

Reg.-Nr.: VF090063
Kurztitel: polymersens
Laufzeit: 01.07.2010-31.12.2012

Name und Anschrift des Zuwendungsempfängers
Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung
Breitscheidstraße 97
07407 Rudolstadt

Kurzfassung (Zielstellung, Ergebnisse)

Ziel des Projektes „polymersens“ war es, anhand von recht grundlegender Vorlaufforschung das Potential von organisch basierter Photovoltaik und Elektronik hinsichtlich einer Applikationserweiterung auf die Sensorik bzw. die Eignung als Transducertechnologien auszuloten. Dabei sollten erste Erfahrungen zur Erprobung organische Feldeffekttransistoren (OFET) als auch Polymersolarzellen (PSC) als Spektral- bzw. Farbsensoren gesammelt werden.

Im Rahmen der Arbeiten zum Schwerpunkt „OFET“ konnten Source-Drain-Strukturen über Inkjet-Druck mit Auflösungen bis zu 20 µm und mit Laserablation bis zu 10 µm erfolgreich generiert werden. Die daraus resultierenden organischen Transistoren sind allerdings im Leistungsvermögen limitiert und in den Ausfallraten unerwartet hoch. Daher wurden Referenz-OFET auf starren Siliciumchips hergestellt, die reproduzierbar bei sehr guten Leistungsparametern arbeiten (on/off 500-1000).

Wie für „OFET“ sind auch für den zweiten Schwerpunkt „PSC“ umfangreiche Untersuchungen zum Schichtaufbau und zur Benetzung wie auch zur Stoffcharakterisierung und Materialanalyse durchgeführt worden. Zusätzlich wurden neue optische Sensibilisatoren synthetisiert, vollständig charakterisiert und in ihrer chemischen Struktur gesichert in PSC appliziert und erprobt. Die PSC konnten so speziell mittels einer Vielfalt an niedermolekularen ebenfalls getesteten Farbstoffen definiert auf bestimmte optische Bereiche des UV/Vis sensibilisiert werden. Enorme Effizienzsteigerungen bis um das 16fache konnten an ausgewählten Widegap-Polymeren durch Beimengung von Sensibilisatoren erreicht werden.

Für beide Themengebiete konnte der Nachweis einer Eignung als Transducer in der polymerbasierten Sensorik anhand von Licht als ersten „Analyten“ erbracht werden. Die Arbeiten führten, was als besonders positiv zu werten ist, nicht nur zu den erhofften Highlight in den Ergebnissen, sondern ebenso zum klaren Identifizieren von zukünftigen Herausforderungen, wie beispielsweise die angesprochenen zu verbessernden Reproduzierbarkeiten, die so im Vorfeld des Projektes schwer abzuschätzen waren. Für den Antragsteller ist das zur FuE-Strategiefindung von großem Nutzen. Das stabilere Processing von PSC gegenüber OFET zusammen mit der Möglichkeit der Nutzung von Umwandlungs-Schichten (Analyt-Licht) auf der Lichtabsorberschicht von PSC, diese eben auch als Chemosensoren verwenden zu können, soll und wird in zukünftigen Entwicklungsarbeiten daher aufbauend auf die in diesem grundlegendem Projekt gewonnenen Erkenntnisse vordergründig die marktorientierte Optimierung der PSC-Transducer-Technologie weiterverfolgt.

Durch das Vorlaufforschungsprojekt konnten zusammenfassend gezielt Know-how und Kompetenzen auf dem für den Antragsteller neuen Gebiet der organischen Sensorik aufgebaut sowie Applikationsspektren in den Bereichen Beschichtung, Inkjet-Druck, Simulation, Laserstrukturierung sowie Synthese und Sensibilisierung erweitert werden, was eine enorme Stärkung der Wissensbasis, der Innovationskraft und der Wettbewerbsfähigkeit des Forschungsinstitutes bedeutet.

Veröffentlichungen

- M. Schrödner, S. Sensfuss, H. Schache, K. Schultheis, T. Welzel, K. Heinemnn, R. Milker, J. Marten, L. Blankenburg „Reel-to-reel wet coating by variation of solvents and compounds of photoactive inks for polymer solar cell production“, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2012, 107, 283-291.
- K. Schultheis, S. Sensfuss, M. Schrödner, H. Schache, L. Blankenburg „Reel-to-reel wet coating for the formation of thin functional layers in bulk-heterojunction polymer solar cells“, *20 Jahre TITK e.V. – Festveranstaltung*, Rudolstadt, 2011.
- K. Schultheis, S. Sensfuss, M. Schrödner, H. Schache, L. Blankenburg „Reel-to-reel wet coating for the formation of thin functional layers in bulk-heterojunction polymer solar cells“, *International Symposium Technologies for Polymer Electronics (TPE 2012)*, Rudolstadt, 2012.
- Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V. - Jahresbericht 2012.
- „Sensitization of widegap-polymers with low-molecular organic dyes in OPV-devices“, i.PI.

Patentanmeldungen

- keine

10. Juni 2013

Datum

Projektleiter: Dr. Lars Blankenburg

Rechtsverbindliche Unterschrift

Anlage 10

Sachbericht (Schlussbericht)

zum Verwendungsnachweis

zu FuE Vorhaben

Reg.-Nr.:	VF 090063
FuE-Einrichtung:	Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V. (TITK)
Titel:	<i>„Grundlegende Untersuchungen zur Anwendung organischer Feldeffekttransistoren und organischer Solarzellen als Transducer in der polymerbasierten Chemo- und Photosensorik“ (polymersens)</i>
Projektlaufzeit:	01.07.2010-31.12.2012

Rudolstadt, 10. Juni 2013

Name und Telefonnummer des Projektleiters: Dr. Lars Blankenburg 03672/379558

Firmenstempel

Unterschrift des Projektleiters

rechtsverbindliche Unterschrift

1. Technisch-technologische Zielstellung des Vorhabens

Dünne funktionale Schichten zudem auf Basis organischer Verbindungen, der Filmbildung wegen meist Polymer bevorzugt, haben in den letzten Jahren einen enormen Schub in ihrer Erforschung erlebt. Durch die Vorteile material- und energiesparend und sogar mechanisch flexible Anwendungen preiswert realisieren zu können, eröffnen sich für die dadurch aufgetanen Themenfelder Polymerelektronik und Polymerphotovoltaik ganz neue Chancen. Einerseits sind sie als Alternativen zu ihren anorganischen Pendanten zu sehen, andererseits lassen sich auch ganz eigene materialspezifische Applikationen durch Nutzung der Vorteile der organischen Polymere mit ihrer chemischen Modifizierbarkeit entstehen.

Zwar können die bis dato erreichten Leistungen von beispielsweise Polymersolarzellen nicht mit denen von Silizium mithalten, dafür ist das Preis-Leistungsverhältnis aber ebenbürtig wenn nicht besser, so dass sich Nischenanwendungen ergeben und es sogar erste kommerzielle Produkte gibt.

So wie niedermolekulare organische Verbindungen und Funktionspolymere bereits Einzug in „Felder“ wie Displays (LCD, OLED), Elektrochrome Module, Aktorik und Batterien gehalten haben, ebenso sehr wird ständig nach neuen Herausforderungen gesucht, wie derzeit besonders auf dem Gebiet der Sensorik. Hier sind zahllose Anwendungen denkbar, je nach der zu detektierenden Größe oder nach der Art und Weise ihrer Registrierung.

Ziel dieses Projektes der erkundenden Grundlagenforschung war es, das Potential von organisch basierter Photovoltaik und Elektronik hinsichtlich einer Applikations-erweiterung auf die Sensorik bzw. die Eignung als Transducertechnologien auszuloten.

Dabei sollten erste Erfahrungen im Sinne der Vorlaufforschung gemacht werden, die es erlauben, zum einen organische Feldeffekttransistoren (OFET), als Basiselement von Schaltungen, selbst als Sensor bzw. Transducer zu verwenden, wobei ihre Tauglichkeit dabei auf chemische Reize (Feuchte) oder auf Licht zu reagieren, überprüft werden sollte. Zum anderen war es Ziel im Projekt, Polymersolarzellen (PSC) als Spektral- bzw. Farbsensoren zu erproben. Dabei sollten mehrere mit verschiedenen Lichtabsorbern als photosensitive bzw. -aktive Schicht ausgestattete Solarzellen zusammen einen Sensoreffekt hervorrufen: Erkennen von Farben.

Im Projekt sollten die beiden in **Abb. 1** gezeigten Aufbauten realisiert, variiert und als Chemo- sowie Photosensor erprobt werden. Bei der Polymersolarzelle als Photosensor waren einerseits Polymere mit schmalen Absorptionsbanden im UV/Vis zu synthetisieren und zu erproben und andererseits galt es, alternativ dazu kommerzielle Spektralsensibilisatoren einzuarbeiten und zu testen.

Modifizierte PSC als Photosensoren zu verwenden hat den Vorteil, dass die Effizienz der Solarzelle nicht entscheidend ist. Lediglich „funktioniert“/„funktioniert nicht“ bei Belichtung bzw. das Erreichen eines selbst zu definierenden Schwellenwertes sind entscheidend.

Das ursprüngliche Bild eines Sensors mit separatem Rezeptor und eigenständigem Transducer (besonders für Biosensoren) ist im Falle des Projektes eher etwas abgewandelt zu verstehen (wie in **Abb. 1 oben**). Analyt im Sinne des Projektes ist Licht (alternativ Wasser), was am abgebildeten Schema nichts ändert. Allerdings sind die photoaktiven Schichten besonders für die Photosensorik eher als Rezeptor und Transducer in einem zu verstehen, da durch die Absorption von Licht eine Energie- und damit eine direkte Signalumwandlung bzw. -erzeugung einhergeht. Nichtsdestotrotz können im Projekt die Gesamtstrukturen: OFET und PSC als Transducer angesehen (und auch so bezeichnet) werden, weil die Umwandlung der Wirkung äußerer Einflussfaktoren in ein registrierbares Signal in ihnen geschieht.

Photosensoren sind zusätzlich zu Ihrer Funktion nicht nur als „direkte“ Sensoren zu betrachten, sondern vielmehr können sie variabel und vielseitig in andere Sensortypen eingebettet werden. Chemo- oder Biosensoren können beispielsweise über chemische Reaktionen Analyt + Rezeptor oder sogar über biologische bzw. biochemische Prozesse an Bakterien Fluoreszenz, Phosphoreszenz - also Licht - als Signal erzeugen, was über einen Transducer PSC oder OFET in elektrische Signale weiter umgewandelt werden kann.

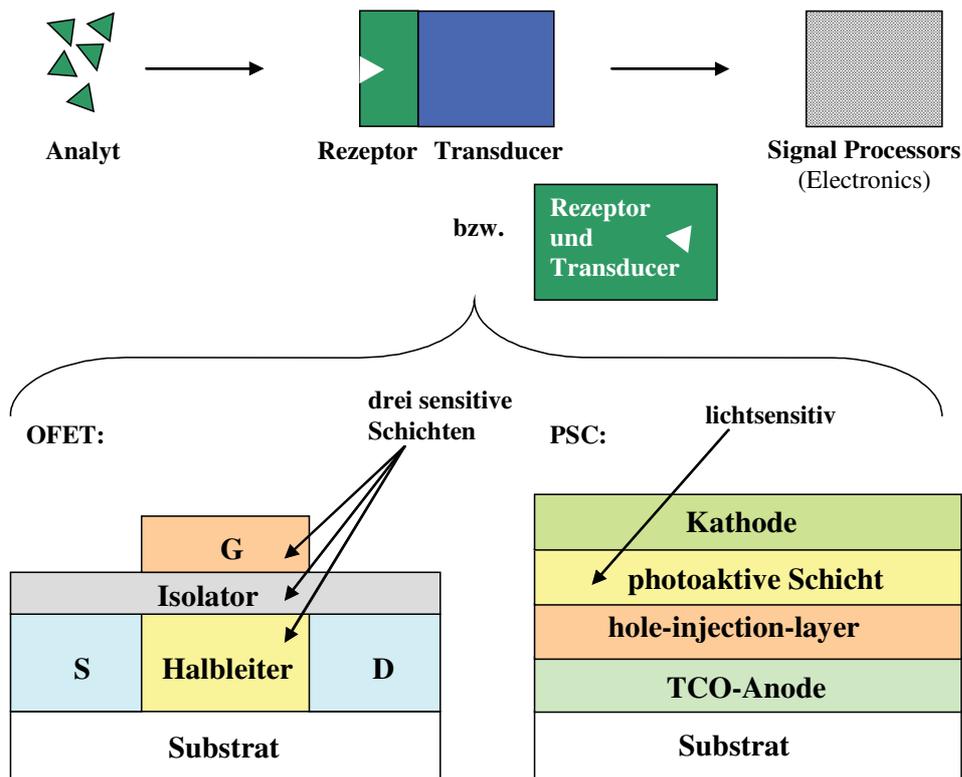


Abb. 1: OFET - (Top-Gate) links und Polymersolarzelle (PSC) rechts als Transducer in Chemo- und Photosensorik, Aufbau wie im Projekt angestrebt

Neben den emittierenden Prozessen kann auch ein durch chemische Reaktion hervorgerufener Farbumschlag bei entsprechender Hintergrundbeleuchtung detektiert werden. Solche Sensoren lassen sich dann als „photonische Chemo- oder photonische Biosensoren“ bezeichnen. Diese Vielfalt in der späteren Sensor-Anwendung war eine große Motivation für das abgeschlossene Projekt mit der darin getroffenen Auswahl und Fokussierung auf die speziellen Sensortypen und -elemente. Dazu kommen die beachtlichen Vorteile von „Polymerbasierten Sensoren“ im Allgemeinen:

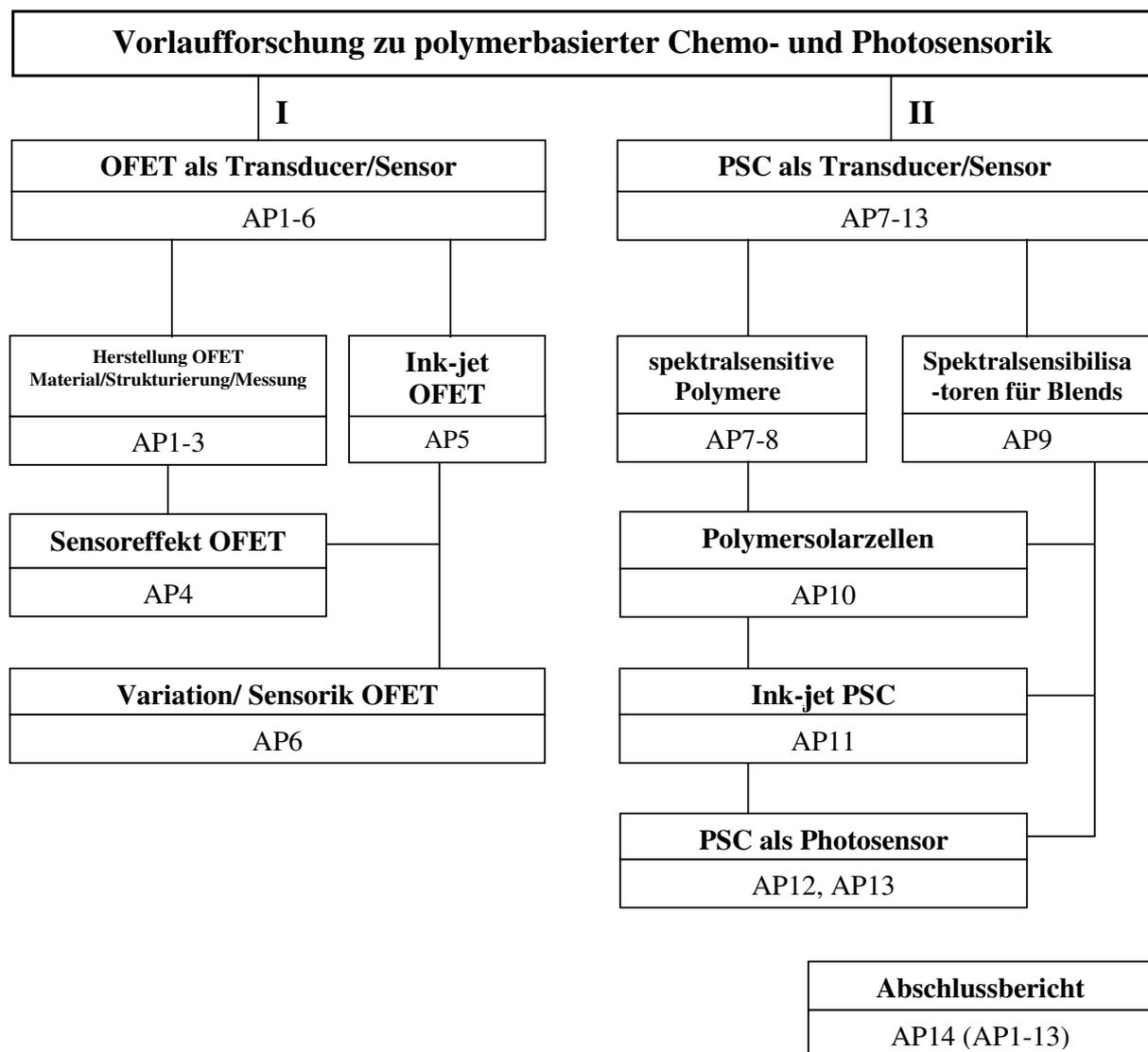
- Polymere lassen sich vergleichsweise einfach modifizieren
- großflächige Prozessierung realisierbar
- Niedertemperaturprozesse
- preiswert
- flexible Substrate möglich
- geringe Dicke, geringes Gewicht
- variables Bandgap des Halbleiterpolymers
- spektrale Empfindlichkeit variierbar ohne optische Filter
- optische Transparenz möglich
- einfache Herstellung
- Polymer-/ organische Rezeptoren sehr variabel immobilisierbar
- oft nur begrenzte Lebensdauer notwendig (Einwegsensoren!)
- geringere Ladungsträgermobilitäten für Sensor ausreichend

Der Zugewinn an Know-how, der sich aus den im Projekt vorgesehenen grundlegenden Arbeiten für den Antragsteller, das TITK, ergeben sollte, bedeutet zu allererst die Schaffung und Etablierung eines neuen Forschungsschwerpunktes – der **Sensorik** – am Institut. Zudem zielte das Projekt auf eine Stärkung und Weiterentwicklung der Wissensbasis in gleich vier weiteren Haupttrichtungen, nämlich der **Polymerelektronik**, der **Polymerphotovoltaik** und nicht zu vergessen, der Synthese von **Spezialpolymeren** und der **Beschichtung**, einschließlich der orts aufgelösten Inkjet-Drucktechnik ab. Es sollten dabei wertvolle

Erfahrungen und Erkenntnisse gesammelt werden, auf deren Basis künftig vor allem weiterführende Projekte der Industrieforschung bei den verschiedensten Zuwendungsgebern akquiriert werden können. Darüber hinaus ist beabsichtigt, aufbauend auf die erreichten Ergebnisse, in Einzelfällen potenziell interessierte Unternehmen unterschiedlicher Industriezweige zu gewinnen, um in bilateraler Forschungskoooperation, bei größerer Produktnähe als es in diesem Projekt der Fall ist, das erarbeitete Know-how anzuwenden und zu nutzen.

2. Darstellung der erzielten Vorhabensergebnisse

Zur besseren Orientierung ist in **Schema 1** die Gliederung der Projekt-Arbeiten aufgeführt. Die Ergebnisse sind in den folgenden Kapiteln **2.1** für alle Arbeiten den OFET und unter **2.2** die PSC betreffend zusammengestellt.



Schema 1: Gliederung und Verteilung der Arbeitspakete (AP) nach Projektantrag

2.1 OFET

2.1.1 Materialien OFET

Es wurden Basisfolien, Formulierungen organisch leitfähiger Polymere, bereits leitfähig beschichtete Folien und Referenz-Transistorstrukturen (Gold auf Silicium-Wafern) beschafft und hinsichtlich der weiteren Applikationsmöglichkeiten charakterisiert.

Die gegenwärtig hochleitfähigste Schichten bildende Formulierung Clevios PH1000 - Poly-3,4-ethylenedioxythiophen dotiert mit Polystyrensulfonsäure (PEDOT:PSS, *Heraeus Clevios GmbH*, Leverkusen) - konnte nach Plasmabehandlung (Luft, 5 min, 20 %) auf PET-Folie mittels Spincoating zu sehr homogenen Filmen aufgeschleudert werden. Durch Zugabe von DMSO oder Ethylenglycol ließen sich die für die spätere Funktionsweise des Transistors (begrenzt Stromfluss) sehr wichtigen hohen Leitfähigkeiten von über 600 S/cm einstellen (**Tab. 1**, ausführlich s. **Anhang - Tab. A1**).

Tab. 1: Leitfähige Transistor-Basissubstrate

PEDOT:PSS	d ^{a)} [nm]	σ [S/cm]	R [$\Omega/$]
Orgacon-Agfa ^{b)}	200	140	350
Clevios PH 1000 auf PMX749 ^{c)}	230	0,7	61100
Clevios PH 1000 + 5 m% DMSO auf PMX749	220	670	68
Clevios PH 1000 + 5 m% Ethylenglycol auf PMX749	220	730	63

a) Schichtdicken über Ellipsometrie bestimmt; b) Orgacon EL350: PET-Folie der Agfa-Gevaert AG 175 μm PET mit in situ beschichtetem PEDOT:PSS: temperature stability of surface resistivity: 100°C/72h < 10%; influence of humidity on surface resistivity: 35°C/80%RH/90 days < 10%; influence of water and solvents on sheet resistance: immersion/15min in: resist developer, acetone, butylacetate, isopropanol, MEK, water < +10%; high pressure cleaning with water < +10%; shrink characteristics: 30min/150 °C max 0,2 %; back coating for improved handling and dust protection; c) PET Folie von HIFI Industrial Film Ltd, Niederlande farbloses, nicht transparentes Polyester, beidseitig vorbehandelt für Drucktinten und industrielle Beschichtung; Rolle 100 mm x 250 mm x 125 μm ; Flächenmasse 5,71 m^2/kg ; untere Schmelztemperatur 255 - 260 °C; thermischer Ausdehnungskoeffizient zwischen 20 und 50 °C: 19 x 10⁻⁶ (MD) und 16 x 10⁻⁶ (TD) cm/cm /°C; Schrumpf 5 min bei 190 °C (175 μm) 3 % (MD) und 2 % (TD)

Die über *Fraunhofer IPMS*, Dresden kommerziell erworbenen Transistoren auf Silicium wurden mittels Mikroskopie und Weißlichtmikroskopie geprüft (**Abb. 2**). Sie waren als Referenzbauten zu den „All-Organic“ OFET bzw. zum Ausschließen von Grenzflächen-effekten/Kontaktierungsproblemen oder Leitfähigkeitsdefiziten von Organika-Elektroden vorgesehen (**Anhang - zu 2.1.1**).

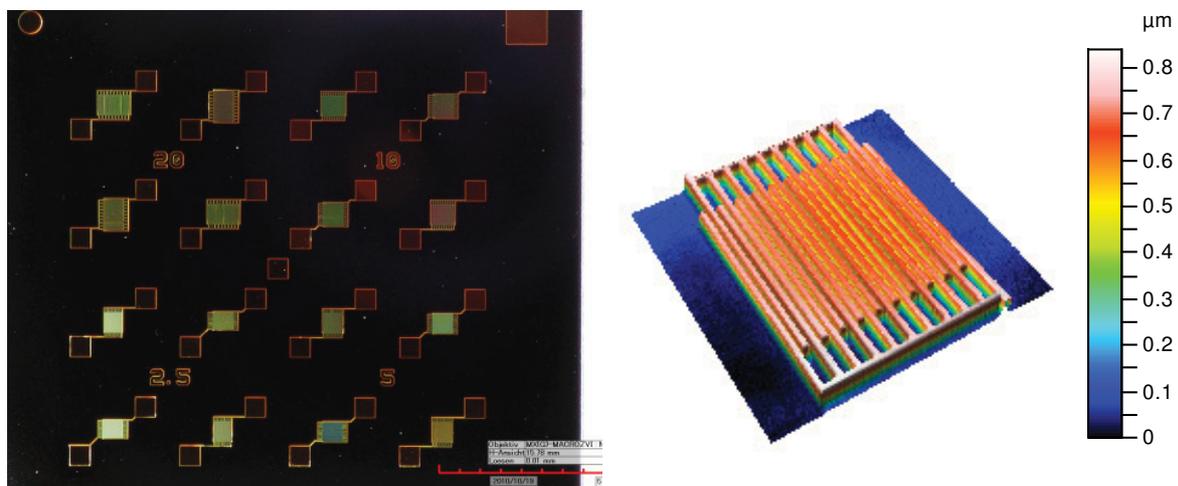


Abb. 2: links - Testchip mit 16 Transistoren gleicher Kanalweiten ($W = 10 \mu\text{m}$) und unterschiedlicher Kanallängen ($L = 2,5; 5; 10; 20 \mu\text{m}$); rechts - 3D-Darstellung aus konfokaler Weißlichtmikroskopie eines einzelnen Transistors ($L = 5 \mu\text{m}$); s.a. **Anhang - zu 2.1.1**

Mittels Kontaktwinkelmessung wurde eine umfassende Charakterisierung von Substraten und Beschichtungsmitteln durchgeführt (**Anhang - Tab. A2**):

Prüfgerät: DSA 100, *Krüss*; Auswertung an Einzelfotos
 Messbedingungen Substrate: Verwendung des Mehrfachdosiersystems statische Messung des Randwinkels, Messflüssigkeiten: Wasser, Diiodmethan, Ethylenglycol
 Messbedingungen Liquids: „hängender Tropfen“, Messungen auf silikonisiertem Objektträger (PDMS)

Dadurch konnten einzelne Schichten und Substrate so variiert werden, dass letztlich die Benetzung und somit eine gute Schichtabfolge für die OFET-Multilayerdevices gesichert war (**Abb. 3, Abb. 4**).

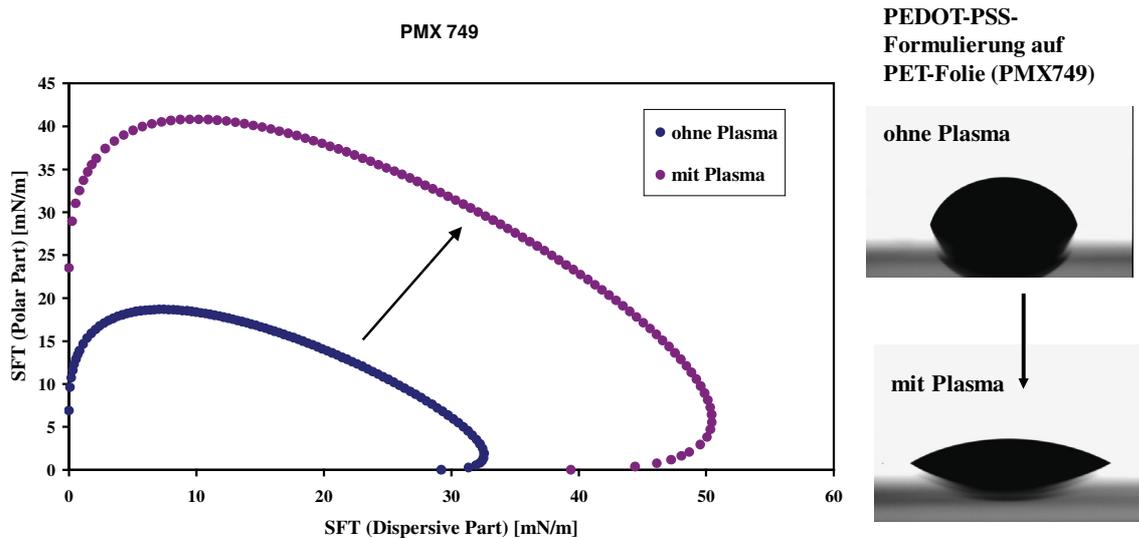


Abb. 3: Benetzungsuntersuchungen an PMX 749 als Basisfolie für anschließenden Inkjetdruck mit PEDOT: PSS-Formulierung (PJetNV2): *links* - wetting envelopes PMX749 mit und ohne Oberflächenaktivierung; Vergrößern des Beschichtungsfensters; *rechts* - Bilder von entsprechenden Tropfen auf den jeweiligen Substraten aufgesetzt

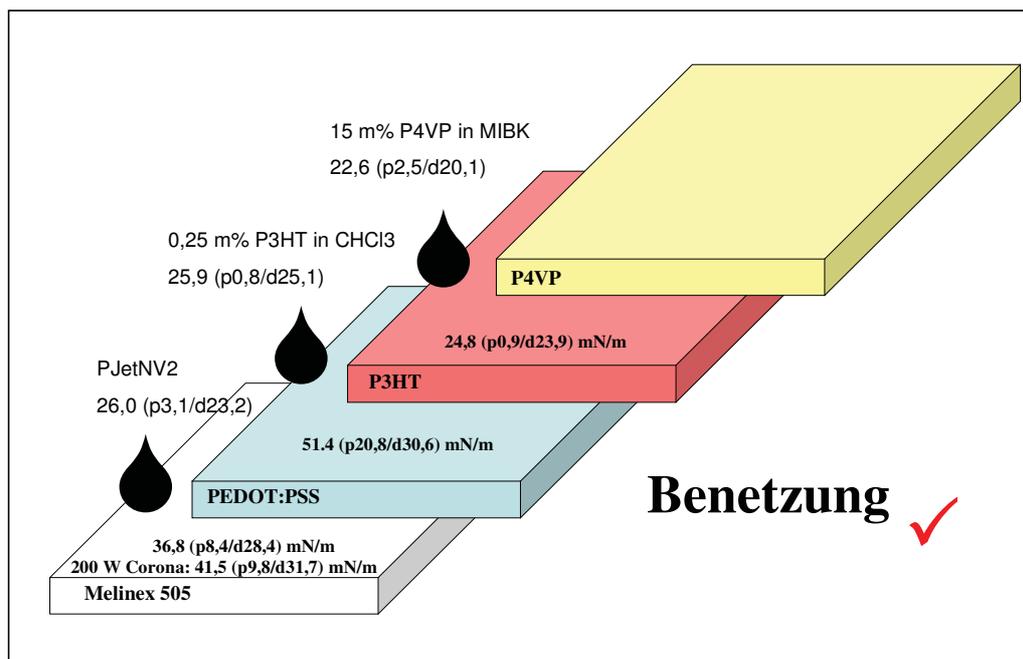


Abb. 4: Sicherstellung des erforderlichen OFET-Schichtaufbaus mittels Kontaktwinkelmessungen am Beispiel OFET: Beschichtungsmittel und zu beschichtende Oberflächen mit Angabe polarer (p) und disperser (d) Anteile

2.1.2 OFET: Laserablation zur Mikrostrukturierung

Die Transistorstrukturen wurden durch Ablation mit einem KrF-Excimerlaser hergestellt. Dabei sind zwei Masken eingesetzt worden, die Transistor- (L variabel) und Inverter-Strukturen ($L = 37 \mu\text{m}$) ermöglichten (**Abb. 5**). Folgende Parameter konnten für eine gute Strukturierung gefunden werden:

- Chrommasken auf Quarz
- chromatisch korrigiertes UV-Spezialobjektiv
- 5-fach verkleinerte Abbildung
- Wellenlänge 248 nm
- Impulsdauer: 22 ns
- Impulsanzahl: 3
- Flächenenergie: 250 mJ/cm²
- Elektrodenbreite : Spaltbreite: 100 : 20 μm , 110 : 10 μm , 70 : 50 μm

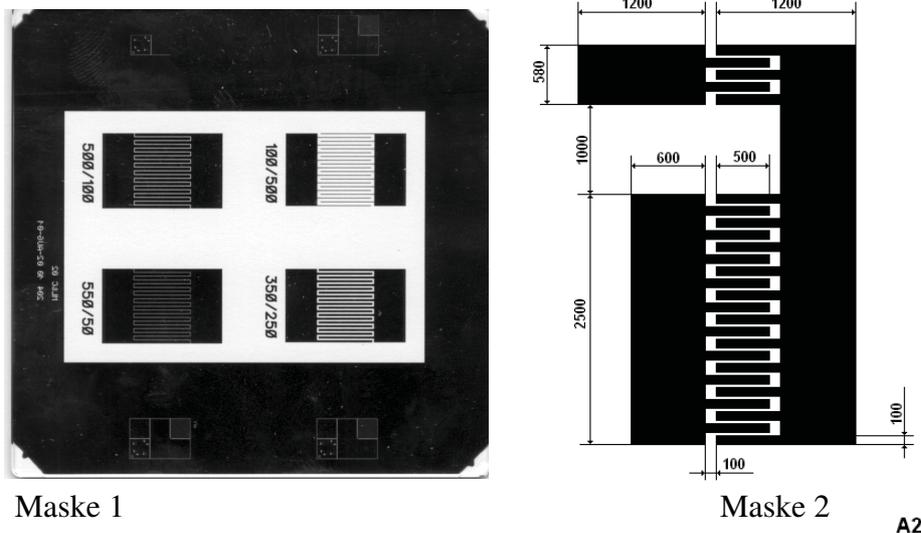


Abb. 5: zur Laserablation eingesetzte Masken

Mit diesen Masken wurde die Machbarkeit mit Kanalweiten von 50 - 20 μm nachgewiesen. Kanalweiten von 10 μm sind unter größerem Justageaufwand ebenfalls erreicht worden, was sich an REM-Aufnahmen wie in **Abb. 6** auf PMX749 bildlich bestätigen lässt (nicht auf Agfa-PET).

Im Vergleich zweier unter gleichen Bedingungen gelaserten Strukturen auf zwei verschiedenen Substraten zeigt sich, dass sich in beiden Varianten ca. 55-60 μm breite Stege und in dem Fall eine Kanallänge von 45 μm erreichen lassen. Allerdings ist die Eindringtiefe des Lasers materialbedingt unterschiedlich: Agfa 0,5 μm vs. PMX749 1,3 μm . Die Kammstrukturen auf Agfa sind zudem deutlich scharfkantiger mit weniger Ablationsresten und Graten (**Abb. 7**).

Als Halbleiter wurde auf diese leitfähige S/D-Schicht Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) aufgetragen, gefolgt von Poly(4-vinylphenol) (P4VP) als Isolator.

Nach Vorversuchen zur Benetzung und zur Wahl von Konzentration, Lösungsmitteln, Temperbedingungen, ... konnten gute Formulierungen mit 0,25 m% P3HT in CHCl_3 und 15 m% P4VP in MIBK zum Spincoating gefunden werden. Die homogenen Trockenschichten sollten Schichtdicken von 20 nm für P3HT und 1 μm für den Isolator aufweisen, was Referenzmessungen von Einzelschichten auf Si-Wafer geschleudert über Ellipsometrie bestätigen.

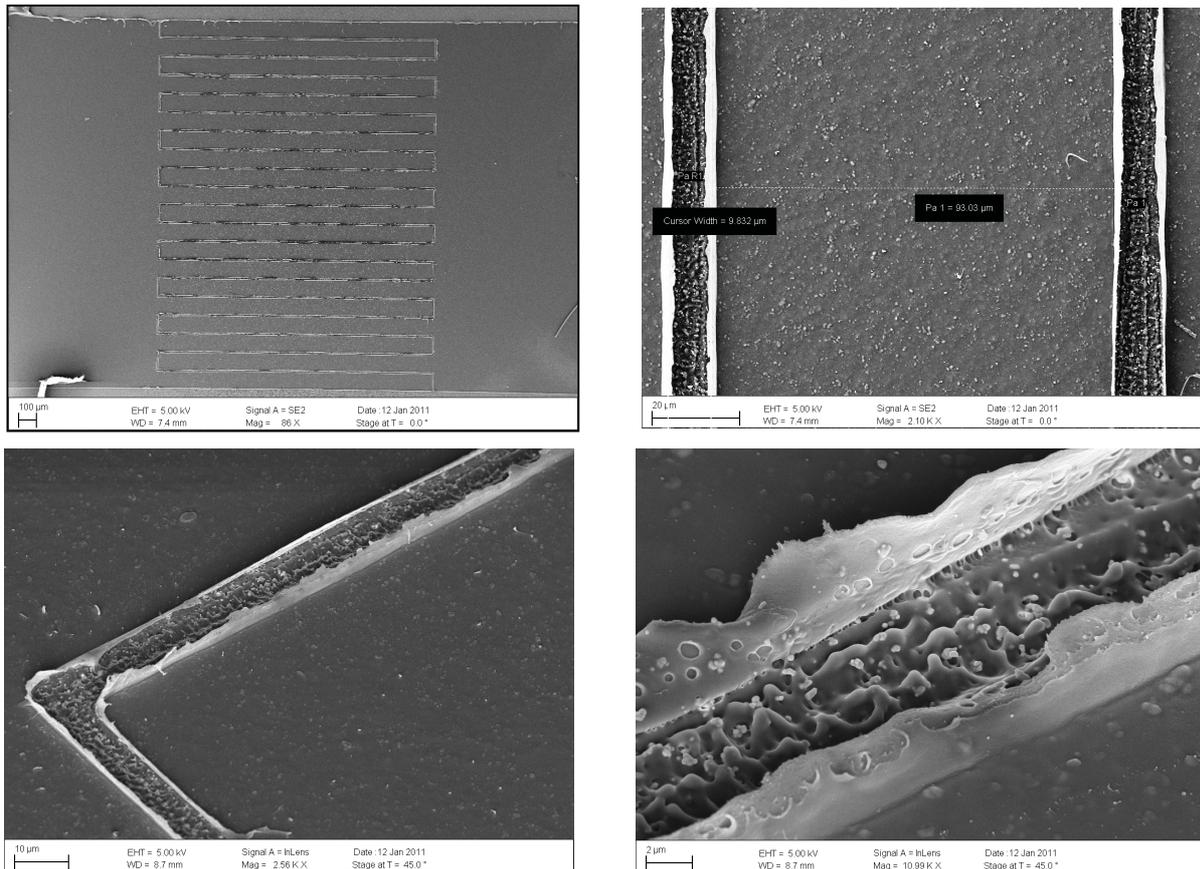


Abb. 6: REM-Aufnahmen: Transistor-Kammstruktur - PEDOT:PSS + Ethylenglycol gelasert $L = 10 \mu\text{m}$ auf PMX749; Ausschnitte in verschiedenen Vergrößerungen

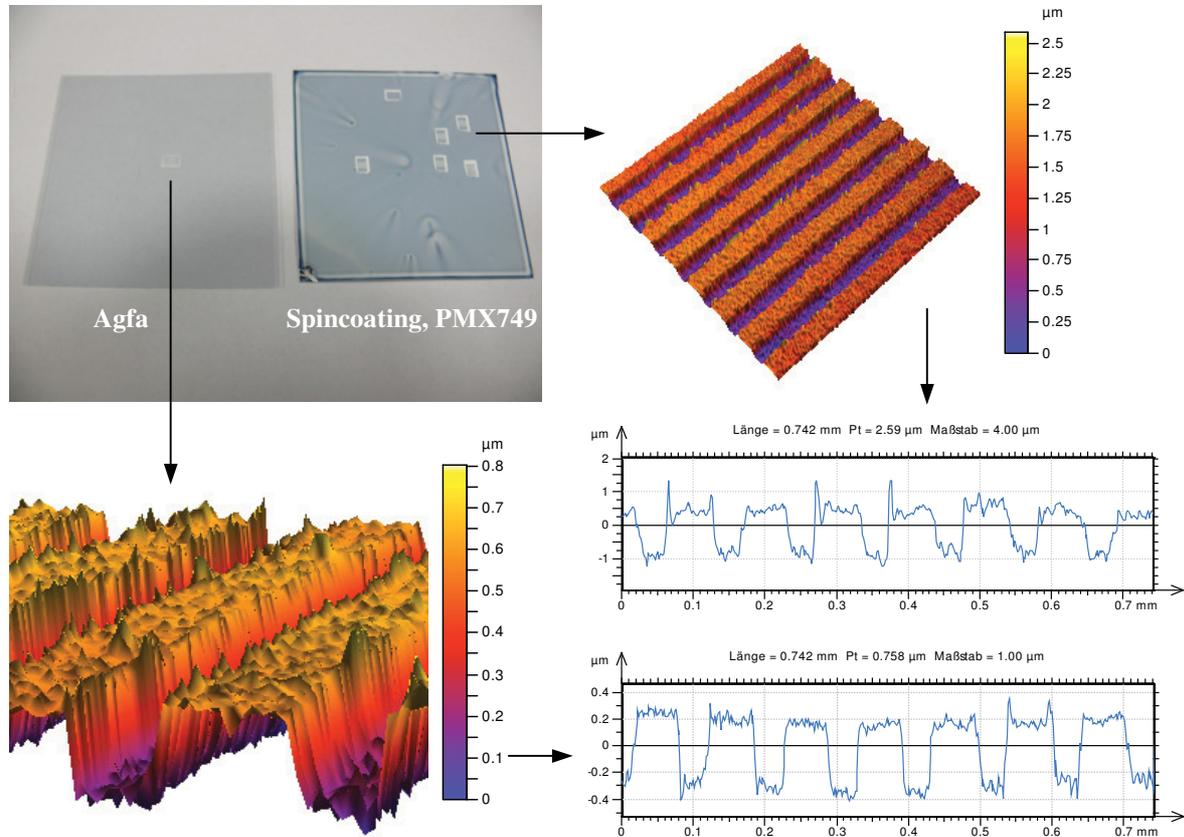


Abb. 7: Gegenüberstellung zweier Basissubstrate: Agfa Orgacon und PMX749/PEDOT:PSS (Ethylenglycol) gelasert $L = 50 \mu\text{m}$ (Maske) mit den dazugehörigen 3D-Aufnahmen und Linienprofilen (Nanofocus)

Auf drei Basissubstraten konnten letztlich Laserstrukturierungen von OFET-Kammstrukturen mit guten Auflösungen (s.a. **Anhang - Abb. A1-A4**) erreicht werden. Sehr stabil ist die Laserablation bei Kanalweiten $L = 20 \mu\text{m}$, besser $L = 50 \mu\text{m}$. Das nicht transparente, Bariumsulfat gefüllte PET-Material PMX 749 lässt sich zwar durch seine gute Laserlicht-Absorption besonders gut und fein aufgelöst strukturieren, jedoch bereitet die Folgebeschichtung mit Halbleiter und Isolator große Schwierigkeiten. Das liegt vermutlich an der relativ großen Rauigkeit der Folienoberfläche ($S_a = 0,120 \mu\text{m}$). Funktionierende Feld-Effekt-Transistoren konnten deshalb lediglich auf glatteren Substraten (Melinex 505, $S_a = 0,008 \mu\text{m}$) erhalten werden.

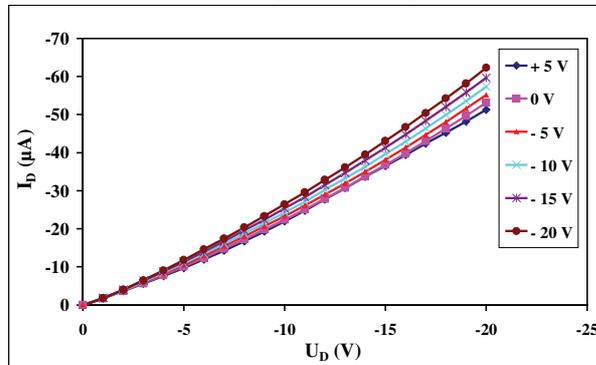


Abb. 8: Transistorkennlinien - Agfa Orgacon Laser strukturiert $L = 20 \mu\text{m}$, P3HT, P4VP

werden.

Durch Erhöhung der Isolatorschichtdicken von anfangs 700 nm auf 1100 nm , was als minimaler Wert im Projektverlauf identifiziert werden konnte, ließen sich funktionstüchtige, mechanisch flexible „all-polymer“-FET generieren (**Abb. 8**).

Die registrierten, den Transistoreffekt kennzeichnenden on/off - Verhältnisse sind gegenwärtig noch klein und die Ausfallraten sehr hoch, was es in zukünftigen Arbeiten zu verbessern gilt.

Nichtsdestotrotz konnten die Grundlagen, wie die Identifikation von Parametern zu Laserstrukturierung und die Abstimmung der Materialien, festgelegt werden.

Referenz-Aufbauten von OFET auf strukturierten, metallisierten Folien (Polyimid, Gold) zeigten ähnliche Transistorkennlinien (**Abb. 9**), was darauf hindeutet, dass die organische Variante von Source/Drain im Vergleich zu Gold weniger kritisch und funktionstüchtig ist. Zukünftig sollte eine Überprüfung/Wechsel von Halbleiter-/Isolator-Materialien in Betracht gezogen werden bzw. deren Schichtbildung (Lösungsmittel, vollständige Füllung der Kammstruktur, beispielsweise im Nanometerbereich für P3HT, Schichtdicken, etc.) ausführlichst abgestimmt und optimiert werden.

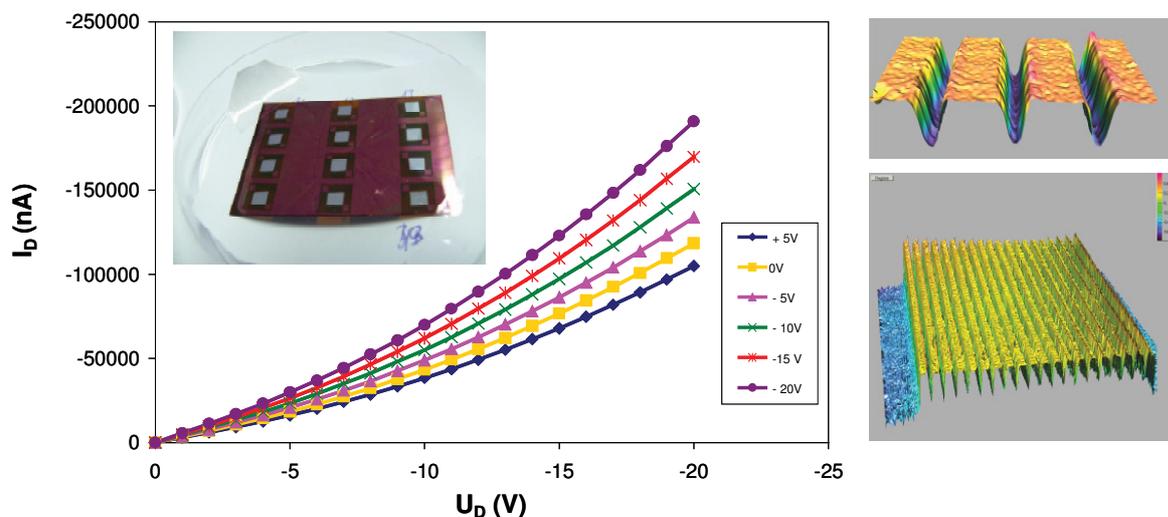


Abb. 9: Au auf Polyimid, $L = 10 \mu\text{m}$, $S = 20 \mu\text{m}$, $W = 57 \text{ mm}$; links - Transistorkennlinien (P3HT, P4VP, on/off 1,6) und Foto; rechts - konfokale Weißlichtaufnahme der S/D-Kammstruktur

2.1.3 OFET: Inkjet-Druck zur Mikrostrukturierung

Im Projekt wurde zur Strukturierung und Beschichtung ein Inkjet-Drucker angeschafft und in Betrieb genommen. Mit *Dimatix*-Testtinten wurde begonnen, Kammstrukturen zu drucken (**Abb. 10**). In anschließenden Arbeiten wurden diese in ihrer Qualität und Auflösung verbessert und auf die entsprechende funktionstaugliche Materialkombination übertragen.



Abb. 10: links - im Rahmen des Projektes angeschaffter Inkjet-Drucker FUJIFILM Dimatix, Inc; rechts – erste Transistorstrukturen mit Dimatix-Testtinten

Es wurden zwei PEDOT:PSS basierende kommerzielle Tinten („Inks“) beschafft und hinsichtlich der gewünschten OFET-Applikation untersucht. Die Charakterisierung der Inks und deren Abstimmung auf die zu bedruckenden Substrate wurde zu Beginn der Arbeiten zur Thematik „Inkjet-Druck“ durchgeführt (s.a. Abschnitt 2.1.1).

Oberflächenenergien von Clevios PJetNV2: $\sigma = 26$ (polar 3,1/ dispers 23,2) mN/m und PJetHCV2: $\sigma = 25$ (polar 4,1/ dispers 20,8) mN/m wurden mittels Kontaktwinkelmessungen bestimmt. Diese Werte zeigen, dass beispielsweise PET (Melinex 505) mit $\sigma = 36,8$ (polar 8,4/ dispers 28,4) mN/m als ein geeignetes Substrat mit guter Benetzung verwendet werden kann. Für erste Versuche wurde zudem PET (PMX749) untersucht.

Für die Funktion als spätere Source- und Drain- Elektroden ist die Leitfähigkeit entscheidend. Für beide Vertreter konnten (für organische Leiter) gute Oberflächenwiderstände gemessen werden:

PJetNV2 150 nm Film \rightarrow 310 S/cm; 220 Ω /

PJetHCV2 170 nm Film \rightarrow 230 S/cm; 260 Ω / .

Das Druckverfahren über kleinste „Nozzles“ (Düsen) mit erzeugbaren Tropfenvolumina von 1 pl bzw. 9 pl erfordert sehr niedrigviskose Inks, die die Öffnungen nicht verstopfen und gute Tropfenform ausbilden. Über Viskositätsmessungen wurden daher verschiedene *Clevios*-Formulierungen untersucht. Die Viskositätsmessungen erfolgten an einem Rotationsrheometer Rheostress 100 (*Haake*), Messgeometrie DG 41 (Doppelspalt) bei 25°C. Zur Bestimmung der Nullscherviskosität wurden creep-Messungen (Schubspannung: 0,5 Pa) durchgeführt. Die Aufnahme der Viskositätskurven erfolgte unter Variation des Schergefälles zwischen 0,5 und 40 s⁻¹ (**Abb. 11**). Die gefundenen kleinen Nullscherviskositäten von PJetHCV2 (23,4 mPas) und von PJetNV2 (28,9 mPas) liegen unter der vom Drucker-Hersteller geforderten 30 mPas - Norm, wodurch die Inkjet-Druckbarkeit gegeben ist.

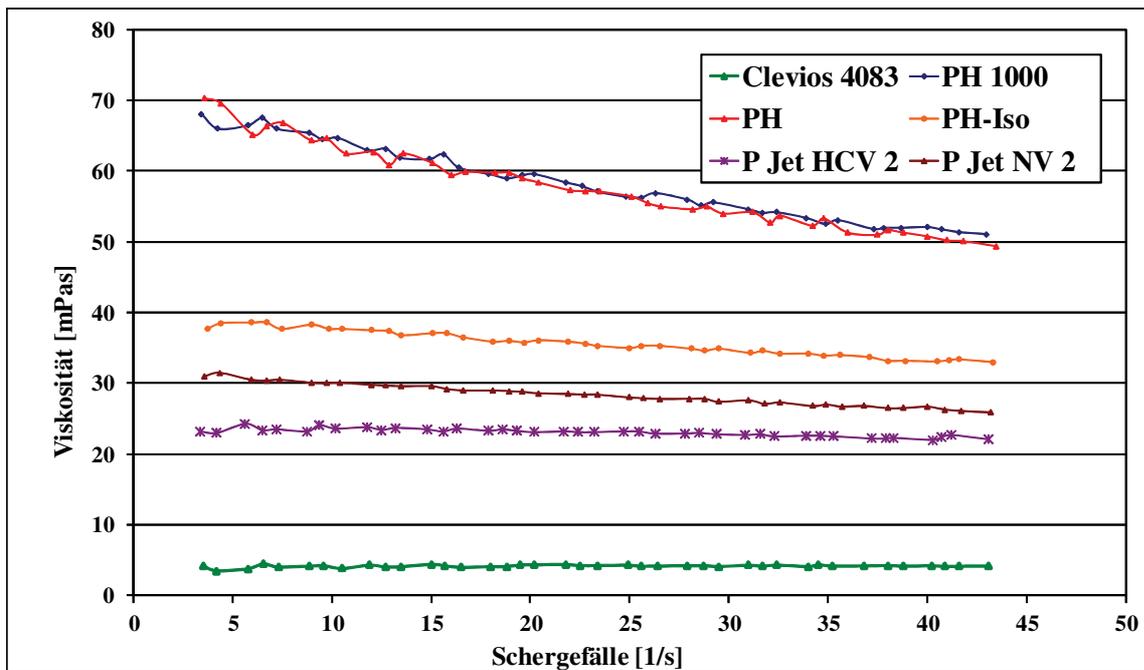


Abb. 11: Viskositätskurven in Abhängigkeit der Scherraten verschiedener PEDOT:PSS Formulierungen

Enorm wichtig im Inkjet-Druck war und ist eine garantiert gute Tropfenbildung, d.h. der Tropfen soll sich von der Nozzle vollständig ablösen, darf sich während des Fluges nicht in mehrere Tropfen aufsplitten bzw. im Nachlauf keine Folgetropfen bilden. Ein wohldefinierter Tropfen soll in einem Punkt auf die Oberfläche treffen, wobei die Abstimmung dessen bei einem gegebenen Fluid in der Feinjustierung des Pulsprogrammes liegt.

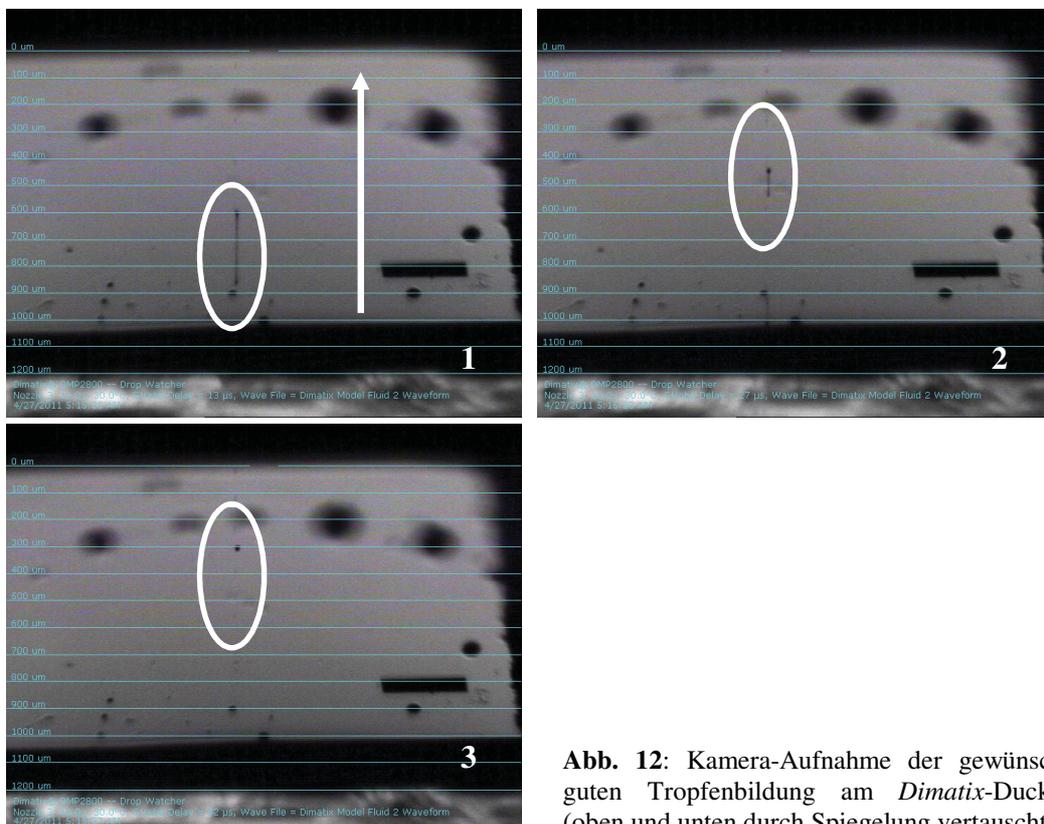
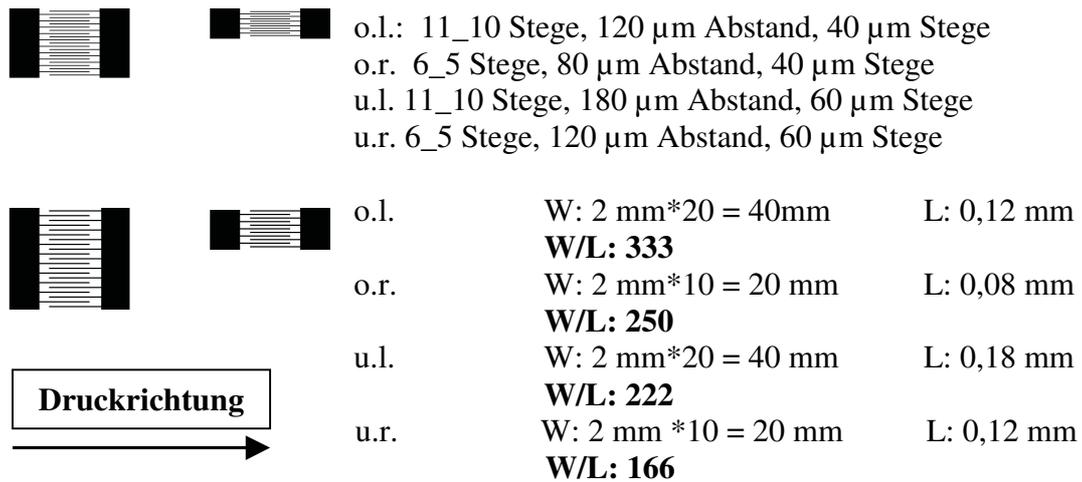


Abb. 12: Kamera-Aufnahme der gewünscht guten Tropfenbildung am *Dimatix*-Ducker (oben und unten durch Spiegelung vertauscht)

Wie in **Abb. 12** zu erkennen ist, konnten durch Anpassungen von Druckparametern, wie der „jetting waveform“ und der „firing voltage“, gute Tropfenbildung (von 1 = Verlassen der Düse über 2 = mittlere Flugphase zu 3 = Zusammenziehen zu einem einzigen Tropfen) erreicht werden.

Am im Projekt angeschafften *Dimatix* Materials Printer DMP-2831 wurden daraufhin verschiedene Inkjet-Druck-Versuche, u.a. mit wie folgt abgebildetem Layout von OFET-Kammstrukturen, durchgeführt:

Pattern für Transistoren 4-13:



Eine tabellarische Auflistung aller Inkjet-Druckversuche ist dem **Anhang** beigelegt (**Tab. A3**).

Bei ersten Versuchen an Testtinten sowie mit PJetNV2 auf PMX749 waren die erhaltenen Strukturen/Kanallängen zu groß (**Abb. 13 links**). Die Abstimmung der Pattern-Vorlage (im Steuerprogramm des Druckers) zu realem Druckbild wurde in folgenden Drucken verbessert.

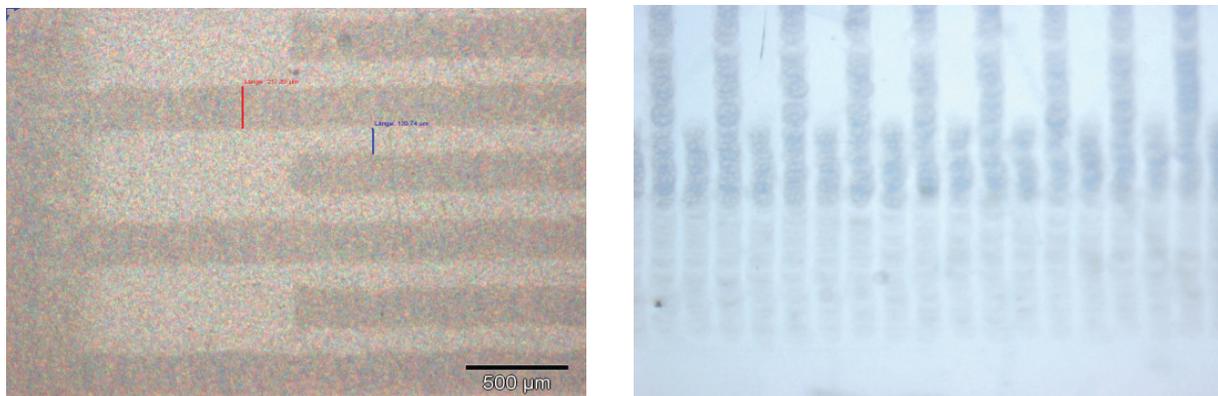


Abb. 13: Lichtmikroskopische Aufnahmen: *links* - PJetNV2 auf PMX749 130 μm = L; Stegbreite 200 μm ; *rechts* - PJetNV2 auf Melinex 505: Druckfehler durch Ausfall einzelner Düsen.

Es zeigte sich ebenfalls, dass die Düsen extrem störanfällig sind bzw. das Beschichtungsmittel sehr schnell zum Verklumpen führen kann. Beim Druck mit mehreren Düsen, anfänglich im rechten Winkel zu den zu druckenden Kammstrukturen, wird bei Ausfall einer einzelnen bereits die Leitfähigkeit der Kämmen unterbrochen (**Abb. 13 rechts**). Als Lösung des Problems konnte ein Druck mit weniger Düsen und eine um 90 ° veränderte Druckrichtung – Druck entlang der Kammstruktur (wie oben anhand des Pfeils in Pattern gezeigt) – gefunden werden. In dem Fall wiegt der Ausfall einer einzelnen nicht gedruckten Linie nicht so schwer.

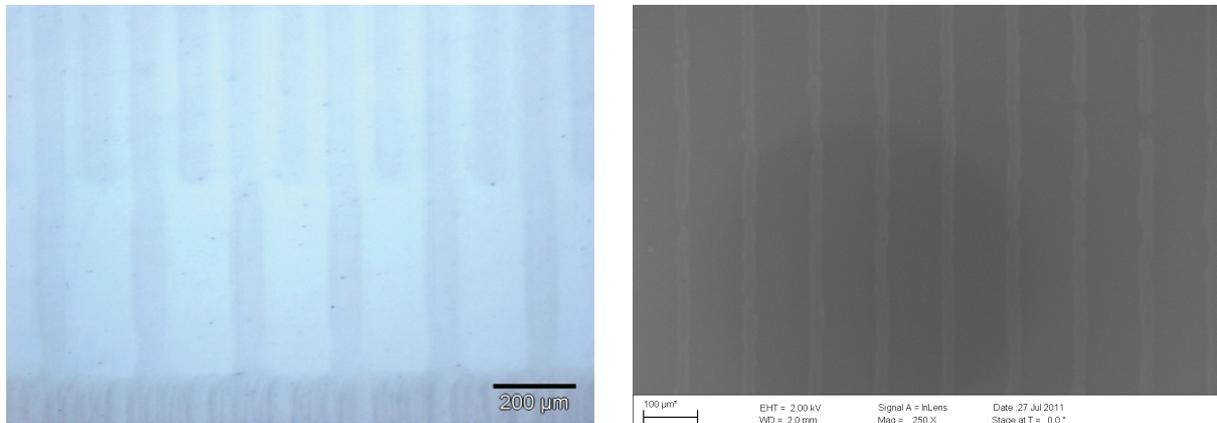


Abb. 14: Inkjet-Nr. 3 (s. Anhang - Tab. A3): links - lichtmikroskopische Aufnahme; rechts - REM-Bild (Pattern-Vorlage 40-60 µm)

Zwar lassen sich prinzipiell Auflösungen im Bereich von 40 µm und kleiner (später sogar bis zu 20 µm - s. Anhang - Abb. A5) mittels Inkjet-Druck erreichen, was am Beispiel in **Abb. 14** zu erkennen ist, allerdings handelt es sich dabei einerseits um ausgewählt fehlerfreie Stellen und andererseits um Monolayer-Druck.

Die gefundenen Schichtdicken von unter 100 nm sind für die Applikation als S/D im Hinblick auf Leitfähigkeit zu gering. Die Alternative heißt Mehrfachdruck/Überdruck.

Dabei kommt es jedoch zu einem neuen Druckfehler (**Abb. 15**). Der Überdruck auf exakt dieselbe Stelle kann nämlich verstärkt zu einem Verlaufen des überdruckenden Beschichtungsmittels führen. Die Ursache wird mutmaßlich eine Kombination aus a) veränderter Benetzung: nun PEDOT:PSS auf PEDOT:PSS statt PEDOT:PSS auf PET mit b) Anlösen der PEDOT:PSS Unterlage durch die neue Nassschicht und c) einer Frage der topographischen Oberfläche (Tropfen auf erhabenem „Kamm“ aufgesetzt neigt naturgemäß zum Herablaufen) selbst sein.

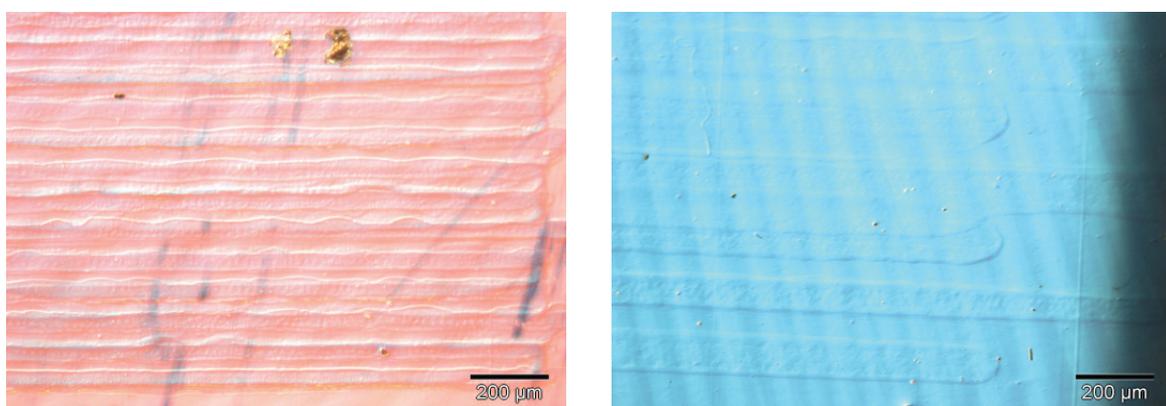


Abb. 15: Melinex-PEDOT:PSS/P3HT/P4VP/Al - Lichtmikroskopieaufnahme (Auflicht): 50 fach: links - OFET aus Nr. 11 Elektrodenfläche; rechts - Druckfehler bei Überdruck (4fach) an Kammstruktur OFET aus Nr. 12 (Bez. s. Anhang - Tab. A3)

Beste S/D-Strukturen resultierten aus dem Versuch **Nr. 11** (**Abb. 16**).

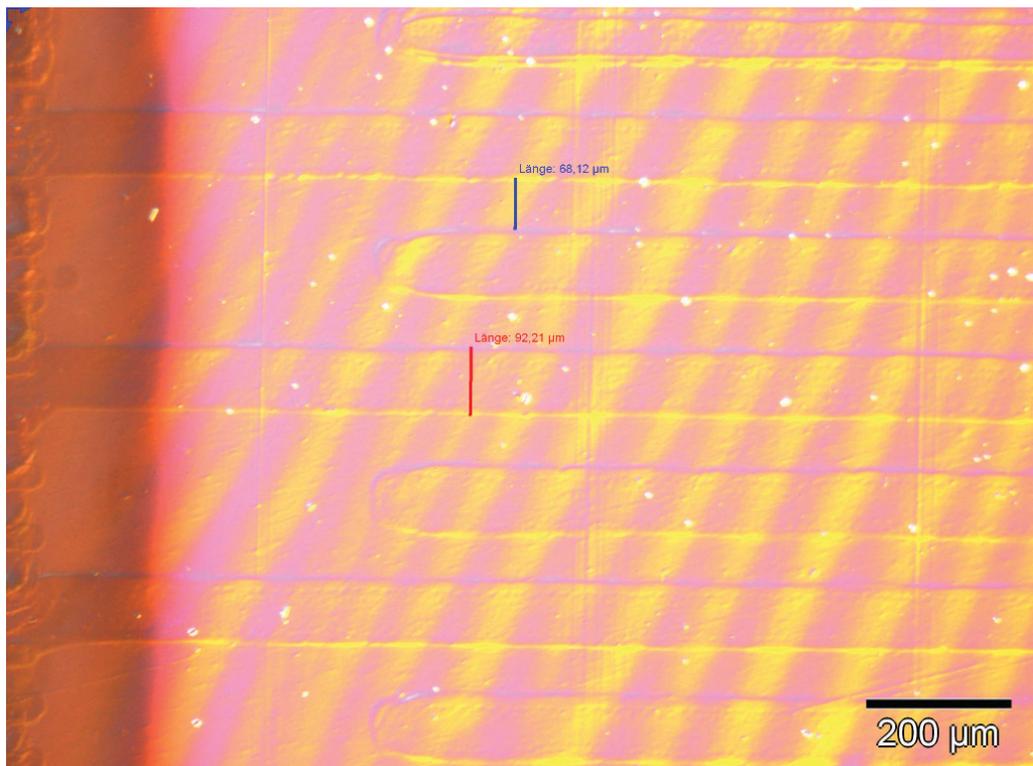


Abb. 16: Lichtmikroskopieaufnahme (Auflicht): 50-fach OFET aus **Nr. 11** – Melinex-PEDOT:PSS (Inkjet) + Spincoating P3HT/P4VP + Al (therm.); (Bez. s. **Anhang - Tab. A3**)

Kanallängen ab 60 µm und größer lassen sich sehr stabil drucken. Diese positiven Ergebnisse konnten mit herabgesetzter „jetting frequency“ und 1 pl Tropfenvolumen auf Melinex 505 gefunden werden. Durch Absenkung der Frequenz von 5 auf 1 kHz gelangen weniger Tropfen pro Zeitintervall auf die Oberfläche, was zu einem besseren Trocknen führte und damit dem angesprochenen problematischen Verlaufen entgegenwirkt.

Mittels Spincoating (SC) konnten daraufhin funktionstüchtige OFET mit on/off = 1,7 (0V) (= 230 +5V) komplettiert werden (**Abb. 17**, Bilder s. **Anhang - Abb. A5** und **A6**).

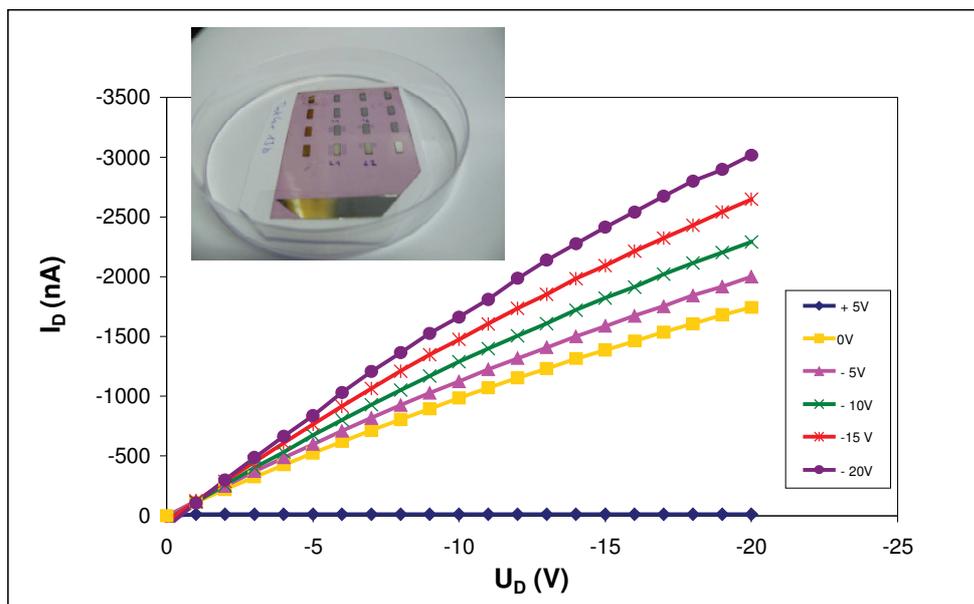


Abb. 17: OFET-Kennlinien: PEDOT: PSS Inkjet **Nr. 13** (s. **Anhang - Tab. A3**) + SC 50 nm P3HT + SC 780 nm P4VP + Al (therm.); eingefügt: Foto d. Substrates

Um Halbleiter- und Isolatorschicht ebenfalls über Inkjet-Druck aufbringen zu können wurden die dafür notwendigen Formulierungen/Rezepturen (in Kooperation der *FSU-Jena* im Unterauftrag) entwickelt, deren Viskositäten geprüft (**Abb. 18**) und darauf folgend appliziert.

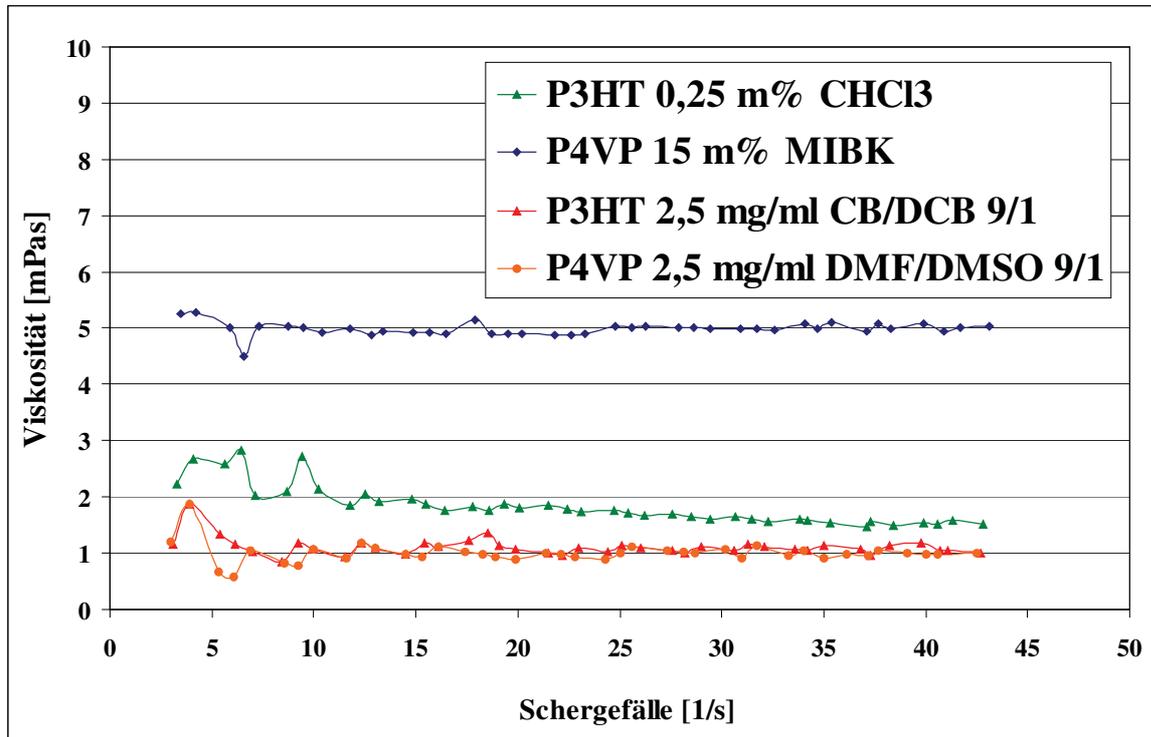
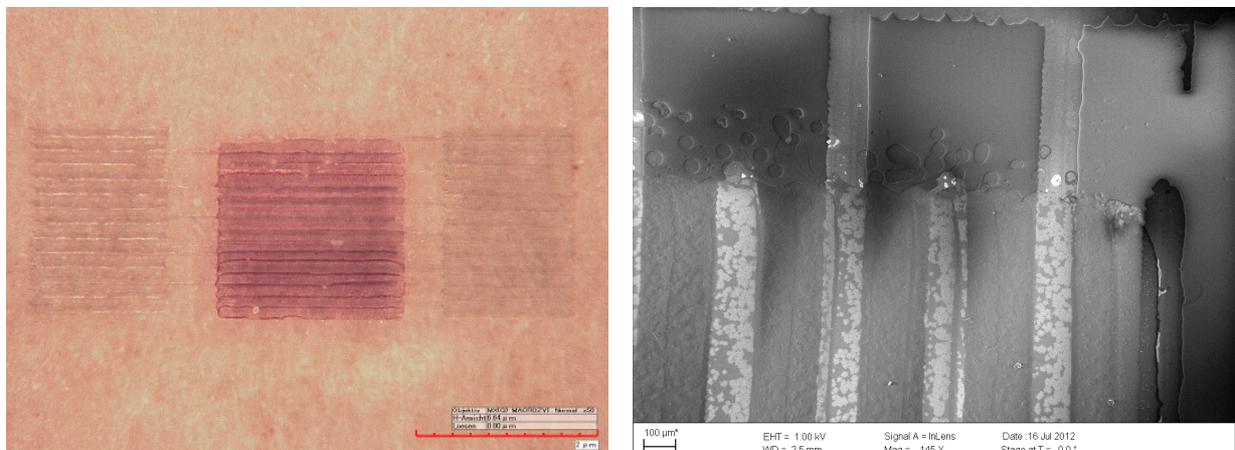


Abb. 18: Viskositätskurven in Abhängigkeit der Scherraten verschiedener Tinten



Auflösung: 1270 dpi (20µm Punktabstand)

Pulsprogramm: Dimatix Model Fluid 2, 40V Firing Voltage, 4.0 inch Meniskus, keine Temperierung, 1 KHz jetting frequency

Cleaning Cycles: alle 10 Banden „Kurzprogramm für Druck“

Anzahl Düsen: 10pl, 21,5 µm Durchmesser, Inklar-19: 8 Düsen; Inklar-20: 2 Düsen

1pl, 9µm Durchmesser, Inklar-21: 16 Düsen, Inklar-22,23: 8 Düsen

Tinte: Plexcore P3HT OS2100, Chlorbenzol/o-Dichlorbenzol 9:1, 2,5 mg/ml, gefiltert über 0,2 µm Whatman PTFE Filter

Substrat: Glas 6x6cm, vorher bedruckt mit Kammsstrukturen FET8

Schichten: 1

Temperatur: Cartridge: RT; Substrat 60°C

Abb.: 19: OFET: Inkjet-HTL und Inkjet-HL (P3HT), Druckparameter (*unten*) mit Unterstützung (AG Schubert *FSU-Jena*, Leistungen Dritter); *oben*: Foto v. **Nr. 21** (s. **Anhang - Tab A3**) *links* und REM-Bild *rechts*

Mit den geeigneten Druckparametern konnten OFET hergestellt werden, in denen, auf dem Weg zum All-Inkjet-OFET, bereits zwei der drei organischen Schichten, nämlich leitfähige und halbleitende mittels Inkjet-Druck aufgebracht wurden (**Abb. 19**).

Die Kennwerte sind allerdings nicht optimal, was sich am Beispiel OFET Nr. 21 in **Abb. 20** widerspiegelt ($120\mu\text{m} = L / 60\mu\text{m} = S$, on/off 1,4).

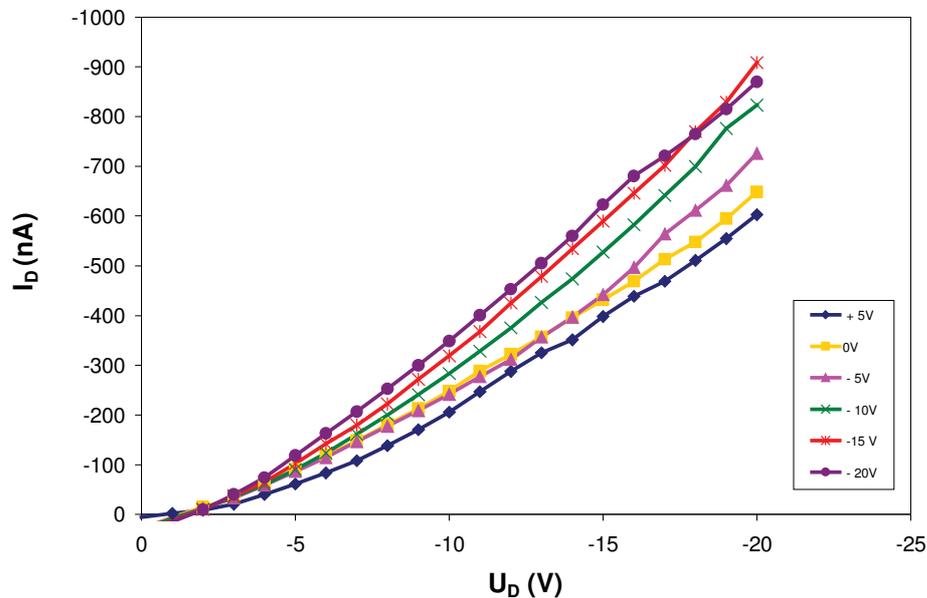


Abb. 20:
OFET-Kennlinien:
PEDOT: PSS Ink-
jet Nr. 21 (s. An-
hang - Tab. A3) +
Inkjet P3HT + SC
500 nm P4VP + Al
(therm.)

Diese Ergebnisse berücksichtigend wurde anschließend der Inkjet-Druck von P4VP zwar erfolgreich auf PET und Glas getestet, allerdings auf die Übertragung zur OFET-Herstellung verzichtet. Da bereits diejenigen OFET, die mit Spincoating P4VP (also der qualitativ hochwertigeren Schichtformungsmethode) präpariert wurden, sich als nicht gut funktionierend erwiesen haben, wäre ein Bedrucken und vor allem ein Investieren weiterer Arbeit mit Komplettierung und Messung solcher OFET nicht sinnvoll. Ein erhöhter und so nicht erwarteter Arbeitsaufwand wäre erforderlich, um den Inkjet-Druck auf PET zu stabilisieren/reproduzierbarer zu gestalten (mit geringeren Ausfallraten). Dabei wären sowohl die P3HT- als auch die P4VP-Schicht zu optimieren (Dicke, Trocknung) – und das gilt nicht nur für den Inkjet-Druck, sondern generell für diese Materialkombination. Das hat sich an mittels Laserstrukturierung hergestellten OFET angedeutet und in den in diesem Abschnitt beschriebenen Arbeiten zum Inkjet-Druck fortgesetzt und bestätigt. Ehe nicht beste OFET über Spincoating generierbar sind, solange ist ein Wechsel des Beschichtungsverfahrens (zum Inkjet-Druck) wenig erstrebenswert. Möglicherweise ist bei den organischen Materialien, insbesondere dem sauerstoff-empfindlichen P3HT, ein Arbeiten in inerter Atmosphäre für die Zukunft ratsam (sowohl Präparation als auch Messung). Eventuell sollte ebenfalls ein Austausch des feuchte-empfindlichen P4VPs in Erwägung gezogen werden.

Alternativ wurden Tests mit Ag-Tinten als Source/Drain (Inkjet) durchgeführt; die gewonnen Erkenntnisse zur Druckbarkeit werden in anderen Anwendung sicher von großem Nutzen sein, da sich gute Schichtbilder mit guten Kammstrukturen (gute Auflösung) ergaben. Funktionierende OFET konnten auf Silber allerdings nicht erhalten werden, was vermutlich von nicht aufeinander abgestimmten Austrittsarbeiten der Elektroden zum angrenzenden organischen Material wie auch Grenzflächeneffekten liegen kann.

2.1.4 OFET: Transducer in der polymerbasierten Sensorik

Ursprünglich zum Vergleich von OFET durch Laserablation und durch Inkjet-Druck gedacht, wurden nun im Projekt OFET auf Silizium-, „Chips“ entwickelt, um aufgrund mutmaßlich verbesserter Leistungsparameter und Stabilität sowie vor allem stabilerer Herstellung mit geringeren Ausfallraten für die Überprüfung der OFET-Technologie als Transducer in der Sensorik herangezogen werden zu können.

Die Substrate (s. 2.1.1) zum Aufbau von OFET in der bottom-gate Architektur bestehen aus Source und Drain aus Gold (30 nm) auf einer 230 nm SiO₂-Isolatorschicht, die thermisch erzeugt das Gate – den Si-Wafer selbst – bedeckt.

Die Herstellung dieser OFET erforderte ebenfalls eine gezielte Abstimmung der Materialien und Schichtdicken. Aufgrund einer besonders das Au-P3HT-Interface und die Orientierung der applizierten P3HT-Molekülketten beeinflussenden und damit auch die OFET-Leistungscharakteristik bestimmenden Interlayer galt dabei besonderer Augenmerk.

Das Literatur bekannte OTS (Octadecyltrichlorosilan), deren Applikation allerdings nicht trivial und sehr variantenreich beschreiben ist¹⁻⁴, wurde dazu verwendet. Problematisch sind vor allem die einzustellenden geringen OTS-Schichtdicken (Monolayer) sowie die mit der OTS-Beschichtung einhergehenden Hydrophobisierung der Oberfläche. Dadurch wird die Benetzung der folgenden Halbleiternassbeschichtung sehr erschwert. Vor einer OTS-Behandlung wurden Kontaktwinkel für Wasser von 60 ° gemessen, was einer Oberflächenenergie von 42 mN/m entspricht. Mit OTS, je nach Applikation, Kontaktwinkel um die 110 ° für Wasser und damit einer Absenkung der Oberflächenspannung auf ca. 20 mN/m (s.a. **Anhang - Tab. A2**). Die sich anschließende Benetzung mit P3HT aus Chloroform, deren Energie mit 25,9 mN/m gemessen wurde, stand deshalb auf der Kippe.

Nach zahlreichen Versuchen dazu, konnte letztlich eine ideale Präparationsvorschrift gefunden und etabliert werden (s. **Anhang - zu 2.1.4**), die zu stabilen und reproduzierbar gut funktionierenden Transistoren führt. Bemerkenswert hohe on/off-Verhältnisse von ca. 500 bis 1000 konnten gefunden werden (**Abb. 21**). Die Threshold-Voltages (Schwellspannungen) liegen zumeist im positiven Bereich (Beispiel s. **Anhang - Abb.A7**: $U_{th} = 5,2$ V).

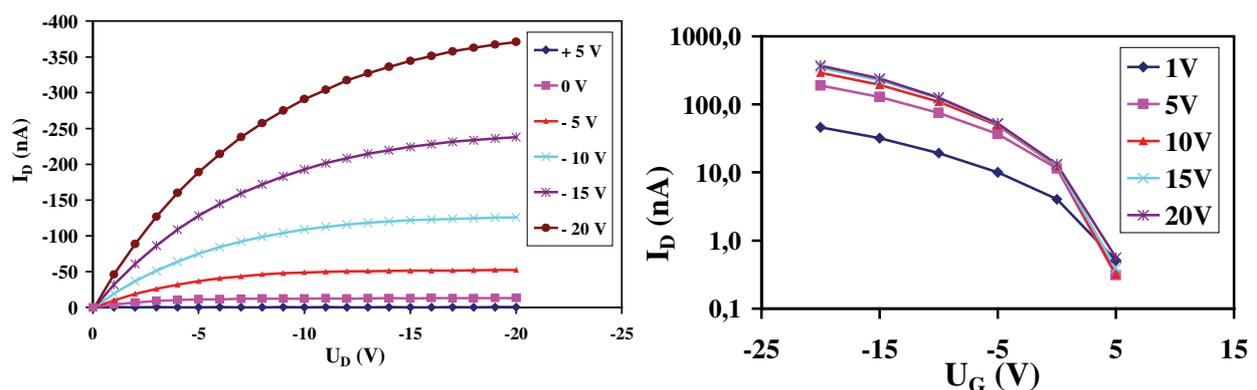


Abb. 21: Transistorkennlinie (*links*) und Transferkurven (*rechts*) OFET auf Siliziumwafer $L = 20$ μm ; $W = 10$ μm

¹ S.C. Lim, S.H. Kim, J.H. Lee, M.K. Kim, D.J. Kim, T. Zyung, *Synth. Met.* 2005, 148, 75–79.

² B.A. Jones, A. Facchetti, M.R. Wasielewski, T.J. Marks, *Adv. Funct. Mater.* 2008, 18, 1329–1339.

³ K.P. Pernstich, C. Goldmann, C. Krellner, D. Oberhoff, D.J. Gundlach, B. Batlogg, *Synth. Met.* 2004, 146, 325.

⁴ K.P. Pernstich, S. Haas, D. Oberhoff, C. Goldmann, D.J. Gundlach, B. Batlogg, A.N. Rashid, G. Schitter, *J. Appl. Phys.* 2004, 96(11), 6431.

Da die Messung der Transistoren mit den sehr empfindlichen organischen Komponenten gerätetechnisch an Luft geschieht, degradieren sie sehr schnell. Bereits nach einigen Minuten bzw. nach mehreren Messzyklen geht die Transistorfunktion verloren.

Mit einem zusätzlich aufgetragenen Schutzlack lässt sich die Degradation deutlich verlangsamen.

Im Hinblick auf die Eignung der OFET als Transducer-Technologie konnte mit derart gekapselten OFET eine Empfindlichkeit gegenüber Licht – als zu detektierenden Analyten – nachgewiesen werden.

An verschiedenen OFET erprobt, zeigt sich je nach Ausgangsleistung der unbelichteten Transistoren eine mehr oder weniger stark ausgeprägte, aber stets registrierbare Änderung des Drainstromes bei „Licht an“ und reversibel bei „Licht aus“ (**Abb. 22**).

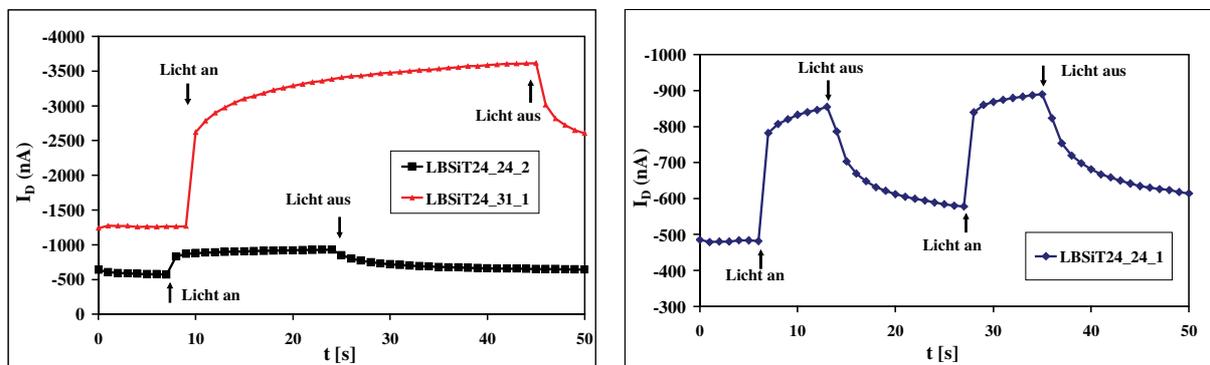


Abb. 22: OFET auf Siliziumwafer als Lichtsensor: OTS (ΔT)/P3HT/Lackschutzschicht: LBSiT24_24_2 L = 10 μm ; W = 10 mm; LBSiT24_31_1 L = 2,5 μm ; W = 10 mm; LBSiT24_24_1 L = 10 μm ; W = 10 mm

Ohne ein den Projektrahmen übersteigendes tieferes Studium der mechanistischen Grundlagen des Effekts (Form der Kurve mit steilem Anstieg bei „Licht an“ und langsamem Abfall des Stromes bei „Licht aus“, elektronische Traps, Reversibilität, etc.), kann dennoch als positives Resultat für die durchgeführte Vorlauforschung festgestellt werden, dass auf diese Weise hergestellte OFET als Transducer für Licht geeignet sind. Ein Übertrag auf flexible Substrate sollte machbar sein und könnte ein weites Feld an Applikationen öffnen.

2.2 PSC

2.2.1 Synthese und Charakterisierung spektral verschieden sensitiver Polymere

Die im Rahmen der Arbeitspakete durchgeführten eigenen Synthesen von Monomeren und Polymeren wurden mit präparativen Arbeiten im Unterauftrag (*Jenpolymer Materials*) ergänzt. Im Folgenden sind die dargestellten Polymerstrukturen zusammen mit deren spektraler Empfindlichkeit im UV/Vis abgebildet (**Abb. 23**).

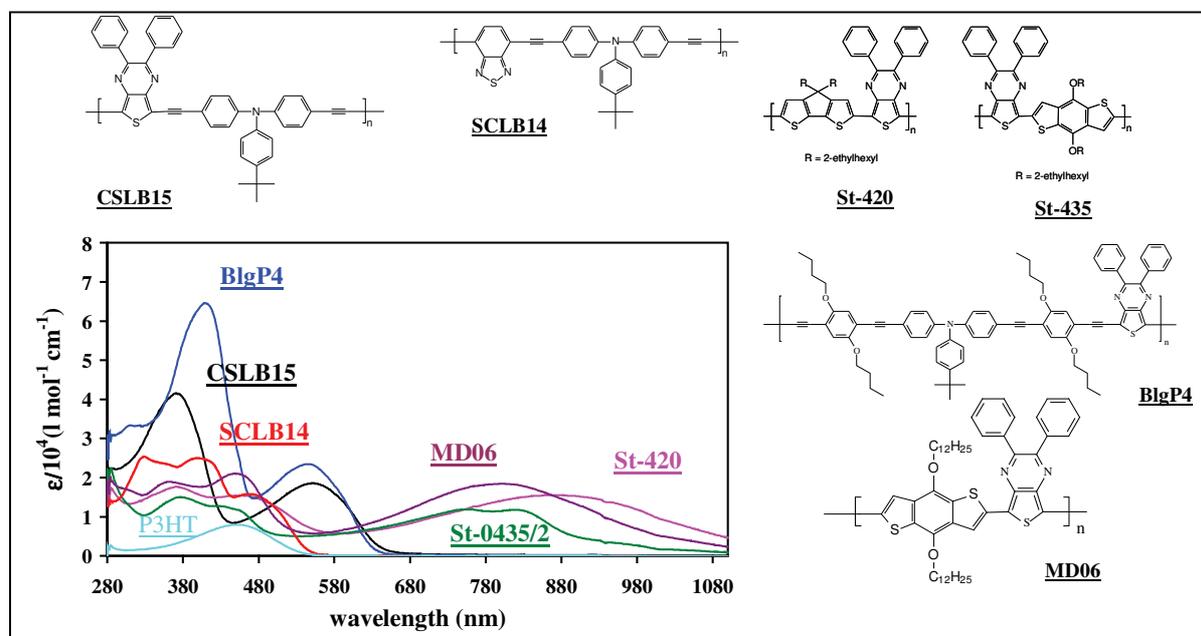


Abb. 23: UV/Vis-Absorptionskurven spektral unterschiedlich absorbierender Polymere in Toluol

Ziel war es, möglichst spektral verschiedene Bereiche im UV/Vis abzudecken, was mit den synthetisierten Polymeren mit deren längstwelligen Absorptionmaxima λ_{\max} zwischen 500 nm und 900 nm erreicht wurde (s.a. **Anhang - Tab. A4**). Die getroffene Strukturauswahl leitete sich aus der Literatur mit dem Hintergrund eines möglichst hohen Leistungsvermögens in PSCs und einer Variabilität in optischer Sensitivität/ Selektivität (bandgap) ab^{5,6}.

Die Polymere wurden umfassend charakterisiert und sind strukturell gesichert. Formelschemata und weitere Informationen, die einzelnen Reaktionen bzw. Syntheserouten betreffend, sind im **Anhang - zu 2.2.1** aufgeführt.

Über Cyclovoltammetrie sind die Redoxpotentiale bestimmt worden (s. **Anhang - Abb. A8** und **Tab. A4**), die zur Bestimmung der Bandlagen und des elektrochemisch bestimmaren Bandgaps dienen (**Abb. 24**).

⁵ Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu, For the bright future - bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4 %, *Adv. Mater.* 2010, 22, E135-E138.

⁶ M. Morana, H. Azimi, G. Dennler, H.-J. Egelhaaf, M. Scharber, K. Forberich, J. Hauch, R. Gaudiana, D. Waller, Z. Zhu, K. Hingerl, S.S. van Bavel, J. Loos, C.J. Brabec, Nanomorphology and charge generation in bulk heterojunctions based on low-bandgap dithiophene polymers with different bridging atoms, *Adv. Funct. Mater.* 2010, 20, 1180-1188.

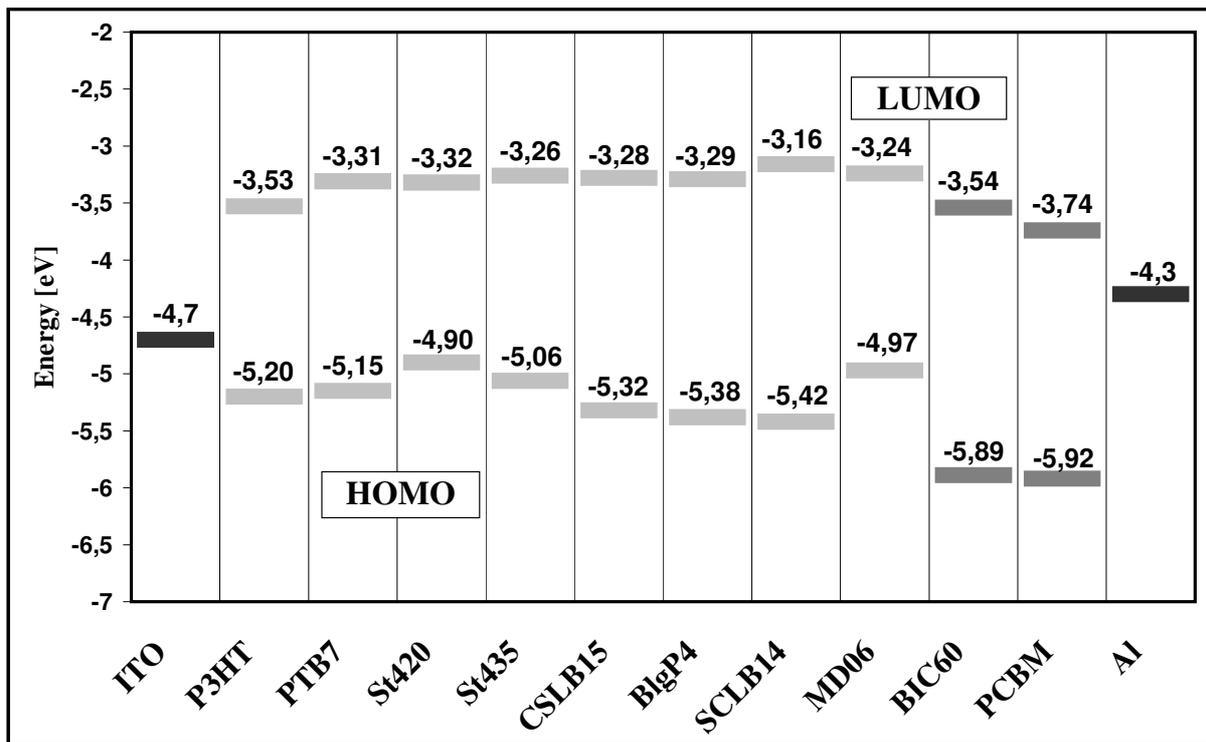


Abb. 24: HOMO-LUMO-Bandlagen der dargestellten Polymere im Vergleich zu Standardmaterialien (PTB7 aus [7]) und Austrittsarbeiten der PSC-Elektroden (Werte aus CV-Daten berechnet)

Messungen zur Bestimmung der optischen Konstanten (*TU-Ilmenau* im Unterauftrag) zeigen Absorptionskoeffizienten für die neuen Polymere von $7-8 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ in der längstwelligen Absorptionsbande. Diese Werte liegen im Bereich von P3HT ($\approx 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$).

Als Maß für Anisotropie in der Schicht konnten Werte $\alpha_{\text{ord}}/\alpha_{\text{ext}}$ von 3-4 gefunden werden. D.h. die Anisotropie ist in den gespincoateden Filmen aufgrund gezwungener Ordnung beim Schleuderprozess stark ausgeprägt (**Anhang - Abb. A9**).

2.2.2 PSC mit spektral verschieden sensitiven Polymeren

Die Polymere aus 2.2.1 wurden schließlich hinsichtlich ihrer Eignung als Photoabsorber und als Transducer für potentielle Sensoranwendungen überprüft. Im Blend mit PCBM einem Elektronenakzeptor wurden die als Elektronen-Donator fungierenden Polymere in Solarzellen (PSC) eingesetzt und hinsichtlich ihres Leistungsvermögens erprobt.

Im Vorfeld der eigentlichen Solarzellenfertigung und -messungen sowie die Projektarbeiten begleitend fanden Modellierungen der PSC-Devices durch Nutzung einer Simulationssoftware statt.

Über das Projekt wurde wie geplant die Simulationssoftware Setfos der Firma *Fluxim* Version 3.1.1524 erworben. Die Simulationen wurden vor allem durchgeführt, um Schichtdicken für die praktische Umsetzungen abschätzen zu können.

Es wurden optische und elektronische Simulationen (drift diffusion) für PSC mit Standardsystemen durchgeführt.

⁷ Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu, For the bright future - bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4 %, *Adv. Mater.* 2010, 22, E135-E138.

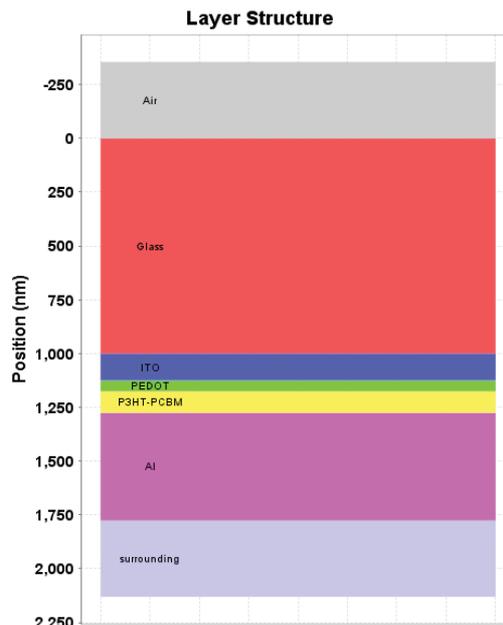
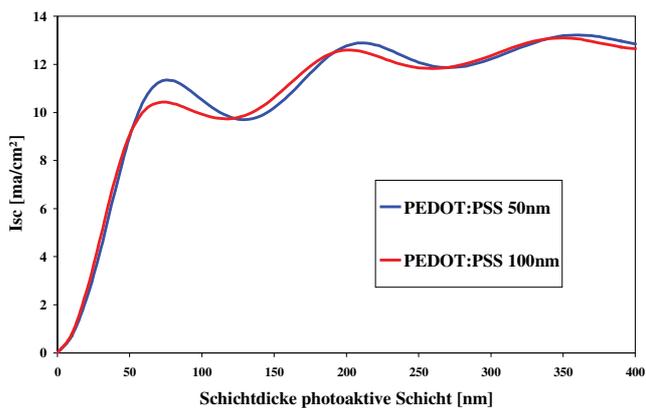


Abb. 25: Optische Simulation: *oben*: Sweep1: P3HT/PCBM 0-400 nm bei PEDOT:PSS 50 nm und 100 nm (380 nm-780 nm Sonnenspektrum); *rechts*: zugrunde liegender Aufbau (ITO 125 nm, Glas 1 μm)

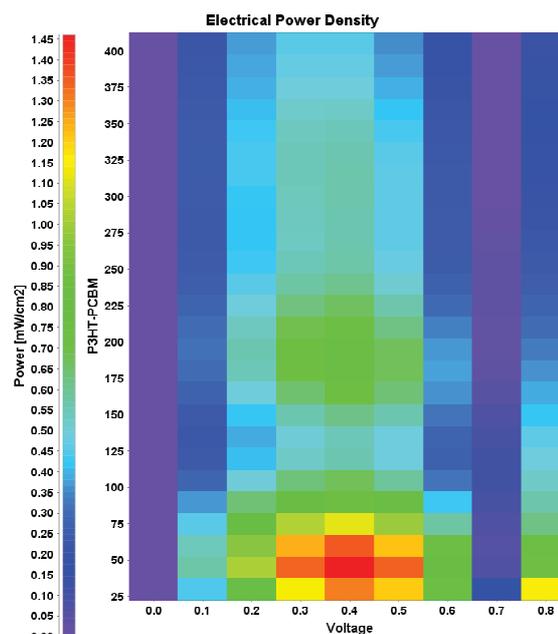
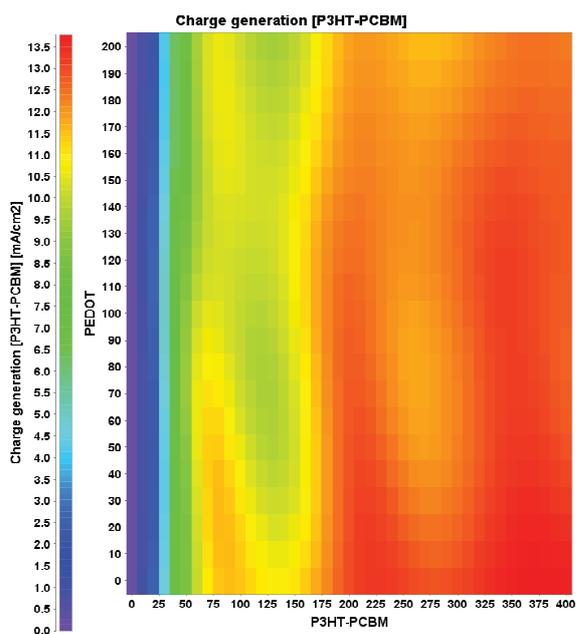


Abb. 26: *links* - optische Simulation zur Ladungsträgererzeugung unter Variation der Schichtdicken sowohl der Loch transportierenden als auch der photoaktiven Schicht in Gegenüberstellung zu *rechts* - drift diffusion simulation mit veränderlicher Schichtdicke P3HT:PCBM HOMO 5,3 eV, LUMO 3,7 eV, ITO 120 nm, PEDOT:PSS 110 nm, Anode PEDOT:PSS 5,0 eV; Kathode Al 4,3 eV, $\mu_{\text{holes}} = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$; $\mu_{\text{e-}} = 1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$

Die optisch basierten Rechnungen **Abb. 25** und **Abb. 26 links** zeigen, dass es drei Maxima für die Ladungsträgererzeugung in Abhängigkeit der Schichtdicke des photoaktiven Materials gibt. Die Dicke der HTL-Schicht beeinflusst zwar deren absolute Intensität, die Lage von ca. 75 nm, 200 nm und 350 nm bleibt jedoch weitgehend unbeeinflusst.

In der optischen Simulation nehmen die Maxima im absoluten Betrag mit zunehmender Schichtdicke zu. Das ist nicht realistisch, weil Rekombination gleichzeitig verstärkt auftreten.

Das lässt sich anhand der elektronischen Simulation **Abb. 26 rechts** sehr gut im Vergleich zu dazu veranschaulichen. Die Maxima liegen um die $0,4 \text{ V} = V_{\text{mpp}}$ (Spannung im Maximum-Power-Point = Arbeitsspannung der PSC). Die Spannung ist gegen die Dicke der photoaktiven Schicht aufgetragen. Nach einem ersten Maximum bei ca. 75 nm erscheinen die weiteren Maxima wie in der optischen Simulation bei ca. 200 nm und 350 nm, jedoch ist deren Wert den erzeugenden Strom betreffend deutlich verringert.

Letztendlich lässt sich daraus ableiten, dass für dieses Materialsystem PEDOT:PSS eher mit geringer Schichtdicke (50 nm) und für den Photoabsorber im ersten Maximum (ca. 75 nm) gearbeitet werden sollte.

Für Sensoranwendungen ist die Effizienz der Lichtumwandlung in elektrische Energie zwar nicht entscheidend, dennoch wurden die Simulationsergebnisse leistungssteigernd berücksichtigt, denn zumindest ein registrierbarer Strom bei moderaten Spannungen sollte bei entsprechender Belichtung fließen, sprich eine funktionierende Solarzelle aufgebaut werden können. Die LUMO-Lagen der Polymere liegen allesamt in dem Bereich, der einen Ladungstransfer zum Akzeptor (PCBM) ermöglichen sollte (**Abb. 24**). Jedoch, die hoch liegenden HOMO-Energien von St-420 und MD06 scheinen für den Elektronentransport ausgehend von der ITO-Anode, benetzt mit der Lochinjektion fördernden PEDOT:PSS-Schicht mit einem HOMO von üblicherweise 5,0-5,1 eV, ungeeignet.

In **Tabelle 2** sind die Ergebnisse der PSC-Messungen zusammengefasst; die ausführlichen Versuche sind im **Anhang** zu finden (**Tab. A5**, I/V-Kurven **Abb. A10** u. **A11**). Es wurden verschiedene Drehzahlen bei der Präparation mittels Spincoating zur Schichtdickenvariation und verschiedene Donor-zu-Akzeptor-Verhältnisse getestet.

Tab. 2: Bedingungen und Ergebnisse der Messung von Solarzellen aus den neuen, im Projekt gefertigten Polymeren; Aufbau Glas-ITO/PEDOT:PSS/photoaktive Schicht/Al; AM 1.5; 25 mm²

Polymer	D:A, c	Wirkungsgrad (Voc;Isc;FF)*	Ø η (Zellen)
St-420	1:1, 2 m%	0,00 %	0,00 % (8)
	1:4, 2 m% nach 3 min 150 °C	0,01 % 0,03 % (205; 0,47; 0,29)	0,01 % (8)
St-435	1:1, 2 m%	0,38 % (466; 2,88; 0,28)	0,33 % (8)
	1:4, 2 m%	0,51 % (465; 3,03; 0,36)	0,47 % (8)
CSLB15	1:2, 2 m%	0,25 % (527; 1,74; 0,27)	0,20 % (5)
	1:4, 2 m%	0,28 % (509; 1,81; 0,26)	0,24 % (7)
MD06	1:2, 2 m%	0,16 % (249; 1,74; 0,37)	0,14 % (4)
	1:4, 2 m%	0,23 % (261; 1,93; 0,45)	0,21 % (3)
BlgP4	1:2, 2 m%	0,95 % (790; 3,67; 0,33)	0,77 % (8)
	1:4, 2 m%	1,13 % (801; 3,72; 0,26)	0,89 % (7)
SCLB14	1:2, 2 m%	0,37 % (652; 2,02; 0,28)	0,27 % (7)
	1:4, 2 m%	0,34 % (534; 2,25; 0,29)	0,28 % (6)

* beste Zelle des Substrates; Voc in mV, Isc in mA/cm²; Donor (D) = Polymer; Akzeptor (A) = PCBM

Als Ergebnis zeigt sich, dass bis auf das Polymer St-420 (aus o.g. Grund) funktionstüchtige PSC generiert werden konnten. Die Wirkungsgrade sind erwartungsgemäß klein; sie liegen zwischen 0,2 % und 1,1 %, mit 1,13 % für BlgP4 als besten Wert. MD06 scheint gerade an der Grenze einer funktionierenden Solarzelle zu liegen; die kleinen Leerlaufspannungen resultieren wie bereits erwähnt aus dem hoch liegenden HOMO. Für PSC-Anwendungen sollten also St-420 und MD06 nicht verwendet werden. Alle anderen zeigen gute bis sehr gute (teils über 800 mV) Leerlaufspannungen und sind gut als Transducer für die PSC-Sensorik anwendbar.

Generell hat sich gezeigt, dass eine Erhöhung des Fulleren-Anteils (auf 4:1) von Vorteil ist.

2.2.3 Sensibilisierung

Zu Beginn der Arbeiten zur Sensibilisierung farbloser Polymeren mit niedermolekularen Farbstoffen, wurde eine Auswahl an Widegap-Polymeren getroffen. Die in **Abb. 27** gezeigten Vertreter wurden als aussichtsreiche Kandidaten beschafft und hinsichtlich ihrer elektrochemischen (**Anhang - Tab. A6**) und photo-physikalischen Eigenschaften (**Abb. 28** und **29**) untersucht.

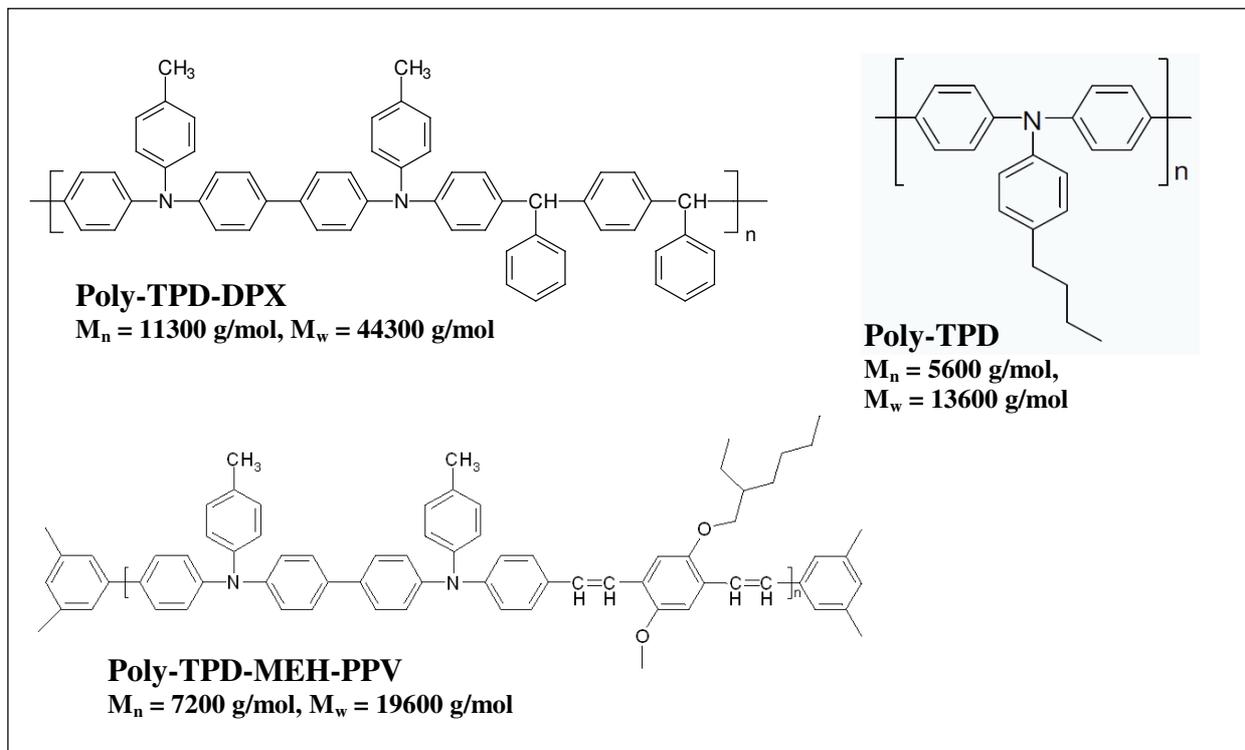
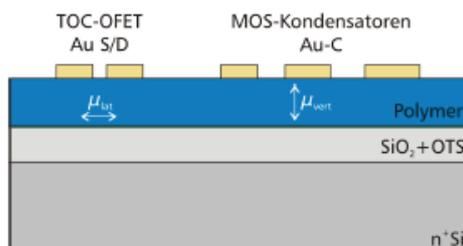


Abb. 27: Strukturformeln der im Projekt verwendeten Widegap-Polymere



	TPD-MEH-PPV	TPD
$N_A \text{ cm}^{-3}$	1.1×10^{17}	$6 \dots 8 \times 10^{16}$
$f_G \text{ Hz}$	8	7
$\mu_{\text{vert}} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	9×10^{-10}	1.2×10^{-9}
$\mu_{\text{lat}} \text{ cm}^2/\text{Vs}$	4.85×10^{-4}	5.8×10^{-5}

Abb. 28: Messaufbau (links) und Ergebnisse (rechts) der Messungen der lateralen und vertikalen Ladungsträgermobilitäten im Unterauftrag durch TU-Ilmenau, für Poly-TPD-DPX keine Messung möglich

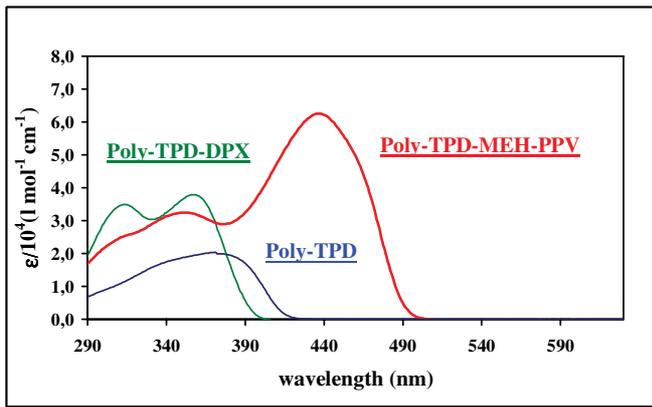


Abb. 29 : UV/Vis-Absorptionskurven der Matrixpolymere in Toluol

Lochtransport bekannt, sodass sich zeigen soll, ob im Vergleich zu den anderen beiden Polymeren die Konjugation zwingend erforderlich ist.

Um diese Polymere für definierte Spektralbereiche des sichtbaren Lichtes nun sensibilisieren zu können, sind zahlreiche Farbstoffe unterschiedlichster Substanzklassen beschafft und einem umfassenden Screening hinsichtlich Löslichkeit, Absorption im UV/Vis und Redoxverhalten unterzogen worden (Anhang - A12-A17 und Tab. A7-A10). Nur die wirklich aussichtsreichsten und energetisch „passenden“ Substanzen sollten dann in PSC zum Einsatz kommen.

Es ergab sich folgendes HOMO-LUMO-Schema, wobei die Energielagen der Sensibilisatoren in nahezu der Farbe eingezeichnet sind, mit der sie die photoaktive Absorberschicht von PSC einfärben und sensibilisieren (Abb. 30).

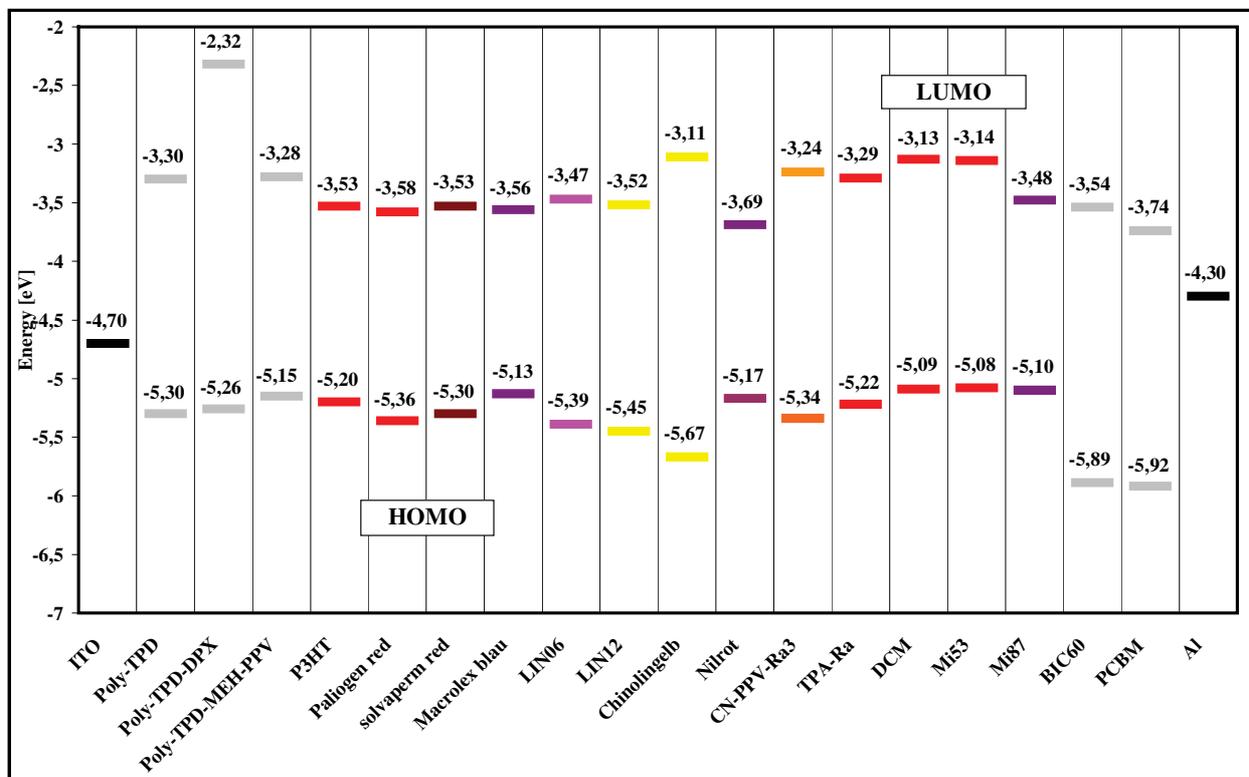


Abb. 30: Zusammenfassung des elektrochemischen Screenings: HOMO-LUMO-Lagen; Indiumzinnoxid (ITO) Anode, Aluminium (Al) Kathode, Akzeptoren: Bisinden-C60 (BIC60) und Phenyl-C61-Buttersäure-Methylester (PCBM)

Nach Auslese anhand der Parameter Löslichkeit und Energielagen wurden PSC mit den jeweiligen Sensibilisatoren angefertigt und gemessen. Die Ergebnisse sind in **Tab. A11** im **Anhang** zusammengefasst.



Abb. 31: Foto von PSC (Bed. s. **Tab A11 - Anhang**): links ohne Sensibilisator, Mitte mit LIN06 und rechts mit DCM

Ein Induzieren von Farbigkeit in farblose (oder zumindest nahezu farblose) Matrixpolymere ist, wie sich schön an **Abb. 31** zeigt, möglich. Gute Filmbildung und Mischbarkeit der Komponenten ohne störende Auskristallisationsprozesse der niedermolekularen Spezies kann, wie hier im Idealfall, erreicht werden. In der unteren Reihe sind sogar mehr als 85 % (!) niedermolekulare Bestandteile, rechnet man PCBM dazu, in der photoaktiven Schicht enthalten.

In UV/Vis-Messungen lässt sich gut die induzierte längstwellige Absorptionsbande des jeweils verwendeten Farbstoffes im Film beobachten, ebenso wie die Abhängigkeit der Absorption von der Drehzahl beim Spincoating. Bei Zunahme der Schichtdicke wird die Absorption wie erwartet erhöht (**Abb. 32, Abb. 33**).

IPCE-Messungen, die im Unterauftrag an der *TU-Ilmenau* durchgeführt worden sind, zeigen wie sich in „dickeren“ Filmen der Einfluss des Sensibilisators besonders positiv bemerkbar macht (**Anhang - Abb. A18**). In der internen Quanteneffizienz werden Werte um die 25 % erreicht, sprich ein viertel der eingestrahlenen Photonen wird absorbiert und zur Anhebung der Chromophore in höhere Energieniveaus genutzt (im Vergleich dazu PPV-Derivat lediglich ca. 5 %). Bemerkenswert ist, dass bei der EQE (external quantum efficiency) ähnlich hohe Werte bestimmt wurden. Das bedeutet, dass die internen Verluste beim Ladungstransfer (Rekombinationen, strahlungslose Relaxation) durch die Schicht mit Sensibilisatoren minimal sind. Eine Erklärung dafür steht noch aus.

Die Ergebnisse der PSC-Messungen (aus **Tab. A11** im **Anhang**, I/V-Kurven **Abb. A19-A21**) sind in den **Abbildungen 34** und **35** bildlich zusammengefasst. Die Sensibilisatoren DCM und LIN06 haben sich als besonders geeignet erwiesen. In Poly-TPD und Poly-TPD-DPX konnte zwar Farbigkeit in die Filme induziert werden, allerdings führt die verbesserte Absorption nicht oder nur sehr wenig zu einer größeren Stromausbeute. Die niedrig liegenden HOMO-Lagen dieser beiden Polymere scheinen den Lochtransport von der Matrix zum Farbstoff zu verhindern. Es lässt sich also nicht feststellen, ob die Konjugation der lochleitenden TPD-Bausteine nun besser oder schlechter ist. Es bleibt lediglich festzuhalten, dass die konjugiert verknüpfte Variante ohne Farbstoff zumindest allein zu effizienteren bzw.

zu funktionierenden PSC im Gegensatz zum nicht-konjugierten Polymer führt. Poly-MEH-TPD-PPV lässt sich mit seinem hoch liegendem HOMO dagegen ausgezeichnet sensibilisieren, um bis zu 200 % Effizienzsteigerung in 1:1:3 Varianten und sogar Erhöhung des Wirkungsgrades bis um das 16 fache in 1:4:4-Devices.

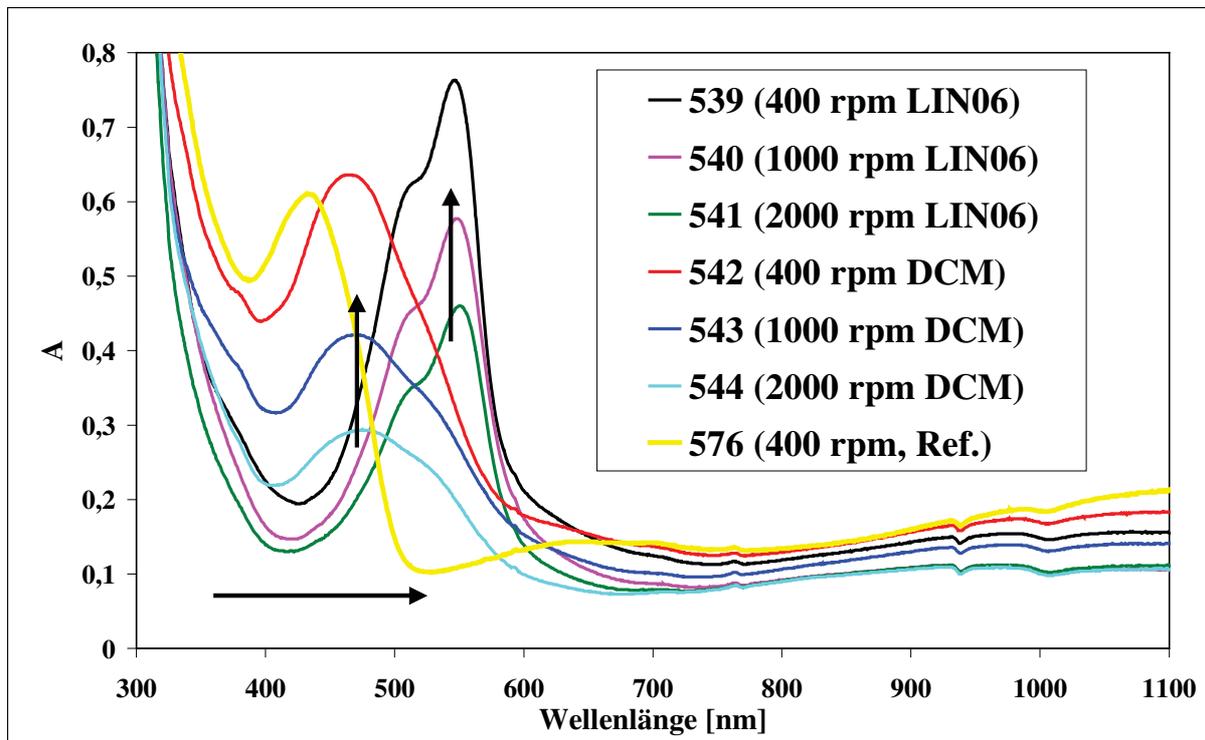


Abb. 32: UV/Vis-Absorptionsspektren (Film) von PSC (Glas-ITO-PEDOT:PSS-photoaktive Schicht ohne Top-elektrode) auf Basis Poly-TPD-MEH-PPV:PCBM ohne (576, Polymer: PCBM 5:4) und mit Sensibilisatoren und verschiedenen Drehzahlen beim Spincoating (539-544, Polymer:Sensibilisator:PCBM 1:4:4); (Nummerierung s. **Tab A11 - Anhang**)

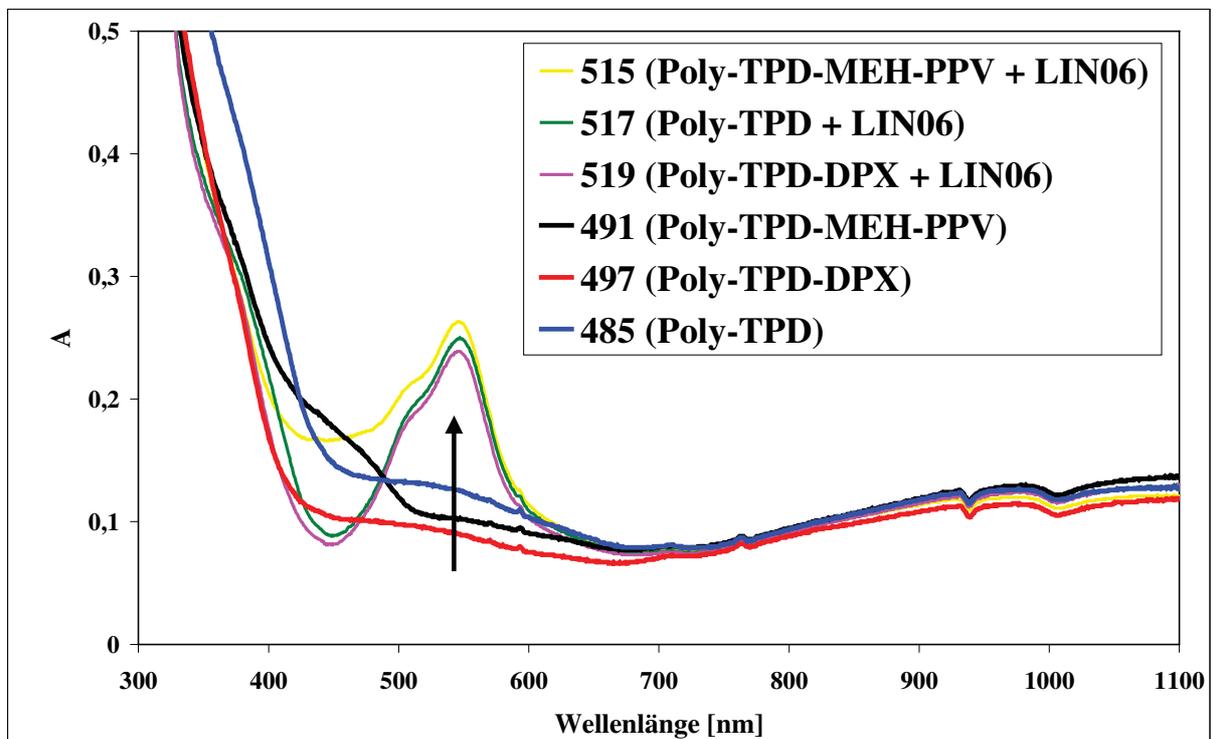


Abb. 33: UV/Vis-Absorptionsspektren (Film) von PSC (Glas-ITO-PEDOT:PSS-photoaktive Schicht ohne Top-elektrode) ohne (Polymer: PCBM 1:3) und mit Sensibilisatoren (Polymer:Sensibilisator:PCBM 1:1:3); (Nummerierung s. **Tab A11 - Anhang**)

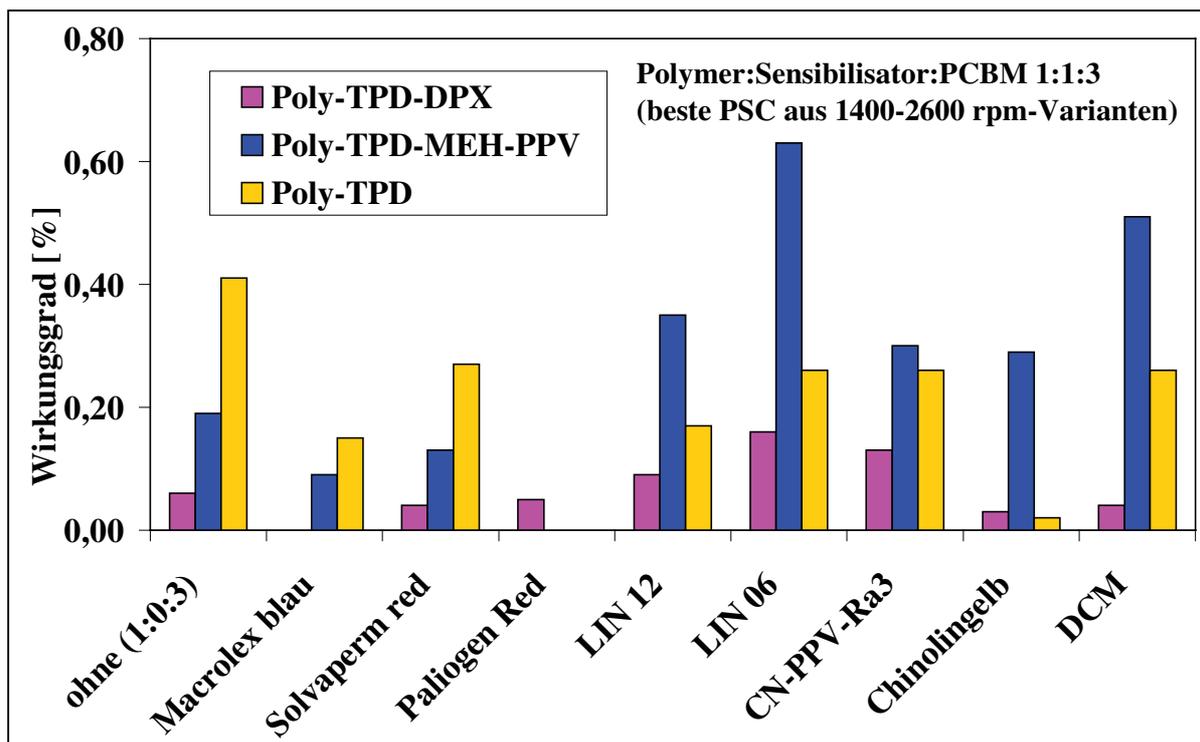


Abb. 34: Sensibilisierung von Widegap-Polymeren mit verschiedenen Farbstoffen: gemessene Effizienzen in hergestellten PSC

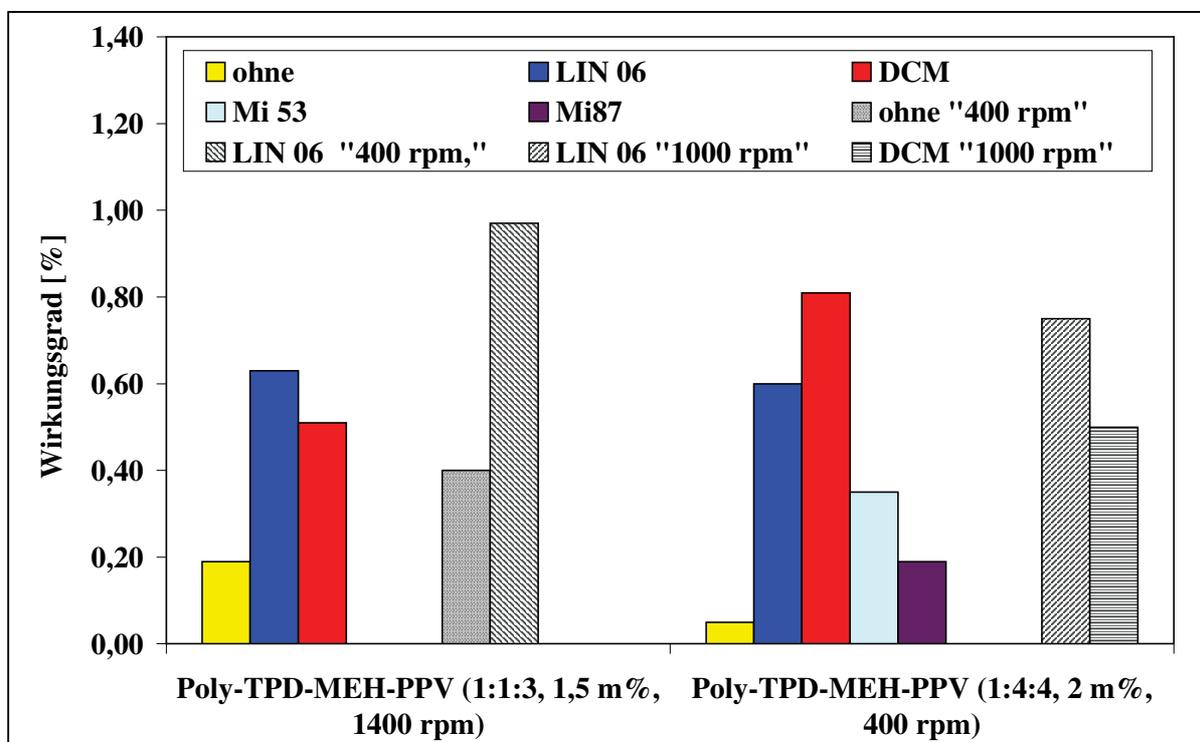
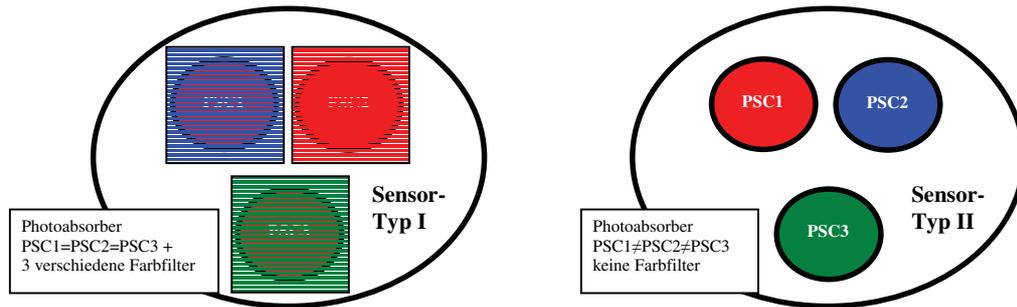


Abb. 35: Sensibilisierung von Poly-TPD-MEH-PPV mit verschiedenen Farbstoffen bei unterschiedlichen Präparationsbedingungen

2.2.4 PSC: Transducer in der polymerbasierten Sensorik



Schema 2: Skizzierung zweier Konzepte zur sensorischen Farberkennung

Die Versuche wurden dem Arbeitsplan gemäß am Standardsystem P3HT:PCBM durchgeführt. Dabei wurde wie in **Schema 2** skizziert das Konzept I unter Verwendung von Metallinterferenzfiltern (MIF) erprobt. Das Konzept II konnte dem engen Zeitrahmen des Projektes und geringen Verfügbarkeit der neu hergestellten Widegap-Polymere geschuldet nicht erprobt werden. Die Erkenntnisse aus der MIF-Variante sind im Prinzip allerdings ohne weiteres auf das Konzept II übertragbar; es handelt sich bei Belichtung um drei völlig verschiedene Kurven von drei völlig verschiedenen PSC.

Das heißt, bei ein und dem selben Photoabsorbermaterial werden verschiedene Farbfiler vorgeschaltet, die den Wellenlängenbereich des eingestrahlt AM1.5 Solarspektrums verändern. Dadurch verändert sich die Absorption in der jeweiligen photoaktiven Schicht. Da das Absorptionsvermögen und die Quanteneffizienz des Photoabsorbers über den kompletten Spektralbereich im Visuellen nicht gleich verteilt sensitiv sind, resultiert letztlich eine in Kennwerten und Leistung registrierbare PSC-Charakteristik – der Sensoreffekt. Durch Kombination von drei unterschiedlich farbsensitiven Transducern (Rot – Grün – Blau) kann die exakte Farbe des eingestrahlt Lichtes bestimmt werden. Voraussetzung ist die Kalibrierung eines jeden PSC-Transducern für verschiedene Intensitäten und ein Verschaltung des Arrays aus mindestens 3 PSC mit anschließender Auswertesoftware.

Die Arbeiten im Rahmen des Vorlaufforschungsprojektes waren grundlegend angelegt, wonach der Nachweis einzelner Sensoreffekte prinzipiell getestet werden sollte. Es wurden keine Arrays angefertigt. Da die im Projektrahmen entwickelten, über Inkjet-Druck gefertigten ersten PSC noch einiges an Optimierung bedürfen (s. **Anhang - zu 2.2.4** und **Abb. A22**) wurden die Sensorzellen über Spincoating hergestellt. Die Resultate sind in **Abb. 36** graphisch zusammengestellt (Materialien s. **Anhang - zu 2.2.4**).

Die PSCs mit unterschiedlichen Metallinterferenzfiltern liefern unterschiedliche I/V-Kurven. Da die Filter die eingestrahlt flächenbezogene Lichtleistung unterschiedlich stark absorbieren, wurden die Effizienzen (η) mit dem jeweils tatsächlich eingestrahlt, die MIF passierenden und im Vorfeld gemessenen, Licht berechnet. Daraus resultieren die im ersten Augenblick sehr hoch erscheinenden Wirkungsgrade für Blau und Grün, was allerdings lediglich die logische Konsequenz aus Lichteinstrahlung und -umwandlung im Hauptabsorptionsbereich des Polymers ist.

Am praktikabelsten ist es, diesen variablen „Ausschlag“ der Effizienzen zur Farberkennung zu nutzen. Dazu ist allerdings das Anfertigen einer umfassenden Matrix aus Werten von variabel eingestrahlt Licht (Farben) und deren Intensitätsabhängigkeit (Abstände zur Belichtungsquelle) notwendig, was im Rahmen des Projektes jedoch nicht versucht werden sollte. Dennoch zeigen diese ersten Messungen, dass die PSC-Kombination in dieser Form bereits als Transducer anhand der geeigneten Kenngrößen „Stromausbeute“ bzw. „Wirkungsgrad“ verwendet werden können.

Die Ergebnisse mit Laserlicht anstelle von spektral eingrenzenden Filtern führen zum selben Schluss (**Abb. 36 rechts unten**).

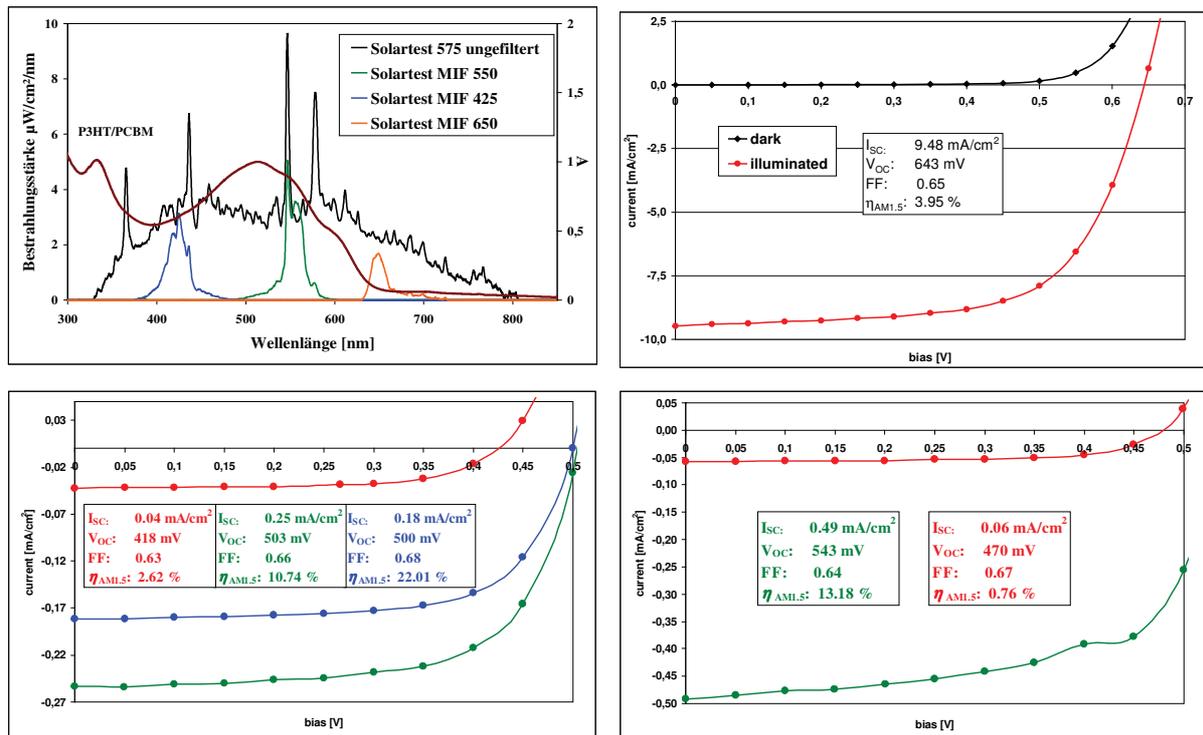


Abb. 36: links oben: qualitative Angabe der Spektren im UV/Vis: AM1.5 Sonnensimulator im Vergleich zu die MIF passierendem Licht in Gegenüberstellung zur Absorptionskurve des Standardmaterials; rechts oben: I/V-Kennlinie 25 cm^2 , AM1.5-P3HT:PCBM-PSC; links unten: I/V-Kennlinien 25 cm^2 , AM1.5-P3HT:PCBM-PSC + MIF; rechts unten: I/V-Kennlinien 25 cm^2 , P3HT:PCBM-PSC + Laserlicht rot/grün

Schlussendlich konnte ein erster Vorläufer eines Farbsensor-Moduls in dem Sinne konstruiert werden werden, bei dem drei PSC (**Abb. 37 links**) mit unterschiedlichen Farbfolien (**Abb. 37 rechts**) bedeckt, die einzelnen Zellen allerdings nicht verschaltet, sondern bei Messung kontaktiert wurden und mit verschieden-farbigem Licht beleuchtet wurden.

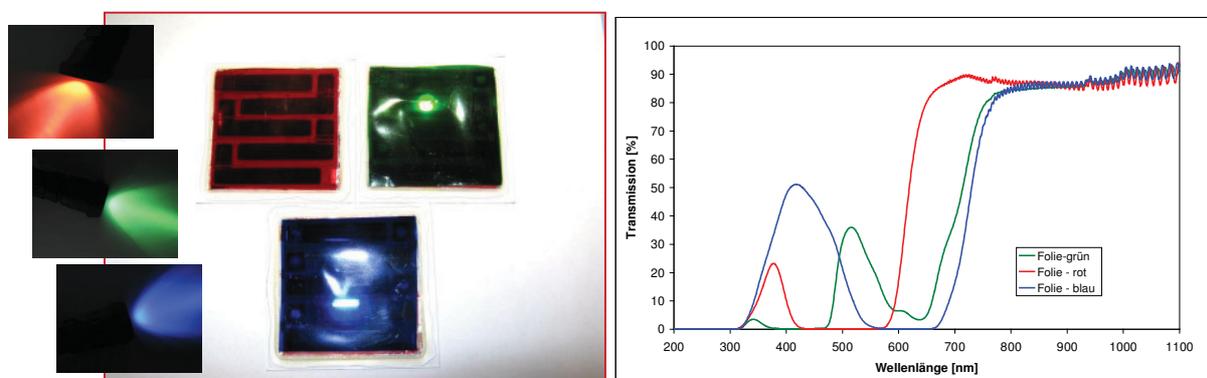


Abb. 37: links - beispielhaftes Sensorarray (nicht verschaltet) mit schematisch angedeuteten verschiedenfarbigen Lichtquellen zu deren Farberkennung; rechts - optische Fenster der Folien auf den PSC links

3. Bewertung der erzielten Ergebnisse in Gegenüberstellung mit den Zielsetzungen des Antrages, Bezugnahme auf die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit, Bezugnahme auf die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Im Bearbeitungszeitraum konnten funktionstüchtige organische Transistoren durch gezielte Abstimmung der Materialien und der technologischen Prozessierungsparameter sowohl auf starren Siliziumsubstraten als auch auf flexiblen laserstrukturierten Folien generiert werden. Die Herstellung der inkjet-gedruckten OFET hat sich insofern als schwierig erwiesen, dass zwar Source-Drain-Kammstrukturen in recht guten Auflösungen inkjet-druckbar sind, jedoch die geringe Leitfähigkeit des PEDOT:PSS im Vergleich zu metallischen Kontakten ein problematisches Mehrfachüberschreiben erforderlich machte, um damit die Schichtdicke zur Kompensation der geringen Leitfähigkeit zu erhöhen. Neue Lösungsansätze zur Strukturierung (Druckfrequenz herabsetzen, variables Temperaturregime, evt. Substratwechsel und vor allem Schichtdickenabstimmungen) wurden untersucht, dazu die Überdruckbarkeit mit Folgeschichten (Halbleiter und Isolator) unter Nutzung des Know-hows der *FSU-Jena* im Unterauftrag entwickelt und sichergestellt, so dass einzelne wenige funktionstüchtige Inkjet gedruckte OFET hergestellt werden konnten.

Aufgrund der in dem Maße nicht erwarteten hohen Ausfallraten (Beschichtungsfehler von Mehrfach-/Überdruck) und des geringen Leistungsvermögens (möglicherweise aufgrund nicht optimaler Materialien/Materialabstimmung HL und Isolator) sowohl der laserstrukturierten als auch der Inkjet gedruckten OFET wurden Tests zur Sensorik an den viel zuverlässigeren OFET auf Silicium-Substraten herangezogen. Mit Licht als „Analyt“ konnte erfolgreich ein Sensoreffekt an OFET und somit deren prinzipielle Eignung als Transducer nachgewiesen werden. Das Projektziel kann demnach als erreicht gewertet werden, zumal, wie oben bereits diskutiert, auch das Aufdecken von Schwachstellen und das Offenlegen des notwendigen zukünftigen Arbeitspensums, was bei einer Optimierung der Schichtdicken und einer Materialoptimierung (P4VP scheint nicht der ideale organische Isolator zu sein) erforderlich wäre, für eine Entscheidungsfindung im Rahmen der Vorlauforschung, welche Weiterentwicklung möglich und lohnenswert/realistisch machbar sind, als überaus positiv einzuschätzen.

Im zweiten Schwerpunkt lag der Fokus auf Polymersolarzellen.

Die Synthese von Monomeren und Polymeren wurde in Zusammenarbeit mit der *Jenpolymer-Materials GmbH* durchgeführt. Ausgehend von den dargestellten polymerisationsfähigen Monomeren konnten vier strukturell verschiedene und gänzlich neue Polymere synthetisiert werden. Zwei weitere, hinsichtlich Sensorapplikation nicht beschriebene Polymere, wurden dargestellt, um zusätzliche sich in der Lichtabsorption von den anderen unterscheidende Sensorelemente hinzuzufügen (Variabilität).

Die neuen photoaktiven Materialien wurden umfassend analytisch charakterisiert und sind strukturell gesichert. Sie wurden daraufhin hinsichtlich ihrer photo-physikalischen Eigenschaften in UV/Vis, CV sowie spektralen Ellipsometrie zur Bestimmung der optischen Konstanten im Unterauftrag an der *TU-Ilmenau* untersucht. Durch die geringen Ausbeuten in der Synthese/ geringe Mengen (100-300 mg-Maßstab) der Spezialpolymere war eine Sensor-Applikation nach Konzept II (s **2.2.4**) nicht möglich. Die Syntheserouten sind aufwendig und waren im engen Zeitrahmen des Projektes zur erneuten Darstellung von Nachsubstanz (Aufskalierung) nicht umsetzbar. Für eventuelle Folgeprojekten haben sich vier Vertreter als potentiell geeignete PSC-Transducer herauskristallisiert.

Funktionstüchtige PSC auf Basis von Standardmaterialien und unter Zuhilfenahme von Metallinterferenzfiltern oder Farbfolien konnten als Sensorsystem erfolgreich getestet werden. Es konnte eine Farberkennung unterschiedlich farbiger Lichtquellen und somit das Projektziel erreicht werden.

Des Weiteren wurden umfangreiche Arbeiten zur Sensibilisierung soweit vorangetrieben, dass

zwei aussichtsreiche niedermolekulare Sensibilisatoren sowie ein geeignetes PPV-Derivat für Projekt nachfolgende PSC-Transducer-Tests identifiziert werden konnten und nun zur Verfügung stehen.

Know-how konnte zudem gewonnen werden, indem für das TITK erste Inkjet gedruckte PSC hergestellt wurden.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass alle geplanten Arbeitspakete bearbeitet wurden. Teils dem großen Umfang der Arbeiten geschuldet, teils durch, wie oben beschrieben, unerwartete Ergebnisse, die eine Weiterverfolgung einzelner Strategien nicht sinnvoll erscheinen ließen, war es unmöglich, alle geplanten Versuche umzusetzen.

Im Ergebnis konnte sowohl für OFET als auch für PSC eine Eignung als Transducer in der Sensorik nachgewiesen werden. OFET haben sich als deutlich diffiziler herausgestellt, sodass Folgearbeiten zu PSC-Sensorik folgen sollten/ werden.

Durch das Vorlauforschungsprojekt konnten in Summe gezielt Know-how und Kompetenzen auf dem für den Antragsteller neuen Gebiet der organischen Sensorik aufgebaut sowie Applikationsspektren in den Bereichen Beschichtung, Inkjet-Druck, Simulation, Laserstrukturierung sowie Synthese und Sensibilisierung erweitert werden, was eine enorme Stärkung der Wissensbasis, der Innovationskraft und der Wettbewerbsfähigkeit des Forschungsinstitutes bedeutet.

4. Darstellung der Innovationspotentiale und Applikationsmöglichkeiten

4.1 Darlegung der Ergebnisform und -verwertung

Das TITK als industrienaher Forschungseinrichtung und Bindeglied zwischen Grundlagenforschung und produktnaher Entwicklung wird die Ergebnisse des hier beschriebenen Projektes nutzen, um Interessenten und Kooperationen mit kleinen und mittelständigen Unternehmen zu gewinnen. Über den Zugewinn an Know-how, sprich Einsatz und Verwendung von bestimmten Stoffen im Rahmen der angewendeten Verfahren bzw. Konzepte, sollen sich Entwicklungsprojekte anschließen, die sich dann konkreten Zielstellungen bzw. Applikationen widmen.

Der Stand der Technik des TITK wurde gleich in fünf Richtungen deutlich angehoben:

- **Sensorik** – als neues Forschungsfeld mit den sich daraus ableitenden Anwendungen
- **Polymerelektronik/OFET** (z.B. Strukturierungsmethoden)
- **Polymerphotovoltaik** (neue Materialien, Sensibilisierung)
- **Synthese** konjugierter Spezialpolymeren
- **Strukturierte Beschichtung** (Inkjet vs. Spincoating)

Kunden aus diesen Bereichen bzw. den möglichen Einsatzgebieten für Polymersensoren („low cost“- Sensoren), wie

- medizinische Diagnostik in Klinik und Ambulanz („Point-of-Care“)
- biochemische Analytik („lab-on-a-chip“)
- Umweltanalytik vor Ort (Luft, Wasser – z.B. Nachweis von cancerogenem Hydrazin im Abwasser)
- Prozesskontrolle
- Analytik für kombinatorische Chemie/ Wirkstoff-Forschung
- Detektion von chemischen/ biologischen Kontaminationen vor Ort (Militär, Hilfsorganisationen)
- Analytik für Jedermann („home“)/ Life Science (UV-Dosimeter, Ozon, Pollen, Elektromog, Lecksuche Gas etc., medizinische Schnelltests: Blutalkohol, Cholesterin, Aids; Mangelernährung, Krebs, Glucosesensor bei Diabetes, Temperatursensor, Lebensmittelkontrolle – Pestizide, Acrylamid, Ungenießbarkeit, Kühlkette o. ä.)

- Bildgebende Sensorarrays:
 - transportable, flexible Scanner; Gepäckkontrolle;
 - biometrische Sensoren ...,

können beispielsweise die unterschiedlichsten Sensorsystementwickler sein. Als organische, polymerbasierte Alternativen tragen die Projektergebnisse zu einer möglichen Erweiterung von Produkt- bzw. Anwendungsspektrum bei und können so selbst den Unternehmen zu Gute kommen, die derzeit auf anorganische Komponenten/Sensorik setzen. In der Region sind z.B. *Analytik Jena AG* oder auch *Mazet GmbH* zu nennen. Aber nicht nur Sensorentwickler können mit dem TITK vom Projekt profitieren, sondern ebenfalls Materialentwickler/-produzenten von speziellen Polymeren oder Sensibilisatoren sowie Firmen, die sich mit Druck-Prozessen oder Strukturierungstechnologien beschäftigen.

Sollte sich natürlich die Gelegenheit ergeben, ist das TITK an der Weiterentwicklung und der Erprobung der sich aus dem Projekt ergebenden Ergebnisse bestrebt, neue Materialien, Komponenten und Produkte z.B. neuartige Spezialpolymere, Sensoren/Sensorarrays oder sogar mit Signalgebung ausgestattete Sensoren (Dosimeter zum UV-Schutz) in Kleinserien auch im Rahmen einer Ausgründung selbst zu produzieren.

In erster Linie ist geplant, die erarbeiteten Resultate in Fachzeitschriften, auf Konferenzen sowie auf Messen zu publizieren, um die Experten aus Unternehmen auf diese Ergebnisse aufmerksam zu machen. Zuvor wird natürlich geprüft, ob die Erringung eigener Schutzrechte sinnvoll ist. In diesen Fällen ließen sich dann auch Erlöse aus dem Verkauf der Schutzrechte oder aus Lizenzvergaben generieren.

4.2 Wissenschaftliche Bedeutung, Anwendungspotenzial, Anwendungsbereiche in der mittelständischen Wirtschaft

„Die Herstellung von miniaturisierten, auf organischer Elektronik basierenden, flexiblen low-cost Sensoren via Hochdurchsatz-Techniken (z.B. Drucken) führt, so wird erwartet, zu einem immensen Nutzen in der chemischen und biologischen Detektion.“⁸ Sich dieser Aussage von *Sokolov et al.* anschließend und die vielen sich aus dem Projekt ergebenden bereits unter **4.1** aufgeführten Anwendungsperspektiven vor Augen haltend, hat die Thematik eine als äußerst hoch einzuschätzende wissenschaftliche Bedeutung. Polymerbasierte gedruckte Sensoren bieten nämlich die wunderbare Gelegenheit, den Lebensstandard der Menschen zu verbessern und das in gleich vielen wichtigen Bereichen.

Die Vorteile einer low-cost Produktion zusammen mit der chemischen gezielten Modifizierbarkeit (Rezeptor) und nicht zuletzt die mechanische Flexibilität (wie z.B. ein von der Gruppe um *Takao Someya* entwickelter gewölbter Scanner **Abb. 38**^{9,10}) machen die organische/ Polymer-Sensorik im Feld der „organic and printed electronics“ so lukrativ (**Abb. 39** - Roadmap). Der „Organic und Printed Electronics“ werden für die kommenden Jahre ein enormes Wachstum bescheinigt (**Abb. 40** - links). Von den angenommenen rund 20 Mrd. Dollar in 2015 werden wohl circa 2 Mrd. Dollar auf den ebenfalls stark anwachsenden Markt der organischen Sensoren entfallen, was in **Abbildung 40** - oben prognostiziert wird.

⁸ A.N. Sokolov, M.E. Roberts, Z. Bao, *materialstoday* 2009, 12 (9), 12-20.

⁹ T. Someya, Y. Kato, S. Iba, H. Kawaguchi, T. Sakurai, "Integration of organic field-effect transistors with organic photodiodes for a large-area, flexible, and lightweight sheet image scanner", *IEEE Transactions on Electron Devices* 2005, 52 (11), 2502-2511.

¹⁰ <http://www.heise.de/newsticker/meldung/Flexibler-Scanner-fuer-gewoelbte-Oberflaechen-127412.html>.

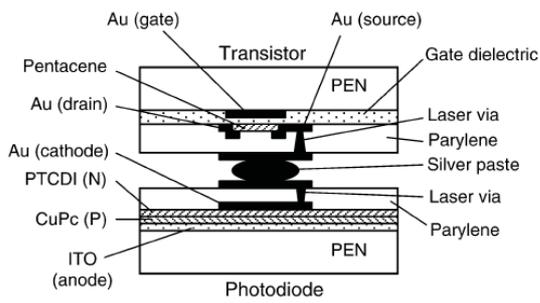


Abb. 38: *links* - Aufbau eines gewölbten Scanners durch Kombination OFET und PSC, *rechts* - Anpassung an Oberflächen möglich

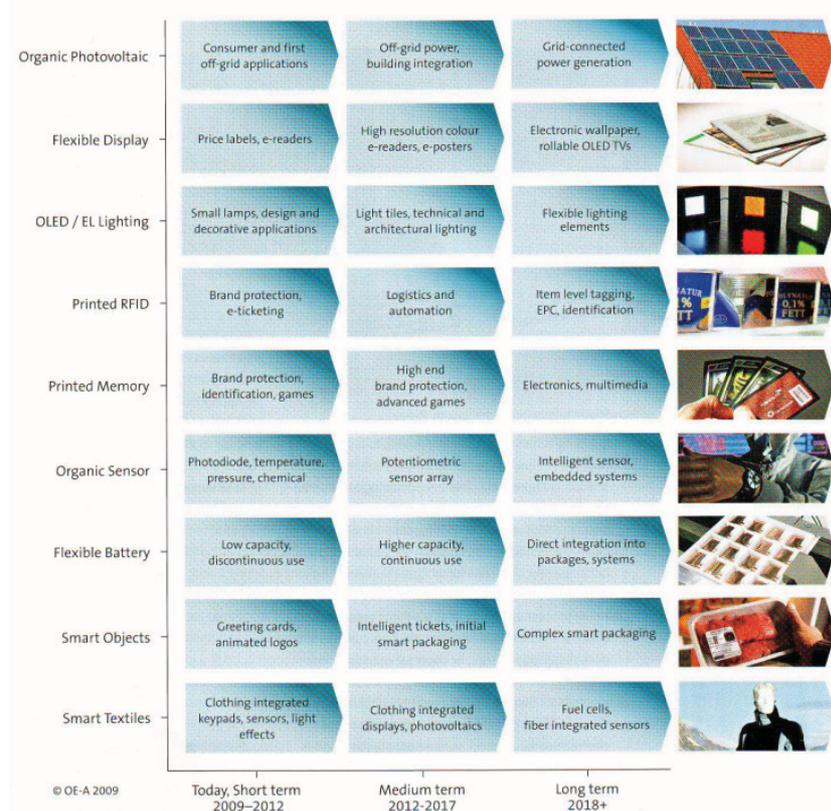


Abb. 39: OE-A Roadmap für „organic and printed electronics application“; Prognose zu Markteintritt in größeren Mengen für verschiedene Anwendungen¹¹

¹¹ *Organic and Printed Electronics* 3rd Edition, Juni 2009, 14.

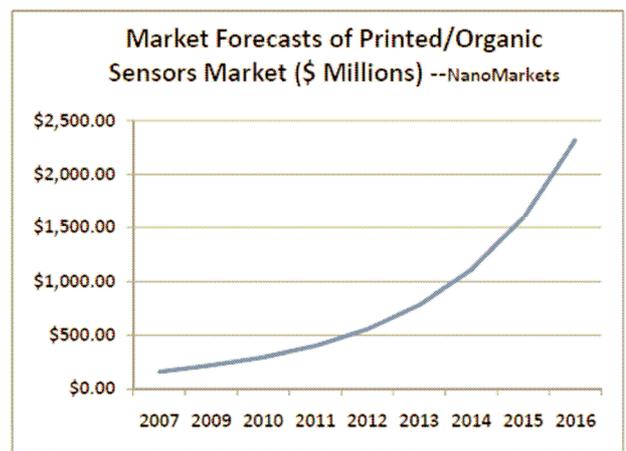
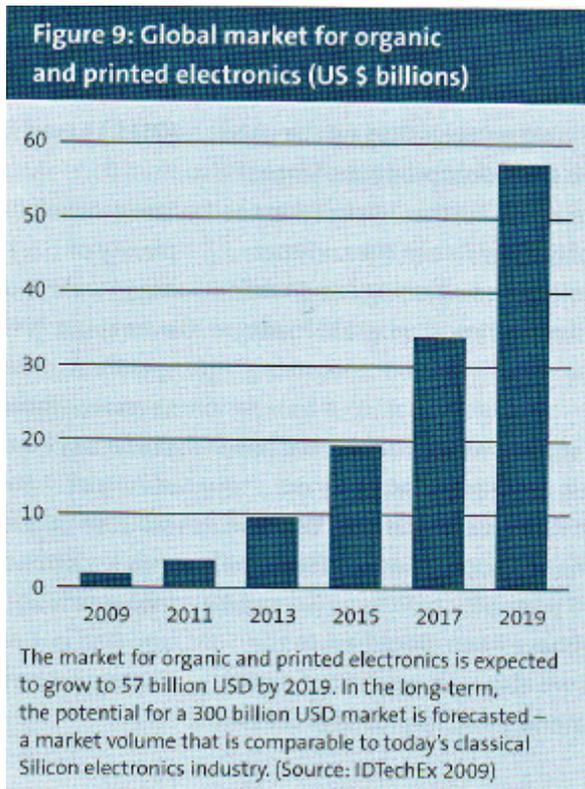


Abb. 40: links - Wachstumsprognose für den Markt der „organischen und gedruckten Elektronik“⁴; oben - Prognose Marktentwicklung gedruckte/organische Sensoren¹²

Im zu **Abb. 40** - oben gehörenden Report 5 wird davon ausgegangen, dass im Jahr 2015

- „Environmental monitoring“ \$925 million
- den Hauptanteil dabei ausmachen wird. Es folgen:
- Genetic testing, forensics, pharmaceutical microarrays/ biochips: \$413 million
 - Biosensors for medical diagnostic and therapeutic application: \$414 million
 - Organic and printed sensors used in smart textiles: \$226 million

Das Anwendungspotenzial ist zusammenfassend als sehr groß einzustufen. Daher verwundert auch die Vorhersage von *IDTechEx* nicht, die ebenfalls für Printed Electronics z.B. für 2025 ein Potenzial von 250 Mrd. Dollar nur für Logic/Memory, Lightning/Signage, Sensors and Power sehen.¹³

Die wissenschaftliche Bedeutung, der im Rahmen dieses Projektes anvisierten Sensorentwicklungen, wurde zusätzlich durch die Synthese neuer Materialien (langwellig hochabsorbierende Thienopyrazin-Polymere) oder auch durch die Verwendung neuer Materialkombinationen und deren zielführende Optimierung untermauert. Die wissenschaftlichen Arbeiten zur Polymerelektronik und der Polymerphotovoltaik, die ganz besonders und nach wie vor von der Grundlagenforschung dominiert sind, konnte damit einen großen Schritt in Richtung „Anwendungsnahe“ vorangebracht werden.

4.3 Darlegung der Applikationsmöglichkeiten für die mittelständische Industrie

Die Applikationsmöglichkeiten für die mittelständige Industrie ergeben sich aus den Betrachtungen in 4.1 und 4.2 heraus bzw. sind dort aufgeführt. Hier nur einige Ergänzungen.

Das Einsatzfeld der Transducer, die im Projekt entwickelt und des anhand des ersten, zugegebenermaßen recht einfachen „Analyten“ Licht erprobt wurden, soll nicht darauf

¹² „Pushing low-cost sensors to market“ www.nanomarkets.net, März 2008.

¹³ P. Harrop, „Here comes second generation printed electronics“ *IDTechEX 2006*, www.idtechex.com.

begrenzt bleiben. Kombinationen dieser Transducer mit chemischen oder biochemischen Rezeptorschichten ergeben so vielfältige Möglichkeiten, dass es schwer fällt, Beispiele von Sensoren und Applikationen, die nach den Projektergebnissen realistisch werden, herauszugreifen. Um die Chancen zumindest an einigen speziellen Anwendungen zu verdeutlichen, sei an den großen Markt der Glukoseteststreifen für Diabetiker erinnert und an Einwegsensoren aller Art, wie beispielsweise ein vorstellbarer Feuchte-/Gassensor in Windeln, der sehr preiswert wäre und einfach mit der Windel zusammen entsorgt werden könnte. Urin-Teststreifen auf der Basis von low-cost-Sensoren sind ebenso als wichtiges Anwendungsfeld zu nennen. Dabei sind qualitative Nachweise ebenso möglich wie quantitative. Anzeigen bzw. Auswertungen könnten sich vereinfachen, wenn, wie in **Abb. 41** gezeigt, die verschiedensten Farbnuancen nicht mehr rein subjektiv aus- und bewertet werden müssten.



Immer mehr im Trend liegen auch so genannte „e-noses“¹⁴ und/oder auch „molekulare Nasen“. „Solch ein Biosensor könnte Gifte, Sprengstoffe oder Drogen erschnuppern“¹⁵. In der medizinischen Diagnostik ist vorstellbar, durch einfache Atemproben, ähnlich der Atemalkoholwertbestimmung, Krankheiten wie Krebs anhand der abgeatmeten Verbindungen in der Atemluft zu identifizieren¹⁶.

Abb. 41: Urinteststreifen¹⁷

Es gibt sowohl international als auch national eine Reihe von Firmen, die an „Organic und Printed Electronics“ zumeist mit darin enthaltener Sensorik interessiert sind. Tendenz steigend. Um nur einige zu nennen, die von den Projektergebnissen profitieren und potentielle Partner für das TITK in Richtung Weiterentwicklung polymerbasierter Sensorik und gemeinsame Zusammenarbeit sein können, ist nachfolgend eine Liste der Mitglieder der OE-A von 2008, als ein Zusammenschluss von in dieser Thematik Gleichgesinnten als Plattform des Austausches, angegeben:

White Paper "OE-A Roadmap for Organic and Printed Electronics" 2008

oe-a
Organic Electronics Association

OE-A Members

<p>Companies</p> <p>ACT Advanced Connection Techn. Inc. (TW) A.V.T Advanced Vision Techn. Inc. (IL) Agfa Gevaert N.V. (BE) ASEM Mühlbauer GmbH (DE) ARIM SRL (IT) Bailiff GmbH (DE) BASF Future Business GmbH (DE) Bayer Materialscience AG (DE) Bioident Technologies (US) Felix Böttcher GmbH & Co. KG (DE) Robert Bürkle GmbH (DE) Bundesdruckerei GmbH (DE) Cham-Tenero Paper Mills Inc. (CH) Coherent GmbH (DE) Corning S.A.S. (FR) COPACO GmbH & Co. KG (DE) DuPont Teijin Films (UK) ELANTAS Beck GmbH (DE) Evonik Degussa GmbH (DE) FPExperts (DE) Fujifilm Dimatrix Inc. (US) GRT GmbH & Co. KG (DE) GSI Technologies (US) H. C. Starck GmbH (DE) Honeywell Specialty Materials (US) IDAM - INA Drives & Mechatronics GmbH (DE) INFINISCALE (FR) ITI - Imaging Technology Int. Ltd. (US) Konarka Technology GmbH (DE) KSG Leiterplatten GmbH (DE) Leonhard Kurz Stiftung & Co. KG (DE) MAN Roland Druckmaschinen AG (DE) Manipal Press Ltd. (IN) Merck KGaA (DE) Mitsubishi Polyester Film GmbH (DE) M-SOLV Ltd. (GB) Nanocident AG (AT) Norrköping Science Park (SE) Novalis AG (DE) NTERA Ltd. (IE) ORFID Corporation (US) OrganicID (US) Ormecon GmbH (DE) plastic electronic GmbH (AT) Plextronics Inc. (US) Polyera Corp. (US) PolyIC GmbH & Co. KG (DE) Printed Systems GmbH (DE) Rieke Metals Inc. (US)</p>	<p>Companies continued</p> <p>Samsung Deutschland GmbH (DE) Schreiner Group GmbH & Co. KG (DE) Schweizer Electronic AG (DE) Siemens AG (DE) Soflita SA (FR) Solarcoating Machinery GmbH (DE) Solvay S.A. (BE) Technology Consulting (DE) Thin Film Electronics (SE) Toray Plastics Europe (FR) VARTA Microbattery GmbH (DE) Veeco Instruments GmbH (DE) VITEX Systems Inc. (US) Xaar plc (GB)</p>
--	--

© OE-A, 2008 Page: 43 of 43

¹⁴ P. Harrop, „Here comes second generation printed electronics“ *IDTechEX 2006*, www.idtechex.com.

¹⁵ „Bauanleitung für molekulare Nasen“ <http://www.pro-physik.de/Phy/leadArticle.do?laid=8842>.

¹⁶ <http://wap.welt.de/article.do?id=wissenschaft%2Fmedizin%2Farticle3239577%2FWie-der-Atem-eine-Krebserkrankung-verraten-kann&cid=Motor>.

¹⁷ <http://de.academic.ru/dic.nsf/dewiki/582680>.

4.4 Perspektiven und Chancen für sich anschließende Entwicklungsarbeiten

Abschließend ist die Bedeutung des Projektes für das TITK hinsichtlich der Schaffung von Kompetenzen und eines neuen Forschungsschwerpunktes durch die Aneignung von Know-how noch einmal hervorzuheben. Durch die grundlegende Forschung im Projekt kann zukünftig das Profil der Abteilung „Physikalische Forschung“ erweitert werden.

Gerade in Richtung Sensorik auf Polymerbasis bestehen derzeit beste Chancen mittels neuer Materialien und Prozesse, bestehende Sensortypen in ihren Herstellungskosten zu senken, damit echte Alternativen zu anorganischen Sensoren zu etablieren und durch die Spezifik der Kunststoffe, mit u.a. flexibel/rollbar/dünn/leicht, chemische Modifizierbarkeit inklusive Steuerung der Selektivität gegenüber Analyten, völlig neue Anwendungsfelder aufzutun.

In diesem Zusammenhang ist die Wichtigkeit des Projektes für das TITK hinsichtlich der erst kürzlich in Betrieb gegangene Laborbeschichtungsanlage (LBA-200, R2R, slot die coating, Nanometertrockenschichten) ebenfalls zu betonen. Durch kontinuierliche Beschichtung von Rollenware mit leitfähigen/halbleitenden Materialien wie im Projekt im kleinen Maßstab vorgesehen, wird dann im Großen machbar („up-scaling“), was die low-cost-Produktion überhaupt erst ermöglicht. Das Portfolio der LBA-200 kann nach Übertrag und Verwertung der Projektergebnisse deutlich erweitert werden.

Mit zusätzlichem Entwicklungsaufwand werden darüber hinaus, an das Projekt anknüpfend, der Einstieg in die Chemo- und Biosensorik denkbar und machbar. Die Kombination von OFET mit PSC als Sensortyp wird eventuell ebenfalls weiterverfolgt (Stichwort „Dosimeter“), wobei auch die Einzelkomponenten vom Projekt durchaus profitieren. Zwar spielten im Projekt nicht die Effizienzen die entscheidende Rolle, aber Strukturierung, Beschichtung und neue Materialien bieten Entwicklungschancen und Perspektiven für anschließende Arbeiten eben für OFET und PSC in Richtung Optimierung. Für PSC könnte beispielsweise die Sensibilisierung mit Spektralsensibilisatoren zu gesteigerter Lichtausbeute führen, indem Bereiche des Lichts genutzt werden in denen das photoaktive Polymer nicht oder nur sehr wenig absorbiert. Für OFET könnten die im Projekt für die Photosensorik mittels PSC zu entwickelnden Polymere nach Projektende erprobt werden, da hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten für beiden Systeme angestrebt werden.

Das TITK wird also seine Bestrebungen weiter intensivieren, um Polymersensorik und Polymerelektronik als eine Low-Cost- Technologie zu etablieren. Gezielte Applikationen werden nach Projektabschluss anvisiert, wobei als nächster Schritt die Entwicklung von Verschaltungen zu Sensor-Arrays und/oder von chemisch-optischen Wandlern zur Erweiterung des Analyt-Spektrums für PSC-Sensoren (als Chemosensoren) forciert werden soll.

Folgeprojekte werden in Kürze beantragt (FZ Jülich, EuroNorm, Thüringer Aufbaubank etc.).

5. Angaben zu erworbenen bzw. angemeldeten Schutzrechten für Vorhabensergebnisse

Bislang wurden keine Schutzrechte angemeldet.

6. Zusammenstellung aller erfolgten bzw. geplanten Veröffentlichungen

- M. Schrödner, S. Sensfuss, H. Schache, K. Schultheis, T. Welzel, K. Heinemnn, R. Milker, J. Marten, L. Blankenburg „Reel-to-reel wet coating by variation of solvents and compounds of photoactive inks for polymer solar cell production“, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2012, 107, 283-291.
- K. Schultheis, S. Sensfuss, M. Schrödner, H. Schache, L. Blankenburg „Reel-to-reel wet coating for the formation of thin functional layers in bulk-heterojunction polymer solar cells“, *20 Jahre TITK e.V. – Festveranstaltung*, Rudolstadt, 2011.
- K. Schultheis, S. Sensfuss, M. Schrödner, H. Schache, L. Blankenburg „Reel-to-reel wet coating for the formation of thin functional layers in bulk-heterojunction polymer solar cells“, *International Symposium Technologies for Polymer Electronics (TPE 2012)*, Rudolstadt, 2012.
- Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V. - Jahresbericht 2012.
- „Sensitization of widegap-polymers with low-molecular organic dyes in OPV-devices“, i.Pl.

Danksagung

Für die finanzielle Unterstützung, welche die hier beschriebenen grundlegenden Arbeiten als Vorlauf-forschung ermöglicht hat, möchten wir uns beim BMWi bedanken. Darüber hinaus gilt unser Dank den im Unterauftrag für uns tätigen Partnern, ganz besonders Frau Maria Strumpf (*Jenpolymer Materials*) für die vielen Diskussionen und die unkomplizierte Zusammenarbeit die synthetischen Arbeiten betreffend.

- Anhang -

Tab. A1: Charakterisierung verschiedener Beschichtungsmittel und daraus hergestellten Filmen

Formulierung	PEDOT: PSS	pH- Wert	ρ [g/cm ³]	c_{solid} %	d_{50} [nm]	η [mPas]	K_p [°C]	σ_{liquid} (p/d) [mN/m]	σ_{solid} [mN/m]	Beschichtung	$d^{a)}$ [nm]	σ [S/cm]	R [$\Omega/$]
- k.A. -										Orgacon-Agfa ^{b)}	200	140	350
								+ 5 % EG:		auf PMX749 ^{c)}	230	0,7	61100
Clevios PH 1000	1:2,5	1,5-2,5	1,00	1-1,3	k.a	15-50 null: 71,8	ca. 100	78,0 (51,4/26,5)		+ 5 m% DMSO auf PMX749	220	670	68
Clevios P Jet HC V2	1:6	2-3	0,986	0,79	80	5-15 (700s ⁻¹ : 13) null: 23,4	85	25,0 (4,1/20,8)		+ 5 m% Ethylenglycol auf PMX749	220	730	63
Clevios P Jet HC N V2 (neutral)	k.a.	5,8	0,988	1,09	80	8-18 (700s ⁻¹ : 13) null: 28,9	88	26,0 (3,1/23,2)		auf Melinex 505 ^{d)}	150	310	220
Clevios 4083	1:6	1,5-2,5	1,000	1,3- 1,7	80	5-12 (newtonsch)	ca. 100	72,4 (49,5/22,9)					
Clevios PH	1:2,5	1-2	1,000	1,2- 1,4	30	15-30 (100s ⁻¹ : max. 25) null: 64,3	ca. 100	71,0 (53,5/18,2);					
Clevios PH : Isopropanol 1:1	1:2,5	-	0,87	0,65	30	null: 39,2		21,9 (4,9/17,0)	51,4 (20,8/30,6) auf ITO <i>Southwall</i>				
P3HT in CHCl₃	-	-	1,483	0,25	-			26,0 (0,8/25,2)	24,8 (0,9/23,9) auf Si-Wafer				
P4VP in MIBK	-	-	0,832	15,0	-			22,6 (2,5/20,1)	-				
P3HT:BIC60 1:1 CHCl₃/DCB 1/1	-	-	-	3,0	-			25,3 (4,8/20,5)	-				

a) Schichtdicken über Ellipsometrie bestimmt; Eigenbeschichtungen 15min/130°C getempert b) Orgacon EL350: PET-Folie der Agfa-Gevaert AG 175 μ m PET mit in situ beschichtetem PEDOT:PSS: temperature stability of surface resistivity: 100°C/72h < 10%; influence of humidity on surface resistivity: 35°C/80%RH/90 days < 10%; influence of water and solvents on sheet resistance: immersion/15min in: resist developer, acetone, butylacetate, isopropanol, MEK, water < +10%; high pressure cleaning with water < +10%; shrink characteristics: 30min/150 °C max 0,2 %; back coating for improved handling and dust protection; c) PET Folie von HIFI Industrial Film Ltd, Niederlande farbloses, nicht transparentes Polyester, beidseitig vorbehandelt für Drucktinten und industrielle Beschichtung; Rolle 100 mm x 250 mm x 125 μ m; Flächenmasse 5,71 m²/kg; untere Schmelztemperatur 255 - 260 °C; thermischer Ausdehnungskoeffizient zwischen 20 und 50 °C: 19 x 10⁻⁶ (MD) und 16 x 10⁻⁶ (TD) cm/cm /°C; Schrumpf 5 min bei 190 °C (175 μ m) 3 % (MD) und 2 % (TD) d) Cadillac Plastics, 175 μ m PET

Tab. A2: Charakterisierung verschiedener Substrate, Rauigkeiten und Oberflächenenergien (gemessene Randwinkel und berechnete Oberflächenenergien der Folien nach *Owens* und *Wendt* sowie disperse und polare Anteile (verwendete Fit-Methode: T-1)

Substrat/ Oberfläche	d	$\theta_{\text{H}_2\text{O}}$	σ (p/d) [mN/m]	S_a [μm]	S_q [μm]
Melinex 505	175 μm	72,7° (+ Co 60,2°) ^{a)}	36,9 (8,5/28,4) (+ Co 46,8 (14,6/ 32,2)) ^{a)}	0,008	0,012
PMX749	125 μm	75,8 (+ Co 33,3°) ^{a)}	36,1 (6,9/29,2) (+ Co 62,9 (23,5/39,4)) ^{a)}	0,109	0,136
ITO-Southwall (50 Ω/\square)	125 μm PET +100 nm ITO	86,3° (+ Co 48,8°) ^{a)}	32,5 (3,0/29,5) (+ Co 49,9 (21,4/28,5)) ^{a)}	0,009	0,018
Si-Wafer	-			-	-
+ LM		61,1°	42,5 (16,0/26,5)		
+ LM + Plasma		66,4°	42,3 (10,2/32,1)		
+ LM + OTS (SAM)		109,3°	17,7 (0,3/17,4)		
+ LM + OTS (SC)		107,1°	23,0 (0,2/22,8)		
+ LM + Plasma + OTS (SC)		109,0°	19,6 (0,2/19,4)		
+ LM + OTS (SC) + Toluol (SC)		103,8°	22,6 (0,5/22,1)		

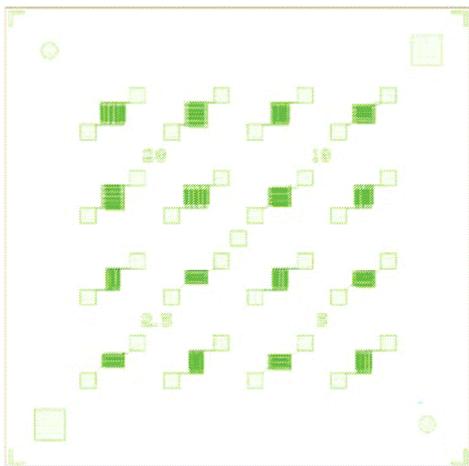
^{a)} 200 W Corona (Co), 1 m/min; Octadecyltrichlorosilan (OTS), Spincoating (SC), Lösungsmittel (LM)

- Anhang - zu 2.1.1)

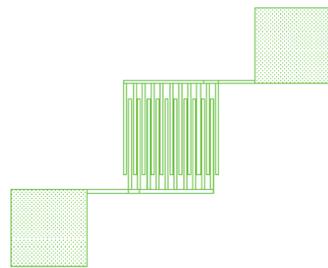
Fraunhofer IPMS, Dresden: Referenztransistorstrukturen

Parameter	Value
Substrate (Gate)	n-doped silicon (doping at wafer surface: $n \sim 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)
Gate Oxide	150 nm wafer according Semistandard ($675 \pm 40 \text{ nm}$ thickness) 230 \pm 10 nm SiO ₂ (thermal oxidation)
Contacts (Drain / Source)	Other oxide thicknesses (90 ... 300 nm) can be realized on request 30 nm Au with 10 nm high work function adhesion layer (ITO) (structured by lift-off technique)
Test chip size	15 x 15 mm ²
Test chip transistor configurations	4 transistors L = 2.5 μm , W = 10 mm 4 transistors L = 5 μm , W = 10 mm 4 transistors L = 10 μm , W = 10 mm 4 transistors L = 20 μm , W = 10 mm Contact pads 0.5 x 0.5 mm ²
Shipment type	Sawed wafer (60 test chips á 16 transistors) on foil with air tight packaging, Resist protection layer (AZ7217 (soluble in AZ-Thinner or acetone))

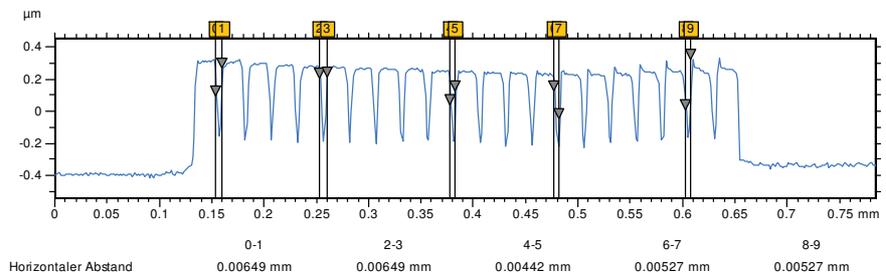
Test chip layout (15 x 15 mm²)



Single transistor configuration



3D-Nanofocus-Aufnahme und Linienoberflächenprofil eines Transistors: L = 5 μm , W = 10:



- Anhang - zu 2.1.2)

REM-Aufnahmen:

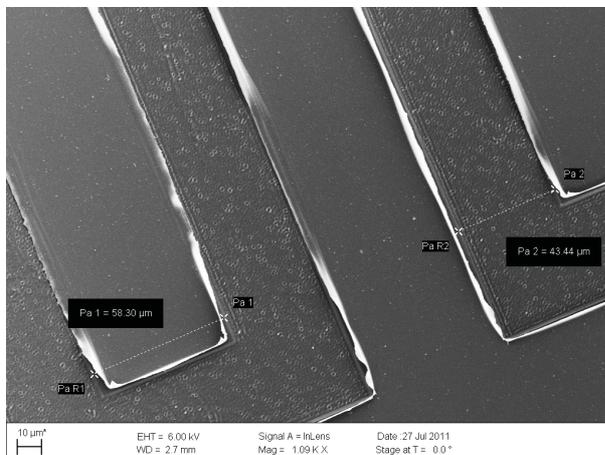
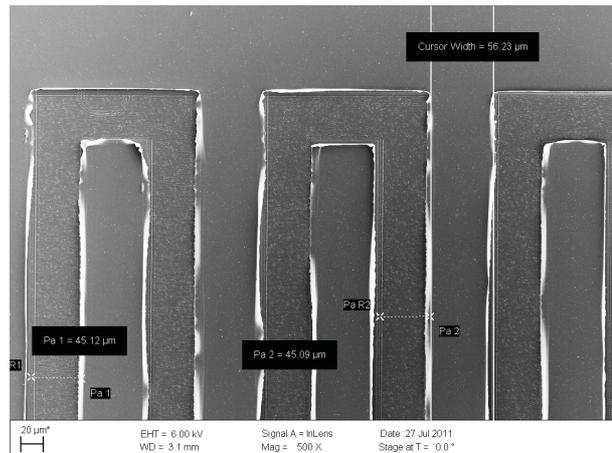
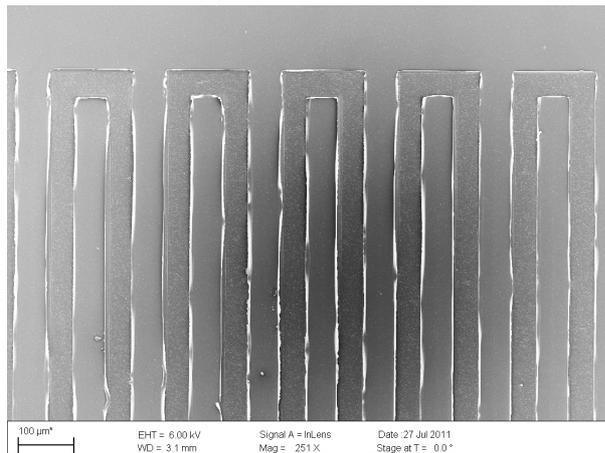


Abb. A1: Kammstrukturen nach Laserablation PEDOT:PSS auf PET (Melinex 505); gute Auflösung: 50 µm

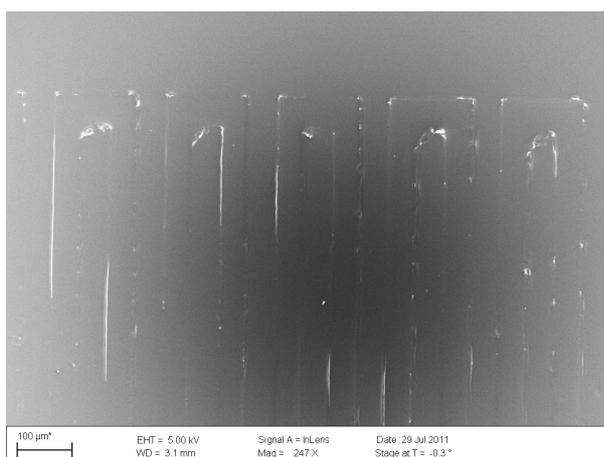


Abb. A2: Oberfläche eines komplettierten OFET nach Laserablation und Halbleiter- sowie Isolator-Beschichtung auf Melinex 505

REM-Aufnahmen:

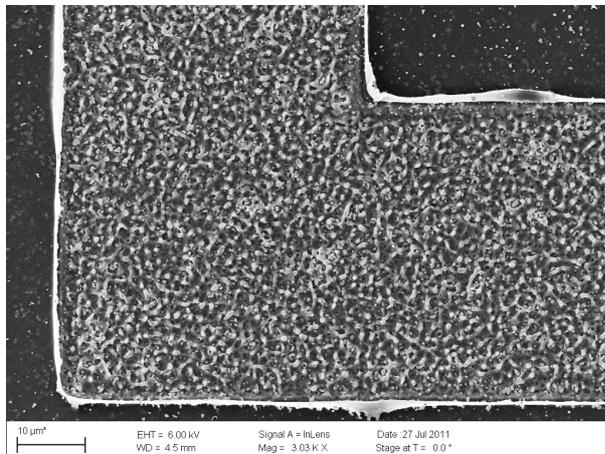
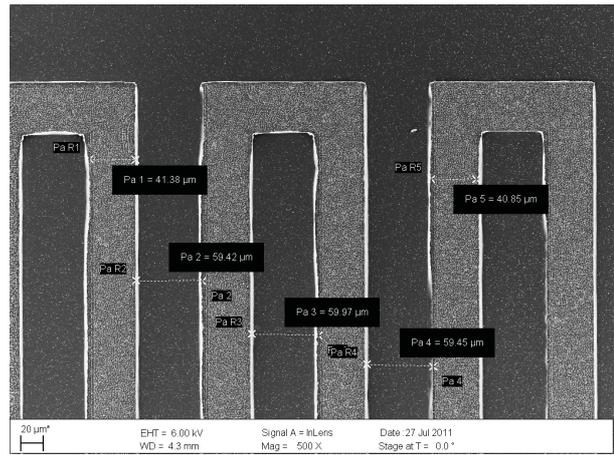
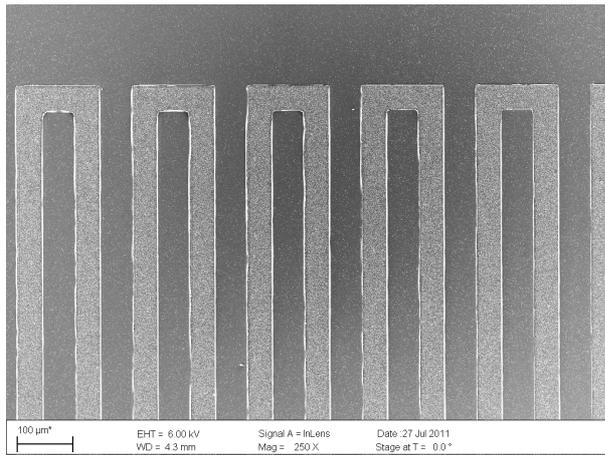


Abb. A3: Kammstrukturen nach Laserablation PEDOT:PSS auf PET (PMX749); gute Auflösung: 40 µm

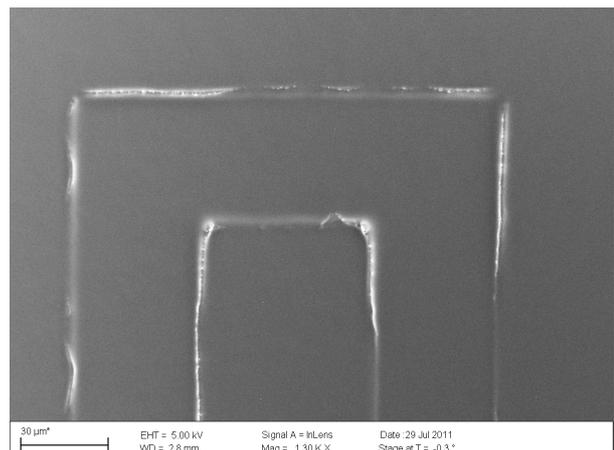
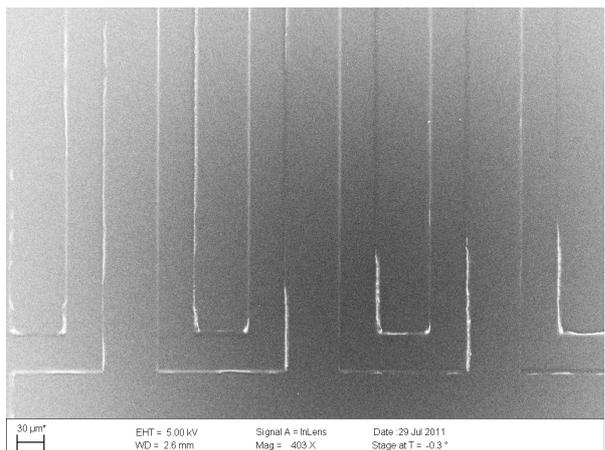


Abb. A4: Oberfläche eines komplettierten OFET nach Laserablation und Halbleiter- sowie Isolator-Beschichtung auf PMX749

- Anhang - zu 2.1.3)

Tab. A3: Übersicht zu Inkjet-Druckversuchen

Nr.	Tinte	Substrat	T _{Substrat}	Schichten	Düsen	Aufl.	Prog.	Clean.			
3	Clevios P Jet NV2	PET Melinex, 5min Plasma	RT	1	1, 1pl, 9 µm	1270 dpi 20 µm	MF2, 5kHz	alle 10 Banden			
4		Epson Glossy Inkjet Drucker- papier	60 °C	2	16, 10pl, 21,5 µm						
5				4							
6				2	1, 10pl, 21,5 µm						
7				4							
8		PET Melinex, 5min Plasma	RT	4	4, 1pl, 9 µm						
9				6	4, 1pl, 9 µm (2 Schichten mit 1)						
10				8	4, 1pl, 9 µm (4 Schichten mit 1)						
11				4	4, 1pl, 9 µm						
12											
13											
14-18		verschiedene Benetzungs-/Druckversuche									
19		Clevios P Jet NV2	Glas	RT	6			16, 1pl, 9 µm	1270 dpi 20 µm	MF2, 5kHz	alle 10 Banden
20	60 °C			10	8, 1pl, 9 µm						
21				15							
22				5							
23				5+5+5							
24				PET Melinex		5	1, 1pl, 9 µm				
<i>- Folgebeseichung -</i>											
19	Plexcore P3HT OS2100; CB/DCB 9:1; 2,5 mg/l	s.o.	60 °C	1	8, 10pl, 21,5 µm	1270 dpi 20 µm	MF2, 1 kHz	alle 10 Banden			
20					2, 10pl, 21,5 µm						
21					16, 1pl, 9 µm						
22					8, 1pl, 9 µm						
23											
24											

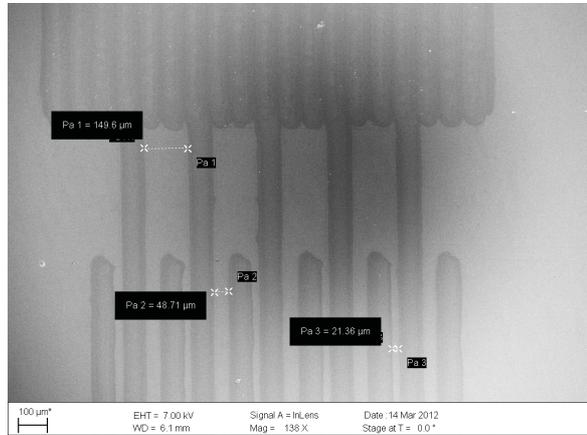
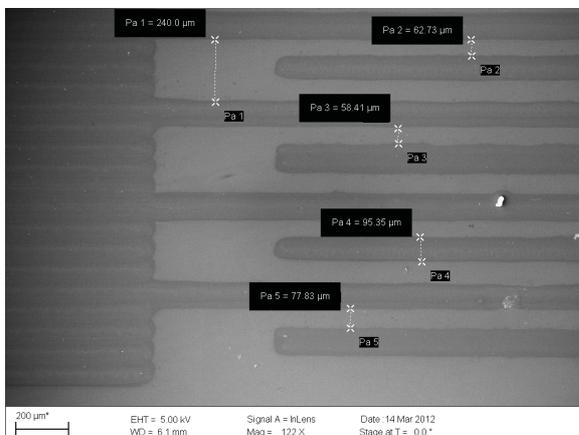
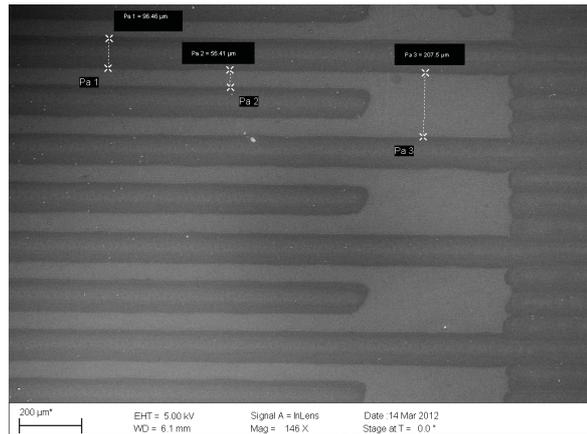
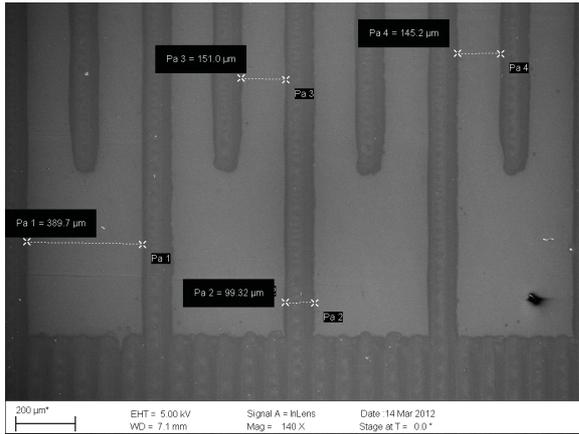


Abb. A5: REM-Aufnahme der S/D-Kammstruktur Nr. 13 - verschiedene Transistoren des Pattern (s. Anhang - Tab. A3)

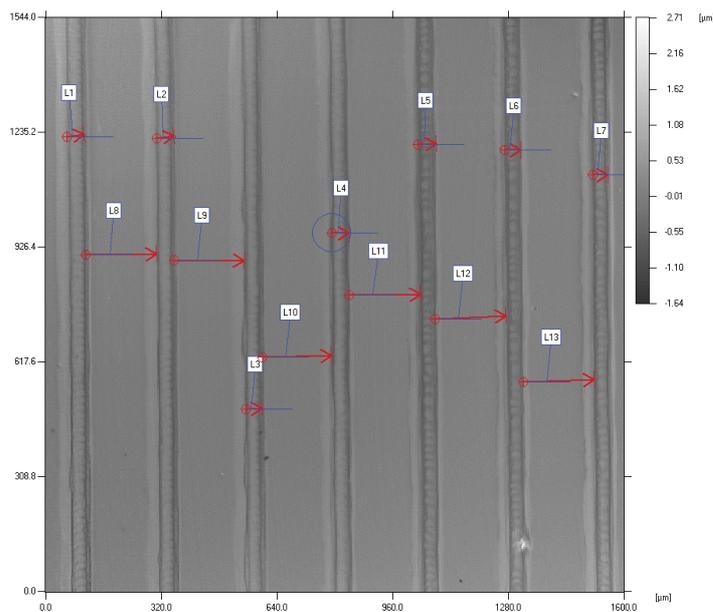


Abb. A6: weißlichtmikroskopische Aufnahme der S/D-Kammstruktur Nr. 13 (s. Anhang - Tab. A3, Stegbreite/Kanallänge [µm] soll:60/180; gef.:47/196)

- Anhang - zu 2.1.4)

Vorschrift – bestes System OFET auf Si-Wafer:

Reinigung: in Petrischale aus Glas, alle chips nebeneinander legen und vorsichtig mit dem jeweiligen Lösungsmittel fluten für US; im US-Gerät sehr wenig Wasser, nur so, das Petrischale wenn drin steht grade noch Wasser berührt

Mit Aceton spülen, dekantieren, spülen dekantieren, dann mit Aceton US 5 min 50 °C dann Methanol 5 min 50 °C US, abspülen mit destilliertem Wasser, Isopropanol 5 min 50 °C US und sofort mit Argonpistole trocken pusten!

Aktivierung: 1 m% OTS (Octadecyltrichlorosilan, M = 387,94 g/mol, 0,1 g OTS auf 10 g auffüllen, frisch ansetzen) in wasserfreiem Toluol auf Chip, 10 s einwirken lassen und dann 3000 rpm/ 1min;
danach 150 °C für 10 min in Reinraum auf Heizplatte

Beschichtung: 0,25 m% P3HT (OS2100) in Chloroform (beste Qualität)
kurz erhitzen bis orange/alles gelöst;
Spincoating 2000 rpm/2 min

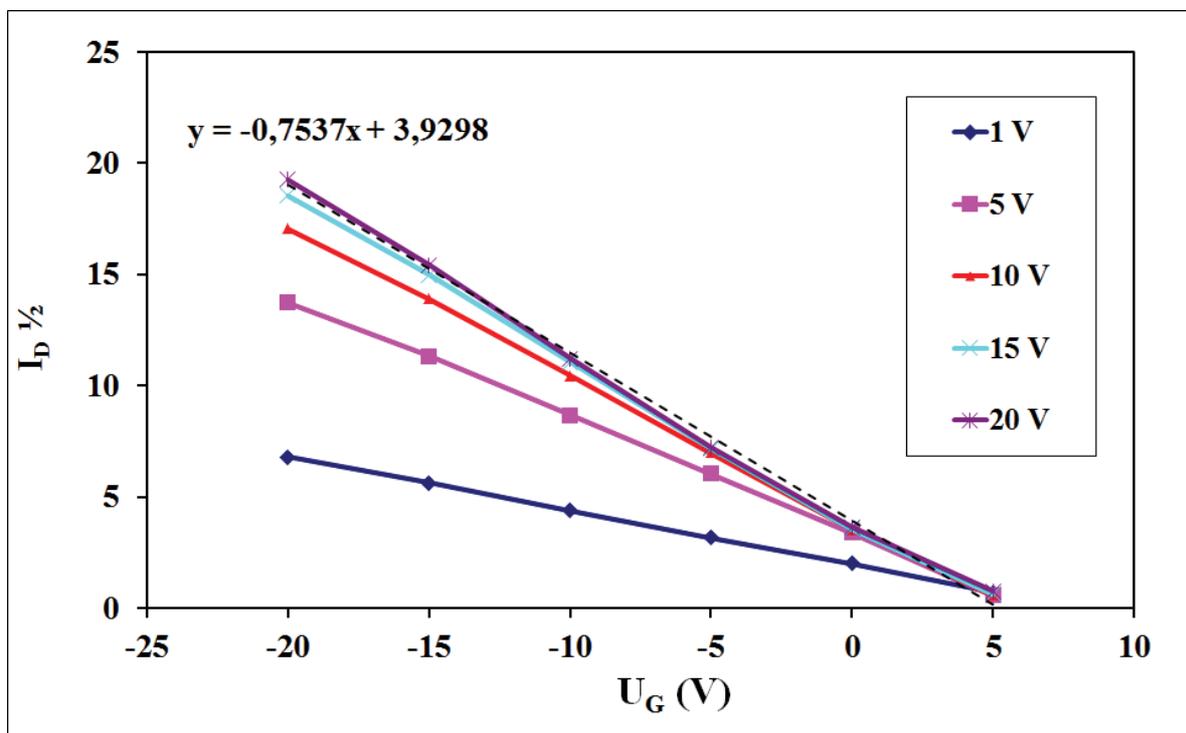


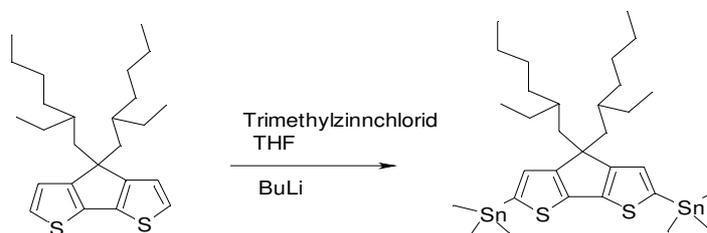
Abb. A7: Kennlinien zu Abb. 21 zur Bestimmung Threshold-Voltage (Schwellspannung; $U_{th} = U_G (I_D^{1/2} = 0)$)

- Anhang - zu 2.2.1)

Synthesen

(im Unterauftrag unterstützt durch Fa. „Jenpolymer Materials“)

Monomer:

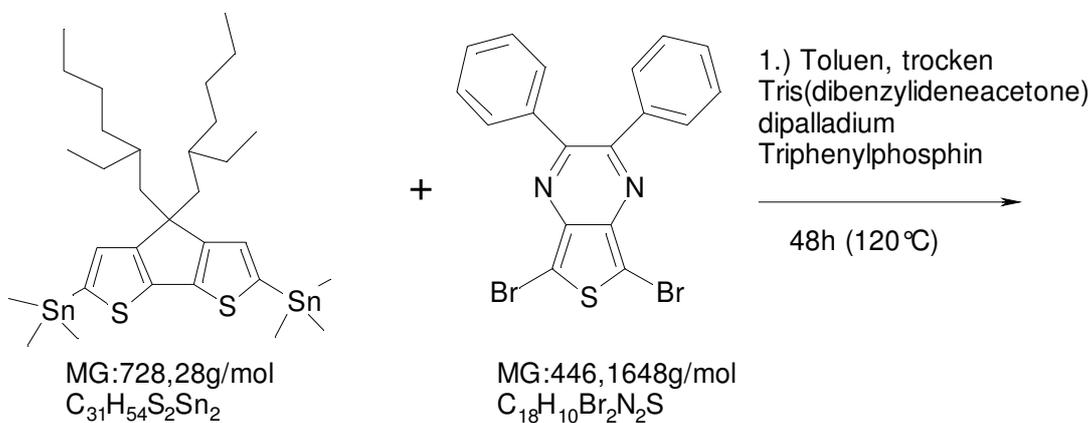


MG:402,71g/mol
 $C_{25}H_{38}S_2$

MG:728,28g/mol
 $C_{31}H_{54}S_2Sn_2$

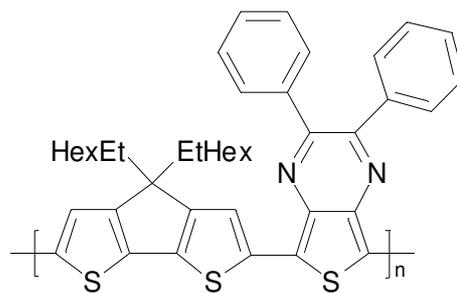
analog¹⁸, NMR: ¹H, ¹³C i.O.; Ausbeute: 87 %; EA: ber.: C = 51,12 %, H = 7,47 %, S = 8,81 %, Sn = 32,60 %; gef: C = 52,35 %, H = 7,22 %, S = 8,33 %

Polymer St-0420/1:



MG:728,28g/mol
 $C_{31}H_{54}S_2Sn_2$

MG:446,1648g/mol
 $C_{18}H_{10}Br_2N_2S$



MG:689,0655g/mol

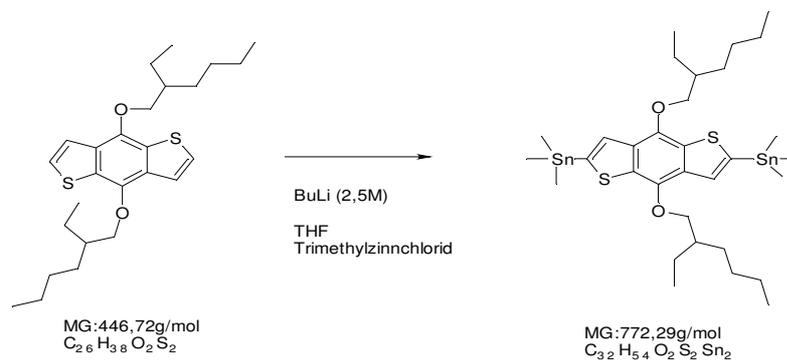
$(C_{43}H_{48}S_3N_2)_n$

analog¹⁹, NMR: ¹H, ¹³C i.O.; GPC in THF (C.Kompter) $M_n = 4200$ g/mol ($n = 6,2$) $M_w = 8600$ g/mol D: 2,02, EA: ber.: C = 74,95 %, H = 7,02 %, N = 4,07 %, S = 13,96 %; gef: C = 74,73 %, H = 6,32 %, N = 4,11 %, S = 13,27 %, Restbrom: 1,09 %

¹⁸ H. Jung, H. Kim, M.-J. Park, B. Kim, J.-H. Park, E. Jeong, H.Y. Woo, S. Yoo, H.-K. Shim, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2010, 48, 1423-1432.

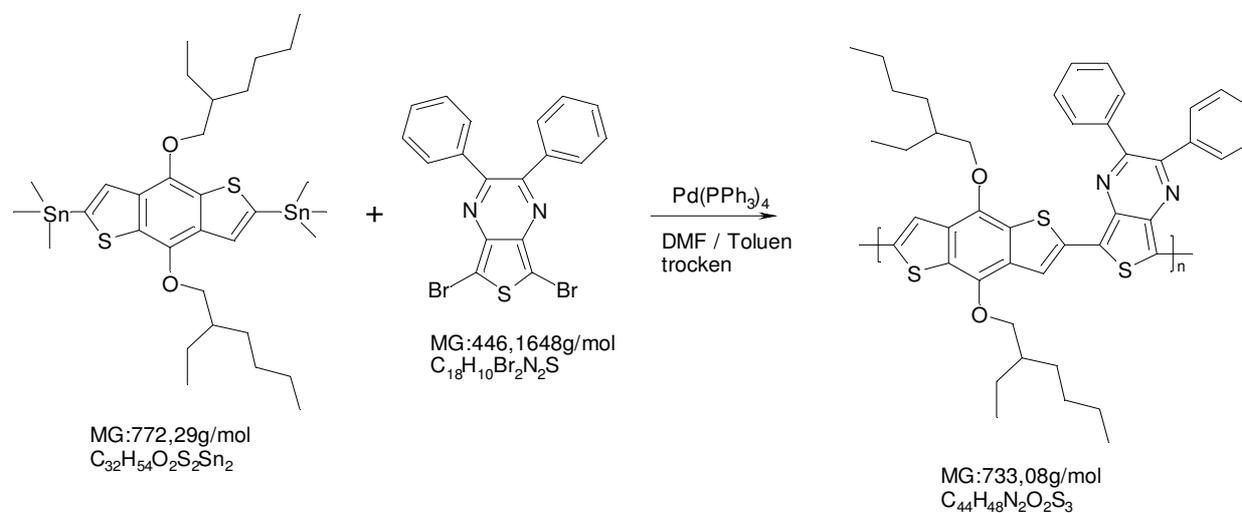
¹⁹ Y. Liang, D. Feng, Y. Wu, S.-T. Tsai, G. Li, C. Ray, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131(22), 7792-7799.

Monomer:



NMR: 1H , ^{13}C i.O., Ausbeute: 60 %; EA: ber: C = 49,77 %, H = 7,05 %, O = 4,14 %, S = 8,30 %, Sn = 30,74 %; gef: C = 50,43 %, H = 7,15 %, S = 8,41 %

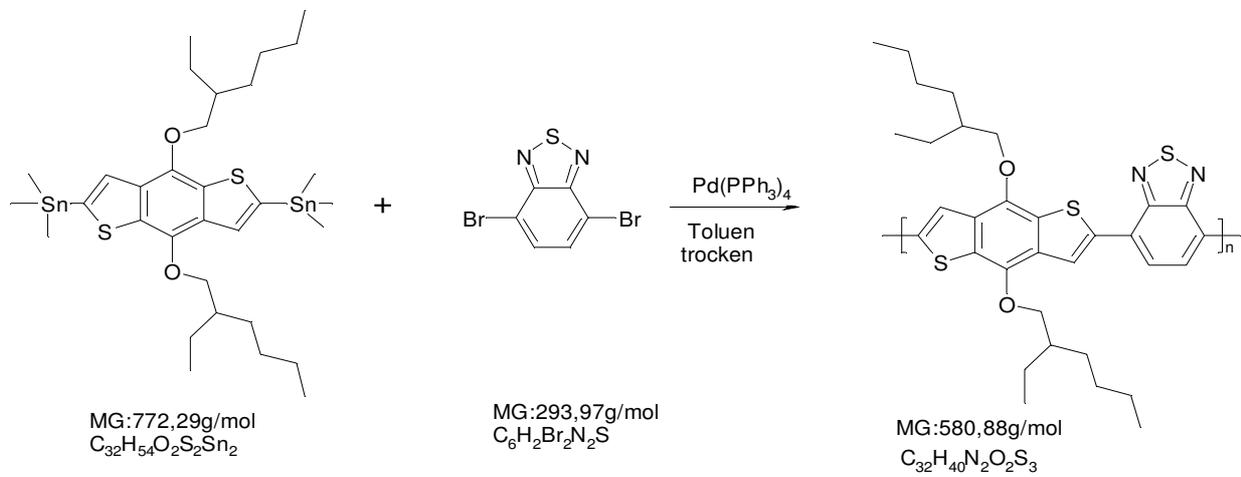
Polymer St-0435/2:



analog²⁰, NMR: 1H , ^{13}C i.O.; fällt zu 75 % unlöslich an; Analytik löslicher Teil: GPC in THF $M_n = 18800g/mol$ ($n = 25,6$), $M_w = 22800$, $D = 1,21$; EA: ber: C = 72,09 %, H = 6,60 %, N = 3,82 %, S = 13,12%, gef: C = 70,84 %, H = 6,39 %, N = 3,52 %, S = 12,37 %, Restbrom: 0,93 %, Rest Sn = 0,16%

²⁰ Y. Liang, D. Feng, Y. Wu, S.-T. Tsai, G. Li, C. Ray, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131(22), 7792-7799.

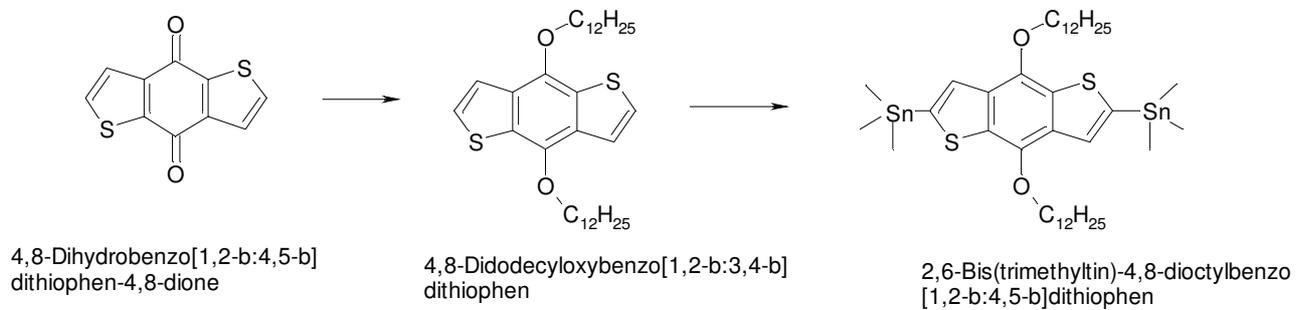
Polymer St-441:



fällt unlöslich an

daher:

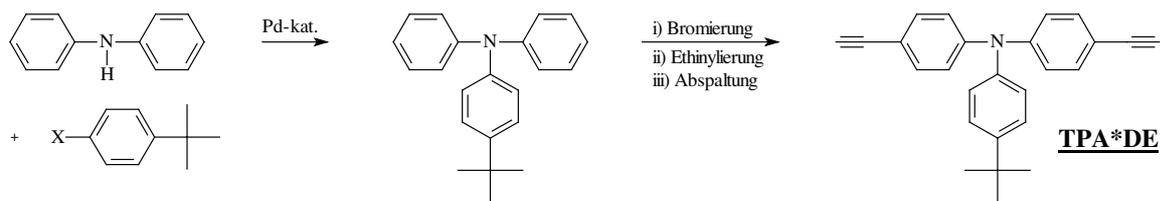
→ Seitenkette verlängert → Monomersynthese



analog²¹, NMR: ¹H, ¹³C i.O., keine EA

²¹ J. Hou, M.-H. Park, S. Zhang, Y. Yao, L.-M. Chen, J.-H. Li, Y. Yang. *Macromolecules* 2008, 41(16) 6012-6018.

TPA-Monomer:

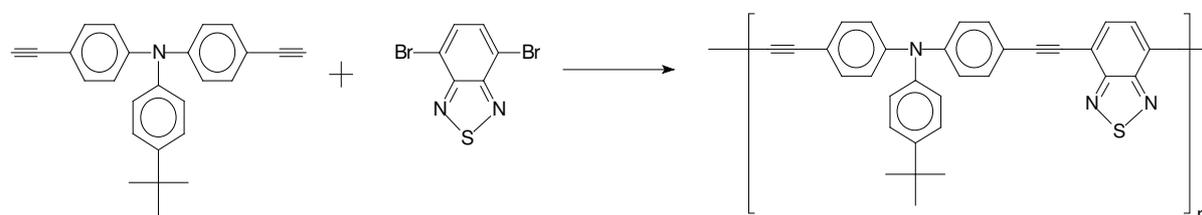


analog²², NMR: ¹H, ¹³C i.O.

Polymer BlgP4:

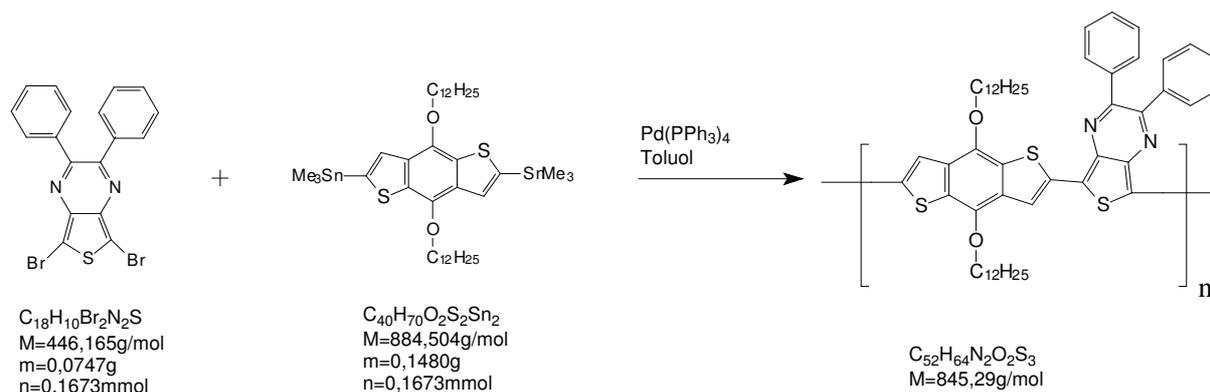
Polymersynthese analog²³

Polymer SCLB14:



analog²⁴, NMR: ¹H, ¹³C i.O., EA: ber: C = 79,80 %, H = 4,81 %, N = 8,72 %, S = 6,65 %; gef.: C = 77,21 %, H = 5,01 %, N = 6,26 %, S = 3,71 %

Polymer MD06:



analog²⁵, NMR: ¹H, ¹³C i.O.; EA: ber. (n = ∞): C = 74,07 % H = 7,41 % N = 3,32 % S = 11,40 % ber. (n = 6): C = 71,99 % H = 6,99 % N = 3,56 % S = 11,06 %, gef.: C = 71,25 % H = 7,33 % N = 2,99 % S = 10,76 %

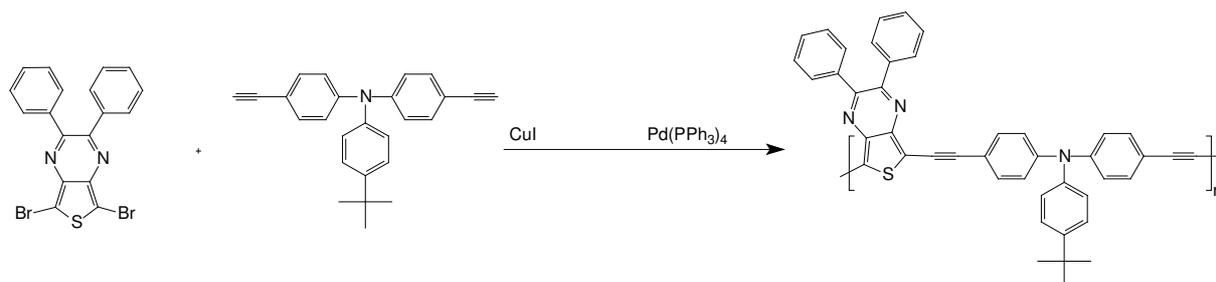
²² L. Blankenburg, M. Hager, S. Sell, S. Sensfuss, E. Klemm „TPA-PPEs - New alternating donor copolymers for potential application in photovoltaic devices“, *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, 111(4), 1850-1861.

²³ L. Blankenburg, *Abschlussbericht zu BMWi VF071005*, 2011.

²⁴ L. Blankenburg, M. Hager, S. Sell, S. Sensfuss, E. Klemm „TPA-PPEs - New alternating donor copolymers for potential application in photovoltaic devices“, *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, 111(4), 1850-1861.

²⁵ Y. Liang, D. Feng, Y. Wu, S.-T. Tsai, G. Li, C. Ray, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131(22), 7792-7799.

Polymer CSLB15:



analog²⁶, NMR: ¹H, ¹³C i.O.; EA: ber.: C = 83,38 %, H = 4,93 %, N = 6,63 %, S = 5,06 %; gef.: C = 81,34 %, H = 5,77 %, N = 5,98 %, S = 4,66 %

Tab. A4: Cyclovoltammetrie-Daten, HOMO/ LUMO-Lagen, E_g^{CV} und E_g^{opt} von verschiedenen Farbstoffen

Material	E_p^{ox} vs. Ag/AgCl [V]	E_{onset}^{ox} vs. Ag/AgCl [V]	HOMO [eV]	E_p^{red} vs. Ag/AgCl [V]	E_{onset}^{red} vs. Ag/AgCl [V]	LUMO [eV]	E_g^{CV} [eV]	λ_{max} ($\lambda_{0.1}$) [nm]	E_g^{opt} [eV]
CSLB15	+1.19	+1.02	-5.32	-1.17	-1.02	-3.28	2.04	551 (644)	1.93
MD06	+0.92	+0.69	-4.97	-1.13	-1.04	-3.24	1.73	805 (-)	n.b.
St-420	+0.66	+0.61	-5.30	-1.25	-0.97	-3.32	1.58	884 (-)	n.b.
St-435	+0.95	+0.78	-5.06	-1.12	-1.02	-3.26	1.80	822 (-)	n.b.
BlgP4	+1.17	+1.10	-5.38	-1.09	-0.99	-3.29	2.09	547 (626)	1.98
SCLB14	+1.26	+1.11	-5.42	-1.22	-1.14	-3.16	2.25	469 (545)	2.28

* Potentiostat Solartron 1285 (Pt, Ag/AgCl, Acetonitril, 0.1 M Et₄NBF₄, 15 mV/s, Fc/Fc⁺, 0.0003 M Ferrocen + 0.1 M Et₄NBF₄ in CH₃CN; N₂ entgast); $E^{HOMO/LUMO} = [-(E_{onset}^{vs. Ag/AgCl}) - E_{onset}^{(Fc/Fc^+ vs. Ag/AgCl)}] - 4,8 \text{ eV}$

²⁶ L. Blankenburg, M. Hager, S. Sell, S. Sensfuss, E. Klemm „TPA-PPEs - New alternating donor copolymers for potential application in photovoltaic devices“, *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, 111(4), 1850-1861.

Cyclovoltammetrie:

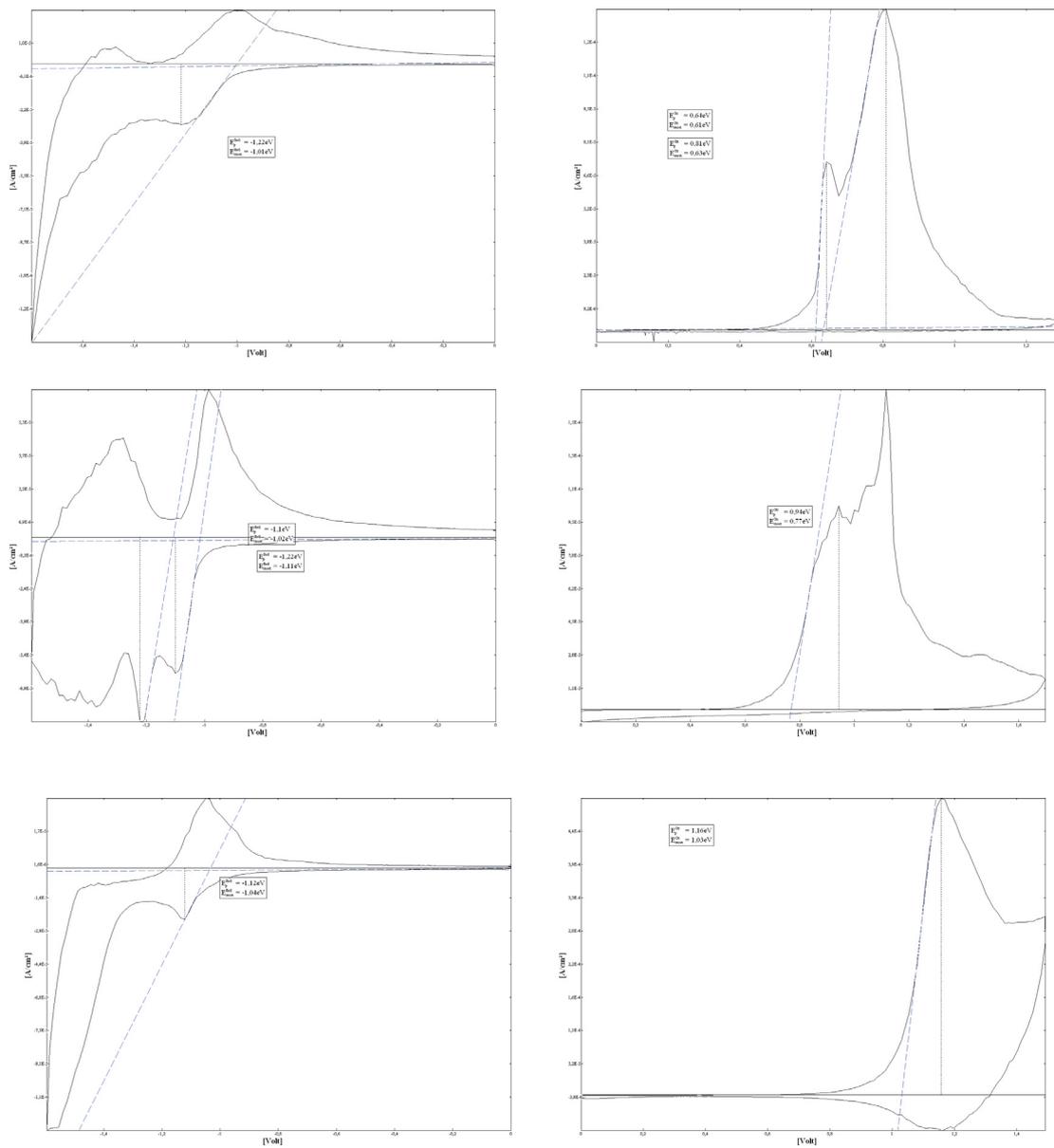


Abb. A8: Beispiel-CV-Kurven synthetisierter neuer Polymere: *links* - Reduktion; *rechts* - Oxidation; *oben* - St-420, *Mitte* - St-435, *unten* - CSLB15

Spektrale Ellipsometrie am Bsp.

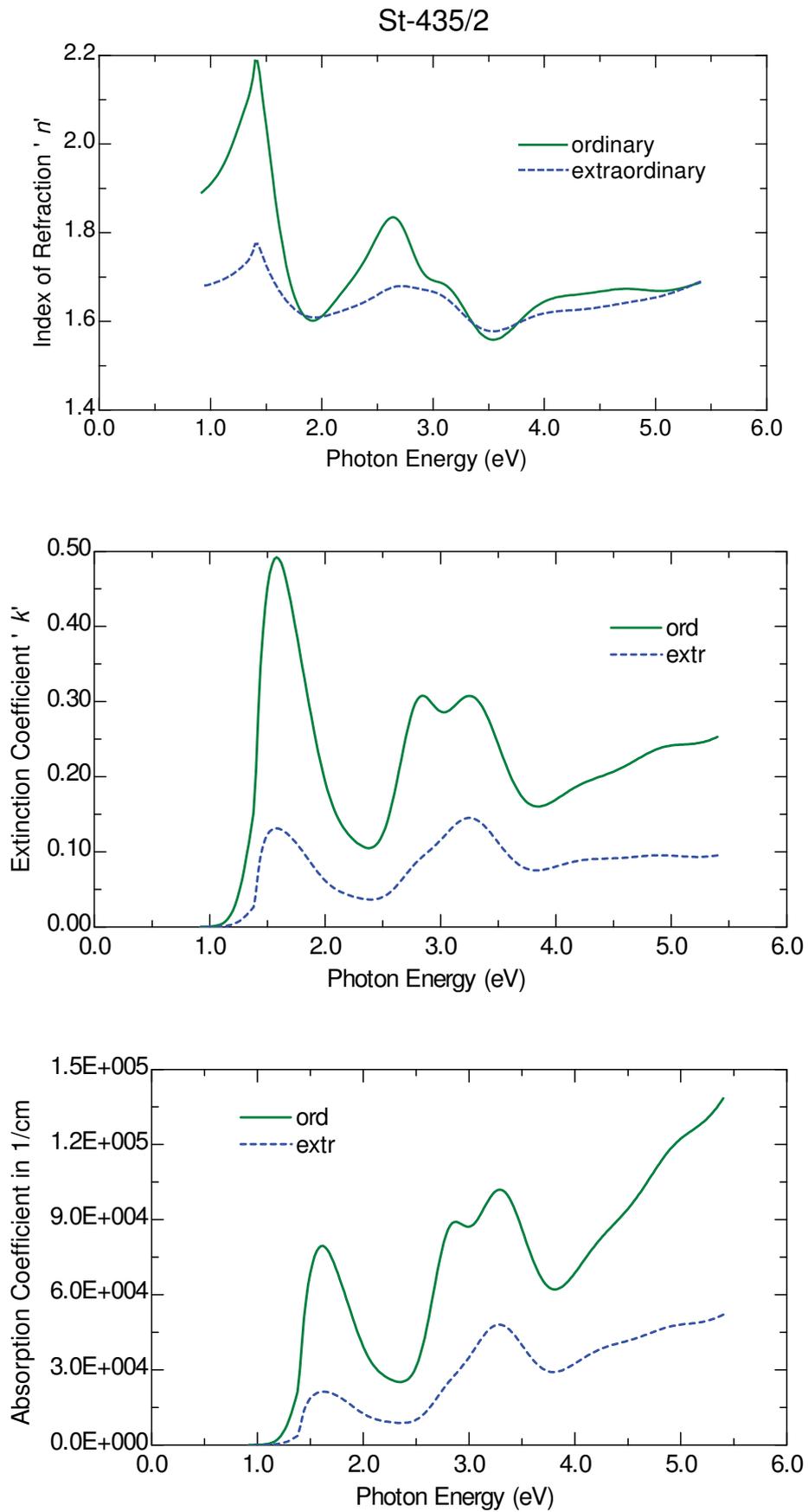


Abb. A9: SE zur Bestimmung von optischen Konstanten am Bsp. St-435

Tabelle A5: Bedingungen und Ergebnisse der Messungen von Solarzellen aus den neuen im Projekt gefertigten Polymeren, Aufbau Glas-ITO/PEDOT:PSS/ Photoaktive Schicht/Al

Polymer	Nr.	D:PCBM, c	Drehzahl [rpm]	Wirkungsgrad (Voc;Isc;FF)*	Ø η (Zellen)
St-420	464	1:1, 2 m%	400	0,00 %	0,00 % (8)
	465		1400	0,00 %	0,00 % (8)
	466		2600	0,00 %	0,00 % (8)
	467	1:4, 2 m%	400	0,01 %	0,01 % (8)
	468	1:4, 2 m% nach 3 min 150 °C	1400	0,01 % 0,03 % (205, 0,47, 0,29)	0,01 % (8)
	469	1:4, 2 m%	2600	0,01 %	0,01 % (8)
St-435	470	1:1, 2 m%	400	0,38 % (466, 2,88, 0,28)	0,33 % (8)
	471		1400	0,37 % (404, 1,52, 0,37)	0,21 % (8)
	472		2600	0,22 % (417, 1,30, 0,40)	0,17 % (8)
	473	1:4, 2 m%	400	0,51 % (465, 3,03, 0,36)	0,47 % (8)
	474		1400	0,36 % (451, 1,77, 0,45)	0,30 % (7)
	475		2600	0,21 % (407, 1,14, 0,44)	0,16 % (8)
CSLB15	551	1:2, 2 m%	400	0,22 (558; 1,49; 0,26)	0,17 % (6)
	552		1400	0,09 (233; 1,61; 0,25)	-
	553		2600	0,25 % (527; 1,74; 0,27)	0,20 % (5)
	554	1:4, 2 m%	400	0,28 % (509; 1,81; 0,26)	0,24 % (7)
	555		1400	0,22 (374; 2,18; 0,27)	0,19 % (3)
	556		2600	0,22 (449; 1,70; 0,28)	0,19 % (3)
MD06	545	1:2, 2 m%	400	0,09 (277; 1,18; 0,29)	0,07 % (3)
	546		1400	0,16 % (249; 1,74; 0,37)	0,14 % (4)
	547		2600	0,11 % (231; 1,24; 0,39)	0,09 % (6)
	548	1:4, 2 m%	400	0,12 % (232; 1,80; 0,29)	-
	549		1400	0,23 % (261; 1,93; 0,45)	0,21 % (3)
	550		2600	0,18 (254; 1,44; 0,48)	-

* beste Zelle des Substrates; Voc in mV, Isc in mA/cm²; AM 1.5; 25 mm²; Polymer = Donor (D)

- Fortsetzung Tab. A5 -

Polymer	Nr.	D:PCBM, c	Drehzahl [rpm]	Wirkungsgrad (Voc;Isc;FF)*	Ø η (Zellen)
BlgP4	580	1:2, 2 m%	400	0,57 (818; 2,74; 0,26)	0,46 % (8)
	581		1400	0,95 (790; 3,67; 0,33)	0,77 % (8)
	582		2600	0,48 (628; 2,64; 0,31)	0,34 % (5)
	583	1:4, 2 m%	400	0,92 (781; 3,84; 0,31)	0,73 % (8)
	584		1400	1,13 (801; 3,72; 0,26)	0,89 % (7)
	585		2600	0,81 (788; 2,57; 0,40)	0,72 % (4)
SCLB14	586	1:2, 2 m%	400	0,21 (611; 1,35; 0,26)	0,19 % (4)
	587		1400	0,37 (652; 2,02; 0,28)	0,27 % (7)
	588		2600	0,28 (665; 1,39; 0,30)	0,22 % (7)
	589	1:4, 2 m%	400	0,17 (487; 1,22; 0,28)	0,13 % (8)
	590		1400	0,34 (534; 2,25; 0,29)	0,28 % (6)
	591		2600	0,25 (520; 1,62; 0,30)	0,14 % (4)

* beste Zelle des Substrates; Voc in mV, Isc in mA/cm²; AM 1.5; 25 mm²; Polymer = Donor (D)

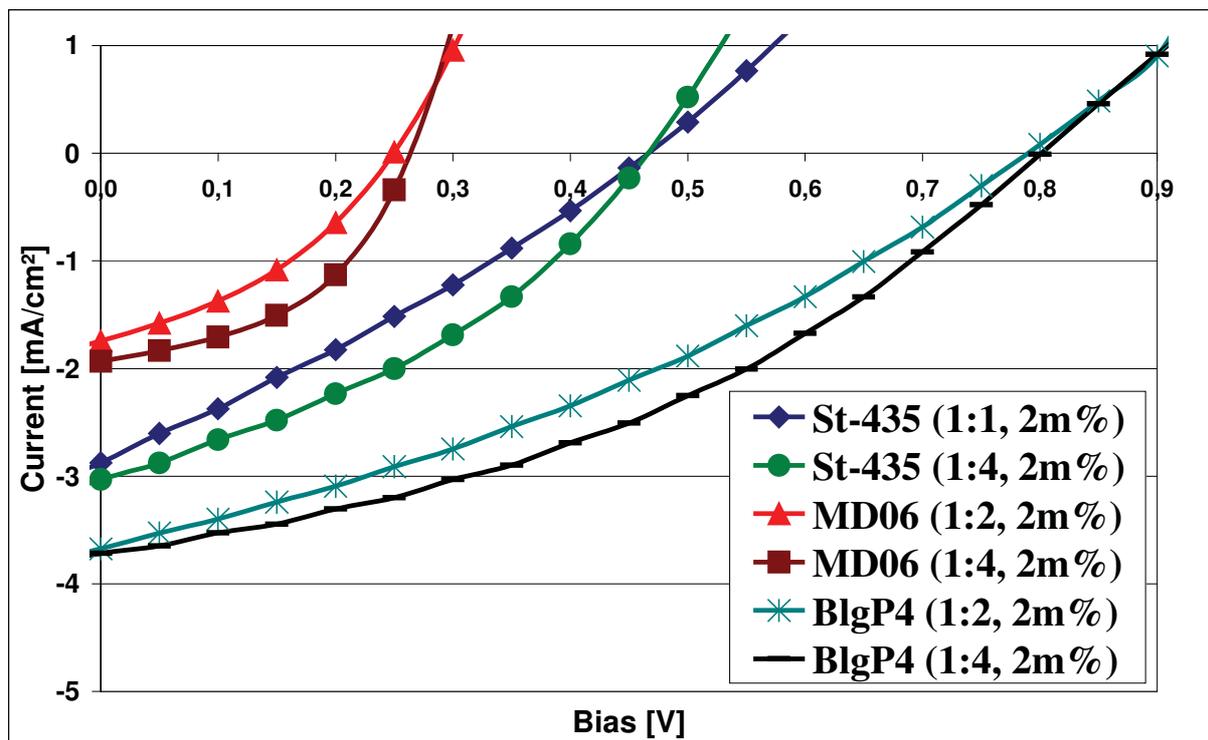
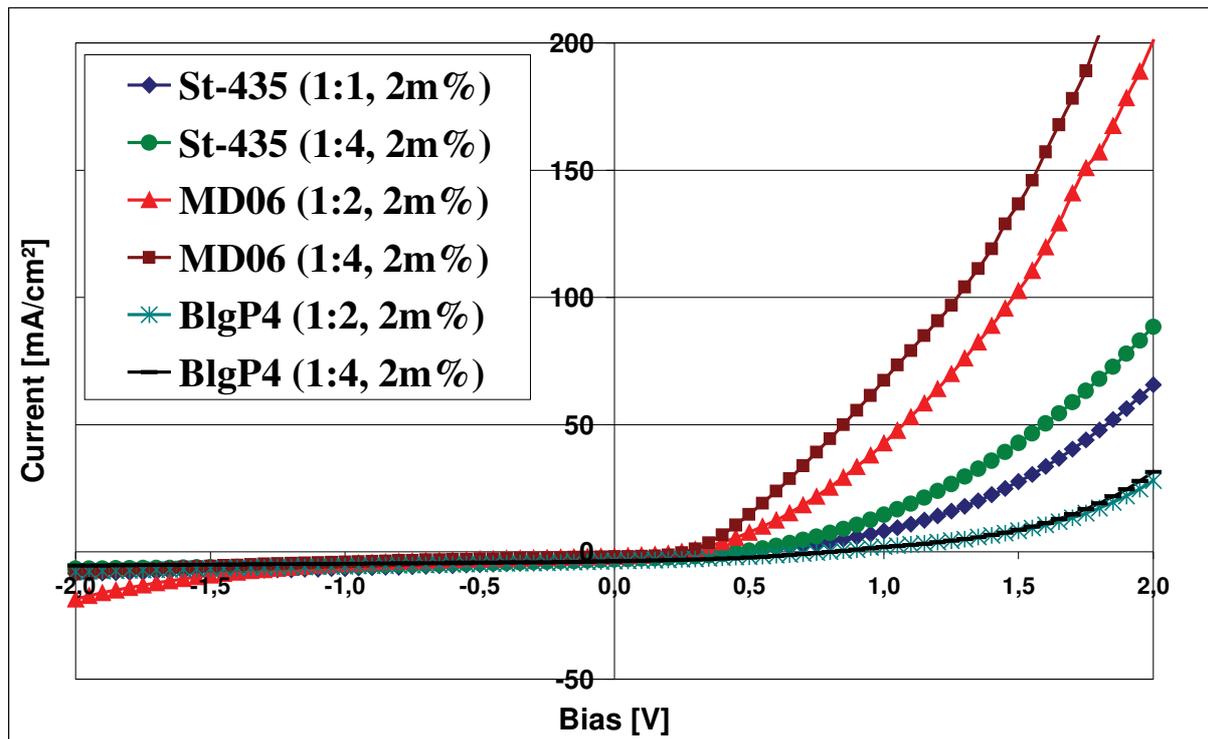


Abb. A10: I/V-Kennlinien von PSC aus Tab. 2 (bzw. beste aus Tab. A5, AM 1.5, 0,25 mm²: oben: -2V bis +2V; unten: Ausschnitt von oben

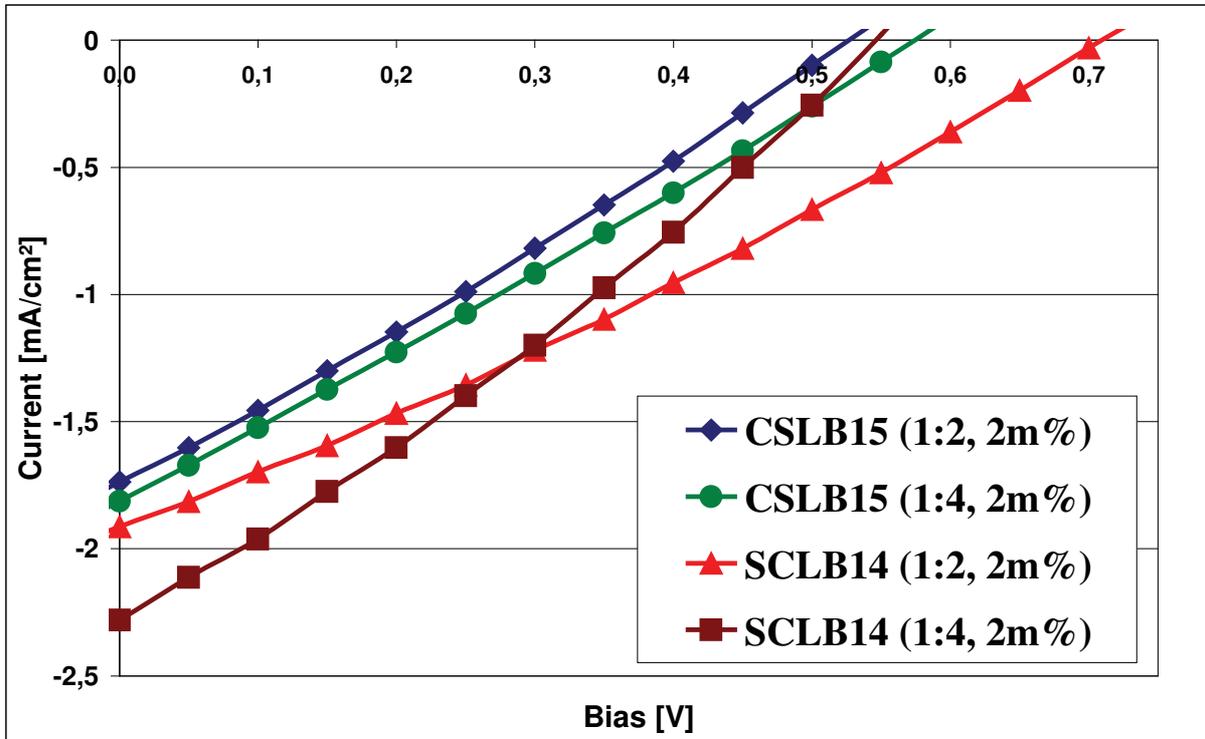
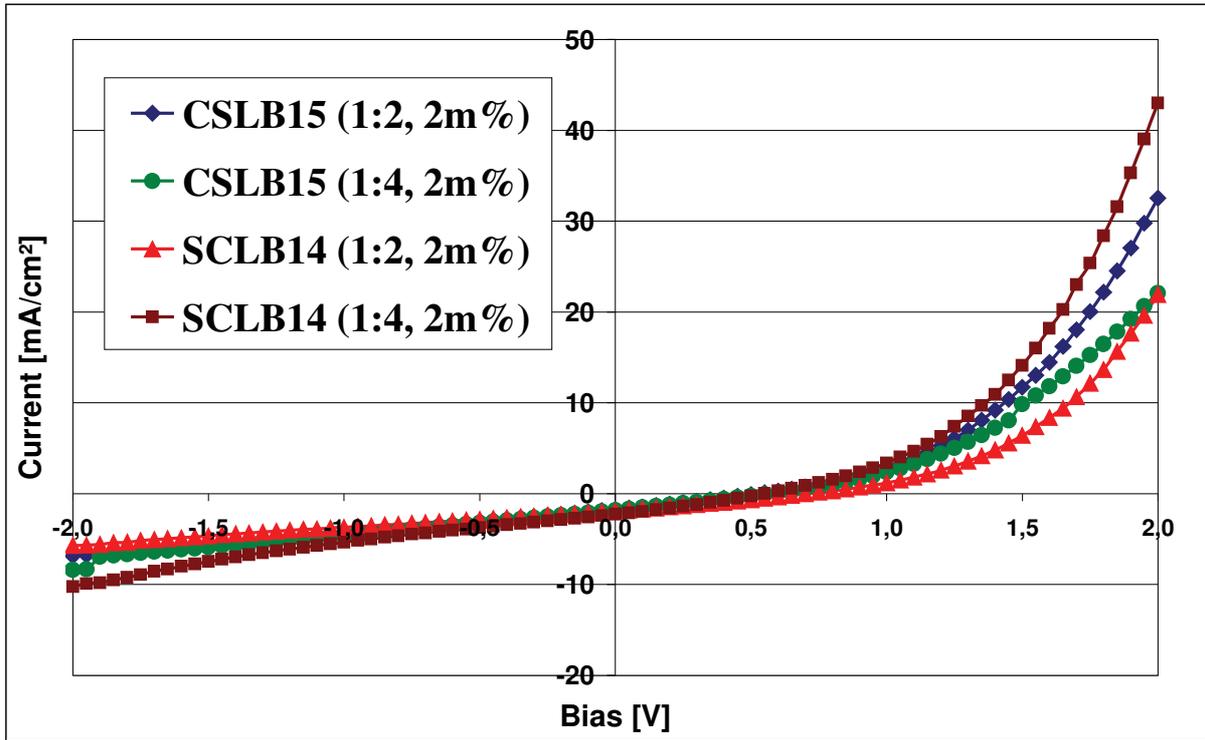


Abb. A11: I/V-Kennlinien von PSC aus Tab. 2 (bzw. beste aus Tab. A5, AM 1.5, 0,25 mm²: oben: -2V bis +2V; unten: Ausschnitt von oben

Tab. A6: Cyclovoltammetrie-Daten, HOMO/ LUMO-Lagen, E_g^{CV} und E_g^{opt} von verschiedenen Polymeren

Material	E_p^{ox} vs. Ag/AgCl [V]	E_{onset}^{ox} vs. Ag/AgCl [V]	HOMO [eV]	E_p^{red} vs. Ag/AgCl [V]	E_{onset}^{red} vs. Ag/AgCl [V]	LUMO [eV]	E_g^{CV} [eV]	λ_{max} ($\lambda_{0,1}$) [nm]	E_g^{opt} [eV]
Poly-TPD-DPX	+1.09	+0.98	-5.26	-2.02	-1.96	-2.32	2.94	358 (392)	3.16
Poly-TPD-MEH-PPV	+1.08	+0.86	-5.15	-1.30	-1,00	-3.28	1.87	438 (488)	2.54
Poly-TPD	+1.14	+0.98	-5.30	-	-	-3.30 ^a	-	371 (414)	3.00

* Potentiostat Solartron 1285 (Pt, Ag/AgCl, Acetonitril, 0.1 M Et_4NBF_4 , 15 mV/s, Fc/Fc^+ , 0.0003 M Ferrocen + 0.1 M Et_4NBF_4 in CH_3CN ; N_2 entgast); $E^{HOMO/LUMO} = [-(E_{onset}^{vs. Ag/AgCl}) - E_{onset}^{(Fc/Fc^+ vs. Ag/AgCl)}] - 4,8$ eV

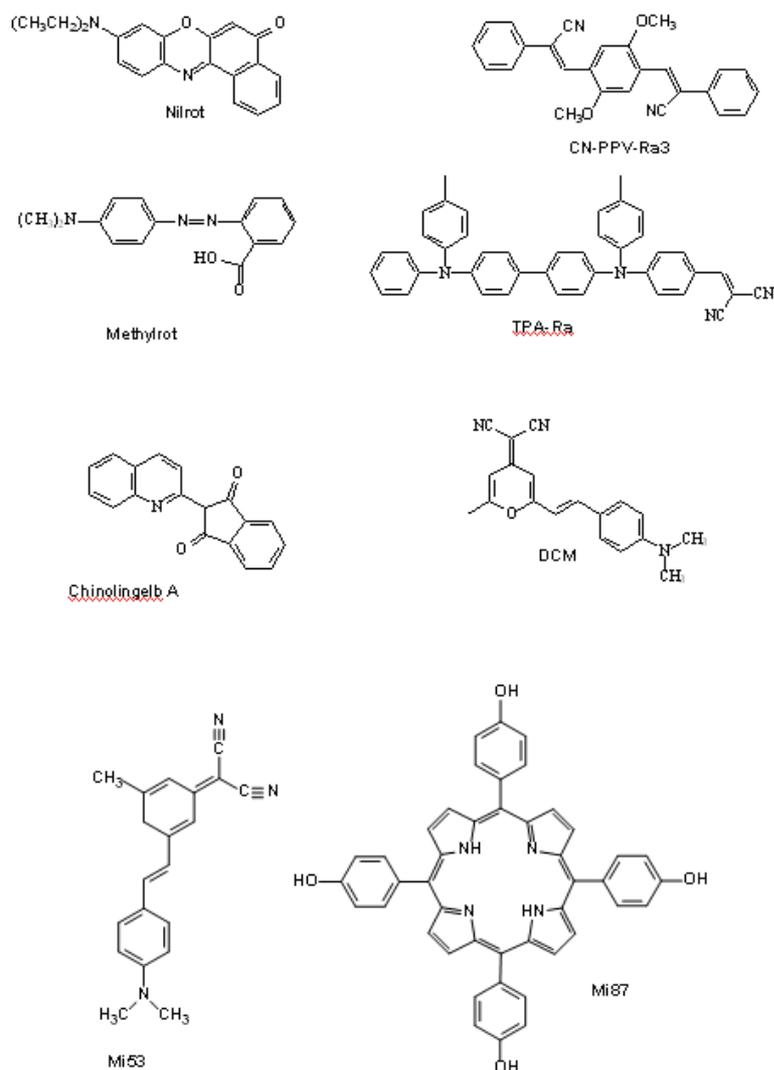


Abb. A12: als Sensibilisatoren untersuchte Farbstoffe - Teil 1

Tab. A7: Übersicht über die Lösungsversuche (1 m%) mit Farbstoffen aus **Abb. A12** - Teil 1

	Toluol	Chlorbenzen	CHCl ₃	THF	NMP	o-Dichlorbenzol
nach 24 h						
CN-PPV-Ra3	-	-	-	-	-	-
Nilrot	-	-	-	+	-	-
Mi 87	+	+	-	+	+	-
Mi 53	+	+	+	+	+	-
DCM	-	+	+	+	+	-
TPA-Ra	+	+	+	+	+	+
Methylrot	-	-	-	-	-	-
Chinolingelb	-	-	+	-	-	-
nach 2 h 40°C						
CN-PPV-Ra3	-	-	-	-	-	-
Nilrot	-	-	-	+	-	-
Mi 87	+	+	-	+	+	-
Mi 53	+	+	+	+	+	-
DCM	-	+	+	+	+	-
TPA-Ra	+	+	+	+	+	+
Methylrot	-	-	-	-	-	-
Chinolingelb	-	-	+	+	-	-
nach 24 h 40°C						
CN-PPV-Ra3	-	-	-	-	-	-
Nilrot	-	-	-	+	-	-
Mi 87	+	+	-	+	+	-
Mi 53	+	+	+	+	+	+
DCM	-	+	+	+	+	+
TPA-Ra	+	+	+	+	+	+
Methylrot	-	-	-	-	-	-
Chinolingelb	-	-	+	+	+	-

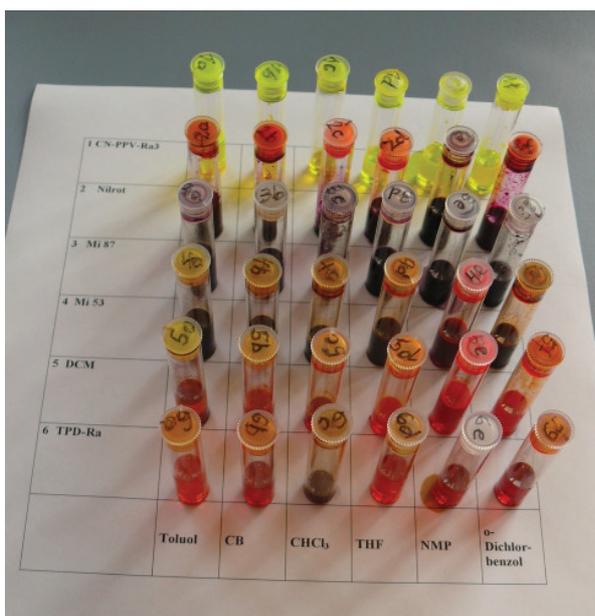


Abb. A13: Lösungen der Farbstoffe - Teil 1 (**Abb. A12**)

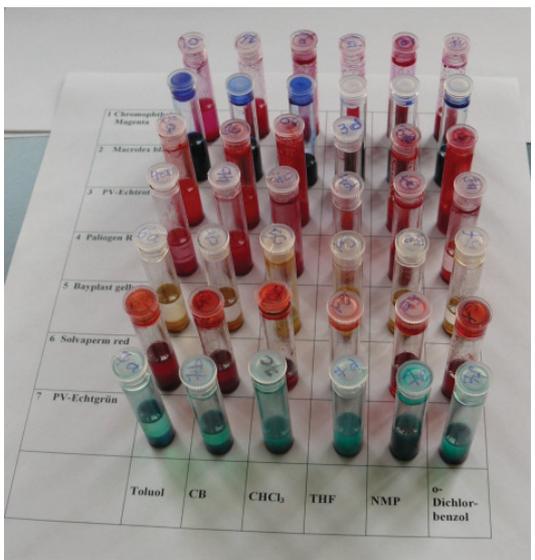
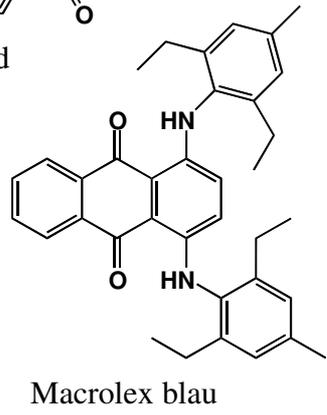
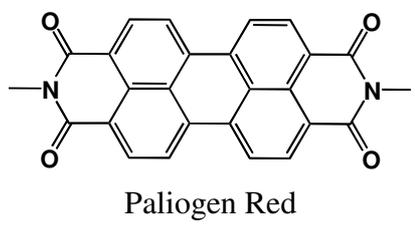
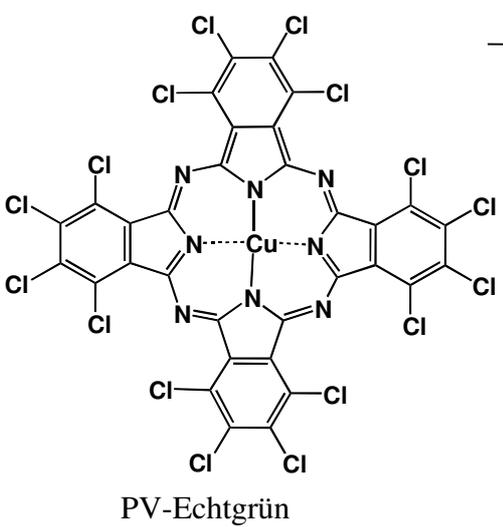
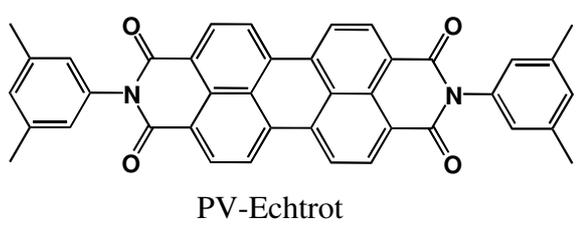
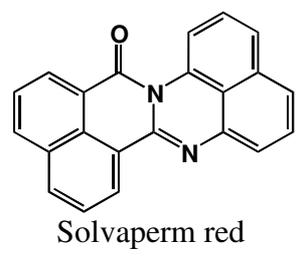
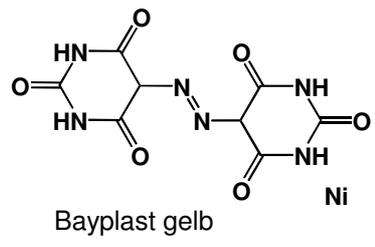
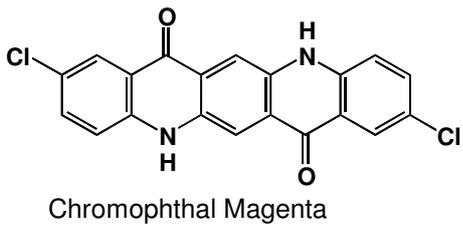


Abb. A14: oben - als Sensibilisatoren untersuchte Farbstoffe - Teil 2; unten - Foto in Substanz und in Lösung

Tab. A8: Übersicht über die Lösungsversuche (1 m%) mit Farbstoffen aus **Abb. A14** - Teil 2

	Toluol	Chlorbenzen	CHCl ₃	THF	NMP	o-Dichlorbenzol
nach 24 h						
Chromophthal Magenta	-	-	-	-	-	-
Macrolex blau	+	+	+	+	+	+
PV-Echtrot	-	-	-	-	-	-
Paliogen Red	-	-	-	-	-	-
Bayplast gelb	-	-	-	-	-	-
Solvaperm red	-	-	-	-	+	-
PV-Echtgrün	-	-	-	-	-	-
nach 2 h 40°C						
Chromophthal Magenta	-	-	-	-	-	-
PV-Echtrot	-	-	-	-	-	-
Paliogen Red	-	-	-	-	-	-
Bayplast gelb	-	-	-	-	-	-
Solvaperm red	-	-	-	-	+	-
PV-Echtgrün	-	-	-	-	+	-
nach 24 h 40°C						
Chromophthal Magenta	-	-	-	-	-	-
PV-Echtrot	-	-	-	-	-	-
Paliogen Red	-	-	+	-	+	-
Bayplast gelb	-	-	-	-	-	-
Solvaperm red	-	-	+	+	+	+

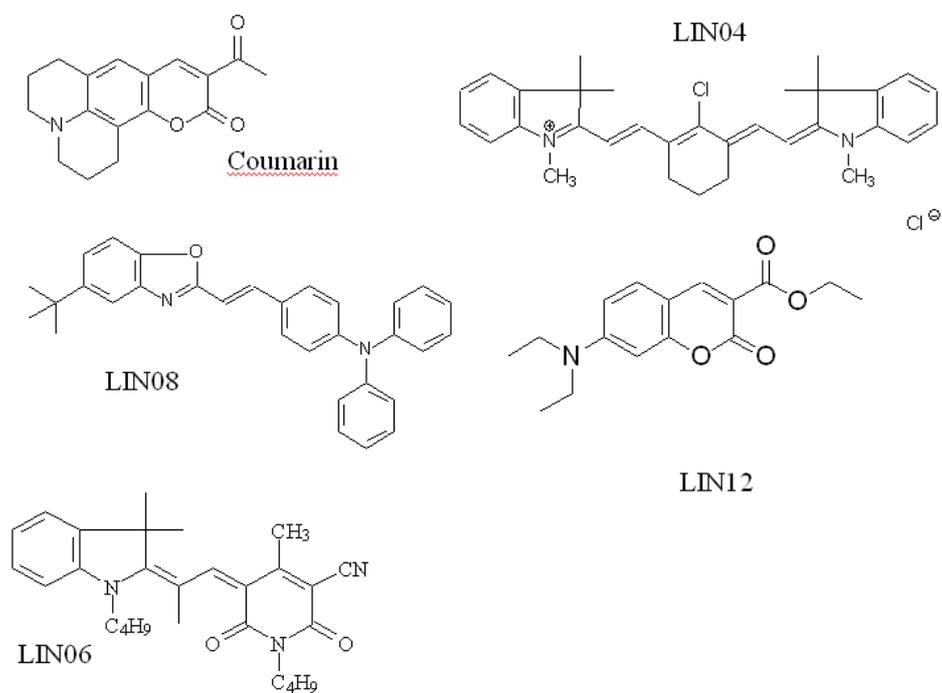


Abb. A15: als Sensibilisatoren untersuchte Farbstoffe - Teil 3

Tab. A9: Übersicht über die Lösungsversuche (1 m%) mit Farbstoffen aus **Abb. A15** - Teil 3

	Toluol	Chlorbenzen	CHCl ₃	THF	NMP	o-Dichlorbenzol
nach 24 h						
1 LIN12	+	+	+	+	+	+
2 LIN06	-	+	+	+	+	+
3 LIN04	-	-	+	-	+	-
4 Coumarin	+	+	+	+	+	+
5 LIN08	+	+	+	+	+	+
nach 2 h 40°C						
1 LIN 12	+	+	+	+	+	+
2 LIN 06	+	+	+	+	+	+
3 LIN 04	-	-	+	-	+	-
4 Coumarin	+	+	+	+	+	+
5 LIN 08	+	+	+	+	+	+
nach 24 h 40°C						
1 LIN 12	+	+	+	+	+	+
2 LIN 06	+	+	+	+	+	+
3 LIN 04	-	-	+	-	+	+
4 Coumarin	+	+	+	+	+	+
5 LIN 08	+	+	+	+	+	+
nach 24 h						
1 LIN12	+	+	+	+	+	+
2 LIN06	-	+	+	+	+	+

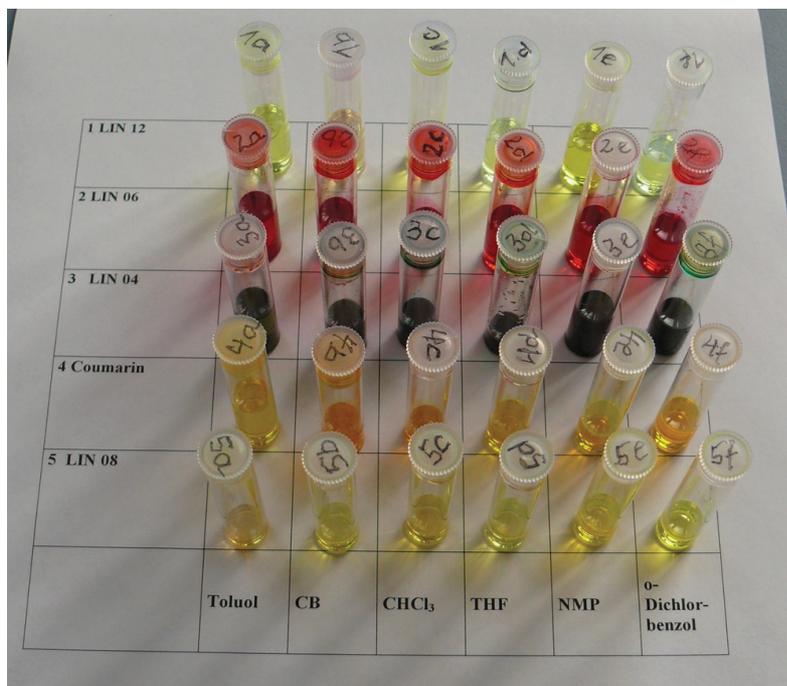


Abb. A16: Lösungen der Farbstoffe – Teil3 (Abb. A15)

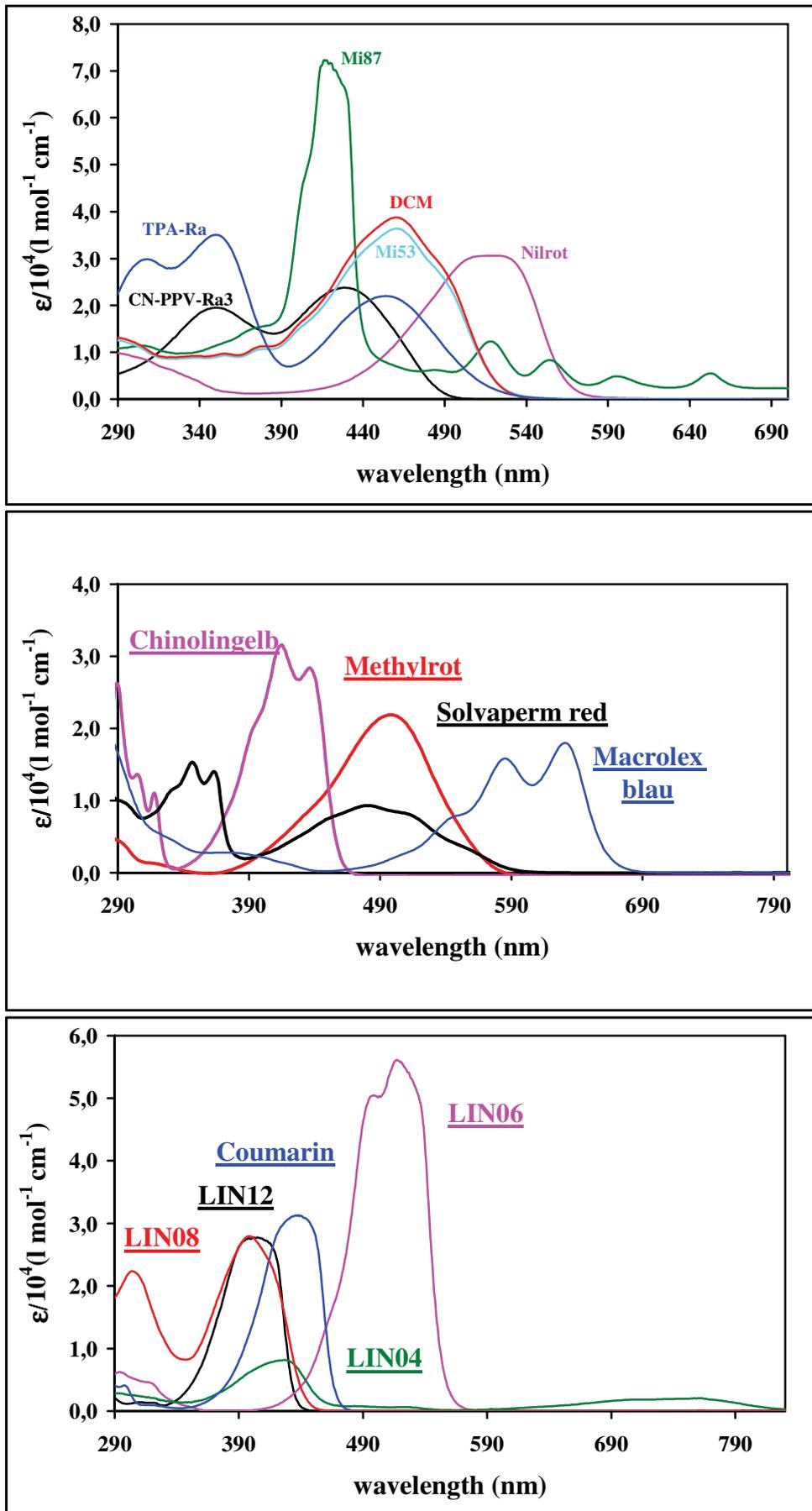


Abb. A17: UV/Vis-Absorptionsspektren von Spektralsensibilisatoren in Toluol

Tab. A10: Cyclovoltammetrie-Daten, HOMO/ LUMO-Lagen, E_g^{CV} und E_g^{opt} von verschiedenen Farbstoffen

Material	E_p^{ox} vs. Ag/AgCl [V]	E_{onset}^{ox} vs. Ag/AgCl [V]	HOMO [eV]	E_p^{red} vs. Ag/AgCl [V]	E_{onset}^{red} vs. Ag/AgCl [V]	LUMO [eV]	E_g^{CV} [eV]	λ_{max}^{**} ($\lambda_{\square\square\square\square}$) [nm]	E_g^{opt} [eV]
Chinolin-gelb	+ 1.43	+ 1.37	- 5.67	- 1.33	- 1.19	- 3.11	2.56	436 (466) [#]	2.66
Methylrot	+ 1.37, + 1.11	+ 1.09	- 5.39	- 0.67	- 0.59	- 3.71	1.68	498 (568) [#]	2.18
Nilrot	+0.98	+0.88	-5.17	-0.68 V	-0.60 V	-3.69	1.48	523 (566)	2.19
CN-PPV-Ra3	+1.18	+1.05	-5.34	-1.15 V	-1.05 V	-3.24	2.10	429 (485)	2.56
TPA-Ra	+1.10	+0.94	-5.22	-1.05	-0.99	-3.29	1.93	454 (520)	2.38
DCM	+0.87	+0.81	-5.09	-1.21	-1.15	-3.13	1.96	462 (521)	2.38
Mi53	+0.84	+0.76	-5.08	-1.20	-1.15	-3.14	1.94	460 (521)	2.38
Mi87	+0.92	+0.81	-5.10	-0.90	-0.81	-3.48	1.62	418, 520,55 4,595,6 53 (-)	-
Macrolex blau	+ 0.90	+ 0.85	- 5.13	- 0.82	- 0.72	- 3.56	1.57	631 (667)	1.86
Solva-perm red	+ 1.18	+ 1.02	- 5.30	- 0.84	- 0.75	- 3.53	1.77	480 (582)	2.13
Paliogen red	+ 1.17	+ 1.08	- 5.36	- 0.84	- 0.70	- 3.58	1.78	525 ^{#2} (-)	-
Coumarin	+ 1.04	+ 0.96	-5.24	-1.41	-1.34	2.94	2.30	440 (468)	2.65
LIN06	+ 1.19	+1.11	-5.39	-0.93	-0.81	3.47	2.14	518 (556)	2.23
LIN08	+1.04	+1.00	-5.28	-	-	(2.47) ^{#3}	-	399 (442)	2.81
LIN12	+ 1.25	+1.17	-5,45	-	-	(2.60) ^{#3}	-	405 (435)	2.85

* Potentiostat Solartron 1285 (Pt, Ag/AgCl, Acetonitril, 0.1 M Et₄NBF₄, 15 mV/s, Fc/Fc⁺, 0.0003 M Ferrocen + 0.1 M Et₄NBF₄ in CH₃CN; N₂ entgast); $E^{HOMO/LUMO} = [-(E_{onset}^{vs. Ag/AgCl}) - E_{onset}^{(Fc/Fc^+ vs. Ag/AgCl)}] - 4,8 \text{ eV}$

** in Toluol

Acetonitril

#2 Chloroform

#3 berechnet aus HOMO und E_g^{opt}

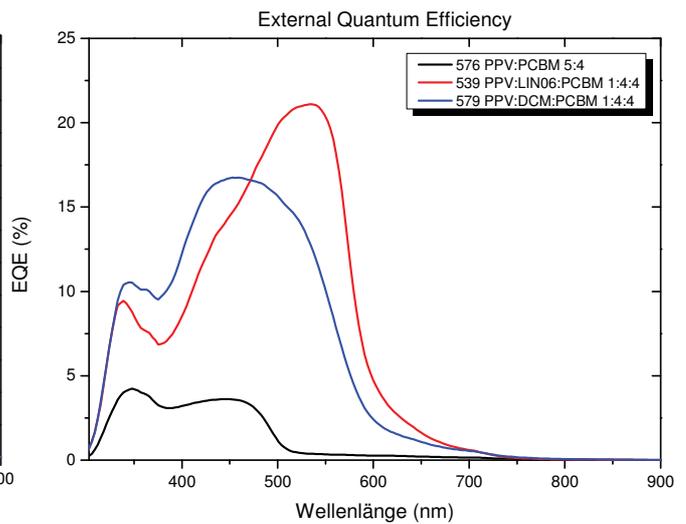
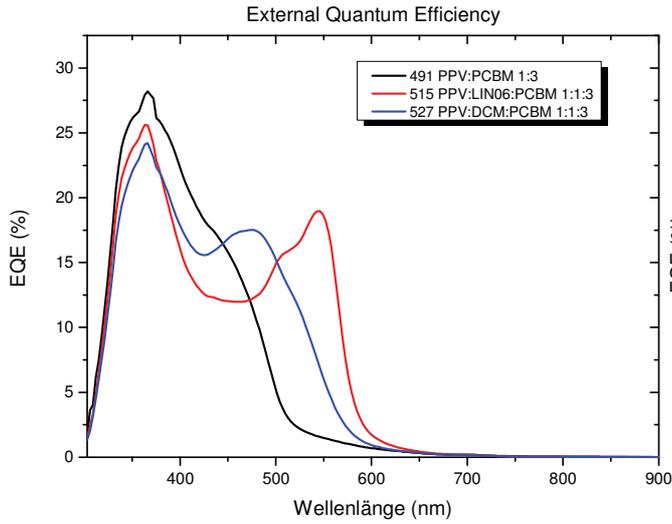
Tab. A11: Ergebnisse PSC mit und ohne Spektralsensibilisatoren

*	Poly-TPD-DPX	Poly-TPD-MEH-PPV	Poly-TPD
Sensibilisator			
- ohne - (Referenz)	1:3 0,06 (262; 0,89; 0,27) 497	1:3 0,19 (452; 1,38; 0,30) 491 (repro 491: 1:3 0,08 (202; 1,43; 0,26) 574) 1:3 0,40 (560; 1,97; 0,36) 575 ^{b)} (1:4):4 = 5:4 z. Vgl. 542 DCM s.u.: 0,05 (551; 0,31; 0,27) 576 ^{d)}	1:3 0,41 (685; 1,89; 0,29) 485
Macrolex blau	- (nicht sinnvoll s. HOMO-LUMO)	1:1:3 0,09 (413; 0,84; 0,27) 493	1:1:3 0,15 (504; 1,05; 0,28) 487
Solvaperm red	1:1:3 0,04 (282; 0,56; 0,28) 501	1:1:3 0,13 (457; 0,96; 0,29) 495	1:1:3 0,27 (598; 1,59; 0,28) 489
Paliogen Red	1:1:3 0,05 (280; 0,70; 0,27) 507*	- (nicht sinnvoll s. HOMO-LUMO)	- (nicht sinnvoll s. HOMO-LUMO)
LIN 12	1:1:3 0,09 (392; 0,77; 0,29) 525	1:1:3 0,35 (681; 1,38; 0,37) 521	1:1:3 0,17 (490; 1,13; 0,30) 523
LIN 06	1:1:3 0,16 (473; 1,16; 0,29) 519	1:1:3 0,63 (726; 2,11; 0,41) 515 1:1:3 0,97 (745; 3,28; 0,40) 533 ^{b)} 1:2:6 0,47 (732; 1,85; 0,35) 535 1:2:2 0,21 (794; 1,00; 0,26) 537 1:4:4 0,75 (779; 2,60; 0,37) 540 ^{c)} 1:4:4 0,60 (758; 2,46 0,32) 539 ^{d)}	1:1:3 0,26 (556; 1,58; 0,30) 517
CN-PPV-Ra3	1:1:3 0,13 (689; 0,54; 0,35) 500	1:1:3 0,30 (678; 1,050,43) 504	1:1:3 0,26 (715; 1,15; 0,32) 505
Chinolingelb	1:1:3 0,03 (851; 0,31; 0,11) 514	1:1:3 0,29 (674; 1,35; 0,32) 509	1:1:3 0,02 (744; 0,25; 0,09) 511
DCM	1:1:3 0,04 (282; 0,56; 0,28) 501	1:1:3 0,51 (711; 1,93; 0,37) 527 1:4:4 0,73 (695; 2,49; 0,37) 542 ^{d)} repro 542: 1:4:4 0,81 (731; 2,87; 0,38) 579 ^{d)} 1:4:4 0,50 (681; 2,20; 0,33) 543 ^{c)}	1:1:3 0,26 (554; 1,47; 0,32) 529
Mi53	- (nicht sinnvoll s. HOMO-LUMO)	1:4:4 0,35 (516; 2,25; 0,30) 577 ^{d)}	- (nicht sinnvoll s. HOMO-LUMO)
Mi87	- (nicht sinnvoll s. HOMO-LUMO)	1:4:4 0,19 (454; 1,30; 0,32) 578 ^{d)}	- (nicht sinnvoll s. HOMO-LUMO)

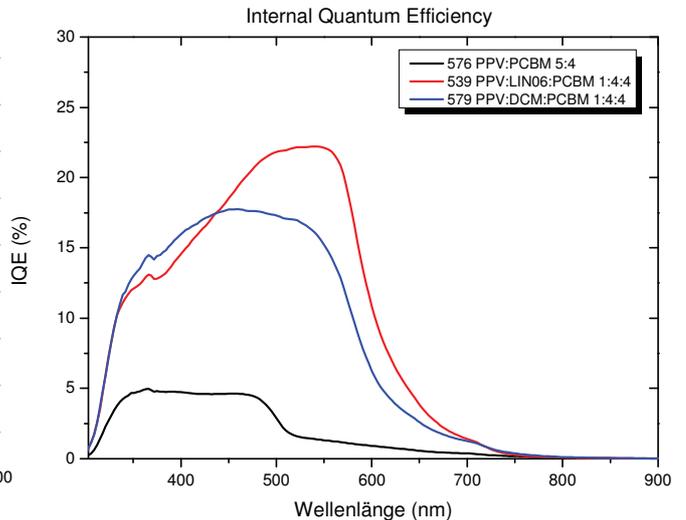
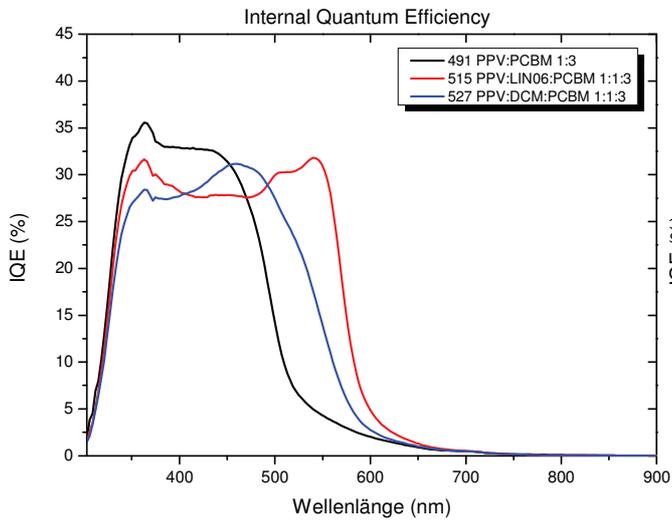
* 1,5 m% und PCBM, ITO-Glas, Fime aus DCB, Kennwerte beste PSC aus 1400 rpm und 2600 rpm-Varianten Wirkungsgrad [%] (Voc[mV]; ISC[mA/cm²]; FF) mit Angabe Massenverhältnis Matrixpolymer: Sensibilisator: PCBM; ^{a)} Chloroform; ^{b)} 400 rpm; ^{c)} 2 m%, 1000 rpm; ^{d)} 2 m%, 400 rpm; PSC-Substratnummer nach Klammer

Ergebnisse EQE- und IQE-Messungen an PPV-Polymer mit und ohne Sensibilisator
 Zellen Nr. 491,515,527,576,539,579 (Messung an komplett verkapselten Devices)

Externe Quanteneffizienz:



Interne Quanteneffizienz:



Einfluss des Farbstoffes:

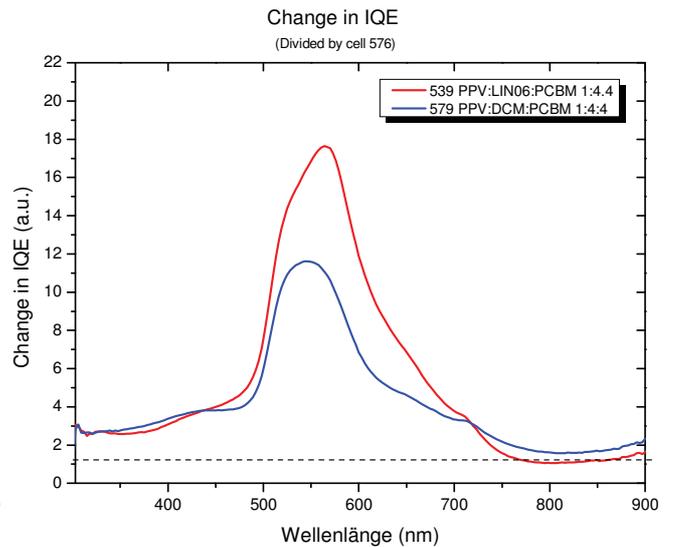
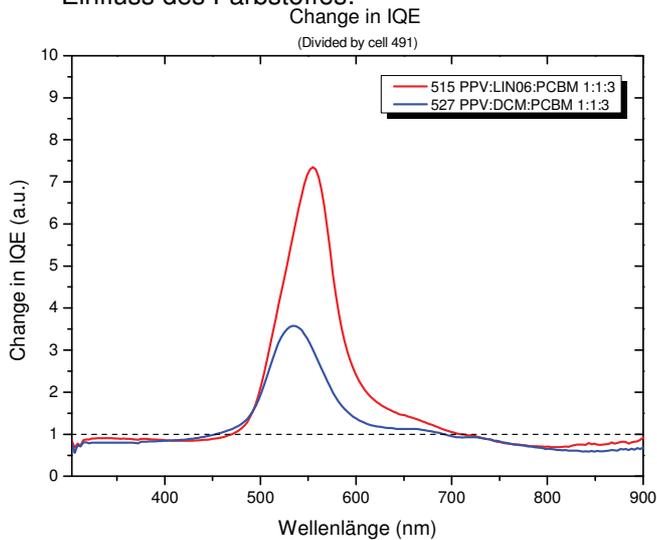


Abb. A18: Ergebnisse von IPCE-Messungen an ausgewählten Systemen (Bezeichnung der Zellen stimmt mit der in **Tab. A11** überein)

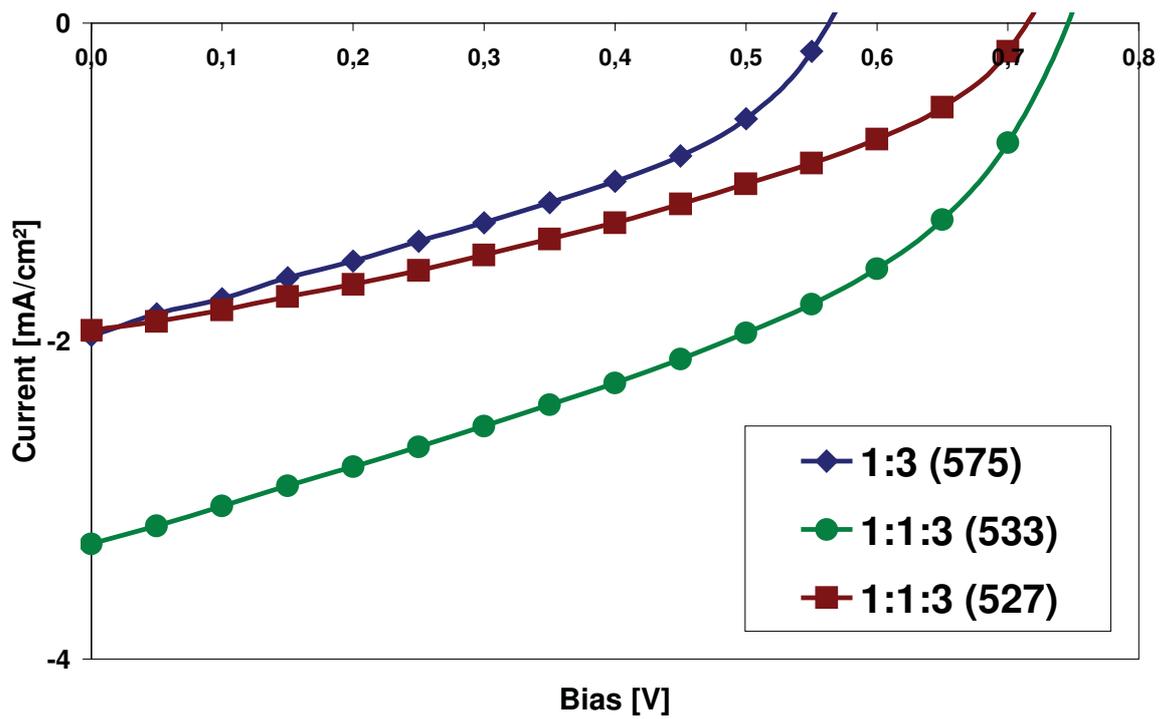
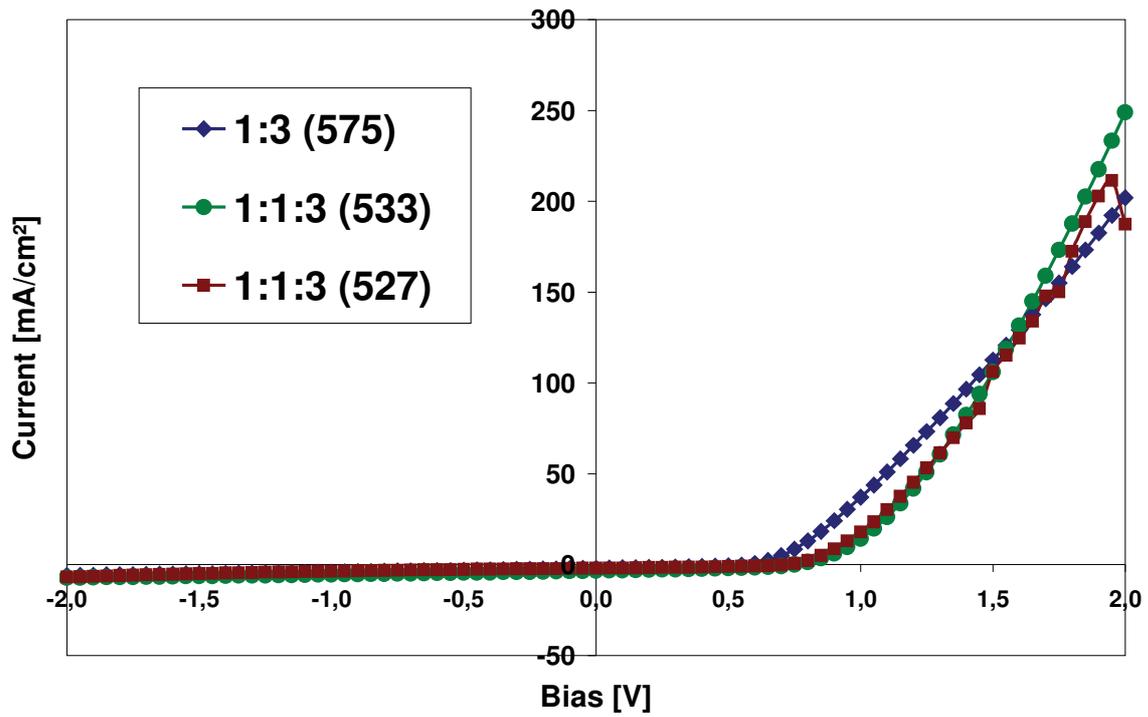


Abb. A19: I/V-Kennlinien von PSC aus Tab. A11 mit Poly-TPD-MEH-PPV als Matrix, AM 1.5, 0,25 mm²: oben: -2V bis +2V; unten: Ausschnitt von oben

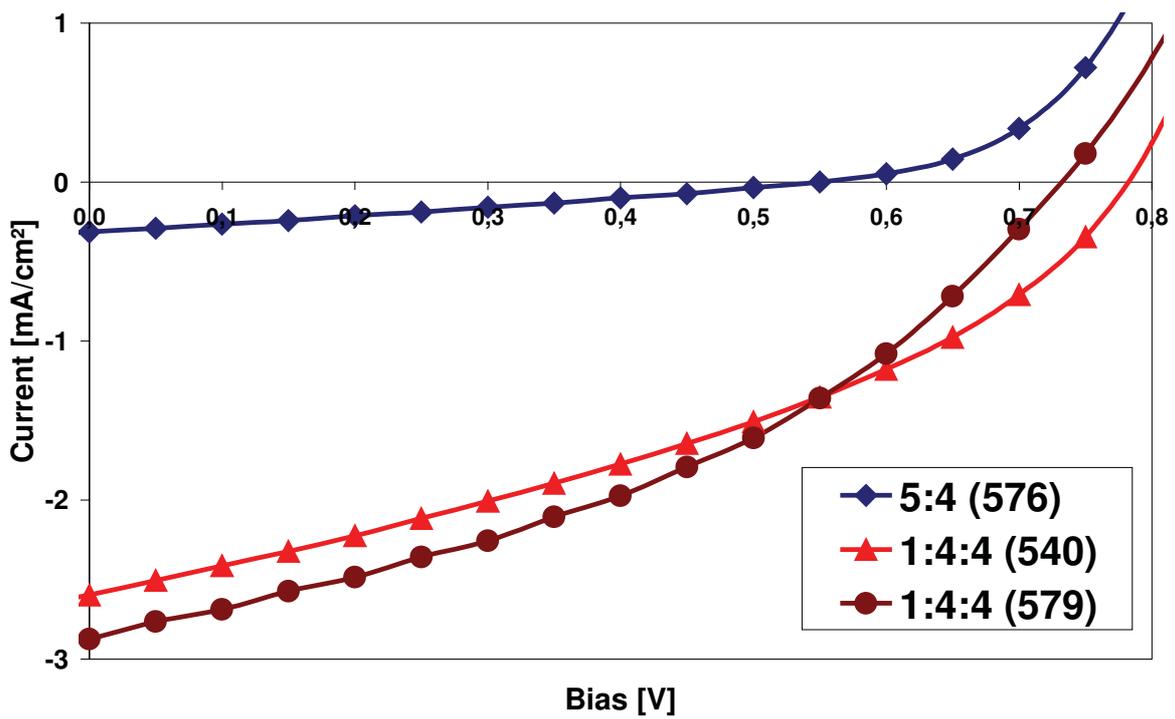
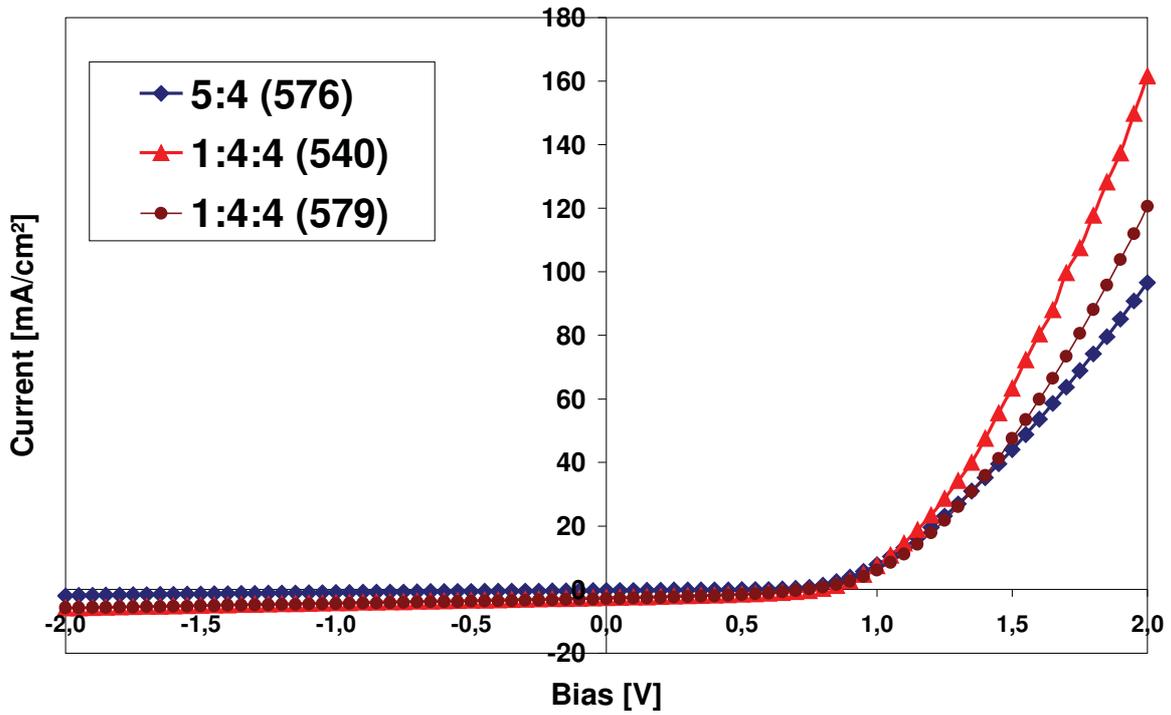


Abb. A20: I/V-Kennlinien von PSC aus Tab. A11 mit Poly-TPD-MEH-PPV als Matrix, AM 1.5, 0,25 mm²:
oben: -2V bis +2V; unten: Ausschnitt von oben

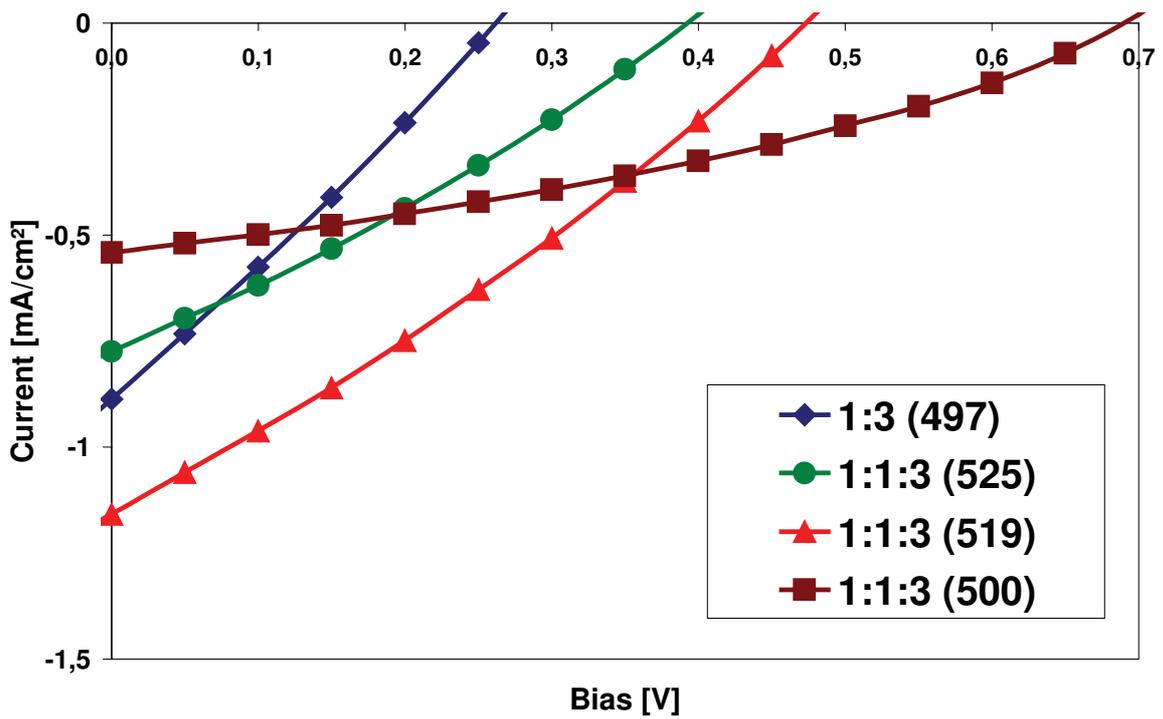
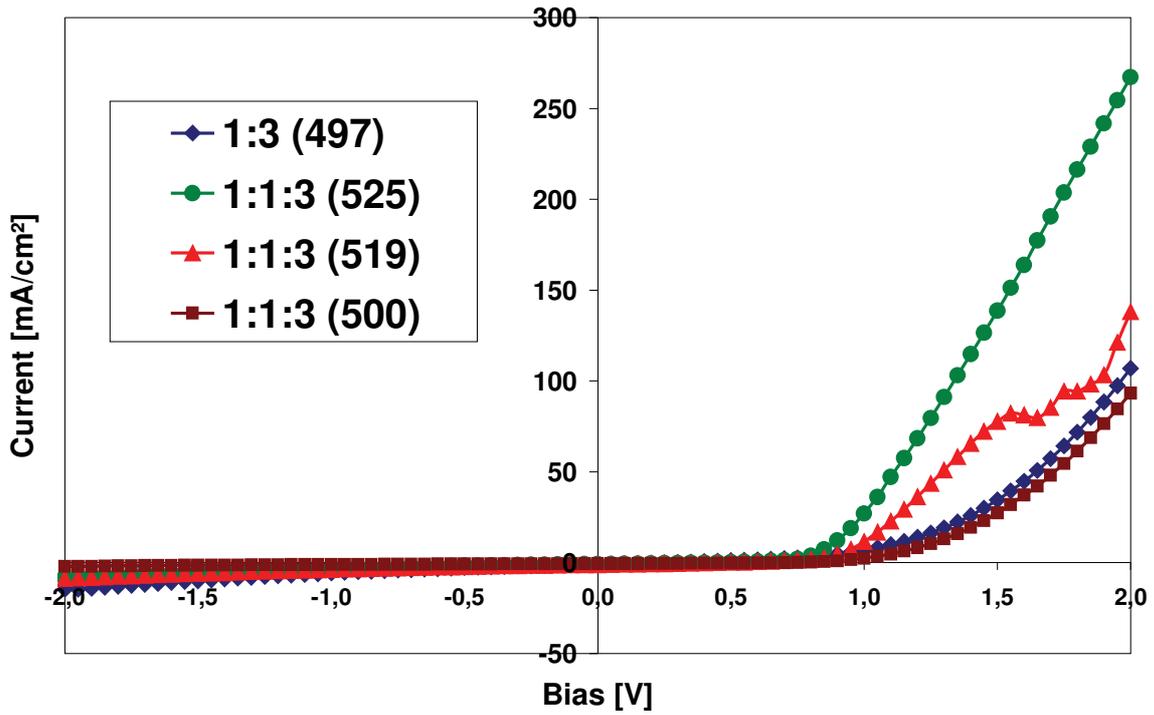


Abb. A21: I/V-Kennlinien von PSC aus Tab. A11 mit Poly-TPD-DPX als Matrix, AM 1.5, 0,25 mm²: oben: -2V bis +2V; unten: Ausschnitt von oben

- Anhang - zu 2.2.4)

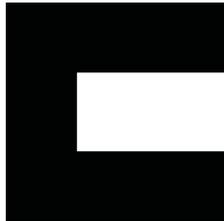
Inkjet-Druck von P3HT:PCBM Tinte auf PEDOT:PSS für Solarzellen:

Substrate: 5x5cm ITO Gläser, mit Clevios Al4083 gespinoated
60°C Temperierung

Tinte: P3HT (4002E Rieke): PCBM (Solenne 99,5%) 1:0,8
0,4 m%

LM: CB/o-DCB 90/10 – nach Ergebnissen Leistungen Dritter: FSU-Jena
0,45 µm PVDF Filter filtriert

Pattern: 5x5cm



Düsen: 16, 1pl
Raumtemperatur

Pulsprogramm: Model Fluid 2
40 V
1-5kHz

Proben:

SoLar-1:	1kHz, 1 layer
SoLar-2:	1kHz, 2 layer
SoLar-3:	1kHz, 2layer
SoLar-4:	1kHz, 2-3 layer
SoLar-5:	1kHz, 1 layer
SoLar-6:	5kHz, 1layer, dünnste Schicht, aber streifig
SoLar-7:	2kHz, 1layer
SoLar-8:	3kHz, 1layer
SoLar-9:	4kHz, 1layer
SoLar-10:	3kHz, 2layer
SoLar-11:	4kHz, 2 layer

Fazit: 3-4 kHz – beste Frequenz, evtl. Konzentration herabsetzen, Mehrfach-Überdruck gibt Beschichtungsfehler, Düsen bei 1pl frei, keine bis minimal funktionierenden PSC, max. Effizienz $\eta = 0,01 \%$)

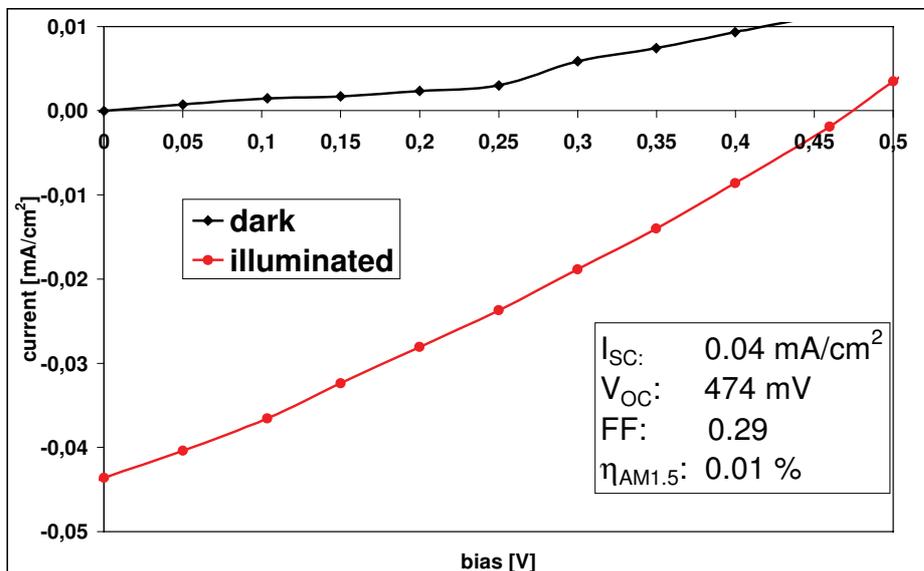


Abb. A22:
I/V-Kennlinien SoLar-11, hergestellt über Inkjet-Druck, Al-Top-Kontakt, AM 1.5, 0,25 mm²

- Anhang - zu 2.2.4)

Genutzte Materialien:

Metallinterferenzfilter von Carl Zeiss JENA

1. Rot
Farbriknummer: 1244-0
Typ: 50Ø
JF: 650
 λ_{\max} : 646 nm
 τ_{\max} : 27,0%
Halbwertswerte: 7,2nm

2. Grün
Farbriknummer: 2340-0
Typ: 50Ø
JF: 550
 λ_{\max} : 555 nm
 τ_{\max} : 25,0%
Halbwertswerte: 8,5nm

3. Blau
Farbriknummer: 5770-2
Typ: 50Ø
JF: 425
 λ_{\max} : 422 nm
 τ_{\max} : 41,0%
Halbwertswerte: 10,0nm

Laserpointer

1. Conrad Electronic
Dual Laser Pointer Red-Green
Model: GL-1-RL 1
Power: 2x 1,5 V AAA batteries
Wellenlänge: 522-542 nm
Wellenlänge: 645-660 nm
Laserklasse 2 (< 1mW)

Messgerät zur Bestimmung der eingestrahnten Strahlung (mW/cm²):

Fieldmaster Power/Energy Meter „Laser 2000“ von Coherent; Messkopf: LM-2 (Silizium Messkopf)

Messgerät zur Spektrenaufnahme:

Sentronic S2000