

1 Einleitung und Motivation

Halbleiter-Nanopartikel wie ZnO und TiO₂ haben neben ihrer katalytischen Wirkung auch hervorragende optische und thermische Eigenschaften. Bei diesen beiden Materialien handelt es sich um Halbleiter mit einer direkten Bandlücke von 3,4 eV für ZnO (Zandi et al. 2000; Kodama und Uchino 2012) und 3,2 eV für TiO₂ (Luo et al. 2009; Valencia 2010). ZnO und TiO₂ finden einen breiten Anwendungsbereich z. B. als Photokatalysatoren (Ozgur et al. 2005), Gassensoren (Oregan und Gratzel 1991), Solarzellen (Tang 1995), transparente Leiter (Cantao 1995) oder als (opto-)elektronische Bauelemente (Blazdell und Evans 2000).

Für die meisten Anwendungen werden homogene und dichte Nanopartikel-Schichten benötigt. Das Tintenstrahldruckverfahren ist eine Methode zur strukturierten Abscheidung von Nanopartikeln auf ein beliebiges Substrat und hat in den letzten Jahren zunehmend an Interesse gewonnen. Hierzu müssen die Nanopartikel zunächst in eine stabile, kolloidale Dispersion überführt werden, um sie dann als Tinte für das Drucken einzusetzen. Bei Nanopartikeln aus der Gasphase, die als Pulver vorliegen, müssen dafür zunächst die Agglomerate gebrochen und die Partikel gegen erneutes Agglomerieren, z. B. durch Anbringen von Liganden an die Partikeloberfläche, stabilisiert werden. Aufgrund der anziehenden van der Waals-Kräfte ist das Dispergieren vor allem von kleinen Partikeln bis zu 20 nm eine große Herausforderung. Die in dieser Studie verwendeten Nanopartikel wurden mittels der chemischen Gasphasensynthese (CVS) hergestellt, mit Primärpartikelgrößen zwischen 5 und 30 nm (Schilling et al. 2014).

Ein Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Herstellung kolloidaler ZnO-Dispersionen, die für das Tintenstrahldrucken verwendet werden. Um mit einer Nanopartikel-Tinte gute Druckergebnisse zu erhalten, müssen bestimmte physikochemische Eigenschaften wie Partikelgrößenverteilung, Partikelbeladung (Partikelanteil), Viskosität und Stabilität der Dispersion, sowie die Oberflächenspannung der Tinte, als auch des Substrates, an die Funktionen des Druckers angepasst werden. Derby und Reis (2010), sowie Meixner et al. (2008) haben dazu Druckbarkeitsparameter aufgestellt, mit deren Hilfe eine erste Voraussage getroffen



werden kann, wie gut sich eine Tinte für einen Drucker mit einem gewissen Düsendurchmesser eignet.

Das Tintenstrahldruckverfahren bietet den Vorteil, dass keine Maske benötigt wird wie z. B. bei lithographischen Verfahren. Es ist eine materialsparende Methode, da der Tropfen nur dort abgelegt wird, wo er benötigt wird (Drop on Demand). Es ist somit auch eine kostengünstige Methode, um Strukturen oder Schichten herzustellen. Sie ist nicht nur vielfältig bezogen auf die Materialien, mit denen gedruckt werden kann, sondern auch bezogen auf die Substrate, die bedruckt werden. Als einige wichtige Erfolge im Bereich des Tintenstrahldrucks seien gedruckte organische LED's (Hebner et al. 1998), organische Transistoren (Sirringhaus et al. 2000), Enzym-basierte Sensoren (Setti et al. 2005) oder das Drucken magnetischer Nanopartikel für Datenspeicher (Voit et al. 2003) genannt. Die Auflösungsgrenze der gedruckten Strukturen ist durch den Düsendurchmesser und den damit verbundenen generierten Tropfendurchmesser limitiert. Die Herstellung kleinerer Düsen ist zwar prinzipiell möglich, allerdings auch mit höheren Herstellungskosten verbunden. Außerdem steigt mit kleineren Düsen das Risiko, dass die Düsen durch Partikelablagerungen schnell verstopfen. Die Entwicklung geeigneter Partikel-Tinten, sowie neuen Methoden zur Verbesserung der Auflösung ist von großem Interesse und Gegenstand aktueller Forschungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Druckersysteme, mit unterschiedlichen Düsendurchmessern, zum Drucken von ZnO-Schichten und Ag-Leiterbahnen verwendet. Es wurde das Ziel verfolgt, vollständig gedruckte (opto-)elektronische Bauelemente herzustellen.

Abgesehen von den technischen Voraussetzungen des Druckers und der Eigenschaften der Tinte, spielt der Trocknungsprozess eine entscheidende Rolle für die Druckqualität. Es entstehen beim Trocknen häufig Artefakte, sogenannte „Kaffeeringe“. Diese „Kaffeeringe“ besitzen inhomogene Schichtdicken mit einer erhöhten Partikelkonzentration an den Rändern (Shen et al. 2010). Es wurden bereits einige Ansätze beschrieben, um diese Artefakte zu vermeiden, z. B. durch das Mischen verschiedener Lösungsmittel zur besseren Kontrolle der Verdampfung des Dispergiermittels (Park und Moon 2006) oder durch einen höheren Feststoffanteil der Tinte (Derby and Reis 2003).

Für viele Anwendungen ist ein nachträglicher Temperschnitt notwendig, um dichte und homogene Schichten zu erhalten. Es gibt verschiedene Sinter-Methoden, wie z. B. thermisches Sintern (Ofensintern), Lasersintern oder Mikrowellensintern (Rahaman 2003). Die Vorteile des Lasersinterns sind die kurze Prozesszeit, die effiziente Energieabgabe und die lokalisierte Wärmelast. Durch letz-



tere wird das Aufheizen des Substrates reduziert. Damit ist Lasersintern auch eine interessante Methode für das Sintern keramischer Schichten auf (flexiblen) Polymer-Substraten für Anwendungen in der (Opto)-Elektronik (Berry et al. 1997; Ko et al. 2007; Ko et al. 2010; Perelaer et al. 2010).

Ein Teil dieser Arbeit befasst sich mit dem UV-Lasersintern von ZnO- und TiO₂-Nanopartikel-Schichten. Es wurde das Sinterverhalten der Nanopartikel bei geringen Laserleistungen untersucht, um ein besseres Verständnis für Mechanismus der Energieübertragung während des Lasersinterns zu erhalten.

Die Herstellung von Bauelementen durch eine Kombination von Tintenstrahldrucken und Lasersintern ergibt ein komplexes Zusammenspiel zwischen den Eigenschaften des Druckers, den rheologischen und chemischen Eigenschaften der Dispersion, dem Trocknungsverhalten nach der Deposition der Partikeltröpfchen auf einem Substrat und dem Mechanismus der Energieübertragung während des Sintervorgangs. Ziel dieser Arbeit war es, ein besseres Verständnis für die einzelnen Vorgänge während der Herstellung zu gewinnen, sowie diese vielen Parameter miteinander in Verbindung zu bringen und zu optimieren. Auf Grundlage der Untersuchungen mit den hergestellten druckbaren Dispersionen und den verwendeten Drucksystemen sowie des Lasersinterns von ZnO- und TiO₂-Schichten, wurde eine Methode entwickelt, mit der Trocknungsartefakte stark minimiert werden können. Dazu wurden für keramische Systeme erstmalig die Methoden des Tintenstrahldruckens und des Lasersintern miteinander kombiniert und simultan angewendet. Im letzten Abschnitt dieser Arbeit wird die Anwendung des Aufbaus zur Herstellung von Bauelementen mit veränderlichem Widerstand aus ZnO-Nanopartikeln vorgestellt.



2 Grundlagen

2.1 Zinkoxid-Nanopartikel

Zinkoxid (ZnO) ist ein Halbleiter mit einer direkten Bandlücke von etwa 3,4 eV. Der Anwendungsbereich für ZnO-Nanopartikel ist sehr vielfältig. Sie werden beispielsweise als dünner Film für lichtemittierende Dioden (LEDs) (Neshataeva et al. 2009), Varistoren (Hingorani et al. 1993), als transparente Elektroden (Minami et al. 1984) für Solarzellen und Flachbildschirme, Fotokatalysatoren (Tian et al. 2012) oder Gassensoren (Khalil et al. 2001) verwendet. Sowohl Partikelgröße als auch Form und mögliche Dotierungen verändern die optoelektronischen Eigenschaften durch Oberflächen- und Quantengrößeneffekte (Gu et al. 2004; Tsukazaki et al. 2005; Djurišić und Leung 2006).

2.2 Kolloidale Dispersionen/Tinten

Schichten und Filme aus anorganischen Halbleiter-Materialien benötigen in der Regel hohe Prozesstemperaturen. Dies ist für das Aufbringen der Schichten auf Substraten aus z. B. Si, GaAs oder GaN gut durchführbar, jedoch kritisch für Polymersubstrate mit einem niedrigen Schmelz-, oder Zersetzungspunkt. Es müssen dafür alternative Methoden, wie z. B. das Tintenstrahldrucken, zur Aufbringung entsprechender Schichten angewendet werden. Dafür werden kolloidale Dispersionen als Tinte verwendet. Diese Dispersionen müssen bestimmte physikochemische Eigenschaften, wie Nanopartikelgröße, Partikelgrößenverteilung in der Dispersion, Oberflächenspannung, Viskosität und Stabilität der Dispersion mitbringen und auf die Druckereigenschaften angepasst werden (Habas et al. 2010; Schilling et al. 2014).



2.2.1 Stabilität von Dispersionen

Die Stabilität von Dispersionen ist ein entscheidendes Kriterium, um sie als Tinte für den Tintenstrahldruckprozess einzusetzen. Nanopartikel neigen aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche und damit verbundenen hohen Oberflächenenergie zur Agglomeration (Lagaly et al. 2000), da dadurch der thermodynamisch stabilere Zustand einer kleineren Oberfläche erreicht wird. Um eine Verstopfung der Düsen beim Druckprozess zu verhindern, ist es wichtig, einen geringen Agglomerationsgrad der Nanopartikel zu erreichen. Es gibt drei Stabilisierungsmechanismen, die für kolloidale Dispersionen bekannt sind:

- sterische Stabilisierung
- elektrostatische Stabilisierung
- elektrosterische Stabilisierung

Bei der sterischen Stabilisierung binden Makromoleküle, wie z. B. Polymere, durch Adsorption oder kovalente Bindung an die Partikeloberfläche. Es wird der thermodynamisch stabilste Zustand eingenommen. Durch die Polymerketten an der Oberfläche wird eine Bindung der Partikel verhindert. Die Polymerketten sind beim Zusammentreffen zweier Partikel in ihrer Konfigurationsfreiheit gehindert. Dies führt zu einer Entropieerniedrigung und damit zu einem thermodynamisch ungünstigen Zustand. Aus diesem Grund bleiben die Partikel so weit von einander entfernt, dass die Überlappung der Makromoleküle minimiert wird (Rajagopalan and Hiemenz 1997).

Zur elektrostatischen Stabilisierung werden gleichnamige Ladungen, z. B. durch Säure/Base-Reaktionen, an die Partikeloberfläche aufgebracht. Bei Annäherung zweier gleichgeladener Partikel werden diese, auf Grund der Coulomb Abstoßung, voneinander fern gehalten.

Der dritte Stabilisierungsmechanismus, die elektrosterische Stabilisierung, ist eine Kombination der beiden vorangegangenen Mechanismen. Dafür werden Polyelektrolyte verwendet, die an die Partikeloberfläche binden und eine geladene (anionische, kationische oder zwitterionische) Endgruppe besitzen.



2.2.2 Wechselwirkung zwischen Partikeln und DLVO Theorie

Dispergiert man Partikel in einem wässrigen Medium, so führt dies zur Ausbildung von Oberflächenladungen. In Abbildung 2.1 ist ein negativ geladenes Partikel in einer wässrigen Umgebung dargestellt. An die negativ geladene Partikeloberfläche sind entgegengeladene Ionen (Kationen) fest gebunden. Diese fest gebundene Ionenschicht wird als Stern-Schicht bezeichnet und kann nicht von der Partikeloberfläche abgeschert werden (Stern 1924). In unmittelbarer Nähe zur Stern-Schicht befindet sich die Scherebene, die den Beginn der diffusen Schicht kennzeichnet. In dieser diffusen Schicht ist die Konzentration an Gegen-Ionen nahe der Partikeloberfläche hoch und nimmt mit zunehmendem Abstand ab, während die Konzentration an negativen Ionen gleichzeitig zunimmt. Dies führt zu einem Ladungsausgleich, so dass die Partikel nach außen hin neutral wirken (Dörfler 2002). Die Verteilung der Gegen-Ionen wird durch das elektrostatische Potential ψ bestimmt und kann als Funktion des Abstands zum Partikel mit dem Gouy-Chapman Modell beschrieben werden. Das elektrostatische Potential ψ ist an der Partikeloberfläche gleich dem Oberflächenpotential ψ_0 . Mit zunehmender Entfernung von der Partikeloberfläche in der Lösung sinkt das elektrostatische Potential. Potentiale werden häufig als reduzierte Größen z und y ausgedrückt

$$z = \frac{vF}{RT} \psi_0 \quad (6)$$

$$y = \frac{vF}{RT} \psi \quad (7)$$

wobei v die Wertigkeit der Gegen-Ionen, F die Faraday-Konstante und R die Gaskonstante sind.

Die Konzentration der Gegen-Ionen als Funktion des Abstandes von der geladenen Partikeloberfläche kann mit Hilfe der Poisson-Boltzmann-Gleichung beschrieben werden. Diese Gleichung gilt für den Fall, dass nur entsprechend viele Gegen-Ionen vorhanden sind, um die Oberflächenladung zu kompensieren (Israelachvili 2011):

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \left(\frac{z \cdot e \cdot n_0}{\epsilon \cdot \epsilon_0} \right) e^{\left(-\frac{z \cdot e \cdot \psi}{k_B T} \right)} \quad (8)$$