

# **Gedruckte elektrochemische Leuchtzellen auf Basis von biologisch kompatiblen und biologisch abbaubaren Materialien**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

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

angenommene

DISSERTATION

von

M.Sc., Zimmermann, Johannes  
geb. in Bad Mergentheim

Datum der mündlichen Prüfung:	6. Februar 2019
Hauptreferent:	Dr. Gerardo Hernandez-Sosa
Korreferent:	Prof. Dr. Uli Lemmer
Korreferent:	Prof. Dr. Wolfgang Kowalsky



---

# Kurzfassung

Die Bioelektronik beschäftigt sich aktuell mit der Erschließung neuer Anwendungsgebiete im Bereich der Medizintechnik sowie mit der Entwicklung von tragbarer und nachhaltiger Elektronik. Aufgrund der vielfältigen Nutzbarkeit als Beleuchtung, Display oder für therapeutische Zwecke sind lichtemittierende Bauteile für das Forschungsfeld von besonderem Interesse. Als Voraussetzung für die Marktreife solcher Technologien verlangt es nach einer kosteneffizienten Herstellung und Bauteilen, die aus biologisch kompatiblen und biologisch abbaubaren Materialien bestehen. Diese Anforderungen wurden durch lichtemittierende elektrochemische Leuchtzellen (LEC) basierend auf Biomaterialien erfüllt, die durch industrierelevante Druckprozesse hergestellt wurden. Eine LEC besteht aus nur einer Aktivschicht, die aus der Flüssigphase abgeschieden werden kann und ist somit für die Fabrikation durch Drucktechniken besonders gut geeignet. Die drei Komponenten der LEC-Aktivschicht (Emitter, ionenleitfähiges Polymer und Elektrolyt) wurden in dieser Arbeit teilweise durch biologisch kompatible Materialien ersetzt. Funktionierende Bauteile konnten mit den Biomaterialien Poly(laktid-co-glykolid), Cholinacetat, Poly(caprolakton-co-trimethylencarbonat) und Tetrabutylammoniumbis(oxalato)borat hergestellt werden. Dabei lieferten LECs, die den Emitter Super Yellow zusammen mit dem ionenleitfähigen Polymer Poly(caprolakton-co-trimethylencarbonat) und dem Elektrolyten Tetrabutylammoniumbis(oxalato)borat nutzen, die besten Resultate bezüglich der Bauteilleistung. Diese LECs erreichten eine maximale Leuchtdichte von circa  $12\,000\text{ cd m}^{-2}$ , eine Einsatzspannung von  $3,7\text{ V}$ , eine maximale Stromausbeute von circa  $2\text{ cd A}^{-1}$  und eine Lebensdauer von über 100 Stunden. Vollständig gedruckte Bauteile bei denen sowohl die Aktivschicht als auch die Elektroden mit Drucktechniken wie Tintenstrahldruck und Rakeln abgeschieden wurden, konnten auf der biologisch abbaubaren Substratfolie Cellulosediacetat hergestellt werden. Die Leistung dieser Bauteile ist mit  $200\text{ cd m}^{-2}$  und einer Lebensdauer von wenigen Minuten zwar gering, allerdings bestehen die LECs, einschließlich des Substrats zu 99 Vol.-% aus Biomaterialien, weshalb diese unter Vorbehalt als biologisch abbaubar angesehen werden können und eine neue Referenz im Bereich der nachhaltigen Elektronik darstellen. Durch eine Weiterentwicklung des Druckprozesses wurden vollständig gedruckte LECs auf einer ultradünnen biologisch kompatiblen Parylene-C-Folie fabriziert. Diese Bauteile erreichten eine maximale Leuchtdichte von  $900\text{ cd m}^{-2}$ , eine Einsatzspannung von  $6,7\text{ V}$ , eine Stromausbeute von  $1\text{ cd A}^{-1}$  und eine Lebensdauer von 8,8 Stunden. Die digitale Strukturierung der Bauteile durch Tintenstrahldruck erlaubt die Herstellung von Pixelformen, die mit herkömmlichen Techniken nicht möglich sind. Beispiele demonstrieren eine hohe mechanische Flexibilität des Bauteils, was die Anwendung als tragbare Elektronik ermöglicht.



---

# Abstract

Bioelectronics is currently concerned with developing new areas of application in the fields of medical technology, wearable devices and sustainable electronics. Due to a diverse usability as for instance illumination, displays or therapeutic purposes light-emitting devices enjoy special attention in the research field. As a requirement for the marketability of this technology, cost-efficient production and devices made of biologically compatible and biodegradable materials are necessary. These requirements are met by light-emitting electrochemical cells (LECs) based on biomaterials produced by industrial printing processes. An LEC consists of only one active layer which can be deposited from the liquid phase and is therefore particularly suitable for fabrication by printing techniques. In this work the three components of an LEC active layer, i.e. emitter, ion-conductive polymer and electrolyte, were partially replaced by biologically compatible materials. Working devices could be produced with the biomaterials poly(lactic-co-glycolic acid), choline acetate, poly(caprolactone-co-trimethylene carbonate) and tetrabutylammonium bis-oxalato-borate, whereby LECs, which use the emitter Super Yellow together with the ion conductive polymer poly(caprolactone-co-trimethylene carbonate) and the electrolyte tetrabutylammonium bis-oxalato-borate, provide the best performance. The LECs achieved a maximum luminance of approximately  $12,000 \text{ cd m}^{-2}$ , a turn-on voltage of 3.7 V, a maximum efficiency of approximately  $2 \text{ cd A}^{-1}$  and an operational lifetime of over 100 hours. Fully printed devices, in which both the active layer and the electrodes were deposited with printing techniques such as inkjet printing and doctor blading, were produced on the biodegradable substrate film cellulose diacetate. Although the performance of these components with  $200 \text{ cd m}^{-2}$  and an operational lifetime of a few minutes is low, these LECs including the substrate are 99 vol% made of biomaterials and therefore are conditionally biodegradable and thus define a new reference for sustainable electronics. Through further development of the printing process, fully printed LECs were fabricated on an ultra-thin biocompatible Parylene C film. These components achieved a maximum luminance of  $900 \text{ cd m}^{-2}$ , a turn-on voltage of 6.7 V, an efficiency of  $1 \text{ cd A}^{-1}$  and an operational lifetime of 8.8 hours. The digital structuring of the components by inkjet printing allows the production of pixel shapes that are not possible with conventional techniques. Examples demonstrate a high mechanical flexibility of the devices, which enables the application as wearable electronics.



---

# Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

## Begutachtete Veröffentlichungen

1. **J. Zimmermann**, S. Schliske, M. Held, J. N. Tisserant, L. Porcarelli, A. Sanchez-Sanchez, D. Mecerreyes & G. Hernandez-Sosa. Ultra-thin Fully-printed Light-emitting Electrochemical Cells with Arbitrary Designs on Biocompatible Substrates.  
Eingereicht bei *Advanced Materials Technologies*.
2. **J. Zimmermann**, L. Porcarelli, T. Rödlmeier, A. Sanchez-Sanchez, D. Mecerreyes & G. Hernandez-Sosa (2018). Fully Printed Light-Emitting Electrochemical Cells Utilizing Biocompatible Materials.  
*Advanced Functional Materials*, 28(24), 1705795.
3. H. A. Rivera Tito, **J. Zimmermann**, N. Jürgensen, G. Hernández Sosa & M. E. Q. Caceda (2017). Simple light-emitting electrochemical cell using reduced graphene oxide and a ruthenium (II) complex.  
*Applied Optics*, 56(23), 6476-6484.
4. N. Jürgensen, M. Ackermann, T. Marszalek, **J. Zimmermann**, A. J. Morfa, W. Pisula, U. H. F. Bunz, F. Hinkel & G. Hernandez-Sosa (2017). Solution-Processed Bio-OLEDs with a Vitamin-Derived Riboflavin Tetrabutryrate Emission Layer.  
*ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(6), 5368-5372.
5. **J. Zimmermann**, N. Jürgensen, A. J. Morfa, B. Wang, S. Tekoglu & G. Hernandez-Sosa (2016). Poly (lactic-co-glycolic acid)(PLGA) as ion-conducting polymer for biodegradable light-emitting electrochemical cells.  
*ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(12), 7050-7055.
6. N. Jürgensen, **J. Zimmermann**, A. J. Morfa & G. Hernandez-Sosa (2016). Biodegradable polycaprolactone as ion solvating polymer for solution-processed light-emitting electrochemical cells.  
*Scientific reports*, 6, 36643.
7. K. M. Schelkle, M. Bender, S. Beck, K. F. Jeltsch, S. Stolz, **J. Zimmermann**, R. T. Weitz, A. Pucci, K. Müllen, M. Hamburger & U. H. F. Bunz (2016). Photo-Cross-Linkable Polymeric Optoelectronics Based on the [2+ 2] Cycloaddition Reaction of Cinnamic Acid.  
*Macromolecules*, 49(5), 1518-1522.
8. D. Nanova, M. Scherer, F. Schell, **J. Zimmermann**, T. Glaser, A. K. Kast, C. Krekeler, A. Pucci, W. Kowalsky, R. R. Schröder & R. Lovrinčić (2015). Why Inverted Small Molecule Solar Cells Outperform Their Noninverted Counterparts.  
*Advanced Functional Materials*, 25(41), 6511-6518.

## Buchbeiträge

„Morphology Engineering and Industrial Relevant Device Processing of Light-Emitting Electrochemical Cells” G. Hernandez-Sosa, A. J. Morfa, N. Jürgensen, S. Tekoglu & **J. Zimmermann**. Light-Emitting Electrochemical Cells, pp.139, (Ed. R. Costa) Springer, (2017)

## Konferenzbeiträge

**SPIE Optics and Photonics 2018, San Diego, USA, Vortrag:**

„Fully Printed Light-Emitting Electrochemical Cells comprising of Biomaterials“. **J. Zimmermann**, L. Porcarelli, T. Rödlmeier, A. Sanchez-Sanchez, D. Mecerreyes & G. Hernandez-Sosa

**Materials Research Society Fall Meeting 2016, Boston, USA, Vortrag:**

„Bio-compatible Poly(lactic-co-glycolic acid) as ion-conducting polymer in light-emitting electrochemical cells". **J. Zimmermann**, N. Jürgensen, A. Morfa, B. Wang, S. Tekoglu & G. Hernandez-Sosa

**Engineering and Life Conference 2016, Hannover, Poster:**

„Light-emitting electrochemical cells based on biocompatible materials“. **J. Zimmermann**, N. Jürgensen, A. Morfa, B. Wang, S. Tekoglu & G. Hernandez-Sosa

**3rd International Winterschool in Bioelectronics 2016, Kirchberg, Österreich, Poster:**

„Bio-degradable poly(lactic-co-glycolic acid) as ion-conducting polymer in light-emitting electrochemical cells“, **J. Zimmermann**, N. Jürgensen, A. Morfa, B. Wang, S. Tekoglu & G. Hernandez-Sosa

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung .....</b>	<b>i</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>iii</b>
<b>Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge.....</b>	<b>v</b>
Begutachtete Veröffentlichungen .....	v
Buchbeiträge .....	vi
Konferenzbeiträge.....	vi
<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>vii</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>xi</b>
<b>Vorwort.....</b>	<b>xiii</b>
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>1</b>
1.1 Motivation und Stand der Technik.....	1
1.2 Problemstellung .....	4
1.3 Gliederung dieser Arbeit .....	5
<b>2 Theoretische Grundlagen .....</b>	<b>7</b>
2.1 Organische Halbleiter.....	7
2.1.1 Elektronische Eigenschaften organischer Halbleiter.....	7
2.1.2 Injektion von Ladungsträgern .....	13
2.2 Lichtemittierende elektrochemische Leuchtzellen .....	17
2.2.1 Grundlegende Funktion .....	17
2.2.2 Funktionsmechanismen .....	20
2.2.3 Optoelektrische Messmethoden .....	23
2.2.4 Bauteiltypen.....	29
<b>3 Experimentelle Grundlagen.....</b>	<b>31</b>
3.1 Materialien .....	31
3.1.1 Definition „biologisch abbaubar“ und „biologisch kompatibel“ .....	31
3.1.2 Emitter .....	33
3.1.3 Elektrolyte.....	35
3.1.4 Ionenleitfähige Polymere .....	37
3.1.5 Elektrodenmaterialien .....	39
3.1.6 Elektroneninjektionsmaterial.....	42
3.1.7 Substratmaterialien .....	42
3.2 Bauteilherstellung .....	44
3.2.1 Tintenformulierung der LEC-Aktivschichten .....	45
3.2.2 Rotationsbeschichtung .....	45
3.2.3 Rakeln .....	46
3.2.4 Tintenstrahldruck.....	47
3.2.5 Vakuumsublimation .....	48
3.2.6 Verkapselung .....	49
3.3 Bauteilcharakterisierung .....	50

3.3.1	Optische und elektrische Charakterisierung .....	50
3.3.2	Morphologische Charakterisierung.....	51
3.3.3	Elektrochemische Charakterisierung .....	54
3.3.4	Bestimmung der Leitfähigkeiten .....	57
3.3.5	Bestimmung der Oberflächenenergie .....	60
<b>4</b>	<b>Feststoffelektrolyte auf Basis von Biomaterialien .....</b>	<b>62</b>
4.1	PLGA und TBABF <sub>4</sub> .....	62
4.1.1	Elektrochemische Stabilität.....	62
4.1.2	Ionische Leitfähigkeit .....	63
4.1.3	Morphologie.....	64
4.2	PLGA und Cholinisalze .....	66
4.2.1	Elektrochemische Stabilität.....	66
4.2.2	Ionische Leitfähigkeit und Morphologie von PLGA:Cholinacetat.....	68
4.2.3	Ionische Leitfähigkeit und Morphologie von PLGA:Cholinchlorid.....	69
4.3	PCL-co-TMC und TBABOB .....	71
4.3.1	Elektrochemische Stabilität.....	72
4.3.2	Ionische Leitfähigkeit .....	72
4.3.3	Morphologie.....	73
4.4	Zusammenfassung.....	75
<b>5</b>	<b>Bio-Feststoffelektrolyte in LEC-Aktivschichten.....</b>	<b>76</b>
5.1	Super Yellow, PLGA und TBABF <sub>4</sub> .....	76
5.1.1	Optimierung .....	76
5.1.2	Einsatzspannung .....	78
5.1.3	LIV-Charakteristik und Einschaltzeit.....	79
5.1.4	Lebensdauer.....	80
5.2	Super Orange, PLGA und Cholinacetat .....	82
5.2.1	Optimierung .....	82
5.2.2	Bauteilleistung.....	84
5.2.3	Variation des Monomerverhältnisses und Lebensdauer .....	86
5.3	Super Yellow, PCL-co-TMC und TBABOB .....	87
5.3.1	Optimierung .....	87
5.3.2	LIV-Charakteristik .....	89
5.3.3	Einschaltzeit .....	91
5.3.4	Lebensdauer.....	93
5.4	Zusammenfassung.....	95
<b>6</b>	<b>Gedruckte LECs basierend auf Biomaterialien.....</b>	<b>97</b>
6.1	Cellulosediacetat .....	97
6.1.1	Teilweise gedruckte LECs .....	98
6.1.2	Vollständig gedruckte LECs .....	103
6.1.3	Zusammenfassung und Beurteilung der gedruckten LECs .....	106
6.2	Parylene-C .....	108
6.2.1	Herstellungsprozess auf Parylene-C.....	108
6.2.2	Bauteilcharakterisierung und digitale Strukturierung.....	113
6.3	Zusammenfassung.....	119
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>120</b>

<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>125</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>129</b>
<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>131</b>
<b>Anhang .....</b>	<b>145</b>
A    Liste fluoreszierender Stoffe natürlichen Ursprungs .....	145
B    Gedruckte Elektrodenstrukturen .....	148
C    Tintenformulierungen und Prozessparameter .....	149
<b>Danksagung .....</b>	<b>153</b>
<b>Erklärung .....</b>	<b>155</b>



# Abkürzungsverzeichnis

OLED	Organische Leuchtdiode (englisch: <i>organic light-emitting diode</i> )
OPV	organische Fotovoltaik (englisch: <i>organic photovoltaics</i> )
OFET	Organischer Feldeffekt Transistor (englisch: <i>organic field-effect transistor</i> )
IOT	Internet der Dinge (englisch: <i>internet of things</i> )
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Polystyrensulfonat
LEC	Elektrochemische Leuchtzelle (englisch: <i>light-emitting electrochemical cell</i> )
HOMO	Im Grundzustand höchstes besetztes Molekülorbital (englisch: <i>highest-occupied-molecular orbital</i> )
LUMO	Im Grundzustand niedrigstes nicht-besetztes Molekülorbital (englisch: <i>lowest-unoccupied molecular orbital</i> )
EA	Elektronenaffinität
IP	Ionisationspotential
SRH	Shockley-Read-Hall
ED	Elektrodynamisch
ECD	Elektrochemische Dotierung
LIV	Leuchtdichte-Strom-Spannung
ESF	Elektrochemisches Stabilitätsfenster
PLEC	Polymer elektrochemische Leuchtzelle
FE	Feststoffelektrolyt
ITMC	ionischer Übergangsmetallkomplex (englisch: <i>ionic transition-metal complex</i> )
SY	Super Yellow
SO	Super Orange
TBABF <sub>4</sub>	Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat
TBABOB	Tetrabutylammoniumbis(oxalato)borat
PLGA	Poly(laktid-co-glykolid) (englisch: <i>poly(lactic-co-glycolic acid)</i> )

M <sub>w</sub>	Molekulargewicht
PCL-co-TMC	Poly(caprolakton-co-trimethylencarbonat)
CL	Caprolakton
TMC	Trimethylencarbonat
T <sub>g</sub>	Glasübergangstemperatur
T <sub>M</sub>	Schmelztemperatur
ITO	Indiumzinnoxid (englisch: <i>indium tin oxide</i> )
ZnO	Zinkoxid
CA	Cellulosediacetat
PVA	Polyvinylalkohol
AFM	Rasterkraftmikroskopie (englisch: <i>atomic force microscopy</i> )
Fc	Ferrocene
BK	Benetzungskurve
b. E.	beliebige Einheiten
OFE	freie Oberflächenenergie

---

# Vorwort

Die in dieser Arbeit vorgestellten Forschungsergebnisse entstanden im Zeitraum zwischen dem 1. Februar 2015 und dem 31. Oktober 2018 und wurden im Zuge des vom Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Projekts „BioLicht“ (FKZ: 3X5526) durchgeführt. Die Projektmittel wurden von dem Nachwuchsgruppenleiter Herrn Dr. Gerardo Hernandez-Sosa zunächst für den Zeitraum vom 1. November 2014 bis zum 31. Oktober 2018 beantragt und vom BMBF bewilligt. Da die Anforderungen des Projektträgers bezüglich des wissenschaftlichen Erkenntnisgewinns und der im Projektantrag festgesetzten Meilensteine zeitgerecht erfüllt wurden, erfolgte im Laufe des Frühjahres 2018 eine weitere Verlängerung der Finanzierung bis zum 31. Oktober 2020.

Die experimentellen Arbeiten wurden in den Räumlichkeiten der InnovationLab GmbH in Heidelberg durchgeführt. Die InnovationLab GmbH besteht seit 2008 als gemeinsames Projekt verschiedener Universitäten und Industriepartnern. Zum Zeitpunkt des Abschlusses dieser Arbeit gehörten zu den Anteilseignern: das Karlsruher Institut für Technologie, die Universität Heidelberg, BASF, SAP SE und Heidelberger Druckmaschinen AG. Das Unternehmen wurde als eine gemeinsame Forschungs- und Entwicklungsplattform im Bereich gedruckter organischer Elektronik gegründet, welche dem wissenschaftlichen Austausch und der gemeinsamen Nutzung von Ressourcen dient.

Heidelberg, im Dezember 2018

Johannes Zimmermann



# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation und Stand der Technik

Die organische Halbleitertechnik ist ein Teilgebiet der Elektronik, das in den letzten 50 Jahren beeindruckende Ergebnisse hinsichtlich der Entwicklung von Bauteilen und Anwendungsmöglichkeiten geliefert hat. Der erste Bericht eines leitfähigen organischen Materials stammt aus dem Jahr 1862 und geht auf Henry Letheby und dessen Arbeit zum Polymer Polyanilin zurück<sup>[1]</sup>. Ab den 1950er Jahren rückte das Forschungsgebiet stärker in den Fokus vieler Wissenschaftler, wodurch zahlreiche neue organische Materialien mit leitenden oder halbleitenden Eigenschaften entdeckt und entwickelt wurden<sup>[2,3]</sup>. Der Durchbruch der Technologie hinsichtlich praktischer Anwendungszwecke erfolgte im Jahr 1987 durch die Herstellung der ersten organischen Leuchtdiode von Ching W. Tang und Steven Van Slyke<sup>[4]</sup>. Motiviert vom Ausblick auf flexible und ultraleichte Elektronik, deren Eigenschaften durch chemische Synthese frei gewählt werden können, entstanden in den 1990er Jahren eine Vielzahl von wissenschaftlichen Arbeiten, die dazu führten, dass die organische Elektronik unseren Alltag veränderte<sup>[5,6]</sup>. Bezüglich der Anwendungsgebiete kann man grob einteilen in organische Leuchtdioden (**OLED**), organische Photovoltaik (**OPV**) und organische Feldeffekttransistoren (**OFET**). OLEDs sind mit Sicherheit die Technologie, die den beeindruckendsten Werdegang hinter sich hat, da sie die Displaytechnologie revolutionierte<sup>[7]</sup>. Bildschirme mit einer Dicke von nur wenigen Millimetern, darüber hinaus noch flexibel und mit einer überragenden Kontrasttiefe, sind aktuell für jedermann erhältlich. Mit einem prognostizierten Marktvolumen von 48,8 Milliarden US-Dollar für das Jahr 2023 zeigt sich, dass der Weg der organischen Leuchtdiode noch nicht zu Ende ist<sup>[8]</sup>. Bezüglich der Marktreife der OPV und OFETs ist allerdings noch Entwicklungsarbeit zu leisten. Obwohl mit Perovskitsolarzellen in der jüngeren Vergangenheit große Fortschritte erzielt werden konnten, mangelt es der OPV und OFETs derzeit noch an Leistung und der nötigen Lebensdauer, um mit der anorganischen Elektronik zu konkurrieren. Ein Ersetzen anorganischer Elektronik wäre wünschenswert, da sich die organische Elektronik mit einem geringeren Energieaufwand und mit nachhaltigeren Technologien produzieren lässt und ist im Falle der OLED auch bereits teilweise gelungen. Allerdings ist dieser Ansatz für die allermeisten elektrischen Bauteile unrealistisch, weshalb aktuelle Forschungsbemühungen dazu tendieren, die organische Elektronik als unabhängige Technologie zu betrachten mit der sich neue Anwendungsmöglichkeiten erschließen lassen, die dem gegenwärtigen Stand der Technik verwehrt sind. Ein Forschungsgebiet, auf dem genau dies geschieht, ist die Bioelektronik, die im Allgemeinen eine Brücke zwischen biologischem Gewebe und elektronischen Bauteilen schaffen will, zu Gunsten von diagnostischen und therapeutischen Zwecken. Sie hat

aber auch zum Ziel, nachhaltiger als aktuelle Technologien zu funktionieren und versucht den Ausstoß an elektronischem Abfall zu reduzieren<sup>[9]</sup>. Die Eigenschaften der organischen Elektronik erscheinen für diese Zwecke optimal, da mit ihr Bauteile hergestellt werden können, die mechanisch flexibel und extrem leicht sind. Darüber hinaus existiert eine Schnittmenge an organischen Materialien, die biologischen Ursprungs oder mit lebendem Gewebe kompatibel sind und dennoch leitende oder halbleitende Eigenschaften besitzen<sup>[10]</sup>.

Die wichtigsten Arbeiten im Bereich der Bioelektronik lassen sich in verschiedene Themengebiete unterteilen. Auf dem Gebiet der Nanomedizin, die als Zielsetzung die Modifikation einzelner Zellen und die Integration winziger elektrischer Bauteile in lebende Organismen hat, konnte Beeindruckendes geleistet werden. So gelang es zum Beispiel Schubert et. al. in lebenden Zellen einen Laser zu integrieren, wodurch die Nachverfolgung von Zellen während biologischer Prozesse verbessert werden kann<sup>[11]</sup>. Die Optogenetik ist als Teilbereich der Nanomedizin ein relativ junges Forschungsgebiet, das sich mit der Steuerung von biologischen Vorgängen wie der Genexpression und synaptischen Signalen durch Licht beschäftigt<sup>[12,13]</sup>. Die größte Herausforderung bei der praktischen Umsetzung ist es hierbei, Lichtquellen in Kontakt mit biologischem Gewebe zu bringen, ohne eine Schädigung des Organismus hervorzurufen. Von Kim et. al. wurde eine minimalinvasive Methode zur Integration von Halbleiterbauteilen in Organismen entwickelt<sup>[14]</sup>. Diese wurde genutzt um eine mikro-LED in das Gehirn von Labormäusen einzupflanzen. Die Prozedur war für die Mäuse erstaunlicherweise nicht schädlich, vielmehr konnte ihr Verhalten über Lichtimpulse, die durch die LED abgegeben wurden, beeinflusst werden. Um das Potential solcher Entwicklungen weiter zu nutzen besteht ein großes Interesse an der Untersuchung von Materialien für implantierbare Elektronik. Kim et. al. stellten in ihrer Veröffentlichung Transistorstrukturen auf Seidenphasern vor<sup>[15]</sup>. Hierbei wurden Siliziumtransistoren in einem aufwendigen Transferprozess von einer Trägerplatte auf ein Substrat aus Seidenphasern aufgebracht. Nachdem das Bauteil in Mäuse implantiert wurde, konnte über einen Zeitraum von zwei Wochen keine Reizung des Gewebes festgestellt werden. Das Seidensubstrat ist zersetzbar, die anorganischen Transistoren bleiben jedoch erhalten und können nicht abgebaut werden. Die Herstellung implantierbarer aktiver Halbleiterbauteile ist mit der herkömmlichen Anorganik nicht realisierbar, allerdings bieten organische Moleküle wie zum Beispiel das Polymer Poly(3,4-ethylendioxythiophen)-Polystyrenulfonat (**PEDOT:PSS**), das über eine ausgezeichnete Biokompatibilität verfügt, die Möglichkeit, Elektronik und Biologie zu vereinen<sup>[16-18]</sup>. PEDOT:PSS wurde unter anderem zur Modellierung synaptischer Signale genutzt und konnte zur Herstellung organischer Transistoren im Vaskularsystem von Pflanzen verwendet werden<sup>[19-21]</sup>. Als weiteren Ansatz entwickelten Nizamoglu et. al. implantierbare Lichtleiter aus polymerisierter Milchsäure für fotomedizinische Anwendungen<sup>[22]</sup>. Diese können das Licht einer externen Lichtquelle an die gewünschte Stelle im Gewebe leiten.

Ein weiteres Themengebiet, der Bioelektronik ist die Entwicklung von tragbarer Elektronik. Diese beschäftigt sich mit dem Design ultraleichter Bauteile, die sich an die Haut des Trägers anpassen oder in dessen Kleidung integriert werden können. Konkrete Anwendungen sind zum Beispiel Displays und Beleuchtung in Kleidung, aber auch Sensoren zur Überwachung physiologischer Vorgänge<sup>[23-25]</sup>. Diese Technologie ist besonders für das Zeitalter des *Internet of Things (IoT)* relevant, das von vielen Experten bereits eingeläutet wurde, da die fortschreitende digitale Vernetzung unseres Alltags entsprechende Hardwarelösungen braucht, die unseren täglichen Gepflogenheiten nicht in die Quere kommen<sup>[26-28]</sup>. Spannende Arbeiten zu diesem Thema wurden von Yokota et. al. gemacht, die einen tragbaren Sensor zum Messen des Blutzuckers entwickelten<sup>[29]</sup>. Dieser bestand aus einer organischen Fotodiode und einer organischen Leuchtdiode. Des Weiteren ist die Arbeit von Roy et. al. zu erwähnen, die ein Sensorsystem zur Erkennung von Gesichtsausdrücken vorstellten, das für längere Zeit auf der Haut getragen werden konnte<sup>[30]</sup>.

Die große Menge an Elektroschrott von 44,7 Millionen Tonnen pro Jahr weltweit (Stand 2016), hat viele Forscher dazu veranlasst die Idee nach einer nachhaltigen Produktion von elektronischen Bauteilen zu verfolgen und bioabbaubare Elektronik zu entwickeln<sup>[31]</sup>. In mehreren Veröffentlichungen von Vladu et. al. wurden eine Reihe an Biomaterialien vorgestellt, die Komponenten in herkömmlicher Elektronik ersetzen können<sup>[10,32,33]</sup>. Die Studie nennt natürliche Stoffe mit Halbleitereigenschaften wie  $\beta$ -Caroten und Indigo. Letzteres konnte erfolgreich als Halbleiter in einem OFET verwendet werden<sup>[34]</sup>. Des Weiteren werden diverse Biopolymere wie zum Beispiel Desoxyribonukleinsäure genannt, welche gut als Dielektrikum funktioniert, und eine Liste an Materialien, die als Substrat in Frage kommen, zum Beispiel Papier, Cellulose, Schellack und Seide<sup>[35]</sup>. Weitere interessante Studien über die Integration von Biomaterialien in organischen Bauteilen stammen von Tajima et. al.. Hier wurden der Blutfarbstoff Hemin und das zur Photosynthese notwendige Molekül Chlorophyll als Emitter in OLEDs verwendet<sup>[36-39]</sup>.

Als kritischen Punkt für praktische Zwecke kann die Stromversorgung der oben genannten Anwendungen ausgemacht werden. Allerdings wurden auch hierzu in den letzten Jahren wegweisende Publikationen veröffentlicht, die bioabbaubare und ultraleichte Batterien mit signifikanter Kapazität und Leistung präsentieren. Insbesondere sei auf die Arbeiten von Yin et. al. und Jia et. al. verwiesen<sup>[40,41]</sup>.

Zusammenfassend sei gesagt, dass im Bereich der Bioelektronik eine große Aktivität zu verzeichnen ist. Die Forschung entwickelt sich in verschiedene Richtungen, während neue Anwendungen entstehen oder sich gerade in einer Entwicklungsphase befinden. Lichtemittierende Bauteile stellen einen wichtigen Aspekt aktueller Forschungsbemühungen dar, da diese sowohl für fotomedizinische Anwendungen als auch für neue Displaytechnologien und Beleuchtung im Bereich der tragbaren Elektronik relevant sind.

### 1.2 Problemstellung

Alle Anwendungen und Bauteile im Bereich der Bioelektronik, wie sie im vorherigen Abschnitt beschrieben wurden, haben ein Problem bezüglich ihrer Lebenszeit. Eine ultraleichte Bauweise bewirkte eine starke Anfälligkeit für Abnutzung, zudem haben viele Biomaterialien nicht die elektrochemische Stabilität wie synthetische oder anorganische Stoffe<sup>[6]</sup>. Medizinprodukte müssen zumeist aus hygienischen Gründen nach der Benutzung entsorgt werden und bioabbaubare Materialien haben per Definition eine absehbare Lebensdauer. Obgleich die Umweltverträglichkeit und Abbaubarkeit die Produktion an bestehendem umweltschädlichem Abfall minimiert, bleibt doch die Frage nach einer kosteneffizienten Herstellung solcher Produkte mit begrenzter Lebensspanne. Eine Marktreife der Bioelektronik scheint nur möglich, insofern sich diese auch entsprechend günstig produzieren lässt.

Eine weitere Anforderung, die gerade im Bereich der tragbaren Elektronik und IOT Relevanz bekommt, ist die Nachfrage nach personalisierten Bauteilen<sup>[42]</sup>. Da jeder Benutzer in seinen Körpermaßen variiert und Sensoren an unterschiedlichen Stellen angebracht werden müssen, sollte das Layout und die Struktur der Bauteile möglichst variable und leicht zu verändern sein.

Eine Lösung für diese Probleme ist der digitale Druck<sup>[43-45]</sup>. Mit Drucktechniken ist es nicht nur möglich organische Elektronik kosteneffizient und im großem Maßstab, zum Beispiel durch Rolle-zu-Rolle-Verfahren, herzustellen, sie erlaubt es darüber hinaus die Bauteilstruktur spontan zu verändern, wenn ein digitales Verfahren wie der Tintenstrahldruck verwendet wird<sup>[46]</sup>.

Die Anforderungen für diese Arbeit bestehen folglich darin, lichtemittierende Bauteile herzustellen, die sowohl für die praktische Anwendung als Bioelektronik als auch für eine kosteneffiziente Herstellung die nötigen Voraussetzungen mitbringen. Dafür ist es wichtig, dass die Bauteile zu einem hinreichenden Anteil aus Biomaterialien bestehen und eine mechanisch flexible Struktur besitzen um in Kontakt mit biologischem Gewebe gebracht werden zu können. Weiterhin müssen die Bauteile durch digitale Drucktechniken hergestellt werden, um das Layout leicht verändern zu können und die Produktionskosten niedrig zu halten.

Basierend auf Studien, die dieser Arbeit vorausgegangen sind, wurde die lichtemittierende elektrochemische Leuchtzelle (**LEC**) als Bauteil identifiziert, das sich für die Herstellung durch Druckprozesse besonders gut eignet<sup>[47-49]</sup>. Die LEC besteht im Gegensatz zur OLED nur aus einer einzigen Aktivschicht und nicht aus einem Schichtsystem. Dies ist für die Flüssigprozessierung ein entscheidender Vorteil, da die Abscheidung mehrerer Schichten übereinander aus einer Lösung diverse Probleme mit sich bringt, da die darunterliegende Schicht durch die frisch aufgetragene angelöst und zerstört werden kann<sup>[50,51]</sup>.

Die erste Zielsetzung dieser Arbeit ist die Entwicklung einer LEC-Aktivschicht basierend auf Biomaterialien und die Optimierung der Bauteilleistung damit diese für eventuelle Anwendungen ausreichend ist. Als zweites Ziel werden Prozesse zur Herstellung der LECs basierend auf Drucktechniken entwickelt. Hierzu muss nicht nur die Aktivschicht durch einen Druckprozess abgeschieden werden, sondern auch die Elektroden zur Kontaktierung. Es werden verschiedene Substrate mit unterschiedlichen Eigenschaften bezüglich ihrer biologischen Kompatibilität und Abbaubarkeit verwendet.

### **1.3 Gliederung dieser Arbeit**

Die Aufteilung dieser Arbeit erfolgt in sieben Kapitel. Auf das erste Kapitel, die Einleitung, folgen die theoretischen Grundlagen. Hier wird die Physik organischer Halbleiter beschrieben und Grenzflächenphänomene zwischen Organik/Organik und Organik/Metall-Oberflächen werden aufgezeigt, um die Funktion von lichtemittierenden organischen Bauteilen, die auf der Injektion von Ladungsträgern in organische Moleküle basieren, zu erklären. Des Weiteren befasst sich dieses Kapitel mit der elektrochemischen Leuchtzelle. Hier werden die Funktionsweise, optoelektrische Messmethoden und verschiedene Bauteiltypen analysiert.

In Kapitel 3 sind die experimentellen Grundlagen und Details zu den durchgeführten Experimenten beschrieben. Im ersten Teil des Kapitels werden alle Materialien, die zur Bauteilfertigung benutzt wurden beschrieben. Anschließend befasst sich das Kapitel mit der Bauteilherstellung und den damit verbundenen Prozessen und Techniken. Im letzten Abschnitt geht es um die verschiedenen Messmethoden mit denen die Bauteile charakterisiert wurden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit umfassen die Kapitel 4, 5 und 6. Im 4. Kapitel sind die Ergebnisse einer Vorauswahl an Biomaterialien, hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit für die Verwendung in LECs, gezeigt. Das 5. Kapitel beschreibt die Herstellung der LEC-Aktivschicht basierend auf Biomaterialien und die Optimierung der Bauteilleistung. Weiterhin werden Erkenntnisse über den Zusammenhang zwischen Materialeigenschaften und deren Einfluss auf die Funktion des Bauteils genannt. Der letzte Ergebnisteil (Kapitel 6) untersucht die Herstellung kompletter Bauteile durch Drucktechniken. Die Prozessentwicklung zur Herstellung von vollständig gedruckten LECs basierend auf Biomaterialien wird beschrieben. Dies umfasst zum einen die Fabrikation von größtenteils biologisch abbaubaren Bauteilen zur Reduktion von elektronischem Abfall und zum anderen den Druck von digital strukturierten LECs auf ultradünnen biologisch kompatiblen Substraten für eventuelle Anwendungen im Bereich der tragbaren Elektronik. Die Funktionalität der Bauteile wird an mehreren Beispielen demonstriert.

Kapitel 7 ist eine Zusammenfassung, welche die wichtigsten Erkenntnisse dieser Arbeit in kompakter Form bereitstellt und die Ergebnisse abschließend mit Hinblick auf die weitere Entwicklung dieser Forschung bewertet.

Messwerte und Daten, die für das Verständnis der Ergebnisse nicht zwingend notwendig sind, aber zum genauen Nachvollziehen der Experimente Relevanz besitzen oder zusätzliche Informationen liefern, sind in den Anhängen A, B und C zusammengefasst.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Organische Halbleiter

#### 2.1.1 Elektronische Eigenschaften organischer Halbleiter

Bei der Betrachtung von Halbleitern wird zwischen organischen und anorganischen Halbleitern unterschieden. In anorganischen Halbleitern sorgt der Überlapp der Atomorbitale im periodischen Kristallgitter für eine Aufspaltung in Leitungs- und Valenzband<sup>[52]</sup>. Bei organischen Halbleitern ist die Ursache für das Auftreten halbleitender Eigenschaften die Hybridisierung der Atomorbitale von Kohlenstoff und den daraus resultierenden möglichen Molekülbindungen.

##### 2.1.1.1 Hybridorbital-Modell

Kohlenstoff besitzt sechs Elektronen in der Atomhülle. Nach den Hund'schen Regeln und dem Aufbauprinzip sind diese auf die entsprechenden Atomorbitale verteilt<sup>[53,54]</sup>. Man findet im Grundzustand des Atoms je zwei Elektronen im 1s- und 2s-Orbital und jeweils zwei einfach besetzte 2p-Orbitale. Die s-Orbitale sind in ihrer Aufenthaltswahrscheinlichkeitsverteilung kugelsymmetrisch um den Atomkern, die p-Orbitale sind hantelförmig. Nach diesem Prinzip der Orbitalbesetzung stehen für die Bindung mit anderen Atomen zwei einfach besetzte p-Orbitale zur Verfügung stehen<sup>[53]</sup>. Kohlenstoff kann aber auch Molekülbindungen eingehen, bei denen auch 3 oder 4 Bindungsorbitale beteiligt sind. Dies liegt daran, dass es energetischer günstiger sein kann, wenn sich aus der Linearkombination von 2s- und 2p-Orbitalen neue Orbitale bilden. Diesen Prozess nennt man Hybridisierung der Atomorbitale. Im Fall von Kohlenstoff besteht die Möglichkeit, dass sich drei verschiedene Hybridorbitale bilden, die als  $sp^1$ ,  $sp^2$  und  $sp^3$  bezeichnet werden und diese für die unterschiedlichen Molekülbindungen verantwortlich sind. Von diesen drei Hybridisierungen ist die  $sp^2$ -Hybridisierung besonders hervorzuheben, da diese der Grund für die halbleitenden Eigenschaften vieler organischer Stoffe ist. In diesem Fall entstehen drei neue  $sp^2$ -Orbitale, welche in einer Ebene im Winkel von  $120^\circ$  zueinander angeordnet sind. Ein 2p-Orbital bleibt unverändert und steht senkrecht auf der Ebene der  $sp^2$ -Orbitale. Die  $sp^2$ - und das 2p-Orbitale sind in dieser Konfiguration einfach besetzt und können also potentiell Bindungen eingehen<sup>[55,56]</sup>.

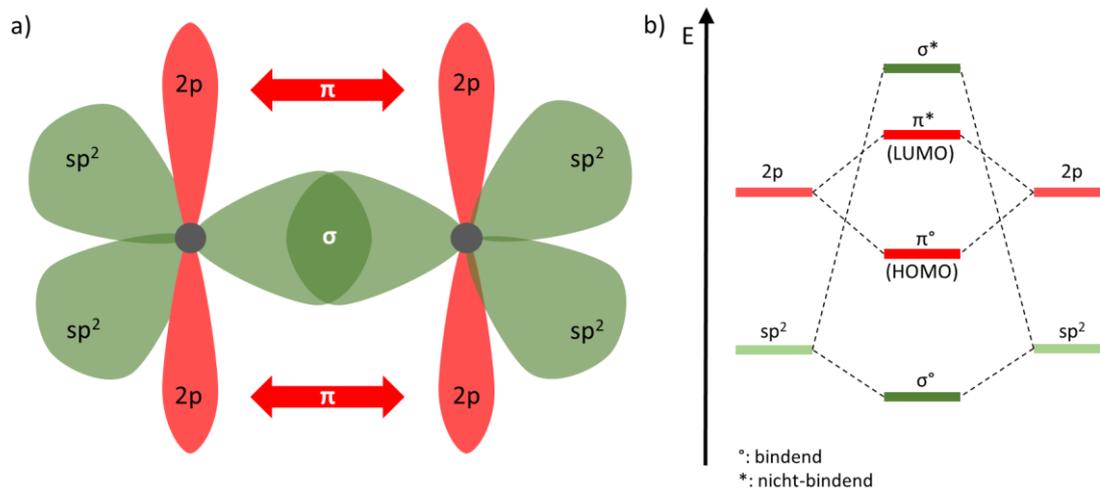


Abbildung 2.1 a) Darstellung der Molekülorbitale bei der Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen in der  $sp^2$ -Hybridisierung. b) Energieniveaus bei der Molekülbindung von Kohlenstoff in der  $sp^2$ -Hybridisierung.

In Abbildung 2.1 a) ist die Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen in der  $sp^2$ -Hybridisierung gezeigt. Durch den Überlapp zweier  $sp^2$ -Orbitale entsteht eine sogenannte  $\sigma$ -Bindung. Diese Art der Bindung ist energetisch äußerst stabil und somit maßgeblich für den Zusammenhalt des Moleküls verantwortlich. Die  $2p$ -Orbitale gehen weiterhin eine weniger starke  $\pi$ -Bindung ein, welche sich über einen größeren Abstand als die  $\sigma$ -Bindung erstreckt<sup>[53,57]</sup>. In Abbildung 2.1 b) ist gezeigt, dass es zu jeder dieser Bindungen ein bindendes und ein nicht-bindendes Energieniveau gibt. Bei der Besetzung des bindenden Niveaus befindet sich das System in einem niedrigeren Energiezustand. Bindendes und nicht-bindendes Energieniveau der  $\pi$ -Bindung werden als **HOMO** (*highest-occupied-molecular-orbital*) und **LUMO** (*lowest-unoccupied-molecular-orbital*) bezeichnet. Diese beiden Zustände haben, je nach genauer Struktur des Materials, einen Abstand im optisch relevanten Bereich von circa 1-3 eV. Sie bilden im organischen Halbleiter das Äquivalent zu Leitungs- und Valenzband im anorganischen. Des Weiteren besitzen Ladungsträger in den HOMO- und LUMO-Leveln eine erhöhte Leitfähigkeit, wie im nächsten Abschnitt erklärt wird.

### 2.1.1.2 Intramolekularer Ladungstransport

In der  $sp^2$ -Hybridisierung kann ein Kohlenstoffatom über  $\sigma$ -Bindungen mit drei anderen Atomen einen Molekülkomplex bilden. Dies ist die Ursache für die zweidimensionale hexagonale Struktur, welche in vielen Halbleitern vorliegt, siehe Abbildung 2.2. Während die Elektronen in den  $sp^2$ -Orbitalen lokalisiert sind, ist es für die Elektronen in den  $p$ -Orbitalen nicht eindeutig festlegbar, mit welchem Bindungspartner diese wechselwirken. Da die  $p$ -Elektronen sich nicht einem bestimmten  $\pi$ -Orbital zuordnen lassen, spricht man von einer Delokalisierung der Ladungsträger oder einem System aus konjugierten Bindungen<sup>[53,57]</sup>. Wird ein Elektron aus dem HOMO in das LUMO angehoben, beziehungsweise werden entsprechend Ladungsträger injiziert, entstehen freie Ladungsträger, die sich

von  $\pi$ -Bindung zu  $\pi$ -Bindung bewegen können und somit die intramolekulare Leitfähigkeit des Moleküls bewirken.

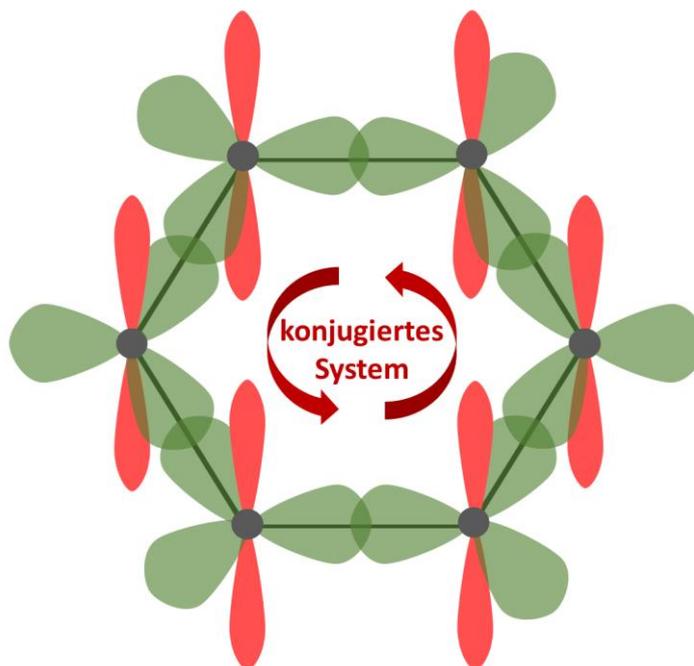


Abbildung 2.2 Konjugierte Molekülstruktur aus  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen.

### 2.1.1.3 Intermolekularer Ladungstransport

Die intermolekulare Leitfähigkeit, also der Ladungstransport von einem Molekül zu einem anderen, lässt sich durch einen statistischen „Hopping“-Prozess beschreiben. Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Elektron einen intermolekularen Sprung vollzieht, hängt stark von der Morphologie, also von der Lage der Moleküle zueinander, ab. Wichtig ist auch die Temperatur: während die Leitfähigkeit in anorganischen Halbleitern durch Phonon-Phonon-Streuung mit steigender Temperatur abnimmt steigt die intermolekulare Leitfähigkeit in organischen Halbleitern durch thermische Anregung. Dies ist ein qualitativer Unterschied zwischen den beiden Halbleiterarten. Die Rate  $k_{ET}$  mit der intermolekularer Ladungstransport stattfindet, lässt sich mit folgender Gleichung beschreiben<sup>[53,58]</sup>:

$$k_{ET}(T) = \frac{4\pi}{h} \frac{1}{\sqrt{4\pi k_B T}} t^2 \exp\left(-\frac{\zeta}{4k_B T}\right). \quad (1)$$

Hier beschreibt  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum,  $k_B$  die Boltzmannkonstante,  $T$  die Temperatur und  $t$  bezeichnet das Transferintegral der beteiligten Molekülorbitale.  $\zeta$  ist der Ausdruck für die Reorganisationsenergie, die strukturelle Veränderungen der Moleküle durch den Ladungstransfer beschreibt.

Mit dem Bässler-Modell lässt sich die Mobilität im intermolekularen Ladungstransport abschätzen<sup>[56]</sup>. Das Modell geht davon aus, dass die freien Transportstellen und deren Energie statistisch gaußverteilt sind. Für die Mobilität  $\mu$  im Bässler-Modell folgt:

$$\mu(T) = \mu_0 \exp\left(-C \left(\frac{\sigma}{k_B T}\right)^2\right). \quad (2)$$

$\mu_0$  ist die Mobilität eines Halbleiters ohne Unordnung.  $C$  ist eine Skalierungskonstante und  $\sigma$  ist die Standardabweichung der Gaußverteilung der Zustandsdichte der Transportstellen. Die Mobilität von amorphen organischen Halbleitern liegt typischer Weise bei circa  $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

#### 2.1.1.4 Dotierung organischer Halbleiter

Wie in anorganischen Halbleitern kann auch in organischen durch Dotierung die Leitfähigkeit des Materials erhöht werden, indem freie Ladungsträger erzeugt werden. In der Anorganik wird die Dotierung durch das Einfügen von Fehlstellen und freien Elektronen ins Kristallgitter des Halbleiters erreicht. Bei organischen Halbleitern handelt es sich allerdings um amorphe Materialien, weshalb dieses Prinzip nicht funktionieren kann. Eine Möglichkeit einen organischen Halbleiter dennoch zu dotieren, besteht zum Beispiel durch elektrostatische Dotierung. Diese kann auf zwei Arten geschehen: (i) Dem organischen Halbleiter werden Moleküle beigemischt, deren HOMO über dem LUMO des zu dotierenden Halbleiters liegen. Dabei transferieren Elektronen aus dem HOMO des Dotanten in das LUMO des Halbleiters, wodurch freie Elektronen im LUMO des Halbleiters entstehen und dieser n-dotiert wird. (ii) Das LUMO des Dotanten liegt unter dem HOMO des zu dotierenden Halbleiters. Dadurch fließen Elektronen aus dem HOMO des Halbleiters ins LUMO des Dotanten und der Halbleiter wird p-dotiert<sup>[56,57,59]</sup>.

Eine weitere Möglichkeit einen organischen Halbleiter zu dotieren kann durch das Hinzufügen von ionischen Ladungsträgern geschehen, was als elektrochemische Dotierung bezeichnet wird. Unter Anlegen einer Spannung können Ionen, welche sonst als Salzkomplex gebunden sind, dissoziieren und sind anschließend als freie ionische Ladungsträger im Halbleiter vorhanden. Durch Drift können die Ionen vollständig separiert werden, wodurch im Halbleiter Bereiche entstehen, die entweder ausschließlich positiv oder negativ geladene Ionen beinhalten. Diese Bereiche werden dann entsprechend des Vorzeichens der ionischen Ladungsträger n- beziehungsweise p-dotiert, da die Ladung der Ionen durch freie Ladungsträger im Halbleiter kompensiert wird. An der Grenze zwischen dem n- und p-dotierten Bereich kommt es, in Analogie zu Anorganik, durch die Diffusion von Dotanten zu einem pn-Übergang. Diese Art der Dotierung ist allerdings nicht permanent, sondern tritt nur während des elektrischen Betriebs des entsprechenden Bauteils auf. Ohne ein angelegtes elektrisches Feld rekombinieren die ionischen Ladungsträger zu elektrisch neutralen Salzkomplexen<sup>[60,61]</sup>.

### 2.1.1.5 Exzitonen

Ein Exziton ist ein Quasiteilchen, welches einen angeregten Zustand des organischen Halbleiters beschreibt. Es besteht aus einem Elektron im LUMO und einem Loch im HOMO-Level des Halbleiters, die aufgrund von Coulombwechselwirkung einen gebundenen Zustand bilden. Elektron und Loch können dabei durchaus räumlich voneinander getrennt sein und über mehrere Atome hinweg eine Wechselwirkung erhalten. Wie weit sich diese erstreckt hängt von der Stärke der Coulombwechselwirkung der Ladungsträger ab. Organische Halbleiter besitzen generell eine geringe relative Permittivität  $\epsilon_r$  und damit eine eher kleine Polarisierbarkeit. Dies bedeutet, dass elektrische Ladungen durch die Umgebung wenig abgeschirmt werden und starke Coulombkräfte innerhalb des Exzitons wirken. Folglich sind Exzitonen in organischen Halbleitern stark lokalisiert und werden als Frenkel-Exzitonen bezeichnet<sup>[56,57]</sup>.

Die starke Wechselwirkung zwischen Elektron-Loch Paaren hat eine Verschiebung der Energiezustände zur Folge, weshalb die Energielevel des Exzitons innerhalb der Bandlücke von HOMO und LUMO liegen. Durch die Absorption von Licht können Exzitonen im Halbleiter angeregt werden. Durch Rekombination wird Licht emittiert. Wegen der kleineren Bindungsenergie des Exzitons im Vergleich zur Bandlücke des Emitters ist das Emissionsspektrum gegenüber dem Absorptionsspektrum zumeist rot verschoben.

Neben der optischen Anregung können Exzitonen auch durch die Injektion von Elektronen und Löchern über Kontaktelektroden und ein externes elektrisches Feld erzeugt werden. Dies ist für licht-emittierende Bauteile wie OLEDs und LECs der Fall und wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

### 2.1.1.6 Rekombination von Elektron-Loch-Paaren

Die Rekombination von Löchern und Elektronen und die damit verbundene Emission von Photonen erfolgt in organischen Halbleitern über die Bildung von Exzitonen<sup>[57]</sup>. Da die in der Organik verwendeten Materialien allgemein über geringe Dielektrizitätskonstanten verfügen, ist davon auszugehen, dass starke Coulombwechselwirkungen zwischen Loch und Elektron innerhalb des Exzitons wirken und diese somit räumlich eng bei einander liegen. Als Rekombinationspfad wird angenommen, dass aufgrund der geringen Mobilität in organischen Halbleitern Langevin-Rekombination und Shockley-Read-Hall-Rekombination (**SRH**) zu den dominierenden Mechanismen zählen. Die Langevin-Rekombinationsrate  $R_L$  lässt sich wie folgt beschreiben<sup>[61]</sup>:

$$R_L = \frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_r} (\mu_p + \mu_n) n_p n_n. \quad (3)$$

Sie hängt ausschließlich von der Dichte der freien Ladungsträger  $n_i$  und deren Mobilität  $\mu_i$  ab.

Die SRH-Rekombination erfolgt über Fallenzustände innerhalb der Bandlücke, wobei Energie in Form von Gitterschwingungen frei wird. Diese Rekombinationsart ist somit nicht-emittierend.

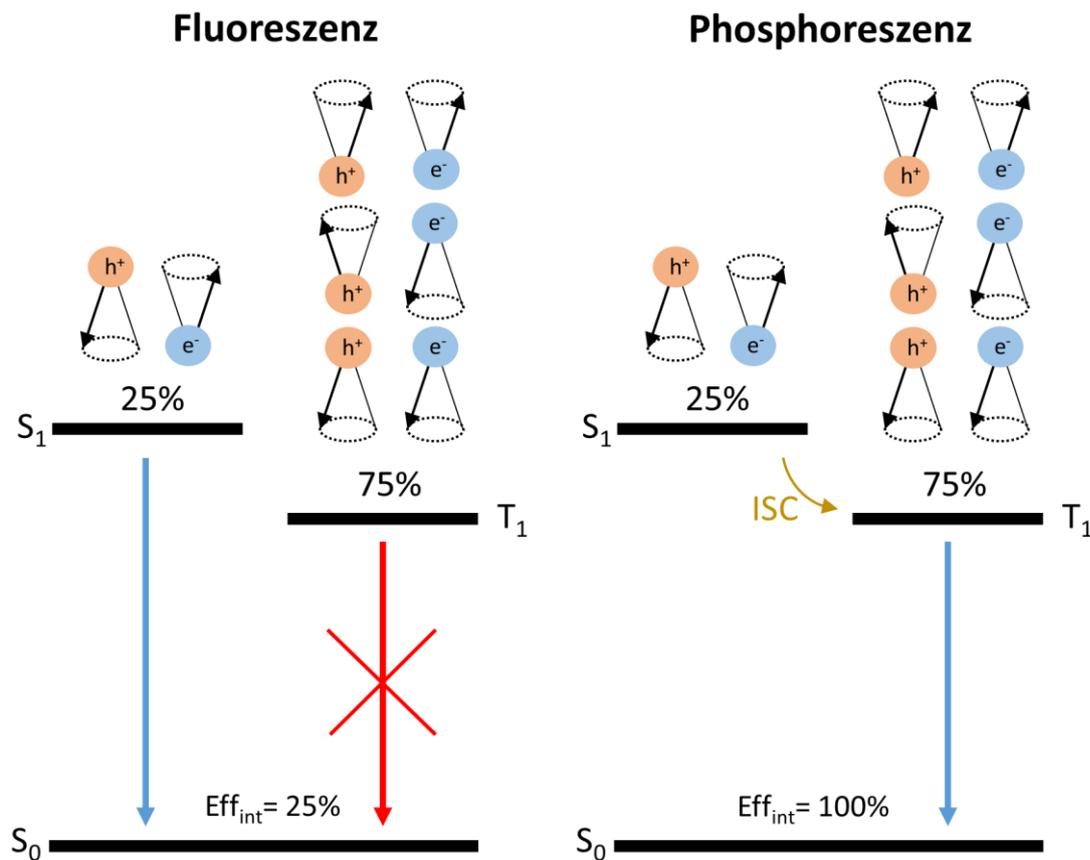


Abbildung 2.3 Mögliche Rekombinationspfade von Elektron-Loch-Paaren in Fluoreszenzemittern und in Phosphoreszenzemittern.

Bei der Rekombination von Ladungsträgern ist neben den genannten Rekombinationspfaden die Spinstatistik zu beachten, die die Menge an emittierten Photonen einschränkt, siehe Abbildung 2.3. Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Exziton durch die Entstehung eines Photons rekombiniert, wird durch die interne Quanteneffizienz  $Eff_{int}$  beschrieben. 25 % der Elektron-Loch-Paare befinden sich in einem Singulettzustand und 75 % in einem Tripletzustand. In fluoreszierenden Emittern ist der Triplettübergang verboten, da er die Spinauswahlregeln verletzen würde. Elektron-Loch-Paare in einem Tripletzustand rekombinieren nicht unter der Emission von Licht, sondern über die Abgabe von Energie durch Molekülschwingungen. Das theoretische Limit der internen Quantenausbeute  $Eff_{int}$  für Fluoreszenzemitter liegt deshalb bei 25 %. Eine Möglichkeit  $Eff_{int}$  zu erhöhen ist in Phosphoreszenzemittern gegeben, bei denen der Übergang zwischen T<sub>1</sub> und S<sub>0</sub> durch eine starke Spin-Bahn-Kopplung erlaubt ist, siehe Abbildung 2.3. Dies ist zum Beispiel in Emittern basierend auf Übergangsmetallkomplexen der Fall. Hier können die Elektronen aus dem S<sub>1</sub>-Zustand durch das sogenannte *inter-system-crossing* (ISC) in den T<sub>1</sub>-Zustand überführt werden, wodurch eine interne Quantenausbeute  $Eff_{int}$  von 100 % erreicht werden kann<sup>[56,62]</sup>.

Eine weitere Gruppe von Emittlern stellen die thermisch aktivierten Fluoreszenzemitter dar. In diesen liegt  $T_1$  nur sehr knapp unter dem Energieniveau von  $S_1$ . Durch thermische Anregung können Elektronen so aus dem Triplet-Zustand in den Singulettzustand überführt werden, wodurch ebenso eine interne Quanteneffizienz  $Eff_{\text{int}}$  von 100 % erreicht wird<sup>[62]</sup>.

Bei den Emittlern in dieser Arbeit handelt es sich um Fluoreszenzemitter, siehe Abschnitt 3.1.2.

## 2.1.2 Injektion von Ladungsträgern

### 2.1.2.1 Kontaktbildung

Für die Injektion von Ladungsträgern ist das Verständnis der Vorgänge an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Halbleiter von essentieller Bedeutung. Hieraus resultieren die Potentialbarrieren, die von den Ladungsträgern überwunden werden müssen um von einem Material in ein anderes injiziert zu werden, was wiederum Einfluss auf die nötige Betriebsspannung und weitere Bauteileigenschaften hat.

Bei der Grenzfläche zwischen zwei organischen Materialien kann man zwischen zwei Fällen unterscheiden. In Abbildung 2.4 a) sind die Energielevel von zwei organischen Materialien im Vakuum gezeigt. Sie sind räumlich voneinander getrennt und es findet keine Wechselwirkung zwischen ihnen statt. Die zu erwartenden Energiebarrieren lassen sich durch die entsprechende Differenz von Elektronenaffinität (**EA**) und Ionisationspotential (**IP**) berechnen:

$$E_b^n = EA_1 - EA_2, \quad (4)$$

$$E_b^p = IP_1 - IP_2. \quad (5)$$

Dabei ist  $E_b^n$  die zu erwartende Energiebarriere für Elektronen und  $E_b^p$  die zu erwartende Energiebarriere für Löcher. Kommt es schließlich zum Kontakt der beiden Materialien, so gleichen sich die Fermi-niveaus  $E_F$  durch den Transfer von Ladungsträgern an. Dies kann auf zwei unterschiedliche Weisen geschehen. Abbildung 2.4 b) zeigt den ersten Fall. Hier besetzen Ladungsträger Zustände an der Grenzfläche der beiden Materialien und es bildet sich ein Grenzflächendipol, der die Kontaktpotentiale um den Betrag  $\Delta$  verschiebt.

$$E_b^{n'} = EA_1 - EA_2 + \Delta, \quad (6)$$

$$E_b^{p'} = IP_1 - IP_2 - \Delta. \quad (7)$$

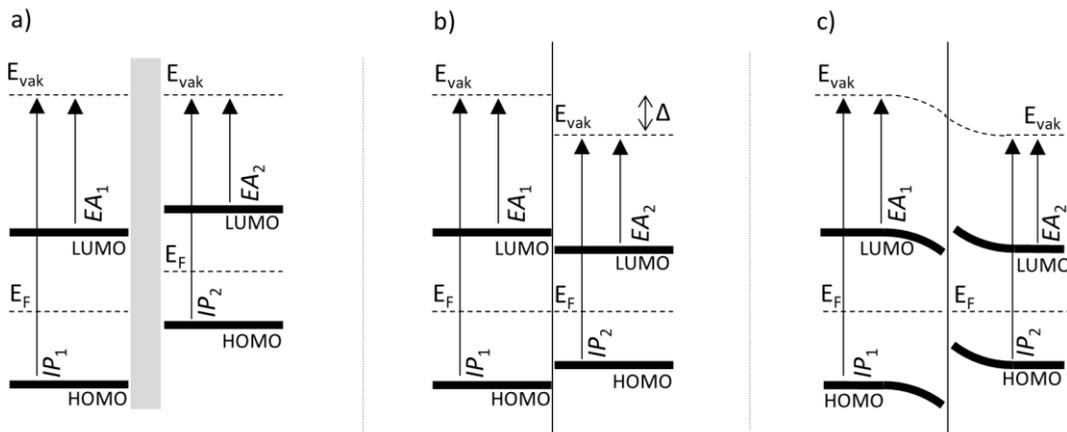


Abbildung 2.4 Energiediagramm für die Kontaktbildung an einer Organik/Organik Grenzfläche a) Materialien im Vakuum vor Kontaktbildung, b) Angleichung der Fermineiveaus durch Besetzung von Grenzflächenzuständen, c) Angleichung der Fermineiveaus durch Diffusion von Ladungsträgern.

Die zweite Kontaktbildungsmöglichkeit ist in Abbildung 2.4 c) gezeigt. Hier besetzen die Ladungsträger keine Zustände an der Grenzfläche, sondern diffundieren in die Materialien hinein. Es tritt eine Bandverbiegung an der Grenzfläche auf, die ihren Ursprung in dem entstehenden Ladungsträgerdichtegradienten hat. Allerdings lässt die Bandverbiegung die ursprünglichen Energiebarrieren  $E_b^n$  und  $E_b^p$  unverändert.

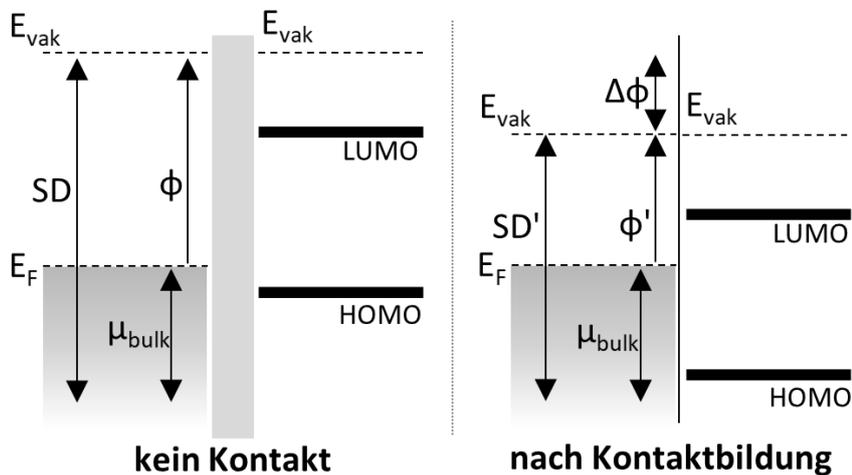


Abbildung 2.5 Kontaktbildung an einer Metall/Organik Grenzfläche aufgrund von Physisorption.

Die Kontaktbildung an einer Grenzfläche von Metall und Organik stellt sich im Vergleich komplizierter dar, da viele schwer zu quantifizierende Phänomene auftreten können. Dies erschwert eine generelle Beschreibung über die Angleichung der Energielevel. Zu den möglichen Effekten an einer Metall/Organik-Grenzfläche zählen Physisorption, bei der die organischen Moleküle durch relativ schwache Wechselwirkungen wie van-der-Waals-Kräfte an das Metall binden. Ebenso besteht aber

auch die Möglichkeit der Chemisorption bei der sich die Molekülorbitale durch starke Wechselwirkungen mit dem Metall verschieben. Dies hat großen Einfluss auf die Bandstruktur an der Kontaktfläche. Kommt es an einer Metall/Organik Grenzfläche zum Ladungstransfer, besteht immer eine Wechselwirkung mit der Spiegelladung im Metall. Durch Paulirepulsion wird die Wellenfunktion der freien Metallelektronen, die im Vakuum aus der Oberfläche des Metalls herausreicht, zurück gedrängt. Die Oberflächenzustände des Metalls werden dadurch beeinflusst<sup>[57]</sup>.

In Abbildung 2.5 ist der Fall der Kontaktbildung durch einfache Physisorption an einer glatten Metalloberfläche dargestellt. Die Austrittsarbeit  $\phi$  des Metalls im Vakuum setzt sich aus dem chemischen Potential  $\mu_{\text{bulk}}$  der Elektronen relativ zum durchschnittlichen Potential der Elektronen im Festkörper und dem Oberflächendipol  $SD$  zusammen<sup>[57]</sup>:

$$\phi = SD - \mu_{\text{bulk}}. \quad (8)$$

$SD$  entsteht durch das Herausragen der Elektronenwellenfunktion über die Metalloberfläche hinaus. Durch Physisorption organischer Moleküle wird die Wellenfunktion der Metallelektronen zurückgedrängt, weshalb das Potential des Oberflächendipols  $SD$  sich zu  $SD'$  verringert. Die Austrittsarbeit insgesamt verringert sich somit um den Betrag  $\Delta\phi$  zu  $\phi'$ . Für die Potentialbarrieren hat dies zur Folge, dass die Elektroneninjektionsbarriere kleiner und die Lochinjektionsbarriere größer ist als man sie aus den Vakuumwerten berechnen würde. Je nach Art der Adsorption auf der Metalloberfläche und den Materialien kann dieser Effekt schwächer oder stärker sein. Für Goldelektroden konnte gezeigt werden, dass sich die Austrittsarbeit um 0,5 – 1,2 eV aufgrund dieses Effektes ändern kann<sup>[57]</sup>.

Als abschließende Bemerkung ist anzuführen, dass die Kontaktbildung durch viele Faktoren beeinflusst wird und sich je nach Material unterschiedliche und vielfältige Zustände bilden können. Gleichzeitig demonstriert dies aber auch, dass man Injektionsbarrieren manipulieren kann und sich gezielt Materialsysteme mit möglichst geringen Potentialbarrieren entwickeln lassen. Für OLEDs wird die Ladungsträgerinjektion durch das Einfügen von Zwischenschichten erleichtert. In LECs werden Ionen benutzt um Energiebarrieren herabzusetzen, siehe Abschnitt 2.2.1.

### 2.1.2.2 Injektionsmechanismen

Die Injektion von Ladungsträgern aus einer Metallelektrode in einen organischen Halbleiter kann mit dem Fowler-Nordheim-Formalismus beschrieben werden<sup>[56]</sup>. Dieser erklärt die Injektion von Ladungsträgern durch einen Tunnelmechanismus und wurde für die Funktionsweise von Rastertunnelmikroskopen entwickelt. Das Potential, das von dem Elektron überwunden werden muss, besteht zunächst aus der Injektionsbarriere  $\Delta = \phi - EA$  an der Grenzfläche. Durch ein angelegtes elektrisches Feld  $F$  nimmt dieses Potential mit der Distanz  $x$  von der Grenzfläche linear ab. Mit zunehmenden

dem Abstand von der Metallelektrode sinkt also die für das Elektron zu überwindende Potentialbarriere. Das Elektron muss diesen Abstand durch einen Tunnelprozess zurücklegen. Der Injektionsstrom  $j_{\text{NF}}$  lässt sich im Fowler-Nordheim-Formalismus wie folgt beschreiben<sup>[56]</sup>:

$$j_{\text{NF}}(F) \cong F^2 \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m_{\text{eff}}}\phi^3}{3\hbar eF}\right). \quad (9)$$

Hier ist  $m_{\text{eff}}$  die effektive Masse des Elektrons,  $e$  die Elementarladung und  $\hbar$  das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum.

Ein Problem des Fowler-Nordheim-Formalismus ist, dass er die Wechselwirkung zwischen dem Elektron und seiner Spiegelladung im Metall nicht miteinbezieht<sup>[56]</sup>. Dies führt zu unrealistischen Werten für die durch Tunneln zu überwindende Distanz. Abschätzungen ergaben 10 nm für typische Bauteilwerte<sup>[56]</sup>. Der Richardson-Schottky-Formalismus, auch thermische Injektion genannt, bezieht die Spiegelladung mit ein. Das Injektionspotential nimmt dann folgende Form an:

$$V(x) = (\phi - EA) - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r x} - eFx. \quad (10)$$

Der mittlere Term beschreibt das Potential der Spiegelladung für den Abstand  $x$  von der Elektrode.  $\epsilon_0$  ist die elektrische Feldkonstante und  $\epsilon_r$  die relative Permittivität des Materials. Durch differenzieren von Gleichung (10) stellt man fest, dass ein Potentialmaximum im Abstand  $x_m = \sqrt{\frac{e}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r F}}$  von der Elektrode vorliegt. Dieses hat die Größe  $\Delta' = \phi - EA - \Delta\phi$  mit  $\Delta\phi = \sqrt{\frac{eF}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}}e$ , welche durch thermische Anregung von dem Elektron überwunden werden muss, um in den Halbleiter injiziert werden zu können. Für  $x_m$  kann man eine grobe Abschätzung von 2,5 nm von der Elektrodenoberfläche treffen, was eine für Elektronen durch Tunneln überwindbare Distanz in organischen Halbleitern ist<sup>[56]</sup>. Es folgt für den Injektionsstrom im Richardson-Schottky-Formalismus:

$$j_{\text{RS}} \propto T^2 \exp\left(-\frac{\Delta'}{k_B T}\right) = T^2 \exp\left(-\frac{\phi - EA - \beta_{\text{RS}}\sqrt{F}}{k_B T}\right), \quad (11)$$

mit  $\beta_{\text{RS}} = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}}$ .

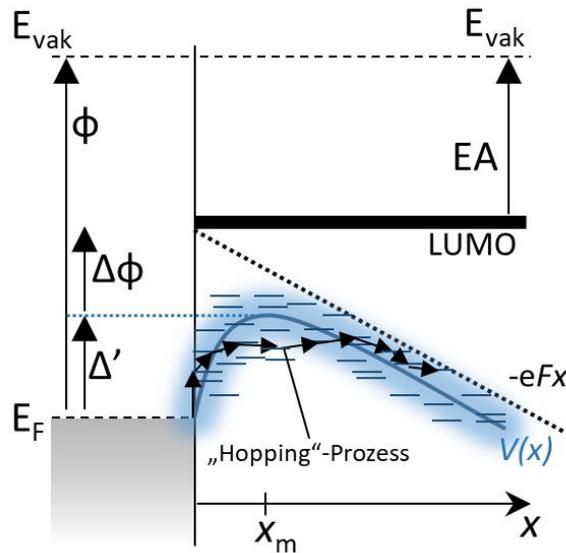


Abbildung 2.6 Ladungsträgerinjektion in einen organischen Halbleiter durch thermisch aktivierten „Hopping“-Prozess<sup>[47]</sup>.

Sowohl das Fowler-Nordheim- als auch das Richardson-Schottky-Modell gehen von einem idealen kristallinen Halbleiter aus. Organische Halbleiter bestehen in der Regel allerdings aus amorphen Materialien, was zur Folge hat, dass keine diskreten Energieniveaus vorliegen, sondern diese durch den Orbitalüberlapp der zufällig angeordneten Moleküle in einander übergehen. Für das Elektron liegt dann keine Injektionspotentialkurve vor, wie sie nach dem Richardson-Schottky-Modell beschrieben wird, sondern das Elektron durchläuft viele einzelne Transportlevel, welche gaußverteilt um das Potential  $V(x)$  sind, siehe Abbildung 2.6. Die aktuelle Forschung legt nahe, dass es sich bei der Injektion in organische Halbleiter um einen „Hopping“-Prozess entlang dieser Level handelt<sup>[56]</sup>. Das Elektron muss dabei nicht die Potentialbarriere in einem Prozess durch Tunneln überwinden sondern bewegt sich von Transportstelle zu Transportstelle. Man spricht von thermisch aktivierter Injektion durch einen „Hopping“-Prozess. Durch diesen Injektionsmechanismus kann die zu überwindende Potentialbarriere unter dem Wert von  $\Delta'$  liegen<sup>[56]</sup>.

## 2.2 Lichtemittierende elektrochemische Leuchtzellen

### 2.2.1 Grundlegende Funktion

Bei einer elektrochemischen Leuchtzelle handelt es sich um ein organisches Dünnschichtbauteil zur Lichterzeugung, vergleichbar mit einer OLED<sup>[61]</sup>. Licht entsteht durch die Rekombination von Ladungsträgern in einem organischen Halbleiter. Der grundlegende Unterschied zwischen LECs und OLEDs besteht darin, wie die Potentialbarrieren zwischen den Fermi-niveaus der Elektroden und den

HOMO/LUMO-Leveln des Halbleiters überwunden werden, damit Ladungsträger effektiv injiziert werden können. In OLEDs geschieht dies durch die Verwendung von zusätzlichen Materialschichten zwischen den Elektroden und dem Emitter. In LECs wird Ladungsträgerinjektion mit Hilfe von Ionen erreicht, welche mit dem Emittermaterial vermischt sind<sup>[63]</sup>. Aus diesem Funktionsprinzip resultiert, dass LECs nur aus einer einzigen Aktivschicht bestehen und somit für die kosteneffiziente Flüssigprozessierung viel besser geeignet sind als OLEDs, die in mehreren Schichten aufgebaut sind. Abbildung 2.7 illustriert schematisch die unterschiedlichen Bauteilarchitekturen von LECs und OLEDs.

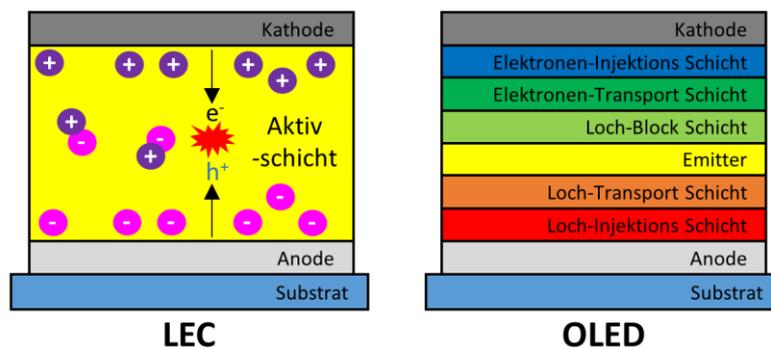


Abbildung 2.7 Gegenüberstellung der Bauteilarchitekturen von LEC und OLED.

### 2.2.1.1 Ladungsträgerinjektion

Abbildung 2.8 beschreibt die Funktionsweise einer LEC detailliert und in mehreren Schritten. Zwischen Kathode und Anode befindet sich die Aktivschicht, die in ihrer grundlegenden Struktur aus einem organischen Halbleiter und einem darin gelösten Elektrolyt besteht (i). Wird eine Spannung angelegt, dissoziieren Kationen und Anionen und gelangen durch Drift zu den entsprechenden Kontakten (ii). Durch Anlagern der Ionen an der Aktivschicht/Elektroden-Grenzfläche kommt es aufgrund von Coulombkräften zu einer Herabsetzung der Injektionsbarrieren. Die Energieniveaus des organischen Halbleiters passen sich dabei an das Fermi-niveau der Elektrodenmaterialien an (iii). Haben sich genügend Elektronen an den Kontakten angelagert, können Elektronen und Löchern in das Emittermaterial injiziert werden und Licht wird durch die Rekombination von Ladungsträgern erzeugt (iv) <sup>[64]</sup>.

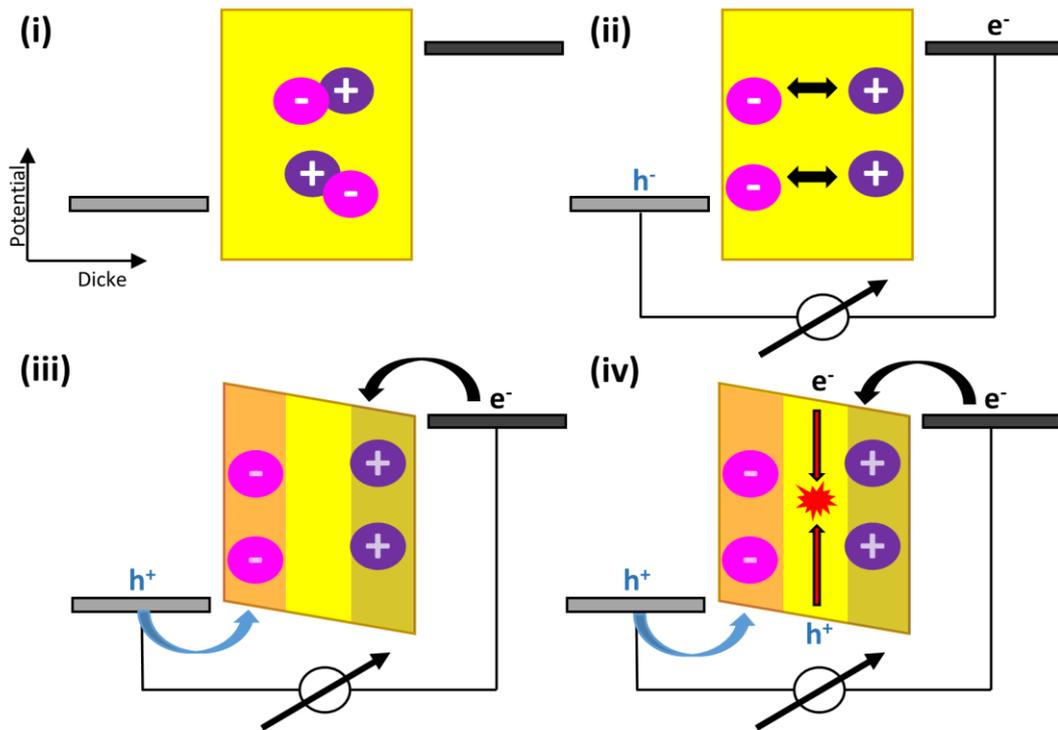


Abbildung 2.8 Schematische Darstellung des Prinzips der Ladungsträgerinjektion in einer LEC.

### 2.2.1.2 Ladungstransport in LECs

Der Ladungstransport, sowohl von Elektronen und Löchern als auch von Ionen, ist durch Drift- und Diffusionsstrom bestimmt. Für die Stromdichte  $J_i$  der jeweiligen Ladungsträger  $i$  gilt:

$$J_i = n_i q \mu_i \frac{dV}{dx} + \beta D_i \frac{dn_i}{dx}. \quad (12)$$

Hierbei hat  $\beta$  den Wert  $+1$  für Elektronen ( $i = n$ ) und Anionen ( $i = a$ ) und  $-1$  für Löcher ( $i = p$ ) und Kationen ( $i = c$ ).  $D_i$  ist der Diffusionskoeffizient für den nach der Einsteinrelation gilt:  $D_i = \mu_i k_B T$ .  $\mu_i$  ist die Mobilität,  $k_B$  die Boltzmannkonstante,  $q$  die Ladungsmenge,  $T$  die Temperatur,  $n_i$  ist die Ladungsträgerdichte,  $V$  das elektrostatische Potential und  $x$  die Position<sup>[61]</sup>.

### 2.2.1.3 Entstehung und Rekombination von Ladungsträgern in LECs

Über die Poissongleichung lässt sich die Dichte freier Ladungsträger  $n_i$  mit dem elektrischen Feld und dem elektrischen Potential verknüpfen:

$$\nabla^2 V = -\nabla E = -\frac{q}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} (n_p - n_n + n_c - n_a). \quad (13)$$

$E$  ist das elektrostatische Feld,  $q$  die Ladungsmenge,  $\varepsilon_0$  die elektrische Feldkonstante und  $\varepsilon_r$  die Permittivität des Materials<sup>[61]</sup>.

Die freien Ionen in der Aktivschicht können rekombinieren und einen elektrisch neutralen Salzkomplex bilden. Um diesen zu dissoziieren muss die Bindungsenergie  $E_{ac}$  aufgebracht werden. Die Anion-Kation-Rekombinationsrate  $C_{ac}$ , die Dissoziationsrate  $B_{ac}$  und die Komplexbildungsrate  $U_{ac}$  können wie folgt beschrieben werden<sup>[61]</sup>:

$$C_{ac} = c_{ac} \cdot n_a \cdot n_c \quad (14)$$

$$B_{ac} = K_{ac} \cdot b_{ac} \cdot n_{ac} \quad (15)$$

$$U_{ac} = C_{ac} - B_{ac} \quad (16)$$

dabei ist  $c_{ac}$  der Anion-Kation-Rekombinationskoeffizient und  $b_{ac}$  der Anion-Kation-Dissoziationskoeffizient.  $n_{ac}$  ist die Dichte an gebundenen Salz-Komplexen.  $K_{ac}$  eine Massewirkungskonstante.  $c_{ac}$  und  $b_{ac}$  sind über folgende Relation mit einander verknüpft<sup>[61]</sup>:

$$b_{ac} = c_{ac} \cdot \exp\left(-\frac{E_{ac}}{k_B T}\right). \quad (17)$$

## 2.2.2 Funktionsmechanismen

Während über die Injizierung von Ladungsträgern in LECs in der Fachwelt Einigkeit herrscht, ist die Frage welcher Gleichgewichtszustand sich nach einer gewissen Zeit nach Anlegen einer Spannung an das Bauteil einstellt und wo Ladungsträger in der Zelle rekombinieren nicht genau geklärt<sup>[65]</sup>. Experimentelle Ergebnisse können auf unterschiedliche Weise interpretiert werden, wobei sich zwei verschiedene Modelle durchgesetzt haben, das elektrodynamische Modell (**ED**) und das elektrochemische Dotierungs-Modell (**ECD**)<sup>[61,66,67]</sup>.

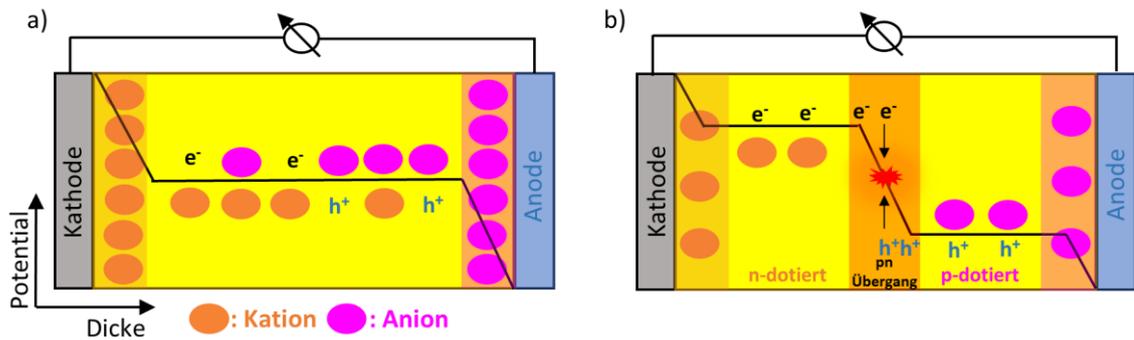


Abbildung 2.9 Verschiedene Modelle für die Funktionsweise von LECs. a) Elektrodynamisches Modell (ED). b) Elektrochemisches Dotierungs-Modell (ECD).

### 2.2.2.1 Elektrodynamisches Modell

Das elektrodynamische Modell, siehe Abbildung 2.9 a), geht davon aus, dass das gesamte Potential über den elektrischen Doppelschichten an der Elektroden/Halbleiter Grenzfläche abfällt. Das Innere der Aktivschicht ist folglich elektrisch neutral. Induzierte Ladungsträger werden durch bewegliche Ionen kompensiert, wobei der Strom im Inneren der Zelle diffusionsbestimmt ist. Ladungsträger rekombinieren überall in der Zelle und es kommt in der ganzen Schicht zur Emission von Licht<sup>[61,67]</sup>.

### 2.2.2.2 Elektrochemisches Dotierungs-Modell

Das elektrochemisches Dotierungs-Modell, siehe Abbildung 2.9 b), beruht darauf, dass nicht das gesamte Potential an den Kontaktgrenzflächen abfällt, sondern nur so viel, dass sich ohmsche Kontakte bilden und Ladungsträger injiziert werden können. In der Folge kommt es zu einer räumlichen Trennung von Kationen und Anionen. Durch die Ionen werden die Bereiche hinter den Doppelschichten n- beziehungsweise p-dotiert. Es bilden sich Kation-Elektron- beziehungsweise Anion-Loch-Dotierungskomplexe<sup>[68-72]</sup>. Deren Entstehung kann äquivalent zur Rekombination/Dissoziation neutraler Salzkomplexe beschrieben werden, siehe die Formeln (14)-(17). Im Folgenden ist die Rekombinationsrate  $C_{ap}$ , die Dissoziationsrate  $B_{ap}$  und die Komplexbildungsrate  $U_{ap}$  eines Anion-Loch-Dotierungskomplexes beschrieben, die eines Kation-Elektron-Komplexes ist entsprechend.

$$C_{ap} = c_{ap} \cdot n_a \cdot n_p \quad (18)$$

$$B_{ap} = K_{ap} \cdot b_{ap} \cdot n_{ap} \quad (19)$$

$$U_{ap} = C_{ap} - B_{ap} \quad (20)$$

$$b_{ap} = c_{ap} \cdot \exp\left(-\frac{E_{ap}}{k_B T}\right). \quad (21)$$

$c_{ap}$  ist der Anion-Loch-Rekombinationskoeffizient und  $b_{ap}$  der Anion-Loch-Dissoziationskoeffizient.  $n_{ap}$  ist die Dichte an lochdotierten Komplexen.  $K_{ap}$  ist eine Massewirkungskonstante<sup>[61]</sup>.

An der Grenzfläche der dotierten Bereiche entsteht, ähnlich wie in einem anorganischen Halbleiter, ein pn-Übergang. Nur in diesem Bereich rekombinieren Elektronen und Löcher unter der Emission von Photonen<sup>[67]</sup>.

### 2.2.2.3 Vereinheitlichtes Modell

In planaren LECs wurde in mehreren Studien der Potentialverlauf im Inneren des Bauteils während des Betriebs gemessen<sup>[73-78]</sup>. Die Arbeiten zeigen unterschiedliche Ergebnisse, die sowohl das ED- als auch das ECD-Modell bestätigen. Ein lichtemittierender pn-Übergang konnte in mehreren Studien optisch beobachtet werden<sup>[74]</sup>. Ebenso konnte, durch eine durch Dotierung induzierte Auslöschung der Fluoreszenz, zwischen n- und p-dotierten Bereichen unterschieden werden<sup>[69-72,79,80]</sup>. Theoretische Modellierungsstudien unterstützen beide Modelle<sup>[73,81-83]</sup>.

Van Reenen et. al. stellte ein einheitliches Modell für den Betrieb von LECs vor, welches das ED und das ECD miteinander vereint<sup>[67]</sup>. Welcher der beiden Betriebsmodi entsteht hängt davon ab, ob sich an den Elektroden ohmsche Kontakte bilden. Ist dies der Fall kommt es zu einer nicht-limitierten Injektion von Ladungsträgern und zum Entstehen eines pn-Übergangs, also das ECD-Modell tritt auf. Ist die Ladungsträgerinjektion durch schlechte Kontaktbildung begrenzt, sammeln sich viele Ionen an den Kontakten an, was einen starken Potentialabfall an den Kontaktflächen zur Folge hat und man das ED-Modell anwendet. Auch eine Überschneidung beider Modelle, bei der sich ein ohmscher und ein nicht-ohmscher Kontakt bilden, ist möglich<sup>[61]</sup>.

Abschließend ist festzuhalten, dass die Frage, in welchem Betriebsmodus eine LEC arbeitet, sich nur klären lässt, indem planare Bauteile hergestellt werden, in denen der Potentialverlauf (zum Beispiel durch Kelvinsondenmessung) gemessen werden kann oder der lichtemittierende pn-Übergang direkt beobachtet wird. Obwohl beide Modi möglich sind, ist davon auszugehen, dass bei Bildung von ohmschen Kontakten, das Bauteil optimal funktioniert und das ECD-Modell anzuwenden ist<sup>[61]</sup>.

## 2.2.3 Optoelektrische Messmethoden

Zur qualitativen und quantitativen Analyse von LECs stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. Jede dieser Messmethoden liefert unterschiedliche Information, deshalb ist es notwendig, das Bauteil auf verschiedene Arten zu untersuchen. Dieser Abschnitt befasst sich mit den wichtigsten optoelektrischen Messmethoden und beschreibt die genauen Vorgänge im Bauteil während der Messung. Dabei handelt es sich um eine qualitative Diskussion, die experimentellen Messgrößen, die zur quantitativen Beurteilung der Bauteile herangezogen werden, werden in Abschnitt 3.3.1.1 diskutiert.

### 2.2.3.1 LIV-Charakteristik

Beim Messen der LIV-Charakteristik (Leuchtdichte-Strom-Spannungs-Charakteristik) wird die Spannung mit einer konstanten Rate von 0 V bis zu einem maximalen Wert erhöht und parallel dazu die Leuchtdichte sowie der geflossene Strom aufgezeichnet. Diese Messmethode ist vor allem für die Charakterisierung von OLEDs geeignet, die Halbleitereigenschaften nach klassischem Verständnis besitzen und somit die Einsatzspannung unabhängig von der Steigerungsrate der Spannung ist. Aufgrund der schnellen Fließgeschwindigkeit von elektrischen Ladungsträgern ist der Gleichgewichtszustand in OLEDs, bei einer gewissen Spannung, bereits nach Sekundenbruchteilen erreicht. In LECs hingegen liegt ein dynamisches Einschaltverhalten vor, bei dem erst Ladungsträger fließen, sobald sich genügend Ionen an den Kontakten aggregiert haben, siehe Abschnitt 2.2.2. Die Einsatzspannung, die Lichtausbeute und die Effizienz hängen in LECs somit von der Spannungssteigerungsrate ab, da diese bestimmt, wie schnell die Ionen zu den Kontakten fließen. Eine zu schnelle Steigerung der Spannung kann zur Folge haben, dass die Ionen sich nicht schnell genug bewegen können und eine sehr hohe Einsatzspannung gemessen wird, bei der es schlagartig zu einer Injizierung von Ladungsträgern kommt.

Mills und Lonergan entwickelten ein numerisches und analytisches Modell, das die Ladungsträgerinjektion in elektrisch und ionisch leitfähigen Materialien beschreibt<sup>[84]</sup>. Bei Steigerung der angelegten Spannung können vier Regime identifiziert werden, siehe Abbildung 2.10. Im ersten Regime, dem sogenannten „niedrige Injektions“-Regime, bilden sich die elektrischen Doppelschichten an den gegenüberliegenden Kontakten. Der Strom wächst exponentiell an. Das Innere der Aktivschicht ist durch die dissoziierten Ionen vom äußeren Feld abgeschirmt, weshalb das System dem ED-Modell folgt. Im nächsten Bereich, dem „Raumladungs“-Regime erfolgt zunächst die Injektion einer Ladungsträgerspezies (Elektron oder Loch) von einer Kontaktseite. Der damit verbundene Abfall des Potentials schwächt den Strom zunächst etwas ab. Eine weitere Erhöhung des Potentials führt das Bauteil in das „bipolare Injektion“-Regime, indem nun auch der andere Ladungsträger effektiv injiziert wird. Anionen und Kationen sind vollständig separiert und das System tritt in das ECD-Modell über, wobei sich ein pn-Übergang bildet. Der Strom verhält sich in diesem Bereich wieder exponentiell steigend zum Potential. Erhöht man die Spannung weiter, hat dies keinen Einfluss mehr auf die Ionen, da diese

schon vollständig separiert sind. Das Bauteil befindet sich nun im vierten und letzten Regime, dem „hohe Injektions“-Bereich. Da die Dotierungskonzentration nicht mehr gesteigert werden kann, kann auch der Strom nicht mehr erhöht werden und geht in Sättigung.

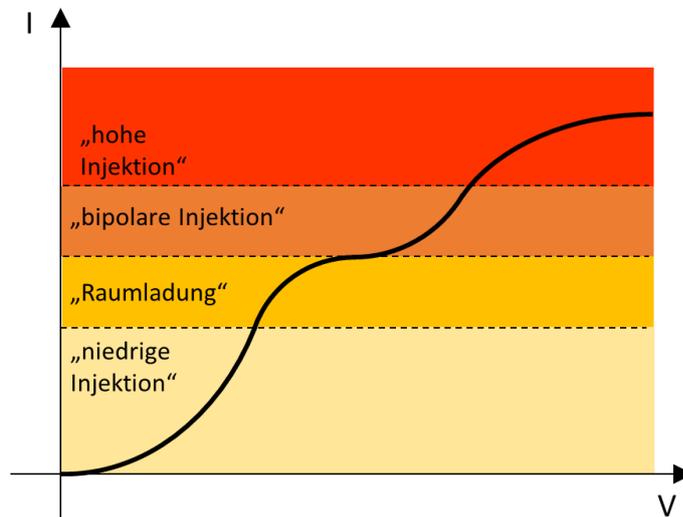


Abbildung 2.10 IV-Modell nach Mills und Lonergan<sup>[82]</sup>.

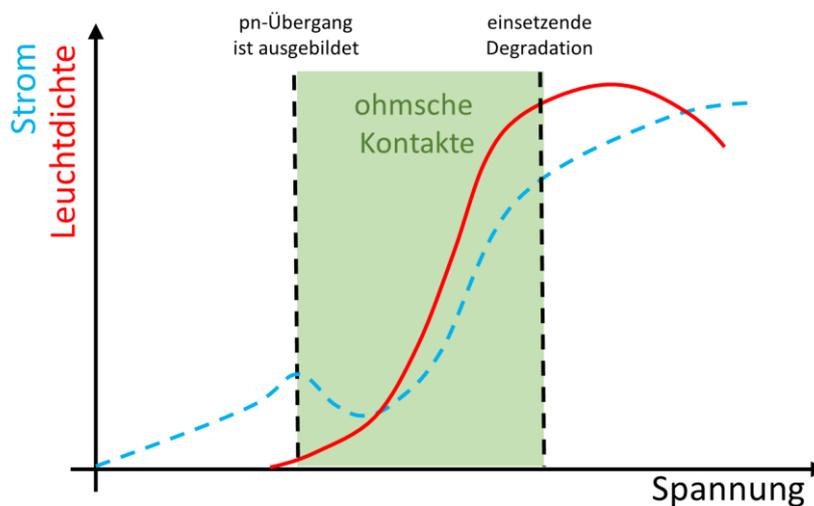


Abbildung 2.11 Schematische Darstellung einer LIV-Messung einer LEC.

In Abbildung 2.11 sieht man eine schematische Darstellung einer LIV-Messung einer LEC. Ab einer gewissen Spannung haben sich ein pn-Übergang und ohmsche Kontakte gebildet, wodurch elektrische Ladungsträger injiziert werden können und die Emission von Licht einsetzt. Der Ionenstrom nimmt ab dieser Spannung ab, was in einem Abknicken in der Stromkurve zu sehen ist. Die Leucht-

dichte steigt mit zunehmender Spannung exponentiell, wie im Modell von Mills und Lonergan beschrieben<sup>[84]</sup>. Bei höheren Spannungen setzt die Degradation des Bauteils ein, wodurch Leuchtdichte und Strom wieder abnehmen.

Trotz der Tatsache, dass die LIV-Charakteristik von LECs komplizierter ist als von OLEDs, da eine Wechselwirkung zwischen der Bauteilleistung und der Spannungssteigerungsrate besteht, ist sie eine geeignete Methode um die Funktion eines Bauteils schnell zu analysieren und vergleichende Werte zwischen verschiedenen Proben zu erhalten, sofern man die Spannungssteigerungsrate konstant lässt.

### 2.2.3.2 Einschaltzeit

Die Messung der Einschaltzeit ist, verglichen mit der LIV-Charakteristik, die für LECs qualitativ aussagekräftigere Messmethode. Dabei wird das Bauteil mit einer zeitlich konstanten Spannung beziehungsweise einem konstanten Strom betrieben. Den Ionen wird dadurch genügend Zeit gegeben sich zu dissoziieren und räumlich zu den Kontakten zu wandern. Die Entwicklung der Leuchtdichte, welche mit zunehmender Agglomeration der Ionen an den Kontakten steigen sollte, wird parallel gemessen. Wichtige Erkenntnisse über das Einschaltverhalten konnten in planaren LECs gewonnen werden<sup>[61,70,74,76,80,85]</sup>. Durch dotierungsinduzierte Fluoreszenzauslöschung konnten van Reenen et. al. die Bewegung der Ionen und Ausbildung der verschiedenen Dotierungszonen beobachten<sup>[85]</sup>. Dabei wurde ein Bauteil untersucht, welches mit einer konstanten Spannung von 8 V, bei einer Temperatur von 333 K betrieben wurde. Bei 0 s waren die Ionen noch nicht dissoziiert und die Aktivschicht fluoresziert zwischen den Kontakten. Weiterhin konnte beobachtet werden wie n- und p-dotierten Zonen von den Kontakten her nach Innen wachsen, indem die Fluoreszenz in diesen Bereichen ausgelöscht wurde. Nach 14 s trafen sich die beiden Regionen und die Fluoreszenz war nicht mehr erkennbar. Es braucht, in diesem Beispiel insgesamt 26 s, bis sich ein lichtemittierender pn-Übergang in der Mitte ausgebildet hat. In der gleichen Studie wurde der Potentialverlauf innerhalb des Bauteils zeitaufgelöst gemessen. Dieser stützt die Erkenntnis aus der optischen Untersuchung zuvor, dass erst nach einer gewissen Dauer Licht emittiert werden kann. Das Potential fällt zu Beginn der Messung noch linear über die gesamte Dicke des Bauteils ab. Mit der Zeit bildet sich eine Potentialstufe, welche ab 30 s als Gleichgewichtszustand unverändert bleibt. Dies entspricht dem pn-Übergang nach dem ECD-Modell, über welchem ein Großteil des Potentials abfällt. Ein ebenso charakteristisches Verhalten zeigt der Strom. Nach van Reenen et. al. weist dieser ein Maximum auf, das zu dem Zeitpunkt auftritt, bei dem sich die beiden n- und p-dotierten Bereiche treffen. Davor ist der Strom durch den Ionenfluss bestimmt. Nachdem die dotierten Zonen aufgeschlossen haben, können kaum noch Ionen fließen. Der Strom wird dann durch die Injektion von elektrischen Ladungsträgern bestimmt und erreicht mit der Zeit einen konstanten Wert. Sowohl experimentelle Studien als auch numerische Modelle bestätigen diesen Sachverhalt<sup>[85]</sup>.

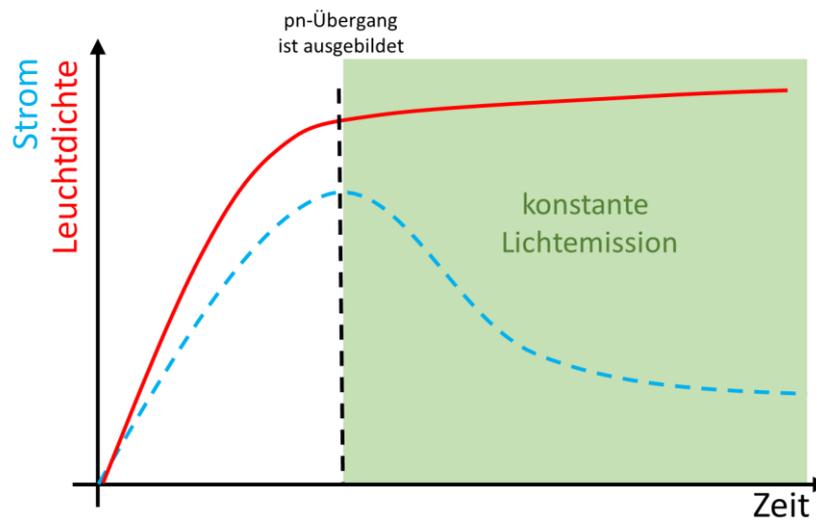


Abbildung 2.12 Schematische Darstellung der Messung des Einschaltverhaltens einer LEC bei konstanter Spannung.

Das Einschaltverhalten einer LEC bei konstanter Spannung ist schematisch in Abbildung 2.12 gezeigt. Da die Spannung von Beginn an einen hohen Wert hat, können bereits zu Anfang der Messung Ladungsträger injiziert werden und es tritt die Emission von Licht auf. Es dauert eine bestimmte Zeit bis sich der pn-Übergang gebildet hat. Ab diesem Zeitpunkt fällt der Strom ab, da der ionische Anteil wegfällt und nimmt einen konstanten Wert an. Auch die Leuchtdichte bleibt ab diesem Zeitpunkt konstant.

Die Einschaltzeit als Größe kann frei definiert werden. In der Regel gibt sie die Zeit an, bis eine gewisse Leuchtdichte erreicht worden ist. Je nach Material und Bauweise der LEC sind Einschaltzeiten von Sekundenbruchteilen bis hin zu Stunden möglich<sup>[86,87]</sup>. Sie ist von großem Interesse für die praktische Anwendung, weil die Tatsache, dass LECs nicht instantan eine bestimmte Lichtleistung erbringen können, sie für Displayanwendungen unattraktiv macht. Es ist deshalb ein ständiges Anliegen, die Einschaltzeit zu minimieren. Folgende Bauteileigenschaften waren intensiver Gegenstand der Optimierung und haben nachweislich einen großen Einfluss auf die Einschaltzeit: (i) die Leitfähigkeit der Ionen in der Aktivschicht<sup>[63,64,66,79,88-92]</sup>, (ii) die Temperatur des Bauteils<sup>[76,81,85,93]</sup>, (iii) der relative Anteil an Ionen in der Aktivschicht<sup>[63,85,89]</sup>, (iv) die Morphologie/Phasenseparation der Materialien in der Aktivschicht<sup>[64,94,95]</sup>.

### 2.2.3.3 Lebensdauer

Bei einer Lebensdauermessung wird der zeitliche Verlauf der Lichtausbeute, nachdem die Einschaltzeit vorüber ist, untersucht. Das Bauteil wird entweder unter konstanter Spannung oder konstantem Strom betrieben, wobei im Allgemeinen der Betrieb unter konstantem Strom bessere Ergebnisse liefert<sup>[61,87]</sup>. Als Grund dafür wird vermutet, dass die hohe Spannung, welche zu Beginn der Messung notwendig ist um den Strom konstant zu halten, eine schnelle Einschaltzeit zur Folge hat, wodurch

ungewünschte Nebenreaktionen zwischen den Komponenten der Aktivschicht unterbunden werden<sup>[63]</sup>. Des Weiteren kann die Lebensdauer signifikant erhöht werden indem ein gepulster Strom verwendet wird<sup>[87]</sup>.

Die schematische Darstellung einer Lebensdauerermessung einer LEC bei konstantem Strom in Abbildung 2.13 zeigt, dass die Spannung zu Beginn der Messung sehr hoch ist, da der Strom durch Drift der Ionen bei dem gewünschten Wert gehalten werden muss. Die Injektion von Ladungsträgern setzt entsprechend gleich zu Beginn der Messung ein. Nachdem sich der pn-Übergang gebildet hat, verhalten sich die Leuchtdichte und der Strom konstant. Das Ende der Lebenszeit wird durch Degradationsmechanismen bestimmt, wodurch die Leuchtdichte abnimmt. Damit einhergehend steigt in der Regel auch die Spannung gegen Ende der Messung an, da die Materialien an den Kontakten degradieren und mehr Spannung benötigt wird um den Strom aufrecht zu erhalten.

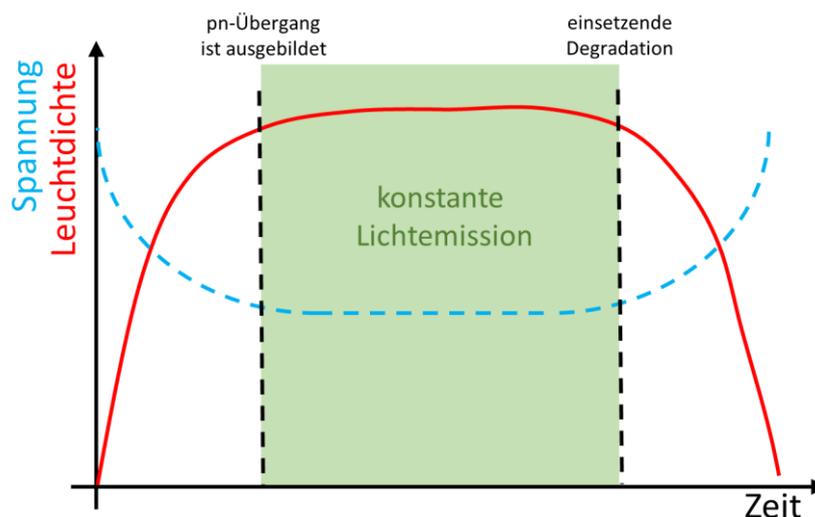


Abbildung 2.13 Schematische Darstellung einer Lebensdauerermessung einer LEC bei konstantem Strom.

Es gibt diverse Degradationsmechanismen, die die Lebensdauer von LECs einschränken<sup>[61,96]</sup>. Dazu zählen solche, wie sie auch in anderen organischen Dünnschichtbauteilen vorkommen, nämlich eine Empfindlichkeit der Materialien gegenüber Wasser und Sauerstoff oder Partikel in der Aktivschicht und damit verbundene Kurzschlüsse. Diese können ein Aufheizen des Bauteils zur Folge haben<sup>[51,57,61,97-99]</sup>. Über diese Vorgänge hinaus gibt es in LECs, bezüglich der Langzeitstabilität des Bauteils eine weitere Besonderheit, nämlich das Verhältnis der Reduktions- und Oxidationspotentiale der einzelnen Bestandteile der Aktivschicht zueinander<sup>[63]</sup>. Es ist von essentieller Bedeutung für die Funktion der LEC, dass das Oxidations- und Reduktionspotential des Emittermaterials von denen des Elektrolyten und etwaiger anderer Bestandteile der Aktivschicht eingeschlossen wird. Dies bedeutet

dass, das elektrochemische Stabilitätsfenster (**ESF**) des Emitters innerhalb dem aller anderen Materialien liegen muss, beziehungsweise das Elektrolyt nicht chemisch reagieren darf bevor Ladungsträger in den Emitter injiziert werden können. Ist dies nicht der Fall, können zwei Degradationsmechanismen auftreten: (i) Es kommt zu ungewünschten Nebenreaktionen zwischen den verschiedenen Materialien in der Aktivschicht und damit verbunden unweigerlich zu einer Verminderung der Lichtausbeute. (ii) Die Elektrolytionen oxidieren oder reduzieren an den Kontakten, wodurch sich Isolationsschichten bilden und die Ladungsträgerinjektion nicht mehr möglich ist<sup>[61,63,96]</sup>. Abbildung 2.14 stellt den Sachverhalt zwischen den verschiedenen Potentialen grafisch dar. Die gestrichelten schwarzen Linien zeigen beispielhaft die Oxidations- und Reduktionspotentiale des Emitters ( $P_{red/ox}(Em.)$ ). Mit  $P_{red/ox}(El.)$  sind exemplarisch die Oxidations- und Reduktionspotentiale des Elektrolyten für zwei Fälle eingezeichnet. Rot: das ESF des Elektrolyten ist zu klein. In diesem Fall sind unerwünschte Nebenreaktionen zu erwarten. Grün: das elektrochemische Stabilitätsfenster des Emitters liegt innerhalb dem des Elektrolyten und das Bauteil kann stabil funktionieren. In der Praxis sind auch Fälle möglich, bei denen ein Redoxpotential des Elektrolyten stabil genug ist und sich nur eine Seite mit einem Potential des Emitters schneidet. In diesem Fall ist entweder die kathodische oder die anodische Seite des Bauteils von der Degradation betroffen, was sich auf die Verminderung der Lichtleistung aber genauso negativ auswirkt.

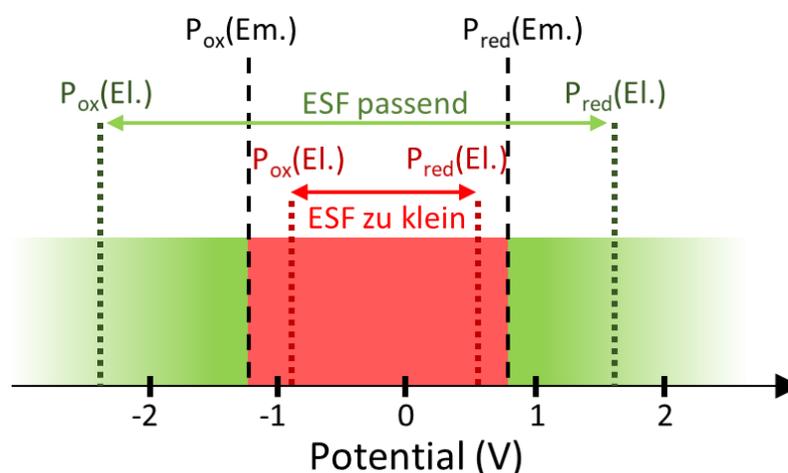


Abbildung 2.14 Exemplarischer Vergleich der Oxidations- und Reduktionspotentiale von Elektrolyten und Emitter ( $P_{red/ox}(El.)$  und  $P_{red/ox}(Em.)$ ). Das ESF des Elektrolyten muss die Oxidations- und Reduktionspotentiale des Emitters einschließen.

Vor der Herstellung einer LEC ist es notwendig die entsprechenden Materialien hinsichtlich ihres ESFs zu charakterisieren und auszuwählen, siehe Abschnitt 3.3.3. Für den Elektrolyten sind besonders elektrochemisch stabile Materialien interessant. Was Emittermaterialien angeht sind Moleküle, die im langwelligen Bereich aufgrund ihrer kleinen Bandlücke emittieren und damit verbunden ein kleineres ESF besitzen, besser geeignet<sup>[61]</sup>. Die erste LEC wurde mit dem rot-emittierenden Molekül Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) realisiert<sup>[100]</sup>.

## 2.2.4 Bauteiltypen

Die in den vorangegangenen Abschnitten diskutierten Sachverhalte sind auf alle Arten von LECs übertragbar<sup>[86]</sup>. Hinsichtlich der Zusammensetzung lassen sich LECs allerdings in zwei Gruppen aufteilen. Diese unterscheiden sich in ihrer grundlegenden Funktionsweise nicht, weisen aber unterschiedliche Eigenschaften auf und besitzen individuelle Vor- und Nachteile, weshalb sie an dieser Stelle einzeln diskutiert werden.

### 2.2.4.1 Polymer lichtemittierende elektrochemische Leuchtzellen (PLECs)

Im Falle von PLECs wird als Emittermaterial ein konjugiertes Polymer verwendet. Um die Mobilität der Ionen zu erhöhen, wird neben dem Elektrolyt als dritte Komponente ein ionenleitfähiges Polymer in die Aktivschicht gemischt<sup>[64,100]</sup>. Das Elektrolyt und das ionenleitfähige Polymer werden als Feststoffelektrolyt (**FE**) bezeichnet. Die Aktivschicht besteht folglich aus zwei Phasen, welche je nach Materialeigenschaften mehr oder weniger miteinander vermischt sind: (i) das konjugierte Polymer, über welches der elektrische Ladungstransport stattfindet, (ii) der FE, in dem die ionischen Ladungsträger fließen.

Dem Stand der Technik entspricht für PLECs eine Effizienz von  $14,6 \text{ cd A}^{-1}$  bei einer Leuchtdichte von  $112 \text{ cd m}^{-2}$  und eine Lebensdauer von circa 1400 h bei einer Leuchtdichte  $> 100 \text{ cd m}^{-2}$ <sup>[101]</sup>. Die Einschaltzeit liegt im Bereich von circa 10 s um  $300 \text{ cd m}^{-2}$  zu erreichen<sup>[101]</sup>. Diese Werte beziehen sich alle auf die Messung in inerter Atmosphäre. Die spezifischen Kenngrößen von LECs, wie Effizienz und Leuchtdichte, werden in Abschnitt 3.3.1.1 genau definiert.

Die mit PLECs erreichte Bauteilleistung ist ausreichend für eventuelle praktische Anwendungen, liegt jedoch bezüglich der Lebensdauer weit unter dem Anspruch der konkurrierenden OLED-Technologie. PLECs haben besonders den Vorteil, dass sie gute Eigenschaften für die Flüssigprozessierung besitzen. Über das Gewichtsverhältnis der Materialien und die Konzentrationen kann ein großer Einfluss auf die Tinteneigenschaften ausgeübt werden. Gerade für die Viskosität besteht, da Polymere verwendet werden, ein großer Spielraum. Folgerichtig wurden PLECs schon für verschiedene Druckverfahren erfolgreich getestet<sup>[47-49,102-105]</sup>. Der größte Vorteil dieser Bauteile liegt also in den günstigen Eigenschaften für die Herstellung durch Flüssigprozessierung. Bei den in dieser Arbeit gezeigten Bauteilen handelt es sich ausschließlich um PLECs.

### 2.2.4.2 Ionische Übergangsmetallkomplexe (ITMC)

Bei dieser Technologie werden ionische Übergangsmetallkomplexe als Emitter verwendet. Diese sind an sich ionisch und benötigen nicht notwendigerweise die Zugabe eines Elektrolyten. Trotzdem ist es üblich, einen Elektrolyten beizumischen, der das gleiche Anion wie der Übergangsmetallkomplex enthält<sup>[65,80,86]</sup>. Die Bauteilleistung wird durch die zusätzlichen Ionen deutlich gesteigert. Ein Bei-

spiel für Materialien, die in iTMC-LECs erprobt wurden ist der Übergangsmetallkomplex Bis(2-phenylpyridin-C,N)(4-(3,5-dimethoxyphenyl)-6-phenyl-2,2'-bipyridin-N,N')iridium(III) Hexafluorophosphat zusammen mit dem Elektrolyt 1-butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphat<sup>[87]</sup>.

Für die Einschaltzeit von iTMC-LECs werden sehr unterschiedliche Werte angegeben, diese reichen je nach Betriebsmodus von einer nahezu instantanen Einschaltzeit bis hin zu mehreren Stunden<sup>[87]</sup>. Die Bauteileffizienz, die mit iTMC-LECs erreicht wird, liegt über der von PLECs. Tang et. al. konnten durch Verwendung eines zusätzlichen Matrixmaterials eine iTMC-LEC mit einer Effizienz von  $99,2 \text{ cd A}^{-1}$ , bei einer Leuchtdichte von  $1910 \text{ cd m}^{-2}$  realisieren<sup>[106]</sup>. Dies ist der höchste für LECs berichtete Wert. Die Lebensdauer der Bauteile betrug  $320 \text{ h}$  bei einer Leuchtdichte  $> 100 \text{ cd m}^{-2}$ . Allerdings sind auch Studien bekannt, die eine Lebensdauer von mehreren tausend Stunden für iTMC-LECs prognostizieren<sup>[87]</sup>. Dabei handelt es sich allerdings um extrapolierte Werte.

In derselben Studie von Tang et. al. wurde eine  $45 \text{ cm}^2$  große iTMC-LEC durch ein Sprühbeschichtungsverfahren hergestellt. Die Bauteilleistung dieser LEC lag mit  $13 \text{ cd A}^{-1}$  bei einer Leuchtdichte von  $150 \text{ cd m}^{-2}$  unter der der Rekordbauteile, die durch Rotationsbeschichtung hergestellt wurden. Von dieser Veröffentlichung abgesehen sind keine Berichte über Druckprozesse oder andere Verfahren zur Herstellung großflächiger Bauteile bekannt, bei denen iTMC-LECs hergestellt wurden. Der Grund dafür könnte daran liegen, dass iTMCs sich vorzugsweise in polaren Lösemitteln mit niedrigem Dampfdruck lösen, was für Druckprozesse ungünstig ist.

## 3 Experimentelle Grundlagen

### 3.1 Materialien

#### 3.1.1 Definition „biologisch abbaubar“ und „biologisch kompatibel“

Bevor alle zur Bauteilherstellung verwendeten Materialien diskutiert werden sei dieser Abschnitt der Begriffserklärung von „biologisch abbaubar“ und „biologisch kompatibel“ gewidmet.

##### 3.1.1.1 Biologische Abbaubarkeit

Biologische Abbaubarkeit bezeichnet die Fähigkeit eines organischen Materials durch Lebewesen wie Enzyme und Bakterien zersetzt werden zu können. Eine genaue Definition ist nicht einheitlich zu stellen, da der Zersetzungsprozess stark von Umwelteinflüssen, wie Temperatur, Feuchte, pH-Wert und den vorhandenen Mikroorganismen abhängt. Zudem spielen bei der Zersetzung vieler Stoffe nicht biologische Zerfallsprozesse wie Hydrolyse eine dominierende Rolle<sup>[107]</sup>. Im Idealfall wird das Material durch Mikroorganismen zu anorganische Stoffen wie Sauerstoff, Ammoniak und Kohlenstoffdioxid metabolisiert. Es ist aber auch möglich, dass der Zerfallsprozess früher bei stabilen Verbindungen stoppt<sup>[108,109]</sup>. Über die chemische Struktur eines Moleküls kann bedingt vorausgesagt werden, ob ein Molekül bioabbaubar ist oder nicht. Man bezieht sich dabei auf spezielle Bindungstypen, welche unter bestimmten Voraussetzungen leicht aufbrechen oder von Mikroorganismen angegriffen werden können<sup>[109-112]</sup>.

Die biologische Abbaubarkeit wird nach den OECD-Tests 301 und 302 geprüft und kann entsprechend zertifiziert werden<sup>[113,114]</sup>. Test 301 bestimmt, ob ein Material leicht bioabbaubar ist. Dabei stehen verschiedene Untersuchungsmethoden zur Verfügung, die für verschiedene Stoffklassen geeignet sind. Das Messverfahren erstreckt sich in der Regel auf einen Zeitraum von 28 Tagen. Tabelle 3.1 zeigt eine Übersicht über die verschiedenen Methoden.

Kann in keinem der Tests eine Zersetzung von mindestens 60 % des Materials nachgewiesen werden, wird in Test 302 auf eine eingeschränkte biologische Abbaubarkeit getestet. Stoffe, die die Testreihe 302 bestehen, werden auch als „inhärent bioabbaubar“ bezeichnet.

Die Kompostierbarkeit ist als offizielle Bezeichnung von Werkstoffen zwar anerkannt, wird aber nicht in den OECD Test 301 und 302 untersucht. Als kompostierbar gelten Stoffe, die in einer Industriekompostieranlage, gebaut nach Europäischer Norm EN 13432, innerhalb von 12 Wochen zu 90 %

zersetzt sind<sup>[115]</sup>. Zu erwähnen ist, dass die Bedingungen in Industriekompostieranlagen sich von denen in der Natur erheblich unterscheiden können und diese Art der Kompostierung nicht mit der privaten im Garten gleichzusetzten ist.

Nummer	Bezeichnung	Messmethode	Material
A	DOC Die Away Test	Konzentration an gelöstem Kohlenstoff	absorbierende Substanzen
B	Kohlendioxid-Entwicklungstest	Freigesetztes Kohlendioxid	schlecht wasserlöslich
C	MITI-Test	Sauerstoffverbrauch bei gleichzeitiger Absorption von Kohlendioxid	leicht löslich
D	Geschlossener Flaschentest	Sauerstoffverbrauch in geschlossener Atmosphäre	flüchtige Chemikalien
E	Modifizierter OECD-Screening-Test	Konzentration an gelöstem Kohlenstoff	gut wasserlöslich
F	Manometrischer Respirationstest	Druckunterschied, welcher durch die Freisetzung von Kohlendioxid in der Messapparatur entsteht.	für alle Materialien geeignet, sofern Summenformel bekannt

*Tabelle 3.1 Testverfahren nach OECD 301<sup>[113,114]</sup>.*

### 3.1.1.2 Biologische Kompatibilität

Biologische Abbaubarkeit bezieht sich ausschließlich auf die Zersetzung von Stoffen. Sie gibt keine Auskunft über die Toxizität der Ausgangsstoffe und Endprodukte. Tatsächlich müssen leicht bioabbaubare Stoffe eine hohe Bioaktivität besitzen, wenn sie von Mikroorganismen metabolisiert werden sollen, was nahe legt, dass solche Materialien ihre Umwelt in gewisser Weise beeinflussen. Die Biokompatibilität bezeichnet die Eigenschaft, keinen negativen Einfluss auf Lebewesen zu haben. Der Begriff wurde vor allem durch das Feld der Medizintechnik geprägt und ist für Implantate und chirurgische Instrumente relevant<sup>[107]</sup>. Eine Prüfung der Biokompatibilität kann nach der Norm EN ISO 10993-1 erfolgen<sup>[116]</sup>. Der Test ist speziell für Medizinprodukte erstellt und richtet sich nach der Anwendung des jeweiligen Produktes. Er bescheinigt also keine uneingeschränkte Biokompatibilität, sondern bezieht sich nur auf eine typische Anwendungsdauer beziehungsweise das entsprechende Einsatzgebiet. Innerhalb der Norm werden verschiedene Tests durchgeführt, dabei werden unter anderem folgende Punkte untersucht: Prüfungen auf Irritationen und Sensibilisierungen, intrakutane Reaktivität, Zytotoxizität, Genotoxizität, systemische Toxizität, subchronische Toxizität, Implantation und Hämkompatibilität.

Man kann bezüglich der Biokompatibilität noch genauer unterscheiden nach „biotolerant“, „bioinert“ und „bioaktiv“. Als biotolerante Stoffe gelten solche, die über einen längeren Zeitraum von circa einem Jahr in Kontakt mit biologischem Gewebe bleiben können. Es tritt eine geringfügige Beeinträchtigung der Umgebung auf, die aber unter den gegebenen Umständen akzeptabel ist. Bioinerte Stoffe hingegen wechselwirken überhaupt nicht mit lebenden Organismen. Es ist keine Reaktion auf solche Stoffe zu beobachten. Allerdings sind bioinerte Stoffe deswegen auch nicht bioabbaubar. Die Gruppe der bioaktiven Materialien hat einen direkten Einfluss auf ihre biologische Umgebung. Dies muss allerdings nicht zwingend negativ sein, so sind bioaktive Stoffe zum Beispiel leichter bioabbaubar. In der Implantologie kann durch Bioaktivität eine bessere Verbindung des Implantats mit dem Gewebe erreicht werden<sup>[107]</sup>.

Abschließend gilt, dass Bioabbaubarkeit und Biokompatibilität zwei sehr allgemeine Begriffe sind. In der Praxis ist der Einzelfall zu betrachten, in dem die verschiedenen Umwelteinflüsse darüber entscheiden, wie schnell sich ein Produkt zersetzt oder wie lange es in Kontakt mit biologischem Gewebe bleiben kann. Auch der Zweck der Anwendung ist wichtig. Zur Reduktion von elektronischem Abfall ist die Bioabbaubarkeit von besonderem Interesse, für Anwendungen an der Grenzfläche zur Biologie (zum Beispiel tragbare Elektronik) natürlich die Biokompatibilität. Beide Begriffe stehen oft im Gegensatz zueinander, müssen dies aber nicht.

### 3.1.2 Emitter

#### 3.1.2.1 Emittermaterialien biologischen Ursprungs

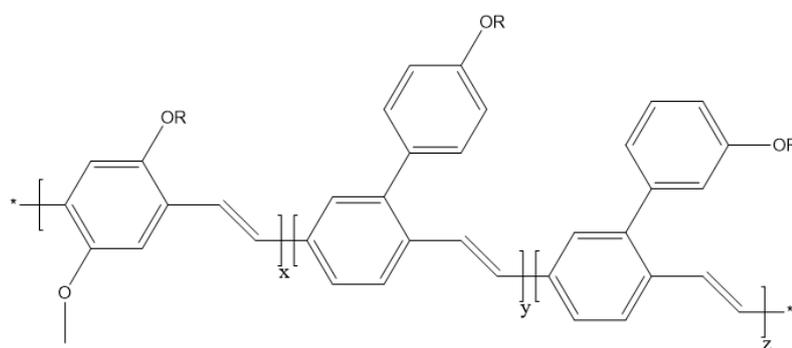
Diese Arbeit wurde mitunter durch die Tatsache motiviert, dass es in der Natur zahlreiche Stoffe gibt, die grundlegende Eigenschaften besitzen um als organische, licht-emittierende Halbleiter funktionieren zu können. Damit ist gemeint, dass eine Vielzahl an Molekülen in Pflanzen und Mikroorganismen aus konjugierten Doppelbindungen bestehen und fluoreszierend sind, Ladungsträger also unter Emission von Licht rekombinieren. Bisherige Studien zu organischen Halbleitern natürlichen Ursprungs umfassen nur wenige Publikationen. Tajima et. al. gelang es, biologische Stoffe wie Chlorophyll A, Cythochrom C, Myoglobin, Hemin und Vitamin B<sub>12</sub> als Emitterschicht in OLEDs zu verwenden, allerdings mit sehr bescheidener Effizienz und Lichtausbeute<sup>[37]</sup>. Vladu et. al. konstruierten einen organischen Feldeffekt Transistor (**OFET**) mit dem natürlichen Farbstoff Indigo als Halbleiter<sup>[34]</sup>. Coumarinsäure wurde als Dotant in OLEDs von Lee et. al. erfolgreich getestet<sup>[117]</sup>. Des Weiteren existiert eine Reihe von Studien zu natürlichen Pigmenten in farbstoffsensibilisierten Solarzellen<sup>[118-122]</sup>.

Eine Liste kommerziell erhältlicher Materialien, die die erwähnten Eigenschaften besitzen und in der Natur zu finden sind, ist in Anhang A dieser Arbeit zu finden und umfasst insgesamt 89 verschiedene Stoffe<sup>[34,35,118-135]</sup>. Viele der angegebenen Materialien sind nicht in der nötigen Menge und Reinheit

erhältlich. Die Auswahl an getesteten Molekülen beschränkte sich deshalb auf Crocin, 3-Hydroxyflavon, Flavon, Uracil, Purpurin, p-Coumarinsäure, o-Coumarinsäure, Hemin und Indigoderivate. Bezüglich Filmbildung, Löslichkeit und Fotolumineszenz erwies sich jedoch keiner der Stoffe als brauchbar, um als Emittermaterial zu fungieren. Ein großes Problem stellt die Tatsache dar, dass viele Materialien zwar in Lösung fluoreszierend sind, diese jedoch im festen Zustand durch Agglomeration ausgelöscht wird. In zwei Studien, die parallel zu dieser Arbeit entstanden, konnten OLEDs basierend auf 3-Hydroxyflavon und einem Vitamin B<sub>2</sub>-Derivat entwickelt werden<sup>[136,137]</sup>. In beiden Fällen war die Bauteilarchitektur jedoch nicht für eine vollständige Flüssigprozessierung geeignet, beziehungsweise war die Lichtausbeute sehr gering. Aktuelle Studien zielen darauf ab, das halogenhaltige Anion in ionischen Übergangsmetallkomplexen durch eine bioabbaubare Alternative zu ersetzen, um dadurch biologische unbedenkliche Emitter zu erhalten.

Da die Entwicklung effizienter Emitter natürlichen Ursprungs noch nicht abgeschlossen ist und bisher keine Ergebnisse lieferte, die für Druckprozesse geeignet sind, wurden kommerziell erhältliche Emitter verwendet. Diese wurden noch nicht auf ihre Biokompatibilität oder Bioabbaubarkeit getestet. Die Strukturformeln der entsprechenden Stoffe legen jedoch keine besondere Toxizität oder Schädlichkeit für die Umwelt nahe.

### 3.1.2.2 Super Yellow (SY)



R: C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>

x=0,04; y= 0,48; z=0,48

Abbildung 3.1 Strukturformel von Super Yellow.

PDY-132 oder „Super Yellow“ ist ein von der Firma *Merck KGaA* vertriebenes Polyphenylvinyliden-derivat, siehe Abbildung 3.1. Das Polymer zeichnet sich durch eine gute Bauteilleistung aus, bezüglich Effizienz, Lichtausbeute und Lebensdauer aus<sup>[138]</sup>. Das Emissionsspektrum ist aufgrund der verschiedenen Seitengruppen breit, mit zwei Maxima bei circa 560 nm und 590 nm, was die charakteristische gelbe Farbe der Bauteile bewirkt. Das LUMO beträgt -3,0 eV und das HOMO -5,4 eV. Super Yellow

lässt sich leicht aus Lösung prozessieren und wurde bereits für LECs, als auch in Druckprozessen erfolgreich getestet<sup>[48,102,104,139]</sup>.

### 3.1.2.3 Super Orange (SO)

PDO-123 beziehungsweise „Super Orange“ besitzt ähnlich Eigenschaften wie SY und wird ebenfalls von *Merck KGaA* vertrieben<sup>[140]</sup>. Allerdings ist durch eine leicht veränderte Struktur die Bandlücke etwas kleiner und das Spektrum rotverschoben mit einem Emissionsmaximum bei ungefähr 580 nm. Daraus ergibt sich eine etwas niedrigere Lichtleistung. In Bezug auf LECs hat dies aber den Vorteil einer besseren elektrochemischen Stabilität, da das Material weniger schnell oxidiert oder reduziert wird.

## 3.1.3 Elektrolyte

### 3.1.3.1 Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat (TBABF<sub>4</sub>)

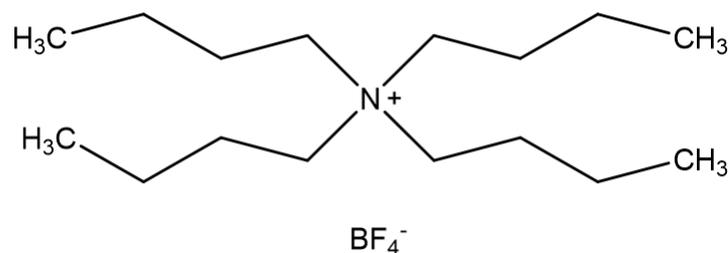


Abbildung 3.2 Strukturformel von TBABF<sub>4</sub>.

TBABF<sub>4</sub> ist ein organisches Salz bestehend aus einer Ammoniumverbindung als Kation und einem Boratom mit vier Fluoratomen als Anion, siehe Abbildung 3.2. In dieser Arbeit wird diese Verbindung als Elektrolyt in LECs verwendet. Das Salz zeichnet sich durch eine hohe elektrochemische Stabilität aus. Diese wurde auf - 2,5 V bis 2,0 V relativ zu einer Ferrocenreferenz (siehe Abschnitt 3.3.3) bestimmt. Des Weiteren ist TBABF<sub>4</sub> in organischen und sogar aromatischen Lösemitteln wie Anisol löslich, wodurch das Material gemeinsam mit Emittern in Lösung gebracht werden kann, was essentiell für die Flüssigprozessierung von LECs ist. Das Material wurde von *Sigma-Aldrich* bezogen.

### 3.1.3.2 Cholinsalze

Bei Cholinsalzen handelt es sich um eine Gruppe von Salzen, die alle auf Cholin als Kation basieren aber verschiedene Anionen besitzen. Abbildung 3.3 zeigt die Strukturformeln des Cholinkations (a) und der in dieser Arbeit verwendeten Anionen: b) Acetat, c) Bitartrat, d) Chlorid und e) Dihydrogen-citrat.

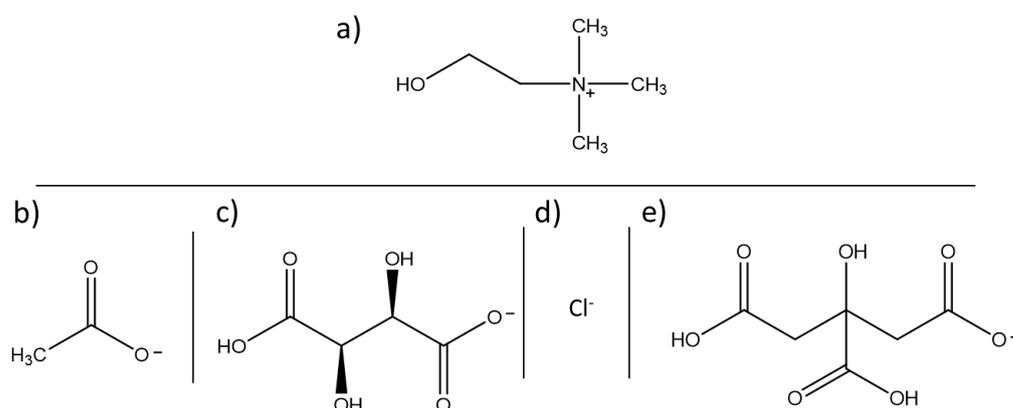


Abbildung 3.3 Strukturformel des Cholinkations (a) und möglicher Anionen. b) Acetat, c) Bitartrat, d) Chlorid und e) Dihydrogencitrat.

Die Salze weisen alle eine exzellente Biokompatibilität auf. So handelt es sich bei Cholinacetat um einen Neurotransmitter, der in vielen Säugetieren (auch dem Menschen) vorkommt. Cholinbitartrat und Cholin-dihydrogencitrat werden als Nahrungsergänzungsmittel und für pharmazeutische Anwendungen verwendet. Cholinchlorid ist als wachstumsförderndes Mittel bei der Mast von Nutztieren zulässig. Die Salze sind in organischen, polaren Lösemitteln (zum Beispiel Ethanol) löslich und wurden in dieser Arbeit für den Einsatz als Elektrolyt in LECs untersucht. Alle Materialien wurden von *Sigma-Aldrich* bezogen.

### 3.1.3.3 Tetrabutylammoniumbis(oxalato)borat (TBABOB)

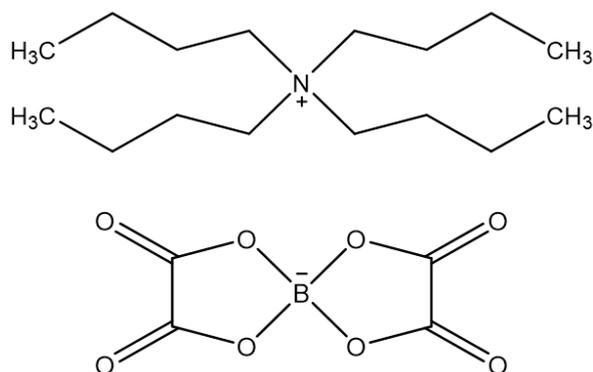


Abbildung 3.4 Strukturformel von Tetrabutylammoniumbis(oxalato)borat<sup>[141]</sup>.

Halogenierte organische Salze wie zum Beispiel TBABF<sub>4</sub> besitzen zwar aufgrund der hohen Elektronegativität des Halogens eine hohe elektrochemische Stabilität, sind aber was ihre Biokompatibilität angeht nicht unbedenklich. Insbesondere Fluorverbindungen stellen ein hohes Risiko für die Umwelt dar. Eine Studie des Bundes für Umwelt und Naturschutz listet eine Reihe von gefährlichen Einflüssen dieser Stoffklasse auf die Natur und den Menschen<sup>[142]</sup>. Des Weiteren besteht für Fluor, bei Kontakt mit Wasser die Möglichkeit der Hydrolyse zur hoch toxischen Flusssäure<sup>[143]</sup>. Aus den genannten

Gründen wurde das halogenierte Anion durch eine biologisch freundliche Alternative ersetzt und das Elektrolyt Tetrabutylammoniumbis(oxalato)borat (**TBABOB**) synthetisiert, siehe Abbildung 3.4. Dies geschah in einer Kooperation mit der Gruppe von Professor Mecerreyes von der Universität des Baskenlandes. Die Idee zur Herstellung von TBABOB als auch die chemische Synthese stammen von Luca Porcarelli und Ana Sanchez-Sanchez. TBABOB ist aus biokompatiblen Ausgangsstoffen synthetisiert, halogenfrei und nach der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA) ist das Anion leicht bioabbaubar<sup>[144]</sup>. Die Substanz wurde ebenso für den Einsatz als Elektrolyt in LECs untersucht. Für Details zur Synthese wird auf die entsprechende Publikation verwiesen<sup>[141]</sup>.

### 3.1.4 Ionenleitfähige Polymere

#### 3.1.4.1 Poly(Lactid-co-Glycolid) (PLGA)

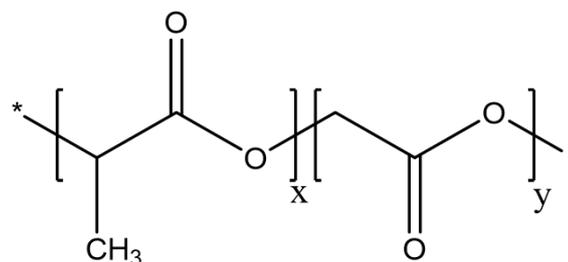


Abbildung 3.5 Strukturformel von PLGA.  $x$ =Laktidanteil,  $y$ =Glykolidanteil.

Das Polymer PLGA ist aus den zwei Monomereinheiten Lactid und Glycolid zusammengesetzt, siehe Abbildung 3.5. In dieser Arbeit wurden drei Monomer Verhältnisse untersucht, die in Tabelle 3.2 mit dem entsprechenden Molekulargewicht aufgelistet sind. Die Reihenfolge der Monomere in der Polymerkette ist zufällig. Die verwendeten Materialien wurden alle von *Sigma-Aldrich* bezogen.

Lactic : Glycolid	Molekulargewicht ( $M_w$ )
85 : 15	50 000 – 75 000
75 : 25	66 000 – 107 000
65 : 35	40 000 – 75 000

Tabelle 3.2 Monomerverhältnis und Molekulargewicht der untersuchten PLGA-Polymere.

PLGA kann vom menschlichen Körper leicht metabolisiert werden<sup>[145,146]</sup>. Die Ester- und Äthergruppen werden durch Hydrolyse und Oxidation leicht aufgespalten, wodurch das Molekül auch in der Natur schnell abgebaut wird<sup>[110]</sup>. Die Geschwindigkeit mit der PLGA abgebaut wird hängt vom Monomerverhältnis und der Umgebung ab. Studien berichten eine Dauer von circa 80 Tagen, bis das Molekül vollständig zersetzt ist<sup>[145]</sup>. PLGA ist biokompatibel und bioabbaubar zugleich. Verwendung findet das Material vor allem in der Medizin, wo es als Verkapselung bei der Medikamentengabe, als

chirurgisches Nahtmaterial und für im Körper zersetzbare Implantate benutzt wird<sup>[147-149]</sup>. Die polaren Seitengruppen legen nahe, dass das Polymer die Dissoziation von Elektrolytionen unterstützt und diese entlang der PLGA-Ketten durch die Aktivschicht wandern können<sup>[64]</sup>. Trotz der polaren Anteile ist PLGA in aromatischen Lösungsmitteln (z. B. Anisol) gut löslich.

Es sind auch Polymere der reinen Monomere kommerziell erhältlich (Polylaktid und Polyglykolid). Mit diesen ließen sich jedoch keine Bauteile realisieren, da sie sich in Lösemitteln, die für die Herstellung in Frage kommen, nicht lösen.

### 3.1.4.2 Poly(caprolakton-co-trimethylencarbonat) (PCL-co-TMC)

Das Polymer Poly(caprolakton-co-trimethylencarbonat) ist ähnlich wie PLGA aus zwei Monomeren zusammengesetzt, nämlich Caprolakton (CL) und Trimethylencarbonat (TMC), siehe Abbildung 3.6. Bei beiden Monomeren handelt es sich um biologisch abbaubare Materialien, die Verwendung in medizinischen Anwendungen wie Implantaten und der Chirurgie finden<sup>[150-155]</sup>. Das Co-Polymer PCL-co-TMC ist kommerziell erhältlich, jedoch nur in bestimmten, wenigen Monomerverhältnissen.

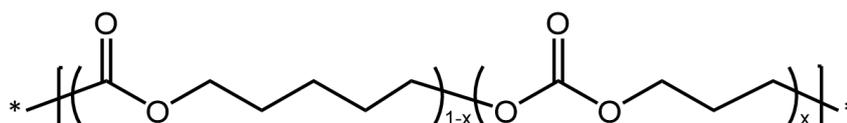


Abbildung 3.6 Strukturformel von PCL-co-TMC.  $x$ =Monomeranteil an Trimethylencarbonat<sup>[141]</sup>.

CL : TMC	$M_w$	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)
90 : 10	131 900	-68	44
80 : 20	109 600	-65	29
70 : 30	112 300	-55	10
60 : 40	109 700	-51	-
50 : 50	115 300	-45	-
40 : 60	117 100	-41	-
30 : 70	118 200	-36	-

Tabelle 3.3 Monomerverhältnis, Molekulargewicht, Glasübergangs- und Schmelztemperatur der untersuchten PCL-co-TMC-Polymere. Die Daten wurden von Luca Porcarelli und Ana Sanchez-Sanchez von der Universität des Baskenlandes bereitgestellt.

Um das optimale Polymer zu finden, wurden in Kooperation mit der Gruppe von Professor Merceyres an der Universität des Baskenlandes sieben verschiedenen Monomerverhältnisse synthetisiert. Die Idee und die chemische Synthese stammen von Luca Porcarelli und Ana Sanchez-Sanchez. Für Details zur Synthese ist auf die entsprechende Publikation verwiesen<sup>[141]</sup>. In Tabelle 3.3 sind die

jeweiligen Monomerverhältnisse zusammen mit dem Molekulargewicht, der Glasübergangs- und der Schmelztemperatur aufgelistet. Ein höherer Anteil TMC erhöht sowohl die Glasübergangs- als auch die Schmelztemperatur, da das Polymer zunehmend amorph gegenüber der kristallinen Festkörperform von reinem Polycaprolakton wird<sup>[150]</sup>. Ab einem Verhältnis von 60:40 (CL:TMC) ist das Polymer bei Raumtemperatur flüssig, wenn auch sehr viskos. Die polaren Seitengruppen können äquivalent zu PLGA die Leitfähigkeit von Ionen in der Aktivschicht erhöhen. Ebenso ist die Löslichkeit von PCL-co-TMC in aromatischen und organischen Lösungsmitteln gut.

Zum Vergleich wurden kommerziell erworbenes reines Polycaprolakton ( $M_w$  14 000) und reines Polytrimethylencarbonat in den Messreihen verglichen. Diese wurden von *Sigma Aldrich* erworben.

### 3.1.5 Elektrodenmaterialien

#### 3.1.5.1 Referenzsystem: Silber-ITO

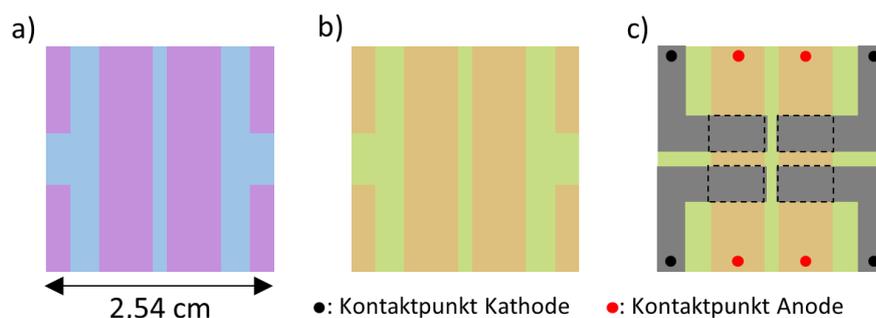


Abbildung 3.7 a) Glassubstrat mit vorstrukturiertem ITO; b) mit abgeschiedener Aktivschicht; c) mit aufgedampften Metallelektroden. Die gestrichelten Linien markieren die lichtemittierenden Pixel.

Vorstrukturierte Indium-Zinnoxide (ITO)-Glassubstrate mit einem Flächenwiderstand von  $10 \Omega/\square$  wurden von der Firma *Kintec* bezogen. In Abbildung 3.7 a) ist eine 1:1 Abbildung des Substrats mit dem darauf strukturierten ITO (lila), das als Anode im Bauteil fungiert, abgebildet. Vor Gebrauch wurden die Substrate für jeweils 10 min in Aceton und Isopropanol in einem Ultraschallbad gereinigt. Anschließend wurden die Substrate für 5 min in ein Sauerstoffplasma gegeben um feinste Schmutzrückstände zu entfernen und die Benetzungseigenschaften zu verbessern.

Nachdem die Aktivschicht abgeschieden wurde, siehe Abschnitt 3.2 und Abbildung 3.7 b), wurden die Silberelektroden durch thermische Sublimation im Vakuum aufgedampft. Dabei wurde eine Schattenmaske benutzt um die gewünschten Strukturen zu erzielen. Es ergibt sich so ein Layout mit vier Pixeln mit einer Größe von jeweils  $4 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ . In Abbildung 3.7 c) sind die Pixel durch die gestrichelten Linien gekennzeichnet und die Kontaktpunkte der Elektroden markiert. Das Licht wird über die Rückseite des Bauteils durch das transparente Glas-ITO-Substrat ausgekoppelt und gemessen.

Für die Kathode stehen neben Silber eine Reihe weiterer potentieller Metalle zur Verfügung, die ebenfalls aufgedampft werden können und hinsichtlich ihres Fermi-niveaus und ihrer Stabilität sogar bessere Eigenschaften aufweisen. Der Grund, warum in dieser Arbeit Silber verwendet wurde, liegt daran, dass es für dieses Material druckfertige Tinten kommerziell zu erwerben gibt, siehe Abschnitt 3.1.5.2, was für das Ziel dieser Arbeit, die Herstellung komplett flüssigprozessierter Bauteile, wichtig ist.

#### 3.1.5.2 Gedruckte Elektroden

##### Silber

Silberelektroden wurden durch Tintenstrahldruck (Abschnitt 3.2.4) auf Parylene-C-PVA-Substrate (Abschnitt 3.1.7.2) aufgebracht. Dazu wurde die von *Sigma Aldrich* kommerziell erworbene Nanopartikel-tinte *ANP Silverjet DGP40LT-15C*, 30-35 Gew.-% in Triethylenglykolmonomethyläther verwendet. Vor Gebrauch wurde die Tinte durch einen Polyvinylidenfluoridfilter mit einer Porengröße von 0,45 µm gefiltert. Es wurde eine 10 pL Dimatix Cartridge und ein Tropfenabstand von 50 µm verwendet. Nach dem Druck wurde die Tinte für 10 min bei 120 °C auf einer Heizplatte gesintert.

Die digital entworfenen Elektrodenstrukturen sind in Anhang B beziehungsweise in Abschnitt 6 dieser Arbeit zu sehen.

##### PEDOT:PSS

Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)-Polystyrensulfonat (**PEDOT:PSS**) ist ein elektrisch leitfähiges Materialsystem, das aus zwei Polymeren besteht, siehe Abbildung 3.8. Die Ladung wird über das Polymer Poly(3,4-ethylenedioxythiophen) (**PEDOT**) transportiert, das ein vollständig konjugiertes  $\pi$ -System an Doppelbindungen besitzt und p-leitend ist. Durch Polystyrensulfonat (**PSS**), das negative Ladungen trägt, wird das PEDOT dotiert und die Löslichkeit verbessert.

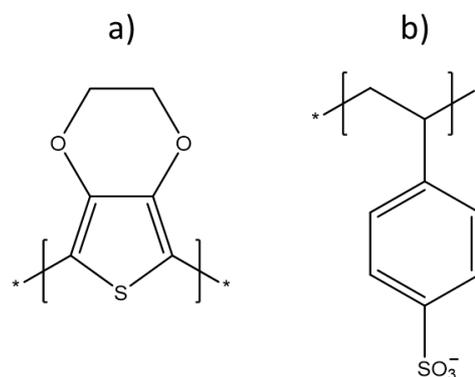


Abbildung 3.8 Strukturformel von PEDOT:PSS. a) PEDOT, b) PSS.

PEDOT:PSS besitzt hinsichtlich seiner Biokompatibilität ausgezeichnete Eigenschaften. Zahlreiche Studien bescheinigen eine sehr gute Verträglichkeit des Polymers auf lebendes Gewebe, weshalb es in den letzten Jahren sehr attraktiv für die Bioelektronik wurde<sup>[9,156-159]</sup>. Weitere Anwendungen findet das Material in Kondensatoren, elektrochromen Bauteilen und Touchscreens.

Rezept Name	Untergrund	Tropfenabstand ( $\mu\text{m}$ )	Cartridge Volumen ( $\mu\text{L}$ )	Zonyl FSO Fluorosurfactant	Schichtdicke (nm)	Widerstand ( $\Omega\text{ cm}$ )
A	Cellulosediacetat	30	10	-	160 $\pm$ 30	5,67 $\times$ 10 <sup>-3</sup>
B	LEC Aktivschicht	20	10	0,25 Vol.-%	356 $\pm$ 60	$\sim$ 5,5 $\times$ 10 <sup>-3</sup>
C	LEC Aktivschicht	15	1	0,25 Vol.-%	140 $\pm$ 20	3,92 $\times$ 10 <sup>-3</sup>

*Tabelle 3.4 Herstellungsverfahren für PEDOT:PSS Elektroden gefertigt durch Tintenstrahldruck. Für den Druck auf eine LEC-Aktivschicht wurden zwei verschiedene Verfahren entwickelt.*

In dieser Arbeit wurde die PEDOT:PSS-Tinte „Clevios FH C Solar“ der Firma *Hereaus Germany GmbH & Co. KG* verwendet und durch Tintenstrahldruck auf Substrate aufgebracht. Vor Gebrauch wurde die Tinte durch einen Polyvinylidenfluoridfilter mit einer Porengröße von 0,45  $\mu\text{m}$  gefiltert. In der Literatur existieren verschiedene Verfahren für die Herstellung von PEDOT:PSS-Filmen<sup>[160,161]</sup>. Diese beinhalten unter anderem das Ausheizen des Films oder die Nachbehandlung mit Lösemitteln um das PSS teilweise wieder auszulösen. Für die in dieser Arbeit verwendeten sensiblen biokompatiblen und bioabbaubaren Substrate kommen diese Methoden nicht in Frage, da sie das Substrat schädigen würden. Es wurde deshalb auf eine derartige Nachbehandlung des Films verzichtet. Die gedruckten PEDOT:PSS-Filme wurden stattdessen an Luft und anschließend für zwei Stunden im Vakuum bei 1 mbar getrocknet.

Aufgrund unterschiedlicher Benetzung und Oberflächenbeschaffenheit wurden verschiedene Druckverfahren für die entsprechenden Untergründe entwickelt. Beim Druck auf hydrophobe Flächen war es nötig eine kleine Menge des Tensids *Zonyl FSO Fluorosurfactant* der Firma *Sigma Aldrich* beizumischen. In Tabelle 3.4 sind die verwendeten Herstellungsverfahren und die erreichten Leitfähigkeiten für die entsprechenden Untergründe gelistet. Die digital entworfenen Elektrodenstrukturen sind in Anhang B beziehungsweise in Kapitel 6 dieser Arbeit zu sehen.

### 3.1.6 Elektroneninjektionsmaterial

#### Zinkoxid

Bei der chemischen Verbindung Zinkoxid (**ZnO**) handelt es sich um ein natürliches Mineral. ZnO findet vielerlei Anwendungen, unter anderem als Farbstoff, in der Fotografie und in Cremes zur Behandlung von Windeldermatitis oder in Sonnenschutzmitteln. Das Material ist biokompatibel und ist sogar als Nahrungsergänzungsmittel zugelassen<sup>[162-165]</sup>. Darüber hinaus wird es in der organischen Elektronik als flüssigprozessierbarer Halbleiter benutzt<sup>[166-170]</sup>. Mit einer Austrittsarbeit von -4,0 eV und einem Valenzband von -7,9 eV ist es als Elektronentransport-/injektionsschicht geeignet.

In dieser Arbeit wurde ZnO verwendet, um die Austrittsarbeit von gedruckten PEDOT:PSS-Kathoden zu erhöhen und um eine Angleichung der Energieniveaus an das LUMO von Super Yellow zu erzeugen. Dazu wurde die kommerziell erworbene Nanopartikel-tinte *N10 Screen* auf  $\alpha$ -Terpineol-Basis der Firma *Avantama AG* verwendet. Die Tinte wurde durch Tintenstrahldruck bei einem Tropfenabstand von 60  $\mu\text{m}$  auf PEDOT:PSS gedruckt. Anschließend wurde die Schicht für 10 min im Vakuum bei 1 mbar getrocknet. Die finale Schichtdicke betrug 17 nm.

### 3.1.7 Substratmaterialien

Das Substrat macht den größten Volumen- und Massenanteil eines Bauteils aus. Die Degradationszeit wird folglich in erster Linie durch das Substratmaterial und dessen Zersetzungseigenschaften bestimmt. Bei Anwendungen auf der Hautoberfläche oder bei Implantaten ist das Substrat in direktem Kontakt mit biologischem Gewebe und muss deshalb eine ausgezeichnete Biokompatibilität aufweisen. In dieser Arbeit wurden zwei Materialsysteme untersucht, die als Substrat für jeweils einen der angesprochenen Fälle geeignet sind. Cellulosediacetat als bioabbaubares Material und Parylene-C /PVA als biokompatibles Materialsystem.

#### 3.1.7.1 Cellulosediacetat

Cellulosediacetat (**CA**), siehe Abbildung 3.9, kann im Erdboden im Beisein entsprechender natürlicher Mikroorganismen enzymatisch degradiert werden<sup>[171,172]</sup>. Ansonsten ist das Material chemisch stabil und resistent gegenüber vielen Lösemitteln, was hervorragende Eigenschaften für die Flüssigprozessierung sind. Sein Nutzen als Substrat für organische Elektronik, als Polymerelektrolyt und für medizinische Anwendungen wurde in diversen Publikationen untersucht<sup>[172-180]</sup>.

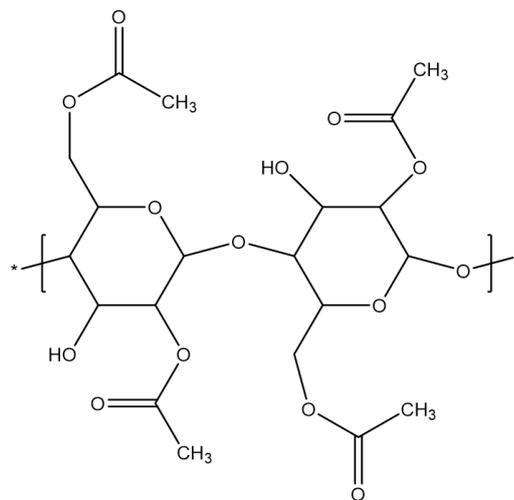


Abbildung 3.9 Strukturformel von Cellulosediacetat.

CA ist in Form von transparenten Folien käuflich erwerbbar. Für diese Arbeit wurde das Material von der Firma *Rachow Kunststoff-Folien GmbH* in Form von 500 µm dicken DIN A4 großen Folien bezogen. Die Oberfläche der gekauften Folien ist zu rau, als dass organische Dünnschichtbauteile darauf fabriziert werden könnten. Deswegen wurde ein Glättungsprozess durchgeführt, der sich die thermoplastischen Eigenschaften des Materials zu Nutzen macht<sup>[180]</sup>. In einem Nanoimprinter der Firma *NIL Technology ApS* werden die Folien bei 120 °C mit 5,5 bar gegen einen Silizium-Wafer gepresst. Dadurch nimmt das CA die glatte Oberfläche des Wafers an und behält diese nach dem Abkühlen bei.

### 3.1.7.2 Parylene-C und PVA

Parylene-C und Polyvinylalkohol (**PVA**) wurden in Kombination benutzt um flexible, biokompatible Substrate für LECs herzustellen. PVA dient dabei als Planarisierungsschicht um die Herstellung von Dünnschichtbauteilen auf der rauen Oberfläche von Parylene-C zu ermöglichen. Die Wirkung der Planarisierungsschicht und Auswirkungen auf Druckparameter werden in Abschnitt 6.2 genau diskutiert.

Es existieren verschiedene Arten von Parylenen, die sich alle bezüglich ihrer Monomere leicht unterscheiden. Im Falle von Parylene-C sitzt als Alleinstellungsmerkmal ein einzelnes Chloratom an dem Benzolring, der einen Großteil der Monomereinheit ausmacht, siehe Abbildung 3.10 a). Parylene-C hat verschiedene Verwendungen, zum Beispiel als Schutzschicht für Elektronik und als Verkapselung für chirurgisches Besteck. Es ist stark hydrophob, transparent und chemisch äußerst stabil gegenüber fast allen organischen Lösemitteln. Das Material ist biokompatibel, aufgrund seiner Widerstandsfähigkeit jedoch nicht bioabbaubar<sup>[181-186]</sup>. Die Verwendung von Parylene-C und anderen Polymeren dieser Stoffklasse als flexibles Substrat wurde in verschiedenen Publikationen getestet<sup>[29,187,188]</sup>.

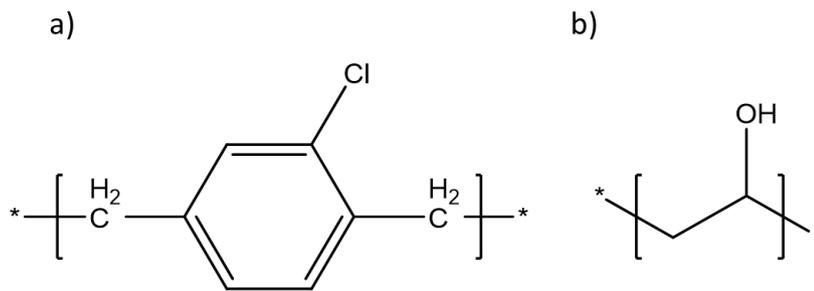


Abbildung 3.10 Strukturformel von a) Parylene-C und b) PVA.

Die Strukturformel von PVA ist in Abbildung 3.10 b) zusehen. Das Polymer ist ähnlich wie Parylene-C resistent gegenüber vielen organischen Lösemitteln, in Wasser ist es allerdings löslich, wenn auch schlecht. Das Material besitzt eine ausgezeichnete Biokompatibilität, kann aber ebenfalls nicht als bioabbaubar angesehen werden<sup>[189-193]</sup>. Die Verwendung als Planarisierungsschicht ist bereits in einigen wenigen Publikationen veröffentlicht<sup>[193-195]</sup>.

Parylene-C wurde von der Firma *SCS* bezogen und per Vakuumsublimation auf Glassubstrate als 15  $\mu\text{m}$  dicke Schicht aufgebracht. Dazu wurde ein *SCS Labcoter® 2 (PDS 2010)* benutzt. Für die Herstellung der der PVA Schicht wurde dieses von *Sigma Aldrich* mit einer mittleren Kettenlänge von  $M_w$  58 000 – 124 000 bezogen und bei 50  $\text{g l}^{-1}$  in Wasser gelöst. Die Suspension wurde für zwei Tage bei einer Temperatur von 90  $^\circ\text{C}$  auf einer Heizplatte gerührt. Auf diese Weise entsteht ein dünnflüssiges Hydrogel, das durch Rakeln (siehe Abschnitt 3.2.3) auf die Parylene-C Schicht, die sich noch auf den Glassubstraten befindet, aufgebracht wird. Hierfür wurde ein Klingen-Substrat-Abstand von 100  $\mu\text{m}$  bei einer Klingengeschwindigkeit von 20  $\text{mm s}^{-1}$  verwendet. Anschließend wurden die Filme bei einer Temperatur von 120  $^\circ\text{C}$  für 10 min auf einer Heizplatte getrocknet um das Wasser vollständig zu entfernen. Erst nachdem der Herstellungsprozess der Bauteile abgeschlossen war wurde der Film per Hand vom Glassubstrat abgelöst.

## 3.2 Bauteilherstellung

Die Herstellung organischer Dünnschichtbauteile ist besonders gegenüber der Verunreinigung mit Staubpartikeln empfindlich. Da die Schichtdicke der Bauteile im Bereich von circa 100 nm liegt, können durch diese leicht Kurzschlüsse und Störstellen im Bauteil entstehen. Es wurden deshalb alle Arbeiten, die im Folgenden beschrieben werden und mit der Bauteilherstellung verbunden sind, in einem Reinraum der Klasse 8 nach ISO-14644-1 durchgeführt. Durch eine ständige Filterung der Luft und höhere Reinlichkeitsstandards wird die Menge an Staub- und Schmutzpartikeln minimiert, gleichzeitig wird die Temperatur und Luftfeuchtigkeit konstant gehalten um immer gleichbleibende Bedingungen für die experimentellen Arbeiten zu haben.

### 3.2.1 Tintenformulierung der LEC-Aktivschichten

Während die Tinten der gedruckten Elektrodenstrukturen in druckfertigen Lösungen bezogen werden konnten (siehe Abschnitt 3.1.5 und 3.1.6) mussten die Tintenformulierungen für die LEC-Aktivschichten erst noch entwickelt werden. Diese erforderte eine Optimierung hinsichtlich der Bauteilleistung und der Prozessierbarkeit. Dazu wurden verschiedene Lösemittel ausprobiert, das Verhältnis Emitter:Ionenleitfähiges Polymer:Elektrolyt variiert und die Konzentrationen verändert. Zunächst wurden die drei Komponenten der LEC-Aktivschicht (Emitter, Ionenleit. Poly., Elektrolyt) einzeln in Lösung gebracht und über Nacht auf einer Heiz-Rührplatte bei 50 °C gerührt. Am darauffolgenden Tag wurden die Lösungen im gewünschten Massenverhältnis miteinander vermischt. Die entstandene Tinte wurde für einen weiteren Tag auf einer Rüttelplatte geschüttelt um eine vollständige Durchmischung der Materialien zu erhalten.

Tabelle C im Anhang C dieser Arbeit fast alle Tintenformulierungen und Prozessparameter, die im Ergebnisteil dieser Arbeit verwendet werden, zusammen. Die Tinten wurden gemäß der Bauteilleistung und Prozessierbarkeit optimiert. Des Weiteren sind die Herstellungsparameter von Rotationsbeschichtung und dem Rakelverfahren, siehe die folgenden Abschnitte 3.2.2 und 3.2.3, erwähnt sowie eine eventuelle Nachbehandlung beschrieben.

### 3.2.2 Rotationsbeschichtung

Für die Herstellung dünner Schichten aus der Flüssigphase im Labormaßstab ist die Rotationsbeschichtung eine gängige Methode. Dabei wird das aufzutragende Material in Lösung auf ein Substrat gegeben, das in Rotation versetzt wird. Durch Fliehkraft wird die Lösung gleichmäßig auf dem Substrat verteilt und man erhält, nachdem das Lösemittel entwichen ist, einen homogenen Film. Rotationsgeschwindigkeit, die Beschleunigung und die Dauer des Prozesses lassen sich frei wählen. Ebenso hat die Konzentration der Lösung einen großen Einfluss auf das Resultat. Für die Dicke  $d_{RB}$  der Schicht ergibt sich folgender Zusammenhang<sup>[196]</sup>:

$$d_{RB} \propto \frac{c}{\sqrt{\omega}} \quad (22)$$

Dabei ist  $c$  die Konzentration des gelösten Materials in der Lösung und  $\omega$  die Rotationsgeschwindigkeit. Die Relation ist nur zutreffend, sofern die Konzentration die Viskosität der Lösung nicht beeinflusst.

Für den Laborprozess ist die Rotationsbeschichtung gut geeignet, da die Schichtdicke leicht variiert werden kann und man schnell eine Serie an zu vergleichenden Proben herstellen kann. Für den industriellen Gebrauch beziehungsweise die Produktion großer Stückzahlen ist sie jedoch ungeeignet, da ein Großteil des Materials verloren geht und die Größe des Substrats beschränkt ist.

### 3.2.3 Rakeln

Im Gegensatz zur Rotationsbeschichtung ist das Rakeln für die Beschichtung großflächiger Bauteile in industriellen Prozessen relevant, da die Technik auf Rolle-zu-Rolle-Verfahren übertragbar ist. Beim Rakeln wird die Tinte mit einer fahrbaren Klinge über das Substrat verteilt, siehe Abbildung 3.11. Dabei entsteht ein dünner Nassfilm hinter der Klinge, der nach der Trocknung ein gleichmäßig beschichtetes Substrat hinterlässt. Die Dicke des gerakelten Films  $d_{\text{Rakeln}}$  lässt sich aus der folgenden empirischen Relation ermitteln<sup>[197]</sup>:

$$d_{\text{Rakeln}} = \frac{1}{2} \left( g \frac{c}{\rho} \right). \quad (23)$$

Hierbei ist  $g$  der Abstand der Klinge zum Substrat,  $c$  die Konzentration des Materials in der Tinte und  $\rho$  die Dichte des Materials im getrockneten Film. Weitere Parameter, die das Endergebnis beeinflussen und in der einfachen Formel (23) nicht berücksichtigt sind, sind die Geschwindigkeit der Klinge, die Oberflächenenergie des Substrats (beziehungsweise dessen Benetzung durch die Tinte), die Temperatur sowie die Viskosität der Tinte. Des Weiteren lassen sich über Kontrolle des Trocknungsvorgangs, zum Beispiel durch Einstellung von Vakuum und Temperatur, Filmeigenschaften wie Kristallinität und Homogenität steuern.

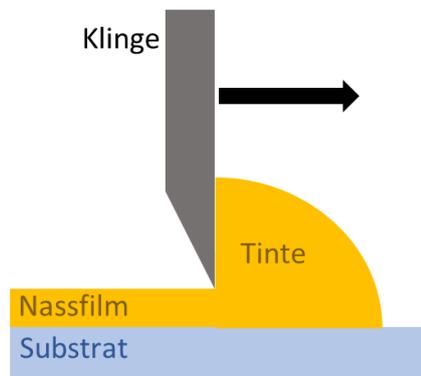


Abbildung 3.11 Schematische Darstellung des Prinzips des Rakelns.

Neben der großflächigen Beschichtung ist ein weiterer Vorteil des Rakelns, dass der Verlust an Tinte sehr gering gehalten werden kann. Ein Nachteil bei der Herstellung im Labormaßstab, verglichen mit der Rotationsbeschichtung, besteht darin, dass es aufgrund der vielen Parameter länger dauert einen funktionierenden Prozess zu entwickeln. Ebenfalls kann es aufgrund des längeren Trocknungsprozesses leichter zu einer Entnetzung des Nassfilms vom Substrat oder unerwünschten Kristallisationsprozessen kommen.

In dieser Arbeit wurde ein *Ericson Coatmaster 510* benutzt, der über eine beheizbare Bodenplatte verfügt.

### 3.2.4 Tintenstrahldruck

Der Tintenstrahldruck ist ein digitales Druckverfahren, das durch den gewöhnlichen Tintenstrahldrucker für den Heimgebrauch bekannt ist. Industrielle oder für die Wissenschaft konzipierte Drucker erlauben einen Einfluss auf möglichst viele Druckparameter. Die austauschbaren Druckköpfe sind aus einem chemisch resistenten Material gefertigt, wodurch verschiedenen Lösemittel für Tinten verwendet werden können. Über Computersoftware lässt sich der Druckprozess im Detail steuern, um das Druckergebnis zu optimieren. Das digitale Druckverfahren ist besonders gut dafür geeignet, Bauteile zu strukturieren, da sich das Layout zwischen den einzelnen Druckvorgängen schnell verändern lässt und individuelle Designvarianten entwickelt werden können. Da die Maße des Pixels in den hier verwendeten organischen Dünnschichtbauteilen durch die Struktur der Elektroden bestimmt wird, wurde der Tintenstrahldruck zur Fabrikation dieser verwendet<sup>[43–45,198]</sup>.

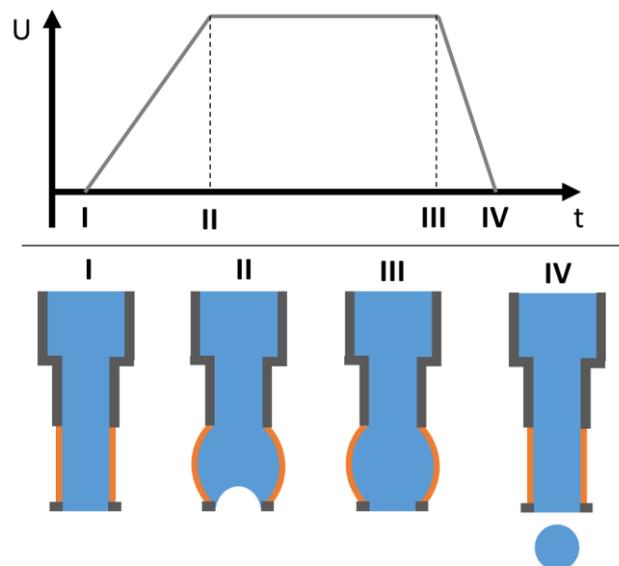


Abbildung 3.12 Oben: „Waveform“ zum Ansteuern des Piezoelements im Druckkopf. Unten: Entsprechende Zustände der Nozzel.

Ein Tintenstrahldrucker funktioniert indem die Tinte aus einem Reservoir in den Druckkopf geleitet wird. Je nach Hersteller hat dieser eine gewisse Anzahl an kleinen Öffnungen, den sogenannten *Nozzels*. An jeder dieser *Nozzels* liegt ein Piezoelement an, das durch Schwingung das Austreten von Tropfen steuert, die auf das Substrat treffen. Der Druckkopf selbst kann sich frei über das Substrat bewegen, so können durch Steuern des Austrittszeitpunktes der Tropfen Strukturen beliebigen Aussehens realisiert werden. Das Piezoelement wird durch Anlegen eines Spannungspulses, der als *Waveform* bezeichnet wird, angesteuert. Abbildung 3.12 zeigt schematisch das Profil eines solchen Pulses und die dazugehörigen Zustände in der *Nozzel*. Die Spannung wird zuerst linear erhöht, wodurch ein Unterdruck in der *Nozzel* entsteht, siehe Abbildung 3.12 (I) - (II). Es folgt eine gewisse

Haltezeit, in der Tinte nachströmen kann (III), gefolgt von einer Erniedrigung der Spannung und Kontraktion des Piezoelements, wodurch ein einzelner Tropfen abgesetzt wird (IV). Das Ganze geschieht auf einer Zeitskala von Mikrosekunden ( $10^{-6}$  s). Die Dauer der Anstieg-, Halte- und Abfallzeit sowie die Spannungsamplitude lassen sich in der Software verändern und müssen je nach Tinte neu definiert werden um ein Drucken des Materials zu ermöglichen. Das Beispiel in Abbildung 3.12 zeigt eine sehr einfache Art der *Waveform*. Oft werden noch zusätzliche Schritte eingefügt um das Druckverfahren zu verbessern oder um unerwünschte Resonanzschwingungen im Druckkopf auszulöschen. Ob sich eine Tinte überhaupt drucken lässt, kann über den Kehrwert der *Ohnesorge-Zahl*  $Oh$  abgeschätzt werden<sup>[44]</sup>:

$$Z = \frac{1}{Oh} = \frac{\eta}{\sqrt{\rho\sigma\delta}} \quad (24)$$

$\eta$  ist die Viskosität der Tinte,  $\rho$  die Dichte der Tinte,  $\sigma$  die Oberflächenspannung der Tinte und  $\delta$  der Nozzeldurchmesser.  $Z$  sollte für optimale Druckeigenschaften zwischen 1 und 10 liegen. Des Weiteren gilt für Dispersionstinten die Regel, dass die Partikel in der Tinte nicht größer als 1% des Nozzeldurchmessers sein sollten, da diese sonst zu leicht verstopfen. Die Dicke  $d$  einer per Tintenstrahl-druck hergestellten Schicht kann über folgende Formel ermittelt werden<sup>[197]</sup>:

$$d = N_d V_d \frac{c}{\rho} \quad (25)$$

$N_d$  ist die Anzahl an Tropfen pro Fläche,  $V_d$  das Tropfenvolumen,  $c$  die Konzentration des Materials in der Tinte und  $\rho$  die Dichte des getrockneten Films.

In dieser Arbeit wurde ein *Dimatix DMP-2800* Tintenstrahl-drucker mit Druckköpfen von 1 und 10 pL Tropfenvolumen verwendet. Mit dem Gerät lassen sich Auflösungen von bis zu 5080 dpi erreichen und man kann darin Substrate mit einer Größe von circa einem DIN A3 Blatt beschichten.

#### 3.2.5 Vakuumsublimation

Das Aufdampfen von Halbleitermaterialien und Metallelektroden entspricht dem derzeitigen Stand der Technik bei der industriellen Herstellung von organischen Halbleiterbauteilen. Ihr Vorteil ist, dass sie reproduzierbare Ergebnisse liefert und die Schichten homogener sind, was zu einer besseren Bauteilleistung führt. Da die Bauteile dazu allerdings in ein Vakuum gebracht werden müssen, ist die Technik teuer und lässt sich was den Durchsatz angeht nur schwer skalieren. Eine Strukturierung ist nur durch vorgefertigte Masken möglich, weshalb die Methode bezüglich der Bauteilstruktur unflexibel ist. Im Labor ist die Technik allerdings gut geeignet um einheitliche Proben herzustellen, damit vergleichbare Informationen über andere Komponenten des Bauteils gesammelt werden können.

In dieser Arbeit wurden Silberelektroden mit einer Schichtdicke von 100 nm durch Vakuumsublimation gefertigt. Die Proben wurden in ein Vakuum ( $< 10^{-6}$  mbar) gebracht und Silberpellets thermisch verdampft. Es wurde eine Schattenmaske benutzt, die zu den Strukturen in Abbildung 3.7 c) führt. Die Rate wurde während des Verdampfens durch eine Quarzwaage gemessen und so die Dicke der Schicht bestimmt.

### 3.2.6 Verkapselung

Wasser und Sauerstoff wirken sich nachteilig auf die Bauteilleistung aus<sup>[99,199]</sup>. Zum Messen an Luft wurden deshalb manche der Proben mit einem Epoxidharz verkapselt. Es wurde das UV-härtende Harz *Katiobond LP686* der Firma *Delo* verwendet. Diese hat laut Hersteller gegenüber Wasserdampf eine Permeabilität von  $1,7 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  Raumtemperatur und 90% relative Luftfeuchte für eine 1 mm dicke Schicht. Das Harz wurde mit einer Glasplatte auf den Pixeln verteilt um diese vollständig zu bedecken. Anschließend wurde es gemäß Hersteller für 10 min unter UV-Licht gehärtet. Der Verkapselungsvorgang fand in einer Handschuhbox unter Stickstoffatmosphäre statt.

Weiterhin wurden Experimente mit der biologisch abbaubaren Folie *NaturFlex* der Firma *Futurama* durchgeführt. Die Permeabilität der Folie *NaturFlex* gegenüber Wasserdampf ist, laut Hersteller, mit  $10 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , bei  $38 \text{ }^\circ\text{C}$  Raumtemperatur und 90 % relativer Luftfeuchte angegeben. Die Permeabilität gegenüber Sauerstoff ist mit  $<1 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , bei  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  Raumtemperatur und 50 % relativer Luftfeuchte angegeben. Die Folie wurde mit einem biologisch abbaubaren Klebstoff der Firma *BioTAK* direkt auf das Bauteil geklebt.

## 3.3 Bauteilcharakterisierung

### 3.3.1 Optische und elektrische Charakterisierung

#### 3.3.1.1 Messung optoelektrischer Kenngrößen

In Abschnitt 2.2.3 wurden die für LECs relevanten optoelektrischen Messmethoden vorgestellt. Obgleich die Bauteile dabei unterschiedlich betrieben werden, wird bei jeder Methode die Leuchtdichte  $L_V$  als Messgröße detektiert. Diese wird in der Einheit Candela pro Fläche ( $\text{cd m}^{-2}$ ) bestimmt und gibt an, mit welcher Helligkeit das menschliche Auge eine leuchtende Fläche in eine bestimmte Raumrichtung wahrnimmt. Sie ist wie folgt definiert<sup>[200]</sup>:

$$L_V(\beta, \varphi) = \frac{d^2 \phi_V(\beta, \varphi)}{d\Omega \cos \beta dA}. \quad (26)$$

Sie gibt die Änderung des Lichtstroms  $\phi_V$  in Richtung der Raumwinkel  $\beta$  und  $\varphi$ , pro Raumwinkelement  $d\Omega$  und pro Flächenelement  $\cos \beta dA$  der emittierenden Fläche, projiziert in die Abstrahlrichtung, an.

Der Lichtstrom  $\phi_V$  wird in der Einheit Lumen (lm) gemessen. Es gilt<sup>[200]</sup>:

$$\phi_V = K_m \int_{380\text{nm}}^{780\text{nm}} \frac{\partial \phi_e(\lambda)}{\partial \lambda} V(\lambda) d\lambda. \quad (27)$$

$\phi_e(\lambda)$  ist die elektromagnetische Strahlungsleistung, angegeben in Watt (W). Deren Ableitung  $\frac{\partial \phi_e(\lambda)}{\partial \lambda}$  wird als spektrale Strahlungsleistung bezeichnet. Diese wird für jeden Punkt des Spektrums mit dem relativen spektralen Helligkeitsempfindlichkeitsgrad  $V(\lambda)$  multipliziert, der die Sensitivität des menschlichen Auges gegenüber Licht verschiedener Wellenlängen beschreibt.  $K_m$  ist eine Skalierungskonstante und beträgt  $683 \text{ lm W}^{-1}$ . Integriert wird über den sichtbaren Teil des Spektrums zwischen 380 nm und 780 nm<sup>[200]</sup>.

Zur Messung der Leuchtdichte wurde ein *Botest LIV Functionality Test System* verwendet, das im Wesentlichen aus einer SMU (Source-Measuring-Unit) zum elektrischen Ansteuern des Bauteils und einem Probenhalter mit integrierter Fotodiode besteht. Gemessen wird in senkrechter Abstrahlrichtung über dem Substrat ( $\cos \beta = 1$ ). Des Weiteren ist der Abstand der Fotodiode zum Substrat konstant und die Größe der Fotodiode bekannt. Die Messvorrichtung ist auf die Pixelgröße von  $24 \text{ mm}^2$  geeicht, weshalb aus der gemessenen Lichtleistung  $\phi_e$  direkt die Leuchtdichte  $L_V$  berechnet werden kann und in der Software in Abhängigkeit zur angelegten Spannung beziehungsweise zum angelegtem Strom dargestellt wird.

Weitere wichtige optoelektrische Kenngrößen, die sich aus der Leuchtdichte ergeben, sind die Stromausbeute ( $\text{cd A}^{-1}$ ) und die Lichtausbeute ( $\text{lm W}^{-1}$ ). Beide lassen sich aus den elektrischen Werten und der Lichtleistung berechnen.

In dieser Arbeit wurden verschiedene Messvorrichtungen benutzt, die sich in ihrer Bauweise nicht wesentlich unterscheiden. Ein LIV-System befand sich in einer Handschuhbox in Stickstoffatmosphäre. Das andere befand sich unter Normalatmosphäre. Für die Messung in letzterem war es teilweise nötig die Bauteile zu verkapseln, siehe Abschnitt 3.2.6. Die Abtastrate der Spannung bei LIV-Messungen betrug immer  $0,1 \text{ V s}^{-1}$ .

#### **3.3.1.2 UV Vis-Spektroskopie**

UV Vis-Spektroskopie wurde verwendet um die Transmission von Proben im sichtbaren und ultravioletten spektral Bereich zu bestimmen. Es wurde dazu ein Gitterspektrometer der Firma *Avantes* verwendet. Als Lichtquellen dienten eine Deuterium Lampe die den UV-Bereich (160 nm – 400 nm) abdeckt und eine Halogenlampe die im Spektralbereich ab 400 nm bis ins Nahinfrarote bei 2500 nm emittiert.

### **3.3.2 Morphologische Charakterisierung**

#### **3.3.2.1 Taktile Profilometrie**

Die Dicke organischer Dünnschichtbauteile hat einen großen Einfluss auf deren Leistung. Sie bestimmt den elektrischen Widerstand, die Kapazität und im Fall von LECs die zurückgelegte Strecke der Ionen, was wichtig für die Einschaltzeit ist. Um die Dicke zu bestimmen wurde die Methode der taktilen Profilometrie gewählt. Dabei bewegt sich eine Diamantnadel über die Oberfläche des Bauteils und zeichnet ein Oberflächenprofil auf. Die Schichtdicke wird bestimmt, indem durch Kratzen und Wischen das organische Material stellenweise entfernt wird. Die Stufe zwischen Substrat und Organikoberfläche wird dann durch das Profilometer aufgezeichnet und man kann die Höhendifferenz bestimmen. Typische Werte liegen im Bereich von 50 nm – 200 nm.

In dieser Arbeit wurde ein *Bruker Dektak 150 Surface Profilometer* mit einem Diamantnadeldurchmesser von  $12,5 \mu\text{m}$  benutzt. Die Messgenauigkeit hängt vom gemessenen Material ab. In der Regel lassen sich jedoch Höhendifferenzen mit einer Genauigkeit von  $\pm 10 \text{ nm}$  messen, bei einer lateralen Auflösung von circa  $1 \mu\text{m}$ .

#### **3.3.2.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)**

Eine in der lateralen Auflösung wesentlich genauere Methode als die taktile Profilometrie ist die Rasterkraftmikroskopie. Das Höhenprofil der Probe wird durch eine Nadel gemessen die auf einer in Schwingung versetzten Blattfeder sitzt. Diese berührt bei maximalem Ausschlag die Probenoberfläche und bricht kurz darauf durch Zurückfedern den Kontakt wieder ab. Je nach Abstand zur Probe

und Kontaktzeitpunkt ändert sich die Resonanzfrequenz der Schwingung. Diese Änderung wird als Kenngröße verwendet um ein Höhenprofil zu erstellen ohne dass die Nadel oder die Probe durch andauernden Kontakt beschädigt werden. Bei dem eben beschriebenen Fall handelt es sich um den sogenannten *Tapping*-Modus oder intermittierenden Modus, welcher unter Normalatmosphäre gängig ist und auch in dieser Arbeit verwendet wurde. Es sind noch andere Betriebsmodi möglich<sup>[201]</sup>.

Die Schwingung der Blattfeder wird durch einen Laser gemessen, der von dieser reflektiert wird und auf ein Fotodiodenfeld trifft. Je nach Position und Phase der Blattfeder wird der Laser auf eine andere Fotodiode abgelenkt und gibt so Rückschlüsse auf die Oberflächenbeschaffenheit.

Bei der Rasterkraftmikroskopie werden in der Regel mehrere Höhenprofile aufgezeichnet um damit einen dreidimensionalen Eindruck der Oberfläche zu erhalten. In dieser Arbeit wurde ein *DualScopeTM 95 50* der Firma *DME Nanotechnologie GmbH* verwendet. Dieses kann Oberflächenprofile mit einer Auflösung von bis zu  $512 \times 512$  Datenpunkten erstellen.

Zur Quantifizierung von Rasterkraftaufnahmen wird oft der RMS (*Root-Mean-Square*)-Wert der Datenpunkte des Höhenprofils verwendet. Dieser ist ein Maß für die Rauigkeit einer Oberfläche, beziehungsweise gibt er die Varianz des Höhenprofils an. Es gilt:

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N z_i^2}. \quad (28)$$

$N$  ist die Anzahl aller Datenpunkte und  $z_i$  die Differenz des  $i$ -ten Datenpunktes von der durchschnittlichen Höhe aller Punkte.

#### 3.3.2.3 Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie werden Elektronen mit einer Spannung von 8 - 30 kV beschleunigt und zu einem Strahl fokussiert. Mit diesem Strahl wird die Probe Punkt für Punkt abgerastert. Je nach Material und Oberflächenbeschaffenheit finden verschiedene Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Probe statt. Die gestreuten Elektronen werden detektiert und bezüglich ihrer Energie analysiert, dadurch wird ein zweidimensionales Bild der Oberfläche erstellt. Die laterale Auflösung der Rasterelektronenmikroskopie liegt im Bereich von wenigen Nanometern. Die Rasterkraftaufnahmen in dieser Arbeit wurden von Jean-Nicola Tisserant von der Technischen Universität Braunschweig aufgenommen. Es wurde ein *Cross Beam Auriga* Rasterelektronenmikroskop der Firma *ZEISS* verwendet.

#### 3.3.2.4 Fluoreszenzmikroskopie

Die Fluoreszenzmikroskopie eignet sich gut um verschiedene Materialien auf mikroskopisch kleinem Maßstab zu unterscheiden. Dazu ist es notwendig, dass die Materialien, die man auflösen möchte, eine unterschiedliche Fotolumineszenz aufweisen. Statt einer normalen Lichtquelle wird die Probe

mit ultraviolettem Licht beleuchtet. Das durch Fluoreszenz emittierte Licht wird durch einen Bandpassfilter vom Anregungsspektrum getrennt und kann lateral aufgelöst beobachtet werden, mit einer Vergrößerung entsprechend des gewählten Objektivs. Fluoreszierende Bereiche leuchten und erscheinen hell, während nicht-fluoreszierende Gebiete schwarz dargestellt werden. In dieser Arbeit wurde die Fluoreszenzspektroskopie dazu benutzt, um die Phasenseparation vom stark fluoreszierenden Super Yellow, vom nicht-fluoreszierenden FE zu beobachten.

Es wurde ein *Nikon DS-Fi1c* Fluoreszenz Mikroskop verwendet, bestückt mit Objektiven der Vergrößerungsfaktoren  $\times 5$ ,  $\times 25$ ,  $\times 50$  und  $\times 100$ . Als UV-Quelle diente eine Halogenlampe mit einem Bandpassfilter von 465 - 495 nm. Der Bandpassfilter zum Trennen von Anregungs- und Fluoreszenzspektrum hatte die Breite 515 - 555 nm.

### **3.3.2.5 Lichtmikroskopie**

Für Fluoreszenzmikroskopie und Lichtmikroskopie wurde dasselbe Instrument benutzt. Bei der Lichtmikroskopie wurde anstatt einer Halogenlampe eine normale Lichtquelle verwendet.

Die „normale“ Lichtmikroskopie wird als Hellfeldmikroskopie bezeichnet. Diese beruht darauf, dass die Probe das Licht absorbiert. Der Hintergrund erscheint hell, während sich die zu untersuchenden Strukturen dunkel absetzen.

Eine weitere Betriebsmöglichkeit ist die Dunkelfeldmikroskopie bei der der Aufbau so angeordnet ist, dass das direkte Licht der Quelle nicht ins Objektiv treffen kann. Stattdessen wird nur Probenstreulicht aufgenommen. Bei der Dunkelfeldmikroskopie erscheint der Hintergrund schwarz und die Probe hell. Mit dieser Methode lässt sich der Kontrast erhöhen und es können transparente Strukturen beobachtet werden. Für die Zwecke dieser Arbeit ist die Dunkelfeldmikroskopie sinnvoll, da kleine Agglomerate und Kristalle, die sich während der Probenherstellung bilden können, besser aufgelöst werden als in der Hellfeldmikroskopie.

Als weiteren Modus der Lichtmikroskopie gibt es die Differenzialinterferenzkontrastmethode. Dabei wird der Unterschied in der optischen Weglänge benutzt um eine grafische Darstellung des Objekts zu erhalten. Im Reflektions- oder Auflichtmodus wird ein Bild der Oberflächenmorphologie erzeugt. Im Transmissions- beziehungsweise Durchlichtmodus sieht man Unterschiede im Brechungsindex, was wiederum einen Eindruck der Schichtmorphologie vermittelt.

Eine genauere Beschreibung der jeweiligen Betriebsmodi findet sich in entsprechender Fachliteratur<sup>[202,203]</sup>.

### 3.3.3 Elektrochemische Charakterisierung

#### Cyclovoltammetrie

In Abschnitt 2.2.3.3 wurde bereits diskutiert, dass besonders für die Lebensdauer von LECs die Lage der Redoxpotentiale der Aktivschichtkomponenten zueinander von wichtiger Bedeutung ist. Zur Bestimmung dieser Potentiale wurden Cyclovoltammetriemessungen mit den entsprechenden Stoffen gemacht. Bei dieser Messung wird das zu untersuchende Material in Lösung gebracht. In der Regel wird hierfür ein elektrochemisch besonders stabiles Lösemittel wie Acetonitril verwendet, Wasser ist aber ebenfalls möglich. Der Lösung wird ein Elektrolyt beigemischt um den Ladungstransport zu gewährleisten. An der sogenannten Arbeitselektrode wird durch Anlegen eines Potentials das Analytmaterial oxidiert oder reduziert. Die Spannung wird linear verändert und parallel dazu der Strom gemessen. Ab einer gewissen Spannung setzt die Oxidation beziehungsweise Reduktion ein und es fließt ein Strom. Aus der Einsatzspannung kann auf das Redoxpotential des Materials geschlossen werden. Sofern der gleiche Messaufbau verwendet wurde, können die Einsatzspannungen verschiedener Materialien miteinander verglichen werden um qualitative Informationen zu erhalten.

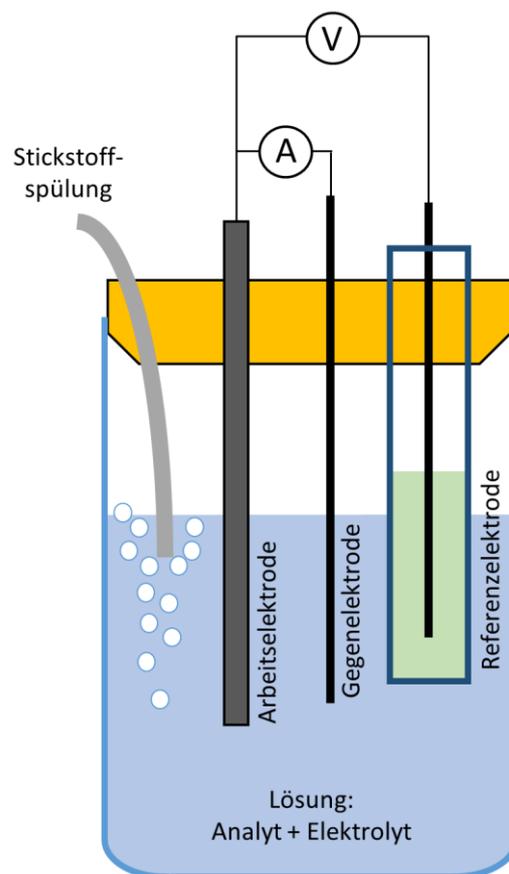


Abbildung 3.13 Schematische Darstellung des Messaufbaus einer Cyclovoltammetriemessung.

Da der fließende Strom das gemessene Potential verändert und somit das tatsächliche Potential an der Arbeitselektrode bei einer einfachen Zweipunktmessung falsch gemessen werden würde, wird ein Dreielektrodensystem verwendet, siehe Abbildung 3.13. Der Strom wird zwischen Arbeitselektrode und Gegenelektrode gemessen. Über den zusätzlichen Elektrolyten in der Lösung kann es zwischen den Elektroden zu einem Fluss von Ladungsträgern kommen. Die Referenzelektrode dient zur Bestimmung der Spannung. Es handelt sich bei ihr um einen Metalldraht, der in einem Glasröhrchen mit Elektrolytlösung gelagert ist. Durch eine ionendurchlässige Fritte ist die Referenzelektrode mit der Lösung verbunden. Durch diese können Ionen fließen jedoch keine Moleküle des Analyten und somit kann keine Reaktion an der Referenzelektrode stattfinden. Die Spannung wird deshalb immer relativ zum wohldefinierten Gleichgewichtspotential an der Referenzelektrode gemessen<sup>[204,205]</sup>. Da Sauerstoff als unerwünschter Reaktionspartner bei der Oxidation und Reduktion dienen kann, ist die Messapparatur von der Umgebungsluft abgeschirmt und wird kontinuierlich mit Stickstoff gespült, wie in Abbildung 3.13 gezeigt.

Die genaueren Vorgänge während einer Cyclovoltammetriemessung sind in Abbildung 3.14 näher erläutert. Abbildung 3.14 a) zeigt ein exemplarisches Messergebnis bei dem der Strom in Abhängigkeit vom Potential aufgenommen wird. Abbildung 3.14 b) zeigt entsprechend das angelegte Potential. Die Messung startet bei Punkt **A**. Das Potential wird positiv erhöht, wodurch es zur Reduktion des Analyten an der Arbeitselektrode kommt. Dadurch entsteht ein Strom, der bis zu einem Maximalwert in Punkt **B** ansteigt und dann schwächer wird. Das Maximum kommt dadurch zustande, dass die Fläche der Elektrode begrenzt ist und sich mit der Zeit eine Schicht an reduziertem Material bildet. Nach einer gewissen Zeit ist die Elektrode vollständig bedeckt und eine Erhöhung des Potentials hat keinen Effekt mehr auf den Strom. Dieser Fall ist in Punkt **C** erreicht. Das Maximum  $i_p$  kann nach der Randles-Sevcik-Gleichung berechnet werden<sup>[204]</sup>:

$$i_p = 0,466nFAC_0 \left( \frac{nFvD_0}{RT} \right)^{1/2} . \quad (29)$$

$n$  ist die Anzahl an Elektronen, die während des Redoxvorgangs pro Molekül übertragen werden,  $F$  die Faraday Konstante,  $A$  die Fläche der Arbeitselektrode,  $C_0$  die Konzentration des Analyten in Lösung,  $v$  die Abtastrate der Spannung,  $D_0$  die Diffusionskonstante des Analyten,  $R$  die universelle Gas-konstante und  $T$  die Temperatur. Gleichung (29) verdeutlicht, dass es sich um einen dynamischen Prozess handelt, der insbesondere von der Abtastrate  $v$  der Spannung abhängt.

Nachdem das Maximum in **B** durchschritten ist, wird im Umkehrpunkt **C** die Spannung wieder erniedrigt. In Abbildung 3.14 a) ist in diesem Fall eine reversible Reaktion gezeigt, das heißt, die Moleküle werden wieder vollständig zurückoxidiert, wodurch ein Strom in die umgekehrte Richtung fließt und ein Maximum in Punkt **D** erreicht. Bei reversiblen Prozessen wird der Mittelwert beider Maxima als Redoxpotential verwendet. In Punkt **E** ist der Prozess abgeschlossen und der Ausgangszustand

wieder hergestellt. Abbildung 3.14 c) zeigt entsprechend die Bedeckung der Arbeitselektrode während des Vorgangs. Wird das Potential in negative Richtung verändert (F), wird eine Oxidation des Materials herbeigeführt. In Abbildung 3.14 a) ist dazu exemplarisch die Spitze einer nicht-reversiblen Reaktion abgebildet. Bei dieser fließen die Ladungsträger nicht wieder zurück, da das Material nachhaltig seine chemische Struktur ändert.

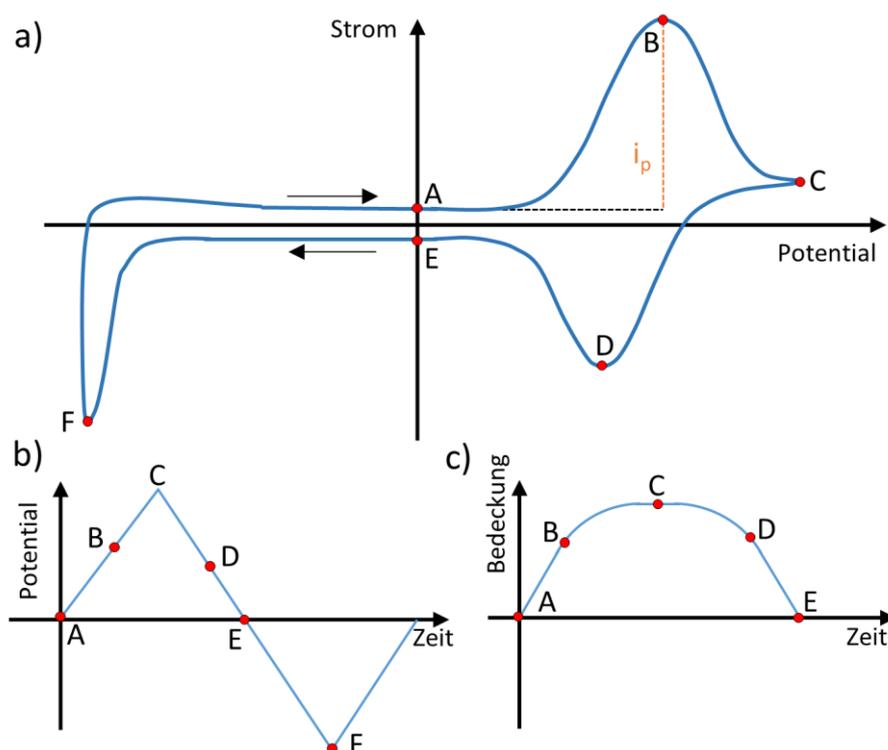


Abbildung 3.14 Erläuterung einer Cyclovoltammetriemessung. a) Strom/Potential-Kurve für reversible Reduktion und nicht-reversible Oxidation. b) Potentialverlauf gegen die Zeit während der Messung. c) Bedeckung der Arbeitselektrode durch reduzierte Moleküle gegen die Zeit im ersten Teil der Messung.

Die absoluten Werte einer Cyclovoltammetriemessung hängen stark vom Messaufbau und den verwendeten Elektroden ab. Es ist deshalb üblich nach jeder Messung die Potentiale eines Referenzmaterials zu bestimmen und alle Werte relativ zu dessen Redoxpotential anzugeben. Hierfür wird meistens Ferrocene (Fc) und damit die Bezeichnung „Potential vs.  $Fc^+/Fc$ “ an der x-Achse vieler Datensätze verwendet<sup>[206]</sup>. Sind die Elektrodenmaterialien bekannt, können durch Subtraktion entsprechender Referenzwerte auch die HOMO- und LUMO-Level des Analyten berechnet werden<sup>[207]</sup>.

In dieser Arbeit wurden eine Arbeitselektrode aus Platin und eine Gegenelektrode aus Silber verwendet. Als Referenzelektrode wurde eine  $Ag/Ag^+$  Bezugselektrode benutzt, die in einer Lösung aus Acetonitril und 0,1 M Tetrabutylammoniumperchlorat gelagert ist. Die Analytlösung wurde herge-

stellt indem der Analyt mit einer Konzentration von  $20 \text{ g l}^{-1}$  in Acetonitril zusammen mit  $0,1 \text{ M}$  Tetraethylammonium Hexafluorophosphat als Elektrolyten gelöst wurde. Bei Stoffen, die nicht in Acetonitril gelöst werden konnten wurde ein Film direkt auf die Arbeitselektrode aufgebracht, wodurch die Redoxpotentiale ebenfalls bestimmt werden konnten. Dies traf auf die Materialien Super Yellow und Super Orange zu, siehe Abschnitt 3.1.2.2 und 3.1.2.3. Die Elektroden wurden über ein *Autolab Potentiostat* der Firma *Metrohm* angesteuert und ausgelesen. Die Abtastrate der Spannung betrug  $30 \text{ mV s}^{-1}$ .

### 3.3.4 Bestimmung der Leitfähigkeiten

#### 3.3.4.1 Impedanzspektroskopie

Ein wichtiges Werkzeug zur Bestimmung von elektrischer und ionischer Leitfähigkeit ist die Impedanzspektroskopie<sup>[90,91,93]</sup>. Bei dieser Messmethode wird eine Wechselspannung an das Bauteil angelegt und für verschiedene Frequenzen die Impedanz bestimmt. Die Impedanz beziehungsweise der Wechselstromwiderstand  $Z$  leitet sich aus dem Ohm'schen Gesetz ab. Für eine sinusförmige Wechselspannung  $U_t$  mit der Kreisfrequenz  $\omega$ :

$$U_t = U_0 \sin(\omega t) \quad (30)$$

und eine um die Phase  $\varphi$  verschobene Strom-Antwortfunktion  $I_t$ :

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \varphi), \quad (31)$$

ergibt sich die Impedanz  $Z$  zu:

$$Z = \frac{U_t}{I_t} = Z_0(\cos(\varphi) + i \sin(\varphi)). \quad (32)$$

Dabei gilt  $Z_0 = \frac{U_0}{I_0}$ . Die Impedanz besteht aus einem Real- und Imaginärteil. Der Realteil beschreibt den Gleichstromwiderstand, während der Imaginärteil von kapazitären Widerständen zum Beispiel beim Auf- und Entladevorgang eines Kondensators herrührt<sup>[208]</sup>.

Zur Analyse der Messergebnisse sind mehrere Darstellungen gängig. Eine häufig benutzte Art der Auswertung ist der Nyquist-Plot, bei dem die Impedanz als Vektor der Länge  $|Z|$  gezeigt wird, indem der Imaginärteil gegen den Realteil des Widerstandes, für verschiedene Frequenzen der Wechselspannung abgebildet wird<sup>[208]</sup>. Die Interpretation der Daten und eine quantitative Aussage über die Leitfähigkeit ist nur möglich wenn ein zum Bauteil äquivalentes Schaltkreismodell zu Grunde gelegt werden kann. An dieses Modell werden die Messpunkte gefittet, wodurch die Leitfähigkeit abgeschätzt wird. Abbildung 3.15 zeigt verschiedene Schaltkreismodelle und den dazu gehörenden Nyquist-Plot. Die Frequenz wird in diskreten Schritten von hohen zu niedrigen Frequenzen variiert. Die

Richtung dieses Frequenzscans ist durch die schwarzen Pfeile gekennzeichnet. Abbildung 3.15 a) zeigt den äquivalenten Schaltkreis eines idealen FE zwischen zwei Elektroden. Die ionische Leitfähigkeit wird durch den Widerstand  $R_i$  repräsentiert. Die Kapazität  $C_{\text{int}}$  beschreibt die Akkumulation von Kationen und Anionen an den Elektroden. Der Nyquist-Plot dieser Schaltung ist eine senkrechte Gerade. Für hohe Frequenzen ist der Realteil gleich Null, da in diesem Grenzbereich der Kondensator keinen Widerstand hat. Bei niedrigen Frequenzen wächst der Imaginärteil. Der Realteil bleibt konstant beim Wert von  $R_i$ <sup>[209]</sup>.

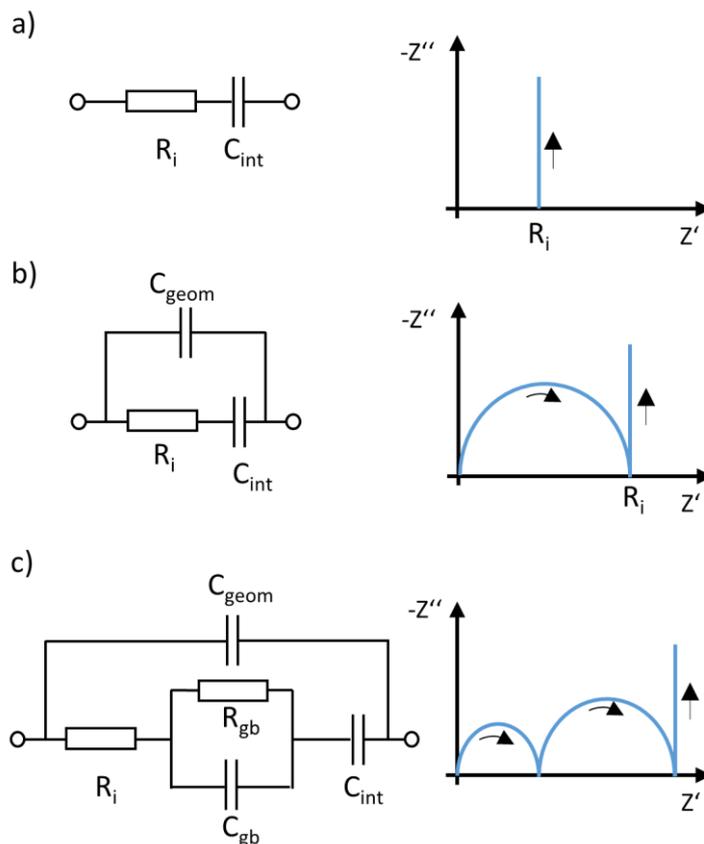


Abbildung 3.15 Äquivalente Schaltkreise zur Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit von Dünnschichtbauteilen und entsprechende Nyquist-Diagramme.

Abbildung 3.15 b) zeigt eine Erweiterung von a) um die Kapazität  $C_{\text{geom}}$ . Diese beschreibt die Kapazität der Elektroden selbst, die in Dünnschichtbauteilen wie zwei sich gegenüberliegende Platten angeordnet sind. Im Nyquist-Plot entsteht ein Halbkreis gefolgt von einer senkrechten Gerade. Das Messergebnis lässt sich so erklären, dass bei hohen Frequenzen der Schaltkreis über  $C_{\text{geom}}$  kurzgeschlossen ist. Für niedrigere Frequenzen geht  $C_{\text{geom}}$  gegen unendlich und der Strom fließt ausschließlich über das RC-Glied  $R_i C_{\text{int}}$ , wodurch im Nyquist-Plot die senkrechte Gerade zu sehen ist<sup>[209]</sup>.

Um Impedanzspektroskopie an LEC-Aktivschichten durchzuführen muss der äquivalente Schaltkreis um weitere Komponenten ergänzt werden, siehe Abbildung 3.15 c). Dabei ist es wichtig zu beachten, dass in der Aktivschicht zwei Phasen vorliegen, in denen sich Ionen bewegen können, nämlich der organische Halbleiter und das ionenleitfähige Polymer. In beiden Phasen haben die Ladungsträger eine unterschiedliche Leitfähigkeit. Außerdem können an den Grenzflächen der Materialien Ionen akkumulieren was wie eine Kapazität wirkt. In Abbildung 3.15 c) wurde dies durch das RC-Glied aus  $R_{gb}$  und  $C_{gb}$  berücksichtigt. Im Nyquist-Plot dieses Schaltkreises entsteht ein neuer Halbkreis. Im Experiment ist dieser jedoch oftmals nicht zu beobachten, da  $R_{gb}$  und  $C_{gb}$  deutlich kleiner sind als die Werte der anderen Schaltkreiskomponenten<sup>[209]</sup>.

Zur Messung wurde ein *Autolab Potentiostat* der Firma *Metrohm* verwendet. Der Fitprozess kann in der Software direkt durchgeführt werden, wodurch man Werte für den ionischen Widerstand  $R_i$  erhält. Um die Leitfähigkeit  $\sigma$  in Einheiten von Siemens pro Zentimeter ( $S\text{ cm}^{-1}$ ), wie sie im Ergebnisteil angegeben ist, zu erhalten, muss der Widerstand  $R_i$  noch mit der Fläche  $A$  und der Schichtdicke  $d$  der Bauteile verrechnet werden. Es gilt für die Leitfähigkeit pro Länge:

$$\sigma = \frac{d}{R_i A}. \quad (33)$$

#### 3.3.4.2 Vier-Punkt-Messung

Der elektrische Flächenwiderstand wurde durch eine Vier-Punkt Messung bestimmt. Dabei werden vier Kontaktnadeln parallel und im gleichen Abstand auf die zu untersuchende Schicht gedrückt. Zwischen den beiden äußeren Nadeln fließt ein bekannter Strom. Die Spannung wird von den beiden inneren Nadeln gemessen. Durch diese Anordnung wird der Kontaktwiderstand der Nadeln mit der Fläche eliminiert<sup>[210,211]</sup>.

Der Flächenwiderstand  $R_{\text{sheet}}$  berechnet sich wie folgt:

$$R_{\text{sheet}} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I}. \quad (34)$$

Für den spezifischen Widerstand  $\rho$  und die Leitfähigkeit  $\sigma$  gilt:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = d \cdot R_{\text{sheet}}. \quad (35)$$

Wobei  $d$  die Dicke der Schicht ist.

### 3.3.5 Bestimmung der Oberflächenenergie

#### Kontaktwinkelmessungen

Die Oberflächenenergie ist ein wichtiger Parameter bei allen Druckprozessen, da sie Auskunft über die Wechselwirkung von Tinte und Substrat gibt. Aus ihr kann abgeleitet werden, ob eine Tinte einen Untergrund benetzt, was entscheidend für das Druckergebnis ist.

Bei Kontaktwinkelmessungen wird ein Tropfen einer Flüssigkeit auf ein Substrat gegeben. Je nach Wechselwirkungen zwischen Flüssigkeit und Feststoff bildet sich ein Kontaktwinkel zwischen Substratoberfläche und Tropfenprofil. Grundlage der Kontaktwinkelmessung bildet die Young-Gleichung, die einen Zusammenhang zwischen der Oberflächenenergie des Substrats  $\sigma_S$ , der Oberflächenspannung der Flüssigkeit  $\sigma_L$ , der Grenzflächenspannung  $\sigma_{SL}$  und dem Kontaktwinkel  $\theta$  herstellt<sup>[212]</sup>:

$$\sigma_S = \sigma_{SL} + \sigma_L \cos \theta. \quad (36)$$

Die Wechselwirkungen zwischen Festkörper und Flüssigkeit können vielfältig sein, nach der Theorie von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK) kann die gesamte Oberflächenenergie jedoch in polaren und dispersiven Anteil aufgeteilt werden<sup>[213-215]</sup>:

$$\sigma = \sigma^P + \sigma^D. \quad (37)$$

Gleichung (36) und (37) können zu folgender Form umgeschrieben werden<sup>[216]</sup>:

$$\frac{\sigma_D(\cos \theta + 1)}{2(\sigma_L^D)^{1/2}} = (\sigma_S^P)^{1/2} \frac{(\sigma_L^P)^{1/2}}{(\sigma_L^D)^{1/2}} + (\sigma_S^D)^{1/2}. \quad (38)$$

Gleichung (38) hat die Form  $y = mx + c$ . Durch messen der Kontaktwinkel verschiedener Referenzflüssigkeiten mit bekannten Werten für  $\sigma_L^P$  und  $\sigma_L^D$  ist es also möglich  $\sigma_S^P$  und  $\sigma_S^D$  durch eine lineare Fitfunktion zu erhalten und die gesamte Oberflächenenergie  $\sigma_S$  des Substrats zu bestimmen. In dieser Arbeit wurden Wasser, Ethylenglycol und Diodomethan als Referenzflüssigkeiten benutzt. Zur Messung wurde ein *DSA 100 drop shape analyzer* der Firma *Krüss* benutzt.

Ist die Oberflächenenergie eines Substrates bekannt, so kann man für dieses den Benetzungsparameter  $R$  definieren. Dieser Parameter gibt an, wie groß der polare und dispersive Anteil einer Flüssigkeit jeweils sein muss, um das Substrat unter einem bestimmten Kontaktwinkel zu benetzen. Für eine ideale Benetzung, das heißt  $\cos \theta = 1$ , ergibt sich:

$$R(\varphi) = \left( \frac{\sqrt{\cos \varphi \cdot \sigma_S^D} + \sqrt{\sin \varphi \cdot \sigma_S^P}}{\cos \varphi + \sin \varphi} \right)^2 \quad (39)$$

$R(\varphi)$  wird als Vektor in der Ebene, die durch den polaren und dispersiven Anteil  $\sigma_S^P$  und  $\sigma_S^D$  der freien Oberflächenenergie des Substrates aufgespannt wird, dargestellt. Man erhält damit im Bereich  $0^\circ \leq \varphi \leq 90^\circ$  die sogenannte Benetzungskurve (**BK**) für das Substrat. Flüssigkeiten, deren polarer und dispersiver Oberflächenspannungsanteil innerhalb der BK liegen, benetzen das Substrat mit einem idealen Kontaktwinkel von  $0^\circ$ . Liegen sie außerhalb, bildet sich ein Kontaktwinkel. Je weiter sich die Werte der Flüssigkeit von der BK entfernen, desto schlechter ist das zu erwartende Druckbild, da es durch Entnetzung zu einer inhomogenen Schichtbildung kommt<sup>[217-219]</sup>.

## 4 Feststoffelektrolyte auf Basis von Biomaterialien

Der Feststoffelektrolyt ist als essentieller Bestandteil von Polymer-LECs verantwortlich für die Ladungsträgerinjektion. Die Leitfähigkeit der Ionen entscheidet über die Einschaltzeit, die elektrochemische Stabilität über die Lebensdauer des Bauteils. In den folgenden drei Abschnitten werden drei Materialsysteme diskutiert, die als Feststoffelektrolyt in LECs erfolgreich getestet wurden und aus Biomaterialien bestehen. Diese sind die Systeme PLGA:TBABF<sub>4</sub>, PLGA:Cholinsalze und PCL-co-TMC:TBABOB, siehe die Abschnitte 3.1.3 und 3.1.4. Die Charakterisierung basiert auf Impedanzspektroskopie zur Bestimmung der Leitfähigkeit, Cyclovoltammetrie und morphologischer Charakterisierung.

### 4.1 PLGA und TBABF<sub>4</sub>

PLGA ist als biokompatibles und bioabbaubares Material für die Herstellung von bioelektronischen Bauteilen besonders interessant. Im Folgenden soll vor allem mit Hinblick auf LECs getestet werden, ob PLGA die notwendigen Eigenschaften zur Verwendung als ionenleitfähiges Polymer im FE zeigt. Als Elektrolyt wird das organische Salz TBABF<sub>4</sub> verwendet, das kein Biomaterial ist, allerdings in ähnlichen Anwendungen verwendet wurde und eine verlässliche Referenz darstellt.

#### 4.1.1 Elektrochemische Stabilität

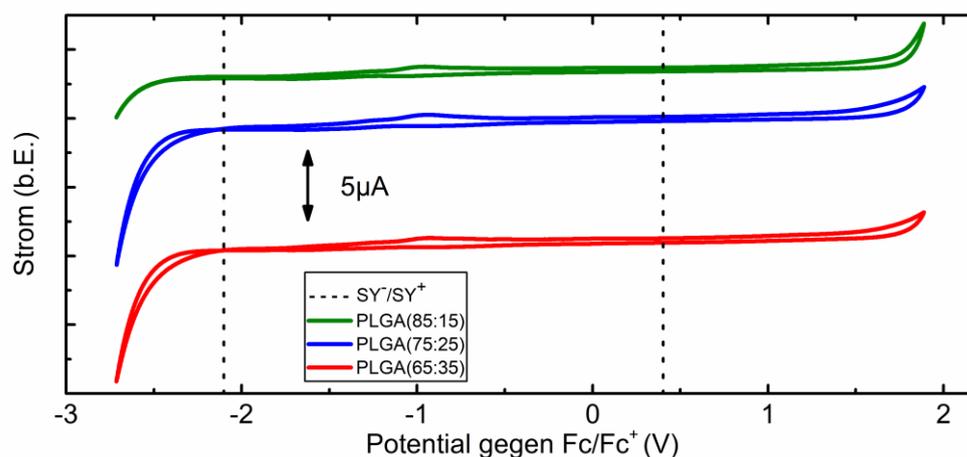


Abbildung 4.1 Cyclovoltammetrie von PLGA in verschiedenen Monomerverhältnissen im Vergleich zum elektrochemischen Stabilitätsfenster von SY (gestrichelte Linien).

Die drei Monomerverhältnisse von PLGA die getestet wurden, also 85:15, 75:25 und 65:35 (Laktid:Glykolid), wurden durch Cyclovoltammetriemessungen auf ihre elektrochemische Stabilität geprüft. In Abbildung 4.1 sind die Ergebnisse dieser Untersuchung gezeigt. Das elektrochemische Stabilitätsfenster (**ESF**) von PLGA wird durch den einsetzenden Stromanstieg bei negativer und positiver Spannung begrenzt. Dies geschieht, da ab einer entsprechenden Spannung das Material an der Arbeitselektrode oxidiert, beziehungsweise reduziert und Ladungsträger fließen, siehe Abschnitt 3.3.3. Es ist zu beachten, dass alle drei Polymere ein nahezu gleiches ESF besitzen. Die Reduktion liegt bei allen Monomerverhältnissen bei +1,8 V (relativ zu Fc/Fc<sup>+</sup>). Die Oxidation unterscheidet sich leicht. Für ein Monomerverhältnis von 85:15 wurde das Oxidationspotential auf -2,4 V bestimmt. Für 75:25 liegt es bei -2,35 V und für 65:35 bei -2,3 V.

Die gestrichelten Linien in Abbildung 4.1 kennzeichnen die Redoxpotentiale von Super Yellow, wie sie ebenfalls durch Cyclovoltammetrie bestimmt wurden. Das Oxidationsspotential liegt bei -2,1 V und das Reduktionspotential bei +0,4 V. Somit schließt das ESF von PLGA das ESF von SY ein, woraus gefolgert werden kann, dass PLGA als ionenleitfähiges Polymer in PLECs, basierend auf Super Yellow als Emitter, verwendet werden kann.

#### 4.1.2 Ionische Leitfähigkeit

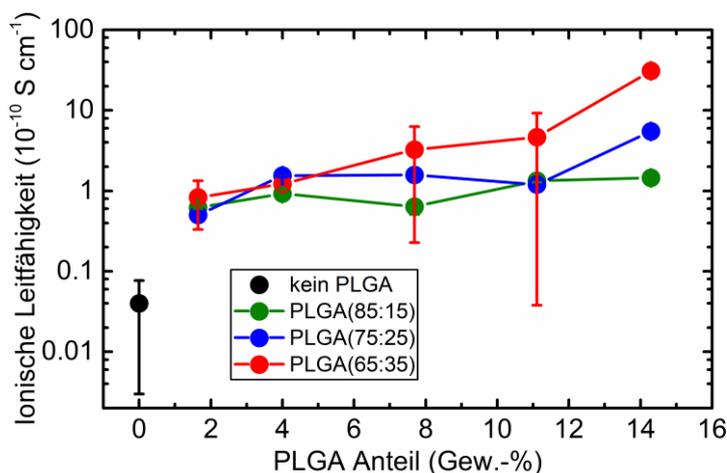


Abbildung 4.2 Ionischen Leitfähigkeit in einer LEC-Aktivschicht mit verschiedenen PLGA-Gewichtsanteilen und variierendem Monomerverhältnis.

Die ionische Leitfähigkeit wurde in LEC-Aktivschichten aus SY, PLGA und TBABF<sub>4</sub> durch Impedanzspektroskopie ermittelt (siehe Abschnitt 3.3.4.1), um den Einfluss des ionenleitfähigen Polymers auf die Mobilität der Ionen im fertigen Bauteil zu untersuchen. Das Materialverhältnis SY:TBABF<sub>4</sub> wurde dabei konstant bei 1:0,2 gehalten, da dieses, wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, die höchste Bauteilleistung bewirkt. Für die Details zur Probenherstellung siehe Tabelle C, D1 - D9 in Anhang C.

Abbildung 4.2 zeigt die ionische Leitfähigkeit in LEC-Aktivschichten, wobei der PLGA-Gewichtsanteil in der Schicht schrittweise von 0 Gew.-% auf 14,3 Gew.-% erhöht wurde. Dies wurde für verschiedene Monomerverhältnisse von PLGA durchgeführt. Der Wert für ein Referenzbauteil ohne PLGA ist schwarz abgebildet. Man erkennt, dass schon für eine kleine Menge an PLGA von 1,6 Gew.-% die Leitfähigkeit von  $4 \times 10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$  auf circa  $6,5 \times 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$  erhöht wird. Diese Verbesserung tritt für alle Monomerverhältnisse im gleichen Maße auf. Durch eine schrittweise Erhöhung des PLGA-Anteils auf 14,3 Gew.-% wird die ionische Leitfähigkeit auf jeweils  $3,1 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$  (65:35),  $5,4 \times 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$  (75:25) und  $1,4 \times 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$  (85:15) verbessert.

### 4.1.3 Morphologie

In Abbildung 4.3 und Abbildung 4.4 ist die Morphologie der Aktivschicht für PLGA-Gewichtsanteile von 0 Gew.-%, 1,6 Gew.-%, 7,7 Gew.-% und 14,3 Gew.-% gezeigt, in Abhängigkeit von den jeweiligen Monomerverhältnissen (Laktid:Glykolid). Abbildung 4.3 zeigt Fluoreszenzmikroskopieaufnahmen der Proben. Hierbei kann die Phasenseparation zwischen dem fluoreszierenden Emitter Super Yellow und den nicht-fluoreszierenden FE-Bestandteilen PLGA und TBABF<sub>4</sub> beobachtet werden.

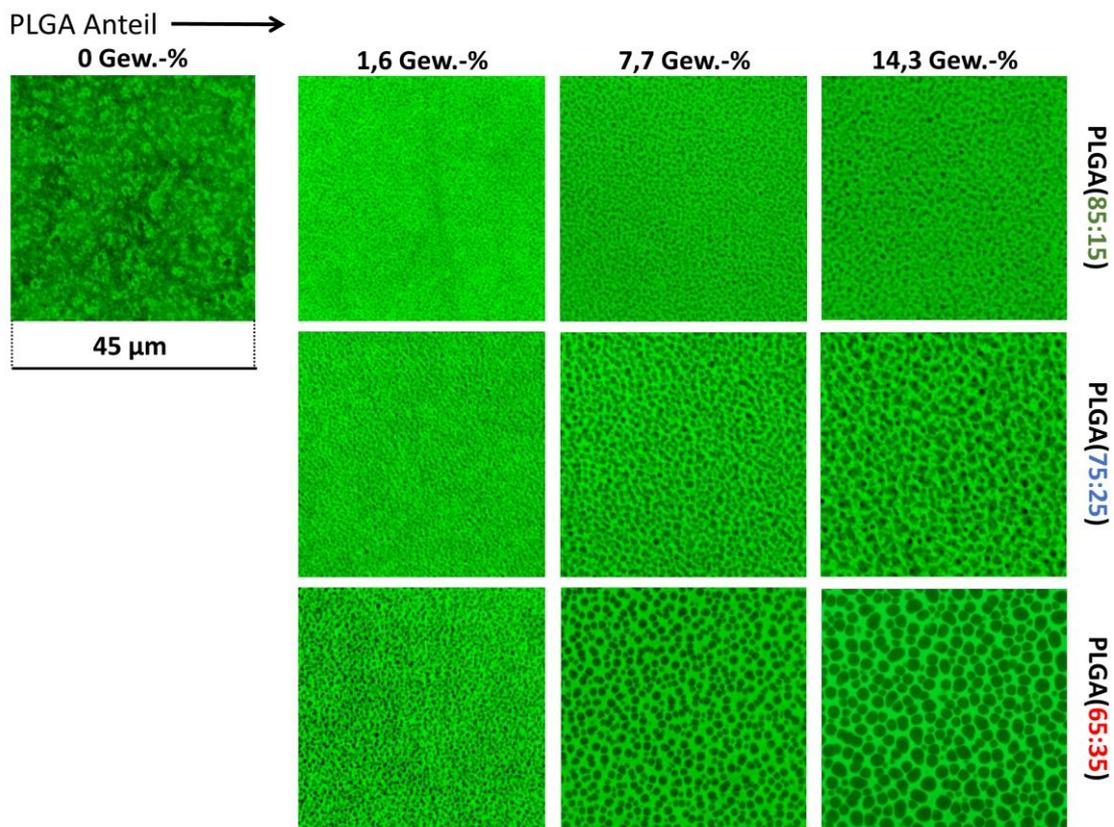


Abbildung 4.3 Fluoreszenzmikroskopie an LEC-Aktivschichten mit unterschiedlichem PLGA-Anteil und variierendem Monomerverhältnis.

Man erkennt in Abbildung 4.3, dass für einen kleinen PLGA-Anteil von 1,6 Gew.-% die Schichten am homogensten sind und alle drei Komponenten gut miteinander vermischt sind. Steigt der PLGA-Anteil, so tritt eine Phasenseparation auf, bei der sich der FE (bestehend aus PLGA und TBABF<sub>4</sub>) räumlich vom Super Yellow abgrenzt. Diese Phasenseparation ist stärker, wenn PLGA mit einem höheren Glykolid-Anteil verwendet wird, da dieses hydrophiler ist und sich somit leichter vom hydrophoben SY abscheidet. Norris et. al. berichten für Wasser auf PLGA einen Kontaktwinkel beginnend bei 69° für ein Monomerverhältnis von 50:50 bis 77° für 90:10 (Laktid:Glykolid)<sup>[220]</sup>. Der Kontaktwinkel von Wasser auf SY wurde in dieser Arbeit auf 94° bestimmt. Dies demonstriert, dass Super Yellow deutlich hydrophober ist als PLGA.

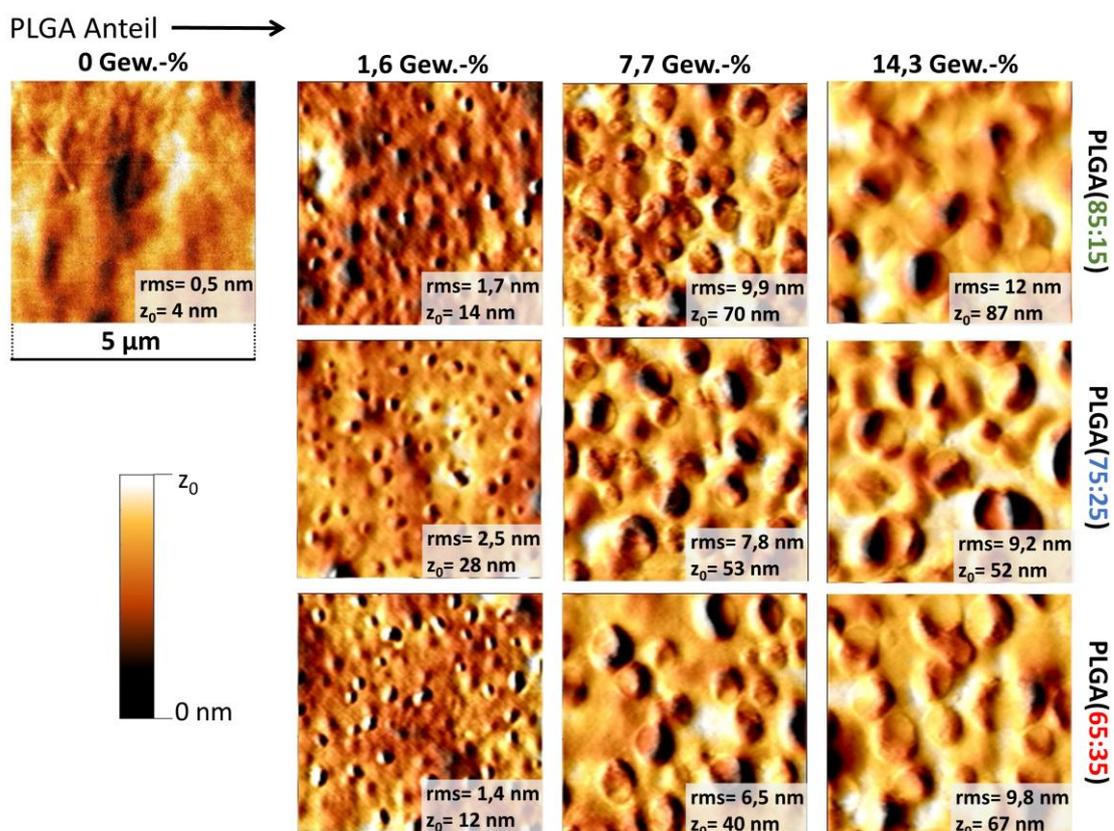


Abbildung 4.4 Rasterkraftmikroskopie (AFM) an LEC-Aktivschichten mit verschiedenem PLGA Anteil und variierendem Monomerverhältnis.

Die Rasterkraftmikroskopieaufnahmen (AFM), welche in Abbildung 4.4 zu sehen sind, stützen die Beobachtungen aus der Fluoreszenzmikroskopie. Auf der Oberfläche der Probe sind kleine Bereiche zu erkennen, die mit zunehmendem Monomerverhältnis und PLGA-Anteil größer werden, genauso wie auch die Phasenseparation steigt. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um einzelne FE-Domänen, die sich vom Emitter abgrenzen. Ebenso steigt auch der RMS-Wert und die Schicht wird rauer.

Betrachtet man die Schicht ohne PLGA, so sieht diese in der Fluoreszenzmikroskopie sehr inhomogen aus. Trotzdem ist sie mit einem RMS-Wert von nur 0,5 nm sehr glatt, was die Rasterkraftmikroskopieaufnahmen demonstrieren. Man erkennt, dass ohne ein ionenleitfähiges Polymer der Elektrolyt sich nicht gut in der Emitter Phase löst.

## 4.2 PLGA und Cholinsalze

Die Stoffklasse der Cholinsalze stellt eine Reihe von Stoffen mit einer ausgesprochen guten Biokompatibilität dar. Da im vorangegangenen Abschnitt mit TBABF<sub>4</sub> noch kein Bio-Elektrolyt verwendet wurde, ist es von besonderem Interesse in diesem Abschnitt ein biofreundliches Salz für die Verwendung in LECs zu finden.

### 4.2.1 Elektrochemische Stabilität

Die Cholinsalze, siehe Abschnitt 3.1.3.2, wurden ebenfalls durch Cyclovoltammetriemessungen auf ihre elektrochemische Stabilität getestet, was in Abbildung 4.5 gezeigt ist. Je nach Salz unterscheiden sich die Redoxpotentiale, die durch einen Stromanstieg gekennzeichnet sind, sehr. Die größte Stabilität konnte für Cholinacetat nachgewiesen werden mit einem Oxidationspotential von -1,9 V und einem Reduktionspotential von +0,9 V. Für Cholinbitartrat betragen diese Werte -1,65 V und +0,6 V, für Cholinchlorid -1,8 V und +0,4 V und für Cholindihydrogencitrat -1,2 V und +0,5 V. Es ist festzustellen, dass jedes der Salze das Oxidationspotential von SY bei -2,1 V nicht mit einschließt. Allerdings wurde mit dem Emitter Super Orange, der eine kleinere Bandlücke als SY besitzt, ein Material gefunden, das bessere Eigenschaften für die Verwendung mit Cholinsalzen besitzt. Das Oxidations- und Reduktionspotential von SO wurden auf - 1,8 V beziehungsweise +0,2 V bestimmt. Das ESF von Cholinacetat schließt somit das von SO ein, im Falle von Cholinchlorid liegen die Oxidationspotentiale genau übereinander. Cholinbitartrat und Cholindihydrogencitrat besitzen auch für die Verwendung mit SO unpassende ESFs, weshalb sich die weitere Charakterisierung auf Cholinacetat und Cholinchlorid beschränkt.

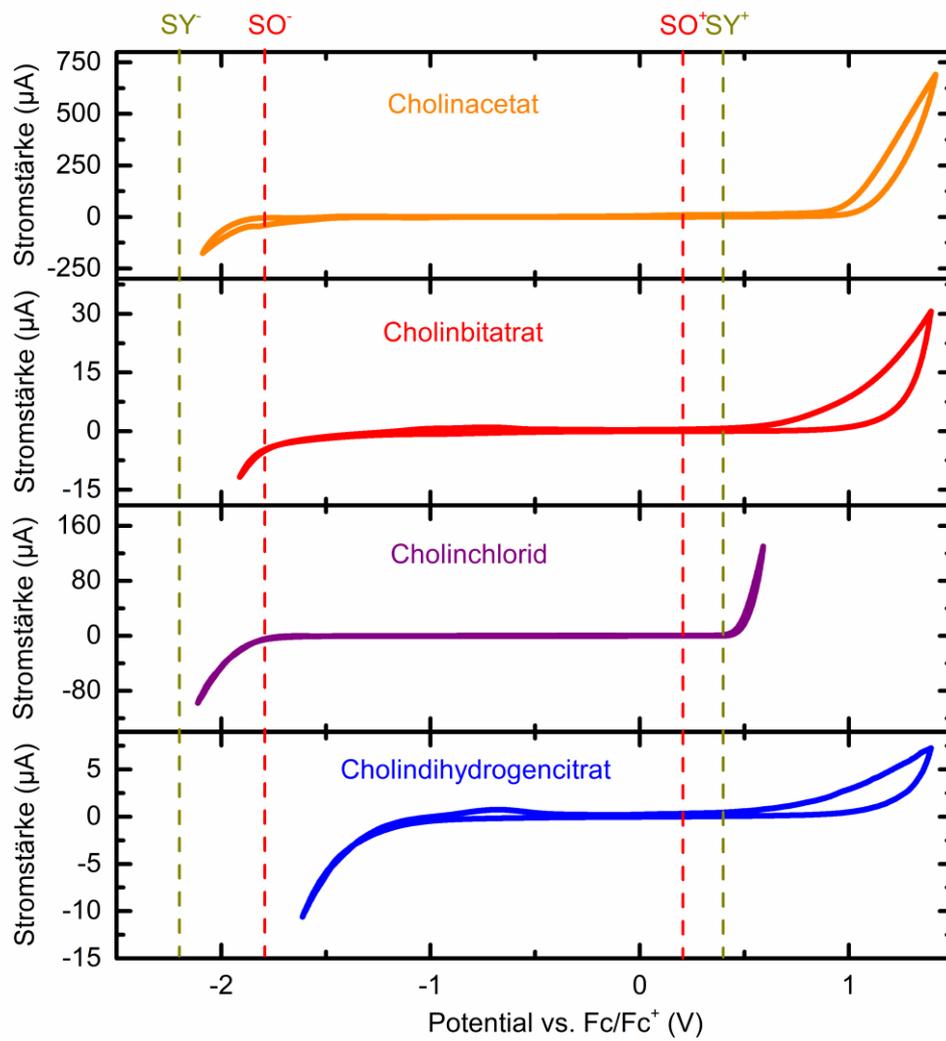


Abbildung 4.5 Cyclovoltammetrie verschiedener Cholinsalze im Vergleich zu den ESFs von Super Yellow (SY) und Super Orange (SO).

#### 4.2.2 Ionische Leitfähigkeit und Morphologie von PLGA:Cholinacetat

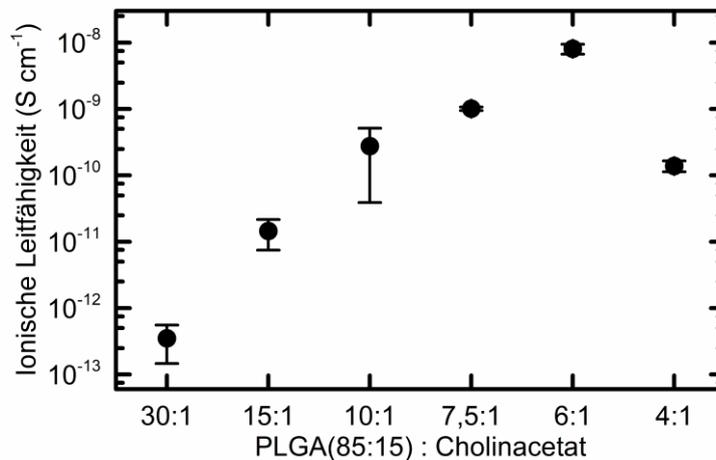


Abbildung 4.6 Impedanzspektroskopie an einem PLGA(85:15):Cholinacetat Feststoffelektrolyten für verschiedene Polymer:Elektrolyt-Verhältnisse.

Ein vollständig bioabbaubarer FE wurde entwickelt, indem Cholinacetat mit PLGA (85:15) vermischt wurde und dünne Schichten auf ITO/Glas-Substrate per Rotationsbeschichtung aufgebracht wurden. Das Monomerverhältnis 85:15 wurde gewählt, da dieses wie in Abschnitt 5.1 noch gezeigt werden wird, die beste Bauteilleistung erreicht. Das Materialverhältnis PLGA:Cholinacetat wurde dabei variiert, um die optimale Zusammensetzung des FE zu finden. Für Details zur Schichtherstellung siehe Tabelle C, A1 - A7 in Anhang C. Nachdem Silberelektroden per Vakuumsublimation aufgebracht wurden, wurde an den Schichten Impedanzspektroskopie durchgeführt um die ionische Leitfähigkeit zu bestimmen, siehe Abbildung 4.6. Die höchste ionische Leitfähigkeit von  $8 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$  wurden für ein Verhältnis von 6:1 (PLGA:Cholinacetat) gemessen. Die geringeren Werte für einen kleineren Ionenanteil lassen sich darauf zurückführen, dass weniger Ionen in der Schicht vorhanden sind und der Ladungstransport durch ionische Ladungsträger somit kleiner ist. Ab einem Verhältnis von 4:1 ist der Abfall der Leitfähigkeit durch eine Änderung der Morphologie begründet. Abbildung 4.7 zeigt Differenzialinterferenzkontrastlichtmikroskopieaufnahmen (DIC), die im Durchlichtmodus aufgenommen wurden, siehe Abschnitt 3.3.2.5. In diesem Modus kann man Änderungen des optischen Weges und des Brechungsindex beobachten. Bei einem Verhältnis von 6:1 ist die Schicht homogen, da die Ionen im PLGA Hostmaterial gleichmäßig gelöst sind. Ab einem Verhältnis von 4:1 bilden sich Agglomerate der Cholinacetatmoleküle, die die Mobilität der Ionen in der Schicht beeinträchtigen. Für ein Verhältnis von 3:1 kommt es zu einer Phasenseparation zwischen PLGA und Cholinacetat und die Schicht ist inhomogen. Messungen der Leitfähigkeit konnten ab diesem Verhältnis nicht mehr durchgeführt werden.



Abbildung 4.7 DIC-Lichtmikroskopie einer PLGA(85:15):Cholinacetat-Schicht für verschiedene Polymer:Elektrolyt-Verhältnisse.

### 4.2.3 Ionische Leitfähigkeit und Morphologie von PLGA:Cholinchlorid

Die gleiche Analyse wurde mit einem FE aus PLGA(85:15) und Cholinchlorid durchgeführt. Details zur Probenherstellung sind in Tabelle C in Anhang C, B1 – B4 zusammengefasst. Messungen der ionischen Leitfähigkeit, siehe Abbildung 4.8, weisen ein Maximum bei einem Verhältnis von 15:1 (PLGA:Cholinchlorid) auf. Der Maximalwert liegt bei  $2,6 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  und somit zwei Größenordnungen über dem von Cholinacetat.

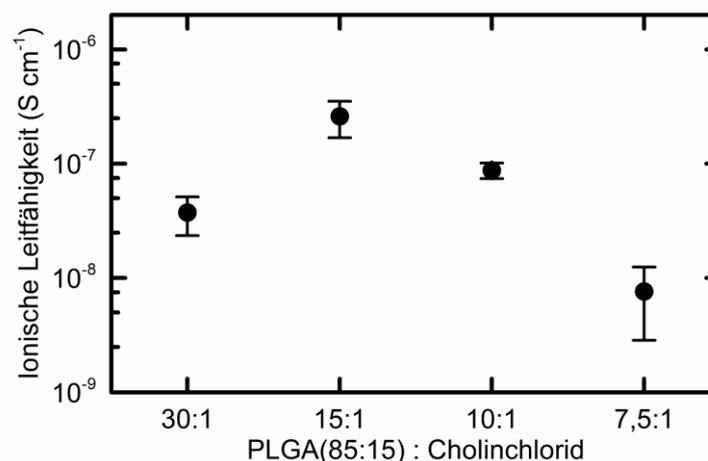


Abbildung 4.8 Impedanzspektroskopie an einem PLGA(85:15):Cholinchlorid-Feststoffelektrolyten für verschiedene Polymer:Elektrolyt-Verhältnisse.

Das Verhältnis zwischen Polymer und Elektrolyt hat auch im Fall von Cholinchlorid einen großen Einfluss auf die Morphologie der Schicht, was mit der Leitfähigkeit korreliert. Abbildung 4.9 zeigt Lichtmikroskopieaufnahmen im Dunkelfeldmodus, siehe Abschnitt 3.3.2.5. Dabei werden Streuzentren, an denen Licht in der Probe abgelenkt wird, abgebildet. Man erkennt, dass bei einem Verhältnis von 15:1, das die höchste ionische Leitfähigkeit besitzt, sehr viele kleinere Agglomerate in der Schicht vorhanden sind und diese gleichmäßig verteilt sind. Bei einem Verhältnis von 30:1 nehmen die Streuzentren ab, da weniger Elektrolyt in der Schicht vorhanden ist. Aufgrund des Mangels an Ionen ist

aber auch die ionische Leitfähigkeit geringer. Für Verhältnisse von 10:1 und 7,5:1 werden die Agglomerate weniger, dafür aber größer. Dies zeigt, dass ein Großteil der Ionen durch Agglomeration gebunden sind, was dafür verantwortlich ist, dass bei einem höheren Cholinchlorid-Anteil die ionische Leitfähigkeit wieder abnimmt. Die Agglomerate sind allerdings noch so klein, dass es genügen freie Ionen gibt, die den Ladungstransport tragen und für eine relativ hohe Leitfähigkeit verantwortlich sind.

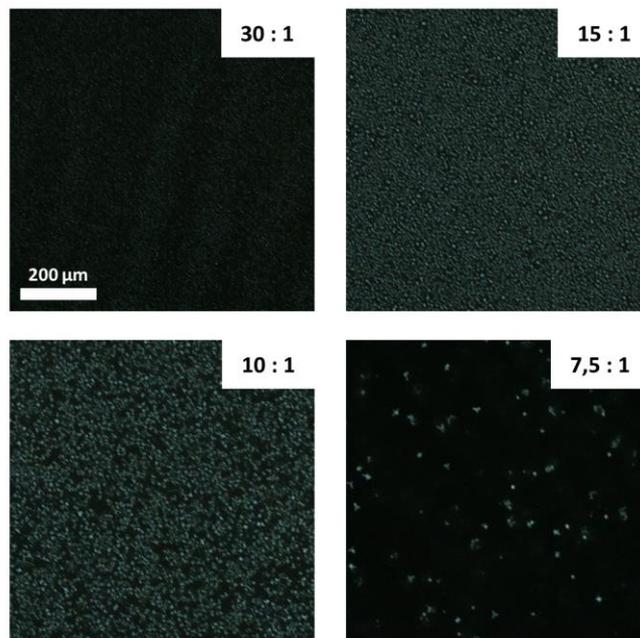


Abbildung 4.9 Dunkelfeld-Lichtmikroskopie einer PLGA(85:15):Cholinchlorid-Schicht für verschiedene Polymer:Elektrolyt-Verhältnisse.

### 4.3 PCL-co-TMC und TBABOB

Als weiteres FE-System wurde das ionenleitfähige Polymer PCL-co-TMC und der biologisch abbaubare Elektrolyt TBABOB untersucht, die beide von der Arbeitsgruppe von Professor Mecerreyes von der Universität des Baskenlandes synthetisiert wurden. Es wurden, vergleichbar der Charakterisierung von PLGA in Abschnitt 4.1, verschiedene Monomerverhältnisse des ionenleitfähigen Polymers analysiert, um das System zu optimieren.

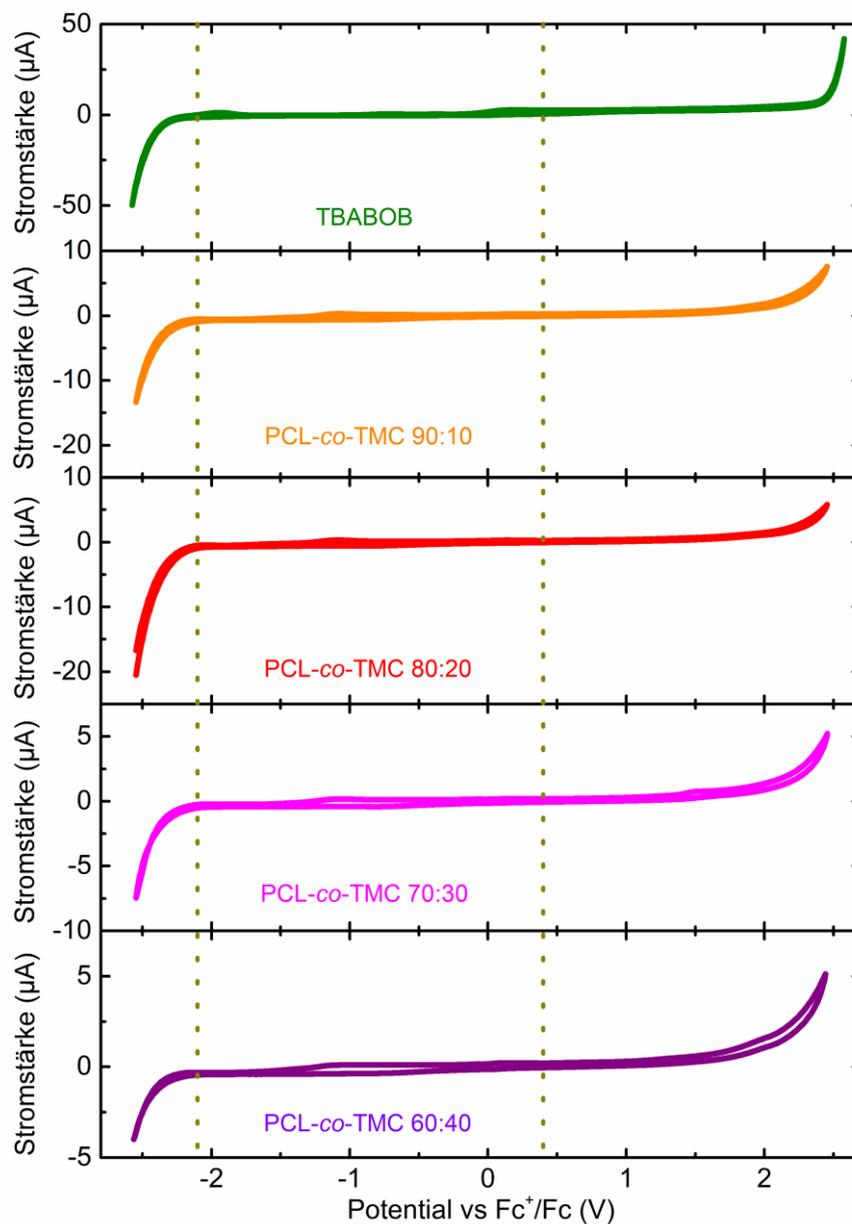


Abbildung 4.10 Cyclovoltammetrie von TBABOB und PCL-co-TMC in verschiedenen Monomerverhältnissen, im Vergleich zum ESF von Super Yellow (gestrichelte Linien).

### 4.3.1 Elektrochemische Stabilität

Cyclovoltammetriemessungen an PCL-*co*-TMC in Monomerverhältnissen von 90:10, 80:20, 70:30 und 60:40 und an TBABOB zeigen alle ein sehr breites ESF, siehe Abbildung 4.10. Das Reduktionspotential von TBABOB liegt bei +2,3 V, das Oxidationspotential bei -2,3 V. Bei der Oxidation wird das negativ geladene Anion Bis(oxalato)borat an der anodischen Arbeitselektrode oxidiert. Der Wert von -2,3 V deckt sich mit Literaturwerten, bei denen Salze mit dem gleichen Anion untersucht wurden<sup>[143,221]</sup>.

Für das ionenleitfähige Polymer PCL-*co*-TMC ist das Oxidationspotential für jedes getestete Monomerverhältnis konstant bei ebenfalls -2,3 V. Das Reduktionspotential der Polymere variiert leicht und nimmt ab für einen höheren TMC-Anteil. Es befindet sich je nach Polymer im Bereich von +1,5 V bis +2,3 V. Sowohl das Elektrolyt TBABOB als auch PCL-*co*-TMC schließen in jedem Fall das ESF von Super Yellow von - 2,1 V bis +0,4 V, durch ihre Redoxpotentiale ein. Dies ist durch die gestrichelten Linien in Abbildung 4.10 gekennzeichnet. Der FE besitzt also eine ausgesprochen gute elektrochemische Stabilität, was für den Einsatz in LECs eine vielversprechende Eigenschaft ist, siehe Abschnitt 5.3.

### 4.3.2 Ionische Leitfähigkeit

Die ionische Leitfähigkeiten wurde an LEC-Aktivschichten bestimmt, die ein Gewichtsverhältnis von 1:0,1:0,075 (SY:PCL-*co*-TMC:TBABOB) besitzen. Wie in Abschnitt 5.3 gezeigt, ist dies das optimierte Gewichtsverhältnis mit dem die besten Bauteilleistungen erreicht werden konnten. Weiterhin wurde die Abhängigkeit vom Monomerverhältnis von PCL-*co*-TMC untersucht, siehe Abbildung 4.11. Für die Details zur Probenherstellung siehe Tabelle C, F1 - F9 in Anhang C. Die geringste ionische Leitfähigkeit mit  $1,1 \times 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$  ist für reines Polycaprolakton (**PCL**) als ionenleitfähiges Polymer zu verzeichnen. Steigt der Anteil an Trimethylencarbonat, so nimmt auch die ionische Leitfähigkeit zu. Ab einem Monomerverhältnis von 80:20 bleibt der Wert konstant bei circa  $1 - 2 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ . Für reines Polytrimethylencarbonat nimmt die Leitfähigkeit wieder etwas ab und sinkt auf einen Wert von  $4,9 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ .

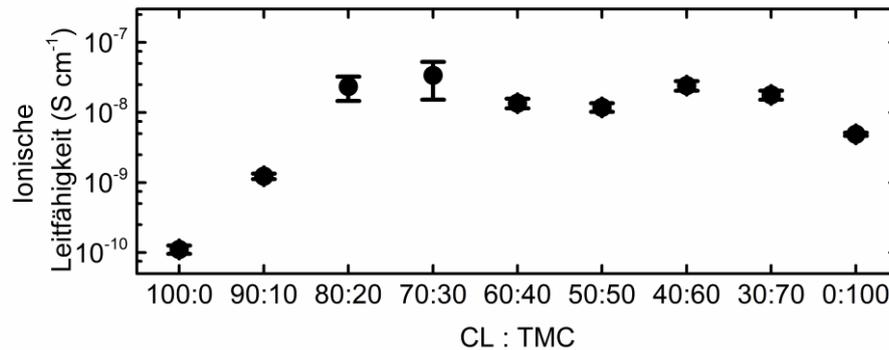
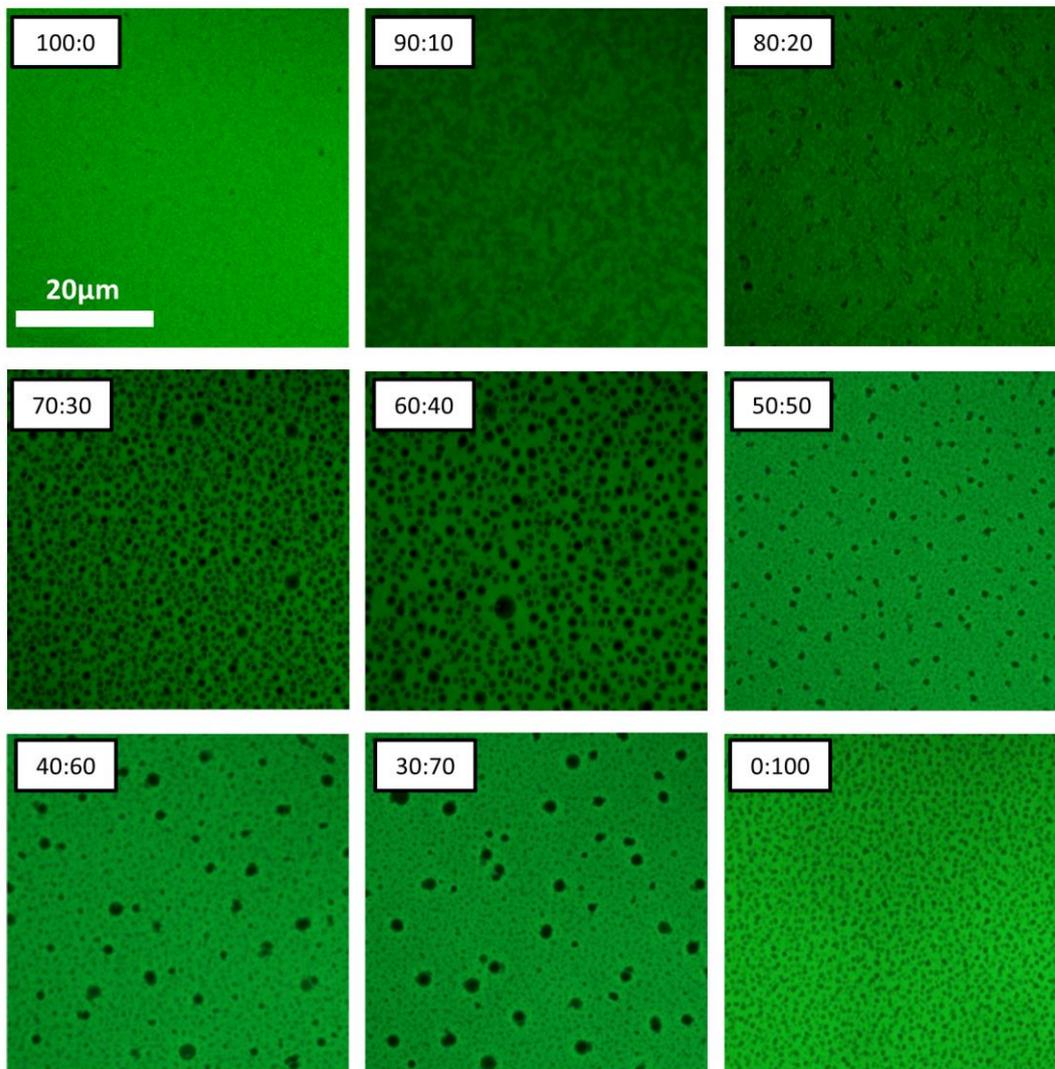


Abbildung 4.11 Ionische Leitfähigkeit einer LEC-Aktivschicht mit dem Gewichtsverhältnis 1:0,1:0,075 (SY:PCL-co-TMC:TBABOB) für verschiedene Monomerverhältnisse von PCL-co-TMC.

Mehrere Studien berichten für reines Polycaprolakton über eine kristalline Struktur und eine Schmelztemperatur von 60 °C<sup>[150–152,154,222]</sup>. Steigt der Anteil an TMC, sinkt die Schmelztemperatur, siehe Tabelle 3.3, was ein Anzeichen für das Auflösen der kristallinen Struktur ist und das Polymer zunehmend amorpher wird. Ab einem Monomerverhältnis von 60:40 ist das Polymer bei Raumtemperatur sogar flüssig. Diese amorphe Struktur ist Grund dafür, dass sich die Ionen besser in der Aktivschicht bewegen können und schnellere Einschaltzeiten erreicht werden. Die Abnahme bei reinem Polytrimethylencarbonat lässt sich vermutlich auf morphologische Zusammenhänge zurückführen, die im nächsten Abschnitt diskutiert werden.

### 4.3.3 Morphologie

Zur Untersuchung des Einflusses des Monomerverhältnisses von PCL-co-TMC auf die Morphologie der Aktivschicht wurden Fluoreszenzmikroskopieaufnahmen der Aktivschichten aus Abschnitt 4.3.1 durchgeführt, siehe Abbildung 4.12. Für reines Polycaprolakton ist die Schicht homogen und man kann keine Phasenseparation zwischen Emitter und FE feststellen. Steigt im Folgenden der TMC-Anteil, so nimmt auch die Phasenseparation zu und Emitter und FE grenzen sich zunehmend gegeneinander ab. Trimethylen besitzt verglichen mit Caprolakton eine weitere Ether-Gruppe, wodurch das Monomer hydrophober ist und somit die Vermischung mit SY gemindert wird. Während für die Monomerverhältnisse 90:10 und 80:20 (CL:TMC) die Phasenseparation noch gering erscheint, haben sich bei 70:30 und 60:40 starke FE-Domänen gebildet, die der Morphologie bei PLGA ähneln, siehe Abbildung 4.3.



*Abbildung 4.12 Fluoreszenzmikroskopieaufnahmen der Aktivschicht SY:PCL-co-TMC:TBABOB (1:0,1:0,075) in Abhängigkeit des Monomerverhältnisses CL:TMC.*

Ab einem Monomerverhältnis von 50:50 ändert sich die Art der Phasenseparation. Neben großen Domänen treten dazwischen noch weitere kleinere Bereiche auf, in denen sich der FE vom Emitter abgrenzt. Diese Struktur wird mit zunehmenden TMC-Anteil deutlicher. Für reines TMC hat sich der FE in vielen kleinen gleich großen Domänen vom SY abgegrenzt. Diese Struktur ist für die ionische Leitfähigkeit des FE offensichtlich unvorteilhaft, da diese für reines TMC schlechter ist als für eine Mischung der beiden Monomere CL und TMC, siehe Abschnitt 4.3.1.

## 4.4 Zusammenfassung

Die Ergebnisse dieses Abschnitts haben gezeigt, dass mehrere Elektrolytsysteme basierend auf Biomaterialien für die Verwendung in LECs in Frage kommen. PLGA:TBABF<sub>4</sub>, PLGA:Cholinacetat, PLGA:Cholinchlorid und PCL-co-TMC:TBABOB besitzen alle ein ausreichend breites ESF um mit kommerziell erwerblichen Emittern wie SY oder SO verwendet werden zu können. Die ionische Leitfähigkeit liegt für PLGA:TBABF<sub>4</sub> in der fertigen Aktivschicht bei  $4 \times 10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$  bis  $6,5 \times 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$ . Für PLGA:Cholinacetat konnte ein Maximalwert von  $8 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$  gemessen werden und für PLGA:Cholinchlorid sogar  $2,6 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ . Für PCL-co-TMC:TBABOB betragen die Bestwerte ungefähr  $2 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ . Allerdings haben die Analyse der Schichtmorphologie durch Fluoreszenzmikroskopie, Rasterkraftmikroskopie und Lichtmikroskopie auch gezeigt, dass die Phasenseparation von FE und Emitter sowie die Bildung von Agglomeraten in der Aktivschicht auftreten können. Dies hat vor allem einen Einfluss auf die ionische Leitfähigkeit und kann sich folglich negativ auf die Bauteilleistung auswirken. Im folgenden Kapitel 5 werden fertige LECs basierend auf den in diesem Kapitel untersuchten FE-Systemen diskutiert, wobei insbesondere analysiert wird, wie die genannten Eigenschaften die Leistung des Bauteils beeinflussen.

## 5 Bio-Feststoffelektrolyte in LEC-Aktivschichten

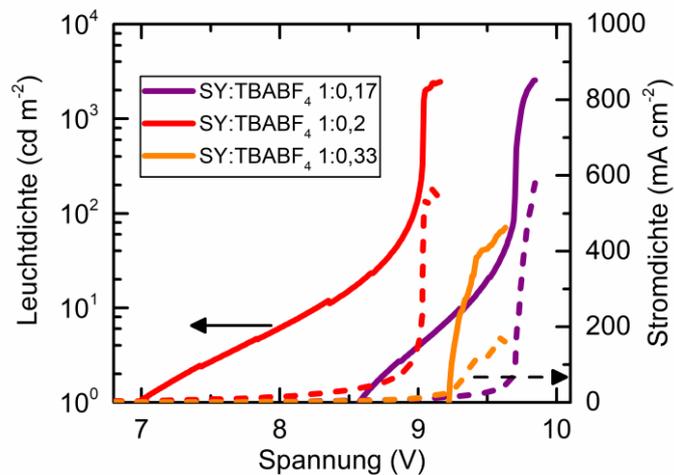
Nachdem im vorangegangenen Kapitel 4 eine Charakterisierung von bio-basierten Feststoffelektrolyten vorgenommen wurde, in der gezeigt werden konnte, dass diese prinzipiell in LECs verwendet werden können, beschäftigt sich dieser Abschnitt mit der Herausforderung diese auch in funktionelle Bauteile zu implementieren. Ein Schwerpunkt hierbei liegt in der Optimierung der Aktivschicht bezüglich der Materialanteile von Emitter und FE. Dieses Verhältnis beeinflusst die Schichtmorphologie und die resultierende Bauteilleistung. Ein weiterer Punkt ist die Verwendung des korrekten Lösemittels beziehungsweise der Kombination verschiedener Lösemittel, um alle Komponenten zu einer homogenen Aktivschicht zu prozessieren. Alle Messungen dieses Abschnitts wurden mit dem Referenzsystem ITO/Silber gemessen und die Aktivschichten wurden durch Rotationsbeschichtung aufgetragen um möglichst vergleichbare Daten über die verschiedenen Parameter zu erhalten, die die Aktivschicht beeinflussen.

### 5.1 Super Yellow, PLGA und TBABF<sub>4</sub>

Abschnitt 4.1 hat gezeigt, dass in dem Feststoffelektrolyten PLGA:TBABF<sub>4</sub> ein großes Potential für die Anwendung in LECs besteht, da auch in einer fertigen Aktivschicht eine gute ionische Leitfähigkeit gemessen und homogene Schichten hergestellt wurden. Dieser Abschnitt beschreibt die Eigenschaften funktionaler Bauteile basierend auf PLGA:TBABF<sub>4</sub> und deren Herstellung.

#### 5.1.1 Optimierung

Die Optimierung der Materialverhältnisse der einzelnen Komponenten in der Aktivschicht geschah zunächst durch die Verwendung von Bauteilen ohne PLGA als ionenleitfähiges Polymer. Dies ist möglich, da die TBABF<sub>4</sub>-Ionen auch im Polymernetzwerk von reinem Super Yellow mobil sind. Das Verhältnis SY:TBABF<sub>4</sub> wurde optimiert, indem die Leistung verschiedener Bauteile mit variierenden Materialmengen verglichen wurde. Daraus wurde die optimale Menge an TBABF<sub>4</sub> für die bestmögliche Dotierung von SY bestimmt. Abbildung 5.1 zeigt die LIV-Charakteristik von drei Bauteilen mit einem SY:TBABF<sub>4</sub>-Verhältnis von jeweils 1:0,17, sowie 1:0,2 und 1:0,33. Man erkennt ein Optimum für 1:0,2 mit der höchsten Lichtleistung und der niedrigsten Einsatzspannung. Ist zu wenig Elektrolyt in der Schicht vorhanden, kann nicht an der kompletten Elektrodenfläche eine gleichmäßige Dotierung erreicht werden. Für zu viel TBABF<sub>4</sub> kommt es womöglich durch Agglomeration zu einer Immobilisierung der Ionen in der Aktivschicht, wodurch die Bauteilleistung ebenfalls gemindert wird. Für Details zu Probenherstellung siehe Tabelle C, C1 - C3 im Anhang C.

Abbildung 5.1 Optimierung des SY:TBABF<sub>4</sub>-Verhältnisses.

SY:PLGA(85:15):TBABF <sub>4</sub>	Max. Leuchtdichte (cd m <sup>-2</sup> )	Einsatzspannung (V)	Max. Stromausbeute (cd A <sup>-1</sup> )	Lebensdauer (h)
1:0,02:0,2	5511 ±1918	4,7 ±0,3	0,5 ±0,1	21,3 ±4,1
1:0,05:0,2	4372 ±1773	4,6 ±0,7	0,7 ±0,5	6,1 ±4,3
1:0,1:0,2	2310 ±831	4,4 ±0,1	0,5 ±0,5	5,0 ±4,0
SY:PLGA(75:25):TBABF <sub>4</sub>				
1:0,02:0,2	2718 ±3562	4,6 ±0,4	0,5 ±0,6	9,4 ±1,8
1:0,05:0,2	4509 ±1891	5,2 ±0,5	0,8 ±0,4	5,1 ±5,3
1:0,1:0,2	4321 ±1421	4,6 ±0,3	0,7 ±0,2	5,8 ±3,5
SY:PLGA(65:35):TBABF <sub>4</sub>				
1:0,02:0,2	2954 ±2972	4,5 ±0,6	0,4 ±0,0,6	11,9 ±0,6
1:0,05:0,2	3354 ±1235	4,7 ±0,3	0,6 ±0,2	4,2 ±2,6
1:0,1:0,2	3322 ±2002	5,2 ±0,3	0,6 ±0,2	4,6 ±4,6
SY:TBABF <sub>4</sub>				
1:0,2	3859 ±1726	6,2 ±0,8	0,4 ±0,1	25,8 ±2,1

Tabelle 5.1 Optimierung der Gewichts- und Monomerverhältnisse in LECs basierend auf PLGA als ionenleitfähigem Polymer.

Im weiteren Optimierungsprozess wurde PLGA zu der Aktivschicht aus Super Yellow und TBABF<sub>4</sub> im Verhältnis 1:0,2 hinzugefügt. Dies geschah für jedes der Monomerverhältnisse (85:15, 75:25 und 65:35) einzeln und für verschiedene Gewichtsanteile. Verglichen wurde die Bauteilleistung der jeweiligen Proben bezüglich maximaler Leuchtdichte, Einsatzspannung, maximaler Stromausbeute und Lebensdauer, wobei anzumerken ist, dass alle Proben ohne Verkapselung an normaler Atmosphäre gemessen wurden.

Tabelle 5.1 fasst die Ergebnisse dieser Serie an Experimenten zusammen. Für die drei verschiedenen Monomerverhältnisse sind jeweils die drei Gewichtsrelationen 1:0,02:0,2, sowie 1:0,05:0,1 und 1:0,1:0,2 (SY:PLGA:TBABF<sub>4</sub>) untersucht worden. Ebenso sind zum Vergleich die Kenngrößen des Bauteils ohne PLGA gelistet.

### 5.1.2 Einsatzspannung

Verglichen mit dem Referenzbauteil ohne PLGA wird die Einsatzspannung mit PLGA in der Aktivschicht in jedem Fall verbessert, was in Tabelle 5.1 zu sehen ist. Ebenso kann man allgemein feststellen, dass die Stromausbeute durch PLGA für jedes Monomerverhältnis erhöht wird. Interessanterweise erhöht schon ein sehr kleiner PLGA-Anteil von 0,02 ( $\cong$  1,6 Gew.-%) die Einsatzspannung deutlich. Höhere Gewichtsanteile von 0,05 und 0,1 haben keinen weiteren Einfluss auf die Einsatzspannung, beziehungsweise verschlechtern diese sogar, wie zum Beispiel bei einem Monomerverhältnis von 65:35. Dieser Trend ist in Abbildung 5.2 noch einmal verdeutlicht. Hier ist die Einsatzspannung gegen den Gewichtsanteil von PLGA für die verschiedenen Monomerverhältnisse geplottet. Für PLGA(85:15) und PLGA(75:25) wird die Einsatzspannung nicht weiter erhöht, wenn der PLGA-Anteil in der Schicht von 0,16 Gew.-% auf 14,2 Gew.-% gesteigert wird. Für 65:35 verschlechtert sich die Einsatzspannung sogar und erreicht den ursprünglichen Wert von einer Aktivschicht ohne ionenleitfähiges Polymer. Dieses Verhalten steht im Widerspruch zur Messung der ionischen Leitfähigkeit in den entsprechenden Aktivschichten, siehe Abbildung 4.2. Man sieht hier, dass im Vergleich zum Bauteil ohne PLGA die Leitfähigkeit durch einen kleinen Polymeranteil von  $4 \times 10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$  auf circa  $6,5 \times 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$  für alle Monomerverhältnisse erhöht wird. Die Mobilität der Ionen wird durch PLGA also verbessert, wodurch diese leichter dissoziieren und es schon bei niedrigeren Spannungen zur Emission von Licht kommen kann. Die Messung der ionischen Leitfähigkeit zeigt jedoch, dass für höhere PLGA-Anteile die Leitfähigkeit weiter steigt, was eine weitere Verringerung der Einsatzspannung nach sich ziehen sollte, was hier für das Verhältnis 65:35 nicht der Fall ist und die Einsatzspannung sich sogar wieder erhöht. Erklären lässt sich dieses Verhalten, indem man die Morphologie der Schichten betrachtet (Abbildung 4.3 und Abbildung 4.4) und den Einfluss des PLGA-Anteils auf Phasenseparation und Homogenität berücksichtigt. In Schichten mit einer starken Phasenseparation kann eine hohe ionische Leitfähigkeit gemessen werden, da sich die Ionen in der PLGA-Phase leicht bewegen können. Sind sie in dieser Phase jedoch räumlich zu weit vom Emittermaterial abgegrenzt, tragen sie nichts mehr zur Dotierung bei und haben somit auch keinen Einfluss mehr auf die Bauteilleistung. Da die Ionen in der PLGA-Phase gefangen sind, stehen sie nicht mehr zur Verfügung, um die Ladungsträgerinjektion in den Emitter zu ermöglichen, wodurch die Einsatzspannung trotz hohem Elektrolytanteil und guter ionischer Leitfähigkeit bei starker Phasenseparation wieder schlechter wird.

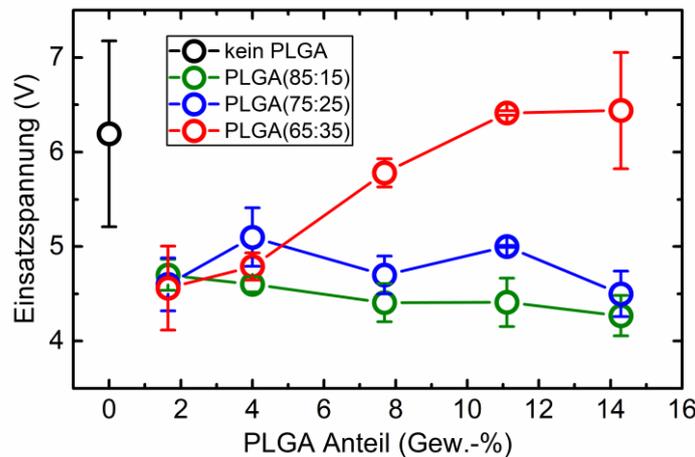


Abbildung 5.2 Einsatzspannung in LECs mit verschiedenen PLGA-Gewichtsanteilen und variierendem Monomerverhältnis.

Das Bauteil ohne PLGA zeigt in Abbildung 4.3 eine sehr inhomogene Schicht, in der Emitter und FE voneinander deutlich separiert sind. Konsequenterweise ist die Einsatzspannung geringer als in Bauteilen mit einem kleinen Anteil an PLGA, da die Dotierung der Schicht ohne ionenleitfähiges Polymer nicht gleichmäßig und deswegen ineffizient ist.

### 5.1.3 LIV-Charakteristik und Einschaltzeit

Aus der Betrachtung der Morphologie wurde gefolgert, dass ein zu großer Anteil an PLGA negative Effekte wie zum Beispiel Phasenseparation bewirken kann, aber ohne PLGA die ionische Leitfähigkeit sehr gering ist. Das optimale Verhältnis für die Aktivschicht lässt sich somit auf 1:0,02:0,2 (SY:PLGA:TBABF<sub>4</sub>) festlegen, was für jedes Monomerverhältnis gültig ist. In Abbildung 5.3 ist zum besseren Vergleich die LIV-Charakteristik a) und die Einschaltzeit b) für jedes Monomerverhältnis bei einem Gewichtsverhältnis von 1:0,02:0,2 (SY:PLGA:TBABF<sub>4</sub>) abgebildet. Zudem sieht man zum Vergleich das Referenzbauteil ohne PLGA mit einem Verhältnis von 1:0,2 (SY:TBABF<sub>4</sub>). In Abbildung 5.3 a) erkennt man, wie die Einsatzspannung mit PLGA verbessert wird. Ebenso ist deutlich dargestellt, dass die Bauteile auch schon bei geringeren Spannungen ihre maximale Leuchtdichte erreichen und generell bei niedrigeren Betriebsspannungen funktionieren. Die Einschaltzeit in Abbildung 5.3 b) ist bei einer konstanten Spannung von 4,5 V gemessen. Es sind zwei Zeitbereiche dargestellt, einmal eine Messungen über einen längeren Zeitraum von 300 min und einmal mit der Dauer von 14 min. Die Leuchtdichte der Bauteile mit PLGA steigt deutlich schneller an als im Referenzbauteil ohne PLGA. Auf der kurzen Zeitskala sieht man eine Abhängigkeit vom Glykolidanteil des PLGAs. Die schnellste Einschaltzeit besitzt das Bauteil mit PLGA(85:15). Es dauert in diesem Fall 1,7 min bis eine signifikante Leuchtdichte von 100 cd m<sup>-2</sup> erreicht wird. Für 75:25 beträgt diese Zeit 3,5 min, für

65:35 etwa 4 min und für die Referenz 6,1 min. Die Werte korrelieren mit dem PLGA-Monomerverhältnis und somit mit der Phasenseparation. Dies demonstriert, dass bei einer homogeneren Schicht das Emittermaterial bei gleicher Menge an Elektrolyt effizienter dotiert wird und die Leuchtdichte somit schneller steigt. Betrachtet man die Einschaltzeit über einen längeren Zeitraum stellt man fest, dass das Referenzbauteil zwar einen höheren Maximalwert der Leuchtdichte erreicht, dann aber schneller degradiert und die Bauteilleistung rapide abnimmt. Die LECs mit PLGA(85:15) und PLGA(75:25) degradieren langsamer und können ihre Leistung besser halten. Das Monomerverhältnis 65:35 erreicht nur eine geringe maximale Leuchtdichte und liegt bis auf die ersten Minuten unter dem Wert des Referenzbauteils. Dies ist wahrscheinlich auf die sehr ineffiziente Dotierung aufgrund der starken Phasenseparation zurückzuführen.

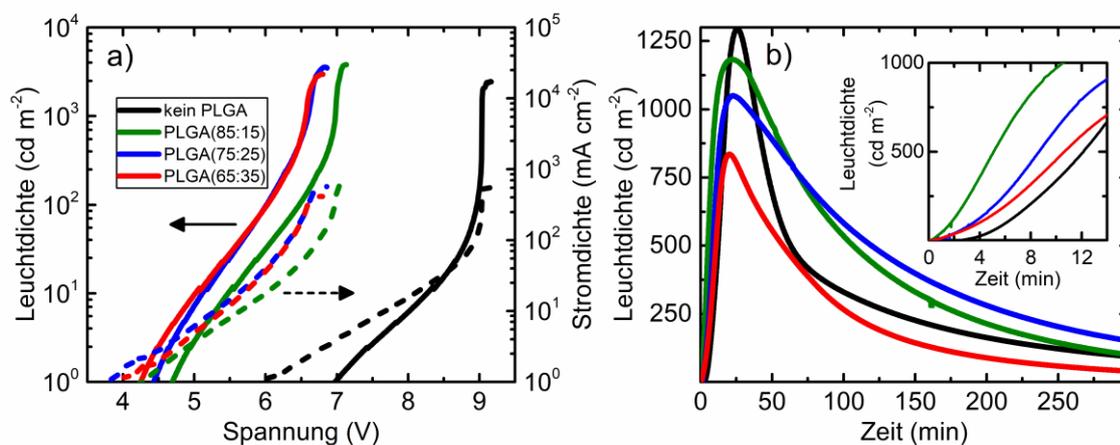


Abbildung 5.3 a) LIV-Charakteristik und b) Einschaltzeit in Abhängigkeit des PLGA-Monomerverhältnisses für ein Gewichtsverhältnis von 1:0,02:0,2 (SY:PLGA:TBABF<sub>4</sub>).

### 5.1.4 Lebensdauer

Ein weiterer wichtiger Aspekt, der Kenngrößen aus Tabelle 5.1, ist das Verhalten der Lebensdauer. Diese wurde mit einem konstanten, gepulsten Strom von 10 mA und einer Frequenz von 1000 Hz gemessen. Sie gibt die Zeit an, nachdem die Leuchtdichte auf die Hälfte ihres Maximalwerts gefallen ist. Die längste Lebensdauer wurde für das Bauteil ohne PLGA gemessen und beträgt  $25,8 \pm 2,1$  Stunden. Für das Monomerverhältnis von 85:15 und einen kleinen PLGA-Anteil von 0,02 ist die Lebensdauer ebenfalls gut und beträgt  $21,3 \pm 4,1$  Stunden. Für einen größeren Gewichtsanteil und andere Monomerverhältnisse liegt die Lebensdauer mit 4-11 Stunden deutlich darunter, siehe Tabelle 5.1. Erklären lässt sich dies auf zwei Arten. Zum einen wirkt sich die Phasenseparation zwischen FE und Emitter sehr negativ auf die Lebensdauer aus. An den Grenzen zwischen den Phasen kommt es zu dotierten Bereichen über die ein Großteil der elektrischen Ladungsträger fließen. Dort herrscht folglich eine sehr große Stromdichte, was im längeren Betrieb leicht zu hohen Temperaturen und einer

Schädigung des Materials führt. Des Weiteren macht ein höherer Glykolidanteil das Material hydrophiler, wodurch es vermehrt zur Aufnahme von Wassermolekülen in die Schicht kommt. Wasser ist als potentieller Reaktionspartner für die Lebensdauer von organischen Bauteilen sehr nachteilig. Es ist deshalb nicht überraschend, dass das Bauteil mit einem Gewichtsanteil von 1,6 Gew.-% PLGA(85:15) die zweithöchste Lebensdauer aufweist, da dieses Material die geringste Phasenseparation zeigt und am wenigsten hydrophil ist. Abbildung 5.4 zeigt die Messung der Lebensdauer für alle Monomerverhältnisse bei einem Gewichtsverhältnis von 1:0,02:0,2 (SY:PLGA:TBABF<sub>4</sub>) der Aktivschicht. Das Bauteil mit PLGA(85:15) zeigt bei gleichem Stromfluss die höchste Leuchtdichte und die längste Lebensdauer. Die Referenz hat eine niedrigere Leuchtdichte, bezüglich der Lebensdauer ist sie jedoch besser. Die Monomerverhältnisse 75:25 und 65:35 sind aufgrund des hohen Glykolidanteils, der Phasenseparation und Wassereinschluss bewirkt, für den Langzeitbetrieb weniger gut geeignet. Bemerkenswert ist, wie in allen Bauteilen ein Zeitpunkt zu beobachten ist, ab dem die Leuchtdichte stärker abnimmt und das Bauteil schneller degradiert. Dieses Verhalten korreliert weder mit dem Strom, der über die ganze Messung konstant ist, noch mit der Spannung, wie man in Abbildung 5.4 sieht. Dieser Effekt muss also allein auf einen bauteilinternen Degradationsmechanismus zurückzuführen sein. Denkbar wäre hierbei, dass sich das Bauteil über die Zeit bis zu einer Temperatur aufheizt, ab der die Degradation verstärkt einsetzt. Dies geschieht in den LECs mit einer hohen Phasenseparation schneller und deckt sich mit der Beobachtung, dass PLGA 85:15 die beste Lebenszeit und Leistung zeigt.

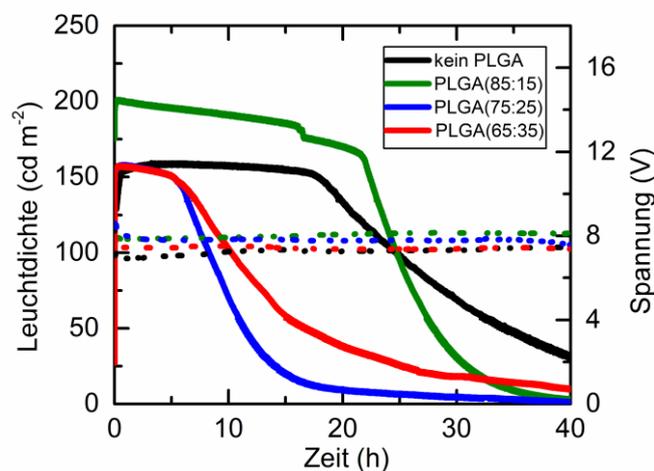


Abbildung 5.4 Leuchtdichte und Spannung über Zeit bei konstantem Strom in Abhängigkeit des PLGA-Monomerverhältnisses für ein Gewichtsverhältnis von 1:0,02:0,2 (SY:PLGA:TBABF<sub>4</sub>).

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass mit PLGA(85:15) in einem Gewichtsverhältnis von 1:0,02:0,2 (SY:PLGA:TBABF<sub>4</sub>) der Aktivschicht, die maximale Leuchtdichte, die Effizienz und Einschaltzeit der Bauteile verglichen zu einer Referenz ohne PLGA signifikant verbessert wurde, ohne Einbußen bei

der Lebenszeit. Der Anteil an Glykolid sowie der prozentuale Anteil am Gewichtsverhältnis der Aktivschicht ist hierbei klein genug, so dass die Phasenseparation gering bleibt und die Langzeitstabilität nicht beeinträchtigt wird. Durch eine effizientere Dotierung der Schicht wird die Bauteilleistung im Vergleich zur Referenz ohne PLGA allgemein verbessert.

## 5.2 Super Orange, PLGA und Cholinacetat

In Abschnitt 5.1 konnte demonstriert werden, dass das biokompatible Polymer PLGA als ionenleitfähiges Polymer in LECs funktioniert und sich mit ihm die ionische Leitfähigkeit der Aktivschicht erhöht, was wiederum die Bauteilleistung positiv beeinflusst. Allerdings findet in den Bauteilen das Elektrolyt TBABF<sub>4</sub> Verwendung, das aufgrund des halogenierten Anions umweltschädlich und bedenklich hinsichtlich der Anwendung in biokompatiblen Bauteilen ist. In Abschnitt 4.2 konnten die beiden Elektrolyte Cholinacetat und Cholinchlorid als biologisch freundliche Alternativen identifiziert werden, da diese über eine ausreichende elektrochemische Stabilität verfügen und innerhalb der PLGA(85:15)-Polymermatrix leitfähig sind.

### 5.2.1 Optimierung

Problematisch bei der Prozessierung der genannten Cholinsalze (siehe Abschnitt 4.2) ist vor allem, dass sie nicht löslich in aromatischen Lösemitteln sind. Dies erschwert es Emitter, ionenleitfähiges Polymer und Elektrolyt zusammen in Lösung zu bringen, was für die Flüssigprozessierung notwendig wäre. Nach Tests mit verschiedenen Lösemitteln wurde ein Prozess entwickelt, bei dem SO und PLGA (85:15) jeweils bei einer Konzentration von 10 g l<sup>-1</sup> in Pyridin gelöst wurden. Die Cholinsalze wurden in Ethanol gelöst, ebenfalls bei einer Konzentration von 10 g l<sup>-1</sup>. Anschließend wurden die Materialien miteinander vermischt. Das Ansetzen der Lösungen, sowie alle folgenden Herstellungsvorgänge und die optoelektrische Charakterisierung fanden dabei in einer Handschuhbox unter Stickstoffatmosphäre statt.

Die Herstellung von Bauteilen basierend auf Cholinchlorid war leider nicht möglich. Durch Rotationsbeschichtung konnten zwar geschlossene Schichten hergestellt werden, wobei verschiedene Gewichtsverhältnisse der Komponenten ausprobiert wurden. In den fertigen Bauteilen kam es allerdings nicht zur Emission von Licht, was wahrscheinlich an der unzureichenden elektrochemischen Stabilität von Cholinchlorid lag, siehe Abbildung 4.5. Cholinacetat konnte allerdings erfolgreich in LECs als Elektrolyt getestet werden. Tabelle 5.2 fasst den Optimierungsprozess der Gewichtsverhältnisse für die Aktivschicht, bestehend aus SO, PLGA (85:15) und Cholinacetat, zusammen. Für die Verhältnisse ohne Angaben, konnte keine Emission von Licht in den fertigen Bauteilen nachgewiesen werden. Details zur Probenherstellung sind in Tabelle C, E1 – E8, in Anhang C zusammengefasst.

SY:PLGA(85:15):Cholinacetat	Max. Leuchtdichte (cd m <sup>-2</sup> )	Einsatzspannung (V)	Max. Stromausbeute (cd A <sup>-1</sup> )	Lichtausbeute (lm W <sup>-1</sup> )
1 : 1 : 0	-	-	-	-
1 : 1 : 0,05	-	-	-	-
1 : 1 : 0,1	615	3,5	0,170	0,068
1 : 1 : 0,2	150	4,1	0,15	0,059
1 : 2 : 0,1	-	-	-	-
1,5 : 1 : 0,1	1	12,7	0,016	0,003
1,5 : 1 : 0,2	182	6,0	0,145	0,060
2 : 1 : 0,2	200	8,5	0,130	0,043

*Tabelle 5.2 Optimierung der Gewichtsverhältnisse in SO:PLGA(85:15):Cholinacetat-LECs. Bei Gewichtsverhältnissen ohne angegebene Werte konnten keine lichtemittierenden Bauteile hergestellt werden.*

Die Optimierung erfolgte, indem zunächst das Verhältnis SO:PLGA konstant bei 1:1 gehalten wurde und dazu der Anteil an Cholinacetat erhöht wurde. Man erkennt in Tabelle 5.2, dass in den Bauteilen ein gewisser Anteil an Cholinacetat für ein funktionierendes Bauteil vorhanden sein muss. Für ein Verhältnis von 1:1:0,1 wurden die besten Werte erreicht. Die Bauteile erreichen hier eine maximale Leuchtdichte von 615 cd m<sup>-2</sup>, eine Einsatzspannung von 3,5 V, eine maximale Stromausbeute von 0,17 cd A<sup>-1</sup> und eine maximale Lichtausbeute von 0,068 lm W<sup>-1</sup>. Für einen größeren Anteil an Cholinacetat sinkt die Bauteilleistung wieder ab. Das PLGA:Cholinacetat-Verhältnis von 1:0,1 aus Tabelle 5.2 ergibt die besten Bauteile, entspricht allerdings nicht dem Verhältnis mit der höchsten ionischen Leitfähigkeit im reinen FE. Dieses wurde in Abschnitt 4.2.2 auf 6:1 ermittelt. Diese Diskrepanz ist darauf zurückzuführen, dass die Materialien schwer miteinander in Lösung zu bringen sind und es so leicht zu einer Phasenseparation zwischen Emitter und FE im Bauteil kommt. Für Cholinacetat-Anteile größer als 0,2 war es nicht mehr möglich eine Lösung ohne Ausfallen des Emitters herzustellen. Des Weiteren kann in Tabelle 5.2 abgelesen werden, dass eine weitere Erhöhung des Emitteranteils, keine Erfolge erzielten, weshalb festzuhalten ist, dass das optimale Gewichtsverhältnis für dies Art von Materialsystem 1:1:0,1 (SO:PLGA(85:15):Cholinacetat) ist.

Abbildung 5.5 zeigt Rasterkraftmikroskopieaufnahmen der Oberfläche der Aktivschicht für die Gewichtsverhältnisse 1:1:0,05, 1:1:0,1 und 1:1:0,2 (SO:PLGA(85:15):Cholinacetat). Man erkennt, dass die Schichten inhomogen sind und sich für alle Verhältnisse kleine Domänen in der Schicht bilden, die wahrscheinlich durch Phasenseparation zwischen den einzelnen Bestandteilen der Schicht entstehen. Wird der Anteil an Cholinacetat erhöht, so steigt der RMS-Wert von 4,7 nm für einen Cholinacetatanteil von 0,05 auf 14 nm für einen Cholinacetatanteil von 0,2. Man erkennt daran, dass die Menge an Elektrolyt, die dem Bauteil beigemischt werden kann, begrenzt ist, da es sonst zu einer sehr ausgeprägten Separation zwischen Emitter und FE kommt und eine effektive Dotierung nicht

mehr erreicht wird. Die beste Bauteilleistung wurde für das Verhältnis 1:1:0,1 bestimmt, siehe Tabelle 5.2. Bei diesem Bauteil sind die Domänen relativ klein verglichen mit der Aktivschicht im Verhältnis 1:1:0,05. Außerdem hat die Schicht den niedrigsten RMS-Wert aller drei Bauteile mit 3,3 nm. Gegenüber der Schicht mit dem Verhältnis 1:1:0,2 sind die Domänen zwar ungefähr gleich groß, liegen allerdings enger beieinander, wodurch eine bessere Vermischung der Aktivschicht gezeigt ist und somit eine bessere Bauteilleistung erzielt werden kann.

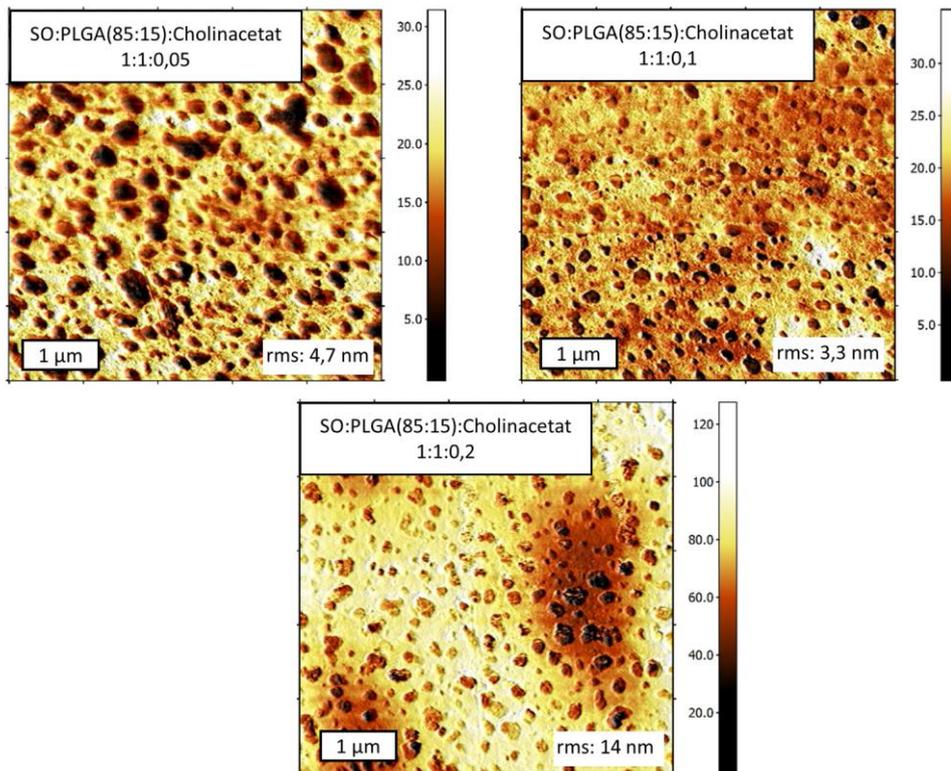


Abbildung 5.5 Rasterkraftmikroskopieaufnahmen der Aktivschicht SO:PLGA(85:15):Cholinacetat für die Gewichtsverhältnisse 1:1:0,05 sowie 1:1:0,1 und 1:1:0,2.

## 5.2.2 Bauteilleistung

In Abbildung 5.6 ist die LIV-Charakteristik eines Bauteils mit einem Gewichtsverhältnis von 1:1:0,1 (SO:PLGA(85:15):Cholinacetat) gezeigt. Die Schichtdicke wurde im Vergleich zu den Bauteilen in Tabelle 5.2 erhöht, wodurch bessere Effizienzen erreicht wurden. Details dazu sind in Tabelle C, E9 in Anhang C zu finden. Die Aktivschicht wurde auf ein ITO/Glas-Substrat durch Rotationsbeschichtung aufgebracht. Danach wurde eine Silberelektrode durch Vakuumsublimation aufgedampft.

Die LIV-Charakteristik zeigt eine maximale Leuchtdichte von  $683 \text{ cd m}^{-2}$ , eine maximale Stromausbeute von  $0,306 \text{ cd A}^{-1}$  und eine maximale Lichtausbeute von  $0,097 \text{ lm W}^{-1}$ . Die Einsatzspannung beträgt 3,5 V, was im Vergleich zu den Bauteilen basierend auf Super Yellow, PLGA und TBABF<sub>4</sub> aus

Abschnitt 5.1 um circa 1 V niedriger ist. Dies kann zum einen an einer besseren Leitfähigkeit der Cholinacetationen in der PLGA-Matrix im Vergleich zu TBABF<sub>4</sub> liegen, zum anderen kann aber auch ein niedrigeres HOMO- und ein höheres LUMO-Level von SO zu niedrigeren Potentialbarrieren für die Ladungsträgerinjektion im Vergleich zu SY führen. Die Cyclovoltammetriemessungen in Abbildung 4.5 legen nahe, dass das HOMO von SO um 0,18 V niedriger als das von SY ist und das LUMO um 0,4 V höher.

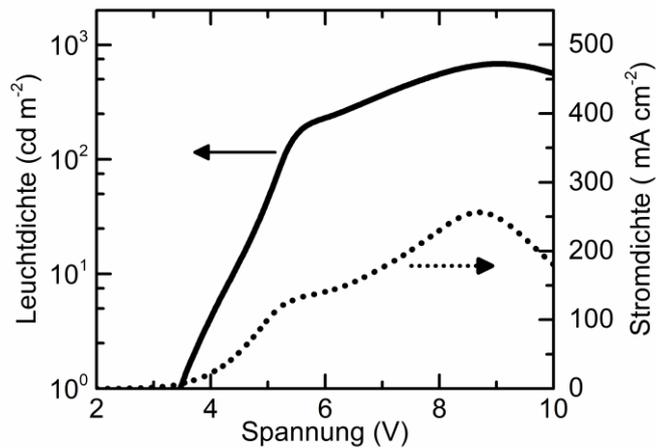


Abbildung 5.6 LIV-Charakteristik von Super Orange:PLGA(85:15):Cholinacetat-LECs im Gewichtsverhältnis 1:1:0,1.

Abbildung 5.7 zeigt ein Foto eines Pixels einer Super Orange:PLGA(85:15):Cholinacetat-LEC unter Betrieb bei ungefähr 100 cd m<sup>-2</sup>. Die Lichtemission ist homogen über das gesamte Pixel.



Abbildung 5.7 Fotografie eines Pixels einer Super Orange:PLGA(85:15):Cholinacetat-LEC unter Betrieb.

### 5.2.3 Variation des Monomerverhältnisses und Lebensdauer

Zur weiteren Verbesserung der Bauteilleistung wurden verschiedene Monomerverhältnisse von PLGA untersucht. In Abbildung 5.8 a) ist die LIV-Charakteristik von drei Bauteilen, die sich bezüglich des verwendeten Monomerverhältnisses unterscheiden, gezeigt. Das Materialverhältnis der Aktivschicht war dabei immer 1:1:0,1 (SO:PLGA:Cholinacetat). Details zur Probenherstellung sind in Tabelle C, E10 – E12 in Anhang C zu finden. In dieser Messreihe beträgt die Einsatzspannung des Bauteils mit PLGA(85:15) 6,2 V, was deutlich schlechter als das Bauteil in Abbildung 5.6 ist. Dies zeigt eine hohe Varianz der Leistung von LEC zu LEC, was eventuell auch mit der Schwierigkeit zu tun hat, die Materialien in Lösung zu bringen. Durch die Verwendung eines anderen Monomerverhältnisses von PLGA wird die Einsatzspannung auf 4,6 V für 75:25 und auf 5,2 V für 65:35 verbessert. Die Leuchtdichte bleibt jedoch bei beiden Polymeren unter der des Bauteils mit PLGA(85:15), was in Abbildung 5.8 a) zu sehen ist.

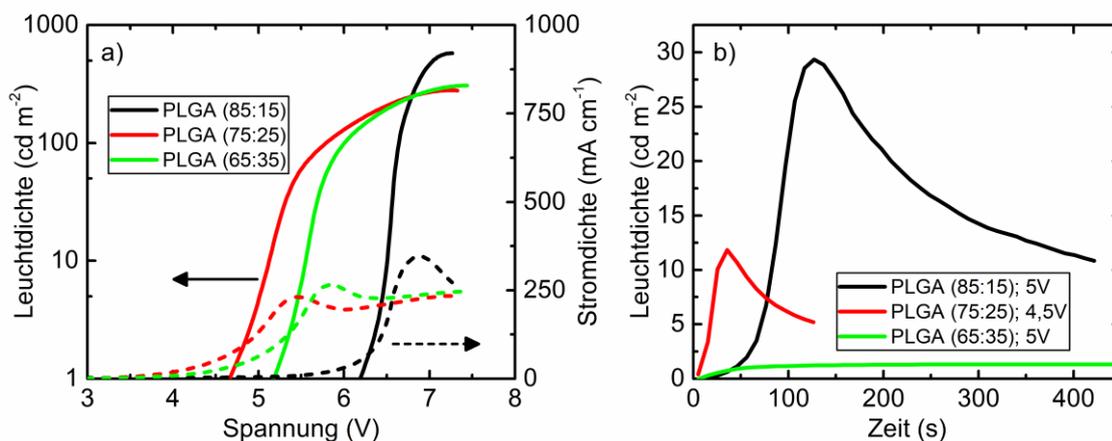


Abbildung 5.8 a) LIV-Charakteristik und b) Einschaltzeit in Abhängigkeit des Monomerverhältnisses von PLGA, für ein Gewichtsverhältnis von 1:1:0,1 (SO:PLGA:Cholinacetat).

In Abbildung 5.8 b) sieht man das Einschaltverhalten der LECs unter konstanter Spannung. Wie auch für die Aktivschicht SY:PLGA:TBABF<sub>4</sub> (Abschnitt 5.1.4) beobachtet, ist die Langzeitstabilität von PLGA(85:15) am besten. Die Bauteile, die auf den Monomerverhältnissen 75:25 und 65:35 basieren, degradieren so schnell, dass kein dauerhafter Betrieb des Bauteils möglich ist. Auch die Lebensdauer des Bauteils mit PLGA(85:15) ist sehr gering. Das Bauteil erreicht nach einer Zeit von circa 140 s eine Leuchtdichte von nur 30  $\text{cd m}^{-2}$ . Diese fällt danach sehr schnell ab, wodurch nur eine Lebensdauer von circa 200 s zu verzeichnen ist. Verglichen mit LECs basierend auf TBABF<sub>4</sub> als Elektrolyt sind das deutlich schlechtere Werte, zumal die Cholinacetatbauteile unter Stickstoffatmosphäre gemessen wurden, was für die Lebensdauer eigentlich bessere Messwerte ergeben sollte. Das schlechtere Einschaltverhalten der untersuchten LECs ist weniger darauf zurückzuführen, dass die Leitfähigkeit schlechter ist, sondern darauf, dass wegen des schmalen ESFs von Cholinacetat das Bauteil sehr

schnell degradiert. Trotz der schlechteren Bauteilleistung zeigt Abbildung 5.8 b) jedoch eindeutig die prinzipielle Funktion des Bauteils als LEC, da eine gewisse Einschaltzeit zu sehen ist, die aus der Bewegung von Ionen und dem Ausbilden von dotierten Bereichen an den Kontakten resultiert. Da außer Cholinacetat keine anderen ionischen Ladungsträger in der Schicht vorhanden sind, zeigt dies, dass Cholinacetat als Elektrolyt in LECs verwendet werden kann und in anderen Materialsystemen als biologisch kompatible Alternative zu herkömmlichen Salzen eingesetzt werden kann, die zum Beispiel eine geringere Betriebsspannungen benötigen oder ein besser geeignetes ESF besitzen.

### 5.3 Super Yellow, PCL-co-TMC und TBABOB

Mit Cholinacetat und PLGA konnte im vorherigen Abschnitt 5.2 zwar ein FE entwickelt werden, der vollständig auf Biomaterialien basiert, die Bauteilleistung ist aber aufgrund der kurzen Lebensdauer selbst für Anwendungen im Bereich der Wegwerf-Elektronik ungeeignet. Ebenso erlaubt die Tatsache, dass der komplette Fertigungsprozess in einer Handschuhbox stattfinden muss, da die nötigen Lösemittel aufgrund des strengen Geruchs und ihrer gesundheitsschädlichen Wirkung nicht eingeatmet werden sollten, keine Prozessentwicklung mit Drucktechniken. Der Feststoffelektrolyt basierend auf PCL-co-TMC und TBABOB (Abschnitt 4.3) bietet im Vergleich mit den Cholinsalzen ein breiteres ESF, das eine bessere Langzeitstabilität der Bauteile bewirken sollte. Außerdem sind alle Materialien in Anisol löslich, mit welchem problemlos im Labor gearbeitet werden kann.

#### 5.3.1 Optimierung

Wie in Abschnitt 3.1.4.2 bereits beschrieben, wurden verschiedene Monomerverhältnisse von Caprolakton zu Trimethylencarbonat getestet. Um das beste Materialverhältnis in der Aktivschicht zu bestimmen, wurde zunächst das Verhältnis SY:PCL-co-TMC optimiert um daraufhin den optimalen Anteil an TBABOB zu finden. Der Optimierungsprozess kann in Tabelle 5.3 und in Tabelle 5.4 nachvollzogen werden. Die besten Werte für maximale Leuchtdichte, Einsatzspannung, maximale Stromausbeute und maximale Lichtausbeute sind in den Tabellen gelb hinterlegt. Man erkennt, dass sich kein Monomerverhältnis oder Gewichtsverhältnis als eindeutiger Favorit identifizieren lässt. In Tabelle 5.3 sieht man, dass Stromausbeute und Lichtausbeute allgemein verbessert werden, wenn ein PCL-co-TMC-Anteil von 0,1 verwendet wird im Vergleich zu 0,05. Was die Leuchtdichte und die Einsatzspannung angeht ist kein klarer Trend für alle Monomerverhältnisse zu erkennen. Aus diesem Grund wurde der PCL-co-TMC-Anteil von 0,1 für die weitere Optimierung verwendet und in Tabelle 5.4 der TBABOB-Anteil genauer untersucht. Es ist ebenfalls kein klarer allgemeiner Trend zu beobachten, allerdings erscheint es, dass mit einem TBABOB-Gewichtsanteil von 0,075 für alle Kenngrößen gute Werte erzielt werden können. Die Einsatzspannung liegt für jedes Monomerverhältnis unter 4 V, die maximale Leuchtdichte erreicht für PCL-co-TMC(80:20) den besten Wert von über

12 000 cd m<sup>-2</sup>. Stromausbeute und Lichtausbeute erreichen bei diesem Elektrolytanteil zwar nur für PCL-co-TMC(80:20) ihren Bestwert, sind aber für die anderen Monomerverhältnisse immer noch gut. Da eine niedrige Betriebsspannung für den Langzeitbetrieb wichtiger ist als eine hohe maximale Stromausbeute wird das Gewichtsverhältnis von 1:0,1:0,075 für die weitere Charakterisierung und Bauteilherstellung verwendet.

SY:PCL-co-TMC:TBABOB	Max. Leuchtdichte (cd m <sup>-2</sup> )	Einsatzspannung (V)	Max. Stromausbeute (cd A <sup>-1</sup> )	Lichtausbeute (lm W <sup>-1</sup> )
<i>PCL-co-TMC (90:10)</i> 1 : 0,05 : 0,1	8985 ±57	4,6 ±0,1	1,29 ±0,01	0,60 ±0,02
1 : 0,1 : 0,1	5952 ±504	5,2 ±0,1	1,34 ±0,06	0,53 ±0,03
<i>PCL-co-TMC (80:20)</i> 1 : 0,05 : 0,1	8366 ±296	4,3 ±0,1	1,24 ±0,03	0,58 ±0,02
1 : 0,1 : 0,1	6213 ±233	3,9 ±0,3	1,50 ±0,05	0,66 ±0,03
<i>PCL-co-TMC (70:30)</i> 1 : 0,05 : 0,1	7363 ±44	3,6 ±0,1	0,98 ±0,02	0,55 ±0,01
1 : 0,1 : 0,1	6711 ±491	3,7 ±0,1	1,26 ±0,08	0,64 ±0,01
<i>PCL-co-TMC (60:40)</i> 1 : 0,05 : 0,1	6098 ±12	3,8 ±0,2	0,83 ±0,04	0,45 ±0,04
1 : 0,1 : 0,1	6595 ±21	3,2 ±0,2	0,82 ±0,02	0,45 ±0,01

Tabelle 5.3 Optimierung des SY:PCL-co-TMC-Verhältnisses. Das Verhältnis SY zu TBABOB ist konstant bei 1:0,1, während der Anteil an PCL-co-TMC für verschiedene Monomerverhältnisse variiert.

SY:PCL-co-TMC:TBABOB	Max. Leuchtdichte (cd m <sup>-2</sup> )	Einsatzspannung (V)	Max. Stromausbeute (cd A <sup>-1</sup> )	Lichtausbeute (lm W <sup>-1</sup> )
<i>PCL-co-TMC (90:10)</i>				
1 : 0,1 : 0	310 ±15	7,3 ±0,2	0,39 ±0,04	0,08 ±0,01
1 : 0,1 : 0,05	3687 ±103	6,0 ±0,1	0,94 ±0,08	0,31 ±0,10
1 : 0,1 : 0,075	5339 ±28	4,1 ±0,1	0,97 ±0,01	0,43 ±0,01
<i>PCL-co-TMC (80:20)</i>				
1 : 0,1 : 0	343 ±13	6,6 ±0,0	0,37 ±0,01	0,08 ±0,00
1 : 0,1 : 0,05	7338 ±191	4,6 ±0,4	1,24 ±0,03	0,51 ±0,02
1 : 0,1 : 0,075	12082 ±79	3,7 ±0,2	1,97 ±0,07	0,89 ±0,00
<i>PCL-co-TMC (70:30)</i>				
1 : 0,1 : 0	470 ±10	6,3 ±0,0	0,49 ±0,01	0,11 ±0,01
1 : 0,1 : 0,05	5218 ±183	4,0 ±0,0	2,27 ±0,08	0,97 ±0,03
1 : 0,1 : 0,075	9236 ±605	3,5 ±0,3	1,52 ±0,26	0,73 ±0,09
<i>PCL-co-TMC (60:40)</i>				
1 : 0,1 : 0	53 ±4	8,5 ±0,0	0,07 ±0,01	0,01 ±0,01
1 : 0,1 : 0,05	10020 ±474	3,7 ±0,1	1,74 ±0,10	0,80 ±0,04
1 : 0,1 : 0,075	6330 ±711	3,7 ±0,2	0,90 ±0,05	0,46 ±0,02

Tabelle 5.4 Optimierung des Verhältnisses SY:TBABOB. Das Verhältnis SY zu PCL-co-TMC ist konstant gehalten bei 1:0,1, der Anteil an TBABOB variiert für verschiedene Monomerverhältnisse von PCL-co-TMC.

### 5.3.2 LIV-Charakteristik

In Abbildung 5.9 ist die LIV-Charakteristik verschiedener LECs basierend auf PCL-co-TMC und TBABOB als FE mit dem Gewichtsverhältnis 1:0,1:0,075 (SY:PCL-co-TMC:TBABOB) zu sehen. In jedem Bauteil wurde ein anderes Monomerverhältnis (CL:TMC) verwendet. Des Weiteren sind zwei Bauteile mit jeweils reinem Polycaprolakton (100:0) und reinem Polytrimethylencarbonat (0:100) untersucht worden. Die optoelektrische Charakterisierung erfolgte in einer Handschuhbox unter Stickstoffatmosphäre. Für weitere Details zu Bauteilherstellung siehe Tabelle C, F1 – F9 in Anhang C. Die LECs in Abbildung 5.9 a) erreichen alle eine maximale Leuchtdichte von 8 000 – 12 000 cd m<sup>-2</sup>, was verglichen zu den Ergebnissen für PLGA:TBABF<sub>4</sub> und PLGA:Cholinacetat, in den Abschnitten 5.1 und 5.2, eine Verbesserung um 1-2 Größenordnungen darstellt. Allerdings wurden die LECs mit PLGA:TBABF<sub>4</sub> unter Normalatmosphäre gemessen und die LECs mit PCL-co-TMC:TBABOB in Abbildung 5.9 unter Stickstoffatmosphäre.

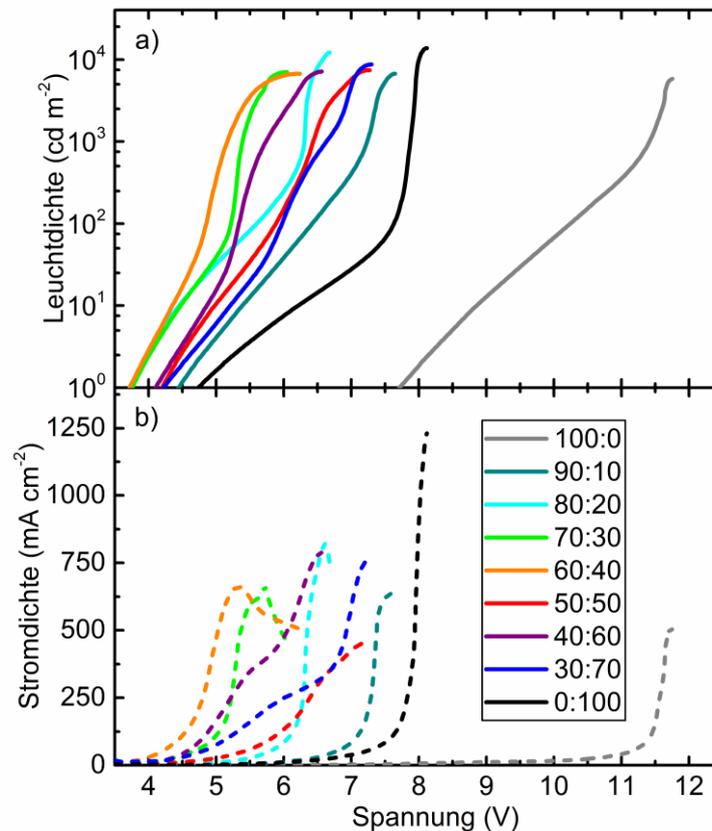


Abbildung 5.9 LIV-Charakteristik von LECs basierend auf dem Feststoffelektrolyten PCL-co-TMC:TBABOB. Das Monomerverhältnis des ionischen Polymers wurde variiert (CL:TMC). Das Gewichtsverhältnis der Aktivschicht beträgt 1:0,1:0,075 (SY:PCL-co-TMC:TBABOB).

Die Stromdichte der Bauteile mit PCL-co-TMC liegt im Bereich zwischen 400 – 1250 mA cm<sup>-2</sup>, siehe Abbildung 5.9 b) und somit die Stromausbeute bei 0,9 - 1,97 cd A<sup>-1</sup>. Dies ist, verglichen mit den vorherigen Abschnitten, ebenfalls eine deutliche Verbesserung. Betrachtet man die Betriebs- und Einsatzspannungen, so stellt man fest, dass die Werte mit gemischten Monomeren besser sind als für reines Polycaprolakton, beziehungsweise reines Polytrimethylencarbonat. Die Einsatzspannung der LECs mit gemischtem Monomerverhältnis liegt im Bereich von 3,7 – 4,1 V. Dies ist nur etwas schlechter als für Cholinacetat, allerdings um etwa 0,5 V besser als für PLGA und TBABF<sub>4</sub>. Die Einsatzspannung mit reinem Polycaprolakton liegt bei 7,6 V und die für Polytrimethylencarbonat bei 4,9 V. Die gemessenen Einsatzspannungen korrelieren mit der ionischen Leitfähigkeit in der Aktivschicht, die in Abbildung 4.11 abgebildet ist. Die geringste ionische Leitfähigkeit mit  $1,1 \times 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$  ist für reines Caprolakton als ionenleitfähiges Polymer zu verzeichnen. Dieses Bauteil hat ebenfalls die höchste Einsatzspannung von 7,1 V. Steigt der Anteil an Trimethylencarbonat, so nimmt auch die ionische Leitfähigkeit zu. Ab einem Monomerverhältnis von 80:20 bleibt der Wert ungefähr konstant bei circa  $1 - 2 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ , siehe Abbildung 4.11. Analog dazu verbessert sich auch die Einsatzspannung, da sich die Ionen schneller in der Aktivschicht bewegen können. Für reines Trimethylencarbonat nimmt

die Leitfähigkeit wieder etwas ab, auf einen Wert von  $4,9 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ , wodurch sich auch die Einsatzspannung verschlechtert und auf 4,9 V steigt.

### 5.3.3 Einschaltzeit

Für die Monomerverhältnisse 100:0 – 60:40 sind die Einschaltzeiten, die als die Zeit definiert ist, ab der die Leuchtdichte  $100 \text{ cd m}^{-2}$  erreicht, in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Man erkennt, dass mit steigendem TMC-Anteil sich die Einschaltzeit verbessert und für ein Monomerverhältnis von 60:40 mit 17 s bei einer angelegten Spannung von 4 V am besten ist. Dies ist, verglichen mit Literaturangaben für Polymer-LECs, ein sehr guter Wert<sup>[61,64]</sup>. Das Bauteil mit reinem Polycaprolakton musste bei einer doppelt so hohen Spannung betrieben werden um überhaupt  $100 \text{ cd m}^{-2}$  zu erreichen. Das Einschaltverhalten ist schlechter als bei den anderen LECs, das sie eine geringere ionische Leitfähigkeit zeigen, siehe Abbildung 4.11.

Monomerverhältnis (CL:TMC)	Einschaltzeit (s) (Leuchtdichte $\geq 100 \text{ cd m}^{-2}$ )	Angelegte Spannung (V)
100:0	374	8
90:10	783	4
80:20	203	4
70:30	85	4
60:40	17	4

Tabelle 5.5 Einschaltzeiten für verschiedene Monomerverhältnisse in der Aktivschicht 1:0,1:0,075 (SY:PCL-co-TMC:TBABOB).

In Abbildung 5.10 ist die Leuchtdichte und die Stromausbeute über Zeit der Bauteile mit verschiedenen Monomerverhältnissen abgebildet. Abbildung 5.10 a) zeigt die Messungen zu den Werten aus Tabelle 5.5 für die Monomerverhältnisse 100:0 – 60:40. Abbildung 5.10 b) zeigt die Leuchtdichte über Zeit für die restlichen Monomerverhältnisse. Hierbei ist festzustellen, dass sich die Einschaltzeit ab einem Monomerverhältnis von 50:50 deutlich verschlechtert und die Bauteile bei 4 V  $100 \text{ cd m}^{-2}$  im gleichen Zeitraum gar nicht mehr erreichen. Das Bauteil mit reinem TMC musste bei mindestens 5 V betrieben werden, um überhaupt signifikant zu leuchten. Vergleicht man die Stromausbeute der Bauteile, welche in Abbildung 5.10 c) und d) abgebildet ist, so zeigen diese ebenfalls einen deutlichen Abfall der Effizienz ab einem Monomerverhältnis von 50:50. Erstaunlicherweise besitzt reines Polycaprolakton die höchste Stromausbeute im angegebenen Zeitraum, obwohl die Leuchtdichte gering bleibt. Dieser Unterschied kann aber auch auf die höhere Spannung von 8 V, bei der das Bauteil gemessen werden musste, zurückgeführt werden.

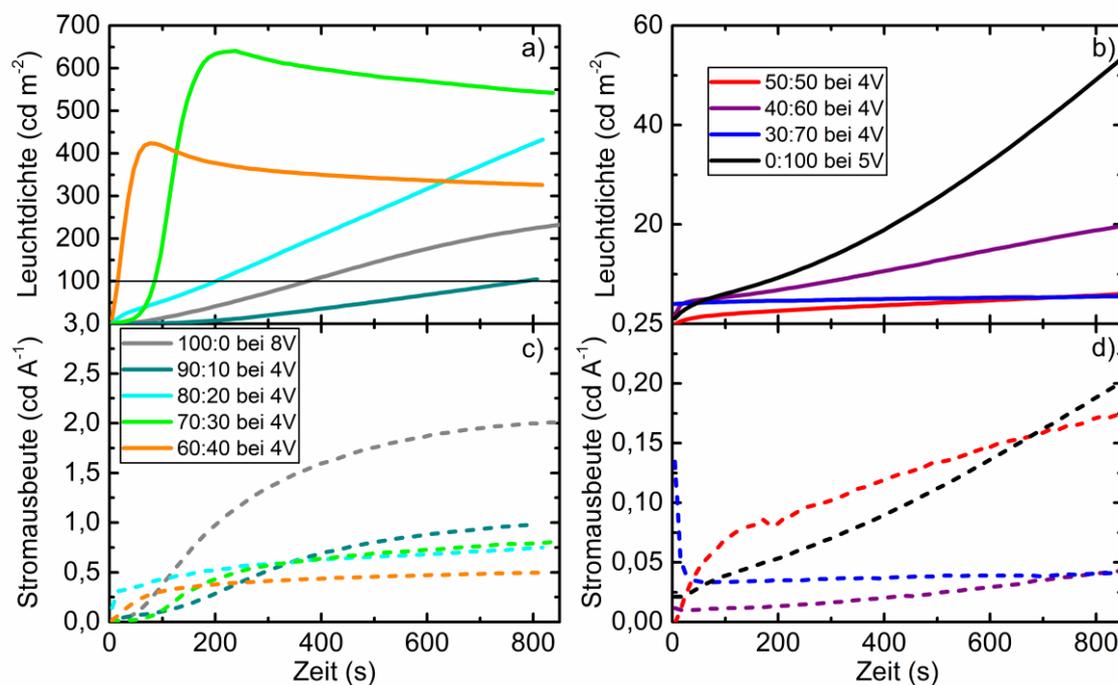


Abbildung 5.10 a), b) Leuchtdichte und c), d) Stromausbeute über Zeit für verschiedene Monomerverhältnisse (CL:TMC) in der Aktivschicht 1:0,1:0,075 (SY:PCL-co-TMC:TBABOB).

Die Untersuchung der Einschaltzeit zeigt eine Diskrepanz zwischen ionischer Leitfähigkeit und Bauteilleistung, welche in der LIV-Charakteristik nicht auffällt. Da die LIV-Messung nur wenige Sekunden dauert, legt dies nahe, dass es besonders bezüglich der Langzeitstabilität der Bauteile qualitative Unterschiede zwischen den Monomerverhältnissen gibt. Ebenfalls wurde die Tatsache, dass eine bessere ionische Leitfähigkeit nicht notwendigerweise eine bessere Bauteilleistung zur Folge haben muss, schon bei PLGA und TBABF<sub>4</sub> in Abschnitt 5.1 beobachtet.

Die Aktivschichten der Bauteile wurde mit Fluoreszenzmikroskopie in Abbildung 4.12 untersucht, um Informationen über die Morphologie zu erhalten und Rückschlüsse auf das Einschaltverhalten zu ziehen. Wie für PLGA und TBABF<sub>4</sub> in Abschnitt 4.1.3 sieht man auch hier eine Phasenseparation, die vom Monomerverhältnis des ionenleitfähigen Polymers abhängig ist, siehe Abbildung 4.12. Die Verhältnisse 100:0, 90:10 und 80:20 zeigen in Abbildung 4.12 eine homogene Durchmischung der Aktivschichtbestandteile. Ihre Einschaltzeit liegt allerdings unter den Werten, die bei den Verhältnissen 70:30 und 60:40 gemessen wurden, bei denen schon eine deutliche Phasenseparation erkennbar ist. Im Gegensatz zu PLGA:TBABF<sub>4</sub> begünstigt die Phasenseparation hier also ein schnelleres Einschaltverhalten. Ein Vergleich von Abbildung 4.3 und Abbildung 4.12 zeigt, dass die separierten Domänen bei beiden FE-Systemen dieselbe Größe besitzen. Offensichtlich ist die Mobilität der TBABOB-Ionen in der vom Emitter separierten Phase besonders gut, sodass sich schnell ein pn-Übergang bildet. In Abschnitt 4.3.3 wurde bereits erwähnt, dass die Morphologie ab einem Monomerverhältnis von 50:50 eine andere Form annimmt und neben großen Domänen auch kleinere zusehen sind. In dieser

Morphologie sind die Ionen offensichtlich nicht mehr hinreichend gut in der Aktivschicht gelöst und die Bauteile funktionieren im dauerhaften Betrieb sehr schlecht.

Die Einschaltzeit zeigt, dass das Zusammenspiel von Morphologie und ionischer Leitfähigkeit, die Bauteilleistung maßgeblich beeinflusst. Außerdem stellt man fest, dass sich aus der LIV-Charakteristik nicht alle Bauteileigenschaften ableiten lassen. Dies liegt vor allem an der kurzen Dauer der Messung und den hohen Spannungen, wodurch qualitative Unterschiede zwischen den Monomerverhältnissen nicht mehr beobachtet werden können. In diesem Fall ist zum Beispiel ab einem Trimethylenanteile größer als 50 % die Einschaltzeit bei konstanter Spannung sehr schlecht, die Einsatzspannung in der LIV-Charakteristik aber gut.

### 5.3.4 Lebensdauer

Mit der Messung unter konstantem gepulstem Strom wurde die maximale Lebensdauer der Bauteile mit der Aktivschicht 1:0,1:0,075 (SY:PCL-co-TMC:TBABOB) bestimmt und bezüglich des Monomerverhältnisses verglichen. Dazu wurden die LECs mit einem Epoxidharz, siehe Abschnitt 3.2.6, verkapselt und unter Normalatmosphäre gemessen. Dabei wurde ein gepulster Strom von 3 mA mit einer Frequenz von 1 000 Hz angelegt. Abbildung 5.11 fasst die Ergebnisse dieser Messung zusammen. Für die Monomerverhältnisse 90:10 und 80:20 wurde die höchste Lebensdauer von ungefähr 4 Tagen ermittelt. Für 70:30 beträgt sie etwa 10 – 15 Stunden und für reines Polycaprolakton 1 - 4 Stunden. Ab einem Monomerverhältnis von 50:50 sinkt die Lebensdauer auf nur wenige Minuten. Das Messergebnis der Einschaltzeit wird dadurch qualitativ wiedergegeben und zeigt, dass eine hohe Phasenseparation für die Langzeitstabilität des Bauteils nachteilig ist. Die Gründe dafür wurden in Abschnitt 5.1.4 diskutiert und liegen darin begründet, dass durch die inhomogene Dotierung, einzelne Bereiche in der Aktivschicht gebildet werden, in denen ein sehr hoher Strom fließt. Die Monomerverhältnisse 90:10 und 80:20 zeigen in Abbildung 4.12 eine relativ gute Homogenität der Schicht und eine gute Durchmischung aller Bestandteile und konsequenterweise die besten Lebenszeiten. Der Sachverhalt, dass sich eine starke Phasenseparation negativ auf die Lebensdauer auswirkt wurde auch für PLGA und TBABF<sub>4</sub> in Abschnitt 5.1.4 beobachtet.

Die schlechte Lebensdauer mit reinem Caprolakton lässt sich weniger auf die Phasenseparation, sondern viel mehr auf die schlechte ionische Leitfähigkeit und damit verbunden die hohen Spannungen zurückführen, die nötig sind, um das Bauteil zu betreiben. Hierzu ist Abbildung 5.12 gezeigt, die in a) die Lebensdauermessung für die Monomerverhältnisse 100:0, 90:10, 80:20, 70:30 und 60:40 darstellt und in b) die angelegte Spannung um den Strom von 3 mA zu erhalten. Man sieht, dass für reines Caprolakton eine Betriebsspannung von ungefähr 11 V nötig ist verglichen mit 7 V in den anderen Bauteilen. Gegen Ende der Lebensdauer steigt die Spannung in allen Bauteilen an, was daran liegt, das durch die fortgeschrittene Degradation der Emitter nicht mehr effektiv dotiert wird und eine

höhere Spannung nötig ist, um den Strom konstant zu halten. Die hohe Betriebsspannung für reines Polycaprolakton ist eine Folge der geringen ionischen Leitfähigkeit und fördert ungewollte Nebenreaktion in der Aktivschicht durch Oxidation und/oder Reduktion des FE. Für 70:30 und 60:40 kommt es durch die starke Phasenseparation zu einer schnelleren Degradation. 90:10 und 80:20 funktionieren hingegen stabil für mehr als 100 Stunden bei einer signifikanten Leuchtdichte von  $170 - 180 \text{ cd m}^{-2}$ .

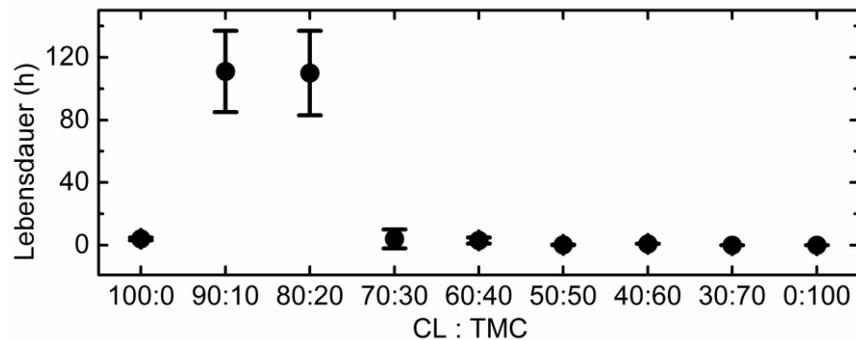


Abbildung 5.11 Lebensdauer von LECs mit dem Gewichtsverhältnis 1:0,1:0,075 (SY:PCL-co-TMC:TBABOB) für verschiedene Monomerverhältnisse von PCL-co-TMC.

Als Resultat der Ergebnisse dieses Abschnitts sieht man, dass insgesamt das Monomerverhältnis 80:20 (CL:TMC) am besten funktioniert. Dieses erreicht mit die höchste Lebensdauer von 4 Tagen und eine gute ionische Leitfähigkeit, wodurch die Einschaltzeit zwar mit 203 s bei 4 V noch relativ hoch ist aber deutlich geringer als für 90:10 mit 783 s.

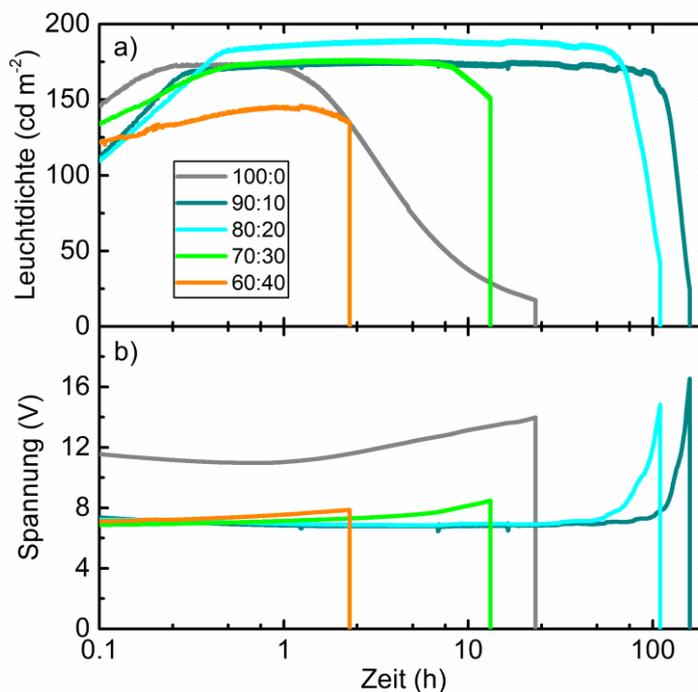


Abbildung 5.12 a) Lebensdauer und b) Spannung über Zeit, bei konstantem gepulstem Strom von 3 mA für die Monomerverhältnisse (CL:TMC) 100:0, 90:10, 80:20, 70:30 und 60:40.

## 5.4 Zusammenfassung

Das FE-System PLGA:TBABF<sub>4</sub> zeigt in Kombination mit dem Emitter Super Yellow eine gute Bauteilleistung, was sich durch eine maximale Leuchtdichte von  $5511 \pm 1918$  cd m<sup>-2</sup>, eine Einsatzspannung von  $4,7 \pm 0,3$  V, eine maximale Stromausbeute von  $0,5 \pm 0,1$  cd A<sup>-1</sup> und eine Lebensdauer von  $21,3 \pm 4,1$  Stunden zeigt. Das Gewichtsverhältnis 1:0,02:0,2 (SY:PLGA:TBABF<sub>4</sub>) mit einem PLGA-Monomerverhältnis von 85:15 (Laktid:Glykolid) funktionierte am besten. Ein Nachteil dieses Materialsystem ist jedoch, dass ein halogenhaltiger Elektrolyt (TBABF<sub>4</sub>) verwendet wurde, der hinsichtlich biokompatibler Eigenschaften bedenklich ist. Deswegen wurden LECs basierend auf dem FE PLGA(85:15):Cholinacetat in Verbindung mit dem Emitter Super Orange hergestellt. Die LECs sind zwar halogenfrei und bestehen aus einem vollständig biokompatiblen FE, zeigen aber keine ausreichende Bauteilleistung und Langzeitstabilität. Die optimierte Aktivschicht mit einem Gewichtsverhältnis von 1:1:0,1 (SO:PLGA:Cholinacetat) erreichte eine maximale Leuchtdichte von 683 cd m<sup>-2</sup>, eine Einsatzspannung von 3,5 V, eine maximale Stromausbeute von  $0,306$  cd A<sup>-1</sup> und eine Lebensdauer von 200 s. Außerdem kann wegen der Verwendung von gesundheitsschädlichen Lösemitteln wie Pyridin, die Aktivschicht nur in Schutzatmosphäre prozessiert werden und ist deshalb ungeeignet für Druckprozesse.

Die besten Ergebnisse konnten mit dem Feststoffelektrolyten PCL-*co*-TMC:TBABOB, erzielt werden. Verglichen mit allen FE-Systemen dieses Kapitels hat sich gezeigt, dass die Aktivschicht Super Yellow:PCL-*co*-TMC(80:20):TBABOB im Verhältnis 1:0,1:0,075 die besten Kennzahlen bezüglich der Bauteilleistung hat. Mit einer maximalen Leuchtdichte von  $\sim 12\,000\text{ cd m}^{-2}$ , einer maximalen Stromausbeute von  $\sim 2\text{ cd A}^{-1}$  und einer Lebensdauer von etwa 4 Tagen bei signifikanter Leuchtdichte  $> 100\text{ cd m}^{-2}$  ist die Aktivschicht geeignet für potentielle Anwendungen im Bereich von tragbarer und wegwerfbarer Elektronik. Darüber hinaus ist die Aktivschicht frei von Halogenen, was die Biokompatibilität erhöht. Alle Bestandteile sind in Anisol löslich und die LEC kann unter Normalatmosphäre prozessiert werden. Damit erfüllt die Aktivschicht alle nötigen Voraussetzungen um in Druckprozessen etabliert zu werden, was im folgenden Abschnitt diskutiert wird.

## 6 Gedruckte LECs basierend auf Biomaterialien

Bisher wurde gezeigt, dass elektrische lichtemittierende Bauteile auf Basis von Biomaterialien konzipiert werden können, indem biologisch freundliche Feststoffelektrolyte für die LEC-Aktivschicht entwickelt wurden. Die Aktivschicht basierend auf Super Yellow, PCL-co-TMC (80:20) und TBABOB hat sich dabei als am leistungsstärksten herausgestellt. Allerdings wurden alle Bauteile in Kapitel 5 auf ITO/Glas-Substraten mit aufgedampfter Silber-Kathode gebaut, was für die genannten Anwendungen ungeeignet ist, beziehungsweise keine kosteneffiziente Herstellung in großer Stückzahl zulässt. Dieser Abschnitt untersucht deshalb gedruckte LECs basierend auf Biomaterialien. Dies beinhaltet die Prozessierung der Aktivschicht mit Drucktechniken, das Ersetzen der Elektroden durch druckbare Bioalternativen und die Verwendung von geeigneten Substratmaterialien. Bezüglich des Substrats wurden zwei Ansätze gewählt: Für die Entwicklung von biologisch abbaubaren Bauteilen findet das Material Cellulosediacetat Verwendung, das im Erdboden zersetzt werden kann. Für die Herstellung von biokompatiblen LECs, die eventuell für tragbare Elektronik und medizinische Anwendungen in Frage kommen, wird das hochflexible Polymer Parylene-C als Substrat genutzt.

### 6.1 Cellulosediacetat

In Abschnitt 3.1.7.1 wurden die Materialeigenschaften von Cellulosediacetat bereits erläutert. Es eignet sich als Substrat für die Herstellung von LECs besonders gut, weil es mehrere Eigenschaften kombiniert. So ist es chemisch-resistent gegenüber vielen Lösemitteln, trotzdem ist es aber im Erdboden bioabbaubar und transparent<sup>[171,174]</sup>. Aufgrund seiner thermoplastischen Eigenschaften kann es durch einen Glättungsprozess, siehe Abschnitt 3.1.7.1, planarisiert werden, wodurch hinreichend glatte Oberflächen erreicht werden<sup>[180]</sup>.

Dieser Abschnitt ist in zwei Teile gegliedert. Zunächst wird die Herstellung und Charakterisierung von teilweise gedruckten LECs auf CA beschrieben, bei der es sich im Falle der Kathode immer noch um eine aufgedampfte Silberschicht handelt. Dieser Abschnitt hat vor allem den Zweck die Prozessierung der gedruckten Anoden- und Aktivschichten zu untersuchen. Die teilweise gedruckten LECs bestehen schon zu einem großen Teil aus Biomaterialien. Im zweiten Abschnitt ist die Herstellung von vollständig gedruckten Bauteilen auf CA beschrieben, die fast vollständig aus Biomaterialien bestehen.

### 6.1.1 Teilweise gedruckte LECs

#### 6.1.1.1 Herstellungsprozess

In Abbildung 6.1 a) ist der schematische Aufbau der teilweise gedruckten LEC auf Cellulosediacetat gezeigt. Die CA-Substrate wurden auf 8,2 cm × 5,5 cm große Stücke zugeschnitten und mit einem Glättungsverfahren durch Druck planarisiert, wie in Abschnitt 3.1.7.1 beschrieben. Danach wurden

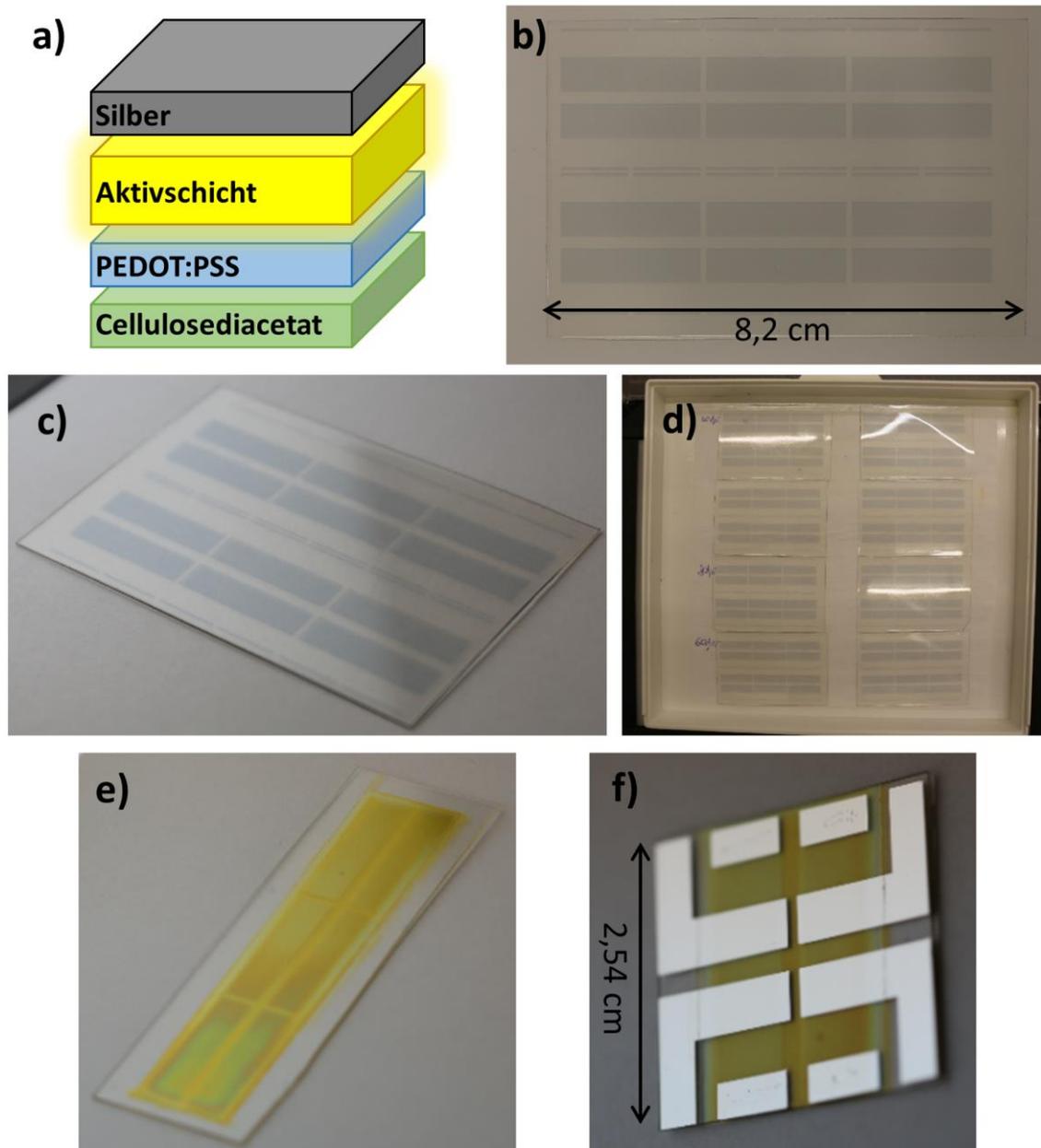


Abbildung 6.1 Prozessschritte zur Herstellung von teilweise gedruckten LECs auf Cellulosediacetat. a) schematische Darstellung der Bauteilarchitektur; b), c) tintenstrahlgedruckte PEDOT:PSS-Elektroden; d) Serie an bedruckten CA-Substraten; e) gerakelte Aktivschicht; f) fertiges Bauteil mit Silberkathode.

PEDOT:PSS-Elektrodenstrukturen entsprechend des Rezepts A aus Tabelle 3.4 per Tintenstrahl-druck aufgebracht. Dazu war keine zusätzliche Behandlung der Oberfläche nötig. Wie in Tabelle 3.4 gezeigt, erreichten die gedruckten Elektroden einen spezifischen Widerstand von  $5,67 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$  und eine Schichtdicke von 160 nm. Abbildung 6.1 b) und c) zeigen eine mit PEDOT:PSS-Elektroden bedruckte CA-Folie mit den Maßen  $8,2 \text{ cm} \times 5,5 \text{ cm}$ . Die Form der Elektroden ist den ITO-Strukturen der Referenzbauteile nachempfunden und besteht vom Layout her aus sechs der ein Quadrat-Zoll großen vorstrukturierten Referenzbauteile. Das Folienstück in Abbildung 6.1 b)/c) bietet somit Platz für 24 Pixel mit jeweils einer Größe von  $24 \text{ mm}^2$ . Die Maße der CA-Folie sind durch den Planarisierungsprozess begrenzt. Prinzipiell können Elektrodenstrukturen auf Din A3 große Bögen im Tintenstrahldrucker aufgebracht werden. Abbildung 6.1 d) zeigt acht bedruckte CA-Folien, die mit unterschiedlichen Auflösungen hergestellt wurden.

Die Aktivschicht wurde durch Rakeln auf die CA-Substrate mit den PEDOT:PSS-Elektroden aufgebracht. Die Substrate mit den gedruckten Elektroden wurden dabei einmal der Länge nach auseinander geschnitten, was den Rakelprozess erleichterte. Für die Aktivschicht wurde das Materialverhältnis 1:0,1:0,075 (SY:PCL-co-TMC:TBABOB) verwendet, das sich bereits in Abschnitt 5.3 als die beste Zusammensetzung der Aktivschicht basierend auf Biomaterialien identifizieren ließ. Statt einer Konzentration von  $10 \text{ g l}^{-1}$  für die Rotationsbeschichtung, wurde die Lösung auf  $6 \text{ g l}^{-1}$  verdünnt. Für Details zur Herstellung siehe Tabelle C, G1 in Anhang C. Abbildung 6.1 e) zeigt ein Bild der fertigen Aktivschicht auf dem Substrat. Nach dem Auftragen der Aktivschicht wurden die Substrate in drei Teile geschnitten, wodurch die gleichen Abmessungen wie bei Bauteilen auf den vorstrukturierten ITO/Glas-Substraten erreicht wurden. Die CA-Substrate konnten somit in die Verdampferkammer eingebaut werden, wobei die Selben Schattenmasken verwendet wurden wie für die Referenzen, um Silber als Kathodenmaterial aufzubringen. Abbildung 6.1 f) zeigt ein fertiges Bauteil auf CA, das aus vier  $24 \text{ mm}^2$  großen Pixeln besteht. Da die fertigen Bauteile die gleichen Abmessungen wie die Referenzbauteile besitzen, konnte die optoelektrische Charakterisierung analog zu diesen durchgeführt werden.

#### 6.1.1.2 Einfluss der Schichtdicke auf die Bauteilleistung

Im Gegensatz zur Rotationsbeschichtung kommt es beim Rakeln zu einer leichten Schichtdickenvariation in Abhängigkeit vom Abstand zum Startpunkt der Klinge. Dies liegt daran, dass sich die Menge an Tinte vor der Klinge kontinuierlich ändert und somit unterschiedliche Kräfte wirken. Um den Sachverhalt zu untersuchen wurden die drei ein Quadrat-Zoll großen Bauteile, die in einem Rakelprozess gleichzeitig beschichtet werden, unabhängig voneinander charakterisiert und die Schichtdicke gemessen. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.2 zu sehen. Hier bezeichnet N1 das Bauteil, das dem Startpunkt der Rakel am nächsten war und N3 das Bauteil das zuletzt von der Klinge erreicht wurde. Die Schichtdicke variiert zwischen 215 nm für N1 und 90 nm für N3. Das Bauteil in der Mitte (N2) besitzt eine Schichtdicke von 120 nm. Betrachtet man charakteristische Kenngrößen wie maximale

Leuchtdichte, maximale Stromausbeute und Einsatzspannung (siehe Abschnitt 6.1.1.3), so sieht man, dass innerhalb der Fehler keine signifikante Variation der Bauteilleistung festzustellen ist. Die Fehler wurden durch die mittlere quadratische Abweichung der Messwerte für die vier Pixel pro Bauteil berechnet. Folglich kann der Einfluss der Schichtdickenvariation auf die Bauteilleistung als vernachlässigbar angesehen werden, im Vergleich zu der normalen Streuung der Messwerte. Für die Messergebnisse in den folgenden Abschnitten wurde immer das mittlere Bauteil N2 verwendet.

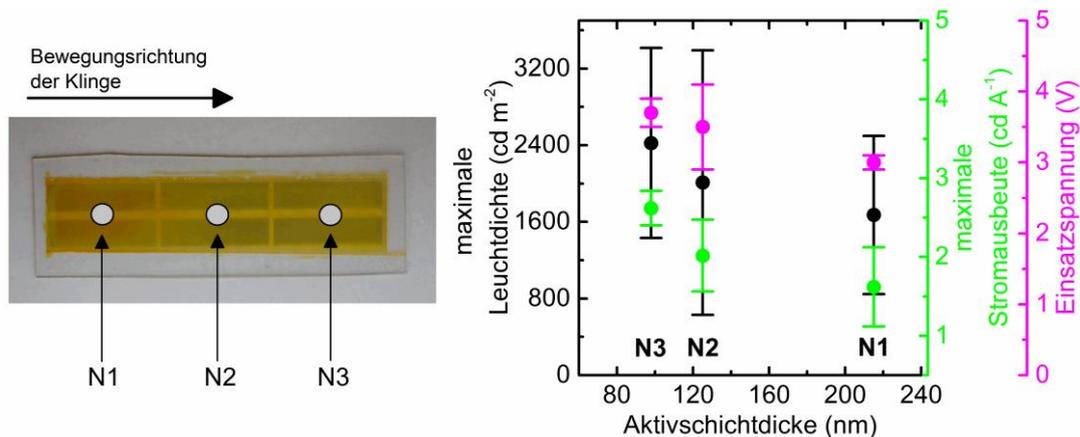


Abbildung 6.2 Variation der Schichtdicke bedingt durch den Rakelprozess und deren Einfluss auf charakteristische LEC-Kenngrößen. N1 ist dem Startpunkt der Rakel am nächsten, N3 am weitesten davon entfernt.

### 6.1.1.3 Bauteilleistung im Vergleich zur Referenz

Um die Funktionalität des PEDOT:PSS/CA-Systems zu untersuchen wurde die Bauteilleistung mit einer Referenzzelle auf ITO/Glas verglichen. Für beide wurde die Aktivschicht (1:0,1:0,075 (SY:PCL-co-TMC:TBABOB)) durch Rakeln aufgebracht, siehe Tabelle C, G1 in Anhang C und eine Silberkathode aufgedampft. Abbildung 6.3 zeigt die LIV-Charakteristik a) und die Stromausbeute b) der beiden Bauteile. Die Einsatzspannung der beiden LECs ist ähnlich und liegt in diesem Fall für die Referenz bei 3,4 V und für PEDOT:PSS/CA bei 3,2 V. Dies zeigt, dass der Dotierungsvorgang auf beiden Elektroden gleich gut funktioniert und es ab ungefähr derselben Spannung zu einer Injektion von Ladungsträgern kommt. Im weiteren Verlauf der LIV-Kennlinie sieht man in Abbildung 6.3 a), dass das Bauteil auf ITO/Glass schnell an Leuchtdichte zunimmt und bei circa 6 V seinen Maximalwert von ungefähr 10 500 cd m<sup>-2</sup> erreicht. Im Bauteil basierend auf PEDOT:PSS/CA nimmt die Leuchtdichte langsamer zu und erreicht erst bei 10 V ihren maximalen Wert von 1700 cd m<sup>-2</sup>. Es fällt auf, dass auch die Stromdichte bei gleicher Spannung im Bauteil auf PEDOT:PSS/CA deutlich geringer ist als auf ITO/Glass. Betrachtet man die Stromausbeute in Abbildung 6.3 b), so zeigt sich, dass beide LECs die gleichen Effizienzen von ungefähr 2 cd A<sup>-1</sup> erreichen. Das Bauteil auf PEDOT:PSS/CA erreicht diese jedoch ebenfalls erst bei höheren Spannungen. Verantwortlich für die großen Betriebsspannungen von PEDOT:PSS/CA-Bauteilen ist der größere elektrische spezifische Widerstand von PEDOT:PSS gegenüber ITO. Dieser beträgt für ITO  $1,6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  und ist damit um eine Größenordnung kleiner als für

die gedruckten PEDOT:PSS-Elektroden, die einen spezifischen Widerstand von  $5,67 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$  aufweisen. Nachdem der Emitter dotiert ist und sich ein pn-Übergang in der Aktivschicht gebildet hat, entsteht ein ohmscher Widerstand an den Kontaktflächen und die Injektionsbarrieren sind in jedem Bauteil gleich groß. Ab diesem Zeitpunkt hängt die Menge an injizierten Ladungsträgern vom Potential ab. Da im Falle von PEDOT:PSS/CA-Bauteilen ein Großteil des angelegten Potentials über der PEDOT:PSS-Elektrode abfällt, werden weniger Ladungsträger injiziert und das Bauteil erreicht die gleiche Lichtleistung erst bei einer höheren externen angelegten Spannung. Die ähnlich große Einsatzspannung bestätigt, dass der Dotierungsprozess in beiden Bauteilen gleich gut funktioniert. Ebenso zeigt die Tatsache, dass beide LECs zu gleicher Stromausbeute fähig sind, dass die Aktivschicht nicht durch das PEDOT:PSS/CA-Substrat beeinträchtigt wird und dieses Elektroden/Substrat-System sich für die Herstellung von LECs eignet.

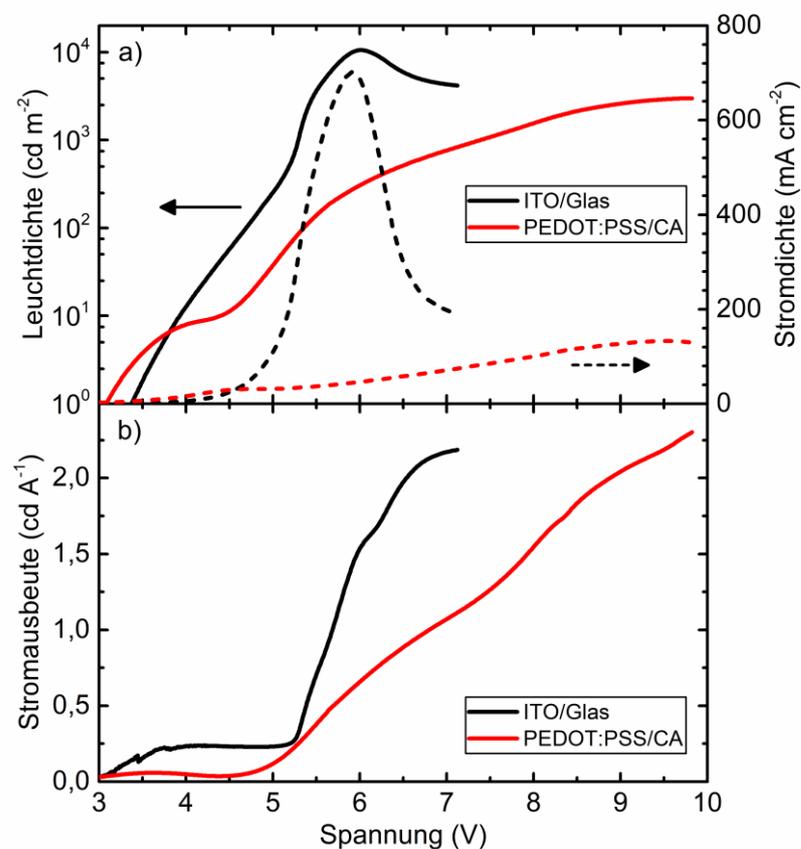


Abbildung 6.3 Vergleich der Bauteilleistung ITO/Glas und PEDOT:PSS/Cellulosediacetat als Elektrode/Substrat. a) LIV-Charakteristik, b) Stromausbeute.

#### 6.1.1.4 Lebensdauer

Abbildung 6.4 vergleicht die Lebensdauer der beiden Bauteilarchitekturen basierend auf ITO/Glas und PEDOT:PSS/CA miteinander. Dazu wurden beide LECs mit einem Epoxidharz verkapselt und un-

ter Normalatmosphäre bei einem gepulsten Strom von 3 mA mit 1000 Hz gemessen. Die Verkapselung schirmt dabei die Substratseite, auf der die Elektroden und die Aktivschicht aufgebracht sind, von der Umgebungsluft ab. Das Bauteil wird nicht im Ganzen verkapselt. Für das Referenzsystem ITO/Glas wurde eine Lebensdauer von circa 55 Stunden zu gemessen, für das System PEDOT:PSS/CA 2,1 Stunden.

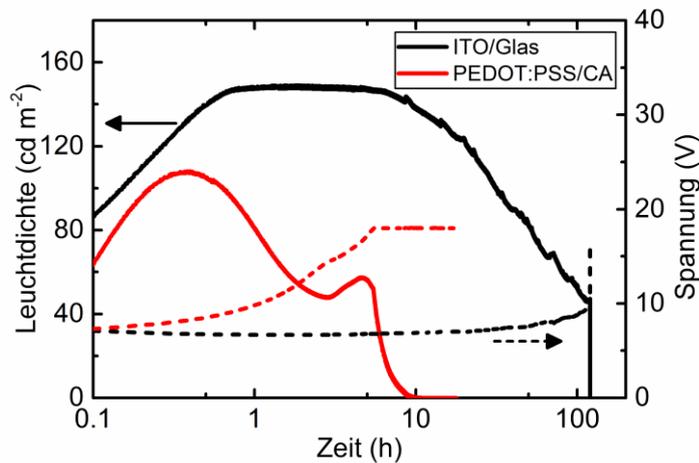


Abbildung 6.4 Leuchtdichte und Spannung über Zeit von LECs basierend auf ITO/Glas und auf PEDOT:PSS/Cellulosediacetat.

Die deutlich kürzere Lebensdauer von LECs auf PEDOT:PSS/CA lässt sich darauf zurückführen, dass sich das Bauteil schlecht verkapseln lässt, da das Substrat selbst durchlässig gegen Wasserdampf und Sauerstoff ist. Laut Hersteller beträgt seine Permeabilität gegenüber Wasserdampf  $30 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  bei 100 % relativer Luftfeuchte und  $25 \text{ °C}$  Raumtemperatur für eine  $75 \text{ }\mu\text{m}$  dicke Folie. Da schon kleine Mengen an Sauerstoff und Wasser als potentielle Reaktionspartner die Lebensdauer von organischen Bauteilen stark beeinträchtigen können, ist die Degradation des Bauteils auf CA viel schneller. Dies kann man auch an der Spannung sehen, die für das CA-Bauteil schneller ansteigt, da sich Teile der Aktivschicht zersetzen und die Dotierung nicht mehr effektiv stattfindet. Für das Referenzbauteil (ITO/Glas) ist die Spannung konstant über weite Strecken der Messung.

Neben der Verkapselung mit Epoxidharz wurde weiterhin die bioabbaubare Folie *NatureFlex* der Firma *Futamura* getestet, die sich mit einem ebenfalls bioabbaubaren Klebstoff der Firma *BioTak* direkt auf die LEC kleben lässt um diese zu verkapseln. Die Permeabilität der Folie *NatureFlex* gegenüber Wasserdampf ist laut Hersteller mit  $10 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  bei  $38 \text{ °C}$  Raumtemperatur und 90 % relativer Luftfeuchte angegeben. Die Permeabilität gegenüber Sauerstoff ist mit  $<1 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  bei  $23 \text{ °C}$  Raumtemperatur und 50 % relativer Luftfeuchte angegeben. Die Permeabilität des Epoxidharzes gegenüber Wasserdampf beträgt  $1,7 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  bei  $60 \text{ °C}$  Raumtemperatur und 90% relative Luftfeuchte. Obwohl die Barrierewerte bei verschiedenen Temperaturen und Luftfeuchten angegeben sind, kann man sagen, dass CA mit einer Permeabilität von  $30 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  bei 100 % relativer Luftfeuchte und

25 °C Raumtemperatur für Wasserdampf deutlich durchlässiger ist als die Verkapselungsschichten. Abbildung 6.5 vergleicht die Verkapselung mit Epoxidharz und *NatureFlex* für eine LEC basierend auf PEDOT:PSS/CA. Außerdem ist das Ergebnis für ein unverkapseltes Bauteil zu sehen. Die LECs wurden unter Normalatmosphäre mit einem gepulsten Strom von 3 mA mit 1000 Hz gemessen. Zwischen den beiden Verkapselungsmöglichkeiten ist kein Unterschied zu erkennen, da durch das Cellulosediacetat trotzdem Wasser und Sauerstoff in das Bauteil gelangen, was den dominierenden Faktor für die Degradation darstellt. Die Lebenszeit ist dadurch auf eine Dauer von 1-2 Stunden beschränkt. Verglichen mit einem Bauteil ohne Verkapselung ist eine leichte Verbesserung festzustellen. Besonders die Spannung mit Verkapselung steigt langsamer an, wohingegen diese ohne Verkapselung sehr schnell ihren maximalen Wert von 20 V erreicht. Die LEC kann also etwas gegen ungewollte Reaktionspartner abgeschirmt werden, um allerdings die Lebensdauer auf dieselbe Größenordnung wie die Referenz zu bringen, müssten neue Verkapselungsmethoden auf Basis von Biomaterialien entwickelt werden, die das komplette Bauteil einschließen.

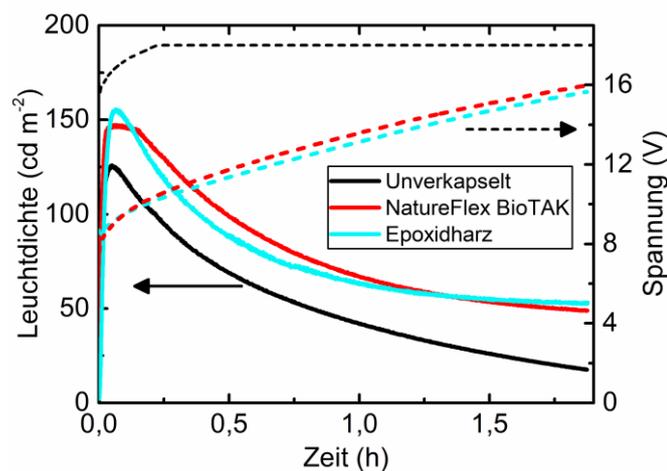


Abbildung 6.5 Vergleich von verschiedenen Verkapselungsmethoden und deren Einfluss auf die Lebenszeit einer LEC auf Cellulosediacetat.

## 6.1.2 Vollständig gedruckte LECs

### 6.1.2.1 Herstellungsprozess

Für die Herstellung vollständig gedruckter LECs basierend auf Cellulosediacetat wurde die Architektur der teilweise gedruckten Bauteile invertiert, das heißt die Kathode befindet sich nun auf dem Substrat und die Anode wurde im letzten Schritten oben auf die Aktivschicht abgeschieden, siehe Abbildung 6.6 a). Als Elektrodenmaterial wurde sowohl für die Kathode als auch für die Anode PEDOT:PSS gewählt, das durch Tintenstrahl Druck aufgebracht wurde. Die Aktivschicht wurde wieder durch Rakeln prozessiert. Die PEDOT:PSS-Schicht auf der Aktivschicht wurde mit 0,25 Vol.-% eines Tensides, siehe Abschnitt 3.1.5.2, vermischt um eine bessere Benetzbarkeit zu erreichen. Die Dicke

dieser Schicht betrug  $\sim 356$  nm mit einem spezifischen Widerstand von  $5,5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ . Für Details siehe Tabelle 3.4. Für eine Angleichung der Energieniveaus der Kathode wurde eine 17 nm dicke Schicht ZnO durch Tintenstrahldruck auf die untere PEDOT:PSS-Schicht aufgebracht, siehe Abschnitt 3.1.6. Die Austrittsarbeit von PEDOT:PSS beträgt  $-5,0$  eV, die von ZnO  $-4,0$  eV. Die Energiebarriere für die Elektroneninjektion in das LUMO-Level von Super Yellow bei  $-3,0$  eV wird somit durch die Zwischenschicht um 1 eV verringert. Die Methode ZnO, als Elektroneninjektionsmaterial zu verwenden, wurde für LECs bereits erfolgreich getestet, allerdings noch nicht für gedruckte Schichten<sup>[166]</sup>.

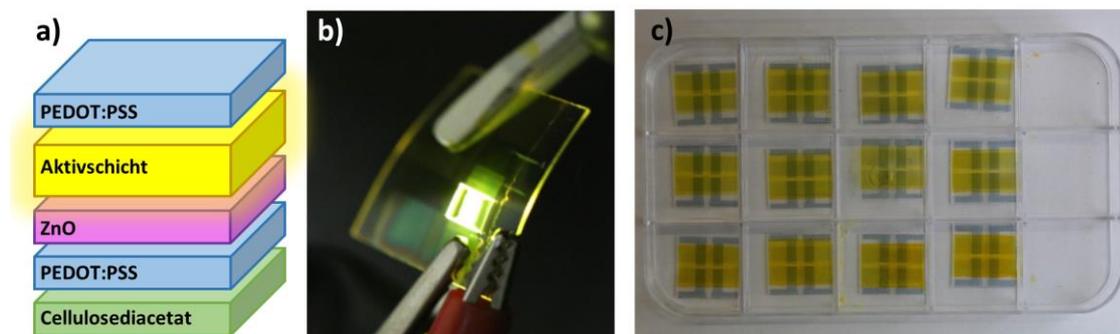


Abbildung 6.6 a) Schematische Darstellung der Bauteilarchitektur des vollständig gedruckten Bauteils. b) Fotografie der vollständig gedruckten LEC unter Betrieb. c) Serie gedruckter Bauteile.

In Abbildung 6.6 b) sieht man ein Foto des vollständig gedruckten Bauteils unter Betrieb. Das Bild wurde bei einer Sensorempfindlichkeit von ISO-12 800 und einer Belichtungszeit von  $1/13$  s aufgenommen und zeigt die LEC unter einer konstanten Spannung von etwa 12 V in einer Handschuhbox unter Stickstoffatmosphäre. Es ist gut zu erkennen, dass auch unter Betrieb eine gewisse Flexibilität des Bauteils möglich ist. Abbildung 6.6 c) zeigt eine Serie von 12 Bauteilen, die in einem einzigen Fertigungsprozess hergestellt werden konnten. Der Herstellungsprozess erlaubt es also, kleine Stückzahlen zu produzieren, die über die für den Laborprozess üblichen Mengen hinausgehen.

#### 6.1.2.2 LIV-Charakteristik und Lebensdauer

Die Bauteilleistung der vollständig gedruckten LECs, gemessen unter Stickstoffatmosphäre, ist in Abbildung 6.7 gezeigt. Die LIV-Charakteristik in Abbildung 6.7 a) zeigt, dass im Vergleich zu den teilweise gedruckten Bauteilen (Abbildung 6.3) deutlich höhere Betriebsspannungen nötig sind. Die vollständig gedruckte LEC besitzt eine Einsatzspannung von 7,6 V und erreicht bei 15 V ihre maximale Leuchtdichte von  $\sim 200 \text{ cd m}^{-2}$ . Die Stromdichte bleibt ebenfalls sehr niedrig bei unter  $25 \text{ mA cm}^{-2}$ . Der Grund für die hohe Spannung ist, dass beide Elektroden aus PEDOT:PSS bestehen. Wie in Abschnitt 6.1.1 diskutiert, hat dieses einen deutlich höheren Widerstand als ITO oder Silber, weshalb ein Großteil des Potentials über den Elektrodenstrukturen abfällt. Abbildung 6.7 b) zeigt das Einschaltverhalten bei einer konstanten Spannung von 12 V. Das Bauteil benötigt 1,4 min um eine Leuchtdichte von  $95 \text{ cd m}^{-2}$  zu erreichen. Danach degradiert das Bauteil sehr schnell und ist nach nur

wenigen Minuten auf die Hälfte seiner maximalen Leuchtdichte abgefallen. Es wurde eine durchschnittliche Lebenszeit von 3,7 min ermittelt. Dieser relativ kleine Wert lässt sich auf die hohe Betriebsspannung zurückführen, die das Material schneller degradieren lässt. Ebenso ist PEDOT:PSS elektrochemisch weniger stabil als Silber oder ITO. Die These, dass die kurze Lebensdauer sehr wahrscheinlich auf ungewünschte Reaktion der Elektroden zurückzuführen ist, wird dadurch bestätigt, dass die Stromausbeute über die ganze Messung hinweg relativ konstant bei circa  $1 \text{ cd A}^{-1}$  bleibt und weniger schnell degradiert als die Leuchtdichte, siehe Abbildung 6.7 b). Dies zeigt, dass die Aktivschicht sich in ihrer Funktion nicht verschlechtert und sich die Abnahme an Leuchtdichte durch einen nachlassenden Strom an Ladungsträgern über die Elektroden begründet.

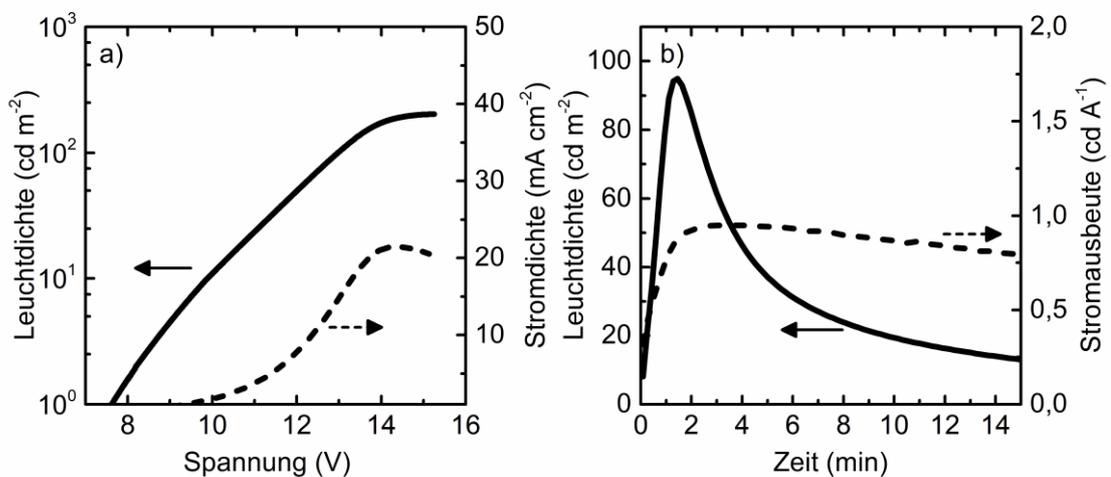


Abbildung 6.7 Bauteilleistung der vollständig gedruckten LEC. a) LIV-Charakteristik, b) Einschaltverhalten unter konstanter Spannung von 12 V.

### 6.1.2.3 Semi-Transparenz

Für zukünftige Anwendungen ist die Tatsache interessant, dass die vollständig gedruckten Bauteile semi-transparent sind. Abbildung 6.8 zeigt die Transmission, gemessen durch UV Vis-Spektroskopie (Abschnitt 3.3.1.2), im sichtbaren Bereich des Spektrums für die verschiedenen Schichten des Bauteils. Das reine CA-Substrat ist für 70-87 % des sichtbaren Lichts durchlässig. Die Elektrodenschichten PEDOT:PSS und ZnO absorbieren leicht, verändern die gesamte Transmission aber nur geringfügig. Durch die Absorptionsspitze von Super Yellow bei 450 nm wird die Transmission des gesamten Bauteils herabgesetzt, wodurch sich vor allem die Farbe der LEC zum charakteristischen Gelb verändert. Es werden aber immer noch ungefähr 50 % im Wellenlängenbereich zwischen 500 nm und 770 nm durchgelassen. Dies ist im Foto in Abbildung 6.8 verdeutlicht. Die LEC ist auf einem bedruckten Papierblatt platziert. Die Schrift unter der LEC ist deutlich zu lesen.

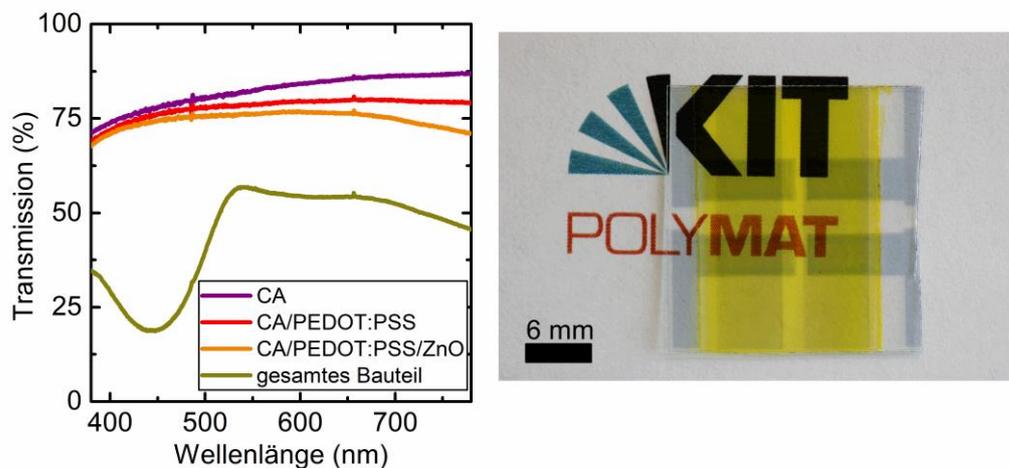


Abbildung 6.8 Transmission des vollständig gedruckten Bauteils und Fotografie der semi-transparenten LEC.

### 6.1.3 Zusammenfassung und Beurteilung der gedruckten LECs

Tabelle 6.1 fasst die wichtigsten Kenngrößen (maximale Leuchtdichte, Einsatzspannung, maximale Stromausbeute, maximale Lichtausbeute, Lebensdauer) der gedruckten Bauteile auf Cellulosediacetat zusammen. Dabei bezeichnet Bauteil I das Referenzbauteil auf Glas/ITO, Bauteil II das teilweise gedruckte Bauteil mit aufgedampfter Silberelektrode und Bauteil III die vollständig gedruckte Variante. Die Herstellung von gedruckten LECs auf CA hat gezeigt, dass der Herstellungsprozess mit einem Verlust an Bauteilleistung einhergeht, je nachdem wie viele Schichten des Bauteils durch Druckprozesse gefertigt wurden. Die Gründe dafür sind, dass die herkömmlichen Elektrodenmaterialien wie Silber und ITO gegenüber dem druckbaren PEDOT:PSS eine bessere Leitfähigkeit besitzen und stabiler sind. Die Aktivschicht wird durch die gedruckten Elektroden jedoch nicht negativ beeinflusst, was durch das Verhalten der Stromausbeute gezeigt werden konnte. Mit der Verwendung alternativer und druckbarer Elektrodenmaterialien mit einer besseren Leitfähigkeit sollte die Leistung des Bauteils also gesteigert werden können, wie im folgenden Abschnitt 6.2 diskutiert wird. Im Fall von vollständig gedruckten LECs (Bauteil III) ist darüber hinaus zu erwähnen, dass die niedrige Leuchtdichte, Stromausbeute und Lichtausbeute auch damit zusammenhängt, dass nur transparente Elektroden verwendet werden und keine reflektierenden. Bei den Bauteilen I und II hingegen werden Photonen, die in Richtung Kathode emittiert werden vom Silber in den Detektor zurück geworfen, wodurch bei diesen Architekturen die insgesamt Bauteilleistung bei gleicher Funktion der Aktivschicht höher ist als in Bauteil III.

Besonders der Verlust an Lebensdauer auf CA-Substraten ist drastisch. Um diesen zu verhindern müssen bessere Verkapselungsmethoden entwickelt werden, die das komplette Bauteil einschließen. Ebenso ist es wichtig die Betriebsspannung zu minimieren um ungewollte chemische Nebenreaktio-

nen zu vermeiden. Da potentielle Anwendungen des Bauteils im Bereich der Wegwerfelektronik liegen, was im Speziellen zum Beispiel Werbung auf Verpackungen oder kurzzeitige Beleuchtung beinhaltet, ist fraglich, welche Lebensdauern überhaupt für diese Bauteilklasse notwendig sind. Die Stabilität unter Normalatmosphäre sollte sicherlich erhöht werden, Lebensdauern von ein paar Stunden können für die angegebenen Zwecke allerdings schon völlig ausreichen, da der günstige Herstellungsprozess durch Drucktechniken sowie die Bioabbaubarkeit die kurze Einschaltzeit ausgleichen.

Bauteil	Max. Leuchtdichte (cd m <sup>-2</sup> )	Einsatzspannung (V)	Max. Stromausbeute (cd A <sup>-1</sup> )	Max. Lichtausbeute (lm W <sup>-1</sup> )	Lebensdauer (h)	Anteil Biomaterialien (Vol.-%)
I	10504 ±94	3,5 ±0,1	2,18 ±0,01	0,97 ±0,02	55 ±0,7	5 / 2×10 <sup>-5</sup>
II	1707 ±908	3,5 ±0,5	2,01 ±0,66	0,72 ±0,24	2,1 ±1,1	47 / 99,96
III	202 ±102	7,6 ±1,4	1,17 ±0,35	0,29 ±0,4	0,063 ±0,003	84 / 99,98

*Tabelle 6.1 Charakteristische Kenngrößen der Bauteile auf Cellulosediacetat und deren Anteil an Biomaterialien ohne Substrat (erste Zahl) und bezogen auf das gesamte Bauteil (zweite Zahl). I: Referenzsystem ITO/Glas. II: Teilweise gedrucktes Bauteil CA/PEDOT:PSS/Aktivschicht/Silber. III: Vollständig gedrucktes Bauteile CA/PEDOT:PSS/ZnO/Aktivschicht/PEDOT:PSS.*

Bezüglich der Bioabbaubarkeit, die einer der Hauptaspekte bei der Entwicklung der LECs in diesem Abschnitt ist, gibt die letzte Spalte in Tabelle 6.1 den Volumenprozentanteil an Biomaterialien im Bauteil an. Als Biomaterialien gelten hier Stoffe, die entweder bioabbaubar sind oder die nachgewiesenermaßen keine umweltschädliche Wirkung haben. Dies beinhaltet in diesem Fall Cellulosediacetat, TBABOB, PCL-co-TMC, ZnO und PEDOT:PSS. Silber, ITO und Glas werden nicht als bioabbaubar angesehen und für Super Yellow existieren keine Daten über dessen Biokompatibilität/-abbaubarkeit. Das Substrat hat mit Abstand den größten Volumenanteil am Bauteil, deshalb bezeichnet die erste Zahl in der letzten Spalte in Tabelle 6.1 den Bioanteil ohne Miteinbeziehen des Substrats. Die zweite Zahl bezieht sich auf das komplette Bauteil, also mit Substrat. Bereits für das teilweise gedruckte Bauteil (II) erreicht man einen Anteil von 47 Vol.-% an Biomaterialien nur in der Aktivschicht und den Elektroden und 99,6 Vol.-% indem man das CA-Substrat mit einbezieht. Für die vollständig gedruckte LEC (III) betragen diese Werte sogar 84 Vol.-% beziehungsweise 99,9 Vol.-%, da hier keine Silberelektrode mehr verwendet wird. Um eine tatsächliche biologische Abbaubarkeit der Bauteile zu bestätigen, müsste ein OECD-Test wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben durchgeführt werden. Da nach dem OECD Test 301 eine Bioabbaubarkeit allerdings bestätigt wird, sofern sich 60 % der Probe innerhalb von 28 Tagen zersetzen, kann für die gedruckten Bauteile II und III durchaus angenommen werden, dass diese wahrscheinlich als bioabbaubar gelten würden.

Abschließend ist festzuhalten, dass in diesem Kapitel vollständig gedruckte lichtemittierende elektrochemische Leuchtzellen hergestellt wurden, die unter Vorbehalt bioabbaubar sind. Diese zeichnen

sich zwar zunächst nicht durch eine herausragende Bauteilleistung aus, funktionieren aber über einen kurzen Zeitraum stabil bei signifikanter Leuchtdichte, was ausreichend für potentielle Anwendungsgebiete ist. Als Verbesserungsmöglichkeiten wurden die Verkapselung und ein leitfähigeres Elektrodenmaterial ausgemacht.

## 6.2 Parylene-C

Dieser Abschnitt beschreibt die Herstellung und Charakterisierung von LECs auf Parylene-C-Substraten. Parylene-C ist im Gegensatz zu Cellulosediacetat nicht bioabbaubar, allerdings ist es biokompatibel, was das Bauteil gerade für Anwendungen, bei denen es in direkten Kontakt mit biologischem Gewebe kommt, interessant macht. Das Substrat ist äußerst flexibel und extrem dünn. Diese Eigenschaften sind von Vorteil, wenn man zum Beispiel tragbare Elektronik entwickelt, sie erschweren jedoch den Fertigungs- und Charakterisierungsprozess. Weiterhin erlaubt die Flüssigprozessierung auf Parylene-C die Verwendung anderer Tinten und Elektrodenmaterialien, als mit Cellulosediacetat. Grund dafür ist zum einen die stärkere Resistenz gegen Lösemittel, aber auch die thermische Stabilität, die es erlaubt Tinten, zu sintern. Damit werden andere Prozessschritte ermöglicht.

In diesem Abschnitt sollen neben der bloßen Herstellung von LECs auch die Möglichkeiten der Flüssigprozessierung durch digitale Drucktechniken wie Tintenstrahldruck aufgezeigt werden. Es wird an Beispielen demonstriert, dass sich nahezu jede Pixelstruktur durch digitalen Druck realisieren lässt, was mit herkömmlichen Techniken wie Aufdampfen durch eine Schattenmaske oder Lithografie nicht möglich ist. Das Layout kann problemlos von Bauteil zu Bauteil verändert werden, wodurch personalisierte LECs hergestellt werden können, die auf jede einzelne Anwendung speziell angepasst sind.

### 6.2.1 Herstellungsprozess auf Parylene-C

#### 6.2.1.1 Planarisierung mit PVA

Für ein zufriedenstellendes Druckbild sind die Oberflächeneigenschaften des Substrats entscheidend. Die wichtigsten Parameter hierbei sind die Oberflächenenergie zwecks Benetzbarkeit und, gerade für Dünnschichtbauteile, die Rauigkeit der Oberfläche. Abbildung 6.9 a) zeigt eine Rasterkraftmikroskopieaufnahme einer Parylene-C-Schicht, die per Vakuumsublimation auf ein Glassubstrat aufgebracht wurde. Man sieht, dass das Parylene-C in einer röhrenförmigen Struktur aufwächst, die in einem großen RMS-Wert von 110 nm resultiert. Dies entspricht fast der gesamten Dicke der Aktivschicht, was es unmöglich macht, die Bauteile direkt auf Parylene-C zu fabrizieren. Ein ähnlicher Glättungsprozess wie für Cellulosediacetat ist für Parylene-C nicht anwendbar, da dieses kein Thermoplast ist. Folglich besteht nur die Möglichkeit, eine Planarisierungsschicht zu verwenden, um die Rauigkeit für Druckprozesse anzupassen. Hierfür wurde Polyvinylalkohol (**PVA**) gewählt, das per

Rakeln auf die Glas/ Parylene-C-Substrate aufgebracht wurde, siehe Abschnitt 3.1.7.2. Der RMS-Wert der PVA-Oberfläche beträgt auf Parylene-C 9,5 nm, was für die Herstellung organischer Dünnschichtbauteile ausreichend ist, siehe Abbildung 6.9 b).

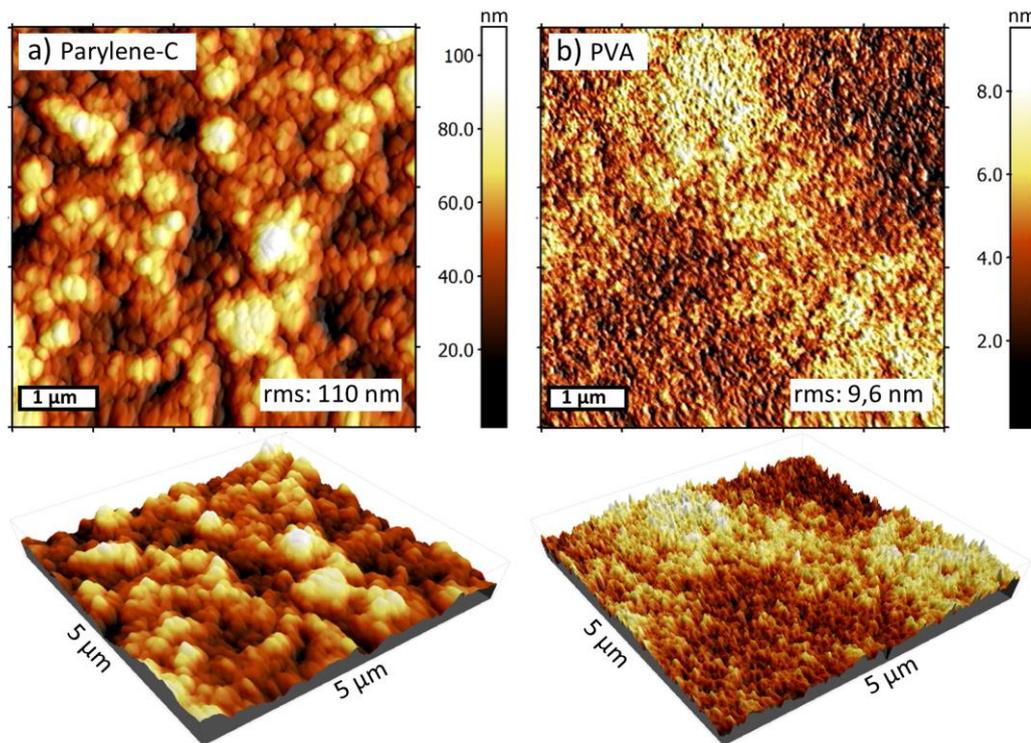


Abbildung 6.9 Rasterkraftmikroskopieaufnahmen der Oberfläche von a) Parylene-C auf Glas und von b) derselben Probe mit einer PVA-Planarisierungsschicht.

Um die Benetzbarkeit der Oberfläche zu untersuchen wurde die Benetzungskurve (**BK**), siehe Absatz 3.3.5, von PVA und Parylene-C bestimmt. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.10 zu sehen. Die BK zeigt den polaren und dispersen Anteil der freien Oberflächenenergie (**OFE**) für die beiden Untergründe. Zusätzlich ist die freie Oberflächenspannung der Silbertinte eingezeichnet, die genutzt wurde um die Elektrodenstrukturen zu drucken. Die BK von PVA ist in allen Bereichen größer als die von Parylene-C, was zeigt, dass durch die Planarisierungsschicht nicht nur eine Glättung der Oberfläche erreicht wird, sondern auch eine allgemeine Verbesserung der Benetzbarkeit gegenüber allen Lösemitteln. Die Oberflächenspannung der Silbertinte liegt innerhalb der BK von PVA und schneidet die BK von Parylene-C, weshalb eine bessere Benetzung der Silbertinte auf PVA verglichen mit Parylene-C erreicht wird.

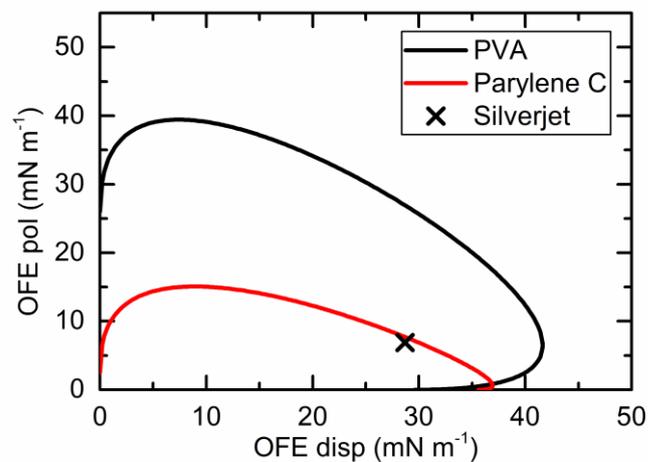


Abbildung 6.10 Benetzungskurve von PVA und Parylene-C verglichen mit der freien Oberflächenspannung der verwendeten Silbertinte.

Vergleicht man das Druckbild der Silbertinte auf reinem Parylene-C und Parylene-C mit PVA so sieht man in der Tat Unterschiede in der Qualität. Abbildung 6.11 zeigt zur Verdeutlichung Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen von zwei Silberschichten, die beide mit denselben Parametern gedruckt wurden (Abschnitt 3.1.5.2). Die Bilder wurden mit einer Elektronenbeschleunigung von 1 kV aufgenommen. Abbildung 6.11 a) zeigt das Druckbild auf reinem Parylene-C. Es sind Defekte und Löcher in der Schicht zu erkennen, die in der Schicht auf Parylene-C mit Planarisierungsschicht nicht zu erkennen sind, siehe Abbildung 6.11 b). Die Defekte können entweder auf der großen Rauigkeit oder auf der schlechteren Benetzbarkeit beruhen. Die Untersuchung zeigt jedoch, dass PVA die Schicht eindeutig verbessert. Für die gedruckten Silberelektroden auf Parylene-C /PVA wurde ein spezifischer Widerstand von  $1,9 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  ermittelt.

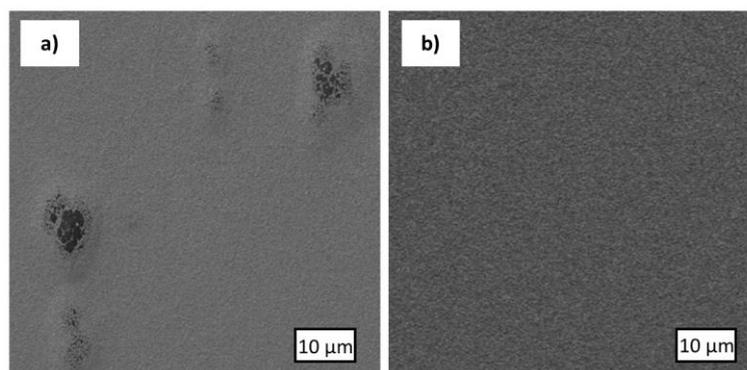


Abbildung 6.11 Rasterelektronenmikroskopie von tintenstrahlgedruckten Silberelektroden auf verschiedenem Untergrund. a) Parylene-C; b) Parylene-C mit PVA-Planarisierungsschicht.

### 6.2.1.2 Herstellungsverfahren mit digitalem Druck

Basierend auf dem guten Druckbild der Silbertinte auf planarisiertem Parylene-C wurde ein Prozess zur Herstellung von vollständig gedruckten LECs auf diesem Substrat entwickelt. Die Verwendung einer Silberelektrode sollte, verglichen mit den vollständig gedruckten LECs auf CA aus Abschnitt 6.1.2 eine Verbesserung bezüglich der Leitfähigkeit bewirken und somit die Bauteilleistung erhöhen. Die Verwendung der Silbertinte ist auf Parylene-C /PVA möglich, da sich die Tinte auf diesem Substrat bei 120 °C sintern lässt, was auf Cellulosediacetat zu einer Verformung des Substrats führen würde. Silber ist nicht bioabbaubar und kann nicht ohne weiteres kompostiert werden, dasselbe gilt auch für Parylene-C. Allerdings sind Parylene-C, PVA, Silber und PEDOT:PSS biokompatibel und sollten gut hautverträglich sein, weshalb als mögliche Einsatzgebiete dieser Technik die tragbare Elektronik oder medizinische Anwendungen in Frage kommen. Der Prozess erlaubt es, das Layout der Bauteile mit Tintenstrahldruck zu strukturieren, was die Bauteile sehr anpassungsfähig macht für jedwede Anwendungszwecke, da die Bauteilmaße und das Design spontan geändert werden können. Als Aktivschicht wurde das System SY:PCL-co-TMC:TBABOB im Verhältnis 1:0,1:0,075 verwendet. Der Rakelprozess wurde für das neue Substrat angepasst. Als Anode wurde wieder eine gedruckte PEDOT:PSS-Elektrode verwendet, wobei 0,25 Vol.-% eines Tensides beigemischt wurden, siehe Tabelle 3.4. Da die Struktur des Bauteils durch die Silberelektroden bestimmt ist, wurde die PEDOT:PSS-Elektrode als rechteckige Fläche aufgedruckt. Der Prozess wurde auch hier etwas verändert im Vergleich zu mit Abschnitt 6.1.2, da größere Bereiche bedruckt wurden, siehe Tabelle 3.4. Alle Schritte zu Herstellung fanden auf Parylene-C statt, das auf eine Glasträgerplatte abgeschieden wurde. Dies verleiht eine mechanische Stabilität, die eine bessere Handhabung während der Druckprozesse ermöglicht. Erst am Ende wurde das Substrat von der Trägerplatte, per Hand und mit Hilfe einer Pinzette und eines Skalpells abgelöst.

Abbildung 6.12 zeigt eine schematische Darstellung der einzelnen Prozessschritte. **I:** Vakuumsublimation einer 15 µm dicken Parylene-C-Schicht auf eine Glasträgerplatte. **II:** Aufbringen der PVA-Planarisierungsschicht mit einer Dicke von 1350 nm per Rakeln. **III:** Tintenstrahldruck der Silberelektroden mit einer Dicke von 105 nm. **IV:** Rakeln der Aktivschicht mit einer Schichtdicke von 148 nm. **V:** Tintenstrahldruck der PEDOT:PSS-Anode mit einer Schichtdicke von 140 nm. **VI:** Ablösen des Bauteils von der Trägerplatte. Details zu den einzelnen Herstellungsschritten sind in Anhang C, Tabelle C, HI - HV zusammengefasst.

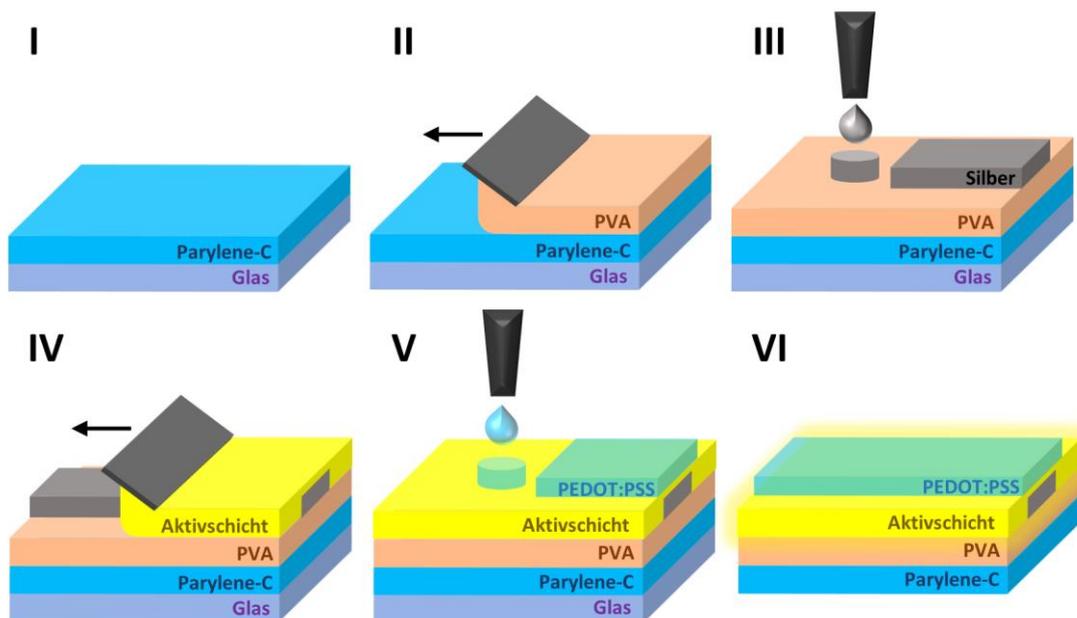


Abbildung 6.12 Herstellungsschritte bei der vollständig gedruckten Fabrikation von LECs auf Parylene-C.

### 6.2.1.3 Ultradünne Bauteile

Abbildung 6.13 a) zeigt ein Lichtmikroskopiebild des Querschnitts eines fertigen Bauteils ohne Trägerplatte, aufgenommen im Dunkelfeldmodus. Die Aufnahme bestätigt eine finale Bauteildicke von gerade einmal  $16,5 \mu\text{m}$ . Diese ultra-dünnen Bauteile sind aufgrund ihres geringen Gewichts und ihrer Flexibilität für die Anwendung als tragbare Elektronik optimal geeignet. In Abbildung 6.13 b) ist eine Rasterelektronenmikroskopieaufnahme der Kante desselben Bauteils zu sehen, aufgenommen mit einer Elektronenbeschleunigung von  $1 \text{ kV}$ . Das Bauteil erscheint hier etwas dicker, da das Parylene-C durch das Schneiden verformt wurde.

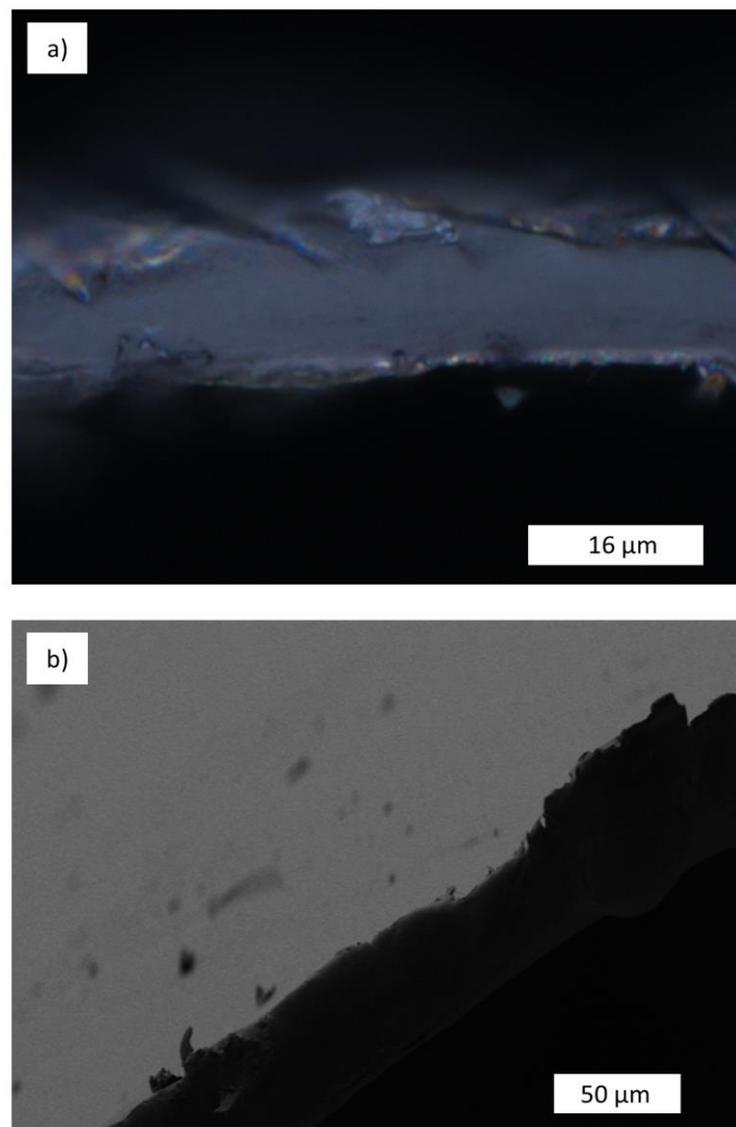


Abbildung 6.13 a) Lichtmikroskopieaufnahme im Dunkelfeldmodus des Querschnitts eines fertigen Bauteils auf Parylene-C ohne Trägerplatte. b) Rasterelektronenmikroskopieaufnahme des Querschnitts desselben Bauteils.

## 6.2.2 Bauteilcharakterisierung und digitale Strukturierung

### 6.2.2.1 LIV-Charakteristik, Einschaltzeit und Lebensdauer

Für die optoelektrische Charakterisierung der Bauteile auf Parylene-C wurden Elektrodenstrukturen ähnlich den Referenzbauteilen aus Abschnitt 3.1.5.1, mit denselben Pixelmaße gedruckt. Bezogen auf die Position im Probenhalter sind die Pixel um  $90^\circ$  gedreht, was allerdings keinen Unterschied bezüglich der gemessenen Werte macht. Außerdem ist zu beachten, dass die Lichtauskopplung nicht durch das Substrat erfolgt, sondern durch die transparente PEDOT:PSS-Anode, da die Silberelektrode nicht transparent ist. Das Bauteil musste also umgedreht im Probenhalter platziert werden. Die Kontaktierung wurde erreicht indem der Stromkreis mit Kupferklebeband über die Ränder der Probe zu

den Kontakten des Probenhalters auf der Rückseite des Substrats geschlossen wurde. Das Layout der gedruckten Strukturen ist 1:1 in Anhang B, in Abbildung B 1 zu sehen. Die fingerartige Struktur der PEDOT:PSS-Elektrode, die in Abbildung B 1 zu sehen ist, wurde verwendet, damit das Kupferklebeband besser haftet. Des Weiteren wurde beim Design der Elektrodenstrukturen darauf geachtet, dass die Grenze der PEDOT:PSS-Schicht möglichst wenig Überlapp mit der Silberelektrode hat, da dieser Übergang anfällig für Kurzschlüsse ist.

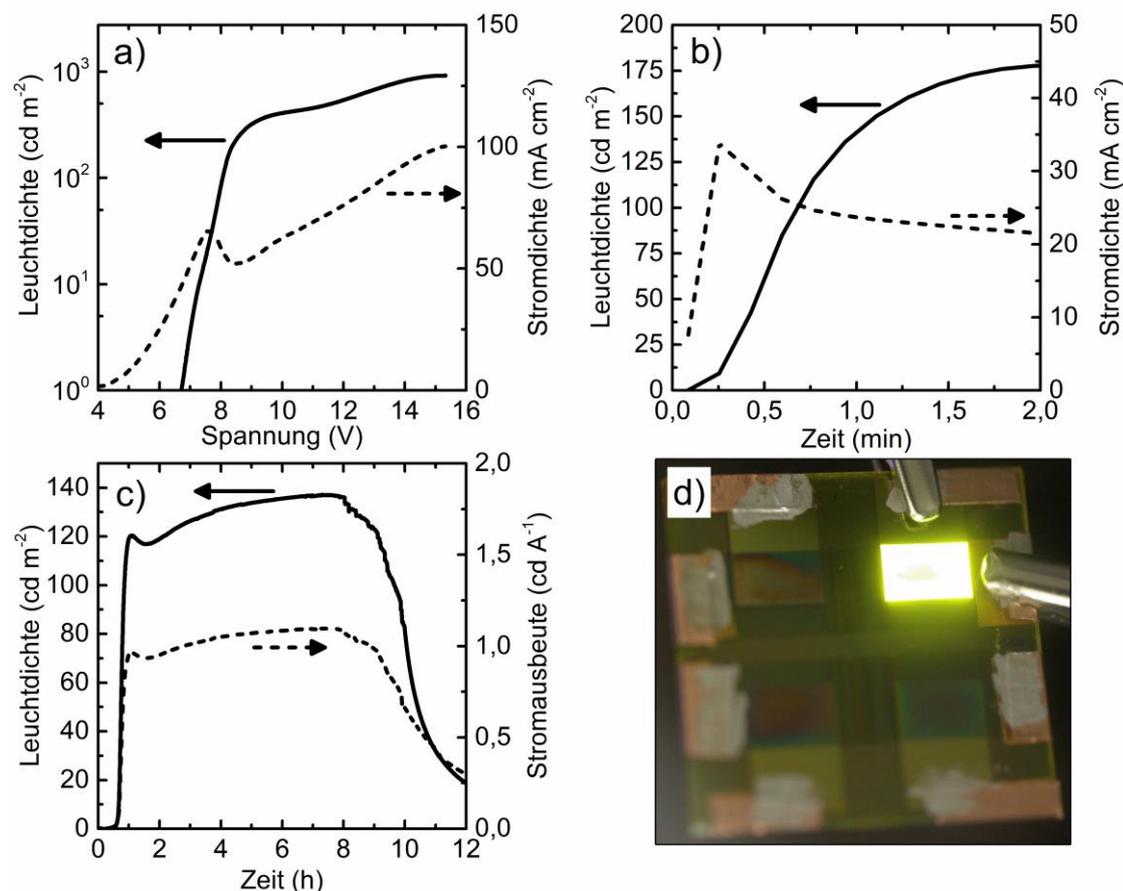


Abbildung 6.14 Kenngrößen der LECs auf Parylene-C-Substraten. a) LIV-Charakteristik; b) Einschaltzeit; c) Lebensdauer; d) Fotografie eines Pixels in Betrieb.

Vor der optoelektrischen Charakterisierung wurde das Parylene-C von der Trägerplatte abgelöst. Während der Messung befand sich das Bauteil jedoch auf der Glasplatte, auf der es mit Hilfe des Kupferklebebands befestigt wurde, um die nötige Stabilität zur Kontaktierung im Probenhalter zu gewährleisten. Die Proben wurden in einer Handschuhbox unter Stickstoffatmosphäre gemessen. In Abbildung 6.14 sind die Ergebnisse der optoelektrischen Charakterisierung zusammengefasst, nämlich a) die LIV-Charakteristik, b) die Einschaltzeit, c) die Lebensdauer und d) ein Foto eines Pixels in Betrieb. Die Bauteile haben eine Einsatzspannung von circa 6,7 V und erreichen ihre maximale Leuchtdichte von  $900 \text{ cd m}^{-2}$  bei ungefähr 15 V. Verglichen mit den teilweise gedruckten Bauteilen

auf Cellulosediacetat, die ebenfalls Silber als Elektrode und PEDOT:PSS als Anode besitzen, ist die Bauteilleistung schlechter und höhere Betriebsspannungen sind nötig (Bauteil II: max. Leuchtdichte  $1707 \text{ cd m}^{-2}$ , Einsatzspannung  $3,5 \text{ V}$ , siehe Tabelle 6.1). Dies ist auf eine etwas schlechtere Qualität des gedruckten verglichen mit dem aufgedampften Silber zurückzuführen. Vergleicht man die Bauteile auf Parylene-C allerdings mit den vollständig gedruckten auf CA (Bauteil III: max. Leuchtdichte  $202 \text{ cd m}^{-2}$ , Einsatzspannung  $7,6 \text{ V}$ , siehe Tabelle 6.1), so ist die Einsatzspannung und die Leuchtdichte bei gleicher Spannung deutlich besser. Man erkennt, dass die Stromdichte in den Bauteilen auf Parylene-C, siehe Abbildung 6.14 a), um circa das Vierfache höher ist als die Stromdichte in den vollständig gedruckten Bauteilen auf CA, siehe Abbildung 6.7 a). Dies resultiert in einer entsprechend vierfach höheren Leuchtdichte. Durch die Wahl eines alternativen, druckbaren Elektrodenmaterials mit einer höheren Leitfähigkeit konnte die Bauteilleistung also signifikant verbessert werden. Der Verlauf der Stromdichte zeigt das charakteristische Einschaltverhalten von LECs, siehe Abschnitt 2.2.3.1. Zunächst ist der Strom durch den Fluss an Ionen bestimmt und steigt exponentiell an. Sobald sich der pn-Übergang gebildet hat, bei circa  $7,5 \text{ V}$ , flacht der Strom etwas ab und steigt dann wieder an, da elektrische Ladungsträger injiziert werden können.

Die Einschaltzeit, siehe Abbildung 6.14 b), bei einer konstanten Spannung von  $8 \text{ V}$  beträgt  $42 \text{ s}$  um  $100 \text{ cd m}^{-2}$  zu erreichen, was in der gleichen Größenordnung liegt wie Literaturwerte für Polymer-LECs<sup>[61,64]</sup>. Man sieht auch hier das charakteristische Einschaltverhalten der LEC. Die Stromdichte steigt die ersten  $16 \text{ s}$  an, bis sich der pn-Übergang gebildet hat. Danach fällt er ab, da der Anteil an ionischen Ladungsträgern weniger wird und pendelt sich nach einer gewissen Zeit bei einem konstanten Wert ein.

Die Lebensdauer in Abbildung 6.14 c) wurde bei einem konstanten Strom von  $3 \text{ mA}$  gemessen, der nicht gepulst wurde, da die Messvorrichtung in der Handschuhbox dies nicht zulässt. Die Bauteile funktionieren konstant für  $8,8$  Stunden bei einer Leuchtdichte von circa  $115 - 135 \text{ cd m}^{-2}$ . Die Stromausbeute in diesem Zeitraum ist konstant bei ungefähr  $1 \text{ cd A}^{-1}$ . Für praktische Anwendungen muss eine geeignete Verkapselung für die Bauteile entwickelt werden, um die gleiche Leistung auch unter Normalatmosphäre zu erreichen. Die Ergebnisse der optoelektrischen Charakterisierung zeigen jedoch das Potential der Bauteile, das mit einer Lebensdauer von über  $8$  Stunden und einer Leuchtdichte von mehreren hundert Candela pro Quadratmeter in einem Bereich liegt, der für viele Anwendungsgebiete ausreichend ist.

### 6.2.2.2 Digitale Strukturierung

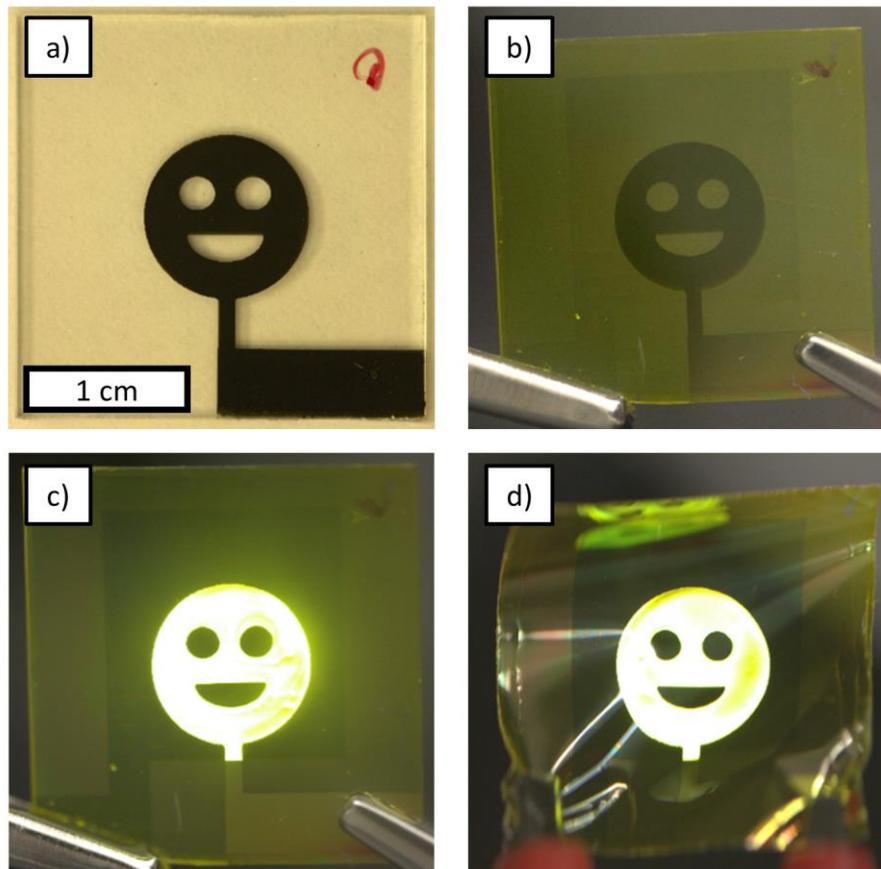


Abbildung 6.15 „Smiley“-Struktur einer vollständig gedruckten LEC auf einem Parylene-C-Substrat. a) gedruckte Silberelektrode; b) fertiges Bauteil auf der Glasträgerplatte; c) fertiges Bauteil in Betrieb auf der Trägerplatte; d) Bauteil in Betrieb abgelöst von der Trägerplatte.

Die Fabrikation ausschließlich durch Drucktechniken bietet die Möglichkeit zur kosteneffizienten Herstellung von LECs im großen Maßstab. Die Strukturierung durch Tintenstrahldruck macht es des Weiteren möglich jede beliebige Pixelform zu realisieren, solange diese nicht die maximale Auflösung von circa  $10\ \mu\text{m}$  unterschreitet. In Abbildung 6.15 sieht man eine LEC in Form eines „Smileys“ mit einem Durchmesser von 1 cm. Die Struktur wurde durch den Druck der Silberelektrode auf das Glas/Parylene-C /PVA-Substrat erreicht, siehe Abbildung 6.15 a). In Abbildung B 2 in Anhang B sind die gedruckten Elektrodenstrukturen 1:1 abgebildet. In Abbildung 6.15 b) ist das fertige Bauteil zu sehen, das noch an der Glasträgerbauteil haftet. Abbildung 6.15 c) zeigt das Bauteil in Betrieb. Das Foto wurde genommen nachdem die LEC für circa 5 min mit einer Spannung von 15 V betrieben wurde. Das Bild wurde mit einer Sensorempfindlichkeit von ISO-1600 und einer Belichtungszeit von  $1/30$  s aufgenommen, während sich die LEC in einer Handschuhbox unter Stickstoffatmosphäre befand. Abbildung 6.15 d) zeigt das Bauteil in Betrieb nachdem es von der Trägerplatte entfernt wurde. Das Bild wurde ebenfalls nach 5 min bei 15 V, in einer Handschuhbox mit ISO-1600 und  $1/20$  s Belichtungszeit aufgenommen. Die Bilder demonstrieren, dass sich durch den Prozess homogene Pixel mit einer

Größe von circa 1 cm<sup>2</sup> herstellen lassen. Das Layout lässt sich dabei flexibel bestimmen. Die „Smiley“-Struktur wurde in einem Grafikprogramm manuell erstellt und für die Herstellung digital an den Drucker gesendet. Es sei an dieser Stelle besonders hervorgehoben, dass die eingeschlossenen Augen und der Mund des „Smileys“ sich nicht mit Aufdampftechniken durch eine Schattenmaske realisieren lassen. Der Grund dafür ist, dass eine freistehende Maske verwendet werden müsste, was keine reproduzierbare Herstellung von Strukturen zulässt, da sich eine freistehende Maske nicht befestigen lässt. Der digitale Tintenstrahldruck bietet also nicht nur die Möglichkeit, das Layout ohne großen Aufwand von Prozess zu Prozess zu ändern, sondern erlaubt auch völlig neue Pixelstrukturen, die mit etablierten Techniken nicht herstellbar sind.

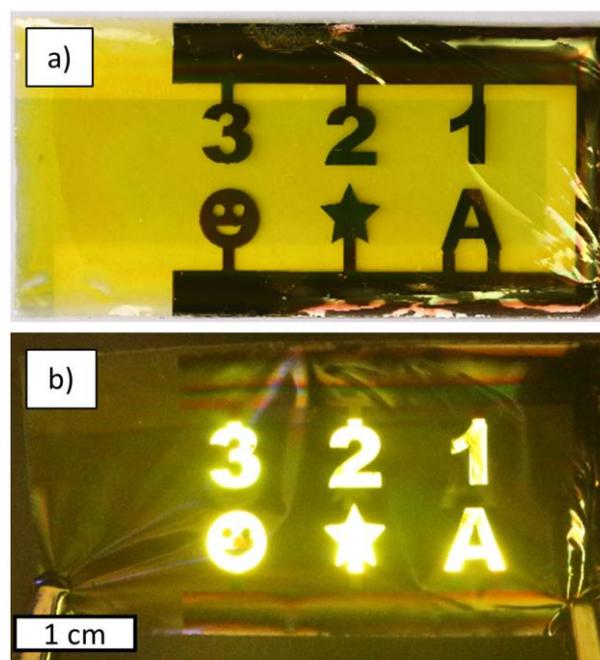


Abbildung 6.16 Demonstration verschiedener Pixelstrukturen. a) Bauteil nach Ablösen von Trägerplatte. b) Bauteil in Betrieb.

Abbildung 6.16 demonstriert noch einmal, dass sich durch das Verfahren beliebige Pixelstrukturen herstellen lassen. In diesem Fall wurden sechs verschiedene Pixel gedruckt, die Zahlen, Buchstaben, Sterne und „Smileys“ darstellen. Die Pixel sind alle über dieselbe Silber- beziehungsweise PE-DOT:PSS-Elektrode kontaktiert. Abbildung 6.16 a) zeigt das fertige Bauteil kurz nachdem es von der Trägerplatte abgelöst wurde. Die Größe des Substrats ist 5 cm × 2,54 cm. Das Layout ist in Abbildung B 3 in Anhang B im Maßstab 1:1 abgebildet. In Abbildung 6.16 b) ist das Bauteil in Betrieb zu sehen. Das Foto wurde nach 5 min bei einer Spannung von 17 V mit ISO-25600 und einer Belichtungszeit von 1/60 s in einer Handschuhbox aufgenommen. Man sieht, dass alle Pixel funktionieren. Es ist eine kleine Variation in der Helligkeit erkennbar, diese hängt vom Abstand des Pixels vom Kontaktpunkt

der PEDOT:PSS-Elektrode ab. Je weiter der Pixel von diesem entfernt ist, desto größer der Widerstand und desto kleiner ist das effektive Potential an der LEC. Man erkennt zum Beispiel, dass die „3“ etwas heller leuchtet als die „1“. Durch eine bessere Wahl der Kontaktpunkte und eine Minimierung der Fläche der PEDOT:PSS-Elektrode könnte dieser Effekt in zukünftigen Anwendungen leicht verhindert werden.

### 6.2.2.3 Flexibilität

Das Parylene-C-Substrat ist mit einer Dicke von  $16,5 \mu\text{m}$  dünn genug um mechanisch flexibel zu sein, bietet aber trotzdem noch die nötige Stabilität um LECs darauf zu fabrizieren. Zur Demonstration der Flexibilität wurde ein Pixel der Größe  $37 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  gedruckt, siehe Abbildung B 4 in Anhang B. In Abbildung 6.17 sieht man das Pixel in Betrieb mit einer konstanten Spannung von  $15 \text{ V}$ . Die Bilder sind Auszüge aus einer Videoaufnahme, die mit einer Sensorensitivität von ISO-12800 und in Stickstoffatmosphäre aufgenommen wurde. Abbildung 6.17 a) zeigt das Bauteil im Normalzustand nachdem es von der Trägerplatte teilweise abgelöst wurde. Die Bilder b), c) und d) zeigen verschiedene Möglichkeiten das Substrat zu biegen, ohne dass dabei die Leuchtdichte erkennbar nachlässt. Es ist weiterhin möglich den Pixel um  $180^\circ$  zu krümmen (Abbildung 6.17 c)). Man kann sogar eine „S“-Form mit dem Pixel nachbilden und die Funktion bleibt immer noch erhalten (Abbildung 6.17 d)).

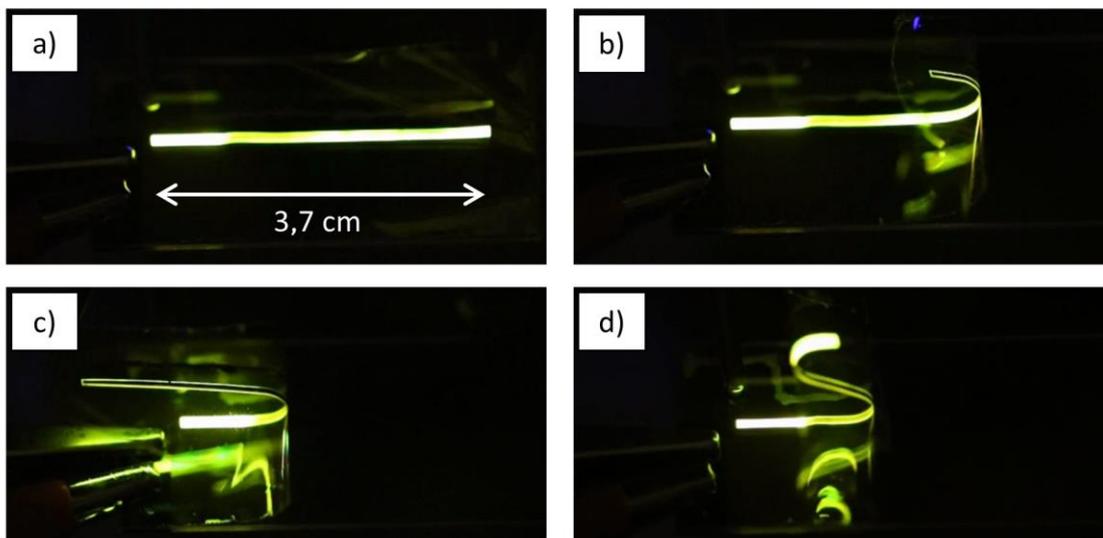


Abbildung 6.17 Illustration der Flexibilität eines streifenförmigen Pixels auf einem Parylene-C-Substrat. a) Pixel im Normalzustand; b), c), d) verschiedene Möglichkeiten das Pixel zu biegen ohne eine Beeinträchtigung der Funktion.

### 6.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel geschah der Übergang von Bauteilen, die im Laborprozess auf ITO/Glas-Substraten hergestellt wurden, zu vollständig gedruckten LECs auf biologisch abbaubaren und biologisch kompatiblen Substraten. Die Aktivschicht mit den besten Eigenschaften (SY:PCL-co-TMC(80:20):TBABOB) wurde für ein Herstellungsverfahren durch Rakeln optimiert und konnte so auf Cellulosediacetat und Parylene-C aufgebracht werden. Durch digitalen Tintenstrahldruck wurden die Elektrodenmaterialien abgeschieden und zugleich den Bauteilen ihre Struktur gegeben. Die gedruckten Bauteile auf CA hatten zwar eine niedrige Leuchtdichte von circa  $200 \text{ cd m}^{-2}$  und eine kurze Lebensdauer von nur wenigen Minuten, bestehen dafür aber zu 99 Vol.-% aus Biomaterialien. In keiner Studie zuvor sind funktionale elektrische Bauteile beschrieben, die bezüglich ihrer Bioabbaubarkeit ähnlich gute Werte berichten. Für das biokompatible Substrat Parylene-C konnte ein Prozess zur Herstellung vollständig gedruckter LECs entwickelt werden. Durch die Verwendung einer Silberelektrode wurde die Bauteilleistung im Vergleich zu den LECs auf CA deutlich verbessert und die Lebensdauer auf 8 Stunden erhöht. Des Weiteren können die Bauteile in jeder beliebigen Form produziert werden, da sie durch ein digitales Druckverfahren hergestellt werden. Sie sind ultraleicht und flexibel, was optimale Eigenschaften für die Anwendung als tragbare Elektronik sind.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Das Forschungsfeld der Bioelektronik gewinnt im Zuge der digitalen Vernetzung und neuer Entwicklungen in der Medizintechnik und den Lebenswissenschaften zunehmend an Bedeutung. Ebenso rückt die Frage nach einer nachhaltigen Produktion von Verbraucherelektronik mehr und mehr ins Bewusstsein vieler Wissenschaftler. Die Produktion der Bauteile muss, um wirtschaftlich zu sein, auf kosteneffizienten Herstellungsverfahren und umweltfreundlichen Materialien basieren. Ein Vergleich aktueller Arbeiten im Feld der Bioelektronik lässt darauf schließen, dass besonders lichtemittierende Bauteile ein breites Spektrum an Anwendungen haben. Diese können zum Beispiel die Displaytechnologie, Beleuchtung oder fotomedizinische Therapieverfahren im Bereich der Optogenetik sein. Die lichtemittierende elektrochemische Leuchtzelle ist als organisches Dünnschichtbauteil mit einer Einzelschichtbauteilarchitektur besonders gut für die Herstellung durch kosteneffiziente Druckverfahren geeignet.

In dieser Arbeit wurde zunächst versucht die drei Komponenten einer LEC-Aktivschicht (Emitter, ionenleitfähiges Polymer, Elektrolyt) durch biologisch freundliche Materialien zu ersetzen. Da kein Emitter gefunden werden konnte der biokompatibel ist und eine hinreichend hohe Effizienz aufweist, wurden kommerziell erhältliche Emitter verwendet. Allerdings konnten mehrere Feststoffelektrolyte bestehend aus ionenleitfähigem Polymer und Elektrolyten auf Basis von Biomaterialien entwickelt werden. Das erste Materialsystem hierzu war PLGA und TBABF<sub>4</sub>. Es zeigte sich, dass PLGA mit einem Monomerverhältnis von 85:15 und eine Aktivschicht mit dem Gewichtsverhältnis 1:0,02:0,2 (SY:PLGA:TBABF<sub>4</sub>) die besten Resultate lieferte. Die Gründe dafür liegen vor allem in der Morphologie der Aktivschicht und der Durchmischung der einzelnen Komponenten. Mit einer maximalen Leuchtdichte von  $5511 \pm 1918 \text{ cd m}^{-2}$ , einer Einsatzspannung von  $4,7 \pm 0,3 \text{ V}$ , einer maximalen Stromausbeute von  $0,5 \pm 0,1 \text{ cd A}^{-1}$  und einer Lebensdauer von  $21,3 \pm 4,1$  Stunden haben die Bauteile eine für die Praxis relevante Leistung. Allerdings besteht die Schicht aus dem halogenhaltigen Elektrolyten TBABF<sub>4</sub>, welcher umweltschädlich ist. Aus diesem Grund wurde die Stoffklasse der Cholin salze als Elektrolyt in LECs untersucht. Hierbei wurden die Salze Cholinacetat, Cholinbitartrat, Cholinchlorid und Cholin Dihydrogencitrat getestet. Aufgrund der geringen elektrochemischen Stabilität der meisten Salze war es nur mit Cholinacetat möglich funktionierende Bauteile zu realisieren. Diese zeigten eine maximale Leuchtdichte von  $683 \text{ cd m}^{-2}$ , eine Einsatzspannung von  $3,5 \text{ V}$  und eine maximale Stromausbeute von  $0,306 \text{ cd A}^{-1}$ . Die Lebensdauer betrug allerdings nur  $200 \text{ s}$ . Außerdem musste für den Fertigungsprozess Pyridin verwendet werden, was als gesundheitsschädliches Lösemittel die Herstellung durch Druckprozesse stark verkompliziert.

Mit den Materialien PCL-co-TMC und TBABOB konnte schließlich ein Feststoffelektrolyt-System entwickelt werden, das biokompatibel und bioabbaubar ist, in Druckprozessen verwendet werden kann

und eine hinreichend gute Bauteilleistung erreicht. Die Zusammensetzung der Aktivschicht betrug 1:0,1:0,075 (SY: PCL-co-TMC: TBABOB). Ähnlich wie im Fall bei PLGA und TBABF<sub>4</sub> hängt auch hier die Bauteilleistung vom Monomerverhältnis des ionenleitfähigen Polymers ab. Ein Verhältnis von 80:20 (CL:TMC) war der beste Kompromiss zwischen einer guten Leuchtdichte, einer schnellen Einschaltzeit und einer langen Lebensdauer. Referenzbauteile auf ITO/Glas mit aufgedampfter Silberelektrode erreichten eine maximale Leuchtdichte von circa 12 000 cd m<sup>-2</sup>, eine Einsatzspannung von 3,7 ± 0,2 V, eine maximale Stromausbeute von circa 2 cd A<sup>-1</sup> und eine Lebensdauer von 100 Stunden.

Die Aktivschicht SY:PCL-co-TMC(80:20):TBABOB (1:0,1:0,075) wurde weiterhin für vollständig gedruckte Bauteile verwendet. Hierbei wurden zwei konkrete Anwendungszwecke in die Realität umgesetzt. Diese waren zum einen die Entwicklung von bioabbaubaren Bauteilen auf dem Substrat Cellulosediacetat und zum anderen die Herstellung von für tragbare Elektronik geeigneten LECs auf einer ultraflexiblen Parylene-C-Folie. Auf Cellulosediacetat wurden zwei verschiedene Bauteilarchitekturen untersucht. Teilweise gedruckte LECs wurden fabriziert, indem PEDOT:PSS auf das Cellulosediacetat-Substrat per Tintenstrahldruck abgeschieden wurde. Darauf wurde die Aktivschicht durch Rakeln aufgebracht und anschließende eine Silberelektrode aufgedampft. Solche Bauteile erreichten eine maximale Leuchtdichte von 1707 ± 908 cd m<sup>-2</sup>, eine Einsatzspannung von 3,5 ± 0,5 V, eine maximale Stromausbeute von 2,01 ± 0,66 cd A<sup>-1</sup> und eine Lebensdauer von 2,1 ± 1,1 Stunden. Weiterhin konnten vollständig gedruckte Bauteile hergestellt werden, indem die Silberkathode durch PEDOT:PSS und eine zusätzliche ZnO-Elektroneninjektionsschicht ersetzt wurde. Die Leistung dieser Bauteile erreichte eine maximale Leuchtdichte von 202 ± 102 cd m<sup>-2</sup>, eine Einsatzspannung von 7,6 ± 1,4 V, eine maximale Stromausbeute von 1,17 ± 0,35 cd A<sup>-1</sup> und eine Lebensdauer von 0,063 ± 0,003 Stunden. Obwohl die Leistung der vollständig gedruckten Bauteile niedrig ausfällt, bestehen diese zu über 99 Vol.-% aus Biomaterialien, weshalb das ausgemachte Ziel funktionale Wegwerfelektronik zu entwickeln erfolgreich war. Bisher sind keine Studien bekannt, die bezogen auf den Anteil an Biomaterialien von elektronischen Bauteilen, ähnlich hohe Werte berichten wie in dieser Arbeit. Deshalb stellen diese LECs eine neue Referenz der biologisch abbaubaren Elektronik dar.

Zur Herstellung von LECs auf Parylene-C war es notwendig eine zusätzliche Planarisierungsschicht aus Polyvinylalkohol auf das Substrat zu fabrizieren. Da Parylene-C und PVA thermisch stabiler sind als Cellulosediacetat, konnte neben einer gedruckten PEDOT:PSS-Anode eine gedruckte Silberkathode verwendet werden, die bei hohen Temperaturen gesintert werden muss. Dies erhöhte die Leitfähigkeit der Elektroden im Vergleich zum vollständig gedruckten Bauteil auf Cellulosediacetat, wodurch eine maximale Leuchtdichte von 900 cd m<sup>-2</sup>, eine Einsatzspannung von 6,7 V, eine Stromausbeute von 1 cd A<sup>-1</sup> und eine Lebensdauer von 8,8 Stunden erreicht wurde. Der Herstellungsprozess zur Fabrikation auf Parylene-C erlaubt es, die Pixelstruktur durch digitalen Tintenstrahldruck beliebig zu verändern und Formen zu realisieren, die mit Aufdampftechniken nicht möglich sind. Die Dicke von nur 16,5 µm ermöglicht eine mechanisch flexible Bauweise, die ein Biegen des Bauteils

erlaubt ohne dabei die Lichtleistung zu verändern. Dadurch wird eine Anpassungsfähigkeit der LEC an die unterschiedlichsten Strukturen erreicht, was für die Anwendung als tragbare Elektronik optimal ist.

Die Resultate dieser Arbeit sind für das Forschungsfeld der Bioelektronik auf vielfältige Weise nutzbar und können dazu beitragen bestehende Ideen zu verbessern und neue Anwendungsgebiete zu erschließen. Die analytischen Daten, die über die Eigenschaften der einzelnen Materialien gesammelt wurden, sowie die einzelnen Prozesse zu Bauteilherstellung können auf andere Problemstellungen übertragen werden und sind von allgemeinem Interesse für das Forschungsfeld. Darüber hinaus besteht für die gedruckten Bauteile eine konkrete Nachfrage in Form von diversen Anwendungsmöglichkeiten. Die biologisch abbaubaren LECs auf Cellulosediacetat können zur Entwicklung von wegwerfbarer Elektronik beitragen und sollten in der nächsten Entwicklungsphase für den Betrieb mit biologisch abbaubaren Stromquellen erprobt werden. Sollte es gelingen, die Leistung der Bauteile soweit zu erhöhen (zum Beispiel durch eine bessere Verkapselung), dass herkömmliche Elektronik ersetzt werden kann, wird dadurch ein Teil des elektronischen Abfalls durch biologisch abbaubare Produkte ersetzt und somit die Umwelt weniger stark belastet. Ansonsten besteht die Möglichkeit zur Verwendung für kurzzeitige Anwendungen, wie zum Beispiel Werbung auf Verpackungen.

Die Bauteile auf Parylene-C sind besonders für das Feld der Optogenetik interessant, da das Substrat biokompatibel ist und die LECs flexibel sind. Weitere Tests müssen durchgeführt werden, um zu überprüfen ob die Bauteile für den direkten Kontakt mit biologischem Gewebe geeignet sind. Dadurch kann ein großes Problem der Optogenetik, nämlich die Vereinigung von Lichtquelle und Organismus, überwunden werden. Sollte dies der Fall sein, eröffnet dies die Erforschung zahlreicher neuer Therapie- und Heilungsverfahren mit Hilfe von ultradünnen, flexiblen LECs. Des Weiteren können mit den hier vorgestellten Bauteilen neue Produkte für Verbraucherelektronik entwickelt werden, wie zum Beispiel tragbare Beleuchtung und Displays. Die Möglichkeiten hierzu sind vielfältig und gewinnen besonders im Zusammenhang mit der absehbaren Revolution des *Internet of Things* an Tragweite. Die zunehmende Integration elektronischer Bauteile in unseren Alltag kann mit ultraleichten und flexiblen organischen Bauteilen, die darüber hinaus noch biokompatibel sind, leichter stattfinden als mit der herkömmlichen anorganischen Elektronik.

Da zu den Ergebnissen dieser Arbeit nicht nur die hergestellten Bauteile selbst zu zählen sind, sondern auch die Tatsache, dass diese durch ein vollständig gedrucktes Herstellungsverfahren fabriziert wurden, ist der Übergang in die weitere Entwicklungsphase hin zu konkreten Anwendungen leicht gemacht. Die Herstellung durch Druckverfahren ist kostengünstig und erlaubt es, das Layout der Bauteile beliebig zu verändern und auf alle möglichen Verwendungszwecke anzupassen. Dies ist auch von besonderer Relevanz, wenn man eine Marktreife der Produkte erreichen will, bei der es darauf ankommt, die nötigen Stückzahlen produzieren zu können. Letztendlich kann dadurch auch

die kurze Lebensdauer, die der Bioelektronik aus verschiedenen Gründen inhärent ist, kompensiert werden.

Insgesamt liefert diese Arbeit eine umfangreiche Studie über verschiedene Biomaterialien und deren Anwendung in funktionalen Bauteilen. Es wurde hierzu eine analytische Charakterisierung von Materialeigenschaften durchgeführt und diese der Bauteilleistung von LECs gegenübergestellt. Darüber hinaus wurden Verfahren entwickelt, zur kosteneffizienten Bauteilherstellung durch Drucktechniken, was ein wichtiger Schritt zur Marktreife der Bioelektronik ist und eine nachhaltige Nutzung von elektronischen Bauteilen ermöglichen wird.



# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1 a) Darstellung der Molekülorbitale bei der Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen in der $sp^2$ -Hybridisierung. b) Energieniveaus bei der Molekülbindung von Kohlenstoff in der $sp^2$ -Hybridisierung. ....	8
Abbildung 2.2 Konjugierte Molekülstruktur aus $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen. ....	9
Abbildung 2.3 Mögliche Rekombinationspfade von Elektron-Loch-Paaren in Fluoreszenzemitern und in Phosphoreszenzemitern.....	12
Abbildung 2.4 Energiediagramm für die Kontaktbildung an einer Organik/Organik Grenzfläche a) Materialien im Vakuum vor Kontaktbildung, b) Angleichung der Fermienergie durch Besetzung von Grenzflächenzuständen, c) Angleichung der Fermienergie durch Diffusion von Ladungsträgern.....	14
Abbildung 2.5 Kontaktbildung an einer Metall/Organik Grenzfläche aufgrund von Physisorption. ....	14
Abbildung 2.6 Ladungsträgerinjektion in einen organischen Halbleiter durch thermisch aktivierten "Hopping"-Prozess <sup>[47]</sup> .....	17
Abbildung 2.7 Gegenüberstellung der Bauteilarchitekturen von LEC und OLED.....	18
Abbildung 2.8 Schematische Darstellung des Prinzips der Ladungsträgerinjektion in einer LEC. ....	19
Abbildung 2.9 Verschiedene Modelle für die Funktionsweise von LECs. a) Elektrodynamische Modell (ED). b) Elektrochemisches Dotierungs-Modell (ECD). ....	21
Abbildung 2.10 IV-Modell nach Mills und Lonergan <sup>[82]</sup> .....	24
Abbildung 2.11 Schematische Darstellung einer LIV-Messung einer LEC.....	24
Abbildung 2.12 Schematische Darstellung der Messung des Einschaltverhaltens einer LEC bei konstanter Spannung.....	26
Abbildung 2.13 Schematische Darstellung einer Lebensdauermessung einer LEC bei konstantem Strom. ....	27
Abbildung 2.14 Exemplarischer Vergleich der Oxidations- und Reduktionspotentiale von Elektrolyten und Emitter ( $P_{red/ox}(El.)$ und $P_{red/ox}(Em.)$ ). Das ESF des Elektrolyten muss die Oxidations- und Reduktionspotentiale des Emitters einschließen. ....	28
Abbildung 3.1 Strukturformel von Super Yellow. ....	34
Abbildung 3.2 Strukturformel von TBABF <sub>4</sub> . ....	35
Abbildung 3.3 Strukturformel des Cholinkations (a) und möglicher Anionen. b) Acetat, c) Bitartrat, d) Chlorid und e) Dihydrogencitrat. ....	36
Abbildung 3.4 Strukturformel von Tetrabutylammoniumbis(oxalato)borat <sup>[141]</sup> .....	36
Abbildung 3.5 Strukturformel von PLGA. x=Laktidanteil, y=Glykolidanteil. ....	37
Abbildung 3.6 Strukturformel von PCL-co-TMC. x=Monomeranteil an Trimethylencarbonat <sup>[141]</sup> . ....	38
Abbildung 3.7 a) Glassubstrat mit vorstrukturiertem ITO; b) mit abgeschiedener Aktivschicht; c) mit aufgedampften Metallelektroden. Die gestrichelten Linien markieren die lichtemittierenden Pixel. ....	39
Abbildung 3.8 Strukturformel von PEDOT:PSS. a) PEDOT, b) PSS.....	40

Abbildung 3.9 Strukturformel von Cellulosediacetat. ....	43
Abbildung 3.10 Strukturformel von a) Parylene-C und b) PVA. ....	44
Abbildung 3.11 Schematische Darstellung des Prinzips des Rakelns. ....	46
Abbildung 3.12 Oben: „Waveform“ zum Ansteuern des Piezoelements im Druckkopf. Unten: Entsprechende Zustände der Nozzel. ....	47
Abbildung 3.13 Schematische Darstellung des Messaufbaus einer Cyclovoltammetriemessung. ....	54
Abbildung 3.14 Erläuterung einer Cyclovoltammetriemessung. a) Strom/Potential-Kurve für reversible Reduktion und nicht-reversible Oxidation. b) Potentialverlauf gegen die Zeit während der Messung. c) Bedeckung der Arbeitselektrode durch reduzierte Moleküle gegen die Zeit im ersten Teil der Messung. ....	56
Abbildung 3.15 Äquivalente Schaltkreise zur Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit von Dünnschichtbauteilen und entsprechende Nyquist-Diagramme. ....	58
Abbildung 4.1 Cyclovoltammetrie von PLGA in verschiedenen Monomerverhältnissen im Vergleich zum elektrochemischen Stabilitätsfenster von SY (gestrichelte Linien). ....	62
Abbildung 4.2 Ionischen Leitfähigkeit in einer LEC-Aktivschicht mit verschiedenen PLGA- Gewichtsanteilen und variierendem Monomerverhältnis. ....	63
Abbildung 4.3 Fluoreszenzmikroskopie an LEC-Aktivschichten mit unterschiedlichem PLGA-Anteil und variierendem Monomerverhältnis. ....	64
Abbildung 4.4 Rasterkraftmikroskopie (AFM) an LEC-Aktivschichten mit verschiedenem PLGA Anteil und variierendem Monomerverhältnis. ....	65
Abbildung 4.5 Cyclovoltammetrie verschiedener Cholin salze im Vergleich zu den ESFs von Super Yellow (SY) und Super Orange (SO). ....	67
Abbildung 4.6 Impedanzspektroskopie an einem PLGA(85:15):Cholinacetat Feststoffelektrolyten für verschiedene Polymer:Elektrolyt-Verhältnisse. ....	68
Abbildung 4.7 DIC-Lichtmikroskopie einer PLGA(85:15):Cholinacetat-Schicht für verschiedene Polymer:Elektrolyt-Verhältnisse. ....	69
Abbildung 4.8 Impedanzspektroskopie an einem PLGA(85:15):Cholinchlorid-Feststoffelektrolyten für verschiedene Polymer:Elektrolyt-Verhältnisse. ....	69
Abbildung 4.9 Dunkelfeld-Lichtmikroskopie einer PLGA(85:15):Cholinchlorid-Schicht für verschiedene Polymer:Elektrolyt-Verhältnisse. ....	70
Abbildung 4.10 Cyclovoltammetrie von TBABOB und PCL-co-TMC in verschiedenen Monomerverhältnissen, im Vergleich zum ESF von Super Yellow (gestrichelte Linien). ....	71
Abbildung 4.11 Ionische Leitfähigkeit einer LEC-Aktivschicht mit dem Gewichtsverhältnis 1:0,1:0,075 (SY:PCL-co-TMC:TBABOB) für verschiedene Monomerverhältnisse von PCL-co-TMC. . ....	73
Abbildung 4.12 Fluoreszenzmikroskopieaufnahmen der Aktivschicht SY:PCL-co-TMC:TBABOB (1:0,1:0,075) in Abhängigkeit des Monomerverhältnisses CL:TMC. ....	74
Abbildung 5.1 Optimierung des SY:TBABF <sub>4</sub> -Verhältnisses. ....	77
Abbildung 5.2 Einsatzspannung in LECs mit verschiedenen PLGA-Gewichtsanteilen und variierendem Monomerverhältnis. ....	79
Abbildung 5.3 a) LIV-Charakteristik und b) Einschaltzeit in Abhängigkeit des PLGA-Monomerverhältnisses für ein Gewichtsverhältnis von 1:0,02:0,2 (SY:PLGA:TBABF <sub>4</sub> ). ....	80

Abbildung 5.4 Leuchtdichte und Spannung über Zeit bei konstantem Strom in Abhängigkeit des PLGA-Monomerverhältnisses für ein Gewichtsverhältnis von 1:0,02:0,2 (SY:PLGA:TBABF <sub>4</sub> ). .81	.81
Abbildung 5.5 Rasterkraftmikroskopieaufnahmen der Aktivschicht SO:PLGA(85:15):Cholinacetat für die Gewichtsverhältnisse 1:1:0,05 sowie 1:1:0,1 und 1:1:0,2. ....84	.84
Abbildung 5.6 LIV-Charakteristik von Super Orange:PLGA(85:15):Cholinacetat-LECs im Gewichtsverhältnis 1:1:0,1. ....85	.85
Abbildung 5.7 Fotografie eines Pixels einer Super Orange:PLGA(85:15):Cholinacetat-LEC unter Betrieb.85	.85
Abbildung 5.8 a) LIV-Charakteristik und b) Einschaltzeit in Abhängigkeit des Monomerverhältnisses von PLGA, für ein Gewichtsverhältnis von 1:1:0,1 (SO:PLGA:Cholinacetat). ....86	.86
Abbildung 5.9 LIV-Charakteristik von LECs basierend auf dem Feststoffelektrolyten PCL-co-TMC:TBABOB. Das Monomerverhältnis des ionischen Polymers wurde variiert (CL:TMC). Das Gewichtsverhältnis der Aktivschicht beträgt 1:0,1:0,075 (SY:PCL-co-TMC:TBABOB). ....90	.90
Abbildung 5.10 a), b) Leuchtdichte und c), d) Stromausbeute über Zeit für verschiedene Monomerverhältnisse (CL:TMC) in der Aktivschicht 1:0,1:0,075 (SY:PCL-co-TMC:TBABOB). ....92	.92
Abbildung 5.11 Lebensdauer von LECs mit dem Gewichtsverhältnis 1:0,1:0,075 (SY:PCL-co-TMC:TBABOB) für verschiedene Monomerverhältnisse von PCL-co-TMC. ....94	.94
Abbildung 5.12 a) Lebensdauer und b) Spannung über Zeit, bei konstantem gepulstem Strom von 3 mA für die Monomerverhältnisse (CL:TMC) 100:0, 90:10, 80:20, 70:30 und 60:40. ....95	.95
Abbildung 6.1 Prozessschritte zur Herstellung von teilweise gedruckten LECs auf Cellulosediacetat. a) schematische Darstellung der Bauteilarchitektur; b), c) tintenstrahlgedruckte PEDOT:PSS-Elektroden; d) Serie an bedruckten CA-Substraten; e) gerakelte Aktivschicht; f) fertiges Bauteil mit Silberkathode. ....98	.98
Abbildung 6.2 Variation der Schichtdicke bedingt durch den Rakelprozess und deren Einfluss auf charakteristische LEC-Kenngrößen. N1 ist dem Startpunkt der Rakel am nächsten, N3 am weitesten davon entfernt. ....100	.100
Abbildung 6.3 Vergleich der Bauteilleistung ITO/Glas und PEDOT:PSS/Cellulosediacetat als Elektrode/Substrat. a) LIV-Charakteristik, b) Stromausbeute. ....101	.101
Abbildung 6.4 Leuchtdichte und Spannung über Zeit von LECs basierend auf ITO/Glas und auf PEDOT:PSS/Cellulosediacetat. ....102	.102
Abbildung 6.5 Vergleich von verschiedenen Verkapselungsmethoden und deren Einfluss auf die Lebenszeit einer LEC auf Cellulosediacetat. ....103	.103
Abbildung 6.6 a) Schematische Darstellung der Bauteilarchitektur des vollständig gedruckten Bauteils. b) Fotografie der vollständig gedruckten LEC unter Betrieb. c) Serie gedruckter Bauteile. ....104	.104
Abbildung 6.7 Bauteilleistung der vollständig gedruckten LEC. a) LIV-Charakteristik, b) Einschaltverhalten unter konstanter Spannung von 12 V. ....105	.105
Abbildung 6.8 Transmission des vollständig gedruckten Bauteils und Photographie der semi-transparenten LEC. ....106	.106
Abbildung 6.9 Rasterkraftmikroskopieaufnahmen der Oberfläche von a) Parylene-C auf Glas und von b) derselben Probe mit einer PVA-Planarisierungsschicht. ....109	.109
Abbildung 6.10 Benetzungskurve von PVA und Parylene-C verglichen mit der freien Oberflächenspannung der verwendeten Silbertinte. ....110	.110

Abbildung 6.11 Rasterelektronenmikroskopie von tintenstrahlgedruckten Silberelektroden auf verschiedenem Untergrund. a) Parylene-C; b) Parylene-C mit PVA-Planarisierungsschicht. ....	110
Abbildung 6.12 Herstellungsschritte bei der vollständig gedruckten Fabrikation von LECs auf Parylene-C. ....	112
Abbildung 6.13 a) Lichtmikroskopieaufnahme im Dunkelfeldmodus des Querschnitts eines fertigen Bauteils auf Parylene-C ohne Trägerplatte. b) Rasterelektronenmikroskopieaufnahme des Querschnitts desselben Bauteils. ....	113
Abbildung 6.14 Kenngrößen der LECs auf Parylene-C-Substraten. a) LIV-Charakteristik; b) Einschaltzeit; c) Lebensdauer; d) Fotografie eines Pixels in Betrieb. ....	114
Abbildung 6.15 „Smiley“-Struktur einer vollständig gedruckten LEC auf einem Parylene-C-Substrat. a) gedruckte Silberelektrode; b) fertiges Bauteil auf der Glasträgerplatte; c) fertiges Bauteil in Betrieb auf der Trägerplatte; d) Bauteil in Betrieb abgelöst von der Trägerplatte. ....	116
Abbildung 6.16 Demonstration verschiedener Pixelstrukturen. a) Bauteil nach Ablösen von Trägerplatte. b) Bauteil in Betrieb. ....	117
Abbildung 6.17 Illustration der Flexibilität eines streifenförmigen Pixels auf einem Parylene-C-Substrat. a) Pixel im Normalzustand; b), c), d) verschiedene Möglichkeiten das Pixel zu biegen ohne eine Beeinträchtigung der Funktion. ....	118

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1 Testverfahren nach OECD 301 <sup>[113,114]</sup> .....	32
Tabelle 3.2 Monomerverhältnis und Molekulargewicht der untersuchten PLGA-Polymere. ....	37
Tabelle 3.3 Monomerverhältnis, Molekulargewicht, Glasübergangs- und Schmelztemperatur der untersuchten PCL-co-TMC-Polymere. Die Daten wurden von Luca Porcarelli und Ana Sanchez-Sanchez von der Universität des Baskenlandes bereitgestellt. ....	38
Tabelle 3.4 Herstellungsverfahren für PEDOT:PSS Elektroden gefertigt durch Tintenstrahldruck. Für den Druck auf eine LEC-Aktivschicht wurden zwei verschiedene Verfahren entwickelt.....	41
Tabelle 5.1 Optimierung der Gewichts- und Monomerverhältnisse in LECs basierend auf PLGA als ionenleitfähigem Polymer. ....	77
Tabelle 5.2 Optimierung der Gewichtsverhältnisse in SO:PLGA(85:15):Cholinacetat-LECs. Bei Gewichtsverhältnissen ohne angegebene Werte konnten keine lichtemittierenden Bauteile hergestellt werden. ....	83
Tabelle 5.3 Optimierung des SY:PCL-co-TMC-Verhältnisses. Das Verhältnis SY zu TBABOB ist konstant bei 1:0,1, während der Anteil an PCL-co-TMC für verschiedene Monomerverhältnisse variiert. ....	88
Tabelle 5.4 Optimierung des Verhältnisses SY:TBABOB. Das Verhältnis SY zu PCL-co-TMC ist konstant gehalten bei 1:0,1, der Anteil an TBABOB variiert für verschiedene Monomerverhältnisse von PCL-co-TMC. ....	89
Tabelle 5.5 Einschaltzeiten für verschiedene Monomerverhältnisse in der Aktivschicht 1:0,1:0,075 (SY:PCL-co-TMC:TBABOB).....	91
Tabelle 6.1 Charakteristische Kenngrößen der Bauteile auf Cellulosediacetat und deren Anteil an Biomaterialien ohne Substrat (erste Zahl) und bezogen auf das gesamte Bauteil (zweite Zahl). I: Referenzsystem ITO/Glas. II: Teilweise gedrucktes Bauteil CA/PEDOT:PSS/Aktivschicht/Silber. III: Vollständig gedrucktes Bauteile CA/PEDOT:PSS/ZnO/Aktivschicht/PEDOT:PSS. ....	107



## Literaturverzeichnis

- [1] H. Letheby, *Journal of the Chemical Society* **1862**, 15, 161.
- [2] T. W. Kelley, P. F. Baude, C. Gerlach, D. E. Ender, D. Muires, M. A. Haase, D. E. Vogel, S. D. Theiss, *Chemistry of Materials* **2004**, 16, 4413.
- [3] S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Chemical Reviews* **2007**, 107, 923.
- [4] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Applied physics letters* **1987**, 51, 913.
- [5] D. Sweatman, in *Microelectronic Engineering Research Conference*, **2001**.
- [6] H. Klauk, *Organic Electronics: Materials, Manufacturing, and Applications*, John Wiley & Sons, **2006**.
- [7] T. Tsujimura, *OLED Display Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, **2017**.
- [8] “OLED Market worth 48.81 Billion USD by 2023,” can be found under <https://www.marketsandmarkets.com/PressReleases/global-OLED-market.asp>, aufgerufen **06. Dezember 2018**.
- [9] S. Mühl, B. Beyer, *Electronics* **2014**, 3, 444.
- [10] M. Irimia-Vladu, N. S. Sariciftci, S. Bauer, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21, 1350.
- [11] M. Schubert, A. Steude, P. Liehm, N. M. Kronenberg, M. Karl, E. C. Campbell, S. J. Powis, M. C. Gather, *Nano letters* **2015**, 15, 5647.
- [12] K. Deisseroth, *Nat. Methods* **2011**, 8, 26.
- [13] L. Fenno, O. Yizhar, K. Deisseroth, *Annual review of neuroscience* **2011**, 34.
- [14] T. Kim, J. G. McCall, Y. H. Jung, X. Huang, E. R. Siuda, Y. Li, J. Song, Y. M. Song, H. A. Pao, R.-H. Kim, others, *Science* (80). **2013**, 340, 211.
- [15] D.-H. Kim, Y.-S. Kim, J. Amsden, B. Panilaitis, D. L. Kaplan, F. G. Omenetto, M. R. Zakin, J. A. Rogers, *Applied physics letters* **2009**, 95, 133701.

- [16] M. Berggren, A. Richter-Dahlfors, *Advanced Materials* **2007**, *19*, 3201.
- [17] D. T. Simon, E. O. Gabrielsson, K. Tybrandt, M. Berggren, *Chemical Reviews* **2016**.
- [18] K. Svennersten, K. C. Larsson, M. Berggren, A. Richter-Dahlfors, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects* **2011**, *1810*, 276.
- [19] D. Khodagholy, T. Doublet, M. Gurfinkel, P. Quilichini, E. Ismailova, P. Leleux, T. Herve, S. Sanaur, C. Bernard, G. G. Malliaras, *Advanced Materials* **2011**, *23*, H268.
- [20] P. Gkoupidenis, N. Schaefer, B. Garlan, G. G. Malliaras, *Advanced Materials* **2015**, *27*, 7176.
- [21] E. Stavrinidou, R. Gabrielsson, E. Gomez, X. Crispin, O. Nilsson, D. T. Simon, M. Berggren, *Science advances* **2015**, *1*, e1501136.
- [22] S. Nizamoglu, M. C. Gather, M. Humar, M. Choi, S. Kim, K. S. Kim, S. K. Hahn, G. Scarcelli, M. Randolph, R. W. Redmond, others, *Nature communications* **2016**, *7*.
- [23] X. Tao, *Wearable Electronics and Photonics*, Elsevier, **2005**.
- [24] M. Stoppa, A. Chiolerio, *Sensors* **2014**, *14*, 11957.
- [25] W. Zeng, L. Shu, Q. Li, S. Chen, F. Wang, X.-M. Tao, *Advanced Materials* **2014**, *26*, 5310.
- [26] M. Swan, *Journal of Sensor and Actuator Networks* **2012**, *1*, 217.
- [27] D. Bandyopadhyay, J. Sen, *Wireless Personal Communications* **2011**, *58*, 49.
- [28] S. Hiremath, G. Yang, K. Mankodiya, in *Wireless Mobile Communication and Healthcare (Mobihealth), 2014 EAI 4th International Conference on*, **2014**, pp. 304–307.
- [29] T. Yokota, P. Zalar, M. Kaltenbrunner, H. Jinno, N. Matsuhisa, H. Kitanosako, Y. Tachibana, W. Yukita, M. Koizumi, T. Someya, *Science advances* **2016**, *2*, e1501856.
- [30] S. Roy, M. David-Pur, Y. Hanein, *ACS applied materials & interfaces* **2017**, *9*, 35169.
- [31] C. P. Balde, V. Forti, V. Gray, R. Kuehr, P. Stegmann, *The Global E-Waste Monitor 2017: Quantities, Flows and Resources*, United Nations University, In-

- ternational Telecommunication Union, And International Solid Waste Association, **2017**.
- [32] M. Irimia-Vladu, E. D. Glowacki, N. S. Sariciftci, S. Bauer, *Green Materials for Electronics*, John Wiley & Sons, **2017**.
- [33] M. Irimia-Vladu, *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 588.
- [34] M. Irimia-Vladu, E. D. Glowacki, P. A. Troshin, G. Schwabegger, L. Leonat, D. K. Susarova, O. Krystal, M. Ullah, Y. Kanbur, M. A. Bodea, others, *Advanced Materials* **2012**, *24*, 375.
- [35] A. J. Steckl, *Nat. Photonics* **2007**, *1*, 3.
- [36] M. M. Hiroyuki Tajima, S. Ikeda, *The International Society of Optical Engineering* **2006**.
- [37] H. Tajima, K. Shimatani, T. Komino, S. Ikeda, M. Matsuda, Y. Ando, H. Akiyama, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2006**, *284*, 61.
- [38] H. Tajima, S. Ikeda, M. Matsuda, N. Hanasaki, J.-W. Oh, H. Akiyama, *Solid State Commun.* **2003**, *126*, 579.
- [39] H. Tajima, S. Ikeda, K. Shimatani, M. Matsuda, Y. Ando, J. Oh, H. Akiyama, *Synthetic metals* **2005**, *153*, 29.
- [40] L. Yin, X. Huang, H. Xu, Y. Zhang, J. Lam, J. Cheng, J. A. Rogers, *Advanced Materials* **2014**, *26*, 3879.
- [41] X. Jia, C. Wang, V. Ranganathan, B. Napier, C. Yu, Y. Chao, M. Forsyth, F. G. Omenetto, D. R. MacFarlane, G. G. Wallace, *ACS Energy Letters* **2017**, *2*, 831.
- [42] J. Gubbi, R. Buyya, S. Marusic, M. Palaniswami, *Future generation computer systems* **2013**, *29*, 1645.
- [43] P. Calvert, *Chemistry of materials* **2001**, *13*, 3299.
- [44] B. Derby, *Annual Review of Materials Research* **2010**, *40*, 395.
- [45] G. Cummins, M. P. Desmulliez, *Circuit World* **2012**, *38*, 193.
- [46] F. C. Krebs, T. Tromholt, M. Jørgensen, *Nanoscale* **2010**, *2*, 873.
- [47] G. Hernandez-Sosa, S. Tekoglu, S. Stolz, R. Eckstein, C. Teusch, J. Trapp, U. Lemmer, M. Hamburger, N. Mechau, *Advanced Materials* **2014**, *26*, 3235.

- [48] E. M. Lindh, A. Sandström, L. Edman, *Small* **2014**, *10*, 4148.
- [49] A. Sandström, L. Edman, *Energy Technology* **2015**, *3*, 329.
- [50] C. A. Zuniga, S. Barlow, S. R. Marder, *Chemistry of Materials* **2010**, *23*, 658.
- [51] F. So, *Organic Electronics: Materials, Processing, Devices and Applications*, CRC Press, **2009**.
- [52] S. Hunklinger, *Festkörperphysik*, Oldenbourg Verlag, **2009**.
- [53] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle Und Festkörper.*, Springer, **2010**.
- [54] F. Hund, *Zeitschrift für Physik* **1927**, *40*, 742.
- [55] A. Hädener, H. Kaufmann, *Grundlagen Der Organischen Chemie*, Springer-Verlag, **2006**.
- [56] A. Köhler, H. Bässler, *Electronic Processes in Organic Semiconductors: An Introduction*, John Wiley & Sons, **2015**.
- [57] W. Brütting, *Physics of Organic Semiconductors*, John Wiley & Sons, **2006**.
- [58] J.-L. Brédas, J. P. Calbert, D. da Silva Filho, J. Cornil, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2002**, *99*, 5804.
- [59] M. Pfeiffer, K. Leo, X. Zhou, J. Huang, M. Hofmann, A. Werner, J. Blochwitz-Nimoth, *Organic Electronics* **2003**, *4*, 89.
- [60] G. Gozzi, L. Cagnani, R. Faria, L. Santos, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2016**, *20*, 2127.
- [61] R. D. Costa, *Light-Emitting Electrochemical Cells: Concepts, Advances and Challenges*, Springer, **2017**.
- [62] N. Aizawa, I. S. Park, T. Yasuda, *AAPPS Bulletin* **2016**, *26*.
- [63] J. Mindemark, L. Edman, *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4*, 420.
- [64] L. Edman, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 3878.
- [65] S. B. Meier, D. Tordera, A. Pertegas, C. Roldan-Carmona, E. Orti, H. J. Bolink, *Materials Today* **2014**, *17*, 217.
- [66] R. D. Costa, E. Orti, H. J. Bolink, *Pure and Applied Chemistry* **2011**, *83*, 2115.

- [67] S. van Reenen, P. Matyba, A. Dzwilewski, R. A. Janssen, L. Edman, M. Kemerink, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 13776.
- [68] S. B. Meier, S. van Reenen, B. Lefevre, D. Hartmann, H. J. Bolink, A. Winnacker, W. Sarfert, M. Kemerink, *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 3531.
- [69] S. B. Meier, D. Hartmann, D. Tordera, H. J. Bolink, A. Winnacker, W. Sarfert, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 10886.
- [70] N. D. Robinson, J. Fang, P. Matyba, L. Edman, *Physical Review B* **2008**, *78*, 245202.
- [71] L. Edman, M. A. Summers, S. K. Buratto, A. J. Heeger, *Physical Review B* **2004**, *70*, 115212.
- [72] J.-H. Shin, N. D. Robinson, S. Xiao, L. Edman, *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 1807.
- [73] J. D. Slinker, J. A. DeFranco, M. J. Jaquith, W. R. Silveira, Y.-W. Zhong, J. M. Moran-Mirabal, H. G. Craighead, H. D. Abruna, J. A. Marohn, G. G. Malliaras, *Nature materials* **2007**, *6*, 894.
- [74] J. Gao, J. Dane, *Applied physics letters* **2003**, *83*, 3027.
- [75] P. Matyba, K. Maturova, M. Kemerink, N. D. Robinson, L. Edman, *Nature materials* **2009**, *8*, 672.
- [76] Y. Hu, J. Gao, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 2227.
- [77] D. J. Dick, A. J. Heeger, Y. Yang, Q. Pei, *Advanced materials* **1996**, *8*, 985.
- [78] Z. Yu, M. Wang, G. Lei, J. Liu, L. Li, Q. Pei, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, *2*, 367.
- [79] S. Tang, L. Edman, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 10473.
- [80] S. B. Meier, S. van Reenen, B. Lefevre, D. Hartmann, H. J. Bolink, A. Winnacker, W. Sarfert, M. Kemerink, *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 3531.
- [81] J. A. Manzanares, H. Reiss, A. J. Heeger, *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 4327.
- [82] D. Cahen, L. Chernyak, *Advanced Materials* **1997**, *9*, 861.

- [83] J. Halls, S. Graham, N. Tessler, R. Friend, others, *Physical review letters* **2000**, 85, 421.
- [84] T. J. Mills, M. C. Lonergan, *Physical Review B* **2012**, 85, 035203.
- [85] S. Van Reenen, P. Matyba, A. Dzwilewski, R. A. Janssen, L. Edman, M. Kemerink, *Advanced Functional Materials* **2011**, 21, 1795.
- [86] S. van Reenen, T. Akatsuka, D. Tordera, M. Kemerink, H. J. Bolink, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135, 886.
- [87] D. Tordera, S. Meier, M. Lenes, R. D. Costa, E. Orti, W. Sarfert, H. J. Bolink, *Advanced Materials* **2012**, 24, 897.
- [88] S. Panozzo, M. Armand, O. Stephan, *Applied physics letters* **2002**, 80, 679.
- [89] S. Tang, L. Edman, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, 1, 2727.
- [90] Y. Li, J. Gao, G. Yu, Y. Cao, A. J. Heeger, *Chemical physics letters* **1998**, 287, 83.
- [91] A. Munar, A. Sandström, S. Tang, L. Edman, *Advanced Functional Materials* **2012**, 22, 1511.
- [92] L. Edman, D. Moses, A. J. Heeger, *Synthetic metals* **2003**, 138, 441.
- [93] L. Yongfang, J. Gao, D. Wang, Y. Gang, Y. Cao, A. J. Heeger, *Synthetic metals* **1998**, 97, 191.
- [94] F. P. Wenzl, P. Pachler, C. Suess, A. Haase, E. J. List, P. Poelt, D. Somitsch, P. Knoll, U. Scherf, G. Leising, *Advanced Functional Materials* **2004**, 14, 441.
- [95] E. Moons, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2002**, 14, 12235.
- [96] T. Wågberg, P. R. Hania, N. D. Robinson, J.-H. Shin, P. Matyba, L. Edman, *Advanced Materials* **2008**, 20, 1744.
- [97] M. Schaer, F. Nüesch, D. Berner, W. Leo, L. Zuppiroli, *Advanced Functional Materials* **2001**, 11, 116.
- [98] R. Abbel, M. Wolffs, R. A. Bovee, J. L. van Dongen, X. Lou, O. Henze, W. J. Feast, E. Meijer, A. P. Schenning, *Advanced Materials* **2009**, 21, 597.
- [99] N. Grossiord, J. M. Kroon, R. Andriessen, P. W. Blom, *Organic Electronics* **2012**, 13, 432.

- [100] Q. Pei, G. Yu, C. Zhang, Y. Yang, A. J. Heeger, *Science* (80). **1995**, 269, 1086.
- [101] J. Mindemark, S. Tang, J. Wang, N. Kaihovirta, D. Brandell, L. Edman, *Chemistry of Materials* **2016**, 28, 2618.
- [102] A. Asadpoordarvish, A. Sandström, C. Larsen, R. Bollström, M. Toivakka, R. Österbacka, L. Edman, *Advanced Functional Materials* **2015**.
- [103] A. Sandström, H. F. Dam, F. C. Krebs, L. Edman, *Nature communications* **2012**, 3, 1002.
- [104] A. Sandström, A. Asadpoordarvish, J. Enevold, L. Edman, *Advanced Materials* **2014**, 26, 4975.
- [105] P. Matyba, H. Yamaguchi, M. Chhowalla, N. D. Robinson, L. Edman, *ACS Nano* **2010**, 5, 574.
- [106] S. Tang, A. Sandström, P. Lundberg, T. Lanz, C. Larsen, S. Reenen, M. Kemmerink, L. Edman, *Nature communications* **2017**, 8, 1190.
- [107] E. Wintermantel, S.-W. Ha, *Medizintechnik Mit Biokompatiblen Werkstoffen Und Verfahren*, Springer, **2002**.
- [108] B. Beek, *Biodegradation and Persistence*, Springer, **2006**.
- [109] H. Loonen, F. Lindgren, B. Hansen, W. Karcher, J. Niemelä, K. Hiromatsu, M. Takatsuki, W. Peijnenburg, E. Rorije, J. Struij's, *Environmental Toxicology and Chemistry* **1999**, 18, 1763.
- [110] V. R. Feig, H. Tran, Z. Bao, *ACS Central Science* **2018**.
- [111] H. Blockeel, S. Dvzeroski, B. Kompare, S. Kramer, B. Pfahringer, W. V. LAER, *Applied Artificial Intelligence* **2004**, 18, 157.
- [112] S. Dvzeroski, H. Blockeel, B. Kompare, S. Kramer, B. Pfahringer, W. Van Laer, in *International Conference on Inductive Logic Programming*, **1999**, pp. 80–91.
- [113] OECD, *Test No. 302: Inherent Biodegradability: Zahn-Wellens/ EVPA Test*, Organization For Economic Cooperation And Development, **1992**.
- [114] OECD, *Test No. 301: Ready Biodegradability*, Organization For Economic Cooperation And Development, **1992**.
- [115] ASTM, *ASTM D6400-Standard Specification for Compostable Plastics*, ASTM International, **2004**.

- [116] “Webpage TÜV SÜD ISO 10993-1 Prüfung der Biokompatibilität,” can be found under <https://www.tuev-sued.de/produktpruefung/branchen/medizinprodukte/pruefung-bewertung/pruefungen-fuer-nichtaktive-medizinprodukte/iso-10993-1-pruefung-der-biokompatibilitaet>, aufgerufen **06. Dezember 2018**.
- [117] M.-T. Lee, C.-K. Yen, W.-P. Yang, H.-H. Chen, C.-H. Liao, C.-H. Tsai, C. H. Chen, *Organic letters* **2004**, *6*, 1241.
- [118] S. Hao, J. Wu, Y. Huang, J. Lin, *Solar energy* **2006**, *80*, 209.
- [119] W. H. Lai, Y. H. Su, L. G. Teoh, M. H. Hon, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2008**, *195*, 307.
- [120] H. Hug, M. Bader, P. Mair, T. Glatzel, *Appl. Energy* **2014**, *115*, 216.
- [121] M. R. Narayan, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, *16*, 208.
- [122] M. Shahid, F. Mohammad, others, *Journal of Cleaner Production* **2013**, *53*, 310.
- [123] N. Savage, *Spectrum, IEEE* **2015**, *52*, 18.
- [124] E. Fukada, *Ferroelectrics* **1984**, *60*, 285.
- [125] V. Georgievskii, A. Rybachenko, *Chemistry of Natural Compounds* **1985**, *21*, 725.
- [126] A. C. Dweck, *International journal of cosmetic science* **2002**, *24*, 287.
- [127] S. Vujanovic, Y. K. Goh, V. Vujanovic, *World Journal of Microbiology and Biotechnology* **2012**, *28*, 387.
- [128] E. D. Glowacki, L. Leonat, G. Voss, M. Bodea, Z. Bozkurt, M. Irimia-Vladu, S. Bauer, N. S. Sariciftci, in *SPIE Photonic Devices+ Applications*, **2011**, p. 81180M–81180M.
- [129] R. H. Goodwin, *Annu. Rev. Plant Physiol.* **1953**, *4*, 283.
- [130] R. P. Haugland, *The Handbook: A Guide to Fluorescent Probes and Labeling Technologies*, Molecular Probes, **2005**.
- [131] T. S. Kusurkar, I. Tandon, N. K. Sethy, K. Bhargava, S. Sarkar, S. K. Singh, M. Das, *Sci. Rep.* **2013**, *3*.
- [132] D. G. Mann, L. L. Abercrombie, M. R. Rudis, R. J. Millwood, J. R. Dunlap, C. N. Stewart, *BMC biotechnology* **2012**, *12*, 17.

- [133] N. C. Shaner, P. A. Steinbach, R. Y. Tsien, *Nat. Methods* **2005**, 2, 905.
- [134] M. W. Davidson, R. E. Campbell, *Nat. Methods* **2009**, 6, 713.
- [135] G.-J. Kremers, S. G. Gilbert, P. J. Cranfill, M. W. Davidson, D. W. Piston, *J. Cell Sci.* **2011**, 124, 157.
- [136] E. Esigüzél, Masterthesis, *Universität Heidelberg*, **2016**.
- [137] N. Jürgensen, M. Ackermann, T. Marszalek, J. Zimmermann, A. J. Morfa, W. Pisula, U. H. F. Bunz, F. Hinkel, G. Hernandez-Sosa, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, 5, 5368.
- [138] *Datasheet Merck PDY 132*, aufgerufen **06. Dezember 2018**.
- [139] Y. Shao, G. C. Bazan, A. J. Heeger, *ADVANCED MATERIALS-DEERFIELD BEACH THEN WEINHEIM-* **2007**, 19, 365.
- [140] *Datasheet Merck PDO 123*, aufgerufen **06. Dezember 2018**.
- [141] J. Zimmermann, L. Porcarelli, T. Rödlmeier, A. Sanchez-Sanchez, D. Mecerreyes, G. Hernandez-Sosa, *Advanced Functional Materials* **2018**, 1705795.
- [142] H. Wefers, P. Cameron, *Organische Fluorverbindungen in Alltagsprodukten, in Der Umwelt Und Im Menschlichen Körper: Bewertung Und Konsequenzen Für Politik Und VerbraucherInnen*, Bund Für Umwelt Und Naturschutz Deutschland E.V., **2015**.
- [143] N. Nanbu, S. Ito, Y. Sasaki, *Electrochemistry* **2007**, 75, 656.
- [144] "Homepage European Chemical Agency," can be found under <https://echa.europa.eu/brief-profile/-/briefprofile/100.104.534>, aufgerufen **06. Dezember 2018**.
- [145] J. M. Anderson, M. S. Shive, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2012**, 64, 72.
- [146] M. Houchin, E. Topp, *Journal of applied polymer science* **2009**, 114, 2848.
- [147] H. K. Makadia, S. J. Siegel, *Polymers (Basel)*. **2011**, 3, 1377.
- [148] P. Gentile, V. Chiono, I. Carmagnola, P. V. Hatton, *International journal of molecular sciences* **2014**, 15, 3640.
- [149] J.-M. Lü, X. Wang, C. Marin-Muller, H. Wang, P. H. Lin, Q. Yao, C. Chen, *Expert Rev. Mol. Diagn.* **2014**.

- [150] A. P. Pêgo, A. A. Poot, D. W. Grijpma, J. Feijen, *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* **2001**, *12*, 35.
- [151] H. Declercq, M. Cornelissen, T. Gorskiy, E. Schacht, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **2006**, *17*, 113.
- [152] E. Bat, J. A. Plantinga, M. C. Harmsen, M. J. Van Luyn, J. Feijen, D. W. Grijpma, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **2010**, *95*, 940.
- [153] E. Bat, J. A. Plantinga, M. C. Harmsen, M. J. van Luyn, Z. Zhang, D. W. Grijpma, J. Feijen, *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 3208.
- [154] L. Yang, J. Li, S. Meng, Y. Jin, J. Zhang, M. Li, J. Guo, Z. Gu, *Polymer (Guildf)*. **2014**, *55*, 5111.
- [155] M. Schappacher, T. Fabre, A. Mingotaud, A. Soum, *Biomaterials* **2001**, *22*, 2849.
- [156] S.-C. Luo, E. Mohamed Ali, N. C. Tansil, H. Yu, S. Gao, E. A. Kantchev, J. Y. Ying, *Langmuir* **2008**, *24*, 8071.
- [157] D. Pani, A. Dessì, J. F. Saenz-Cogollo, G. Barabino, B. Fraboni, A. Bonfiglio, *IEEE Transactions on Biomedical Engineering* **2016**, *63*, 540.
- [158] K. Sun, S. Zhang, P. Li, Y. Xia, X. Zhang, D. Du, F. H. Isikgor, J. Ouyang, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2015**, *26*, 4438.
- [159] S. Yoshimoto, T. Araki, T. Uemura, Y. Noda, T. Sekitani, *IEICE Electronics Express* **2017**, *14*, 20172003.
- [160] L. Stepien, A. Roch, R. Tkachov, B. Leupolt, L. Han, N. van Ngo, C. Leyens, *Synthetic Metals* **2017**, *225*, 49.
- [161] Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. Machala, C. May, L. Müller-Meskamp, K. Leo, *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 1076.
- [162] A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, *Materials (Basel)*. **2014**, *7*, 2833.
- [163] Z. Li, R. Yang, M. Yu, F. Bai, C. Li, Z. L. Wang, *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 20114.
- [164] C. Dagdeviren, S.-W. Hwang, Y. Su, S. Kim, H. Cheng, O. Gur, R. Haney, F. G. Omenetto, Y. Huang, J. A. Rogers, *Small* **2013**, *9*, 3398.
- [165] J. Zhou, N. S. Xu, Z. L. Wang, *Advanced Materials* **2006**, *18*, 2432.

- [166] M. D. Marcantonio, S. Gellner, J. E. Namanga, J. Frohleiks, N. Gerlitzki, F. Vollkommer, G. Bacher, E. Nannen, *Advanced Materials Technologies* **2017**, *2*.
- [167] Y.-M. Sung, F.-C. Hsu, C.-T. Chen, W.-F. Su, Y.-F. Chen, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2012**, *98*, 103.
- [168] Y. Sun, J. H. Seo, C. J. Takacs, J. Seifert, A. J. Heeger, *Advanced Materials* **2011**, *23*, 1679.
- [169] P. De Bruyn, D. Moet, P. Blom, *Organic Electronics* **2010**, *11*, 1419.
- [170] H. Lee, I. Park, J. Kwak, D. Y. Yoon, C. Lee, *Applied Physics Letters* **2010**, *96*, 153306.
- [171] J. Puls, S. A. Wilson, D. Hölder, *Journal of Polymers and the Environment* **2011**, *19*, 152.
- [172] S. Fischer, K. Thümmeler, B. Volkert, K. Hettrich, I. Schmidt, K. Fischer, in *Macromolecular Symposia*, **2008**, pp. 89–96.
- [173] M. Selvakumar, D. K. Bhat, *Journal of applied polymer science* **2008**, *110*, 594.
- [174] J. Kim, S. Yun, Z. Ounaies, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4202.
- [175] P. Cataldi, I. S. Bayer, F. Bonaccorso, V. Pellegrini, A. Athanassiou, R. Cingolani, *Advanced Electronic Materials* **2015**, *1*.
- [176] E. Entcheva, H. Bien, L. Yin, C.-Y. Chung, M. Farrell, Y. Kostov, *Biomaterials* **2004**, *25*, 5753.
- [177] L. Csoka, I. C. Hoeger, O. J. Rojas, I. Peszlen, J. J. Pawlak, P. N. Peralta, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 867.
- [178] C. Legnani, C. Vilani, V. Calil, H. Barud, W. Quirino, C. Achete, S. J. L. Ribeiro, M. Cremona, *Thin Solid Films* **2008**, *517*, 1016.
- [179] M. Isik, R. Gracia, L. C. Kollnus, L. C. Tomé, I. M. Marrucho, D. Mecerreyes, *ACS Macro Lett.* **2013**, *2*, 975.
- [180] A. Morfa, T. Rödlmeier, N. Jürgensen, S. Stolz, G. Hernandez-Sosa, *Cellulose* **2016**, *23*, 3809.
- [181] K. Länge, S. Grimm, M. Rapp, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2007**, *125*, 441.

- [182] E. Schmidt, J. McIntosh, M. Bak, *Medical and Biological Engineering and Computing* **1988**, 26, 96.
- [183] L. Brancato, D. Decrop, J. Lammertyn, R. Puers, *Materials (Basel, Switzerland)* **2018**, 11.
- [184] J.-M. Hsu, L. Rieth, R. A. Normann, P. Tathireddy, F. Solzbacher, *IEEE Transactions on Biomedical Engineering* **2009**, 56, 23.
- [185] J. S. Song, S. Lee, S. H. Jung, G. C. Cha, M. S. Mun, *Journal of applied polymer science* **2009**, 112, 3677.
- [186] T. Y. Chang, V. G. Yadav, S. De Leo, A. Mohedas, B. Rajalingam, C.-L. Chen, S. Selvarasah, M. R. Dokmeci, A. Khademhosseini, *Langmuir* **2007**, 23, 11718.
- [187] D. Feili, M. Schuettler, T. Doerge, S. Kammer, K. P. Hoffmann, T. Stieglitz, *Journal of micromechanics and microengineering* **2006**, 16, 1555.
- [188] C.-L. Chen, S. Selvarasah, S.-H. Chao, A. Khanicheh, C. Mavroidis, M. R. Dokmeci, in *Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, 2007. NEMS'07. 2nd IEEE International Conference on*, **2007**, pp. 826–829.
- [189] M. Kobayashi, Y.-S. Chang, M. Oka, *Biomaterials* **2005**, 26, 3243.
- [190] T. Noguchi, T. Yamamuro, M. Oka, P. Kumar, Y. Kotoura, S.-H. Hyonyt, Y. Ikadat, *Journal of Applied Biomaterials* **1991**, 2, 101.
- [191] M. I. Baker, S. P. Walsh, Z. Schwartz, B. D. Boyan, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* **2012**, 100, 1451.
- [192] L. Millon, W. Wan, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials* **2006**, 79, 245.
- [193] W. Kim, S. Kwon, S.-M. Lee, J. Y. Kim, Y. Han, E. Kim, K. C. Choi, S. Park, B.-C. Park, *Organic Electronics* **2013**, 14, 3007.
- [194] S. Y. Hwang, H. Y. Jung, J.-H. Jeong, H. Lee, *Thin Solid Films* **2009**, 517, 4104.
- [195] Z. Xie, L.-S. Hung, F. Zhu, *Chemical physics letters* **2003**, 381, 691.
- [196] D. B. Hall, P. Underhill, J. M. Torkelson, *Polymer Engineering & Science* **1998**, 38, 2039.
- [197] F. C. Krebs, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2009**, 93, 394.

- [198] B.-J. De Gans, P. C. Duineveld, U. S. Schubert, *Advanced materials* **2004**, *16*, 203.
- [199] B. Geffroy, P. Le Roy, C. Prat, *Polymer International* **2006**, *55*, 572.
- [200] W. R. McCluney, *Introduction to Radiometry and Photometry*, Artech House, **2014**.
- [201] G. Haugstad, *Atomic Force Microscopy*, Wiley & Sons, **2012**.
- [202] D. B. Murphy, *Fundamentals of Light Microscopy and Electronic Imaging*, John Wiley & Sons, **2002**.
- [203] M. Spencer, *Fundamentals of Light Microscopy*, CUP Archive, **1982**.
- [204] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *Journal of Chemical Education* **2017**, *95*, 197.
- [205] P. T. Kissinger, W. R. Heineman, *Journal of Chemical Education* **1983**, *60*, 702.
- [206] N. G. Tsierkezos, *J. Solution Chem.* **2007**, *36*, 289.
- [207] L. Leonat, G. Sbarcea, I. V. Branzoi, *UPB Sci Bull Ser B* **2013**, *75*, 111.
- [208] J. R. Macdonald, E. Barsoukov, *History* **2005**, *1*, 1.
- [209] R. Huggins, *Ionics (Kiel)*. **2002**, *8*, 300.
- [210] J. G. Webster, *Electrical Measurement, Signal Processing, and Displays*, CRC Press, **2003**.
- [211] H. Eren, J. G. Webster, **2014**.
- [212] T. Young, others, in *Abstracts of the Papers Printed in the Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **1832**, pp. 171–172.
- [213] W. Rabel, *Farbe und Lack* **1971**, *77*, 997.
- [214] D. K. Owens, R. Wendt, *Journal of applied polymer science* **1969**, *13*, 1741.
- [215] D. Kaelble, *The Journal of Adhesion* **1970**, *2*, 66.
- [216] “Krüss Science,” can be found under <https://www.kruss-scientific.com/de/>, aufgerufen **06. Dezember 2018**.

- [217] K. L. Mittal, *Contact Angle, Wettability and Adhesion, Volume 4*, CRC Press, **2006**.
- [218] T. Cosgrove, *Colloid Science: Principles, Methods and Applications*, John Wiley & Sons, **2010**.
- [219] K.-Y. Law, H. Zhao, *Surface Wetting: Characterization, Contact Angle, and Fundamentals*, Springer International Publishing, **2016**.
- [220] D. A. Norris, N. Puri, M. E. Labib, P. J. Sinko, *Journal of Controlled Release* **1999**, 59, 173.
- [221] N. Nanbu, T. Ebina, H. Uno, S. Ishizawa, Y. Sasaki, *Electrochim. Acta* **2006**, 52, 1763.
- [222] A. Pego, M. Van Luyn, L. Brouwer, P. Van Wachem, A. A. Poot, D. W. Grijpma, J. Feijen, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **2003**, 67, 1044.

# Anhang

## A Liste fluoreszierender Stoffe natürlichen Ursprungs

Name	Emission (nm)	Absorption (nm)	Fluoreszent in
Indigo		602,00	
Anthraquinone			
VAT ORANGE 1			
DAPI	~460	310,00	
Rhodamin	627,00	553,00	
Nile red	635,00	530,00	
Acridine Orange	526,00	502,00	DNA
Acridine Yellow G	blueish green		DNA
SYBR Green 1	524,00	509,00	DNA
Ethidium bromide	605,00		DNA
Coomasine Blue			
5(6)-Carboxyfluorescein	517,00	492,00	
Erythrosin B		530,00	
rose bengale		549,00	
Lutein			
Zeaxanthin			
$\beta$ -Cryptoxanthin			
$\beta$ -Caroten	weak green fluorescence		xylol
alpha-carotene			
Lycopen			xylol
Crocin			
Crocetin			
Curcumin			
p-benzo-chinon			
Lawson		452,00	
Juglon			
Lapachol			
Alkannin			

Shikonin			
Alizarin			
Purpurin	Yellow		EtOH, Et2O
Rubiadin	Yellow		water
Chinizarin			
Emodin			
Aloe-Emodin			
Rhein			water, ph 4-6
Chrysophanol			
Carminic acid			
Phloroglucinol	blue		water
Anthralic acid	blue/violet		water, organic solvents
Benzoic acid	Violet		gum benzoin
Gentisic acid	blue		water
Protocatechuic acid	blue		water
Salicylic acid	violet		water
Hypericin	red		water
o-Coumaric acid	green		in alkali
p-Coumaric acid	faint blue		on filter paper
Caffeic acid	Whitish blue		water, ph 8-11
Ferulic acid	blue		on filter paper
Chlorogenic acid	faint blue		water
Esculitin	blue		water, ph 7-11
Esulin	blue		water
Herniarin	blue		water
Ostruthin	blue		water, ph 7
Scopoletin	blue		water, strongest above ph 7
Umbelliferone	blue		water, above ph 6
Bergaptol	blue		water
Malvin	green		Na2CO3
Pelargorin	green		NaOH, strong
Apigenin	blue		H2SO4
Fisetin	green		alcoholic NaOH
	yellow		cellulose
Flavone	violet		H2So4

Kaempferol	blueish green		H2So5
Morin	green		in weak acid and allu ions
Quercetin	green		h2so4
Rhamnetin	green		h2so5
Lumichrome	green		MeOH
Riboflavin	green		water
Adenin	green		NaOH
	blue violet		NH4OH
Guanin			
	green		NaOH
	violet		NH4OH, H2So4
Xanthine	bluish green		NaOH
	blue		NH4OH, H2So4
Chlorophyl b			Et2O
Phycocyanin	red		water, in vivo
Phycocerythrin	orange		water,
Protoporphyrin			water,
Atropine	violet		water
Berberine	yellow		filter paper
Ergovine	blueish		water
Harmine	blue		water
Quinine	blue		acid
Solanine	blue		water
Solanidine	green		water
Theobromine	blue-green		EtOH
Chlortetracycline hydro- chloride	536,00	392,00	ph 8, 10
Rotenone	blue		CHCl3, organic solvents
a-Terthienyl	blue		water
Thiochrome	blue		isolation from yeast
Uracil	green		NaOH
	violet		NH4OH, H2SO4
3-Hydroxyflavone	violet-blue		H2So4

Tabelle A Fluoreszierende Stoffe natürlichen Ursprungs.

## B Gedruckte Elektrodenstrukturen

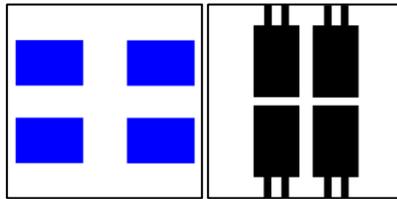


Abbildung B 1 Gedruckte Elektrodenstrukturen zur optoelektrischen Charakterisierung auf Parylene-C-Substraten. Die Größe des Substrats beträgt  $2,54 \times 2,54$  cm. Blau: gedruckte Silberelektrode; Schwarz: gedrucktes PEDOT:PSS.

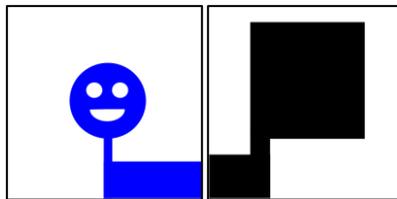


Abbildung B 2 Gedruckte Elektrodenstrukturen der „Smiley“-Struktur auf Parylene-C-Substraten. Die Größe des Substrats beträgt  $2,54 \times 2,54$  cm. Blau: gedruckte Silberelektrode; Schwarz: gedrucktes PEDOT:PSS.

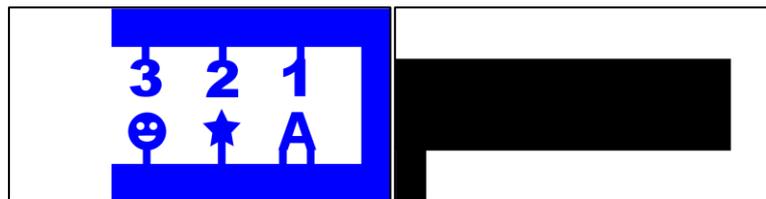


Abbildung B 3 Demonstration verschiedener Pixelstrukturen auf einem  $5 \times 2,54$  cm großen Parylene-C-Substrat. Blau: gedruckte Silberelektrode; Schwarz: gedrucktes PEDOT:PSS.

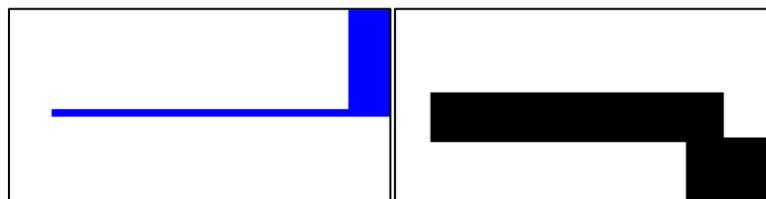


Abbildung B 4 Pixel zur Demonstration der Flexibilität von der Größe  $37 \times 1$  mm auf Parylene-C. Blau: gedruckte Silberelektrode; Schwarz: gedrucktes PEDOT:PSS.

## C Tintenformulierungen und Prozessparameter

Name	Material	Verhältnis	Lösemittel	Prozess	Dicke (nm)	Nachbehandlung
A1	PLGA(85:15):Cholinacetat	30:15	Acetonitril:Ethanol (40g/l)	Rotationsbeschichtung: 500rpm, 60s	315 ±23	-
A2	PLGA(85:15):Cholinacetat	15:1	„	„	277 ±12	-
A3	PLGA(85:15):Cholinacetat	10:1	„	„	263 ±12	-
A4	PLGA(85:15):Cholinacetat.	7,5:1	„	„	288 ±6	-
A5	PLGA(85:15):Cholinacetat	6:1	„	„	313 ±1	-
A6	PLGA(85:15):Cholinacetat	4:1	„	„	311 ±24	-
A7	PLGA(85:15):Cholinacetat	3:1	„	„	232 ±15	-
B1	PLGA(85:15):CC	30:1	ACN(40g/l):Eth(25g/l)	„	472 ±24	-
B2	PLGA(85:15):CC	15:1	„	„	438 ±25	-
B3	PLGA(85:15):CC	10:1	„	„	434 ±10	-
B4	PLGA(85:15):CC	7,5.1	„	„	440 ±30	-
C1	SY:TBABF <sub>4</sub>	1:0,17	Anisol (10g/l)	1600rpm60s 3500rpm20s	105 ±12	40°C Vakuumofen für 2h
C2	SY:TBABF <sub>4</sub>	1:0,2	„	1800rpm45s 3500rpm10s	122 ±2	„
C3	SY:TBABF <sub>4</sub>	1:0,33	„	1200rpm60s 3500rpm20s	123 ±4	„
D1	SY:PLGA(85:15):TBABF <sub>4</sub>	1:0,02:0,2	„	1700rpm45s 3500rpm10s	119 ±2	„
D2	SY:PLGA(85:15):TBABF <sub>4</sub>	1:0,05:0,2	„	1600rpm45s 3500rpm10s	115 ±9	„

D3	SY:PLGA(85:15) :TBABF <sub>4</sub>	1:0,1:0,2	„	1500rpm45s 3500rpm10s	113 ±7	„
D4	SY:PLGA(75:25) :TBABF <sub>4</sub>	1:0,02:0, 2	„	1700rpm45s 3500rpm10s	120 ±6	„
D5	SY:PLGA(75:25) :TBABF <sub>4</sub>	1:0,05:0, 2	„	1600rpm45s 3500rpm10s	112 ±5	„
D6	SY:PLGA(75:25) :TBABF <sub>4</sub>	1:0,1:0,2	„	1500rpm45s 3500rpm10s	120 ±3	„
D7	SY:PLGA(65:35) :TBABF <sub>4</sub>	1:0,02:0, 2	„	1700rpm45s 3500rpm10s	119 ±4	„
D8	SY:PLGA(65:35) :TBABF <sub>4</sub>	1:0,05:0, 2	„	1600rpm45s 3500rpm10s	111 ±5	„
D9	SY:PLGA(65:35) :TBABF <sub>4</sub>	1:0,1:0,2	„	1500rpm45s 3500rpm10s	124 ±5	„
E1	SO:PLGA(85:15) :Cholinacetat	1:1:0	Pyridin:Pyri- din:Ethanol(10g/l)	2000rpm60s	99 ±5	N <sub>2</sub> -Atmo- sphäre
E2	„	1:1:0,05	„	„	94 ±1	„
E3	„	1:1:0,1	„	„	46 ±2	„
E4	„	1:1:0,2	„	„	49 ±2	„
E5	„	1:2:0,1	„	„	76 ±5	„
E6	„	1,5:1:0,1	„	3000rpm60s	71 ±3	„
E7	„	1,5:1:0,2	„	3000rpm60s	45 ±2	„
E8	„	2:1:0,2	„	3000rpm60s	57 ±2	„
E9	SO:PLGA(85:15) :Cholinacetat	1:1:0,1	„	1500rpm60s	70 ±6	„
E10	SO:PLGA(85:15) :Cholinacetat	1:1:0,1	„	2500rpm60s	43 ±1	„
E11	SO:PLGA(75:25) :Cholinacetat	„	„	„	43 ±1	„
E12	SO:PLGA(65:35) :Cholinacetat	„	„	„	42 ±3	„
F1	SY:PCL:TBABOB	1:0,1:0,0 75	Anisol (10g/l)	2000rpm60s	112 ±3	25°C Va- kuumo- fen für 2h

F2	„:PCL-co-TMC(90:10): „	„	„	„	135 ±3	„
F3	„:PCL-co-TMC(80:20): „	„	„	„	116 ±1	„
F4	„:PCL-co-TMC(70:30): „	„	„	„	127 ±6	„
F5	„:PCL-co-TMC(60:40): „	„	„	„	128 ±11	„
F6	„:PCL-co-TMC(50:50): „	„	„	„	118 ±4	„
F7	„:PCL-co-TMC(40:60): „	„	„	„	108 ±4	„
F8	„:PCL-co-TMC(30:70): „	„	„	„	106 ±6	„
F9	SY:TMC:TBABO B	„	„	„	108 ±7	„
G1	SY: PCL-co-TMC(80:20):TB ABOB	1:0,1:0,0 75	Anisol (6 g/l)	Rakeln: Ab- stand: 10 µm; Geschw.: 20 mm/s	90 – 210 nm	25°C Va- kuumo- fen für 2h
HI	Parylene-C Va- cuumsublima- tion	-	-	-	15 µm	30 g in Sublima- tions- kammer
HI	PVA	-	Wasser (50 g/l)	Rakeln: Ab- stand: 100 µm; Ge- schw.: 20 mm/s	1350 µm	120°C für 5 min
HI	Silver Jet	-	-	50 µm Trop- fenabstand	105 µm	120°C für 10 min
HI	SY: PCL-co-TMC(80:20):TB ABOB	1:0,1:0,0 75	Anisol (4 g/l)	Rakeln: Ab- stand: 110 µm; Ge- schw.: 20 mm/s	148 nm	40 °C trocknen, 2 h Va- kuum,

<b>HV</b>	PEDOT:PSS (0,25 Vol.-% Zonyl)	-	-	15 µm Trop- fenabstand, 1 pL Cartridge	140 nm	2 h Va- kuum
-----------	-------------------------------------	---	---	---	--------	-----------------

*Tabelle C Tintenformulierungen und Prozessparameter.*

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denjenigen danken, die mich während meiner Arbeit unterstützt und zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben.

Ich danke **Dr. Gerardo Hernandez-Sosa**, **Prof. Dr. Uli Lemmer** und **Prof. Dr. Wolfgang Kowalsky** für die Tätigkeit als Gutachter dieser Arbeit.

Ein ganz besonderer Dank gilt **Gerardo**, meinem direkten wissenschaftlichen Betreuer, der es mir ermöglicht hat diese Arbeit in seiner Gruppe durchzuführen. Vielen Dank für die wissenschaftlichen Diskussionen, die große Hilfsbereitschaft und Unterstützung beim Schreiben der Dissertation und der Publikationen und für das große Vertrauen, das du mir entgegen gebracht hast.

Ein weiterer Dank gilt meiner gesamten Arbeitsgruppe für die Unterstützung im Labor und die tolle Arbeitsatmosphäre, wodurch die vergangenen Jahre zu einer ganz besonderen Erfahrung wurden. Ich danke im Besonderen: **Nils, Anthony, Tobias, Martin, Stefan, Noah, Manuel, Sebastian, Ralph, Marta, Mervin, Florian, Milan, Serpil** und **Harry**.

Ich danke **Prof. Dr. Mecerreyes**, **Dr. Luca Porcarelli** und **Dr. Ana Sanchez-Sanchez** für die hervorragende Kooperation. Ein weiterer Dank gilt **Dr. Jean-Nicolas Tisserant** für die Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen.

Ich danke weiterhin allen **Mitarbeitern der InnovationLab GmbH**, die täglich exzellente Arbeit leisten um die Laboreinrichtungen in einem einwandfreien Zustand zu halten und die für eine ausgezeichnete Arbeitsatmosphäre am Standort sorgen. Außerdem möchte ich mich bei **allen Beteiligten am Standort InnovationLab** bedanken, die durch ihre Kompetenz und ihr Wissen ein fruchtbares und interdisziplinäres Arbeitsumfeld schaffen, das mir während meiner Arbeit viele Anregungen und Ideen geliefert hat.

Ich danke von Herzen meiner Frau **Claudia**, für deine Unterstützung und das Korrekturlesen dieser Arbeit. Ich danke meinem Sohn **Jonathan** dafür, dass du mir jeden Tag einen Grund gibst diese Arbeit erfolgreich zu beenden. Ebenso danke ich **meinen Eltern**, die mir ein Studium ermöglicht haben und allen **meinen Verwandten und Freunden** auf deren Unterstützung ich mich immer verlassen konnte.



# Erklärung

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

Johannes Zimmermann

Heidelberg, 11. Dezember 2018