufgrund ihrer Viskosität bei allen durchgeführten Versuchen schlechte Handhabung bezüglich des Formfüllens zeigt.

Die Ergebnisse werden bei gleicher Geometrie, gleicher Geschwindigkeit und gleichen Materialeigenschaften erzielt; nur die Oberflächenspannung der Form ist jeweils unterschiedlich. Deshalb kann man die Werte der Wellenzahlen direkt miteinander vergleichen.

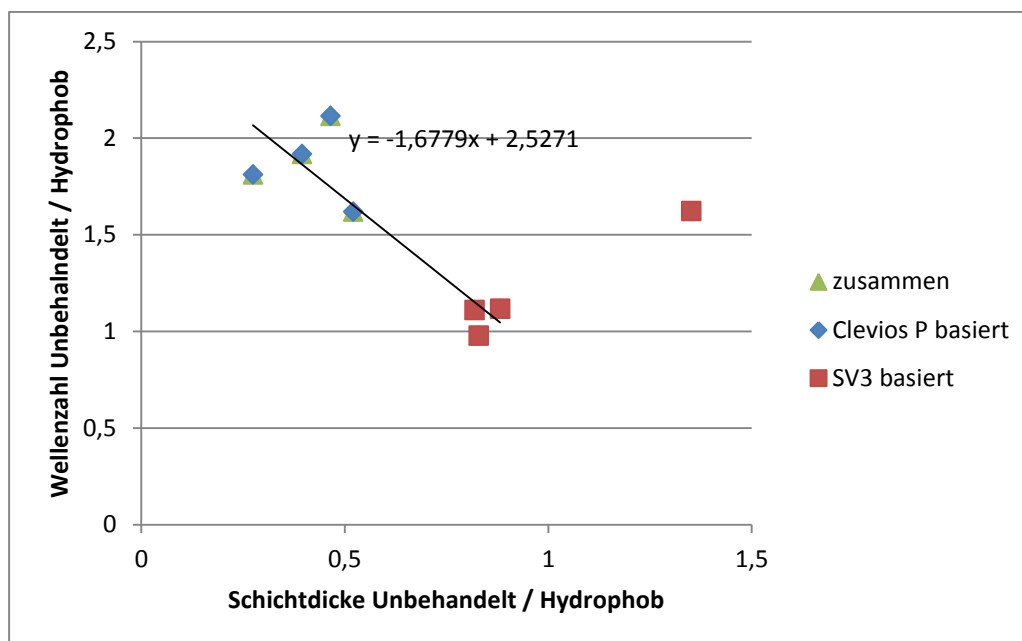


Abbildung 6-8: Vergleich der berechneten Schichtdicken mit der Wellenzahl (Unbehandelt / Hydrophob); „zusammen“ sind alle Werte außer SV3-Formulierung.

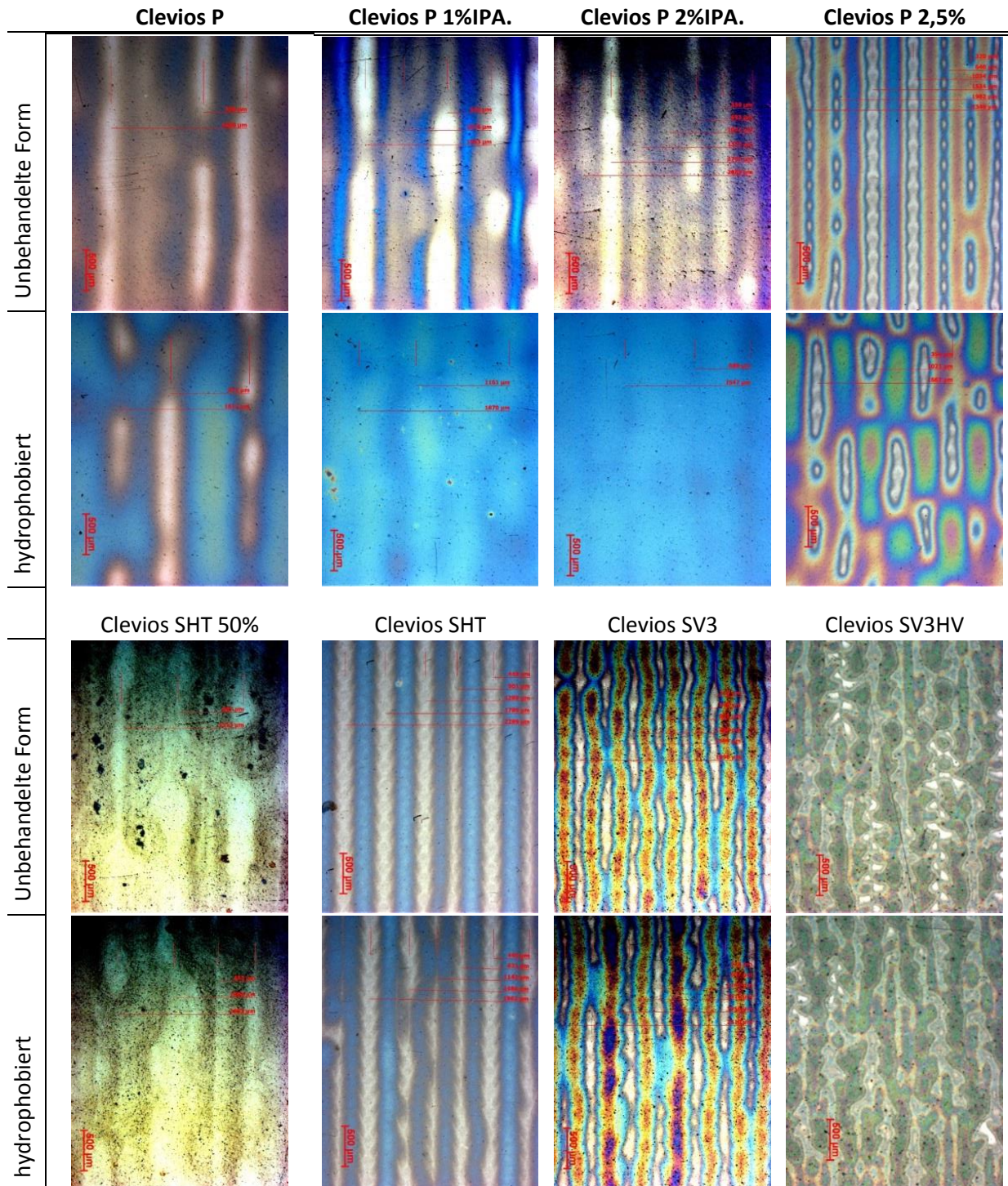


Abbildung 6-9: Bestimmung der Wellenzahl gedruckter PEDOT:PSS Schichten mittels Mikroskopie (Keyence); unbehandelte (links) und hydrophobierte Form (rechts).

6.3 Einzelne Gruppen von Druckstoffen

Die Unterteilung der hier beschriebenen Drucktests erfolgt nach den Basismischungen, in denen die Viskosität- und die Oberflächenspannung durch Zugabe von Additiven gesteuert werden kann.

6.3.1 Druckstoffe auf Basis von Clevios P

Die Ergebnisse der Versuche mit Cyan-Farben etc. führten zur Auswahl von PET-Folie (mit Volumen-DBD vorbehandelt) als Substrat bei Clevios P-basierten Druckstoffen. Bei Ethylenglykol-Zugabe reicht diese Vorbehandlung nicht aus, weshalb der Bedruckstoff zusätzlich mit einer Spot-Plasma-Einrichtung beaufschlagt wird. In Abbildung 6-10 ist ein Vergleich von Widerständen gedruckter PEDOT:PSS-Schichten mit ein- und ausgeschaltetem ersten Trockner zu sehen. R_1 und R_2 sind die Widerstände in und quer zur Druckrichtung, R ist der Gesamtwiderstand der jeweiligen Schicht; als „Cy“ wird die hydrophobierte Form bezeichnet. Die Temperatur liegt konstant bei 140 °C bei allen Trocknereinheiten. Hierdurch sollen potenziell entstehende Wellen „eingefroren“ werden. Die Wegnahme des ersten Trockners führt zum Verlaufen der gebildeten Wellen, ein Effekt, der auch bei den gemessenen Widerständen erkennbar ist. Die Anpresskraft wird während des Drucks konstant gehalten. Untersucht werden sowohl Stichel- als auch Laserformen mit unterschiedlichen Schöpffvolumina.

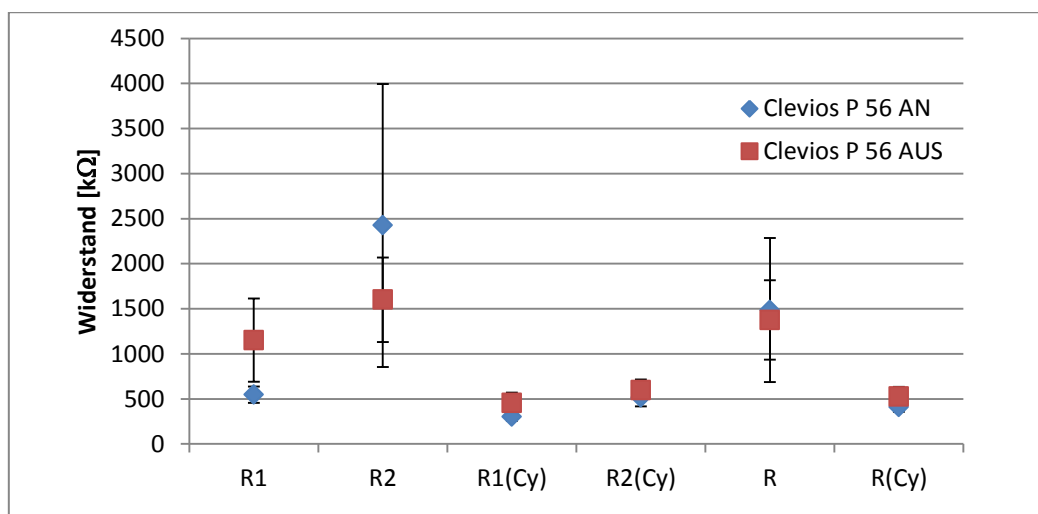


Abbildung 6-10: Vergleich der Widerstände von Clevios P-Schichten auf PET-Folie bei ein- oder ausgeschalteter erster Trocknereinheit.

Strukturelle Unterschiede zwischen den gedruckten Schichten treten im makro- und mikroskopischen Bereich auf. Die Dokumentation der makroskopischen Unterschiede erfolgt mittels einer Digitalkamera (Canon 50D, 50 mm Objektiv-Brennweite), (siehe Abbildung 6-11 und Abbildung 6-12). Der Unterschied zwischen diesen beiden Abbildungen liegt in der Anordnung der behandelten und unbehandelten Formoberfläche in Druckrichtung. In Abbildung 6-11 erkennt man deutlich dunklere Stellen, die als „100 %-Zunge“ gekennzeichnet sind. Hier wird der Druckstoff von dem mit Cytop™-behandelten Teil der Form in deutlich höherer Menge übertragen. Dabei sind zwei Aspekte als wichtig zu erachten:

- a. diese Stellen sind je nach Druckstoff unterschiedlich lang,

- b. die Unterschiede sind bei Lasergravur-Formen in der Reihenfolge unbehandelt → behandelt deutlich ausgeprägter.

Der Druckstoff wird aufgrund des Staudrucks (Kapitel 4.7) in die Näpfchen gedrückt. Dies passiert ohne maßgebliche oder sich im Druckbild zeigende Fehler bei der unbehandelten Form, weil der Druckstoff diese Form gut benetzt. Im Fall einer schlecht benetzbaren (hydrophobierten) Form wird aufgrund der Trägheit der Strömung in der Rakelkammer noch Druckstoff in die Näpfchen gedrückt, allerdings abhängig von Oberflächenspannung und Viskosität des Druckstoffes. Dadurch wird die Annahme erschwert, was am Ende zur schlechteren Füllung der Näpfchen führt und sich im Druckbild widerspiegelt. Man kann also annehmen,

- dass sich mit der Zeit in der nächsten Region zwischen Rakelkontakt und F-Z („D“-Dreieck, Abbildung 4-25 rechts) eine Druckstoffwulst ausbildet, die den Staudruck herabsetzt, sodass die Näpfchen nur unvollständig gefüllt werden,
- dass die Füllung von der Geometrie der Näpfchen abhängig ist: Unterschiede zwischen „S“ und „L“ in Abbildung 6-11 links, die Stichelgravur bei der Cl.P. 3 % IPA-Formulierung hinterlässt eine dunklere Spur als die Lasergravur,
- und sich die Benetzung der Näpfchen durch Gleichung 4-9 beschreiben lässt.

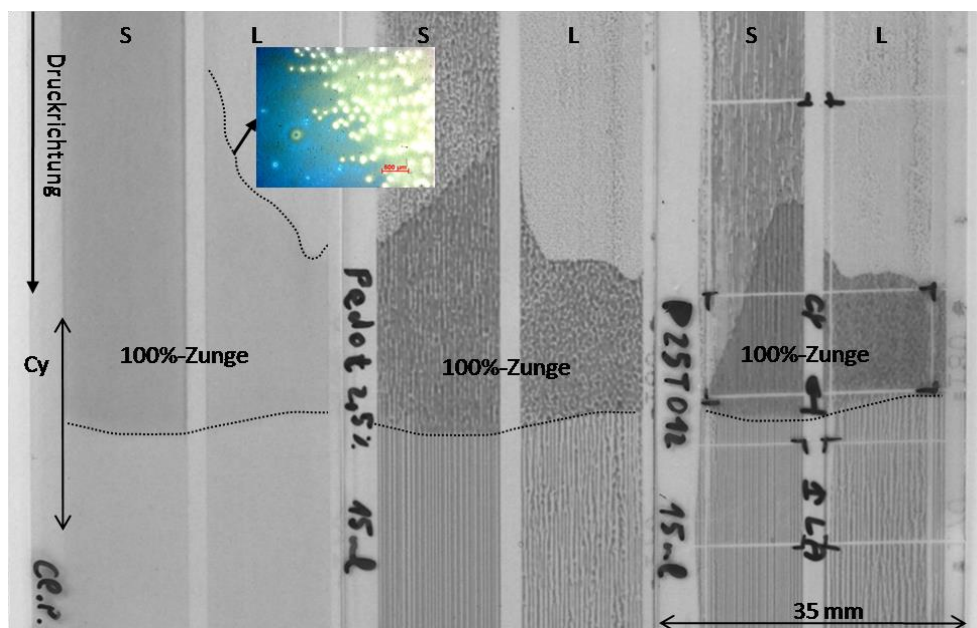


Abbildung 6-11: Makro-Aufnahme (Canon 50D; f = 50 mm; 1/60s) gedruckter Schichten. Clevios P 3 % IPA (links), PEDOT:PSS 2,5 % (Mitte) und P25T012 (rechts); gedruckt mit 15 ml/m²; 0,3 m/s; 20 mm Rakelweg; S-Stichel- und L-Lasergravur. Der mit Cytop™-behandelte Formteil im Anschluss an den unbehandelten Teil mit Druckstoff gefüllt und abgedruckt („100 %-Zunge“).

Die Füllung der Näpfchen bei schlecht benetzender (hydrophobierter) Druckform findet erst kurz vor der Kontaktlinie der Rakel zum F-Z statt, weil dort der Staudruck am größten ist. Sinkt der Staudruck durch die Ausbildung einer Wulst in der Spitze des Dreiecks „D“ (Abbildung 4-25 rechts), füllen sich die Näpfchen nicht mehr vollständig.

Es ist jedoch unklar, ob der Durchstich einen Entlüftungseffekt auf die Näpfchen hat, oder die Füllung nur aufgrund des breiteren Öffnungswinkels der Näpfchen gegenüber der Lasergravur verbessert ist. [1], [6], [24], [25] Die Art der Gravur hat keinen Einfluss auf die Leerung der Näpfchen, (durch Widerstandsmessungen bestätigt). Bei der P25T012-Mischung konnte im 100 %-Zungen-Bereich eine

bessere Leerung bei der Lasergravur ($R_{Cy} = 0,102 \text{ k}\Omega$) beobachtet werden als bei der Stichelgravur ($R_{Cy} = 0,115 \text{ k}\Omega$).

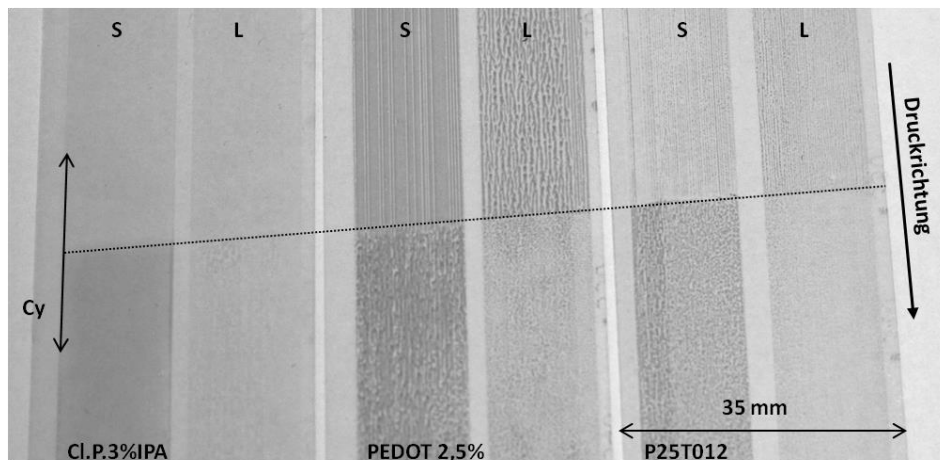


Abbildung 6-12: Makroskopische Abbildung gedruckter Proben. Clevios P 3 % IPA (links), PEDOT:PSS 2,5 % (Mitte), gedruckt mit 15 ml/m^2 und P25T012 (rechts), gedruckt mit $8,6 \text{ ml/m}^2$; $0,3 \text{ m/s}$; 20 mm Rakelweg. S-Stichel- und L-Lasergravur. Der Cytop™-behandelte Formteil wurde vor dem unbehandelten Teil gefüllt und abgedruckt. (Canon 50D; 50 mm).

PEDOT:PSS 2,5 % ist eine rein wasserbasierte Dispersion ohne Tensidzusatz und wird von der hydrophobierten Form sehr gut abgewiesen. Sie hat durch die höhere Oberflächenspannung auch eine andere Kapillarität als die P25T012-Mischung (enthält Tenside). Somit gibt es Unterschiede beim Füllen und Leeren der unbehandelten Form, ebenso im viscous fingering (regelmäßig für PEDOT:PSS. Die Steigung der Wellen ist bei Pedot 2,5 % ($\alpha = 0,09^\circ$) steiler als bei P25T012 ($\alpha = 0,077^\circ$). Die Lasergravur mit einem Schöpfvolumen von $8,6 \text{ ml/m}^2$ führt aufgrund der sehr dünnen Schichten und generell schlechter Übertragbarkeit nur geringfügig zur Zungenbildung. Dies kann wegen der geringeren Rauheitswerte der hydrophoben Oberflächen bei feinerer Gravur zu einem stärkeren Lotuseffekt führen. [91], [93], [155]

Die Schichtbildung IPA-haltiger Clevios P-Mischungen: Generell wird bei diesen Mischungen die beste makroskopische Schichtbildung unter den PEDOT:PSS-Formulierungen beobachtet. Auch die Füllung und Leerung der Nöpfchen der stichelgravierten Formen ist hier optimal. Diese Tendenz steigt mit zunehmendem IPA-Gehalt. Die Kontaktwinkel θ_v und θ_r zur Cytop™-Oberfläche bilden die größte Hysterese aus der tensidfreien Gruppe. Der θ_r liegt um die 90° und deutet auf eine abweisende Reaktion hin. Bei der Stichelgravur tritt für alle getesteten Schöpfvolumina keine Zunge auf. Dies kann als gute Füllungseigenschaft klassifiziert werden. Die Kombination der niedrigen Viskosität und des relativ großen α -Winkels bei der geneigten Platte bestätigt dies. Weiterhin ist erwähnenswert, dass die in der Mikroskopie sporadisch sich zeigenden Wellentönungen keine messbare Kontur aufweisen. Daraus wird geschlossen, dass IPA die PEDOT:PSS-Dispersion solvatisiert und die Benetzung hydrophober Oberflächen erleichtert.

Eine solche Mischung hat das notwendige Potenzial, sich ohne Lufteinschluss von der Rakel in das Nöpfchen drücken zu lassen. Außerdem hat sie die nötige Oberflächenspannung, um ohne Spaltung auf den Bedruckstoff umzuhaften.

In der Abbildung 6-13 sind die Widerstände gedruckter Schichten bei variiertem Schöpfvolumen (X-Achse) und $0,3 \text{ m/s}$ Bahngeschwindigkeit sowie einem Rakelweg von 20 mm aufgetragen. Bei der

unbehandelten Form (linker Bereich) ist keine Tendenz zu erkennen, während bei der hydrophobierten Form (rechter Bereich, Index „Cy“) eine leichte Steigerung des Widerstandes bei sinkendem Schöpfvolumen erkennbar ist.

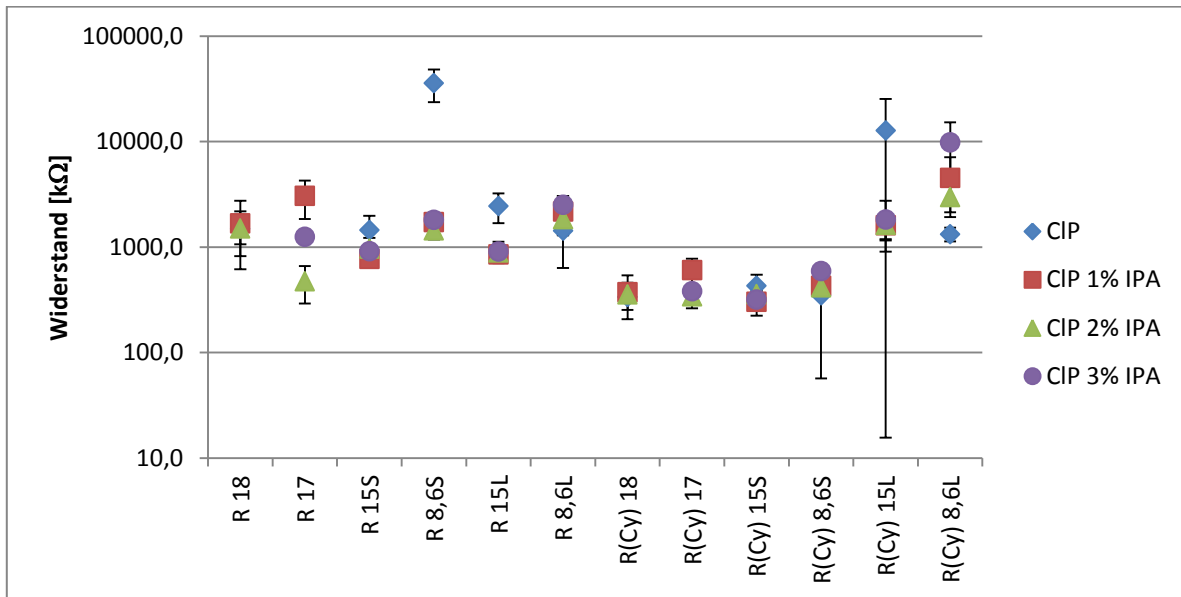


Abbildung 6-13: Widerstände von Clevios P ohne IPA und mit 1 – 3 % IPA, gedruckt bei 0,3 m/s und 20 mm Rakelweg bei variiertem Schöpfvolumen (Stichelgravur 18, 17, 15S, 8,6S ml/m² und 15L und 8,6L für Lasergravur). Auftrag mit un behandelter und hydrophobierter (Cy-Index) Form.

In der Abbildung 6-14 sind die Verhältnisse der Widerstände in (R_1) und quer (R_2) zur Druckrichtung in Abhängigkeit von Schöpfvolumen und Gravur dargestellt. Im Idealfall beträgt das Verhältnis $R_1/R_2 = 1$. Bei 15 ml/m² Stichelgravur geht die Tendenz mit zunehmender IPA-Konzentration in diese Richtung. Wird diese Form mit Cytop™ behandelt, befinden sich alle Verhältnisse der Widerstände der jeweiligen Schicht oberhalb von 1.

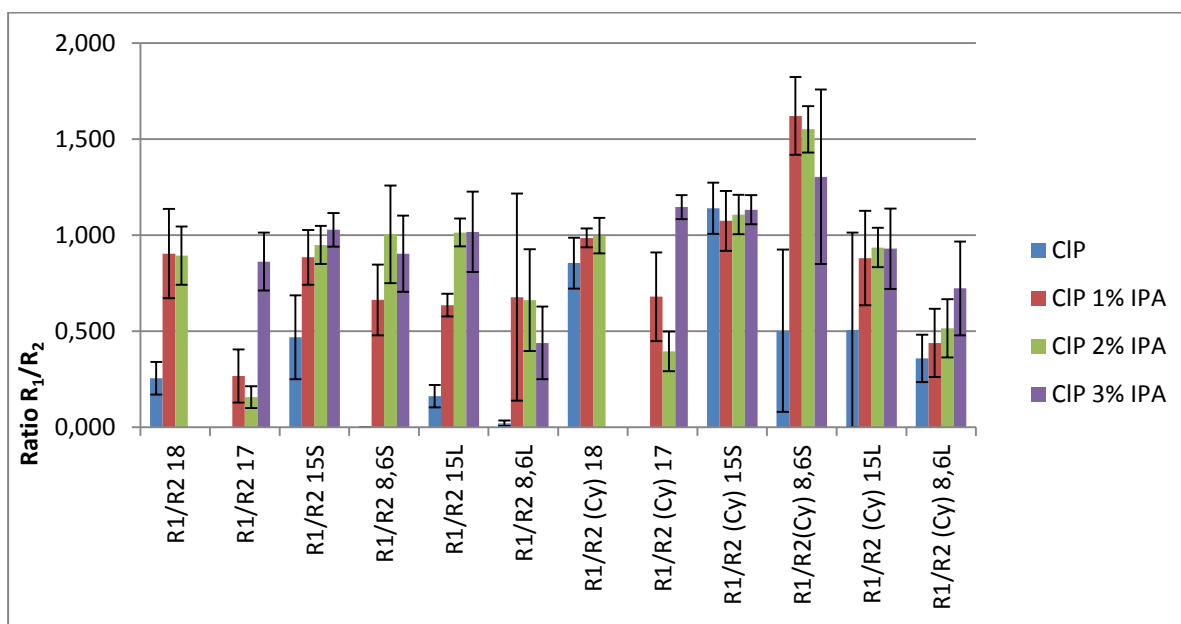


Abbildung 6-14: Verhältnis der Widerstände, gemessen „in“ und „quer“ zur Druckrichtung von Clevios P Mischungen, gedruckt bei 0,3 m/s und RW 20 mm, und variiertem Schöpfvolumen (Stichelgravur 18, 17, 15S, 8,6S ml/m² und 15L und 8,6L für Lasergravur) mit un behandelter und hydrophobierter Form.

Tabelle 6-4: Mikroskopische Abbildungen Clevios P-basierter Mischungen mit steigendem IPA-Anteil bei unterschiedlichen Schöpfvolumina und Gravur. („S“ steht für Stichel- und „L“ für Lasergravur).

	18 ml/m ² S	17 ml/m ² S	15 ml/m ² S	8,6 ml/m ² S	15 ml/m ² L	8,6 ml/m ² L
Cl.P						
Cl.P Cy						
Cl.P. 1% IPA						
Cl.P. 1% IPA Cy						
Cl.P. 2% IPA						
Cl.P. 2% IPA Cy						
Cl.P. 3% IPA						
Cl.P. 3% IPA Cy						

Tabelle 6-4 zeigt die mikroskopischen Abbildungen der jeweiligen Schichten; unbehandelte und hydrophobierte Abdrucke sind paarweise übereinander angeordnet. Bei den meisten abgedruckten Schichten der unbehandelten Form sind deutliche Wellen zu erkennen. Der Kontrast lässt allerdings mit sinkendem Schöpfvolumen nach (Ausnahme: Clevios P). Dies senkt den Gesamtwiderstand ab und führt bei einem Schöpfvolumen von 17 und 15 ml/m² zu kleineren Widerständen als bei 18 ml/m². Das Ziel der Experimente ist jedoch nicht die Ausprägung einer homogenen Schicht bei optimalem Schöpfvolumen, sondern die Beseitigung der Wellen; diese sind aber bei 18 ml/m² („unbehandelt“) deutlich ausgeprägt. Auf Basis dieser Ergebnisse wird entschieden, die Laserformen nicht für weitere Tests zu verwenden. Auch die 17 ml/m²-Form für Clevios P-basierte Druckstoffe wird nicht weiter untersucht.

6.3.1.1 Geschwindigkeit und Rakelweg

Aus Kapitel 4.9 geht hervor, dass der Zeitraum zwischen Abrakeln und Abdrucken eine wichtige Rolle spielt. Die Zeit ist nur durch zwei Größen zu beeinflussen, und auch das nur in einem begrenzten Rahmen: Rakelweg und Druckgeschwindigkeit. Beide Parameter werden variiert und die Ergebnisse

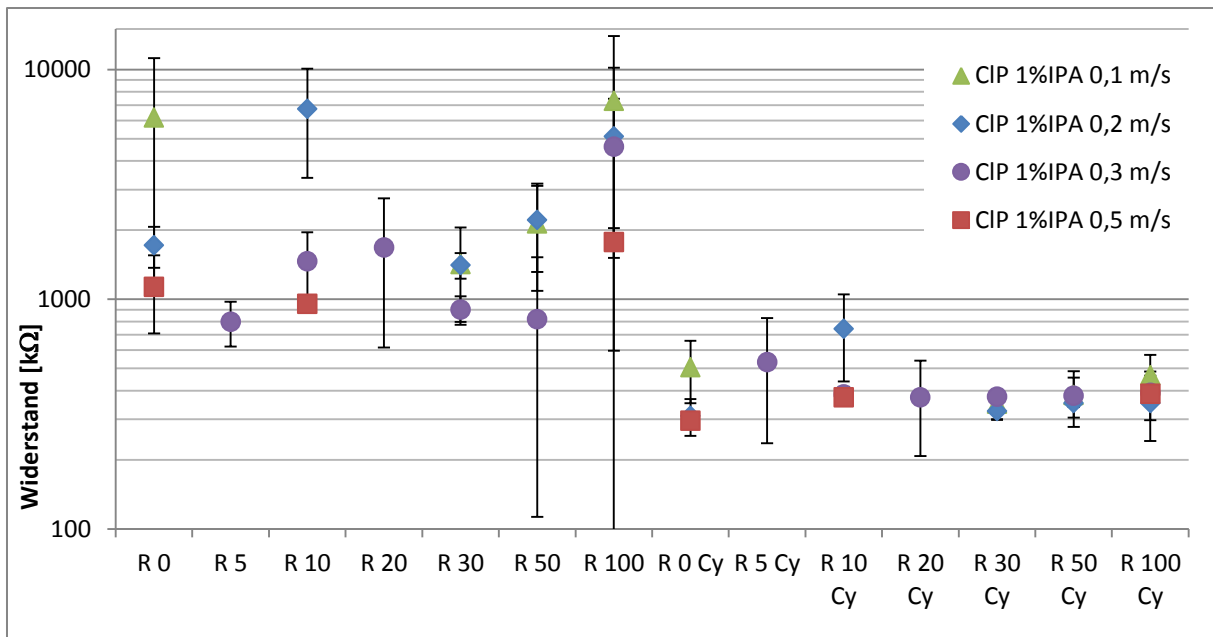


Abbildung 6-16: Widerstände von Clevios P 1 % IPA, 18 ml/m², gedruckt mit variierter Geschwindigkeit und Rakelweg [mm]; mit unbehandelter und hydrophobierter (Cy) Form.

In den Diagrammen (Abbildung 6-15 bis Abbildung 6-17) sind die Widerstände von Clevios P mit beigemischtigtem IPA in Abhängigkeit von Rakelweg und Druckgeschwindigkeit abgebildet. Dabei ist die Viskosität der Mischungen nahezu identisch, die Oberflächenspannung wird in Abhängigkeit von der IPA-Konzentration abgesenkt (Abbildung 5-8). Bei allen Druckstoffen stabilisiert sich die unbehandelte Form bei einem Rakelweg von 30 und/oder 50 mm. Eine Abweichung hiervon tritt bei einer Übertragungsgeschwindigkeit von 0,1 m/s auf. Möglicherweise bildet sich kein ausreichender Staudruck aus.

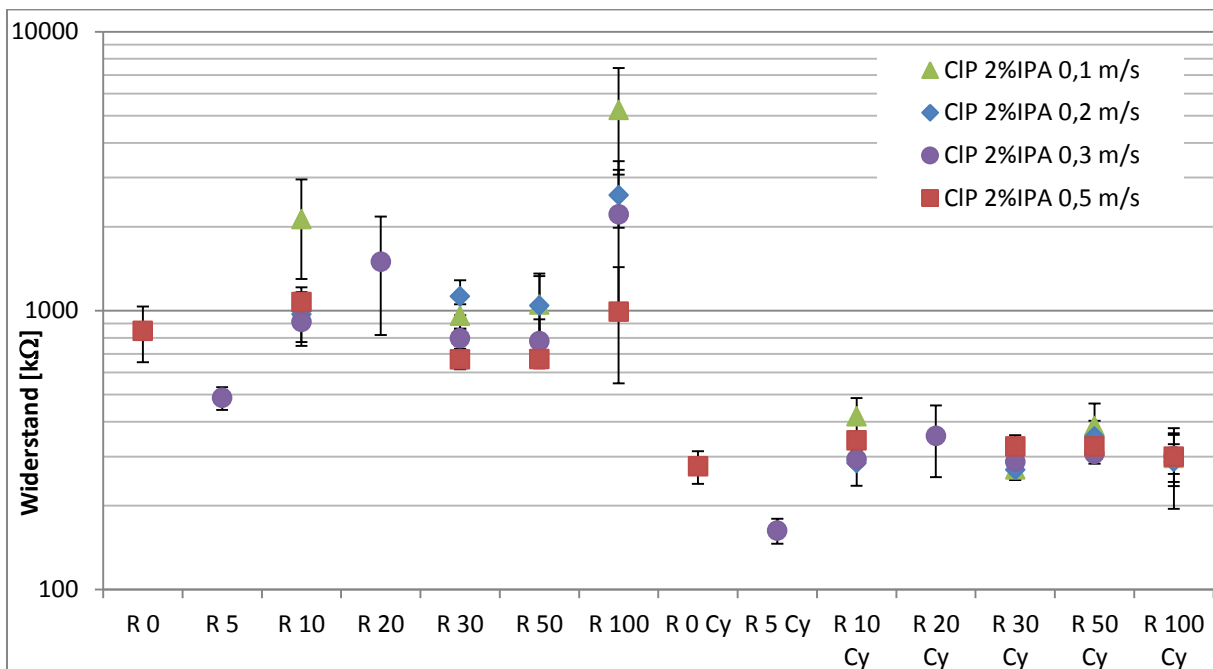


Abbildung 6-17: Widerstände von Clevios P 2 % IPA, 18 ml/m², gedruckt mit variierter Geschwindigkeit und Rakelweg [mm]; mit unbehandelter und hydrophobierter (Cy) Form.

Bei einem Rakelweg von 100 mm ist eine kleine Verringerung des Widerstands erkennbar, die sowohl proportional zum IPA-Gehalt als auch zur Geschwindigkeit ist. Der Grund hierfür ist eine bessere Füllung der Nöpfchen, die einerseits durch sinkende Oberflächenspannung, und andererseits durch den höheren Staudruck hervorgerufen wird.

Bei der hydrophobierten Form (Index „Cy“) ist eine Stabilisierung des Widerstands bei 1 % IPA ab einem Rakelweg von 20 mm und bei 2 % IPA schon bei 10 mm Rakelweg erkennbar. Generell streuen die Widerstände bei der hydrophobierten Form geringer als bei der unbehandelten Form.

Betrachtend Kapitel 4.9 werden drei einfache Diagramme mit ausgewählten Clevios P-Mischungen erstellt. Diese zeigen optisch homogene Schichtbildung bei minimal und maximal dauernden Rakelwegen – Rakelweg und Druckgeschwindigkeit variierend – in Abhängigkeit von Viskosität und Kontaktwinkel.

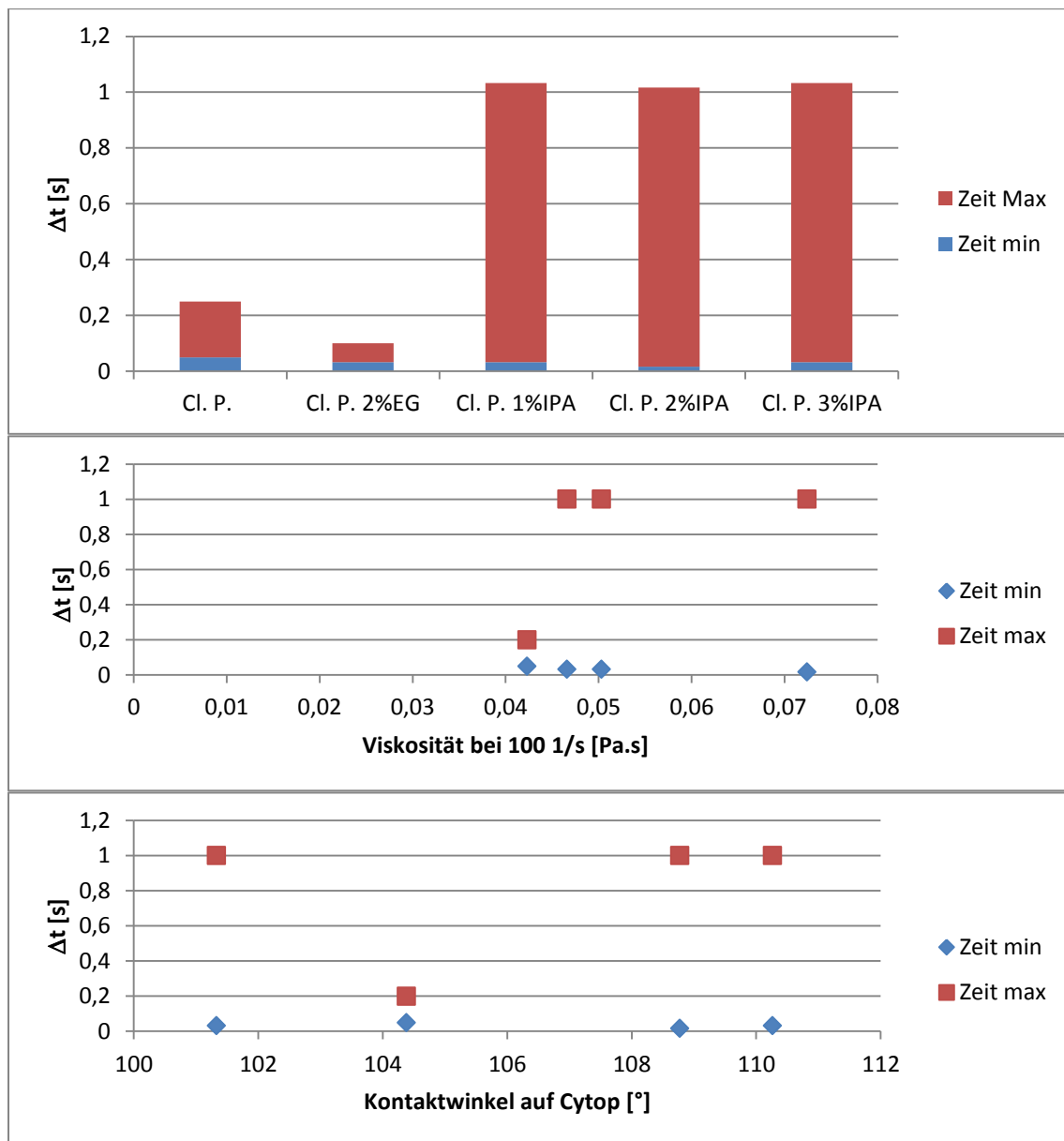


Abbildung 6-18: Mikroskopisch qualitativ homogen erscheinende Schichten in Bezug auf die minimale und maximale Zeit (Δt) des Rakelweges von Druckstoffen auf Basis Clevios P, betrachtend Viskosität und Kontaktwinkel auf Cytop™. 18 ml/m² Stichelgravur-hydrophob, Geschwindigkeit und Rakelweg variiert.

6.3.1.2 Tensidhaltige Clevios P Mischungen

Im Anschluss an diese Messungen werden tensidhaltige Clevios P-basierte Mischungen und eingedickte Mischungen mit einem Feststoffgehalt von 2,5 % untersucht. Die gemessenen Widerstände sind in Abbildung 6-19 zu sehen. Die P25T012-Mischung ist eine optimierte Mischung für im Tiefdruck aufzubringende leitfähige Strukturschichten für Transistoren und zeigt ein in einer Druckfarbe ähnlicheres Verhalten mit deutlich geringerem Widerstand als die restlichen Mischungen.

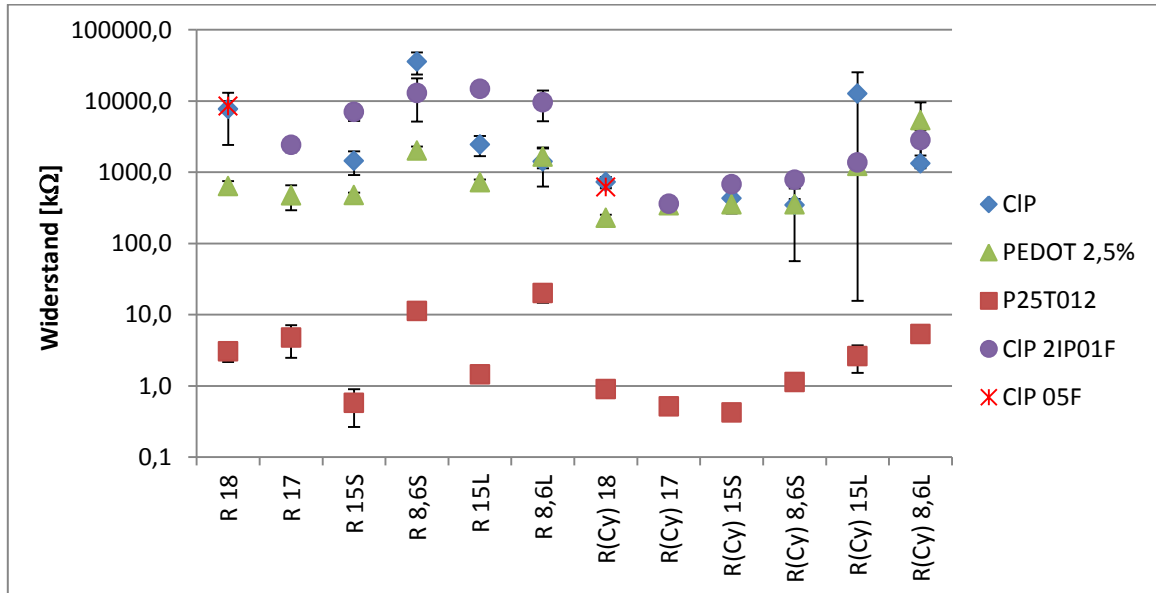


Abbildung 6-19: Widerstände von Clevios P, PEDOT:PSS 2,5 %, P25T012 und Clevios P 2 % IPA 0,01 % FSO gedruckt bei 0,3 m/s und 20 mm Raketweg bei variiertem Schöpfvolumen (Stichelgravur 18, 17, 15S, 8,6S ml/m² und 15L und 8,6L für Lasergravur) mit unbehauelter und hydrophobierter (Cy-Index) Form. Bei 18 ml/m² wurde eine Clevios P 0,05 % FSO Mischung verdruckt.

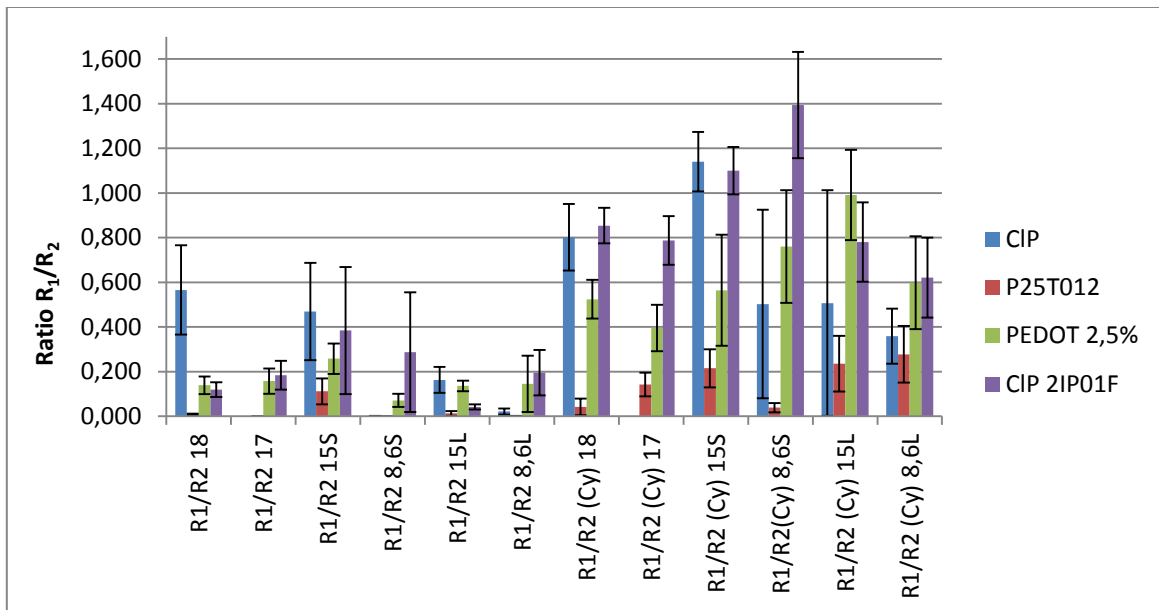


Abbildung 6-20: Verhältnis der Widerstände gemessen „in“ und „quer“ zur Druckrichtung von Clevios P, PEDOT:PSS 2,5 %, P25T012 und Clevios P 2 % IPA 0,01 % FSO gedruckt bei 0,3 m/s und 20 mm Raketweg bei variiertem Schöpfvolumen (Stichelgravur 18, 17, 15S, 8,6S ml/m² und 15L und 8,6L für Lasergravur) mit unbehauelter und hydrophobierter (Cy-) Form. Bei 18 ml/m² wurde eine Clevios P 0,05 % FSO Mischung verdruckt.

Die Tendenz IPA-haltiger Mischungen, ein Widerstandsminimum bei 15 ml/m² Stichelgravur auszubilden, zeigt sich auch bei dieser Mischung. Der Grund lässt sich im Verhältnis der Widerstände „in“ und „quer“ zur Druckrichtung erkennen (Abbildung 6-20), ebenso in einer besseren Scherung und Strömung der Druckstoffmasse in der Rakelkammer (Abbildung 5-4).

In Abbildung 6-21 sind die Widerstände von PEDOT:PSS 2,5 %-Schichten in Abhängigkeit vom Rakelweg bei variiertem Geschwindigkeit abgebildet. Ähnlich wie bei Clevios P und IPA-haltigen Mischungen ist die Streuung bei der unbehandelten Form groß. Bei der hydrophobierten Form ist eine Verringerung der Streuung bei höheren Geschwindigkeiten bei 50 mm Rakelweg zu beobachten. Bezogen auf die Geschwindigkeit ist eine Umkehr der Widerstände zwischen 30 und 100 mm Rakelweg zu sehen.

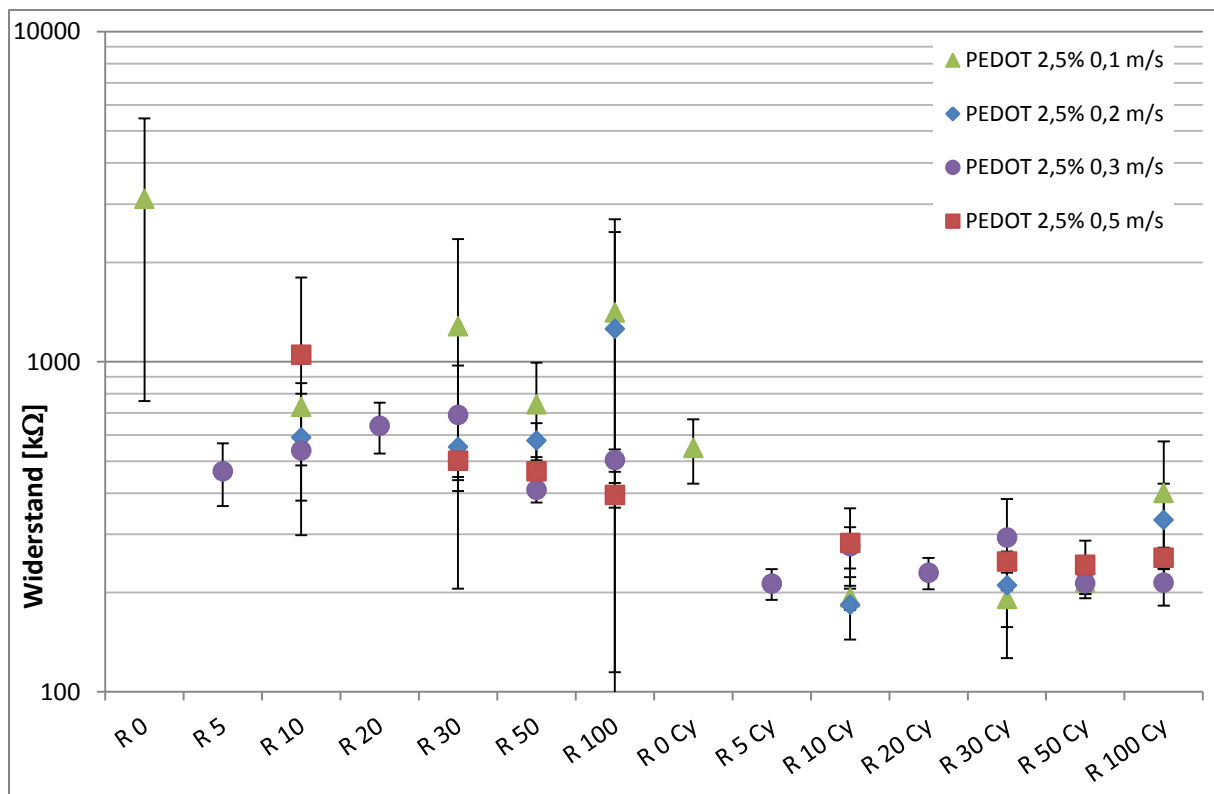


Abbildung 6-21: Widerstände von PEDOT:PSS 2,5 %, 18 ml/m², gedruckt mit variiertem Geschwindigkeit und Rakelweg [mm] mit un behandelter und hydrophobierter (Cy) Form.

In der Abbildung 6-22 sind die Verhältnisse der Widerstände der Schichten, die mit un behandelter und hydrophobierter Form gedruckt worden sind, aufgetragen.

Die Widerstände der Schichten der un behandelten Form sind generell höher. Ein deutlicher Unterschied zwischen Stichel- („S“) und Lasergravur („L“) ist zu sehen. Dies wird auf die Füllung der Nöpfchen zurückgeführt. Allein die FSO-haltige Mischung bildet hier brauchbare Schichten, weil sie aufgrund des FSO-Tensids einen deutlich kleineren Kontaktwinkel auf der CytotTM-Oberfläche aufweist und dadurch die hydrophobierte Form besser füllen kann.

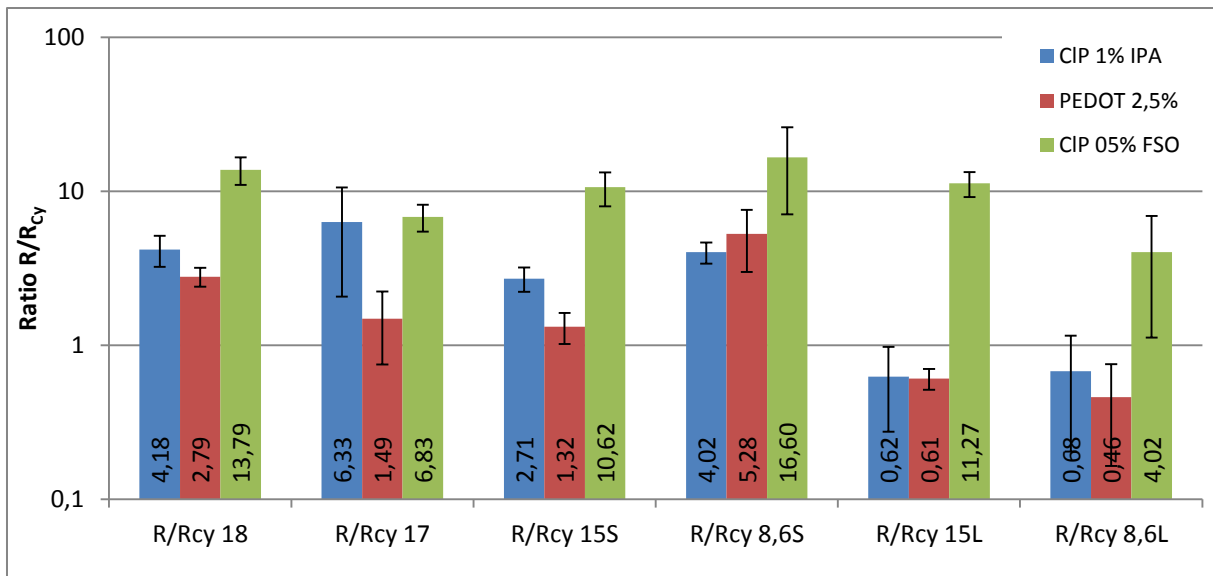


Abbildung 6-22: Verhältnis der Widerstände der Schichten von der unbehandelten und hydrophobierten (Cy) Form; von Clevios P 1 % IPA, PEDOT:PSS 2,5 % und Clevios P 0,05 % FSO, gedruckt mit variiertem Schöpfvolumen, bei 0,3 m/s und 20 mm Raketweg und variiertem Schöpfvolumen (Stichelgravur 18, 17, 15S, 8,6S ml/m² und 15L und 8,6L für Lasergravur).

Es lässt sich bei dieser Mischung erkennen, dass die Bereitschaft, das unbehandelte Näpfchen zu verlassen, deutlich geringer ist. Demzufolge findet eine Spaltung des Druckstoffes auch bei der hydrophobierten Form statt.

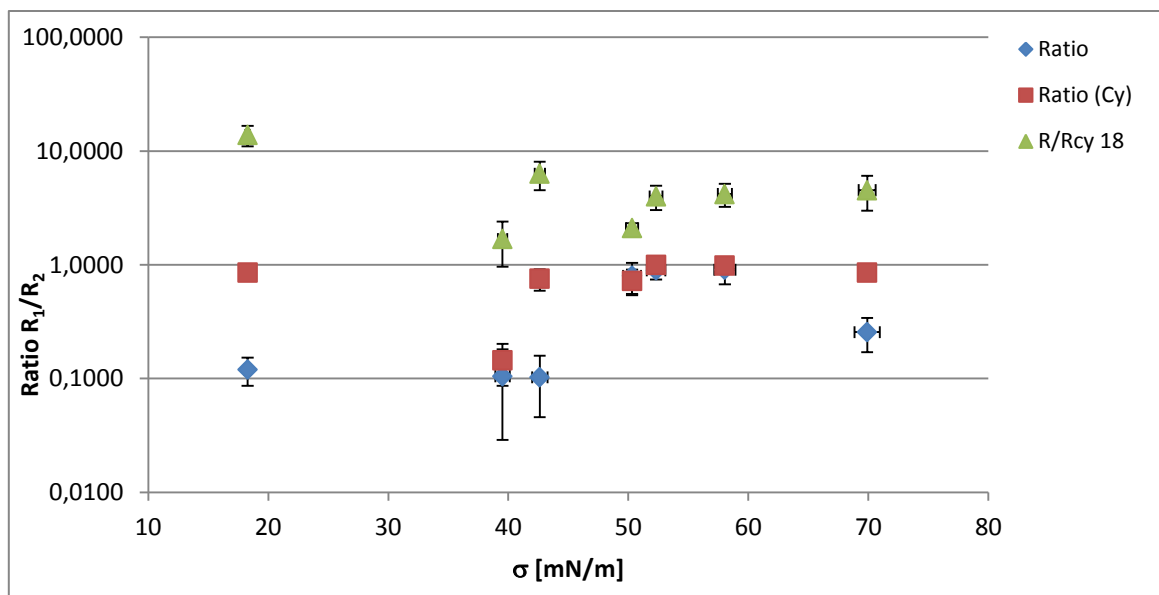


Abbildung 6-23: Verhältnis der Widerstände „in“ und „quer“ zur Druckrichtung bei unbehandelter und hydrophobierter Form und Verhältnis der Gesamtwiderstände als Funktion der Oberflächenspannung des Druckstoffes; 18 ml/m², 0,3 m/s, RW = 20 mm.

Ein Blick auf die Abhängigkeit der Verhältnisse der Widerstände von der Oberflächenspannung ausgewählter Druckstoffe gibt Abbildung 6-23. Man kann erkennen, dass alle Verhältnisse bei der unbehandelten Form, unabhängig von der Oberflächenspannung, einen Wert kleiner 1 haben. Das Verhältnis bei der hydrophobierten Form ist beinahe 1. Dies deutet auf ausgeglichene Widerstände in beiden Messrichtungen, verursacht durch die homogenen Schichten. Vergleicht man das

Verhältnis der Gesamtwiderstände R/R_{Cy} , liegen die Werte zwischen 2 und 12. Es lässt sich allerdings kein klarer Trend erkennen.

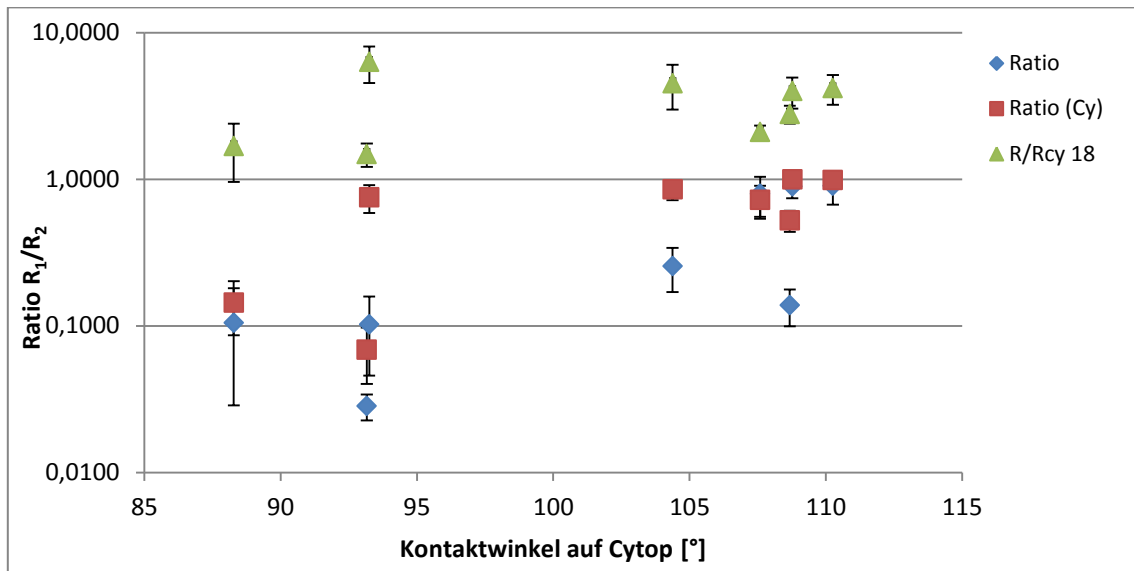


Abbildung 6-24: Verhältnis der Widerstände der Clevios P-basierten Mischungen gegen die Kontaktwinkel auf der Cytop™-Oberfläche; 18 ml/m², 0,3 m/s, RW = 20 mm.

In der Abbildung 6-24 sind die Verhältnisse der Widerstände gegen die Kontaktwinkel auf der Cytop™-Oberfläche abgebildet. Eine klare Tendenz ist hier ebenfalls nicht erkennbar. Die Polysorbat 80 enthaltenden Mischungen werden nicht weiter abgehandelt, weil die Widerstände in der Querrichtung bei der unbehandelten Form nicht im messbaren Bereich liegen. Ebenso lieferten die Ethylenglycol-haltigen Mischungen aufgrund der schlechten Haftung der Schichten auf PET-Folie keine verwertbaren Ergebnisse.

Tabelle 6-6: Schichten von Clevios P-basierten Mischungen mit Polysorbat 80 und Ethylenglykol, gedruckt mit 18 ml/m², 0,3 m/s.

	Cl.P 1% PS80	Cl.P 2% PS80	Cl.P 2% EG	Cl.P 5% EG	P25T012 2%IPA
Unb.					
Cy™					

Es stellt sich die Frage, warum das Verhältnis den Wert 1 einnehmen kann (Abbildung 6-14 rechts und Abbildung 6-20). Betrachtet man die mikroskopischen Bilder (Tabelle 6-4), scheinen die Schichten überaus homogen zu sein. Ebenso wie bei den geschleuderten PEDOT:PSS-Schichten könnten sich die Makromoleküle in der entstehenden Schicht nach dem Druckspalt in Querrichtung orientieren. [152] Die Gravur mit Durchstich gibt dem Druckstoff eine kontinuierliche Teilung in Druckrichtung (im Gegensatz zu den einzelnen, nicht verbundenen Nöpfchen der Lasergravur), die auch beim Spalten beibehalten wird. Der Steg zwischen zwei Nöpfchen in Längsrichtung ist

unterbrechungsfrei (Abbildung 5-1); dies führt bei hochviskosen Druckstoffen möglicherweise zur Bildung sehr feiner Linien, anstatt zu einer geschlossenen Schicht (3D-Negativbild der Form, Banknotendruck). Niedrigviskose Druckstoffe müssen also auf dem Substrat zusammenfließen, um eine geschlossene Schicht zu bilden. Hierbei kommt es durch die Präferenz des Flusses in Querrichtung zu einer Orientierung der Makromoleküle, sodass die Verhältnisse der Widerstände einer optisch homogenen Schicht den Wert „1“ übersteigen. Diese Art der Orientierung wird bei höheren Schöpfvolumina nicht beobachtet, was einer möglichen Relaxation der auf diese Art gedehnten Moleküle zugeordnet wird.

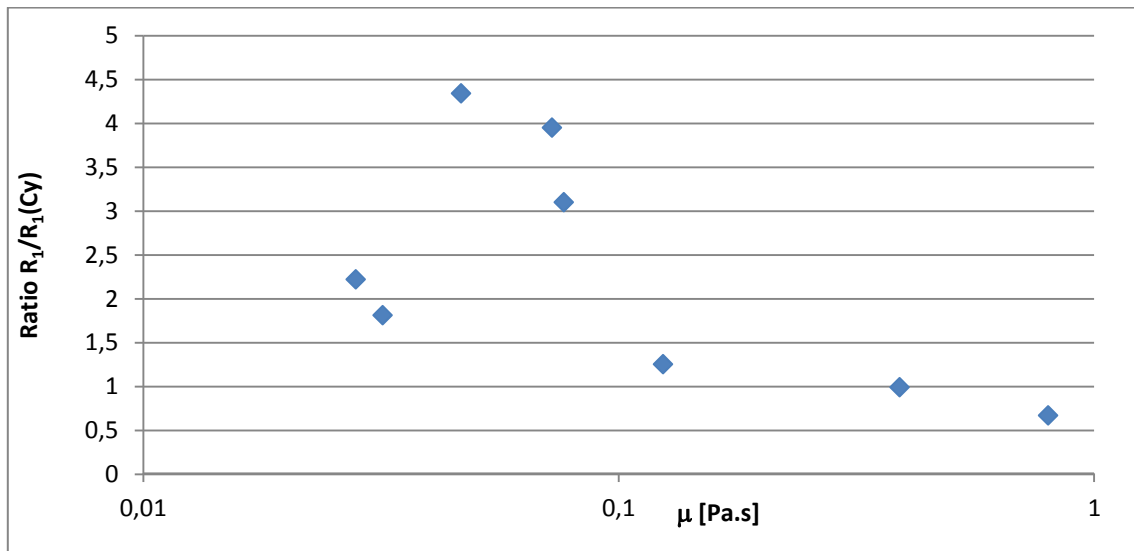


Abbildung 6-25: Verhältnis ausgewählter Widerstände in Druckrichtung gegen die Viskosität. Die drei Punkte mit dem Verhältnis > 3 gehören zu CIP 1 % IPA, CIP 2 % IPA und CIP 0,05FSO (von oben); Druckparameter: 18 ml/m², 0,3 m/s, RW = 20 mm.

In Abbildung 6-25 ist das Verhältnis der Widerstände bei unbehandelter und hydrophobierter Form in Druckrichtung gegen die Viskosität der einzelnen Druckstoffe aufgetragen. Dabei wird vereinfachend angenommen, dass der Querschnitt der Schicht sich innerhalb der Probe nicht ändert, und daher nur die übertragene Menge in einer Richtung zum Tragen kommt (Gleichung 4-36). Die Homogenität der Schicht wird nicht berücksichtigt.

Eine Darstellung der Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Schöpfvolumen ist in Abbildung 6-26 zu sehen. Alle Verhältnisse liegen über dem Wert 1, $R/R_{Cy} > 1$, was auf eine gleichmäßigere Druckstoffübertragung hinweist. Bei Schöpfvolumen von 15 ml/m² werden im Durchschnitt die kleinsten Werte gemessen, es existieren also nur kleinere Unterschiede zwischen unbehandelter und hydrophobierter Form.

Dies ist ebenfalls in Abbildung 6-27 und Abbildung 6-28 zu erkennen.

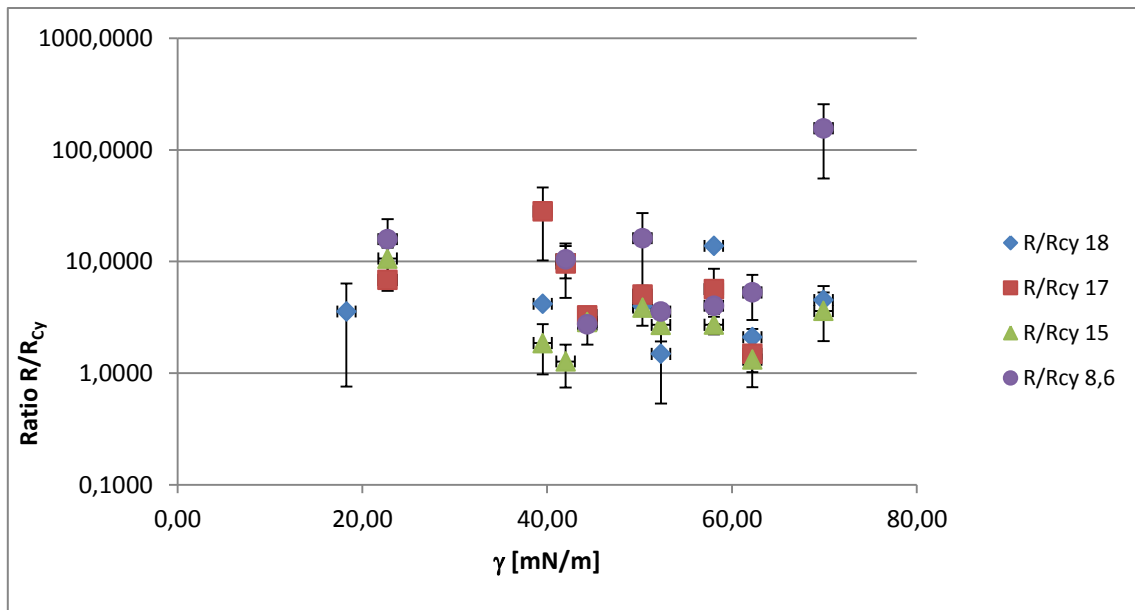


Abbildung 6-26: Verhältnis der Widerstände bei unterschiedlichem Schöpfvolumen gegen die variierende Oberflächenspannung von PEDOT-Mischungen bei 0,3 m/s und Rakelweg von 20 mm.

Vergleicht man Abbildung 6-26 mit Abbildung 6-27 erkennt man, dass Oberflächenspannung und Kontaktwinkel auf der Cytop™-Oberfläche keine Proportionalität zueinander aufweisen. Dies wird auf die Verschiedenheit zwischen den Teilcheninteraktionen, die für die Oberflächenspannung zuständig sind, und der Interaktion zwischen Druckstoff und Cytop™ zurückgeführt. Zum Tragen kommt eine andere Art der Wechselwirkung, als jene, die an der Phasengrenze herrscht. (Kapitel 4.1). Bekannt sind diese als disperser und polarer Anteil der Oberflächenspannung. [19], [84], [85], [127]

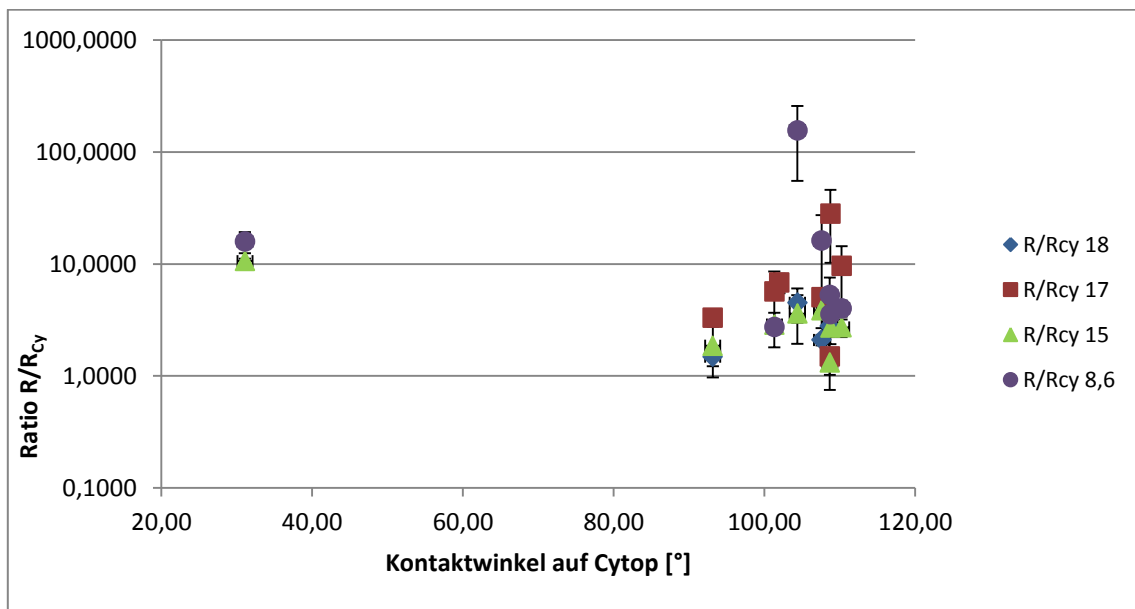


Abbildung 6-27: Verhältnis der Widerstände bei unterschiedlichem Schöpfvolumen von PEDOT-Mischungen gegen den Kontaktwinkel auf einer Cytop™-Oberfläche bei 0,3 m/s und einem Rakelweg von 20 mm.

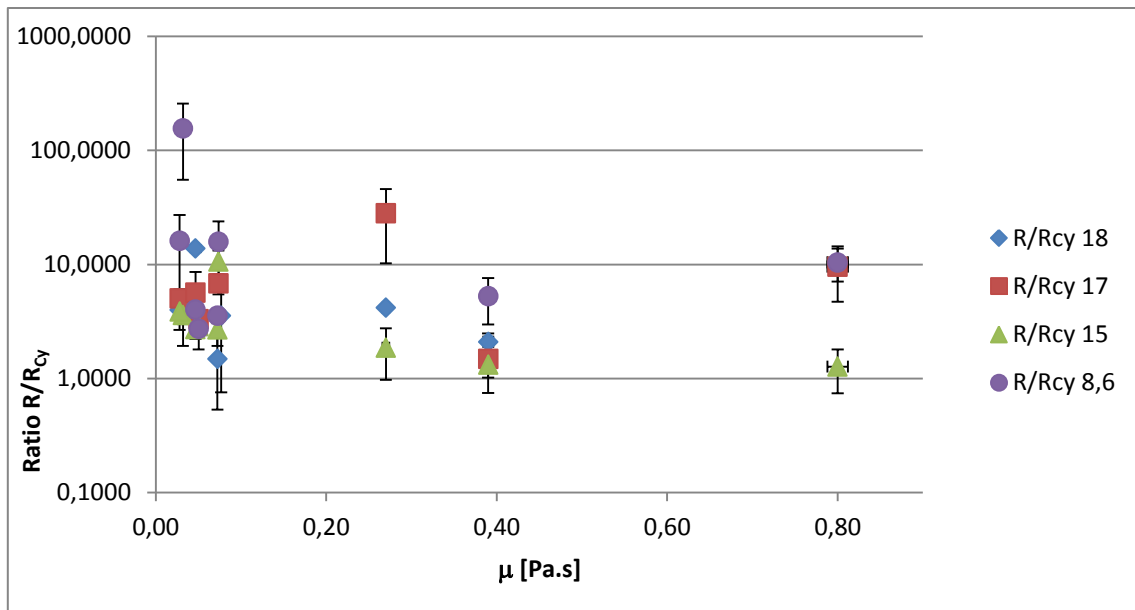


Abbildung 6-28: Verhältnis der Widerstände bei unterschiedlichem Schöpfvolumen von PEDOT-Mischungen gegen die Viskosität bei 0,3 m/s und einem Rakelweg von 20 mm, Standardabweichung bei SV3: 18ml-Stab = 8,2 %, 15 ml-Stab = 40,8 % und 8,6 ml-Stab = 23,9 %.

Beim Schöpfvolumen von 15 ml/m² tritt mit zunehmender Viskosität, unabhängig von der Oberflächenspannung des Druckstoffes, eine sinkende Tendenz des Verhältnisses des Widerstands auf.

Bei der Widerstandsmessung ist nicht erkennbar, ob eine homogene Schicht vorliegt. Ausgehend vom Modell des Schachbretts, bei welchem sowohl die *optische Dichte* [9], als auch die Widerstände in beiden Richtungen gleiche Werte zeigen, wird angenommen, dass mit steigender Schichtdicke die optische Dichte proportional ansteigt und man bei gleicher Flächendeckung die gleiche optische Dichte misst. Von dieser Voraussetzung ausgehend, wird auf die Messung der optischen Dichte verzichtet. Die PEDOT:PSS-Schichten werden alternativ mittels Lichtmikroskop untersucht und qualitativ bewertet.

Alle Clevios P-basierten Schichten zeigen einen deutlichen Unterschied zwischen unbehandelter und hydrophobierter Form. Der Abdruck von der hydrophobierten Form weist viele fehlende Stellen auf, die entweder auf Benetzungsprobleme bei der Füllung der Näpfchen oder Entnetzung auf dem Rakelweg hindeuten. Die besten Schichten wurden mit einer Übertragungsgeschwindigkeit von 0,3 m/s erzielt (vgl. [20]). Bei Clevios P wurde bei höheren Geschwindigkeiten ein Benetzungsmangel auf dem Substrat festgestellt, der auf die nicht ausreichende Plasmabehandlung zurückzuführen ist. Die mit FSO versetzten Mischungen zeigen selbst bei hydrophobierten Formen viscous fingering in Form von Wellenbildung. Der Unterschied der Oberflächenspannung zwischen „Cl.P 3 % IPA“ und „Cl.P 2 % IPA 0,01 FSO“ beträgt ca. 22 mN/m.

Mischungen mit Polysorbat 80, P25T012, FSO, sowie die 5 Gew% Ethylenglycol enthaltende Mischung erwiesen sich als ungeeignet für die Anwendung in gedruckten Solarzellen.

6.3.2 Druckstoffe auf Basis von SV3-Mischungen

Die SV3-basierten Druckstoffe werden auf mit Plasma vorbehandelten PET-Folien gedruckt. Die Trocknung erfolgt bei 140 °C und die Anpresskraft des Presseurs ist konstant. Nur die Abdrücke der

gestichelten Form werden präsentiert, weil die lasergravierten Formen keine geeigneten Schichten liefern.

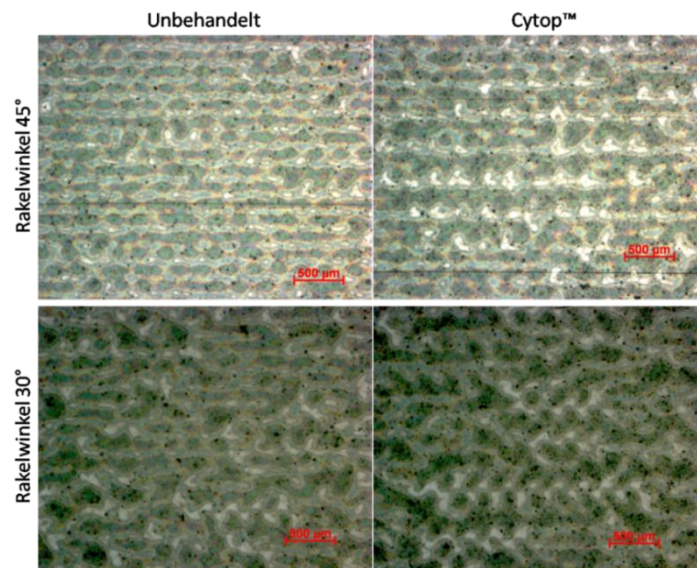


Abbildung 6-29: Mikroskopie der gedruckten Schichten auf PET; Druckstoff: Clevios SV3HV, Druckform 18 ml/m²; 0,3 m/s, unbehandelt (links) und Cytop™-behandelt (rechts); Rakelwinkel 45° (oben) und 30° (unten).

Die Ergebnisse sind bei niedrigviskosen Druckstoffen und unbehandelter Stichelgravur nahezu identisch. Die Druckergebnisse bei hydrophobierter Stichelgravur haben mit niedrigviskosen Druckmaterialien erst bei „normalen“ Rakelwinkeln < 60° (Kapitel 4.7) brauchbare Schichten gezeigt; steile Winkel sind wegen schlechter Füllung der Nöpfchen ungünstig. Bei den hochviskosen Druckstoffen Clevios SV3 und Clevios SV3HV sind flache Rakelwinkel optimal.

In Abbildung 6-29 sind SV3HV-Schichten mittels Stichelgravur des Schöpfvolumens 18 ml/m² und Rakelwinkel von 30° und 45° abgebildet. Alle Schichten zeigen eine deutliche Inhomogenität, wobei kleine helle Stellen auffallen. Ein regelmäßiges viscous fingering, vergleichbar mit Clevios SHT, konnte bei Clevios SV3HV nicht beobachtet werden.

Der Rakelwinkel wird empirisch aus den Vorversuchen bestimmt (geht/geht nicht) und bei den weiteren Versuchen angewandt. Die Anpresskraft der Rakel wurde per Hand so eingestellt, dass die nichtdruckenden Stellen frei bleiben. Sie wird nachträglich gemessen ([1] S.364-370).

Die SV3HV-Mischung ist zu viskos für den Tiefdruck, deshalb wurde sie nur mit der Gravur mit dem Schöpfvolumen 18 ml/m² verdruckt. Anders als bei kleinerem Schöpfvolumen ermöglicht die höhere Rauheit der Form eine Mitnahme des Druckstoffs. In Abbildung 6-30 sind die Widerstände der Schichten SV3-basierter Mischungen gegen das Schöpfvolumen aufgetragen. Hier erweist sich das Schöpfvolumen von 17 ml/m² als wesentlich schlechter für die Übertragung geeignet, als bei der SHT-Mischung. Eine Verringerung des Gesamtwiderstandes ist bei der hydrophobierten Form bei einem Schöpfvolumen von 18 ml/m² mit Ausnahme der SV3HV-Mischung zu sehen. Dies wird nicht nur auf das Verhältnis der Widerstände „in“ und „quer“ zur Druckrichtung zurückgeführt, (Abbildung 6-31) sondern auch auf das übertragene Gesamtvolumen. (vgl. Kapitel 6.3.3)

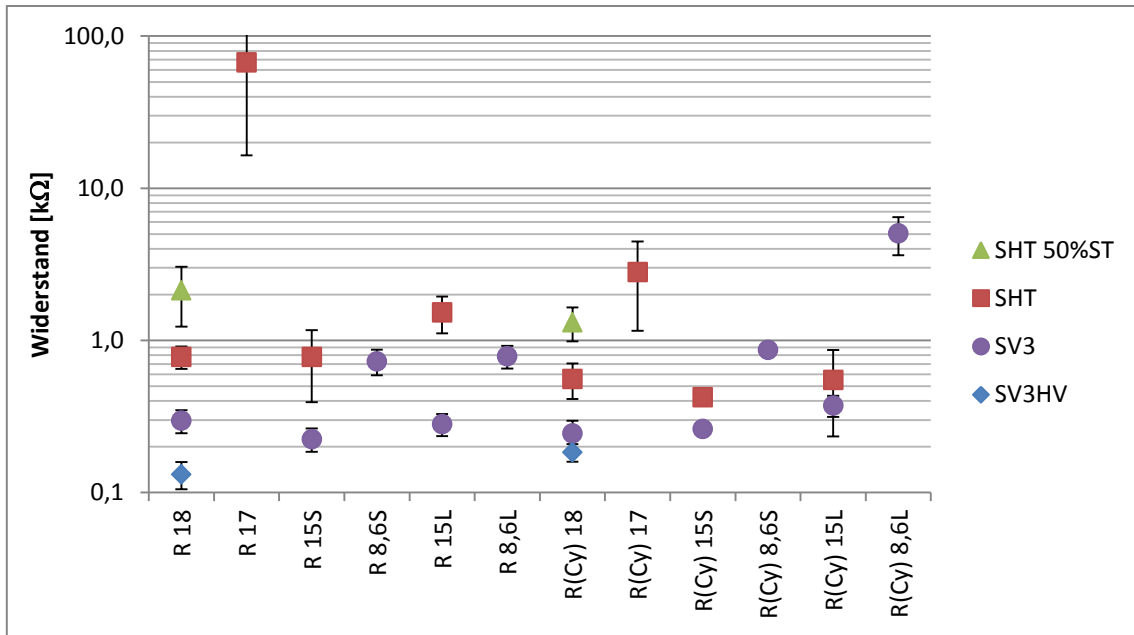


Abbildung 6-30: Widerstände von Clevios SHT 50 % ST, Clevios SHT, SV3 und SV3HV, gedruckt bei 0,3 m/s und 20 mm Raketweg bei variiertem Schöpfvolumen (Stichelgravur 18, 17, 15S, 8,6S ml/m² und 15L und 8,6L für Lasergravur) mit unbehandelter und hydrophobierter (Cy-Index) Form.

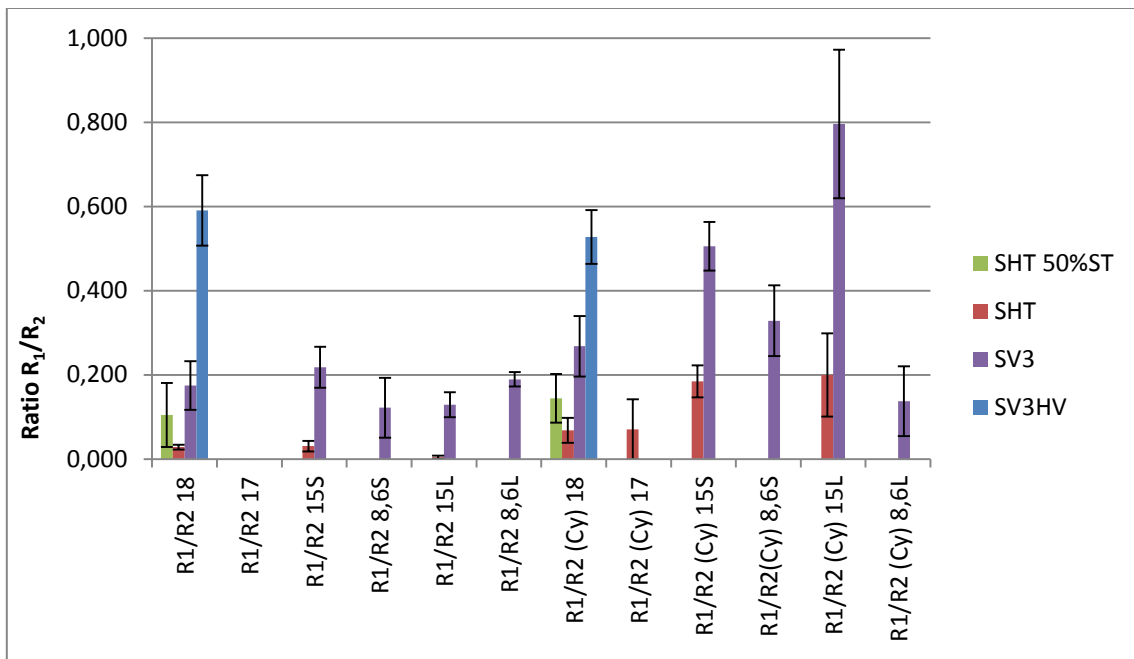


Abbildung 6-31: Verhältnis der Widerstände, gemessen „in“ und „quer“ zur Druckrichtung von Clevios SHT 50 % ST, Clevios SHT, SV3 und SV3HV, gedruckt bei 0,3 m/s und 20 mm Raketweg bei variiertem Schöpfvolumen (Stichelgravur 18, 17, 15S, 8,6S ml/m² und 15L und 8,6L für Lasergravur) mit unbehandelter und hydrophobierter (Cy) Form.

Generell lässt sich eine hohe Streuung der Werte beobachten. Ein Verhältnis der Widerstände, vergleichbar mit den Ergebnissen der Clevios P-basierten Druckstoffe, existiert hier nicht. Einerseits kann die Ursache hierfür in der Kettenlänge, andererseits in der stärkeren intramolekularen Wechselwirkung gründen. Für letzteres spricht die höhere Viskosität der Mischungen.

Einfluss von Rakelweg und Geschwindigkeit

In Abbildung 6-32 sind die Widerstände von SHT 50 % ST-Mischungen, gedruckt auf PET-Folie mit einer 18 ml/m² Form bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten und Rakelwegen, dargestellt. Ein leichter Anstieg des Widerstands mit zunehmendem Rakelweg ist bei allen Druckgeschwindigkeiten zu beobachten, mit dem Maximum des Widerstands bei 0,1 m/s (Abbildung 6-33 und Abbildung 6-34).

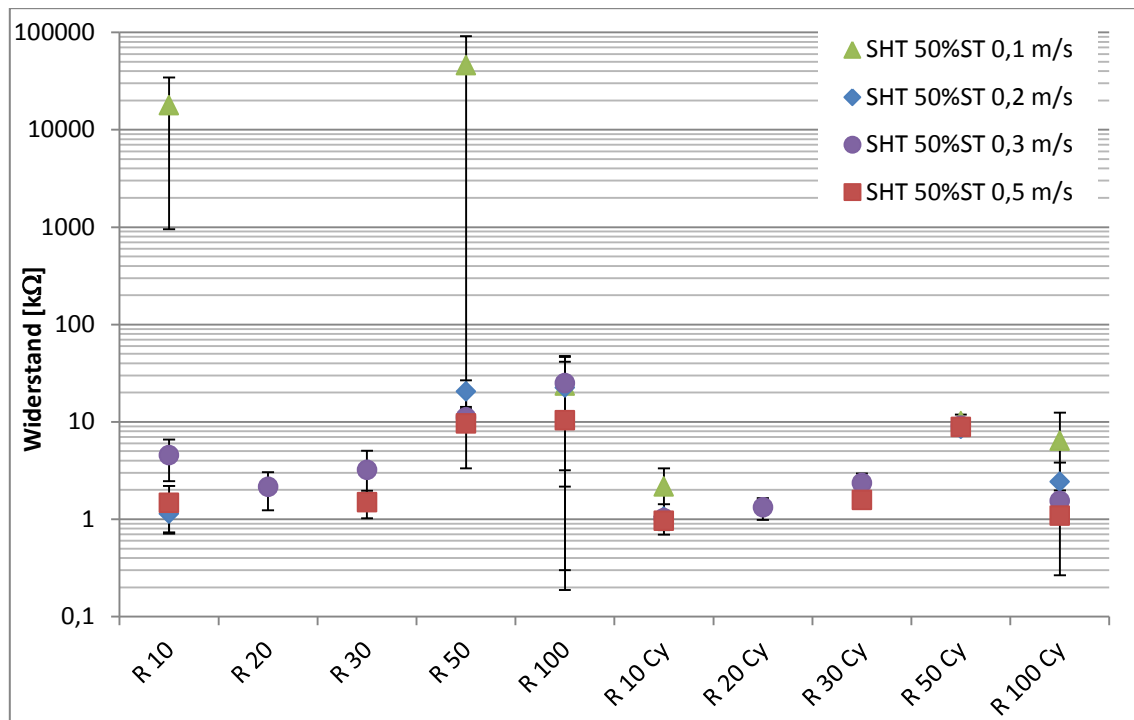


Abbildung 6-32: Widerstände von Clevios SHT 50 % ST, 18 ml/m², gedruckt mit variierter Geschwindigkeit und Rakelweg [mm]; mit unbehandelter und hydrophobierter (Cy) Form.

Bei SHT 50 % ST ist der Anstieg schon bei einem Rakelweg von 30 mm sichtbar. Mit steigender Viskosität tritt dieser Unterschied erst später auf. Betrachtet man das Ergebnis bezogen auf die Geschwindigkeit, speziell 0,3 m/s, ist bei Clevios SHT der kleinste Widerstand bei einem Rakelweg von 30 mm und bei Clevios SV3 bei einem von 5 sowie 50 mm zu beobachten. Der Rakelweg von 5 mm kann jedoch vernachlässigt werden, da er konstruktiv schwer umsetzbar ist. Aus geometrischen Gründen muss im Experiment mit längerer Rakel und höherer Rakelpressung bei flacherem Rakelwinkel (ca. 10°) gearbeitet werden, um den Presseur nicht zu berühren.

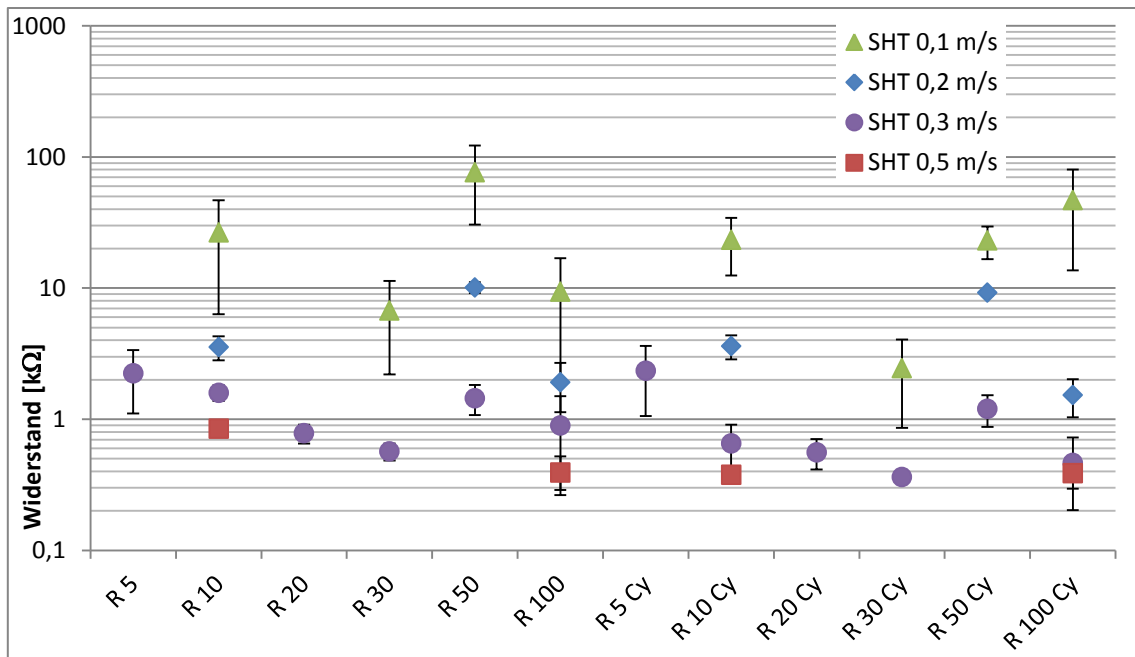


Abbildung 6-33: Widerstände von Clevios SHT, 18 ml/m², gedruckt mit variierter Geschwindigkeit und Rakelweg [mm]; mit unbehandelter und hydrophobierter (Cy) Form.

Diese Position wird auch durch die Erdbeschleunigung optimal unterstützt.

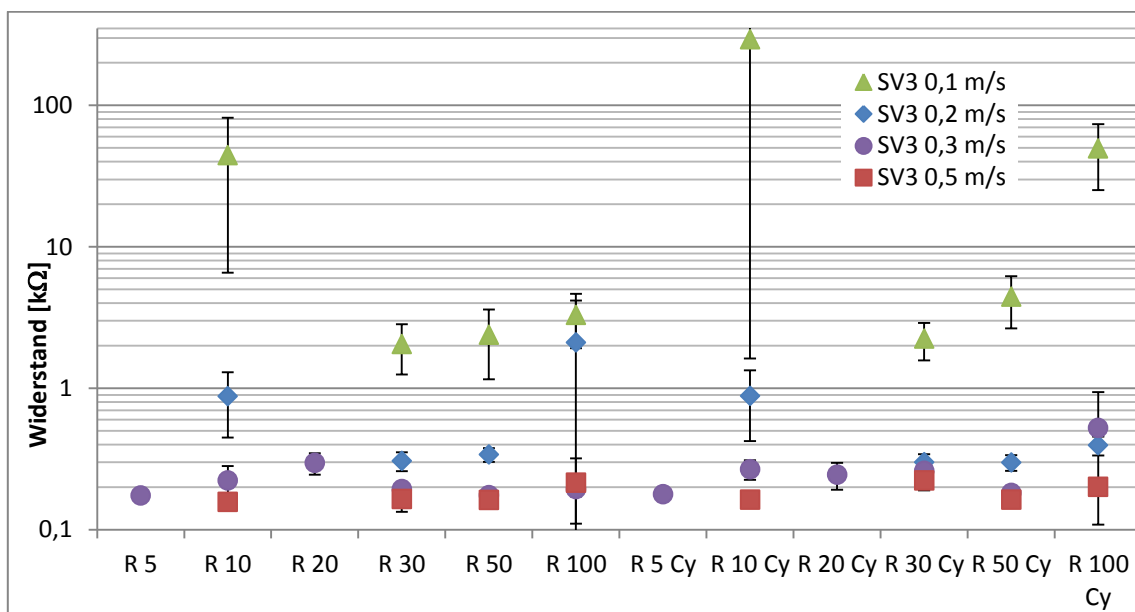


Abbildung 6-34: Widerstände von Clevios SV3, 18 ml/m², gedruckt mit variierter Geschwindigkeit und Rakelweg [mm]; mit unbehandelter und hydrophobierter (Cy) Form.

Bei SV3 sind die Füllungs- und Entnetzungsprobleme bei kleinen Geschwindigkeiten am deutlichsten sichtbar, die Widerstandsunterschiede bei einem Rakelweg von 10 und 100 mm erreichen hier den Faktor 100. In Abbildung 6-35 ist die Ergebnismatrix für die SV3-Mischungen abgebildet. Jede Zelle beinhaltet einen Abdruck von einer unbehandelten und einer mit Cytop™-behandelten Form. In den Zeilen sind die Geschwindigkeiten und in den Spalten die Rakelwege gleich. Die Bilder sind nicht am selben Tag aufgenommen worden, daher wird die kolorimetrische Auswertung nicht durchgeführt. Wichtig ist an dieser Stelle das strukturelle Erscheinungsbild der Schichten. Für eine Geschwindigkeit 0,1 m/s, treten deutliche helle, linienartige Stellen in den Vordergrund.

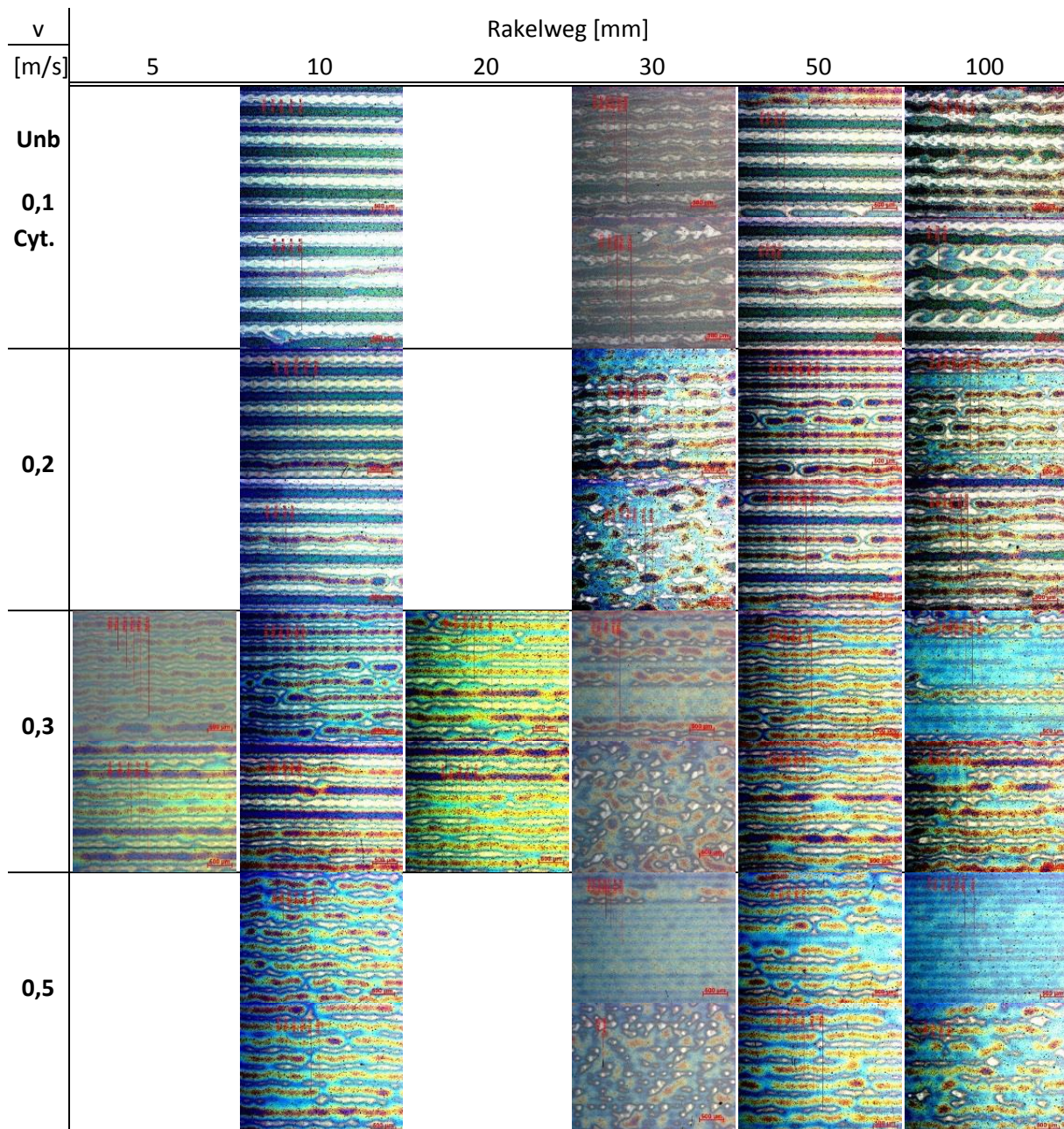


Abbildung 6-35: Übersicht von SV3-Abdrucken auf mit Plasma-vorbehandelter PET-Folie bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten und Rakelwegen. Je Zelle ist immer ein Abdruck einer unbehandelten (oben) und mit Cytop™-behandelten Form (unten) abgebildet.

Mit größerem Rakelweg verliert die Linearität der Strukturen an Regelmäßigkeit (Abbildung 6-35, 0,1 m/s, Rakelweg 100 mm). Eine mögliche Erklärung hierfür ist eine gerade ausreichende Relaxationszeit des Druckstoffs auf der Form (unten rechts). [14], [25] Bei einem Rakelwinkel von 100 mm sinkt der Anteil der hellen gegenüber dunkleren (bedruckten) Stellen mit steigender Geschwindigkeit. Die gemessenen Widerstände (Abbildung 6-34) bestätigen dies. Ein möglicher Grund hierfür ist der mit der Geschwindigkeit steigende Staudruck und demzufolge eine bessere Füllung der Näpfchen. Bei den Ergebnissen mit der hydrophobierten Form sind bei allen übertragenen Schichten fehlende oder fehlerhafte Stellen erkennbar.

Eine Verfeinerung der Wellenlinien mit steigender Druckgeschwindigkeit zeigt sich als Trend bei allen Rakelwegen. Dies kann an der Abhängigkeit des viscous fingering von der Trenngeschwindigkeit (Gleichungen 4-13 und 4-14) liegen.

In Abbildung 6-36 sind mikroskopische Aufnahmen von SV3HV-Schichten, gedruckt bei 0,3 m/s bei variiertem Rakelweg, zu sehen. Sie werden mit den gleichen Parametern gedruckt wie die Clevios SV3-Schichten auf mit Plasma-vorbehandelter PET-Folie. Die längliche Verbundenheit der Linien nimmt mit steigendem Rakelweg ab, und die Schicht wird aus kleineren, unregelmäßigen Fragmenten gebildet. Vermutlich bewirkt die Relaxation des Druckstoffes durch den längeren Rakelweg einen Abbau von Spannungen nach dem Abdrucken, wodurch die abgedruckten Punkte und Finger ihre bei der Spaltung angenommene Position und Form beibehalten.

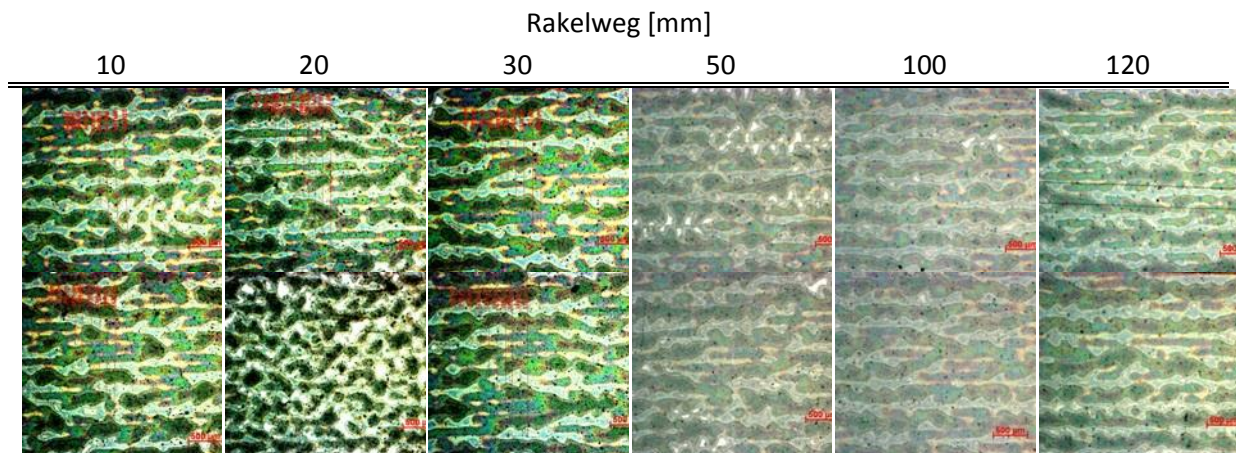


Abbildung 6-36: Clevios SV3HV gedruckt auf mit Plasma-vorbehandelter PET-Folie bei unterschiedlichen Rakelwegen. Druckgeschwindigkeit 0,3 m/s, Schöpfvolumen 18 ml/m², unbehandelte (oben) und hydrophobierte (unten) Form.

Für die SV3HV-Mischungen werden nur die Widerstände der Schichten, die mit einer Geschwindigkeit von 0,3 m/s gedruckt wurden, präsentiert (Abbildung 6-37). Die anderen Versuche führen zu einer sehr großen Inhomogenität der Proben. Bei dem Rakelweg von 50 mm tritt der niedrigste Widerstand auf. Allerdings gab es Widerstands- und optische Unterschiede an der Halbleiteroberfläche gegenüber der PET-Folie, die sich mit Variieren des Rakelweges geändert haben (siehe weiter unten).

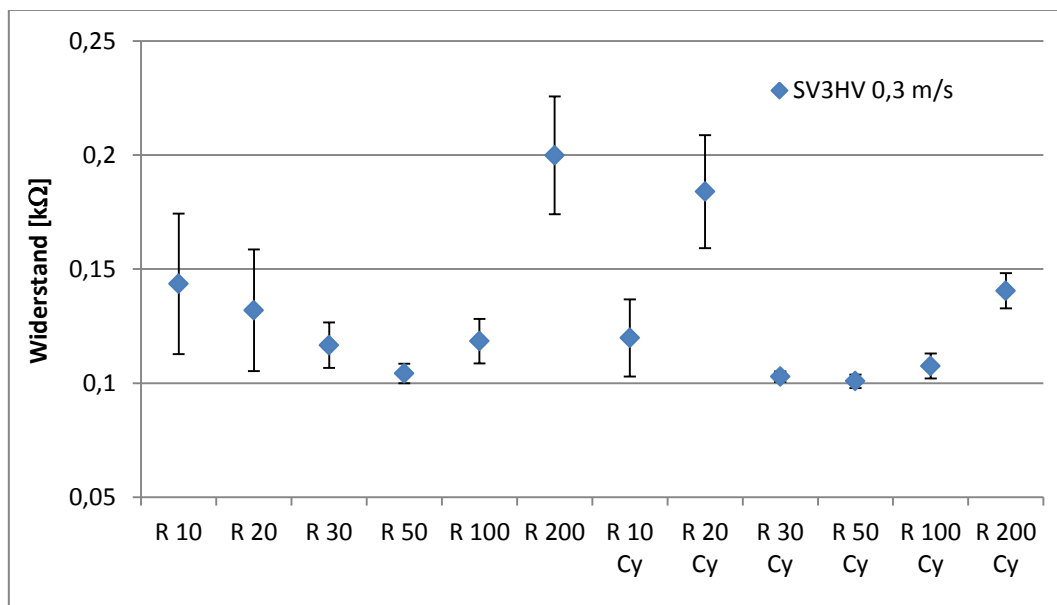


Abbildung 6-37: Widerstände von Clevios SV3HV, 18 ml/m², gedruckt mit variiertem Rakelweg [mm] mit unbehandelter und hydrophobierter (Cy) Form.

In der Abbildung 6-38 werden die Verhältnisse der Widerstände in und quer zur Druckrichtung gegen die Viskosität der SV3-basierten Druckstoffe aufgetragen. Es ist erkennbar, dass sich mit zunehmender Viskosität dieses Verhältnis dem Wert 1 annähert, während das Verhältnis der Gesamtwiderstände eine sinkende Tendenz aufweist. Der Grund hierfür ist einerseits die Inhomogenität der Schichten für SV3HV, andererseits viscous fingering bei den niedrigviskosereren SHT und SHT 50%ST-Schichten.

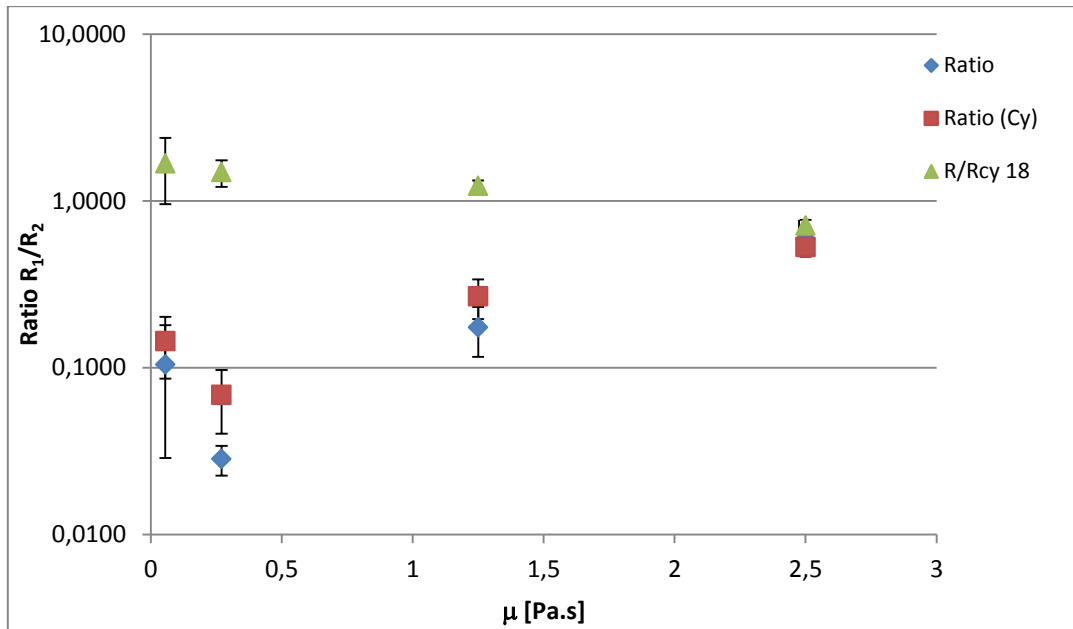


Abbildung 6-38: Verhältnis der Widerstände in Abhängigkeit von der Viskosität der SV3-basierten Mischungen; 18 ml/m², 0,3 m/s, RW = 20 mm.

Beim Bedrucken von Proben für die Solarzelle hat sich der Rakelweg stark ausgewirkt. Die mit längerem Rakelweg gedruckten Schichten haben auf dem hydrophoben (P3HT:PCBM = Halbleiter) Bedruckstoff eine geringere Tendenz zur Entnetzung gezeigt. In Abbildung 6-39 ist Clevios SV3HV auf einer mit Halbleiter bedruckten und mit Cytop™-vorstrukturierten Probe zu sehen. [32] Man kann beobachten, dass die Cytop™-Schicht im Bereich der nicht hydrophobierten Formen von der Halbleiterschicht „abgerupft“ ist. Dies ist ein Indiz für eine niedrigere Belastung durch die Tack-Kraft bei dieser Modifikation der Form.

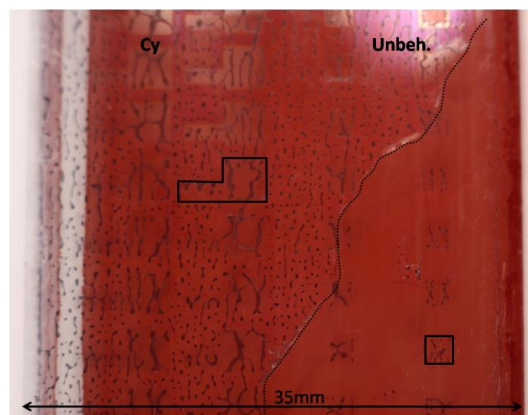


Abbildung 6-39: Gedrucktes Clevios SV3HV: „gerupfte“ Cytop™-Schichten vom HL (links, 0,3 m/s, 18 ml/m², RW = 120 mm).

Die SV3HV-Schicht entnetzt auf reinen HL-Schichten (vorher auf blanker PET-Folie) jedoch massiv, selbst bei längsten Rakelwegen. Nur bei HL-Schichten mit einer darunter liegenden ZnO-Schicht ist es möglich, für den Solarzellendruck funktionsmäßig verwendbare PEDOT:PSS-Schichten zu drucken. [46] Ein Tacktest mit Messung der auftretenden Kraft wird ebenfalls durchgeführt, um ein besseres Verständnis des „Rupfens“ zu erlangen.

6.3.3 Tack-Versuch an Clevios SV3HV-Schichten

Aus den bisher durchgeführten Experimenten wird nicht klar, welche Auswirkung die Cytop™-Beschichtung auf die Druckergebnisse von SV3HV hat. Die Unterschiede zwischen Abdrucken von behandelter und un behandelter Form sind nur geringfügig sichtbar. Daher werden die viskoelastischen Eigenschaften von Clevios SV3HV in einem Tackexperiment untersucht. [12], [13], [18]. Allerdings wird hier eine nicht so hohe Trenngeschwindigkeit \dot{h} angewandt, und der Druckstoff (kein Normöl) wird unmittelbar vor dem Trennen durch einen Quetschvorgang noch einmal gesichert. Dadurch ist dieses Tackexperiment näher am realen Druckvorgang, bei dem der Druckstoff unmittelbar nach dem Verlassen der Rakelkammer den Druckspalt erreicht und keine Standzeiten hat.

Diese Experimente werden am Institut für Fördertechnik der Technischen Universität Chemnitz durchgeführt. Eine „Zwick ZMAT.PRO (Z1464)“ Anlage steht für diese Messungen zur Verfügung. (Abbildung 6-40) Um den Druckspalt zu simulieren, werden Objektträger aus Glas verwendet. Diese werden vor dem Gebrauch in einem Isopropanol-Ultraschall-Bad 30 Minuten gereinigt und anschließend getrocknet.

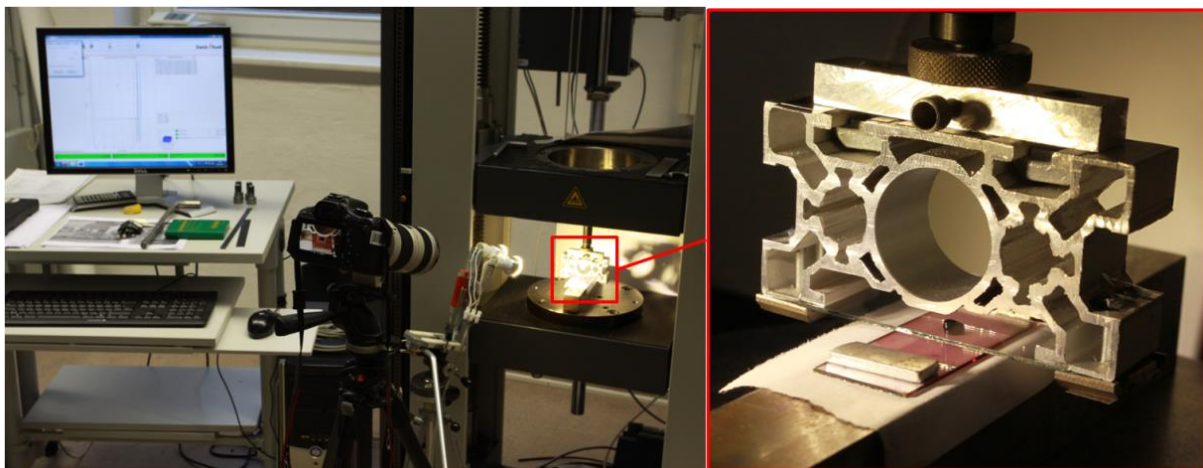


Abbildung 6-40: Tack- Prüfstand (links) und Detail der vorbereiteten Clevios SV3HV Probe für die Messung zwischen Halbleiter-beschichtetem und blankem Glas (rechts).

Die Oberflächen der Chromwalze und des PET werden bei diesen Versuchen durch reines Glas ersetzt. Die Halbleiter- und Cytop™-Oberflächen werden im Schleuderverfahren („spincoating“) auf die Glasoberfläche aufgetragen und anschließend getrocknet. Die Clevios SV3HV-Mischung wird vor dem Auftrag durch Rühren gesichert und anschließend mit einer Spritze auf das Glas dosiert. Danach werden die Platten zusammengefahren und die Clevios-Mischung zerquetscht. Bei einer Kraft von 10 N wurde automatisch der Quetschvorgang gestoppt und die Trennung gestartet. Die Quetsch- und Trenngeschwindigkeit wurde auf $\dot{h} = 72 \text{ mm/Min}$ eingestellt.

Die Experimente werden gravimetrisch und optisch ausgewertet. Eine Kraftmessung wird ebenfalls durchgeführt. Obwohl die Geometrie und die Objektträger keine 100%ige Gleichmäßigkeit liefern, wird von einer isotropen Verteilung der Kräfte in beiden Richtungen (Quetsch & Trennrichtung) ausgegangen.

Die gravimetrische Auswertung (Abbildung 6-41) zeigt einen Unterschied im Transferverhältnis zu Gunsten von Glas im Vergleich mit der Cytop™-Beschichtung.

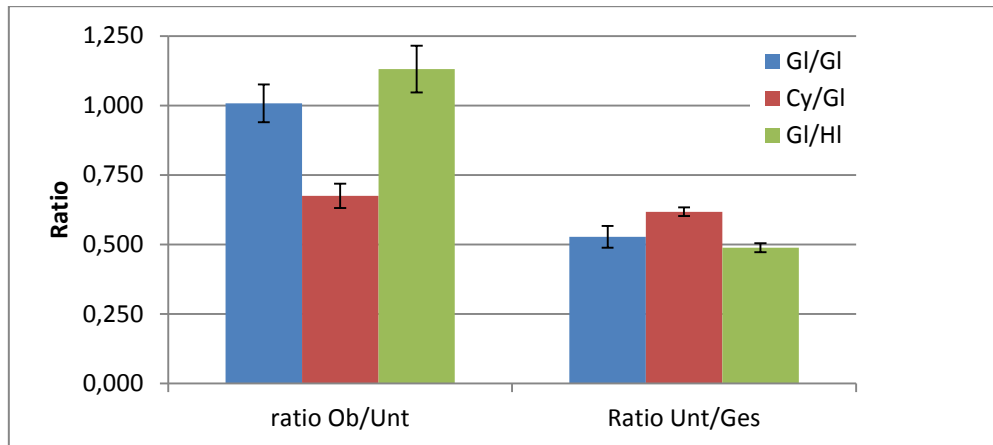


Abbildung 6-41: Transferverhältnis aus den Tackversuchen; 72 mm/min; Glas/Glas (GI/GI), Cytop™/Glas (Cy/GI) und Glas/Halbleiter (GI/HI).

In der Abbildung 6-42 sind die Sequenzbilder einer Videoaufnahme von Tackexperimenten mit dem Clevios SV3HV-Schichten wie zu sehen. Die Abbildungen in der zweiten Reihe (mit „1“ gekennzeichnet) werden zum Zeitpunkt der Bewegungswende, also beim Start der Trennung, erstellt. Zwischen den einzelnen Bildern liegen jeweils 1/12,5 Sekunden. Bei der Kombination Cy/GI ist eine Fingerbildung am schnellsten im rechten Bereich des Kreises zu erkennen. Dies kann auf die dünnste Stelle des Druckstoffes zurückgeführt werden, die durch eine Biegung der Glasplatte entsteht. Ein Rückfluss (Reihe 4-5) ist auch im linken Bereich zu erkennen. Hier ist schon eine deutliche Ausprägung von Fingern auch bei GI/GI und GI/HI zu sehen. Die Fingerbildung in Reihe 6-7 ist bei Cy/GI im rechten Bereich deutlich ausgeprägt, während im linken Bereich die Druckstoffgrenze nahezu ungestört zurückzutreten scheint. Bei 7 erreicht die Trennkraft ihr Maximum. Bei 8 (16/25 s \approx 0,77 mm bei 72 mm/Min) ist Cy/GI schon getrennt, und nur noch Fäden aus Druckstoff prägen eine stärkere kontrastvollere Fingerstruktur aus. Die Trennung bei GI/HI ist zwischen Bild 8 und 9 (17/25 s \approx 0,82 mm) zu erkennen, während bei der GI/GI-Kombination die Trennung im Bild 9 zu sehen ist. Die Zeitdifferenz liegt bei 1/25 s, bedingt durch die Kamerageschwindigkeit. Die Trennung erfolgt schlagartig. Aus dem Beobachteten kann man schließen, dass bei der hydrophobierten Glasplatte der Druckstoff zum Gleiten tendiert, wobei eine Störung der Kontaktlinie später auftritt als bei der unbehandelten Glasplatte oder beim Halbleiter. Wenn die Störung bei der mit Cytop™-behandelten Probe im rechten Bereich eingetreten ist, war der Trennvorgang schon fast beendet, die vollständige Trennung erfolgte 1/12,5 Sekunde danach. Dies bedeutet, dass auch beim Druckvorgang eine Spaltstörung in Sinusform bei einer hydrophobierten Tiefdruckform seltener vorkommt und dadurch die Wellenbildung vermindert wird.



Abbildung 6-42: Tackexperiment mit Clevios SV3HV zwischen Glasplatten (links), Cytop™ und Glas (Mitte) und Glas und Halbleiter (rechts). Trenngeschwindigkeit: 72 mm/Min; 25 Bilder/s, abgebildet jedes zweite Bild ab Trennstart, Clevios SV3HV-Menge 44 ± 4 mg, Schichtdicke am Wendepunkt ca. 90 μm .

In Abbildung 6-43 ist die Abhängigkeit der maximalen Trennkraft von der Trenngeschwindigkeit der Glasplatten abgebildet. Wie erwartet, steigt diese mit der Trenngeschwindigkeit an.

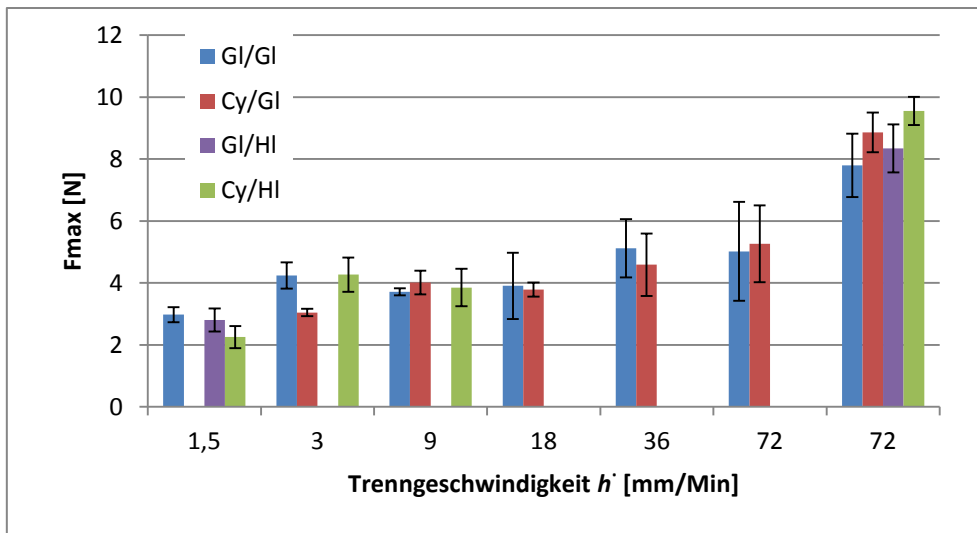


Abbildung 6-43: Maximalkraft beim Tackexperiment mit Clevios SV3HV in Abhängigkeit von der Trenngeschwindigkeit und den Oberflächeneigenschaften der Glasplatten. GI-Glas, Cy-Cytop™, HI-Halbleiter (P3HT:PCBM).

Die Trenngeschwindigkeit von 72 mm/Min ist doppelt, weil sie an zwei Tagen unter verschiedenen Scherbedingungen aufgenommen wurde. Im Diagramm links wurde einmal nach langer Standzeit (mehrere Wochen) ca. 5 Minuten geschert und rechts am Tag danach auf dieselbe Art. Mit steigender Geschwindigkeit ist ein Kippen des Verhältnisses der maximalen Trennkraft GI/GI gegenüber Cy/GI bei 36 mm/s (Ausnahme: 9 mm/s) sichtbar. Dies wird dem Messverfahren zugeordnet.

Der Druckstoff wird während des Messvorgangs mit gleichbleibender Geschwindigkeit zuerst gequetscht und anschließend getrennt. Der Wendepunkt der Messung wird durch eine festgelegte Kraftgrenze, und nicht durch eine Position bestimmt. Die Viskosität des Druckstoffes soll bei konstanter Kraft eine äquivalente Schichtdicke im Verhältnis zur gegebenen Fläche erreichen. Anders als bei der Punktsplattung ist der Druck in der Tropfenmitte am größten (Kapitel 4.6).

Allerdings scheint der Druckstoff an den hydrophoben Oberflächen schneller und mit geringerem Widerstand zu fließen/gleiten. [19], [96], [13] S.80) Dies führt am Ende bei gleich eingestellter Grenzquetschkraft zu dünneren Schichten; ein Verhalten, das auch an der Probenkombination von Cy/Glas zu beobachten ist. So entwickelt sich beim Trennvorgang ein höheres Kavitationspotenzial und dadurch schichtdickenbedingt feinere Wellen.

Der Nachteil dieser Methode liegt hauptsächlich in der Instabilität der Platten. Das Ziel dieses Experimentes ist die Messung eines viskoelastischen Verhaltens als Funktion der Trennkraft. Im Verlauf des Experiments zeigte es sich jedoch, dass die Auflösung des Messgerätes nicht ausreicht. Es können keine Unterschiede in der Steigung der Trennkraftkurven erkannt werden. Deshalb wird nur Clevios SV3HV untersucht, das die höchste Viskosität besitzt und dadurch Trennkräfte im Messbereich des Prüfstandes aufweist. Ein direkt proportionaler Trend der Maximalkräfte mit steigender Trenngeschwindigkeit ist jedoch nachweisbar. Eine Kavitation in der Mitte des Spaltbereiches kann nicht direkt beobachtet werden (Behler [13]). Dies liegt möglicherweise an kleineren Geschwindigkeiten, niedrigeren Dampfdrücken oder der Oberflächenspannung des Druckstoffes.

6.4 Druckversuche mit PH 1000

Wie bereits in Kapitel 4.2 erwähnt, gibt es manchmal einen kräftigen Rückfluss im Druckspaltauslauf. Dies ist eine mögliche Erklärung für die Ausbildung von Wellenzahlen von 0,5 bis 5 Wellen pro cm bei manchen Druckstoffen, wenn die gängige Wellenzahl bei gleichem Schöpfvolumen, gleicher Druckgeschwindigkeit und ähnlichen Oberflächenspannungs- und Viskositätswerten ganz andere Werte einnimmt: $8 < n^* < 15$. Das viscous fingering kann durch Schöpfvolumen, Oberflächenspannung und zwei Konstanten beschrieben werden (Kapitel 4.6). Das Verhalten niedrigviskoser Druckstoffe, wie z.B. Clevios PH1000, ZnO-, Ag- und Halbleiter-Nanopartikel, deutet auf einen Rückfluss im Druckspalt, der nicht auf das Einströmen von Luft in das sich spaltende Material zurückzuführen ist (Hele-Shaw), sondern vielmehr auf einen Versuch der Bildung eines energetisch günstigsten Zustandes (z. B. Kapillarität in der quasistatischen Lamellenspaltung). Dies ereignet sich nur unter der Voraussetzung, dass die Druckgeschwindigkeit nicht zu hoch ist, und der Rückstrom des Druckstoffes schneller ist als die Vorwärtsbewegung der Zylinder, bzw. des Bedruckstoffes. Abbildung 6-44 zeigt eine schematische Darstellung der sich bildenden freien Oberfläche mit einer Welle unter Rückstrom des Druckstoffes.

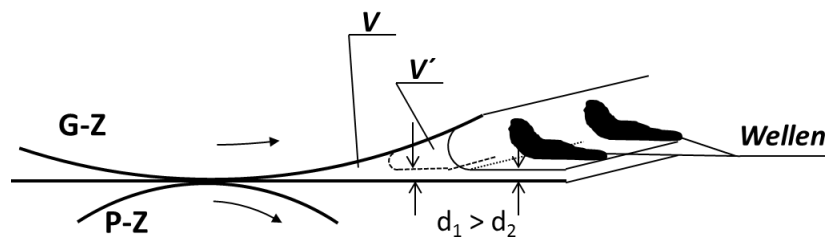


Abbildung 6-44: Fall einer Verschiebung der Lamellenspaltung nach der Drucklinie aufgrund einer Kapillaritätsströmung gegen die Druckrichtung (die Oberfläche am G-Z ist volltongraviert, z. B. 18 ml/m²).

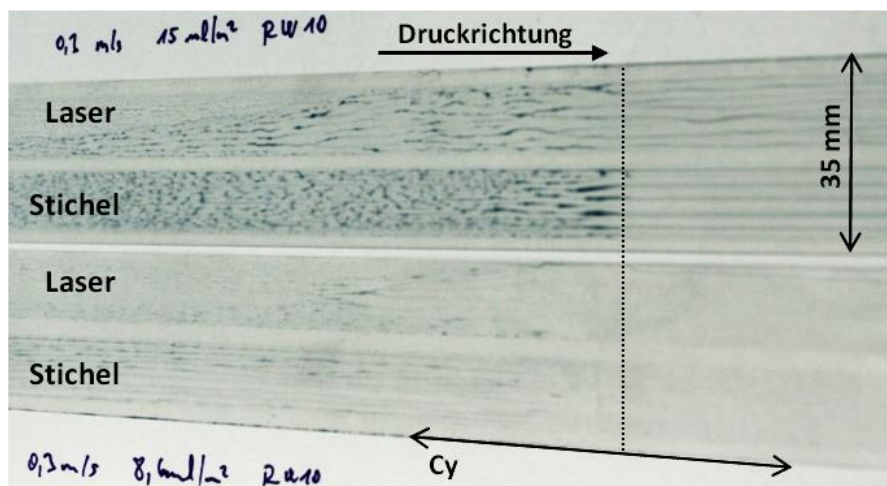


Abbildung 6-45: Druckbild von zwei mit PH1000 gedruckten Proben mit 15 (oben) und 8,6 ml/m² (unten), mit Laser- (obere Streifen) und Stichel-Gravur (untere Streifen); im Gebiet der Behandlungsscheide (Punktlinie) der Form: unbehandelt und Cytop™-behandelt in Druckrichtung.

Die „Wellen“, die hauptsächlich bei Clevios PH1000 deutlich erkennbar sind (Abbildung 6-45), aber auch bei ZnO- und Ag-Nanopartikeln (Abbildung 6-47) auftreten, sind dann die Folge des zu stark gefüllten Druckspaltraumes, also einer sich öffnenden länglichen Kapillare. Definiert man das *scheinbare Schöpfvolumen* V' als das tatsächliche Schöpfvolumen, das in der Wulst hinter dem

Druckspalt entsteht, könnte die tatsächliche Wellenzahl mit einer *Wellenzahl* bei V' korrelieren. Diese Hypothese wird durch das Verdoppeln dieser „Wellen“ im Bereich der mit Cytop™ behandelten Form bestätigt, weil dort der Druckstoff aus den Nöpfchen abgewiesen wird (das übertragene Volumen ist demzufolge höher). Die Stege sind jedoch noch immer benetzt, weshalb noch keine Übereinstimmung mit der Standardwellenzahl erreicht ist.

Dieses Phänomen kann nicht durch Vernachlässigen der Oberflächenspannung vereinfacht werden, so wie es Brötz vorschlägt. [15] Im Falle von Clevios PH 1000 wird noch zusätzlich die Interaktion der Makromoleküle, die einen nicht messbaren mikroelastischen Effekt verursacht, wirksam. Die punktuell stark ausgeprägte Schicht im hydrophobierten Bereich ist auf einen Strömungsabriss der wellenbildenden Fäden zurückzuführen, wodurch sich immer neue Störungszentren ausbilden. Hierdurch wird zwar eine höhere Wellenzahl erreicht, jedoch ist auch das Gesamtvolumen im hydrophobierten Bereich größer. Widerstandsmessungen bestätigen dies.

Die mit der Kapillarität eng verbundene Kavitation, „verbietet“ eine Erhöhung der Geschwindigkeit gerade beim Druck von ZnO-, Ag- und HL-Nanopartikeln, weil wegen des hohen Anteils an Tensiden eine massive Bildung von Blasen auf dem gedruckten Film auftritt. [13]

6.5 Drucktests mit Nanopartikeln

Bei den gedruckten Nanopartikelschichten, vor allem bei jenen, die zur Koagulation tendieren (Kapitel 4.5), wird die Blasenbildung der Inhomogenität der Schichten der Trenngeschwindigkeit und der damit verbundenen Kavitation zugewiesen. Die Blasenbildung kann teilweise durch eine sehr langsame Druckgeschwindigkeit behoben werden ($v \leq 0,1$ m/s), jedoch nicht die Inhomogenität. Die Kavitation beruht auf einer Druckdifferenz zwischen Flüssigkeit und Umgebung (Kapitel 4.6). Ist der Außendruck zu niedrig oder die Viskosität der Flüssigkeit zu hoch, dringt das Umgebungsmedium (Luft) zu langsam in das Innere der zu spaltenden Schicht, und es kommt bei Flüssigkeiten mit niedrigem Dampfdruck zur Kavitation. Hierbei wirken kleine Partikel im Druckstoff als Beschleuniger. [84], [137] Ein Ansatz, dieses Problem zu lösen, ist die Erhöhung des Umgebungsdrucks. Die Druckmaschine in einem hermetisch verschlossenen Raum unterzubringen, ist jedoch aus wirtschaftlichen Gründen nicht machbar. Eine einfachere Möglichkeit ist die Variation des Staudrucks (Kapitel 4.7). Dieser experimentell im Rahmen der Arbeit erforschte Ansatz wurde bisher in der Literatur nicht erwähnt.

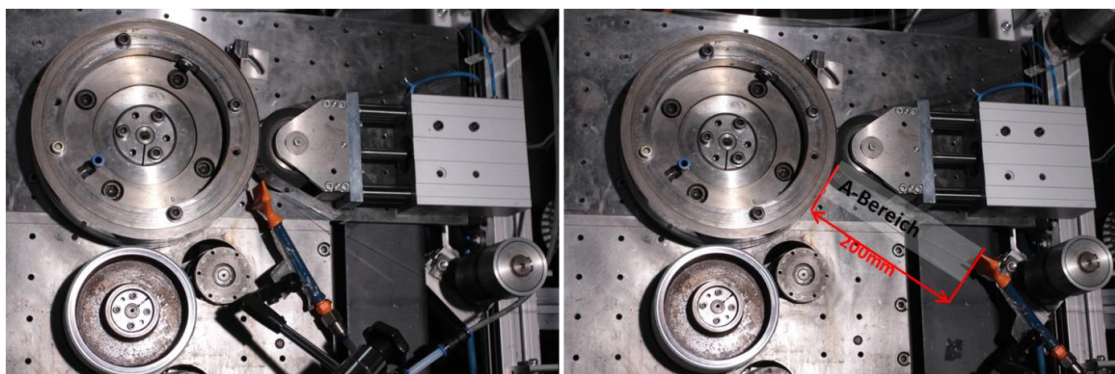


Abbildung 6-46: Luftdüse direkt hinter dem Druckspalt (links) und 200 mm hinter der Umschlingung des Presseurzylinders (rechts).

Hinter dem Druckspalt ist eine flache Luftstrahldüse positioniert, die direkt in die Drucklinie gerichtet wird (Abbildung 6-46, links). Somit staut sich die Luft in der Drucklinie, sodass sich ein lokal erhöhter Umgebungsdruck an der sich spaltenden Flüssigkeit ausbildet. Die Luftströmung hat strömungsbedingt Störungen der nassen, niedrigviskosen Schicht auf dem nichtsaugenden Bedruckstoff zur Folge. Deshalb wird die Düse weiter entfernt und entgegengesetzt zur Druckrichtung angeordnet (Abbildung 6-46 rechts).

Die Luftströmung verläuft über die gedruckte Schicht. Aufgrund von aerodynamischen Effekten wird sie um den Presseurzylinder herum gebeugt. Anschließend gelangt sie zum Druckspalt und erzeugt dort eine lokale Druckerhöhung. Man kann zwei Auswirkungen beobachten:

- 1) Aufgrund der erhöhten Luftgeschwindigkeit im Bereich „A“ ist der Luftdruck kleiner geworden (Bernoulli-Effekt).
- 2) Der Staudruck am Druckspalt reicht immer noch für eine ausreichende Druckerhöhung aus, um die Bildung von Schaum infolge von Kavitation zu unterbinden.

Die niedrigeren Luftdruckbedingungen und ein gleichzeitig schnellerer Dampfaustausch direkt nach dem Druckspalt im „A“-Bereich verursachen vor allem bei Halbleiter-Nanopartikel-Materialien einen erheblichen Unterschied in der Schichtbildung. Dies ermöglicht einen schnelleren und homogeneren Trocknungsprozess. Die Luftstrommenge beträgt 55 ± 3 l/min (gemessen mit einem digitalen Luftstrommesser von Festo). Unter der gegebenen Geometrie ist dies der maximale Volumenstrom, bei welchem die Schicht unbeschädigt bleibt. Die getestete Schicht wird mit 10 ml/m^2 Schöpfvolumen gedruckt, die Konzentration beträgt 4 Gew-%. Bei einem höheren Schöpfvolumen ist es unmöglich, eine homogene Schicht mit dieser Mischung zu drucken. Bewirkt wird dies durch eine starke Koagulation innerhalb der Schicht und durch die große Verdunstung der Flüssigkeit (Wasser). Ein kleineres Schöpf- und Luftstromvolumen wird wegen der angestrebten Schichtdicke ($d_{\text{min}} = 200 \text{ nm}$) in einer gedruckten Solarzelle nicht ausgewertet.

Unter den gleichen Konditionen werden Silberschichten auf Papier und PET-Folie gedruckt, die allerdings eine Mindestschichtdicke für eine effektive Kontaktierung der Nanopartikel nach dem Sintern erreichen müssen. Die Mindestschichtdicke ist auch von der Rauheit des Substrats abhängig, denn bei einem rauen Material müssen die hierdurch bedingten Täler und Poren mit dem leitfähigen Material ausgefüllt werden, um sie über die Spitzen zu kontaktieren. Die spezifische Oberfläche ist bei stärkerer Rauheit größer.

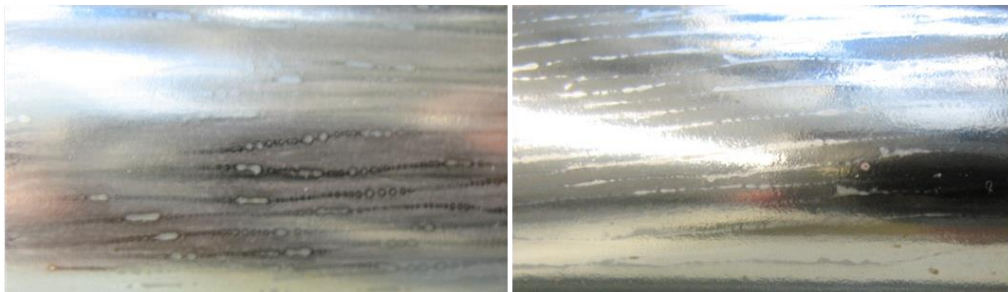


Abbildung 6-47: Gedrucktes Nanosilber (40 Gew-%) auf beschichteten Papiersubstraten ohne Luftstrom (links) und mit Luftstrom (rechts), 10 ml/m^2 , $0,1 \text{ m/s}$, Luftstrom 55 l/min .

Dies führt selbst bei einer gleichmäßigen Beschichtung und konstant gehaltenem Volumen zu einer Leitfähigkeitsabsenkung. Deshalb wird bei den Papiersubstraten ein Schöpfvolumen von 10 ml/m^2 eingesetzt ($8,6 \text{ ml/m}^2$ reichen zur Bildung leitfähiger Schichten nicht aus). In Abbildung 6-47 sind

gedruckte, jedoch noch nicht gesinterte Schichten von Nanosilber auf beschichtetem Papier abgebildet. Linienartige Strukturen sind bei beiden Proben zu erkennen, Spuren von Blasen treten nur links auf (runde Punkte). Ein hoher Glanz ist auf dem rechten Bild erkennbar, auf dem linken jedoch nicht. Vermutlich ist dies ähnlich dem „Orange-Peel-Effekt“ beim Farbtrocknen, der auch zur Ausprägung matter Oberflächen führt.

6.5.1 Rauheit der gedruckten ZnO-Nano-Dispersion als Homogenitätskriterium

Unter Homogenität wird die Gleichheit einer physikalisch chemischen Eigenschaft in jeder Raumrichtung verstanden. Auch Dispersionen – obwohl heterogener Natur – können über einen größeren Zeitraum als homogen betrachtet werden (Kapitel 4.5.2). Um die Homogenität einer Lösung oder Dispersion zu ermitteln, benutzt man bestimmte Kriterien, z.B. die Schichtdicke. Ist die Dicke einer Schicht über ihre gesamte Fläche gleich, kann man von einer homogenen Schicht ausgehen. Mit Hilfe von Toleranzen (z. B. $\pm 10\%$) definiert man den Bereich, innerhalb dessen sie als homogen betrachtet wird. Die Homogenität ist somit immer ein subjektives Attribut, denn die Toleranz hängt vom Beurteiler ab. Wird eine Abweichung verringert, so kann man von einer Annäherung an die Homogenität sprechen. Im Folgenden wird dies anhand der Verringerung der Rauheit von ZnO-Nanopartikel-Schichten aufgezeigt (Abbildung 6-48). Eine Absenkung beider Rauheitswerte ist zu erkennen, und die Fehlerbalken deuten auf eine kleinere Streuung der Werte bei der CytotTM-beschichteten Form. Solch eine ZnO-Schicht könnte als eine Elektronen-Extraktionsschicht in einer gedruckten Solarzelle dienen, bei der eine möglichst dünne (10-150 nm), homogene und glatte ZnO-Schicht von Vorteil ist. [77]

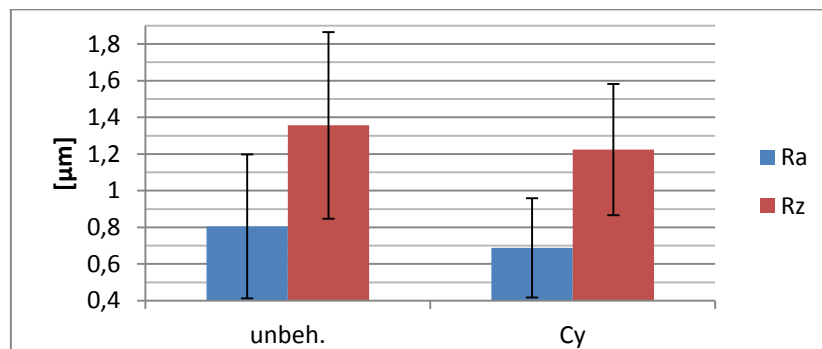


Abbildung 6-48: Mittlere Rauheit Ra und Rauheitstiefe Rz einer ZnO-Nanopartikel-Schicht, gedruckt auf mit Metall bedampfter Folie mit 18 ml/m² und 0,4 m/s, gemessen quer zur Druckrichtung auf einer Länge von 2 mm mit dem Dektak Profilometer. Konzentration des Druckstoffes 4 Gew% in Butylglykol.

ZnO kann in Transistoren mit einer Schichtdicke im Bereich von ca. 10 bis 50 nm als aktive Halbleiterschicht eingesetzt werden. [156] Allerdings sind die Source / Drain-Elektroden, die in [156] beschrieben werden, aufgedampft. Dies begünstigt die Bildung dünnerer Halbleiterschichten. Im Rahmen dieser Arbeit konnten auf diese Art keine funktionierenden Transistoren gedruckt werden.

Für eine andere Anwendung (Micro Electronic Mechanical Systems: MEMS) wird versucht, eine möglichst dicke ZnO-Schicht herzustellen. [157], [158] Dazu wird ein höheres Schöpfvolumen benötigt. In Abbildung 6-49 sind die Rauheitswerte von ZnO-Schichten, die mit 18 ml/m² und bei 0,3 m/s gedruckt werden, dargestellt. Um die gewünschte Schichtdicke zu erreichen, wird eine

zweite Schicht auf die erste aufgedruckt. Auch hier ist eine Absenkung der Rauheitswerte bei der hydrophobierten gegenüber der unbehandelten Form zu erkennen.

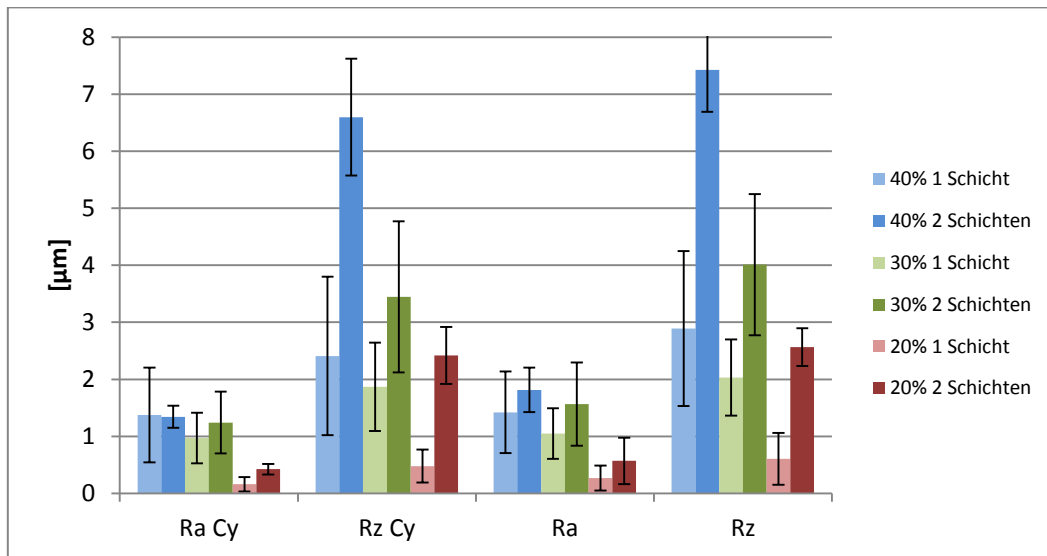


Abbildung 6-49: Rauheitswerte von einfachen und doppelten ZnO-Nanopartikel-Schichten, gedruckt auf mit Metall bedampfter Folie mit 18 ml/m² und 0,3 m/s, gemessen quer zur Druckrichtung auf einer Länge von 2 mm mit dem Dektak Profilometer. Die Konzentration des Druckstoffes variierte zwischen 20, 30 und 40 Gew-% in Butylglykol.

Die Verringerung der Rauheit wird auf eine schnellere und leichtere Ablösung des Druckstoffes von der hydrophobierten Form zurückgeführt, ähnlich wie es bei dem Tack-Versuch mit SV3HV auftritt. Die Druckergebnisse bei hydrophobierter Stichelgravur haben mit niedrigviskosen Druckmaterialien erst bei normalen Rakelwinkeln (Kapitel 4.7) brauchbare Schichten gezeigt; steile Winkel sind wegen schlechter Füllung der Nöpfchen ungünstig. Bei hochviskosen Druckstoffen, wie z. B. ZnO-Nanopartikel > Gew-10 % werden flache Rakelwinkel angewendet, vergleichbar mit Clevios SV3 und Clevios SV3HV.

6.5.2 Mikroskopie von Nanopartikelmaterialien

Für fast alle gedruckten Schichten werden lichtmikroskopische Beobachtungen durchgeführt. Bei PEDOT:PSS-Schichten ist aufgrund der Materialfarbe der Kontrast groß, bei ZnO-Nanomaterialien ist der Kontrast sehr gering; bei Ag-Nanopartikeln ist wiederum der Glanz oft zu hoch, um Unterschiede auf der Mikroskala zu finden.

In Abbildung 6-50 sind SEM-Aufnahmen von Silber-Nanopartikelschichten, die im Tiefdruck präpariert werden, zu sehen. Die Silberschicht, gedruckt mit einer lasergravierten Keramikform auf dem Prüfbau-Probedruckgerät bei 1 m/s auf beschichtetes Papier, zeigt deutliches viscous fingering. Die Butylglykol-basierten ZnO-Schichten werden an der BabyMAN mit einer stichelgravierten Form bei einem Schöpfvolumen von 10 ml/m² auf eine metallisierte PET-Folie mit 0,3 m/s gedruckt. Um das Spreiten auf der Oberfläche zu fördern, werden beide ZnO-Mischungen mit 4 Gew% IPA versetzt. Die Schichten der 2-prozentigen Lösung zeigen bei der unbehandelten Form Blasenbildung, so wie man es auch bei den Halbleiter-Nanopartikel-Materialien beobachten kann. Die 4-prozentige Mischung zeigt deutliche Höhenunterschiede (dunklere und hellere Stellen im 3 - 5 µm-Bereich).

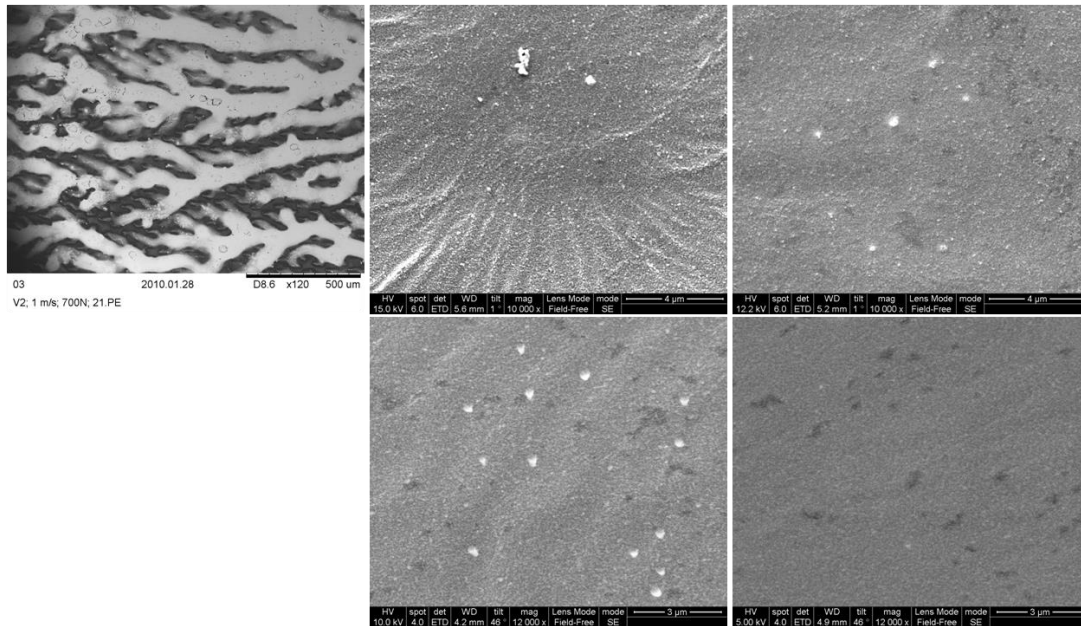


Abbildung 6-50: SEM-Bilder von gedruckten Nanopartikel-Druckstoffen: Silber, wasserbasiert auf Papier (links) und ZnO, Butylglykol-basiert auf metallisierter Folie Gew-2 % (Mitte) und Gew-4 % (rechts); unten jeweils mit hydrophobierter Form gedruckte Schichten.

Bei der hydrophobierten Form sind nur bei der 2-prozentigen Mischung Wellen erkennbar, bei der 4-prozentigen Mischung macht die Schicht einen homogenen Eindruck. Dies könnte an kleinen Viskositätsunterschieden liegen. Genauso könnte die große Verdünnung einen lösenden Einfluss auf die stabilisierenden Additive haben (Solvatation der Additive, Kapitel 4.5), infolgedessen sich die Partikel in der Dispersion beeinflussen. Die hellen bzw. dunklen Punkte stammen wahrscheinlich von Partikelagglomeraten bzw. Bindemittelresten.

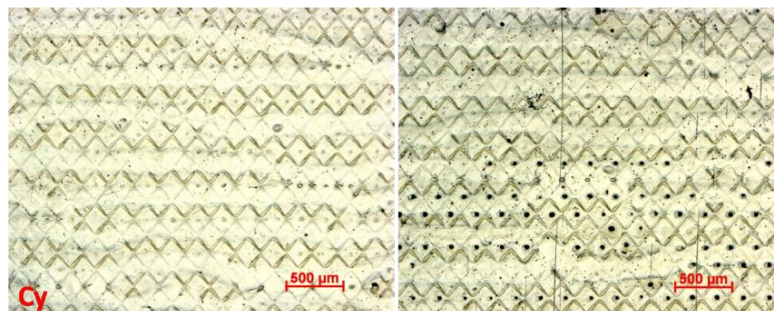


Abbildung 6-51: Abdrucke wasserbasierter Nanopartikel-Silbermischungen auf Papier (hydrophobierter (links) und unbehandelte Form (rechts)), gedruckt mit 17 ml/m², Flankenwinkel 110-120°.

Ein Vergleich mit einer wasserbasierten Nanopartikel-Silbermischung hat auf Papier als Substrat deutliche Unterschiede gezeigt (Abbildung 6-51, Stege aufgrund des höheren Übertragungsvolumens bei der hydrophobierten Form). Gleichzeitig erkennt man schwarze Punkte in der Mitte der jeweiligen Nöpfchen (unbehandelte Form), die als Folge von Blasenbildung in den Nöpfchen auftreten. [14] Die Blasenbildung wird unter einem Flankenwinkel von 110 - 120° bei der Form mit einem Schöpfvolumen von 17 ml/m² hervorgerufen.

6.6 Andere Untersuchungen und Charakterisierungen der Schichten und der Formen

Im Folgenden werden einige Ansätze und Tests dokumentiert, die aus thematischen Erwägungen nicht in die vorigen Kapitel einzuordnen sind.

Transmissionsmessungen

Mit Hilfe von Transmissionsmessungen werden die auf durchsichtigem Substrat gedruckten Schichten unter Anwendung des Lambert-Beerschen Gesetzes auf Lichtdurchlässigkeit untersucht. Für Messungen an der linienartigen Struktur muss die Probe um einen festgesetzten Winkel geneigt werden. Hierbei addieren sich die Beiträge der Schichtdicken je nach Neigungswinkel und Richtung. Ist der Winkel konstant, beeinflusst nur die Richtung der Neigung das Messergebnis. Zur Verdeutlichung dient das Modell eines Stabgitters (Abbildung 6-52). Die transmittierende Lichtmenge wird dann für beide Richtungen komparativ ausgewertet.

Reflexionsmessungen

Bei einer Messung im Reflexionsmodus erkennt man ein optisches Rasterpunktwachstum. Der Vorteil dieser einen Methode besteht in einer schnellen und kontaktlosen Ermittlung des viscous fingering „inline“ im Druckprozess. Diese Methode wird im Rahmen der Arbeit mit einem Optometer als Detektor verifiziert. Die Ergebnisse korrelierten bei den vermessenen Proben mit den Messungen der Widerstände.

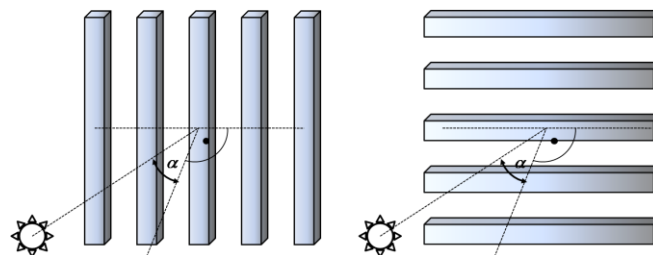


Abbildung 6-52: Modelldarstellung einer Transmissionsmessung zur Feststellung einer länglich geformten Inhomogenität mit der Lichtquelle unter einem Winkel α zur Normale.

Haltbarkeit der Walzenbeschichtungen

Ein Test der Haltbarkeit der Cytop™-Beschichtung an der Form erfolgt indirekt beim Reinigen der Form. Folgende Chemikalien und Verfahren werden angewendet: verdünnte Ammoniaklösung, Ethanol, 2-Propanol, Toluol, Dichlorbenzol, Aceton, Butylacetat, Ethylenglykol, Butylglykol, PEDOT:PSS-Dispersion ($2 < \text{pH} < 7$), Nanopartikel-Mischungen mit Partikeln von 20 – 150 nm, sowie mechanische Einwirkung in einer Tensidlösung im Ultraschallbad bei 25 und 40 kHz für jeweils mehr als zwei Stunden. Die Beschichtung hält allen beschriebenen Verfahren stand.

6.6.1 Teflonraket

Um die Hydrophobierung an den Stegen zu schützen, wird ein Teil der Versuche mit Rakeln, die mit PTFE-Folie bedeckt sind, durchgeführt (Die PTFE-Folie wird freundlicherweise von der Fa. „HP-

Products“ aus den Niederlanden als Probe zur Verfügung gestellt). Die mittlere Rauheit R_a beträgt 0,6 und 1 μm in und quer zur Längsrichtung, die Materialstärke der Folie beträgt 100 μm .)

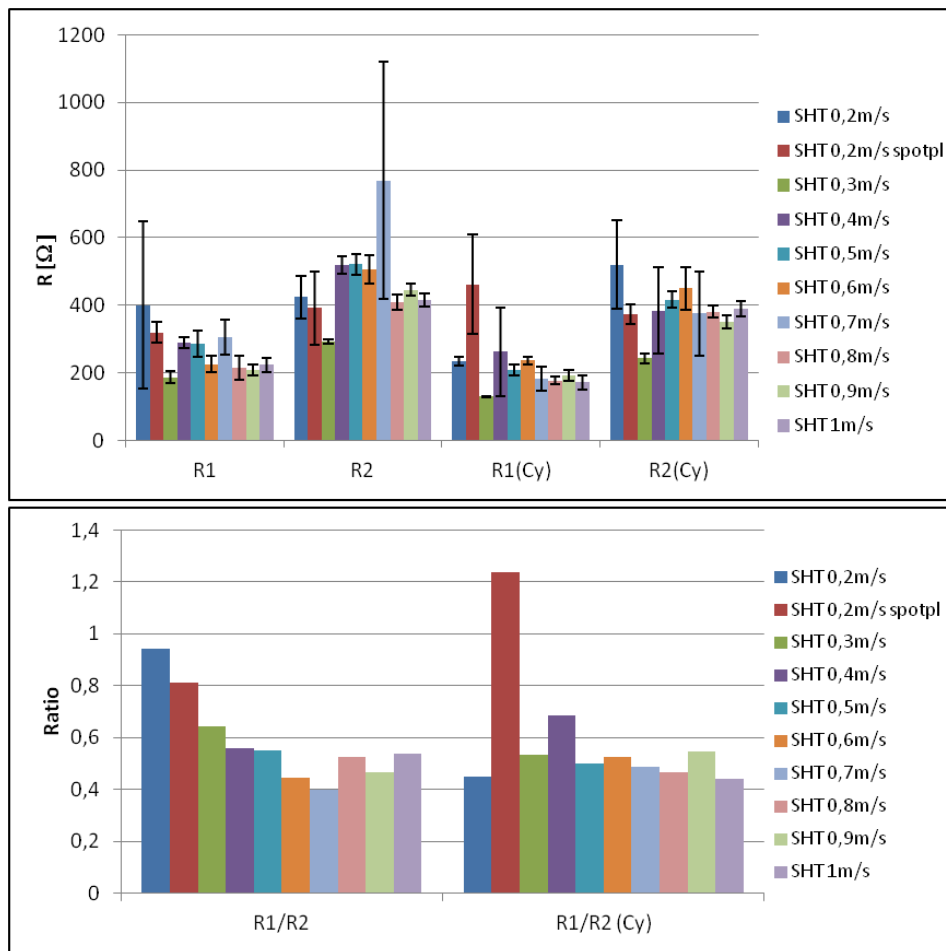


Abbildung 6-53: Widerstände gedruckter Clevios SHT-Schichten bei einem Schöpfvolumen von 18 ml/m², abgerakelt mit einer Teflonrakel (oben); Verhältnis der Widerstände in Druckrichtung und quer dazu (unten).

In Abbildung 6-53 oben sind die Werte der Widerstände von Clevios SHT-Schichten, die mit variierender Geschwindigkeit auf PET-Folie gedruckt werden, dargestellt. Abgerakelt wird mit einem Teflonrakel, gemessen wird in und quer zur Druckrichtung. Die Widerstandswerte zeigen fast keine Abhängigkeit von der steigenden Auftragungsgeschwindigkeit. Die Homogenität der Schichten, beurteilt nach der Standardabweichung der Widerstände, sinkt ganz allmählich, aber mit Ausnahmen, z. B. bei einer Geschwindigkeit von 0,7 m/s. Die SHT-Mischung scheint die PET Folie schlecht zu benetzen. Das Verhältnis der Widerstände gleicher Schichten (Abbildung 6-53 unten) variiert zwischen 0,4 und 0,6, generell ein sehr kleiner Wert. Allerdings ist hier eine abfallende Tendenz mit steigender Geschwindigkeit bei Verwendung der unbehandelten Form zu sehen. Dies lässt sich evtl. mit einem sich verstärkenden viscous fingering erklären. (Kapitel 4.6)

Betrachtet man Abbildung 6-54, fällt eine Welligkeit im linken Bildbereich auf, während im rechten Bereich deutliche helle Stellen dominieren. Die dazugehörigen Schichtwiderstände sind jedoch kleiner als bei der unbehandelten Form, man kann daher vermuten, dass eine höhere Schichtdicke vorliegt.

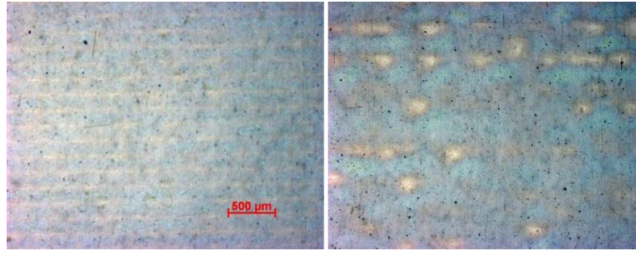


Abbildung 6-54: Gedruckte SHT-Schicht auf PET-Folie, 18ml/m² und 0,4m/s (links) und mit Cytop-behandelter Form (rechts), abgerakelt mit einem Teflonrakel

Die Qualität der Schichten ist deutlich mangelhafter, als es bei Schichten, die mit der Stahlrakel hergestellt werden, der Fall ist (Kapitel 6.3.1 und 6.3.2). Vermutlich liegt dies an der unvollständigen Füllung der Näpfchen, bedingt durch die Flexibilität des Materials. Auch der hierdurch bedingte geringere Staudruck an der Teflonoberfläche kann für die schlechtere Druckqualität verantwortlich sein.

Piezo-Frequenzgenerator

Eine weitere Möglichkeit die Näpfchen vollständig zu füllen, ist das Aufbringen eines Piezo-Frequenzgenerators (hergestellt am pmTUC) auf die Rakel. Die auf diese Art erzeugten Vibrationen scheren den Druckstoff und können die Füllung unterstützen. Die Frequenz wird mittels eines Frequenzgenerators (Freeware Audacity 2.0.3, rechnergesteuert) angelegt und verstärkt, so dass mindestens zwei Schwingungseinheiten pro Durchgang appliziert werden (Länge des Näpfchens, dividiert durch Umfangsgeschwindigkeit, multipliziert mit 2). Der Kurvenverlauf (Säge-, Sinus- oder Eckverlauf) wird ebenfalls berücksichtigt. Die Ergebnisse sind nicht eindeutig, eine leichte Differenz in der Schichtqualität kann dennoch bei sinusförmigen Vibrationen beobachtet werden (Abbildung 6-55). Die qualitativ beste Schicht wird bei einer Frequenz von 15 kHz mit der hydrophobierten Form erreicht. Die im Vergleich niedrigsten Widerstände bestätigen, dass die Schwingungsanregung eine nicht zu vernachlässigende Wirkung hat.

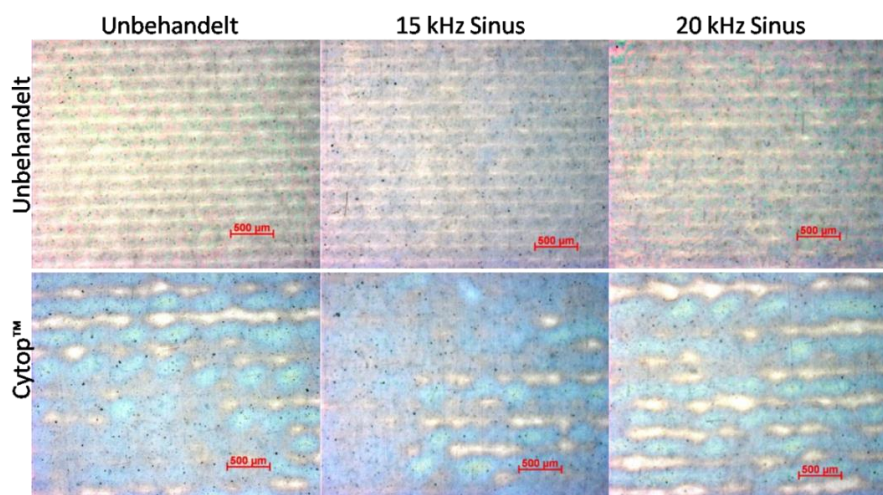


Abbildung 6-55: Clevios SHT-Schichten auf PET, gedruckt mit 18 ml/m² Stichelgravur, 0,3 m/s. Abgerakelt mit einer Teflonrakel mit Frequenzgenerator, ohne Anregung (links) und angeregt mit einer 15 kHz (Mitte) und 20 kHz (rechts) Sinuskurve. Formoberfläche unbehandelt (oben) und mit Cytop™-behandelt (unten).

Im Verlauf der Experimente wird dieser Ansatz jedoch aus Zeitgründen nicht weiter verfolgt, und es bedarf noch einer genaueren Untersuchung. Das Druckergebnis bei einer Frequenz von 15 kHz kann

auch an der Leistungskurve des Lautsprechers liegen und nicht oder nicht ausschließlich an dem Frequenz-Druckparameter-Verhältnis selbst. Auch hier muss eine exakte Zuordnung noch erfolgen.

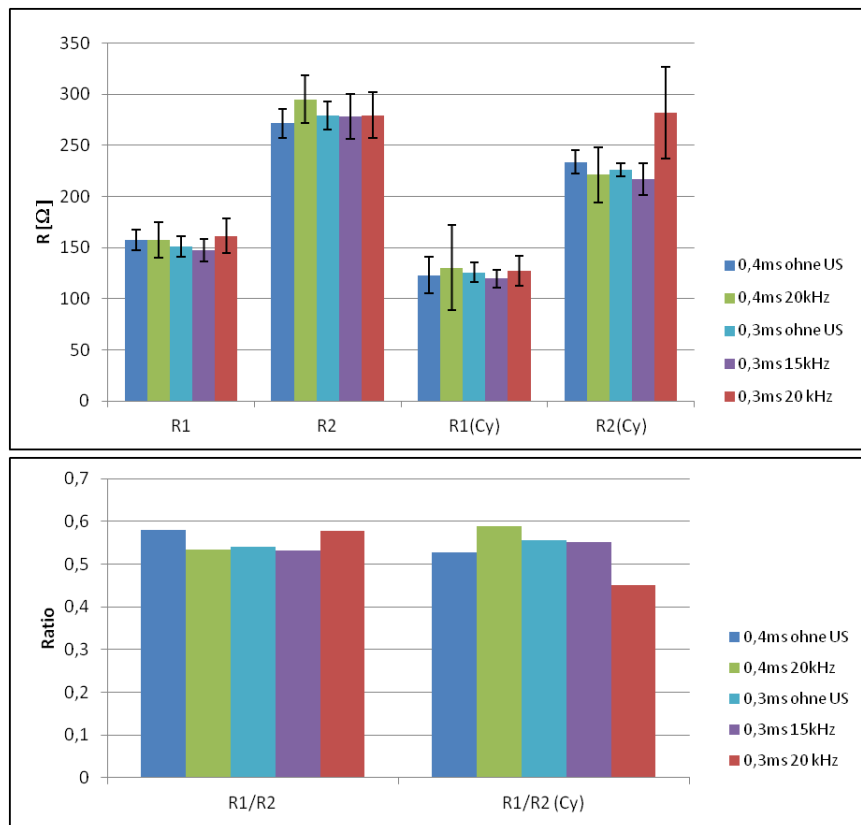


Abbildung 6-56: Widerstände gedruckter Clevios SHT-Schichten auf mit DBD-vorbehandelter PET-Folie ohne und mit vibrierender Teflonrakel bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten (oben); Dargestellt ist das Verhältnis der Widerstände gemessen in und quer zur Druckrichtung (unten).

Abschließend noch die Ergebnisse der Versuche mit der Teflonrakel beim Einsatz höherviskoser Druckstoffe. In Abbildung 6-57 sind die Widerstände der Clevios SV3-Schichten auf PET-Folie, unbehandelt und mit Plasma vorbehandelt, bei einer Druckgeschwindigkeit von 0,8 m/s dargestellt. Die Widerstände zeigen eine fallende Tendenz bei steigender Geschwindigkeit (erhöhter Staudruck und dadurch bessere Näpfchenfüllung). Ein enormer Widerstandszuwachs bei der hydrophobierten Form gegenüber der unbehandelten Form, beides ohne Plasmabehandlung, wird durch die Entnetzung des Substrats bewirkt. Bei der hydrophobierten Form wird generell mehr Druckstoff übertragen, und es kann bei der hydrophoben PET-Folie aufgrund dickerer Clevios-SV3-Schichten (größere Kohäsionskräfte) leichter zur Entnetzung kommen (vgl. Abbildung 6-39).

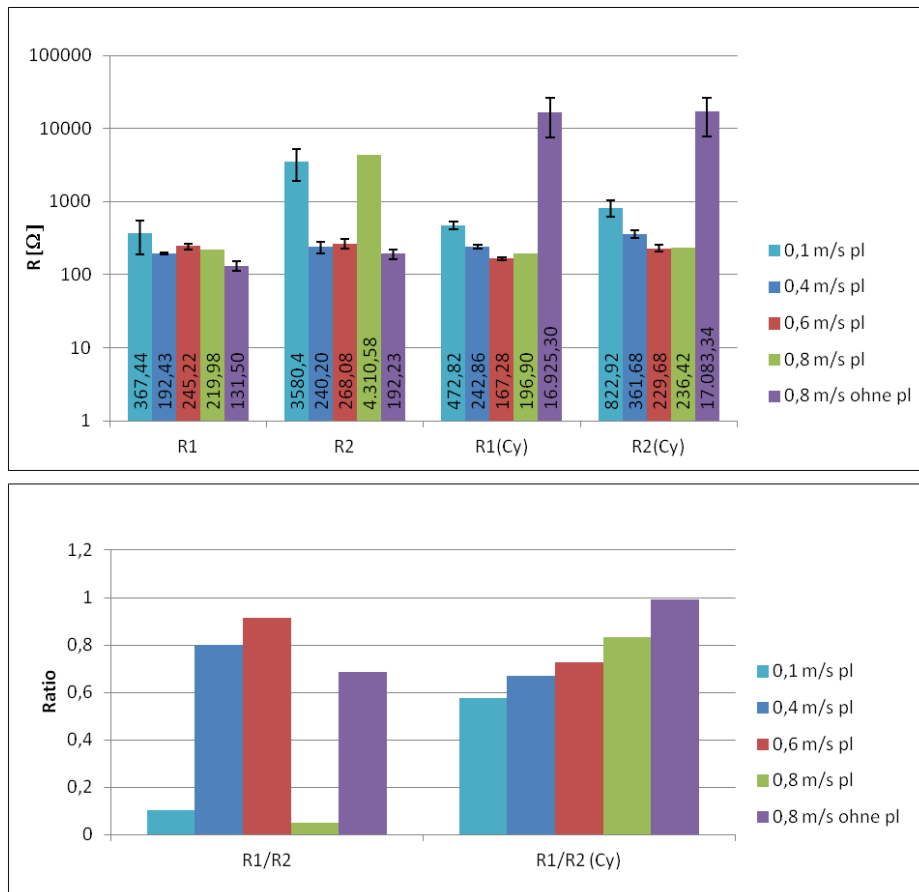


Abbildung 6-57: Widerstände von Clevios SV3-Schichten, gedruckt mit Stichelgravur mit einem Schöpfvolumen von 17 ml/m², abgerakelt mit einer Teflonrakel unter einem Rakelwinkel von 15° auf mit Volumen-DBD vorbehandelter PET-Folie (oben), und Verhältnis der Widerstände gemessen in und quer zur Druckrichtung (unten).

Bei einer Druckgeschwindigkeit von 0,8 m/s ist ein leichter Anstieg der Widerstände erkennbar, der sich durch einen viskositätsbedingten Flusswiderstand bei der Füllung der Nöpfchen erklären lässt.

Fazit: Der Einsatz der Teflonrakel zeigt nicht den erhofften Erfolg. Auch wird die hydrophobe Beschichtung an den Stegen der Druckform nach einigen Überrollungen genauso zerstört, wie beim Einsatz von Stahlrakeln.

6.6.2 Reinheit der Nöpfchen

Nöpfchen, die nicht beschichtet sind, zeigen nach einer gewissen Zeit oder nach dem Wechsel des Druckstoffes eine Verschmutzung, die sich nur schlecht oder gar nicht entfernen lässt, ohne die Form stark chemisch oder mechanisch zu beanspruchen. Mit der Zeit ändern sich somit Volumen und Leerungsverhalten der Nöpfchen. Infolgedessen erreicht man kein konstantes Druckergebnis (Abbildung 6-58).

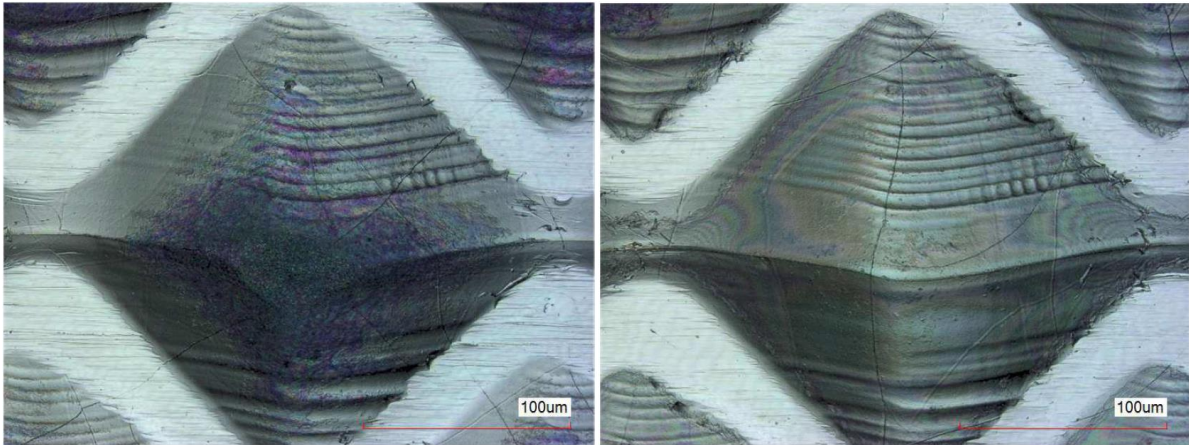


Abbildung 6-58: Stichel­näpfchen nach Benutzung; links ohne Beschichtung, rechts mit Cytosol™ Beschichtung.

6.7 Anpresskraft des Druckzylinders: $F = 0 \text{ N}$

Ausgehend vom Modell im Kapitel 1.1 sollte bei der hydrophobierten Form der Druckstoff nach ausreichender Zeit über die Stege ragen. Zum Nachweis werden Experimente mit kontaktlosem Druck durchgeführt. Hierfür ist ein Rundlauf des Formzylinders im Bereich eines Zehntel Mikrometers notwendig. Dies erweist sich im Verlauf der Experimente an der BabyMAN unter Verwendung von Sleeve-Formen als praktisch nicht einstellbar.

Es wird versucht, den oberen Presseurzylinder der Druckmaschine mittels einer umgebauten Zwick-Positionierungsanlage stufenweise im Mikrometerbereich vom Formzylinder fortzubewegen. Die Anpresskraft kann man mittels eines integrierten Sensors überwachen. Aufgrund der gleichen Durchmesser von Presseur- und Formzylinder ist es möglich, ein Minimum der Anpresskraft zu finden. Diese Stelle wird als Nullpunkt gesetzt, und hier kann der Zylinderabstand ohne rundlaufbedingte Abweichung verfolgt werden.

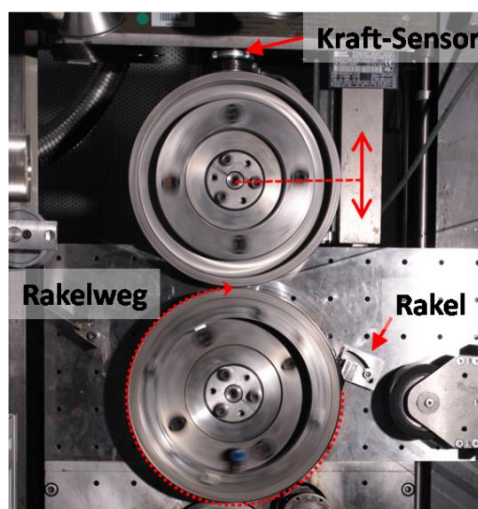


Abbildung 6-59: Darstellung der Zylinderanordnung beim Drucken mit $F = 0$.

Diese Versuche werden mit einer lösemittelbasierten Halbleitermischung und einer gestichelten Form mit einem Schöpfvolumen von 17 ml/m^2 durchgeführt. Man nimmt an, dass das maximale

Volumen der Tropfen oberhalb der Form numerisch etwa die Hälfte des Schöpfvolumens der Nöpfchen in ml/m^2 einnimmt. Ähnlich wie in Abbildung 6-3 zu sehen, hat die Halbleitermischung die Tendenz, sich auf der Form in Stränge zu organisieren. Dies führt zu einer Erhöhung des Flüssigkeitsvolumens oberhalb der Formoberfläche auf ca. $20 \mu\text{m}$. Bis zu einem Abstand der Druckformoberfläche zum Bedruckstoff (PET-Folie) von ca. $25 \mu\text{m}$ ist es möglich, Schichten zu drucken. Die Qualität der Schichten nimmt allerdings bei einem Abstand größer als $10 \mu\text{m}$ deutlich ab und ab ca. $25 \mu\text{m}$ ist eine Schichtbildung nicht mehr nachweisbar.

In **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** sind drei Proben zu sehen, die auf diese Art edruckt wurden. Die horizontale Punktlinie stellt ein Gebiet ($l \approx 6 \text{ cm}$) dar, in dem die linke Probe mit einer Pressung von $F = 0$ und einer Distanz zwischen Form und Substrat $d = 0 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$ bedruckt wird. Die Distanz wird sukzessive um $5 \mu\text{m}$ (mitten) und $10 \mu\text{m}$ (rechts) vergrößert. Die Druckgeschwindigkeit beträgt $v = 0,1 \text{ m/s}$.

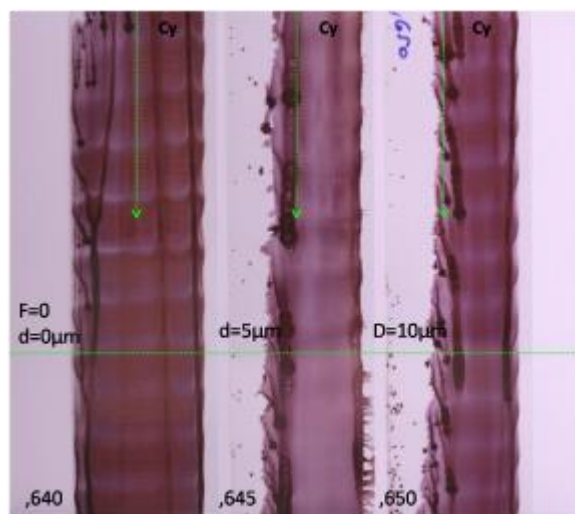


Abbildung 6-60: Gedruckte Schichten aus dem „F = 0“-Experiment. An der horizontalen Linie ist die Position mit $\pm 3 \text{ cm}$ erkennbar ($F = 0$, (links) oder eine Distanz von $5 \mu\text{m}$ (Mitte) und $10 \mu\text{m}$ (rechts)). Der Druckstoff wird teilweise auch von der unbehandelten Form übertragen, es zeigt sich keine scharfe Linie. Dieser Effekt könnte eine Verbesserung des Bedruckens rigider Substrate mittels Tiefdruck ermöglichen (z. B. das Bedrucken von Glas oder ähnlichem). [14], [27]Die Distanzangabe hat eine Genauigkeit von $\pm 1 \mu\text{m}$.

Es ist allerdings unsicher, wie sich feine Strukturen mit solchen Verfahren drucken lassen, denn die Strukturschärfe kann bei niedrigviskosen Druckstoffen durch die Kapillarität beeinträchtigt werden (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**).

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die Beschichtungsbranche kennt viele Möglichkeiten, homogene und glatte Schichten zu erzeugen. Ist dabei allerdings eine 2-dimensionale Strukturierung erforderlich, verringern sich diese erheblich. Auf dem Gebiet der gedruckten Elektronik ist dies umso wichtiger, weil die Anforderungen an Auflösung und Qualität der Schichten deutlich mehr Einfluss auf die Qualität des Ergebnisses haben, als dies beim konventionellen grafischen Druck der Fall ist. Erschwerend kommt hinzu, dass die zu übertragenden Dispersionen in nicht druckoptimierter Form vorliegen. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt deshalb in der Optimierung der Homogenität und der Rauheit gedruckter Schichten.

Als Zielanwendung wird die gedruckte Solarzelle gewählt. Der Aufbau dieser Schichten mit Hilfe von Druckverfahren ist bislang problematisch, wobei die Schichtbildung beim Druckprozess ausschlaggebend ist. Der Offsetdruck mit seiner oberflächenspannungsbedingten Strukturierung und hoher Viskosität der Druckfarbe kann nur begrenzt zur Herstellung von gedruckten Solarzellen verwendet werden. Der Flexodruck öffnet einen Zugang zu einem weiteren Viskositätsbereich, wobei allerdings die sogenannten Quetschränder, die negativ bei homogenen Schichten wirken können, von Nachteil sind. Wird dabei das sogenannte „kiss-print“-Verfahren eingesetzt, verbleiben Farbspaltungsprobleme, die auch beim Offset auftreten. [32] Siebdruck als Durchdruckverfahren kommt dem Tiefdruck am nächsten, denn die Farbe wird mit einer Rakel mit Kraft eingepresst. Allerdings gibt es engere Grenzen seitens Viskosität und ggf. Geschwindigkeit als beim Tiefdruck. Deshalb wird Tiefdruck als das variabelste und gängigste Verfahren gewählt.

Das Ziel, aus einer Tiefdruckform möglichst jeglichen Druckstoff quantitativ zu entfernen, ist mit einfachen Mitteln nicht zu erreichen. Viele Forschungsgruppen befassen sich mit diesem Thema (s. Literaturverzeichnis). Eine Leerung des Volumens der Nöpfchen bis nahezu 90 % mittels elastischer Flüssigkeiten ist Stand der Technik. Hierbei werden auch Geometrie sowie Bewegungsart und -richtung der Nöpfchen und des Bedruckstoffes variiert. Diese Arbeit legt einen weiteren Schwerpunkt jedoch auf die Geometrie der Nöpfchen.

Die Hydrophobierung der Tiefdruckform wird simuliert und experimentell bis zu einem Wert von 32 mN/m verifiziert. Die in der Praxis angewandten Technologien, wie z. B. die I.T.S.-Behandlung der Fa. Zecher, verwenden eine hydrophobierte Aniloxwalze, die die Oberflächenenergie bis zu dem Wert von 32 mN/m absenkt.

Als geeignetes Beschichtungsmaterial erweist sich Cytop™ (Cyflex-Verfahren). Andere Materialien werden ebenfalls untersucht, (Novec von 3M, die I.T.S.-Behandlung und eine Beschichtung der Fa. Europur), jedoch hat sich nur das Cytop™ auf der Chromoberfläche einer Sleeve-Druckform bewährt.

Die Druckversuche werden mit funktionalen Materialien durchgeführt, hauptsächlich mit PEDOT:PSS-basierten wässrigen Dispersionen. Auch Nanopartikel-Druckstoffe, wie ZnO, Polymer-Halbleiter oder Ag werden untersucht, ebenfalls Farben, die in der graphischen Industrie verwendet werden. Weiter werden Experimente mit lösemittelbasierten Druckstoffen (Halbleiter) durchgeführt.

Die Druckparameter Trocknung, Anpresskraft des Druckzylinders, Flankenwinkel und Gravurart, Rakelwinkel, Schöpfvolumen, Rakelweg und Druckgeschwindigkeit werden variiert, ebenso Oberflächenspannung, Konzentration, Viskosität und Funktionalität der Druckstoffe.

Die Substrate (PET-Folie und un- bzw. beschichtete Papiere) werden unbehandelt, Volumen DBD-behandelt und Volumen DBD-additiv zur Plasma-Jet-behandelt, bedruckt.

Die Charakterisierung des Druckstoffes erfolgt in zwei Stufen: Evaluierung der Eigenschaften und Charakterisierung der gedruckten Schichten. Der Beweis der Funktionalität der gedruckten Schichten ist erbracht worden.

Es lassen sich folgende Feststellungen treffen:

- a) Eine Hydrophobierung der Tiefdruckform führt bedingt zu homogeneren und glatteren Schichten, als eine unbehandelte Form.
- b) Die maßgeblichen Parameter sind die Oberflächenspannung und die Viskosität, wobei die Oberflächenspannung des Druckstoffs zu einem Kontaktwinkel $>90^\circ$ auf der hydrophobierten Form führt.
- c) Der Kontaktwinkel auf Cytop™ ist stark von den verwendeten Tensiden und oberflächenaktiven Stoffen abhängig. Er ändert sich nicht proportional zur Oberflächenspannung der Druckstoffe.
- d) Die Oberflächenspannung in Kombination mit der Viskosität ermöglicht in einer Rakelkammer einen Staudruckaufbau, der die abweisende Wirkung der Form neutralisiert.
- e) Der Staudruck ist stark von Rakelwinkel und Geschwindigkeit abhängig; es lässt sich aber nicht generell feststellen, dass eine höhere ($v > 0,3$ m/s) Geschwindigkeit bei der hydrophobierten Form zu einem höheren Staudruck führt, da der Druckstoff gerade bei viskoserem Druckstoffen (SV3 und SV3HV) schlechter in die Näpfchen eindringt und dazu tendiert, an der Oberfläche zu gleiten.
- f) Die Geometrie der Näpfchen beeinflusst sowohl die Füllung als auch die Leerung der Näpfchen: Ein Flankenwinkel von 120° zeigt die besten Ergebnisse.
- g) Im Dreiecksbereich einer Rakelkammer kann sich bei viskosen Druckstoffen ein gleitender Stöpsel ausbilden.
- h) Die viskosen Druckstoffe haben die Tendenz zum Spalten beibehalten. Es kann jedoch eine Verschiebung zugunsten des Bedruckstoffs auch bei Tack-Versuchen nachgewiesen werden. Bei kleineren Schöpfvolumina ($V_s \leq 15$ ml/m²) kann beim Bedrucken von Halbleiteroberflächen kein Druckstofftransfer festgestellt werden.
- i) Die niedrigviskosen Druckstoffe tendieren stellenweise bei einem Kontaktwinkel $> 115^\circ$ zu Problemen bei der Füllung.
- j) Der Rakelweg in Kombination mit der Geschwindigkeit (Zeitabhängigkeit) determiniert die Lage des Druckstoffes beim Erreichen des Druckspaltes (Abbildung 6-18). Dies führt bei niedrigviskosen Flüssigkeiten zur Entnetzung und bei höherviskosen Druckstoffen zum Abbau von inneren Spannungen.
- k) Die Trocknung hat einen enormen Anteil an der finalen Form der Schicht, ebenso wie die dynamische Verringerung des Umgebungsdruckes zwischen Druckspalt und erstem Trockner. Einen positiven Effekt hat dies beim Drucken von Nanopartikel-Druckstoffen, speziell bei dem wasserbasierten Halbleiter-Nanopartikel-Druckstoff.
- l) Der Umgebungsdruck am Druckspaltausgang kann durch Staudruck dynamisch geregelt werden, womit sich die Kavitation und demzufolge die Blasenbildung und viscous fingering bei niedrigviskosen und chemisch instabilen Druckstoffen beeinflussen lassen.
- m) Mit dem „kontaktlosen Drucken“ bei $F = 0$ N lässt sich die Hypothese der Tropfenbildung im hydrophobierten Näpfchen indirekt nachweisen.
- n) Die Änderung des Schöpfvolumens zeigt Unterschiede bei der Benetzung der hydrophobierten Form, die mit einem Lotuseffekt bei feineren Rastern erklärbar sind (Cassie-Baxter-Model).

- o) Eine Reduzierung der Nebelbildung wird durch die schnelle und quantitative Ablösung des Druckstoffs erreicht.

Als Anwendungsbeispiel wird eine funktionierende organische Solarzelle präpariert, die unter Bestrahlung mit Halogenlicht eine Ausbeute von bis zu 1,73 % erreicht (Kapitel 13.1).

Das wichtigste Ergebnis dieser Arbeit ist die Beseitigung des viscous fingering beim Drucken nichtnewtonscher Flüssigkeiten.

Das Potential dieser Experimente liegt in einer detaillierten Abstufung einzelner Parameter für den jeweiligen Druckstoff, die Druckform, oder die Behandlung der Oberfläche (T. Bauman [65]). Das Einsatzgebiet ist nicht auf die gedruckte Elektronik begrenzt.

Eine geschlossene Rakelkammer kann zu anderen Ergebnissen führen, da die Nöpfchen mit einem zusätzlichen Druck beaufschlagt und somit die füllungsbedingten Fehlstellen weiter verringert werden können. Die Beschleunigungseffekte können durch eine Anpassung des Bahnlaufs hinter dem Druckspalt variiert werden. Die Charakterisierung der leitfähigen Schichten kann durch den Einsatz eines isotropen Materials vereinfacht werden. Der Druck mit einer Anpresskraft von $F = 0$ N kann mittels rigider Substrate und präzisiertem Rundlauf verbessert werden. Die Untersuchung des Einflusses der Aerodynamik hinter dem Druckspalt ist für wasserbasierte funktionale Nanodispersionen wichtig. Eine mathematische Fassung oder komplexe Simulation könnte die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse sinnvoll ergänzen.

Die energetische Bilanz der Trocknung wasser- und toluolbasierter Druckstoffe wirft die Frage auf, ob der generelle Wechsel auf wasserbasierte Druckstoffe sinnvoll ist. Bilanzvergleiche bei gleicher Konzentration unter der Annahme, dass die Grundeigenschaften wie optische Dichte, Farbton oder Funktion unverändert bleiben, sollten die Entscheidung gerade dann vereinfachen, wenn für die Herstellung ein unterschiedlicher Energieaufwand nötig ist.

8 Eidesstattliche Erklärung

Diese Arbeit wurde eigenständig und nur von mir persönlich bis auf die genannten Hilfen und zitierten Stellen sowie übernommenen Bilder ausgearbeitet.

Eine grammatikalische Korrektur wurde nicht selbstständig durchgeführt, es wurden allerdings keine wesentlichen fachlichen oder sachlichen Änderungen durch Andere vorgenommen.

Die hier aus anderen eigenen Arbeiten zitierten Stellen, die schon dort als zitiert stehen, werden in dieser Arbeit nicht einzeln nachzitiert.

Bystrík Trnovec

Chemnitz den 14. August 2013

9 Literaturverzeichnis

- [1] B. Olech, *Tiefdruck*. Frankfurt am Main: Polygraph Verlag GmbH, 1993.
- [2] A. Hübler, B. Trnovec, T. Zillger, M. Ali, N. Wetzold, M. Mingeback, A. Wagenpfahl, C. Deibel, and V. Dyakonov, "Printed paper photovoltaic cells," *Adv. Energy Mater.*, vol. 1, no. 6, pp. 1018–1022, Nov. 2011.
- [3] H. Kempa, B. Trnovec, M. Stanel, and A. C. Hübler, "Printed electronics on paper," in *Proceedings of OEC 07, 2007*, pp. 1–3.
- [4] H. Kempa, U. Fügmann, U. Hahn, M. Bartzsch, K. Reuter, M. Hamsch, G. Schmidt, K. Weigelt, T. Fischer, B. Trnovec, M. Stanel, D. Sonntag, N. Wetzold, B. Meier, G. Schlegel, and A. C. Hübler, "Progress in mass printed electronics," in *3rd International Symposium Technologies for Polymer electronics - TPE 08, 2008*, p. 146 ff.
- [5] F. C. Krebs, "Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 4, pp. 394–412, Apr. 2009.
- [6] K. Reuter, "Elektrostatische Aufladung organischer Feldeffekttransistoren zur Verbesserung von gedruckten Schaltungen," Technische Universität Chemnitz, 2011.
- [7] K. Reuter, H. Kempa, N. Brandt, M. Bartzsch, and a. C. Huebler, "Influence of process parameters on the electrical properties of offset printed conductive polymer layers," *Prog. Org. Coatings*, vol. 58, no. 4, pp. 312–315, Mar. 2007.
- [8] G. Schmidt, M. Bellmann, B. Meier, M. Hamsch, K. Reuter, H. Kempa, and A. C. Hübler, "Modified mass printing technique for the realization of source/drain electrodes with high resolution," *Org. Electron.*, vol. 11, no. 10, pp. 1683–1687, Oct. 2010.
- [9] H. Kipphan, *Handbuch der Printmedien*. Heidelberg: Springer Verlag, 2000.
- [10] H. Teschner, *Druck und Medien Technik*. Fellbach: Fachschriften Verlag, 2003.
- [11] M. Bartzsch, "Herstellung von Schottky- Dioden mittels Rolle-zu-Rolle Verfahren," Technische Universität Chemnitz, 2010.
- [12] C. Voß, "Analytische Modelierung, experimentelle Untersuchungen und dreidimensionale Gitter-Boltzmann Simulation der quasistatischen und instabilen Farbspaltung," Bergische Universität Wuppertal, 2002.
- [13] H. Behler, "Die Randstruktur von Druckpunkten - eine experimentelle Untersuchung der Farbspaltungsströmung," Darmstadt, 1993.
- [14] N. Bornemann, H. M. Sauer, and E. Dörsam, "Gravure printed ultrathin layers of small-molecule semiconductors on glass," *J. Imaging Sci. Technol.*, vol. 55, no. 4, 2011.
- [15] H. Brötz, "Ein Beitrag zur Farbübertragung in Nassoffsetfarbwerken unter besonderer Berücksichtigung des Feuchtmittels," 1997.
- [16] F. Ghadiri, D. H. Ahmed, H. J. Sung, and E. Shirani, "Non-Newtonian ink transfer in gravure–offset printing," *Int. J. Heat Fluid Flow*, vol. 32, no. 1, pp. 308–317, Feb. 2011.
- [17] W.-X. Huang, S.-H. Lee, H. J. Sung, T.-M. Lee, and D.-S. Kim, "Simulation of liquid transfer between separating walls for modeling micro-gravure-offset printing," *Int. J. Heat Fluid Flow*, vol. 29, no. 5, pp. 1436–1446, Oct. 2008.
- [18] G. Hübner, "Ein Beitrag zum Problem der Flüssigkeitsspaltung in der Drucktechnik," 1991.
- [19] U. Jung, "Ein Beitrag zur Benetzbarkeit rauher und poröser Festkörperoberflächen," Darmstadt, 1992.
- [20] S. Kwon, H. Nguyen, C. Lee, D. Shin, J. Eun, and K. Shin, "Fine pattern printing by ink transfer

- mechanism in R2R gravure system,” in *LOPE-C*, 2012, pp. 93–96.
- [21] S. Lee and Y. Na, “Effect of roll patterns on the Ink transfer in R2R printing process,” *Int. J. Precis. Eng. Manuf.*, vol. 10, no. 5, pp. 123–130, Jan. 2010.
- [22] C. A. Powell, M. D. Savage, and P. H. Gaskell, “Modelling the meniscus evacuation problem in direct gravure coating,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 78, no. 1, pp. 61–67, 2000.
- [23] G. Schlegel, “Experimentelle Untersuchungen zu Farbfilmbildungsprozessen in Sprühfarbwerken von Offsetdruckmaschinen,” Technische Universität Chemnitz, 2008.
- [24] Y. A. Bery, “Mechanisms governing gravure printing,” in *Tappi Proceedings*, 1985, pp. 149 – 159.
- [25] N. Bornemann, “From graphical to functional gravure printing : a discussion of several issues,” *Thin Solid Films*. Heidelberg, 2012.
- [26] H. Kusumaatmaja and J. M. Yeomans, “Modeling contact angle hysteresis on chemically patterned and superhydrophobic surfaces.,” *Langmuir ACS J. surfaces colloids*, vol. 23, no. 11, pp. 6019–32, May 2007.
- [27] E. Hrehorova, M. Rebros, A. Pekarovicova, B. Bazuin, A. Ranganathan, S. Garner, G. Merz, J. Tosch, and R. Boudreau, “Gravure printing of conductive inks on glass substrates for applications in printed electronics,” *J. Disp. Technol.*, vol. 7, no. 6, pp. 318–324, Jun. 2011.
- [28] C. S. Henshilwood, F. d’Errico, and I. Watts, “Engraved ochres from the Middle Stone Age levels at Blombos Cave, South Africa.,” *J. Hum. Evol.*, vol. 57, no. 1, pp. 27–47, Jul. 2009.
- [29] P. Pettitt, “Art and the middle-to-upper paleolithic transition in Europe: comments on the archaeological arguments for an early upper paleolithic antiquity of the Grotte Chauvet art.,” *J. Hum. Evol.*, vol. 55, no. 5, pp. 908–17, Nov. 2008.
- [30] D. Liebau and H. Weschke, *Polygraph Fachlexikon der Druckindustrie und Kommunikationstechnik*. Frankfurt am Main: Press Medien GmbH, 1997.
- [31] L. Engisch, “Neue Raster – neue Märkte,” *Flexo+Tief-Druck*, vol. 5, pp. 4–9, 2010.
- [32] G. Schmidt, “Oberflächenspannungsstrukturiertes Drucken zur Herstellung polymerelektronischer Bauteile,” Shaker, Aachen, 2011.
- [33] M. Hamsch, K. Reuter, M. Stanel, G. Schmidt, H. Kempa, U. Fügmann, U. Hahn, and A. C. Hübler, “Uniformity of fully gravure printed organic field-effect transistors,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 170, no. 1–3, pp. 93–98, Jun. 2010.
- [34] J. Panak, M. Ceppan, V. Dvonka, L. Karpinsky, P. Kordos, M. Mikula, and S. Jakucewicz, *Polygraficke minimum*, Second. Bratislava: TypoSet, 2000.
- [35] U. Beck and A. Steiner, “Beck Swissform,” <http://www.beck-swissform.ch/>, 2012. [Online]. Available: <http://www.beck-swissform.ch/>.
- [36] Zecher GmbH, “Zecher Datenblatt,” Paderborn, 2012.
- [37] A. Wesendorf, “Von optimaler Entleerung und Entladung,” *Flexo+Tief-Druck*, vol. 5, pp. 70–72, 2010.
- [38] W. Schubert, “Technische Information Eltex: Elektrostatische Druckhilfe (ESA),” Taucha, 2012.
- [39] S. Dilfer, “- Negative Corona-Entladung - Untersuchung einer aktiven Maßnahme zur Unterdrückung des entstehenden Farbnebelns an einem Zweiwalzensystem,” Technische Universität Darmstadt, 2002.
- [40] I. Iliopoulos and L. E. Scriven, “A blade-coating study using a finite-element simulation,” *Phys. Fluids*, vol. 17, no. 12, p. 127101, 2005.
- [41] E. Mittsoulis and G. Athanasopoulos, “Numerical simulation of blade-over-roll coating forming

- flows," *Comput. Methods Mater. Sci.*, vol. 10, no. 4, pp. 214–224, 2010.
- [42] F. R. Pranckh and L. E. Scriven, "The physics of blade coating of a deformable substrate," in *Tapi Coating Conference*, 1988, p. 43.
- [43] P. Isaksson and M. Rigdahl, "Numerical simulation of blade coating with short dwell and roll application coaters," *Rheol. Acta*, vol. 33, no. 5, pp. 454–467, 1994.
- [44] N. Bornemann, H. M. Sauer, and E. Dörsam, "Gravure printed ultrathin layers of small-molecule semiconductors on glass," *J. Imaging Sci. Technol.*, vol. 55, no. 4, p. 8, 2011.
- [45] M. Pudas, N. Halonen, P. Granat, and J. Vähäkangas, "Gravure printing of conductive particulate polymer inks on flexible substrates," *Prog. Org. Coatings*, vol. 54, no. 4, pp. 310–316, Dec. 2005.
- [46] M. M. Voigt, R. C. I. Mackenzie, S. P. King, C. P. Yau, P. Atienzar, J. Dane, P. E. Keivanidis, I. Zadrazil, D. D. C. Bradley, and J. Nelson, "Gravure printing inverted organic solar cells: The influence of ink properties on film quality and device performance," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 105, pp. 77–85, Oct. 2012.
- [47] G. a. Zevallos, M. S. Carvalho, and M. Pasquali, "Forward roll coating flows of viscoelastic liquids," *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 130, no. 2–3, pp. 96–109, Nov. 2005.
- [48] M. D. Savage, "Mathematical Model for the Onset of Ribbing," *Am. Inst. Chem. Eng.*, vol. 30, no. 6, pp. 999–1002, 1984.
- [49] P. G. Saffman and G. Taylor, "The penetration of a fluid into a porous medium or Hele-Shaw cell containing a more viscous liquid," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 245, no. 1242, pp. 312–329, Jun. 1958.
- [50] E. Pitts and J. Greiller, "The flow of thin liquid films between rollers," *Fluid Mech.*, vol. 11, no. Pearson 1960, pp. 33–50, 1961.
- [51] D. Pihler-Puzović, P. Illien, M. Heil, and a. Juel, "Suppression of Complex Fingerlike Patterns at the Interface between Air and a Viscous Fluid by Elastic Membranes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, no. 7, p. 074502, Feb. 2012.
- [52] J. R. A. Pearson, "The instability of uniform viscous flow under rollers and spreaders," *Fluid Mech.*, vol. 7, pp. 481 – 500, 1959.
- [53] L. Paterson, "Fingering with miscible fluids in a Hele Shaw cell," *Phys. Fluids*, vol. 28, no. 1, p. 26, 1985.
- [54] M. Muthukumar, "Pattern recognition in self-assembly," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 3, no. 1, pp. 48–54, Feb. 1998.
- [55] S. Lee and Y. Na, "Analysis on the ink transfer mechanism in R2R application," *J. Mech. Sci. Technol.*, vol. 24, no. 1, pp. 293–296, Mar. 2010.
- [56] S. Kumar and O. K. Matar, "Dewetting of thin liquid films near soft elastomeric layers.," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 273, no. 2, pp. 581–8, May 2004.
- [57] S. K. Kalpathy, L. F. Francis, and S. Kumar, "Shear-induced suppression of rupture in two-layer thin liquid films.," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 348, no. 1, pp. 271–9, Aug. 2010.
- [58] M. R. Hopkins, "Viscous flow between rotating cylinders and a sheet moving between them," *Br. J. Appl. Phys.*, vol. 8, pp. 442–444, 1957.
- [59] J. Greener, T. Sullivan, B. Turner, and S. Middleman, "Ribbing instability of a two-roll coater: newtonian fluids," *Chem. Eng. Commun.*, vol. 5, no. 1–4, pp. 73–83, 1980.
- [60] D. Dowson and T. L. Whomes, "The effect of surface roughness upon the lubrication of rigid cylindrical rollers," *Wear*, vol. 18, pp. 129–140, 1971.
- [61] P. E. Dörsam, "Printing Technology for Electronics 4 . Ink transfer in the Printing Press How the

- printer transfers the ink to the substrate,” 2011.
- [62] E. O. Dias, F. Parisio, and J. a. Miranda, “Suppression of viscous fluid fingering: A piecewise-constant injection process,” *Phys. Rev. E*, vol. 82, no. 6, p. 067301, Dec. 2010.
- [63] D. J. Coyle, C. W. Macosko, and L. E. Scriven, “Film-splitting flows of shear-thinning liquids in forward roll coating,” *AIChE J.*, vol. 33, no. 5, pp. 741–746, May 1987.
- [64] H. Benkreira and O. Cohu, “Direct forward gravure coating on unsupported web,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 53, no. 6, pp. 1223–1231, Mar. 1998.
- [65] T. Bauman, T. Sullivan, and S. Middleman, “Ribbing instability in coatings flows: effect of polymer additives,” *Chem. Eng. Commun.*, vol. 14, no. 1–2, pp. 35–46, 1982.
- [66] W. H. Banks and C. C. Mill, “Tacky adhesion - a preliminary study,” *J. Colloid Sci.*, vol. 8, no. 1, pp. 137–147, 1953.
- [67] T. T. Al-Housseiny, P. a. Tsai, and H. a. Stone, “Control of interfacial instabilities using flow geometry,” *Nat. Phys.*, vol. 8, no. 10, pp. 747–750, Aug. 2012.
- [68] S. Ahn and Y. Na, “On the Ink Transfer Process in Gravure Printing,” in *International Conference on Computational Science and Applications 2007*, 2007, pp. 907–918.
- [69] S. Ahn, S. Lee, and Y. Na, “Elasticity effect on the ink transfer process in gravure printing,” in *International Conference on Computational Science and Applications 2008*, 2008, pp. 565–575.
- [70] S.-Z. Zhang, E. Louis, O. Pla, and F. Guinea, “Linear stability analysis of the Hele-Shaw cell with lifting plates,” *Eur. Phys. J. B*, vol. 1, no. 1, pp. 123–127, Jan. 1998.
- [71] K. Reuter, H. Kempa, N. Brandt, M. Bartzsch, K. Preißler, G. Schmidt, T. Fischer, U. Hahn, and A. C. Hübler, “PRINTING OF FUNCTIONAL POLYMERS : INTERACTION BETWEEN MATERIAL AND PROCESS,” in *International Symposium technologies for Polymer Electronics*, 2006, pp. 106–110.
- [72] C. a. Powell, M. D. Savage, and J. T. Guthrie, “Computational simulation of the printing of Newtonian liquid from a trapezoidal cavity,” *Int. J. Numer. Methods Heat Fluid Flow*, vol. 12, no. 4, pp. 338–355, 2002.
- [73] A. K. Sankaran and J. P. Rothstein, “Effect of viscoelasticity on liquid transfer during gravure printing,” *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 175–176, pp. 64–75, May 2012.
- [74] D. Angmo, M. Hösel, and F. C. Krebs, “All solution processing of ITO-free organic solar cell modules directly on barrier foil,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 107, pp. 329–336, Dec. 2012.
- [75] F. C. Krebs, “Polymer solar cell modules prepared using roll-to-roll methods: Knife-over-edge coating, slot-die coating and screen printing,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 4, pp. 465–475, Apr. 2009.
- [76] F. C. Krebs, “Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 4, pp. 394–412, Apr. 2009.
- [77] F. C. Krebs, M. Jørgensen, K. Norrman, O. Hagemann, J. Alstrup, T. D. Nielsen, J. Fyenbo, K. Larsen, and J. Kristensen, “A complete process for production of flexible large area polymer solar cells entirely using screen printing—First public demonstration,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 4, pp. 422–441, Apr. 2009.
- [78] M. M. Voigt, R. C. I. Mackenzie, C. P. Yau, P. Atienzar, J. Dane, P. E. Keivanidis, D. D. C. Bradley, and J. Nelson, “Gravure printing for three subsequent solar cell layers of inverted structures on flexible substrates,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 2, pp. 731–734, Feb. 2011.
- [79] A. Maurer, “Grundlagen und experimentelle Untersuchungen zum Zerstäuben von Druckfarben zur Farbdosierung bei Offsetfarbwerken,” Technische Universität Chemnitz, 2002.

- [80] A. Manuelli, "Influences of Printing Techniques on the Electrical Performances of Conjugated Polymers for Organic Transistors," Technische Universität Chemnitz, 2006.
- [81] R. W. Hewson, N. Kapur, and P. H. Gaskell, "Tri-helical gravure roll coating," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 65, no. 4, pp. 1311–1321, Feb. 2010.
- [82] F. C. Krebs, "Pad printing as a film forming technique for polymer solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 4, pp. 484–490, Apr. 2009.
- [83] S. Elsayad, F. Morsy, S. El-Sherbiny, and E. Abdou, "Some factors affecting ink transfer in gravure printing," *Pigment Resin Technol.*, vol. 31, no. 4, pp. 234–240, 2002.
- [84] P. Atkins and J. Paula, *Physical Chemistry*, 8th ed. Oxford University Press, 2006.
- [85] H. D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid disperse Systeme.pdf*. Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 2002.
- [86] H.-J. Jacobasch, "Surface phenomena at polymers," in *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 75, 1993, vol. 113, pp. 99–113.
- [87] H.-J. Jacobasch, K. Grundke, E. Mäder, K. Freitag, and U. Panzer, "Application of the surface free energy concept in polymer processing," *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 12, pp. 1381–1396, 1992.
- [88] H.-J. Jacobasch and P. Weidenhammer, "Beeinflussung von Grenzflächenphänomenen durch Adsorptionsvorgänge," *Chemie Ing. Tech.*, vol. 12, pp. 1590–1594, 1996.
- [89] H. Kabir, "Beeinflussung und Charakterisierung von Schichteigenschaften metallisierter Textilien," Dresden, 2004.
- [90] R. J. Good, "Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review," *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 12, pp. 1269–1302, 1992.
- [91] M. Nosonovsky and B. Bhushan, "Roughness optimization for biomimetic superhydrophobic surfaces," *Microsyst. Technol.*, vol. 11, no. 7, pp. 535–549, Jul. 2005.
- [92] L. Zimmermann, *Dreidimensionale nanostrukturierte und superhydrophobe mikrofluidische Systeme zur Tröpfchengenerierung und -handhabung*. Karlsruhe, 2010.
- [93] F. Thomsen and T. Winkler, "Abrollwinkel und dynamischer Kontaktwinkel," *Krüss technical Note*, 2012. [Online]. Available: www.kruss.de.
- [94] C. W. Extrand, "Contact Angles and Hysteresis on Surfaces with Chemically Heterogeneous Islands," *Langmuir ACS J. surfaces colloids*, vol. 19, no. 9, pp. 3793–3796, Apr. 2003.
- [95] C. W. Extrand, "Model for Contact Angles and Hysteresis on Rough and Ultraphobic Surfaces," *Langmuir ACS J. surfaces colloids*, vol. 18, pp. 7991–7999, 2002.
- [96] B. Viel, "Strukturierte Kolloidpartikel für ultrahydrophobe, schmutzabweisende Oberflächen," Technische Universität Darmstadt, 2007.
- [97] C. W. Extrand and Y. Kumagai, "Liquid drops on an inclined plane: the relation between contact angles, drop shape and retentive force," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 170, p. 7, 1995.
- [98] C. Schaschke, *Fluid Mechanics*. Warwickshire: The Institution of Chemical Engineers, 1998.
- [99] K. Hying, "Analyse der viskoelastischen Eigenschaften von Poly (tetrafluorethylen) im Bereich des β -Übergangs," Aachen, 2003.
- [100] U. Kogelschatz, B. Eliasson, and W. Egli, "Dielectric-Barrier Discharges. Principle and Applications," *J. Phys.*, vol. 7, p. 20, 1997.
- [101] D. Trunec, Z. Navrátil, P. Šťáhel, L. Zajíčková, V. Buršíková, and J. Čech, "Deposition of thin organosilicon polymer films in atmospheric pressure glow discharge," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 15, pp. 2112–2120, Aug. 2004.

- [102] M. Šimor, A. Fiala, D. Kováčik, P. Hlídek, A. Wypkema, and R. Kuipers, "Corrosion protection of a thin aluminium layer deposited on polyester," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 18, pp. 7802–7812, Jun. 2007.
- [103] U. Kogelschatz, B. Eliasson, and W. Egli, "From ozone generators to flat television screens: history and future potential of dielectric-barrier discharges," *Pure Appl. Chem.*, vol. 71, no. 10, pp. 1819–1828, 1999.
- [104] B. Trnovec, G. Schmidt, R. Ullmann, and M. Stanel, "Coplanar plasma treatment of CYTOP™ and PEDOT : PSS for the preparation of an OFET," in *Book of Contributed Papers of the 17th SAPP, Slovakia, 2009*, 2009, pp. 245–246.
- [105] B. Trnovec, "Vorbereitung und modifikation von Dünnschichten auf Papier Diplomarbeit," Slowakische Technische Universität, 2005.
- [106] M. Noeske, J. Degenhardt, S. Strudthoff, and U. Lommatzsch, "Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure: surface modifications and the relevance for adhesion," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 24, no. 2, pp. 171–177, Apr. 2004.
- [107] V. Dembovsky, *Plazmova metalurgie*, 1st ed. Praha: SNTL, 1978.
- [108] M. Helm and J. Faßbender, "Ionenstrahlphysik und Materialforschung," *Webseite*, 2012. [Online]. Available: <http://www.hzdr.de/db/Cms?pNid=141>.
- [109] PTS, "PTS-Webseite," *Webseite*, 2012. [Online]. Available: <http://www.ptspaper.de/>.
- [110] D. W. Bousfield, "Rheological issues in the paper industry," *Rheol. Rev.*, vol. 2008, pp. 47–70, 2008.
- [111] W. Walenski, *Offset Druck*, 1st ed. Press Medien GmbH, 1991.
- [112] B. Trnovec, M. Stanel, H. Kempa, A. C. Hübler, U. Hahn, and R. Sangl, "Paper for printed polymer electronics," in *Polymer*, 2008.
- [113] M. T. Dang, G. Wantz, H. Bejbouji, M. Urien, O. J. Dautel, L. Vignau, and L. Hirsch, "Polymeric solar cells based on P3HT:PCBM: Role of the casting solvent," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 12, pp. 3408–3418, Dec. 2011.
- [114] Y. Zhou, T. Taima, Y. Shibata, T. Miyadera, T. Yamanari, and Y. Yoshida, "Controlled growth off ZnPc thin filmss for phootovoltaic applications," *Phys. Procedia*, vol. 14, pp. 221–225, Jan. 2011.
- [115] A. Lange, M. Wegener, C. Boeffel, B. Fischer, A. Wedel, and D. Neher, "A new approach to the solvent system for inkjet-printed P3HT:PCBM solar cells and its use in devices with printed passive and active layers," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 10, pp. 1816–1821, Oct. 2010.
- [116] B. Vaughan, A. Stapleton, B. Xue, E. Sesa, X. Zhou, G. Bryant, W. Belcher, and P. Dastoor, "Effect of a calcium cathode on water-based nanoparticulate solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 5, p. 053901, 2012.
- [117] B. Xue, B. Vaughan, C.-H. Poh, K. B. Burke, L. Thomsen, A. Stapleton, X. Zhou, G. W. Bryant, W. Belcher, and P. C. Dastoor, "Vertical Stratification and Interfacial Structure in P3HT:PCBM Organic Solar Cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 37, pp. 15797–15805, Sep. 2010.
- [118] J. Sima, M. Koman, A. Kotocova, P. Segla, M. Tatarko, and D. Valigura, *Anorganicka chemia*, 1st ed. Bratislava: Slovenska Technicka Univerzita Bratislava, 2010.
- [119] T. R. Andersen, T. T. Larsen-Olsen, B. Andreasen, A. P. L. Böttiger, J. E. Carlé, M. Helgesen, E. Bundgaard, K. Norrman, J. W. Andreasen, M. Jørgensen, and F. C. Krebs, "Aqueous processing of low-band-gap polymer solar cells using roll-to-roll methods.," *ACS Nano*, vol. 5, no. 5, pp. 4188–96, May 2011.
- [120] A. Stapleton, B. Vaughan, B. Xue, E. Sesa, K. Burke, X. Zhou, G. Bryant, O. Werzer, A. Nelson,

- a. L. David Kilcoyne, L. Thomsen, E. Wanless, W. Belcher, and P. Dastoor, "A multilayered approach to polyfluorene water-based organic photovoltaics," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 102, pp. 114–124, Jul. 2012.
- [121] S. Günes, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci, "Conjugated polymer-based organic solar cells.," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 4, pp. 1324–38, Apr. 2007.
- [122] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lövenich, U. Merker, and K. Reuter, *PEDOT*. New York: CRC Press, 2011.
- [123] C. Koidis, S. Logothetidis, C. Kapnopoulos, P. G. Karagiannidis, A. Laskarakis, and N. A. Hastas, "Substrate treatment and drying conditions effect on the properties of roll-to-roll gravure printed PEDOT:PSS thin films," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 176, no. 19, pp. 1556–1561, Nov. 2011.
- [124] Heraeus, "Coating guide Clevios™ P formulations," 2012.
- [125] A. J. Heeger, "Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials," *J. Phys. Chem.*, vol. 105, no. 36, pp. 8475–8491, 2001.
- [126] J. Kovac, S. Kovac, L. Fisera, and A. Krutosikova, *Organicka Chemia*, 1st ed. Bratislava: Alfa, 1992.
- [127] V. Chrastova and E. Borsig, *Makromolekulova Chemia*, 1st ed. Bratislava: STU Bratislava, 1996.
- [128] V. N. Pokrovskii, Y. A. Altukhov, and G. V. Pyshnograï, "The mesoscopic approach to the dynamics of polymer melts: consequences for the constitutive equation," *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 76, no. 1–3, pp. 153–181, Apr. 1998.
- [129] S. Aldrich, "Material Datenblätter," *Webseite*, 2012. [Online]. Available: <http://www.sigmaaldrich.com/germany.html>.
- [130] C. J. Mulligan, X. J. Zhou, W. J. Belcher, and P. C. Dastoor, "A strategic analysis of printing and coating technologies for fabricating organic photovoltaics," in *Engineering at the Edge*, 2010.
- [131] N. Wetzold and A. C. Hübler, "Roadmap, Vortrag_ Fachseminar PTS_12." München, 2011.
- [132] H. Goesmann and C. Feldmann, "Nanopartikeläre Funktionsmaterialien," *Angew. Chemie*, vol. 122, no. 8, pp. 1402–1437, Feb. 2010.
- [133] R. D. Manoscu, J. A. Q. Quintero, and R. E. S. Azevedo, "Sintering in different temperatures of traces of silver printed on flexible Surfaces," in *EuroSimE 2010*, 2010, pp. 3–7.
- [134] S. Magdassi, M. Grouchko, O. Berezin, and A. Kamysny, "Triggering the sintering of silver nanoparticles at room temperature.," *ACS Nano*, vol. 4, no. 4, pp. 1943–8, Apr. 2010.
- [135] M. Schem, "Mikrostrukturierung von Lanthanoid-dotierten, Sol-Gel-basierten dünnen Schichten," Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 2005.
- [136] K. S. Lee, N. Ivanova, V. M. Starov, N. Hilal, and V. Dutschk, "Kinetics of wetting and spreading by aqueous surfactant solutions.," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 144, no. 1–2, pp. 54–65, Dec. 2008.
- [137] S. Bafrcova, M. Bafrcnec, V. Bales, I. Havalda, E. Kossaczky, I. Langfelder, A. Lodes, J. Longauer, J. Surovy, J. Sefcik, M. Sefcikova, and M. Vajda, *Chemické Inžinierstvo*, 2nd ed. Bratislava: STU Bratislava, 1996.
- [138] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 80th Editi. Boca Raton: CRC Press, 1999.
- [139] H. Behler and C. Hars, "Experimentelle Untersuchung der Farbübertragung im Flexodruck," Darmstadt, 1992.
- [140] H. Behler and C. Hars, "Übertragungs- und Entleerungsverhalten von Farbe aus Näpfchen von Rasterwalzen (Flexodruck) und Tiefdruckzylindern," Darmstadt, 1990.
- [141] F. R. Pranckh and L. E. Scriven, "Elastohydrodynamics of blade coating," *AIChE J.*, vol. 36, no. 4,

- pp. 587–597, Apr. 1990.
- [142] D. Arabin, “Ep 1 090 755 b1,” 2001.
- [143] D. W. Koon, A. A. Bahl, and E. O. Duncan, “Measurement of contact placement errors in the van der Pauw technique,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 60, no. 2, pp. 275–276, 1989.
- [144] D. W. Koon, “Effect of contact size and placement, and of resistive inhomogeneities on van der Pauw measurements,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 60, no. 2, p. 271, 1989.
- [145] D. W. Koon, “Nonlinearity of resistive impurity effects on van der Pauw measurements,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 77, no. 9, p. 094703, 2006.
- [146] D. W. Koon and C. J. Knickerbocker, “Effects of macroscopic inhomogeneities on resistive and Hall measurements on crosses, cloverleaves, and bars,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 67, no. 12, pp. 3–6, 1996.
- [147] D. W. Koon and W. K. Chan, “Direct measurement of the resistivity weighting function,” vol. 69, no. 12, pp. 3–5, 2001.
- [148] B. Trnovec, M. Stanel, U. Hahn, A. C. Hübler, H. Kempa, R. Sangl, and M. Forster, “Coated paper for printed electronics,” *Prof. Papermak.*, vol. 6, pp. 48–51, 2009.
- [149] A. Carre and E. R. Shanahan, “Drop Motion on an Inclined Plane and Evaluation of Hydrophobia Treatments to Drop Motion on an Inclined Plane and Evaluation of Hydrophobic Treatments to Glass,” *J. Adhes.*, vol. 49, pp. 177–185, 1995.
- [150] B. He, N. A. Patankar, and J. Lee, “Multiple Equilibrium Droplet Shapes and Design Criterion for Rough Hydrophobic Surfaces,” *Langmuir ACS J. surfaces colloids*, vol. 19, no. 12, pp. 4999–5003, Jun. 2003.
- [151] P. E. Dörsam, “Printing Technology for Electronics: 3. Fluid and Thin Film Mechanics,” 2011.
- [152] A. M. Nardes, M. Kemerink, R. A. J. Janssen, J. A. M. Bastiaansen, N. M. M. Kiggen, B. M. W. Langeveld, A. J. J. M. van Breemen, and M. M. de Kok, “Microscopic understanding of the anisotropic conductivity of PEDOT:PSS thin films,” *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 9, pp. 1196–1200, May 2007.
- [153] H. C. Montgomery, “Method for Measuring Electrical Resistivity of Anisotropic Materials,” *J. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 7, p. 2971, 1971.
- [154] D. W. Koon and C. J. Knickerbocker, “What do you measure when you measure the Hall effect?,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 64, no. 2, p. 510, 1993.
- [155] B. Bhushan and Y. C. Jung, “Micro- and nanoscale characterization of hydrophobic and hydrophilic leaf surfaces,” *Nanotechnology*, vol. 17, no. 11, pp. 2758–2772, Jun. 2006.
- [156] H. Faber, M. Burkhardt, A. Jedaa, D. Kälblein, H. Klauk, and M. Halik, “Low-temperature solution-processed memory transistors based on zinc oxide nanoparticles,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 30, pp. 3099–3104, Aug. 2009.
- [157] S. Trolier-McKinstry and P. Muralt, “Thin Film Piezoelectrics for MEMS,” *J. Electroceramics*, vol. 12, no. 1/2, pp. 7–17, Jan. 2004.
- [158] A. Arora, A. Arora, V. K. Dwivedi, P. J. George, K. Sreenivas, and V. Gupta, “Zinc oxide thin film-based MEMS acoustic sensor with tunnel for pressure compensation,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 141, no. 2, pp. 256–261, Feb. 2008.
- [159] K. Petrisch, “Organic Solar Cell Architectures,” Graz, 2000.
- [160] K. K. Kabanemi and J.-F. Héту, “A reptation-based model to the dynamics and rheology of linear entangled polymers reinforced with nanoscale rigid particles,” *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 165, no. 15–16, pp. 866–878, Aug. 2010.
- [161] A. Wagenpfahl, D. Rauh, M. Binder, C. Deibel, and V. Dyakonov, “S-shaped current-voltage

- characteristics of organic solar devices," *Phys. Rev. B*, vol. 82, no. 11, p. 115306, Sep. 2010.
- [162] C. Deibel and V. Dyakonov, "Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells," *Reports Prog. Phys.*, vol. 73, no. 9, p. 096401, Sep. 2010.
- [163] C. Deibel, V. Dyakonov, and C. J. Brabec, "Organic Bulk-Heterojunction Solar Cells," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 16, no. 6, pp. 1517–1527, Nov. 2010.
- [164] C. Deibel, T. Strobel, and V. Dyakonov, "Role of the charge transfer state in organic donor-acceptor solar cells," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 37, pp. 4097–111, Oct. 2010.
- [165] C. Deibel, A. Wagenpfahl, and V. Dyakonov, "Influence of charge carrier mobility on the performance of organic solar cells," *Phys. status solidi - Rapid Res. Lett.*, vol. 2, no. 4, pp. 175–177, Jun. 2008.

10 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Ideal mit Druckstoff gefüllte Nöpfchen mit planer Oberfläche nach dem Abrakeln zur Zeit t_0 und Entwicklung der Oberfläche mit der Zeit bis zum Druckspalt. Die Zeit $t_{RW/V}$ charakterisiert den Rakelweg in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit. Dargestellt ist eine hydrophile (links) und eine hydrophobe Chromoberfläche (rechts) mit einer Blasenstörung (unten links) und einer Tropfenverschiebung (unten rechts).....	3
Abbildung 2-1: Schemata der Prinzipien von Offsetdruck (a), Flexo- oder Hochdruck (b), Siebdruck (c) und Tiefdruck (d).	6
Abbildung 2-2: Gestichelte Tiefdruckform (Sächsische Walzengravur), aufgenommen am pmTUC; die erhabenen nichtdruckenden Stellen: Stege (hell) und vertiefte druckende Stellen: Nöpfchen (dunkler). Eine 3-dimensionale Darstellung ist rechts zu sehen.	7
Abbildung 2-3: Eine Übersicht charakteristischer Unterschiede und Klassifikationen der Tiefdruckformen je nach Parameterwahl. [1], [9], [10]	7
Abbildung 2-4: Rastercharakteristiken.....	7
Abbildung 2-5: Aufbau eines Zylinders der Fa. BECK Swissform mit Kunststoff-Anwendung; [35] (links) und ein Kunststoff-Komposit-Sleeve-Zylinder, eine Zusammenarbeit der Firma SWG und TU Chemnitz (rechts).	8
Abbildung 2-6: Skizze von Schmierern, das entweder hinter dem Rakel auf der Form entstehen kann, oder aber auch auf nicht saugenden Substraten durch Ausdrücken der Farbe aus dem Nöpfchen. [24]	9
Abbildung 2-7: Staudrucksimulation einer Rakelbeschichtung: Strömungsfeldlinien (a) und Isobaren (b) übernommen aus Iliopoulos. [40].....	10
Abbildung 2-8: Charakteristische Mikroskopaufnahmen von einer im Offset- (a) und im Tiefdruck (b; c) gedruckten Vollton-PEDOT:PSS-Schicht; (Reuter und Schmidt [7], [32]).	11
Abbildung 2-9: Geometrische und physikalische Größen, die bei den Berechnungen und Versuchen von Ghadiri mit einbezogen wurden. [16]	12
Abbildung 2-10: Simulation unmittelbarer Konturen von Volumenfraktionen des Druckstoff-Transfers bei $\alpha = 45^\circ$, $\beta = 15^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, übernommen von Ghadiri [16]	13
Abbildung 2-11: Vergleich berechneter Übertragungsverhältnisse bei unterschiedlichen Parametern, übernommen von Ghadiri [16].....	13
Abbildung 2-12: Skizze einer Gravurzelle für Drucksimulationen newtonscher Fluide von Powell. [72]	13
Abbildung 2-13: Variierende Nöpfchengeometrie nach Kwon et al.[20]	14
Abbildung 2-14: Versuchsdarstellung der Leerung der Nöpfchen in Bezug auf die Erdbeschleunigung; Sankaran [73].....	14
Abbildung 2-15: Wirkung von Zentrifugalkraft und Beschleunigung im Druckspalt; nach (Zeitungsdruckmaschinen Tiefdruck links; Flexo, Offset-Tiefdruck-Prinzip rechts); abgewandt und zusammengestellt aus [1], [9], [10], [34]	15
Abbildung 2-16: Inverser Aufbau einer gedruckten organischen Solarzelle [2]; Substrat: Papier, gedruckter Kleber und umgehaftete Zn-Elektrode, ZnO Schicht als Elektronextraktionsschicht, P3HT:PCBM-Halbleiter und obere Elektrode aus PEDOT:PSS.	16
Abbildung 3-1: Versuchsablauf; abgewandelt nach Maurer [79]	18
Abbildung 4-1: Liegender Tropfen auf einem Substrat mit den Vektoren, die die Grenzflächenspannung beeinflussen (s – solid, g – gaseus, l – liquidus; θ – Kontaktwinkel)	20

Abbildung 4-2: Benetzungsmechanismen strukturierter Oberflächen (homogen nach Wenzel (links) und heterogen nach Cassie-Baxter (rechts)).....	20
Abbildung 4-3: Messprinzip der geneigten Platte, Ermittlung des Vorrückwinkels θ_V und Rückzugswinkels θ_R	21
Abbildung 4-4: Einrichtung zur Messung der Kontaktwinkel-Hysterese.....	21
Abbildung 4-5: Verschiebung der Lamellenspaltung nach der Drucklinie aufgrund von Kapillaritätsströmung gegen die Druckrichtung (die Oberfläche von G-Z soll als volltongraviert verstanden werden)	22
Abbildung 4-6: Kriechtest von Wasser (links) und einer nichtnewtonschen Flüssigkeit (rechts) nach Burger: Die zu untersuchende Materie wird einer mechanischen Belastung ausgesetzt, wobei sie steigender Deformation γ unterliegt; anfänglich elastisches Verhalten (a), Kriechbereich (b) und irreversibles viskoses Fließen (c). Bild rechts aus [99]	23
Abbildung 4-7: Geometrisch und funktionell unterschiedliche Plasmaquellen: Volume DBD (links), Spot-Plasma (Mitte) und Koplanar-Plasma (rechts);.....	25
Abbildung 4-8: Organische Halbleiter: [6,6]-Phenyl C61 butyric acid methyl ester (PCBM) (rechts), Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) (links), nach [121]	28
Abbildung 4-9: Unterschiedliche Formen von Teilchen in einer Dispersion mit freundlicher Erlaubnis des Springer Verlags[85] [85]	29
Abbildung 4-10: Poly-3,4-ethyldioxythiophen: Polystyrol-Sulfonat-Säure; nach Elschner [122]	29
Abbildung 4-11: Polyelektrolyt-Anordnung: Leiter (links) und „Röhrei“ (rechts). Es können viele Zwischenformen auftreten, nach Elschner. [122]	30
Abbildung 4-12: Viskosität in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt von PEDOT:PSS. [Übernommen von nichtpublizierten Daten von H.C.Starck 2008, mit Erlaubnis der Heraeus GmbH 2012]	30
Abbildung 4-13: Organische Lösemittel: Toluol, orto- und meta- Di-Chlor-Benzol (von links). Die CH ₃ -Gruppe am Toluol erzeugt einen +I Effekt, die Cl-Gruppen -I und +M.....	30
Abbildung 4-14: Anordnung von Makromolekülen in niedrig (links) und hoch konzentrierter Lösung (rechts) [127], [128].....	32
Abbildung 4-15: Sinterprozess einer Schicht aus stabilisierten Nanopartikeln: getrocknete Schicht, Sinter-Energie-Zufuhr, gesinterte Partikel (von links nach rechts) [133].....	33
Abbildung 4-16: Übersicht über Trocknungsverfahren, mit freundlicher Genehmigung von Prof. Kipphan [© Helmut Kipphan, Handbuch der Printmedien, Springer, 2000, S.173]. [9]	34
Abbildung 4-17: Verdunstung von Lösemittel von der Oberfläche einer nassen Schicht (die Rand-Effekte der Strömungen werden vernachlässigt): Lösungsartige Dispersion (links) und Dispersion unlöslicher Nanopartikel (rechts).....	34
Abbildung 4-18: Modell eines rotationssymmetrisch verteilten Tropfens zwischen zwei parallelen Platten; nach Voß. [12].....	36
Abbildung 4-19: Quasistatische Lamellenspaltung; nach Voß [12].....	37
Abbildung 4-20: Glasplattenpaar mit gespaltetem PEDOT:PSS-Punkt (eigene Messung, Clevios SV3HV-Probe), vgl. [12]	38
Abbildung 4-21: Untersuchtes Strömungsgebiet; nach Behler [13]	38
Abbildung 4-22: Hele-Shaw-Zelle übernommen nach Al-Housseiny (links) [67] im Vergleich mit der Darstellung nach Voß (rechts) [12].....	39
Abbildung 4-23: Darstellung quasistatischer rotationssymmetrischer Tropfen mit unterschiedlichen Kontaktwinkeln an beiden Platten und deren Auswirkung auf den Minimalradius. Kontaktwinkel $\theta_1 = \theta_2$ an beiden Platten (rechts), $\theta_1 < \theta_2$ (Mitte) und $\theta_1 \ll \theta_2$ (rechts).....	41

Abbildung 4-24: Verschiedene Rakelwinkel; F-Z steht für Form-Zylinder, Rakelwinkel von ca. 45° bis 65° zählen als normal; Bild nach Olech [1].....	41
Abbildung 4-25: Modell einer Druckstoff-Wulst in einer „freien“ Rakelkammer an einem Formzylinder mit einem „D“-Bereich check.....	42
Abbildung 4-26: Widerstandprofil einer gedruckten PEDOT:PSS-Schicht mit ideal welligem Querschnitt, gemessen quer zur Druckrichtung.	44
Abbildung 4-27: Ein Widerstandprofil einer gedruckten PEDOT:PSS-Schicht mit ideal welligem Querschnitt, quer zur Druckrichtung.	44
Abbildung 4-28: Höhenprofil einer idealen gedruckten PEDOT:PSS-Schicht (ohne viscous fingering oder Wellen), gemessen quer zur Druckrichtung.	45
Abbildung 4-29: Widerstandsprofil einer idealen PEDOT:PSS-Schicht, gemessen quer zur Druckrichtung.	45
Abbildung 5-1: 3D-Mikroskopbild mit Auswertung des Profils einer hydrophobierten Stichelform von 18 ml/m ² , die Flankenwinkel unterscheiden sich um 10° (in der Tabelle: Angle in Seg. 1: 35° und in Seg. 2: 25°; im Bild darüber im Profilverlauf bildlich dargestellt). Die Vermessung dieser Form hat nach einem Jahr Gebrauch stattgefunden.	48
Abbildung 5-2: Mikroskopbild mit Profillinie eines gelaserten Näpfchens einer 8,6 ml/m ² -Form. Die Punkte zwischen den Näpfchen sollten „Durchstich“ werden.....	48
Abbildung 5-3: 3d-Mikroskopbild mit der Profillinie eines gelaserten Näpfchens von 10 ml/m ² -Form. Diese Form wurde zum Drucken von Silbernanopartikelintinten verwendet. In dem Näpfchen über der Profillinie sind Reste von Tinte zu sehen. Ebenso ist die Herstellungsrichtung der Form erkennbar (von oben links nach unten rechts).....	49
Abbildung 5-4: Schema von parallel und länglich behandelten Formen mit Cytop™ (Cyan in der Skizze oben). Wassertropfen auf 18ml/m ² -stichelgravierter PA-Form (unten).....	50
Abbildung 5-5: AFM-Aufnahme der Topographie einer mit Cytop™ beschichteten Objektträgeroberfläche aus Glas für Tackversuche. Die Rauheit beträgt ca. 12 nm.	51
Abbildung 5-6: Detail eines mit Cytop™ beschichteten Stichelnäpfchens. Die Beschichtung löst sich an den Rändern teilweise durch Rakelung ab. Die Rauheit wurde an annähernd gleichen Stellen der hydrophoben und hydrophilen Form gemessen.....	52
Abbildung 5-7: Schema einer After-glow-Behandlung der mit Halbleiter bedruckten Proben.	54
Abbildung 5-8: Vergleich der Oberflächenspannung und der Kontaktwinkel von PEDOT:PSS-Mischungen auf mit Cytop™ beschichtetem Glas mit blanken und bedruckten PET-Folien ; der Wert für P25T012* wurde aus [32] übernommen.....	56
Abbildung 5-9: Hysterese der Kontaktwinkel ausgewählter Mischungen von PEDOT:PSS auf einer CYTOP™-Oberfläche.	57
Abbildung 5-10: Viskosität Clevios SV3- und SV4-basierter PEDOT:PSS-Formulierungen in Abhängigkeit von der Scherrate.....	58
Abbildung 5-11: Viskosität Clevios P-basierter PEDOT:PSS-Formulierungen in Abhängigkeit von der Scherrate.	58
Abbildung 5-12: Kriechtest der Clevios SV3HV-Mischung am Anton Paar, γ steht für Deformation (nach dem Burger-Modell).....	59
Abbildung 5-13: Einrichtung zur Rakelwinkelvariation	60
Abbildung 6-1: Abdrücke einer wasserbasierten Farbe auf Papier (obere Reihe) und auf PET-Folie (untere Reihe), Unverdünnt (links) und mit Wasser 1:1 verdünnt (rechts); die Form ist entweder unbehandelt oder hydrophobiert („Cy“- Index im Bild).....	61

Abbildung 6-2: Lösemittelbasiertes Cyan gedruckt auf PET-Folie, 2 Gew-% , 0,3 m/s, 10 ml/m ² , RW = 20 mm.....	62
Abbildung 6-3: Druckstoffbenetzung auf unbehandelten (Chrom) und behandelten (Cy) Formoberflächen.....	63
Abbildung 6-4: Schichtdicken-Ermittlung einer PEDOT:PSS-Schicht bei 150-facher Vergrößerung mit dem Keyence-Mikroskop; Cl.P.2%IPA, 18 ml/m ² , 0,3 m/s, RW 30 mm, RW 50°, Cytop™, Trockner 5,6 aus; Profil „1“, Seg. 6 - 9; 133-92=41nm; Profil „2“, Seg. 4 - 7; 134-89 = 45 nm; Seg. 5 - 7; 137-89 = 48 nm; Seg. 6 ≈ dif. = 57 nm; Profil „3“ in Linie dif. = 31 bis 40 nm, d _{mitte} =38 nm; Profil „4“ in Kreis, dif. = 29 bis 40 nm, d _{mitte} = 36 nm; Profil „5“, Seg. 2 ≈ dif. = 49 nm.	64
Abbildung 6-5: Kontaktierung der Proben mit den Messspitzen (links) und Verifizierungskontaktierung bei gedrehter Probe um 45° zum empirischen Nachweis des Gesamtwiderstands (rechts); der Messaufbau selbst ist im Bild unten zu sehen.	66
Abbildung 6-6: Das Höhenprofil einer gedruckten PEDOT:PSS-Schicht gemessen quer zur Druckrichtung (Dektak-Messung).....	66
Abbildung 6-7: Messergebnisse von senkrechten (blau) und unter 45° (rot) gedrehten Proben: R1 in Druck- und R2 quer zur Druckrichtung, Cy-Index für die hydrophobierte Form, R ist der Mittelwert aus R1 und R2 und „Ratio“ ist das Verhältnis R1/R2 (multipliziert mit 1000, um auf einer Achse dargestellt zu werden).....	67
Abbildung 6-8: Bestimmung der Wellenzahl gedruckter PEDOT:PSS Schichten mittels Mikroskopie (Keyence); unbehandelte (links) und hydrophobierte Form (rechts).	69
Abbildung 6-9: Vergleich der berechneten Schichtdicken mit der Wellenzahl (Unbehandelt / Hydrophob); „zusammen“ sind alle Werte außer SV3-Formulierung.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abbildung 6-10: Vergleich der Widerstände von Clevios P-Schichten auf PET-Folie bei ein- oder ausgeschalteter erster Trocknereinheit.	70
Abbildung 6-11: Makro-Aufnahme (Canon 50D; f = 50 mm; 1/60s) gedruckter Schichten. Clevios P 3 % IPA (links), PEDOT:PSS 2,5 % (Mitte) und P25T012 (rechts); gedruckt mit 15 ml/m ² ; 0,3 m/s; 20 mm Rakelweg; S-Stichel- und L-Lasergravur. Der mit Cytop™-behandelte Formteil im Anschluss an den unbehandelten Teil mit Druckstoff gefüllt und abgedruckt („100 %-Zunge“).	71
Abbildung 6-12: Makroskopische Abbildung gedruckter Proben. Clevios P 3 % IPA (links), PEDOT:PSS 2,5 % (Mitte), gedruckt mit 15 ml/m ² und P25T012 (rechts), gedruckt mit 8,6 ml/m ² ; 0,3 m/s; 20 mm Rakelweg. S-Stichel- und L-Lasergravur. Der Cytop™-behandelte Formteil wurde vor dem unbehandelten Teil gefüllt und abgedruckt. (Canon 50D; 50 mm).	72
Abbildung 6-13: Widerstände von Clevios P ohne IPA und mit 1 – 3 % IPA, gedruckt bei 0,3 m/s und 20 mm Rakelweg bei variiertem Schöpfvolumen (Stichelgravur 18, 17, 15S, 8,6S ml/m ² und 15L und 8,6L für Lasergravur). Auftrag mit unbehauelter und hydrophobierter (Cy-Index) Form.	73
Abbildung 6-14: Verhältnis der Widerstände, gemessen „in“ und „quer“ zur Druckrichtung von Clevios P Mischungen, gedruckt bei 0,3 m/s und RW 20 mm, und variiertem Schöpfvolumen (Stichelgravur 18, 17, 15S, 8,6S ml/m ² und 15L und 8,6L für Lasergravur) mit unbehauelter und hydrophobierter Form.....	73
Abbildung 6-15: Widerstände von Clevios P, 18 ml/m ² , gedruckt mit variiertem Geschwindigkeit und Rakelweg „R“ [mm]; mit unbehauelter und hydrophobierter (Cy) Form.	75
Abbildung 6-16: Widerstände von Clevios P 1 % IPA, 18 ml/m ² , gedruckt mit variiertem Geschwindigkeit und Rakelweg [mm]; mit unbehauelter und hydrophobierter (Cy) Form.....	76
Abbildung 6-17: Widerstände von Clevios P 2 % IPA, 18 ml/m ² , gedruckt mit variiertem Geschwindigkeit und Rakelweg [mm]; mit unbehauelter und hydrophobierter (Cy) Form.....	76

Abbildung 6-18: Mikroskopisch qualitativ homogen erscheinende Schichten in Bezug auf die minimale und maximale Zeit (Δt) des Rakelweges von Druckstoffen auf Basis Clevios P, betrachtend Viskosität und Kontaktwinkel auf Cytop™. 18 ml/m ² Stichelgravur-hydrophob, Geschwindigkeit und Rakelweg variiert.....	77
Abbildung 6-19: Widerstände von Clevios P, PEDOT:PSS 2,5 %, P25T012 und Clevios P 2 % IPA 0,01 % FSO gedruckt bei 0,3 m/s und 20 mm Rakelweg bei variiertem Schöpfvolumen (Stichelgravur 18, 17, 15S, 8,6S ml/m ² und 15L und 8,6L für Lasergravur) mit unbehandelter und hydrophobierter (Cy-Index) Form. Bei 18 ml/m ² wurde eine Clevios P 0,05 % FSO Mischung verdrückt.	78
Abbildung 6-20: Verhältnis der Widerstände gemessen „in“ und „quer“ zur Druckrichtung von Clevios P, PEDOT:PSS 2,5 %, P25T012 und Clevios P 2 % IPA 0,01 % FSO gedruckt bei 0,3 m/s und 20 mm Rakelweg bei variiertem Schöpfvolumen (Stichelgravur 18, 17, 15S, 8,6S ml/m ² und 15L und 8,6L für Lasergravur) mit unbehandelter und hydrophobierter (Cy-) Form. Bei 18 ml/m ² wurde eine Clevios P 0,05 % FSO Mischung verdrückt.	78
Abbildung 6-21: Widerstände von PEDOT:PSS 2,5 %, 18 ml/m ² , gedruckt mit variiertem Geschwindigkeit und Rakelweg [mm] mit unbehandelter und hydrophobierter (Cy) Form.	79
Abbildung 6-22: Verhältnis der Widerstände der Schichten von der unbehandelten und hydrophobierten (Cy) Form; von Clevios P 1 % IPA, PEDOT:PSS 2,5 % und Clevios P 0,05 % FSO, gedruckt mit variiertem Schöpfvolumen, bei 0,3 m/s und 20 mm Rakelweg und variiertem Schöpfvolumen (Stichelgravur 18, 17, 15S, 8,6S ml/m ² und 15L und 8,6L für Lasergravur).....	80
Abbildung 6-23: Verhältnis der Widerstände „in“ und „quer“ zur Druckrichtung bei unbehandelter und hydrophobierter Form und Verhältnis der Gesamtwiderstände als Funktion der Oberflächenspannung des Druckstoffes; 18 ml/m ² , 0,3 m/s, RW = 20 mm.	80
Abbildung 6-24: Verhältnis der Widerstände der Clevios P-basierten Mischungen gegen die Kontaktwinkel auf der Cytop™-Oberfläche; 18 ml/m ² , 0,3 m/s, RW = 20 mm.....	81
Abbildung 6-25: Verhältnis ausgewählter Widerstände in Druckrichtung gegen die Viskosität. Die drei Punkte mit dem Verhältnis > 3 gehören zu CIP 1 % IPA, CIP 2 % IPA und CIP 0,05FSO (von oben); Druckparameter: 18 ml/m ² , 0,3 m/s, RW = 20 mm.	82
Abbildung 6-26: Verhältnis der Widerstände bei unterschiedlichem Schöpfvolumen gegen die variierte Oberflächenspannung von PEDOT-Mischungen bei 0,3 m/s und Rakelweg von 20 mm. .	83
Abbildung 6-27: Verhältnis der Widerstände bei unterschiedlichem Schöpfvolumen von PEDOT-Mischungen gegen den Kontaktwinkel auf einer Cytop™-Oberfläche bei 0,3 m/s und einem Rakelweg von 20 mm.....	83
Abbildung 6-28: Verhältnis der Widerstände bei unterschiedlichem Schöpfvolumen von PEDOT-Mischungen gegen die Viskosität bei 0,3 m/s und einem Rakelweg von 20 mm, Standardabweichung bei SV3: 18ml-Stab = 8,2 %, 15 ml-Stab = 40,8 % und 8,6 ml-Stab = 23,9 %.....	84
Abbildung 6-29: Mikroskopie der gedruckten Schichten auf PET; Druckstoff: Clevios SV3HV, Druckform 18 ml/m ² ; 0,3 m/s, unbehandelt (links) und Cytop™-behandelt (rechts); Rakelwinkel 45° (oben) und 30° (unten).....	85
Abbildung 6-30: Widerstände von Clevios SHT 50 % ST, Clevios SHT, SV3 und SV3HV, gedruckt bei 0,3 m/s und 20 mm Rakelweg bei variiertem Schöpfvolumen (Stichelgravur 18, 17, 15S, 8,6S ml/m ² und 15L und 8,6L für Lasergravur) mit unbehandelter und hydrophobierter (Cy-Index) Form.	86
Abbildung 6-31: Verhältnis der Widerstände, gemessen „in“ und „quer“ zur Druckrichtung von Clevios SHT 50 % ST, Clevios SHT, SV3 und SV3HV, gedruckt bei 0,3 m/s und 20 mm Rakelweg bei	

variiertem Schöpfvolumen (Stichelgravur 18, 17, 15S, 8,6S ml/m ² und 15L und 8,6L für Lasergravur) mit unbehandelter und hydrophobierter (Cy) Form.....	86
Abbildung 6-32: Widerstände von Clevios SHT 50 % ST, 18 ml/m ² , gedruckt mit variiertes Geschwindigkeit und Rakelweg [mm]; mit unbehandelter und hydrophobierter (Cy) Form.....	87
Abbildung 6-33: Widerstände von Clevios SHT, 18 ml/m ² , gedruckt mit variiertes Geschwindigkeit und Rakelweg [mm]; mit unbehandelter und hydrophobierter (Cy) Form.....	88
Abbildung 6-34: Widerstände von Clevios SV3, 18 ml/m ² , gedruckt mit variiertes Geschwindigkeit und Rakelweg [mm]; mit unbehandelter und hydrophobierter (Cy) Form.....	88
Abbildung 6-35: Übersicht von SV3-Abdrucken auf mit Plasma-vorbehandelter PET-Folie bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten und Rakelwegen. Je Zelle ist immer ein Abdruck einer unbehandelten (oben) und mit Cytop™-behandelten Form (unten) abgebildet.....	89
Abbildung 6-36: Clevios SV3HV gedruckt auf mit Plasma-vorbehandelter PET-Folie bei unterschiedlichen Rakelwegen. Druckgeschwindigkeit 0,3 m/s, Schöpfvolumen 18 ml/m ² , unbehandelte (oben) und hydrophobierte (unten) Form.....	90
Abbildung 6-37: Widerstände von Clevios SV3HV, 18 ml/m ² , gedruckt mit variiertes Rakelweg [mm] mit unbehandelter und hydrophobierter (Cy) Form.....	90
Abbildung 6-38: Verhältnis der Widerstände in Abhängigkeit von der Viskosität der SV3-basierten Mischungen; 18 ml/m ² , 0,3 m/s, RW = 20 mm.	91
Abbildung 6-39: Gedrucktes Clevios SV3HV: „gerupfte“ Cytop™-Schichten vom HL (links, 0,3 m/s, 18 ml/m ² , RW = 120 mm).....	91
Abbildung 6-40: Tack- Prüfstand (links) und Detail der vorbereiteten Clevios SV3HV Probe für die Messung zwischen Halbleiter-beschichtetem und blankem Glas (rechts).	92
Abbildung 6-41: Transferverhältnis aus den Tackversuchen; 72 mm/min; Glas/Glas (Gl/Gl), Cytop™/Glas (Cy/Gl) und Glas/Halbleiter (Gl/Hl).....	93
Abbildung 6-42: Tackexperiment mit Clevios SV3HV zwischen Glasplatten (links), Cytop™ und Glas (Mitte) und Glas und Halbleiter (rechts). Trenngeschwindigkeit: 72 mm/Min; 25 Bilder/s, abgebildet jedes zweite Bild ab Trennstart, Clevios SV3HV-Menge 44 ± 4 mg, Schichtdicke am Wendepunkt ca. 90 µm.....	94
Abbildung 6-43: Maximalkraft beim Tackexperiment mit Clevios SV3HV in Abhängigkeit von der Trenngeschwindigkeit und den Oberflächeneigenschaften der Glasplatten. Gl-Glas, Cy-Cytop™, Hl-Halbleiter (P3HT:PCBM).	95
Abbildung 6-44: Fall einer Verschiebung der Lamellenspaltung nach der Drucklinie aufgrund einer Kapillaritätsströmung gegen die Druckrichtung (die Oberfläche am G-Z ist volltongraviert, z. B. 18 ml/m ²).	96
Abbildung 6-45: Druckbild von zwei mit PH1000 gedruckten Proben mit 15 (oben) und 8,6 ml/m ² (unten), mit Laser- (obere Streifen) und Stichel-Gravur (untere Streifen); im Gebiet der Behandlungsscheide (Punktlinie) der Form: unbehandelt und Cytop™-behandelt in Druckrichtung. .	96
Abbildung 6-46: Luftdüse direkt hinter dem Druckspalt (links) und 200 mm hinter der Umschlingung des Presseurzylinders (rechts).....	97
Abbildung 6-47: Gedrucktes Nanosilber (40 Gew-% .) auf beschichteten Papiersubstraten ohne Luftstrom (links) und mit Luftstrom (rechts), 10 ml/m ² , 0,1 m/s, Luftstrom 55 l/min.	98
Abbildung 6-48: Mittlere Rauheit Ra und Rauheitstiefe Rz einer ZnO-Nanopartikel-Schicht, gedruckt auf mit Metall bedampfter Folie mit 18 ml/m ² und 0,4 m/s, gemessen quer zur Druckrichtung auf einer Länge von 2 mm mit dem Dektak Profilometer. Konzentration des Druckstoffes 4 Gew% in Butylglykol.	99

Abbildung 6-49: Rauheitswerte von einfachen und doppelten ZnO-Nanopartikel-Schichten, gedruckt auf mit Metall bedampfter Folie mit 18 ml/m ² und 0,3 m/s, gemessen quer zur Druckrichtung auf einer Länge von 2 mm mit dem Dektak Profilometer. Die Konzentration des Druckstoffes variierte zwischen 20, 30 und 40 Gew-% in Butylglykol.	100
Abbildung 6-50: SEM-Bilder von gedruckten Nanopartikel-Druckstoffen: Silber, wasserbasiert auf Papier (links) und ZnO, Butylglykol-basiert auf metallisierter Folie Gew-2 % (Mitte) und Gew-4 % (rechts); unten jeweils mit hydrophobierter Form gedruckte Schichten.	101
Abbildung 6-51: Abdrucke wasserbasierter Nanopartikel-Silbermischungen auf Papier (hydrophobierter (links) und unbehandelter Form (rechts)), gedruckt mit 17 ml/m ² , Flankenwinkel 110-120°.	101
Abbildung 6-52: Modelldarstellung einer Transmissionsmessung zur Feststellung einer länglich geformten Inhomogenität mit der Lichtquelle unter einem Winkel α zur Normale.	102
Abbildung 6-53: Widerstände gedruckter Clevios SHT-Schichten bei einem Schöpfvolumen von 18 ml/m ² , abgerakelt mit einer Teflonrakel (oben); Verhältnis der Widerstände in Druckrichtung und quer dazu (unten).	103
Abbildung 6-54: Gedruckte SHT-Schicht auf PET-Folie, 18ml/m ² und 0,4m/s (links) und mit Cytobehandelter Form (rechts), abgerakelt mit einem Teflonrakel.	104
Abbildung 6-55: Clevios SHT-Schichten auf PET, gedruckt mit 18 ml/m ² Stichelgravur, 0,3 m/s. Abgerakelt mit einer Teflonrakel mit Frequenzgenerator, ohne Anregung (links) und angeregt mit einer 15 kHz (Mitte) und 20 kHz (rechts) Sinuskurve. Formoberfläche unbehandelt (oben) und mit Cytob TM -behandelt (unten).	104
Abbildung 6-56: Widerstände gedruckter Clevios SHT-Schichten auf mit DBD-vorbehandelter PET-Folie ohne und mit vibrierender Teflonrakel bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten (oben); Dargestellt ist das Verhältnis der Widerstände gemessen in und quer zur Druckrichtung (unten). ...	105
Abbildung 6-57: Widerstände von Clevios SV3-Schichten, gedruckt mit Stichelgravur mit einem Schöpfvolumen von 17 ml/m ² , abgerakelt mit einer Teflonrakel unter einem Rakelwinkel von 15° auf mit Volumen-DBD vorbehandelter PET-Folie (oben), und Verhältnis der Widerstände gemessen in und quer zur Druckrichtung (unten).	106
Abbildung 6-58: Stichelnäpfchen nach Benutzung; links ohne Beschichtung, rechts mit Cytob TM Beschichtung.	107
Abbildung 6-59: Darstellung der Zylinderanordnung beim Drucken mit $F = 0$	107
Abbildung 6-60: Gedruckte Schichten aus dem „ $F = 0$ “-Experiment. An der horizontalen Linie ist die Position mit ± 3 cm erkennbar ($F = 0$, (links) oder eine Distanz von 5 μm (Mitte) und 10 μm (rechts)). Der Druckstoff wird teilweise auch von der unbehandelten Form übertragen, es zeigt sich keine scharfe Linie. Dieser Effekt könnte eine Verbesserung des Bedruckens rigider Substrate mittels Tiefdruck ermöglichen (z. B. das Bedrucken von Glas oder ähnlichem). [14], [27]Die Distanzangabe hat eine Genauigkeit von ± 1 μm	108
Abbildung 12-1: BabyMAN Druckwerk in zwei Konstellationen: mitlaufender Presseur (links) und angetriebener Presseur mit Präzisionsanstellungsmöglichkeit (rechts).	131
Abbildung 13-1: Darstellung der Kohäsions- und elastischen Kräftewirkungen in unterschiedlich dicken Schichten. Mit F_h werden Kräfte in der horizontalen und F_v in der vertikalen Richtung gemeint.	134
Abbildung 13-2: Darstellung des Aufbaus von einfachen gedruckten organischen Solarzellen mit unterschiedlichem Schichtenaufbau.	135

Abbildung 13-3: I-V-Kurven von gedruckten Solarzellen im Tiefdruck, Halbleiter mit 18 ml/m ² (links) und mit 15 ml/m ² Schöpfvolumen (rechts). Als Lichtquelle wurde eine Halogenlampe verwendet, I-V-Kurve wurde mit dem Keithley 2400 auf einem Prüfstand von Süss vermessen.....	136
Abbildung 13-4: Übersicht von Clevios P 2 % IPA-Abdrucken auf mit Plasma-vorbehandelter PET-Folie bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten und Rakelwegen. Je Zelle ist immer ein Abdruck einer unbehandelten (oben) und Cytop™-behandelten (unten) Form abgebildet.; Schöpfvolumen 18 ml/m ²	138
Abbildung 13-5: Übersicht von Clevios P-Abdrucken auf mit Plasma-vorbehandelter PET-Folie bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten und Rakelwegen. Je Zelle ist immer ein Abdruck einer unbehandelten (oben) und Cytop™-behandelten (unten) Form abgebildet.; Schöpfvolumen 18 ml/m ²	139
Abbildung 13-6: Übersicht von Clevios P 0,05 % FSO-Abdrucken auf mit Plasma-vorbehandelter PET-Folie bei einer Geschwindigkeit von 0,3 m/s und unterschiedlichen Rakelwegen. Je Zelle ist immer ein Abdruck einer unbehandelten (oben) und Cytop™-behandelten (unten) Form abgebildet.; Schöpfvolumen 18 ml/m ²	139
Abbildung 13-7: Übersicht von Clevios P 1 % IPA-Abdrucken auf mit Plasma-vorbehandelter PET-Folie bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten und Rakelwegen. Je Zelle ist immer ein Abdruck einer unbehandelten (oben) und Cytop™-behandelten (unten) Form abgebildet.; Schöpfvolumen 18 ml/m ²	140
Abbildung 13-8: Übersicht von Clevios P 2 % EG (links) und Clevios P 5 % EG –Abdrucken (rechts) auf mit Plasma-vorbehandelter PET-Folie bei einer Geschwindigkeit von 0,3 m/s und unterschiedlichen Rakelwegen. Je Zelle ist immer ein Abdruck einer unbehandelten (oben) und Cytop™-behandelten (unten) Form abgebildet; Schöpfvolumen 18 ml/m ²	140

11 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Übersicht von klassischen Druckverfahren.	6
Tabelle 4-1: Einstufung der verwendeten (grau markiert) Plasmabehandlung; Druck \approx Umgebungsdruck, Geometrie \approx „Brennart“ des Plasmas in Bezug auf Elektrodenanordnung, Isoliermaterial zwischen den Elektroden im „Brennbereich“ des Plasmas, Temperatur \rightarrow K, Brennmedium und Energiequelle. [100]–[103].....	24
Tabelle 4-2: Unterscheidungskriterien zwischen Dispersionen, Kolloiden und Lösungen; mit freundlicher Erlaubnis des Springer Verlags [85]	28
Tabelle 4-3: Spezifische Verdampfungsenthalpie bei 25 °C ($\Delta H_{L(25^\circ C)}$) und am Siedepunkt(ΔH_{vap}), Siedepunkt (t_{vap}), molare Masse (M) und Dichte ($\rho_{25^\circ C}$) ausgewählter Lösemittel. [137], [138].....	35
Tabelle 5-1: Übersicht der verwendeten Sleeve-Formen für den Druck an der BabyMAN; „S“ oder „L“ bei Gravurart steht für „Stichel“ oder „Laser“; bei der 8,6 ml/m ² -Form ist der Durchstich in der Laser-Gravur nicht mehr zu erkennen; Source & Drain (SD) Volumencheck.....	47
Tabelle 5-2: Oberflächenenergien ausgewählter Formoberflächen und Glasplatten; die Oberflächenenergie von Cytop wurde an einem Objektträger gemessen. (Auftrag mittels Schleudern, 1500 s ⁻¹).	51
Tabelle 5-3: Durchschnittswerte Rauheiten ausgewählter Formoberflächen.	52
Tabelle 5-4: Oberflächenenergie von PET-Folie ohne und mit Plasmabehandlung bei einer Bahngeschwindigkeit von 0,3 m/s.....	52
Tabelle 5-5: Typische Werte für Behandlungszeiten in den Versuchen für unterschiedliche Plasmaverfahren	53
Tabelle 5-6: Liste der verwendeten PEDOT:PSS Mischungen mit Abkürzungen; P25T012* stammt aus. [32]	55
Tabelle 6-1: Dichten der Abdrücke der wasserbasierten Farbe auf Papier und PET-Folie.	62
Tabelle 6-2: Berechnung von theoretischen Gewichtsunterschieden für Druckproben mit Clevios P und Schöpfvolumen von 18 ml/m ²	63
Tabelle 6-3: Schichtdicken [nm] von PEDOT:PSS-Schichten gedruckt mit hydrophobierter Stichelgravur; Schöpfvolumen 18 ml/m ² , 0,3 m/s, Rakelweg 30 mm, und Rakelwinkel 30°.	65
Tabelle 6-4: Mikroskopische Abbildungen Clevios P-basierter Mischungen mit steigendem IPA-Anteil bei unterschiedlichen Schöpfvolumina und Gravur. („S“ steht für Stichel- und „L“ für Lasergravur). .	74
Tabelle 6-5: Übersicht unterschiedlicher Verweilzeiten des Druckstoffes in der Form auf dem Weg von der Rakel bis zum Druckspalt bei variierten Rakelwegen und Druckgeschwindigkeiten.	75
Tabelle 6-6: Schichten von Clevios P-basierten Mischungen mit Polysorbat 80 und Ethylenglykol, gedruckt mit 18 ml/m ² , 0,3 m/s.	81

12 Versuchsstände, Labor- und Messgeräte

BabyMAN

ist eine R2R Versuchsdruckmaschine mit einer Bahnbreite von 35 mm, die im Offset-, Flexo- und Tiefdruck Verfahren arbeiten kann. Die Zylinder sind einseitig gelagert, so dass die Bedienseite frei zugänglich ist (Abbildung 12-1). Die Maximalgeschwindigkeit, die noch sinnvoll gesteuert werden kann, liegt bei 1,5 m/s. Sie ist zur Vorbehandlung der Bedruckstoffe mit zwei Plasmaanlagen ausgestattet: Volumen DBD und Spot-Plasma. Eine Trocknungsstrecke von 3 Einheiten zu je 1 Meter ist installiert, wobei zwei Einheiten eine Doppelführung der Bahn ermöglichen. Hierdurch verlängert sich die Trocknungslänge um weitere 2 Meter. Es ist eine Heißlufttrocknung, bei der die Temperatur in den Einheiten einzeln von beiden Seiten der Einheit stufenlos eingestellt werden kann, vorhanden (100 - 250 °C). Der Bahnlauf wird über zwei Einheiten der Bahnkantensteuerung (Fa. Fife) geregelt. Die Abrollung ist mit einer Bremse ausgestattet. Die Aufrollung ermöglicht eine Einstellung der Bahnspannung hinter dem Druckspalt. Diese Bahnspannung wird nicht automatisch geregelt und wird der Erfahrung nach manuell eingestellt. Es besteht die Möglichkeit, bei einer konkreten geometrischen Anordnung den Abstand zwischen Presseur- und Formzylinder durch einen Mechanismus im Mikrometerbereich zu justieren (Abbildung 6-59). Der Durchmesser des Hauptzylinders beträgt 220 mm. Die Montageplatte des Druckwerks ist für mannigfaltige Variationen der Druckparameter und für den Einbau von Zubehör ausgelegt.

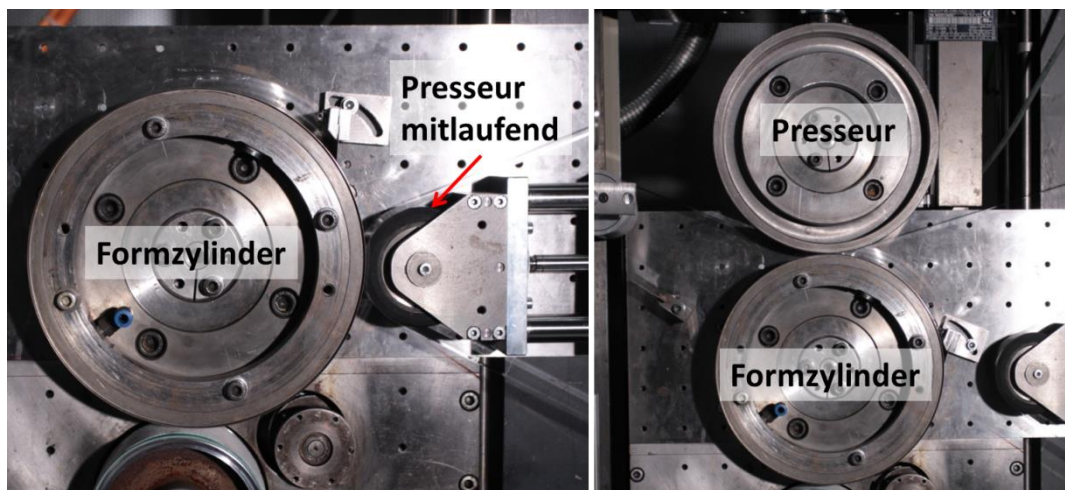


Abbildung 12-1: BabyMAN Druckwerk in zwei Konstellationen: mitlaufender Presseur (links) und angetriebener Presseur mit Präzisionsanstellungsmöglichkeit (rechts).

Probedruckgerät MZ2 von Prüfbau

ist eine Probedruckmaschine, die für den Offsetdruck entwickelt wurde und nach Umbau am pmTUC auch Tiefdruckversuche ermöglicht. Bedrucken von Proben bis zu 40 mm in der Breite und bis zu 200 mm in der Länge ist möglich. Die Druckgeschwindigkeiten betragen zwischen 0,1 bis 5 m/s und die Kraft im Druckspalt kann geregelt werden.

Flexiproof 100

ist ein Flexo-Probedruckgerät, bei dem Aniloxzylinder unterschiedlicher Schöpfvolumina verwendet werden können. Die Breite und Länge des Druckbereichs beträgt 100 und 200 mm. Die Geschwindigkeit kann von 1 bis 99 m/min eingestellt werden. Die Pressung zwischen Anilox-, Klischee- und Presseurzylinder wird durch den Abstand der jeweiligen Achsen geregelt.

Instron

wurde für Zugversuche bei der Materialcharakterisierung verwendet. Die Zugkraft und die Position des Zugkraftmessers können bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten in vertikaler Richtung ermittelt werden.

Spincoater SPS Spin 150-NPP

ist eine Rotativanlage, bei der sich die Parameter (Zeit, Geschwindigkeit, Beschleunigung, evtl. mehrstufig) der Rotation einer horizontalen Platte um eine vertikale Achse einstellen lassen. Durch die Zentrifugalkräfte kann eine Flüssigkeit über ein auf der Platte befestigtes Substrat verteilt werden. (Kapitel 4.4.2)

Dektak 8 Stylus Profilometer (Veeco)

ist ein Tastschnittgerät, das über eine Auflösung von 0,5 nm vertikal und 0,05 - 50 mm horizontal verfügt. Die Anpresskraft der Tastnadel kann von 1 mg bis 15 mg eingestellt werden. Die Scandauer ist von 3 bis 200 Sekunden einstellbar. Ein 3D-Scan ist möglich. Der Mindestabstand einzelner Scans liegt bei 3 µm.

Multimeter Keithley 2400

wurde für die 4-Punktmessung und Ermittlung der I-V-Kurve der Solarzellen verwendet. Die Genauigkeit liegt bei 0,012 % bei fünfstelliger Anzeige. Quellspannung ist von 5 µV bis 210 V und Quellstrom von 50 pA bis 1,05 A einstellbar. Diese Messgrößen können folglich ermittelt werden: Spannung von 1 µV bis 211 V, Strom von 10 µA bis 1,055 A und Widerstand von 100 µΩ bis 211 MΩ.

Kontaktwinkelmessgerät Dataphysics OCA

wurde für die Ermittlung der Oberflächenspannung, der Kontaktwinkel, der Oberflächenenergie und der dynamischen Kontaktwinkel verwendet.

Sonopuls HD 2070

ist ein Ultraschall-Homogenisator, mit dem Volumina von 1 bis 500 ml homogenisiert werden können. Die Arbeitsfrequenz beträgt 20 kHz ±500 Hz, die Amplitude kann von 10 % in 1 % Schritten bis 100 % dosiert werden. Ein Pulsmodus von 1/10 bis 10/10 in 1/10-Schritten ist möglich.

Ultraschall-Bad

Es wurden mehrere Typen von Ultraschall-Bädern verwendet: VWR USC 900 TH (HF 45 kHz, 200 W), Bandelin Sonorex super RK 102H (35 kHz) und TI-H-25 von Biochem Surface Technology (mit normal-, sweep- und degas-Modus, 25 und 45 kHz und einstellbarer Leistung) zum Reinigen von Sleeve-Formen, homogenisieren von schnell verdunstenden Druckstoffen in geschlossenen Behältern und zum Ultraschallscheren von Druckstoffen.

Rheometer Anton Paar MCR 301

Die Messungen wurden mittels eines Kegels (Winkel von 1,009°) gegen eine Platte realisiert. Die Viskositäts-, Kriech- und Elastizitäts-Messungen von PEDOT:PSS-Mischungen wurden bei 20 °C realisiert. Dabei wurde die dynamische Viskosität aus folgender Gleichung berechnet:

$$\mu = \frac{3M_D \beta}{2\pi \cdot R^3 \cdot \omega} \quad 12-1$$

wobei M_D der Drehmoment, β der Kegelwinkel, R der Radius und ω die Winkelgeschwindigkeit ist. Die Schergeschwindigkeiten wurden nur bis 100 s^{-1} gefahren, denn darüber bedürfen die Fliehkräfte der Normalkraft Korrektur, gerade wenn viskoelastische Systeme untersucht werden. [85]

Zeiss Axioskop 2 MAT mit Kamera AxioCam

Ist ein Lichtmikroskop mit den verwendeten Objektiven: 2,5x, 10x, 20x

3D-Laserscanning-Mikroskop VK 9700

Mikroskop mit Laserstrahl, einem 3D-Koordinaten-Tisch und einem in Höhen-Achse beweglichen Objektiv-Bajonett, wodurch aufgrund der Tiefenschärfe und mehrzähliger Bildaufnahmen ein 3D-Bild errechnet werden kann.

Analytische Waage Sartorius

für die Dichtebestimmung und die Gewichtstropfenmethode. Für Probenvorbereitungen wurde eine analytische Waage mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1 \text{ mg}$ und max. 250 g verwendet. Ebenso für die Gravimetrie bei den Tackversuchen.

AFM JPK Nano Wizard®I

Für Oberflächenuntersuchungen wurden Aufnahmen und Messungen am „Atomic-Force-Microscope (AFM)“ im Institut für Physik an der TU Chemnitz gefertigt.

SEM Nova NanoSEM (FEI)

Für Oberflächenuntersuchungen von Silberschichten und Solarzellenschichten wurden teilweise Aufnahmen am Scanning-Electron-Microscope (SEM) im Physik-Institut an der TU Chemnitz erstellt.

Plasmaanlagen

Folgende Plasmaanlagen für die Vorbehandlung der Bedruckstoffe wurden eingesetzt: Volumen-Plasma-Anlage „Arcotec CG 06-2“, Spot-Plasma Anlage „ArcoSpot- PGS062 1DR“ (Enercon) und Koplanarplasma (Forschungseinrichtung) von dem Physikalischen Institut der Komensky Universität in Bratislava.

Prober Süss PM5

Der Prüfstand wurde zur elektrischen Charakterisierung der Proben verwendet. Zur Vermessung von Solarzellen wurden gefederte Goldkontakte mit Abrundung von $R = 1 \text{ mm}$ verwendet.

Digitalkameras

Für Aufnahmen von großflächigen Proben oder Versuchsabläufen wurden folgende Digitalkameras verwendet: Canon 50D (Bilder) und 650D (Video/Sequenzbilder), Objektive 70 - 200 mm f4 und 50 mm f1,8, Makroringe, Telekonverter 1,4x.

13 Anlagen

13.1 Drucken von Schichtstapel und organischer Photovoltaik (OVP)

In den Versuchen mit PEDOT:PSS wurde eine konkrete Anwendbarkeit des Ergebnisses erwartet. Diese Anwendung ist nicht mit der Thematik des Druckens direkt verwandt, deshalb wird es etwas stiefmütterlich in der Anlage beschrieben.

Es hat sich gezeigt, dass bei SV3HV ein langer Rakelweg zur besseren Schichtbildung führt, jedoch nicht zur besseren Leitfähigkeit. Dennoch wurde auf Halbleiterschichten eine Entnetzung beim Abdrucken von der hydrophobierten Form beobachtet. Diese wird allerdings den dickeren Schichten zugewiesen, weil aufgrund einer dickeren Schicht Kohäsions- und elastische Kräfte in der horizontalen Richtung verstärkt werden, die eine leichtere Entnetzung befördern (Abbildung 13-1). Ist eine Schichtdickengrenze überschritten, so kommt es aufgrund von Gravitations- oder ähnlichen Einflüssen zur gänzlichen Benetzung (siehe Entnetzungsprobleme bei SD-Strukturen in der Arbeit von Schmidt [32]). Die Entnetzung verringert sich allerdings mit steigendem Rakelweg, was der längeren Relaxationszeit des Druckstoffes zugeschrieben wird.

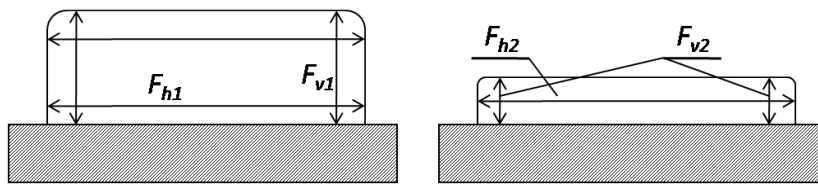


Abbildung 13-1: Darstellung der Kohäsions- und elastischen Kräftewirkungen in unterschiedlich dicken Schichten. Mit F_h werden Kräfte in der horizontalen und F_v in der vertikalen Richtung gemeint.

Zusätzlich ist durch die dickere Schicht ein langsames Trocknen zu erwarten, was den Druckstoff länger beweglich hält. An der Oberfläche kann durch Trocknung schrumpfendes Polymer eine zusätzliche Kraft ausüben, die bei dünnen Schichten durch schnelleren Viskositätsanstieg ausgeglichen wird. Ältere Ergebnisse sollten eine Applikation in einer gedruckten Solarzelle finden. [2] Diese besteht aus mehreren Schichten: Kathode, aktive Schicht und Anode. Bei den Elektroden wird von der Nomenklatur einer Diode ausgegangen, die ein passives stromverbrauchendes elektronisches Bauteil repräsentiert. Aus chemisch-physikalischer Sicht sollte allerdings bei einer arbeitenden Solarzelle die Nennung der Elektroden vertauscht werden, denn die Elektronen strömen zur Anode und Löcher zur Kathode, vergleichbar mit einer elektrochemischen Zelle, die geladen oder entladen wird. [84], [118] Um mit den Literaturquellen aus der Solarbranche konsistent zu bleiben, wird hier allerdings die gängige Nomenklatur verwendet. Um die Effizienz zu steigern, werden oft noch verschiedenste Ladungsperr- und Extraktionsschichten implementiert und evtl. noch Barriere- und Verkapselungsschichten an den Außenseiten. [5] Um die Funktionalität der gedruckten Schichten zu testen, wurden allerdings nur 3 bis maximal 5 Schichten gedruckt.

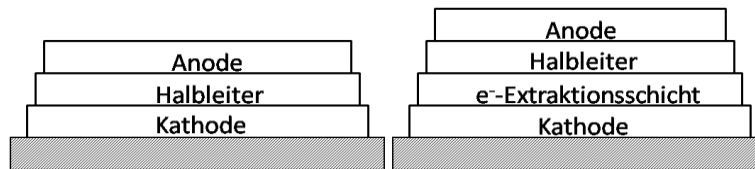


Abbildung 13-2: Darstellung des Aufbaus von einfachen gedruckten organischen Solarzellen mit unterschiedlichem Schichtenaufbau.

In Abbildung 13-2 ist der Schichtaufbau von gedruckten organischen Solarzellen dargestellt. Als Kathode wird eine Metallelektrode, als Halbleiter P3HT:PCBM und als Anode PEDOT:PSS verwendet. Die Elektron-(e⁻)-Extraktionsschicht besteht aus ZnO-Nanopartikeln.

Als Kathode wurde ursprünglich eine gedruckte Silberschicht verwendet, die allerdings aufgrund der Porosität, Rauheit und Austrittsarbeit nicht den Ansprüchen standhält. Deshalb wird für Testzwecke eine metallisierte Folie als Substrat genommen, die zusätzlich eine Kathodenfunktion erfüllt. Auf diese wird eine ZnO-Schicht mittels einer gestichelten Form von 15 ml/m² Schöpfvolumen gedruckt. Anschließend wurde der lösemittelbasierte Halbleiter von 3Gew % mit einer gestichelten Form von 15 ml/m² und 18 ml/m² gedruckt. Der wasserbasierte Halbleiter (Konzentration von c = 4,3 % wt.) wird mit einer 10 ml/m² Form gedruckt. Die PEDOT:PSS-basierende Anode wird ebenso mit der 18 ml/m² Form präpariert. Nach den Benetzungstests wird hierfür nur noch die SV3HV-Mischung verwendet. Alle Schichten werden mit einer Geschwindigkeit von 0,3 m/s und mit teilhydrophobierter Form gedruckt. Um Zellenflächen von 3 x 3 mm zu erzielen, wird vor dem Anodendruck eine negative Cytop™-Struktur aufgedruckt, so wie aus dem Cyflex-Verfahren bekannt ist und am Ende des Kapitels 6.3.2 erwähnt wird. [32]

Es wurden je 20 Zellen mit lösemittelbasiertem und 20 Zellen mit Nanopartikel-wasserbasiertem Halbleiter gedruckt. Davon immer die Hälfte mit hydrophobierter und die andere Hälfte mit unbehandelter Form. Die Ergebnisse zeigten, dass keine funktionierenden Solarzellen mit unbehandelten Formen hergestellt werden können. Bei lösemittelbasierten Zellen, gedruckt mit einer hydrophobierten Form, konnten 7 von 10 Funktionen bei 15 ml/m² und 9 von 10 Funktionen bei 18 ml/m² nachgewiesen werden. Von den wasserbasierten Zellen waren 3 ohne Kurzschluss zwischen der unteren und oberen Elektrode.

Mögliche Gründe für Kurzschlüsse und Fehlfunktionen:

- a) Risse in der Halbleiterschicht,
- b) Kristallinität der Halbleiterschicht,
- c) hohe Rauheit der ZnO-Extraktionsschicht und folglich Kontaktierung der Anode.

Die im Punkt „a“ erwähnte Risse entstehen wahrscheinlich während der Trocknung aufgrund des sogenannten Marangoni-Effekts. [14], [25] Möglicherweise können die Risse ein Produkt der räumlichen Anordnung der Halbleiter-Makromoleküle (Kristallinität im Punkt b), die nach dem Trocknen im Mikrometerbereich zwar einen geschlossenen Film, aber im Nanometerbereich doch Kapillaren in der Schicht bilden, sein. [5], [14], [148], [159] Diese können vor dem Anodendruck evtl. durch befeuchten mit Alkohol gefüllt werden, was gleichzeitig als Benetzungshilfe dient. [46], [77] In den Vorversuchen konnte festgestellt werden, dass es keine Kurzschlüsse bei der Verwendung von Clevios P, SHT und SV3 oder SV4 gab, solange kein IPA beigemischt wurde. Bei diesen Zellen wurde allerdings die Anode durch Pinsel aufgetragen und nicht gedruckt. Beim Druckversuch (18 ml/m² Stichelgravur) gab es nahezu keinen (unbehandelte Form) oder nur geringen (hydrophobierte Form) Druckstofftransfer, und die übertragene Masse tendierte immer dazu, durch Entnetzung kleine

Tropfen zu bilden. Die Abweisung könnte gleichzeitig die Erklärung dafür sein, warum es keine Kurzschlüsse gab. Denn der niedrigviskose Druckstoff wurde durch die abweisende Wirkung von Halbleiter selbst aus den Kapillaren verdrängt (Kapitel 4.1). Aus der Makromolekültheorie ist eine sogenannte Reptation von Makromolekülendketten oder Gliederketten bei hochkonzentrierten Dispersionen in kleine Nischen bekannt. [127], [160] Dies ist vermutlich die Ursache der Kurzschlussbildung bei Anwendung der Clevios SV3HV-Mischung.

Die Leistungsparameter der lösemittelbasierten Zellen sind um Faktor 10 besser als die der wasserbasierten Zellen, was zum Teil durch eine bessere Filmbildung begründet wird. Der Halbleiter muss für eine höchste Effizienz eine bestimmte Kristallinität aufweisen, die sich durch die Lösemittel, Trocknung und anschließendes „annealing“ beeinflussen lässt und bei einem lösemittelbasiert prozessierten Halbleiter einfacher zu regeln ist. Es besteht auch die Annahme, dass dies durch Tensid- (Natrium dodecyl Sulfat: SDS) oder evtl. Wasserreste oder durch die Trocknung verursacht wird.

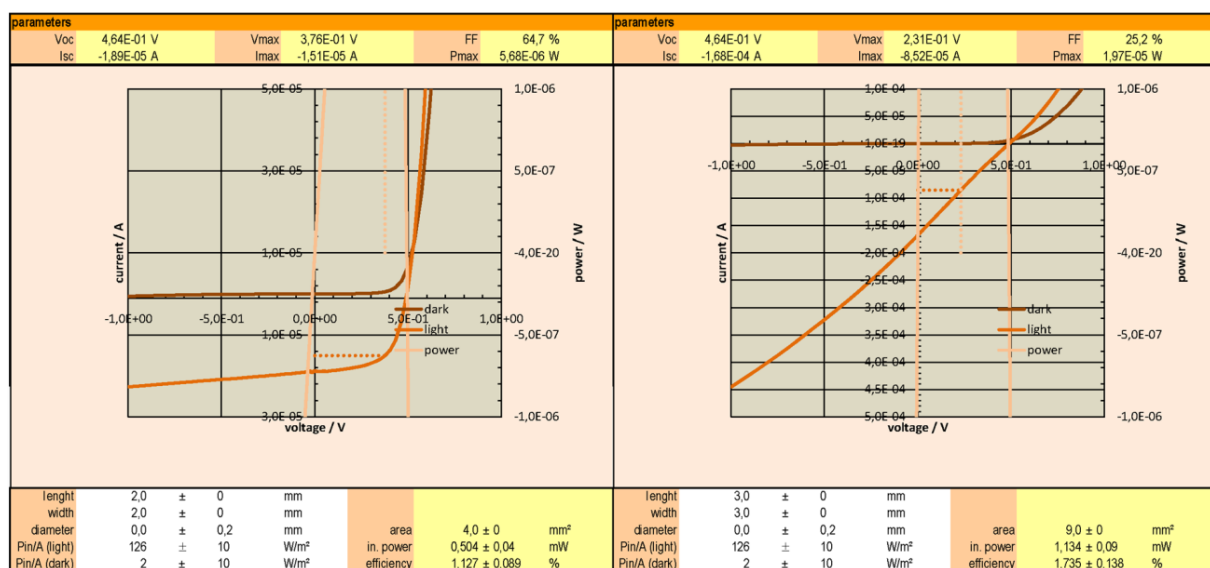


Abbildung 13-3: I-V-Kurven von gedruckten Solarzellen im Tiefdruck, Halbleiter mit 18 ml/m² (links) und mit 15 ml/m² Schöpfvolumen (rechts). Als Lichtquelle wurde eine Halogenlampe verwendet, I-V-Kurve wurde mit dem Keithley 2400 auf einem Prüfstand von Süss vermessen.

Die wasserbasierte Halbleitermischung ließ sich bislang nicht mit höherem Schöpfvolumen als 10 ml/m² drucken (Kapitel 6.3.3), was trotz höherer Massenkonzentration gegenüber lösemittelbasiertem Halbleiter zu insgesamt dünneren Schichten führt. Deshalb kann es auch leichter durch spitzenartige Unebenheiten in der ZnO-Schicht zu einer Kontaktierung der PEDOT:PSS-Schicht kommen. In Abbildung 13-3 sind zwei I-V-Kurven von zwei gedruckten Solarzellen dargestellt. Die Halbleiterschicht wurde mit unterschiedlichen Schöpfvolumina gedruckt, was auch zu Differenzen in den Schichtdicken führt. Die Schichtdicke des Halbleiters beeinflusst wesentlich die Eigenschaften einer Solarzelle. In dem vierten Quadranten ist die Qualität einer Solarzelle durch den Füllfaktor (FF) bestimmt. Im Idealfall würde die Kurve in diesem Bereich rechteckig verlaufen, was 100 % FF bedeuten würde. Allerdings liegen auch die besten Silizium-Solarzellen bei etwa 80 %. Die besten FF bei organischen Zellen liegen bei ca. 70 %. Aufgrund der dickeren (ca. 300 – 450 nm) Schicht der linken Solarzelle ist auch die Kurve bei einer Lichtmessung (light) in einer J-Form erkennbar, während bei dünnerer (ca. 250 – 350 nm) Schicht im rechten Bereich eine nahezu gerade Linie zu sehen ist, die man als stromproduzierenden Widerstand klassifizieren könnte. Eine mögliche Erklärung dafür kann

eine dünne oder löchrige Halbleiterschicht sein. Die Zelle sperrt nicht in die Rückwärtsrichtung, was ebenfalls durch den niedrigen FF erklärt werden kann. [161]–[165]

13.2 Bildanlage

Abbildung 13-4: Übersicht von Clevios P 2 % IPA-Abdrucken auf mit Plasma-vorbehandelter PET-Folie bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten und Rakelwegen. Je Zelle ist immer ein Abdruck einer unbehandelten (oben) und Cytop™-behandelten (unten) Form abgebildet.; Schöpfvolumen 18 ml/m².

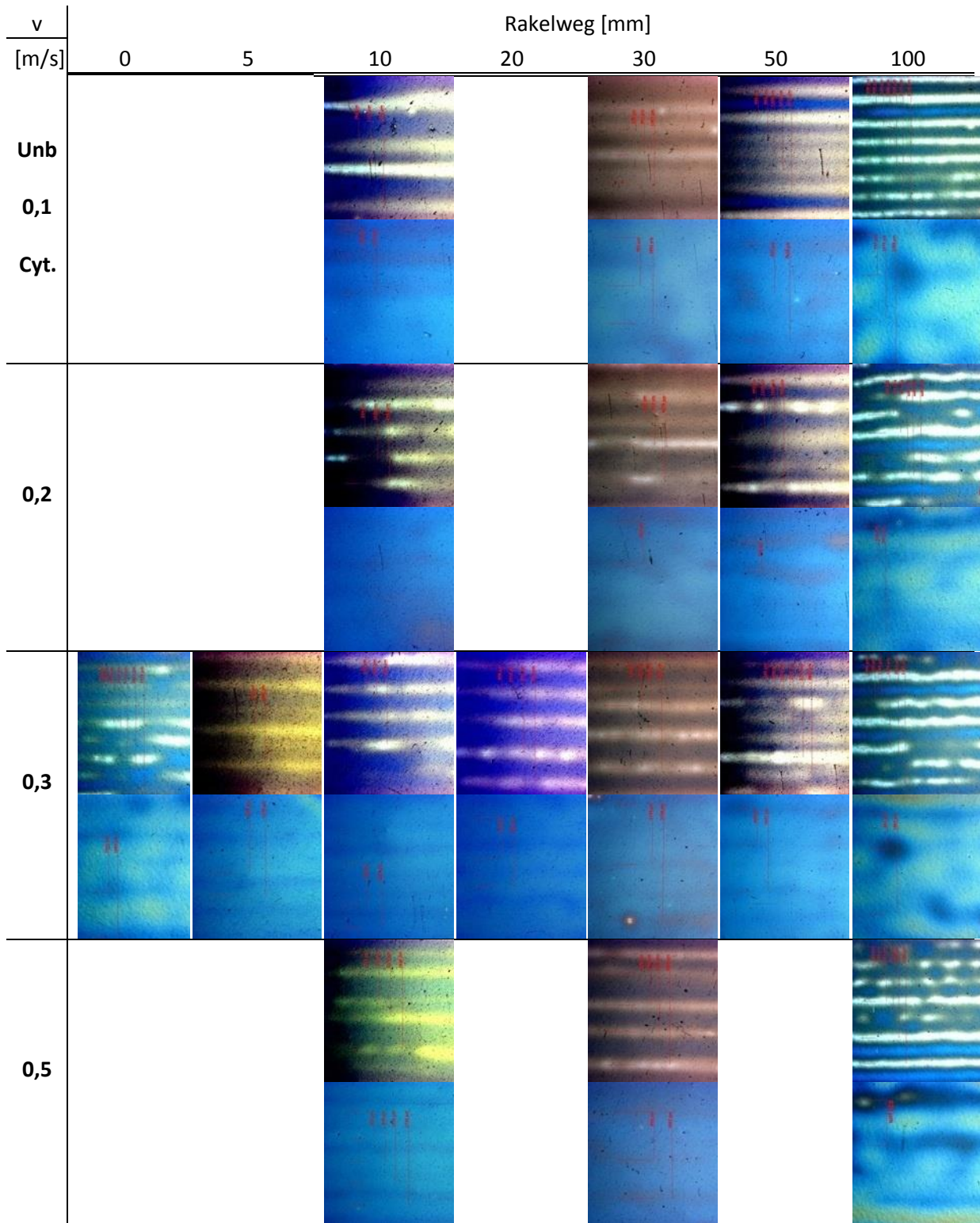


Abbildung 13-5: Übersicht von Clevios P-Abdrucken auf mit Plasma-vorbehandelter PET-Folie bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten und Rakelwegen. Je Zelle ist immer ein Abdruck einer unbehandelten (oben) und Cytop™-behandelten (unten) Form abgebildet.; Schöpfvolumen 18 ml/m².

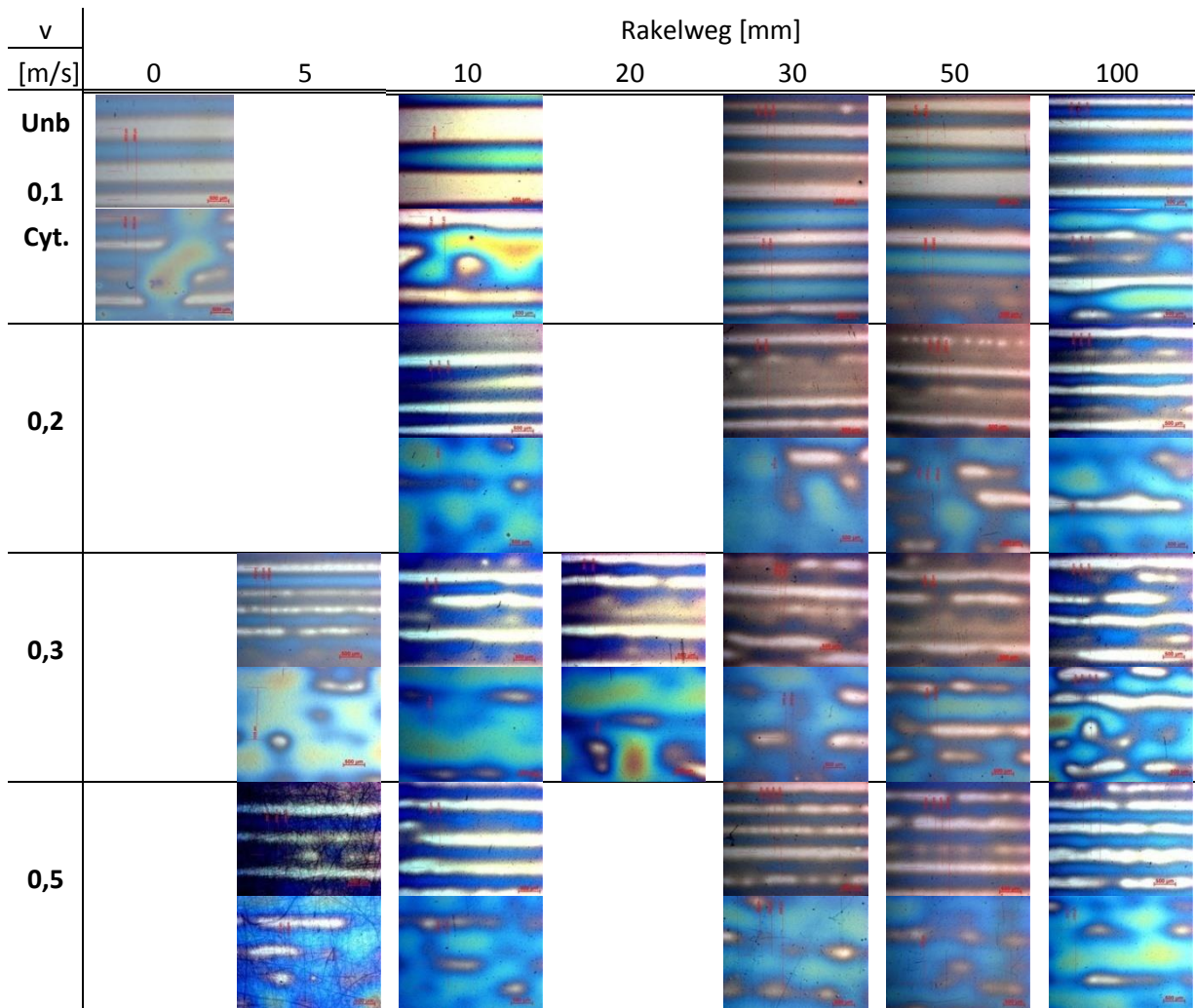


Abbildung 13-6: Übersicht von Clevios P 0,05 % FSO-Abdrucken auf mit Plasma-vorbehandelter PET-Folie bei einer Geschwindigkeit von 0,3 m/s und unterschiedlichen Rakelwegen. Je Zelle ist immer ein Abdruck einer unbehandelten (oben) und Cytop™-behandelten (unten) Form abgebildet.; Schöpfvolumen 18 ml/m².

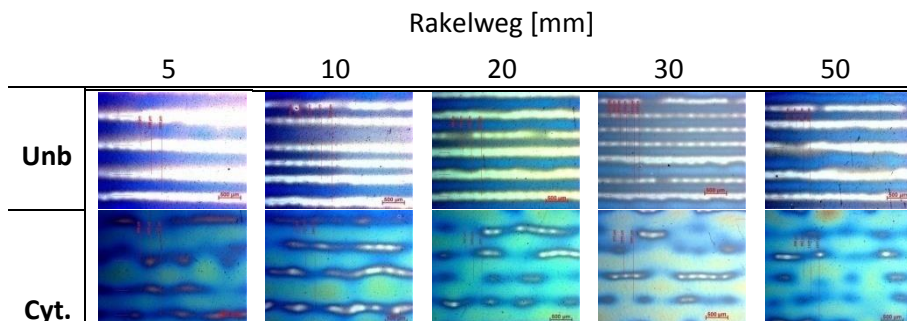


Abbildung 13-7: Übersicht von Clevios P 1 % IPA-Abdrucken auf mit Plasma-vorbehandelter PET-Folie bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten und Rakelwegen. Je Zelle ist immer ein Abdruck einer unbehandelten (oben) und Cytop™-behandelten (unten) Form abgebildet.; Schöpfvolumen 18 ml/m²

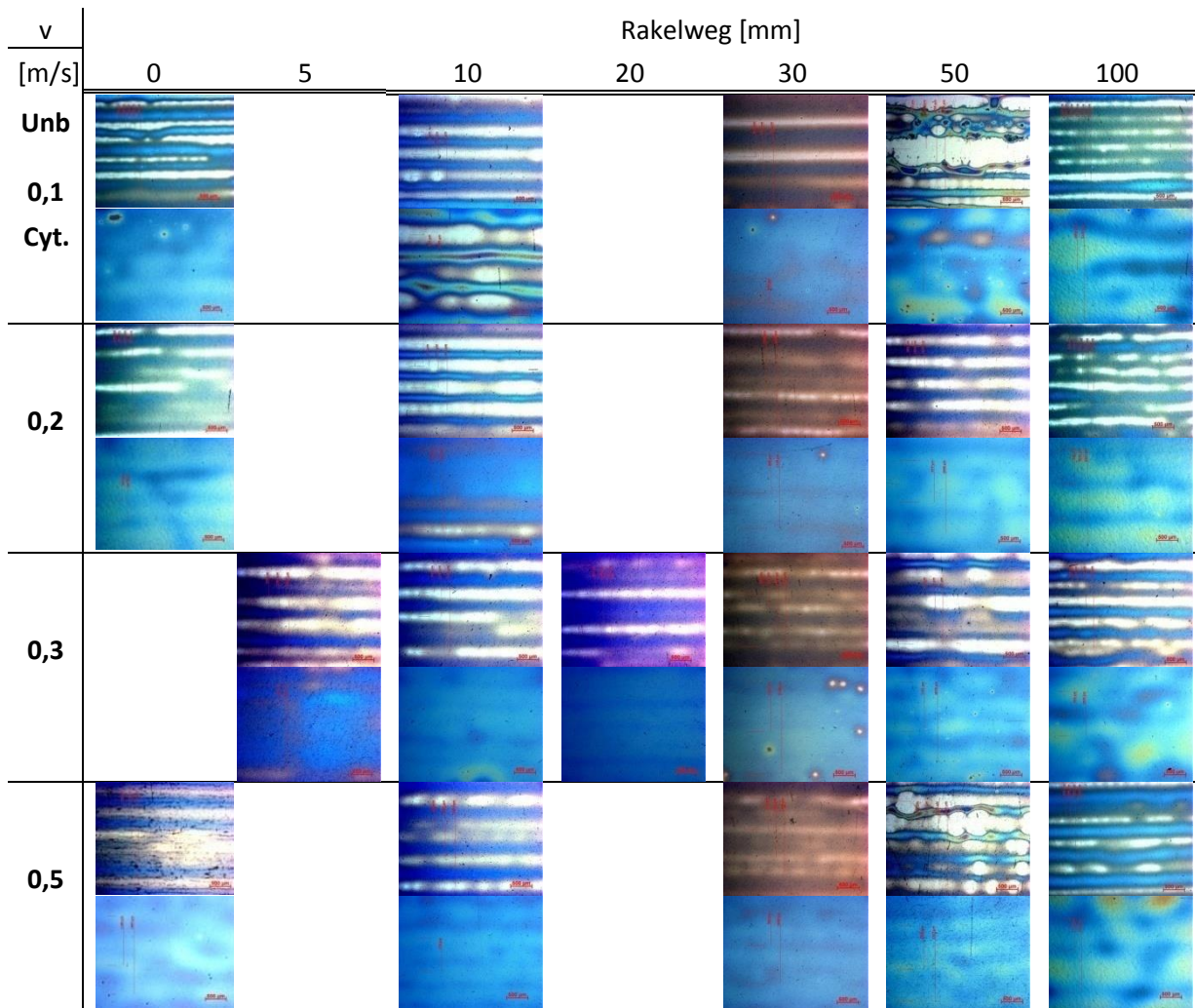


Abbildung 13-8: Übersicht von Clevios P 2 % EG (links) und Clevios P 5 % EG –Abdrucken (rechts) auf mit Plasma-vorbehandelter PET-Folie bei einer Geschwindigkeit von 0,3 m/s und unterschiedlichen Rakelwegen. Je Zelle ist immer ein Abdruck einer unbehandelten (oben) und Cytop™-behandelten (unten) Form abgebildet; Schöpfvolumen 18 ml/m².

